

含液晶基元的缩聚单体及其序列嵌段共聚物的合成*

李自法 张子勇 周其凤 李 喆

(郑州大学化学系, 郑州) (北京大学化学系, 北京)

摘 要

本文介绍了含液晶基元的缩聚单体的合成, 2-甲基-1, 4-苯撑双(4-氯甲酰)苯甲酸酯, 以及由此单体与 1, 10-癸二醇、聚环氧丙烷二醇合成的含液晶性及非液晶性两种序列结构的嵌段共聚物。聚合物的液晶态性质由偏光显微镜和 DSC 进行初步表征。在研究中观察到: 在对数比浓粘度较大的样品的 DSC 图中、在熔点之后存在一显著放热峰。这种异常现象可能意味着液晶态分子的另外一种分子运动。

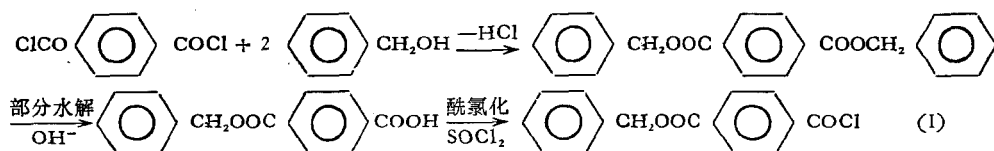
关键词 2-甲基-1, 4-苯撑双(4-氯甲酰)苯甲酸酯、液晶性缩聚单体、热致液晶共聚物

热致液晶性芳族聚酯的研究, 是液晶高分子的一个重要研究领域。为了合成含液晶性序列和非液晶性序列的嵌段共聚物, Zhou 和 Lenz^[1] 曾经以对苯二甲酰氯、对苯二酚以及聚醚二醇为单体进行了研究。在他们的体系中, 液晶基元是在聚合过程中由对苯二甲酰氯和对苯二酚反应而形成的。由于反应体系中同时存在着聚醚二醇单体, 液晶基元的长短依照原料中对苯二酚与聚醚二醇的分子比形成符合统计规律的分布。这种液晶基元在长短上的不一致造成了对体系进行深入研究困难。为了克服上述困难, 我们合成了甲基取代的含液晶基元的缩聚单体, 并以此单体和 1, 10-癸二醇、聚环氧丙烷二醇合成了含液晶性及非液晶性两种序列结构的嵌段共聚物。结果表明: 大量非液晶性成分聚环氧丙烷二醇 ($MW = 1000$) 的引入对液晶态的形成有不利的影晌。

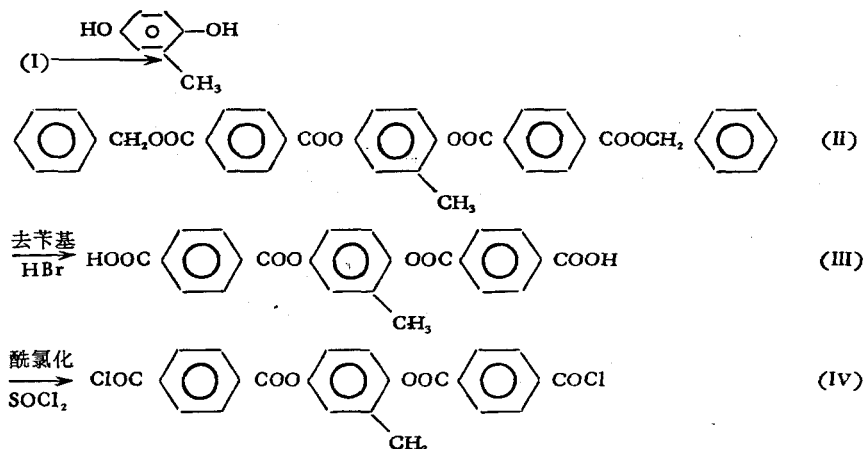
实 验 部 分

含液晶基元的缩聚单体的合成

单体合成反应的步骤如下:



* 1987年4月29日收到。



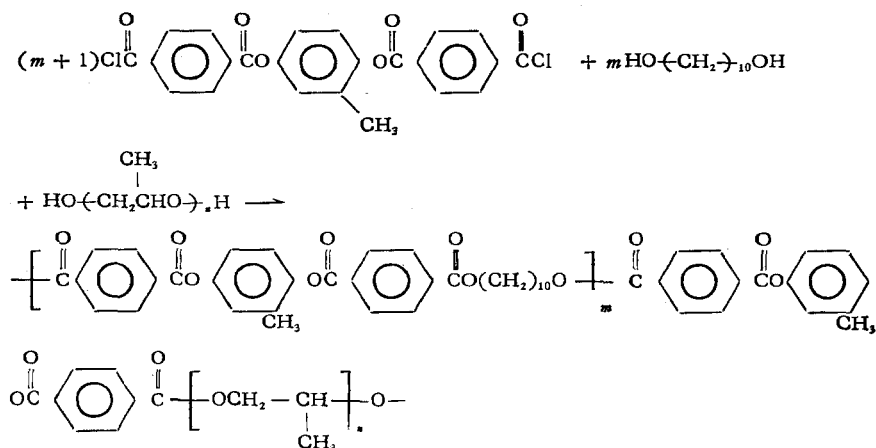
对苯二甲酸单苄酯单酰氯(化合物 I)的合成参照文献[2]的方法进行。

化合物 II 的制备 将 18 克化合物 I、3.7 克甲基对苯二酚溶于 40ml 吡啶中,在氮气下于 60—80℃ 反应 6 小时,室温下继续反应一夜,将反应物倒入稀盐酸中(pH = 5—6),过滤,用稀盐酸、水洗涤产物。产物再用 Na₂CO₃ 溶液洗涤(洗至滤液中加盐酸无白色沉淀生成),再用水洗、干燥,产物重 17.7 克。

化合物 III 的制备 将 17.3 克化合物 II 在室温下搅拌下溶于 200ml 三氟乙酸变成透明溶液。加入 7ml 50% HBr/冰醋酸溶液和 10ml 冰醋酸,室温下搅拌 1 小时,有白色沉淀生成。继续反应 24 小时,将反应液倒入大量丙酮中,过滤,产物用丙酮洗数次,干燥,得产物 11.8 克。

化合物 IV 的制备 在 11.2 克化合物 III 中,加入过量(~10 倍,克分子比) SOCl₂,加热回流至溶液完全透明,冷却过夜,得到白色沉淀产物。过滤,产物经冷甲苯洗涤数次后干燥,得产品 9.0 克。

聚合物的合成 本工作合成的共聚物,其聚合反应式可用下式表示:



以化合物 IV (含液晶基元的单体)、癸二醇以及聚环氧丙烷二醇 (MW = 1000) 为原料,按两种二醇不同重量配比,以四氯乙烷为溶剂,在 110℃ 左右进行溶液聚合(也可不

加溶剂在较高温度下进行熔融缩聚)。聚合 24 小时后将聚合物溶液倒入丙酮中, 聚合物沉淀、过滤后, 产物用丙酮、 NaHCO_3 水溶液、水、丙酮洗涤, 真空干燥。

单体和聚合物的表征

单体和聚合物样品的热性能, 用 DSC 和热台偏光显微镜综合检测。所用 DSC 型号为上海 CDR-型, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。偏光显微镜为上海 PS 型。

单体和聚合物样品的红外光谱图采用 KBr 压片测定, 所用红外光谱仪为 PE FTIR 1750 型。

聚合物的对数比浓粘度是以四氯乙烷为溶剂, 配成 $0.5\text{g}/\text{dl}$ 的溶液, 于 40°C 下用乌氏粘度计测定。

结 果 与 讨 论

含液晶基元的缩聚单体

对于最后两步反应生成的单体二酸(化合物 III)和二酰氯(化合物 IV), 用 DSC 测定了相转变温度。DSC 谱图如图 1、2 所示。相转变温度和元素分析数据列于表 1。

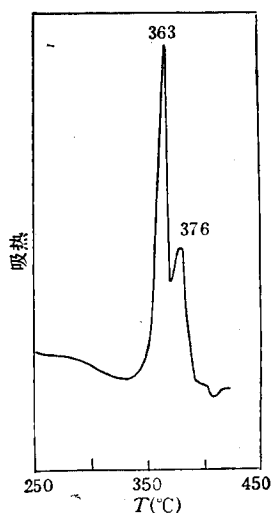


图 1 化合物 III 的 DSC 图

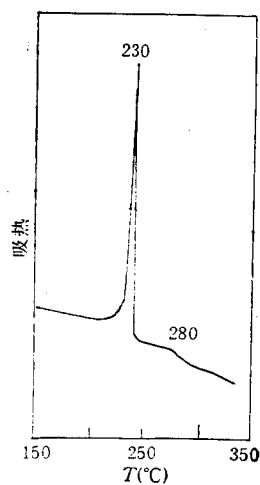


图 2 化合物 IV 的 DSC 图

表 1 单体的相转变温度和元素分析数据

化合物	相转变温度		元 素 分 析			
	(°C)		理 论		实 际	
	T_m	T_i	C(%)	H(%)	C(%)	H(%)
二酸 (III)	363	376	65.71	3.84	65.51	3.55
二酰氯 (IV)	230	280	60.41	3.08	60.49	2.98

T_m : 熔点; T_i : 清亮点。

在装有热台的偏光显微镜下观察, 二酸存在着明显的液晶性, 而二酰氯的液晶性相对

较弱。观察结果和 DSC 图是一致的。由二酞氯的 DSC 图可以看到,在尖锐的熔点吸热峰之后,仅存一微弱的小峰。

从二酸的红外光谱图(图 3)中可以看出,羧基中的羟基在 $3500-2500\text{cm}^{-1}$ 区域形成了很强很宽的特征谱带。羧基中羰基的吸收谱带为 1693cm^{-1} ;而酯基中羰基的吸收谱带出现在 1737cm^{-1} 处。

二酞氯的红外光谱图(图 4)表明,羧羟基在 $3500-2500\text{cm}^{-1}$ 区域的特征吸收谱带消失。酯基中羰基的吸收谱带位置不变,仍在 1737cm^{-1} 处,而酞氯基中羰基的吸收谱带则从原来羧基中羰基吸收谱带 1693cm^{-1} 位移到 1779cm^{-1} 处。

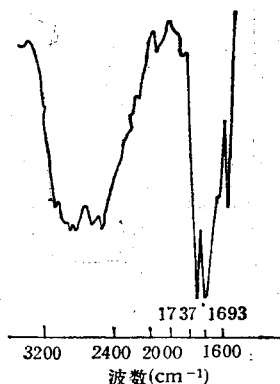


图 3 化合物 III 的红外光谱图

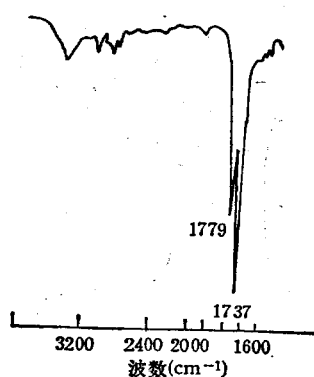


图 4 化合物 IV 的红外光谱图

含有液晶基元和非液晶基元的序列嵌段共聚物

采用与化合物 IV 等 mol 的二醇,按聚环氧丙烷二醇和癸二醇不同重量配比,用溶液缩聚方法合成了一系列共聚物。共聚物的红外光谱表明,在 $3000-2800\text{cm}^{-1}$ 区域出现了饱和烃结构的 C—H 特征吸收谱带。在 1720cm^{-1} 附近出现了强的羰基吸收谱带,其中酯羰基的吸收谱带仍在 1737cm^{-1} 处,而原来酞氯基中羰基的吸收谱带则从 1779cm^{-1} 处位移到 1719cm^{-1} 处。在 $1310-1020\text{cm}^{-1}$ 区域呈现的醚键特征吸收谱带较之单体得到明显增强。图 5 显示了聚合物 6 的红外光谱图。

共聚物在室温下均能溶于四氯乙烷溶剂,随聚环氧丙烷二醇组分用量增加,共聚物的对数比浓粘度大致呈下降趋势,在 $0.14-0.67\text{dl/g}$ 范围。如表 2 所示。共聚物的外观形态则由粉状固体到粘性固体。

表 2 聚合物的特性粘度

聚合物	$x(\%)*$	η_{inh}	聚合物	$x(\%)*$	η_{inh}
1	0	0.52	7	50	0.33
2	10	0.64	8	61	0.44
3	20	0.63	9	81	0.22
4	30	0.67	10	86	0.21
5	40	0.51	11	96	0.14
6	41	0.67	12	100	0.12

聚环氧丙烷二醇组分用量占全部二醇重量的比例达到 40% 左右时 (聚合物 2—6), 共聚物的相转变温度与聚合物 1 (不含聚环氧丙烷二醇组分) 相差不大, 具有明显的熔点和液晶态清亮点。随聚环氧丙烷二醇组分用量增加, 共聚物 1—8 的液晶态的温度范围 (ΔT) 基本不受影响, 在 50—57°C 之间。

作为一个例子, 图 6、7 显示了聚合物 2 的向列型织态结构和 DSC 图。

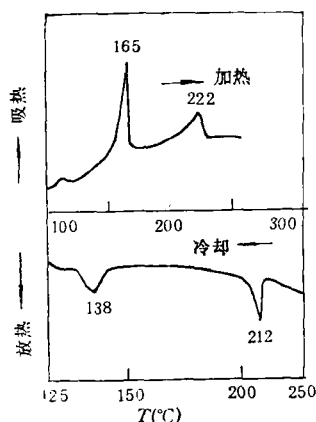


图 7 聚合物 2 的 DSC 图

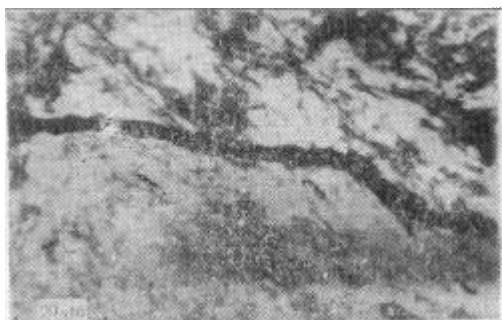


图 8 聚合物 9 在正交偏光显微镜下呈现的结构(158°C, $\times 63$)

然而, 非液晶性聚环氧丙烷二醇组分的大量引入, 可能对液晶态的形成有不利的影响。当聚环氧丙烷二醇用量达到全部二醇重量的 81% (聚合物 9) 时, 在 DSC 谱图上, 已不能明显看出液晶态的转变, 在偏光显微镜下, 也只能看到微弱的双折射 (见图 8)。由于该聚合物的分子量较小, 而分子量的大小也对聚合物液晶态的稳定性有重要的影响, 聚合物 9 较差的液晶性, 可能来自分子量较小以及聚环氧丙烷二醇用量较大这两种影响。

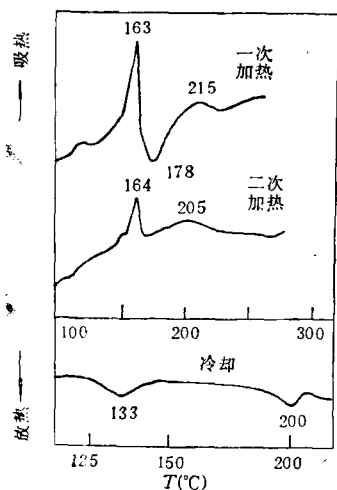


图 9 聚合物 4 的 DSC 图

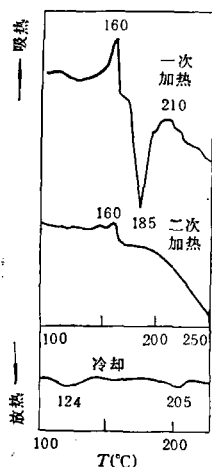


图 10 聚合物 6 的 DSC 图

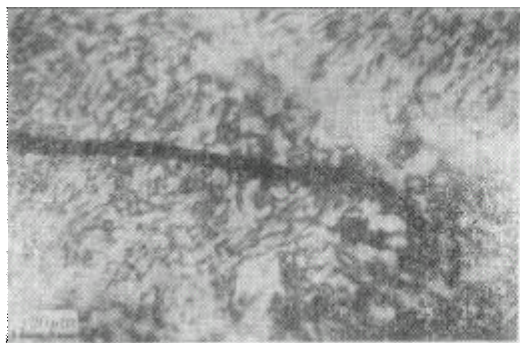


图 11 聚合物 4 在正交偏光显微镜下呈现的结构
(185°C, $\times 63$)

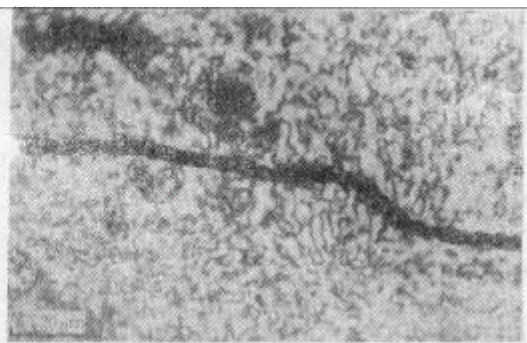


图 12 聚合物 6 在正交偏光显微镜下呈现的结构
(168°C, $\times 63$)

十分有趣的是, 在用 DSC 研究聚合物 4 和 6 时, 发现在熔点 T_m 和清亮点 T_i 之间存在一显著的放热峰。这种异常现象, 可能意味着液晶态分子的另外一种分子运动。图 9—12 分别显示了聚合物 4 和 6 的 DSC 图和液晶态结构。

参 考 文 献

- [1] Zhou, Q. F., and Lenz, R. W., Preprints, China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers, 1984, P. 213.
- [2] Zhou, Q. F. and Lenz, R. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 3313.

SYNTHESIS OF A MESOGENIC CONDENSATION MONOMER AND THE SEQUENTIAL BLOCK COPOLYMERS THEREOF

LI Zifa, ZHANG Ziyong

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou)

ZHOU Qifeng and LI Zhe

(Chemistry Department, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

This paper deals with the synthesis of mesogenic condensation monomer, 2-methyl-1, 4-phenylene bis(4-chloroformyl) benzoate. The liquid crystalline non-liquid-crystalline sequential block copolymers made from this mesogenic monomer and 1,10-decanediol and poly(propylene glycol) are also discussed. In the DSC thermograms of the samples with higher inherent viscosity, a marked exothermic peak is found to exist after the melting of the samples. This unusual phenomenon may have suggested an additional organization of the molecules in the liquid crystalline state.

Key words Mesogenic monomer, 2-Methyl-1, 4-phenylene bis(4-chloroformyl) benzoate, Liquid crystal polymer