

· 研究简报 ·

含联苯核和取代基液晶聚甲亚胺醚的合成*

张其震 薛庆斌 李小放

(山东大学化学系, 济南, 250100)

关键词 聚甲亚胺醚、相转移催化、双-(3-甲氧基-4-羟基苄叉)-4,4'-二亚胺基联苯、条带织构

高分子液晶中聚酰胺和聚酯研究较多, 聚甲亚胺醚研究较少, Wojtkowski 报道了一类纺丝性能优异的聚甲亚胺醚^[1], 我们合成了另一新的聚亚胺醚 SB_n , 其相态研究见前文^[2], 本文介绍它的合成与条带织构研究. 文献中制聚甲亚醚的通法是先醚化后氨醛缩合^[3], 我们改变了反应顺序以减少合成步骤. 相转移催化反应已广泛用于高分子合成, 但用它制备聚甲亚胺醚尚鲜见报道, 本文在聚合过程中采用了该反应以简化操作.

试剂和溶剂用前均纯化, 1,5-二溴戊烷和 1,8-二溴辛烷按文献[4, 5]方法制备.

物理性能表征: 用 Jeol-Fx 90Q 型仪测 $^1\text{H-NMR}$ 谱; Nicolet 5 Dx 型仪测 IR 谱; Perkin-Elmer 240-C 型仪做元素分析; 新天 XP1D 型偏光显微镜 (配热台及相机) 拍照; 乌氏粘度计在甲磺酸 (0.5g/dl) 中于 30 °C 测 η_{inh} .

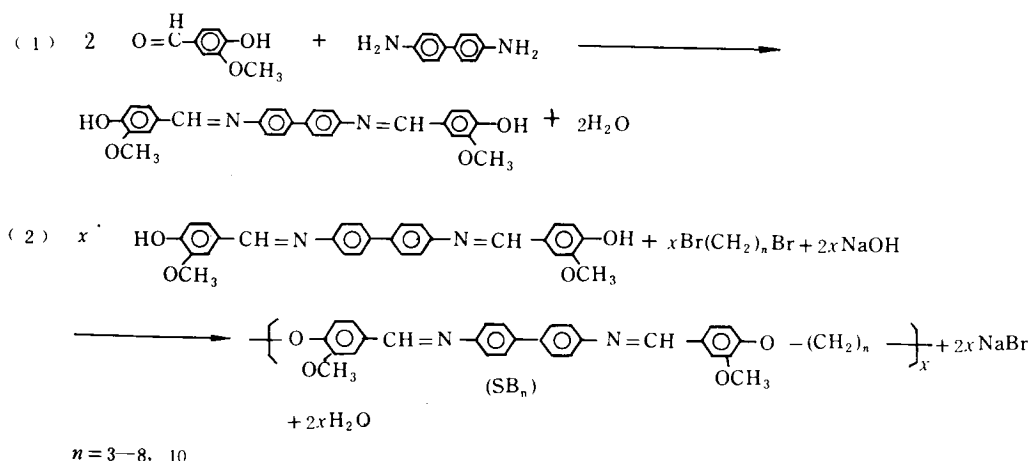
单体 (双酚 BP): 0.2mol (30.44g) 香草醛, 0.1mol (18.42g) 4,4'-联苯二胺和 0.05g 对甲苯磺酸在 500mL 甲苯中回流 16h, 抽滤, 正丁醇重结晶二次, 得 40g 双-(4-羟基-3-甲氧基苄叉)-4,4'-二亚胺基联苯 (BP) 的黄色粉末. M. P: 231.0—231.5 °C, 收率: 80%. IR (cm^{-1} , KBr): 3509 (OH), 2877, 1515 (OCH_3), 1639 ($\text{CH}=\text{N}$), 1605 (Ar), 1260, 1023 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH , δ , ppm): 3.65 (s, 6H, OCH_3), 6.69 (s, 2H, OH), 6.86—7.50 (m, 14H, ArH), 8.47—8.62 (d, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); 元素分析 (%) 实验值 (计算值): C 74.20 (74.32), H 5.31 (5.35), N 6.13 (6.19).

聚合: 共制 7 种 SB_n , 典型步骤如下: 0.003mol (1.357 g) 双酚 (BP) 溶于 40ml 0.5mol/l NaOH 溶液, 于 90 °C 通氮气搅拌, 加 4ml DMSO 至全溶. 加 0.003mol α , ω -二溴烷 (DBA, $n=10$ 时为 0.900g), 0.0003mol (0.097g) 四丁基溴化铵 (TBAB) 和 40ml 甲苯溶液, 反应 16h, 其间补加 20g 固碱, 分相, 水和乙醇各洗数次, 丙酮提取 8h.

1. 合成路线的选择 前人制聚甲亚胺醚均是先醚化制单体后氨醛缩合制聚合物^[3], 因制 7 种单体须 7 次反应, 故此法制 7 种 SB_n 聚合物须 14 次反应, 本文改变了反应顺序, 采用先氨醛缩合制单体后经聚醚化反应制聚合物的方法, 因制得同一双酚 (BP) 可分别与 7 种 α , ω -二

* 1993 年 1 月 30 日收到; 国家自然科学基金和中国科学院化学研究所高分子物理联合开放实验室资助项目

溴烷反应, 制 7 种 SB_n 聚合物仅须 8 次反应, 减少了反应次数, 优化了合成路线, 见下式:



2. 相转移催化聚醚化反应 通常在无水溶剂和碳酸钾存在下进行聚醚化反应^[3], 用相转移催化反应制备聚醚已见报道^[6,7], 但尚少涉及制聚甲亚胺醚, 本文以 Bu_4NBr 为催化剂用该反应制聚甲亚胺醚, 结果见表 1.

Tab.1 Synthesis and characterization of polyazomethine ethers SB_n

SB_n	TBAB ^a (mol %)	DBA ^b /BP (mol reatio)	DMSO (ml)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (ml)	0.5mol/l NaOH (ml)	Reaction Time (h) Temp (°C)		Yield (%)	$[\eta]^c$ (dl/g)
SB_3	10	1	4	40	40	16	90	60.2	0.57
SB_4	10	1	4	40	40	16	90	69.5	0.59
SB_5	10	1	4	40	40	16	90	62.1	0.53
SB_6	10	1	4	40	40	16	90	65.3	0.55
SB_7	10	1	4	40	40	16	90	61.2	0.45
SB_8	10	1	4	40	40	16	90	62.0	0.51
SB_{10}	10	1	4	40	40	16	90	53.0	0.44

a. TBAB: Bu_4NBr ; b. DBA: $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n=3-8$ and 10), BP: Bis-(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-4,4'-diimidobiphenyl; c. Using a Ubbelohde viscometer at a concentration of 0.5g/dl in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ at 30 °C.

该反应的特点是: (1) 提高反应活性, 增加反应速率, 用该法制 SB_n , 一般 5-9h 即可基本完成反应 (但为了便于 SB_n 间横向比较统一于 16h), 而另法制聚甲亚胺醚^[3] ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$) _{n} ($n=6, 8, 10, 12$) 却须 90h; (2) 操作简便, 通常聚醚化反应要求无水环境, 而该法可有水相存在; (3) 反应在两相间进行, 若共缩聚单体配比非严格等当量, 聚合物特性粘数受其影响相对较小, 例如 SB_n 的 $[\eta]$ 为 0.44-0.59, 而它法制备的聚甲亚胺醚^[3] ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$) _{n} ($n=6, 8, 10, 12$) 的 $[\eta]$ (0.11-0.17) 值低; (4) 反应条件较温和 (90 °C),

可得线型聚合物.

3. 碱液浓度的影响 聚合反应仿文献 [6, 7] 在液 (水相) — 液 (有机相) 两相间进行, 相转移催化聚醚化反应的水相通常是饱和氢氧化钠溶液^[6, 7], 但因单体 BP 含甲亚胺键, 与 4,4'-二羟基- α -甲基苯乙烯^[6], 4,4'-二羟基联苯^[7] 的分子结构差异大, 溶解度小, 难于反应, 产品不纯, 为此研究了碱液浓度对单体溶解度和聚合物 (以 SB₄ 为例) 特性粘数的影响, 见表 2.

Tab.2 The influence of the concentration of alkali liquor on the solubility of biphenol and inherent viscosity of polymer SB₄

Alkali concentration	Dissolve rate	Solubility
H ₂ O	low	almost not dissolve
0.01M NaOH	low	> 0.01g/ml
0.5M NaOH	fast	largest (0.057g/ml)
1M Na ₂ CO ₃	faster	little amount
1M NaOH	faster	little amount
25% (w/w) NaOH	—	insoluble
saturated NaOH	—	insoluble

Heating effect	SOMe ₂	$[\eta]^*$ (dl/g)
no	no	—
dissolve faster and more	dissolve faster and more	0.50
dissolve faster and more	dissolve faster and more	0.59
little effect	little effect	0.39
little effect	little effect	0.37
no	phase separation	—
no	phase separation	—

* The reaction condition is the same as in Table 1

由表 2 可见, 氢氧化钠浓度为 0.5mol/l 时单体 BP 的溶解度、溶解速度和聚合物 SB₄ 的特性粘数最佳, 并可避免浓碱中的卤代烷消除反应和酚氧化反应, 此外, 聚醚化反应中产生的氢溴酸不断地与碱中和, 将导致 pH 值降低, 双酚阴离子活性降低, 含甲亚胺双键的单体和聚合物的水解稳定性降低, 为此, 在反应过程中分批补加适量固碱以补偿其消耗, 维持水相的 pH 值. 本文的反应条件与文献 [6, 7] 的区别还有: (1) 有机相用价廉的甲苯代替剧毒的硝基苯或价昂的邻二氯苯; (2) 催化剂以 Bu₄NBr 代替 Bu₄NSO₃H; (3) 共缩聚单体改为等摩尔配比以提高聚合物的特性粘数; (4) 聚甲亚胺醚与普通聚醚溶解性差异大^[6, 7], 纯化方法不同.

4. 聚合物的结构鉴定 SB_n 是新聚合物, 外观为淡黄色粉末, 加热后不溶于 THF、DMSO、DMF 等常用溶剂而溶于浓硫酸、甲磺酸、甲酸和三氟乙酸等酸性溶剂. 聚合物结构由 IR、¹H-NMR 图谱和元素分析得到证实, 以 SB_n 为例, IR (KBr, cm⁻¹): 3016, 1515, 820 (Ar), 2861 (OCH₃), 1679 (CH=N), 1278, 1138 (C—O—C), 724 (CH₂); ¹H-NMR (CF₃COOH, δ , ppm): 0.96 — 1.20 [*m*, 8H, OCH₂(CH₂)₄CH₂O],

3.65 (s, 6H, OCH_3), 3.92 [t, 4H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}$], 6.78—7.64 (m, 14H, ArH), 8.43—8.62 (d, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); 元素分析 (%) 实测值 (计算值): C 76.09 (76.37), H 6.33 (6.41), N 5.16 (5.24).

图 1a、b 分别为聚合物 SB_4 、 SB_7 的 ^1H -NMR 谱, SB_7 在 1.44 ppm 处多一个峰 (图 1b 的 a 峰), 归属于中间三个亚甲基质子的化学位移, 二图其它峰的峰形与化学位移相同, 归属相同, b、c、d、e 和 f 峰分别归属于 OCCH_2 、甲氧基、 OCH_2 、苯环和甲亚胺基质子的化学位移。溶剂为氘代三氟乙酸, f 峰为单峰, 溶剂为三氟乙酸, f 峰为双峰。

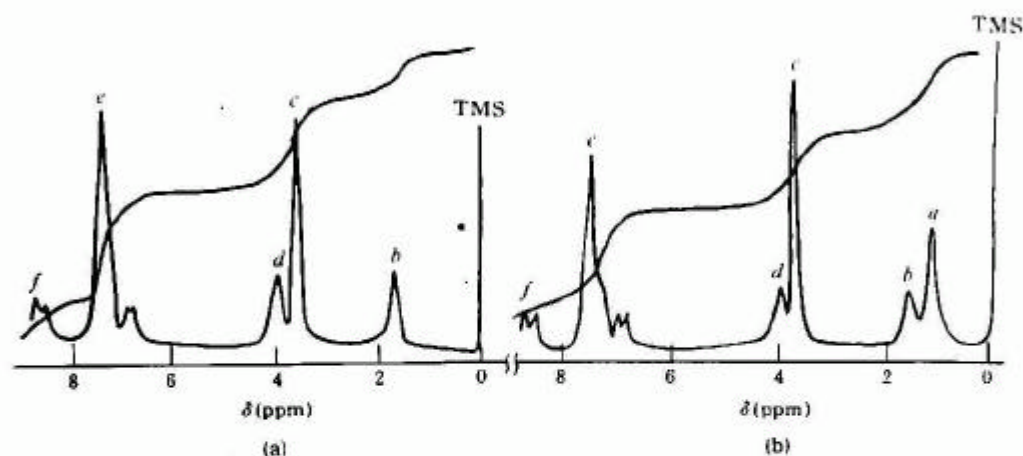


Fig.1 90MHz ^1H -NMR spectrum (CF_3COOH) of polymer SB_n (a) SB_4 (b) SB_7

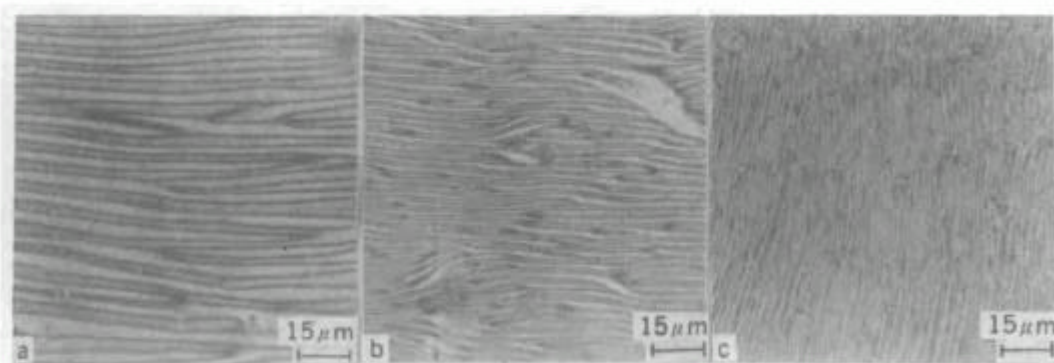


Fig.2 Polarizing micrograph of oriented films of polymer SB_{10} obtained under (a) low (b) medium and (c) high rates

5. 条带织构 液晶聚酰胺、聚酯和纤维素类的条带织构研究较多而聚亚胺醚则涉及甚少^[6], 我们先研究了聚亚胺醚的条带织构, 将 SB_n 加热至向列相液晶态恒温数分钟施以切应力后在冰水中淬火, 制得的取向膜在偏光显微镜下观察到明暗相间的条带织构, 它是主链型和部分侧链型高分子液晶态 (一秀为向列相或胆甾相) 受外力作用后所形成的一种共同的特征织构, 剪切速率由小至大, 带宽随之由宽至窄, 例如低、中和高 3 种不同剪切速率

下SB₁₀的条带带宽分别为3.2 μm (图2a)、1.5 μm (图2b)和0.8 μm (图2c),其数值和某些液晶聚酯条带的带宽的数量级相同^[9],但比SB₁₀大分子完全伸展的长度大,条带织构热稳定性观察表明,将已形成条带的样品加热至略高于熔点时,取向膜条带的清晰度变化小,升温时则条带逐渐模糊,近清亮点时条带消失,说明条带形成后是稳定的,温度为熔点时的热松弛作用尚不致破坏它,但再升高温度时双折射减弱,反差变小,条带的边界模糊以致消失。

参 考 文 献

- [1] Wojtkowski, P. W., *Macromolecules*, **1987**, 20 (4), 740
- [2] 张其震、李小放、薛庆斌,第三届全国高分子液晶态学术论文报告会预印集,济南, **1991**, 60
- [3] Marcos, M., Oriol, L., Ros, B., Serrano, J. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 155, 103
- [4] 木村午朗;植松卓史,三宅邦彦,有机合成化学协会志, **1964**, 33 (5), 372
- [5] Oldham, J. W. H., *J. Chem. Soc.* **1950**, 100
- [6] Percec, V., Schaffer, T. D., Nava, H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1984**, 22 (12), 637
- [7] Schaffer, T. D., Percec, V., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1985**, 23 (4), 185
- [8] 陈寿羲、龙程奋,高分子通讯, **1979**, 240
- [9] Chen S., Jin, Y., Hu, S., Xu, M., *Polym. Commun.*, **1987**, 28 (7), 208

SYNTHESIS OF THERMOTROPIC POLYAZOMETHINE-ETHERS WITH MESOGENS CONTAINING BIPHENYL CORE AND SUBSTITUENT

ZHANG Qizhen, XUE Qingbin, LI Xiaofang

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

ABSTRACT

This paper deals with synthesis of mesogenic condensation monomer, bis-(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-4,4'-diimidobiphenyl (biphenol), seven main chain thermotropic polyazomethine-ethers made from biphenol and α, ω -dibromoalkane by phase-transfer-catalysis polyetherification reaction are discussed. Their structure have been characterized by ¹H-NMR, IR spectra and element analysis. The effect of alkali aqueous concentration on solubility has been investigated. The banded texture of oriented specimens remains almost unchanged during the melting transition but birefringent weakens and the banded texture gradually disappears with increasing temperature.

Key words Polyazomethine-ethers, Bis-(3-methoxy-4-hydroxy-benzylidene-4,4'-diimidobiphenyl, Phase-transfer-catalysis, Banded texture