

· 研究简报 ·

基团转移聚合制备侧链型联苯液晶高分子的研究*

邹友思 李毅灿 胡 昊 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

关键词 基团转移聚合、液晶高分子、联苯、聚甲基丙烯酸酯

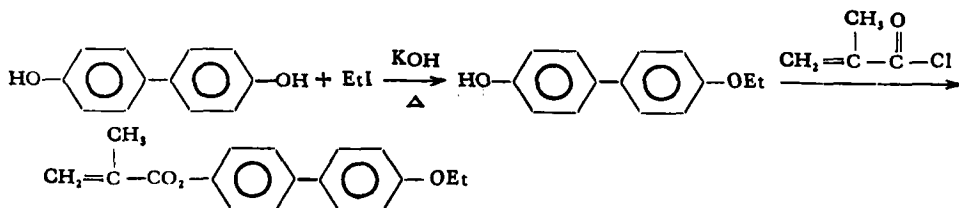
由具有刚性介晶结构同时又具有双键的单体进行加聚反应, 是制备侧链型液晶高分子最方便的方法。大多采用甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯类, 聚合后形成乙烯型柔性主链, 同时侧链上又带有刚性介晶相结构单元。以联苯类作为介晶相的液晶, 由于具有稳定性好的优点, 是目前应用得最广泛的一种液晶材料。Maganini 等^[1]用自由基聚合的方法进行了侧链型联苯液晶高分子的合成和研究。基团转移聚合作为一种新的加聚方式^[2], 为丙烯酸酯类极性单体在室温下的控制聚合, 制备侧链型液晶高分子开辟了一条新路。Pugh 等^[3]进行了液晶单体 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle$ 的基团转移聚合, 但未见详细报

道。Hefft 等^[4]以液晶单体 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-\text{OCH}_3$ 和非液晶单体 MMA, 通过基团转移聚合得到了液晶性嵌段高聚物。本文合成了液晶单体

甲基丙烯酸(对乙氧基)联苯酯 $\left(\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}_2-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-\text{OEt} \right)$, 通过基团转移聚合得到具有热致液晶性的聚合物, 考察了引发剂和催化剂浓度, 溶剂种类, 聚合初始温度等对液晶单体基团转移聚合的影响, 用 DSC, GPC 和热台偏光显微镜等方法对聚合物进行了表征。



1. 液晶单体甲基丙烯酸(对乙氧基)联苯酯的合成



反应式如下:



0.1 mol 的 $\text{HO}-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-\text{OH}$ 溶于含 KOH 0.2 mol 的乙醇水溶液 370 ml 中, 加热回流下滴加 0.1 mol 的 EtI, 0.5 小时滴完后回流 8 小时。冷却酸化至 pH~7, 抽

* 1991 年 8 月 14 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

滤所得固体用 KOH 水溶液 (pH~12) 200ml 加热溶解,趁热过滤,滤渣为付产物双取代联苯,弃之。滤液冷却后析出固体,过滤后溶于热碱,用 HCl 酸化至 pH2~3,产生的沉淀物经过滤,水洗,烘干后,得到白色固体 HO———OEt, 产率 41%,相转变温度 (DSC): $T_m = 168^\circ\text{C}$, $T_i = 176^\circ\text{C}$ 。

0.05mol 的 HO———OEt 溶于 150ml THF, 加入三乙胺 0.2mol, 滴加甲基丙烯酰氯 0.2mol, 反应 8 小时后, 将反应物倾入水中, 滤得沉淀, 干燥后用 80ml 庚烷重结晶, 得淡黄色晶体, 产率 57%。相转变温度 (DSC): $T_m = 95^\circ\text{C}$, $T_i = 105^\circ\text{C}$ 。IR 谱图如下: 酯羰基的强吸收峰在 1741cm^{-1} 处; C=C 双键的吸收峰在 1641cm^{-1} 处; 1608cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动峰; 1216cm^{-1} 处的强吸收峰为醚键的特征吸收; 805cm^{-1} 处为对二取代苯的特征吸收; 3300cm^{-1} 附近没有酚羟基的吸收峰, 证明在甲基丙烯酰氯大过量的反应条件下, 没有未反应的对乙氧基联苯酚存在。

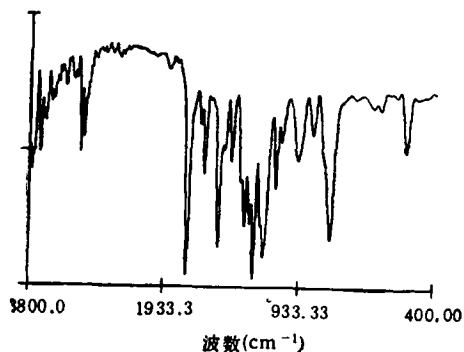
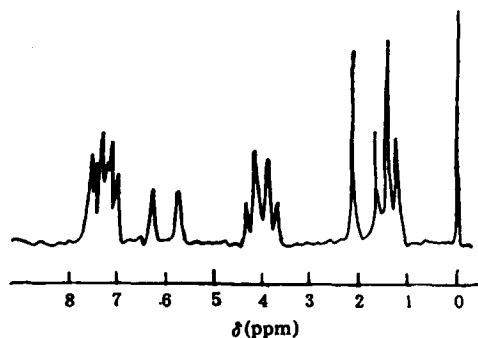


图 1 单体的 IR 谱图

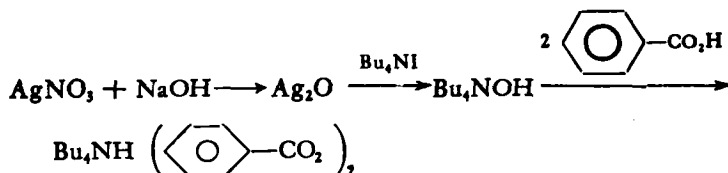
图 2 单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

$^1\text{H-NMR}$ 谱图如下: $\delta(\text{ppm})$, 1.43 (三重峰, $-\text{CH}_3$, 3H); 2.07 (单峰, $=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$, 3H); 4.07 (四重峰, $-\text{CH}_2-$, 2H); 5.77、6.36 (2 个单峰, $-\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$, 2H); 6.89—7.60 (多重峰, Ar-H, 8H)。

2. 引发剂和催化剂的制备、聚合、测试

引发剂 MTS ($\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{OCH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{OSiMe}_3}{\text{C}}$) 的制备同文献[5], 所得产物为无色透明液, b.P $38^\circ/2666\text{Pa}$, $n_D^{25} = 1.4124$, $d 0.8265\text{ g/ml}$ 。

催化剂 TBABB ($\text{Bu}_4\text{NH} (\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_2$) 的制备依下式进行:



将 Bu_4NI 溶于甲醇中, 加入新制的 Ag_2O , 搅拌过夜, 产物过滤, 用无水苯洗涤沉淀物, 合并滤液, 用标准酸滴定所得之季铵碱溶液。将季铵碱和苯甲酸按 1:2 摩尔比混合均匀, 搅拌过夜, 真空烘箱干燥, 得到白色固体, $m.p$ $103\sim 105^\circ\text{C}$, 同文献值^[6]。配成 0.2mol/l 的 THF 溶液使用。文献[6]用 Bu_4NOH 的水溶液制备催化剂, 后处理时水分难以烘干, 易给聚合带来困难。本文改用有机溶液反应, 溶剂易减压除去, 产率可达 94.7%。

聚合所用溶剂均经 CaH_2 回流 4 小时后蒸出。聚合所用三角烧瓶预先经 120°C 烘干, 通 N_2 下用酒精灯火焰灼烧并冷却至室温, 加入单体, 注入溶剂, 搅拌溶解后加入催化剂溶液, 再加入引发剂, 聚合立即开始。待温度下降后, 密闭搅拌过夜, 用甲醇沉淀出聚合物, 干燥后为淡黄色固体。

测定所使用的仪器和条件如下:

IR: 5DX-FTIR, KBr 压片。

NMR: Varian FT-80A, CDCl_3 为溶剂。

DSC: CDR-1 型差动热分析仪, 加热速度 $20(^\circ\text{C}/\text{min})$ 。

GPC: Waters 208, PS 为标准, THF 为淋洗剂。

偏光显微镜: Olympus BH-2。

3. 催化剂和引发剂浓度之比 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 对聚合转化率的影响

催化剂和引发剂浓度之比 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 在基团转移聚合中占有重要位置。不同的引发剂-催化剂-单体的组合均有不同的 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 适用范围。通常, 对于位阻较小的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 在较宽的 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 范围内均可得到较高的聚合转化率。如图 3 所示, 液晶单体进行基团转移聚合时, 催化剂和引发剂之比为 2~6% 能得到较高的转化率。

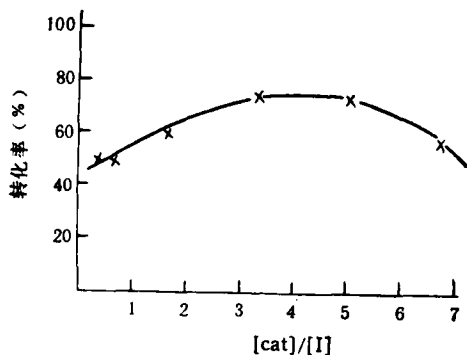


图 3 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 对聚合转化率的影响
单体 1g, THF 3ml, $[\text{I}] = 1.10\text{mol/l}$

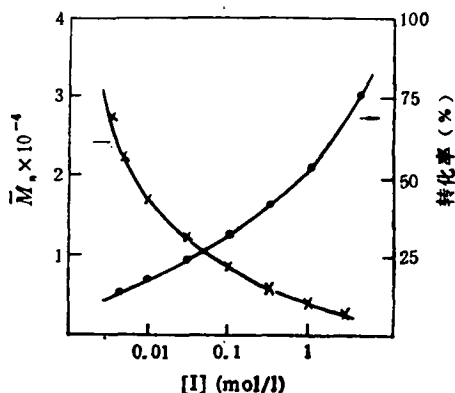


图 4 引发剂浓度 $[\text{I}]$ 对聚合的影响
单体 1g, THF 3ml, $[\text{cat}]/[\text{I}] = 0.05$, 温度 30°C

4. 引发剂浓度对分子量和转化率的影响

在基团转移聚合中, 由于催化剂只和引发剂发生作用, 在催化剂和引发剂浓度之比 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 固定的条件下, 尽管随着引发剂浓度的改变催化剂的浓度亦变, 但影响产物分子量和单体转化率的主要因素是引发剂的浓度。如图 4 所示, 随着引发剂浓度的增大, 聚

合转化率提高,分子量下降,这符合常见酯类单体基团转移聚合的规律。但转化率较低是联苯类液晶单体基团转移聚合的特点,相应的产物的分子量亦较低,最高分子量只达3万多。这是液晶单体较大的侧基空间位阻造成的,尤其在达到一定的分子量后,高分子链段的缠绕使活性中心的局部空间更为拥挤,链段运动和单体向活性中心的扩散所受到的阻碍增大,影响进一步的链增长。

5. 溶剂对聚合的影响

由于所用的液晶单体常温下为固体,无法进行本体的基团转移聚合。对溶液聚合所用的溶剂进行了筛选,结果见表1。

液晶单体甲基丙烯酸(对乙氧基)联苯酯的溶解符合结构相似相溶的原则,只溶于三种醚类溶剂四氧呋喃、二氧六环、乙二醇二甲醚中。而在苯、甲苯、乙酸乙酯、乙腈等溶剂中呈微溶混浊状态,加入催化剂溶液后,由于四氢呋喃的存在,才使体系变成均相透明了。而DMF虽然能溶解单体,但不能溶解聚合物,聚合后体系混浊,相当于沉淀聚合。溶剂的介电常数和聚合的升温速率成正比,说明极性大的溶剂有利于负离子催化剂TBABB的离解,使聚合速度加快。但极性太大的溶剂如乙腈和DMF,由于易发生副反应导致增长链的中止,使转化率降低,亦不宜采用。THF作为聚合溶剂可获得最高转化率及较高的升温速率,为本聚合体系的最佳溶剂。

表1 各种溶剂对聚合的影响

溶 剂	介电常数 ϵ	升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	转化率(%)	溶解状态
二氧六环	2.25	0.02	8.3	均相透明
苯	2.28	0.01	8.3	混浊难溶
甲苯	2.33	0.02	6.6	混浊难溶
乙酸乙酯	6.4	0.03	5.8	混浊难溶
乙二醇二甲醚	7.25	0.05	9.2	均相透明
THF	7.35	0.1	74	均相透明
乙腈	36.5	0.08	9.6	混浊难溶
DMF	37.5	0.22	47	聚合后混浊

单体浓度 $[M] = 0.50 \text{ mol/l}$, $[I] = 0.075 \text{ mol/l}$, $[\text{cat}] = 0.0023 \text{ mol/l}$, 30°C

6. 聚合初始温度对聚合的影响

由于联苯类液晶单体进行基团转移聚合的转化率不高,试图用提高初始温度的方法提高转化率,结果发现室温($\sim 30^{\circ}\text{C}$)仍是此类单体进行基团转移聚合的最佳温度。可能的原因是较高的温度易使活性链发生副反应^[7]。

表2 温度对转化率的影响

聚合初始温度($^{\circ}\text{C}$)	20	30	40	50	60
转化率(%)	51.2	74.0	42.2	32.7	50.1

聚合条件同表1

7. 聚合物的液晶行为

聚合物有明显的热致液晶现象。图5为单体和聚合物的DSC谱图。单体从结晶固

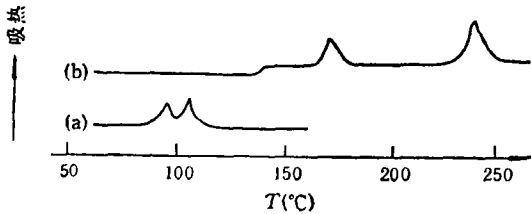


图5 液晶单体和聚合物的 DSC 谱图
(a) 单体 (b) 聚合物

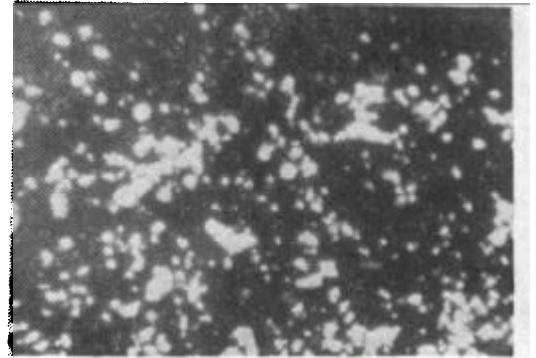
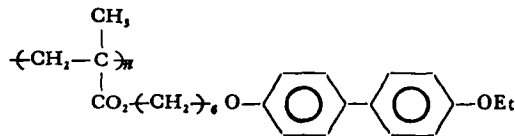


图6 单体加热至 100°C 时呈现的液晶态

态到液晶态再到各向同性相所经历的二个相转变温度为 95°C 和 105°C, 而聚合物的分别对应于 170°C 和 240°C。单体和聚合物的相转变温度有较大的不同, 说明聚合使相转变移向更高温度才发生。同时, 由于有间隔基的同类聚合物



的相转变温度为 134°C 和 162°C^[6], 可以认为刚性较大的联苯介晶直接和主链相连, 大大提高了柔性主链的刚性, 扩大了液晶区间。

热台偏光显微镜的观察同 DSC 的测定一致。图 6 和图 7 分别为单体和聚合物的液晶照片。

单体呈不规则的点状液晶, 加热到 105°C 时, 立即出现清亮点。而聚合物经熔融后进入液晶态, 呈现较好的液晶性能, 液晶态为清晰的彩色砂砾状织态。加热到清亮点(240°C)以上的温度时, 双折射消失, 视野全暗。

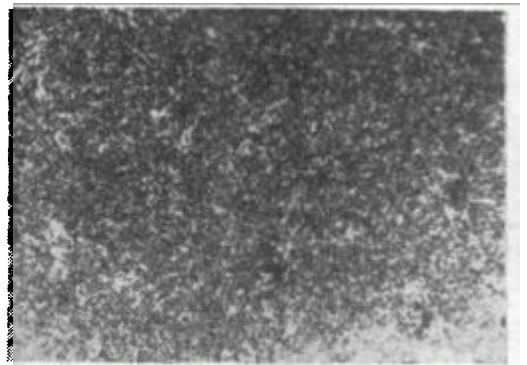


图7 聚合物加热至 175°C 时呈现的液晶态

判断液晶类型的工作正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Maganini, P. L., Marchetti, A., Matera, F., Fizzirani, G., Jurchi, G. *Eur. Polym. J.*, 1974, 10, 585
- [2] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B., Rajanbabu, T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5706
- [3] Pugh, C., Pecec, V., *Polym. Prepr.*, 1985, 26(?), 303
- [4] Hefft, M., Springer, J., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1990, 11, 397
- [5] Ainsworth C., Chen F., Kuo Y. N., *J. Organomet. Chem.*, 1972, 46, 59
- [6] Dicker I. B., Cohen G. M., Farnham W. B., Hertler W. R., Laganis, E. D., Sogah D. Y., *Polym. Prepr.*, 1987, 28(1) 106

[7] 邹友思,潘容华,高分子学报,1988,4,301

[8] 吴大诚、谢新光、徐建军,高分子液晶,四川教育出版社, 1988,239

GROUP TRANSFER POLYMERIZATION OF P-ETHOXY BIPHENYL METHACRYLATE

ZOU Yousi, Li Yican, HU Hao, PAN Ronghua

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Post code: 361005)

ABSTRACT

The group transfer polymerization of p-ethoxy biphenyl methacrylate with MTS initiator and bibenzoate catalyst was reported. The polymer exhibits liquid crystalline property although the mesogenic side chains are directly fixed to the polymer backbone. The effects of the initiator and catalyst concentration, solvent, temperature on polymerization were studied.

Key words Group transfer polymerization, Liquid crystalline polymer, Biphenyl, Poly methacrylate