

庚烯-1 单体单元对胆甾型侧链液晶 共聚砜热转变温度的调节*

吴奕光

(深圳大学应用化学系 深圳 518060)

司徒丘山** 陈荣礼

(香港理工大学 香港)

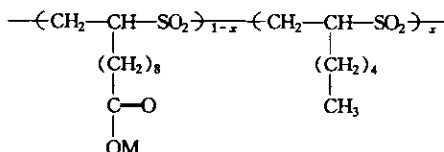
陈羽仲

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 合成并用红外光谱法、核磁共振法和高效凝胶渗透色谱法表征了胆甾(烷)醇十一碳烯酸酯分别与庚烯-1、二氧化硫进行自由基共聚得到的一系列不同组成的三元胆甾型侧链液晶共聚砜,用温控式偏振光显微镜观测了产物的液晶性能.结果表明:随庚烯-1 单体单元组份含量的增加,该三元共聚砜的液晶相转变温度均降低,采用庚烯-1 单体参与共聚的方法可以有效地调节胆甾型侧链液晶共聚砜的热转变温度.

关键词 庚烯-1, 侧链液晶高分子, 聚砜, 热转变温度

即使在很低的温度下,二氧化硫也能与许多烯类单体进行自由基共聚,形成简单的交替共聚砜^[1-3].利用这样一个特征反应条件,本文研究了庚烯-1 与液晶烯类单体共存的情况下与 SO₂ 共聚所形成的三元共聚砜,其结构式如下:



这里 M 是指胆甾型介晶基团,分别来源于胆甾醇和胆甾烷醇.

本文研究了按不同烯类单体原料配比与 SO₂ 共聚合成的不同组成的一系列三元液晶共聚砜,探讨庚烯-1 单体单元对这类三元液晶共聚砜转化温度的调节作用.研究内容包括:三元胆甾型侧链液晶共聚砜的聚合,结构表征及液晶性能测定.

1 实验部分

1.1 液晶烯类单体的合成

胆甾醇十一碳烯酸酯的合成基本过程如下:

将 4.833g 的 3 β -胆甾醇、3.095g 的二环己烷碳化二亚胺(DCC)、2.580g 的十一碳烯酸和 0.185g 的 4-吡咯烷基吡啶混和溶解在 50mL 二氯甲烷中.接通干燥管,在 20℃ 左右搅拌 20h,过滤除去 DCC 吸水后形成的脲,然后依次用蒸馏水、5% 氢氧化钠溶液、5% 碳酸氢钠溶液及蒸馏水洗此滤液.加适量的硫酸镁于此二氯甲烷溶液中干燥过夜.滤去

* 1996-07-15 收稿, 1996-11-05 修稿;香港大学及理工教育资助委员会资助项目; ** 通讯联系人

MgSO₄ 后用旋转蒸发仪在减压条件下蒸发掉二氯甲烷溶剂得到淡黄色液晶烯类单体-胆甾醇十一碳烯酸酯. 先后用冰醋酸和乙醇重结晶的方法提纯该产物. 称量终产物重 4.80g, 产率高达 69.57%. 熔点仪测定结果表明, 产物终熔点为 78.3℃.

同样可得到胆甾(烷)醇十一碳烯酸酯, 终产物产率可达 64.98%, 终熔点为 68.3℃.

1.2 液晶共聚砜的聚合

下面简述样品 TPHS1 的聚合基本过程.

将 0.552g 的胆甾醇十一碳烯酸酯和 0.196g 的庚烯-1 溶解于盛放在试管里的 10mL 二氯甲烷中, 将试管置于液氮冷却的丙酮浴中, 调节丙酮浴温度于 -35℃ 左右, 通入 2.5mL SO₂, 搅拌使其溶解. 在 1.5h 内缓慢滴加 0.25mL 的叔丁基过氧化氢(TBHP), 并不断搅拌. 6h 后, 将试管里的溶液倒入酸化的乙醇溶剂中沉淀出聚合物, 用酸化乙醇再沉淀 2 次(CH₂Cl₂ 作溶剂)后, 沉淀物置于真空烘箱内(50℃)静置过夜, 最后得到纯净的共聚砜样品 TPHS1.

同样可聚合得到其它不同烯类单体配比的共聚砜样品, 它们的烯类单体原料配比与产率见下表所示.

Table 1 Preparational conditions and yields of LC terpolymers

Sample	TPHS1	TPHS2	TPHS3	TPHS4	CPCES	TPHS5	TPHS6	TPHS7	TPHS8	CPCAS
LC olefins(g)*	0.552	0.552	0.552	0.552	0.552	0.554	0.554	0.554	0.554	0.554
1-Heptene(g)	0.196	0.098	0.049	0.025	0	0.196	0.090	0.049	0.025	0
Mole fraction, 1-heptene in feed(%)	66.67	50.00	33.33	20.00	0	66.67	50.00	33.33	20.00	0
Yield(%)	45.74	50.13	53.08	63.93	76.84	81.74	85.90	87.27	84.98	82.20

* From TPHS1 to CPCES, the LC olefin is cholesteryl 10-undecenoate;
From TPHS5 to CPCAS, the LC olefin is cholestanyl 10-undecenoate

1.3 液晶共聚砜的结构表征

FTIR 测试: Nicolet Magna-IR 750 型, KBr 压片涂膜法;
¹H-NMR 测试: Jeol FX90 型, CDCl₃, TMS;
HPGPC 测试: Waters 公司产, 复合 PS 凝胶柱, PS 标样, THF, 30℃.

1.4 共聚砜样品液晶热转变温度的观测

温控式偏振光显微镜观测: 升温速率为 5℃/min, 升温范围从室温至 180℃, 放大倍数为 64X.

2 结果与讨论

2.1 液晶共聚砜的结构特征

图1 给出样品 TPHS1 的 FTIR 谱图, 谱图中几个特征的振动峰的解释如下: 1735cm⁻¹对应于液晶烯类单体单元中酯键的 O=C 伸缩振动, 1304cm⁻¹对应于高分子主链上 O=S 的反对称伸缩振动, 1123 cm⁻¹对应于 O=S 的对称伸缩振动, 734cm⁻¹对应于 C-S 键的伸缩振动. 此外, 在谱图中未发现烯烃的三个主要吸收峰, 即 γ_{C=C} (1600

$\sim 1700\text{cm}^{-1}$) $\gamma-\text{CH}$ ($3095\sim 3300\text{cm}^{-1}$), $\delta-\text{CH}$ ($1000\sim 650\text{cm}^{-1}$), 证实单体确实发生了聚合. 对比产物的 FTIR 谱图发现从 TPHS1 至 CPCES, 或从 TPHS5 至 CPCAS, 酯键的 $\text{O}=\text{C}$ 伸缩振动峰与 $\text{O}=\text{S}$ 或 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动峰相对强度比较, 前者是逐渐增大的, 这表明从 TPHS1 至 CPCES 或从 TPHS5 至 CPCAS, 液晶烯类单体单元的摩尔分数是逐渐增大的, 这与用 $^1\text{H-NMR}$ 方法测定的共聚组成结果一致.

TPHS1 和 TPHS5 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 2)中几个较特征的峰的解释如下: $\delta = 5.37$ 对应于 TPHS1 中所含的胆甾醇十一碳烯酸酯单体单元中胆甾醇单元里不饱和双键氢原

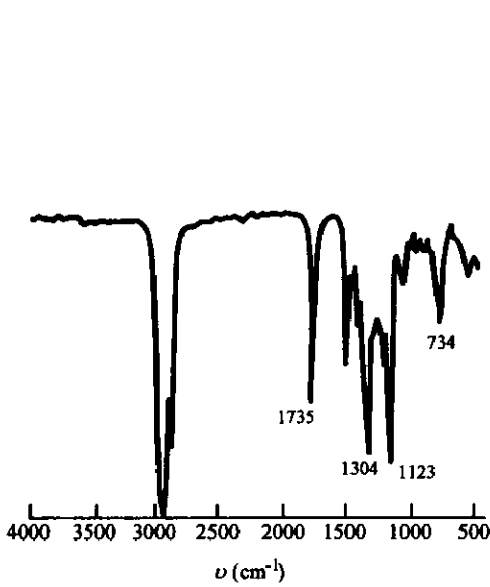


Fig. 1 FTIR spectrum of TPHS1

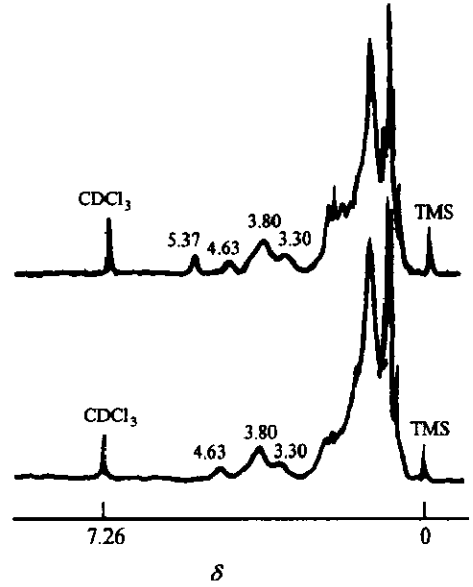


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of TPHS1 and TPHS5

子. $\delta = 4.63$ 对应于液晶烯类单体单元中与酯键相联接的碳原子(胆甾醇单元内)上的那个氢原子, $\delta = 3.30\sim 3.80$ 对应于共聚物分子主链上与 $-\text{SO}_2-$ 连接的二个碳原子上的三个氢原子, 区别于烯类单体中三个不饱和双键氢原子($\delta = 5.00\sim 6.00$).

FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果证实了聚合产物具有设计的分子结构特征. HPGPC 测定结果见表 2 所示:

Table 2 M. W. s and M. W. distribution of LC terpolymers

Sample	TPHS1	TPHS2	TPHS3	TPHS4	TPHS5	TPHS6	TPHS7	TPHS8
M_{peak}	24950	28843	27105	40178	28252	24438	21582	21139
$\overline{M}_n$	6874	14628	15451	18745	12484	12493	12967	11941
$\overline{M}_w$	20040	22706	78837	117658	31380	21284	60207	30940
Polydispersity	2.92	1.55	5.10	6.28	2.51	1.70	4.64	2.59

由于低温聚合方法简单, 条件不易控制, 合成产物的分子量分布较宽($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 在 1.55 至 6.28 之间), 且每个产物的分子量也相差较大(M_{peak} 在 21139 至 40178 之间).

2.2 共聚砜液晶热转变温度与组成的关系

根据产物¹H-NMR 谱图中 $\delta = 4.63$ (或 5.37) 与 $\delta = 3.30 \sim 3.80$ 峰的积分值相对大小可以计算得到产物的共聚物组成, 即庚烯-1 单体单元的摩尔百分数 (相对液晶烯类单体单元), 结果如下表所示:

Table 3 Composition of LC terpolymers

Sample	TPHS1	TPHS2	TPHS3	TPHS4	TPHS5	TPHS6	TPHS7	TPHS8
Mole fraction, 1-heptene in feed (%)	66.67	50.00	33.33	20.00	66.67	50.00	33.33	20.00
Mole fraction, 1-heptene in terpolymer (%)	82.0	68.5	60.5	49.5	74.5	62.0	55.0	50.0

以温控式偏振光显微镜测得的共聚砜的终熔点和终清亮点对其组成作图, 得到图 3 和图 4.

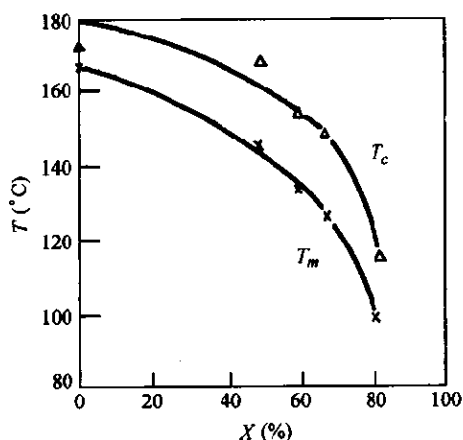


Fig. 3 Plots against the mole fraction X (%) of 1-heptene residues of the transition temperatures for the cholesteryl LC terpolymers

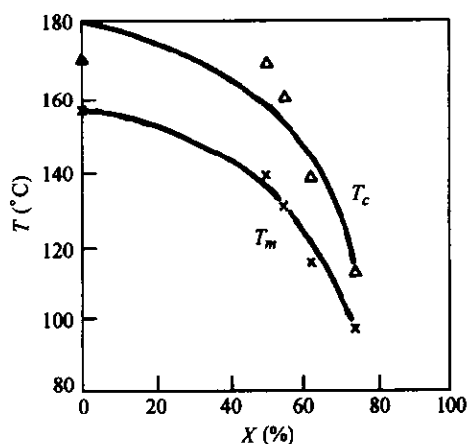


Fig. 4 Plots against the mole fraction X (%) of 1-heptene residues of the transition temperatures for the cholestanyl LC terpolymers

实际测得的共聚砜中庚烯-1 单体单元摩尔分数均高于相应的烯类单体原料中庚烯-1 的摩尔百分数, 说明庚烯-1 单体的竞聚率高过液晶烯类单体.

从图 3、图 4 可看到, 三元液晶共聚砜的两个热转变温度均低于二元液晶共聚砜 CPCES 和 CPCAS, 且随庚烯-1 单体单元摩尔分数的增加, 转变温度逐渐降低. 在本合成的系列产物中, 最大温降接近 70°C . 研究结果证明: 通过庚烯-1 单体单元的加入来适当加大介晶基团间隔, 增加共聚砜分子主链柔顺性, 降低其液晶转变温度的原理是正确可行的. 图中部份清亮点数据偏离曲线较大, 这可能是由产物分子量的差别引起的.

REFERENCES

- 1 Chambers S A, Fawcett A H. *Macromolecules*, 1985, (18):1710
- 2 Cole R H, Fawcett A H, Winsor P, et al. *Macromolecules*, 1987, (20):137
- 3 Fawcett A H, Szeto Y S. *Polymer Communications*, 1991, 32(3):77

**THERMAL TRANSITION CONTROL OF CHOLESTERIC LIQUID
CRYSTALLINE SIDE CHAIN TERPOLY(OLEFIN SULPHONE)S
CONTAINING 1-HEPTENE MOIETIES**

WU Yiguang

(*Department of Applied Chemistry, Shenzhen University, Shenzhen 518060*)

SZETO Yaushan, CHAN Winglai

(*Hongkong Polytechnic University, Hongkong*)

CHEN Yuzhong

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract A series of cholesteric liquid crystalline side chain terpoly(olefin sulphone)s with different composition have been prepared from cholesteryl (or/and cholestanyl) 10-undecenoate, heptene-1 and sulphur dioxide. The structures of these terpolymers have been characterised with FTIR, $^1\text{H-NMR}$, HPGPC and LC properties measured by polarising microscope. The experimental results showed that each series of terpolymers are significantly lowered as the proportion of heptene-1 residues increases within the polymeric mass.

Key words Heptene-1, Liquid crystalline side chain polymer, Polysulphone, Thermal transition temperature