

·研究简报·

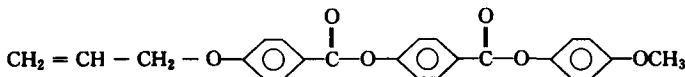
以对-(4-烯丙氧基苯甲酰氧基)苯甲酸对-甲氧基苯酚酯为单体的液晶聚硅氧烷的合成与表征*

黄建华 姜华 吴人洁

(上海交通大学复合材料研究所, 上海, 邮政编码: 200030)

关键词 液晶聚合物、聚硅氧烷、硅氢化反应、结构分析

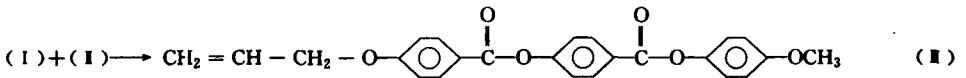
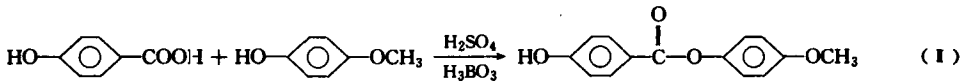
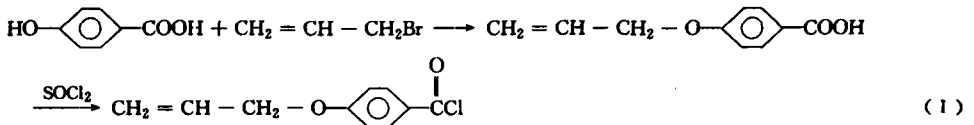
侧链型液晶聚合物是目前很有兴趣的研究课题之一^[1]. 在国内, 有关的研究报道也逐渐增多^[2,3]. 本工作设计并合成了对-(4-烯丙氧基苯甲酰氧基)苯甲酸对-甲氧基苯酚酯单体, 其结构式为:



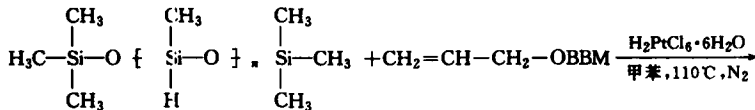
将它与聚甲基氢硅氧烷反应得到侧链型液晶聚硅氧烷. 同时, 用核磁共振、红外、DSC 及热台偏光显微镜等方法对单体和聚合物的结构及液晶行为进行了分析和表征.

1. 单体与液晶聚硅氧烷的合成

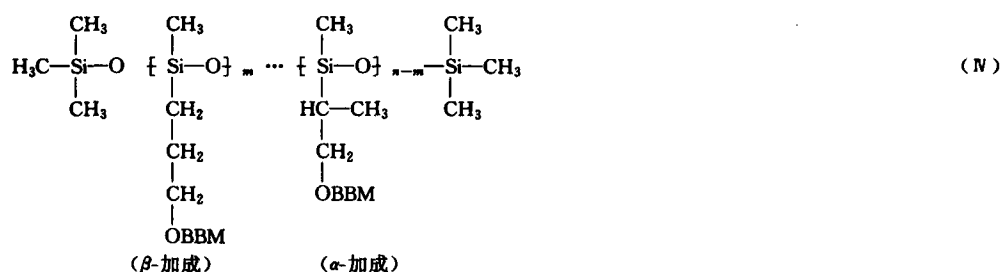
单体的合成反应式如下:

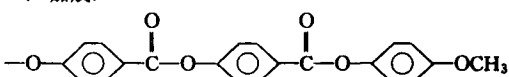


液晶聚硅氧烷的合成反应式如下:



* 1992年7月13日收到, 得到霍英东教育基金会的资助



式中, -OBBM 表示基团 

(I) 的合成参照文献[4].

(I) 的合成: 将18.6g 对-甲氧基苯酚和13.8g 对-羟基苯甲酸溶于500 ml 甲苯中, 加入少量浓硫酸和硼酸. 混合物搅拌、回流, 并用油水分离器将水分出. 反应结束后, 除去甲苯, 用石油醚(b. p. 60—90°C)和乙醚(v/v=1:2)混合液洗涤, 然后用乙醇重结晶二次. 产物熔点191—193°C.

(II) 的合成: 将5g 对-羟基苯甲酸对-甲氧基苯酚酯(I)溶于25ml 干燥吡啶中, 在搅拌下滴加由6g 4-烯丙氧基苯甲酰氯(I)与10ml 干吡啶配成的溶液. 混合物在85°C及搅拌下保持5小时, 冷却后倒入水中, 酸化、过滤, 并依次用饱和碳酸氢钠水溶液和水洗涤至中性. 经甲苯/乙醇混合溶剂重结晶二次后得到白色晶体, 其相转变温度(DSC, 20°C/min)为 $T_m=119^\circ\text{C}$, $T_i=255^\circ\text{C}$.

(IV) 的合成: 将0.149g 聚甲基氢硅氧烷(美国 Aldrich 公司产品, $n \approx 35$)和1.00g 单体(II)溶于60 ml 干燥甲苯中, 加入1 mg 左右氯铂酸溶于少量异丙醇的溶液, 混合物在防潮及氮气保护条件下于110°C搅拌回流反应50小时, 稍冷后注入60ml 甲醇中. 沉淀物用30ml 二氯甲烷溶解, 过滤, 再倒入60 ml 甲醇中重沉淀, 如此反复两次. 聚合物在110°C真空干燥24小时后得到.

2. 单体与液晶聚硅氧烷的结构表征

单体(KBr 压片)的 IR 谱如图1(b)所示. 1648cm^{-1} 是 C=C 双键的吸收峰; 酯羰基在 1727cm^{-1} 处有一强吸收峰; 1253cm^{-1} 是醚键的非对称伸缩振动峰; 1602cm^{-1} 和 1509cm^{-1} 是苯环的骨架振动峰. 图1(a)是聚甲基氢硅氧烷(盐片表面液膜)的 IR 谱. Si-H 键在 2161cm^{-1} 处有一强而尖锐的吸收峰. 此外, 2965cm^{-1} 为 C-H 伸缩振动峰; 1261cm^{-1} 为 C-H 变形吸收峰; 1097cm^{-1} 和 1045cm^{-1} 则分别为 Si-C 和 Si-O 的伸缩振动峰. 图1(c)是液晶聚硅氧烷(KBr 压片)的 IR 谱. 与图1(a)和(b)比较, 2161cm^{-1} 和 1648cm^{-1} 处均无吸收峰, 表明聚合物中不存在 Si-H 键和 C=C 双键. 由此可见, 烯烃单体与聚甲基氢硅氧烷确实发生了加成反应, 而且反应的程度是完全的.

图2(a)是单体的90MHz $^1\text{H-NMR}$ 谱(溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS). 参照有关文献^[4,5], 图中给出了共振峰的归属. 由积分曲线可得各种质子的相对吸收强度, 结果与理论质子数成比例. 而在液晶聚硅氧烷的 NMR 谱(溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS)图2(b)上, $\delta=4.5-6$ ppm 范围无共振峰, 且在 Si-H 质子的特征共振位置 $\delta=4.7$ ppm 也无共振峰. 这进一步证实, 单体与聚甲基氢硅氧烷发生了加成反应, 而且反应是完全的.

我们曾提出, 当烯烃单体与聚甲基氢硅氧烷进行加成反应时, 除了产生通常认为的 β -

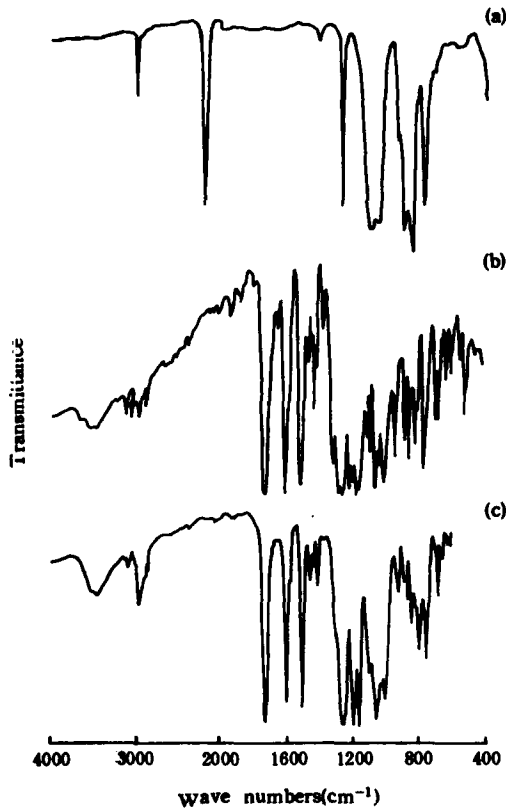


Fig. 1 Infrared spectra for
 (a) Starting poly(methylhydrosiloxane) (b) Starting monomer (p-((4-allyloxy)benzoxy)benzoxy)-4-methoxyphenyl (c) Fully reacted liquid crystalline polysiloxane

加成侧链外,还可能产生 α -加成侧链,并用核磁共振方法证实了这一点^[5].从图2(b)上可以看出,本文合成的液晶聚硅氧烷也含有一定的 α -加成侧链.若 Ac 和 Ac' 分别表示质子 c 和 c' 的吸收强度,则聚合物中 α -加成侧链的含量为:

$$\alpha\text{-加成侧链含量}(\%) = \frac{\frac{Ac'}{3}}{\frac{Ac'}{3} + \frac{Ac}{2}} \times 100\%$$

从图2(b)可算出,聚合物含有13%左右的 α -加成侧链.这个结果再一次说明,用硅氢化反应制得的液晶聚硅氧烷未必都含100% β -加成侧链.

3. 单体和液晶聚硅氧烷的相转变行为

用热台偏光显微镜对单体进行观察,当温度升到120℃以后,样品熔融并显示向列型液晶的织态结构,如图3(a)所示.当温度升到255℃时,视场陡然变暗,表明样品发生了向各向同性熔体的转变. DSC 的测试结果与此十分吻合.图4(a)为单体的 DSC 曲线,在 $T = 119^\circ\text{C}$ 有一尖锐的吸热峰,其转变熵 $\Delta S = 103 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. 当温度升到255℃时,又出现一个

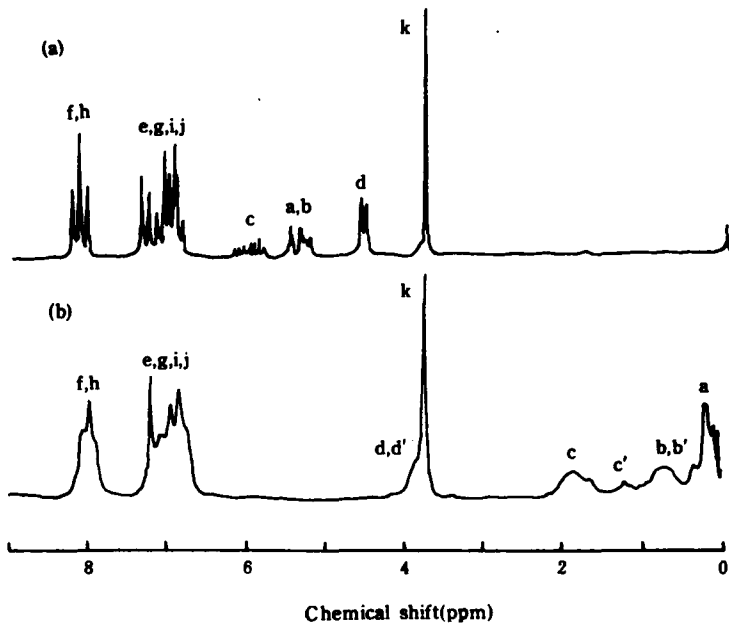


Fig. 2 90MHz ¹H-NMR spectra of
 (a) Monomer (p-((4-allyloxy)benzoxy)benzoxy)-4-methoxyphenyl
 (b) Fully reacted liquid crystalline polysiloxane

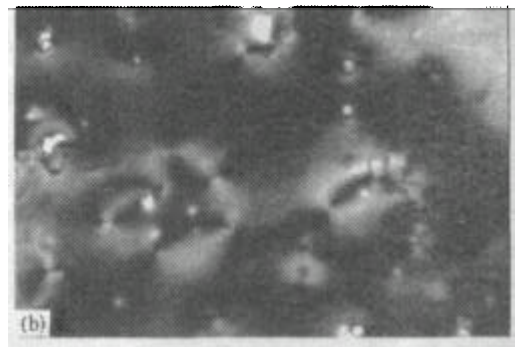
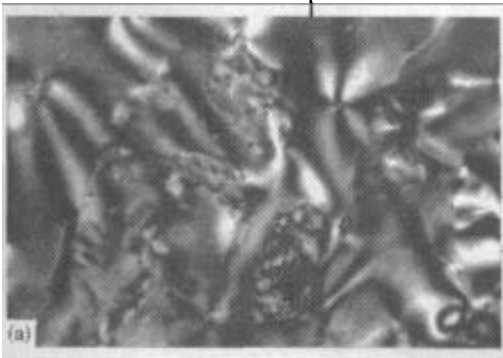
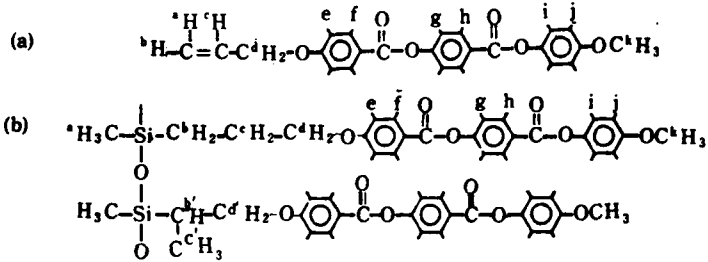


Fig. 3 Optical polarized micrographs (400×) for
 (a) Monomer (p-((4-allyloxy)benzoxy)benzoxy)-4-methoxyphenyl at 120°C
 (b) Liquid crystalline polysiloxane at 120°C

小的吸热峰,其转变熵 $\Delta S = 4.37 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

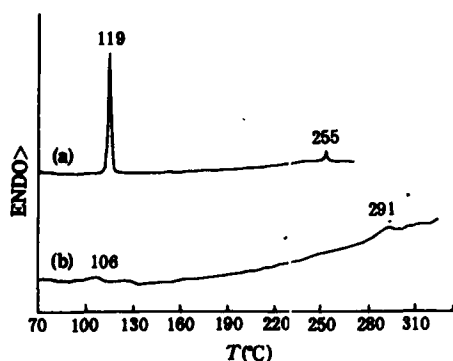


Fig. 4 Heating DSC traces (20°C/min) of
 (a) Monomer (p-((4-allyloxy)benzoxy)
 benzoxy)-4-methoxyphenyl (b) Liquid
 crystalline polysiloxane

聚合物的偏光显微镜观察表明:当温度升到100°C以上时,样品开始熔融,并呈现液晶态,图3(b)为聚合物在120°C时偏光显微镜下拍的照片.加热到290°C以后,视场变暗,液晶转变成各向同性熔体.图4(b)为聚合物的DSC曲线,结果与热台偏光显微镜的观察相一致.

参 考 文 献

- [1] McArdle, C. B. Eds., *Side Chain Liquid Crystalline Polymers*, Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1989
- [2] 阎寿科, 周恩乐, *高分子学报*, 1992, (2), 157
- [3] 邹友思, 李毅灿, 胡 昊, 潘容华, *高分子学报*, 1992, (2), 251
- [4] Apfel, M. A., Finkelmann, H., Janini, G. M., Laub, R. J., Luhmann, B. -H., Price, A., Roberts, W. L., Shaw, T. J., Smith, C. A., *Anal. Chem.*, 1985, 57, 651
- [5] 黄建华, 吴人洁, *高分子学报*, 1992, (6)742

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIQUID CRYSTALLINE POLYSILOXANE WITH (p-((4-ALLYLOXY)BENZOXY)BENZOXY)-4-METHOXYPHENYL AS A MONOMER

HUANG Jianhua, JIANG Hua, WU Renjie
*(Institute of Composite Materials, Shanghai Jiaotong
 University, Shanghai, Post code: 200030)*

ABSTRACT

A liquid crystalline polysiloxane has been prepared by a hydrosilation reaction of poly(methylhydrosiloxane) with (p-((4-allyloxy)benzoxy)benzoxy)-4-methoxyphenyl. The chemical structure of the monomer and polymer was confirmed by IR and ¹H-NMR analysis, and as many as 13% α-addition isomeric side chains were found from the NMR spectrum of the polymer. In addition, the phase behavior of the monomer and polymer were studied by optical polarized microscopy and DSC measurements.

Key words Liquid crystalline polymer, Polysiloxane, Hydrosilation reaction, Structural analysis