

摘 要

本论文评述了星型聚合物的研究进展,设计并合成了以刚性链聚[乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯](PMPCS)为臂的二臂、三臂和四臂的星形甲壳型液晶高分子,研究了多臂甲壳型液晶高分子的液晶性与分子形状及分子量的关系。进一步用原子转移自由基聚合反应成功合成了四臂星形刚柔嵌段甲壳型液晶高分子,并研究了其相行为。

1. 分别以二、三、四官能团的醇或酚与 α -溴代异丁酰溴的酯化反应,合成了溴端的二、三、四官能团引发剂,通过 ATRP,引发单体乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯](PMPCS)在氯苯溶液(重量比 20%)中进行聚合,成功地合成了以刚性链聚[乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯](PMPCS)为臂的二臂、三臂和四臂的星形甲壳型液晶高分子。用 GPC 对这些星形甲壳型液晶聚合物进行了检测,用 $^1\text{H NMR}$ 进行了表征。并用 DSC、POM 及 WAXD 研究了这些多臂甲壳型液晶聚合物的分子形状和分子量对液晶性的影响,研究结果表明:二臂(DE 和 DB 系列)、三臂(TR 和 TB 系列)和四臂星形聚合物(TE 系列)出现液晶的临界分子量值 $M_{n, \text{GPC}}$ 分别为 18700g/mol、18400g/mol、26900g/mol、27300g/mol 和 36800g/mol,而其理论分子量值的比值近似于 2: 2: 3: 3: 4,在临界分子量值以下没有液晶相出现。即这些多臂聚合物的液晶性只与臂的长度有关,其液晶性与核的结构即分子形状无关。

2. 设计并用原子转移自由基聚合反应成功的合成了四臂星形刚柔嵌段甲壳型液晶共聚物 $S-(\text{PMMA}-b\text{-PMPCS})_4$ 。用 GPC 对这些星形嵌段的甲壳型液晶进行了检测,用 $^1\text{H NMR}$ 进行了表征。并用 DSC、POM 及 WAXD 研究了以上嵌段共聚物的液晶性,发现只有当星形刚柔嵌段甲壳型液晶共聚物刚性链段部分(PMPCS)达到一定长度后在玻璃化温度以上才表现出液晶性。

关键词: 甲壳型液晶聚合物; 原子转移自由基聚合; 星形聚合物; 星形嵌段聚合物。

Summary

The literature reporting star-shape polymers were briefly reviewed in the first part of this dissertation. Two-armed, three-armed and four-armed mesogen-jacketed liquid crystal star-shape polymers, with rigid chain of PMPCS as their arms have been designed and synthesized. The relation of molecular weight or molecular shaped to liquid crystalline of multi arms mesogen-jacketed polymers was researched. Four-arm star-shape rod-coil block mesogen-jacketed liquid crystal was also achieved by atom transfer radical polymerization (ATRP) and its phase behavior was discussed.

1. The di- or tri- or tetra-functional initiators carried bromine at the periphery were prepared from esterification between di- or tri- and tetra-functional group alcohol or phenol and 2-bromo-2-methylpropionyl bromide. The monomers (PMPCS) were initiated to polymerize in chlorobenzene solution (w/w 20%). Two-armed, three-armed and four-armed star-shaped mesogen-jacketed liquid crystal polymers with rigid chain PMPCS as their arms were synthesized successfully by ATRP. ^1H NMR confirmed these multi-arm PMPCS of structure. The liquid-crystalline behavior of these multi-arm PMPCS with arms ranging from two to four-armed was studied by using differential scanning calorimetry (DSC)、polarized optical microscope (POM) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). It was found that a liquid crystalline phase could be formed only by a certain values of number molecular weights, that is only these multi-arm PMPCS with a $M_{n,\text{GPC}}$ beyond 1.87×10^4 (P_a), 1.84×10^4 (P_b), 2.69×10^4 (P_c), 2.73×10^4 (P_d), 3.68×10^4 g/mol (P_e) of these multi-armed polymers of the $M_{n,\text{GPC}}$, respectively. (P_a , P_b , P_c , P_d and P_e representing the ATRP of MPCS initiated by di- (I_a , I_b), tri- (I_c , I_d) and tetrafunctional (I_e) initiators containing 2-bromopropionlyoxy species, respectively). The liquid crystalline of these multi-armed star-shaped

mesogen-jacketed polymer related to molecular weight but not to molecular shaped.

2. A type of four-armed star-shape rod-coil block mesogen-jacketed liquid crystal copolymer S-(PMMA-*b*-PMPCS)₄ was designed and synthesized by ATRP. ¹H NMR confirmed the four-armed rod-coil block PMPCS of structure. The liquid crystalline of this block copolymer was characterized by differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscope (POM) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The results showed that only those copolymers with molecular weight of rigid block segments beyond a certain length could form liquid crystalline phase above the glass transition temperature of the rigid block.

Keywords: Mesogen-jacketed liquid crystal polymer; atom transfer radical polymerization; star-shaped polymer; star-shaped block copolymer.

第一章 引言

一. 概述

星形聚合物是指三个或三个以上的支链通过化学键连在同一个中心核上的最简单的支化聚合物。由于其独特的结构显示了异于线形聚合物的性质,在理论研究和工业应用方面已经引起人们广泛的兴趣^[1-2]。例如,星形聚合物的本体和溶液粘度比相同分子量的线性聚合物要低得多,在溶液中的动态力学尺寸更小,这对聚合物的加工有重要意义^[3];在应用领域可以用作涂料中流变调节剂、压敏粘合剂和热塑性弹性体等^[1,2,4]。

目前对嵌段共聚物的研究集中在自组装领域。所谓自组装,是分子自发地聚集成稳定的、非共价键相连的有序聚集体,或是两个或多个分子微单元间的非共价相互作用,形成了由组分的性质和位置决定的具有全新结构和性质的聚集体。通过自组装,聚合物链段间能发生分子水平的相分离,形成具有独特性能的纳米结构材料^[5]。而液晶聚合物(LCPs)^[6]及嵌段共聚物^[7]是两类常见的能自组装出各种精细结构的合成高分子材料。将嵌段共聚物的微相分离及液晶聚合物的液晶结构结合在一起则由于它们之间的相互竞争而有可能产生出具有某些特定结构^[8]、特殊性能的材料,同时这类特定结构的聚合物也可能作为研究更加复杂的生物体系中多种有序化过程的模型化合物^[9]。

星形嵌段共聚物与线性聚合物相比,形成的微区形态更规整,尺寸也更为均一^[10],自组装后,形貌上也呈现明显的不同。星形嵌段共聚物由于相同性质的链段集中于一点更容易发生相分离。在某些情况下(如臂数大于8),出现了有序的双连续结构^[11],而这种结构在同组成的线性嵌段共聚物中是没有的。要研究这星形聚合物的性质与结构之间的关系,就必须首先通过分子设计合成具有各不同形状的聚合物,如等臂星形聚合物,杂臂星形聚合物,星形嵌段共聚物等(Fig 1-1)。

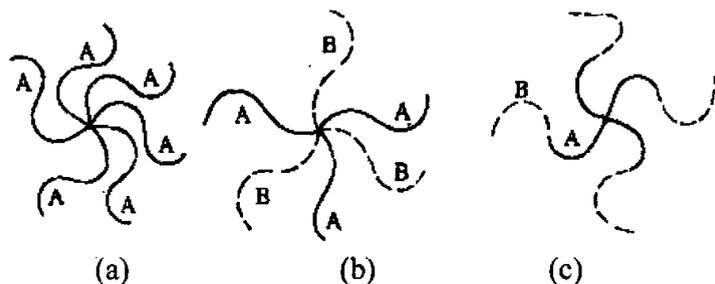


Fig 1-1 (a)等臂星形聚合物(b)杂臂星形聚合物(c)星形嵌段共聚物

二. 星形聚合物及星形嵌段共聚物的研究进展

阴离子、阳离子、自由基等活性聚合的发展,为合成星形聚合物提供了众多手段。合成的星形聚合物从其结构均一性的角度可分为两类。第一类是具有几乎一致的臂长,但每一个分子具有统计臂数分布的星形聚合物;第二类是具有几乎一致的臂长和确定臂数的星形聚合物。从合成的路线上来分主要有两种:第一种是先臂后核的技术(*arm-first technique*),即预先合成好的臂(常由活性聚合得到)与多官能团的偶联剂反应而得。较常用的偶联剂是二乙烯基苯、氯硅烷等,但用这些方法得到的聚合物臂数很难控制,通常分子量分布范围较宽。同样原理,该方法也可用于其它的活性聚合体系,如活性阳离子聚合、活性开环易位聚合及原子转移聚合等,采用各自适合的单体如乙烯基醚类、异丁二烯、降冰片烯类、甲基丙烯酸酯类、苯乙烯及丙烯酸酯类等制备出相应的星形聚合物。该方法合成出的聚合物通常属于第一类,即臂长一致但臂数不可控的星形聚合物。第二种合成星形聚合物的方法是先核后臂的方法(*core-first technique*)。即采用多官能团引发剂引发单体聚合,用此方法得到的星形聚合物的臂数可控。

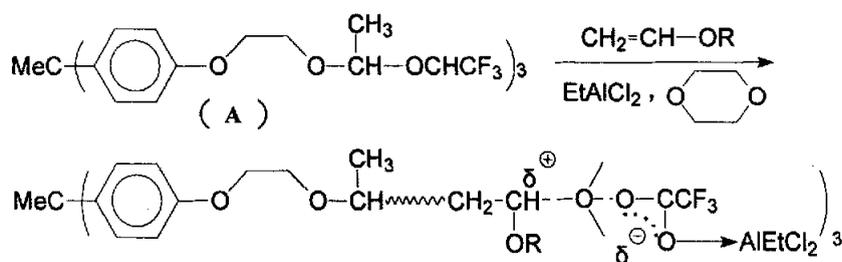
关于星形聚合物的合成最早可追溯到1948年,在四羧酸环己酮或八羧酸二环己酮存在下进行 ϵ -己内酰胺的聚合反应得到了四臂或八臂的星形聚酰胺^[12]。1956年Szwarc发现了负离子活性聚合并首次提出活性聚合(*living polymerization*)的概念^[13],此后,在近

半个世纪来许多科研工作者在活性聚合的研究中作出了不懈的努力,合成星形聚合物的方法先后发展了活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、活性易位聚合、基团转移聚合、羟醛基团转移聚合、活性自由基聚合等等。特别是在近年来,发展了很多有效的“活性”/可控自由基聚合体系,如引发-转移-终止剂(iniferter)“活性”自由基聚合、氮氧自由基控制的稳定自由基方式聚合(SFRP)、原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-裂解链转移聚合(RAFT)。从而使“活性”/可控自由基聚合(living/controlled radical polymerization)成为了现实。这对于合成具有精致、非线性结构的复杂聚合物,如星形聚合物及其嵌段共聚物提供了手段。本章将对合成星形聚合物及其嵌段共聚物的方法作一简要概述。

1. 活性阳离子聚合

70年代末80年代初,阳离子聚合的研究工作异常活跃,国外主要有两大派别:一是以日本前高分子学会会长、京都大学的东村敏延为代表的研究人员对乙烯基醚类单体进行了广泛的研究;一是以美国Arkron大学J P Kennedy为代表的研究人员对异丁烯进行了广泛的研究开发。国内武冠英、张鸿志等也为阳离子聚合的发展做了重要贡献。用活性阳离子结合成星形共聚物可分为引发剂法、偶联剂法及双聚合性基团法。

引发剂法合成星形共聚物的关键在于多官能性引发剂的合成,如三官能性引发剂A可在活化剂 EtAlCl_2 和弱碱二氧六环的存在下引发乙烯基醚类聚合,得三臂星形聚合物^[14]。



Scheme 1-1

星形聚合物也可以用多官能团偶联剂法来合成。如 Sawamoto 等^[15]用四元硅基烯醇醚偶联聚异丁烯基醚控制摩尔比可得到定量的四臂星形聚合物（如 Fig 1-2）。

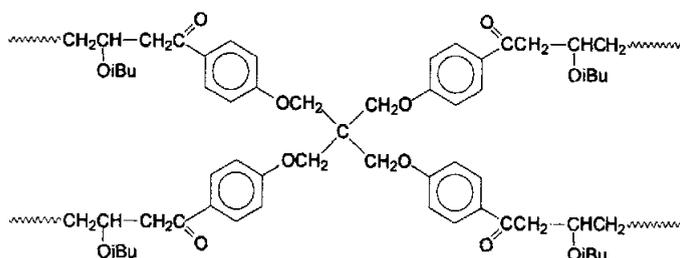
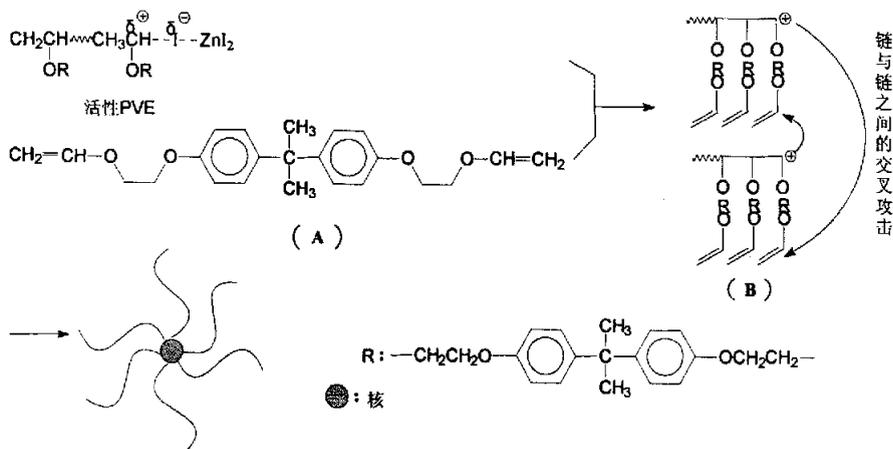


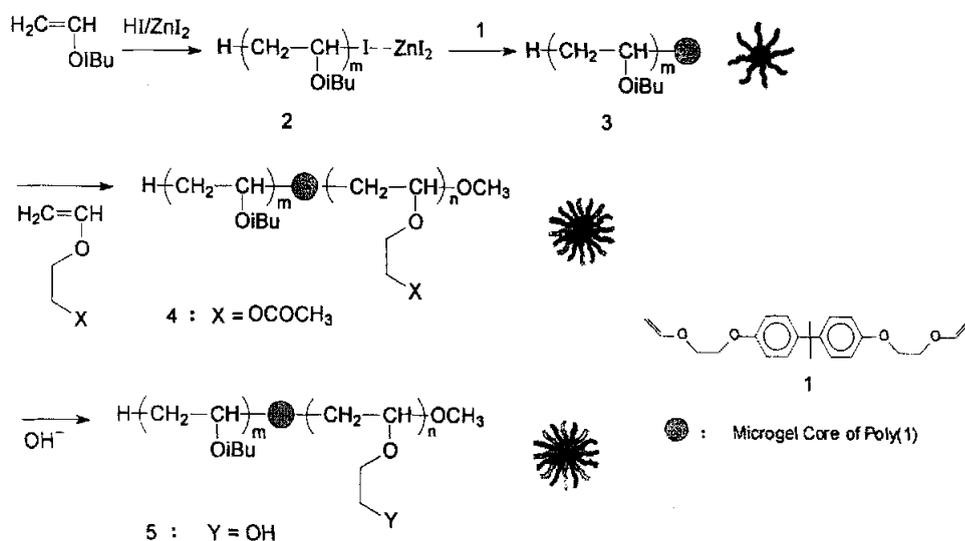
Fig 1-2

合成星形聚合物另一种方法为双官能性单体聚合偶联法。Scheme 1-2 中的(A)含有两个可进行阳离子聚合的乙烯基醚双键，用 HI/ZnCl_2 引发乙烯基醚聚合，生成活性聚合物后，向该聚合体系中加入过量(A)，每个活性链末端可接上数个侧链上带有可聚合双键的重复单元。很显然这样所得的(B)仍为活性聚合物，其末端的碳阳离子相互攻击其他活性聚合物末端侧基上的聚合性双键，生成中间具有核心结构的星形聚合物。利用这种方法可以合成多种多样的具有核心结构的星形聚合物^[16]。



Scheme 1-2

如 Sawamoto 等^[17]用双官能性单体聚合偶联法合成了具有核心结构的杂臂星形聚合物，且核为微凝胶 (Scheme 1-3)。

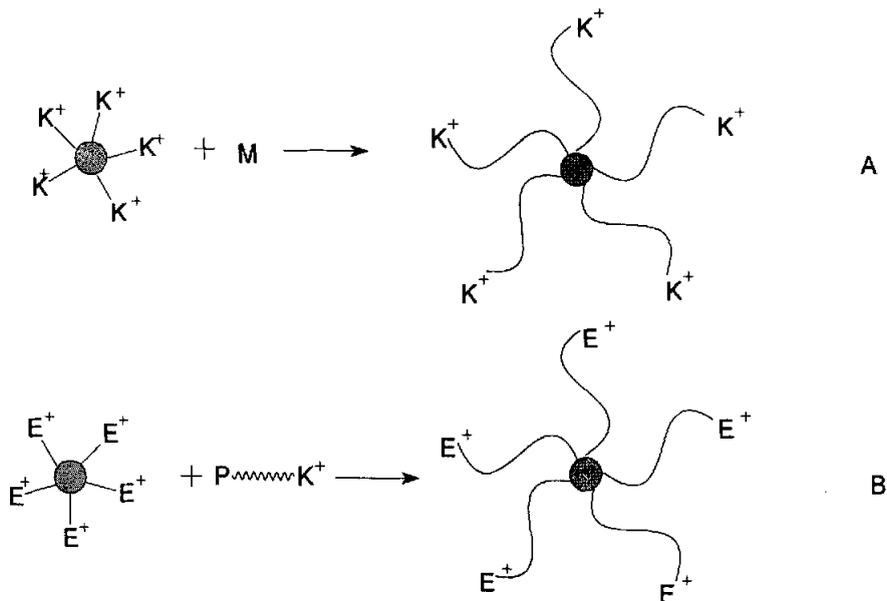


Scheme 1-3

2. 活性阴离子聚合

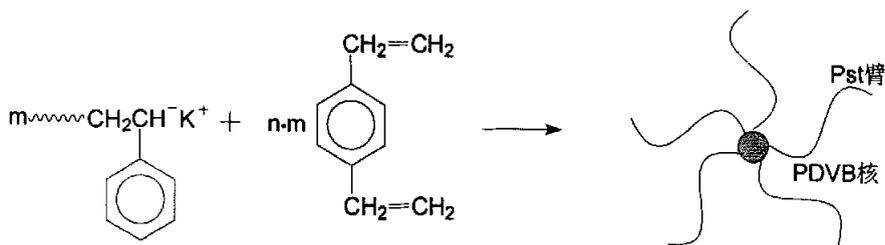
活性阴离子聚合是开发最早、成果最多的一种活性聚合方法。用活性阴离子聚合方法合成星形聚合物的合成方法可谓多种多样，但最传统的方法为多官能性引发剂法(A)和偶联剂法(B)(Scheme 1-4)。前一种方法，由于所有多官能性引发剂很难溶解及同离子间的相互排斥，引发效率较低，所以星形聚合物的臂数及分子量难以控制。

多官能性偶联剂法是合成星形聚合物的有效方法。首先合成线性的活性聚合物，其分子量和分子量分布可以精确测定，这为最终星形聚合物的鉴定带来了方便。所用偶联剂为带有多个亲电基团的化合物，为了得纯净的星形聚合物，要尽量做到等物质量的反应。利用这一方法可以合成三臂以上的多种星形聚合物。



Scheme 1-4

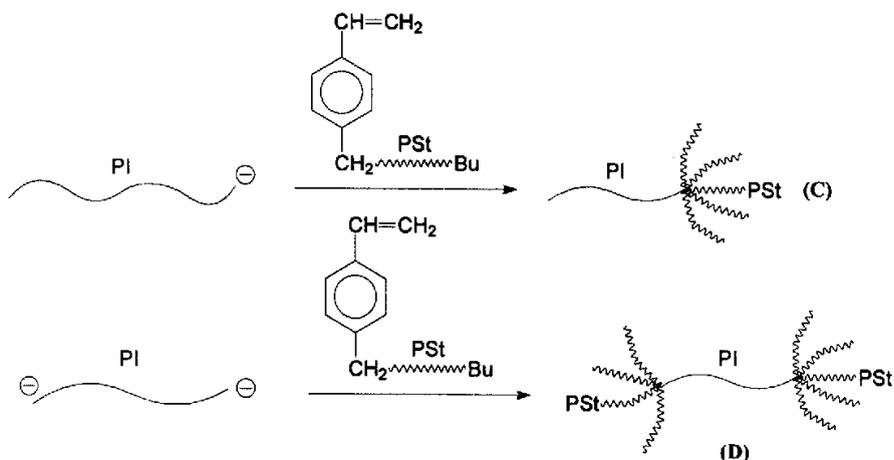
用双官能性单体聚合偶联法合成核心结构星形聚合物同样适用于阴离子聚合。如 Scheme 1-5 所示, 在苯乙烯聚合结束后, 加入对二乙烯基苯 (DVB), 可以形成具有 PDVB 核心结构的聚苯乙烯星形聚合物。但这一方法难以准确控制所得星形聚合物的臂数^[18]。



Scheme 1-5

Asami^[19]等用大单体阴离子聚合法合成了具有特殊几何形状的星形共聚物 (C) 和 (D)。如 Scheme 1-6 所示, 首先使异戊二烯进行单向或双向阴离子聚合, 之后加入数倍于 PI 的、反复精制

过的大单体，可分别得星形共聚物 (C) 和 (D)。在星形共聚物 (C) 中，每个星形高分子中具有多个 PS_t 臂，但 PI 臂只有一个；星形共聚物 (D) 的分子结构像两个苯乙烯星形聚合物用一根 PI 链相连。



Scheme 1-6

Teruo Fujimoto^[20] 等用阴离子聚合法合成了以聚苯乙烯 (A)，聚甲基丙烯酸叔丁酯 (B) 及环状单体六甲基环三硅氧烷的聚合物 (C) 为臂的杂臂星形聚合物，并发现其微相分离的结构比较特殊。

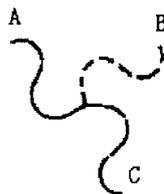


Fig 1-3

Tsitsilianis^[21] 等用阴离子聚合法合成了以二乙烯基苯为核，以相同臂数而臂长不一样的聚苯乙烯和聚氧化乙烯的两亲性杂臂星形聚合物 PEO₁₀PS₁₀，并在油-水混合溶液中研究了星形聚合物 PEO₁₀PS₁₀ 的相行为，这种兼有两亲性和星形结构的聚合物在一定的条件下能自组装成溶致液晶 (Fig 1-4)。

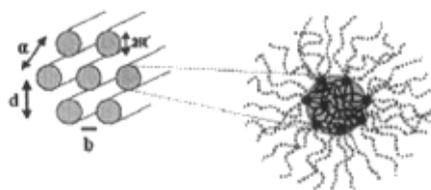
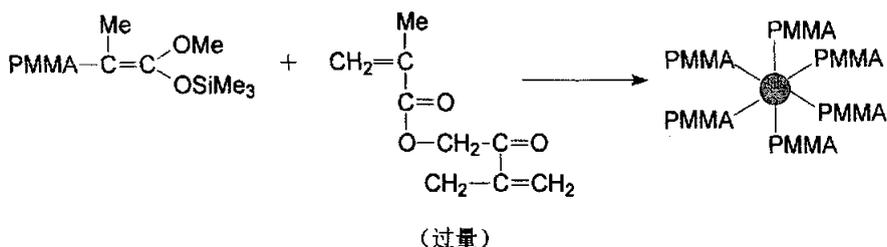


Fig 1-4

3. 基团转移聚合 (GTP)

基团转移聚合反应的基本意图是通过将阴离子活性端基改为烯酮硅缩醛结构而防止其亲核副反应的发生,但该方法只能用于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其衍生物的合成。用 GTP 法合成星形聚合物可以用多官能性引发剂法,也可用双官能性单体聚合偶联法。第一种方法的关键是合成多官能性引发剂,即多分枝、反应性又均等的烯酮硅缩醛。最常用的方法是用多官能性单体与普通 GTP 引发剂——烯酮硅缩醛进行 Michael 加成反应。

采用双官能性单体法,可以合成具有核心的结构的星形聚合物 (Scheme 1-7)。

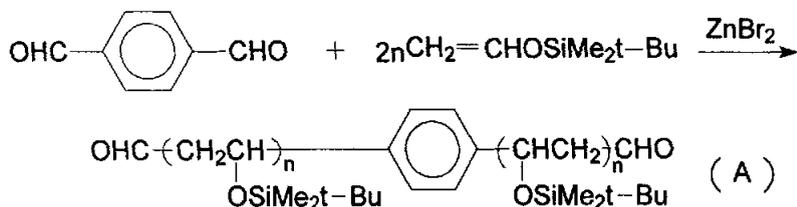


Scheme 1-7

4. 羟醛基团转移聚合 (Aldol-GTP)

用 1, 4-二苯甲醛、1, 4-溴甲基苯等,可以引发硅基乙烯基醚双向增长生成双端醛基聚合物 (A)。用同样的方法,使用多官能性引发剂也可合成多臂星形聚合物。但所得星形聚合物的分子量分布比用醛作引发剂时合成的线性聚合物的分子量布宽。这可能是由

于这些苜基型多官能性引发剂的引发速率较慢所致。以上聚合物通过水解脱除硅基,可得到聚乙烯醇的星形聚合物。这是合成聚乙烯醇星形聚合物的第一例。

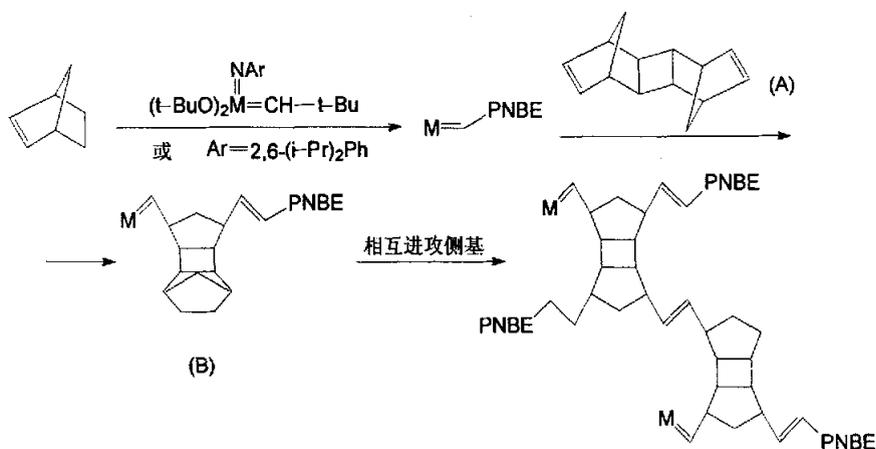


Scheme 1-8

5. 活性易位聚合

1986年 Gilliom^[22]等首先报道了活性易位聚合。在阳离子、阴离子及基团转移活性聚合中,均可以用双官能性单体聚合偶联法合成核心结构星形聚合物。即在线性活性聚合物体系中加入适量带有两个可聚合性基团的化合物,通过聚合偶联而形成带有核心结构的星形聚合物。这一原理也已用于活性易位聚合中。

Bazau 和 Schrock^[23]用碳烯络合物作催化剂,合成了 NBE 的可溶性星形聚合物。如 Scheme 1-9 所示,首先使 NBE 聚合得单分散



Scheme 1-9: NBE 星形聚合物的合成

聚合物后，加入适量带有两个 NBE 结构的双官能性单体 (A)，由于所得 (B) 仍具有活性，它们相互进攻侧基上的另一个 NBE 环，偶联成核而形成星形聚合物。

6. “活性”自由基聚合

自由基聚合是大规模生产烯类聚合物的一种最有用的方法。与其它聚合方法相比，自由基聚合在合成烯类聚合物时有许多优点，如可聚合的单体种类多、反应条件温和易控制、容易实现工业化生产等，因而大多数有商业价值的产品是由自由基聚合反应得到的。但自由基聚合存在着增长链自由基易于双基偶合或歧化终止等不可逆的副反应，导致如聚合产物分子量和分子量分布、链段序列、端基等很难控制。因此，研究开发控制自由基聚合体系一直是近年来高分子界的重要课题^[24]。许多科研工作者在可控制的自由基聚合的研究中作出了不懈的努力，特别是在近年来，发展了很多有效的“活性”/控制自由基聚合体系，“活性”/控制自由基聚合 (“living”/controlled radical polymerization) 从而成为了现实。

(1)、引发-转移-终止剂 (iniferter) “活性”自由基聚合

作为研究控制自由基聚合的先行探索者，大津隆行 (T. Otsu) 于 1982 年提出引发-转移-终止剂 (iniferter) 的概念。用于均相体系的“活性”自由基聚合^[25]。引发-转移-终止剂 (iniferter) 是指那些在自由基聚合反应中，同时起引发剂 (initiator)、转移剂 (transfer agent)、和终止剂 (terminator) 作用的物质^[25]。

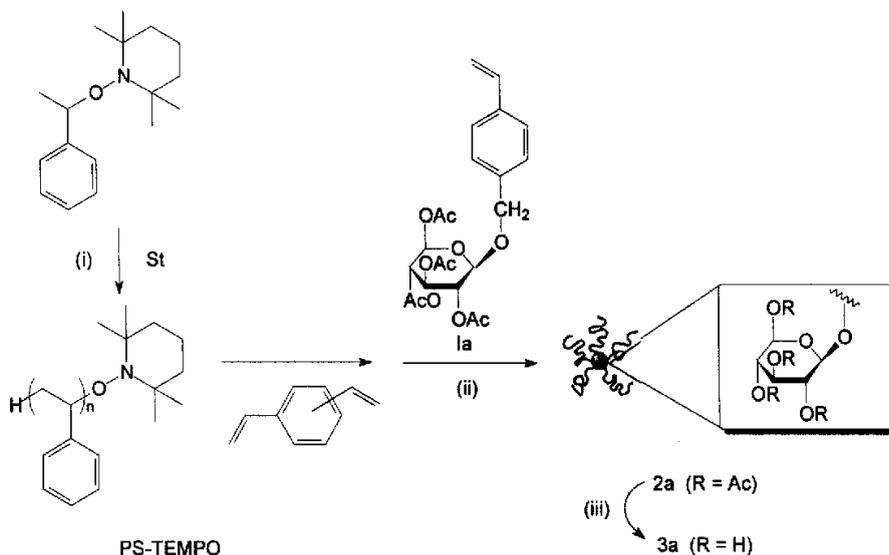
一般地说，这种聚合体系的反应是“活性”自由基聚合，即聚合产物的分子量随聚合时间的增加而增大，分子量随单体转化率的增大而增大：当转化率不大于 40% 时，聚合反应的转化率和分子量随反应时间成较好的线性关系。但分子量分布可控性不好，一般在 2 左右。Otsu 提出的反应机理如 Scheme1-9。

聚合反应进行时，起官能团作用的 C—B 键在自由基增长链的末端断裂成自由基 a 和 b。a 是有活性的增长链自由基；b 是不进行链增长的小分子自由基，它不参与引发反应但容易结合 a 进行自

属于稳定的有机自由基， Co^{II} 属于稳定的有机金属自由基，下面主要介绍氮氧自由基 TEMPO 存在下的控制自由基聚合。

直到 1993 年，真正意义上的控制自由基聚合才第一次见于报道。加拿大 Xerox 公司 Georges 等报道，于 123°C TEMPO/BPO 的苯乙烯本体聚合为“活性”/控制自由基聚合^[27]。Hawker^[28-29]在研究这类控制自由基聚合体系方面作了许多工作，Matyjaszewski 和 Veregin 等也研究了这类引发体系^[30-31]。进行控制自由基聚合的均聚单体主要是苯乙烯及其衍生物等。

这类引发体系聚合的一大特点是聚合工艺较简单，可合成一些具有特殊结构的大分子，如星形聚合物及其星形嵌段共聚物^[32-34]等。如 Narumi^[33]等合成了两亲性的以环糊精衍生物为核的以聚苯乙烯为臂的星形聚合物，这对星形聚合物来说是罕见的 (Scheme 1-12)。



Scheme 1-12 Synthesis of Core-Clycoconjugated Star-Shaped Polystyrene

Matsuda^[34]等合成了两亲性聚合物以环糊精衍生物为核的星形聚苯乙烯并研究了它们在苯溶液的自组装形貌。

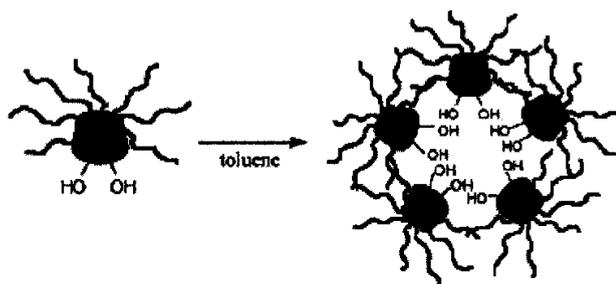
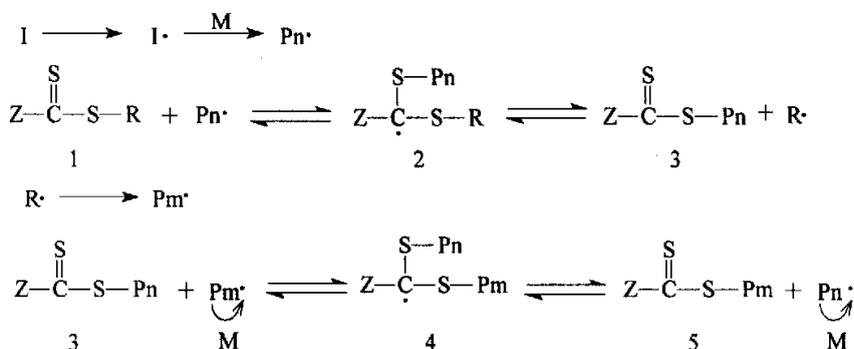


Fig 1-5 Self-Assembled of Core-Glycoconjugated Star-Shaped Polymer

这类体系也存在缺点,目前较多采用的仅有 TEMPO 及一些衍生物;在聚合过程中增长链自由基和氮氧自由基可发生歧化终止的副反应而影响控制的程度。不过, Moad、Thang 等^[35]认为可避免这些缺点。他们采用新的一类氮氧自由基 2,2,5,5-(tetraalkylimidazolidin-4-one-1-oxy)或其衍生物替代 TEMPO 组成的聚合体系,得到了控制分子量,窄分子量分布的均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物等。认为这类聚合反应具有比 TEMPO 聚合体系更好的活性聚合特征,并且这类氮氧自由基较易合成,无挥发性,聚合副反应较少。

(3)、裂解链转移 (Rerersible Addition Fragmentation Chain Transfer—RAFT) 活性自由基聚合。

澳大利亚 Moad, Rizzardo, Thang 等于 1998 年报道了一种新



Scheme 1-13

的控制自由基聚合机理，即 RAFT 活性自由基聚合机理^[36]，见 Scheme 1-13。

RAFT 的机理：硫代的化合物 1 能迅速地捕捉聚合体系中自由基后，形成稳定的自由基 2（很稳定，不和单体发生任何反应），而且自由基 2 又能迅速的裂解生成化合物 3 和新的自由基 $R \cdot$ ， $R \cdot$ 可以和单体反应形成链自由基 $P_m \cdot$ ；链自由基 $P_m \cdot$ 又可以迅速的被化合物 3 捕捉。这样，严格新的快速平衡就建立起来。它可以控制整个聚合反应过程，从而可以控制聚合物分子量，所得到的聚合物分子量分布比较窄。

RAFT 引发剂结构中的 Z 在自由基加成反应时具有增活作用（至少不减活），如芳基及烷基；同 Otsu 的光引发转移终止剂显著不同之处是，R 基团必须是很好的自由基脱离基团，如异丙基腈基；自由基 $R \cdot$ 又必须有效地再引发自由基聚合反应，而 Otsu 的光引发转移终止剂的 R 基团不引发单体聚合，只起终止作用。控制聚合反应的机理“增长链”（活性种）自由基和二硫代酯的加成生成稳定（非活性）自由基，避免了增长链自由基之间的不可逆双基终止副反应，使聚合反应得以有效的控制；这种非活性自由基可自身裂解，产生活性自由基而链增长。

聚合条件和传统的自由基聚合反应相同，常见的偶氮或过氧化物引发剂等用作引发剂，可采用本体、溶液、乳液或悬浮聚合，对反应溶剂和反应温度没有特别的限制；另一个显著特点是可聚合的单体范围广泛，如极性单体（丙烯酸酯类，如 MMA 等）、非极性单体（苯乙烯等）、酸类（AA）、盐、带活性基团的单体（HEMA）等的均聚。

许多研究小组利用 RAFT 过程合成出可控制分子量及窄分子量分布的星形聚合物及其嵌段共聚物^[37-38]。

（4）、原子转移自由基聚合（ATRP）“活性”/控制自由基聚合

1995 年，Matyjaszewski^[39]、Sawamoto^[40]、Percec^[41]等三个研究小组几乎同时报道了三个不同的“活性”/控制自由基聚合体系。

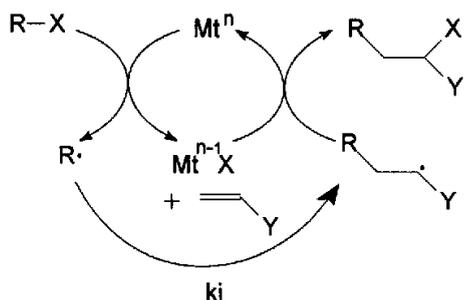
它们的引发体系的组分相似，都由卤化物、过渡金属络合物组成，且聚合反应的机理也相似。王锦山、Matyjaszewski 把这类聚合反应命名为原子转移自由基聚合 (ATRP—Atom Transfer Radical Polymerization), 他们报道的是卤代烷 (1-苯基氯乙烷) 为引发剂, 氯化亚铜、联二吡啶 (bipy) 为催化体系, 苯乙烯的“活性”/控制自由基聚合^[39,42]。Sawamoto 等在这方面还做了许多出色的工作^[40,43-44], 他们用 $\text{CCl}_4/\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ 体系引发 MMA 活性自由基聚合; Percec 等用甲基磺酰氯 (Arenesulfonyl Chlorides) / $\text{Cu}(\text{bipy})_n\text{Cl}$ 体系引发 St, 探索 ATRP 控制自由基聚合^[41, 45-46]。

利用 ATRP 聚合可获得很多有意义的“活性”/控制自由基聚合的结果, 可以说, 在最近的十年里, ATRP 是“活性”/控制自由基聚合领域中最活跃的研究课题, 现将 ATRP 的基本原理及主要成果概述如下:

ATRA 反应:

原子转移自由基加成反应 (ATRA) 在有机合成中是形成 C—C 键的一种方法^[47], 可用过渡金属催化剂催化^[48], 如 Scheme 1-14。

由于高价态的金属离子与自由基之间的氧化还原作用能控制较低的活性种自由基浓度, 减少了自由基之间的终止反应。



Scheme 1-14

ATRP 聚合机理:

自由基聚合按照原子转移反应机理而实现大分子链的控制增长(Scheme 1-15)。

聚合反应中卤原子的可逆转移,包括卤原子从卤化物到高价金属络合物(盐)、再从高价金属(络合)卤化物转移至自由基的反复循环的原子转移过程,伴随着自由基活性种和大分子有机卤化物休眠种之间的可逆转移平衡反应,抑制着自由基活性种在较低的浓度($Mn \cdot$),减少了增长链自由基之间的不可逆双基终止副反应,使聚合反应得到有效的控制。

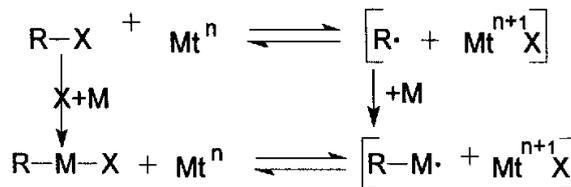
ATRP 聚合体系:

到目前为止,已报道的有两种 ATRP 自由基聚合体系:(传统) ATRP, 反向 ATRP (reverse ATRP)。

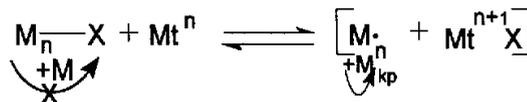
(A) (传统) ATRP 聚合体系

ATRP “活”性/控制自由基聚合的引发体系主要含三种组分:

引发



增长



Scheme 1-15

作为引发剂的(有机)卤化物,作为催化剂的低氧化态的过渡金属卤化物盐类及作为过渡金属配体的给电子化合物。按照所用过渡金属的不同,文献报道的具有不同代表性引发体系有以下几类: $Fe^{[44]}$, $Cu^{[45]}$, $Ru^{[43]}$, $Ni^{[49]}$, $Rh^{[41]}$, $Pd^{[50]}$ 和 $Re^{[51]}$ 等。

多种乙烯类单体均可控制聚合:非极性单体苯乙烯等,极性单体如(甲基)丙烯酸酯类,AN等;可采用本体、溶液、乳液聚合;聚合温度一般为 $80 \sim 130^\circ C$ 。

下面将简要介绍一些 ATRP 聚合的较具有代表性的研究结果。

a. Cu 体系

Cu 体系是第一种被命名为 ATRP “活性”/控制自由基聚合的体系^[39,42]，也是研究与应用最多的 ATRP 体系。

引发体系组成通常为：引发剂—有机卤化物 R—X (X = Cl; Br), R 为含共轭诱导效应的有机基团，如 C₆H₅(CH₃)CH, (CH₃C)₂(CN), (CH₃)₂C(COOR), CX₃ (X = Cl, Br), C₆H₅—SO₃ 等；

催化剂：CuX (X = Cl; Br)；

配体：bipy 及其衍生物等。

非极性单体如苯乙烯，极性单体如（甲基）丙烯酸酯类 (M) MA 等均可得到控制聚合的均聚物。另外，通过 ATRP 控制聚合制备 α-烯丙基聚苯乙烯、叠氮端基功能化聚丙烯酸酯及硫醇端基功能化聚甲基丙烯酸甲酯也有报道。

b. Ru 体系

Sawamoto 等^[52] 用引发剂 RCl (CCl₄, CH₃CCl₂COOR, α-卤代酮, 磺酰氯等), 催化体系 RuCl₂/PPh₃/Al(OR)₃, 引发甲基丙烯酸酯类, 如甲酯, 乙酯, 正丁酯等单体进行“活性”控制自由基聚合。聚合产物的分子量随转化率升高而线性增大, 分子量分布较窄 (1.2~1.5), 可本体或溶液聚合。1999 年, Sawamoto^[53] 等报道了该引发体系在质子溶剂水或醇 (甲醇、异丁醇等) 中进行的悬浮聚合是活性自由基聚合。引发体系为 RX/RuCl₂(PPh₃)₃, 温度为 80℃, 聚合体系中含有或不含有 Al(Oi-Pr)₃ 组分均可得到控制分子量及分子量分布非常窄 (1.1~1.3) 的产物, 而用 PhCOCHCl₂/RuCl₂(PPh)₃ 引发体系合成的星状 PMMA 为可控分子量及窄分子量分布 (<1.5)^[54]。

c. Fe 体系

引发剂 R—X: CCl₄CHCl₂COPh, (CH₃)CBrCOOC₂H₅, 催化剂: FeCl₂/PPh₃ (配体可替代为三烷基胺, 三烷基膦等), 可控制聚合的单体: 甲基丙烯酸甲酯, 苯乙烯等。Sawamoto 等^[44] 报道了铁系的 MMA 的 ATRP “活性”自由基聚合。卤化物为: CCl₄, CHCl₂COPh, CH₃CBr(CO₂C₂H₅), CH₃CBr(CO₂C₂H₅), 催化体系为 FeCl₂PPh₃)₂, 80℃, 甲苯为溶剂。聚合产物的分子量与单体转化率

成正比，分子量分布在整个聚合过程都保持较窄的值， $M_w/M_n=1.1\sim 1.3$ 。铝化物 $Al(Oi-Pr)_3$ 的有无对聚合结果几乎没有影响。同年，Matyjaszewski 实验室^[55]也报道了铁系的 MMA、St 的均相和非均相 ATRP “活性”控制自由基聚合，催化体系为 $FeBr_2/PPh_3$ ，配体为含有氮的化合物如三烷基胺、dNbipy 三烷基膦等；聚合产物的分子量与单体转化率成正比，且和设计分子量近似，分子量分布较窄。

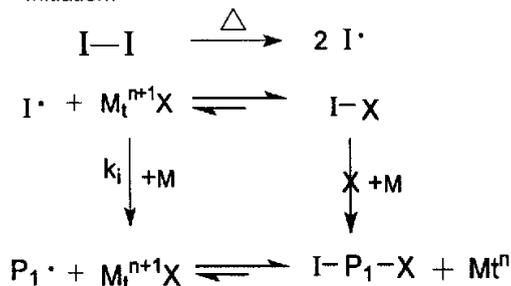
(B) 反向原子转移自由基聚合反应 (reverse atom transfer radical polymerization, reverse ATRP)

Matyjaszewski 和王锦山^[56]于 1995 年，即首次报道 ATRP 的“活性”控制自由基聚合体系的同年，报道了第一个 reverse ATRP 体系。引发体系是 AIBN/ $CuCl_2$ /bipy，单体为 St，温度为 $130^\circ C$ ；聚合产物 PSt 的分子量随单体转化率增长而线性增大，并近似等于理论值，分子量分布较窄。

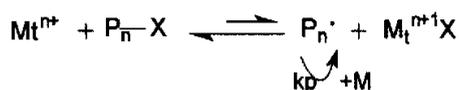
反向 ATRP 机理可表示如 (Scheme 1-16):

Reverse ATRP:

Initiation:



Propagation:



Scheme 1-16

ATRP 与 reverse ATRP 不同处：引发剂类型不同，过渡金属卤

化物的氧化态不同。在反向 ATRP 聚合体系中,普通的自由基引发剂和高氧化态的过渡金属复合物 Mt^{n+1} 替代了 ATRP 聚合体系中使用的 RX 和低氧化态的过渡金属复合物 Mt^nXL_m , 聚合反应也是通过可逆的卤原子的原子转移反应得以控制。

利用 ATRP 可合成较复杂结构如星形及其嵌段共聚物,星形杂臂聚合物等^[57-59]。如 Pugh 等^[57]用 ATRP 聚合 N-(4'-cyanophenyl-4''-phenoxy)undecyl acrylate 单体得到三臂星形聚合物和线性聚合物;讨论了产物分子量分布的宽窄和分子结构对这些液晶聚合物的热致变行为的影响。Matyjaszewski 通过 ATRP 得到星形聚合物,如三臂或六臂星形聚合物^[58],潘才元等^[59]研究了由 ATRP 转变了正离子开环聚合的方法制备星形聚合物等。

三. 甲壳型液晶高分子的研究进展

1. 甲壳型液晶高分子概念的提出

液晶是某些物质在熔融态或在溶液状态下形成的有序流体的总称;它是一种结晶态,既具有液体的流动性又具有晶体的各向异性的特性^[60]。近年来,液晶高分子的研究开发已成为当今高分子科学的研究热点。一般来说,液晶聚合物(LCPs)分为主链型液晶聚合物和侧链型液晶聚合物。后者可以用来作为光学转化材料和电光材料。

1987 年周其凤教授首次提出甲壳型液晶高分子(MJLCP)的概念^[61], MJLCP 概括了一类新的液晶高分子。这类高分子属于侧链型,可由烯类单体经链式聚合制得,因而容易得到高分子量产物,产物的分子量分布也有可能得到控制,所以具有柔性侧链液晶高分子的一些优点,但是,与柔性侧链型液晶高分子不同的是, MJLCP 分子中的刚性液晶基元是通过腰部或重心位置与主链相连的结构,在主链和刚性液晶基元之间不要求联结基团或 Spacer。由于在这类液晶高分子的分子主链周围空间内刚性液晶基元的密度很高,分子主链被由液晶基元形成的外壳所包裹并被迫采取相对伸直的刚性链构象。因此,周其凤教授又将这类高分子定义为“刚性侧链型液

晶高分子”。

在周其凤教授首次提出甲壳型液晶高分子 (MJLCP) 的概念之前, 液晶高分子被分为两种基本类型, 即液晶基元位于主链的主链型和以液晶基元为侧链基本成分的侧链型。由于这样的分子构造和液晶基元固有的刚性, 主链型液晶高分子一般是刚性或半刚性的; 液晶性芳香族聚酯、聚酰胺、聚苯并塞唑等属于这一类型。与此相对应, 侧链型液晶高分子则有较大的链柔性; 根据德国科学家 H.Finkelmann 和 H.Ringdorf 等的理论(F-R 去偶合理论), 以液晶基元为侧基时, 应该在主链和液晶基元之间插入一段柔性成分以排除主链热运动对液晶基元有序排列的干扰, 否则将难以实现液晶性。该 F-R 柔性链段去偶合理论是液晶高分子科学发展的里程碑, 它极大地丰富了侧链型液晶高分子的分子设计。

F-R 去偶合理论挑明了侧链液晶高分子中一对矛盾对立运动的存在: 主链倾向于采取无规构象而液晶基元则要求采取取向有序的液晶态聚集结构。如果主链和液晶基元不能分别形成各自的相区 (事实如此), 则视这两种运动力量的相对强弱, 要么主链屈服于液晶基元的作用而牺牲部分构象熵并生成液晶相, 要么柔性成分为缓冲中介以减弱乃至采取无序构象。F-R 在主链和液晶基元之间插入一段柔性间隔成分的方案, 是以柔性成分为缓冲中介以减弱乃至消除主链热运动对液晶基元取向的干扰。只要使用了足够柔顺的间隔成分, 不论液晶基元是从末端还是其它部位与主链相接, 都有可能实现液晶基元无取向的液晶相。

但是, 如果液晶基元主链的边接是通过液晶基元的腰部(质心)实现的, 主链热运动对液晶基元的作用(干扰)应该远小于边接部位是末端(最大程度地偏离质心)的情况, 从而可以不采用柔性间隔段也能实现液晶相结构。此时, 由于液晶基元的体积和刚性都很大, 它们将尽可能使主链伸直以便充分利用主链四周的空间。以聚(2, 5-双[4'-甲氧基苯甲酰氧]苯乙烯)为例, 该聚合物可以看作一个聚乙烯, 但在它的主链上每隔一个碳就被接上了一个长 2.5nm、粗 0.5nm 的刚性棒状液晶基元, 如此稠密的液晶基元势必

迫使高分子主链尽可能伸直以满足液晶基元对空间的要求,并在主链周围形成一个由液晶基元构成的“壳”。这是一个液晶基元占优势的体系,它迫使主链伸直,而主链运动对液晶基元的干扰则退到了次要地位。这就是甲壳型液晶高分子的构想。甲壳型液晶高分子和 F-R 理论是两种互为逆向的思维产物,它们都是在液晶高分子领域具有重要意义的发展。按照 F-R,可以得到具有较大分子链柔性和相变温度较低的侧链型液晶高分子,它们在信息技术领域有应用前景;按照甲壳型液晶高分子,可以得到具有明显分子链刚性和液晶相热稳定性的、却完全不同于普通侧链型液晶高分子而与刚性主链型液晶高分子相似。因此,除了上述意义,甲壳型液晶高分子还沟通了侧链型和主链型两类液晶高分子的联系,对深入阐明液晶性质的分子结构基础具有重要意义。此外,由于刚性主链型液晶高分子都是通过缩合聚合制得的,不仅对单体的纯度和配比有更严格的要求,而且难以控制产物的分子量分布;而甲壳型液晶高分子可以通过烯类单体的链式聚合实现,因而比较容易得到高分子量,并能通过选择聚合手段(如活性聚合)使产物的分子量和分子量分布都得到控制^[62-63]。

2. 甲壳型液晶高分子的合成与性质研究

自从 1987 年周其凤教授首次提出甲壳型液晶高分子模型和刚性侧链液晶高分子概念以来,甲壳型液晶高分子受到国际学术界的广泛关注^[64-75]。十几年来,人们已经合成出基于乙烯基氢醌^[76],乙烯基对苯二胺^[77],乙烯基三联苯^[78]及乙烯基对苯二甲酸^[79-80]等的四大类上百种甲壳型液晶高分子。对于刚性棒状液晶基元腰接于聚合物主链的高分子,如果主链与侧基之间只有很短的甚至没有柔性间隔基,这样的高分子会表现出什么样的性质?周其凤教授首先提出并研究了这一问题,并且提出了“甲壳型液晶高分子(Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer: MJLCP)”模型^[61],即液晶基元包围在主链的周围,如同一层刚性外衣。如 Fig 1-6 所示。

如果分子按照这种模型排列,不仅使庞大的液晶基元有了安身

之处，而且能较为合理地解释液晶态的形成机理。

法国科学家 F. Hardouin 和 Keller 等首次证明了“甲壳型液晶高分子”模型的正确性^[69]。他们利用小角中子散射技术，对主链为聚硅氧烷的腰接型侧链液晶聚合物进行了研究，发现聚合物是沿着磁场方向伸长的，分子在磁场方向与垂直方向的尺寸比与聚合度有关，聚合度是 70 时比值为 4，聚合度是 35 时比值为 6，这与主链型热致液晶高分子向列相相似，明显区别于比值通常小于 1 的尾

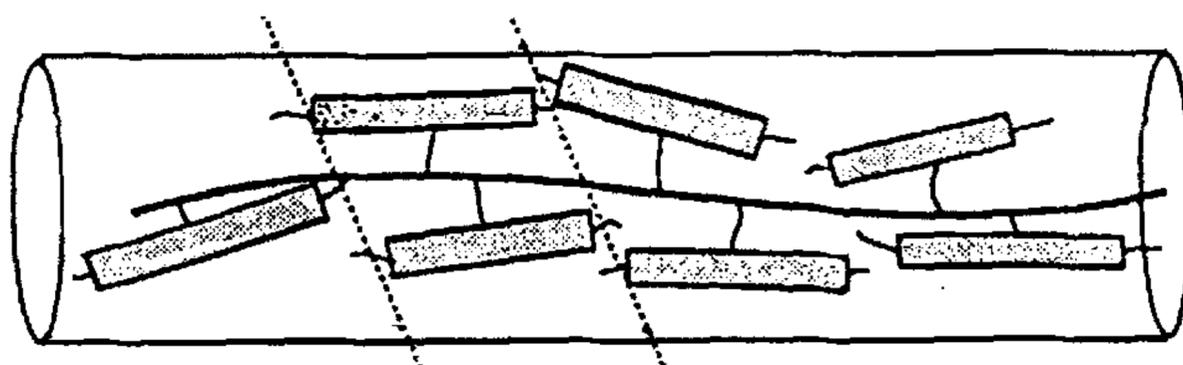


Fig1-6 Mesogen-Jacketed Model

接型侧链型液晶高分子。进一步的研究表明^[81]，腰接型侧链液晶高分子的分子链在向列相的构象不是无规线团，而是有明显伸长；在磁场中，主链的伸长方向与液晶基元一致，分子在磁场方向与垂直方向的尺寸比随柔性间隔基的加长而变小。这就从实验上证明了“甲壳型液晶高分子”模型的正确性。

根据“甲壳型液晶高分子”模型，我们能够解释为什么腰接型侧链液晶高分子的清亮点随柔性间隔基的增长而降低，原因在于柔性间隔基的引入减弱了液晶基元对主链产生的“甲壳效应”。

对于甲壳型液晶高分子，主链周围空间内刚性液晶基元的密度很高，主链被液晶基元形成的外壳所包裹，因此高分子主链被迫采取相对刚直的刚性链结构，所以这类侧链液晶高分子的化学结构虽然属于侧链型，但其相行为却有可能与主链液晶高分子类似，表现出一定的刚性。正是基于这种思想，周其凤教授进一步提出了“刚性侧链液晶高分子”这一概念，此观点得到了 Ober C K

[67], Hardouin^[69], Gray^[70], Richardson^[71], Schrock^[72], Mauzac^[73], Xu^[74]和 Zhou^[75]等的许多实验事实的证实。甲壳型液晶高分子无疑是在主链液晶高分子和柔性侧链液晶高分子之间架起了一座桥梁,它开拓了高分子研究的新领域。

周其凤教授实验室合成的 MJLCP 主要有 PVHQE 系列, PVPDA 系列, PVTAE 系列 等几个系列, V 代表乙烯基, HQ 代表对苯二酚, E 代表酯, PDA 代表对苯二胺及其酰胺, TA 代表对苯二甲酸等分子的标志性结构。以具有 PVHQE 系列结构的侧链液晶聚合物^[82]为例,

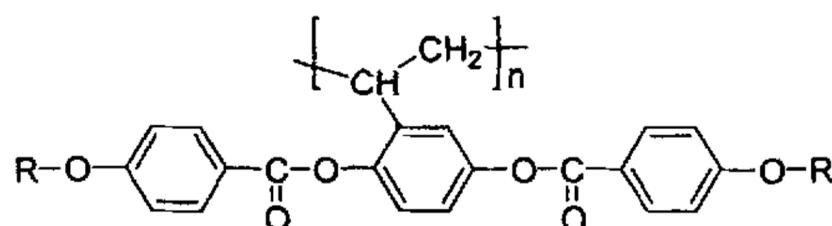


Fig 1-7 PVHQE 系列

在该系列聚合物中,刚性液晶基元与主链之间只用一个共价键相连,而且全部聚合物的液晶相清亮点都很高,一般均高于其分解温度,这与“柔性间隔基越长,甲壳效应越弱,清亮点越低”的结果是一致的。

对聚合物的液晶相织构研究发现,它们与刚性主链型液晶高分子一样,能产生刚性液晶高分子所特有的“条带织构”^[83, 84],这说明它们的链性质与主链液晶高分子相似,而不同于尾接型侧链液晶高分子。

宛新华等^[85]利用粘度法和静态光散射法研究了这类液晶高分子的稀溶液性质,发现它们在溶剂四氢呋喃(THF)中采取蠕虫状链构象,构象保持长度约 12nm,大大高于柔性链高分子但低于高度刚性的溶致液晶高分子的相关值,与主链型热致液晶高分子相当。

另外,张东等合成了具有 PVPDA 系列结构的腰接型侧链液晶聚合物^[86],并且用 XRD, DSC 和 POM 等方法表征了这一类聚合物,发现它们可以在 DMF 中形成溶致液晶,但是不能形成热力学稳定的热致液晶相。

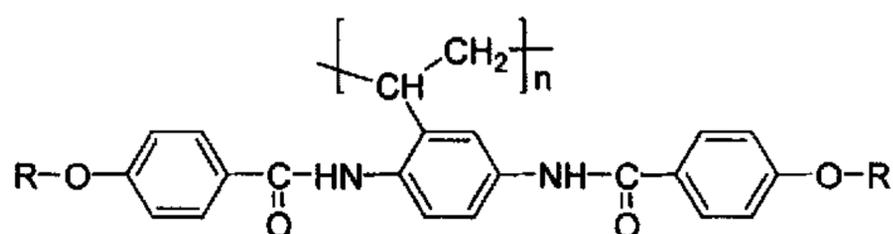


Fig 1-8 PVPDA 系列

涂慧琳等人首次合成了具有 PVTAE 系列结构的乙烯基对苯二甲酸^[87-88]，之后屠迎锋等人又对这一路线进行了改进^[89]。

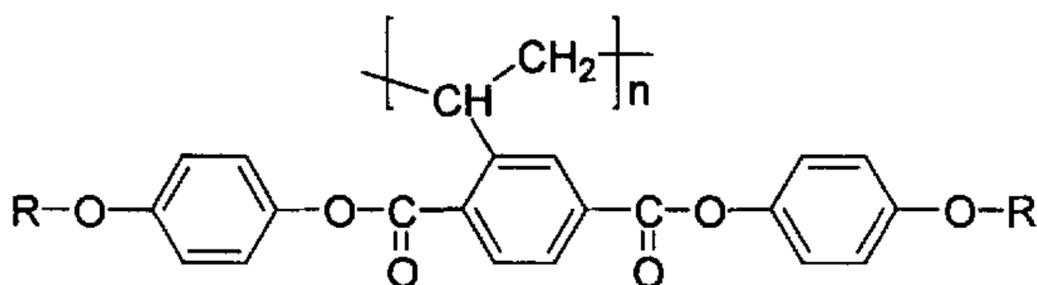


Fig 1-9 PVTAE 系列

Stephen Z.D.Cheng^[90]等用 WAXD、偏振 FT-IR 等实验手段推测出聚[乙烯基对苯二甲酸二(4-庚醇)酯]的超分子六方柱状液晶相结构是通过主链和庞大侧基协同作用形成的 $2 \times 4/1$ 或 $2 \times 6/1$ 螺旋构象分子堆积组成的。

用“活性”聚合的方法制备甲壳型液晶聚合物及其刚柔嵌段共聚物也有研究报道。宛新华等^[62]曾于 1999 年首次用 2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶氧化物 (TEMPO) 控制的“活性”自由基聚合反应成功地合成了聚[乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯] (PMPCS) (PVTAE 系列)，并合成出了 MPCS 和苯乙烯的二嵌段共聚物^[91]；为刚柔 (Rod-coil) 嵌段共聚物的分子设计、合成及自组装行为的研究打下了良好的基础。Tu^[92]等用 TEMPO 控制的“活性”自由基聚合的方法合成了 PS-*b*-PMPCS 的嵌段共聚物，研究了该嵌段共聚物在稀溶液中的自组装行为，结果显示，当嵌段共聚物的二甲苯稀溶液慢慢冷却下来时，嵌段共聚物自组装成以刚棒 PMPCS 段为核，以柔性 PS 段为壳的核-壳纳米结构；溶液浓度增加时，核-壳纳米结构中核的大小保持不变，而壳的半径随其浓度的增加而增

加, 浓度增加时其采取更伸展的链构象。张海良等^[63,93]首次成功地将 ATRP 用于液晶单体 2,5-双(4-甲氧基苯氧羰基)苯乙烯的“活性”自由基聚合, 合成了高分子量、窄分子量分布的甲壳型液晶聚合物; 并讨论了产物分子量及分子量分布对这些液晶聚合物的热致液晶行为的影响, 并和第二单体 MMA 聚合得到了一系列窄分子量分布的甲壳型液晶嵌段共聚物, 其中一链段为甲壳型液晶聚合物。最近, 于振宁^[94]等人用氮氧自由基 TEMPO 存在下的控制自由基聚合合成了聚(2, 5-双[4'-正己氧基苯氧羰基]苯乙烯) (PHPCS), 在研究分子量和液晶基元末端长度对甲壳型液晶聚合物液晶的影响时, 首次发现该类液晶的一种非寻常的热致液晶行为, 即在较高温度下形成的液晶相会随温度的降低而消失, 他们推测热致液晶相的形成和消失的主要原因可能是升降温过程中螺旋结构的改变, 并认为 PHPCS 在良性溶剂中具有螺旋构象, 其形成液晶相的情形与具有螺旋构象的 DNA 等天然高分子相似。Ober^[95]和李自发^[96-97]等在这一领域也作出了一定的贡献。Ober 研究小组对聚[二(4-丁基苯甲酰基氧基)]苯乙烯 (PBBOS) 的研究富有成果。1999 年该小组运用稳定自由基聚合 (SFRP) 的方法实现了 BBOS 的自体聚合(Fig1-10)。在氮氧自由基 (TEMPO) 调控、聚合温度为 118

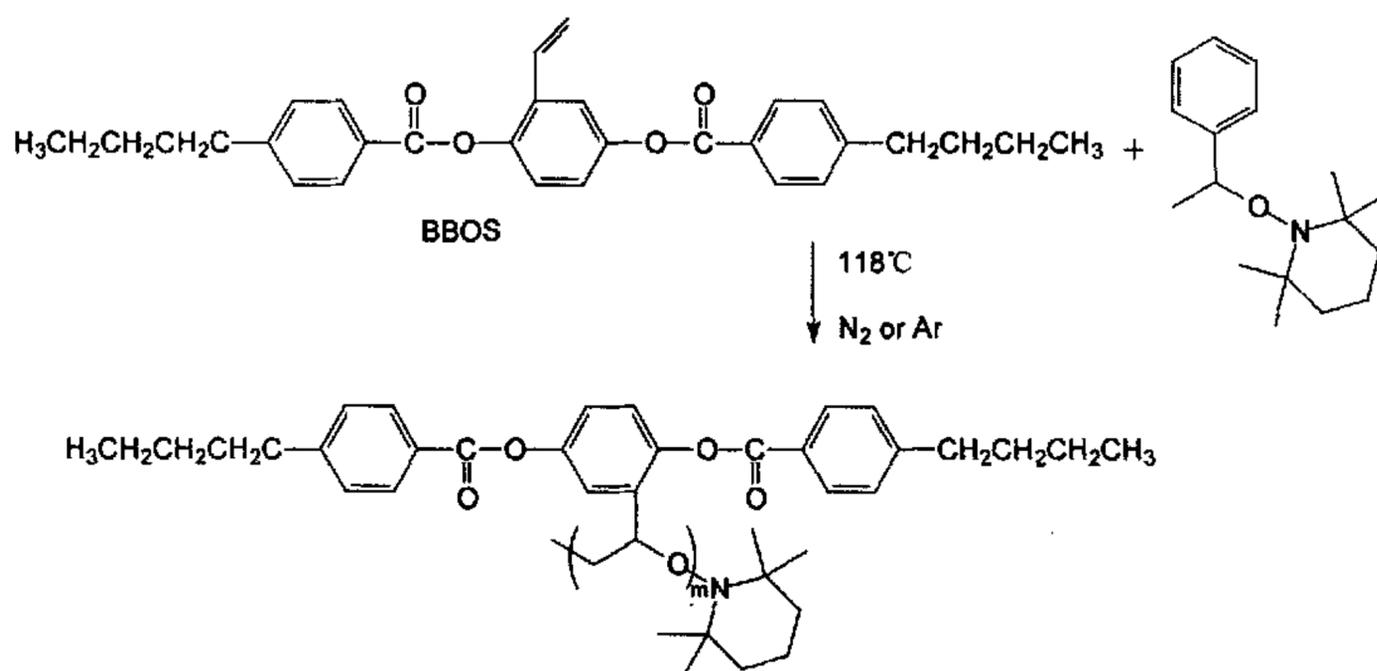


Fig1-10 PBBOS prepared by nitroxide-mediated polymerization

℃、聚合时间为 0.5 至 20 小时的条件下，得到了分子量可控、分子量分布较窄 (PDI=1.27~1.41) 的聚合物。在上述研究工作的基础上，他们发现，在相同的条件下，BBOS 的本体聚合速度比苯乙烯的本体聚合速度大一个数量级。对比模型单体在相同条件下的聚合反应，他们发现产生上述相信的原因是 BBOS 单体中苯环上的两个酯键的存在，降低了乙烯基的电子云密度，增加了单体的活性。此外，他们推测聚合过程中可能存在的液晶相也起到加速单体聚合的作用。原位 WAXS 监测的结果证实了聚合过程中单体向列相的存在。

四.本论文立题依据及设计思想

聚合物的结构与其性能密切相关。制备具有窄分子量分布、组成分布均一（对共聚物而言）和结构明确的聚合物对建立结构与性能的关系类聚合物所表现出的独特性能，使得它们具有一些特殊的应用。例如，星形聚合物的一个重要特点是它的溶液和本体粘度比相同分子量的线性聚合物要低得多，它们广泛地被用作流变调节剂、压敏粘合剂和热塑性弹性体等。目前对嵌段共聚物的研究集中在自组装领域，通过自组装，聚合物链段间能发生分子水平的相分离，形成具有独特性能的纳米结构材料^[5]。液晶聚合物(LCPs)^[6]及嵌段共聚物^[7]是两类常见的能自组装出各种精细结构的合成高分子材料，将嵌段共聚物的微相分离及液晶聚合物的液晶结构结合在一起，有可能产生出具有某些特定结构，并使之成为具有特殊性能的材料^[8]。Aggarwal^[10]研究表明，星形嵌段共聚物中微区的形态更加规整，尺寸更加均一。因此，阐明结构与性能的关系对于高分子化学的意义在于能根据对性能的要求，科学地设计具有预定性能的结构。

尽管近年来在甲壳型液晶聚合物的合成及性质方面的研究取得了比较重要的进展，但要尽量全面地理解这些独特而有用的聚合物，还需要去做很多工作。文献对线性和嵌段的甲壳型液晶聚合物的合成和性能研究已有很多报道。但未见有含有从刚性结构的核（如苯环）长出以刚性链为臂的星形甲壳型液晶及其嵌段共聚物的

报道。这种聚合物具有刚棒状结构的支撑, 包容其他分子会更容易, 有望在吸附分离功能材料领域得到广泛的应用前景; 具有支化结构的液晶聚合物所特有的性质将在材料改性方面有着潜在的应用价值。同时, 由末端带功能基的星形聚合物可开发出具有独特性能和各种功能的新材料。另外从自组装的角度来看, 刚-柔星形嵌段共聚物组装后可能会形成比较特殊的分子聚集体, 从而导致一些新的性能和应用, 这是本论文研究甲壳型液晶聚合物的意图之一。其二, 聚{乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯}(PMPCS)聚合物的液晶性对分子量有依赖性这一特殊性质^[63], 使它又不同于普通的侧链型液晶, 而对于复杂结构的甲壳型液晶聚合物, 如: 星形的聚{乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯}(PMPCS)的合成及其分子量和分子形状对液晶性的影响从未见报道, 本文希望采用新的合成方法研究复杂的结构的甲壳型液晶聚合物以及深入研究它们的结构、性能等能起到抛砖引玉的作用。因此, 合成出新型结构的星形液晶聚合物及其嵌段共聚物对于进一步探索复杂结构的甲壳型液晶聚合物的结构与性能的关系, 以及发展出一些新的功能材料, 不断拓宽其新的应用领域, 都具有非常重要的理论意义和实践意义。

参考文献

- [1] Simms J A, Spinelli H J. In *Star Polymer Synthesis*, Hatada K, Kitayama T, Vogl. O, Eds, Marcel Dekker: New York, 1997, Vol 40: p379.
- [2] Hawker C J, Frechet J M J. In *New Methods of Polymer Synthesis*, Ebdon JR., Eastmond G. G, Eds, J Chapman and Hall Publishers: New York, 1995, Vol 2: p290.
- [3] Mishra, M. K., Kobayashi, S. *Star and Hyperbranched Polymers*, Marcel Dekker: New York, 1999.
- [4] Grest G S, Fetter L J, Huang J S, Richter D. in "Advances in chemical physics", Prigogine I, Rice S A. Ed. John. Wiley & Sons, New York, 1996, Vol. XCIV, p67.

- [5] Breiner, U., Krappe, U., Thomas, E. L., Stadler, R., "Structural Characterization of the "Knitting Pattern" in Polystyrene-block-poly(ethylene-co-butylene)-block-poly(methyl methacrylate) Triblock Copolymers", *Macromolecules*, (Article), 1998, 31(1), 135-141.
- [6] Weiss R A, Ober C K, *Liquid-crystalline Polymer*(Eds:), ACS Symp Ser Vol.435, ACS, Washington DC, 1990.
- [7] Bates F S, "Polymer-polymer phase behavior science", *Science*, 1991, 251, 898-905.
- [8] Adams J, Gronski W, "LC side chain AB block copolymers with an amorphous A-block and a liquid-crystalline B-block", *Makromol Chem. Rapid Commun*, 1989, 10, 553-557.
- [9] Gallot B, "Comb-like and block liquid crystalline polymers for biological applications", *Prog Polym Sci*, 1996, 21, 1035-1088.
- [10] S. L. Aggarwal, Structure and properties of block polymers and multiphase polymer systems: an overview of present status and future potential, *polymer*, 1976, 17, 938-956.
- [11] David B. Alward, David J. Kinning, Edward L. Thomas, Lewis J. Fetters, Effect of arm number and arm molecular weight on the solid-state morphology of poly(styrene-isoprene) star block copolymers, *Macromolecules*, 1986, 19(1), 215-224.
- [12] John R. Schaefgen, Paul J. Flory, J, *Synthesis of Multichain Polymers and Investigation of their Viscosities*¹, *Am. Chem. Soc.*, 1948, 70(8), 2709-2718.
- [13] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, Polymerization initiated by electron transfer to monomer . a new method of formation of block polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78(11), 2656-2657.
- [14] M Sawamoto, T Higashimura, *Polym. Prep. Jpn.*, 1990, 39(6), 1627
- [15] H Fukui, M Sawamoto, T Higashimura, Multi -functional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization, 3. Synthesis of Tri- and Tetra-Armed Poly(vinyl ethers) with Tri- and Tetrafunctional Silyl Enol Ethers, *Macromolecules*, 1994, 27(6), 1297-1302.
- [16] S Kanaoka, M Sawamoto, T Higashimura, Star-shaped polymers by living cationic polymerization. 2. Synthesis of amphiphilic star-shaped block polymers of vinyl ethers with hydroxyl groups, *Macromolecules*, 1991, 24(21), 5741-5745
- [17] Shokyoku Kanaoka, Takahiro Omura, Mitsuo Sawamoto, Toshinobu Higashimura, Star-shaped polymers by living cationic

- polymerization. 3. Synthesis of heteroarm amphiphilic star-shaped polymers of vinyl ethers with hydroxyl or carboxyl pendant groups, *Macromolecules*, 1992, 25(24), 6407-6413
- [18] Zilliox J. G., Rempp P., Parrod J. J., *Polyme. Science Part*, 1968, 22, 145
- [19] R Asami, M Takaki, H Hanahata, Preparation of (p-vinylbenzyl)polystyrene macromer, *Macromolecules*, 1983, 16(4), 628-631
- [20] T Fujimoto, H Zhang, T Kazama, Y I Hasegawa et.al, Preparation and characterization of novel star-shaped copolymers having three different branches, 1992, 33(10), 2208-2213
- [21] Tsitsilianis, C., Alexandridis, P., Lindman, B., Lyotropic Liquid Crystalline Structures Formed by Amphiphilic Heteroarm Star Copolymers, *Macromolecules*, 2001, 34(17), 5979-5983
- [22] Gilliom L R, Grubbs R H, Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108(4), 733-742
- [23] Bazan G C, Schrock R R, Synthesis of star block copolymers by controlled ring-opening metathesis polymerization, *Macromolecules*, 1991, 24(4), 817-823
- [24] Otsu T, Yoshida M, Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters, *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3(2), 127-132
- [25] Otsu T, Yoshida M, Tazaki T, A model for living radical polymerization, *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3(2), 133-140
- [26] Yang X M, Qiu K Y, Block copolymerization of vinyl monomers with macroiniferter, *J Macromol Sci: Pure Appl Chem*, 1997, A34(6), 991-1001
- [27] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K, Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, 1993, 26(11), 2987-2988
- [28] Craig J. Hawker, Molecular Weight Control by a "Living" Free-Radical Polymerization Process, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116(24), 11185-11186
- [29] Frank B., Brown H. R., Hawker C et. al, Polymer Mobility in Thin Films, *Macromolecules*, (Article), 1996, 29(20), 6531-6534

- [30] D Mardare, K Matyjaszewski, "Living" radical polymerization of vinyl acetate, *Macromolecules*, 1994, 27(3), 645-649
- [31] Veregin R. P. N., Odell P. G., Michalak L. M., Georges M. K., The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity, *Macromolecules*, 1996, 29(8), 2746-2754
- [32] Beil J. B., Zimmerman S. C., Synthesis of Nanosized "Cored" Star Polymers, *Macromolecules*, 2004, 37(3), 778-787
- [33] Narumi A., Satoh T., Kaga H., Kakuchi T., Glycoconjugated Polymer. 3. Synthesis and Amphiphilic Property of Core-Glycoconjugated Star-Shaped Polystyrene, *Macromolecules*, 2002, 35(3), 699-705
- [34] Kakuchi T., Narumi A., Matsuda T et.al, Glycoconjugated Polymer. 5. Synthesis and Characterization of a Seven-Arm Star Polystyrene with a β -Cyclodextrin Core Based on TEMPO-Mediated Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2003, 36(11), 3914-3920
- [35] Chong Y. K., Ercole F., Thang S. H et.al, Imidazolidinone Nitroxide-Mediated Polymerization, *Macromolecules*, (Article), 1999, 32(21), 6895-6903
- [36] Chiefari J., Chong Y. K., Thang S. H et.al, Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*, 1998, 31(16), 5559-5562
- [37] Mayadunne R. T. A., Jeffery J., Moad G, Rizzardo E., Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: Approaches to Star Polymers, *Macromolecules*, 2003, 36(5), 1505-1513
- [38] Chong Y. K., Le T. P. T., Thang S. H et.al, A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process, *Macromolecules*, 1999, 32(6), 2071-2074.
- [39] Wang J S, Matyjaszewski K, Controlled/"living" radical polymerization atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(20), 5614-5615
- [40] M Kato, M Kamigaito, M Sawamoto, T Higashimura, Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Meth

- ylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 1995, 28(5), 1721-1723
- [41] V Percec, B Barboiu, "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and $\text{CuI}(\text{bpy})\text{nCl}$, *Macromolecules*, 1995, 28(23), 7970-7972
- [42] Wang J S, Matyjaszewski K, Controlled/"Living" Radical Polymerization Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*, 1995, 28(23), 7901-7910
- [43] Ando T., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Formation of Polymers with Controlled Molecular Weights and Very Narrow Distributions¹, *Macromolecules*, 1996, 29(3), 1070-1072
- [44] Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate¹, *Macromolecules*, 1997, 30(16), 4507-4510
- [45] Percec V., Barboiu B., Neumann A., Ronda J. C., Zhao M., Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules*, 1996, 29(10), 3665-3668
- [46] Percec V., Kim H J., Barboiu B., Scope and Limitations of Functional Sulfonyl Chlorides as Initiators for Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene and Methacrylates, *Macromolecules*, 1997, 30(26), 8526-8528
- [47] Curran D P, in *Comprehensive Organic Synthesis*, edited by Trost B M, Fleming I (Pergamon Press, Oxford), 1991, 4, 715
- [48] Javed Iqbal, Beena Bhatia, Naresh K. Nayyar, Transition Metal-Promoted Free-Radical Reactions in Organic Synthesis: The Formation of Carbon-Carbon Bonds, *Chem. Rev.*, 1994, 94(2), 519-564
- [49] Granel C, Dubois P, Jerome R, Teyssie P, Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, *Macromolecules*, 1996, 29(27), 8576-8582
- [50] Lecomte, P, Drapier I., Dubois P, Teyssie P, Jerome R, Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of

- Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, *Macromolecules*, 1997, 30(24), 7631-7633
- [51] Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M, Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:1 $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R-I}$ Initiating Systems, *Macromolecules*, 1999, 32(8), 2420-2424
- [52] Kotani Y., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Living Radical Polymerization of Alkyl Methacrylates with Ruthenium Complex and Synthesis of Their Block Copolymers¹, *Macromolecules*, 1996, 29(22), 6979-6982
- [53] Nishikawa T., Kamigaito M., Sawamoto M., Living Radical Polymerization in Water and Alcohols: Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ Complex¹, *Macromolecules*, 1999, 32(7), 2204-2209
- [54] Ueda J, Kamigaito M., Sawamoto M et.al, Multifunctional Initiators for the Ruthenium-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Di- and Trifunctional Dichloroacetates for Synthesis of Multiarmed Polymers¹, *Macromolecules*, 1998, 31(3), 557-562
- [55] Wang J S, Matyjaszewski K, "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal- Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator, *Macromolecules*, 1995, 28(22), 7572-7573
- [56] Matyjaszewski K, Xia J, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 2001, 101(9), 2921-2990.
- [57] Kasko A. M., Heintz A. M., Pugh C., The Effect of Molecular Architecture on the Thermotropic Behavior of Poly[11-(4'-cyanophenyl-4"-phenoxy)undecyl acrylate] and Its Relation to Polydispersity, *Macromolecules*, 1998, 31(2), 256-271
- [58] Nakagawa Y, Gaynor S G, Matyjaszewski K, The synthesis of end functional polymers by 'living' radical polymerization, *Polym. Prepr.*, 1996, 37(1), 577-578
- [59] Xu Y J, Pan C Y, Block and star block copolymers by mechanism transformation. I, Synthesis of PTHF-PTHF by the transformation of ATRP into CROP, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2000, 38(2), 337-344
- [60] 周其凤, 王久新; 液晶高分子. 北京; 科学技术出版社, 1994.
- [61] Zhou Q F, Li H M, Feng X D, Synthesis of liquid-crystalline polyacrylates with laterally substituted mesogen, *Macromolecules*,

- 1987, 20, 233-234
- [62] Wan X H, Tu H L, Zhou Q F et.al, Nitroxide-mediated free radical synthesis of mesogen-jacketed liquid crystal polymers, *Chin J Polym Sci*, 1999, 17(2), 189-192.
- [63] Zhang H, Wan X, Zhou QF et.al, Effects of molecular weight on liquid-crystalline behavior of a mesogen-jacketed liquid crystal polymer synthesized by atom transfer radical polymerization. *Polymer*, 2002, 43 (8), 2357-2361
- [64] Zhou Q F, Zhu X L, Wen Z Q, Liquid-crystalline side-chain polymer without flexible spacer, *Macromolecules*, 1989, 22, 491-493
- [65] Zhou Q F, Li H M, Feng X D, Synthesis of a new class of side chain liquid crystal polymers-polymers with mesogens laterally attached via short linkages to polymer backbones, *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 155, 73-82.
- [66] Zhou Q F, Wan X H, Feng X D et.al, In: *Liquid crystalline polymer systems – technological advances*, Isayev A I, Kyu T, Cheng S Z D, Eds, ACS Symposium Series 632, American Chemical Society: Washington DC, 1996, p344-357.
- [67] Pragliola S, Ober C K, Mather P T, Jeon H G, Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer via stable free radical polymerization, *Macromol Chem Phys*, 1999, 200, 2338-2344.
- [68] Gopalan P, Ober C K, Highly reactive 2,5-disubstituted styrene-based monomer polymerized via stable free radical polymerization: effect of substitution and liquid crystallinity on polymerization, *Macromolecules*, 2001, 34, 5120-5124.
- [69] Hardouin F, Mery S, Achard M F et.al, Evidence for a jacketed nematic polymer, *J Phys II*, 1991, (1), 511-520
- [70] Gray G W, Hill J S, Lacey D, Synthesis and properties of some liquid crystal polysiloxanes with laterally or terminally attached side chains, *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, 197, 43-55
- [71] Cherodian A S, Richardson R M, Gray G W et.al, Structural studies of laterally attached liquid crystalline polymers, *Liq Cryst*, 1993, 14, 1667-1682.
- [72] Pugh C, Schrock R R, Synthesis of side-chain liquid crystal polymers by living ring-opening metathesis polymerization.3.Influence of molecular weight, Interconnecting unit, and substituent on the mesomorphic Behavior of polymers

- with laterally attached mesogens, *Macromolecules*, 1992, 25, 6593-6604
- [73] Leroux N, Mauzac M, Noirez L, Hardouin, Some relevant parameters on the jacketed effect in side-on fixed polysiloxanes, *Liq Cryst*, 1994, 16, 421-428.
- [74] Xu G Z, Xu M, Zhou Q F et.al, Morphological study of oriented films obtained from side-chain liquid crystalline polymers, *Polymer*, 1993, 34, 1818-1822.
- [75] Wan X H, Feng X D, Zhou Q F et.al, Characterization of the chain stiffness for a mesogen-jacketed liquid crystal polymer: poly{2,5-bis- [(4-methoxybenzoyl)oxy]styrene}, *Macromol Symp*, 1995, 96, 207-218.
- [76] Zhou Q F, Wan X H, Feng X D et.al, Restudy of the old poly-2,5-di(benzoyloxy)styrene as a new liquid-crystal polymer, *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 231, 107-117.
- [77] Zhang D, Zhou Q F, Wan X H et. al, "Mesogen-jacketed liquid crystal polymers with mesogens of aromatic amide structure" *Polym Adv Technol*, 1997, 8(4), 227-288.
- [78] 涂慧琳, 宛新华, 周其凤等, 一种新型甲壳型液晶高分子的设计与合成, *高等学校化学学报*, 2000, 21(6), 985-987.
- [79] Zhang D, Liu Y X, Wan X H, Zhou Q F, Synthesis and characterization of a new series of 'mesogen-jacketed liquid crystalline polymers' based on the newly synthesized vinylterephthalic acid, *Macromolecules*, 1999, 32, 5183-5185.
- [80] Liu Y X, Zhang D, Wan X H, Zhou Q F, Synthesis of a novel 'mesogen-jacketed liquid crystal polymer' based on vinylterephthalic acid, *Chin J Polym Sci*, 1998, 16(3), 283-288.
- [81] Leroux N, Mauzac M, Noirez L, Hardouin, Some relevant parameters on the jacketed effect in side-on fixed polysiloxanes, *Liq Cryst*, 1994, 16, 421-428
- [82] Zhou Q F, Zhu X L, Wen Z Q, Liquid-crystalline side-chain polymer without flexible spacer, *Macromolecules*, 1989, 22, 491-493.
- [83] Xu G Z, Xu M, Zhou Q F et.al, Morphological study of oriented films obtained from side-chain liquid crystalline polymers, *Polymer*, 1993, 34, 1818-1822.
- [84] Zhou Q F, Wan X H et.al, Restudy of the old poly-2,5-di(benzoyloxy)styrene as a new liquid-crystal polymer, *Mol Cryst*

- Liq Cryst, 1993, 231, 107-117.
- [85] Wan X H, Zhou Q F et. al, Characterization of the chain stiffness for a mesogen-jacketed liquid crystal polymer: poly{2,5-bis-[(4-methoxybenzoyl)oxy] styrene}, Macromol Symp, 1995, 96, 207-218.
- [86] 张东, 博士学位论文, 北京大学 (1996)
- [87] 涂慧琳, 学士学位论文, 北京大学 (1997)
- [88] Tu H L, Wan X H, Zhang H L, Zhou Q F et.al, Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer with flexible dicyclopentyl terephthalate as side group, Macromol Rapid Commun, 1999, 20, 549-551.
- [89] 屠迎锋 学士学位论文, 北京大学 (1998)
- [90] Tu H L, Wan X H, Zhou Q F, Cheng S Z D et.al, Self-assembly-induced supramolecular hexagonal columnar liquid crystalline phase using laterally attached nonmesogenic templates, Macromolecules, 2000, 33, 6315-6320
- [91] Wan X H, Tu Y F, Zhou Q F, Nitroxide-mediated 'living' free radical synthesis of novel rod-coil diblock copolymers with polystyrene and mesogen-jacketed liquid crystal polymer segments, Polym Int, 2000, 49, 243-247
- [92] Tu L F, Wan X H, Zhang D, Zhou Q F, Wu C, Self-assembled nanostructure of a novel coil-rod diblock copolymer in dilute solution, J Am Chem Soc, 2000, 122, 10201-10205
- [93] Zhang HL, Wan XH, Zhou QF et. al, Synthesis and characterization of novel rod-coil diblock copolymers of poly(methyl methacrylate) and liquid crystalline segments of poly(2,5-bis[(4-methoxyphenyl)oxycarbonyl] styrene), Polymer International, 2003, 52, 92-97
- [94] 于振宁, 宛新华, 周其凤等, 甲壳型液晶高分子的一种非常见热致液晶行为, 高分子学报, 2003, 444-447
- [95] Gopalan, P., Ober, C. K., Highly Reactive 2,5-Disubstituted Styrene-Based Monomer Polymerized via Stable Free Radical Polymerization: Effect of Substitution and Liquid Crystallinity on Polymerization, Macromolecules, 2001, 34(15), 5120-5124
- [96] 李自法, 周其凤, 一类新的刚性链侧链型液晶高分子的合成, 高分子学报, 1995, (4), 414-419
- [97] 李自法, 周其凤, 刚性链侧链型液晶高分子的合成与研究, 高等学校化学学报, 1994, 15(2), 308-311

第二章 用多官能团引发剂合成线性和星形甲壳型液晶聚合物

第一节 使用两种双官能团引发剂合成线性甲壳型液晶聚合物

一、引言

高分子液晶的研究与小分子液晶相比起步较晚,但是发展很迅速,尤其是 Du Pont 公司在七十年代初从芳香聚酰胺液晶溶液得到了高强度高模量的 Kevlar 纤维之后^[1],人们对于新型材料的追求极大地促进了液晶高分子的迅速发展。其中,侧链液晶高分子兼具小分子液晶和高分子材料的性质,在电光显示、非线性光学材料和信息存储方面有着巨大的潜力,引起了科学家的广泛关注,正有待于进一步研究、开发和利用。

在过去的十多年里,人们在甲壳型液晶相关的领域进行了大量的研究^[2-13]。有趣的是,对于甲壳型液晶高分子,主链周围空间内刚性液晶基元的密度很高,主链被液晶基元形成的外壳所包裹,因此高分子主链被迫采取相对刚直的刚性链结构,所以这类侧链液晶高分子的化学结构虽然属于侧链型,但其相行为却与主链液晶高分子类似,表现出一定的刚性。此观点得到了 Hardouin^[7], Gray^[8], Richardson^[9], Schrock^[10], Mauzac^[11], Xu^[12], Zhou^[13]和 Ober C K^[5]等的许多实验事实的证实。近年来,随着“活性”聚合技术的发展,许多具有精致结构的线性和嵌段的甲壳型液晶高分子相继合成出来^[14-18],并对它们的性能进行了深入的研究。Zhang 等^[14]首次成功的将 ATRP 用于液晶单体乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯的“活性”自由基聚合,合成了高分子量、窄分子量分布的线性甲壳型液晶聚合物;并讨论了产物分子量及分子量分布对这些液晶聚合物的热致液晶行为的影响。Stephen Z.D.Cheng 等用 WAXD、偏振 FT-IR 等实验手段推测出聚[乙烯基对苯二甲酸二(4-庚醇)酯]的超分子六方柱状液晶相结构是通过主链和庞大侧基协同作用形

成的 $2 \times 4/1$ 或 $2 \times 6/1$ 螺旋构象分子堆积组成的^[15]。于振宁等人合成了聚(2, 5-双[4'-正己氧基苯氧羰基]苯乙烯) (PHPCS), 在研究分子量和液晶基元末端长度对甲壳型液晶聚合物液晶的影响时, 首次发现该类液晶的一种非寻常的热致液晶行为, 即在较高温度下形成的液晶相会随温度的降低而消失^[19]。至今, 有关以双官能团引发剂合成具有不同分子形状的线性甲壳型液晶聚合物及其性质的研究还未见报道, 也许会呈现其他的一些特殊性质。本节先讨论它的合成。

二、实验部分

1、主要试剂来源与处理

间二甲苯 (CP): 汕头西陇化工厂

乙酸酐 (AR): 汕头西陇化工厂

无水三氯化铝 (CP): 北京化工厂

N-溴代琥珀酰亚胺 (AR): 上海五连化工厂

三苯基膦 (AR): 岳阳化工厂

六氯乙烷 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司

吡啶 (AR): 北京化工厂, 在 KOH 中回流 12h, 无水条件下蒸用

对甲氧基苯酚 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司

三乙胺 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司, 在对甲苯磺酰氯中回流 12h, 干燥情况下蒸馏备用。

N,N-二甲基氨基吡啶 (DMAP) (AR): Acros, 在苯中重结晶。

对苯二酚 (AR): 天津化学试剂一厂

乙二醇 (AR): 上海化学试剂一厂

Sparteine (AR): Aldrich Chemical Company Inc, 直接使用。

二氯甲烷 (AR): 北京化学试剂厂, 用浓硫酸洗至硫酸为无色, 用水、5%碳酸氢钠水溶液、水依次洗至中性, CaH_2 干燥, 蒸馏备用。

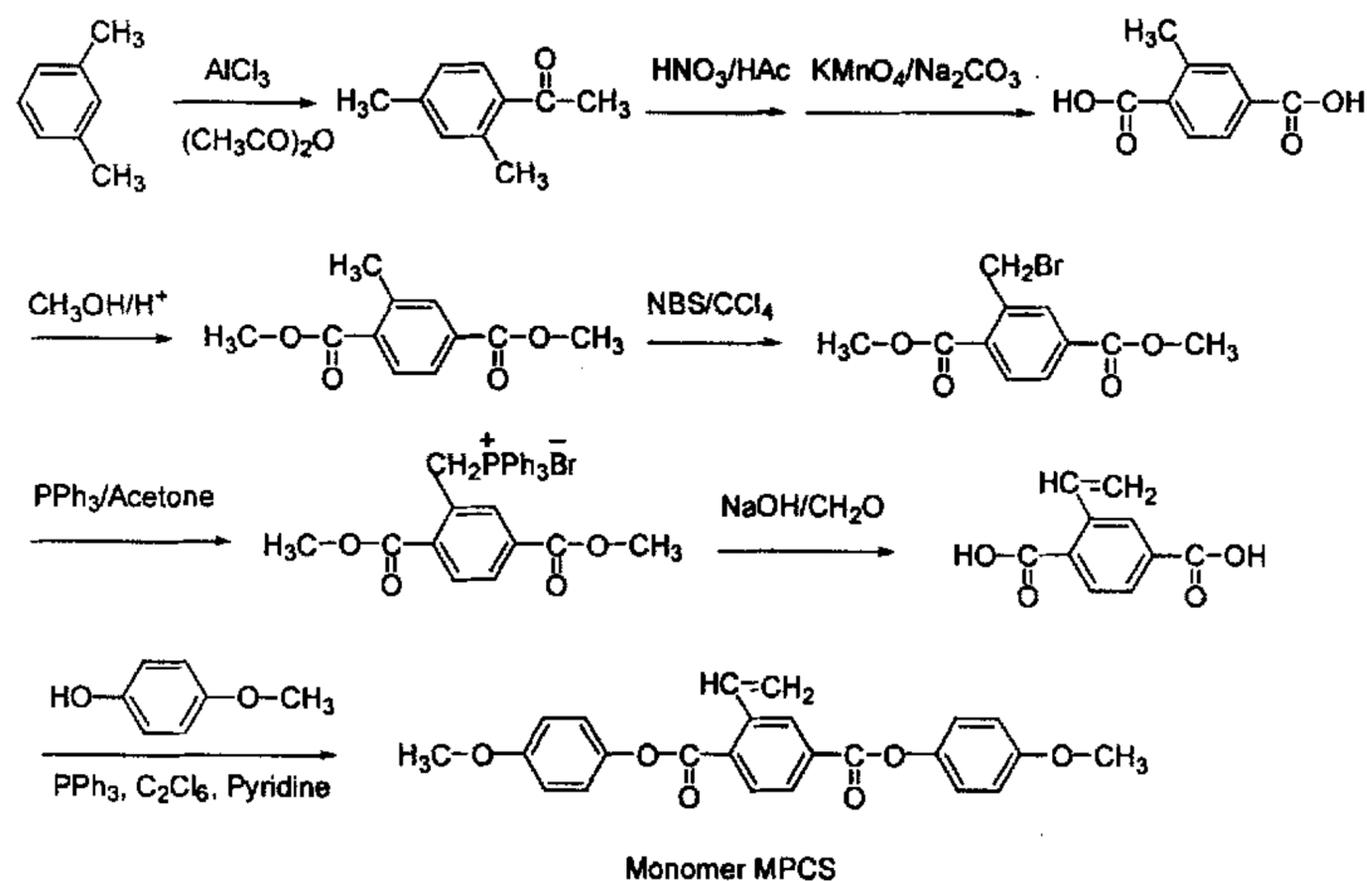
四氢呋喃 (AR): 四川成都市联合化工试剂研究所, CaH_2 干燥, 蒸馏备用。

氯苯 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司, 浓硫酸洗至硫酸无色, 用水、5%的碳酸钠水溶液、水洗至中性, 无水氯化钙干燥, 减压蒸馏备用。

其他常用试剂不一列出。

2. 单体的合成

乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯(MPCS)参照文献^[25]合成, 其合成路线如 Scheme 2-1 所示。粗产品用柱色谱分离, 再用苯-石油醚混合溶剂重结晶, 得白色固体。¹H-NMR (δ): 3.83-3.84, 2s, 6H 2×(OCH₃); 5.47-5.86, 2d, 2H(=CH₂); 6.95-7.18, m, 8H(phenyl); 7.51-7.54, q, 1H(-CH=); 8.18-8.44, m, 3H(phenyl)。Anal. Calcd for C₂₄H₂₀O₆: C, 71.28%; H, 4.93; Found: C, 71.30%; H, 4.79%。产物经元素分析、核磁共振谱证明其结构正确。



Scheme 2-1 Synthetic route of MPCS

3. CuBr 的制备

将 CuSO₄ · 5H₂O(20.0g, 0.08mol), KBr(14.8g, 0.12mol) 溶于适量的蒸馏水, 过滤, 搅拌下加入 NaHSO₃ 的水溶液, 得白色粉末沉

淀，抽滤，用 NaHSO_3 的水溶液洗涤，再依次用无水甲醇、无水乙醚洗涤三次， 50°C 真空干燥 24 小时，得产品。用前用冰乙酸洗涤，再用甲醇洗涤数次，真空快速干燥。

4. α -溴代异丁酰溴的制备

在带有搅拌装置、回流冷凝管（附干燥装置）和滴液漏斗的 250ml 三口瓶中加入 50g(0.57 mol) 异丁酸，7g (0.22mol) 红磷，升温 50°C 。在搅拌条件下，从滴液漏斗慢慢滴入 176g (1.1mol) 红磷一定量的干燥的单质溴，加完后继续反应 24h，减压蒸馏至 100mmHg 收集 $91-95^\circ\text{C}$ 的馏分，得产物 101g。产率 81%。

5. 双官能团引发剂二（ α -溴代异丁酸）乙二醇酯的合成

在带有搅拌、回流冷凝管（附干燥装置）和滴液漏斗的 250ml 三口瓶中加入 7.32g (0.06mol) DMAP，4.04g (0.04mol) 三乙胺和 50ml 干燥二氯甲烷，搅拌使 DMAP 溶解，用冰盐浴将反应体系冷却至 0°C 。加入 23.0g(0.1mol) α -溴代异丁酰溴和 50ml 二氯甲烷的溶液，产生大量白色沉淀，再从滴液漏斗慢慢滴入含 1.24g(0.02mol) 乙二醇的 20ml 二氯甲烷溶液，加完后使体系自然升温至室温，继续反应 24h，旋干二氯甲烷，加入 100ml 苯溶解产物，过滤除去铵盐，产物的苯溶液依次用水、5% 盐酸、水洗至中性，干燥后，旋干苯，用二氯甲烷走柱，再用石油醚重结晶得产物 6.5g。产率 90%。熔点 $51-52^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (δ): 1.94ppm, s, 12H(4x- CH_3); 4.34ppm, s, 4H(2x= CH_2)。Anal. Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$: C%, 33.33%; H, 4.44%; Found: C, 33.40%; H, 4.36%。

6. 二官能团引发剂二（ α -溴代异丁酸）对苯二酚酯的合成

在带有搅拌、回流冷凝管（附干燥装置）和滴液漏斗的 250ml 三口瓶中加入 2.2g(0.02mol) 对苯二酚，7.32g (0.06mol) DMAP，4.04g (0.04mol) 三乙胺和 100ml 干燥二氯甲烷，搅拌使 DMAP 溶解，用冰盐浴将反应体系冷却至 0°C 。再从滴液漏斗慢慢滴入含 23.0g(0.1mol) α -溴代异丁酰溴和 20ml 二氯甲烷的溶液，加完后使体系自然升温至室温，继续反应 24h，旋干二氯甲烷，加入 100ml 苯溶解产物，过滤除去铵盐，产物的苯溶液依次用水、5% 盐酸、

水洗至中性,干燥后,旋干苯,用二氯甲烷走柱,再用石油醚重结晶得产物 6.5g。产率 90%。熔点 59-60°C。¹H NMR (δ): 2.05ppm, s, 12H(-CO-CBr(CH₃)₂); 7.16ppm, s, 4H(2x=CH)。Anal. Calcd. for C₁₀H₁₆O₄Br₂: C, 33.33%; H, 4.44%; Found: C, 33.40%; H, 4.36%。

7. 线性甲壳型液晶聚合物的合成

典型的操作过程如下:

将双官能团引发剂、MPCS、CuBr 和 Sparteine 按 1:n:2:4 的摩尔比例 (n 为聚合物中 PMPCS 的设计聚合度) 加入一干燥的玻璃聚合管中,加入氯苯使引发剂和 PMPCS 的总浓度保持为 20%,进行冷冻—真空抽气—融化三次循环以排除氧气。真空封管,将聚合管置于装有恒温装置的 90°C 恒温油浴中,反应一定时间后,取出玻璃管,放入冰水浴中冷却,停止聚合。打开封管,用 5 倍的 THF 溶液进一步稀释聚合物溶液,将聚合物溶液通过一装有活性 Al₂O₃ 的柱子,以除去反应体系中的络合物,然后用大量的甲醇沉淀聚合物,过滤,甲醇洗涤,真空干燥。用重量法计算转化率。

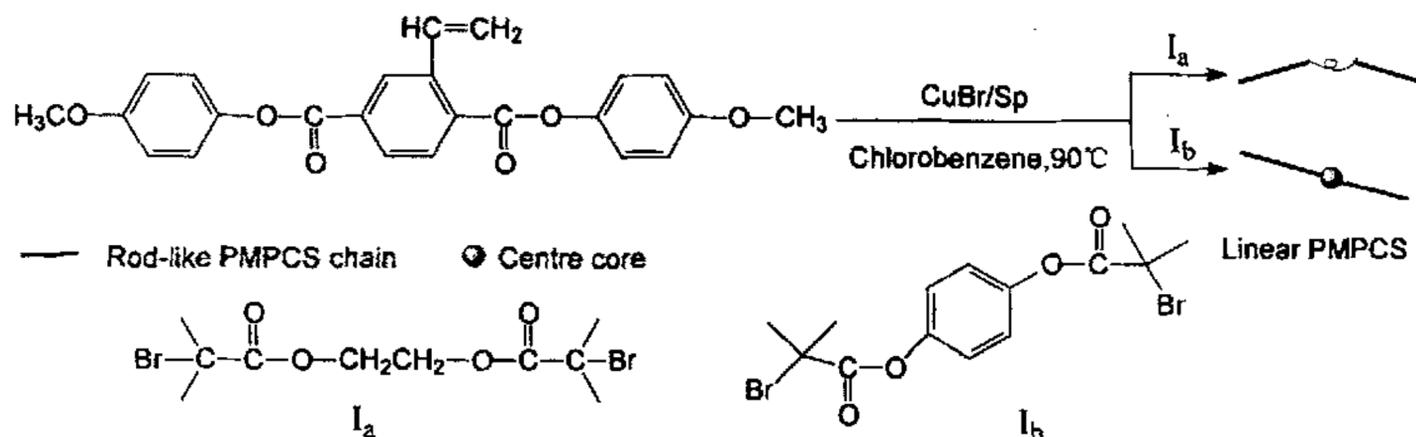
8. 仪器与测试条件

分子量及分子量分布用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪测量,分离柱为 Waters styragel columns(10³, 10⁴, 10⁵Å),流动相 THF 的流速 1.0ml/min,测试温度 35°C,用单分散的聚苯乙烯作标定。¹H NMR 谱图用 Bruker ARX400 核磁共振仪 (400MHz) 在 25°C 下测得,四甲基硅烷为内标,CDCl₃ 为溶剂。热分析数据以 Perkin Elmer DSC-7 热分析仪测得,In 和 Sn 校正温度和热焓值,氮气保护,升降温度均为 20°C/min。液晶性用带 Leitz 350 热台的 Leitz Laborlux 12 POL 偏光显微镜。

三. 结果与讨论

本文首先设计和合成了两种含有 α -溴代异丁酸酯的双官能团引发剂(I_a 和 I_b),前者(I_a) 相连的酯基之间的是柔性链段,即软核;而后者(I_b) 的酯基却被固定在刚性的苯环上,即硬核。本文选用 CuBr/Sparteine 为催化剂,使用两种不同的双官能团引发剂(I_a or

I_b) 在氯苯溶剂中引发 MPCS 的原子转移自由基聚合,得到一系列具有不同分子结构的线性聚合物(合成路线见 Scheme 2-2)。选用了合适的单体的浓度 20%, 在常温下为非均相体系, 当反应混合物升温至 40℃ 以上时, 体系成为均相体系, 温度进一步升高体系转变成浅红色, 随着反应的进行体系始终为浅红色均相体系, 反应条件和结果见 Table 2-1.



Scheme 2-2 Synthetic route of linear mesogen-jacketed liquid crystal polymer.

Fig 2-1 和 Fig 2-2 为双官能团引发剂 I_a 引发 MPCS 聚合反应研究的一般结果。从图 2-1 可以看出, M_n , GPC 随单体转化率增长而线性增长, 分子量分布指数保持在 1.13 以下。从图 2-2 可以看出, $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合反应时间 (t) 呈线性关系, 说明聚合反应速率与单体浓度是一次反应关系。这意味着在聚合体系中, 在整个反应过程中, 活性中心的浓度基本保持不变, 该聚合反应为“活性”/可控自由基聚合反应。由于所得 PMPCS 的分子量分布指数一直保持在 1.13 以下, 我们有充分的理由相信该聚合反应为双向增长, 且引发效率近似为 100%。

从 Fig 2-2 可以看出, 该聚合反应存在一个诱导期, 这一现象曾出现于一些 ATRP 体系中, Zhang et.al^[14] 用同一体系以 BEB 为引发剂引发 MPCS 合成了线性的 PMPCS 也存在这一现象, 单体浓

Table 2-1 GPC, NMR, DSC data and liquid crystallinity of multi-armed mesogen-jacketed liquid crystal polymers⁶

Polymer	$M_{n,th}^1$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,NMR}$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,GPC}$ ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n	T_g^2 (°C)	LC ³
Di-arm PMPCS ⁴						
DE ₁	0.81	0.73	0.67	1.13	108.0	No
DE ₂	1.75	/	1.16	1.08	117.0	No
DE ₃	2.68	/	1.74	1.08	119.0	No
DE ₄	2.91	3.10	1.87	1.09	120.0	Yes
DE ₅	4.76	/	2.73	1.06	119.0	Yes
DE ₆	6.14	/	3.29	1.08	120.0	Yes
DE ₇	6.38	/	3.73	1.09	120.4	Yes
DE ₈	6.79	/	3.98	1.08	121.0	Yes
DE ₉	7.27	/	4.21	1.09	121.0	Yes
DE ₁₀	7.51	/	4.47	1.11	122.0	Yes
Di-arm PMPCS ⁵						
DB ₁	0.51	0.61	0.42	1.11	107.0	No
DB ₂	2.01	1.89	1.20	1.10	109.0	No
DB ₃	2.77	/	1.68	1.09	116.0	No
DB ₄	3.07	/	1.84	1.08	114.0	Yes
DB ₅	4.79	/	2.82	1.10	119.0	Yes
DB ₆	6.30	/	3.75	1.09	120.3	Yes
DB ₇	7.44	/	4.30	1.08	120.5	Yes
DB ₈	7.72	/	5.40	1.10	122.0	Yes

1). $M_{n,th}$ was calculated according to Eq: $M_{n,th} = ([M]/[I]_0) \times M_{w,MPCS} + M_{w,initiator}$.

2). T_g measured at the second heating scan.

3). Phase behavior as observed by polarized optical microscopy.

4). ATRP of MPCS initiated by difunctional initiator (I_a).

5). ATRP of MPCS initiated by difunctional initiator (I_b).

6). ATRP of MPCS initiated by di- (I_a and I_b), difunctional initiators containing 2-bromopropionyloxy species. $[M]_0/[R-Br]_0/[CuBr(Sp)_2]_0$ 100:1:1, 90°C, in chlorobenzene solution.

度为 50%，但诱导期相对还长一些，Matyjaszewski^[20]推测可能是由于体系中存在氧引起的。但我们重复了几次试验，证明在尽量排除氧气的情况下，该反应仍然存在诱导，具体原因有待进一步研究。

Fig 2-3 显示了 MPCS 聚合后得到的聚合物的 GPC 曲线图。从图中可以看出 GPC 的测试得到是分布较窄、对称的单峰形曲线。这进一步说明了所得到的聚合物是分子量可控、分子量分布窄的星

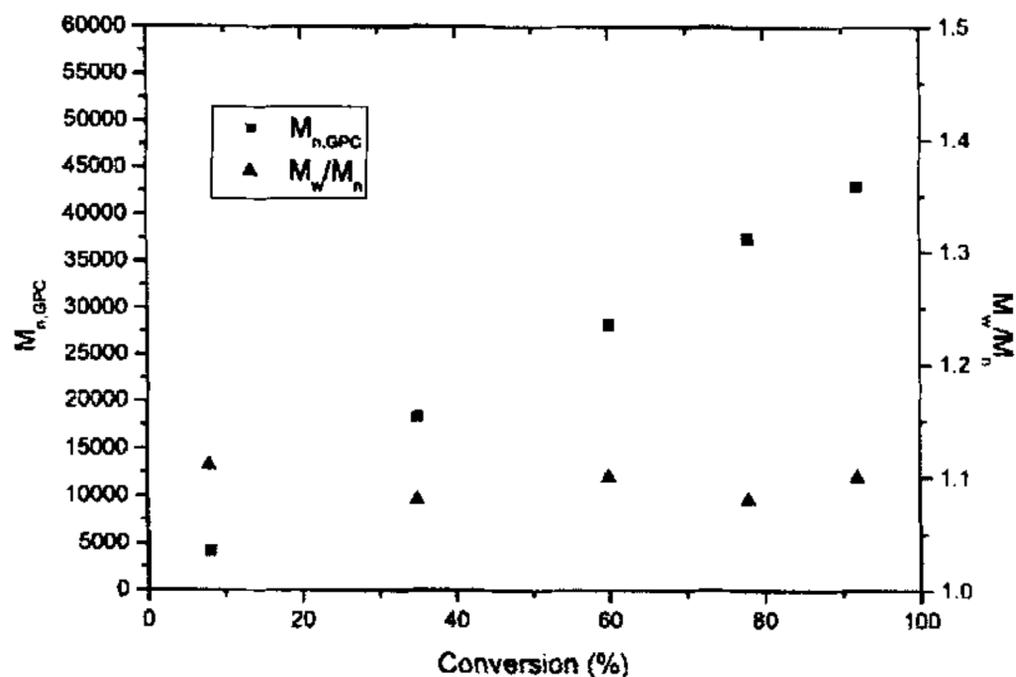


Fig 2-1 Dependence of linear mesogen-jacketed liquid crystal polymer the average number molecular weight and polydispersity on the monomer on conversion at 90°C. Conditions: MPCs : Ph-Cl = 20 : 80, MPCs : I_b : CuBr : Sp = 200 : 1 : 2 : 4.

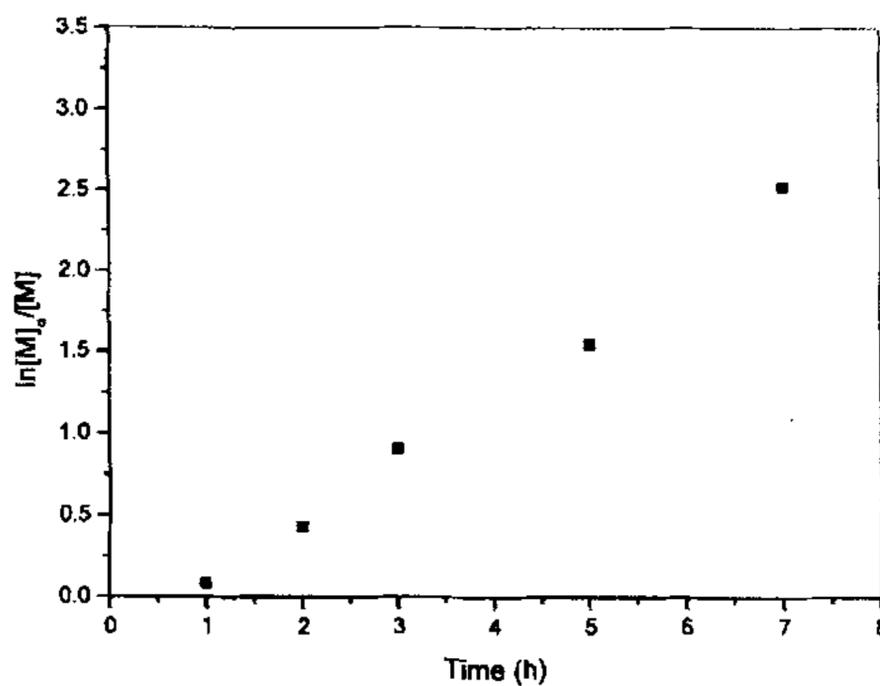


Fig 2-2 Time dependence of $\ln[M]_0/[M]$ at 90°C temperature where $[M]_0$ and $[M]$ are the MPCs concentration at 0 and t, respectively. Conditions same as in Fig 2-1.

形聚合物。Table 2-1 中显示, GPC 测得 PMPCS 的数均分子量远小于其理论数均分子量;

$$M_{n,th}=[M]_0/[Initiator]\times M_{MPCS}\times Conversion + M_{Initiator} \quad (1)$$

其中 $[M]_0$ 和 $[Initiator]$ 分别代表单体和引发剂的摩尔数, M_{MPCS} 代表单体 MPCS 摩尔质量, $M_{Initiator}$ 代表引发剂的分子量。

其原因主要是由于 PMPCS 与用作 GPC 测试的标准样品 PS 的流体力学行为的不同而造成的, 由于 PMPCS 的重复单元分子量(404g/mol)远大于 PS 重复单元分子量(104g/mol), 从而使 PMPCS 的流体力学体积小于同一分子量的 PS 的流体力学体积, 即 GPC 测得的 PMPCS 小于其实际分子量。

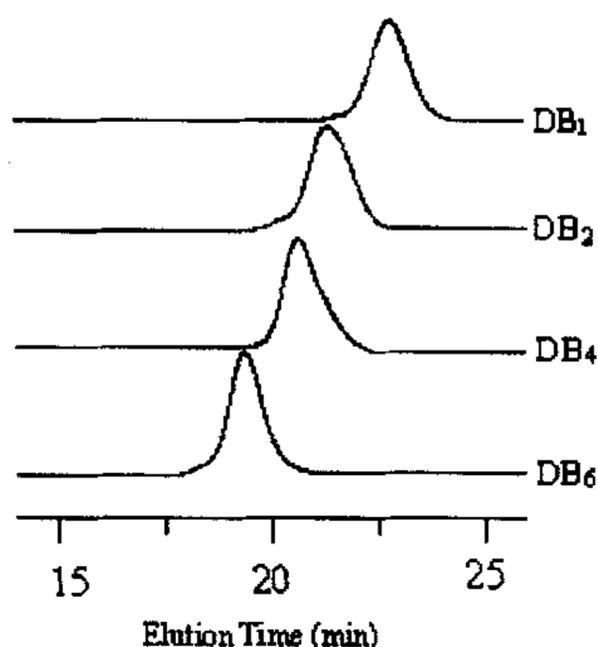


Fig 2-3 GPC trace of linear mesogen-jacketed liquid crystal polymers of different of average number molecular weight (ATRP of MPCS initiated by diunctional initiators I_b)

Fig 2-4 是线性甲壳型液晶聚合物的核磁共振氢谱图 ($M_{n,GPC} = 1.20 \times 10^4 \text{g/mol}$)。7.20-8.30 ppm (peak c) 的吸收峰对应于聚合物侧基中间苯环氢的吸收峰; 6.30-7.20 ppm (peak d) 的吸收峰为聚合物侧基中旁边两个苯环氢的吸收峰; 3.30-4.0 ppm (peak e) 的吸收峰对应于侧基中甲氧基氢的吸收峰; 1.30-2.50 ppm 左右 (peak b)

的一个宽峰为聚合物主链氢的吸收；1.25 ppm (f) 的信号峰归属于与溴原子相连的末端次甲基质子的化学位移，4.3-4.6 ppm 的信号峰归属于溴端次甲基氢的化学位移。PMPCS 的分子量 $M_{n,NMR}$ 可以根据核磁数据由公式 (2) 计算得到。

$$M_{n,NMR} = 2(A_e/6A_f) \times 404 + M_m \quad (2)$$

这里的 A_e 和 A_f 分别代表 3.3-4.0 ppm (peak e) 的吸收峰所对应的侧基中甲氧基氢的积分强度和 4.3-4.6 ppm (peak f) 的吸收峰所对应的溴端次甲基氢的积分强度；404 和 M_m 分别代表单体和引发剂的分子量。

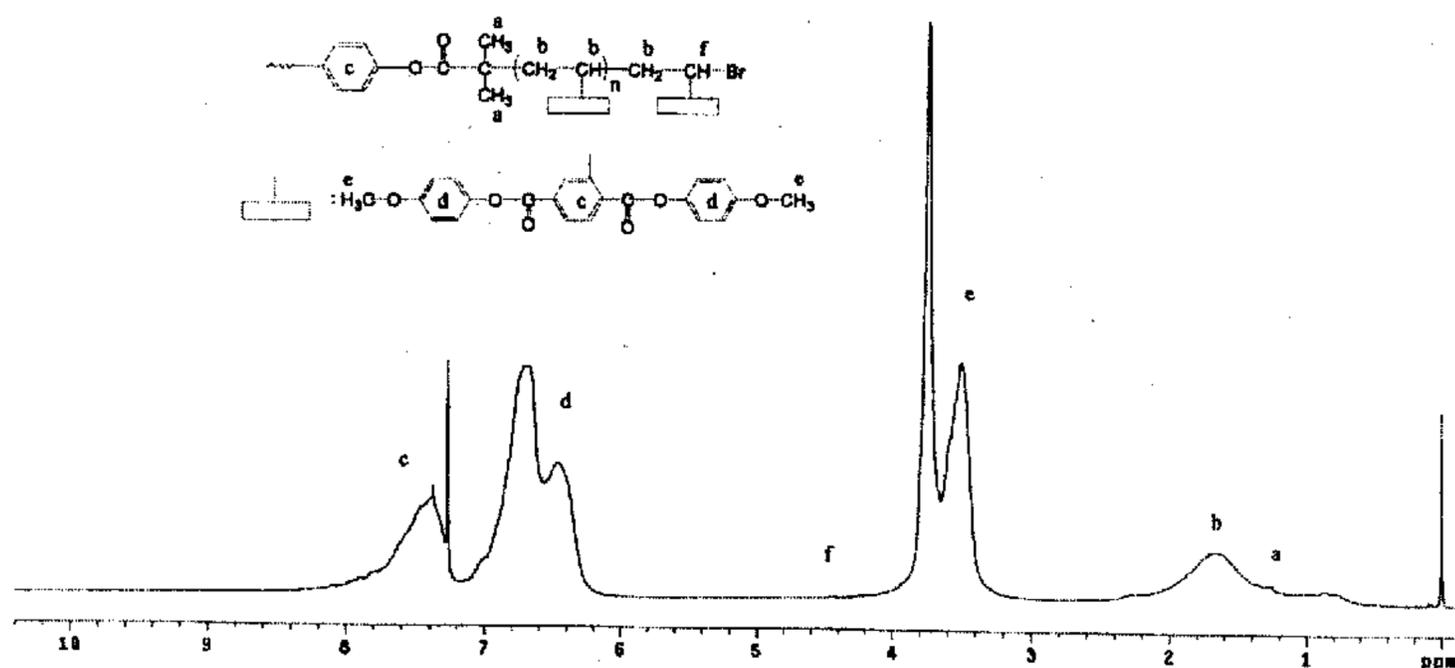


Fig 2-4 ¹H NMR spectra of linear mesogen-jacketed liquid crystal polymer (DB₂) in CDCl₃

用双官能团引发剂 (I_a) 在氯苯溶剂中引发 MPCCS 的原子转移自由基聚合, 其研究结果基本类同于引发剂 (I_b) 的情况。

第二节 使用两种不同结构的三官能团引发剂合成三臂的星形甲壳型液晶聚合物

一. 引言

上一节我们使用两种双官能团引发剂合成了具有不同分子形状的线性甲壳型液晶聚合物。为了进一步考查多臂甲壳型液晶聚合物的分子形状对其液晶行为的影响,本节选用了两种具有不同结构的三官能团引发剂用 ATRP 的方法来引发 MPCs,合成了两种具有不同分子形状的三臂星形的甲壳型液晶聚合物,为探讨星形甲壳型液晶聚合物的分子形状对其液晶行为的影响以及进一步研究星形甲壳型液晶聚合物的物理性能奠定了物质基础。

二、实验部分

1. 主要原料

三乙胺 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司,在对甲苯磺酰氯中回流 12h, 干燥情况下蒸馏备用。

N,N-二甲基氨基吡啶 (DMAP) (AR): Acros,在苯中重结晶。

二氯甲烷 (AR): 北京化学试剂厂,用浓硫酸洗至硫酸为无色,用水、5%碳酸氢钠水溶液、水依次洗至中性, CaH_2 干燥, 蒸馏备用。

氯苯 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司,浓硫酸洗至硫酸无色,用水、5%的碳酸钠水溶液、水洗至中性,无水氯化钙干燥,减压蒸馏备用。

四氢呋喃 (AR): 四川成都市联合化工试剂研究所, CaH_2 干燥, 蒸馏备用。

三羟甲基丙烷 (AR): 上海化学试剂一厂

间苯三酚 (AR): 上海化学试剂一厂,在苯中重结晶;

单体 MPCs: 合成方法同第二章第一节

其他试剂如: α -溴代异丁酰溴, CuBr 、Sparteine 等来源与处理方法同第二章第一节, 其他常用试剂不一一列出。

2. 三官能团引发剂三 (α -溴代异丁酸)间苯三酚酯的合成

在带有搅拌、回流冷凝管（附干燥装置）和滴液漏斗的 100ml 三口瓶中加入 0.063g(0.005mol) 间苯三酚，2.68g (0.022mol) DMAP，1.12g (0.011mol) 三乙胺和 60ml 干燥二氯甲烷，搅拌使 DMAP 溶解，用冰盐浴将反应体系冷却至 0℃。再从滴液漏斗慢慢滴入含 7.50g (0.033mol) α -溴代异丁酰溴和 10ml THF 的溶液，加完后使体系自然升温至室温，继续反应 24h，旋干 THF，加入 100ml 苯溶解产物，过滤除去铵盐，产物的苯溶液依次用水、5%盐酸、水洗至中性，干燥后，旋干苯，用二氯甲烷走柱，再用石油醚重结晶得产物 2.59g。产率 90.6 %。熔点 187℃。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 7.16 (s, 4H), 2.05 (s, 12H). 转化率由聚合物质量与加入单体质量之比求得。

3. 三官能团引发剂 1,1,1-三 (2'-溴-2'-甲基丙酸亚甲酯)丙烷的合成.

在带有搅拌、回流冷凝管（附干燥装置）和滴液漏斗的 100ml 三口瓶中加入 0.075 (0.005mol) 三羟甲基丙烷，2.68g (0.022mol) DMAP，1.12g (0.011mol) 三乙胺和 60ml 干燥二氯甲烷，搅拌使 DMAP 溶解，用冰盐浴将反应体系冷却至 0℃。再从滴液漏斗慢慢滴入含(4.08mL, 0.033mol) α -溴代异丁酰溴和 10ml THF 的溶液，加完后使体系自然升温至室温，继续反应 24h，旋干 THF，加入 100ml 苯溶解产物，过滤除去铵盐，产物的苯溶液依次用水、5%盐酸、水洗至中性，干燥后，旋干苯，用二氯甲烷走柱，再用石油醚重结晶得产物 2.59g。产率 23 %。熔点 60℃。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.98 (CH₃CH₂-, t, 3H), 1.64 (CH₃CH₂-, q, 2H), 1.94 (-C(CH₃)₂Br, s, 18H), 4.19 (-CH₂OCO-, s, 6H).

4. 三臂星形甲壳型液晶聚合物的合成

将三官能团引发剂 (I_c or I_d)、MPCS、CuBr 和 Sparteine 按 1:n:3:6 的摩尔比例 (n 为聚合物中 PMPCS 的设计聚合度) 加入一干燥的玻璃聚合管中，加入氯苯使引发剂和 PMPCS 的总浓度保持为 20%，真空封管后，将聚合管置于 90℃恒温油浴中，反应一定时间后，取出玻璃管，放入冰水浴中冷却，停止聚合。打开封管，用 5 倍的 THF 溶液进一步稀释聚合物溶液，将聚合物溶液通过一

Table 2-2 GPC, NMR, DSC data and liquid crystallinity of three-armed mesogen-jacketed liquid crystal polymers⁶

Polymer	$M_{n,th}^1$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,NMR}$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,GPC}$ ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n	$T_g^2(^{\circ}C)$	LC ³
Tri-arm	PMPCS ⁴					
TA1	0.96	1.04	0.58	1.16	108.0	No
TA2	3.76	4.05	2.39	1.12	117.0	No
TA3	4.48	/	2.69	1.09	118.5	Yes
TA4	6.19	/	4.20	1.08	119.8	Yes
TA5	7.64	/	4.75	1.07	119.7	Yes
TA6	9.57	/	5.34	1.08	120.5	Yes
TA7	10.40	/	5.85	1.09	122.0	Yes
TA8	11.03	/	6.00	1.08	123.0	Yes
TA9	11.51	/	6.18	1.09	123.0	Yes
Tri-arm	PMPCS ⁵					
TB1	0.72	0.78	0.46	1.16	110.0	No
TB2	1.60	1.56	1.01	1.13	116.0	No
TB3	2.76	/	1.71	1.09	118.0	No
TB4	4.21	/	2.52	1.08	119.0	No
TB5	4.55	/	2.72	1.09	120.0	Yes
TB6	6.91	/	4.10	1.08	121.5	Yes

1). $M_{n,th}$ was calculated according to Eq: $M_{n,th} = ([M]_0/[Initiator]_0) \times M_{WMPCS} \times Conversion + M_{W,initiator}$.

2). T_g measured at the second heating scan.

3). Phase behavior as observed by polarized optical microscopy.

4). ATRP of MPCS initiated by trifunctional initiator (I_c).

5). ATRP of MPCS initiated by trifunctional initiator (I_d).

6). ATRP of MPCS initiated by trifunctional initiators I_c and I_d .

Conditions: MPCS : Initiator : CuBr : Sp = 300 : 1 : 3 : 6, in chlorobenzene solution, MPCS : Ph-Cl = 20 : 80.

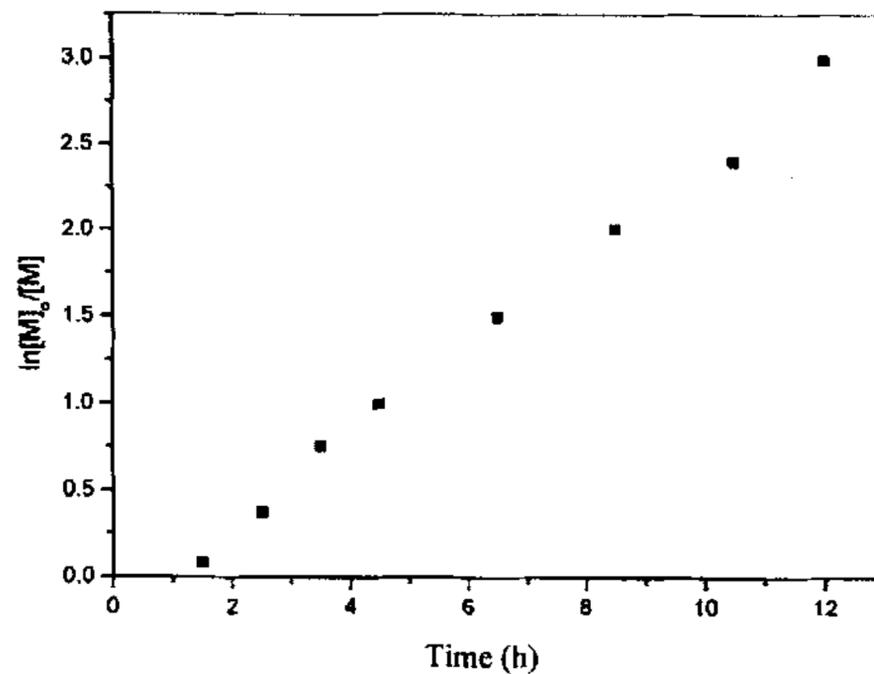


Fig 2-5 First-order kinetic plots for the ATRP of MPCS initiated by trifunctional initiators (I_c). Conditions: MPCS : I_c : CuBr : Sp = 300 : 1 : 3 : 6, in chlorobenzene solution, 90°C, MPCS : Ph-Cl = 20 : 80.

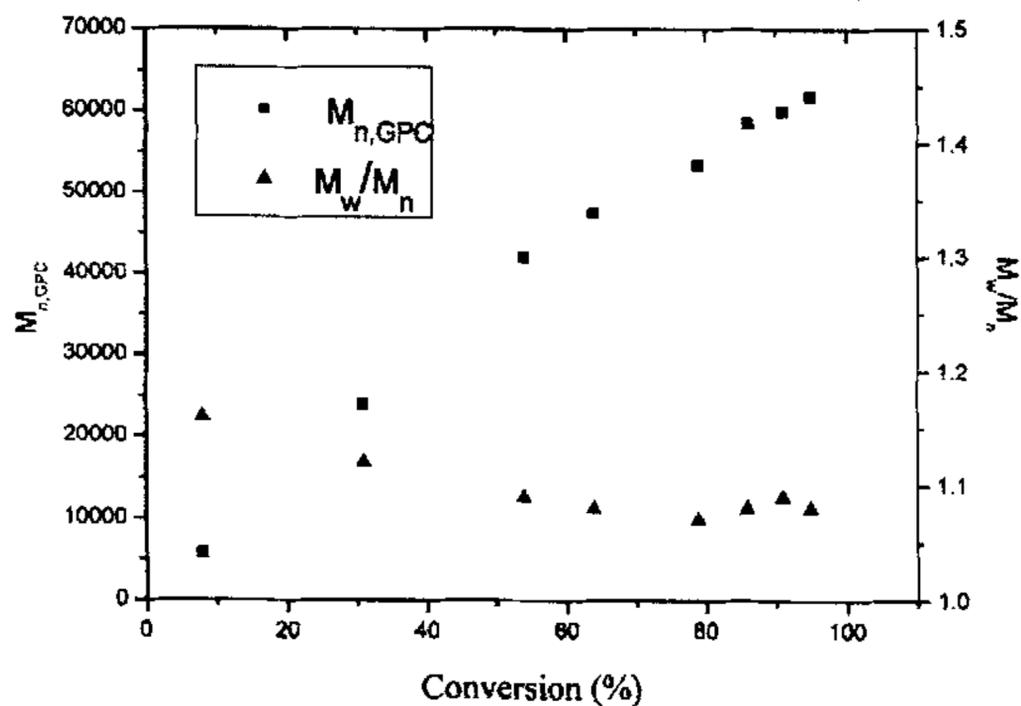


Figure 2-6 Dependence of tri-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymer of the average number molecular weight and polydispersity on the monomer on conversion of 90°C. Conditions same as in Fig 2-3.

CuBr/Sparteine 为催化剂,使用两种不同的三官能团引发剂(I_c or I_d) 在氯苯溶剂中引发 MPCS 的原子转移自由基聚合,得到一系列具有不同核结构的三臂星形液晶聚合物(合成路线见 Scheme 2-3)。反应条件及实验结果见 Table 2-2。

制备结构规整和分子量可控的星形聚合物,活性聚合是必要的,本聚合体系具备了活性特征。Fig 2-5 显示的 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合时间的线性关系说明,达到 75% 转化率时链自由基的浓度也保持恒定; Fig 2-6 显示的分子量与转化率的线性关系说明 PMPCS 的分子量可由 MPCS 单体消耗的摩尔数与加入的引发剂量之比来控制,所得的聚合物分子量分布也较窄 (1.07~1.16)。

Fig 2-7 显示了 MPCS 聚合后得到的星形聚合物的 GPC 曲线图。GPC 的测试得到是分布较窄对称的单峰形曲线,说明了所得到的聚合物是分子量可控、分子量分布窄的星形聚合物。

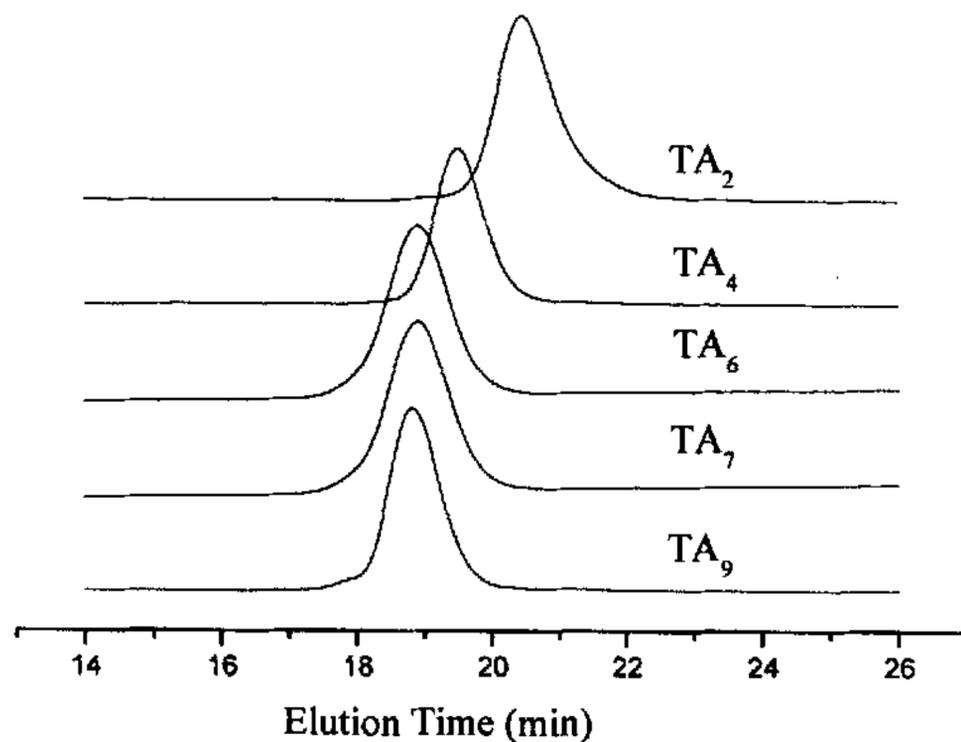


Fig 2-7 GPC trace of three-arm star mesogen-jacketed liquid crystal polymers of different of average number molecular weight (ATRP of MPCS initiated by trifunctional initiators I_c).

Table 2-2 中可以看出,由 GPC 测得的分子量与由转化率计算

的理论分子量有较大的偏离,可能是由于星形聚合物与相同分子量的线性聚合物相比,具有较小的流体力学体积造成的。这为证明制备的聚合物是三臂星形又提供了一个证据。星形聚合物的理论分子量可根据公式(3)计算:

$$M_{n,th} = \text{Conversion} \times (M_{\text{MPCS}}/M_I) \times 404 + M_m \quad (3)$$

式中的 M_{MPCS} 和 M_I 分别代表单体 MPCS 和三官能团引发剂(I_c 和 I_d)的起始摩尔数。 404 和 M_m 分别代表单体 MPCS 和三官能团引发剂(I_c 和 I_d)的分子量。

Fig 2-8 是三臂星形液晶聚合物的核磁共振氢谱图 ($M_{n, \text{GPC}} = 0.58 \times 10^4 \text{g/mol}$)。7.20-8.30 ppm (peak c) 的吸收峰对应于聚合物侧基中间苯环氢的吸收峰; 6.30-7.20 ppm (peak d) 的吸收峰为聚合物侧基中旁边两个苯环氢的吸收峰; 3.30-4.0 ppm (peak e) 的吸收峰对应于侧基中甲氧基氢的吸收峰; 1.30-2.50 ppm 左右 (peak b) 的一个宽峰为聚合物主链氢的吸收; 1.25 ppm (f) 的信号峰归属于与溴原子相连的末端次甲基质子的化学位移, 4.3-4.6 ppm 的信号

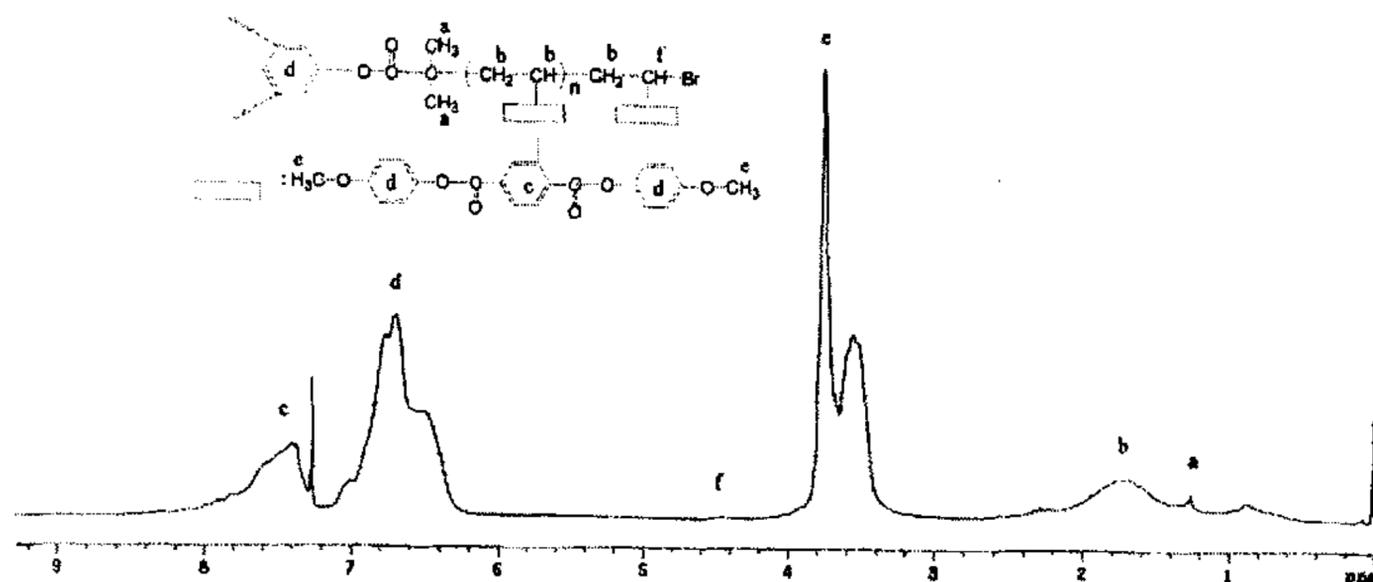


Fig 2-8 ^1H NMR spectra of three-arm star shaped mesogen-jacketed liquid crystal polymer (TA_1) ($M_{n, \text{GPC}} = 0.58 \times 10^4 \text{g/mol}$) in CDCl_3 .

峰归属于溴端次甲基氢的化学位移。PMPCS 的分子量 $M_n(\text{NMR})$ 可以根据核磁数据由公式 (4) 计算得到:

$$M_n(\text{NMR}) = 3(A_e/6A_f) \times 404 + M_m \quad (4)$$

这里的 A_e 和 A_f 分别代表 3.3-4.0 ppm (peak e) 的吸收峰所对应的侧基中甲氧基氢的积分强度和 4.3-4.6 ppm (peak f) 的吸收峰所对应的溴端次甲基氢的积分强度; 404 和 M_m 分别代表单体和引发剂的分子量。

用三官能团引发剂 (I_d) 在氯苯溶剂中引发 MPCS 的原子转移自由基聚合, 其研究结果基本类似于引发剂 (I_c) 的情况。

第三节 刚性链为臂的四臂星状液晶聚合物的合成与表征

一、引言

具有规则结构的星形聚合物的合成通常是通过活性聚合的方法实现的。星形聚合物可由两条途径合成,即先臂后核(arm-first)和先核后臂(core-first)。前者是将活性链与二乙烯类化合物反应或多官能团化合物偶联。与二烯类化合物反应得到的星形聚合物具有几乎一致的臂长和有统计分布的臂数。与多官能团化合物偶联方法能得到确定数目的臂数,但是后期需要分离。先核后臂途径得到的星形聚合物具有近乎一致的臂长和预知的臂数^[21]。在这一方法中,通常采用活性阳离子聚合、开环易位聚合和基团转移聚合^[21-22],很少采用活性阴离子聚合,因为多官能团引发剂的金属盐在烃类溶剂中的溶解度低。最近,“活性”/控制自由基聚合,主要有氮氧化合物调节的稳定自由基聚合(SFRP)^[23], ATRP^[24]和 RAFT^[25]等被开发出来,为星形聚合物的合成提供了一个新的途径。其中, ATRP 研究十分广泛。与其它类型的聚合物相比,规整星形聚合物的合成报道相对较少。Matyjaszswki 等曾提及用六溴甲基苯为引发剂进行 St、MA 和 MMA 的 ATRP,由于该引发剂在反应介质中低的溶解度,限制了该方法的应用^[26]。Sawamoto 等报道以三官能团引发剂和 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)/\text{Al}(\text{OR})_3$ 为引发体系合成了三臂 PMMA,证明了该聚合为自由基聚合,且具有活性特征,所得聚合物分子量可控且有窄的分子量分布^[27];类似地,他们小组以多二氯代醋酸酯取代的枷烷(calix[n]arene[n=4, 6, 8])和 CuBr/bipy 为引发剂合成了四、六和八臂的星形聚合物^[28];Gnanou 等以八-[2-溴丙酸酯]取代的枷烷(calix[8]arene)和 CuBr/bipy 为引发体系制备了八臂星形 PSt^[29]。Matyjaszswski 等^[30]用无机有机混杂制备的引发剂合成了不同臂长和组成的四臂、八臂星形聚合物。Pugh^[31]等也报道了三臂星形液晶性聚丙烯酸酯的合成。

尽管近年来在星形聚合物的合成和性能研究方面取得了比较重要的进展,但要尽量全面地理解这些独特而有用的聚合物,还需

要去做很多工作。文献对星形聚合物在各种不同领域的应用已有很多报道，但未见有以刚性链为臂的星形甲壳型液晶聚合物的报道。本文先合成了一种四官能团小分子引发剂 α -溴异丁酸季戊四醇四酯(PT-Br)通过 ATRP 的方法引发单体乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯(MPCS)制备了四臂星形甲壳形液晶聚合物。

二、实验部分

1. 主要试剂来源与处理

三乙胺 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司, 在对甲苯磺酰氯中回流 12h, 干燥情况下蒸馏备用;

N,N-二甲基氨基吡啶 (DMAP) (AR): Acros, 在苯中重结晶;

二氯甲烷 (AR): 北京化学试剂厂, 用浓硫酸洗至硫酸为无色, 用水、5%碳酸氢钠水溶液、水依次洗至中性, CaH_2 干燥, 蒸馏备用;

氯苯 (AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司, 浓硫酸洗至硫酸无色, 用水、5%的碳酸钠水溶液、水洗至中性, 无水氯化钙干燥, 减压蒸馏备用。

四氢呋喃 (AR): 四川成都市联合化工试剂研究所
 CaH_2 干燥, 蒸馏备用。

季戊四醇 (AR): 上海化学试剂一厂

其他试剂如: α -溴代异丁酰溴, $\text{CuBr} \cdot \text{Sp}$ 、MPCS 等来源与处理方法同第二章第一节, 其他常用试剂不一一列出。

2. 四官能团引发剂 α -溴异丁酸季戊四醇四酯的合成 (PT-Br)

在带有搅拌、回流冷凝管(附干燥装置)和滴液漏斗的 250ml 三口瓶中加入 0.062g(0.0045mol) 季戊四醇, 1.65g (0.0135mol) DMAP, 1.26g (0.0135mol) 三乙胺和 50ml 干燥 THF, DMAP 溶解后, 用冰盐浴将反应体系冷却至 0°C 。从滴液漏斗慢慢滴入含 5.94g(0.027mol) α -溴代异丁酰溴和 20ml THF 的溶液, 产生大量白色沉淀, 加完后使体系自然升温至室温, 继续反应 24h, 旋干 THF, 加入 100ml 苯溶解产物, 过滤除去铵盐, 产物的苯溶液依次

用水、5%盐酸、水洗至中性，干燥后，旋干苯，用二氯甲烷走柱，再用石油醚重结晶得产物 0.13g，产率 42%。熔点 133-134℃。¹H NMR (δ)： 1.93ppm, s, 24H(-CO-CBr(CH₃)₂); 4.31ppm, s, 8H(C-CH₂-O-CO-)。元素含量理论值: C (34.44%); H (4.41%); 元素含量实验值 C (33.60%); H, (4.22%)。

3. 四臂星状甲壳型液晶聚合物的合成

将 PT-Br、MPCS、CuBr 和 Sparteine 按 1:n:4:8 的摩尔比例 (n 为聚合物中 PMPCS 的设计聚合度) 加入一干燥的玻璃聚合管中，加入氯苯使引发剂和 PMPCS 的总浓度保持为 20%，进行冷冻—真空抽气—融化三次循环以排除氧气。真空封管，将聚合管置于 90℃ 恒温油浴中，反应一定时间后，取出玻璃管，放入冰水浴中冷却，停止聚合。打开封管，用 5 倍的 THF 溶液进一步稀释聚合物溶液，将聚合物溶液通过一装有活性 Al₂O₃ 的柱子，以除去反应体系中的络合物，然后用大量的甲醇沉淀聚合物，过滤，甲醇洗涤，真空干燥。用重量法计算转化率。

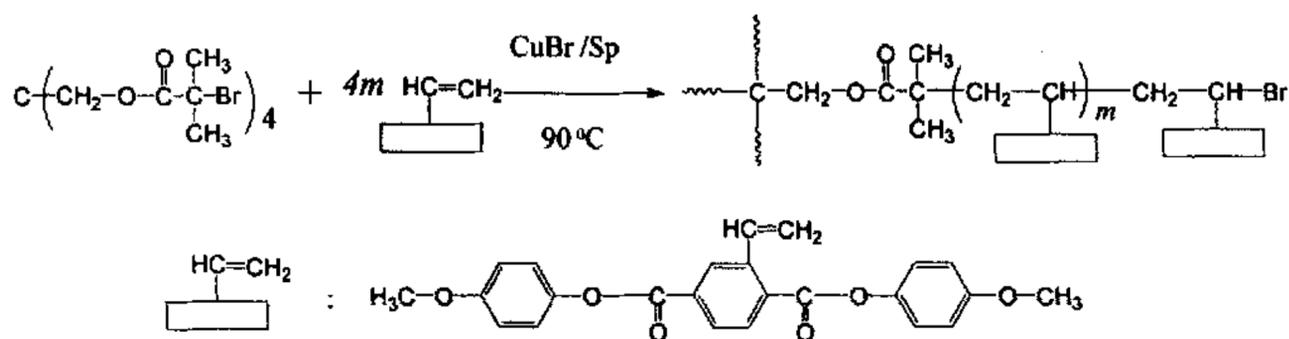
4. 仪器与测试条件

分子量及分子量分布用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪测量，分离柱为 Waters styragel columns(10³, 10⁴, 10⁵Å)，流动相 THF 的流速 1.0ml/min，测试温度 35℃，用单分散的聚苯乙烯作标定。¹H NMR 谱图用 Bruker ARX400 核磁共振仪 (400MHz) 在 25℃ 下测得，四甲基硅烷为内标，CDCl₃ 为溶剂。热分析数据由 Perkin Elmer DSC-7 热分析仪测得，In 校正温度和热焓值，氮气保护，升降温速度均为 10℃/min。液晶性用带 Leitz 350 热台的 Leitz Laborlux 12 POL 偏光显微镜观察。

三. 结果与讨论

1. 四臂星形聚合物的合成

本文选用 CuBr/Sparteine 为催化剂， α -溴异丁酸季戊四醇四酯 (PT-Br) 为引发剂在氯苯溶剂中进行 MPCS 的原子转移自由基



Scheme 2-4 Synthetic route of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymer.

聚合(合成路线见 Scheme 2-4)。当反应混合物升温至 40℃ 以上时,体系成为均相体系,温度进一步升高体系转变成浅红色,随着反应的进行体系始终为浅红色均相体系,反应条件和结果见 Table 2-3。

Fig 2-10 和 Fig 2-11 为 MPCs 聚合反应研究的一般结果。从 Fig 2-10 可以看出,单体转化率保持在 75% 以下时, $M_{n(GPC)}$ 随单体转

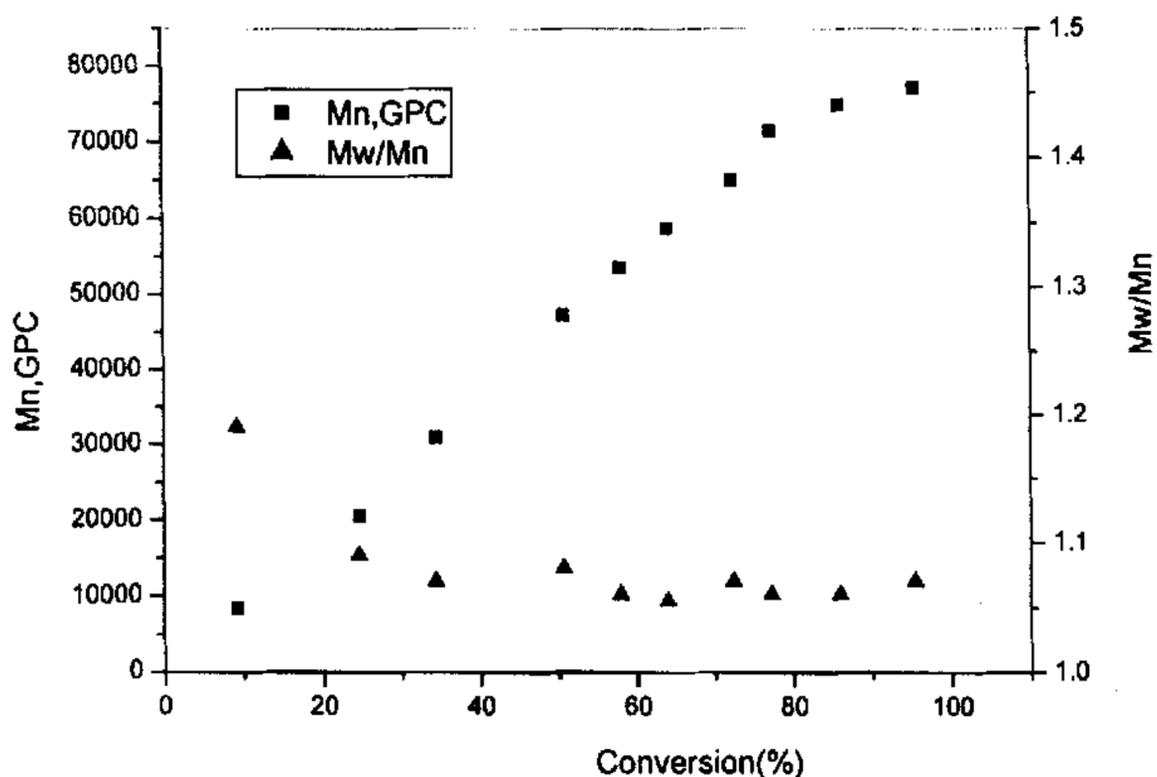


Fig 2-10 Dependence of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymer the average number molecular weight and polydispersity on the monomer on conversion at 90℃. Conditions: MPCs : Ph-Cl = 20 : 80, MPCs : PT-Br : CuBr : Sp = 400 : 1 : 4 : 8

化率增长而线性增长, 单体转化率保持大于 75% 时, $M_{n(\text{GPC})}$ 随单体转化率增长而偏离线性关系, 说明 PMPCS 的分子量可由 MPCS 单体消耗的摩尔数与加入的引发剂量之比来控制, 所得的聚合物分子量分布也较窄 (1.05~1.19)。从 Fig 2-11 可以看出, 不同温度下 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合反应时间 (t) 呈线性关系, 这说明达到 75% 转化率时链自由基的浓度也保持恒定; 聚合反应速率与单体浓度是一次反应关系。这意味着此聚合体系, 在整个反应过程中, 活性中心的浓度基本保持不变, 该聚合反应为“活性”/可控自由基聚合反应。

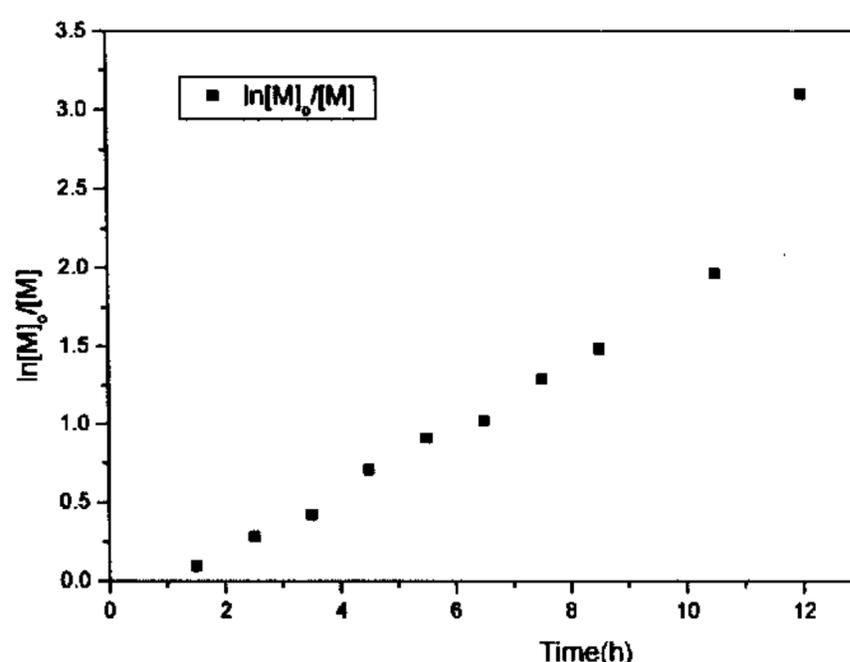


Fig 2-11 Time dependence of $\ln[M]_0/[M]$ at 90°C temperature where $[M]_0$ and $[M]$ are the MPCS concentration at 0 and t, respectively. Conditions same as in Fig 2-10.

Fig 2-12 显示了 MPCS 聚合后得到的星形聚合物的 GPC 曲线图。Matyjaszewski, Gnanou 等^[39-30]报道: 在与引发剂相比, 催化剂浓度较高, 或较小的摩尔比 (单体/引发剂) 的情况下, 容易导致分子间的偶联反应, 造成不对称的 GPC 峰, 在高分子量部分出现肩峰。只要在足够低的稳定自由基浓度条件下, 即使转化率达到 74%, 也能得到分子量可控、分子量分布窄的星形聚合物^[33], 高的自由基浓度必然导致链自由基的终止, 生成环状产物。本工作以

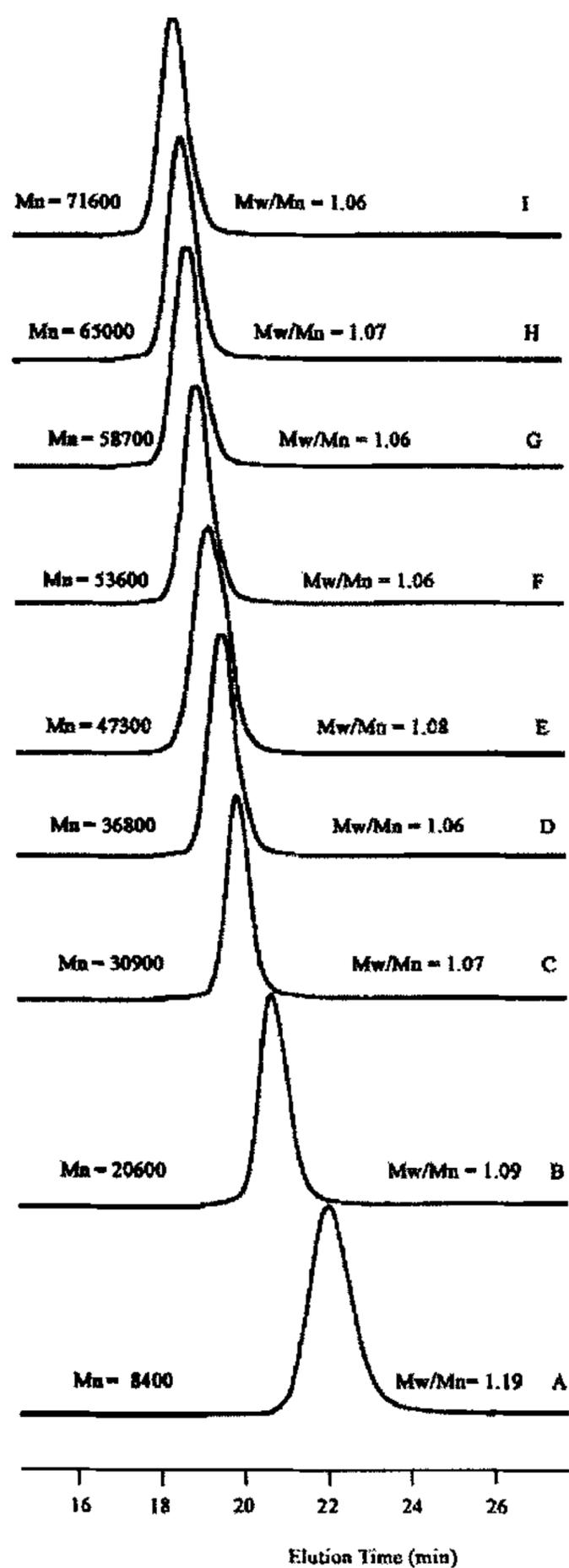


Fig 2-12 GPC trace of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymers of different $M_{n,GPC}$

PT-Br/CuBr/Sp 为引发体系进行 MPCs 的 ATRP 时, 选用合适的实验条件即: PT-Br:CuBr:Sp:MPCs = 1:4:8:400, 单体浓度为 20%, 即使转化率达到 86%, 分子间也没有发生偶联反应, GPC 图没有不对称的峰出现 (见 Fig 2-12)。GPC 的测试得到是分布较窄、对称的单峰形曲线。说明了所得到的聚合物是分子量可控、分子量分布窄的星形聚合物。结果可一步通过 $^1\text{H NMR}$ 得到证实。Table 2-3 中可以看出, 由 GPC 测得的分子量与由转化率计算的理论分子量有较大的偏离, 可能是由于星形聚合物与相同分子量的线性聚合物相比, 具有较小的流体力学体积造成的。这为证明制备的聚合物是四臂星形又提供了一个证据。星形聚合物的理论分子量

Table 2-3 GPC, NMR, DSC data and liquid crystallinity of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymers

Polymer	$M_{n,th}^1$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,NMR}^2$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,GPC}^3$ ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n	$T_g(^{\circ}\text{C})^4$	$T_g(^{\circ}\text{C})^5$	LC ⁶
A	1.57	1.46	0.84	1.19	108.6	106.0	No
B	4.05	3.64	2.06	1.09	110.0	107.0	No
C	5.63	5.12	3.09	1.07	119.6	115.5	No
D	6.70	6.15	3.68	1.06	125.4	119.6	Yes
E	8.44	/	4.73	1.08	129.0	120.5	Yes
F	9.71	/	5.36	1.06	130.8	120.9	Yes
G	10.42	/	5.87	1.06	130.2	123.0	Yes
H	11.78	/	6.50	1.07	130.3	119.4	Yes
I	12.56	/	7.16	1.06	134.5	121.2	Yes
J	13.90	/	7.49	1.06	135.6	122.7	Yes
K	15.44	/	7.71	1.06	136.0	123.1	Yes

1). $M_{n,th}$ was calculated according to Eq.(5)

2). $M_{n,NMR}$ was calculated based on proton NMR data.

3). Measured on water-2414 GPC instrument

4). T_g measured at the first heating scan.

5). T_g measured at the second heating scan.

6). Phase behavior as observed by polarized optical microscopy.

可根据公式 (5) 计算:

$$M_{n,th} = \text{Conversion} \times (M_{\text{MPCS}}/M_I) \times 404 + 732 \quad (5)$$

式中的 M_{MPCS} 和 M_I 分别代表单体 MPCS 和四官能团引发剂(PT-Br)的起始摩尔数。404 和 732 分别代表单体 MPCS 和四官能团引发剂(PT-Br)的分子量。

Fig 2-13 是四臂星形聚合物 PMPCS 的核磁共振氢谱图 ($M_{n, \text{GPC}} = 0.84 \times 10^4 \text{g/mol}$)。7.2-8.0 ppm (peak c) 的吸收峰对应于聚合物侧基中间苯环氢的吸收峰; 6.35-7.2 ppm (peak d) 的吸收峰为聚合物侧基中旁边两个苯环氢的吸收峰; 3.3-4.0 ppm (peak e) 的吸收峰对应于侧基中甲氧基氢的吸收峰; 1.2-2.6 ppm 左右 (peak b) 的一个宽峰为聚合物主链氢的吸收; 1.25 ppm (f) 的信号峰归属于与溴原子相连的末端次甲基质子的化学位移, m (peak a) 的吸收峰为引发剂碎片中甲基氢的吸收峰; 4.3-4.6 ppm (g)

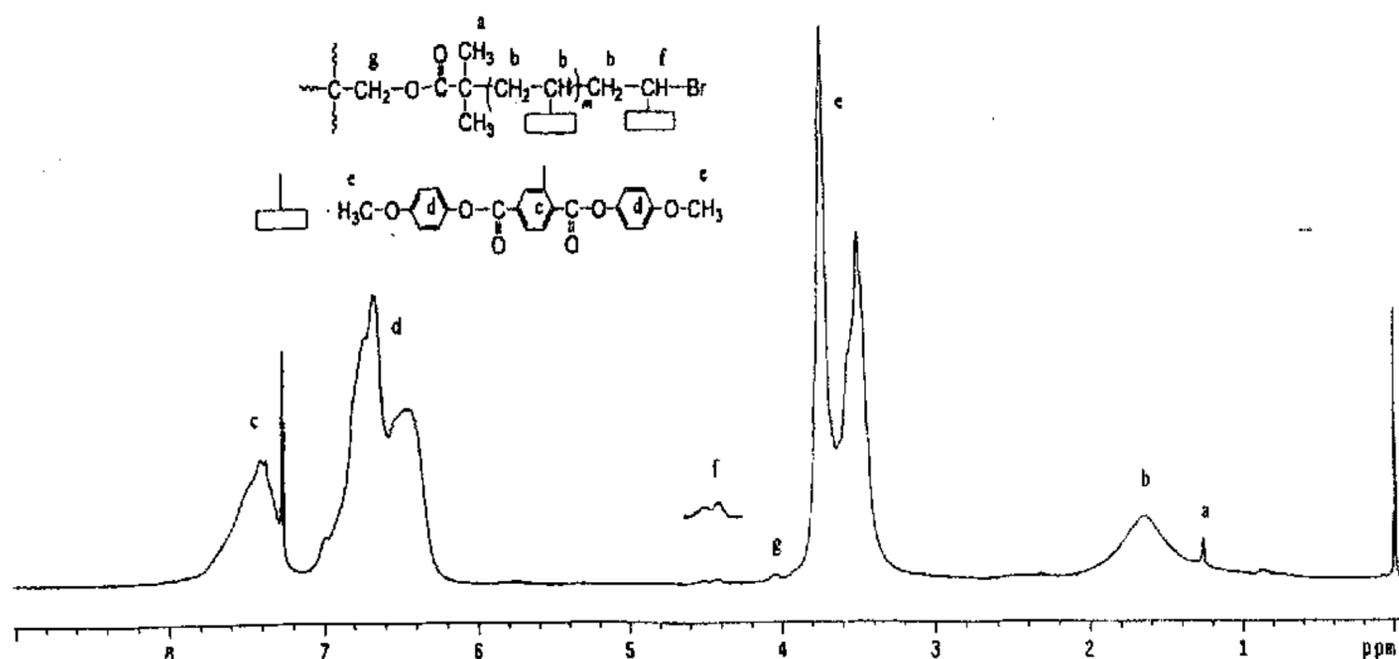


Fig 2-13 ^1H NMR spectra of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymer (A) ($M_{n, \text{GPC}} = 0.84 \times 10^4 \text{g/mol}$) in CDCl_3

处的信号峰分别归属于引发剂 PT-Br 中的亚甲基氢的化学位移。PMPCS 的分子量 $M_n(\text{NMR})$ 可以根据核磁数据由公式 (2) 计算得到。

$$M_{n,\text{NMR}} = 4(I_e/6I_f) \times 404 + 732 \quad (6)$$

这里的 I_e 和 I_f 分别代表 3.3-4.0 ppm (peak e) 的吸收峰所对应的侧基中甲氧基氢的积分强度和 1.2-2.6 ppm (peak b) 的吸收峰所对应的聚合物主链氢的积分强度; 404 和 732 分别代表单体和引发剂的分子量。

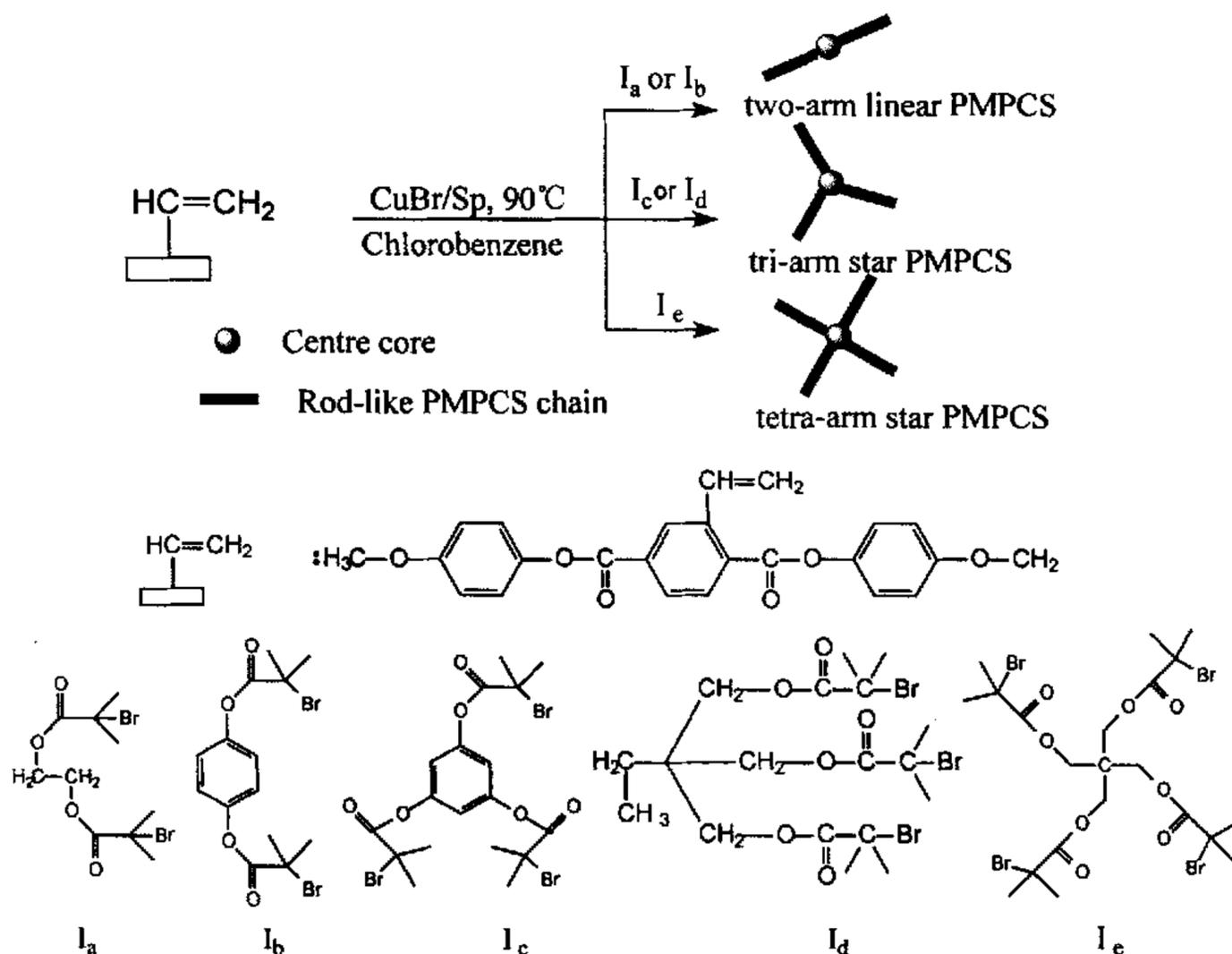
从 Table 2-3 可以看出, 所有四臂星状聚合物的理论分子量均大于 GPC 测得分子量的值, 但却与 $^1\text{H NMR}$ 测得分子量的值相近. 其原因一是四臂星形聚合物 PMPCS 与用作标样的 PS 具有不同的流体力学行为的缘故, PMPCS 的重复单元分子量 (404g/mol) 远大于 PS 重复单元分子量 (104g/mol), 从而使 PMPCS 的流体力学体积小于同一分子量的 PS 的流体力学体积; 其原因二是星形聚合物相对于线形聚合物具有流体力学体积小的缘故, 这进一步说明了我们合成的产物为星聚合物。

第四节 分子量对线性及星状液晶聚合物液晶行为的影响

一、引言

物质的结构与性能紧密相关,分子量是聚合物的重要特性,也是影响高分子相行为的重要因素。Flory 曾从理论上说明了刚性棒状液晶高分子的液晶态的热稳定性与分子量有关,分子量越高,则越易生成液晶态,液晶态的稳定性越高。在过去的几十年里,许多科研工作者研究了主链液晶高分子和侧链液晶高分子的分子量和相行为的关系^[14,31-35]。Zhang^[14]等用 ATRP 的方法以单官能团引发剂引发 MPCCS 合成了一系列具有不同分子量和分子量分布的甲壳型液晶聚合物,并研究了聚合物的分子量和分子量分布对液晶性的影响。Pugh 等^[31-32] ATRP 聚合 N-(4'-cyano phenyl-4"-phenoxy) undecyl acrylate 单体得到三臂星形聚合物和线性聚合物,并讨论了产物分子量分布的宽窄和分子结构对这些液晶聚合物的热致液晶行为的影响。对于甲壳型液晶高分子,由于庞大且刚性的液晶基元是直接或仅通过较短的柔性间隔基联结于主链之上,主链将被迫采取伸展链构象,高分子链为半刚性链。此观点得到了许多实验事实的证明^[5,7-13]。例如,对这一类聚合物的液晶相织构研究发现,它们与刚性主链型液晶高分子一样,能产生刚性主链型液晶高分子所特有的“条带织构”^[36-37],这说明它们的链性质与主链型液晶高分子相似,而不同于尾接型侧链液晶高分子;宛新华等人利用粘度法和静态光散射法研究了这类液晶高分子的稀溶液性质,发现它们在四氢呋喃中采取蠕虫状链构象,构象保持长度约为 12nm,大大高于柔性链高分子但低于高度刚性的溶致液晶高分子的相关值,与主链型热致液晶高分子相当^[38]。对于主链型液晶高分子,现有液晶理论都证明要形成稳定的液晶相,其中介基元必须达到一定的长径比,如果对于甲壳型液晶高分子的理论预测是对的,甲壳型液晶高分子也应该存在一个最小长度,使其长径比达到形成液晶相的要求,为此,本工作用 ATRP 方法合成了不同分子量的具有不同臂数 PMPCS,合成路线

如 Scheme 2-5, 并用 POM、DSC、WAXD 等手段研究了其液晶性与分子量及分子形状的关系。



Scheme 2-5 Synthetic route of multi-armed liquid crystal polymer

二、实验部分

1. 仪器与测试条件

分子量及分子量分布用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪测量, 分离柱为 Waters styragel columns(10^3 , 10^4 , 10^5\AA), 流动相 THF 的流速 1.0ml/min, 测试温度 35°C , 用单分散的聚苯乙烯作标定。热分析数据以 Perkin Elmer DSC-7 热分析仪测得, In 和 Sn 校正温度和热焓值, 氮气保护, 升降温度均为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。液晶性用带 Leitz 350 热台的 Leitz Laborlux 12 POL 偏光显微镜。变温 X 衍射图谱由 Philips X'pert Pro 射线衍射仪在测得, 扫描范围 $1.5-35^\circ$, 测试条件氮气保护下, 40°C 到 230°C , 升降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2. 不同分子量多臂 PMPCS 样品的合成

将 MPCs、CuBr、Sparteine 和多官能团引发剂按所设计聚合度的摩尔比例加入一干燥的玻璃聚合管中,再加入氯苯使单体质量浓度为 20%,真空封管后,将聚合管置于 90℃恒温油浴中,反应一定时间后,取出玻璃管,放入冰水浴中冷却,停止聚合。打开封管,用 5 倍的 THF 溶液进一步稀释聚合物溶液,将聚合物溶液通过一装有活性 Al_2O_3 的柱子,以除去反应体系中的络合物,然后用大量的甲醇沉淀聚合物,过滤,甲醇洗涤,真空干燥。得到一系列具有不同分子量的二臂、三臂和四臂星形的 PMPCS, GPC 测分子量及分子量分布,选取不同的分子量样品用做研究液晶性。

3. 液晶结构的观察

将少量样品置于两盖玻片之间,置于热台上,通过升降温观察样品的结构及变化,选择稳定、清晰、典型的画面拍照。为确定样品相变温度和重复观察结构的变化,可调节升降温速率;也可以采取溶液滴膜的方法来制样,通过配制不同浓度的聚合物溶液可得到不同厚度的膜,选择厚度合适的膜来观察结构,取得了满意的效果。

三、结果与讨论

Fig 2-14 为多臂星形甲壳型液晶聚合物第二次升温的 DSC 曲线,从图上可以看出,每个样品均有一个 T_g 值,为了消除热历史,首先以 20℃/min 从 50℃ 至 180℃ 进行第一次升温,停留 2min,降温,再以同样的条件进行第二次升温。聚合物的玻璃化温度随分子量增加而上升,当到分子量大于一定值以后基本保持不变。

Table 2-4 列出了多臂星形甲壳型液晶聚合物不同分子量样品的 DSC 和 POM 的研究结果。在偏光显微镜下升温观察不同臂数和不同分子量的 PMPCS 样品,发现二臂 (DE 和 DB 系列)、三臂 (TR 和 TB 系列) 和四臂星形聚合物 (TE) 出现液晶的临界分子量值 ($M_{n,GPC}$) 分别为 18700g/mol、18400g/mol、26900g/mol、27300g/mol、和 36800g/mol,而其理论分子量值的比值近似于 2 : 2 : 3 : 3 : 4,在临界温度值以下没有液晶相出现。同时发现两种系

列具有不同分子形状的二臂线性聚合物（DE 和 DB 系列）和三臂线性聚合物（TR 和 TB 系列）出现液晶的临界温度值差值很小，

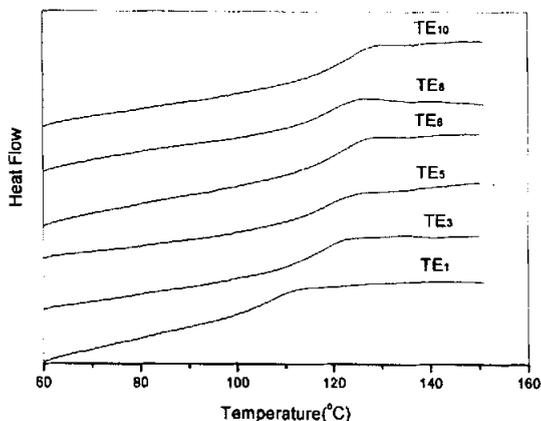


Fig 2-14 A. DSC traces recorded during the second heating scan of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymers of different $M_{n,GPC}$ (ATRP of MPCs initiated by trifunctional initiators I_d).

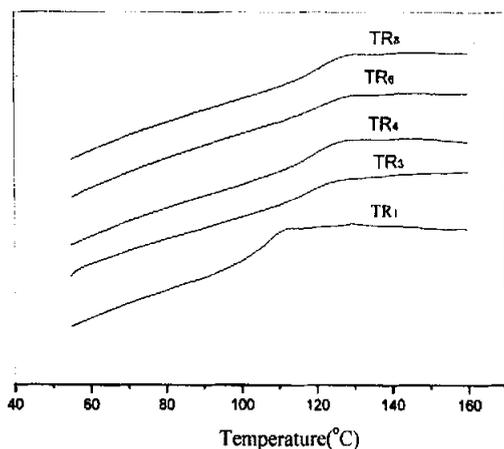


Fig 2-14 B. DSC traces recorded during the second heating scan of tri-arm star mesogen-jacketed liquid crystal polymers. (ATRP of MPCs initiated by trifunctional initiators I_c)

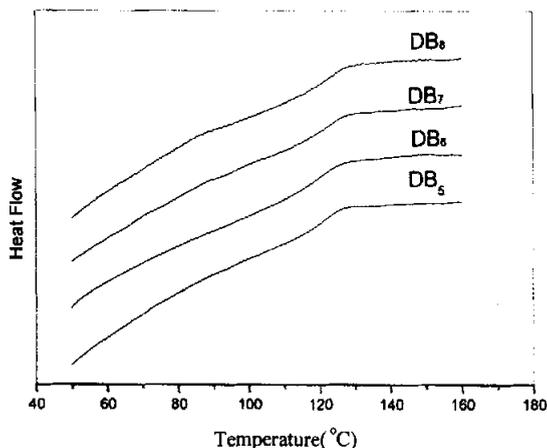


Fig 2-14 C. DSC traces recorded during the second heating scan of two-armed mesogen-jacketed liquid crystal polymers (ATRP of MPCS initiated by difunctional initiators I_b)

这进一步证明了星形 PMPCS 的分子形状对其液晶性没有影响。PMPCS 只有分子量大于一定数量后才出现液晶性这一现象不同于一般的侧链型液晶聚合物，Stevens 等^[32]曾对不同分子量的侧链型液晶聚合物的液晶行为进行过全面的研究，发现单体或低聚体为结晶性化合物，随聚合物的分子量增加聚合物先转变为单向性液晶高分子进而转变为双向性液晶高分子，出现玻璃化转变，且 T_g 及液晶相间转变温度和液晶相清亮点都随分子量而上升，液晶稳定性增加。这一现象也不同于一般的主链型液晶聚合物，Zhou 等^[33]对不同分子量的主链型液晶聚合物的液晶行为进行过认真的研究，发现提高聚合物的分子量可以将单向性液晶高分子转变为双向性液晶高分子，聚合物的熔点和清亮点在较大的分子量范围内随分子量的上升而上升。一般的侧链型液晶聚合物和主链型液晶聚合物有一个共同点，即随分子量上升，尽管液晶稳定性增加，但高有序性的结

Table 2-4 GPC, NMR, DSC data and liquid crystallinity of multi-armed mesogen-jacketed liquid crystal polymers⁶

Polymer	$M_{n,th}^1$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,NMR}$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,GPC}$ ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n	T_g^2 ($^{\circ}C$)	LC ³
Di-arm PMPCS ⁴						
DE ₁	0.81	0.73	0.67	1.13	108.0	No
DE ₂	1.75	/	1.16	1.08	117.0	No
DE ₃	2.68	/	1.74	1.08	119.0	No
DE ₄	2.91	3.10	1.87	1.09	120.0	Yes
DE ₅	4.76	/	2.73	1.06	119.0	Yes
DE ₆	6.14	/	3.29	1.08	120.0	Yes
DE ₇	6.38	/	3.73	1.09	120.4	Yes
DE ₈	6.79	/	3.98	1.08	121.0	Yes
DE ₉	7.27	/	4.21	1.09	121.0	Yes
DE ₁₀	7.51	/	4.47	1.11	122.0	Yes
Di-arm PMPCS ⁵						
DB ₁	0.51	0.61	0.42	1.11	107.0	No
DB ₂	2.01	1.89	1.20	1.10	109.0	No
DB ₃	2.77	/	1.68	1.09	116.0	No
DB ₄	3.07	/	1.84	1.08	114.0	Yes
DB ₅	4.79	/	2.82	1.10	119.0	Yes
DB ₆	6.30	/	3.75	1.08	120.3	Yes
DB ₇	7.44	/	4.30	1.08	120.5	Yes
DB ₈	7.72	/	5.40	1.10	122.0	Yes
Tri-arm PMPCS ⁷						
TR ₁	0.96	1.04	0.58	1.16	108.0	No
TR ₂	3.76	4.05	2.39	1.12	117.0	No
TR ₃	4.48	/	2.69	1.09	118.5	Yes
TR ₄	6.19	/	4.20	1.08	119.8	Yes
TR ₅	7.64	/	4.75	1.07	119.7	Yes
TR ₆	9.57	/	5.34	1.08	120.5	Yes
TR ₇	10.40	/	5.85	1.09	122.0	Yes
TR ₈	11.03	/	6.00	1.08	123.0	Yes
TR ₉	11.51	/	6.18	1.09	123.0	Yes
Tri-arm PMPCS ⁸						
TB ₁	0.72	0.78	0.46	1.16	110.0	No
TB ₂	1.60	1.56	1.01	1.13	116.0	No
TB ₃	2.76		1.71	1.09	118.0	No
TB ₄	4.21		2.52	1.08	119.0	No
TB ₅	4.55		2.72	1.09	120.0	Yes
TB ₆	6.91		4.10	1.08	121.5	Yes
Tetra-arm PMPCS						
TE ₁	1.57	1.46	0.84	1.19	106.0	No
TE ₂	4.05	3.64	2.06	1.09	107.0	No
TE ₃	5.63	5.12	3.09	1.07	115.5	No
TE ₄	6.70	6.15	3.68	1.06	119.6	Yes

TE ₅	8.44	/	4.73	1.08	120.5	Yes
TE ₆	9.71	/	5.36	1.06	120.9	Yes
TE ₇	10.42	/	5.87	1.06	123.0	Yes
TE ₈	11.78	/	6.50	1.07	119.4	Yes
TE ₉	12.56	/	7.16	1.06	121.2	Yes
TE ₁₀	13.90	/	7.49	1.06	122.7	Yes
TE ₁₁	15.44	/	7.71	1.07	123.1	Yes

1). $M_{n,th}$ was calculated according to Eq: $M_{n,th} = ([M]/[I]_0) \times M_{w, MPCs} + M_{w, initiator}$.

2). T_g measured at the second heating scan.

3). Phase behavior as observed by polarized optical microscopy.

4). ATRP of MPCs initiated by difunctional initiator (I_a).

5). ATRP of MPCs initiated by difunctional initiator (I_b).

6). ATRP of MPCs initiated by trifunctional initiator (I_c).

7). ATRP of MPCs initiated by trifunctional initiator (I_d).

8). ATRP of MPCs initiated by di- (I_a, I_b), tri- (I_c, I_d) and tetrafunctional initiators (I_e) containing 2-bromopropionyloxy species. $[M]_0/[R-Br]_0/[CuBr(Sp)_2]_0$ 100:1:1, 90 °C, in chlorobenzene solution.

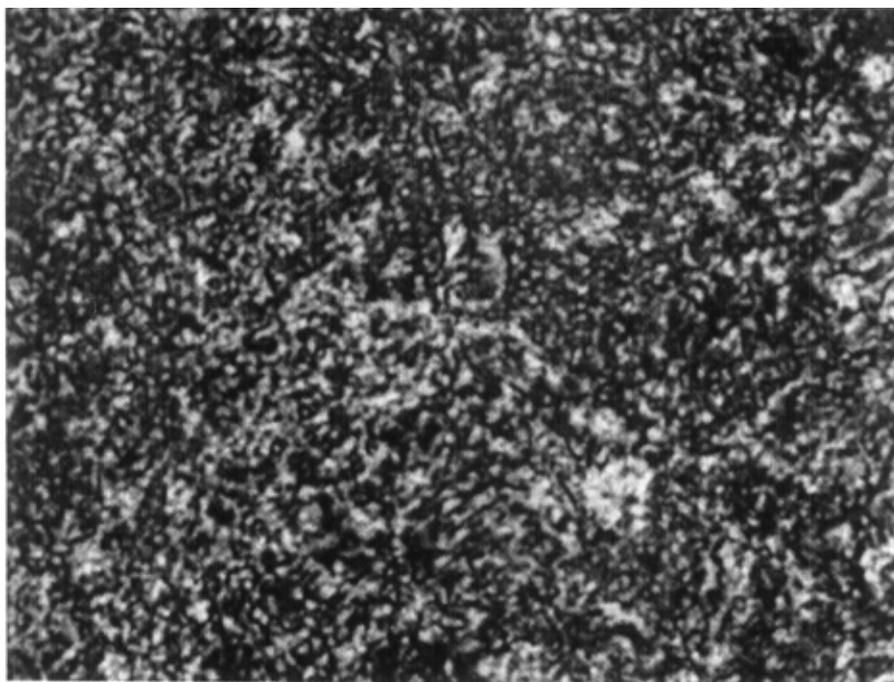


Fig2-15 Representative polarized optical micrograph (200x magnification) of the texture of DE₅ at 200°C

晶相的出现受到动力学等因素的影响而较难出现甚至根本就不会

出现, 转而出现有序性稍差的近晶相和向列相。本文研究的这类高分子液晶的单体为双向性液晶化合物, 低聚物不结晶也不出现液晶相, 只有分子量达到一定大小后, 才表现出稳定的液晶性, 即聚合物随分子量的增加而变得容易有序排列。对于这类具有特殊结构高分子液晶的液晶行为与其分子量的依赖关系有待作进一步的研究。这一结果说明组成甲壳型液晶聚合物中介基元的是整个高分子链, 而不是庞大的侧基, 要形成稳定的液晶相, 其中介基元亦必须达到一定的长径比, 即每段分子量必须达到一最低值。

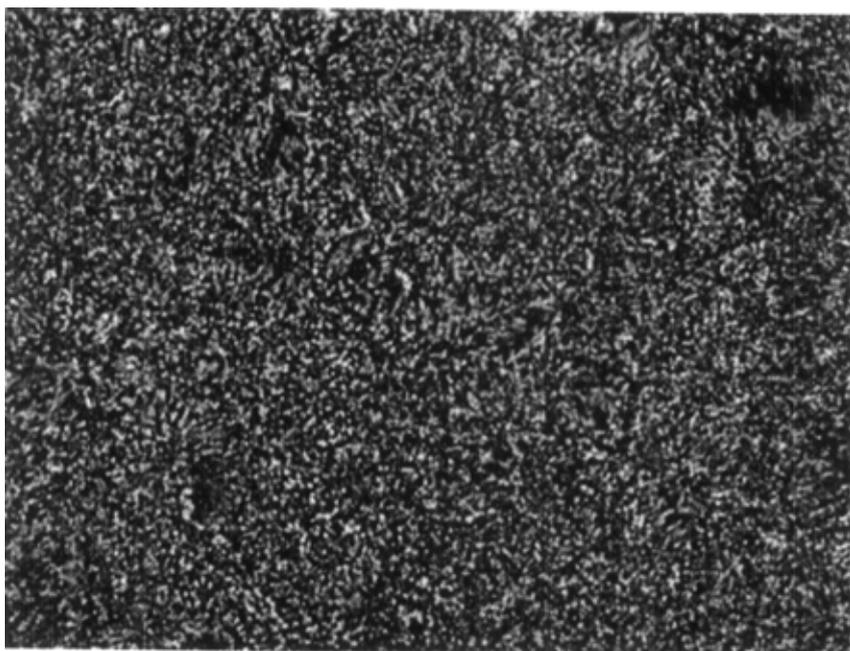


Fig2-16 Representative polarized optical micrograph (200x magnification) of the texture of TE_6 at 200°C

偏光显微镜 (POM) 观察发现, 所有聚合物在玻璃化温度以上并不马上发现双折射; 继续加热, 到特定的温度和分子量达到一定值时, 聚合物才开始呈现明显的双折射。由于聚合物的本体粘度很高, 聚合物织构发育很小, 用 POM 无法初步判断液晶相的结构。继续升温到 300°C , 双折射保留不变。Fig2-15 和 Fig 2-16 分别是

四臂和三臂星形甲壳型液晶聚合物通过偏光显微镜观察拍摄的液晶照片。

为了进一步研究多臂星状聚合物的分子形状和分子量对聚合物相变行为的影响，我们采用变温的 X 光粉末衍射对这些多臂星形聚合物进行了研究，所有具有液晶性的样品的 X 光衍射图在室温下都比较相似。在 X 光衍射图上有两个衍射峰，一个衍射峰在 $2\theta=5.8^\circ$ 左右的地方，另一个在 $2\theta=19^\circ$ 左右的地方。在升温 and 降温过程中， $2\theta=19^\circ$ 处的衍射峰的强度和形状基本不变，而小角度处衍射峰的强度和形状具有明显的温度依赖性。研究发现所有的样品都具有相似之处，我们着重研究了下面一些样品来说明多臂甲壳型液晶聚合物的分子形状和分子量对聚合物相变行为的影响。

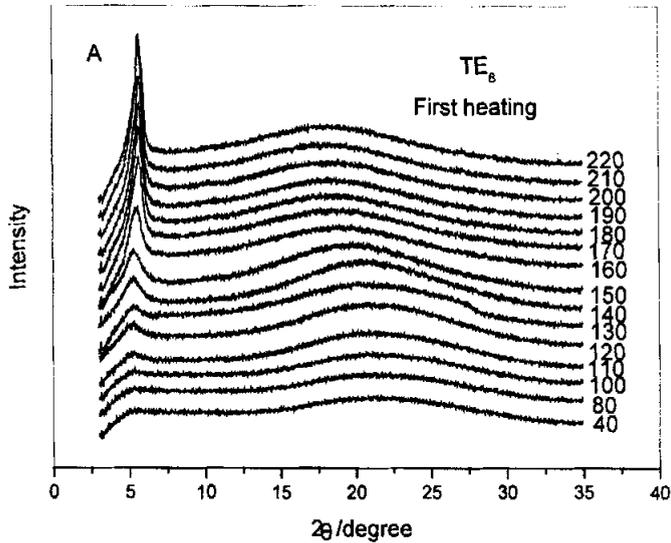


Fig2-17A WAXD powder patten recorded during the first heating scan of four-arm star liquid crystal polymer TE_6 .

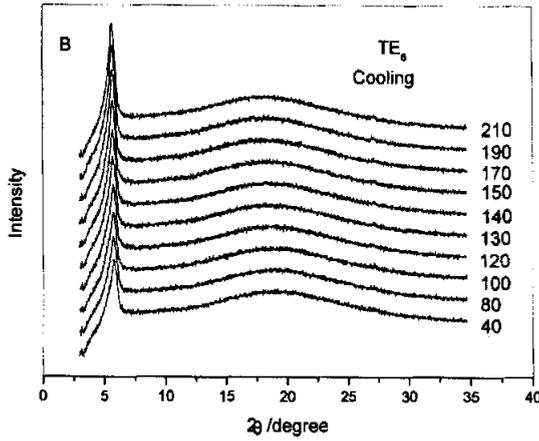


Fig2-17B WAXD powder patten recorded during the first cooling scan of four-arm star liquid crystal polymer TE6 .

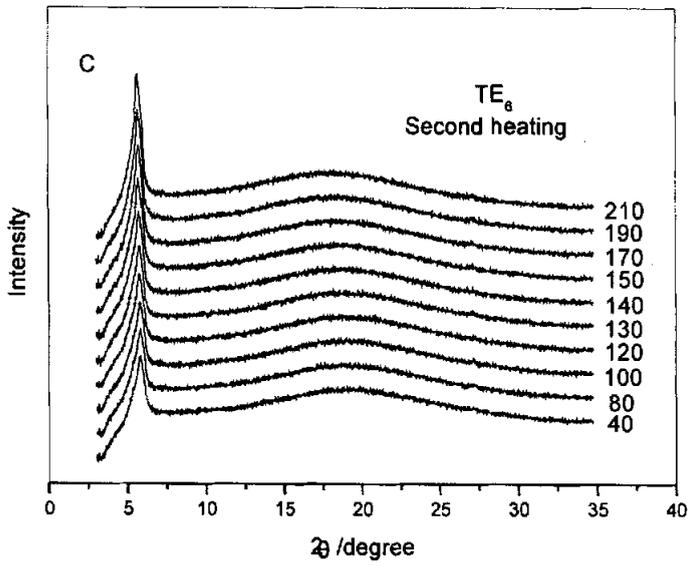


Fig2-17C WAXD powder patten recorded during the second heating scan of four-arm star liquid crystal polymer TE6 .

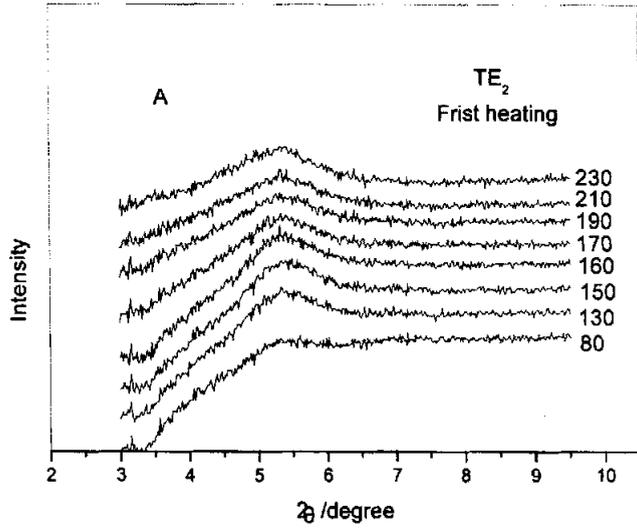


Fig2-18A WAXD powder patten recorded during the first heating scan of four-arm star polymer TE₂.

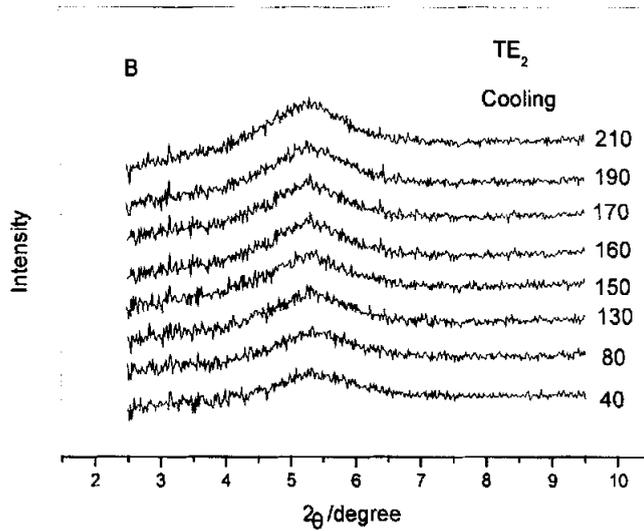


Fig2-18B WAXD powder patten recorded during the first cooling scan of four-arm star liquid crystal polymer TE₂.

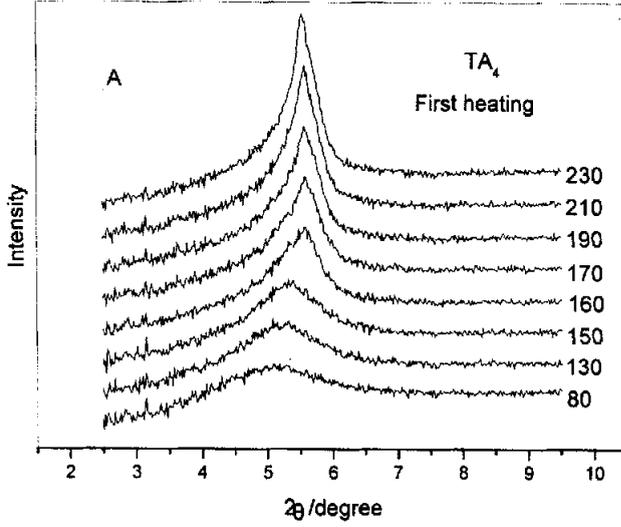


Fig2-19A WAXD powder patten recorded during the first heating scan of three-arm star liquid crystal polymer TA₄.

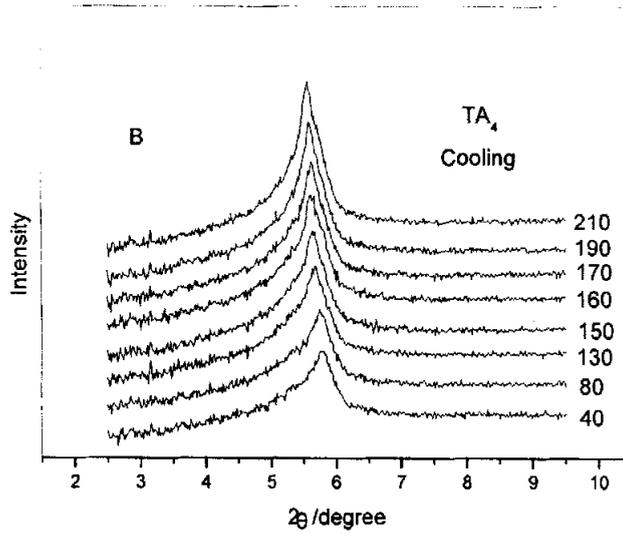


Fig2-19B WAXD powder patten recorded during the first cooling scan of four-arm star liquid crystal polymer TA₄

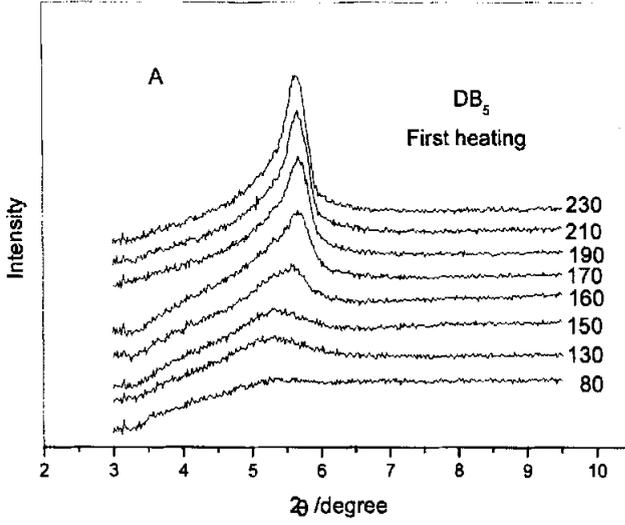


Fig2-21A WAXD powder patten recorded during the first heating scan of linear liquid crystal polymer DB₅.

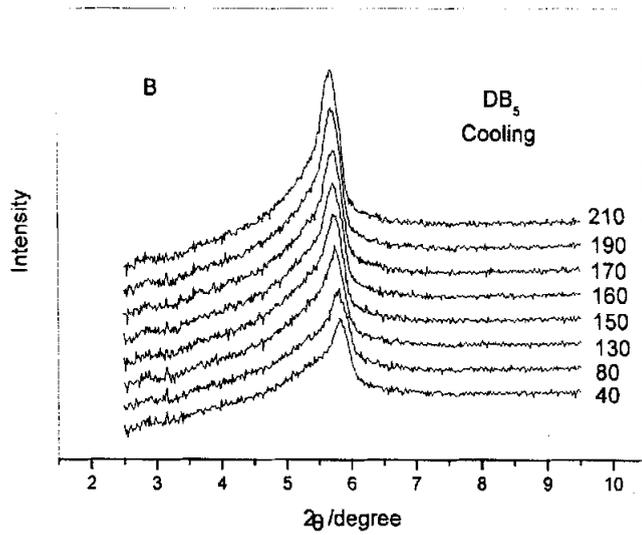


Fig2-21B WAXD powder patten recorded during the first cooling scan of linear liquid crystal polymer DB₅.

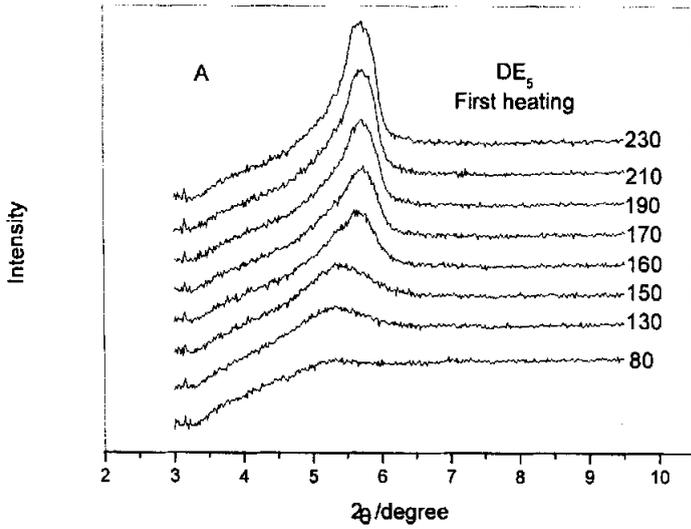


Fig2-22A WAXD powder patten recorded during the first heating scan of linear liquid crystal polymer DE₅.

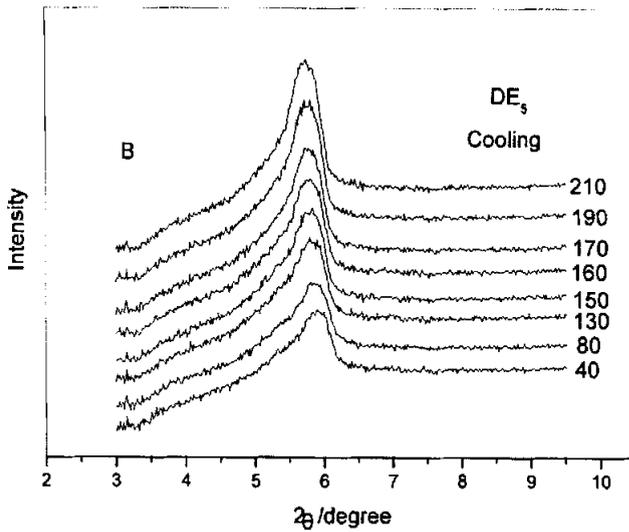


Fig2-22B WAXD powder patten recorded during the first cooling scan of linear liquid crystal polymer DB₅.

Fig2-17A 为 TE₆ 第一次升温时 X 光衍射图, B 为降温时 TE₆ 第一次降温时 X 光衍射图, C 为 TE₆ 第二次升温时 X 光衍射图, 升降温速度都为 10°C/min, 第一次升温过程中, 在 40~150°C 之间低角处的衍射峰较宽, 衍射强度比较低, 这说明在此温度范围内聚合物 DE₄ 没有产生超分子的长程有序。继续升温, 在 160°C 衍射强度突然变大, 峰形也变得尖锐, 随着温度的升高 $2\theta=5.73^\circ$ ($d=1.48\text{nm}$) 处的衍射强度不断增加, 峰形也变得更加尖锐。降温时随着温度的降低低角度的衍射强度略有下降, 峰形变宽, 衍射峰向高角度移动, 说明随温度的降低, 样品收缩。到玻璃化温度以下, 低角衍射强度依然很强, 说明液晶态被保留下来。C 为样品第二次升温的 X 光衍射图, 基本为第一次降温的逆过程, 说明第二次升温不再有相变发生。

Fig2-18A 为 TE₂ 第一次升温时 X 光衍射图, B 为降温时 TE₂ 第一次降温时 X 光衍射图, 从图上可以看出, 样品从 40°C 升温至 230°C, 在低角区始终只有一个无定形的散射包, 降温过程中, 基本没有发生变化, 这一结果与偏光显微镜观察结果保持一致, 这进一步证明了四臂星形甲壳型液晶聚合物的分子量必须达到一定的值才能出现液晶相。

Fig2-19、Fig2-20、Fig2-21 和 Fig2-22 分别为具有不同分子形状 of 三臂星形甲壳型液晶聚合物和线性甲壳型液晶聚合物的 X 衍射图, 粉末 XRD 表明当加热至 160°C 以上时, 该聚合物在 $2\theta=19.0^\circ$ 左右处存在一个漫反射峰; 在 $2\theta=5.8^\circ$ 左右一个尖锐的衍射峰, 随着温度的上升, $2\theta=5.8^\circ$ 处的衍射峰强度增加, 说明有序程度随温度升高而增加; 降温时, WXR D 图谱在 $2\theta=19.0^\circ$ 左右处的漫反射峰不变, 而在 $2\theta=5.8^\circ$ 左右衍射峰强度下降, 但其强度已不能下降到初始状态, 室温时仍保持一较强的衍射峰, 这一现象与 POM 观察的结果是一致的。研究结果表明聚合物的液晶性只对聚合物的分子量具有依赖性, 而与分子形状无关。

为了进一步探讨聚合物液晶相结构及相行为, 我们以 TE₆ 为代表, 初步研究这一类聚合物的相结构, 并结合上面的观察结果讨论

其相行为和相结构。聚合物 TE_6 的纤维是在 200°C 的液晶态熔体中抽丝制得的。Fig2-20 是聚合物 TE_6 纤维的二维 X 光衍射图。从图上可以看出，在赤道上小角有一队衍射弧，这对衍射弧对应着粉末 X 光衍射图上 $2\theta=5.73^\circ$ ($d=1.48\text{nm}$) 的衍射峰。另外还可以看到在广角的子午线方向有一对很弥散的弧。这一对衍射弧对应着 X 光衍射图上 $2\theta=20^\circ$ 处的衍射峰。这一结果与一维 X 光衍射的研究结果是一致的。

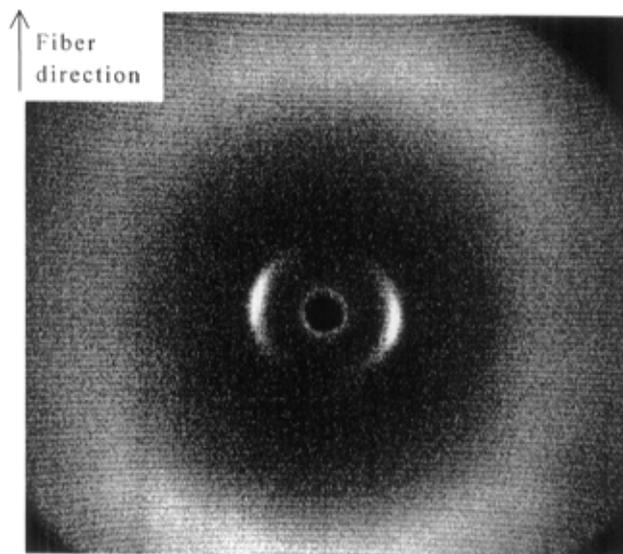


Fig2-21 2D-WAXD pattern of TE_6 : fiber drawn at 200°C

小 结

1. 设计并合成了两种不同结构的双官能团的引发剂 α -溴代异丁酸酯，通过 ATRP，分别引发单体乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯] (MPCS) 在氯苯溶液 (重量比 20%) 中进行聚合，成功地合成了具有不同分子形状的线性的聚 [乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯] (PMPCS) 甲壳型液晶高分子，用

GPC 进行了检测、并用核磁进行了表征。

2. 设计并合成了两种不同结构的三官能团的引发剂 α -溴代异丁酸酯, 通过 ATRP, 分别引发单体乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯] (MPCS) 在氯苯溶液 (重量比 20%) 中进行聚合, 成功地合成了以刚性链聚 [乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯] (PMPCS) 为臂的三臂星形甲壳型液晶高分子, 用 GPC 进行了检测, 并用核磁进行了表征。

3. 以季戊四醇与 α -溴代异丁酰溴的酯化反应, 合成含端溴的四官能团引发剂 (PT-Br), 通过 ATRP, 引发单体乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯] (MPCS) 在氯苯溶液 (重量比 20%) 中进行聚合, 成功地合成了以刚性链聚 [乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯] (PMPCS) 为臂的四臂的星形甲壳型液晶高分子, 用 GPC 进行了检测, 并用核磁进行了表征。

4. 为了进一步研究多臂甲壳型液晶高分子的液晶性与分子形状及分子量的影响, 我们用 DSC、POM 和 WAXD 等仔细研究了这些具有不同核的结构 (硬核、软核) 和不同臂数的多臂甲壳型液晶高分子的液晶性与分子形状及分子量的关系, 研究结果表明: 二臂 (DE 和 DB 系列)、三臂 (TR 和 TB 系列) 和四臂星形聚合物 (TE 系列) 出现液晶的临界分子量值 $M_{n, GPC}$ 分别为 18700g/mol、18400g/mol、26900g/mol、27300g/mol 和 36800g/mol, 而其理论分子量值的比值近似于 2: 2: 3: 3: 4, 在临界分子量值以下没有液晶相出现。即这些多臂聚合物的液晶性只与臂的长度有关, 其液晶性与核的结构即分子形状无关。

参考文献

- [1] Kwolek S L, Schaeffgen J R, Gulrich L W et. al, "Synthesis, anisotropic solutions and fibers of poly(1,4-benzamide)", *Macromolecules*, 1977, 10(6), 1390-1400.
- [2] Zhou Q F, Zhu X L, Wen Z Q, "Liquid-crystalline side-chain polymer without flexible spacer", *Macromolecules*, 1989, 22,

- 491-493
- [3] Zhou Q F, Li H M, Feng X D, "Synthesis of a new class of side chain liquid crystal polymers-polymers with mesogens laterally attached via short linkages to polymer backbones", *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 155, 73-82.
- [4] Zhou Q F, Wan X H, Zhu X L, Zhang D, Feng X D, In: *Liquid crystalline polymer systems – technological advances*; Isayev A I, Kyu T, Cheng S Z D, Eds, ACS Symposium Series 632, American Chemical Society: Washington DC, 1996, pp344-357.
- [5] Pragliola S, Ober C K, Mather P T, Jeon H G, "Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer via stable free radical polymerization", *Macromol Chem Phys*, 1999, 200, 2338-2344.
- [6] Gopalan P, Ober C K, "Highly reactive 2,5-disubstituted styrene-based monomer polymerized via stable free radical polymerization: effect of substitution and liquid crystallinity on polymerization", *Macromolecules*, 2001, 34, 5120-5124.
- [7] Hardouin F, Mery S, Achard M F, Noirez L, Keller P, "Evidence for a jacketed nematic polymer", *J Phys II*, 1991, (1), 511-520
- [8] Gray G W, Hill J S, Lacey D, "Synthesis and properties of some liquid crystal polysiloxanes with laterally or terminally attached side chains", *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, 197, 43-55
- [9] Cherodian A S, Lee M S K, Gray G W et.al, "Structural studies of laterally attached liquid crystalline polymers", *Liq Cryst*, 1993, 14, 1667-1682.
- [10] Pugh C, Schrock R R, "Synthesis of side-chain liquid crystal polymers by living ring-opening metathesis polymerization. 3. Influence of molecular weight, Interconnecting unit, and substituent on the mesomorphic Behavior of polymers with laterally attached mesogens", *Macromolecules*, 1992, 25, 6593-6604
- [11] Leroux N, Mauzac M, Noirez L, Hardouin, "Some relevant parameters on the jacketed effect in side-on fixed polysiloxanes", *Liq Cryst*, 1994, 16, 421-428.
- [12] Xu G Z, Xu M, Zhou Q F et. al, "Morphological study of oriented films obtained from side-chain liquid crystalline polymers", *Polymer*, 1993, 34, 1818-1822.
- [13] Wan X H, Feng X D, Zhou Q F et.al, "Characterization of the chain stiffness for a mesogen-jacketed liquid crystal polymer:

- poly{2,5-bis-[(4-methoxybenzoyl)oxy] styrene}", *Macromol Symp*, 1995, 96, 207-218.
- [14] Zhang H; Wan X; Zhou QF et.al, Effects of molecular weight on liquid-crystalline behavior of a mesogen-jacketed liquid crystal polymer synthesized by atom transfer radical polymerization. *Polymer*, 2002, Vol 43, Iss 8, pp 2357-2361
- [15] Tu H L, Wan X H, Zhou Q F, Cheng S Z D et. al, "Self-assembly-induced supramolecular hexagonal columnar liquid crystalline phase using laterally attached nonmesogenic templates", *Macromolecules*, 2000, 33, 6315-6320
- [16] Wan X H, Tu Y F, Zhang D, Zhou Q F, "Nitroxide-mediated 'living' free radical synthesis of novel rod-coil diblock copolymers with polystyrene and mesogen-jacketed liquid crystal polymer segments", *Polym Int*, 2000, 49, 243-247.
- [17] Tu L F, Wan X H, Zhang D, Zhou Q F, Wu C, "Self-assembled nanostructure of a novel coil-rod diblock copolymer in dilute solution", *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 10201-10205.
- [18] Wan X H, Tu H L, Zhou Q F et. al, "Nitroxide-mediated free radical synthesis of mesogen-jacketed liquid crystal polymers", *Chin J Polym Sci*, 1999, 17(2), 189-192.
- [19] 甲壳型液晶高分子的一种非常见热致液晶行为, 于振宁, 宛新华, 涂慧琳, 陈小芳, 周其凤, *高分子学报*, 2003, 444-447
- [20] Matyjaszewski K, Coca S, Gaynor S G, Wei M, Woodworth B E, "Controlled radical polymerization in the presence of oxygen", *Macromolecules*, 1998, 31, 5967-5969.
- [21] Quirk, R. P.; Tsai, Y.; Trifunctional Organolithium Initiator Based on 1,3,5-Tris(1-Phenylethenyl)benzene. Synthesis of Functionalized, Three-Armed, Star-Branched Polystyrenes , *Macromolecules*; 1998; 31(23); 8016-8025.
- [22] Wilhelm Risse, David R. Wheeler, Louis F. Cannizzo, Robert H. Grubbs; Di- and tetrafunctional initiators for the living ring-opening olefin metathesis polymerization of strained cyclic olefins *Macromolecules*; 1989; 22(8); 3205-3210.
- [23] Michael K. Georges, Peter M. Kazmaier, Gordon K. Hamer et. al; Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*; 1993; 26(11); 2987-2988.
- [24] Wang J S, Matyjaszewski K; Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization

- Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*; 1995; 28(23); 7901-7910.
- [25] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Thang, S. H et.al; Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*; 1998; 31(16); 5559-5562.
- [26] Wang J-S, Greszta D, Matyjaszewski K; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1995, 73, 416.
- [27] Ueda, J.; Matsuyama, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Multifunctional Initiators for the Ruthenium-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Di- and Trifunctional Dichloroacetates for Synthesis of Multiarmed Polymers¹, *Macromolecules*; 1998; 31(3); 557-562.
- [28] Ueda, J.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Calixarene-Core Multifunctional Initiators for the Ruthenium-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates¹, *Macromolecules*; 1998; 31(20); 6762-6768.
- [29] Angot, S.; Taton, D.; Gnanou, Y et. al; Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars , *Macromolecules*; 1998; 31(21); 7218-7225.
- [30] Matyjaszewski K.; Miller, P. J.; Pyun, J et. al; Synthesis and Characterization of Star Polymers with Varying Arm Number, Length, and Composition from Organic and Hybrid Inorganic/Organic Multifunctional Initiators , *Macromolecules*; 1999; 32(20); 6526-6535.
- [31] Kasko A M, Heintz A M, Pugh C, "The effect of molecular architecture on the thermotropic behavior of poly[11-(4'-cyanophenyl-4"-phenoxy)undecyl acrylate] and its relation to polydispersity", *Macromolecules*, 1998, 31, 256-271.
- [32] Kaska A M, Heintz A M, Wang Y, Pugh C, "The effect of molecular arctecture on the thermotropic behavior of side-chain liquid crystalline polymers and its relation to polydispersity," *Polym Prep*, 1997, 38, 675-676.
- [33] Stevens H, Rehage G, Finkelmann H; "Phase transformations of liquid crystalline side-chain oligomers", *Macromolecules*; 1984; 17(4); 851-856.
- [34] Zhou Q F, Duan X Q, Liu Y " Transformation of a monotropic

- liquid crystalline polymer to an enantiotropic one by increasing molecular weight of the polymer”, *Macromolecules*; 1986; 19(1); 247-249.
- [35] Herbert I. R, Clague A D H; “Detailed structural analysis of polysiloxane antifoam agents using carbon-13 and silicon-29 NMR spectroscopy”, *Macromolecules*; 1989; 22(8); 3267-3275.
- [36] Xu G Z, Xu M, Zhou Q F et.al, “Morphological study of oriented films obtained from side-chain liquid crystalline polymers”, *Polymer*, 1993, 34, 1818-1822.
- [37] Zhou Q F, Wan X H, Feng X D et. al, “Restudy of the old poly-2,5-di(benzoyloxy)styrene as a new liquid-crystal polymer”, *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 231, 107-117.
- [38] Wan X H, Feng X D, Zhou Q F et.al, “Characterization of the chain stiffness for a mesogen-jacketed liquid crystal polymer: poly{2,5-bis- [(4-methoxybenzoyl)oxy]styrene}”, *Macromol Symp*, 1995, 96, 207-218.

第三章 星状刚柔嵌段甲壳型液晶共聚物的合成与表征

一、引言

近年来,聚合技术的发展为合成各种非线性结构的聚合物,如星形聚合物、星形嵌段或星形杂臂共聚物、接枝共聚物、树形或超支化聚合物等提供了手段。由于它们的结构特殊,在理论研究和工业应用方面已引起人们的广泛兴趣^[1-4]。目前对嵌段共聚物的研究集中在自组装领域。所谓自组装,是分子自发地聚集成稳定的、非共价键相连的有序聚集体,或是两个或多个分子微单元间的非共价相互作用,形成了由组分的性质和位置决定的具有全新结构和性质的聚集体。通过自组装,聚合物链段间能发生分子水平的相分离,形成具有独特性能的纳米结构材料。根据链段间的相互作用参数及它们的聚合度的不同,可以自组装成多种多样的有序结构和形貌^[5-7]。自组装技术已成为制备纳米结构材料的一种重要手段^[8-13]。刚柔星形嵌段共聚物除具备一般线性嵌段共聚物的性质以外,还有它自己特殊的性质,在选择性溶剂中可以形成单分子束,而不易受温度、浓度等其他因素的影响,有望作为纳米反应器或制备纳米离子的模板^[14-15]。据 Aggarwal 的研究表明,星形聚合物中微区的形态更加规整,尺寸也更加均一^[16]。星状嵌段共聚物由于相同性质的链段集中于一点更容易发生相分离。在某些情况下(如臂数大于 8),出现了有序的双连续结构,而这种结构在同组成的线性嵌段共聚物中是没有的^[17]。因此研究星形嵌段共聚物的合成及其自组装有着重要的理论和实际意义。

近年来在星形聚合物的合成和性能研究方面取得了比较重要的进展,但要尽量全面地理解这些独特而有用的聚合物,还需要去做很多工作。文献对星形聚合物在各种不同领域的应用已有很多报道,但未见有含有刚柔星形甲壳型嵌段液晶共聚物的报道。具有支化结构的液晶聚合物所特有的性质将在应用方面有着潜在的价值。另外从自组装的角度来看,刚-柔星形共聚物组装后可能会形成比

较特殊的分子聚集体，从而导致一些新的性能和应用。本文以 ATRP 的方法分两步合成了星形的刚柔嵌段共聚物 S-(PMMA-*b*-PMPCS)₄，用 DSC 和 POM 研究了它的液晶相行为，并为进一步研究星形的刚柔嵌段甲壳型液晶共聚物的自组装行为及制备具有某种特殊性能的材料奠定了物质基础。

二、实验部分

1. 主要试剂来源与处理

甲基丙烯酸甲酯 (AR): 北京益利精细化学品有限公司，用 CaH₂ 常温搅拌下干燥 24h，过滤，将 MMA 通过中性的 Al₂O₃ 柱 (120-160 目) 以除去阻聚剂，水泵减压蒸馏，备用。

CuBr: 用 CuSO₄ 和 NaBr 自制，用前用冰乙酸洗涤，再用甲醇洗涤数次，真空快速干燥。

其他试剂如氯苯、THF、PT-Br、MPCS、Sparteine 等与第一章相同。

2. 星状大分子引发剂 PMMA-Br 的合成

将 MMA (10.01g, 0.1mol), PT-Br (0.183g, 0.25mmol), CuBr (0.144g, 1mmol), 和 Sparteine (0.312g, 2mmol) 加入干燥的玻璃聚合管中，进行冷冻—真空抽气—融化三次循环以排除氧气。真空封管后，将玻璃管置于 50℃ 恒温油浴中，反应一定时间后，取出玻璃管，放入冰水浴中冷却，停止聚合。打开封管，用 THF 溶解聚合物，将聚合物溶液通过一装有活性 Al₂O₃ 的柱子，以除去反应体系中的络合物，用石油醚沉淀聚合物；过滤，真空干燥。

3. 星形嵌段共聚物 S-(PMMA-*b*-PMPCS)₄ 的合成

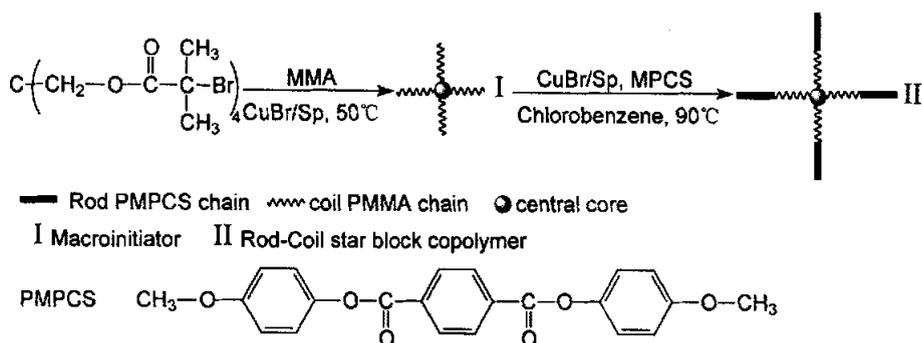
将星形大分子引发剂 PMMA-Br、MPCS、CuBr 和 Sparteine 按 1:n:1:2 的摩尔比 (n 为设计的 PMMA-*b*-PMPCS 中 PMPCS 的聚合度) 加入一干燥的玻璃聚合管中，然后加入一定量的氯苯使大分子引发剂和单体的总浓度为 20%，真空封管后，将聚合管置于 90℃ 恒温油浴中，反应一定时间后，取出玻璃管，放入冰水浴中冷却，

停止聚合。打开封管，用 5 倍的 THF 溶液进一步稀释聚合物溶液，将聚合物溶液通过一装有活性 Al_2O_3 的柱子，以除去反应体系中的络合物，然后用大量的甲醇沉淀聚合物，过滤，甲醇洗涤，真空干燥。

4. 仪器与测试条件

分子量及分子量分布用 Waters 150C 凝胶色谱仪测量，分离柱为 Waters styragel columns($10^3, 10^4, 10^5 \text{Å}$)，流动相 THF 的流速 1.0 ml/min，测试温度 35°C ，用单分散的聚苯乙烯作标定，数据处理软件为 Waters Millennium 32。 ^1H NMR 谱图以 BRUKER ARX400 光谱仪 (400MHz) 在 25°C 下测得，四甲基硅烷为内标， CDCl_3 为溶剂。热分析数据以 Perkin Elmer DSC-7 热分析仪测得，In 校正温度和热焓值，氮气保护，升降温度均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。液晶性用带 Leitz 350 热台的 Leitz Laborlux 12 POL 偏光显微镜观察并拍照。变温 X 衍射图谱由 Philips X'pert Pro 射线衍射仪在测得，靶源 $\text{CuK}\alpha$ ，管压 45KV，管电流 40mA，扫描范围 $1.5\text{-}35^\circ$ ，测试条件氮气保护下， 40°C 到 230°C ，升降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

三、结果与讨论



Scheme 3-1. Synthetic route of liquid crystal rod-coil star block copolymer $[\text{S}-(\text{PMMA}-b\text{-PMPCS})_4]$

四臂星形 $\text{S}-(\text{PMMA}-b\text{-PMPCS})_4$ 刚柔嵌段共聚物的合成路线如 Scheme 3-1 所示。

首先,用 PT-Br 为引发剂, CuBr/Sp 为催化剂,进行 MMA 的本体原子转移自由基聚合,反应体系在 CuBr/Sp 含量较高时为非均相体系,而在 CuBr/Sp 含量较低时为均相体系。本工作选用了两个不同分子量的大分子引发剂, GPC 测得其分子量及分子量分布为 PMMA-Br(a): $M_n=20700\text{g/mol}$, $M_w/M_n=1.06$; PMMA-Br(b): $M_n=37800\text{g/mol}$, $M_w/M_n=1.06$ 。Fig 3-1A 为 PMMA-Br(a)的 $^1\text{H NMR}$ 谱图。 $\delta = 0.84-1.25$, $1.5-2.08$, 3.60 ppm 和 4.02 ppm 分别为重复单元中 $-\text{CH}_3$ (peak a), $-\text{CH}_2-$ (peak b), $-\text{OCH}_3$ (peak c) $-\text{CH}_2\text{O}-$ (peak b)的核磁共振吸收峰,化学位移 3.74 ppm(peak c'), 2.70 ppm(peak b') 和 1.25 ppm(peak a'), 对应于与 $\omega-\text{Br}$ 连接的 MMA 单元中的 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3-$ 的氢。以上说明所合成的大分子引发剂 $\omega-\text{Br}$ 为末端。由末端 $-\text{CH}_2-$ [peak b']和重复单元 $-\text{CH}_2-$ [peak b]对应的氢的峰面积计算, $M_{n,\text{NMR}}=22800$ g/mol, 与 GPC 测得值相近。这些说明了我们所合成的聚合物为溴端四臂星形的 PMMA。

以四臂星形 PMMA-Br 为引发剂, CuBr/Sp 为催化剂,在氯苯溶液中引发 MPCs 聚合,合成了四臂刚柔星状嵌段共聚物,在整个反应过程中反应体系始终保持为浅红色透明体系。Table 3-1 列出了四臂刚柔星状嵌段共聚物反应条件和用 POM, DSC 研究结果。转化率通过公式(1)来计算:

$$\text{转化率 (\%)} = (W_p - W_i) / W_m \times 100\% \quad (1)$$

W_p , W_i 和 W_m 分别代表四臂刚柔星状嵌段共聚物,大分子引发基和单体 MPCs 的重量。

Fig 3-1B 是四臂刚柔星状嵌段共聚物 $S-(\text{PMMA}-b\text{-PMPCs})_4$ (S_1) 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱,可以看出, $\delta = 0.84-1.25$ (a), $1.5-2.08$ (b), 3.60 (c) ppm 处出现的信号峰分别为 MMA 链段质子峰,苯环上的质子峰(f, g)- $\text{CH}_3\text{O}-$ 特征峰(e)分别为 MPCs 链段质子峰。 $^1\text{H NMR}$ 图谱和 GPC 测试的结果表明,我们成功得合成了四臂刚柔星状嵌段共聚物 $S-(\text{PMMA}-b\text{-PMPCs})_4$ 。

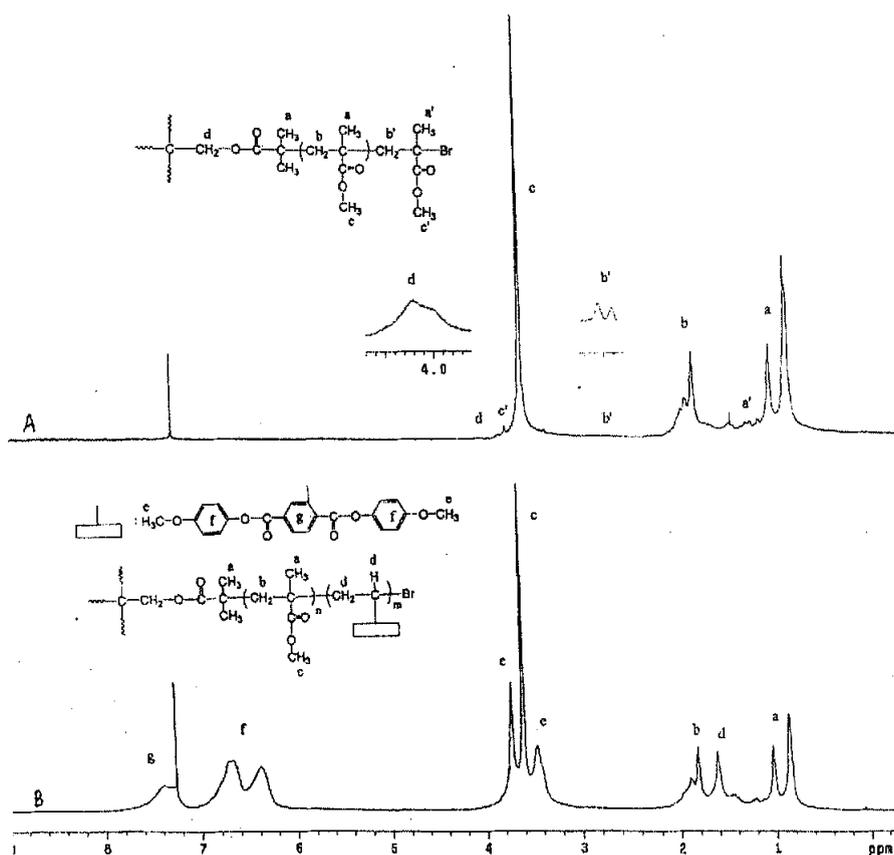


Fig 3-1 ^1H NMR spectra of macroinitiator (A), ($M_n=2.07\times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.06$) and its star block copolymer S_1 (B) ($M_n = 4.72\times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.06$).

四臂刚柔星状嵌段共聚物中刚性链段 MPCS 的摩尔含量 mol(%) rod unit 可以通过比较 PMPCS 中侧基的两个对称苯环[peak f]与 PMMA 中甲基[peak a]对应的氢的峰面积, 按下式计算:

$$\text{mol}(\%) \text{ rod unit} = (I_a/8)/[(I_a/8)+(I_f/3)] \times 100\% \quad (2)$$

I_a 为 PMMA 中甲基 ($\delta=0.84-1.25\text{ppm}$, 3H) 核磁共振吸收的积分值, I_f 为 PMPCS 侧基中旁边两个苯环上的氢 ($\delta=6.40-6.70\text{ppm}$, 8H) 的积分值, 其结果列入 Table 3-1 中。根据单体 MPCS 的转化

Table 3-1 GPC、DSC、NMR result and liquid crystallinity of rod-coil star-shaped block copolymers [S-(PMMA-b-PMPCS)4]

Polym. No.	macro-initiator	Yield (%) ¹	$M_{n,GPC}$ ² ($\times 10^{-4}$)	$M_{n,th}$ ³ ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n	mol % ⁴ rod unit	Tg ⁵	LC ⁶
S ₁	a	78.6	4.52	6.92	1.06	36.7	120.1	No
S ₂	a	84.2	5.40	8.26	1.06	42.9	121.2	No
S ₃	a	92.3	5.73	8.87	1.07	45.7	121.7	Yes
S ₄	a	91.8	8.65	14.83	1.08	60.6	123.0	Yes
S ₅	b	84.7	5.68	7.46	1.07	17.9	120.4	No
S ₆	b	86.3	7.30	10.13	1.08	29.2	121.2	No
S ₇	b	91.2	7.50	10.47	1.07	30.5	122.4	Yes
S ₈	b	92.7	8.50	12.75	1.09	36.9	123.5	Yes

1). Yield was calculated according to Eq.(1)

2). Measured on water-1515GPC instrument

3). $M_{n,th}$ was calculated according to Eq.(3)

4). The molar percentages of rod units (PMPCS) in four-armed star block copolymer determined by ¹H NMR spectroscopy, was calculated according to Eq.(2)

5). Tg measured at the second heating scan.

6). Phase behavior as observed by polarized optical microscopy.

率，起始投入的单体 {[MPCS]_o} 和大分子引发剂 {[S-PMMA-Br]_o} 的摩尔比，四臂刚柔星状嵌段共聚物的理论分子量可根据公式 (3) 算出：

$$M_{n,th} = \text{Conv.} \times \{ [MPCS]_o / [S-PMMA-Br]_o \} \times 404 + M_{n,NMR(S-PMMA-Br)} \quad (3)$$

$M_{n,NMR(S-PMMA-Br)}$ 是四臂大分子引发剂 S-PMMA-Br 根据核磁数据所得的平均分子量，404 是单体 MPCS 的分子量。

用 GPC 测定了所得聚合物的分子量及分子量分布，Fig 3-2 为大分子引发剂 PMMA-Br(a) 及其相应的星状嵌段共聚物的 GPC 图谱。从图可以看出所得嵌段共聚物基本上不含大分子引发剂，说明大分子引发剂的引发效率较高。

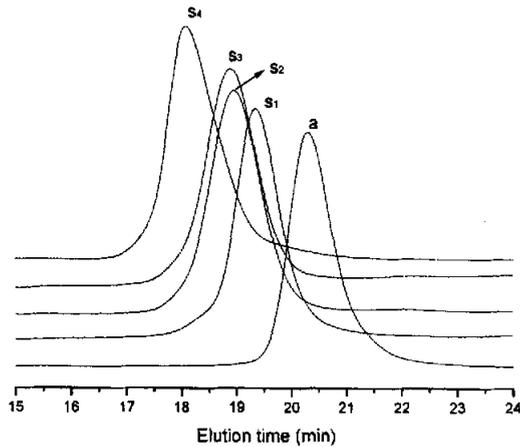


Fig 3-2 GPC trace: macro-initiator a ($M_n = 2.07 \times 10^4 \text{g/mol}$, $M_w/M_n = 1.06$) and their related star block polymers with various number average molecular weight.

经过扩链反应后四臂刚柔星状嵌段共聚物的分子量得到增加，其分子量分布有所变宽，但所得聚合物分子量分布都小于 1.10。值得注意的是所有四臂刚柔星状嵌段共聚物的 GPC 测得分子量分布曲线都是单峰和对称的，低分子量部分没有出现小峰，表明大分子引发剂都参加了反应，没有 MPSCS 的均聚物生成。从 Table 3-1 可以看出，所有四臂刚柔星状嵌段共聚物的理论分子量均大于 GPC 测得分子量的值，但却与 ^1H NMR 测得分子量的值相近。原因一是四臂刚柔星状嵌段共聚物 PMMA-*b*-PMPCS 与用作标样的 PS 具有不同的流体力学行为的缘故，PMPCS 的重复单元分子量 (404g/mol) 远大于 PS 重复单元分子量 (104g/mol)，从而使 PMPCS 的流体力学体积小于同一分子量的 PS 的流体力学体积；原因二是星形聚合物相对于线形聚合物具有流体力学体积小的缘故，这进一步说明了合成的产物为星状嵌段共聚物。

Fig 3-3 为 PMPCS 均聚物和 PMMA-Br(a) 及相应的嵌段共聚物

的第二次 DSC 升温曲线, 升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, PMPCS 均聚物及 PMMA-Br(a) 的玻璃化转变温度分别为 121.0°C 和 105.0°C 。在所有

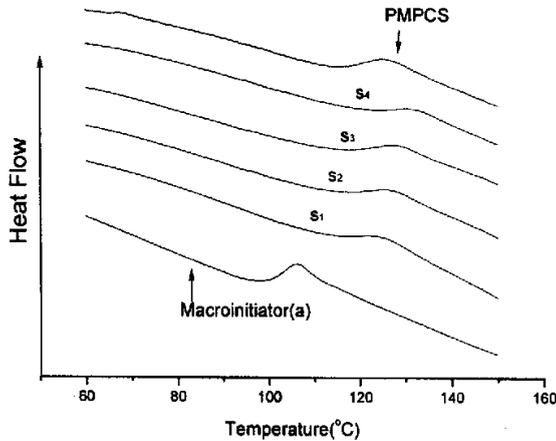


Fig 3-3 DSC second heating curves of linear PMPCS, star-shaped macroinitiator PMMA-Br (a) and the corresponding star-shaped block copolymers of different M_n , GPC: (S₁): $M_n=4.52\times 10^4\text{g/mol}$, (S₂): $M_n=5.43\times 10^4\text{g/mol}$, (S₃): $M_n=5.73\times 10^4\text{g/mol}$, (S₄): $M_n=8.65\times 10^4\text{g/mol}$.

的嵌段共聚物中只观察到一个较宽的玻璃化转变, 其相应的玻璃化转变温度 T_g 值既高于 PMMA-Br(a) 的 T_g 值, 也高于 PMPCS 均聚物的 T_g 值, 具体原因尚不清楚。尽管嵌段共聚物只存在一个玻璃化转变, 我们还不能就此判断 PMMA 与 PMPCS 具有好的相容性, 因为两者各自的玻璃化转变温度相近。

我们用 DSC、偏光显微镜 POM 和 WAXD 对所有嵌段共聚物的液晶性进行了仔细的研究, 在以引发剂 a 引发 MPCs 所得的四臂刚柔星状嵌段共聚物系列中, 刚性链段 MPCs 的摩尔含量 mol(%) rod unit 大于 45.7 才出现液晶性, 而在以引发剂 b 引发 MPCs 所得的四臂刚柔星状嵌段共聚物系列中, 当刚性链段 MPCs 的摩尔含量 mol(%) rod unit 大于 30.5% 就出现了液晶性, 从所得嵌段共聚物的分子量数据计算出有液晶性的分子量最低的两个嵌段共聚

物 S_3 和 S_7 中 MPCS 的摩尔分数分别为 45.7% 和 30.5%，说明四臂刚柔星状嵌段共聚物的液晶性与刚性链段 MPCS 的摩尔含量无关，而是与刚性链段 MPCS 的长度密切相关，只有当嵌段共聚物中刚性 PMPCS 链段的分子量大于 9100g/mol ($M_{n,GPC}$) 时才出现的液晶性，其双折射现象一直到其分解也不消失。Fig 3-5 为样品 S_3 在 200°C 时的偏光显微镜照片。

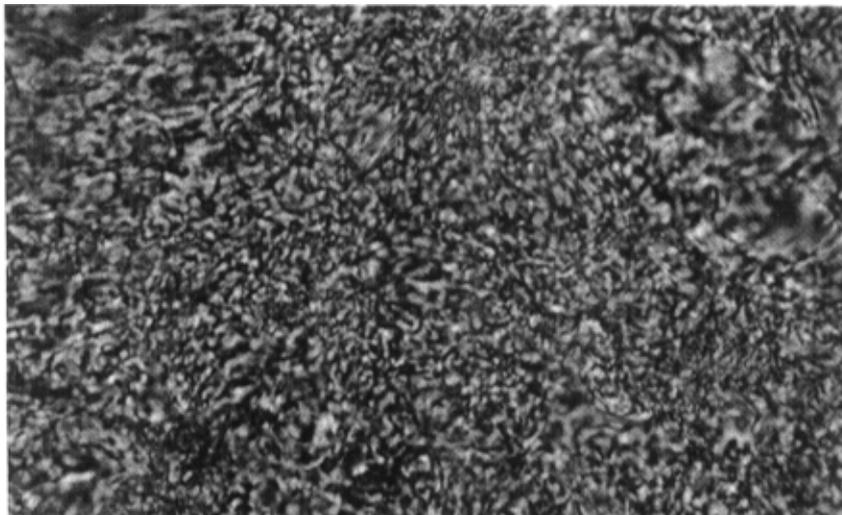


Fig 3-5 Representative polarized optical micrograph (400x magnification) of the texture of S_3 at 200°C .

用 WAXD 研究了星状刚柔嵌段共聚物的液晶性，Fig3-6A 为 S_3 第一次升温时 X 光衍射图，B 为降温时 S_3 第一次降温时 X 光衍射图，C 为 S_3 第二次升温时 X 光衍射图，升降温速度都为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，第一次升温过程中，在 $40\sim 150^\circ\text{C}$ 之间低角处的衍射峰较宽，衍射强度比较低，这说明在此温度范围内聚合物 S_3 没有产生超分子的长程有序。继续升温，在 160°C 衍射强度突然变大，峰形也变得尖锐，随着温度的升高 $2\theta=5.75^\circ$ ($d=1.5\text{nm}$) 处的衍射强度不断增加，峰形也变得更加尖锐。降温时随着温度的降低低角度的衍射强度略有下降，峰形变宽，衍射峰向高角度移动，说明随温度的降低，样

品收缩。到玻璃化温度以下，低角衍射强度依然很强，说明液晶态被保留下来。C 为样品第二次升温的 X 光衍射图，基本为第一次降温的逆过程，说明第二次升温不再有相变发生。这一研究结果与偏光显微镜所观察的结果保持一致。

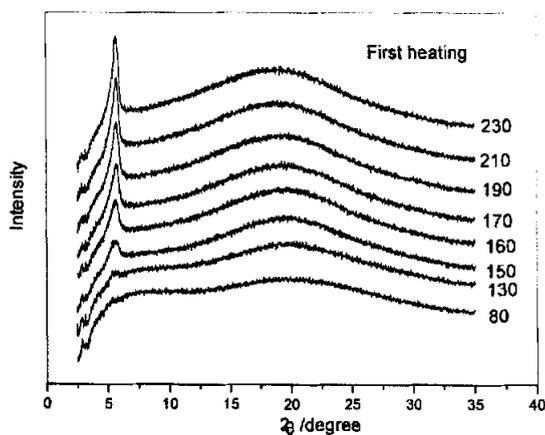


Fig 3-6 WAXD powder patten recorded during the first heating scan of four-arm star rod-coil copolymer S₃.

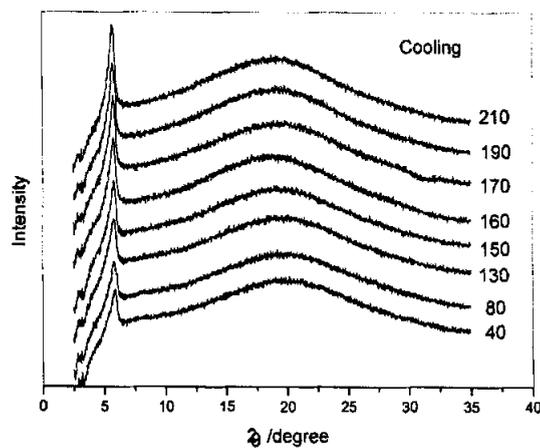


Fig 3-7 WAXD powder patten recorded during the first cooling scan of

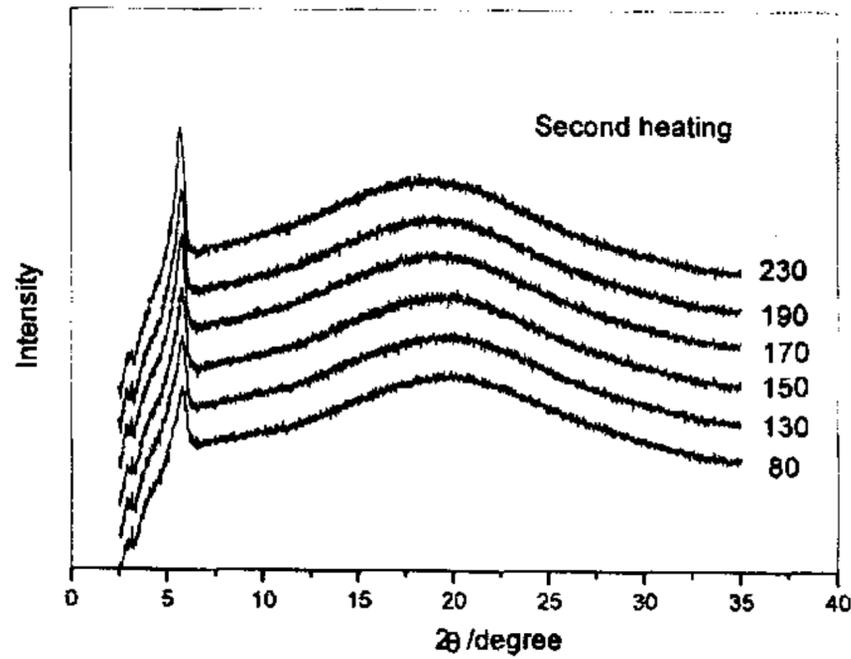
four-arm star rod-coil copolymer S_3 .

Fig 3-8 WAXD powder pattern recorded during the second heating scan of four-arm star rod-coil copolymer S_3 .

小 结

1. 用原子转移自由基聚合反应成功的合成了 S -(PMMA-*b*-PMPCS)₄ 四臂星状刚柔嵌段共聚物。用 GPC 进行了检测、并用核磁进行了表征。

2. 用 DSC、POM 和 WAXD 研究了以上嵌段共聚物的液晶性，发现四臂刚柔星状嵌段共聚物的液晶性与刚性链段 MPCs 的摩尔含量无关，而是与刚性链段 MPCs 的长度密切相关，只有当嵌段共聚物中刚性 PMPCS 链段达到一定长度后才出现液晶性。

参考文献

- [1] Hawker C J, Frechet, J M J, In New Methods of polymer synthesis, Ebdon J R., Eastmond G G, Eds, J Chapman and Hall Publishers: New York, 1995, p290

- [2] Simms J A, Spinelli, H J, In *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Hatada K, Kitayama T, Vagl O, Eds, Marcel Dekker: New York, 1997, p379
- [3] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M, Metal-catalyzed living radical polymerization, *Chem Rev*, 2001, 101(12), 3689-3746.
- [4] Matyjaszewski K, Xia j, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem Rev*, 2001,101(9), 2921-2990.
- [5] Reiss G, Hurtrez G, Bahadur P., Block copolymer in *Encyclopedia of polymer Science and Engineering* Korschwitz, J.I.Ed, Wiley-Interscience, New York, 1985
- [6] Thomas, E. L, Anderson, D. M, Henkee, C S, Hoffman, D. Periodic area-minimizing surfaces in block copolymers, *Nature* 1988, 334, 598
- [7] Bates F.S. Polymer-Polymer Phase Behavior, *Science*, 1991, 251, 898.
- [8] Tu X F, Wan X H, Zhang D, Zhou Q F, Wu C, Self-assembled nanostructure of a novel coil-rod diblock copolymer in dilute solution, *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 10201-10205
- [9] Widawski, G, Rawiso, M, Fancois, B, Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films, *Nature*, 1994, 369, 387.
- [10] Goldacker T, Abets V Stadler J. et al. Non-centrosymmetric superlattices in block copolymer blends, *Nature*, 1999, 398, 137.
- [11] Jenekhe S. A, Chen X L, Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block copolymers, *Science*, 1999 283, 372
- [12] Ding J., Liu G., Polyisoprene-block-poly(2-cinnamoyl ethyl-methacrylate) Vesicles and Their Aggregates, *Macromolecules*, 1997, 30(3), 655-657.
- [13] Zhang Z., Liu G, Bell S., Synthesis of Poly(solketal

- methacrylate)-block-poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) and Preparation of Nanospheres with Cross-Linked Shells, *Macromolecules*, 2000, 33(21), 7877-7883
- [14] Hedrick J. L., Trollsas M., Hawker C. J. et al, Dendrimer-like Star Block and Amphiphilic Copolymers by Combination of Ring Opening and Atom Transfer Radical Polymerization *Macromolecules*, 1998, 31(25), 8691-8705
- [15] Heise A., Frank C. W., Miller R. D. et al, Starlike Polymeric Architectures by Atom Transfer Radical Polymerization, Templates for the Production of Low Dielectric Constant Thin Films, *Macromolecules*, 2000, 33(7), 2346-2354.
- [16] Aggarwal S L, Structure and properties of block polymers and multiphase polymer systems, an overview of present status and future potential, *Polymer*, 1976, 17, 938-956
- [17] Alward D B., Kinning D J., Thomas E L, Fetters L J. et al, Effect of arm number and arm molecular weight on the solid-state morphology of poly(styrene-isoprene) star block copolymers, *Macromolecules*, 1986, 19(1), 215-224

2001-2004 年硕士期间与本课题相关的主要科研成果

1. Xingzhu Wang, Hailiang Zhang, Guangqun Zhong, Xiayu Wang, Synthesis and characterization of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymer, *Polymer*, 2004 , 45 (11), 3637-3642.
2. Xingzhu Wang, Jianfang Cheng, Hailiang Zhang, Xiayu Wang, Influence of molecular weight on liquid-crystalline behavior of linear and star-shaped mesogen-jacketed liquid crystal polymers, *3 rd East-Asian Polymer Conference (EAPC-3)*, Chendu, China, 06/2004, p 95.
3. Xingzhu Wang, Hailiang Zhang, Mao Shi, Xiayu Wang, Synthesis and characterization of a novel liquid crystal rod-coil star block copolymer, *J. Polym. Sci Part A*, submitted.
4. Xingzhu Wang, Hailiang Zhang, Xiayu Wang, Qifeng Zhou, Influence of molecular weight on liquid-crystalline behavior of linear and star-shaped mesogen-jacketed liquid crystal polymers, *J. Polym. Sci Part A*, revised.
5. Xingzhu Wang, Hailiang Zhang, Dachuan Shi, Xiayu Wang, Qifeng Zhou, Synthesis of a novel star mesogen-jacketed liquid crystal polymer using trifunctional initiator via atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, submitted.
6. 王行柱, 张海良, 钟冠群, 王霞瑜, 《星状刚柔嵌段甲壳型液晶共聚物的合成与表征》发表于《2003 年全国高分子学术会议论文》。(口头报告) A 卷 p357。
7. 王行柱, 张海良, 石毛, 王霞瑜, 《四臂星状甲壳型液晶高分子的合成与表征》发表于《2003 年全国高分子学术会议论文》。A 卷 p359。

致 谢

在论文即将完成之际，谨向我的指导老师张海良教授表示衷心的感谢！从选题到实验，到论文的修改、定稿，没有张老师的精心指导和大力帮助，这篇论文不可能完成。张老师严谨的治学态度，深厚的学术功底和谆谆的教诲使我受益匪浅，张老师忘我的工作态度、诲人不倦和为人师表是我学习的榜样，并将始终激励我在人生道路上不懈地追求、开拓。同时感谢师母王晖老师对我生活上的关心和照顾！

王霞瑜教授不仅在学术上给予我的指导，而且在生活上也给予我极大的关心和帮助。王老师治学的严谨，渊博的学识，对科学的无私的奉献精神，特别是对年轻一代无微不至的关怀和爱护充分体现了长辈的高尚风范，在此我谨向王老师表示最诚挚的敬意！

同时，衷心感谢高分子科学与工程系刘朋生教授、谢建军教授、谭松庭教授、徐州益副教授老师、刘竞超副教授老师、黎华明副教授和戴文利副教授等人的大力帮助；对于姜忠明老师、刘敏娜老师等人给予的支持，在此一并感谢。

北京大学化学与分子工程学院周其凤院士及其课题组的老师给予了我许多工作上的指导和帮助，在此，我表示诚挚的谢意！

在论文完成期间，我得到了正在为科研和学位而奋斗的师弟、师妹们的热情支持和无私帮助。他们的勤奋好学和团结合作的精神为我提供了一个良好的学术氛围和工作环境，在此，我表示深深的谢意，并祝友谊之树常青！我还想借此机会向所有曾经关心和帮助过我的老师和同学道一声：谢谢！

最后，我要感谢我家里的亲人，多年来，一直是他们的支持和帮助才使我能安心学习并顺利完成学业。

本课题得到国家自然科学基金(20374042)和湖南省青年基金(02B07)的资助，在此，一并致谢！

王行柱

二〇〇四年五月八日