

偶氮苯侧链共聚硅氧烷的合成及液晶行为的研究*

侯昭升¹ 张其震^{1**} 王大庆² 朱鸣岗¹ 王冰冰¹

(¹ 山东大学化学与化工学院 济南 250100)(² 山东师范大学测试中心 济南 250014)

摘 要 以苯酚、十一烯酸、正溴己烷、对硝基苯酚和二氯亚砷为主要原料,通过取代、还原、重氮化和偶合等反应,合成了一种新的液晶单体4-己氧基-4'-十一烯-[10]-酰氧基偶氮苯,并与聚(甲基 氢硅氧烷)通过硅氢加成生成一种新的高分子液晶.通过¹H-NMR和IR对单体和聚合物的结构进行了表征,并证实了聚合物的硅氢化程度近于完全.通过DSC和热台偏光显微镜(POM)对单体和聚合物的液晶行为进行了研究,证明了都具有液晶性.

关键词 聚硅氧烷, 液晶, 近晶相, 偶氮苯

将光致变色性和液晶性化合物结合可得到新的功能高分子材料. Ringsdorf^[1]报道了含螺吡喃基光致变色液晶聚合物,我们曾报道过含偶氮苯光色基元和胆甾酯介晶基元的共聚硅氧烷,其液晶性详见文献^[2,3].含偶氮苯光色基元的聚合物可用于光电子器件、记录存储介质和全息照相领域^[4].对于光致变色的研究,我们曾详细报道过^[5-7].本文主要给出新的具有液晶性的单体和含有新的光色基元聚合物的合成,并对其化学结构和液晶性进行了表征和研究,对于光致变色性我们将另文报道.

1 实验

1.1 试剂及测试

十一烯酸,化学纯;对硝基苯酚,化学纯;正溴己烷,化学纯;聚(甲基 氢硅氧烷),瑞士,Fluka, $n = 35$;二氯亚砷,试剂三级,重蒸后用;其它试剂均为化学纯或分析纯.

Jeol-FX 90 型核磁共振仪; Nicolet FTIR 20SX 型红外光谱仪; Perkin-Elmer DSC-4 型热分析仪,升降温 20 K/min. 氮气氛; Xinting XPID 型偏光显微镜(配热台和相机).

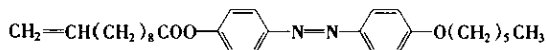
1.2 4-己氧基-4'-羟基偶氮苯的合成

4.82 g(2.5×10^{-3} mol)4-己氧基苯胺(由对硝基苯酚,正溴己烷为原料合成,收集馏分 138℃/400 Pa,产率 67%,具体步骤参见文献[8,9])与 15 mL 1:1 的盐酸(体积比)混合,在冰水浴下缓慢滴加 15 mL(7 g NaNO₃ 和 20 mL H₂O 配成)的溶液,

滴至淀粉-KI 试纸检测至灰蓝色.反应 3 h 后,快速过滤,将滤液缓慢滴加到溶有 6 g 苯酚,2.5 g NaOH 和 7 g Na₂CO₃ 的 60 mL 水中,加速搅拌,冰水浴冷却,补加 NaOH 控制 pH 在 10 左右,用渗圈法检测至重氮盐的绿色消失为止,继续搅拌 2 h,NaCl 盐析,用少量 1:1 的盐酸(体积比)中和,抽滤,水洗,经乙醇/水的多次重结晶,得黄色固体产物.产率 41%,mp = 92℃.

1.3 单体的合成

1.8 g(6.0×10^{-3} mol)4-己氧基-4'-羟基偶氮苯与 1.5 g(7.5×10^{-3} mol)十一烯-[10]-酰氯(收集馏分 118℃/1467 Pa,产率 81.4%,具体合成步骤参见文献[10].在精制无水吡啶中回流 5 h,然后加热浓缩,再用 95% 乙醇多次重结晶,得纯黄色固体,mp = 70.5℃,产率为 70%.产物经红外光谱和核磁共振谱测定,证实其结构如所预期的:



1.4 催化剂的合成

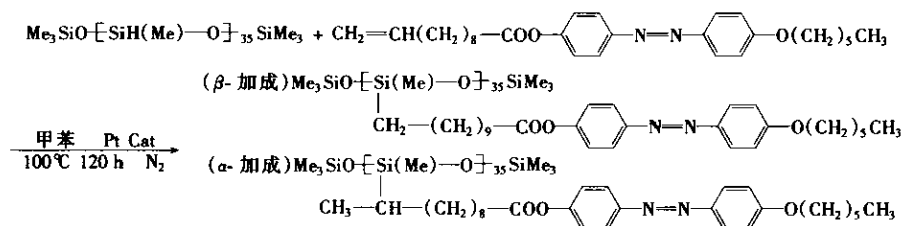
1 g 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)中加 3 mL 冰醋酸和 20 mL 水,升温至 70℃时再加 1.0 mL 二聚环戊二烯,剧烈搅拌 12 h,过滤,收集固体,用四氢呋喃重结晶两次,真空干燥,得乳白色片状晶体的氯化二聚环戊二烯铂.产率 60%,mp = 218℃.用时配制成 1 mg/mL 的二氯甲烷溶液.

1.5 聚合物的合成

单体 3.57 g(7.7×10^{-3} mol)与 0.45 mL(2.0×10^{-4} mol)聚(甲基 氢硅氧烷)的绝对无水甲苯溶

* 2001-12-10 收稿,2002-01-26 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59573029 和 29874020);** 通讯联系人

液(单体按反应摩尔比过量 10%),在催化剂下经 硅氢加成得聚合物,为黄色粉状产物.反应式为:



催化剂每隔 48 h 加一次(0.3 mL,反应至红外 2260~2100 cm^{-1} 处无 Si—H 吸收峰时为止.将混合物倒至甲醇中沉降,粗品用氯仿溶解,甲醇沉降,共 3 次,再用色谱柱纯化(硅胶柱,氯仿为展开剂).产率为 54%, $\text{mp} = 140^\circ\text{C}$.

2 单体与聚合物的结构表征

图 1(a)为单体的红外谱图(KBr, cm^{-1}):1463, 1745, 1640, 994($\text{C}=\text{C}$);3071(烯键中的 $\text{C}-\text{H}$); 2922, 2847(CH_2); 1492, 1467($\text{N}=\text{N}$); 1581, 1597(苯环).图 1(b)为硅氢加成未进行完全的红外谱图:2165(Si—H); 1245(Si— CH_3 中的 $\text{C}-\text{H}$ 变形峰);1027(Si—O); 1105(Si—C);其它峰均能在图 1(a)中找到对应峰,说明此刻硅氢化反应不完全.图 1(c)为硅氢化反应完全的红外谱图.与图 1(a)、(b)比较,图 1(c)中没有 1745、1640、994($\text{C}=\text{C}$)和 3071(烯键中的 CH —峰),说明 $\text{C}=\text{C}$ 双键已消失,即聚合物中不混有没反应的单体;而在 2165(2220~2100) cm^{-1} 处无 Si—H 键吸收峰,表明硅氢化反应的反应程度完全;其余的峰在图 1(a)中均有对应峰,说明聚合物的结构如预期.

图 2(a)为聚(甲基氢硅氧烷)的 ^1H -NMR(CDCl_3)谱, $\delta = 4.65(\text{s})$ 和 $\delta = 0 \sim 0.2(\text{t})$ 分别为 Si—H 和 Si— CH_3 的质子峰.图 2(b)为单体的 ^1H -NMR(CDCl_3)谱, $\delta = 6.95 \sim 7.69(\text{m})$ 为二个苯环的质子峰, $\delta = 4.88 \sim 5.94(\text{m})$ 处为 $\text{CH}_2=\text{CH}$ —的质子峰, $\delta = 3.94 \sim 4.11(\text{t})$ 为一 $-\text{OCH}_2-$ 的质子峰, $\delta = 2.5 \sim 2.66(\text{t})$ 为一 $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-$ 的质子峰,从而证明单体的结构如预期.图 2(c)为反应完全后的聚合物的 ^1H -NMR(CDCl_3)谱, $\delta = 4.2 \sim 6$ 处无峰表明聚合物中不含 Si—H 键及 $\text{C}=\text{C}$ 键,再次证明硅氢化的程度完全,谱图上其它峰在图 2(a)、(b)上可找到对应峰,再次证明聚合物的结构如预期.图 2(c)的 $\delta = 0.28 \sim 0.70(\text{s})$ 峰为硅氢加成反应后产生的新峰,即可归属于加成产物侧链 Si— $\text{CH}_2^*-\text{CH}^*$ —的 CH^* 峰,也可归属于加成产物侧链 Si—

$\text{CH}^*(\text{CH}_3^*)$ —的 CH^* 峰或 CH^* 和 CH_3^* 二峰面积之和,但由于 CH_2^* 峰(α -加成)和 CH_3^* 峰(β -加成)均位于 $\delta = 1 \sim 2$ 之间,为其余的亚甲基的质子峰所掩盖,故仅用 ^1H -NMR 谱难以区分 α -和 β -加成产物的比例,进一步的研究尚待进行.

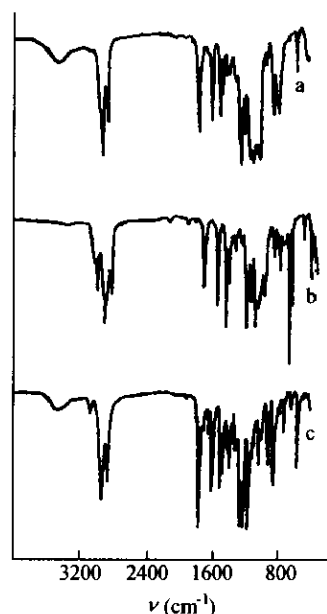


Fig. 1 IR spectra for (a) starting monomer, (b) reacted Polymer(after 72 h) and (c) fully reacted polymer

2.1 DSC 及结果分析

对于单体的 DSC 曲线(图 3)可以清楚看出有两个比较明显的相变,峰 α , α' 的焓变较大,为熔点峰(T_g),峰 β , β' 的焓变较小,为清亮点(T_i)从而可以证明单体相变过程中存在液晶态.从升降温的 a, b 二曲线中可以看出,清亮点的温差小($< 5^\circ\text{C}$),熔点和结晶温度的温差大($> 20^\circ\text{C}$),说明介晶相 $\rightarrow$ 各相同性相的相变近于可逆,而介晶相 $\rightarrow$ 晶相的相变则显著滞后或过冷,这可能是分子重组或再有序化过程中熵的大量损失所致^[11].

从图 3 的升降温曲线可以证明这一点,介晶相 $\rightarrow$ 各相同性相的转变温度基本相同,而介晶相 $\rightarrow$ 晶相的转变温度相差了近 20°C .同时两峰焓变

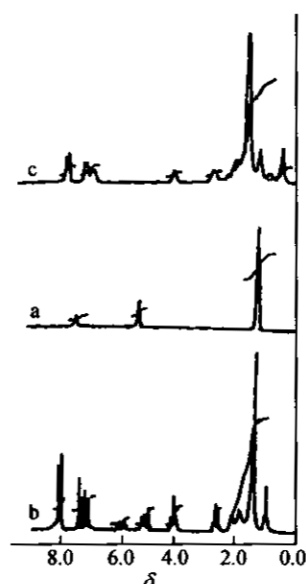


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of (a) starting poly(methylhydrosiloxane), (b) starting monomer and (c) fully reacted polymer

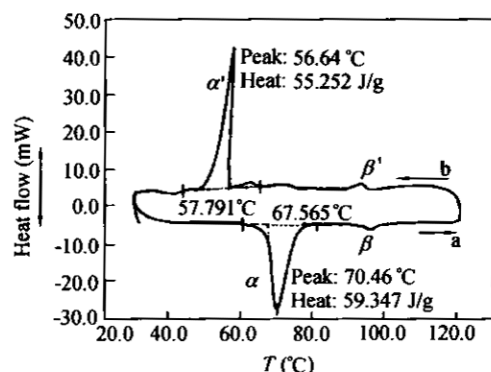


Fig. 3 DSC curve of monomer (scanning rate: 5 K/min)

相差悬殊,因此单体应属于近晶相.图4为聚合物的DSC曲线,可以看出聚合物在未达到清亮点之

前就已经分解,这是由于 $\text{N}=\text{N}$ 键的键能较底的原因.但从升温曲线上可以看到3个峰:其中 α 为熔点峰, β 、 γ 峰为聚合物的晶型转变峰,对于 β 、 γ 峰尚须进一步的研究.

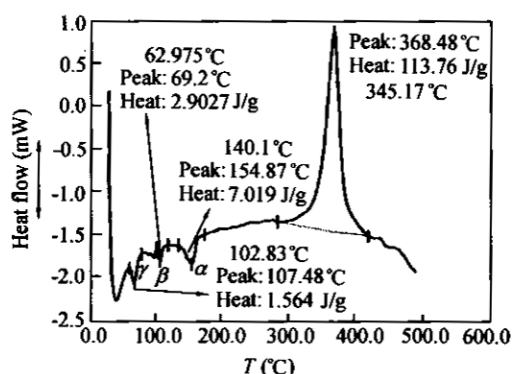


Fig. 4 DSC curve of polymer (scanning rate: 5 K/min)

2.2 液晶结构及结果分析

用热台偏光显微镜观察单体,室温下原始样品为结晶态;升温至 75°C 时开始流动,出现纹影,转动样品台,纹影线及周围颜色发生相应变化,表明分子发生局部取向,恒温数分钟,会出现由中心向四周伸出4个黑刷(图5a),其向错强度 $|S|=1$,这是近晶相C的一典型结构;升温至 94°C 时进入各向同性区,双折射消失;冷至 89°C 并恒温数分钟,出现鞭杆结构(图5b);降温至 68°C 时又出现十字纹影或十字纹影球(图5c);降温至 58°C 时出现破碎扇形结构(图5d),这也是近晶相C的一典型结构;降温至 56°C 时开始结晶,但其规整性不如原始样品,也无晶体的干涉现象.从此过程可以看出其相态转变和DSC曲线完全对应,从液晶结构可以看出单体属于近晶相C.

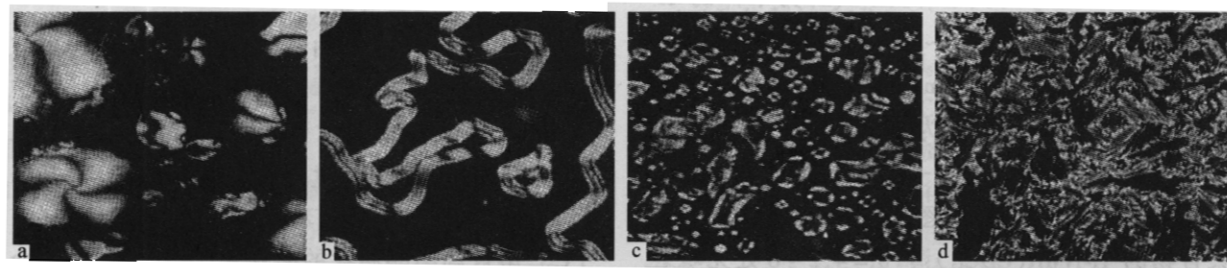


Fig. 5 Polarized micrograph of liquid crystalline texture of the monomer ($\times 250$)

将单体作为侧链通过硅氢加成的方式与主链键合,形成具有柔性主链、侧链含有刚性基团的高分子时,性质上与单体有了很大的不同.由于聚硅氧烷主链的性质,使得聚合物没有象小分子那样

完善的晶体,介晶相的流动性也远不如小分子液晶的流动性好.从聚合物的DSC图上可以看出在较低温度有两个晶相转变峰,这在偏光显微镜下是很难观察到的,具体原因需进一步的研究.在热



Fig. 6 Polarized micrograph of liquid crystalline texture of the polymer ($\times 250$)

台上加热过程中,聚合物样品薄膜的流动性很差,观察不到液晶结构,而样品在未达到清亮点就已分解,故按常规方法很难得到液晶结构.所以我们通常采用退火的方式,即在液晶温度下让高聚物样品保持一段时间,使分子链充分取向,排列后再观察其液晶结构.此样品中,为了保护显微镜的镜头,我们采用了原理相同的淬火样品进行观察.得到的液晶结构(图6)为破碎扇形,从而证明聚合物具有液晶性.

REFERENCES

- 1 Cabrera I, Krongauz V, Ringsdorf H. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 155: 221 ~ 224
- 2 Zhang Qizhen(张其震), Wang Yan(王艳). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1994, 15(6): 928 ~ 931
- 3 Zhang Qizhen(张其震), Wang Yan(王艳). *Hou Jian'an(侯建安)*. *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1994, 15(8): 1240 ~ 1243
- 4 Kaemp G. *Polymer J*, 1987, 19: 257 ~ 268
- 5 Zhang Jingzhi(张静智), Zhang Qizhen(张其震). *Acta Chimica(化学学报)*, 1997, 55: 930 ~ 936
- 6 Zhang Qizhen(张其震), Zhan Jingzhi(张静智), Wang Yan(王艳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1996, (1): 121 ~ 125
- 7 Zhang Qizhen(张其震). *Functional Polymeric Materials(功能高分子材料)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000. 259 ~ 291
- 8 Han Guangdian(韩广甸), Fan Rulin(范如霖). *Chemical Handbook of Organic preparation(有机化学制备手册)*. Beijing(北京): Petroleum Chemical Industry Press(石油化学工业出版社), 1997. 65 ~ 66
- 9 Gilman Henry, Blatt A H. *Organic Synthesis*. Beijing: Sciences Press, 1965. 117 ~ 118
- 10 Gilman Henry, Blatt A H. *Organic Synthesis*. Beijing: Sciences Press, 1965. 351 ~ 352
- 11 Griffin A C, Haven S J. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1981, 19(6): 951 ~ 969

SYNTHESIS AND LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF POLYSILOXANE CONTAINING AZOBENZENE SIDE GROUPS

HOU Zhaosheng¹, ZHANG Qizhen¹, WANG Daqing¹, ZHU Minggang¹, WANG Bingbing¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(² Center of Analysis and Test, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract A new monomer, 4-hexanoxyl-4'-undecylene-[10]-acyloxyazobenzene was synthesized using the main materials: phenol, underlenic acid, 1-bromo-*n*-hexane, *p*-nitrophenol, thionyl chloride, by the substitution, reduction, coupling and diazotization methods. A new polymer was prepared by hydrosilation reaction of poly(methylhydrosiloxane) with the monomer. The chemical structure of the monomer and the polymer was confirmed by ¹H-NMR and IR measurements and the full hydrosilation reaction of the polymer was confirmed. The liquid crystalline properties of the monomer and the polymer were investigated by using different scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy(POM), and their liquid crystallinity was evidenced.

Key words Polysiloxane, Liquid crystals, Smectic phase, Azobenzene