

AB₂型星形杂臂偶氮液晶聚合物的合成及表征*

陈建芳^{1,2} 张海良¹ 刘敏娜¹ 王霞瑜^{1**}

(¹湘潭大学化学学院高分子材料研究所 湘潭 411105) (²湖南工程学院化工系 湘潭 411104)

摘要 通过原子转移自由基聚合(ATRP)与 ATRP 衍生物化学修饰结合的方法,合成了一系列 AB₂ 型星形杂臂偶氮液晶聚合物.其中,A为聚苯乙烯,B为聚 6-[4-(4'-甲氧基苯基)偶氮苯氧基己酯](PMMAZO).合成分三步进行.首先,以 ATRP 方法得到 ω -溴聚苯乙烯活性链 PS(Br).然后对 PS(Br)进行化学改性,得到带两个末端溴原子的聚苯乙烯活性链 PS(Br)₂.最后,以 PS(Br)₂ 作为双官能团大分子引发剂,引发 6-[4-(4'-甲氧基苯基)偶氮苯氧基]己酯(MMAZO)发生 ATRP 聚合,得到星形杂臂 PS(PMMAZO)₂ 聚合物.进一步对聚合产物进行了 GPC 和 ¹H-NMR 分析.结果表明合成产物是预期的星形杂臂聚合物,产物分子量可控且分子量分布狭窄.同时,以 DSC 和 POM 表征了星形杂臂聚合物的液晶性.

关键词 星形杂臂聚合物,原子转移自由基聚合(ATRP),偶氮聚合物,液晶

星形杂臂聚合物是一类特殊的共聚物.它是由多个化学组成不同的线性支链或分子量有显著差别的相同支链连接于一中心核上的一类聚合物.与线性嵌段共聚物相比,星形杂臂共聚物在表面形貌^[1-4]和溶液性质^[5-8]等方面均有显著不同.研究星形杂臂共聚物的合成有着重大的理论和实际意义.

PMMAZO 是一种含偶氮基团的侧链液晶高分子,由于此类高分子同时具有小分子液晶、高分子材料及偶氮发色团的综合性能,在可逆光信息存储材料、非线性光学材料、铁电液晶材料及电光显示材料等功能材料方面显示出潜在的巨大应用前景,成为近年来人们研究的热点^[9-13].

将 PMMAZO 和 PS 结合到同一分子体系,形成星形杂臂液晶聚合物,使体系既具有共聚物微相分离的特性,又具有液晶高聚物分子有序排列的特性,可望形成一种具有特殊性能的新型功能材料.最近,有关 PMMAZO 和 PS 形成嵌段共聚物的研究已有报道^[14],但有关此类星形杂臂聚合物的研究鲜见文献报道.本工作通过原子转移自由基聚合(ATRP)与 ATRP 衍生物化学修饰结合的方法,合成了一系列 AB₂ 型星形杂臂偶氮液晶聚合物 PS(PMMAZO)₂.并对其结构和性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 溴化亚铜(CuBr),分析纯,在稀硫酸介质中用亚硫酸处理,过滤,先后用冰醋酸、无水乙醇、无水乙醚洗涤,干燥;2,2'-联二吡啶(bpy),分析纯,用正己烷重结晶;氯苯(C₆H₅Cl),分析纯,用浓硫酸洗至酸层无色后,依次用水和 5%碳酸钠溶液洗涤两次,然后用蒸馏水洗至中性,无水 CaCl₂ 干燥,蒸馏;苯乙烯(St),分析纯,用 5%NaOH 洗至水相为无色,水洗至中性,依次用 CaCl₂、CaH₂ 干燥过夜,减压蒸馏;四氢呋喃(THF)、三乙胺(TEA),分析纯,用前加 CaH₂ 回流干燥,蒸馏;丝氨酸(serinol),98%(东京化学工业株式会社);N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,CaH₂ 回流干燥过夜,减压蒸馏; α -溴代异丁酸乙酯(EBB),98%(Adrich); α -溴代异丁酰溴,98%(Adrich);MMAZO 合成参考文献[15].

1.1.2 仪器 聚合物分子量及其分布用 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪测量,分离柱为 Waters styragel columns(10² nm,10³ nm,10⁴ nm),流动相 THF 的流速为 1.0 mL/min,测试温度为 35℃,用单分散的聚苯乙烯作标定,Waters Millennium 32 为数据处理软件.¹H-NMR 谱图以 Bruker AR400 光

* 2004-11-16 收稿,2005-02-22 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20374042)和湖南省自然科学基金资助项目(基金号 04JJ3044);

** 通讯联系人,E-mail: wxy@xtu.edu.cn

谱仪(400 MHz)在 25℃ 下测得,四甲基硅为内标, CDCl₃ 为溶剂.热分析在 Perkin-Elmer DSC-7 上进行,氮气保护,升温速度为 20 K/min.液晶性用带 Leitz350 热台的 Laborlux 12 POL 偏光显微镜(POM)观察.

1.2 PS(Br)₂ 双官能团大分子引发剂的合成

1.2.1 PS(Br)的合成 在干燥聚合管中加入 EBB(19.5 mg, 0.1 mmol), 苯乙烯(1.04 g, 10 mmol), CuBr(14.3 mg, 0.1 mmol), bpy(46.9 mg, 0.3 mmol).经冷冻—抽真空—融化—通氮,循环 3 次,真空封管,常温搅拌 10 min.将封管放入 100℃ 的恒温油浴中反应 4 h 后,取出聚合管放入冰水浴中快速冷却.加入 THF 溶解样品,通过活性 Al₂O₃ 柱,去除反应体系中的络合物.滤液用大量的甲醇沉淀,产物在 50℃ 真空干燥 24 h.用称重法计算转化率为 25%.

1.2.2 PS(OH)₂ 的合成 在干燥的 50 mL 圆底烧瓶中加入 PS(Br)(2.8 g, 0.4 mmol, $M_n = 0.7 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.16$)和 6 mL DMF, 将 PS(Br) 完全溶解.称取丝氨酸 1.3 g (14 mmol)加入烧瓶中.反应在 30℃ 下搅拌 72 h.将产物沉淀在大量的甲醇中,过滤后 35℃ 真空干燥 24 h,称重得产率为 88%.

1.2.3 PS(Br)₂ 的合成 在干燥的 100 mL 圆底烧瓶中加入 PS(OH)₂ 1 g ($M_{n, GPC} = 0.71 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.16$), THF 15 mL, 待完全溶解后,加入 TEA 0.5 mL.0℃ 下,将 α -溴代异丁酰溴 0.50 mL(1.2 mol/L THF 溶液)缓慢滴入烧瓶中,室温继续反应 24 h.将产物沉淀在大量的甲醇中,过滤,35℃ 真空干燥 24 h,称重得产率为 85%.

1.3 偶氮液晶均聚物 PMMAZO 的合成

PMMAZO 的合成采用原子转移自由基溶液聚合方法,其典型的操作步骤是,在聚合管中加入 EBB(5.6 mg, 0.03 mmol), MMAZO(0.340 g, 1 mmol), CuBr(1.430 mg, 0.01 mmol), bpy(4.86 mg, 0.03 mmol)和氯苯(3.500 g).经冷冻—抽真空—融化—通氮,循环 3 次,真空封管.将封管放在已恒温在 75℃ 的油浴中聚合一定时间,然后快速用水冷却,样品用 THF 稀释,通过活性 Al₂O₃ 柱除去铜盐,滤液用大量的甲醇沉淀,50℃ 真空干燥 24 h.用称重法计算转化率.

1.4 星形杂臂共聚物的合成

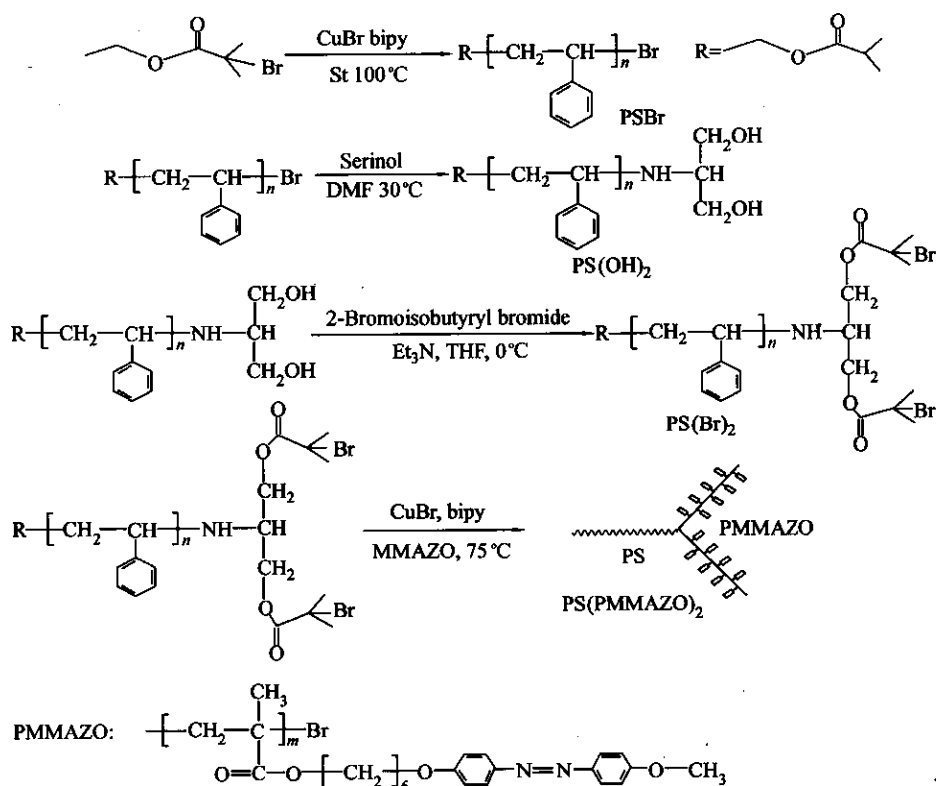
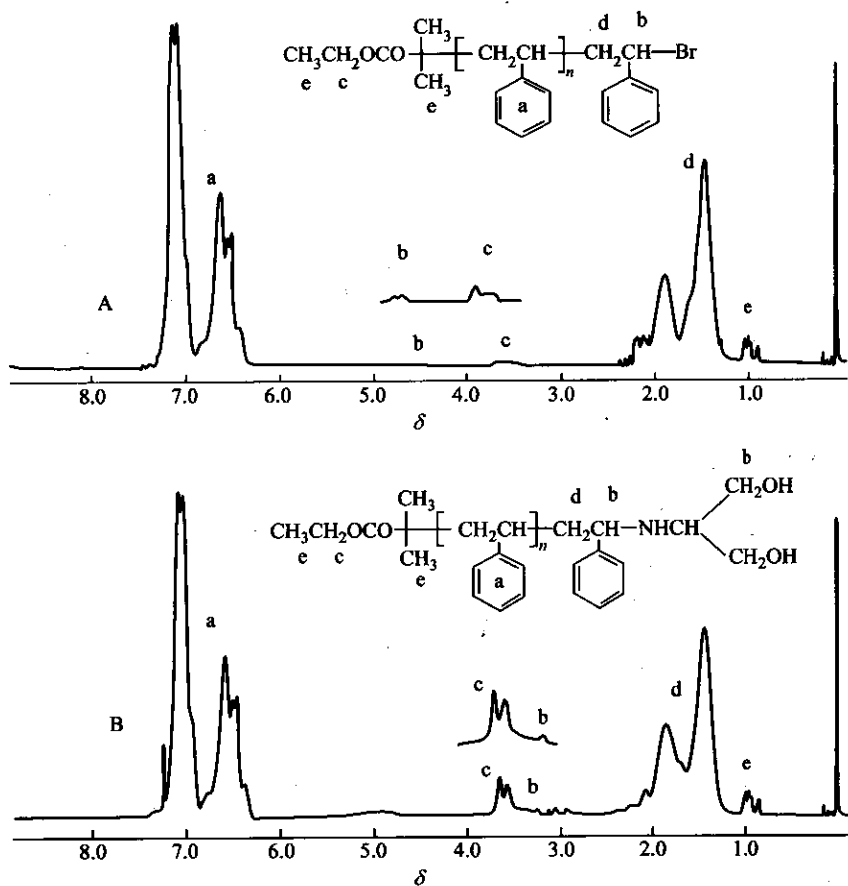
将 PS(Br)₂、MMAZO、CuBr、bpy 按 1:2*n*:2:6

的摩尔比(*n* 为设计的星形杂臂共聚物中 MMAZO 的聚合度)加入一干燥的聚合管中,然后加入一定量的氯苯,使单体浓度为 10%.经冷冻—抽真空—融化—通氮,循环 3 次,真空封管.将聚合管置于 75℃ 恒温油浴中.反应 15 h 后,取出聚合管,放入冷水中冷却,用 5 倍的 THF 溶液稀释聚合物.将聚合物溶液通过一活性 Al₂O₃ 柱,然后用大量的甲醇沉淀聚合物,过滤,真空干燥 24 h.称重,得转化率(数据见表 1).

2 结果与讨论

2.1 PS(Br)₂ 大分子引发剂的制备及表征

PS(Br)₂ 大分子引发剂的制备如反应式 1 所示包括三步反应.首先,利用 ATRP 法获得分子量适当的带 ω -溴的聚苯乙烯活性链 PS(Br).然后对 PS(Br) 进行化学修饰,以丝氨酸的—NH₂ 取代 PS(Br) 的末端溴,从而获得带两个—OH 的 PS(OH)₂.最后,通过 PS(OH)₂ 与 α -溴代异丁酰溴反应得到带两个溴原子的双官能团大分子引发剂 PS(Br)₂. 第一步,PS(Br) 是通过以 EBB 为引发剂,以 CuBr/bpy 为催化体系的 ATRP 法合成的.聚合反应在 100℃ 下完成.通过调整 St 与 EBB 的比例控制 PS(Br) 的分子量,其分子量应控制在适当范围.分子量太大,不利于接下来的大分子反应.分子量太小,不利于进一步研究受限空间的液晶行为等性质.GPC 分析结果显示 PS(Br) 分子量 $M_{n, GPC} = 0.7 \times 10^4$ g/mol 及分子量分布 $M_w/M_n = 1.16$.图 1(A) 是 PS(Br) 的 ¹H-NMR 谱图,图中出现 PS 链的特征信号峰 δ 为 7.3~6.3 和 δ 为 2.2~1.3 并在 δ 为 4.5 处出现 PS 链与 Br 相连的末端次甲基质子信号峰,可见 PS(Br) 已成功合成.第二步,PS(OH)₂ 的合成采用丝氨酸的—NH₂ 与 PS(Br) 的末端溴发生亲核取代反应.为确保反应充分进行,丝氨酸在反应中应大大过量.图 1(B) 是 PS(OH)₂ 的 ¹H-NMR 谱图.从图 1(B) 可见,图 1(A) 中归属于—CH(Ph)—Br 处的 $\delta = 4.5$ 处的信号峰已完全消失,并且归属于—CH₂OH 质子的信号峰出现在 δ 3.3 处,充分表明 PS(Br) 已完全转化为 PS(OH)₂.同时,GPC 测定显示 PS(OH)₂ 分子量没有增大,由此进一步确证 PS(OH)₂ 中不含 PS(Br).最后,PS(Br)₂ 的合成是以带两个羟基的 PS(OH)₂ 与 α -溴代异丁酰溴发生酯化反应.为使酯化反应完全, α -溴代异丁酰溴应大大过量且缓慢滴入反应

Scheme 1 The synthetic route of precursor PS(Br)₂ and miktoarm star PS(PMMAZO)₂

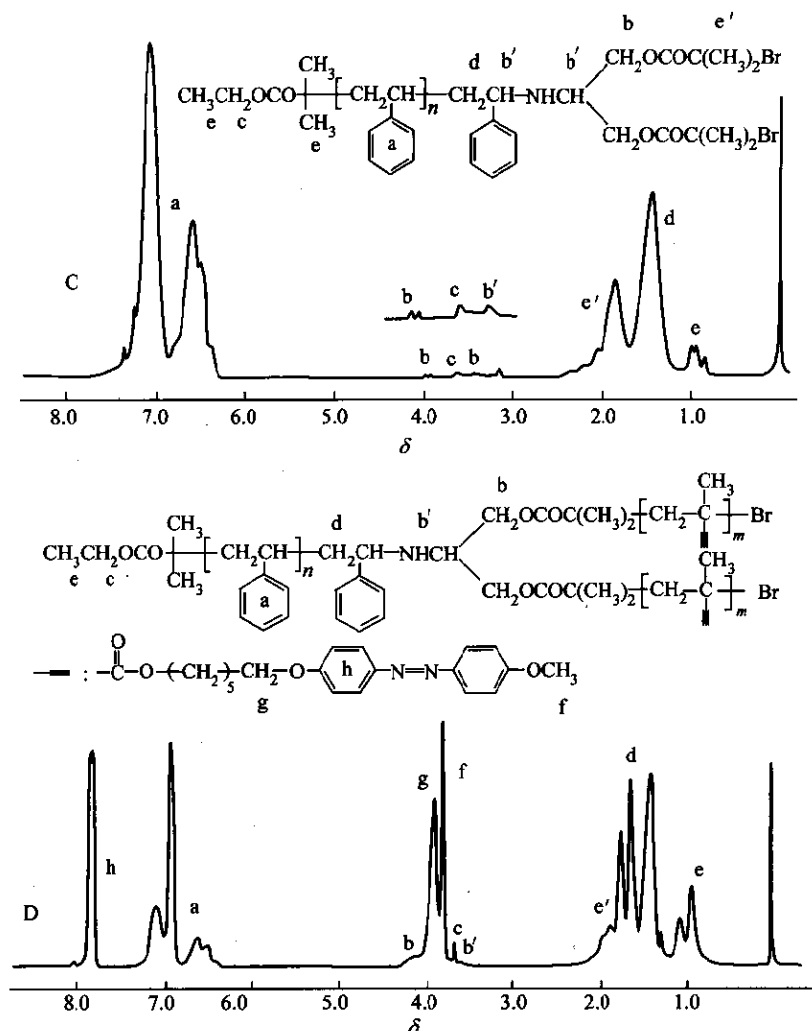


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of (A) PS(Br), (B) PS(OH)₂, (C) PS(Br)₂ and (D) Miktoarm star copolymer S₂

体系.图 1(C)为 PS(Br)₂ 的 ¹H-NMR 谱图.图中新出现的 δ 4.1 ~ 3.9 处和 δ 3.7 ~ 3.2 处的信号峰分别归属于—CH₂OCO 和—CH—NH—CH—质子,而图 1(B)中归属于—CH₂OH 质子的 δ 3.3 处信号峰在此完全消失,由此表明—OH 已全部转化为酯基,双官能团大分子引发剂 PS(Br)₂ 成功合成.

2.2 星形杂臂聚合物 PS(PMMAZO)₂ 的制备及表征

星形杂臂聚合物的合成方法如反应式 1 所示,采用 PS(Br)₂ 引发单体 MMAZO 发生 ATRP 聚合制得 PS(PMMAZO)₂ 星形杂臂聚合物.表 1 总结了不同分子量 PS(PMMAZO)₂ (S₁ ~ S₆) 的分析数据.从表 1 数据可知,所得分子量随转化率提高而提高,符合活性聚合特点.各产物分子量分布窄,均小于 1.4. 图 2 是双官能团大分子引发剂 PS(Br)₂ (a) 和各星形杂臂聚合物的 GPC 流出曲线.从图可见,各星形杂臂聚合物的流出曲线均为

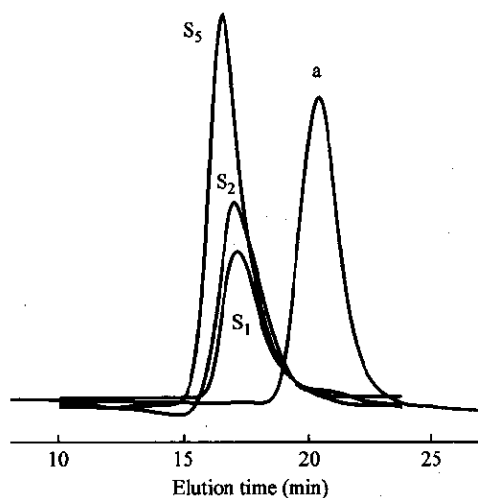


Fig. 2 GPC traces of macro-initiator (a) ($M_n = 0.71 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.16$) and their related miktoarm star copolymers with various number average molecular weight

对称单峰,分子量相对增大且没有剩余大分子引发剂峰出现,可见双官能团大分子引发剂 PS(Br)₂

已成功引发单体 MMAZO 发生 ATRP 聚合形成 PS(PMMAZO)₂ 星形杂臂聚合物. 图 1D 显示 PS(PMMAZO)₂ 星形杂臂聚合物 S₂ 的 ¹H-NMR 谱图, 图中新出现的 PMMAZO 的特征信号峰 7.88 ~ 7.00、4.02 和 3.8 分别归属于与偶氮基相连的苯环、—CH₂—O—Ph 和 —OCH₃ 的质子, 由此进一步表明 PS(PMMAZO)₂ 星形杂臂聚合物的成功合成.

Table 1 Characterization data and thermal transitions data of the monopolymers and the miktoarm star copolymers

Polym. no.	Yield ^a (%)	Weight percentage of macro initiator ^b (%)	$M_{n,GPC}^c$ (10 ⁴)	M_w/M_n	Phase transitions temp. and enthalpy changes (J/g) ^d
a ^e		100	0.7	1.16	g87
S ₁ ^f	92.1	22.3	2.98	1.27	
S ₂	87.1	20.2	4.90	1.29	S83(2.0)N131(1.7)I
S ₃	94.4	17.4	5.07	1.35	S84(2.5)N132(1.9)I
S ₄	95.5	16.7	5.35	1.32	
S ₅	95.3	10.9	7.09	1.28	S82(3.7)N131(2.3)I
S ₆	92.7	9.2	9.14	1.39	S84(3.4)N133(2.7)I
P ^g	90.0	0	1.29	1.18	S83(4.5)N129(2.8)I

^a Yield (%) = $(W_p - W_i)/W_m \times 100\%$, where W_p , W_i and W_m are the weights of the miktoarm star copolymer produced, the initial weights of the macro initiator and monomer (MMAZO);
^b Percent by weight (%) = $[W_i/(W_i + W_m)] \times 100\%$;
^c M_n , number-average molecular weight determined by GPC;
^d S = smectic phase, N = nematic phase, g = glassy phase, I = isotropic;
^e a represent PS(Br)₂;
^f S₁, S₂ S₆ represent PS(PMMAZO)₂ with different number-average molecular weight;
^g P represent PMMAZO.

2.3 星形杂臂聚合物 PS(PMMAZO)₂ 的热力学相转变行为

PS(PMMAZO)₂ 的热力学相转变温度及相应热焓值从 DSC 第二次升温过程获得, 其数据见表 1. 图 3 是不同分子量 PS(PMMAZO)₂ 及相应均聚物第二次升温 DSC 曲线. 从图可见, 类似 PMMAZO 均聚物, PS(PMMAZO)₂ 星形杂臂共聚物表现出一个近晶相向列相转变和一个向列相向各向同性相转变, 此外, 共聚物中间相稳定性稍有增加, 但近晶相向列相转变热焓值明显减小, 说明近晶相受限. 图 4 为星形杂臂共聚物 S₆ 在 82℃、120℃ 的 POM 照片. 图 4(b) 图为典型向列相

液晶丝状结构, 而图 4(a) 近晶相液晶结构却不明显, 这与 DSC 结果是一致的. 可能是由于星形杂臂共聚物特殊的微相结构所致.

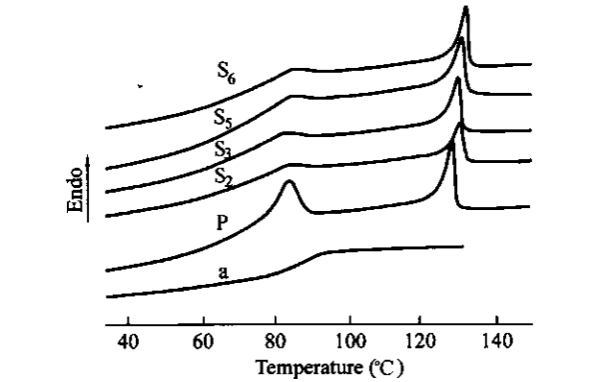


Fig. 3 DSC heating curves of some star copolymers and homopolymers

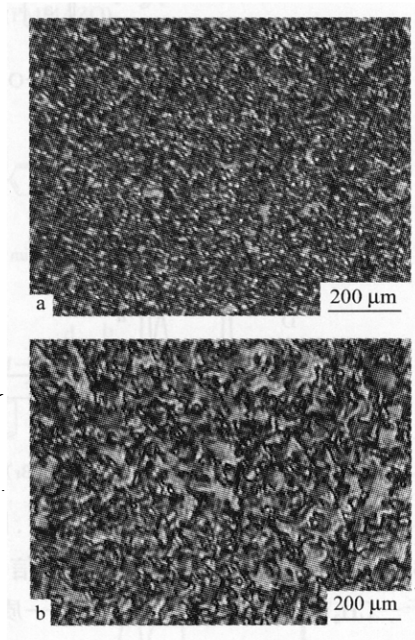


Fig. 4 Representative polarized optical micrograph of the texture of S₆
a) 82℃; b) 120℃

综上所述, 本论文描述了通过 ATRP 合成 AB₂ 型星形杂臂聚合物的简便方法, 并合成了一系列 PS(PMMAZO)₂ 星形杂臂偶氮液晶聚合物. 结果表明, 此方法可成功合成此类 AB₂ 型星形杂臂偶氮液晶聚合物. 合成聚合物分子量可控, 分子量分布较窄, 且具有较稳定的液晶性, 但相对 PMMAZO 均聚物, 其近晶相液晶结构受到限制. 有关此类星形杂臂聚合物的自组装及溶液性质正在进一步研究之中.

REFERENCES

- 1 Zioga A, Sioula S, Hadjichristidis N. *Macromol Symp*, 2000, 157: 239 ~ 250.
- 2 Beyer F L, Gido S P, Velis G, Hadjichristidis N. *Macromol*, 1999, 32: 6604 ~ 6607
- 3 Sioula S, Hadjichristidis N, Thomas E L. *Macromol*, 1998, 31: 5272 ~ 5277
- 4 Floudas G, Reiter G, Lambert O, Dumas P. *Macromol*, 1998, 31: 7279 ~ 7290
- 5 Okamoto S, Hasegawa H, Hashimoto T, Fujimoto T, Zhang H, Kazama T, Takano A, Isono Y. *Polym*, 1997, 38: 5275 ~ 5281
- 6 Pispas S, Hadjichristidis N, Potemkin I, Khokhlov A. *Macromol*, 2000, 33: 1741 ~ 1746
- 7 Pispas S, Avgeropoulos A, Hadjichristidis N, Roovers J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1999, 37: 1329 ~ 1335
- 8 Vlahos C, Hadjichristidis N. *Macromol*, 1998, 31: 6691 ~ 6696
- 9 Liu Jian(刘剑), Zhang Qijin(张其锦), Gao Jiangang(高建刚), Wang Pei(王沛), Ming Hai(明海). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 256 ~ 260
- 10 Zhang Huiqi(张会旗), Huang Wenqiang(黄文强), Li Chenxi(李晨曦), He Binglin(何炳林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (1): 48 ~ 54
- 11 Stewart D, Imrie C T. *Polym*, 1996, 37: 3419 ~ 3425
- 12 Stewart D, Imrie C T. *Macromol*, 1997, 30: 887 ~ 884
- 13 Craig A, Imrie C T. *Polym*, 1997, 38: 4951 ~ 4957
- 14 Cui L, Zhao Y. *Macromol*, 2003, 36: 8246 ~ 8252
- 15 Stewart D, Imrie C T. *Polym*, 1996, 37: 3419 ~ 3425

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AB₂-TYPE MIKTOARM STAR AZOBENZENE LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

CHEN Jianfang^{1,2}, ZHANG Hailiang¹, LIU Minna¹, WANG Xiayu¹

(¹ Institute of Polymer Science, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

(² Department of Chemistry, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104)

Abstract A series of AB₂-type miktoarm star azobenzene polymers carrying one polystyrene (PS) arm and two poly[6-[4-(4'-methoxyphenylazo)phenoxy]hexyl methacrylate] (PMMAZO) arms were prepared by combination of atom transfer radical polymerization (ATRP) and chemical modification of the termini of ATRP derived polymers. The synthesis involved three steps. The first step involved the preparation of ω -bromopolystyrene (PS) chain by ATRP using ethyl 2-bromoisobutyrate as initiator. Next, the bromo end groups of the resulting PS chains were derivatized into ω, ω -bis(bromo)-PS chains. The last step consisted of growing two PMMAZO arms by ATRP in chlorobenzene. These precursors and miktoarm star polymers were characterized by proton nuclear resonance (¹H-NMR), and gel permeation chromatography (GPC). The information of PS(Br)₂ and PS(PMMAZO)₂ star polymers confirmed the expected structure. The liquid crystalline (LC) behavior of these copolymers was studied by DSC and POM. It was found that the miktoarm star copolymers had LC properties similar to PMMAZO those of homopolymer, and their thermal stability of the mesophases was improved, while the phase transition enthalpies were reduced.

Key words Miktoarm star polymer, Atom transfer radical polymerization, Azobenzene polymers, Liquid crystalline