

·研究简报·

## 一种含乙氧羰基偶氮苯液晶三嵌段共聚物的合成与表征<sup>\*</sup>

邓 伟 王晓工<sup>\*\*</sup>

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

**摘 要** 利用原子转移自由基聚合(ATRP),合成了一种含有乙氧羰基偶氮苯的液晶三嵌段共聚物,并合成了一种同样偶氮生色团的均聚物进行对比.均聚物(PC6ET)由偶氮单体甲基丙烯酸 6-[4-(4-乙氧羰基苯基偶氮)苯氧基]己酯(C6ET)的 ATRP 反应制备.嵌段共聚物的合成,先通过聚环氧乙烷(PEO)和过量的 2-溴异丁酰溴、三乙胺反应,得到双端大分子引发剂(Br-PEO-Br),再进一步通过 C6ET 的 ATRP 反应,得到了三嵌段共聚物(PC6ET-PEO-PC6ET).热分析、偏光显微镜观察和 X 射线衍射实验证实,合成的均聚物和嵌段共聚物均为近晶型液晶聚合物.三嵌段共聚物的液晶清亮点比均聚物的稍低.

**关键词** ABA 三嵌段共聚物,原子转移自由基聚合,乙氧羰基偶氮苯,液晶聚合物

嵌段共聚物由不同聚合物链段通过共价键相连而成.在共聚物形成的凝聚态中,存在两种相互竞争的作用,即化学结构不同链段间的不相容作用使体系趋向于发生相分离,同时不同链段间的共价连接又阻止了宏观相分离的发生.在这两种相互竞争的作用下,达到的平衡态可呈现不同的纳米微相分离结构.其特征相分离尺寸一般在 1 ~ 100 nm.因此,用嵌段共聚物作为模板,可以得到比传统光刻蚀技术所能得到的更为精细的图案.而得到长程有序的微相分离结构是将嵌段共聚物应用于纳米加工技术的关键<sup>[1-6]</sup>.将结晶链段或者液晶链段引入嵌段共聚物时,其平衡相态和微相分离动力学等将受到结晶链段或者液晶链段的影响,而呈现更为丰富的相态结构<sup>[7-16]</sup>.

偶氮聚合物材料在光电通讯和信息存储等领域具有很大潜在应用价值,可作为光开关、电光调制器和光存储等的材料.偶氮聚合物中的偶氮苯基团可发生光致顺反异构反应,反式构型的偶氮苯基团为介晶基元,而顺式构型的偶氮苯基团则没有这种功能.因此,可以利用偶氮苯基团的光致顺反异构来改变液晶相态.将偶氮苯液晶基元引入嵌段共聚物,可极大地丰富嵌段共聚物的相态和取向方法.由于聚环氧乙烷(PEO)的结晶温度较低,含有 PEO 链段的嵌段共聚物微相分离较容易实现.Tian 等最早报道了利用原子转移自由基聚合的方法来合成含有 PEO 链段和偶氮液晶链

段的嵌段共聚物<sup>[17]</sup>;Yu 和 Morikawa 等则分别报道了利用入射光的偏振方向来调节含有偶氮苯的液晶嵌段共聚物的取向<sup>[18-20]</sup>.液晶基元末端的取代基对于聚合物的液晶性能有着重要影响,而目前已报道的偶氮液晶聚合物中主要是以烷氧基、烷基或者氰基等为取代基<sup>[21-24]</sup>.

本文利用原子转移聚合(ATRP)合成了一种含有乙氧羰基偶氮苯的液晶三嵌段共聚物,对其结构和液晶行为进行了表征.目前,有关 PEO 为中间链段的三嵌段共聚物的报道还很少,而偶氮苯上带有乙氧羰基的嵌段聚合物则鲜见有文献报道.

### 1 聚合物合成

含有 PEO 的大分子引发剂(Br-PEO-Br)的合成步骤如下.在 250 mL 烧瓶中加入 5.5 g (5 mmol) 聚环氧乙烷(PEO2000,  $M_n = 2000$ , 聚合度为 45), 3.63 g (36 mmol) 三乙胺, 90 mL 无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 另把 7.11 g (33 mmol) 2-溴异丁酰溴加入 90 mL 无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中待用.把 250 mL 烧瓶放入冰水浴中降温,待温度恒定后,在搅拌条件下 2 h 内用恒压滴液漏斗缓慢滴加含有 2-溴异丁酰溴的二氯甲烷溶液.冰块缓慢融化后,在室温下反应 48 h.停止反应后,过滤收集滤液.加入活性碳吸附杂质后过滤取滤液,浓缩,用冷乙醚沉淀.使用 pH 在 8 ~ 9 的水溶解粗产品,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取 4 次.收集得到的

<sup>\*</sup> 2008-05-03 收稿,2008-07-08 修稿 国家自然科学基金项目(基金号 50533040)资助项目; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail:

wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

有机相,浓缩,用 1 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  水溶液洗涤.收集有机相,用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥.过滤取滤液,浓缩,在冷无水乙醚中沉淀,无水乙醇重结晶得到产品.  $50^\circ\text{C}$  真空烘箱干燥 3 天.产率 47%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.9(s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.6(t, 176H, 其余  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 4.3(t, 4H,  $\text{Br}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$ ).

偶氮苯液晶单体甲基丙烯酸 6-[4-(4-乙氧羰基苯基偶氮)苯氧基]己酯(C6ET)参照文献[22~24]合成. C6ET 为桔红色粉末状固体,产率 42%.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$  的元素分析计算值(%): C 67.61, H 7.04, N 6.57, O 18.78; 实验值: C 68.10, H 6.92, N 6.44, O 18.54. IR( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2942 2863 (s, C—H), 1718 (s, C=O), 1636 (s, C=C), 1600, 1500 (s, 苯环), 1270 (s, C—O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.38(t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.45~1.85(m, 8H,  $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ ), 1.95(t, 3H, C=C— $\text{CH}_3$ ), 4.0~4.4(m, 6H,  $-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 5.55, 6.10(2s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ), 7.0(d, 2H,  $-\text{CH}=\text{C}-\text{O}$ ), 7.9~8.2(3d, 6H, 其余苯环氢). UV-Vis(THF,  $\lambda_{\text{max}}$ ): 362 nm.

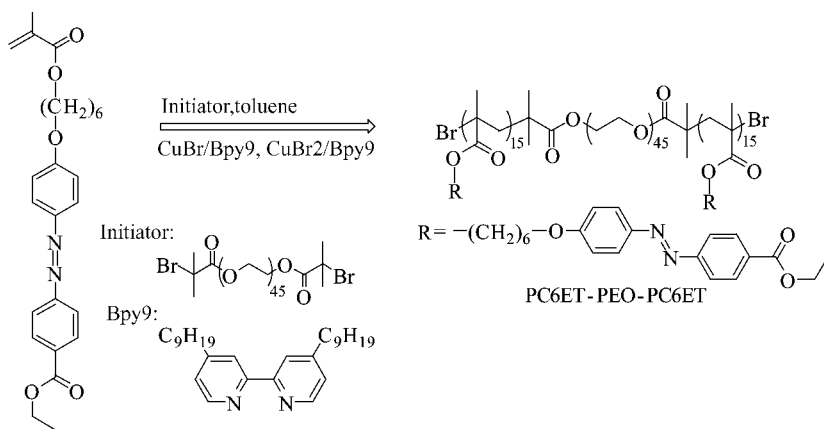


Fig. 1 The synthesis route for the azobenzene-containing ABA triblock copolymer

偶氮均聚物的合成采用类似的 ATRP 反应步骤. 使用小分子引发剂 1,4-丁二醇[二(2-溴)异丁酯]<sup>[25]</sup>, 引发了单体(C6ET)的聚合, 得到了 PC6ET. IR( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2942, 2863 (s, C—H), 1718 (s, C=O), 1600, 1500 (s, 苯环), 1360 (b, C—H), 1270, 1140, 1015 (s, C—O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0.8~2.0(m), 3.7~4.4(2s), 6.90~7.05(s), 7.8~8.1(2s). UV-Vis(THF,  $\lambda_{\text{max}}$ ): 362 nm. GPC 测得其  $M_n = 1.8 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ .

## 2 产物结构表征

PEO 与 2-溴异丁酰溴反应成酯的反应, 对水

含偶氮苯的 ABA 三嵌段共聚物利用 ATRP 制备(图 1). 在干燥聚合瓶内加入 28.7 mg(0.2 mmol) 溴化亚铜, 2.2 mg(0.01 mmol) 溴化铜, 224 mg(0.1 mmol) 大分子双端引发剂(Br-PEO-Br), 167 mg(0.42 mmol) 4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶, 和 2.19 g(5 mmol) 单体(C6ET). 加入 5.5 mL 经过通氮气除氧的甲苯. 迅速混合均匀后, 将聚合物瓶在液氮中冷却, 经 3 次冷冻—抽气—融化循环后, 真空密封. 在  $60^\circ\text{C}$  的油浴中反应 1 h. 停止反应后, 产物用无水 THF 稀释后, 经活化中性氧化铝柱过滤除去铜盐. 将滤液浓缩, 在冷无水乙醚中沉淀, 重复 2 次. 然后室温真空干燥 2 天, 得到红色固体产品, 产率 34%. IR( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2942, 2863 (s, C—H), 1718 (s, C=O), 1600, 1500 (s, 苯环), 1360 (b, C—H), 1270, 1140, 1015 (s, C—O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0.85~1.90(m), 3.5~4.4(3s), 6.90~7.05(s), 7.8~8.1(2s). GPC 谱图结果结合  $^1\text{H-NMR}$  特征峰面积, 得到  $M_n = 1.48 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ , 液晶链段的重量百分比为 84%. UV-Vis(THF,  $\lambda_{\text{max}}$ ): 362 nm.

十分敏感. 另外, 在良溶剂二氯甲烷中, 由于大分子的笼壁效应, PEO 的两个端羟基也很有可能被高分子线团所围绕, 反应速度受扩散影响, 会比小分子反应慢. 因此通过大大过量的酰溴、三乙胺, 反应过程严格除水, 保持反应基团活性的前提下延长反应时间, 都将帮助提高反应转化率. 图 2 是大分子引发剂 Br-PEO-Br 的  $^1\text{H-NMR}$ , 积分结果表明甲基峰和亚甲基峰的峰面积比为 12:188(理论值为 12:180), 证明得到了目标产物. 但图中可见还是有很少部分羟基没有完全转化为酯键. 图 3 是嵌段共聚物的  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta = 3.6$  附近单峰是

PEO 链段的特征峰,可以作为计算嵌段比例的基准峰.图 4 是原料 PEO 和产物 PC6ET-PEO-PC6ET 的 GPC 曲线,可看出原料都已转变为嵌段共聚物.紫外-可见光谱实验显示嵌段共聚物的 THF 溶液在 362 nm 处显示了对称的吸收峰.红外光谱分析表明,单体和聚合物在 1600 和 1500  $\text{cm}^{-1}$  存在对应于偶氮苯  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动的吸收峰.当单体聚合后,在 1636  $\text{cm}^{-1}$  对应甲基丙烯酸酯的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动的吸收峰消失.相对偶氮均聚物,三嵌段共聚物在 2866  $\text{cm}^{-1}$  处的对应于亚甲基的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰,1110  $\text{cm}^{-1}$  处对应于 PEO 链段中的  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动峰的强度都大大增强.

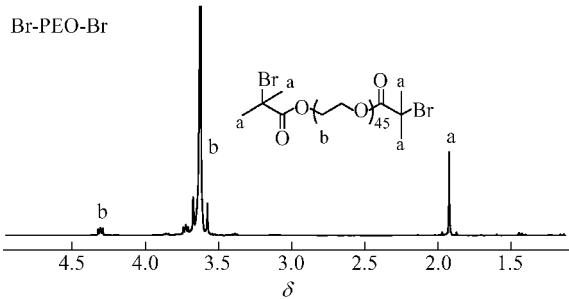


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of Br-PEO-Br

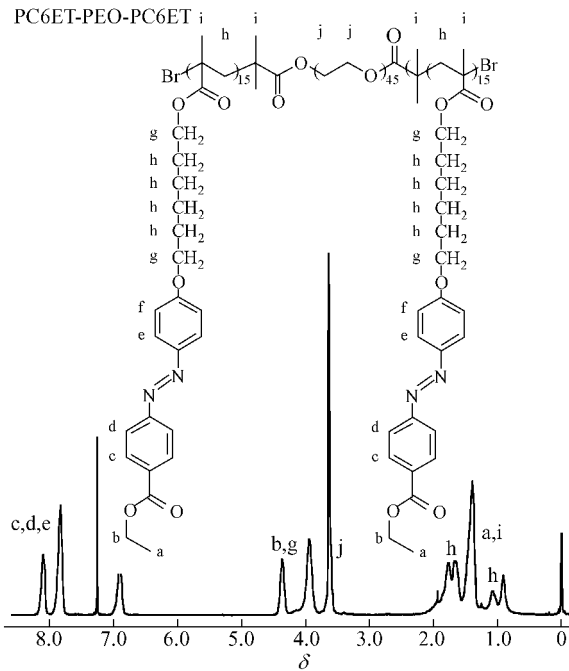


Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of PC6ET-PEO-PC6ET

3 聚合物相态分析

单体 C6ET 的 DSC 分析曲线在 75 $^{\circ}\text{C}$  附近显示熔融峰和结晶峰(第一次升降温,变温速度 10 K/min).图 5 显示了 PEO 大分子引发剂和均聚物

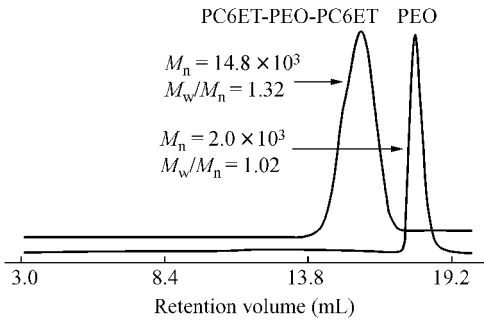


Fig. 4 GPC curves of PEO and PC6ET-PEO-PC6ET

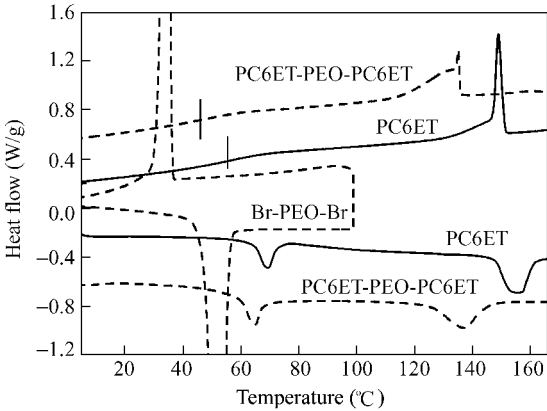


Fig. 5 DSC curves of the Br-PEO-Br,PC6ET and PC6ET-PEO-PC6ET on the first heating and cooling process  
The temperature variation rate is 10 K/min.

PC6ET 以及三嵌段共聚物 PC6ET-PEO-PC6ET 的第一次升降温 DSC 曲线,变温速率为 10 K/min. PEO 的熔融温度为 53 $^{\circ}\text{C}$ ,结晶温度为 36 $^{\circ}\text{C}$ .由于微相分离的限制作用,连续液晶区间的尺寸变小,嵌段共聚物中的清亮点略有下降.作为对比,含有和 PC6ET 相似结构,而偶氮苯末端取代基为烷氧基时<sup>[20-23]</sup>,液晶均聚物的清亮点在 130 $^{\circ}\text{C}$  附近,这表明了不同取代基对于稳定液晶相存在着的不同作用.

图 6 是 PC6ET 在 125 $^{\circ}\text{C}$  退火 6 h 后的偏光显微镜照片,可以清晰地看到焦锥织构.图 7 和图 8 是均聚物 PC6ET 和三嵌段共聚物 PC6ET-PEO-PC6ET 在 125 $^{\circ}\text{C}$  退火后的小角和广角 X 射线衍射图.图 7 中的虚线对应于 3.1 $^{\circ}$ ,表明两者均为近晶型液晶,层间距为 2.8 nm.利用 CS Chem 3D 的 MM2 方法计算得到完全伸展状态的 PC6ET 液晶侧链的长度约为 2.4 nm.  $D/l = 1.17$ ,这表明该类型液晶聚合物更接近于近晶 A 相.其液晶亚型的确定还依赖于详细的 2D-X 射线分析.图 8 中的虚线对应的  $2\theta$  角为 20.2 $^{\circ}$ (0.44 nm),这一值为液晶

基元的典型间距.另外,图 7 中,相比均聚物,嵌段共聚物衍射峰的半峰宽明显要更窄一些.根据热分析和X射线衍射分析的结果,可以确定液晶均

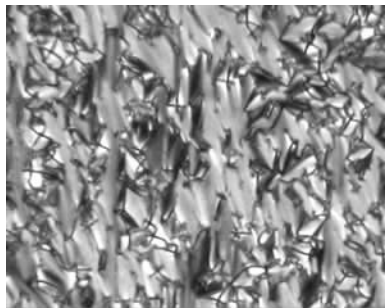


Fig. 6 Typical polarized optical micrographs of PC6ET after annealing at 125°C for 6 h

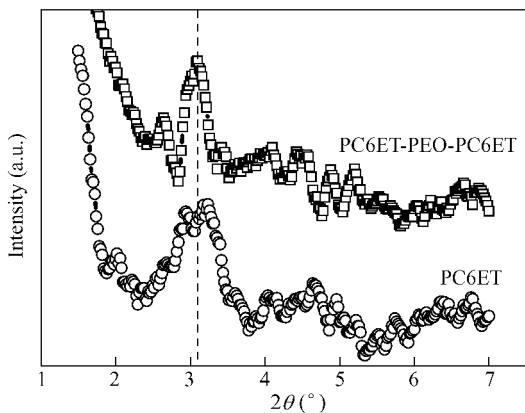


Fig. 7 XRD curves (1.5° ~ 7°) of the PC6ET and PC6ET-PEO-PC6ET

The dash line indicates the primary peak in this region.

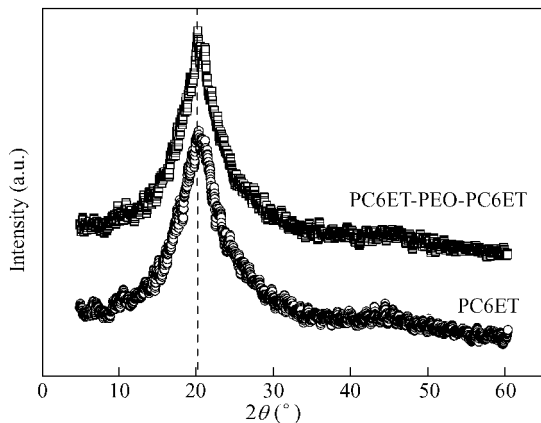


Fig. 8 XRD curves (5° ~ 60°) of the PC6ET and PC6ET-PEO-PC6ET

The dash line indicates the primary peak in this region.

聚物和嵌段共聚物的相态和相变温度分别为 Cr 70 s 153 i 151 s 58 g 和 Cr 65 s 139 i 139 s 48 g (°C).

#### 4 结论

利用大分子双端引发剂(Br-PEO-Br)的原子转移自由基聚合合成了 ABA 三嵌段共聚物(PC6ET-PEO-PC6ET),并利用原子转移自由基聚合合成了一种作为对比的偶氮均聚物(PC6ET).结果表明,PC6ET 和 PC6ET-PEO-PC6ET 均具有液晶性,PC6ET 的清亮点在 150°C 附近,PC6ET-PEO-PC6ET 的清亮点略有下降.偏光显微镜观察和 X 射线衍射实验进一步证明合成的均聚物和嵌段共聚物均为近晶型液晶.

#### REFERENCES

- Li M, Ober C K. Materials Today, 2006, 9: 30 ~ 39
- Olson D A, Chen L, Hillmyer M A. Chem Mater, 2008, 20: 869 ~ 890
- Bockstaller M R, Mickiewicz R A, Thomas E L. Adv Mater, 2005, 17: 1331 ~ 1349
- Lu W, Sastry A M. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2007, 20: 421 ~ 431
- Park C, Yoon J, Thomas E L. Polymer, 2003, 44: 6725 ~ 6760
- Yuan Jianjun(袁建军), Li Yingshun(李英顺), Zhu Huiguang(朱惠光), Cheng Shiyuan(程时远), Jiang Lei(江雷), Feng Linxian(封麟先), Fan Zhiqiang(范志强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1): 1 ~ 7
- Zhu L, Cheng S Z D, Calhoun B H, Ge Q, Quirk R P, Thomas E L, Hsiao B S, Yeh F, Lotz B. J Am Chem Soc, 2000, 122: 5957 ~ 5967
- Huang P, Zheng J X, Leng S, Van Horn R M, Jeong K U, Guo Y, Quirk R P, Cheng S Z D, Lotz B, Thomas E L, Hsiao B S. Macromolecules, 2007, 40: 526 ~ 534
- Adams J, Gronski W. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1989, 10: 553 ~ 557
- Chen J T, Thomas E L, Ober C K, Mao G P. Science, 1996, 273: 343 ~ 346
- Komiyat Z, Schrock R R. Macromolecules, 1993, 26: 1387 ~ 1392
- Mao G P, Wang J, Clingman S R, Ober C K, Chen J T, Thomas E L. Macromolecules, 1997, 30: 2556 ~ 2567
- Anthamatten M, Wu J S, Hammond P T. Macromolecules, 2001, 34: 8574 ~ 8579
- Schneider A, Zanna J J, Yamada M, Finkelmann H, Thomann R. Macromolecules, 2000, 33: 649 ~ 651

15 Tian Y, Watanabe K, Kong X, Abe J, Iyoda T. *Macromolecules*, 2002, 35 :3739 ~ 3747

16 Ding L, Mao H, Xu J, He J, Ding X, Russell T P, Robello D R, Mis M. *Macromolecules*, 2008, 41 :1897 ~ 1900

17 Tian Y, Watanabe K, Kong X, Abe J, Iyoda T. *Macromolecules*, 2002, 35 :3739 ~ 3747

18 Morikawa Y, Nagano S, Watanabe K, Kamata K, Iyoda T, Seki T. *Adv Mater*, 2006, 18 :883 ~ 886

19 Yu H F, Iyoda T, Ikeda T. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 :11010 ~ 11011

20 Morikawa Y, Kondo T, Nagano S, Seki T. *Chem Mater*, 2007, 19 :1540 ~ 1542

21 Tang Xinde(唐新德), Gao Longcheng(高龙成), Han Nianfeng(韩念凤), Fan Xinghe(范星河), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2007, (16) :1736 ~ 1740

22 Ringsdorf H, Schmidt H W. *Macromol Chem*, 1984, 185 :1327 ~ 1334

23 Hsiue G. H, Wen J S, Hsu C S. *Polym Bull*, 1993, 30 :141 ~ 148

24 Aoki K, Tamami T, Seki T, Kawanishi Y, Ichimura K. *Langmuir*, 1992, 8 :1014 ~ 1017

25 Deng W, Albouy P A, Lacaze E, Keller P, Wang X, Li M H. *Macromolecules*, 2008, 41 :2459 ~ 2466

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A LIQUID CRYSTALLINE TRIBLOCK  
COPOLYMER CONTAINING ETHOXYCARBONYLAZOBENZENE UNITS

DENG Wei, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** The synthesis and characterization of a liquid-crystalline triblock copolymer containing ethoxycarbonylazobenzene units were described. The methacrylate containing ethoxycarbonylazobenzene functional group, 6-(4-(4-ethoxycarbonylphenylazo)phenoxy)hexyl methacrylate (C6ET), was prepared as the monomer. For the synthesis of the triblock copolymer, a macro-initiator was prepared by the reaction of PEO-2000 with an excessive amount of 2-bromoisobutyryl bromide catalyzed with triethylamine. The ABA triblock copolymer (PC6ET-PEO-PC6ET) was obtained by ATRP of C6ET with the macroinitiator. For comparison, a homopolymer PC6ET also was obtained by the atom transfer radical polymerization (ATRP) of C6ET. UV-Vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR analysis and GPC measurements were used to characterize the structure and molecular weights of the products. Thermal analysis, optical microscopy and X-ray diffraction were used to characterize the LC phase types and phase-transition temperature. Results show that PC6ET is a liquid crystalline polymer with smectic phase. The clearing temperature of the homopolymer was 20℃ higher than the corresponding azo polymer with alkoxyl groups, which indicated the effect of substituents on the liquid crystalline properties. The cleaning temperature of the ABA triblock copolymer PC6ET-PEO-PC6ET was slightly lower than that of the homopolymer. The phase transition temperatures of the homopolymer and block copolymer were determined to be Cr 70 s 153 i 151 s 58 g, and Cr 65 s 139 i 139 s 48 g (℃) respectively. The azobenzene-containing block copolymer could be used as a potential photo-induced self-assemble system.

**Keywords** ABA triblock copolymer, Atom transfer radical polymerization (ATRP), Ethoxycarbonylazobenzene, Liquid crystalline polymer