

聚甲基丙烯酸-对-甲氧基偶氮苯烷氧基酯的合成 及柔性间隔基对液晶行为的影响*

张海潮 何卫东 潘才元**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 通过甲基丙烯酸钾盐与溴化物的反应合成了一系列柔性间隔基长度不同的甲基丙烯酸-对-甲氧基偶氮苯烷氧基酯(PMAAZO n , $n = 2, 3, 4, 5, 6$), 然后聚合成相应的聚合物. 用 $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 表征了聚合物的结构, GPC 测定了分子量, DSC 和偏光显微镜观测了液晶高分子的相行为和织构. 研究了间隔基长度对织构、相变和热力学性质的影响, 观测到聚合物的 T_{NI} 随间隔基的长度变化表现出的奇偶效应.

关键词 聚甲基丙烯酸-对-甲氧基偶氮苯烷氧基酯, 奇偶效应, 柔性间隔基, 液晶织构, 相转变

近年来, 利用偶氮化合物的光致顺反异构实现高分子的光存储受到人们越来越多的重视^[1~9]. 1984 年, Todorov 等证明分散在高分子中的偶氮染料在偏振光的照射下, 能引起体系很大的双折射效应^[1]. 1987 年, Wendorff 等首次用含偶氮液晶基元的液晶高分子实现了全息光存储^[2,3]. Gibbons 等证明了偏振光引起的偶氮基元的取向可以影响与之相邻的非光活性液晶基元的排列, 从而实现光信息的记录^[4,5]. 最近 Ikeda 合成了侧链仅含偶氮液晶基元的均聚物, 利用偶氮双键异构引起的相转变实现了光记录^[6]. 在含偶氮基元的非晶型高分子光存储的研究方面也取得了进展^[7,8]. 通常, 液晶高分子具有较高的存储密度, 可在玻璃化温度以下长时间保存, 一直是人们研究的热点. 从已发表的文献看, 对以偶氮苯为液晶基元的聚甲基丙烯酸酯体系的液晶行为作过的系统研究较少, 柔性间隔基长度对液晶行为影响的报道也很少^[9]. 为了更好地理解材料的光存储特性和存储机理, 我们对这类液晶高分子进行了较为系统的研究. 本文研究了具有不同长度间隔基的聚甲基丙烯酸-对-甲氧基偶氮苯烷氧基酯的聚合物, 研究了它们的织构和相变行为.

1 实验部分

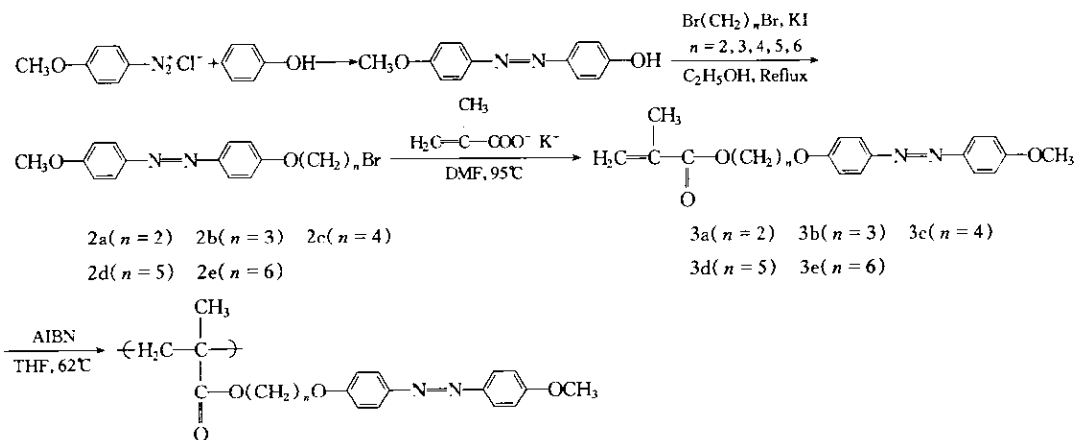
1.1 试剂和仪器

对-氨基-苯甲醚(CR, 北京科华特种试剂联合开发中心), 苯酚(AR, 华东师范大学化工厂)和甲基丙烯酸(CR, 五联化工厂)未经纯化, 直接使用. 除二溴乙烷外, 其它二溴烷烃由相应的二元醇与溴反应制备. 分子量及分布在 WATERS-120C 型 GPC 仪器上测定, 使用交联聚苯乙烯柱, 聚苯乙烯作标样, THF 为洗脱剂, 流速 1 mL/min, 测定温度为 25℃. 聚合物的相行为在 Perkin-Elmer DSC-7 仪器上测定, 升温速率为 10℃/min, 样品重 5~

* 1998-02-23 收稿, 1998-05-14 修稿; ** 通讯联系人

10mg. 聚合物的织态结构在 OLYMPUS BH-2 型偏光显微镜和 METTLER 热台上进行观察.

单体的合成路线如下:



Scheme 1

1.2 4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯(1)的合成

按文献[10]的方法合成,粗产物用乙醇/水=1:2(体积比)的混合溶剂重结晶,得褐色鳞片状或针状晶体,产率 57%. 熔点 $134.8 \sim 136.5^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}(\text{CF}_3\text{COOH})$: δ 4.0(s, 3H), 7.1(d, 4H), 8.0(d, 4H).

1.3 4'-甲氧基-4- ω -溴烷氧基偶氮苯(2)的合成

化合物 2a~2e 按表 1 所列的配比合成. 典型的操作步骤如下:将 1 和等摩尔 KOH 溶于乙醇,搅拌下,缓慢滴入加热至轻微回流的 $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ 和乙醇的混合溶液,加毕继续回流 12h. 过滤除去反应中生成的盐,蒸除乙醇,回收 $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$. 粗产物以氯仿为洗脱剂,在硅胶柱上进行色谱分离,收集第一组分,蒸去溶剂,得黄色针状或片状晶体. 结果见表 1.

Table 1 The conditions and results of synthesizing compound 2^a

Comp. (n)	Feed ratio ^b		Yield (%)	m. p. ($^\circ\text{C}$)	$^1\text{H-NMR}$ in CF_3COOH (δ)
	DRA(g) ^c	I(g)			
2a(2)	40	4.56	59	127.4~129.7	3.6(t, 2H), 4.0(s, 3H), 4.5(t, 2H), 7.2(d, 4H), 8.1(d, 4H)
2b(3)	40	4.56			2.3(m, 2H), 3.6(t, 2H), 3.9(s, 3H), 4.2(t, 2H), 6.9(d, 4H), 7.8(d, 4H)
2c(4)	40	4.56	67	105.5~107.6	2.0~2.2(m, 4H), 3.5(t, 2H), 4.0(s, 3H), 4.2(t, 2H), 7.1(d, 4H), 8.1(d, 4H)
2d(5)	45	4.56	51	90.4	1.7~2.3(m, 6H), 3.5(t, 2H), 4.0(s, 3H), 4.2(t, 2H), 7.2(d, 4H), 8.0(d, 4H)
2e(6)	50	4.56	72	91.8	1.4~2.2(m, 8H), 3.4(t, 2H), 3.8(s, 3H), 4.2(t, 2H), 7.2(d, 4H), 8.0(d, 4H)

a Conditions: T: 80°C , t: 12h; b Composition: KI: 0.2g, KOH: 1.1g, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 75mL;

c DRA: $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$, n = 2, 3, 4, 5, 6

1.3 4'-甲氧基-4-甲基丙烯酸烷氧基偶氮苯(3)的合成

合成化合物 3 的配比和结果列于表 2, 典型的操作步骤如下: 将化合物 2、甲基丙烯酸钾、四丁基溴化铵溶解在 DMF 溶剂中, 加热至 100℃, 反应 24h, 反应过程中分四次加入对苯二酚(0.3g/次). 反应结束后, 过滤除盐, 减压蒸去溶剂. 得到的粗产物在硅胶柱上进行分离, 洗脱剂为: 氯仿/丙酮 = 50:1 (体积比). 收集第一组分, 除去溶剂后, 得橙黄色粉状或粒状单体. 结果见表 2.

Table 2 The conditions and results of synthesizing compound 3^a

Comp. (n)	Feed ratio ^b		Yield (%)	m. p. (°C)	¹ H-NMR in CF ₃ COOH (δ)
	MAP(mol) ^c	2(mol)			
3a(2)	0.01	0.005	57	79.8~81.6	1.9(s, 3H), 3.8(s, 3H), 4.2~4.6(m, 4H), 5.6(s, 1H), 6.1(1H), 7.0(d, 4H), 7.8(d, 4H)
3a(3)	0.01	0.005	64	105.4~108.0	1.9(s, 3H), 2.3(t, 2H), 3.8(s, 3H), 4.1~4.5(m, 4H), 5.6(s, 1H), 6.1(s, 1H), 7.1(d, 4H), 7.9(d, 4H)
3a(4)	0.01	0.005	63	64.2~66.6	1.7~2.0(m, 7H), 3.8~4.4(m, 7H), 5.5(s, 1H), 6.1(s, 1H), 7.0(d, 4H), 7.8(d, 4H)
3a(5)	0.01	0.005	79	88.7~90.2	1.6~2.1(m, 9H), 3.8~4.4(m, 7H), 5.5(s, 1H), 6.1(s, 1H), 7.0(d, 4H), 7.8(d, 4H)
3a(6)	0.01	0.005	84	86.3~87.6	1.3~2.0(m, 11H), 3.8(s, 3H), 3.9~4.3(m, 4H), 5.5(s, 1H), 6.1(s, 1H), 6.9(d, 4H), 7.8(d, 4H)

a Conditions: T: 100℃, t: 24h; b Composition: (t-Bu)₄N⁺Br⁻: 0.2g, DMF: 100mL;

c MAP: Potassium methacrylate

1.5 聚合反应

聚合物通过溶液自由基聚合反应得到. 投料比见表 3. 典型的操作步骤如下: 将 THF, AIBN, 及单体放在聚合管内, 经冷冻-抽真空-融化-通氮, 循环三次后封管. 将封管放在预先恒温在 62℃ 的油浴中聚合三天. 取出封管, 打开. 以甲醇为沉淀剂纯化聚合物后, 放在真空烘箱(60℃)中干燥至恒重.

Table 3 The feed ratio and results of polymerization of monomer 3^a

Polymer	Monomer and amount (g)	AIBN (mg)	M _n ^b (10 ⁴)	M _w /M _n ^b	Phase transition (°C)	Yield (%)	ΔH _{N1} ^c (kJ/mol)	ΔS _{N1} ^c (J/mol·K)
PMAAZO2	3a(0.325)	3.1	2.1	2.0	g112n161I	73	1.25	2.9
PMAAZO3	3b(0.368)	3.4	2.1	1.8	g71n116I	51	0.58	1.4
PMAAZO4	3c(0.324)	3.5	3.2	2.3	g68n142I	68	0.99	2.4
PMAAZO5	3d(0.310)	3.0	1.5	1.5	s102n128I	54	1.16	2.8
PMAAZO6	3e(0.325)	3.0	2.3	2.1	g61s91n131I	64	1.33	3.3

a Conditions: THF: 4mL, T: 62℃, t: 72h; b Measured by GPC;

c Measured by DSC instrument

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的制备

单体是通过 Scheme 1 进行合成的. 合成化合物 2 时, 为防止生成二取代物, ω, ω' -二溴代烷烃过量(通常为 1 的 10 倍)是十分必要的. 合成单体 3 时, 为防止单体聚合, 在反应过程中分批加入阻聚剂, 有利于提高单体的产率. 化合物 2、3 均通过色谱柱纯化, $^1\text{H-NMR}$, IR 证明了化合物的结构(见表 1、表 2). 由于单体和聚合物均溶解在 THF 中, 所以选作聚合反应的介质. 为得到较高的分子量, THF 严格纯化是必须的.

2.2 液晶态结构

对聚合物的偏光显微镜观察表明, 聚合物在一定温度下可呈向列态液晶结构. 图 1 中 a~e 分别为 PMAAZO_n ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 在低于清亮点约 15°C 下热处理 2h 后看到的结构图象. 在降温 and 升温时, 各聚合物在偏光显微镜下具有相似的变化过程. 其中, PMAAZO_4 、 PMAAZO_6 易形成粗大的纹影结构. PMAAZO_2 、 PMAAZO_3 、 PMAAZO_5 更易形成细丝状结构. PMAAZO_6 在 80°C 热处理了 8h, 得到了条带结构(图 1 中 f), 旋转物台, 可以看到视野中夹角约为 45° 的两组直条纹发生周期性的明暗交替.

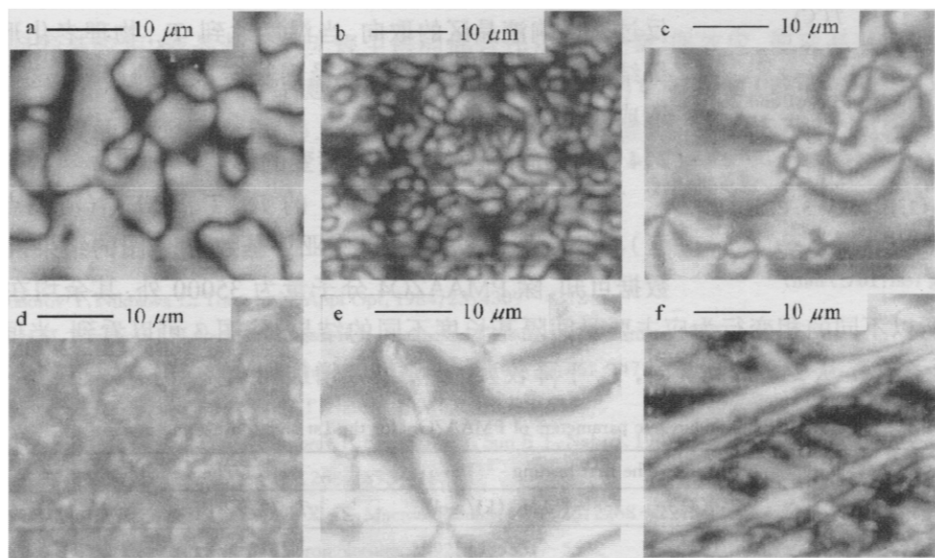


Fig. 1 Liquid crystal textures of PMAAZO_n

a: $n=2$, b: $n=3$, c: $n=4$, d: $n=5$, e: $n=6$; Polymers are the same as that listed in Table 3

2.3 聚合物的相行为

为了消除热历史, 图 2 中 A~E 列出了聚合物在示差扫描量热仪上的第二次升温曲线. 可以看到, PMAAZO_2 、 PMAAZO_3 、 PMAAZO_4 有两个吸热过程: 在较低温度的玻璃化转变(T_g)和较高温度尖峰对应为液晶高分子从向列态(N)转变为各向同性态(I)的清亮点(T_{NI}), 这与偏光显微镜观察到的现象一致. PMAAZO_5 和 PMAAZO_6 , 在 T_g 和 T_{NI} 之间还有一吸热峰, 可能为近晶态(S)到向列态(N)的转变. 与其它聚合物比较, PMAAZO_3 的一级转变峰较小. 在偏光显微镜下观察表明, 从各向同性态冷却形成液晶相时,

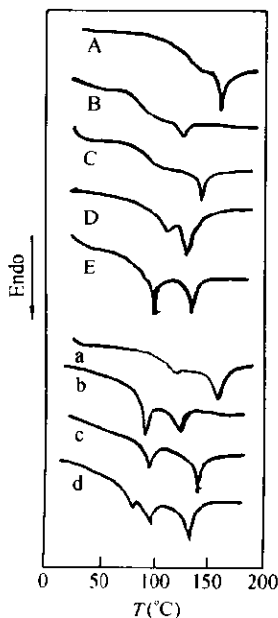


Fig. 2 The 1st(a~c, e) and 2nd(A~E) heating DSC curves of PMAAZO $_n$

A, a: $n = 2$, B, b: $n = 3$, C, c: $n = 4$,
D, d: $n = 5$, E, e: $n = 6$
(heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

PMAAZO3 表现出较大的过冷度 ($\sim 4^\circ\text{C}$), 而且具有较宽的两相共存(各向同性态和液晶态)温度范围. 图 2 中 a~c 和 e 为 PMAAZO $_n$ ($n = 2, 3, 4, 6$) 的第一次升温 DSC 曲线, 表 4 列出了两次升温过程中发生相转变时的热力学参数值. 从中可以看到: 1 第一次升温过程中, T_g 附近有一个吸热峰, 第二次升温时, 此峰消失了. 类似的现象已有报道, 并有详细研究^[11, 12], 认为此峰是物理老化产生的; 2 第一次升温过程具有较高的 T_{NI} , 但 ΔH_{NI} 值较低. Feijoo 等曾报道, 热处理过的一系列聚醚型液晶高分子, 其 T_{NI} 、 ΔH_{NI} 随热处理时间的延长而上升^[13], 认为是热处理过程使多畴液晶区均一取向, 微区尺寸较大的缘故. PMAAZO $_n$ 的 T_{NI} 给出了相似的结果, 但 ΔH_{NI} 却相反. 这可能是热处理温度不同造成的. 我们在 (60°C) 低于 T_g 下热处理样品, 在晶区长大的同时还存在无规主链的老化过程, 形成主链的局部有序缠结区. 不难想象, 这种有序区在形成过程中, 将受到有序的液晶区的影响, 并反过来影响液晶区的取向. 当温度达到 T_g , 物理老化形成的缠结被破坏时, 液晶区也会受到一定程度的影响, 这可能是造成较低 ΔH_{NI} 的原因.

2.4 柔性间隔基长度对相转变的影响

图 3, 图 4 为 PMAAZO $_n$ 的 T_g 、 T_{NI} 、 ΔH_{NI} (清亮点的熔变)、 ΔS_{NI} (熵变) 对柔性链中亚甲基数 n 作图的结果. 由表 2 数据可知, 除 PMAAZO4 分子量为 35000 外, 其余均在 2000 左右, 所以不同的相变行为应主要是间隔基长度不同的结果. 从图 3 可以看到, 当间隔基的碳原子数 n 从 2 增加到 3 时, T_g 下降较大, 当 n 继续增加到 6, T_g 仍有减小趋势, 但变

Table 4 Thermodynamic parameters of PMAAZO $_n$ for the 1st and 2nd heating process

Polymer	The first heating		The second heating	
	$T_{\text{NI}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{NI}}(\text{kJ/mol})$	$T_{\text{NI}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{NI}}(\text{kJ/mol})$
PMAAZO2	162	1.13	161	1.25
PMAAZO3	121	0.44	116	0.58
PMAAZO4	143	0.86	142	0.99
PMAAZO6	134	1.05	131	1.33

a The condition of measurement: See experiment part; b Polymers are the same as that listed in Table 3

化不大. 说明随间隔基的增长, 液晶基元对高分子链的影响减小. 图 3 中, 间隔基对聚合物 T_{NI} 的影响存在奇-偶效应, 即 n 为偶数的 PMAAZO $_n$ 的 T_{NI} 高于相邻的 n 为奇数的 T_{NI} 值. Gemmell 在研究丙烯酸(4-戊基连苯酯)的液晶性时, 也发现这一现象并作了解释^[9]. 当间隔基较长时由于存在自身的折叠, 奇-偶效应不明显, 从图 3 可以看到这一趋势. 从图 3、图 4 还可以看到, PMAAZO3 通常给出较其它同系物为低的 T_g 、 T_{NI} 、 ΔH_{NI} 、 ΔS_{NI} . 可能

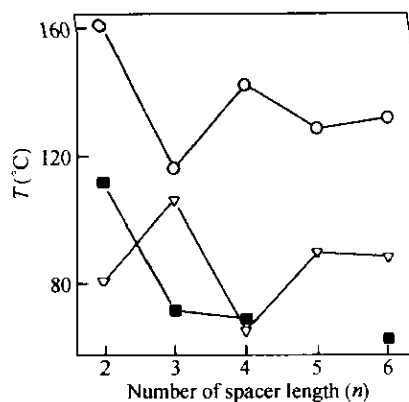


Fig. 3 Phase transition temperatures of PMAAZOn as a function of spacer length(n)
(○) T_{NI} of PMAAZOn, (■) T_g of PMAAZOn, (▽) T_m or T_c of MAAZOn

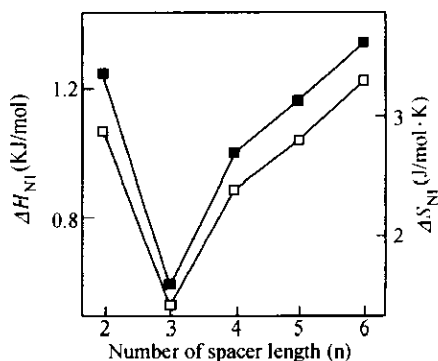


Fig. 4 ΔH_{NI} and ΔS_{NI} of PMAAZOn as a function of space length(n)
(■) ΔH_{NI} , (□) ΔS_{NI}

是因间隔基较短,液晶基元与无规主链的偶合作用,加之奇-偶效应,使液晶相的稳定性大为降低.值得一提的另一个有趣现象是,用熔点仪测出的单体熔点(或清亮点 T_c)给出与聚合物相反的奇偶效应(图3).这可能是因单体上的双键,当 n 为奇数时,单体分子较易规整排列有关.

REFERENCES

- 1 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. Appl Opt, 1984, 23:4309~4312
- 2 Eich M, Wendroff J H, Beck B, Ringsdorf H. Makromol Chem Rapid Commun, 1987, 8:59~63
- 3 Eich M, Wendroff J H. Makromol Chem Rapid Commun, 1987, 8:467~471
- 4 Shannon P J, Gibbons W M, Sun S T. Nature, 1994, 368:532~533
- 5 Gibbons W M, Kosa T, Platty-Muhoray P, Shannon P J, Sun S T. Nature, 1995, 377:43~46
- 6 Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268:1873~1875
- 7 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. Macromolecules, 1992, 25:2268~2273
- 8 Natansohn A, Xie S, Rochon P. Macromolecules, 1992, 25:5531~5532
- 9 Gemmell P A, Gray G W, Lacey D, Alimoqlu A K, Ledwith A. Polymer, 1985, 26:615~621
- 10 Bai R-K, Wu C-P, Zou Y-F, Sun W, Pan C-Y, Uryu T. Chinese J Polym Sci, 1994, 12:221~227
- 11 Cheng S Z D, Janimak J J, Lipinski T M, Sridhar X Y, Huang X Y, Harris F W. Polymer, 1990, 31:1122~1129
- 12 Qian R-Y, Shen D-Y, Li H-M. Chinese J Polym Sci, 1989, 7:150~158
- 13 Feijoo J L, Ungar G, Owen A J, Kelkler A, Percec V. Mol Crys Liq Cryst, 1988, 155:487~494

SYNTHESIS OF SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLY-METHACRYLATES CONTAINING AZOBENZENE MESOGENIC GROUPS AND THE EFFECT OF SPACER LENGTH ON THEIR LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIORS

ZHANG Haichao, HE Weidong, PAN Caiyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A series of thermotropic side chain liquid crystalline poly[ω -(4'-methoxy-4-azophenyl)oxy]alkanoyl]methacrylates (PMAAZO n , $n = 2, 3, 4, 5, 6$) were prepared by the reaction of potassium methacrylate and 4-methoxy-4'-(1-bromoalkoxy)azobenzene, then free radical polymerization in THF solution. Their structures were verified by ^1H , ^{13}C -NMR and IR spectra. The number average molecular weight (M_w) of PMAAZO n were around 20,000, thus the effects of M_w on the liquid crystalline (LC) properties were negligible. The LC behaviors of the polymers obtained were examined by DSC and optical polarizing microscope. Only one nematic state for PMAAZO n , ($n = 2, 3$ and 4), and two LC states: one smectic and one nematic state for the polymers of $n = 5$ and 6 were observed. As spacer length increased, glass transition temperature decreased. On the curves of ΔH and ΔS against spacer length, the lowest values appeared at $n = 3$. The lowest stability of LC state was probably the result of odd-even effect and low decoupling. The odd-even effect on T_{NI} of PMAAZO n was observed, and explained based on the placement of the mesogenic groups on relation to the polymer backbone. The physical aging process of the polymers would increase their T_{NI} and decrease ΔH_{NI} .

Key words Polymethacrylates containing azobenzene mesogenic groups, Odd-even effect, Flexible spacer, Liquid crystal texture, Phase transition