

含对甲氧基苯氧羰基偶氮苯基团的侧链液晶 高分子的合成与表征*

张会旗 黄文强 李晨曦 何炳林

(南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 报道了新型的含对甲氧基苯氧羰基偶氮苯基团的甲基丙烯酸酯单体与含对甲氧基苯氧羰基苯基团的甲基丙烯酸酯单体的合成及其自由基共聚合. 利用 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、UV-Vis、元素分析、GPC、TG-DTA、POM及X-射线衍射等手段对偶氮单体及聚合物的结构与性能进行了表征, 证明两种单体的共聚合产物为无规共聚物, 而且各聚合物均具有较好的热稳定性. 研究结果还表明, 偶氮单体与聚合物在升温过程中均显示出向列相液晶结构, 且聚合物的液晶相范围随偶氮含量的增加而变宽.

关键词 侧链液晶高分子, 对甲氧基苯氧羰基偶氮苯基团, 无规共聚物, 向列相液晶

含偶氮基团的侧链液晶高分子由于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, 在功能材料(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)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^[1]. 至今人们已合成了大量的含偶氮基团的侧链液晶高分子, 不过其中含有的偶氮基团往往局限于常见的几种^[2], 而偶氮基团对含偶氮基团的侧链液晶高分子的性能影响很大, 因此, 含新颖偶氮基团的侧链液晶高分子的合成研究引起人们普遍关注. 本文合成了新型的含对甲氧基苯氧羰基偶氮苯基团的甲基丙烯酸酯单体(偶氮酯型介晶单体)与含对甲氧基苯氧羰基苯基团的甲基丙烯酸酯单体(酯型介晶单体)及一系列两者的自由基共聚合产物, 并对单体及聚合物的结构与性能进行了表征. 结果表明, 偶氮酯型介晶单体与各聚合物在升温过程中均显示出向列相液晶结构, 且聚合物的液晶相范围随聚合物中偶氮含量的增加而变宽.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 甲基丙烯酸、氯化亚砷及三乙胺均为分析纯试剂, 用前重蒸. 偶氮二异丁腈(AIBN)用乙醇重结晶, 四氢呋喃用前经无水处理, 其它试剂均为分析纯或化学纯.

1.1.2 仪器 Nicolet 5DX EI-IR 光谱仪(KBr 压片); Varian-Unity Plus-400 核磁共振仪; Foss Heraeus 型元素分析仪; Shimadzu UV-2101 PC 型紫外扫描光谱仪; Waters 410 型 GPC 仪, PS 为标准; Rigaku 标准型 TG-DTA, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; XPR-2 型热台偏光显微镜(POM)(南京光学仪器厂); BDX-3200 型 X-射线衍射仪(北京大学仪器厂).

* 1997-11-24 收稿, 1998-04-15 修稿; 通讯联系人: 张会旗, 现在天津大学化工学院有机合成与高分子化工系, 邮编 300072

1.2 单体合成

1.2.1 偶氮酯型介晶单体合成

1.2.1.1 4-(4-羟基苯基偶氮)苯甲酸(1)的合成 参照文献[3]方法, 收率 95%, 熔点 268℃(分解). $^1\text{H-NMR}(\text{SO}(\text{CD}_3)_2, \text{TMS}) \delta = 6.98(d, 2\text{H}), 7.85(dd, 5\text{H}), 8.12(d, 2\text{H})$; $\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1}), \nu = 3541.8(m), 3468.0(m), 3123.4(\text{broad}, m), 2844.5, 2680.5, 2538.4(m, \text{OH from H-bonds between carboxylic groups}), 1663.3(s), 1589.4(s), 1507.4(m), 1466.4(m), 1425.4(s), 1383.0(w), 1285.9(s), 1244.9(s), 1146.5(s), 1105.5(w), 1007.0(w), 916.8(w), 867.6(w), 843.0(m), 777.3(m).$

1.2.1.2 4-[4-(ω -羟乙氧基)苯基偶氮]苯甲酸(2)的合成 参照文献[4]方法, 收率 56%. $^1\text{H-NMR}(\text{SO}(\text{CD}_3)_2, \text{TMS}) \delta = 3.92(t, 2\text{H}), 4.20(t, 2\text{H}), 7.20(d, 2\text{H}), 8.08(dd, 4\text{H}), 8.32(d, 2\text{H})$; $\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1}) \nu = 3252.3(w), 3067.6(w), 2936.1(m), 2838.1(m), 2659.3(w), 2540.1(w), 1665.1(s), 1596.3(s), 1500.0(s), 1456.4(w), 1420.9(m), 1295.9(s), 1248.9(s), 1139.3(s), 1064.8(m), 1051.9(m), 1010.1(w), 918.5(w), 865.9(w), 836.3(w), 801.2(w), 775.1(w), 720.6(w).$

1.2.1.3 甲基丙烯酸酐的合成 参照文献[5]方法, 收率 65%, 沸程 97~102℃.

1.2.1.4 4-[4-(ω -甲基丙烯酸酐氧乙氧基)苯基偶氮](苯甲酸-甲基丙烯酸)酐(3)的合成 将 0.8g(0.0028mol) 4-[4-(ω -羟乙氧基)苯基偶氮]苯甲酸溶于 30mL 无水四氢呋喃中, 加入 3.2mL 三乙胺, 混匀后置于冰水浴中冷却, 慢慢往体系内滴加 3.6mL 甲基丙烯酸酐, 滴完后室温反应 24h, 停止反应, 加水使产物沉淀, 过滤得粗产品, 用蒸馏水洗至中性, 得黄色固体, 收率 94%. $^1\text{H-NMR}(\text{SO}(\text{CD}_3)_2, \text{TMS}) \delta = 1.94(s, 3\text{H}), 2.08(s, 3\text{H}), 4.33(t, 2\text{H}), 4.56(t, 2\text{H}), 5.61(s, 1\text{H}), 5.93(s, 1\text{H}), 6.17(s, 1\text{H}), 6.37(s, 1\text{H}), 7.07(d, 2\text{H}), 7.96(dd, 4\text{H}), 8.20(d, 2\text{H})$; $\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1}) \nu = 3424.3(w, \text{H}_2\text{O}), 2942.3(w), 2868.5(w), 1776.5(s), 1718.6(s), 1636.3(w), 1596.6(m), 1500.6(m), 1456.0(w), 1406.4(w), 1319.1(w), 1296.6(w), 1249.8(s), 1166.8(s), 1143.3(m), 1090.2(s), 1043.9(s), 1001.7(m), 931.4(w), 842.3(w), 809.4(w), 765.2(w), 725.1(w).$

1.2.1.5 4-[4-(ω -甲基丙烯酸酐氧乙氧基)苯基偶氮]苯甲酸(4)的合成 将 2g(0.0047mol) 4-[4-(ω -甲基丙烯酸酐氧乙氧基)苯基偶氮](苯甲酸-甲基丙烯酸)酐溶解于 40mL 四氢呋喃中, 用 5% 氢氧化钠水溶液调体系 pH 值为 7, 室温反应 24h, 用稀盐酸水溶液酸化, 过滤得黄色固体, 用蒸馏水洗至中性, 得纯净产品, 收率 92%. $^1\text{H-NMR}(\text{SO}(\text{CD}_3)_2, \text{TMS}) \delta = 1.88(s, 3\text{H}), 4.44(m, 4\text{H}), 5.72, 6.08(ss, 2\text{H}), 7.24(d, 2\text{H}), 7.96(dd, 4\text{H}), 8.08(d, 2\text{H}), 13.20(s, 1\text{H})$; $\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1}) \nu = 3047.3(w), 2931.5(w), 2843.1(w), 2662.8(w), 2549.1(w), 1716.7(s), 1681.5(s), 1630.9(w), 1601.6(s), 1583.9(m), 1501.7(m), 1453.7(w), 1424.9(m), 1295.5(s), 1250.4(s), 1172.5(s), 1141.4(s), 1109.7(w), 1068.0(w), 1047.7(w), 1007.2(w), 947.5(m), 891.7(m), 867.0(m), 807.4(w), 774.8(w), 720.8(w).$

1.2.1.6 4-[4-(ω -甲基丙烯酸酐氧乙氧基)苯基偶氮]苯甲酸(对甲氧基苯酚)酯(6)(AZO2)的合成 将 1.06g(0.003mol) 4-[4-(ω -甲基丙烯酸酐氧乙氧基)苯基偶氮]苯甲酸加入 10mL 氯化亚砷中, 然后滴入二滴二甲基甲酰胺及适量的 2, 6-二叔丁基对甲氧基苯

酚, 室温反应 2h, 减压蒸除多除的氯化亚砷, 得深红色酰氯. 将其溶于 10mL 无水四氢呋喃中, 然后慢慢滴入置于冰水浴中的由 0.41g (0.0033mol) 对甲氧基苯酚, 1mL 三乙胺与 20mL 无水四氢呋喃组成的混合溶液中, 室温反应 5h, 将混合物倒入水中, 产生大量黄色沉淀, 过滤, 用蒸馏水洗涤至中性, 利用无水乙醇重结晶, 得纯净产品, 收率 95%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{SO}(\text{CD}_3)_2$, TMS) $\delta = 1.88(s, 3\text{H})$, $3.79(s, 3\text{H})$, $4.40, 4.48(tt, 4\text{H})$, $5.68, 6.02(ss, 2\text{H})$, $7.00 \sim 8.31(m, 12\text{H})$; IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3432.3(w, \text{H}_2\text{O})$, $3059.9(w)$, $2994.0(w)$, $2935.9(w)$, $1720.9(s)$, $1637.2(w)$, $1607.8(s)$, $1513.9(s)$, $1453.0(m)$, $1419.9(w)$, $1377.0(w)$, $1324.0(w)$, $1281.5(s)$, $1255.1(s)$, $1200.1(s)$, $1170.3(w)$, $1106.9(w)$, $1074.7(s)$, $1023.6(m)$, $942.3(w)$, $925.8(w)$, $894.7(w)$, $872.8(w)$, $845.1(w)$, $819.6(m)$, $759.8(m)$; UV-Vis (CHCl_3) $\lambda_{\max} = 259\text{nm}$ 和 358nm .

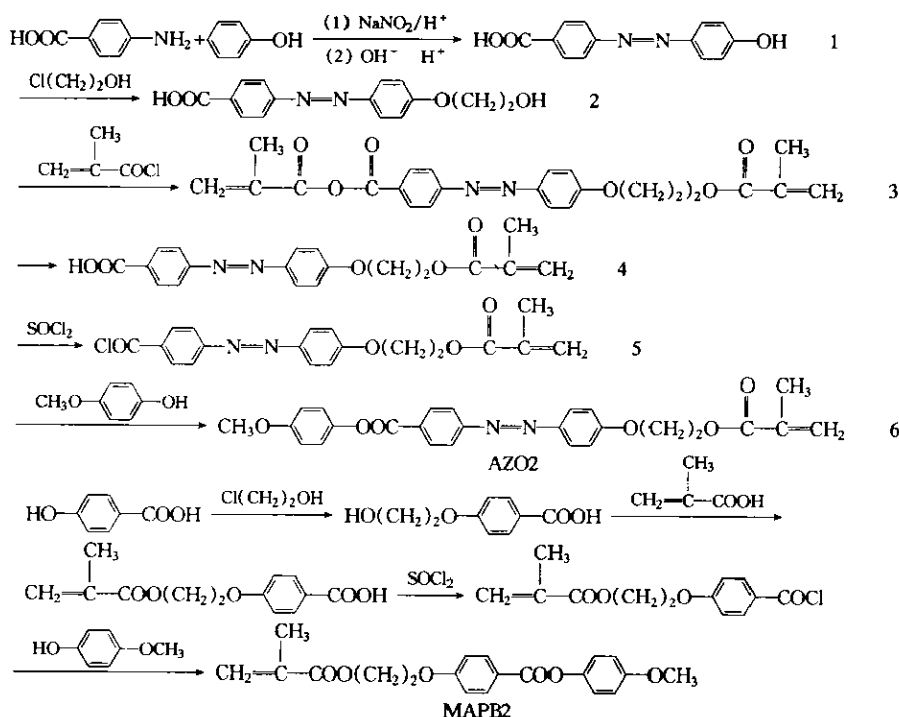
1.2.2 酯型介晶单体合成 4-(ω -甲基丙烯酰氧乙氧基)苯甲酸(对甲氧基苯酚)酯(MAPB2)的合成 参照文献[6]方法, 收率 85%, 熔点 $66 \sim 67^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) $\delta = 1.95(s, 3\text{H})$, $3.81(s, 3\text{H})$, $4.30, 4.51(tt, 4\text{H})$, $5.60, 6.15(ss, 2\text{H})$, $6.91 \sim 8.11(m, 8\text{H})$.

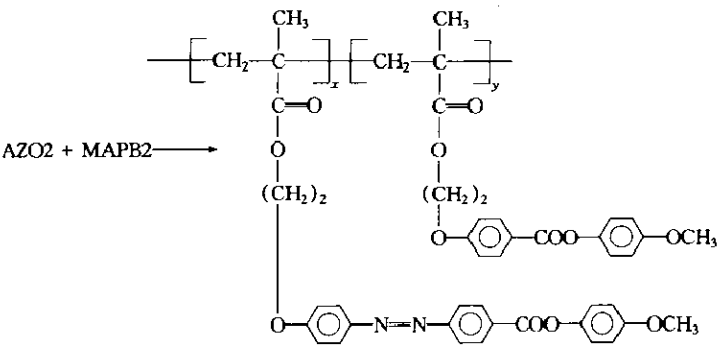
1.3 聚合物合成

将偶氮酯型介晶单体与酯型介晶单体按不同摩尔投料比溶于适量的无水四氢呋喃中, 通氮气, 加入偶氮二异丁腈(单体摩尔量的 2%), 加热回流 48h, 反应物用乙醇沉降, 过滤, 用热乙醇多次洗涤, 60°C 下真空干燥 48h, 得到一系列聚合物.

2 结果与讨论

偶氮酯型介晶单体、酯型介晶单体及聚合物的合成路线如下:





酯型介晶单体按文献方法合成,而偶氮酯型介晶单体尚未见文献报道,酯型介晶单体与偶氮酯型介晶单体结构经过 400MHz ¹H-NMR、IR 及 UV-Vis 谱证明。

研究表明,酯型介晶单位不具有液晶性质,而偶氮酯型介晶单体则具有向列相液晶相存在,其相转变温度为 $k\ 140\ n\ 187\ i$ 。

聚合物是将偶氮酯型介晶单体与酯型介晶单体按不同摩尔比进行自由基共聚制得,产物均利用热乙醇多次洗涤,直至用薄层色谱检测不到单体存在为止。聚合数据列于表 1。

Table 1 Synthetic data of the polymers

Polymer	$m_{\text{fed}}^{\text{a}}$	Yield(%)	Color	State	Solubility ^b	
					THF	CHCl ₃
HPLC2	0.00	93	white	solid	+	+
CP2- I	0.25	81	orange yellow	solid	+	+
CP2- II	0.50	52	orange yellow	solid	+	+
CP2- III	0.75	45	orange yellow	solid	+	+
HP2	1.00	49	orange yellow	solid	-	+

a, Mole fraction of the azo monomer in all the added monomers; b, + :Soluble, - :Insoluble

图 1 是聚合物 CP2- II 的¹H-NMR 谱,其中表征碳碳双键氢的同碳偶合峰[$\delta = 5.68, 6.02(\text{AZO2})$ 和 $5.60, 6.15(\text{MAPB2})$]消失,表明聚合物中已无单体存在。

图 2 是偶氮酯型介晶单体与聚合物 CP2- I 的氯仿溶液的紫外-可见吸收光谱图。由图可见,偶氮酯型介晶单体与聚合物均有两个明显的吸收峰,其中低波长的吸收峰是由苯环吸收引起的,而高波长的吸收峰则对应于 $\text{N}=\text{N}$ 双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子能级的跃迁^[7];而且,偶氮酯型介晶单体的苯环吸收($\epsilon_{\text{苯}}$)和 $\text{N}=\text{N}$ 双键的吸收($\epsilon_{\text{N}=\text{N}}$)的比值($\epsilon_{\text{苯}}/\epsilon_{\text{N}=\text{N}}$)与聚合物的相比小得多,说明聚合物中同时含有偶氮酯型介晶基团与酯型介晶基团,聚合物的元素分析结果也证实了这一点(表 2)。

聚合实验结果表明,偶氮酯型介晶单体的均聚物不溶于四氢呋喃,因而在聚合过程中以沉淀形式析出,而两单体的共聚合体系在聚合过程中始终是透明的,从而排除了两种均聚物共存的可能性;此外,利用 GPC 测得的各聚合物的分子量分布图均为高斯分布单峰,也表明所得共聚合产物为偶氮酯型介晶单体与酯型介晶单体的共聚物,而不是各自均聚物的混合物^[8]。

Table 2 Elemental analysis and molecular weights of the polymers

Polymer	m_{polymer}^a	$M_n (\times 10^{-4})$	$M_w (\times 10^{-4})$	M_w/M_n
HPLC2		2.48	4.26	1.72
CP2- I	0.14	2.72	5.21	1.92
CP2- II	0.21	1.62	2.12	1.31
CP2- III	0.54	1.26	1.40	1.11
HP2		— ^b	— ^b	— ^b

a, Mole fraction of the azo unit in the copolymers determined by the elemental analysis; b, The molecular weight of HP2 can not be determined due to its insolubility in mobile phase THF of GPC

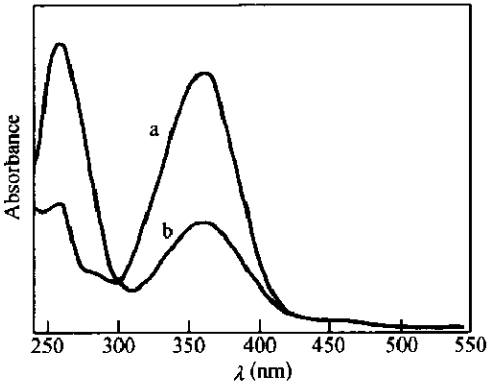
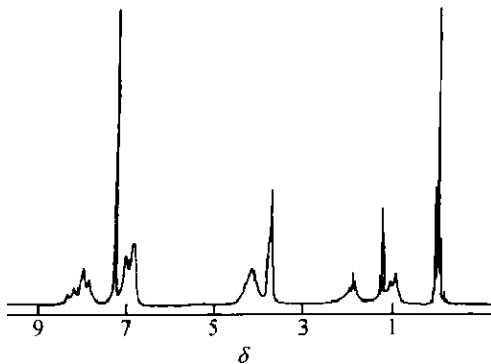


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of the copolymer CP2- II (CDCl₃)

Fig.2 UV-Vis spectra of AZO2 and CP2- I in chloroform
a. AZO2 b. CP2- I

DTA 测试结果表明, 各聚合物只有一个玻璃化转变温度 (T_g), 且 T_g 随两种单体摩尔量的变化而变化(表 3), 进一步证明各共聚合产物为无规共聚物.

Table 3 Thermal properties of the polymers

Polymer	$T_g(^{\circ}\text{C})$ (DTA)	$T_d(^{\circ}\text{C})$ (DTA)	$T_d(^{\circ}\text{C})$ (POM)	LC Phase	Region of LC Phase ($^{\circ}\text{C}$)	$T_d^b(^{\circ}\text{C})$ (TGA)
HPLC2	87	114	120	Nematic	33	240
CP2- I	79	183	186	Nematic	107	254
CP2- II	80	185	188	Nematic	108	225
CP2- III	82	206	214	Nematic	132	220
HP2	95		> 265 ^a	Nematic	> 170	256

a. The POM investigations can not exceed 265 $^{\circ}\text{C}$ due to the limitation of the instrument;

b. The initial weight-losing weight temperatures of the polymers in air

利用元素分析与 GPC 分别测定了聚合物的组成、分子量及分子量分布(表 2). 可见, (1) 各共聚物中的偶氮含量均比聚合反应投料中的偶氮含量少得多, 说明酯型介晶单体的反应活性比偶氮酯型介晶单体高得多; (2) 各聚合物均具有较高的分子量, 且其分子量分布随分子量的增加而变宽.

图 3 为聚合物的 TG-DTA 图. 由图可见, 各聚合物在空气中的起始失重温度均高于

220℃,说明各聚合物均具有较好的热稳定性;此外,各聚合物除在 79~95℃均存在一玻璃化转变外,聚合物 HPLC2、CP2- I、CP2- II 及 CP2- III 还分别在 114℃、183℃、185℃ 及 206℃ 处有一明显的吸热峰存在。

利用 POM 对聚合物的相变行为进行了研究.结果表明,各聚合物在升温至玻璃化温度以上时均显示出相似的液晶相织构;对于聚合物 HPLC2、CP2- I、CP2- II 及 CP2- III,当升温至其吸热峰温度附近时液晶相织构完全消失,说明各吸热峰为聚合物由液晶相向各向同性相转变峰,而对于聚合物 HP2,升温至 265℃ 时(已经开始分解)液晶相仍然存在。

聚合物的热性质列于表 3. 可见, (1) 各共聚物的玻璃化温度均比两均聚物低, 这正与由活性相差很大的两单体无规共聚所制得的聚合物的玻璃化温度特点相符^[9]; (2) 清亮点温度随着聚合物中偶氮含量的增加而升高, 液晶相范围也随着聚合物中偶氮含量的增加而变宽。

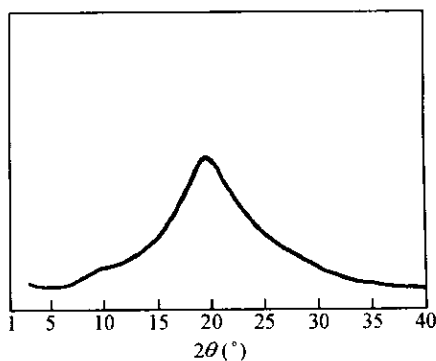
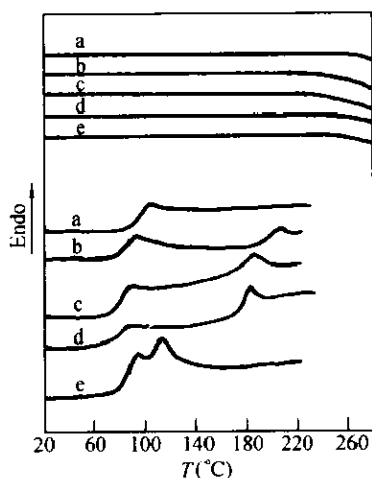


Fig. 3 TG-DTA diagram of the synthesized polymers with increasing temperature at a rate of 10℃/min
a. HP2; b. CP2- III; c. CP2- II; d. CP2- I; e. HPLC2

Fig. 4 X-ray diffractogram of HP2

图 4 是聚合物 HP2 的粉末 X-射线衍射图.可以看出,该聚合物于小角区无衍射峰出现,证明其液晶相为向列相^[10].

REFERENCES

- Xie S, Natansohn A, Rochon P. Chem Mater, 1993, 5:403~416
- Zhang Huiqi(张会旗), Li Chenxi(李晨曦), Huang Wenqiang(黄文强), He Binglin(何炳林). Polymer Bulletin(高分子通报), 1998, (2):63~69
- East A J. US patent, 4 285 852A. 1981-08-25
- Kunitake T, Kim J M, Ishikawa Y. J Chem Soc, 1991, 2:885~895
- Feng Yakai(冯亚凯), Huang Jiaxian(黄家贤), Li Chunrong(李春荣). Chemical World(化学世界), 1997, 38(5): 258~260
- Portugall M, Ringsdorf H, Zentel R. Makromol Chem, 1982, 183:2311~2321

- 7 Niemann M, Ritter H. Makromol Chem, 1993, 194:1169~1181
- 8 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). The Principles of Copolymerization(共聚合原理). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1984. 79~80
- 9 Jin Riguan(金日光), Hua Youqing(华幼卿). Polymer Physics(高分子物理). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1995. 91
- 10 Hsiue G H, Wen J S, Hsu C S. Polym Bull, 1993, 30:141~148

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS BEARING PARA-METHOXYPHENYL-OXYCARBONYLAZOBENZENE GROUP

ZHANG Huiqi, HUANG Wenqiang, LI Chenxi, HE Binglin

(The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The synthesis and free radical polymerization of the novel methacrylate monomer containing para-methoxyphenyloxycarbonylazobenzene group (AZO2) and the methacrylate monomer containing para-methoxyphenyloxycarbonylbenzene group (MAPB2) are described. The novel azo monomer and the polymers were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR, UV-Vis, elemental analysis, GPC, TG-DTA, POM and X-ray diffraction techniques. The polymers obtained from the copolymerization of AZO2 and MAPB2 are proved to be random copolymers and all of the polymers show relatively good thermal stability. In addition, the azo monomer and the polymers exhibit nematic liquid crystalline textures and the temperature range of liquid crystalline behavior of the polymers broadens with increasing the azo content of the polymers.

Key words Side-chain liquid crystalline polymers, Para-methoxyphenyloxycarbonylazobenzene group, Random copolymers, Nematic liquid crystalline phase