

含对硝基偶氮苯基团的侧链液晶高分子的合成及其 光致变色性能研究*

张会旗** 李晨曦 黄文强 宋正纪 吴 强 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 报道了新型的含对硝基偶氮苯基团的甲基丙烯酸酯单体与含介晶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、GPC、元素分析、DTA及POM等手段对偶氮单体和聚合物进行了结构表征. 证明两种单体的共聚合产物为无规共聚物, 而且各聚合物在加热过程中均显示出明显的向列相液晶结构. 研究了偶氮单体及其与介晶单体的共聚物的氯仿溶液和聚合物薄膜在紫外光诱导下的光异构化及热回复异构化行为. 结果表明, 它们在紫外光诱导下均能发生光致变色现象, 而且介质对其光化学行为起决定作用.

关键词 侧链液晶高分子, 对硝基偶氮苯基团, 光致变色, 光异构化, 热回复异构化

近年来, 同时具有小分子液晶性能与高分子材料性能的侧链液晶高分子由于其优异的综合性能及其在光学和光电学领域潜在的巨大应用前景而成为人们研究的热点^[1-6]. 迄今为止, 人们已合成了大量的侧链液晶高分子. 结果表明, 含有染料的侧链液晶高分子通过光诱导取向可用于可逆光信息存储^[2,5,6], 而且它具有存储信息所需光能低, 所存信息可以反复擦除, 存储时间长, 分辨率高等优点. 其中含有偶氮基团的侧链液晶高分子是目前研究最多的一种.

本工作合成了新型的含对硝基偶氮苯基团的甲基丙烯酸酯单体与含介晶基团的甲基丙烯酸酯单体及一系列两者的自由基共聚合产物, 并对偶氮单体及聚合物的结构与性能进行了研究. 结果发现, 各聚合物在升温过程中均显示出向列相液晶结构, 且偶氮单体和聚合物的氯仿溶液以及聚合物薄膜均能发生明显的光致变色行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

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.

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 型凝胶渗

* 1997-03-23 收稿, 1997-07-30 修稿; ** 现在天津大学应用化学系(天津 邮编 300072)

透色谱仪(GPC),以PS为标准.Rigaku Standard型TG-DTA,升温速度为5℃/min.XPR-2型偏光显微镜(POM)(南京光学仪器厂).普通市售365nm紫外灯(5W).

1.2 单体合成

1.2.1 6-溴己醇的合成 按文献[7]方法,由1,6-己二醇合成6-溴己醇,收率85%,沸点108~109℃/533.3Pa.

1.2.2 4-(ω-羟己氧基)苯甲酸的合成 参照文献[8]方法,收率62%,熔点130~132℃.

1.2.3 4-(ω-甲基丙烯酰氧己氧基)苯甲酸的合成 参照文献[8]方法,收率66%,熔点80~81℃.

1.2.4 4'-硝基-4-羟基偶氮苯的合成 参照文献[9]方法,收率72%,熔点219~220℃.

1.2.5 4-(ω-甲基丙烯酰氧己氧基)苯甲酸(对甲氧基苯酚)酯(MAPB6)的合成 参照文献[8]方法,收率82%,熔点45~46℃.

1.2.6 4-(ω-甲基丙烯酰氧己氧基)苯甲酸(对硝基偶氮苯酚)酯(MAAZO6)的合成 参照文献[8]方法,收率70%,相变温度:119→187→210℃;IR(KBr, cm⁻¹):1715.3, 1733.4 (ester, C=O), 1637.6 (CH₂=C—), 1607.3, 1519.6 (benzene, C=C), 1422.6 (N=N), 1343.5 (—NO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ = 8.22~6.99 (m, 12H, Ar—H), 6.11 和 5.53 (2s, 2H, CH₂=C—), 4.21~4.09 (m, 4H, —(OCH₂)₂), 1.97 (s, 3H, CH₃—C=), 1.88~1.48 (m, 8H, —(CH₂)₄—).

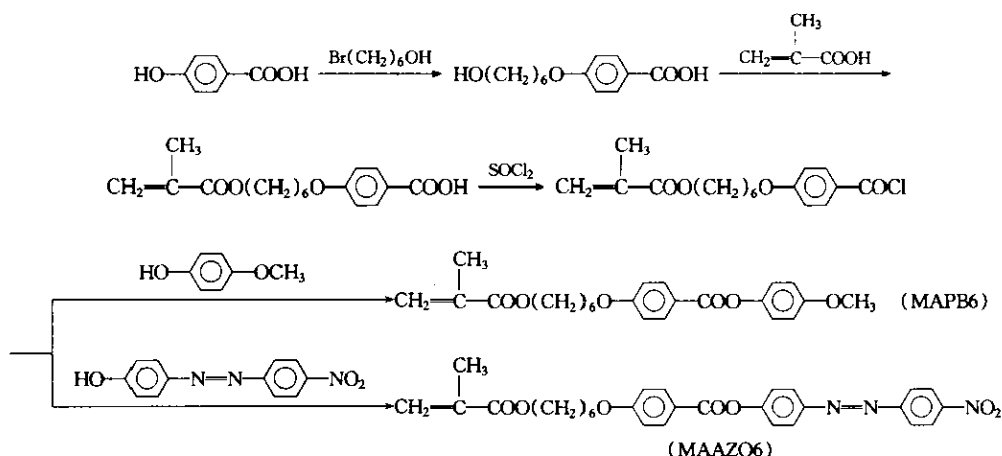
1.3 聚合物合成

将1g单体(MAAZO6或MAAZO6与MAPB6)溶解于10mL四氢呋喃中,通N₂,加入偶氮二异丁腈(单体摩尔量的2%),加热回流反应48h,反应物在乙醇中沉淀,过滤,用热乙醇多次洗涤,60℃下真空干燥48h,得到一系列橘黄色产物.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成及结构表征

聚合物的合成路线如下:



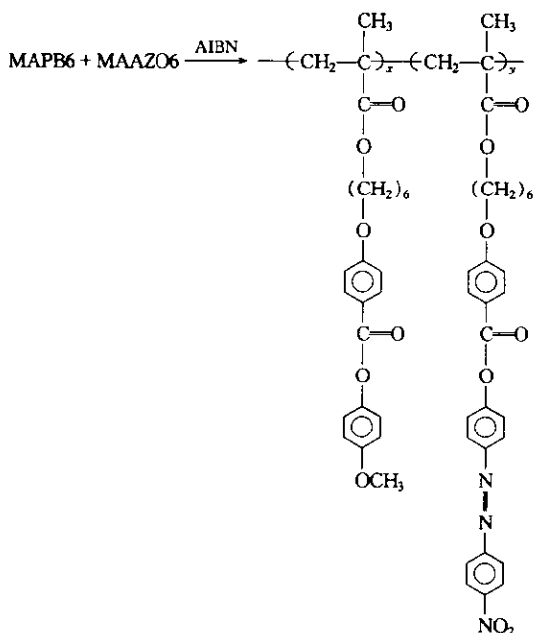


图 1 是聚合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 其中表征碳碳双键氢的同碳偶合峰($\delta = 6.11, 5.53$)消失, 表明单体已发生了聚合反应.

图 2 是偶氮单体与聚合物 1 的氯仿溶液的紫外-可见吸收光谱图. 由图可见, 偶氮单体与聚合物均有二个明显的吸收峰, 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^[10]; 而且, 偶氮单体的苯环吸收($\epsilon_{\text{苯}}$)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基团与介晶基团. 聚合物的元素分析结果也证实了这一点(表 1).

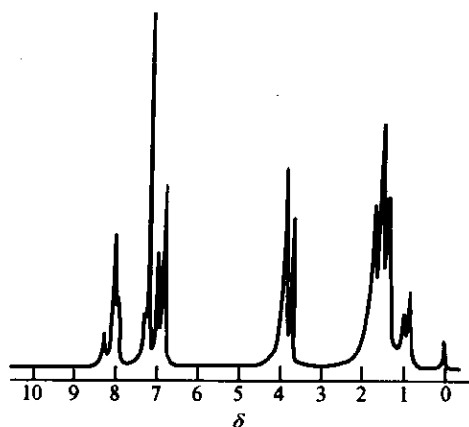


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of copolymer 1 (CDCl_3)

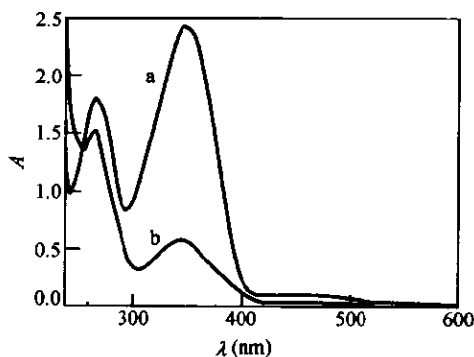


Fig. 2 UV-Vis spectra of MAAZO6 and copolymer 1 in chloroform

a. MAAZO6; b. Copolymer 1

聚合实验结果表明,偶氮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单体与介晶单体的共聚物,而不是各自均聚物的混合物^[11]。

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 1),进一步证明各共聚合产物为无规共聚物。

POM 观察结果表明,各聚合物在升温过程中均出现明显的向列相液晶织构。

所合成的聚合物的其它物理性质列于表 1。

Table 1 Polymerization data and characteristics of polymers

No.	Yield(%)	m^a_{feed}	m^b_{polymer}	M_n	M_w	M_w/M_n	$T_g(\text{DTA})(^\circ\text{C})$	$T_o(\text{POM})^d(^\circ\text{C})$
1	55	0.25	0.23	28146	19230	1.464	47	175
2	55	0.50	0.55	31329	21531	1.455	49	260
3	62	0.75	0.81	30764	21085	1.459	53	>265 ^e
4	45	1.00	1.00	— ^c	— ^c	— ^c	61	>265 ^e

- a. Mole fraction of azo monomer in all the added monomers;
- b. Mole fraction of azo unit in polymer determined by elemental analysis;
- c. The molecular weight of the homopolymer of the azo monomer can not be determined due to its insolubility in mobile phase THF of GPG;
- d. Isotropic temperatures of polymers observed with POM in the heating process;
- e. The polarizing optical microscopic investigations can not exceed 265°C due to the limitation of the instrument

2.2 偶氮单体与聚合物的光化学行为

2.2.1 偶氮单体与聚合物的光照异构化 图3a是偶氮单体的氯仿溶液经365nm紫外

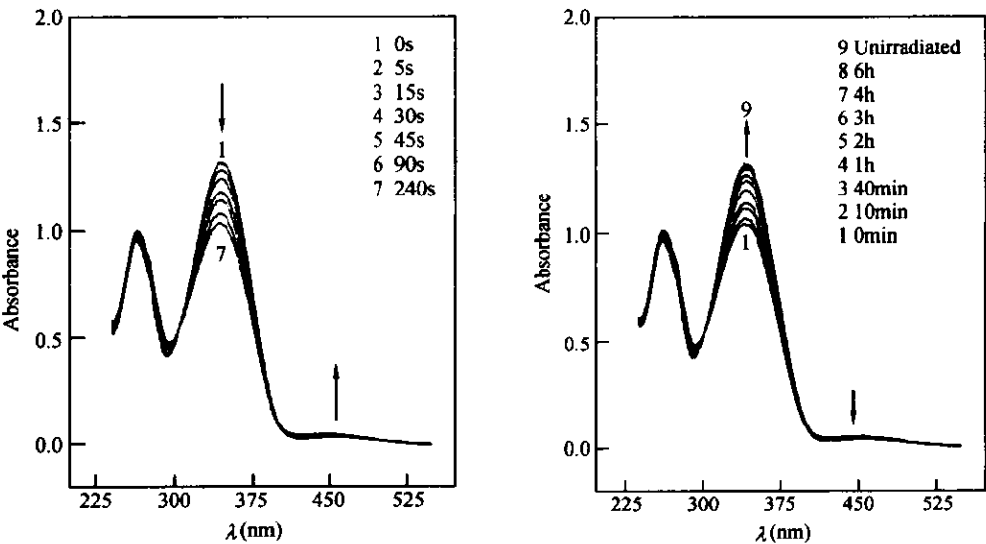


Fig. 3 UV-Vis spectral changes in dependence of time for the azo monomer in chloroform($C = 10^{-5}\text{M}$) at 20°C
a. Upon irradiating with 365nm light;
b. After irradiating 4min with 365nm light

光照射不同时间的 UV-Vis 吸收光谱图。

由图可见,随着紫外光照射时间的增长,偶氮在 345nm 处的吸收峰(属于反式偶氮)逐渐减弱,而 460nm 附近的吸收峰(属于顺式偶氮)逐渐增强,且变化趋势愈来愈小,最后几乎不再变化,说明在紫外光照射下体系发生了反 $\rightarrow$ 顺异构化反应,而且随着照射时间的增长,顺式偶氮含量增加,同时偶氮由顺式向反式的热回复异构化速率亦加快,最后逐渐达到了顺反异构体间的平衡(光稳态)。由谱图还可以看出,在一定的照射时间内,体系在 305nm 与 405nm 处有很好的等吸收点存在,说明体系经紫外光照射时仅发生了反顺异构体间的转化,而无其它副反应发生^[10]。而当进一步增加照射时间时,体系的吸收谱不再通过等吸收点,这可能是由于照射时间过长使体系发生了副反应造成的。对于各聚合物的氯仿溶液及其薄膜,紫外光照射过程中存在同样规律。以下研究均以紫外-可见光谱等吸收点未漂移时的结果为准。

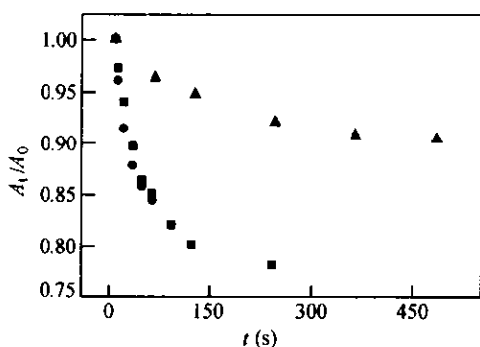


Fig. 4 Decrease of the relative absorbance (A_t/A_0) in dependence of time upon irradiating with 365nm light for the azo monomer MAAZO6 (■), copolymer 1 (●) in chloroform and copolymer 1 in film (▲) at 20°C

薄膜中情况则复杂得多。实验结果表明,聚合物的性质、相态对聚合物薄膜中偶氮基团的光异构化与热回复异构化起决定作用;一般认为,偶氮基团在聚合物薄膜中发生光异构化时需要一接近其体积的最小局部自由体积,因而可通过偶氮基团在聚合物薄膜中的光异构化来探测聚合物中的自由体积。如果聚合物薄膜中的自由体积较偶氮基团发生反 $\rightarrow$ 顺异构化所需的最小局部自由体积大得多,则偶氮基团在其中的光异构化速率就会与其在溶液中相同或相近^[14,15];而当聚合物薄膜中的自由体积比偶氮基团发生反 $\rightarrow$ 顺异构化所需的最小局部自由体积小得多时,偶氮基团在其中的光异构化过程就会被完全扼制^[16];如果聚合物薄膜中的自由体积正好接近偶氮基团发生反 $\rightarrow$ 顺异构化所需的最小局部自由体积时,偶氮基团在其中虽也能发生光异构化,但却比溶液中困难得多,相应地,偶氮基团在聚合物薄膜中的光异构化速率就会比在溶液中慢,而且光异构化达到光稳态时,反式异构体转化为顺式异构体的比例也会较低^[10];可见,聚合物 1 薄膜中的自由体积与偶氮基团运动所需要的最小局部自由体积相近。

2.2.2 偶氮单体与聚合物的热回复异构化 图 3b 是偶氮单体的氯仿溶液经 365nm 紫

图 4 是偶氮单体与聚合物 1 的氯仿溶液以及聚合物薄膜在紫外光照射下,相对吸收 (A_t/A_0) 随照射时间的变化图。

由图可见:

(1) 在氯仿溶液中,偶氮单体的光异构化速率与共聚物相近,说明大分子的结构对偶氮基团的反 $\rightarrow$ 顺异构化速率影响不大,这与前人的实验结果相一致^[12,13]。我们认为,这可能是由于柔性的六亚甲基的存在所致。

(2) 共聚物薄膜中偶氮基团的光异构化速率要比其氯仿溶液慢得多。这主要是由于在聚合物薄膜与氯仿溶液中偶氮基团的自由度不同造成的。通常情况下,偶氮基团在氯仿溶液中有足够的自由运动空间,而在聚合物

外光照射 4min 后,室温下置于暗处,不同回复时间的紫外-可见光谱图.由图可见,发生光异构化的偶氮单体在热回复过程中,经光照减弱了的 345nm 处的吸收峰逐渐增强,而经光照增强了的 460nm 处的吸收峰则逐渐减弱,且在 305nm 与 405nm 波长处有两个等吸收点存在,说明经过适当时间的紫外光照射后,体系在热回复过程中仅存在偶氮化合物顺→反异构体间的转化,而无副反应发生^[17].同样,各聚合物的氯仿溶液及其薄膜也存在相似的热回复过程.

图 5 是偶氮单体与共聚物 1 的氯仿溶液及共聚物 1 的薄膜经紫外光照射达到光稳态后,热回复过程中相对吸收 (A_t/A_0) 随回复时间的变化曲线.

由图 5 可见:

(1)在氯仿溶液中,大分子结构对偶氮基团的热回复异构化速率影响不大.

(2)偶氮基团在共聚物薄膜中的热回复异构化速率要比其在氯仿溶液中慢得多.

以上结果和偶氮单体与共聚物 1 的氯仿溶液以及共聚物薄膜的光照异构化过程的结果相类似;不过,与光照异构化速率相比,偶氮单体与共聚物 1 的氯仿溶液以及共聚物薄膜的热回复异构化速率要慢得多.这与前人的结果也是一致的^[10].

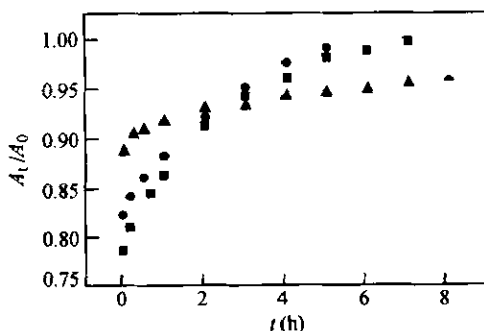


Fig. 5 Increase of the relative absorbance (A_t/A_0) by thermal back-isomerization in dependence of time after irradiating with 365nm light for the azo monomer MAAZO6 (■), copolymer 1 (●) in chloroform and copolymer 1 in film (▲) at 20°C

REFERENCES

- 1 Ringsdorf H, Schmidt H W. Makromol Chem, 1984, 185:1327~1334
- 2 Eich M, Wendorff J H, Reck B, et al. Makromol Chem, Rapid Commun, 1987, 8:59~63
- 3 McArdle C B, Ed. Side Chain Liquid Crystalline Polymers, Blackie and Sons Ltd, Glasgow UK, 1989
- 4 Stumpe J, Muller L, Kreysig D. Makromol Chem, Rapid Commun, 1991, 12:81~84
- 5 Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268:1873~1875
- 6 Hvilsted S, Andruzzi F, Kulinna C, et al. Macromolecules, 1995, 28:2172~2183
- 7 Teng Y W, Ting Y H, Feng L G, et al. Chinese J Org Chem, 1988, 8:275~277
- 8 Portugal M, Ringsdorf H, Zentel R. Makromol Chem, 1982, 183:2311~2321
- 9 McCulloch A, Bailey R T. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 200:157~165
- 10 Niemann M, Ritter H. Makromol Chem, 1993, 194:1169~1181
- 11 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). The Principles of Copolymerization(共聚原理), Chemical Industry Press, Beijing:1984, 79~80
- 12 Zhang Qizhen(张其箴), Zhang Jingzhi(张静智), Wang Yan(王艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, 1:121~125
- 13 Altomare A, Carlini C, Panattoni M, et al. Macromolecules, 1984, 17:2207~2212
- 14 Sung C S P, Lamarre L, Tse M K. Macromolecules, 1989, 22:666~669
- 15 Mita I, Horie K, Hirao K. Macromolecules, 1989, 22:558~563
- 16 Eisenbach C D. Makromol Chem, 1979, 180:565~571
- 17 Haitjema H J, Morgen G L V, Tan Y Y, et al. Macromolecules, 1994, 27:6201~6206

PREPARATION OF SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS CONTAINING PARA-NITROAZOBENZENE GROUP AND STUDY ON THEIR PHOTOCHROMIC PROPERTIES

ZHANG Huiqi, LI Chenxi, HUANG Wenqiang,

SONG Zhengji, WU Qiang, 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 photochromic para-nitroazobenzene group and the methacrylate monomer containing mesogenic group are described. The novel azo monomer and polymers were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR, UV-Vis, GPC, Elemental analysis, DTA and POM techniques. The polymers obtained from the copolymerization of the azo monomer and the mesogenic monomer are proved to be random copolymers and all of them show nematic liquid crystalline textures. The UV-induced trans/cis photoisomerization and the thermal back-isomerization were investigated for the azo monomer and copolymer 1 in solution and copolymer 1 in solid film and correlated with the structures of the compounds. The results indicate that both solutions of the azo monomer and the copolymer 1 and the condensed film of the copolymer 1 can undergo photoisomerization and thermal back-isomerization, and the environments of the azo group are mainly responsible for the above photochemical process.

Key words Side-chain liquid crystalline polymers, Para-nitroazobenzene group, Photochromism, Photoisomerization, Thermal back-isomerization