

·研究简报·

聚乙烯基吡啶共聚物与取代苯基偶氮苯酚复合物的 制备及其液晶性质*

武晓东 张广利** 张鸿志

(北京大学高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 氢键组装液晶高分子, 4-(4'-取代苯基偶氮)苯酚, 乙烯基吡啶-丙烯酸丁酯共聚物

通过分子间弱相互作用力组装形成的液晶高分子与一般侧链液晶高分子相比, 其介晶基元与聚合物主链搭配选择范围宽, 且易于组装制备. 因此, 将氢键^[1,2], 离子键^[3,4]等引入液晶高分子制备领域, 越来越引起人们的兴趣. 目前以吡啶-羧基氢键组装成的侧链液晶高分子研究得较多^[2,3,5], 但由于羧酸本身二缔合体键能约为一般氢键的两倍, 拆开二缔合体形成吡啶-羧酸氢键难度较高, 且在组装需要的较高温下易发生副反应^[6,7], 采用溶液缔合又耗时长^[8,9], 因而制备较难. 当以醇羟基代替羧基时, 又因醇-吡啶间的氢键较弱导致形成的高分子液晶消光温度低, 液晶区间窄, 稳定性差^[9]. 吡啶-酚间应较吡啶-羧酸间的氢键易形成, 比吡啶-醇间的氢键稳定, 但用此体系组成的侧链液晶高分子目前报道尚少. 新近 Sato 等人研究了聚(4-乙烯基苯酚)与悬有吡啶基的液晶聚酯进行共混形成了吡啶-酚基氢键, 但共混后的液晶区间被共混前液晶聚酯的液晶区间覆盖, 难以说清共混后由于氢键缔合而出现新的液晶相^[10]. Ruokolainen 等人用 X-射线衍射法研究聚乙烯基吡啶与长链取代苯酚组装成的复合物, 得到“似近晶型(Smectic-like)”结构^[11], 但未对其相态变化进行研究. 本文成功地采用无液晶性的聚合物与 4-(4'-取代苯基偶氮)苯酚通过吡啶-酚型氢键组装制得侧链液晶高聚物.

1 实验方法

原料: 按照文献方法合成 4-(4'-硝基苯基偶氮)苯酚 NAP^[12], 4-(4'-甲氧基苯基偶氮)苯酚 MAP^[13]以及乙烯基吡啶基元摩尔百分含量分别为 60% 和 80% 的乙烯基吡啶-丙烯酸丁酯无规共聚物^[14]P_{V60}和 P_{V80}. 两种共聚物 P_{V60}的 $[\eta]$ 分别为 1.83 和 1.19 dL/g (分别记作 P_{V60h} 和 P_{V60l}), 两种共聚物 P_{V80}的 $[\eta]$ 分别为 1.50 和 0.96 dL/g (分别记作 P_{V80h} 和 P_{V80l}). 复合物的制备: 按一定比例将 4-(4'-取代苯基偶氮)苯酚与共聚物溶于吡啶, 90℃ 真空抽干即得, 复合过程需 3~4h. 复合物记作 Vab-NAP(1:x) 或 Vab-MAP(1:x), a 为乙烯基吡啶基元摩尔百分含量, b 为按特性粘度高低分别记为 h 或 l, (1:x) 为复合物中共聚物与 4-(4'-取代苯基偶氮)苯酚的摩尔配比.

* 1998-03-16 收稿; 1998-08-31 修稿; ** 通讯联系人

2 样品性能测试

FTIR 是在 Nicolet Magna-IR 750FTIR 仪上测定, X-射线衍射是在 Rigaku X-射线衍射仪上测定, 波长为 0.15418nm , 双折射现象是在带有加热台的 Leitz 偏光显微镜下观察并拍照, 热分析在 Shimadzu DSC-50 仪上测定, 特性粘度 $[\eta]$ 用无水乙醇为溶剂, 于 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下测定。

我们用含有吡啶基元的共聚物 P_{V60l} , P_{V60h} , P_{V80l} 和 P_{V80h} 分别与 NAP 或 MAP 经 3~4h 制得液晶性复合物, 而形成吡啶-羧酸氢键复合产物则需要 72h 以上(将另文发表). 还可以在乙醇或四氢呋喃中于 50°C 经 1~2h 制备这一类吡啶-酚型复合物。

3 聚合体复合物的 FTIR 分析

由 P_{V60l} -MAP (1:0.5) 的 FTIR 图(图 1)可见: 纯聚合物在 1597 、 1415 、 993 和 627cm^{-1} 处的吸收峰, 复合后分别升高为 1601 、 1418 、 1010 和 632cm^{-1} , 这与文献[11]所指出的上述吸收峰在缔合后峰值蓝移一致. 随温度升高缔合峰均向低波数方向移动, 如上述前两个缔合峰于 80°C 时红移至 1559 、 1416cm^{-1} , 到 195°C 移到缔合前的位置. 在 195°C 时 1010cm^{-1} 缔合峰红移至 1007cm^{-1} , 峰型已相当平坦, 与 MAP 在 1007cm^{-1} 的微弱吸收极相似, 很可能缔合峰已消失. 而 632cm^{-1} 峰高随温度上升而降低, 至 195°C 基本平坦(注意, MAP 的干扰峰在 634cm^{-1} 处). 这些现象均说明随温度的升高氢键减弱或有部分解缔合现象发生. 当温度升至 195°C 时氢键已基本上完全断裂. 此后将样品自然冷却到室温, 其 FTIR 图表明氢键又重新形成, 说明解缔合与缔合过程随温度升降是可逆变化的, 应当指出的是该聚合体复合物的 T_i 约为 90°C , 即在 T_i 温度下氢键减弱或有部分解缔合, 而完全解缔合温度远高于 T_i 值。

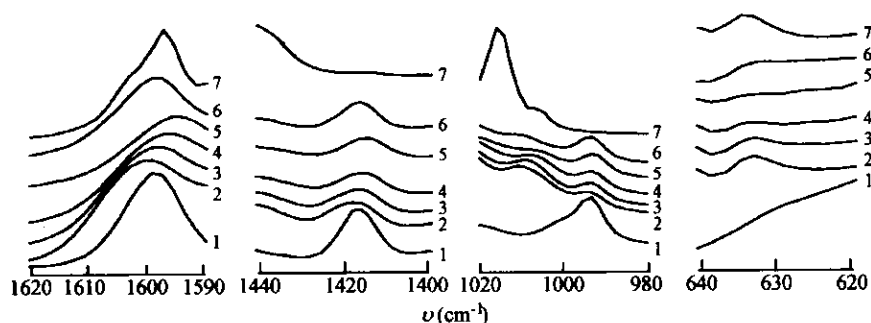


Fig. 1 The FTIR spectra of P_{V60l} -MAP(1:0.5) at different temperatures:

1— P_{V60l} , 2—Complex at room temperature, 3—at 80°C , 4—at 160°C ,
5—at 195°C , 6—spontaneously cooled to room temperature, 7—MAP

这种现象在 P_{V60l} -NAP(1:0.5) 的 FTIR 研究中也得到印证, 如缔合峰 1607 和 1420cm^{-1} 随温度升高向低波数移动, 在接近聚合体复合物 T_i (140°C) 的 135°C 时移到 1602 和 1417cm^{-1} , 升到 220°C 则降至缔合前的 1595 和 1415cm^{-1} , 也说明在 T_i 温度下氢键减弱或有部分解缔合, 完全解缔合需更高温度, 自然冷却到室温又重新形成氢键。

4 聚合体复合物的液晶性

从正交偏光显微镜下观察到的双折射现象可以看出聚合体复合物熔体具有明显的液晶性. 图 2 和图 3 分别为 P_{V60I} -NAP(1:0.5) 与 P_{V60I} -MAP(1:0.5) 的织构图, 液晶织构虽

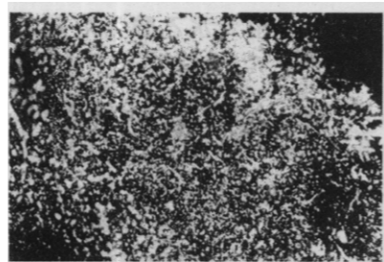


Fig. 2 Photomicrograph of P_{V60I} -NAP(1:0.5)
at 108°C (crossed polarisers, 360×)

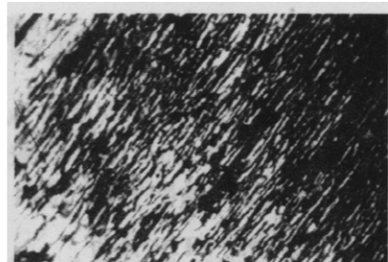


Fig. 3 Photomicrograph of P_{V60I} -MAP(1:0.5)
at 75°C (crossed polarisers, 360×)

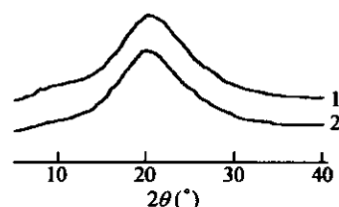


Fig. 4 WAXRD spectra of:
1— P_{V60I} -NAP, 2— P_{V60I} -MAP

不十分典型, 但经长时间退火后织构无明显变化. 分别将 P_{V60I} -NAP(1:0.5) 加热到 118°C, 恒温 48h, 将 P_{V60I} -MAP(1:0.5) 加热到 70°C, 恒温 3h 后, 立即投入到冰浴中淬火, 得 X-射线衍射样品, 其衍射图如图 4 所示. 二者在小角区均没有衍射峰, 只分别在 $2\theta = 20^\circ$ 与 $2\theta = 19.8^\circ$ 有一弥散峰. 综上分析可知此两种氢键复合物均为向列型液晶.

5 聚合体复合物的转变温度

各种不同配比的液晶高分子的转变温度见表 1.

Table 1 Transition temperatures of the complexes

	P_{V60I}		P_{V60A}		P_{V80I}		P_{V80A}	
	T_g	T_i	T_g	T_i	T_g	T_i	T_g	T_i
P-NAP(1:0.5)	45	140	—	140	55	178	51	170
P-NAP(1:0.8)	53	138	—	140	55	180	62	172
P-MAP(1:0.5)	44	90	42	90	45	102	46	100
P-MAP(1:0.8)	—	80	46	85	61	98	57	94

通过 DSC 法测定了共聚物及聚合体复合物的玻璃化转变温度 T_g . P_{V60} 和 P_{V80} 的 T_g 分别为 37°C 和 39°C, 在与取代苯基偶氮苯酚形成复合物后, 随悬挂于聚合物主链上的刚性介晶基元增多, 聚合物的 T_g 升高. 其原因在于刚性液晶基元通过氢键悬挂到聚合物主链使复合物分子运动难度增大. 从表 1 可以看出聚合物主链的分子量及酚和聚合物的比对缔合后液晶高分子的 T_i 值无明显影响; 乙烯基吡啶基元含量由 60% 增为 80%, 缔合物 T_i 增高; 从取代苯基偶氮苯酚的取代基来看, NAP 比 MAP 相应缔合物的 T_i 值高.

REFERENCES

- 1 Kato T, Frechet J M. J. Macromol Symp, 1995, 98:311~326

- 2 Kato T, Frechet J M. J. *Macromol*, 1989, 22:3818~3819
- 3 Ujije S, Iimura K. *Macromol*, 1992, 25:3174~3178
- 4 Bazuin C G, Tork A. *Macromol*, 1995, 28:8877~8880
- 5 Kato T, Nakano M, Moteiki T, et al. *Macromol*, 1995, 28:8875~8876
- 6 Lee C M, Jariwala C P, Griffin A C. *Polymer*, 1994, 35:4550~4554
- 7 Yuan Jing, Zhang Guangli, Huang Diyun, et al. *Liquid Crystals*, 1997, 22:693~696
- 8 De Marina M V, Frechet J M. *Polymer*, 1988, 29:477~482
- 9 Malik S, Dhal K, Mashelkar R A. *Macromol*, 1995, 28:2159~2164
- 10 Sato A, Kato T, Uryu T. *J Polym Sci, Part A*, 1996, 34:503~505
- 11 Ruokolainen J, Ten Brinke G, Ikala O, et al. *Macromol*, 1996, 29:3409~3415
- 12 McCulloch I A, Bailey R T. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, 200:157~165
- 13 Naikwadi K P, Jadhav A L, Rokushika S, et al. *Makromol Chem*, 1986, 187:1407~1414
- 14 Tamikado T. *J Polym Sci*, 1960, 43:489~500

PREPARATION OF COMPLEX OF POLY(VINYL PYRIDINE-*co*-BUTYL ACRYLATE AND 4-(4'-SUBSTITUTED PHENYLAZO)-PHENOL AND THEIR LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR

WU Xiaodong, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

(*Polymer Science and Engineering, Chemistry Building, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The side-chain liquid crystalline polymers were prepared by a self-assembly process using 4-(4'-nitrophenylazo) phenol or 4-(4'-methoxyphenylazo) phenol as hydrogen bond donors and poly(4-vinylpyridine-*co*-butyl-acrylate) as the acceptor. The hydrogen bond association was confirmed by FTIR. While some dissociation occurs at the isotropic temperature, the complete dissociation needed much higher temperature. The hydrogen bonding was restored as the complex was cooled to room temperature again. The nematic liquid crystallinity of the polymer complex was shown by WXR and POM.

Key words Hydrogen-bonding assembling liquid crystal polymer, 4-(4'-substituted-phenylazo) phenol, Poly(4-vinylpyridine-*co*-butyl-acrylate)