

非线性光学活性的侧链型聚丙二酸酯液晶的合成和性质*

谌东中 姜旭卫 余学海**

(南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 南京 210093)

摘 要 通过熔融缩聚法合成了含非线性光学活性硝基偶氮苯液晶基元的聚丙二酸酯侧链液晶聚合物,采用 FTIR、NMR 对其结构进行了表征,DSC 确定其液晶转变温度,并用变温 WAXD 及偏光显微镜(POM)研究其液晶性质,该聚合物为近晶型液晶聚合物,POM 观察到典型焦锥织构,近晶相 WAXD 有对应层间距为 2.74nm 和 1.35nm 的两个衍射峰.聚合物旋涂膜经电晕极化,紫外光谱测试求得取向序参数 $\phi = 0.33$.

关键词 非线性光学,侧链液晶聚合物,近晶型液晶,电晕极化

液晶介质能提供二阶非线性光学所要求的非中心对称性,这一点已广为人们认识到^[1,2],Meredith 等^[3]将 4-二甲氨基-4'-硝基芪(DANS)掺杂到液晶聚合物中得到了比同等量 DANS 掺杂在无定形 PMMA 中高许多的非线性光学响应.但是,若将液晶(LC)基元与非线性光学(NLO)基元分别引入高分子体系中则存在二者在电场极化时取向方向一致性的问题,文献[4,5]报道的含硝基偶氮苯非线性光学基元和联苯液晶基元的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物,经电场极化其非线性光学响应并没有预期的高,认为是由于 LC 基元与 NLO 基元二者介电各向异性相反,在电场极化时取向方向产生了差异所致.我们合成的 LC 基元与 NLO 基元的交替型聚酯^[6,7]避免了 NLO 基元在较高浓度下的自聚集结晶现象,因而有利于其取向程度的提高,但有证据表明二者取向方向仍然不一致.因此,若设计并合成液晶基元具有非线性光学活性的液晶聚合物,这一问题也就可迎刃而解.Griffin 等^[8]合成了一系列以含氮杂原子的硝基芪或席夫碱为液晶基元的非线性光学活性聚酯液晶聚合物,并用 DSC 研究了这些聚合物的热性质.本文设计合成了以硝基偶氮苯作为侧链的非线性光学活性聚丙二酸酯液晶聚合物,考察了其液晶性质并通过紫外分析研究聚合物膜的电晕极化取向情况.

1 实验部分

1.1 样品合成

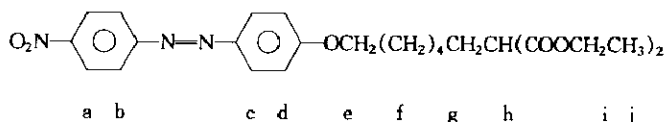
1.1.1 4-羟基-4'-硝基偶氮苯(A) 按文献[6]类

似方法合成.将 17.0g(0.181mol)苯酚配成酚钠溶液滴加到 25.0g(0.181mol)对硝基苯胺和 12.8g NaNO_2 (0.186mol)制成的重氮盐溶液中,低温偶联反应,最后用盐酸使体系酸化至 pH=3 左右,粗产物经乙醇重结晶精制两次,得橙红色粉末固体产物 33.1g,产率 75%,m. p. 218~219℃.元素分析(计算)%:C 60.02(59.26),H 3.51(3.73),N 17.54(17.28).

1.1.2 6-溴己基丙二酸二乙酯(B) 参照文献[9]方法合成,6.5g(0.28mol)金属 Na 加入经充分干燥的三颈瓶中,滴加 80mL 绝对乙醇,加热至 60℃得清亮溶液,搅拌下滴加 70mL(0.46mol)经精制的丙二酸二乙酯,滴加完,60℃搅拌反应 1h,冰浴冷至 2℃左右,加入 60mL(0.39mol)1,6-二溴己烷,在 0~5℃反应 72h.然后室温下放置 6h,滤去下层白色固体并用少量无水乙醇冲洗,得到黄色透明液体.先常压蒸去乙醇,然后减压蒸馏回收过量丙二酸二乙酯和 1,6-二溴己烷,最后在 170℃/666.5Pa 蒸出无色透明液体产物 71.0g,产率 78%.其红外光谱除 728 cm^{-1} 对应六个连亚甲基的摆式振动峰外,与 5-溴异己基丙二酸二乙酯的 Sadtler 标准红外谱图相当吻合.主要谱峰(cm^{-1}):2984,2935,2861(s, $\nu_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$);1729(vs, $\nu_{\text{C=O}}$);1458(m, δ_{CH_3});1032,1155~1229(s, $\nu_{\text{C-O-C}}$);728(w, $\delta_{(\text{CH}_2)_6}$);646(w, $\nu_{\text{CH}_2-\text{Br}}$).

1.1.3 6-(4-硝基苯偶氮苯氧基)己基丙二酸二乙酯(C) 100mL 圆底烧瓶中加入 4.5g A(18.5mmol),60mL 丙酮,加热,搅拌使溶解完全.再顺次加入 6.0g B(18.6mmol)和经充分研细的

4.0g K_2CO_3 (29.0mmol) 与 0.5g KI (3.0mmol) 的混合物, 加热回流搅拌反应 72h. 反应结束后, 冷却, 过滤. 滤饼用蒸馏水充分洗涤 3 次, 最后用无水乙醇重结晶精制两次, 得到橙色晶体 5.4g, 产率 60%, m. p. 115~116℃.



1.05~2.02 (m, H_f, H_g, H_j , 16H); 3.33 (t, H_h , 1H); 4.01~4.42 (m, H_e, H_i , 6H); 7.13 (m, H_d , 2H); 7.96 (m, H_c , 2H); 8.10 (m, H_b , 2H); 8.36 (m, H_a , 2H).

1.1.4 聚合物(PBNM)合成 参照文献[10]聚酯熔融缩聚的方法, 准确称取 C 1.25g (2.58mmol) 和经重蒸的 1, 4-丁二醇 0.30g (3.33mmol), 加入反应管中. 从毛细管缓慢通入干燥氮气, 硅油 U 形密封, 体系加热至 110~115℃ 熔融, 滴加 2 滴由钛酸四异丙基酯与二甘醇二甲醚按 1:9 体积比配成的催化剂, 恒温 115℃ 反应 6h. 再加入 1 滴催化剂, 拆去油封改为抽真空体系, 反应体系温度逐步升至 125℃, 真空度在 1h 内逐渐提高至 3332.5Pa; 然后在 2h 内逐渐升温至 145℃, 真空度提高至 1999.5Pa; 最后达到较高真空度 106.6~133.3Pa, 在 155℃ 左右反应 4h. 反应结束待反应体系冷至室温, 将产物溶于氯仿中, 过滤, 用甲醇沉淀得到粗产物. 再经氯仿/甲醇体系溶解-沉淀精制两次, 得到黄色固体产物 0.86g, 产率 69%.

1.2 样品表征测试

红外光谱在 Nicolet-170 SX FT-IR 光谱仪上测得, KBr 压片法制样; ^1H -NMR 在 JEOL JNM-PMX 60 SI 核磁共振仪上测得, 以 TMS 作内标; 元素分析采用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪; 热分析使用 Perkin-Elmer DSC-2C 示差扫描量热仪, 样品用量 10mg; WAXD 分析在日本理学 D/MAX-RA 阳极转靶 X 射线衍射仪上进行, 使用 Cu 靶 $K\alpha$ 0.1542nm 作为 X 射线源; 液晶聚合物光学织构分析, 使用带 Leitz-350 热台和照相设备的 ORTHOLUX II POL-BK 型偏光显微镜, 取少量样品置于两块洁净玻璃片间, 在热台上缓慢加热至各向同性熔体, 然后使两玻片稍作剪切, 形成一薄层样品膜, 再缓慢冷却到适当温度进行观察或照相; 旋涂聚合物膜在极化前后的紫外可见光

IR (KBr, cm^{-1}): 2938, 2860 (m, ν_{CH_2}); 1736 (vs, $\nu_{C=O}$); 1602, 1581, 1504 (苯环骨架呼吸振动); 1525, 1342 (vs, ν_{NO_2}).

^1H -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm):

谱采用日本岛津 UV-240 紫外可见分光光度计测定.

1.3 成膜与极化

将聚合物溶于氯仿配成 5% (W/V) 的溶液, 4 号砂芯漏斗过滤, 滤液旋转涂膜均匀铺展在 1mm 厚洁净玻片上, 40℃ 真空干燥 24h. 电晕极化装置详见前文[7], 为针尖电晕放电方式极化. 钨尖针电极的针尖到聚合物膜的间距为 1.2cm. 温控范围: 室温~200℃, 偏差 $\pm 3^\circ C$; 电压范围: 5.0~12kV, 连续可调. 本工作采用的极化条件为: 极化温度 80℃; 极化电压 9.0kV; 极化电流小于 12 μA ; 极化时间 40min. 当聚合物膜加热至设定温度时, 加上高压电场, 恒温维持预定时间, 然后关闭加热电路自然降至室温, 撤去高压电场, 取出样品测试. 为消去热历史对紫外吸收值的影响, 取初始吸光度相当的另一片膜样在不加极化电场下经历同样的加热冷却过程作为计算取向序参数 ϕ 的参照.

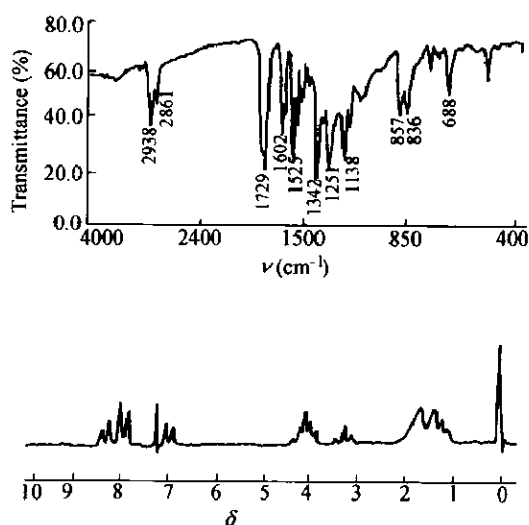


Fig.1 Characterization of polymer PBNM

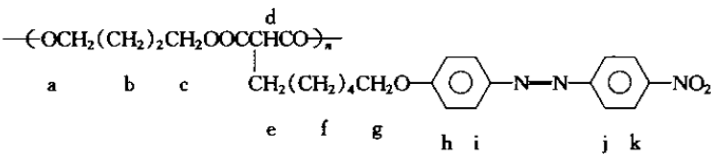
a) FTIR, b) ^1H -NMR

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征及其热性质

聚合物的合成采用熔融缩聚法,由于其中一种单体 1,4-丁二醇为液态,经条件摸索按理论摩尔量的 1.3 倍投料,且体系在未抽真空状态反应较长时间(6h 以上)以便形成低聚物,然后在真空

下实现分子量增大而合成高聚物.图 1(a)和图 1(b)分别是聚合物 PBNM 的 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱,红外谱图上可以看到的 1729cm^{-1} 的酯羰基峰及 1525 、 1342cm^{-1} 的硝基伸缩振动峰等各特征峰.从图 1(b)的核磁共振谱及相应积分面积比则可得聚合物的分子式及相应 H 原子归属标记如下:



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 1.16~1.95(m, $\text{H}_b, \text{H}_e, \text{H}_f$, 14H); 3.33(t, H_d , 1H); 3.93~4.35(m, $\text{H}_a, \text{H}_c, \text{H}_g$, 6H); 7.03(m, H_h , 2H); 7.87(m, H_i , 2H); 8.05(m, H_j , 2H); 8.33(m, H_k , 2H).

图 2 是聚合物的 DSC 曲线,其对应相转变的峰值温度及相应焓变见表 1.图中在第二次升温曲线上呈现 329K 的结晶熔融峰和 371K 的清亮点峰,而在降温曲线上对应清凉点的峰稍过冷,出现在 365K.对应 371K 峰转变的热焓为 $+5.78\text{J/g}$,相应 365K 放热峰的热焓为 -5.73J/g ,可见二者是对应的.从图上也可看到在我们测试的温度范围降温曲线上未能得到完整的结晶放热峰,可见过冷很显著.

Table 1 Basic properties and thermal data of polymer PBNM

Sample code	yield	$[\eta]^a$	$T_m(\text{K})$	$T_i(\text{K})$	$H_{k,s}^c(\text{J/g})$	$H_{s,i}^c(\text{J/g})$
PBNM	69%	0.28	329	371(365 ^b)	+18.50	+5.78

^a Measured from 0.5g/dL chloroform solution, 30℃ ;
^b From DSC cooling curve;
^c k stands for crystalline, s for smectic and i for isotropic state

min 左右的速度升温,升至 58℃ 有明显流动发生,且呈现典型焦锥型织构,此织构随温度升高除亮度稍有增加外,图案基本不变,一直升温至 95℃,局部织构崩塌出现黑洞,见图 3.进一步升温,黑区逐渐扩大,直至 105℃ 亮区消失,视野全暗.然后从 108℃ 左右降温,降至 94℃ 出现亮区,很快构造完成,重现焦锥织构.当逐渐降温至 45℃ 时,织构发生变化,呈现结晶织构,此后一直至室温不变.可见光学织构的转变过程与 DSC 分析的结果吻合得相当好,而转变点温度的差异是由于与 DSC 分析升降温速度不同所致.

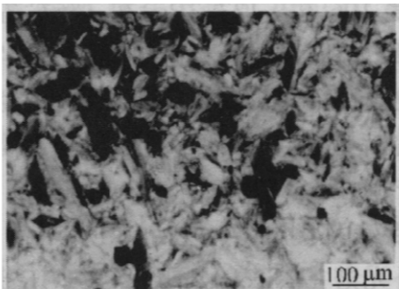


Fig. 3 Microphotograph of polymer PBNM under cross-polarized optical microscope during heating, at 95℃

2.3 变温广角 X 衍射(WAXD)分析

图 4 为聚合物在不同温度下的 WAXD 谱图,可见 PBNM 在室温下为结晶聚合物,除了 20° 左右的大宽峰外还有许多结晶尖峰. 80°C 的图上则除了 20° 的弥散峰外,还有分别对应层间距 d 为 2.74nm 和 1.35nm 的小角度的两个衍射峰,具有较典型的近晶型液晶特征. 110°C 则只有一个宽弥散峰,为无定形态.室温及 80°C 的主要衍射峰及对应层间距见表 2.

2.2 光学织构分析

聚合物 PBNM 的熔体膜从室温开始以 $3^\circ\text{C}/$

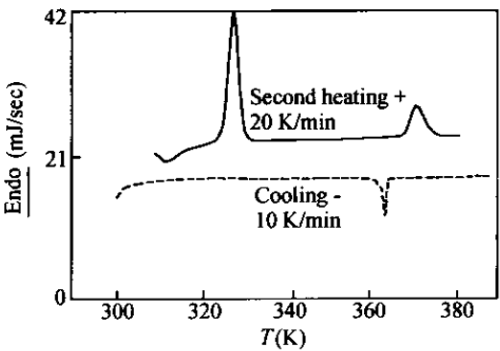


Fig. 2 DSC traces of polymer PBNM

Table 2 WAXD data of polymer PBNM									
24℃, 2θ(°)	4.15	7.87	11.20	14.74	15.83	17.60	20.60	21.60	24.87
d (nm)	2.13	1.12	0.79	0.60	0.56	0.50	0.43	0.41	0.36
80℃, 2θ(°)	3.22	6.55					20.04		
d (nm)	2.74	1.35					0.44		

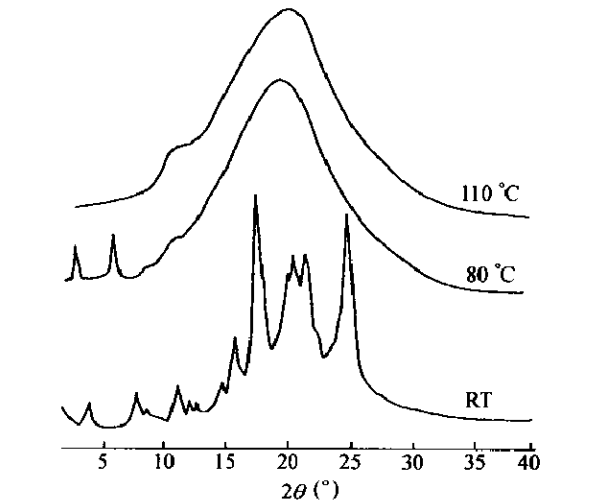


Fig. 4 WAXD patterns of polymer PBNM at different temperatures

2.4 电晕极化取向

聚合物 PBNM 旋涂膜在经历了实验过程的热历史后出现了部分结晶,影响其透光性,从图 5 中可看到在紫外吸收谱上出现了小的散射尖峰.按照 Mortazavi^[11]的电致变色法,采用以下公式计算取向序参数 ϕ :

$$\phi = 1 - A_{\text{极化后}} / A_{\text{极化前}}$$

其中 A 为吸收曲线峰值吸光度.扣除散射的影响,以 375nm 的吸收作为参照,求得取向序参数 $\phi = 1 - 0.52 / 0.78 = 0.33$.光散射是液晶聚合物

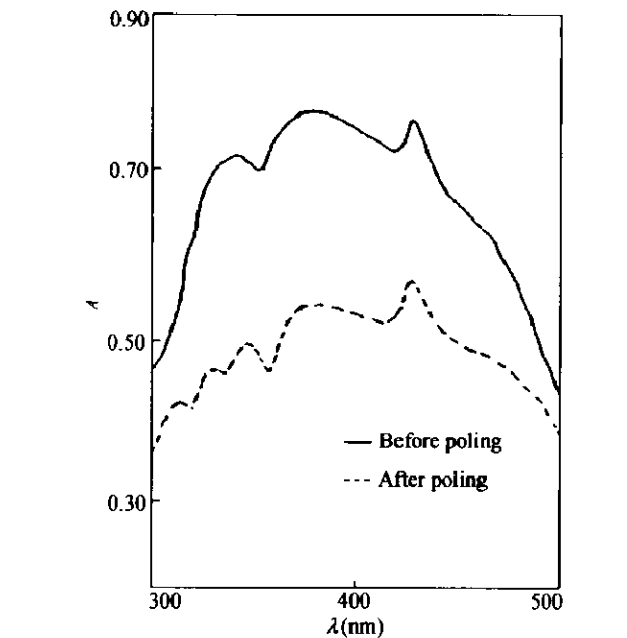


Fig. 5 UV-Vis absorption of polymer PBNM before and after poling

用于非线性光学领域具有挑战性的一个问题,易于结晶的体系更甚,所以设法消减光散射对制备优异光学品质的液晶聚合物膜很重要,已经有文献[12~14]报道通过预取向聚合等途径有效消减散射,制得均一取向的单畴液晶聚合物可望完全消除光散射.

REFERENCES

1 Griffin A C, Bhatti A M, Hung R S L. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1987, 682: 65~69
2 Le Barny P, Ravaux G, Dubois J C, Parneix J P, Njeumo R, Legrand C, Levelut A M. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1987, 682: 56~64
3 Meredith G R, Vandnsen J G, Williams D J. Macromolecules, 1982, 15: 1385~1389
4 Koide N, Ogura S, Aoyama Y, Amano M, Kaino K. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 198: 323~330
5 Huang Zhihua(黄智华), Yang Chuncai(杨春才), Tang Xinyi(汤心颖), Wang Huabin(王化滨), Jing Xiabin(景遐斌). Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 1994, 15(1): 136~139
6 Chen D Z, Wu L F, Chen Q M, Yu X H. Polym Bull, 1997, 39: 157~163
7 Chen Dongzhong(湛东中), Fan Quli(范曲立), Chen Qingmin(陈庆民), Yu Xuehai(余学海). J Func Polym(功能高分子学报), 1998, 11(2): 245~250
8 Griffin A C, Bhatti A M, Hung R S L. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 155: 129~139
9 Salmon-Legagneur F, Neveu C. Bull Soc Chim Fr, 1956, 1345~1349
10 Reck B, Ringsdorf H. Makromol Chem Rapid Commun, 1985, 6: 291~299

- 11 Mortazavi M A, Knoesen A, Kowel S T, Higgins B G, Dienes A. *J Opt Soc Am B*, 1989, 6: 733~741
- 12 Broer D J, Finkelmann H, Kondo K. *Die Makromol Chem, Macromol Chem and Phys*, 1988, 189: 185~194
- 13 Broer D J, Gossink R G, Hikmet R A M. *Die Angew Makromol Chem*, 1990, 183: 45~66
- 14 Stamatoff J, DeMartino R, Haas D, Khanarian G, Man H T, Norwood R, Yoon H N. *Die Angew Makromol Chem*, 1990, 183: 151~166

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NONLINEAR OPTICAL SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMALONATE

CHEN Dongzhong, JIANG Xuwei, YU Xuehai

(Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The orientational order of a liquid crystalline(LC) system is in favor of the alignment of nonlinear optical(NLO) units. If a NLO unit is also a LC unit, the resulted liquid crystalline NLO polymer may possess a higher orientational order and therefore promote the nonlinear optical sensibility. A polymalonate side chain liquid crystalline(LC) polymer with a nonlinear optical nitro azobenzene type mesogenic unit has been synthesized by melt polycondensation, which was characterized by FTIR and $^1\text{H-NMR}$. The thermal transition temperatures and LC properties of the polymer were determined by DSC, polarized optical microscope(POM) and WAXD. A typical smectic focal conic texture was observed under POM and two small sharp WAXD peaks corresponding to Bragg's spacings 2.74nm and 1.35nm appeared in the smectic phase. Moreover, spin-coating films of the polymer through corona poling possessed an orientational order parameter $\phi = 0.33$ calculated from UV measurements. But light scattering resulted from the crystallization of the polymer reduced the transparency of the polymer film and some small sharp peaks appeared in the UV spectra.

Key words Nonlinear optical, Side chain LC polymer, Smectic liquid crystal, Corona poling