

聚对偶氮氧苯酚酯系列热致性液晶高分子的相转变*

吴平平 陆志豹 周永龙 韩哲文

(华东理工大学高分子材料系 上海 200237)

(中国科学技术大学结构成分分析开放实验室 合肥 230026)

摘 要 合成含有不同亚甲基数($n = 4-12, 14$)的主链型热致性液晶高分子——聚对偶氮氧苯酚二元羧酸酯。用 DSC 和 FTIR 观测了相转变的奇偶效应, 揭示了液晶相转变过程中分子间相互作用力性质的变化。并与聚 2,2'-二甲基对偶氮氧苯酚二元羧酸酯系列进行了比较, 讨论了中介单元的对称性对液晶高聚物相转变和对液晶相稳定性的影响。

关键词 热致性液晶高分子, 相转变, FTIR, DSC

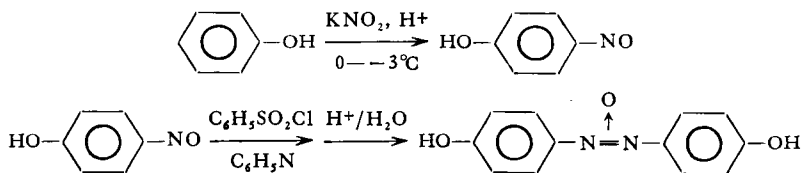
热致性液晶高分子的相转变温度与主链中柔性单元中亚甲基的奇偶数呈有规律地奇偶交替变化。A. Blumstein 等^[1]系统地研究了含不同长度亚甲基数的聚 2,2'-二甲基对偶氮氧苯酚二元羧酯热致性液晶高分子的相转变, 相转变温度随亚甲基数 n 的增加而下降, 并呈现规律性的奇偶变化, 对于液晶高分子中这种奇偶现象产生的原因进行了某些推断。本工作合成了聚对偶氮氧苯酚酯系列液晶高分子, 研究了主链分子中柔性单元的亚甲基数及中介单元的结构对称性与液晶相转变的关系, 用 FTIR 等方法深入地揭示了液晶相转变与分子间相互作用力之间的密切关系, 从而进一步阐述了这种奇偶现象的结构原因。

1 实验部分

1.1 聚对偶氮氧苯酚羧酸酯的合成

主要原料苯酚、亚硝酸钾、碘化四乙基铵等均为上海试剂一厂生产, 分析纯试剂; 二氯亚砷为上海金山化工厂生产, 化学纯试剂。

中介单元对偶氮氧苯酚的合成路线:



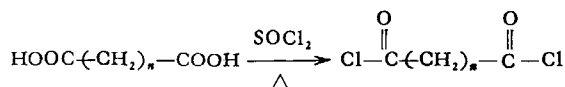
在三口瓶中依次加入苯酚、氢氧化钠、亚硝酸钾和去离子水, 温度维持在 $-3-0^\circ\text{C}$, 慢速滴加硫酸水溶液, 滴完后继续搅拌 2 小时, 抽滤、用冰水洗涤、干燥, 得棕色针状亚硝基苯酚晶体。

在三口瓶中加入亚硝基苯酚、苯磺酰氯、吡啶, 先在室温下搅拌 12 小时, 再升温至

* 1993-07-20 收稿; 国家自然科学基金资助项目, 曾在全国高分子学术论会上宣读(1992, 8)

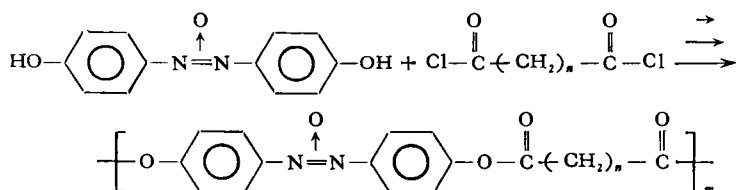
110℃ 反应半小时, 冷却至 0℃, 用 25% 的硫酸酸化至 $\text{pH} = 2$, 用乙醚萃取产物、挥发、重结晶, 得对偶氮苯酚晶体。

柔性单元为含不同亚甲基数的二元羧酸酰氯, 合成路线为:



在装有回流装置的三口瓶中加入二元酸, 在 50℃ 下滴加过量的 SOCl_2 , 反应 3 小时, 再在 100℃ 下迴流半小时, 减压蒸出多余的 SOCl_2 即得二元羧酸酰氯。

聚合物的合成是在相转移催化剂 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 的存在下, 将对偶氮氧苯酚溶于水, 强烈搅拌下加入二元酰氯的二氯乙烷溶液, 进行界面缩聚反应, 立即得到黄色聚合物沉淀, 纯化, 干燥。其反应方程如下:



其中: $n = 4-12, 14$

1.2 液晶高分子样品的制备与测试

液晶相的织态结构是用德国 Leitz-Orthlous II 型带热台的偏光显微镜观察与照相, 升温速率为 5℃/min。

液晶相转变温度是用 Pekin-Elmer DSC-2C 测定, 升温速率为 10℃/min。

用于红外光谱测试的样品是将样品用熔融法或溶液涂膜法在 KBr 盐片上制成均匀的薄膜, 然后用另一 KBr 盐片覆盖, 两盐片周围用室温固化硅橡胶固化密封, 固定在自制的加热附件中。动态红外光谱测定是在 Nicolet 5DX 和 170 型 FTIR 仪上进行, 扫描次数为 100 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

X-光衍射实验用理光 D/max-rA 型转靶 X-射线衍射仪, 管流 100mA, 管压 40kV。

2 结果与讨论

由带热台的偏光显微镜观察, 聚对偶氮氧苯酚羧酸酯(简称 PAB) 系列聚合物在熔点处均出现细丝状彩色织态结构。其中聚对偶氮氧苯酚己二酸酯 ($n = 4$) 在 T_{K-N} 以上出现部分分解现象, 但仍能观察到其织态结构。如旋转样品台, 织态结构中的颜色和丝状黑线会发生变化, 表明此时聚合物分子具有局部取向结构。如缓慢加热样品至液晶相区, 细丝状织态结构逐渐变粗而成纹影状。纹影是由中心向周围生长的数个黑刷组成的织态结构, 旋转样品台, 黑刷纹影会绕中心旋转, 表明此时分子链的有序度得到进一步提高, 存在连续取向区。温度升至液晶相最高温度区, 出现部分液滴状织态。以上实验观察表明, PAB 系列聚合物分子在液晶相不同温度区具有不同的有序结构, 均属向列型液晶高分子。该系列聚合物液晶相样品在 X-光衍射图上在 20° 附近均有一衍射峰。根据布

拉格公式计算分子间间距 d 为 $\sim 0.48\text{nm}$, 这也表明该系列液晶高分子属向列型液晶高分子, 分子链间距不随亚甲基链长 n 的不同而改变。

图 1 是 PAB 系列液晶高分子的升温 DSC 曲线。图 2 表示该系列聚合物的相转变温度的变化。

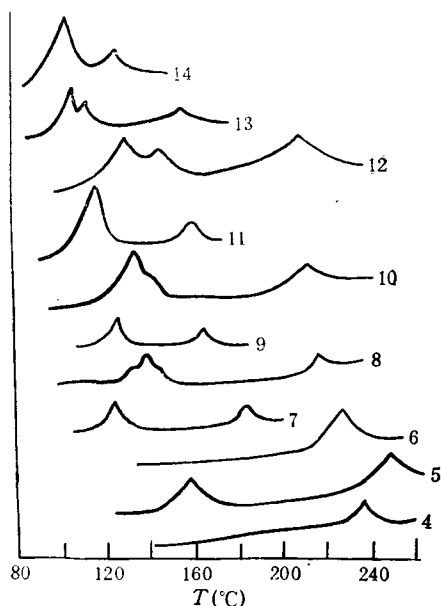


Fig. 1 DSC curve of PAB series with different numbers (n) of methylene group in flexible unit (heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

由图 1 可见, 在 T_{K-N} 相转变处, 往往出现多个吸收峰, 这是聚酯型液晶高分子常见的现象, 来自于不完善晶体、不同晶型的不同相转变温度。如提高升温速率至 $80^\circ\text{C}/\text{min}$, 将使低温下的晶格调整、晶型转变都来不及进行, 从而在高温下同时产生相转变, 此时 DSC 升温曲线上

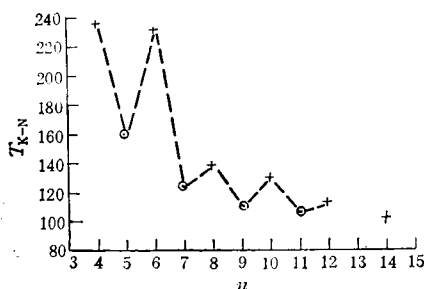


Fig. 2 Phase transition temperature T_{K-N} as function of the number n of methylene group units in flexible unit

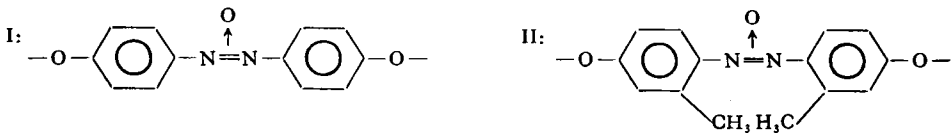
的多重吸收峰合并成一个峰。由图 2 和表 1 可明显看出相转变温度和液晶区的范围 (液晶相的相对稳定性) 随分子链中柔性单元中的亚甲基的奇偶数有密切关系。含偶数亚甲基的液晶高分子的 T_{K-N} 和 T_{N-I} 比相邻的含奇数亚甲基的聚合物高分子液晶相的温度范围宽。随亚甲基数的增加, 相转变温度分别以奇偶两系列逐渐下降, 液晶相区逐渐变窄。当亚甲基链长增大到 $n > 9$ 时, 亚甲基的奇偶数引起的差别已不明显。液晶高分子的相转变实质是分子热运动引起的分子链的有序结构的变化, 影响液晶高分子有序结构变化的因素主要是分子间的相互作用力的改变及运动单元的变化。增加亚甲基数, 可增大分子链的柔性, 使相转变温度下降。当亚甲基链段超过分子运动单元时, n 的影响就大降低了。

PAB 系列相转变的奇偶效应与聚 2,2'-二甲基对偶氮氧苯酚羧酸酯具有相同的变化规律。但由于两系列的中介单元不同, 含有相同亚甲基数的液晶高分子的相转变温度相差都很大 (见表 1)。由于 PAB 系列的中介单元的苯环上没有甲基取代基, 对称性好, 有利于液晶高分子有序排列, 致使相转变温度较高, 液晶相稳定, 液晶相温度范围宽。故改变中介单元的结构对称性, 就能改变液晶高分子的相转变温度及加工性能。稳定的液晶相有利于加工, 这是获得具有良好加工性能的液晶高分子的途径之一。

由 FTIR 测定了 PAB 系列液晶高分子在不同温度下的红外光谱图, 随温度的变化, 各聚合物的红外吸收光谱图具有相同的变化规律: (1) 随温度上升, 吸收峰变宽, 部分

Tab. 1 The effect of the structure of mesogenic unit and flexible unit on phase transition temperature

<i>n</i>	$T_{K-N}(^{\circ}\text{C})$		$T_{N-I}(^{\circ}\text{C})$		LC Region ($^{\circ}\text{C}$)	
	I	II	I	II	I	II
4	235	198.2	decomp.	255		57
5	158	135.8	250	173.8	92	38
6	231	160.3	part decomp.	230.3		70
7	124	98.3	180	164.6	59	66
8	139	136.8	216	188.3	77	51.5
9	110	121	160	144	49	23
10	134	118.2	210	163.5	76	45
11	106	100.8	157	132.8	51	32
12	130	110.8	200	143.8	70	33
14	103	121	127	134	24	13



峰发生重叠,逐渐减弱,甚至消失。(2)随温度上升,大部分吸收峰向低频方向位移,这是由于热膨胀使化学键伸长,力常数下降所致。但 PAB 系列样品的红外光谱变化还有二个反常的现象:第一、在 $\sim 1760\text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动吸收和在 $\sim 850\text{cm}^{-1}$ 附近苯环上 $\nu_{\text{C-H}}$ 的面外弯曲振动随温度升高向高频方向位移,在 T_{K-N} 相转变附近有一大突变位移。在液晶相温度范围内吸收峰位置保持基本稳定,在 T_{N-T} 处有一小的位移,有的聚合物在 T_{K-I} 处没有明显变化(图3)。由红外谱带的变化规律可推测 PAB 系列聚合物分子间存在由羰基和苯环上氢原子形成的非典型的氢键^[2-4],而与典型氢键相比要弱得多。通常典型的氢键可引起羰基伸缩振动向低频方向位移 $40-50\text{cm}^{-1}$,这种非典型氢键仅引起较小的位移,与未氢键键合的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收谱带相重叠,便表现出重叠的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰位于较低频率处。当温度逐渐升高时,分子热运动逐渐加剧,非典型氢键逐渐被破坏,非氢键键合的 $\nu_{\text{C=O}}$ 含量逐渐增加,在红外光谱上表现为 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰随温度升高而移向高频处,出现的反常现象。在 T_{K-N} 温度附近 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收有一突变性位移,表明在该温度时氢键大量被破坏,引起频率位移的突变。在液晶相, $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰基本保持不变,表明此时分子间相互作用力基本不变。第二个反常现象、在 $\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 附近的苯环上的 $\nu_{\text{C=C}}$ 吸收不随温度升高而减弱,而在液晶区, $\nu_{\text{C=C}}$ 的吸收峰强度大幅度增强,并保持相对稳定,在 T_{K-N} 温度以上吸收急剧下降(图4)。这表明在液晶相转变时 PAB 系列分子主链中的苯环环境发生了变化和分子链本身的构象发生了变化。由 Blustein^[2]的 X-光衍射分析结果可知,这类液晶高分子在液晶态时,分子间可形成中介单元相对接近的有序群集结构。而具有奇数亚甲基的液晶高分子就不存在这种结构,而呈典型的向列有序结构(图5)。液晶高分子的中介单元的相对排列,有利于苯环上的非定域电子间的相互作用,使分子间产生较强的相互吸引,这正是维持分子链在液晶相温度范围内有序结构的主要因素。上述 FTIR 的两个重要实验结果表明,液晶高分子 PAB 系列在相转变前后

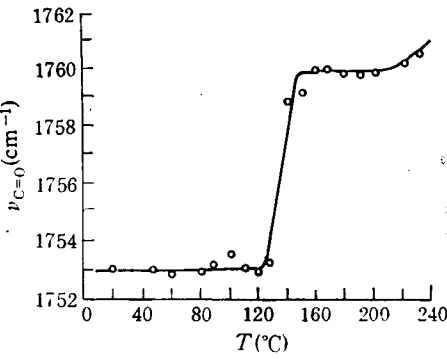


Fig. 3 Frequency change observed for the C=O stretching vibrations as a function of temperature

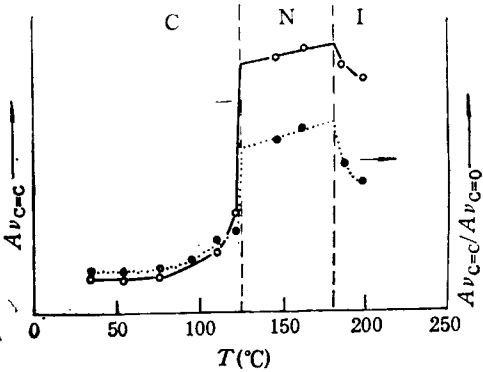


Fig. 4 Integrated intensity of C=C stretching vibrations of PAB9($n=7$) at $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ as a function of temperature

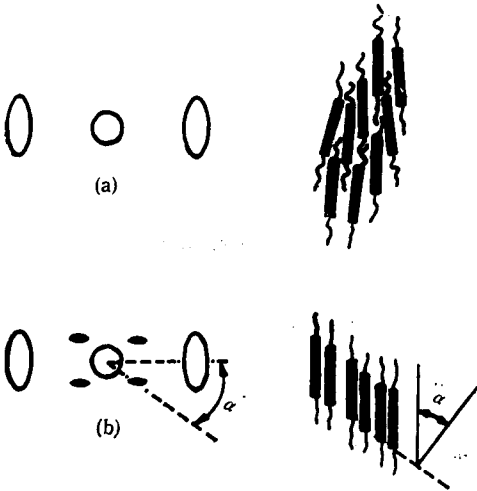


Fig. 5 Scheme of the "normal" and "cybotactic" nematic for liquid crystal polymers with odd and even n

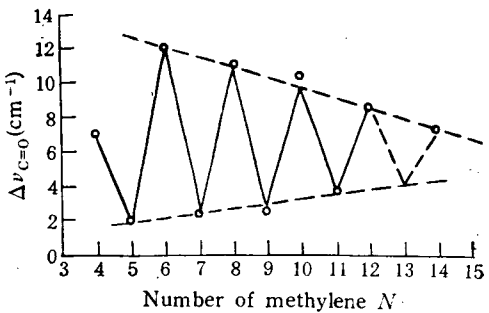


Fig. 6 Wave numbers shift $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ at $T_{\text{K-N}}$ as function of methylene group number n of methylene group units in flexible unit

分子间相互作用力性质发生了变化。在固相时分子间主要相互作用力是分子间的非典型氢键，它在 $T_{\text{K-N}}$ 相转变时大部分被分子热运动破坏，取而代之的是分子间苯环上电子云的相互作用。在 $T_{\text{K-N}}$ 相转变时，苯环间的相互作用也被分子热运动破坏，取而代之的是分子间的范德华力。不同性质的分子间作用力维持了同一聚合物分子的不同有序结构，表现出不同的相态。

图 6 列出了含不同亚甲基数的液晶高分子在 $T_{\text{K-N}}$ 相转变时的 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ ，可看到 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 吸收谱带的位移也存在明显的奇偶现象。含偶数亚甲基单元的聚合物的波数位移 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 明显比相邻的含奇数的大，随 n 的增大 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 逐渐下降。这证实了液晶相转变温度的奇偶效应是由在不同相态下，分子间相互作用力变化的差异引起的。在固相时的分子间作用力主要是氢键，在液晶相时主要是苯环间的电子云相互作用。含偶数亚甲基的

液晶高分子间氢键明显比奇数的多,表现在 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 位移大,所以 $T_{\text{K-N}}$ 高。含奇数的液晶高分子只存在经典的向列型分子取向,不存在部分中介单元的有序群集结构,这使液晶区的稳定性不如含偶数亚甲基单元的好,液晶温度范围窄。这二种因素的综合结果产生了 PAB 系列相转变温度的奇偶效应。这种现象在聚(2,2-二甲基,4,4'-对偶氮氧苯酚羧酸酯)系列中也同样存在,甚至在其他聚酯型热致性液晶高分子中也有相似现象。

参 考 文 献

- [1] Blumstein A, Thomas O. *Macromolecules*, 1982, **12**:1264
- [2] Wu P P, Hsu S L, Thomas O, *et al*, *J Polym Sci Part B; Polym Phys*, 1986, **24**: 827
- [3] Pimentel G C, McClellan. in the *Hydrogen Bond*, Freeman, Sna Francisco, 1960, p. 202
- [4] Green R D, in *Hydrogen Bonding by C—H Groups*, Willy, New York, 1974, p.110
- [5] Blumstein A, Thomas O, Asrar J, *et al*, *J Polym Lett Ed*, 1984, **22**:13

STUDY OF PHASE TRANSITION OF THERMO-TROPIC LIQUID CRYSTAL PAB SERIES BY FTIR

WU Pingping, LU Zhibao, ZHOU Yonglong, HAN Zhewen

(*Department of Polymer, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)
(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Thermotropic liquid crystal poly (4,4'-oxyazoxybenzene ester) (PAB) series with different number of methylene group in flexible unit have been synthesized. The odd-even effect of phase transition temperature has been obviously observed by DSC measurement. The nature and the main factor of odd-even effect have been investigated by dynamic FTIR. The effect of symmetric structure of mesogenic unit in main chain on the phase transition temperature of liquid crystal polymer has been discussed by comparing with poly (2,2'-dimethyl, 4,4'-oxyazoxybenzene ester) series.

Key words Thermotropic liquid crystal polymer, Phase transition, FTIR, DSC