

· 研究简报 ·

手性丙烯酸酯液晶原位光聚合反应*

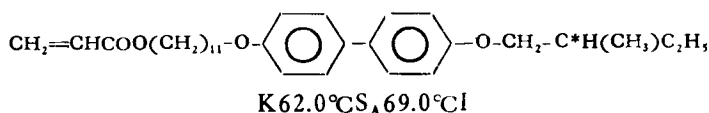
何 流 张树范 金顺子 漆宗能 王佛松

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 手性丙烯酸酯, 原位光聚合, 双折射, 近晶相

手性侧链液晶高分子显示近晶 S_C^* 相, 具有铁电性, 在光电功能材料和非线性光学材料方面有潜在的应用前景^[1]。液晶聚合物的介晶基元取向度与它们的可应用性密切相关, 制备高取向的聚合物液晶膜是急待解决的问题。为此, 人们采用了各种方法, 如表面处理^[2]、施加剪切力^[3]、外电场或磁场^[4-5]等, 其中 Broer 首次对液晶丙烯酸酯单体 4-联苯基-4-(6-丙烯酰己烷基)-苯甲酸酯采用的预取向液晶单体的原位光聚合反应是制备高质量液晶膜最有前途的方法之一^[6-7], 其优点是反应温度低、最有利的反应温度易于选择、反应速度快、聚合物膜取向度高。目前尚未见到有关手性液晶原位光聚合研究的报道, 因此本工作选用手性丙烯酸酯液晶单体 4-丙烯酰十一烷氧基-4'-[S(-)-2-甲基丁氧基]-联苯(I)进行原位光聚合, 研究单体(I)分别在近晶 S_A 相和各向同性相下进行光聚合时单体相态对聚合反应速率的影响, 并通过双折射的测量探讨表面摩擦使单体预取向对聚合物液晶膜取向度的影响。

单体(I)的合成见参考文献^[8], 其化学结构及相转变温度如下所示:



光引发剂选用(α, α -二甲氧基)-苯甲基苯酮 (A, $\langle \bigcirc \rangle-\text{C}(\text{OCH}_3)_2-\text{C}(=\text{O})-\langle \bigcirc \rangle$),

(2-羟基-2-甲基)-乙基苯基酮 (B, $\langle \bigcirc \rangle-\text{CO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$) (Ciba-Geigy 公司), 分别以 2.5wt. % A 和 4.5wt. % B 加入到(I)中, 用二氯甲烷溶解单体及引发剂, 待溶剂全部挥发后光聚合。光聚合反应在 UV 辐射下 (200W), 于 64°C 的 S_A 相或 80°C 的各向同性相在 N₂ 氛中进行。

用 Bruker ISF113V 型 FT-IR 红外波谱仪测量单体的转化率。单体、单体-聚合物混合物的相转变温度的测定在 Perkin-Elmer DSC7 型差热扫描量热仪上进行, 升温速率为 10°C/min。通过偏光显微镜 (POM, OLYMPUS BH-2) 观察液晶态织构。

将单体(I)(含引发剂 A) 加热至各向同性相, 注入液晶盒(液晶盒间隙 20 μm), 液晶

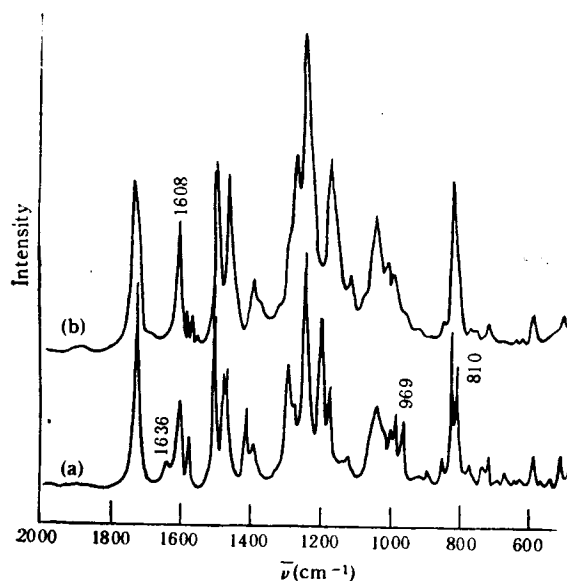


Fig. 1 IR spectra of monomer (I) (a) and its polymer (b)

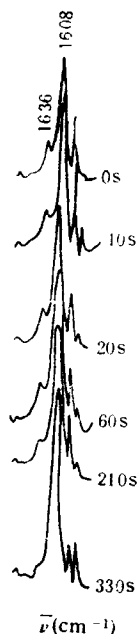


Fig. 2 The change of IR absorption band of C=C at 1636cm^{-1} with irradiation time, B used as photoinitiator

盒内表面涂有 PI 膜,对涂层施以某一方向的摩擦,使单体均匀地预取向。原位光聚合反应于单体的 S_A 相(64°C)、恒温 20min 后进行,光照时间为 3min。

将液晶盒在不同温度下恒温 15min,通过 POM 采用石英补偿器法分别测量单体及聚合物的双折射 Δn 值。

在单体(I)的 IR 谱图上, 1636cm^{-1} 峰表征 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动。在经溶液聚合方法制备的聚合物 IR 谱图上 1636cm^{-1} 峰则完全消失,结果见 Fig.1。在光聚合反应过程中,随着反应时间的增加,反应物中表征 $\text{C}=\text{C}$ 双键特征吸收的 1636cm^{-1} 峰强度逐渐减弱,结果见 Fig.2。若选用 1608cm^{-1} 处表征苯环的特征吸收峰为内标,单体转化率可通过

$$\text{转化率}(\%) = [1 - (A1/A2)_{\text{反应物}} / (A1/A2)_{\text{单体}}] * 100\%$$

计算,式中 $A1$ 和 $A2$ 分别表示 1636cm^{-1} 和 1608cm^{-1} 吸收峰强度。 ^1H NMR 定量分析结果与 IR 结果一致。

Tab. 1 Transition temperature of monomer-polymer mixtures

Polymer% in mixture	Transition temperature
0.0((I) + wt.2.5%A)	K55.2°C S_A 67.2°C I
62.2	K50.8°C S_A 84.3°C I
82.2	K51.0°C S_A 87.5°C I
100	K62.7°C S_C 95.7°C S_A 115.5°C I

用引发剂 B, 即使 UV 辐照时间延长, 单体转化率最大值也不超过 80%, 而用光引发剂 A, 可迅速达到 100%, 如 Fig. 3 所示。

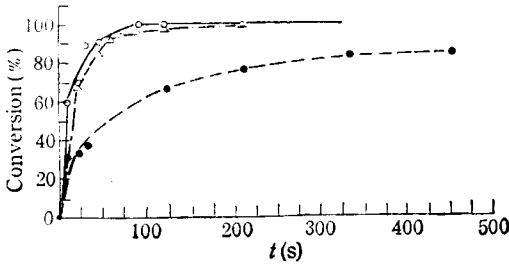


Fig. 3 Monomer conversion as a function of irradiation time during photo-initiated polymerization in the smectic and isotropic phase

- Photoinitiator A in isotropic phase
- △ Photoinitiator A in smectic phase
- Photoinitiator B in smectic phase

和近晶态下的聚合速率则没有明显的区别。Tab. 1 给出了单体及聚合反应物的热分析结果。

Tab. 1 表明单体(I)及光引发剂 A 的混合物的相转变温度比纯单体(I)的低, 反应体系的清亮点随转化率的增加而有明显的提高, 当转化率超过 60% 时, 起初于 64°C 在单体 S_A 相、于 80°C 在单体各向同性相中的光聚合反应实际上都变为在聚合反应物的 S_A 相或 S_C^* 相中进行。反应介质相态发生了变化, 相应地液晶相序结构对聚合反应的影响增加、分子流动性的影响减弱, 这两个影响因素的竞争趋于平衡, 导致了光聚合反应速率在高于 60% 之后不再受单体的起始状态影响。

单体 (I) 及光引发剂 A 注入液晶盒, 于 64°C 在单体 S_A 相原位光聚合反应 3 分钟。单体(I)及其聚合物的双折射 Δn 随温度变化如 Fig. 4 所示。

由单体的 $\Delta n-T$ 曲线可见, 从单体的各向同性相降温, 在 70°C 附近出现各向同性态向 S_A 相的相转变, Δn 值陡增, 在 S_A 相区间内随着温度降低 Δn 逐渐增大, 进入结晶态后, 温度对 Δn 的影响不大。单体(I)的 $\Delta n-T$ 曲线反映的相变行为与 DSC 的结果基本相近。从聚合物的 $\Delta n-T$ 曲线可见, 聚合物有两个中介相, POM 观察结果表明它们分别为 S_C^* 、 S_A 相。 S_C^* 相的 Δn 值在 0.26—0.37 范围内变化, S_A 相的 Δn 值在 0.04—0.26 范围内变化, 而且聚合物在常温至 100°C 很宽的温度范围内其 Δn 值高于单体, 聚合物液晶膜显示出高取向性。

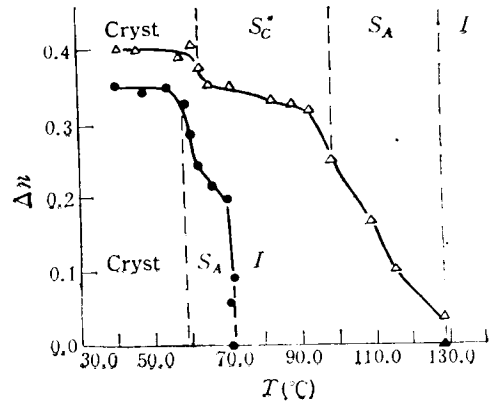


Fig. 4 Birefringence Δn vs. temperature T of surface-oriented

monomer (I) (●) and its polymer (Δ) obtained by in-situ photopolymerization, Cryst refers to crystalline phase, I to isotropic phase

单体(I)相态对其光聚合反应速率的影响在不同的反应阶段表现不同。当转化率低于60%, 单体在各向同性相下的聚合速率高于 S_A 相下的速率, 当转化率高于60%时, 单体的起始相态对其光聚合速率不再有影响。

表面摩擦预取向的单体(I)通过原位光聚合反应能够制备高取向度的聚合物液晶膜。

致谢 本工作得到了国家自然科学基金的资助。

参 考 文 献

- [1] Scherowsky G. *Macromol Chem Macromol Symp*, 1993, **69**: 87
- [2] Noel C, Friedrich C. *Polymer*, 1984, **25**: 263
- [3] Ide Y, Chung T. *J Macromol Sci phys*, 1984—85, **B23**: 497
- [4] Martins A F, Ferretia J B. *Macromolecules*, 1983, **16**: 279
- [5] Piskunov M V. *Chem Repid Commun*, 1982, **3**: 443
- [6] 李从武, 潘昂. 高分子通报, 1993, **4**: 221
- [7] Broer D J. *Macromol Chem*, 1988, **189**: 185
- [8] Keller P. *Macromolecules*, 1987, **20**: 462
- [9] Paleo M. *Chem. Soc. Rev.*, 1985, **14**(1): 45

IN-SITU PHOTOPOLYMERIZATION OF A CHIRAL LIQUID CRYSTAL ACRYLATE

HE Liu, ZHANG Shufan, JIN Shunzi, QI Zongneng WANG Fosong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract The effect of the smectic and isotropic phase on the photopolymerization of the chiral liquid crystal acrylate 4-acryloyloxyundecanloxy-4'-[S(-)-2-methylbutyloxy]-biphenyl (monomer(I)) was studied using FT-IR. In the meantime, the effect of temperature on the birefringence of surface-oriented monomer(I) and its polymer obtained by in-situ photopolymerization was investigated, too. The results show that the photopolymerization in the isotropic phase is conducted at a higher rate than in the smectic phase when monomer conversion is less than 60%, however, the polymerization rate is independent of the initial phase state of the monomer when conversion is above 60%, and the highly oriented liquid-crystalline polyacrylate film can be prepared by in-situ photopolymerization of the surface-oriented chiral acrylate(I).

Key words Chiral acrylate, In-situ photopolymerization, Birefringence, Smectic phase