

一种新的侧链型液晶高分子的光谱研究*

闻再庆 沈德言

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080)

周其凤 朱兴隆

(北京大学化学系,北京,邮政编码: 100071)

摘 要

本工作使用 FTIR、FT-RAMAN、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等方法,对一种新型的侧链型液晶高分子聚-2,5-双(4-甲氧基苯甲酰氧基)苯乙烯的结构进行了表征,并对形成液晶态的分子间相互作用力作了讨论。实验结果表明,这种侧链型液晶高分子的相互作用主要发生在作为侧基的液晶基元之间。聚合物的核磁共振表现异常,其原因有待进一步研究。

关键词 聚-2,5-双(4-甲氧基苯甲酰氧基)苯乙烯、光谱研究、液晶高分子

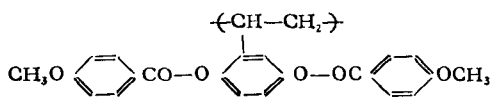
最近,周其凤等^[1,2]在合成液晶基元通过其重心位置横挂于分子主链、且间隔段很短的侧链型液晶高分子的基础上,进一步发展了无需间隔段也能得到侧链高分子液晶的设想,合成了数种完全无间隔段的侧链型液晶高分子,从而突破了侧链型高分子形成液晶态须有间隔段的概念。

本工作运用 FTIR, FT-RAMAN^[3], ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等结构表征手段,对这类新的侧链型液晶高分子的典型代表,聚-2,5-双(4-甲氧基苯甲酰氧基)苯乙烯的结构以及它在液晶相转变过程中的分子链结构变化和分子链之间的相互作用进行研究,试图从分子结构及分子链之间相互作用角度加深理解这类结构独特的侧链高分子的性质及与形成液晶态的关系。

实 验 部 分

1. 聚合物

有关聚合物的合成及初步的液晶态表征,详见前文[2]。试样的分子量参数和液晶相变温度见表1。它的分子结构单元如下式所示:



* 1990年3月2日收到;国家自然科学基金会凝聚态物理项目资助课题。

表 1 聚合物的分子量参数和转变温度

M_n	M_w	M_w/M_n	T_m	T_d
1.33×10^5	3.13×10^5	2.34	125°C	350°C

2. 红外光谱

所有红外光谱都是由 BRUKER IFS-113V 型富里叶红外光谱记录的。检测器是液氮冷却的碲镉汞。光谱分辨率为 2cm^{-1} 。每张谱扫描 64 次平均以提高信噪比。变温红外光谱的温度范围是从室温到 250°C 。红外测试用的试样由溶液成膜法制备。将粉末试样溶于四氢呋喃溶剂，取溶液滴于氯化钠盐片上，溶剂挥发后形成一薄膜。

3. 拉曼光谱

由于液晶高分子大都含有荧光生色基团，它们的拉曼光谱很难测量。FT-RAMAN 采用近红外区的激发线，能避开荧光干扰^[3]。FT-RAMAN 光谱在 BRUKER IFS-66 型 FTIR/FT-RAMAN 联用仪上测定。掺钕钇铝石榴石激光器为光源，激发功率 1 瓦，激发谱线 1.06μ ，光谱分辨率 4cm^{-1} 。为增加信噪比，光谱经扫描 200 次后平均。

4. 核磁共振谱

^1H 和 ^{13}C -NMR 谱都在 JEOL-FX 100 核磁共振仪上测定，氘代氯仿作溶剂，TMS 为内标。 ^{13}C 谱脉冲重复周期为 1.5 秒和 3 秒，谱宽 4000Hz。累加次数 100000 次。

结果与讨论

图 1 与图 2 分别为单体及聚合物的中红外光谱。对照两图可见(表 2)，表征液晶单元结构的吸收谱带在聚合前后变化不大，但从谱带的形状、宽度仍可观察到一定的差别。聚合物的红外光谱上出现 2936cm^{-1} 和 2840cm^{-1} 亚甲基的伸缩振动谱带是高聚物主链结构的直接证据。而在单体的红外光谱上则没有这两条吸收谱带，取而代之的是表示乙烯基结构的弱带 1625cm^{-1} 。聚合物的 FT-RAMAN 谱(图 3)上也有 2932cm^{-1} 和

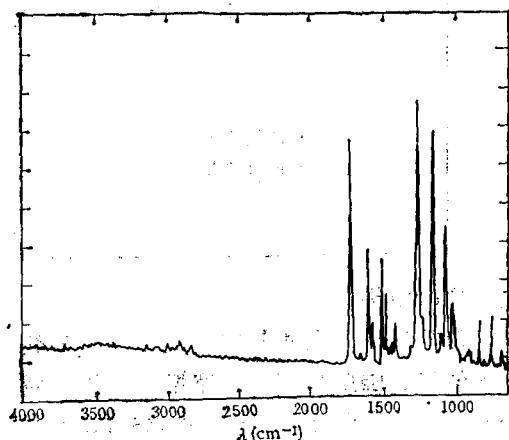


图 1 单体的中红外谱

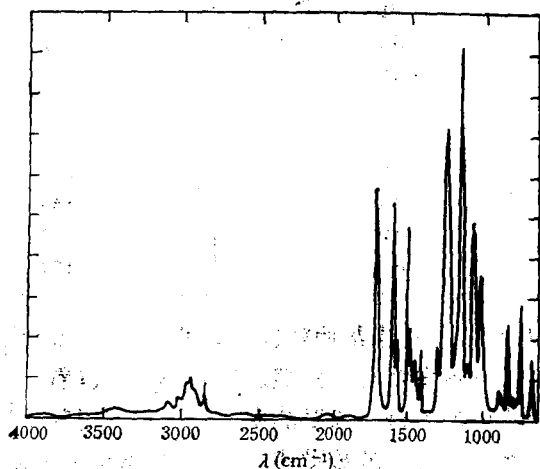


图 2 聚合物的中红外谱

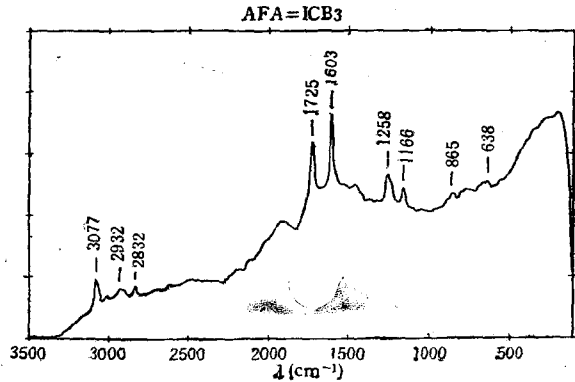


图3 聚合物的 FT-RAMAN 谱

表2 单体及其聚合物的红外光谱数据

聚合物	单体	振动模式
2936 (cm ⁻¹)		
2840		CH ₂ 伸缩
1730	1728	C=O 伸缩
	1625	
1606	1608	
1582	1581	C=C 伸缩
1511	1512	
1489	1486	
1461		CH ₂ 变形
1440		
1420	1423	C=C 伸缩
1317		
1253	1259	C-O 伸缩
1161	1154	
1070	1072	C-C-H 弯曲(面内)
1028	1022	
1008	1011	
	920	
895	904	C-H 面外弯曲
845	846	C-H 面外弯曲
762	764	
690	692	

2838cm⁻¹ 亚甲基伸缩振动谱带,进一步支持了聚合物的结构。

从该聚合物的变温红外光谱上可以看到一些谱带的变化。图4是它在室温和高温液晶态时的光谱。温度的变化引起一些谱带发生频率位移,强度减弱和带宽增加。其中与主链骨架有关的振动模式,如亚甲基伸缩振动 2840cm⁻¹,以及 1461cm⁻¹和1440cm⁻¹变形振动受温度变化的影响不大。而属于侧链液晶基元的振动谱带对温度变化很敏感,尤其

是与苯环有关的谱带。苯环的 $C=C$ 伸缩振动 1606cm^{-1} , 1582cm^{-1} , 1511cm^{-1} 和 1489cm^{-1} 谱带随温度变化强度减弱很多,并往低频位移。液晶基元上的羰基的伸缩振动往高频位移,强度略为减弱。频率位移最大的是位于液晶基元中心的三取代苯环上孤立氢的 $C-H$ 面外弯曲振动 895cm^{-1} 谱带。所有这些谱带的变化趋势与具有很短间隔段的聚丙烯酸酯侧链液晶高分子的情况是一致的^[4]。这些结果表明,聚合物主链骨架之间在液晶转变前后变化不大。分子间的相互作用主要是通过作为侧基的液晶基元进行的。小角中子散射实验证明^[5],侧链型液晶高分子的主链和柔性间隔段一起被限制在由侧链液晶基元形成的液晶层之间,而不能穿过液晶层。

895cm^{-1} 谱带很大的频率位移,不大可能是分子间力变化的结果。由于该振动模式反映的是位于特殊位置的 $C-H$ 面外振动,该 $C-H$ 处于液晶基元与主链的衔接处,当侧链液晶基元在形成液晶态的过程中,势必要调整它的空间位置,以适应液晶态对取向有序的要求。它的较大的频率位移反映了分子内力场的变化,以采取适合液晶态时分子排列的构象。

液晶基元上苯环和羰基的频率变化方向相反,即苯环移向低频,羰基移向高频。有人将这种光谱变化解释为芳香酯分子间氢键的削弱而使羰基自由化的结果^[6]。从分子间相

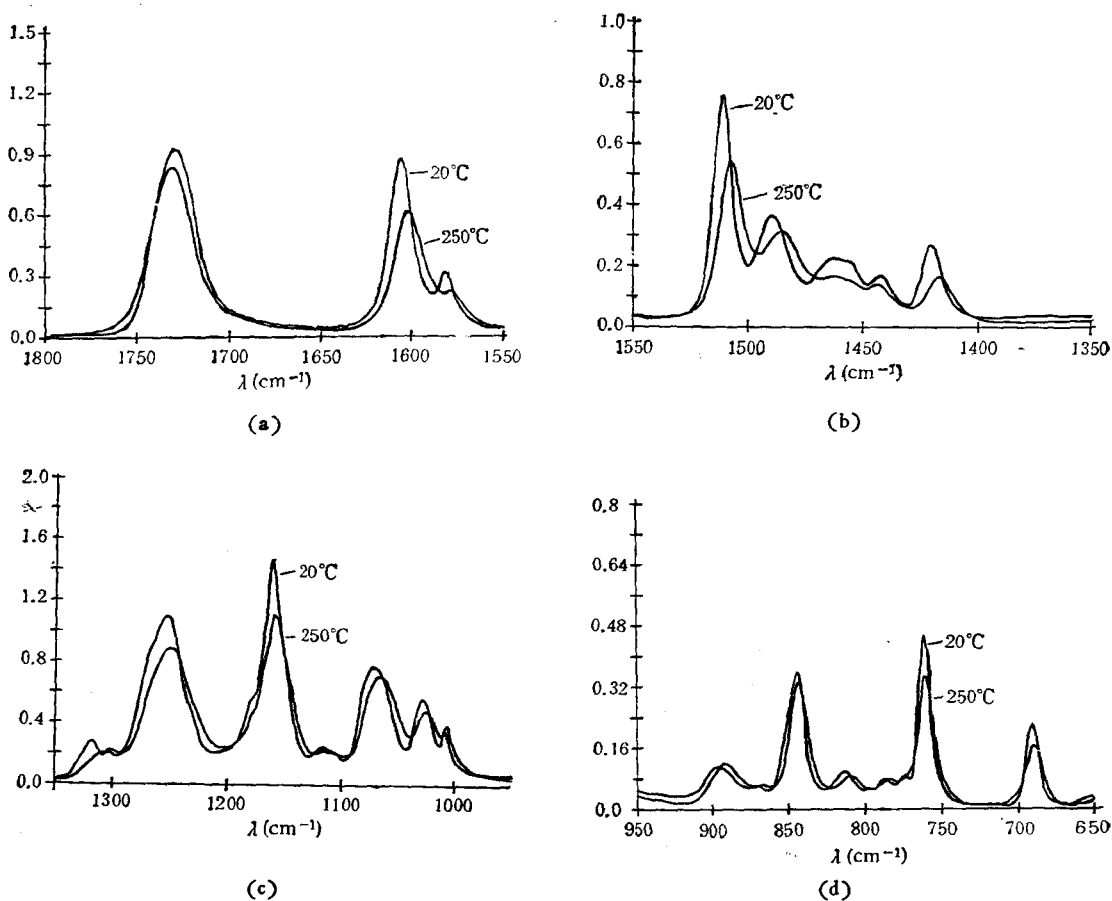


图 4 聚合物的变温红外光谱

相互作用力的本质及其随温度变化的规律可知,氢键的键能要比一般的范德华力作用能高得多,而

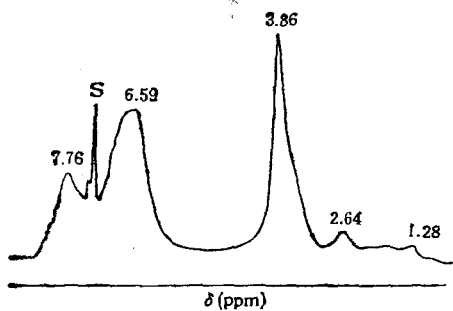


图 5 聚合物的 ^1H -NMR 谱

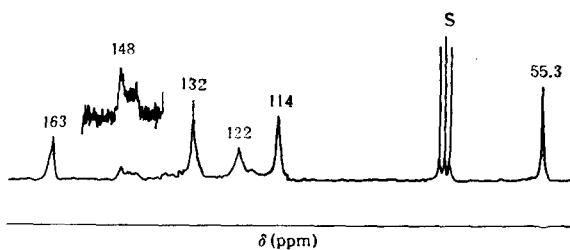


图 6 聚合物的 ^{13}C -NMR 谱脉冲重复时间 1.5(s)

太强的分子间相互作用力不利于液晶态的形成。而且,在分子结构中,能与羰基形成氢键的氢原子也无着落。若与芳环上的氢形成氢键,必然会在芳环上的 C—H 伸缩振动和 C—H 面外振动谱带上反映出来,但实际光谱上并无反映。因此,我们认为在这类分子链间不存在氢键相互作用。实际存在的分子间相互作用力有偶极—偶极和芳环之间的 π 电子叠层相互作用力。前者随温度升高迅速减弱,后者本质上是一种色散力,不随温度变化。因此,羰基的频率往高频位移更可能是由于升温导致偶极—偶极作用力减弱的结果。同时影响到羰基和苯环的共轭效应,在相应的苯环谱带上也反映出来,使苯环的振动频率往低频位移。

图 5 和图 6 分别是该聚合物的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 谱。 ^1H -NMR 在 $\delta=6.59-7.76$ 有一组多重峰,可归属于苯环上的质子。 $\delta=3.86$ 的峰是甲氧基的氢。位于 2.64 和 1.28 的两个弱峰分别是骨架主链上的次甲基和亚甲基的氢。值得指出的是,主链上质子的峰很弱,其面积积分值远小于按照质子个数计算所应有的数值而表现异常。

类似地, ^{13}C -NMR 谱上反映的也主要是作为侧基的液晶基元的结构。 $\delta=163$ 的单峰是羰基碳的化学位移。 $\delta=148$ 的弱峰,以及 $\delta=132, 122, 114$ 等诸峰应归属于苯环上碳的化学位移。 $\delta=55$ 的峰是甲氧基的化学位移。一个很有趣的实验现象是,在脉冲重复时间为 1.5 秒的 ^{13}C 谱上,看不到主链骨架的亚甲基碳和次甲基碳的化学位移峰。但是,若将脉冲时间增加到 3 秒, ^{13}C 谱上便可观察到这两种碳的吸收峰,不过仍很微弱(图 7)。

Yamashita^[7] 在研究以 PMMA 接枝的聚硅氧烷和 MMA 与甲基丙烯酸二甲胺基乙酯嵌段共聚物季胺盐两个体系的 ^1H -NMR 时也曾发现,若聚合物在溶液中以胶束存在,

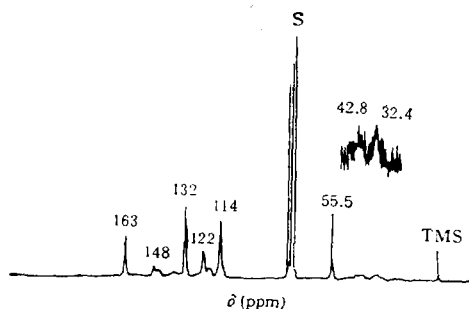


图 7 聚合物的 ^{13}C -NMR 谱脉冲重复时间 3(s).

则包裹在胶束内部的 MMA 成份将不产生 NMR 信号。由此推想, 在我们的聚合物体系中, 可能也存在分子主链被作为侧基的液晶基元所包裹的情形^[1]。由于侧链液晶基元很大, 从主链结构单元和侧基基团的几何尺寸比较可见, 要在空间合理排布, 侧基应围在主链骨架周围而将主链骨架包裹在中心, 从而形成一种分子链内的特殊微环境, 并使得在 NMR 研究中难以检测出分子主链骨架的信息。主链骨架运动受庞大侧基的牵制, 其¹³C 弛豫时间 T_1 延长, 从而要求在 NMR 实验时将脉冲时间延长, 才能观察到主链骨架的信号。进一步用 NMR 技术研究主链骨架和侧基液晶基元的运动是本研究次生的一个新课题, 有待深入研究。其结果或许能为我们提出的模型^[1]提供支持或修正的根据。

致谢 德意志联邦共和国 BRUKER 公司 DR. SPRIG 协助测 FT-RAMAN 中国科学院化学研究所核磁组测试 NMR 谱, 朱善农研究员和杨小震副研究员进行有益的讨论, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] ZHOU Q. F., LI. H. M., FENG X. D., *Macromolecules*, **1987**, 20, 233.
- [2] ZHOU Q. F., ZHU X. L., WEN Z. Q., *Macromolecules*, **1989**, 22, 491.
- [3] 闻再庆, 化学通报, **1990**, 1, 45.
- [4] 闻再庆, 沈德言、周其凤, 第一次全国高分子液晶学术会议, 预印集, 上海, **1987**.
- [5] Noirez L., Cotton J. P., Hardouin F., Keller P.: *Macromolecules*, **1988**, 21, 2891.
- [6] WU P. P., HSU S. L., Thomas O., Blumstein A.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, **1986**, 24, 827.
- [7] Yamashita Y., *Dyestuffs And Chemicals*, **1986**, 31, 59.

THE SPECTROSCOPIC STUDY OF A NOVEL SIDE CHAIN LIQUID CRYSTAL POLYMER

WEN Zaiqing, SHEN Deyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

ZHOU Qifeng and ZHU Xinlong

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871*)

ABSTRACT

The structure of a novel side chain liquid crystal polymer, poly-2,5-bis (4-methoxybenzoyloxy) styrene, was studied by spectroscopic methods including FTIR, FT-RAMAN, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. The molecular structure was proved by both IR and RAMAN. However, unexpected results were given by the NMR methods. In the ¹H-NMR spectrum, the peaks for the protons on the back-bone carbons are much smaller than that they would be if the numbers of different protons are considered. In addition, the ¹³C-NMR signals for the back-bone carbons are even undetectable if a pulse repetition time of 1.5 seconds is used, which can, however, be seen in the spectrum when a longer pulse repetition time of 3 seconds is used. A somewhat plausible explanation is given for these unusual observations. The temperature dependence of the spectroscopic properties is also discussed in terms of molecular interactions.

Key words Poly-2,5-bis(4-methoxybenzoyloxy) styrene; Spectroscopic study; Liquid crystal polymer.