

· 研究简报 ·

一种新型侧链液晶聚合物的喇曼光谱研究*

张树霖 孟 为

(北京大学物理系, 北京, 邮政编码: 100871)

周其凤 朱兴隆

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 侧链型液晶聚合物、喇曼光谱、2, 5-双(对烷氧基苯甲酰氧基)苯乙烯

根据传统的侧链型液晶聚合理论, 在液晶基元和主链之间必须有柔性链相连^[1]. 最近我们设计并合成了单体为 2, 3-双(对烷氧基苯甲酰氧基)苯乙烯的侧链液晶聚合物^[2], 该聚合物突破了文献[1]的理论, 把液晶基元从重心位置横挂于主链之上, 其间无柔性链段, 只以单键相接. 我们用喇曼光谱研究了该新型侧链液晶聚合物, 表明它存在上述结构特点.

本实验所用样品是端链为甲氧基的单体 2, 5-双(对烷氧基苯甲酰氧基)苯乙烯及其聚合物(以下分别简称单体和聚合物). 它们的结构式和聚合反应示于图 1. 偏光显微镜观察显示, 单体和聚合物均具液晶性, 单体的液晶相变点 $T_m = 172-173.5^\circ\text{C}$, 清亮点 $T_i = 175.8^\circ\text{C}$, 聚合物的 $T_m \approx 200^\circ\text{C}$, T_i 在 235°C 以上^[2]. 喇曼光谱实验是在装有第三单色仪的 Spex-1403 激光喇曼光谱仪上作的, 激发光源为氩离子激光器, 为减少荧光干扰, 实验时分别用 488.0 nm 和 457.9 nm 波长的激光照射单体和聚合物, 用致冷光电倍增管和不加检偏器检测光谱讯号. 光谱分辨率 2 cm^{-1} , 扫描范围从 $250-3450\text{ cm}^{-1}$. 实验采取严格背散射配置, 避免了折射率各向异性的影响. 实验样品处于室温状态.

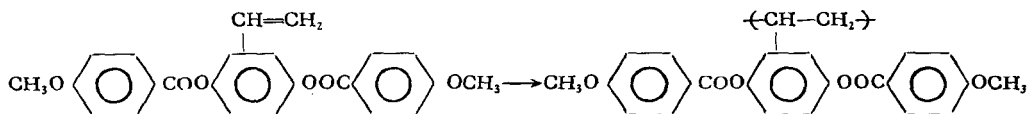


图 1 2, 5-双(对烷氧基苯甲酰氧基)苯乙烯的结构式及其聚合过程示意

实验结果见图 2 的 (a)、(b) 和 (c). 由于 $1850-2650\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有发现喇曼线, 该部分光谱未予显示. 每张谱图中单体和聚合物的强度标尺是相同的, 但不同谱图间并不相同, (b) 图的标尺只为 (a) 和 (c) 的一半. 从图 2 可以辨认单体有 23 个峰(或双峰), 但聚合物的却少得多, 明显的只有 5 个, 这或许与聚合物荧光背景太强有关. 根据和已知有机化合物的喇曼特征频率和强度的比对^[3], 作了单体喇曼谱振动模式的试探性

* 1990 年 5 月 17 日收到; 国家自然科学基金和北京大学研究经费的资助课题.

归属工作。结果表明单体谱基本上由来自乙烯基(代号为 H)、甲氧基(I)、酯基(J)、对位-双取代苯(K)和 1,2,4-三取代苯(L)五种基团的特征谱组成。表 1 列出了模式归属的全部结果,其中对位-双取代苯的振动模式用了 Wilson 指标^[9]表达,表中的*号和△号表示光谱强度特强或强,圆括号表示该光谱线(带)强度极弱,有横道者表示该频率处未观察到光谱讯号。

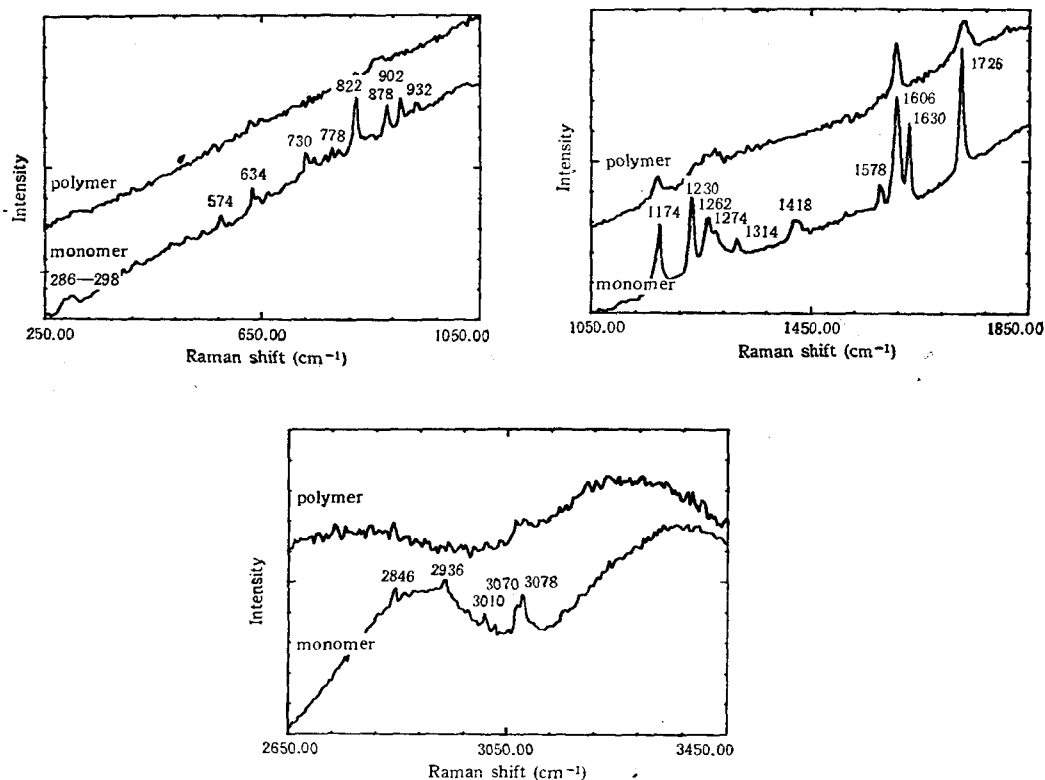


图 2 2,5-双(对烷氧基甲酰氧基)苯乙烯单体及聚合物的室温喇曼谱

把聚合物光谱与单体的对比,首先,我们看到单体乙烯基中最具特征的 $C=C$ 伸缩振动的 1630 cm^{-1} 模和 $=CH_2$ 基的 1418 cm^{-1} 模,在聚合物谱中完全消失了,但与 $C-H$ 键相关的 1314 和 3010 cm^{-1} 模并未完全消失,这清楚地表明了本聚合的重要特征,即聚合后 $C=C$ 双键变成 $C-C$ 单键,而 $C-H$ 键依然存在。其次,我们也发现与上述现象迥然不同的情况。在高于 1000 cm^{-1} 的光谱中,除了乙烯基以外的其它基团的光谱,不论在单体谱中的强度如何,在聚合物谱中都能观察到,虽然它们的谱线普遍增宽,有些还产生了频移。这些一方面说明了聚合物中液晶基元结构依然保持着,另一方面也反映在聚合物中,液晶基元的各基团普遍受到更复杂但又不尽相同的相互作用,例如端链甲氧基的 2846 和 2938 cm^{-1} 线变得很弱,但位于单体中间部位的酯基和苯环结构所对应的各个振动模,除 1578 cm^{-1} 的以外,都还保持较大的强度,可能正好是不同部位基团受到不同作用的反映。

总之,我们的喇曼光谱从分子结构上说明了我们已成功完成了单体为 2,5-双(对

表 1 2,5-双(对烷氧基苯甲酰氧基)苯乙烯单体和聚合物喇曼振动模的试探性派属

单 体 (cm ⁻¹) 聚合物 (cm ⁻¹) 振动模式指派		286—298 / I,C—C—C 变形.	574 L. /	634 / K,6b
730 / L.	778 / J, O—C=O 面内变形	822 / K,10a	878 / I,C—H 面内摇摆	902 / I,C—O—C 对称伸缩
932 / L.	1174* 1170 K,9 a	1230* 1238 L.	1262 ^Δ 1274 L.	1274 ^Δ 1282 L.
单 体 (cm ⁻¹) 聚合物 (cm ⁻¹) 振动模式指派		1314 (1314) H,C—H 面内变形	1418 — H,=CH ₂ 对称变形	1578 (1578) K,8b
1606* 1606 ^Δ K,8a	1630* — H,C=C 伸缩	1726* 1730 ^Δ J,C=O 伸缩	2846 (2842) I,C—H 对称伸缩	2938 (2942) I,C—H 反对称伸缩
3010 (3014) H,C—H 伸缩	3070—3078 3066—3082 K,C—H 伸缩			

烷氧基苯甲酰氧基)苯乙烯的无间隔侧链聚合物液的聚合工作。

致谢 感谢金鹰和钟中同志在工作中的协助。

参 考 文 献

[1] Finkelmann H. and Wendorff H. J., "Structure of Nematic Side Chain Polymers", in Polymeric Liquid Crystals, Ed. By A. Blumstein, Plenum Press, 1985, 295.
[2] Zhou Q. F. Zhu X. L. Wen Z. *Macromolecules*, 1989, 22, 491.
[3] Dollisn F. R. Fateley W. G. and Bentley F., F, "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", John Wiley Press, 1974. (中译本: 朱自莹译, 黄维垣等校, 中国化学学会出版, 1980).

STUDY OF RAMAN SPECTRA ON A NOVEL LIQUID CRYSTAL SIDE CHAIN POLYMER

ZHANG Shulin, MENG Wei

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

ZHOU Qifeng and ZHU Xinglong

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

ABSTRACT

The Raman scattering on a novel liquid crystal side chain polymer, poly-2,5-bis (p-methoxybenzoyloxy) styrene, has been performed. We observed that the characteristic Raman spectra of the vinyl group in the monomer changed much deeply in the polymer, especially for the Raman line corresponding to the C=C of the vinyl group which disappeared completely in the polymer. Contrast with that, the Raman spectra of the rest group did not present any substantial difference between the monomer and the polymer. These experimental facts showed that the vinyl group of the monomer was transferred to the polymeric backbone while the chemical structure of the mesogenic unit in the monomer remained after the polymerization, and also conformed that it was successful in the synthesis of a liquid crystal side chain polymer without a flexible spacer between the mesomorphic unit and the molecular main chain.

Research supported by the Chinese NSF and the Research Foundation of Peking University.

Key words Liquid crystal Side chain polymers, Raman spectroscopy, Poly-2,5-bis (p-methoxybenzoyloxy) styrene