

热致型光敏液晶高分子在液晶场中 光交联反应的研究*

吴 璧 耀

(武汉化工学院精细化工系 武汉 430074)

山下啓司 津田和一

(名古屋工业大学应用化学科 名古屋 466)

摘 要 研究了具有肉桂酸酯侧链基的热致型液晶高分子的光交联行为。结果表明, 在20min紫外光照射的条件下, 形成液晶相的液晶高分子膜的光交联凝胶百分率要明显高于尚未形成液晶相的同种高分子膜。对形成液晶相的高分子膜, 在环境温度低于液晶各向同性温度 T_i 时, 温度对光交联凝胶百分率的影响甚微。这表明, 由于液晶高分子中致介单元的聚集和有序排列形成的微区结构也影响了大分子链侧基肉桂酸酯的聚集状态, 从而使其光化学性质发生变化。

关键词 液晶高分子, 光交联反应, 凝胶化

前文^[1]讨论了侧链型热致液晶高分子的合成、含肉桂酸酯基的液晶高分子的制备和这类高聚物的热行为。对于侧链型热致液晶高分子, 小角中子散射研究表明^[2], 在近晶状液晶相中聚合物主链主要处于同致介单元相垂直的位置。因而可以推测当这类聚合物链上结合有其他反应型侧基时, 液晶相的形成也必将改变该反应基的聚集状态以及化学反应活性, 本文讨论了具有肉桂酸酯侧基的侧链型热致液晶高分子的光化学行为。同时考察反应时间、反应温度和分子的聚集状态对光交联反应的影响。

1 实验部分

1.1 P(MPAEB- ∞ -VBC) 和 P(MPAHB- ∞ -VBC) 的合成

含有肉桂酸酯基的液晶高分子是通过相应的 P(MPAEB- ∞ -CMS) 和 P(MPAHB- ∞ -CMS) 与肉桂酸钾间的高分子反应合成的^[1]。制备的高聚物以苯为溶剂、甲醇为沉淀剂沉淀精制二次后, 在室温条件下真空干燥并密闭贮存在黑暗处备用。

1.2 试样的光交联反应研究

准确称取 0.055g 试样溶解在 2.5ml 的苯中, 用具有刻度的移液管吸取 2ml 溶液均匀滴在 10 块水平安置的显微镜载片上并在黑暗环境中自然干燥成膜。控制每一试样膜厚在 10 ~ 20 μ m、质量在 5.0 $\pm$ 0.5mg 的范围内。如果将干燥成膜的试样于 100 $^{\circ}$ C 的条件下维持 20min 再迅速冷却至室温, 则可制得淬冷膜。

制得的高分子膜于室温下干燥恒重后, 按试验条件放置在电热板上恒温 20min 并在

* 1992-12-29 收稿

该温度下将试样置于距高压水银灯 10cm 处光辐照 20 ~ 180min. 经光辐照的试样于苯中浸泡 5h 后取出并水平置于黑暗处干燥恒重. 准确称取光照前后试样的质量, 并按式 (1) 计算光交联凝胶百分率.

$$P_{gel}=(M_1/M_0)\times 100\%$$
 (1)

式中 M_0 为聚合物膜光辐照前的质量, M_1 为经光辐照和苯浸泡恒重后试样的质量; P_{gel} 为光交联凝胶百分率, 简称凝胶率.

2 结果与讨论

P(MPAEB-co-VBC) 和 P(MPAHB-co-VBC) 是具有光反应活性的热致液晶高分子, 图 1 是其结构示意图. 结构式中当 n 值为 2 或 6 时, 分别代表 P(MPAEB-co-VBC) 和 P(MPAHB-co-VBC). 当 x 值等于零时, 该结构式代表 P(VBC). 根据 DSC 测试结果, 这类聚合物的玻璃化转变温度 T_g 和各向同性温度 T_i 列于表 1

Tab.1 The glass transition temperature and the isotropic temperature of P(MPAEB-co-VBC) and P(MPAHB-co-VBC)

$T\ (^{\circ}\text{C})$	P(MPAEB-co-VBC)	P(MPAHB-co-VBC)	
	85/15	85/15	65/35
T_g	73.2	94.8	94.5
T_i	117.0	118.9	118.7

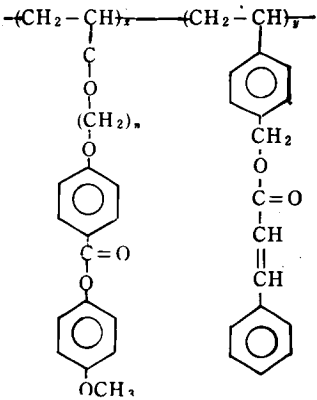


Fig.1 The molecular structure of P(MPAEB-co-VBC), P(MPAHB-co-VBC) and P(VBC)

由于在这类大分子链中存在肉桂酸酯侧基, 所以

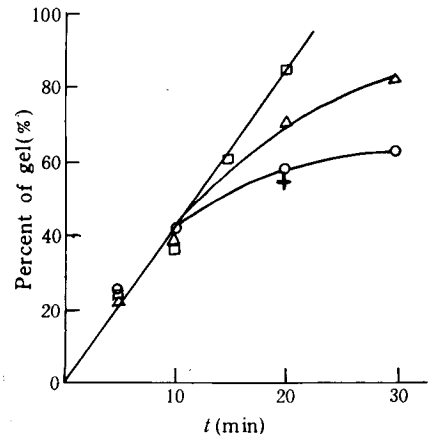


Fig.2 The photocrosslinking reaction of P(VBC)

○: Room temp., △: 85 °C, □: 140 °C
+: Quenched film of the polymer, room temp.

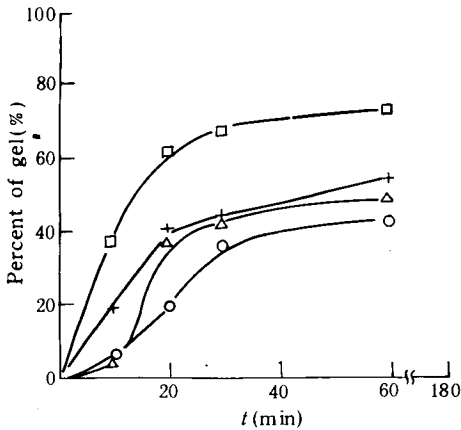


Fig.3 Relationship between the radiation time and percent of gel

Sample: P(MPAEB-co-VBC), MPAEB/VBC=85/15,
Symbol used in the figure was the same as used in Fig.2

在紫外光辐照下均可因双键的二聚反应形成具有交联结构的高分子。

温度和光辐照时间对 P(VBC) 均聚物光交联反应的影响如图 2。

对于 P(VBC) 均聚物试样, 在光交联反应初期 (10 min 内) 温度对凝胶率没有明显的影响, 但随着光辐照时间的延长, 分子链交联密度逐渐增加, 这时肉桂酸酯基的活动受阻, 交联反应的速度也明显减缓, 升高试样环境温度, 有利于分子链段活动的加剧, 凝胶率也可相应增加。但是同室温条件下光照试样相比, 经淬冷过的试样凝胶率不发生变化。

对于含有肉桂酸酯侧基的热致液晶高分子, 温度和光辐照时间对凝胶率的影响发生很大的变化。其结果分别如图 3、图 4 和图 5 所示。

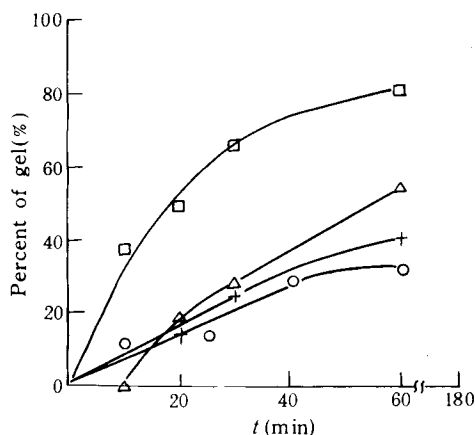


Fig.4 Relationship between the radiation time and percent of gel

Sample: P(MPAHB-co-VBC), MPAHB/VBC=85/15

Symbol used in the figure was the same as used in Fig.2

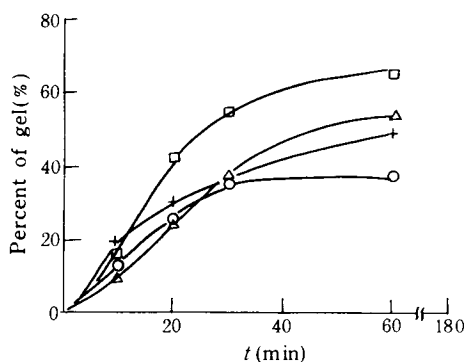


Fig.5 Relationship between the radiation time and percent of gel

Sample: P(MPAHB-co-VBC), MPAHB/VBC=65/35,

symbol used in the figure was the same as in used Fig.2

图 3、4、5 的结果说明, 对于热致液晶高分子, 凝胶化反应的总趋势是在形成液晶相并能使该相保持稳定的温度范围内, 环境温度对凝胶率无明显影响。但当环境温度高于液晶的各向同性温度 T_i 后, 凝胶率随温度升高而增加, 表现出无定形高聚物 P(VBC) 相似的特性。如以光辐照 20min 后的凝胶率与环境温度作图, 则上述现象表现得更清晰。图 6 的结果表明, 对于致介单元/肉桂酸酯单元为 85/15 的液晶高分子, 一旦体系形成液晶相, 由室温至 100℃ 的温度范围内凝胶率几乎保持不变。而且未形成液晶相时的液晶高分子膜室温光辐照时的凝胶率均低于淬冷处理过的同种试样膜的凝胶率。

Reiser 认为^[3] 对于肉桂酸酯的二聚反应, 一般要经过激基络合物中间态才发生 (2+2) 环加成反应, 且仅当双键间的距离小于 40nm 时该反应才能发生。由于电子激发态寿命短, 所以二聚反应活性也与反应前分子的排列状态有密切的联系。

在通过溶剂蒸发制得的高分子膜中, 由于分子链中致介单元的无规分布未能形成液晶相。这时肉桂酸酯基也在整个试样膜中呈无规分布。这一点可以从试样的偏光显微镜研究得到证实。观察表明: 无论是对那一组高分子试样, 室温条件下制得的薄

膜均未形成液晶相, 整个膜呈透明状. 可以认为这时光交联转化率与均匀分布在聚合物中的肉桂酸酯基的浓度有关. 实验数据也证实了这一点. 图 5 表明: 肉桂酸酯基含量高的液晶高分子, 室温条件下的光交联转化率较高. 但是, 一旦高分子膜因受热而使大分子链活动加剧, 则会引起分子侧链中的致介单元发生聚集和有序排列. 这时可于偏光显微镜中观察到反映液晶相形成的微区结构. 这时薄膜的性质发生了较大的变化. 液晶相的形成可以产生以下影响: 一方面由于液晶场的形成, 分子链上肉桂酸酯侧基也因微观相分离而聚集在一起. 因而对每一局部区域, 肉桂酸酯基的浓度相应增加排列也更紧密. 在该条件下用紫外光辐照试样会导致凝胶化速度加快, 凝胶率也相应提高. 图 6 表明: 淬冷处理过的试样, 当它于室温条件下用紫外光辐照后的凝胶率要高于未曾处理过的试样; 另一方面由于高分子膜中形成了液晶, 大分子链也因此处于物理交联的状态. 因而大分子链段以及其他侧基的运动也受到限制. 分子中致介单元含量越高, 这种影响也就越大. 当致介单元含量足够高时, 温度对分子链段及其侧基的运动的影响降到次要地位. 可以预计当环境温度低于 T_i 时, 由于聚合物中液晶结构未发生破坏, 肉桂酸酯侧基的排列方式和浓度也“冻结”在同一水平上. 在这种条件下进行紫外光辐照试验时, 试样的凝胶率应基本上维持一恒定值, 不随温度的增加而迅速增加. 图 6 的数据证明, 当环境温度低于 100°C 时, 对致介单元含量较高的试样, 20min 光辐照后的凝胶率基本恒定. 但当温度高于 100°C 以后, 由于液晶相的逐渐解体, 温度对光交联反应的影响也渐趋增长, 凝胶率随之增加.

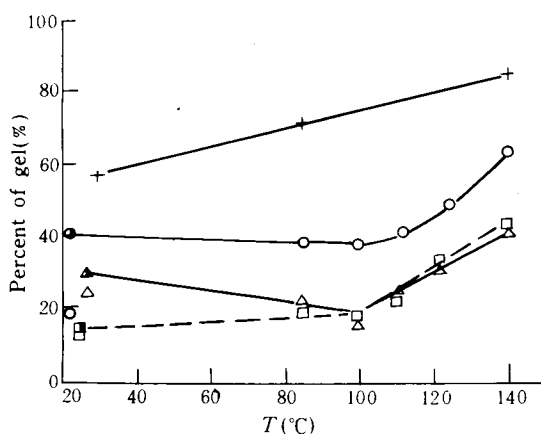


Fig.6 Relationship between the reaction temperature and percent of gel

+ : VBC homopolymer, $\triangle$: P(MPAHB-co-VBC), (65/35), $\square$: P(MPAHB-co-VBC), (85/15), $\circ$: P(MPAEB-co-VBC), (85/15), $\bullet$, $\blacktriangle$, $\blacksquare$: Quenched film of LC polymer, Radiation time: 20min

参 考 文 献

- [1] 吴璧耀, 山下啓司, 津田和一. 武汉化工学院学报, 1992, 14(2): 1
- [2] Mitchell G R, Davis F J, Guo W, et al. Polymer, 1991, 32(8): 1347
- [3] Egerton P L, Hyde E M, Triggy J, et al. J Am Chem Soc, 1981, 103(13): 3859

PHOTOCROSSLINKING REACTION OF THERMOTROPIC PHOTOSENSITIVE LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS IN LIQUID CRYSTALLINE FIELD

WU Biyao

(Department of Fine Chemical Technology, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074)

YAMASHITA Keiji, TSUDA Kazuich

(Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466, Japan)

Abstract Behavior of photocrosslinking reaction of side-chain liquid crystalline copolymer P(MPAEB-co-VBC) and P(MPAHB-co-VBC) was investigated. When the sample membrane was irradiated by ultraviolet ray at room temperature for 20 minutes, the percent of gel for quenched membrane was higher than unquenched one for both P(MPAEB-co-VBC) and P(MPAHB-co-VBC), but did not change for VBC homopolymer. When the temperature of samples was changed from room temperature to 100 °C, there was not clear difference in percent of gel for quenched P(MPAEB-co-VBC) and P(MPAHB-co-VBC) membranes. It was concluded from these observations, that because of ordered arrangement of mesogen groups in L.C. copolymer, physiocrosslinking macromolecules, which had domain structure, was formed. The domain structure could influence aggregational condition of cinnamate groups in the L.C. polymer chains and resulted in different characteristics from amorphous one.

Key words Liquid crystalline polymer, Photocrosslinking reaction, Gelating