

含柔性间隔链段的芳香共聚酯热致性 液晶高分子的结构研究*

闻再庆 陈寿羲 沈德言

周 其 庠

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

(清华大学化工系, 北京, 邮政编码: 100084)

摘 要

本文用富里叶红外光谱方法研究了一系列柔性间隔链段长度不等的芳香共聚酯热致性液晶高分子。测定了它们的变温光谱和偏振性质。并将谱带的变温行为与液晶转变相关联。结果表明, 芳香共聚酯热致性液晶中液晶基元之间的相互作用很强而柔性间隔链之间的相互作用很弱。柔性间隔链段主要是伸直的反式构象。从一些谱带的二向色性估算了体系的有序度参数以及取向角。分子链的取向程度随柔性间隔链段长度的增加而减小。

关键词 热致性液晶、富里叶红外光谱、分子链间相互作用、分子链取向。

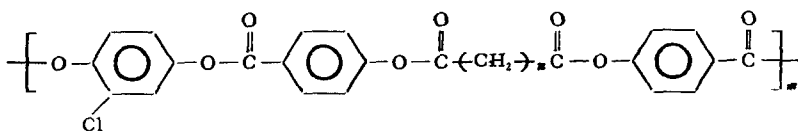
近年来, 热致性高分子液晶研究得很多。主要意义是它们具有优良的力学性能和广泛的应用价值。有关合成和材料制备的工作大量涌现^[1,2]。相对地, 有关这类高分子的微观结构和分子链间相互作用的工作较少报道。一个重要因素是它们难于溶解, 这使一些结构研究手段如核磁共振, 凝胶色谱等不能运用。

付里叶红外光谱是高分子结构的有力表征方法^[3]。它能提供有关高分子的近程结构, 分子链构象, 分子链间相互作用以及分子链取向等重要微观结构信息。从红外光谱的基本性质如谱带频率、强度、形状、偏振等随温度的变化关系还能探索热致性液晶的转变行为。

本文充分应用 FTIR 的各项优点对一系列结构规整的含柔性间隔链段的芳香共聚酯液晶展开研究。期望从光谱角度对热致性高分子液晶的结构作深入的探讨, 加深这类高分子的结构性能关系的理解。

实 验 部 分

本工作研究的四个芳香共聚酯试样的基本结构为:



* 1989年11月9日收到; 中国科学院重大研究项目和国家自然科学基金资助课题。

其中 $n = 4, 6, 8, 10$, 分别简称为 Cl-4、Cl-6、Cl-8、Cl-10。详细的合成及初步表征详见前文 [4]。四个试样的基本差别是柔性间隔链段长度不同, 分别为 4、6、8、10 个亚甲基单元。偏光显微镜和差热分析表明, 它们是向列型液晶。在试样分解以前观测不到各向同性态。具体液晶转变温度见表 1。

表 1 芳香共聚酯的熔点和对数比浓粘度

柔性间隔链段长度 n	4	6	8	10
熔点(°C)	188	147	164	189
对数比浓粘度 η_{inh} (dl/g)	0.400	0.389	0.330	0.361

* 所有四个样品的热分解温度均约为 350°C。

供红外光谱研究的试样由热压法制备。粉末样品置于 NaCl 盐片之间加热到它的熔点加压后形成一块三明治式的试样。取向样品由剪切法制备。试样熔化后在液晶态由两载玻片剪切成膜。将薄膜由氢氟酸溶液蚀刻玻璃片脱下, 漂洗净后干燥。薄膜厚度控制在 10μ 以下。

变温红外光谱在红外可变温度池中测定。红外光谱仪是西德 Bruker IFS-113 V 真空型付里叶变换红外光谱仪。样品变温范围从室温 25°C 到 250°C。所有光谱都以分辨率 2 cm^{-1} , 扫描速度 0.47 cm/s 扫描 64 次平均后记录到磁盘上。偏振光谱用 Perkin-Elmer 的线栅起偏器, 偏振效率优于 99% 的偏振光记录。

结 果 和 讨 论

图 1 是柔性间隔链段 $n = 8$ 的芳香共聚酯的中红外偏振光谱。图 2 是该试样在固态和向列液晶态的普通红外光谱。其它几个试样的基本红外光谱是相似的, 但在亚甲基振动区域差别显著, 后面将详细讨论。

显然, 为了深入理解分子结构和构象以及液晶转变过程中的结构变化, 首先应对振动光谱的主要吸收谱带作合适的定性归属。将它们与具体的分子结构单元, 基团关联起来。最好的方法是对分子作出简正分析。但是, 对于芳香共聚酯类热致性高分子, 要作这种细致的分析非常困难。比较可取的方法是根据它们结构单元相似的小分子芳香酯化化合物的谱带归属, 结合局部分子链的对称性分析, 以及实验得到的偏振、变温性质、对它们的主要特征吸收谱

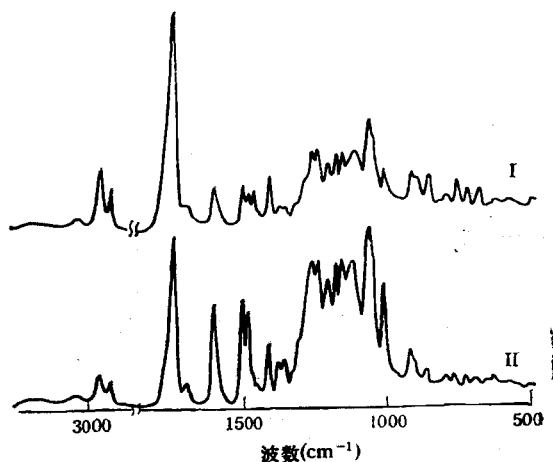


图 1 柔性间隔链段长度 $n = 8$ 的芳香共聚酯的偏振红外光谱

表 2 柔性间隔链段 $n = 8$ 的芳香共聚酯红外谱带的偏振性、经验归属以及随温度的位移

波数 (cm^{-1}) 在 20°C 测量	偏振性	强 度	波数 (cm^{-1}) 在 200(°C) 测量	波数位移 (cm^{-1})	经验归属
2931	σ	m	2930	-1	CH ₂ 伸缩
2855	σ	m	2854	-1	
1762	σ	sh	1764	+2	C=O 伸缩
1743	σ	vs	1745	+2	
1604	π	s	1600	-4	苯环骨架伸缩
1589	π	sh			
1506	π	s	1503	-3	
1489	π	s	1485	-4	
1469	π	m	1468	-1	CH ₂ 变形
1454	π	w	1453	-1	
1414	π	m	1413	-1	
1379	π	m			
1362	π	m			
1267	π	vs	1262	-5	
1243	π	vs	1242	-1	
1207	π	vs	1202	-5	C—O 伸缩
1180	π	vs	1179	-1	
1160	π	vs	1159	-1	
1121	π	vs	1114	-7	
1069	π	vs	1058	-11	
1020	π	s	1017	-3	CH 面内弯曲(苯环)
921	σ	m	915	-6	CH 面外弯曲(苯环)
905	σ	sh	898	-7	
861	σ	m	867	-4	
790	σ	w	789	-1	
764	σ	m	761	-3	
722	σ	m	721	-1	CH ₂ 面内摇摆

带作出归属。

芳香共聚酯可以被认为主要由两部分组成,一部份是芳香酯,另一部份是聚亚甲基链段。两部份之间除接头处外,可认为振动互相独立。由此,芳酯部分的谱带可参考小分子芳酯化合物的有关归属。这方面的简正振动分析相当细致^[7]。相应的聚亚甲基链段的振动分析也很明确^[6]。表 2 给出柔性间隔链段 $n = 8$ 的芳香共聚酯主要吸收谱带的偏振,强度和变温性质以及它们的经验归属。无疑这样的归属不很精确,但能为我们理解分子结构的变化及解释实验结果提供一条途径。尤其是通过分子的面内、面外振动模式的区分,液晶基元和柔性链段模式的区分,以及偏振性质、变温行为,了解分子链之间的相互作用及分子链段的构象和取向。

1. 亚甲基链段振动模式和它的构象

有关聚亚甲基链段的振动分析相当成熟^[7]。主要振动模式位于三个区域。CH₂ 伸缩振动,位于 3000 cm^{-1} 至 2800 cm^{-1} 区,变形振动位于 1460 cm^{-1} 附近。以及摇摆振动位于 720 cm^{-1} 区。其中 720 cm^{-1} 谱带对分子链的排列很敏感。假若分子链之间有相互作

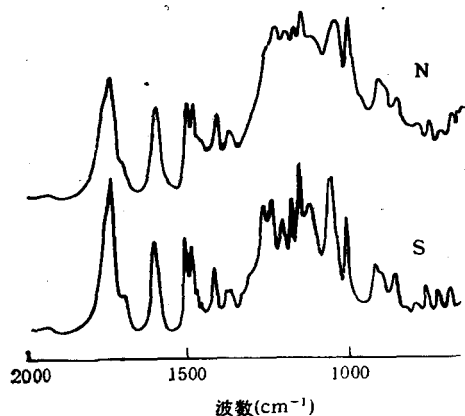


图2 柔性间隔链段 $n=8$ 的芳香共聚酯的不同状态的红外光谱

S- 固态时的光谱, N-200℃时处于向列型液晶态的光谱。

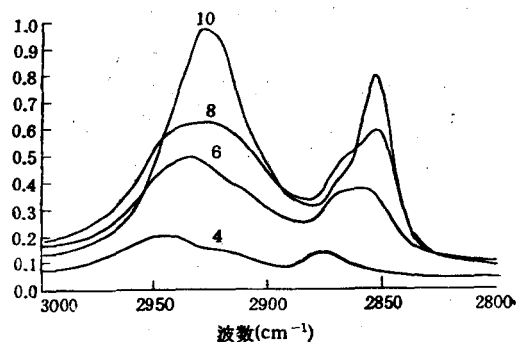


图3 不同长度的柔性间隔链段的亚甲基伸缩振动谱带

$n=4, 6, 8, 10$ 。

用,如聚乙烯晶体中那样,该谱带将产生晶格场裂分为 720 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} 两条谱带。从图1上见到 720 cm^{-1} 谱带很弱且也没有裂分为两条谱带,这表明在聚亚甲基链段之间的分子链间相互作用很弱,这些链段没有排成象聚乙烯和长链烷烃中那样的规整有序。Zerbi 等对含12个 CH_2 单元的小分子液晶的研究表明^[8],当柔性分子链之间的距离较大时,就不能观察到晶格分裂。估算表明当芳环间的距离为 5 Å 时,烷烃链段之间的距离大于 10 Å ,在这个距离上,分子间相互作用已经很小了或不可能。

从位于 3000 cm^{-1} 至 2800 cm^{-1} 区域的亚甲基振动模式,我们可以得到柔性间隔链段的构象信息以及柔性链段和芳酯液晶基元之间的相互作用。四个样品在这一区域的光谱见图3。从中可见,随着亚甲基单元数目增加,谱带强度、频率和形状发生有规律的变化。亚甲基对称伸缩振动从 Cl-4 的 2875 cm^{-1} 变到 Cl-10 的 2855 cm^{-1} 。同样的,反对称伸缩振动从 Cl-4 的 2945 cm^{-1} 变到 2920 cm^{-1} 。Snyder^[6] 对聚亚甲基链的振动分析表明,当全反式的亚甲基链段长度大于4时,亚甲基的对称和反对称模式位于 2855 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 。从图3可见,Cl-8、Cl-10 两个试样的相应谱带位于 2855 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 。说明其中的软链段处于反式构象,而 Cl-4、Cl-6 两个试样则不是。这与核磁共振对含柔性间隔链的芳酯液晶高分子的构象分析是一致的^[9]。

2. 液晶基元的振动模式和相互作用

从 2000 cm^{-1} 到 800 cm^{-1} 区域的大量振动谱带,除了少数亚甲基变形振动外,主要是芳香酯液晶基元的振动。多数是平行偏振且二向色性很强。如 1603 cm^{-1} 、 1589 cm^{-1} 、 1506 cm^{-1} 、 1489 cm^{-1} 等谱带是典型的二元取代苯的振动模式。 921 cm^{-1} 、 905 cm^{-1} 、 861 cm^{-1} 等垂直谱带是苯环上 C-H 的面外振动。羰基谱带位于 1743 cm^{-1} 和 1762 cm^{-1} , 分别对应于芳香酯基和烷基酯的伸缩振动。它们是垂直偏振。和酯基中碳氧振动有关的谱带都与苯环的面内振动重叠,难于区分。只有几条最强的吸收带如 1267 cm^{-1} 等指认为 C-O 伸缩振动。

基于上述谱带分析,我们测量了 Cl-8 样品的变温光谱,观察了试样从固态到液晶态

的转变过程。由于试样在进入各向同性态之前,开始分解 ($T_d = 350^\circ\text{C}$)。未能测量全部的转变过程。

图 2 反映的是试样处于两种状态时的不同光谱。从表 2 也可见到温度变化对谱带频率的影响。从图和表中可以看到,随温度发生最大变化的谱带都与液晶基元有关,最大的频率位移发生在芳环上的 C—H 面外振动模式和 C—O 伸缩振动模式。转变前后达 7 cm^{-1} 位移。其它频率位移较大的谱带是苯环的 C=C 伸缩和羰基伸缩振动。而与亚甲基链段有关的谱带则变化不大。这强烈地暗示,在热致性芳酯液晶中,分子链间的相互作用主要发生在液晶基元之间。尤其是芳香环之间的相互作用在液晶形成中起了很重要的作用。这方面的研究还有待深入进行。

3. 分子链取向

从芳香酯的偏振光谱,可以得到有关分子链取向的重要数据。从一些谱带的二向色性可以求得取向分子链的有序度和取向角。有序度与红外二向色性之间的基本关系如下^[10]:

$$S = \frac{(R - 1) \times 2}{(R + 2)3\cos^2\alpha - 1} \quad (1)$$

上式中 S 为有序度,基本定义是

$$S = \frac{3\langle\cos^2\alpha\rangle - 1}{2} \quad (2)$$

R 是红外吸收谱带的二向色性

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (3)$$

$A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 分别是谱带的平行偏振和垂直偏振强度。 α 是分子链轴和该测量谱带的振动跃迁距方向之间的夹角。当跃迁距与分子链轴平行时, $\alpha = 0$ 方程 (1) 就化为

$$S = \frac{(R - 1)}{(R + 2)} \quad (4a)$$

当跃迁距与分子链轴垂直时 $\alpha = \pi/2$, 方程 (1) 就成为:

$$S = \frac{-2(R - 1)}{(R + 2)} \quad (4b)$$

这样,一旦谱带的振动模式归属清楚并知道它的跃迁距方向,那么就可以很容易得到分子链的取向参数。我们选择芳环的 C=C 伸缩振动 1603 cm^{-1} 和亚甲基的 2931 cm^{-1} 谱带分别表征液晶硬段和柔性间隔软段的取向。前者是平行谱带,且跃迁距与分子链平行,后者是垂直谱带跃迁距与分子链成 90° 。所得结果列于表 3。从表中可见,在同一试样中,相应的硬段部分比软段部分取向要好,但当亚甲基链段较短时,两部份的取向程度基本相同。这从另一个侧面也证实分子链间的相互作用主要是发生在硬段液晶基元之间。另一个结果是,随着分子链中柔性间隔基元长度增加,取向长度就逐步减小。原因可能是柔性长链段更易于松弛。从测得的有序度值与用核磁共振法对类似样品的测量相比^[9], 红外光谱测量值偏低。这可能是红外光谱反映的是统计平均值,而核磁共振更接近于局部结构的测量值。对于柔性间隔链段 $n = 4$ 的试样,我们的数据与 Liebert^[12] 用 X-射线衍射

表 3 不同长度柔性间隔链段的芳香共聚酯的取向有序度

柔性间隔链段 长度 n	分析谱带的位置 (cm^{-1}) 和振动模式	二向色性比 R	链有序度 S
4	1603 $\nu(\text{C}=\text{C})$	4.00	0.50
6	1603 $\nu(\text{C}=\text{C})$	2.80	0.40
8	1603 $\nu(\text{C}=\text{C})$	2.64	0.35
10	1603 $\nu(\text{C}=\text{C})$	2.35	0.31
4	2945 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	0.38	0.52
6	2933 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	0.44	0.46
8	2931 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	0.60	0.30
10	2927 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	0.70	0.22

法对 $n = 5$ 的共聚酯测量值 ($S = 0.54$) 很接近。另一方面, 我们制备取向试样是用热压剪切法, 这种方法可能难以使样品完全取向, 因而测量值偏低。但红外光谱法与核磁共振法相比, 简便易行, 故可以作为热致性液晶取向的一个很好的表征方法。

小 结

本工作用付里叶变换红外光谱方法研究了四个柔性间隔链段长度不同的芳香共聚酯试样的结构和取向。结果表明, 分子链间的相互作用主要发生在液晶基元之间。对 Cl-8、Cl-10 试样, 柔性软段处于全反式构象。分子链取向程度随柔性链段长度增加而降低, 特别是其软链段的取向降低更为明显。

参 考 文 献

- [1] Blumstein, A., *Liquid Crystal Order in Polymer*, New York, Academic Press, 1978.
- [2] Ciferri, A., Krigbaum, W. R. and Meyer, R. B., *Liquid Crystal Polymer*, New York, Academic Press, 1982.
- [3] Koenig, J. K., *Advance in Polymer Science*, 1983, 54, 1.
- [4] 黄健、潘智存、王慧芬、刘德山、周其庠, 第一届全国高分子液晶学术会议论文集, 1987年, 上海.
- [5] Boerio, J. F., Bahl, S. K., *Spectrochim Acta*, 1976, 32A, 987.
- [6] Snyder, R. G., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 3221.
- [7] Snyder, R. G., Hsu, S. L. and Krimm, S., *Spectrochim Acta*, 1978, Part A 34, 395.
- [8] Zerbi, G., Calbiati, E., *J. Chem. Phys.*, 1986, 84(6), 3509.
- [9] Bruchner, S., Cambell Scott, J., Yoon, D. Y. and Griffin, A. C., *Macromolecules*, 1985, 18, 2709.
- [10] Zbinden, R., *Infrared Spectroscopy of High Polymer*, New York, Academic Press, 1964.
- [11] Noel, C., Laupretre, F., Friedrich, C., Fayolle, B. and Bosio, L., *Polymer*, 1984, 25, 808.
- [12] Liebert, L., Strzelecki, L., Van Luyen, D., and Leverlut, A. M., *Eur. Polym. J.*, 1981, 17, 71.

THE STRUCTURAL STUDY OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL AROMATIC COPOLYESTER WITH REGULAR FLEXIBLE SPACER BY FTIR

WEN Zaiqing, CHEN Shouxi, SHEN Deyan and ZHOU Qixiang*

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

*(*Department of Chemistry, Qinghua University, Beijing Post code 100084*)

ABSTRACT

A series of thermotropic liquid crystal aromatic copolyesters with different length of flexible chain spacer have been investigated by FTIR. The result suggests that the interaction between the mesogenic cores is dominant in forming the mesophase, while the interaction between flexible chain spacers is very weak. It is concluded that the polymethylene is in full extended trans conformation both in the crystalline and in the liquid crystalline phases when the spacer units are longer than 8. Molecular chain order parameters are also evaluated from the band dichroism. The degree of the chain orientation decreases with increase of the length of the flexible chain spacer.

Key words Thermotropic liquid crystal polymer, FTIR, Interchain interaction, Chain orientation