

文章编号:1007-2780(2011)04-0437-06

近晶 A 球粒织构聚硅氧烷侧链液晶的合成与液晶性能研究

李 颖^{1,2}, 张广成¹, 刘 斌², 蒋 莹², 孙伟民¹

(1. 西北工业大学 理学院 应用化学系, 陕西 西安 710072, E-mail: liyingxust@yahoo.com.cn;

2. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘 要: 以小分子蓝相小板块液晶(反,反)-4-丙基-4'-乙烯基双环己烷(3HHV)为液晶基元,通过与聚甲基氢硅氧烷进行硅氢加成反应,合成了一种新的聚硅氧烷侧链液晶,产率为 78%。通过傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振谱(¹H-NMR)对单体和聚合物进行结构表征,证实了单体中双环己烷结构和双键的存在,说明了硅氢加成反应近于完全;通过热失重分析仪(TGA)分析了单体和聚合物的耐热性;通过差示扫描量热仪(DSC)、热台偏光显微镜(POM)和 X 射线衍射仪(XRD)对单体和聚合物的液晶行为进行分析,证实了二者液晶性的存在,且聚合物的介晶区间相比于单体提高了 98.4 ℃,同时 POM 分析还揭示了合成的液晶高分子在降温过程中呈现出的罕有的聚合物近晶 A 球粒织构。

关 键 词: 聚硅氧烷; 液晶聚合物; 蓝相小板块织构; 聚合物近晶 A 球粒织构

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112604.0437

Synthesis and Mesomorphic Properties of Side-Chain Liquid-Crystalline Polysiloxanes Exhibiting Spherulite Texture of Polymeric Smectic A Phase

LI Ying^{1,2}, ZHANG Guang-cheng¹, LIU Bin², JIANG Ying², SUN Wei-min¹

(1. Department of Applied Chemistry of Science College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: A new type of side-chain liquid-crystalline polysiloxanes (SCLCPs) was synthesized by graft polymerization, using (trans, trans)-4-propyl-4'-vinyl-bicyclohexane (3HHV) with platelet texture of a blue phase as mesogenic monomer, and the production rate is 78%. The bicyclohexane structure and double bond of monomer and the hydrosilylation reaction in monomer and polymer were confirmed by characterizing the chemical structure of liquid crystal monomer and polymer by means of Fourier transform infrared spectroscopy and hydrogen-nuclear magnetic resonance spectra. Liquid crystal behavior of monomer and polymer were analyzed by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy and X-ray diffraction. The mesophase temperature range of polymer was increased by 98.4 ℃ comparing with the mesophase temperature range of monomer. Meanwhile, spherulite texture of polymeric smectic A phase of liquid crystal polymer was revealed in the cooling cycle by polarizing optical microscopy, and this texture was so uncommon that can hardly be found in the liquid crystalline polymers.

收稿日期: 2011-01-23; 修订日期: 2011-03-25

基金项目: 陕西省教育厅科研计划基金资助项目(No. 2010JK680); 西安科技大学培育基金资助项目(No. 200815)

作者简介: 李颖(1980—), 女, 陕西西安人, 博士, 主要从事新型液晶高分子及介晶基元的研究。

Key words: polysiloxanes; liquid crystalline polymers; platelet texture of a blue phase; polymeric smectic A spherulite texture

1 引 言

液晶高分子材料既具有独特的液晶性,又具有高分子良好的材料力学性能^[1-2],得到了学术界和工业界的同时关注。侧链液晶高分子(SLCP)为液晶高分子的一大类,如聚硅氧烷侧链液晶,其硅-氧主链可利用硅氢加成等反应将各种液晶基元引入侧链,通过改变侧链结构来改变液晶高分子的性能,使其具有较低的玻璃化转变温度、较低的表面张力和表面能、较小的溶解参数和介电常数等物理参数,良好的耐热性、耐紫外光老化性,以及非线性光学等特性^[3-4],已成为极具发展前景的功能材料,近年来得到了大量的研究。

本文以目前一种新型的具有高度稳定性的小分子蓝相液晶(反,反)-4-丙基-4'-乙烯基双环己烷(3HHV)为液晶基元^[5],将其接枝到聚烷基氢硅氧烷主链上,合成了一种新的聚硅氧烷侧链液晶聚合物。在揭示出小分子液晶不同于传统定义上的多彩蓝相液晶的性能特点的同时,还发现所合成的液晶聚合物在降温过程中出现了一种极为少见的近晶 A 型球粒织构^[6],目前还未见此具有聚合物近晶 A 球粒织构的聚硅氧烷侧链液晶的研究报道。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

傅立叶变换红外光谱仪:北京第二光学仪器厂 WQF-310;差示扫描量热仪:TA Instrument Company 2910;热台偏光显微镜:日本 Nikon Eclipse E400 型偏光显微镜(配控温热台及照相机);热失重分析仪:TA Company TGA Q50;X 射线衍射仪:日本理学 D/MAX-3C;超导核磁共振仪:美国 Varian 公司 INOVA-400 MHz。

聚烷基氢硅氧烷(日本东芝公司);3HHV(西安瑞联近代电子材料有限责任公司);氯铂酸,四氢呋喃,甲醇,二氯甲烷(西安化学试剂厂)。所有试剂均为分析纯。

2.2 液晶聚合物的制备

向装有甲苯的四口烧瓶中加入 4 mL 聚烷基氢硅氧烷(含氢量 $\geq 1.6\%$)和 7.5 g 提纯后的 3HHV,待完全溶解之后再加入 0.8 mL(1%质量浓度)的六氯合铂酸/乙醇溶液,并通入氮气保护,于 110 ℃下进行回流反应,每隔 12 h 取样一次,反应至红外 2 180 cm^{-1} 附近无一 Si—H 键吸收峰为止。然后,向混合物中加入甲醇,得粗产物。将粗产物用二氯甲烷溶解,甲醇沉淀,共 4 次,再进

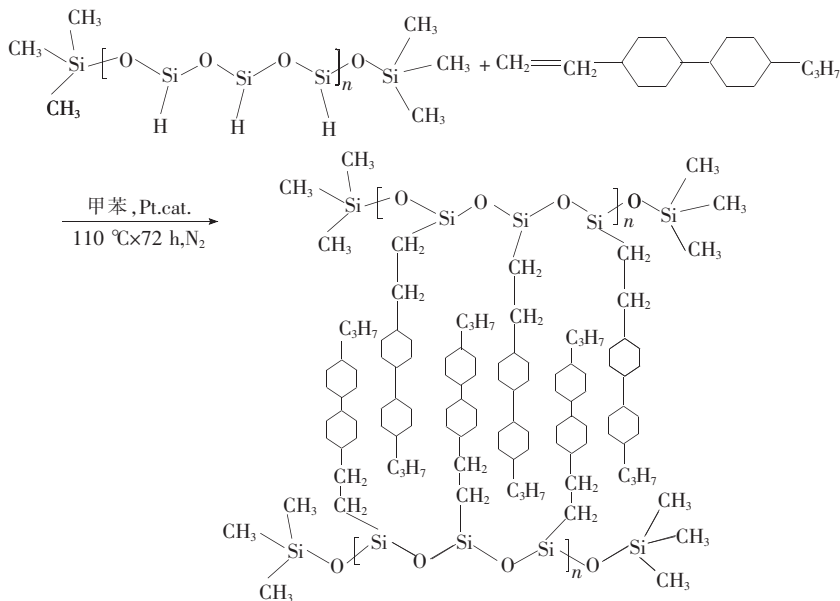


图 1 聚硅氧烷侧链液晶的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of side-chain liquid-crystalline polysiloxanes

行常温真空干燥,得纯白色粉末状产物,经检测为聚硅氧烷侧链液晶,产率为 78%。蓝相小板块液晶基元 3HHV 接枝到聚烷基氢硅氧烷主链上的合成路线如图 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 液晶基元与液晶聚合物的分子结构表征

3.1.1 红外分析

图 2 中的曲线(a)为液晶基元的红外光谱图,其中 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处为不饱和碳氢的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, $3\,000\sim 2\,860\text{ cm}^{-1}$ 处为烷基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, $3\,480\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则可能为液晶基元中的杂质^[7]所导致。曲线(b)为聚甲基氢硅氧烷的红外光谱图,其中 $2\,180\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{H}$ 伸缩振动峰, $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 特征峰^[8]。曲线(c)为合成的液晶聚合物的红外光谱图,与曲线(a)比较,曲线(c)中没有 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,说明 $\text{C}=\text{C}$ 已消失,即聚合物中不混有未反应的液晶基元;与曲线(b)比较,在 $2\,180\text{ cm}^{-1}$ 处也无 $\text{Si}-\text{H}$ 键吸收峰,表明硅氢化反应的反应程度近于完全;其余的峰在曲线(a)和(b)中均有对应的峰,说明液晶聚合物的结构符合分子设计。

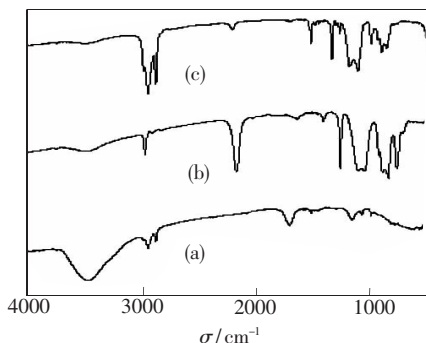


图 2 液晶基元和液晶聚合物的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of monomer, PMHS and polymer.

3.1.2 核磁共振分析

图 3 中曲线(a)为液晶基元的 $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4)谱图, δ 在 $4.94\sim 5.94$ 处为 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 的质子峰; δ 在 $1.52\sim 1.75$ 处为环己烷的质子峰; δ 在 $0.85\sim 1.29$ 处为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的质子峰。曲线(b)为聚甲基氢硅氧烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4)谱, δ 在 4.65 处为 $-\text{Si}-\text{H}$ 的质子峰^[9], δ 在 $0\sim 0.08$ 处为 $-\text{Si}-\text{CH}_3$ 的质子峰。曲线(c)为合成的液晶聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4)谱, δ 在 $4.0\sim 6.0$

处无峰表明液晶聚合物中不含有 $\text{Si}-\text{H}$ 以及 $\text{CH}_2=\text{CH}-$,结合红外光谱图可充分证实硅氢加成反应近于完全; δ 在 $0.1\sim 0.6$ 之间的峰为发生硅氢加成反应后生成的新峰,可归位于加成产物侧链 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-$ 的质子峰;谱图上的其他峰在图(a)、(b)和(c)中均能找到相对应的峰,对照红外光谱图,再一次说明所合成的液晶聚合物符合分子结构设计。

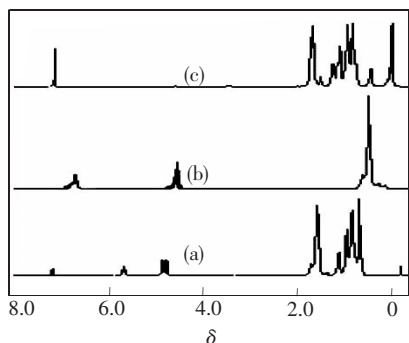


图 3 液晶基元和液晶聚合物的氢核磁共振谱图
Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of monomer, PMHS and polymer.

3.2 液晶行为研究

3.2.1 DSC 分析

图 4 中曲线(a)为液晶基元的 DSC 升温曲线,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。从曲线(a)上可以清楚地看出有 2 个明显分立的峰:第一个峰位于 $34.04\text{ }^\circ\text{C}$,焓变较大,为液晶相向各相同性液相的转变峰(即清亮点),在此温度之前液晶基元处于液晶态;第二个峰位于 $200.68\text{ }^\circ\text{C}$,焓变更大,为液晶基元的热分解峰。可以看出此 DSC 曲线与采用偏光显微镜观察的液晶基元相转变过程基本对应,据此可以证实液晶基元相变过程中存在液晶态。曲线(b)为液晶高分子的 DSC 升温曲线,升

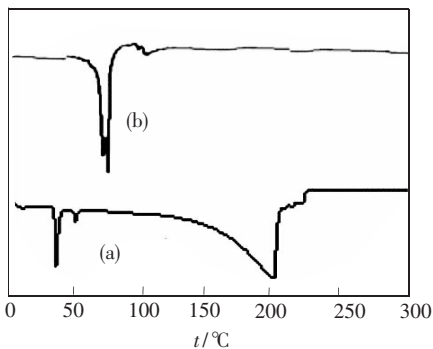


图 4 液晶基元和液晶聚合物的 DSC 升温曲线
Fig. 4 DSC thermogram of monomer and polymer

温速率为 10 ℃/min。曲线上从 187.50 ℃起有一个因比热突变而出现的阶跃,为玻璃态向高弹态的转变阶跃,与聚合物液晶相的出现直接相关。265.65 ℃出现的峰属高温吸热峰,为清亮点,此曲线与偏光显微镜下观察的液晶聚合物的相转变过程完全对应,由此还可看出该聚合物液晶相的稳定性相比于液晶单体有了大幅度的提高,液晶相向各相同性液相的转变温度也远高于液晶单体的对应值,属于典型的只有一个液晶态的非晶液晶高分子的 DSC 曲线。

3.2.2 偏光显微镜分析

3.2.2.1 介晶基元的织构分析

用热台偏光显微镜分析液晶基元,观察其升温 and 降温过程中的液晶织构。室温下原始样品已经出现轻微流动但基本上还处于准结晶态,呈现蓝相小板块织构,各板块颜色相异,色彩绚烂,是少数胆甾相液晶存在的特有织构^[10]。升温至 32.2 ℃[图 5(a)],样品流动速度加快,各色板块出现新的排列组合并伴有旧板块的消失及新板块的形成,且板块颜色随温度的升高趋呈蓝色,这表明样品在仍保持蓝相织构的同时发生了分子的局部取向;升温至 34.3 ℃时,整个视野一片黑暗,样品由液晶态进入各相同性液体,异常旋光弥散现象消失,可以看出液晶的蓝相温域较窄,只有 2.1 ℃,但较之单一色调的蓝相液晶温域(1 ℃左右)稍有拓宽^[11];降温至 34.0 ℃并恒温数分钟,出现以蓝色小板块为主的织构,板块结构疏松;降温至 30.4 ℃[图 5(b)],再次出现蓝相小板块织构且样品开始结晶。分析织构可知,该液晶属于互变型液晶。

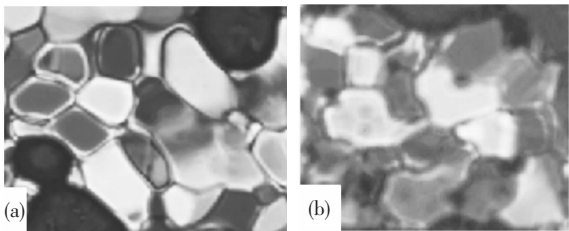


图 5 液晶基元的偏光显微镜图
Fig. 5 POM analysis of monomer

3.2.2.2 液晶聚合物的织构分析

液晶聚合物织构分析如图 6 所示。16 ℃时(图 6(a)),液晶聚合物原始样品为结晶态,呈现向列态的丝状织构;升温至 185.5 ℃,样品开始流动,液晶熔体中的黑色丝线也开始游弋,并随着温

度的升高伴有新丝的生成和旧丝的消逝;升温至 263.0 ℃进入各向同性区,视场全暗;冷却至 258.0 ℃并恒温数分钟,出现了从各项同性态冷却而成的近晶 A 球状粒子织构,各球粒径均一、对称性很高,有很高的结构有序性;继续降温至 198.5 ℃,各相同性相越来越小,球粒数不断增多,但未发生球粒的分解及球粒与球粒的合并现象,表现出良好的尺寸稳定性,同时还观察到各球粒无论生成的早晚其粒径基本一致,而且也无流动性,具备典型的聚合物近晶 A 球状粒子织构的特征;降温至 158.5 ℃[图 6(b)],球粒数恒定,开始结晶。

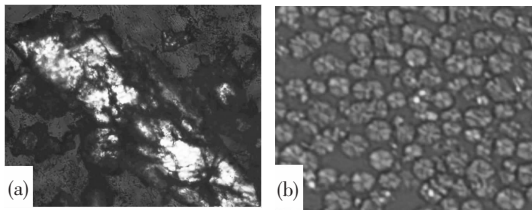


图 6 液晶高分子的偏光显微镜图
Fig. 6 POM analysis of polymer

由此可以看出,液晶聚合物在升温过程呈现出了向列型液晶形态,而在其降温过程中则出现了极为罕见的聚合物近晶 A 球状粒子织构,这种液晶高分子虽与向列球粒类似,即都具有球的对称性,但也有明显的区别:

(Ⅰ)近晶 A 球状粒子在降温过程中不存在两球粒或多球粒的合并,无球粒的生长现象,而向列型的球粒随着温度的降低会相互合并并且逐渐长大;

(Ⅱ)近晶 A 球状粒子在遇到容器壁(载玻片表面)或气泡、杂物不会发生外形的改变及球对称性的变化,而向列型的球粒在生长过程中(球粒合并)或遇到容器壁或杂质时,粒子的外形与球对称情况则会改变;

(Ⅲ)近晶 A 球状粒子几乎无流动性,而向列型的球粒具有很好的流动性。

3.2.3 X 射线衍射分析

X 射线衍射在物质液晶态的研究中,有着重要的地位。X 射线波长小于原子间距和分子间距,但又基本属于同一个数量级,可用于了解原子和分子的堆积排布以及这种堆积排布的有序程度,其作用是偏光显微镜法和 DSC 法不能代替的^[6]。图 7 中曲线(a)为介晶基元的结晶态的 X

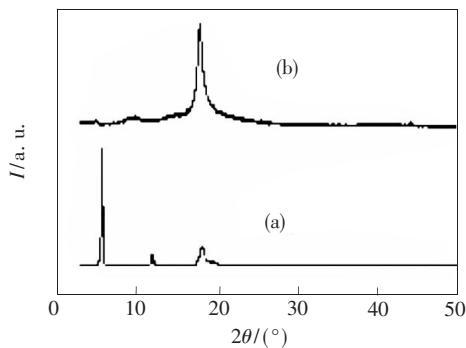


图 7 液晶基元和液晶高分子的 X 射线衍射图
Fig. 7 X-ray diffraction spectra of monomer and polymer

射线衍射图(操作温度为 7 ℃),可以看出在 $2\theta=7^\circ$ 有尖锐的衍射峰,这说明蓝相是一种稳定的相态,具有远程取向有序的特征;在 $2\theta=17^\circ$ 出现了另一个较尖锐的衍射峰,该峰为蓝相液晶的一个典型衍射峰^[12]。对熔融后冷却的结晶态液晶高分子进行 X 射线衍射分析(操作温度为室温),如曲线(b)所示,可看出在小角区没有出现衍射峰;在广角区 $2\theta=18^\circ$ 有衍射峰出现,该峰较弥散,为近晶 A 相的衍射峰,结合热台偏光显微镜的分析结果,可以再次证实确实有聚合物近晶 A 球粒织构的出现;同时在 $2\theta=12^\circ$ 也出现一个小峰,这被认为是硅氧键的衍射峰。所以结合偏光显微镜的分析结果,我们再一次明确了液晶基元和液晶聚合物的液晶态特征。

3.3 TGA 分析

Landau 自由能分别由体积自由能 F_b , 旋错自由能 F_g 和表面自由能 F_s 这 3 部分组成^[12]:

$$F = F_b + F_g + \nabla F_s$$

$$F_b = a\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)Q^2 + bQ^3 + cQ^4$$

$$F_g = K_1\left[(\nabla \cdot Q)_{ij} + \frac{4\pi Q_{ij}}{P_0}\right]^2 + K_0[(\nabla \cdot Q)_i]^2$$

式中: a, b, c 均大于零; Q 为张量; K_0, K_1 是液晶的弯曲弹性系数; ∇ 为向量场旋度; P_0 是一定温度下,液晶在螺旋态下存在的螺距。在向列型液晶中,旋错度是无限的,也就是说旋错度的惟一限定条件张量 Q 为定值时,体积自由能为单轴性,就得到向列相。而典型的胆甾相则具有相当大的旋错度,许多蓝相理论的出发点都认为胆甾相只是螺旋相的轻微摄动,所以在此过程中,单轴具有少许双轴性质,这种有序参数比单轴更稳定。Meiboom 等发现双扭曲结构^[13]会大大降低大多

数胆甾相液晶的局部自由能,而双扭曲结构的指向点同时朝两个不相关方向扭曲,当液晶向各向同性转变时,旋转位移能量降低,当充分接近各向同性时,旋转位移交织在一起的双扭曲网络结构要比螺旋相更稳定,在分子螺旋位移和缺陷的相互竞争作用下蓝相的自由能便会降低,所以蓝相具有较好的热力学稳定性。而将此稳定性良好的蓝相液晶基元接枝到聚硅氧烷主链上,又可合成出高稳定性且介晶区间宽的液晶聚合物。为了证实该液晶基元和液晶聚合物的稳定性,我们对其进行了 TGA 分析。

在氮气氛中,以 10 ℃/min 的升温速率,采用热失重分析仪 TGA 表征液晶基元和液晶聚合物的热稳定性。样品失重 5% 时的温度,常作为表征样品起始分解温度的参数。图 7 中曲线(a)为液晶基元的热失重曲线,可看出样品失重 5%、50% 以及最大失重速率时的温度为 150 ℃、220 ℃ 和 230 ℃,其 $T(5\%)$ 在 150 ℃ 以上,表明液晶基元具有较好的热稳定性。曲线(b)为液晶聚合物的热失重曲线,可看出样品失重 5% 以及最大失重速率时的温度为 288 ℃ 和 320 ℃。液晶聚合物的 $T(5\%)$ 高达 288 ℃,可知其热稳定性十分优异,这也是由于液晶单体中含有的刚性基元和主链结构中的硅氧键共同赋予的液晶聚合物的高耐热性。

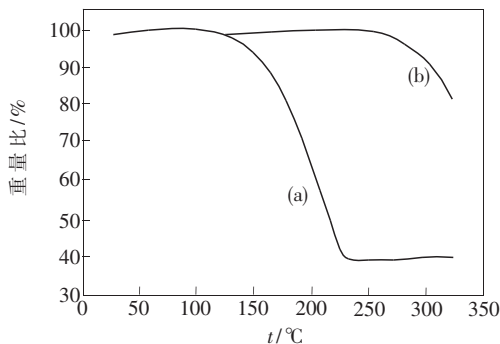


图 8 介晶基元和液晶聚合物的 TGA 图
Fig. 8 Thermo gravimetric analysis

4 结 论

虽然对蓝相已研究了相当长的时间,但人们对蓝相结构的认识仍不很明确,对于蓝相液晶的认知大多数都停留于只显示单一色调的织构分析上。本文采用具有多种色彩的蓝相小板块织构的

(反,反)-4-丙基-4'-乙基双环己烷液晶,显示了蓝相液晶的另一种晶态特征,拓宽了人们对蓝相液晶织构的认知范围。本文将蓝相小板块液晶基元接枝到聚硅氧烷主链上合成了聚硅氧烷侧链液晶,得到了介晶区间为 100.5℃ 的液晶聚合物。

在偏光显微镜下发现,所合成的液晶聚合物在降温过程中显示出了非常罕见的聚合物近晶 A 球粒织构,这是区别于聚合物向列型球粒织构的又一种球粒织构。该织构的发现丰富了聚硅氧烷侧链液晶织构的种类。

参 考 文 献:

[1] Shibaev P V, Tang K, Genack A Z. Color changing and lasing stretchable cholesteric films [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(8):3022-3025.

[2] 杜渭松,高潮,邱少君. 宽发射聚芳衍生物的合成及其光谱特性 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26 (1):1-4.

[3] 李辉,杜渭松,李建. 芳环上氟原子对手性液晶分子扭曲力的影响 [J]. *液晶与显示*, 2011,26 (1): 5-8.

[4] Ansgar K, Heino F. A new type of macroscopically oriented smectic-A liquid crystal elastomer macromol [J]. *Rapid Commun*, 2007, 28(6):55-62.

[5] Reinitzer F. Beitrüige zur kenntniss des cholesterins [J]. *Montash Chem.*, 1888, (9):421-435.

[6] 周其凤,王新久. 液晶高分子 [M]. 北京:科学出版社, 1994:1-19.

[7] 杨永忠,刘鸿,高仁孝. 反-4-(反-4'-正丙基环己基)环己醇的合成与表征 [J]. *化学研究与应用*, 2005, 17(2): 235-236.

[8] Beyer P, Zentel R. Photoswitchable smectic liquid-crystalline elastomers [J]. *Macromol. Rapid Commun*, 2005, 26(9):874-879.

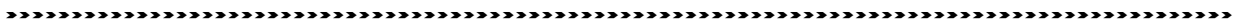
[9] 杨燕.²⁹Si,¹H 核磁共振(NMR)法研究含氢硅油结构 [J]. *塑料工业*,1986,6(1):45-48.

[10] Gray G W. *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*[M]. Newyork: Aademie Press, 1964: 1962-1965.

[11] 张宝砚. 液晶离聚物 [M]. 北京:科学出版社, 2009:4-11.

[12] Wright D C, Mermin N D. Crystalline liquids: The blue phase [J]. *Rev. Mod. Physics*, 1989, 61:385-432.

[13] Meiboom S, Sethna J P, Anderson P W. Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals [J]. *Phy. Rev. Let.*, 1981, 46(18):1216-1219.



《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便,论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生,本刊编辑部特提请文章作者注意:论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人,所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章,投稿前应仔细斟酌,考虑周全,并征得所有合作者的同意,同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时,应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则,编辑部有权拒绝其要求。

《液晶与显示》编辑部