

文章编号:1007-2780(2016)02-0142-07

环己烷类聚硅氧烷侧链液晶的合成 与液晶行为研究

李 颖*

(西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘要:选用环己烷类液晶基元反式-4-乙烯基-反式-4'-丙基双环己烷(M_A)和反式-4-丁烯基-反式-4'-丙基双环己烷(M_B), 通过硅氢加成反应将其接枝到柔性的聚硅氧烷主链上, 合成了含有 2 种环己烷结构的聚硅氧烷侧链液晶 P_{AB} , 产率为 80.3%。采用傅立叶变换红外光谱法(FTIR)和氢核磁共振谱法(^1H -NMR)对其分子结构进行表征, 说明其分子结构符合预期; 采用热台偏光显微镜法(POM)和 X 射线衍射法(XRD)对其液晶相类型和液晶行为进行观察和分析, 发现在升降温过程中所呈现出胆甾相油状条纹结构和小板块织构, 揭示出因有序度不同所导致的不同织构特征; 采用差示扫描量热法(DSC)和综合热分析法(TGA)对其热性能进行分析, 确定其液晶区间为 28.68 K, $T_{d(5wt\%)}$ 为 405.25 $^{\circ}C$, 均高于液晶基元的液晶区间和热稳定性。

关键词:环己烷液晶; 聚硅氧烷侧链液晶; 胆甾相小板块织构; 液晶区间

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163102.0142

Synthesis and mesomorphic behavior of side-chain liquid-crystalline polysiloxanes containing two mesomorphic monomer with cyclohexane

LI Ying*

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

Abstract: A novel Side-Chain Liquid-Crystalline Polysiloxanes containing two Mesomorphic monomer with Cyclohexane (P_{AB}) was synthesized by graft polymerization, using (trans, trans)-4-propyl-4'-vinyl- bicyclohexane(M_A) and (trans, trans)-4-propyl-4'-butenyl - bicyclohexane(M_B) with Cyclohexane groups, and the production rate is 80.3%. The molecular structure of P_{AB} was confirmed by means of Fourier transform infrared spectroscopy and Hydrogen-nuclear magnetic resonance spectra. Liquid crystal phase and liquid crystal behavior of P_{AB} were analyzed by polarizing optical microscopy

收稿日期: 2015-09-15; **修订日期:** 2015-10-20.

基金项目: 西部地区人才培养特别项目 (No. 201408615042); 陕西省教育厅专项科研计划资助项目 (No. 2013JK0920)

Supported by Special Project for Skilled People in Western Region of China (No. 201408615042); Foundation Education Project Provided by Shaanxi Government (No. 2013JK0920)

* 通信联系人, E-mail: liyingxust@126.com

(POM) and X-ray diffraction(XRD), illustrating the cholesteric oily striated texture and platelet texture during increasing and decreasing temperature, and different texture character resulting from order of molecular chain. Thermal properties of P_{AB} were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analyzer (TGA), confirming the Mesomorphic region of 28.68 K and the 5% TG temperature($T_{d(5wt\%)}$) of 405.25 °C, which are higher than that of M_A and M_B .

Key words: cyclohexane liquid crystal; side-chain liquid-crystalline polysiloxanes; cholesteric platelet texture; mesomorphic region

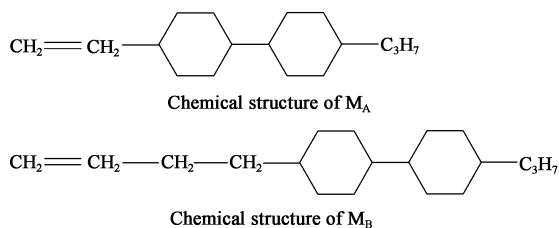
1 引 言

侧链液晶聚合物(SCLP)为液晶聚合物的一个分支,液晶基元链接于柔性高分子侧链上,其化学结构包括三部分:柔性的聚合物主链、液晶基元和柔性间隔基团^[1-3]。侧链液晶聚合物不但具有和小分子液晶同样的光电效应,如电控双折射(ECB)效应、Fredericksz 转变、威廉姆斯畴(williams' Domain)形成、向列型(TN)效应和动态散射(DS)效应等,还具有高聚物材料所特有的优异性能^[4-6],如较低的玻璃化转变温度、较好的粘温特性及较快的光电响应(上升响应时间可达 60 ms)、取向态在无电场作用时可长时间保持稳定,且其取向松弛速率远低于小分子液晶,这些优异的性能使得液晶聚合物有着广泛的应用领域^[7-10]。本论文采用柔性的聚硅氧烷为主链,通过硅氢加成反应直接把液晶基元反式-4-乙烯基-反式-4'-丙基双环己烷(M_A)和反式-4-丁烯基-反式-4'-丙基双环己烷(M_B)同时接枝于聚合物柔性主链上,合成含有两种环己烷类液晶基元的新型聚硅氧烷侧链液晶。该侧链液晶聚合物在升温 and 降温过程中分别呈现出胆甾相的油状条纹织构和小板块织构,液晶温度区间为 28.68 K,宽于液晶单体 M_A (2.10 K)和 M_B (11.50 K)的液晶区间。本文首次采用两种环己烷结构的液晶基元合成了聚硅氧烷侧链液晶,并对这一新型的液晶聚合物进行了详细的结构表征和液晶行为研究,研究结果丰富了液晶聚合物的种类,有利于进一步了解不同液晶基元的引入对液晶聚合物性能的影响以及液晶聚合物结构与性能之间的关系,对以后制备功能性液晶聚合物有着借鉴意义。

2 实 验

2.1 主要实验原料

反式-4-乙烯基-反式-4'-丙基双环己烷(M_A)、反式-4-丁烯基-反式-4'-丙基双环己烷(M_B),化学纯,西安瑞联近代电子材料有限责任公司;聚烷基氢硅氧烷(PMHS),化学纯,日本东芝化学品公司;四氢呋喃、六氯合铂酸和甲苯,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;甲醇,分析纯,天津市百世化工有限公司。



结构式 1 液晶基元的化学结构式

Structure1 Chemical structure of M_A and M_B

2.2 主要实验仪器

傅立叶变换红外光谱仪 WQF-310,北京第二光学仪器厂;超导核磁共振仪 INOVA-400 MHz,美国 Varian 公司;热台偏光显微镜(配控温热台及照相机)Eclipse E400,日本尼康公司;差示扫描量热仪 2910,TA Instrument Company(升温速率为 10 °C/min);综合热分析仪 TGA Q50,TA Company(升温速率为 10 °C/min);X-射线衍射仪 D/MAX-3C,日本理学株式会社;控温真空干燥箱 ZKF-30,上海实验仪器厂。

2.3 环己烷类侧链液晶聚合物的合成

采用环己烷类液晶基元 M_A 和 M_B ,通过与聚烷基氢硅氧烷(PMHS)之间的硅氢加成反应,合成环己烷类聚硅氧烷侧链液晶。具体实施方案如

3.2 液晶性能分析

用热台偏光显微镜分析 M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的液晶织构,如图4可知, M_A 在升降温过程中均呈现多彩蓝相小板块织构^[11-12],各板块颜色相异,色彩绚烂,是少数蓝相液晶的特有织构。观察升温过程,发现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,且随温度的升高板块颜色趋呈蓝色,液晶区间较窄为 2.1

°C。 M_B 在升降温过程中均呈现胆甾相的彩色油状条纹织构,随着温度的升高彩色油状条纹流动速率加快并不断的变换颜色,液晶区间为 11.5 °C。 P_{AB} 在升温过程中呈现胆甾相的油状条纹织构^[13-14],随着温度的升高油状条纹织构开始不断的移动,降温时出现了浅黄色的胆甾相不规则小板块织构,随着温度的降低小版块织构的边缘逐渐清晰。

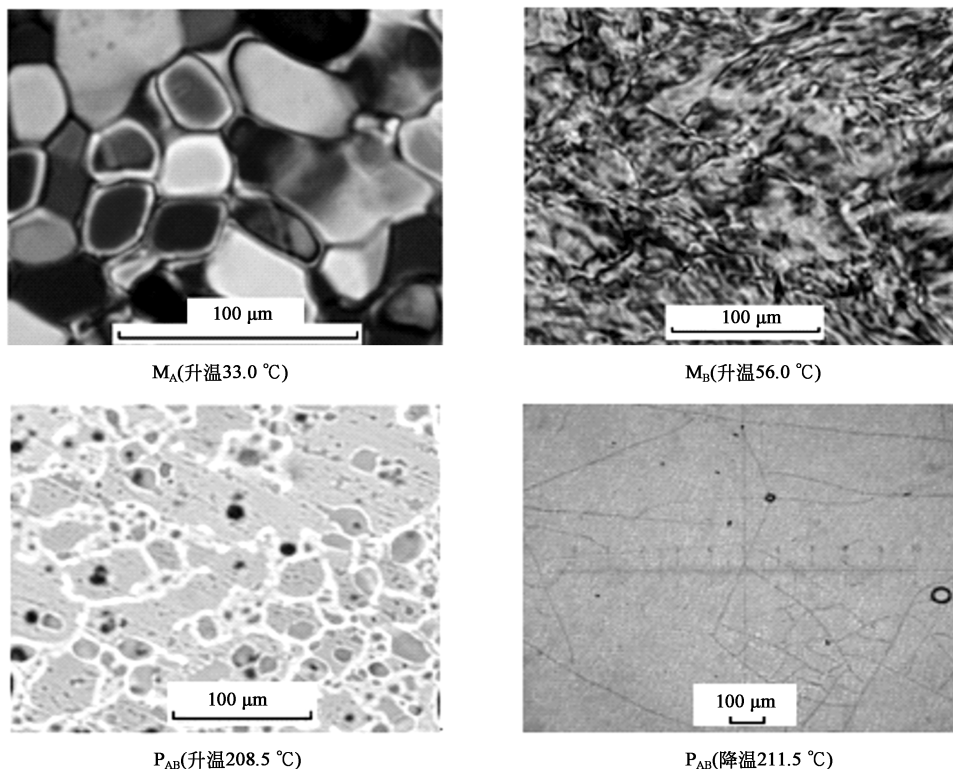


图4 M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的偏光显微镜图

Fig. 4 Optical textures of M_A , M_B and P_{AB}

对比液晶基元和聚硅氧烷侧链液晶的织构图,发现二者存在显著的差异。这种差异是由于二者所属的液晶相的不同所导致的织构上的差异。出现不同液晶相的原因为:其一,二者的分子结构不同, M_A 和 M_B 为小分子液晶基元,而 P_{AB} 则为侧链上接有小分子液晶基元的侧链液晶聚合物;其二, M_A 、 M_B 和 P_{AB} 中液晶分子排列的平移缺陷(位错)和取向状态的局部缺陷(向错)也不同;其三, M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的有序度不同^[15]。

3.3 环己烷类液晶基元的热性能分析

M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的相转变温度、相应的热焐值

及质量损失 5%时所对应的温度($T_{d(5wt\%)}$)如图5、图6和表1所示。 M_B 的熔点(T_m)、清亮点温度(T_i)和 $T_{d(5wt\%)}$ 高于 M_A , P_{AB} 则远高于 M_A 和 M_B 。一般来说,液晶基元结构中刚性基元的刚性大小和分子量大小对其相转变温度和热稳定性影响较大。 M_A 和 M_B 中的刚性基元相同,但 M_B 的分子量大于 M_A ,因此 M_B 的分子间相互作用力较大,导致液晶态时液晶分子解取向的难度增大,使 T_m 、 T_i 和 $T_{d(5wt\%)}$ 较高,而 P_{AB} 也因较高的分子量、较大的分子间相互作用力,其热稳定性也远高于 M_A 和 M_B 。

表 1 液晶基元 M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的热分析结果

Tab. 1 Thermal analysis of liquid crystalline monomer M_A , M_B and P_{AB}

	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$\Delta H_i/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta T/\text{K}$	$T_{d(5\text{wt}\%)} / ^\circ\text{C}$
M_A	35.50	11.63	37.60	1.34	2.10	202.51
M_B	53.98	12.98	65.48	1.97	11.50	209.88
P_{AB}	201.53	--	230.21	6.23	28.68	405.25

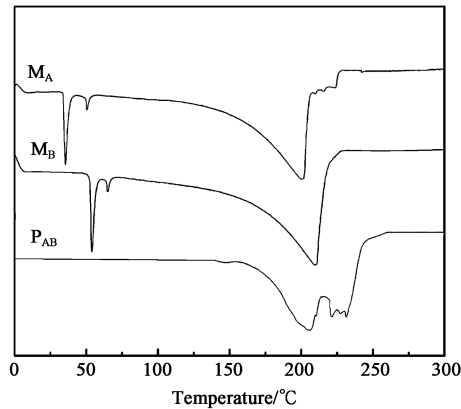


图 5 M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的 DSC 曲线图

Fig. 5 DSC thermogram of M_A , M_B and P_{AB}

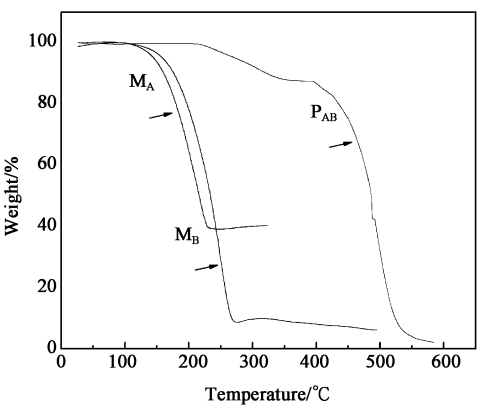


图 6 M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的 TGA 曲线图

Fig. 6 TGA thermogram of M_A , M_B and P_{AB}

3.4 环己烷类液晶基元的 X-射线衍射分析

X-射线衍射分析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 POM 和 DSC 法所不能代替的^[16]。一般来说胆甾相液晶,在广角区 $16^\circ < 2\theta < 20^\circ$ 有衍射峰出现,在 $8^\circ < 2\theta < 10^\circ$ 有一弱峰或在小角区 $2^\circ \sim 6^\circ$ 有峰出现;蓝相液晶会在小角区 $2^\circ \sim 6^\circ$ 范围内出现较强的峰,在广角区 17° 左右还会出现衍

射峰。根据以上液晶相的 X-射线特征峰,再结合 POM 分析结果,方能准确判断液晶相类型^[17]。从图 7 中 M_A 的 X-射线衍射图可看出在小角区 $2\theta = 6^\circ$ 有尖锐的衍射峰,这说明蓝相是一种稳定的相态,具有远程层间有序性,即具有层状结构,在广角区 $2\theta = 17^\circ$ 出现另一个衍射峰,该峰为蓝相液晶的一个典型衍射峰^[18],结合 POM 结果,可知 M_A 确为蓝相液晶基元。图 7 中 M_B 的 X-射线衍射谱图,在小角区 $2\theta = 5^\circ$ 有一个较尖锐的峰出现,说明具有远程层间有序性,即具有层状结构,

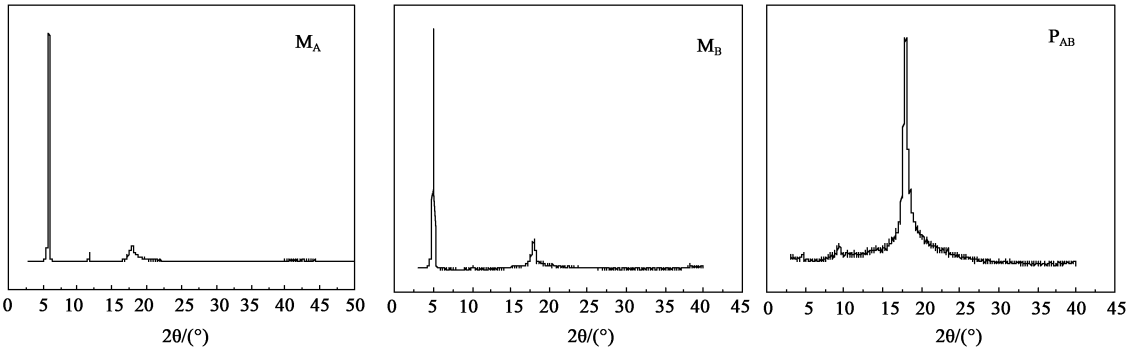


图 7 M_A 、 M_B 和 P_{AB} 的 X-射线衍射谱图(M_A 、 M_B 和 P_{AB} 于升温过程中在 33.0°C 、 57.0°C 和 208.5°C 淬火处理)

Fig. 7 X-ray diffraction spectra of M_A , M_B and P_{AB} (M_A , M_B and P_{AB} quenched at 33.0°C , 57.0°C and 208.5°C during the increasing temperature)

而在广角区 $2\theta=18^\circ$ 还出现一较强的衍射峰,符合胆甾相液晶的 X-射线衍射特征,结合 POM 结果,可确定 M_B 为胆甾相液晶基元。分析图 7 中 P_{AB} 的 X-射线衍射谱图,可知在 $2\theta=8\sim 10^\circ$ 和 $2\theta=18^\circ$ 附近有衍射峰出现,符合胆甾相液晶的衍射峰特征,结合 POM 分析结果,可以确定此 P_{AB} 属于胆甾相。

4 结 论

采用环己烷类液晶基元 M_A 和 M_B , 合成了同时含有 2 个液晶基元的环己烷类聚硅氧烷侧链液晶 P_{AB} 。通过对其结构进行表征,证明其分

子结构符合预期。 P_{AB} 在升降温过程呈现出胆甾相油状条纹织构和小板块织构,相较于 M_A 在升降温的过程中呈现出的独特多彩蓝相小版块织构,和 M_B 呈现出的胆甾相的彩色油状条纹织构,揭示出因有序度不同所导致的不同织构特征。 P_{AB} 的液晶区间为 28.68 K,高于 M_A (2.10 K) 和 M_B (11.50 K) 的液晶温度区间,其中 M_A 的液晶区间很窄,这与其蓝相液晶相的出现有关(蓝相液晶的液晶温度区间通常为 1 K 左右)。 P_{AB} 的 T_m 、 T_i 和 $T_{d(5wt\%)}$ 分别为 201.53°C 、 230.21°C 和 405.25°C ,热稳定性均高于 M_A 和 M_B ,这与其较高的分子量、较大的分子间相互作用力有关。

参 考 文 献:

- [1] CHEN S, SHU X, XIE H L, *et al.* Synthesis and liquid crystalline behavior of 2, 5-disubstituted styrene-based random copolymers; Effect of difference in length of the rigid core on the mesomorphic behavior of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. *Polymer*, 2013, 54(14): 3556-3565.
- [2] 冯圣玉,张洁,李美江,等. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:293-302.
FENG S Y, ZHANG J, LI M J, *et al.* *Silicone Polymer and Applician* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 293-302. (in Chinese)
- [3] LI Y, ZHANG G C, JIANG Y, *et al.* Synthesis and characterization of side-chain liquid-crystalline polysiloxanes exhibiting spherulite texture of polymeric smectic a phase [J]. *J. Chem. Res.*, 2011, 35: 715-719.
- [4] GUERRIERO G, ALDERLIESTEN R, DINGEMANS T, *et al.* Thermotropic liquid crystalline polymers as protective coatings for aerospace [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2011, 70(4): 245-251.
- [5] TONG Y F, CHEN L, CHEN Y W, *et al.* Enhanced conductivity of novel star branched liquid crystalline copolymer based on poly (ethylene oxide) for solid polymer electrolytes [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258(24): 10095-10103.
- [6] 黄世强,孙争光,李盛彪. 新型有机硅高分子材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004:219-238.
HUANGS Q, SUN Z G, LI S B. *New Silicone Polymer Material* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 219-238. (in Chinese)
- [7] 谭松庭,韦春,王勇,等. 液晶聚酯与环氧嵌段共聚物的合成及表征[J]. 高分子学报,2002(2):249-252.
TAN S T, WEI C, WANG Y, *et al.* Synthesis and characterization of liquid crystalline polyester and epoxy block copolymer [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2002(2): 249-252. (in Chinese)
- [8] FULLER M J, WALSH C J, ZHAO Y. 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic acid derivatives, their spectral behavior and their chemical interaction with hydrated iron oxide nanopar [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(3): 952-953.
- [9] LI Y, ZHANG G C, SHAO S Y. Study on the properties of mesogenic monomer exhibiting blue phase and synthesis of side-chain liquid-crystalline polysiloxanes [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2011, 399-401: 1071-1074.
- [10] HATUI G, SAHOO S, DAS C K, *et al.* Effect of nanosilica and polyphosphazene elastomer on the in situ fibrillation of liquid crystalline polymer (LCP) and thermo-mechanical properties of polybutylene terephthalate (PBT)/LCP blend system [J]. *Mater. Des.*, 2012, 42: 184-191.
- [11] FAN X H. *Graphic Liquid Crystalline Polymers-Molecular Design, Synthesis and Applications* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [12] LI Y. Study on the Structure and liquid crystal behavior of cyclohexane liquid crystal monomer [J]. *Advanced Ma-*

terials Research, 2012, 482-484; 855-858.

[13] DU B G, HU J S, ZHANG B Y, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of side-chain cholesteric liquid-crystalline polymers containing menthyl groups[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(6): 5559-5565.

[14] 周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994.
ZHOUQ F, WANG X J. *Liquid Crystalline Polymer* [M]. Beijing: Science Press, 1994: 24-67. (in Chinese)

[15] SINGH U, HUNTE C, GLEESON H. Optical activity of a side group cholesteric liquid crystalline silicone[J]. *Liquid Crystals*, 2001, 28(5): 697-701.

[16] CHANDRASEKAR S. *Liquid Crystals* [M]. New York: Cambridge University Press, 1977: 521.

[17] SUN Q J, ZHANG B Y, JIA Y G, *et al.* Mesomorphism enhancement of modified side-chain liquid-crystalline polysiloxanes by copolymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(3): 1196-1201.

[18] 张宝砚. 液晶离聚物[M]. 北京:科学出版社,2009:5-20.
ZHANGB Y. *Liquid Crystalline Ionomer*[M]. Beijing: Science Press, 2009: 5-20. (in Chinese)

作者简介:李颖(1980—),女,陕西西安人,博士,讲师,主要从事新型液晶高分子及液晶基元的研究。E-mail:liyingxust@126.com