

室温显示胆甾相的侧链液晶聚合物的合成与表征

高利, 郭璐璐, 陈新诗, 杨淼, 田梅

引用本文:

高利, 郭璐璐, 陈新诗, 等. 室温显示胆甾相的侧链液晶聚合物的合成与表征[J]. 液晶与显示, 2020, 35(6): 524–530.

GAO Li, GUO Lu-lu, CHEN Xin-shi, et al. Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymers displaying cholesteric phase at room temperature[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(6): 524–530.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/YJYXS20203506.0524>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

螺旋扭曲力常数对常黑聚合物稳定胆甾液晶光电性能的影响

Influence of helical twisting power on electro-optical properties of normal-mode polymer-stabilized cholesteric texture
液晶与显示. 2016, 31(4): 358–362 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163104.0358>

环己烷类聚硅氧烷侧链液晶的合成与液晶行为研究

Synthesis and mesomorphic behavior of side-chain liquid-crystalline polysiloxanes containing two mesomorphic monomer with cyclohexane
液晶与显示. 2016, 31(2): 142–148 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163102.0142>

聚合物稳定胆甾相滤色液晶光阀的显示研究

Color-filtering liquid crystal switch based on polymer-stabilized cholesteric texture
液晶与显示. 2016, 31(4): 347–352 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163104.0347>

聚合物稳定蓝相液晶用单体研究进展

Advances on monomers used in polymer stabilized blue phase liquid crystal
液晶与显示. 2016, 31(3): 249–257 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163103.0249>

多彩液晶微胶囊的制备及性能研究

Preparation and properties of polychromatic liquid crystal microcapsules
液晶与显示. 2019, 34(7): 682–689 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193407.0682>

文章编号:1007-2780(2020)06-0524-07

室温显示胆甾相的侧链液晶聚合物的合成与表征

高 利¹, 郭璐璐², 陈新诗³, 杨 森¹, 田 梅^{3*}

(1. 新乡医学院三全学院 化学教研室, 河南 新乡 453003;

2. 广西壮族自治区环境保护科学研究院, 广西南宁 530000;

3. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:将聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)与向列相柔性单体 11-(4'-(4-乙氧基苯甲酸)苯)十一烯酸酯(M_1)和胆甾相单体烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯(M_2)接枝共聚合成了聚合物 $P_1 \sim P_7$ 。利用红外光谱(FTIR)、氢谱(^1H NMR)、差示扫描量热法(DSC)、偏光分析(POM)、X 射线衍射分析(XRD)、热失重分析(TGA)、旋光分析等手段研究了单体和聚合物的结构和液晶性能。结果表明,除聚合物 P_7 为向列型液晶聚合物外, $P_1 \sim P_6$ 为胆甾型液晶聚合物,即向列相柔性单体 M_1 的引入并未改变胆甾相,而且与柔软的硅氧烷主链共同作用起到了降低玻璃化温度(P_5 、 P_6 在室温即出现液晶态)、拓宽液晶区间、稳定液晶相、降低成本的作用,有利于液晶聚合物的应用。

关键词:手性侧链液晶聚合物;胆甾相;接枝共聚

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20203506.0524

Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymers displaying cholesteric phase at room temperature

GAO Li¹, GUO Lu-lu², CHEN Xin-shi³, YANG Miao¹, TIAN Mei^{3*}

(1. Chemistry Department, Sanquan College of Xinxiang Medical University, Xinxiang 453003, China;

2. Scientific Research Academy of Environmental Protection, Nanning 530000, China;

3. Northeastern University College of Sciences, Shenyang 110004, China)

Abstract: A series of liquid crystal (LC) polymers ($P_1 \sim P_7$) were synthesized by grafting with nematic flexible monomer 4-(undec-10-enyloxy) phenyl 4-ethoxybenzoate (M_1) and cholesteric monomer cholesteryl allyloxybenzoate (M_2) to polymethyl hydrosiloxane (PMHS). The chemical structures and properties of the monomers and copolymers were investigated by means of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance hydrogen spectrometer (^1H NMR), differential scanning calorimetry (DSC), polarised optical microscopy (POM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and polarimeter. The analyses show that $P_1 \sim P_6$ are cholesteric LC polymers, except that P_7 is a nematic LC polymer. The introduction of nematic flexible monomer M_1 did not change the cholesteric phase. The introduction of M_1 together with the

收稿日期:2019-09-12;修订日期:2019-11-07.

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(No.20B350007);校级教学改革研究重点项目(No.201508)

Supported by Key Scientific Research Project of Henan Higher Education Institutions(No.20B350007);
Projects of University Teaching Reform Research(No.201508)

* 通信联系人, E-mail: tianmei613@sina.com

soft siloxane main chain play a role in reducing the glass transition temperature (P_5 and P_6 show LC state at room temperature), widening the LC range, stabilizing the LC phase and reducing the cost, which is beneficial to the application of LC polymers.

Key words: chiral side-chain liquid crystal polymer; cholesteric phase; graft copolymerization.

1 引言

胆甾相液晶的分子呈扭曲螺旋排列^[1-2],因而具有独特的光学和电学性质^[3-4],包括光的选择性反射^[5-8]和热致变色^[9-12]。胆甾相聚合物不仅具有独特的光电性质,同时也具备了高分子易加工的特性,从而受到广泛的关注。

烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯(M_2)是液晶性能非常好的胆甾相液晶单体,液晶区间宽(131.5℃),具有特殊的光学性能——选择性反射特性。但因其熔点及成本较高,应用受到限制。本文采用具有较长柔性间隔基、价廉、易合成的向列相柔性液晶单体 11-(4'-(4-乙氧基苯甲酸)苯)十一烯酸酯(M_1)与 M_2 以不同的比例接枝共聚到聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)上,制备得到系列聚合物 $P_1 \sim P_7$ 。单体 M_1 既提供了良好的柔性又降低了液晶聚合物的成本。研究了柔性单体 M_1 的含量对液晶聚合物性能的影响。

2 实验

2.1 试剂和仪器

对羟基苯甲酸、乙氧基苯甲酸:化学纯,北京试剂一厂;对苯二酚、十一烯酸、烯丙基溴:化学纯,沈阳市新兴试剂厂;聚甲基含氢硅氧烷:化学纯,吉林省化学工业公司;胆甾醇、吡啶、四氢呋喃、乙醇:化学纯,沈阳市新西试剂厂。

红外光谱(FT-IR)(美国 PE 公司 Spectrum One 红外光谱仪)^[13];差示扫描量热(DSC)分析(德国 NETZSCH 公司 DSC-204 差示量热扫描仪)^[14];偏光显微(POM)分析(LEICA DMRX 型偏光显微镜)^[1-2];旋光测量(美国 PE 公司的 Model 341 比旋光度测定仪);氢谱(^1H NMR)(采用美国 Varian 公司 WH290PFT 型核磁共振仪)^[16];X 射线衍射分析(XRD)(日本 Rigaku 公司的 KMAX-3A 型 X-射线衍射仪)^[17]。

2.2 液晶单体 M_1 和 M_2 的合成

M_1 、 M_2 的合成路线如图 1、图 2 所示。

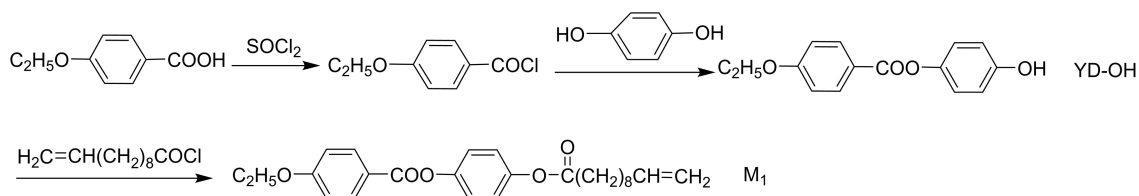


图 1 M_1 的合成方案

Fig.1 Synthetic scheme of M_1

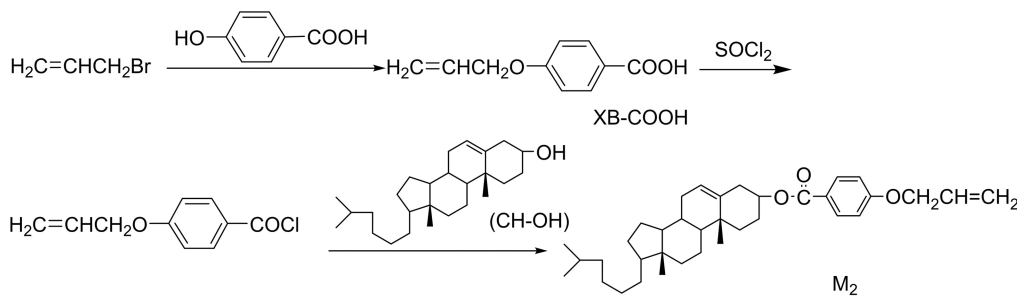


图 2 M_2 的合成方案

Fig.2 Synthetic scheme of M_2

(C=O), 1 643(C=C), 1 610, 1 509 (Ar)。

M_2 的产率: 55%。 ^1H NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 7.870~6.920 (m, 4H, Ar—H), 5.240~5.230 (d, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ —), 5.890 (m, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ —), 4.610 (d, 2H, — CH_2 —), 2.030~0.670 0 (m, 43H, cholestery—H)。IR (KBr, cm^{-1}): 2 960, 2 850 (C—H), 1 704 (C=O), 1 641(C=C), 1 605, 1 510 (Ar)。

IR 表明: YD—OH 和 CH—OH 中的氢键在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近的伸缩振动峰消失, 十一烯酸和烯丙氧基苯甲酸在 $3\,200\sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 出现的羧酸缔合峰和 $1\,682\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 附近的羧酸中的羰基伸缩振动峰消失, 说明反应物发生了成酯反应。 ^1H NMR 结果表明所得到的 M_1 和 M_2 符合分子设计。

聚合物 $P_1\sim P_7$ 的红外谱图基本相似, 各吸收峰的位置和强度大体相同, 以聚合物 P_4 为例进行红外光谱的分析。其红外谱图(图 4)中没有出现原料 PMHS 中 $2\,169\text{ cm}^{-1}$ 处 Si—H 的伸缩振动峰, 说明 PMHS 中的 Si—H 键上的 H 已被其他基团取代。在 $1\,738\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰, 对应分子中的羰基吸收峰。聚合物在 $1\,203\sim 1\,015\text{ cm}^{-1}$ 之间宽而强的多重吸收峰则是 Si—O—Si 的伸缩振动吸收引起的, 与 PMHS 相比, Si—O—Si 吸收峰的峰位与强度几乎没有变化, 说明聚合物的主链仍是聚硅氧烷链。通过以上分析, 单体 M_1 和 M_2 与 PMHS 发生了接枝共聚, 再结合聚合物的理化性质可以断定聚合物 $P_1\sim P_7$ 符合分子设计。

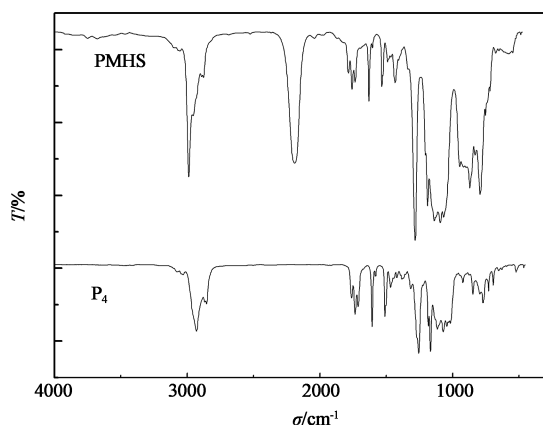


图 4 PMHS 和 P_4 的红外光谱

Fig.4 FT-IR spectra of PMHS and P_4

M_2 、 $P_1\sim P_6$ 具有旋光活性, 表 1 中的旋光度是 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品的四氢呋喃溶液在钠光灯 586 nm 波长下的比旋光度值。

3.2 液晶性能分析

3.2.1 单体的液晶性能分析

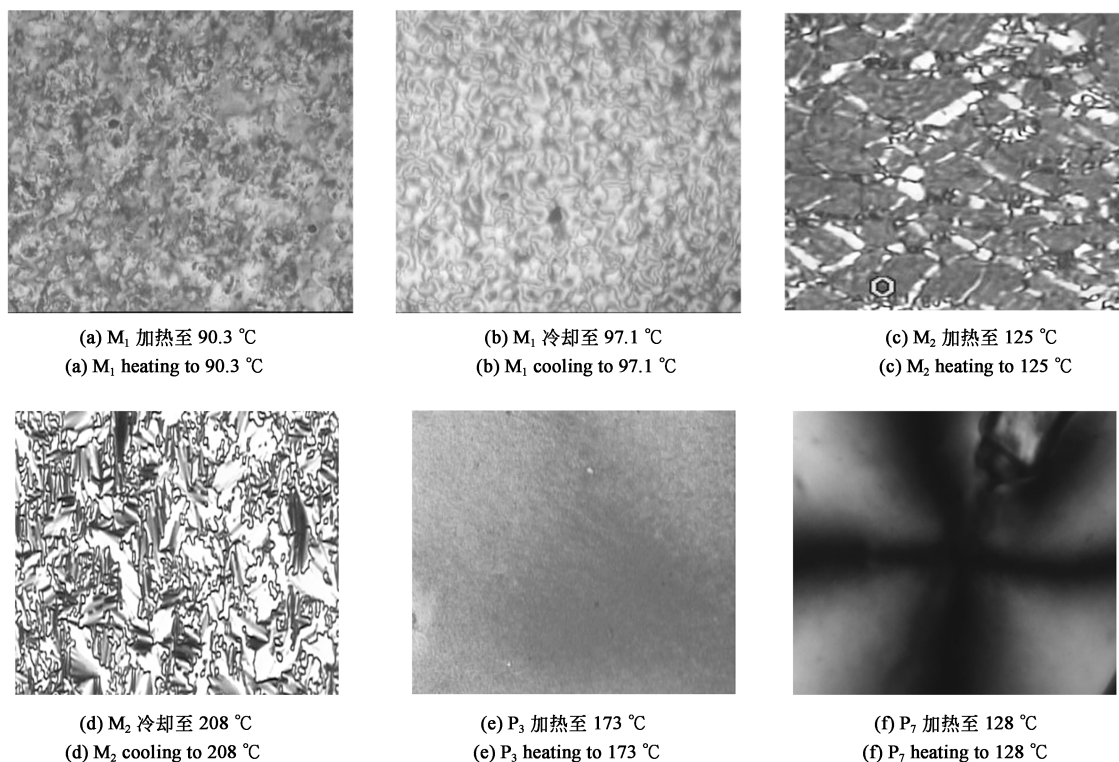
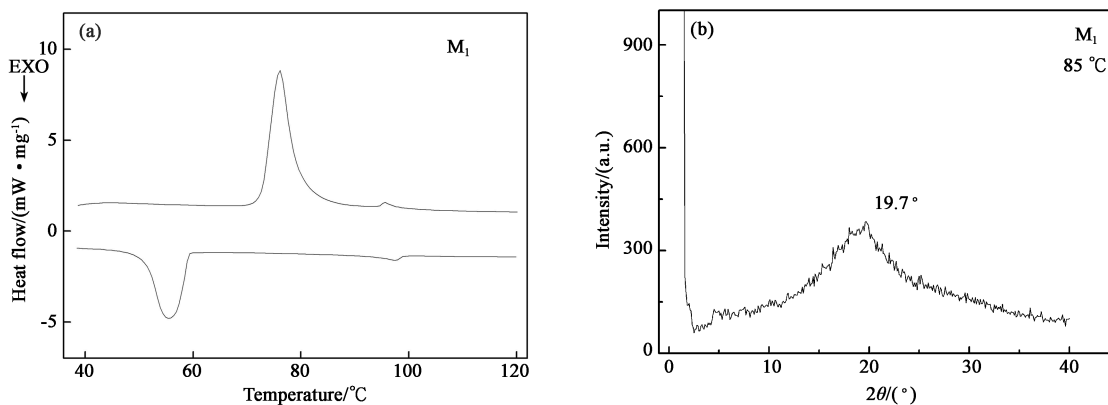
液晶单体 M_1 在升降温过程中分别表现出纹影织构(图 5(a))和丝状织构(图 5(b))。偏光(POM)观察到的相转变温度与 DSC 所测的基本相符。纹影织构在向列相和近晶相液晶中都能观察到, 而丝状织构是向列相特有的织构。 M_1 显示出的纹影织构在施加一个剪切力后, 该织构转变为丝状织构。从 M_1 的 DSC 曲线上(图 6(a))可以看出在熔点与清亮点之间没有其他相转变, 说明纹影织构和丝状织构同属一个相, 即向列相。 M_1 的 XRD 结果(图 6(b))证实了 POM 分析的结果。即 M_1 在升温至 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 XRD 结果显示在广角区 19.7° 附近有一个弥散峰, 而小角区没有出现衍射峰, 说明液晶分子有序排列中没有长程有序的层状排列(近晶相), 因此 M_1 为热致双变向列相。

M_2 在升降温过程中显示出了胆甾相液晶典型的油丝织构(图 5(c)), 同时在降温过程中出现了破碎焦锥织构(图 5(d))。油丝织构、指纹织构和破碎焦锥织构都会出现在胆甾相液晶中。当胆甾相液晶螺旋状分子的指向矢分别垂直、平行或与载玻片表面斜交时, 即出现油丝、指纹和破碎焦锥织构。 M_2 在升降温过程中出现了选择性反射现象, 随着温度的升高观察到的颜色由红变绿, 即出现了蓝移。选择性反射现象的出现与胆甾相液晶的螺距有关, 如公式(1), 反射光的波长是折射率的平均值与胆甾液晶分子螺距的乘积。当反射光的波长在可见光范围时, 胆甾相液晶分子反射可见光, 即出现了选择性反射现象。胆甾相的螺距受外场的作用而发生变化, 如随着温度的升高而变小, 因而出现蓝移现象。

$$\lambda = np \quad (1)$$

其中: $n = (n_o + n_e)/2$ 是寻常光(n_o)和非寻常光(n_e)折射率的平均值, p 是螺距, λ 是反射光的波长。

M_2 有较宽的液晶区间($131.5\text{ }^\circ\text{C}$), 但受其熔点的影响, 液晶态只能在较高的温度($115.5\text{ }^\circ\text{C}$)时出现, 因而其应用受到限制。降低液晶态出现的温度, 甚至使其在室温即出现液晶态会大大拓宽其使用范围。

图 5 M_1 、 M_2 、 P_3 和 P_7 的偏光织构。Fig.5 Optical textures of M_1 , M_2 , P_3 and P_7 .图 6 M_1 的 DSC(a)和 X 射线衍射(b)图Fig.6 Results of DSC (a) and (b) XRD of M_1

3.2.2 聚合物的液晶性能分析

聚合物 $P_1 \sim P_7$ 的热性能通过 DSC、POM、TGA 进行了分析,结果见表 1。从表 1 可以看出,随着 M_1 含量的增加,聚合物 $P_1 \sim P_7$ 系列的玻璃化转变温度(T_g)、清亮点(T_i)以及液晶区间(ΔT)逐渐降低。这主要是因为单体 M_1 与主链间有较长的柔性间隔基,而单体 M_2 与主链间的

柔性间隔基较短。较长的柔性间隔基使聚合物的刚性降低,因而 M_1 含量增加会引起 T_g 和 T_i 的下降。另外 M_2 结构中含有胆甾醇基团,刚性较大。随着单体 M_2 含量的降低,侧基的刚性降低,也会导致聚合物的 T_g 和 T_i 下降。以上两种作用的共同结果使得聚合物 $P_1 \sim P_7$ 的 T_g 、 T_i 以及 ΔT 逐渐降低。TGA 的分析结果表明,聚合物 $P_1 \sim P_7$

的5%的热失重温度均在320℃以上,说明该系列聚合物有良好的热稳定性。

聚合物除 P_7 (不含 M_2 单体)外,都观察到了胆甾相的Grandjean织构(图5(e))。 P_7 表现出纹影织构(图5(f)),为向列相液晶聚合物。 P_1 是 M_2 的均聚物, P_1 玻璃化温度比 M_2 的熔点下降了62.1℃,液晶区间增宽了75.7℃。说明该聚合起到了降低液晶出现的温度和稳定液晶相的作用。这是由于含Si—O—Si单键的主链因其内旋能低而具有很强的柔性,导致聚合物的玻璃化温度大大降低,因而使液晶态在较低的温度时出现(53.4℃)。 P_1 的清亮点(260.6℃)比 M_2 的清亮点(247.0℃)高,这是由于硅氧烷主链的聚合作用增强了分子间的作用力,解取向所需要的能量增高,因而 P_1 的清亮点增高。以上两个方面的共同作用拓宽了 P_1 的液晶区间。随着 M_1 单体的加入及含量的增加,聚合物 $P_2 \sim P_6$ 的玻璃化温度下降直至17.3℃,即 P_5 和 P_6 在室温即显示出胆甾相。虽然随着 M_1 的加入液晶区间有所变窄,但仍然比 M_2 单体的液晶区间宽。以 P_6 为例,虽然聚合物中只含有14.28%的 M_2 单体,但 P_6 仍表现出胆甾相,并且在室温附近

(17.3℃)即表现出胆甾相,液晶区间为142.7℃,比 M_2 的液晶区间还要宽11.2℃。也就是说 M_1 单体的加入既保证了聚合物具有较宽的胆甾相液晶区间同时又实现了在室温显示胆甾相的目的,同时减少 M_2 的用量也大大降低了成本。

4 结 论

本文采用柔性单体 M_1 和胆甾相单体 M_2 与聚甲基含氢硅氧烷接枝共聚制备了一系列的胆甾相液晶聚合物,研究了 M_1 含量对液晶聚合物性能的影响。研究表明, $P_1 \sim P_6$ 为胆甾相液晶聚合物, P_7 为向列相液晶聚合物,液晶聚合物的5%的热失重温度均在320℃以上,热稳定性好。随着柔性单体 M_1 含量的增加,胆甾相液晶聚合物 $P_1 \sim P_6$ 的 T_g 、 T_i 逐渐降低。 M_1 单体和聚甲基硅氧烷主链的共同作用使得聚合物 P_5 、 P_6 在室温附近即出现胆甾相,与单体 M_2 相比 $P_1 \sim P_6$ 的液晶区间增宽。 M_1 、 M_2 与聚甲基含氢硅氧烷接枝共聚起到了降低液晶出现的温度、拓宽液晶区间、稳定液晶相、降低合成成本的目的。

参 考 文 献:

- [1] KIM Y, TAMAOKI N. A photoresponsive planar chiral azobenzene dopant with high helical twisting power [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(43): 9258-9264.
- [2] YAMAMOTO T, SANO M. Chirality-induced helical self-propulsion of cholesteric liquid crystal droplets [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(18): 3328-3333.
- [3] LUO C C, JIA Y G, SONG K M, *et al.* The effect of terminal alkoxy chain on mesophase behaviour, optical property and structure of chiral liquid crystal compounds derived from (—)-menthol [J]. *Liq. Cryst.*, 2017, 44(14-15): 2366-2378.
- [4] COATES D. Development and applications of cholesteric liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2015, 42(5/6): 653-665.
- [5] LIU Y M, YU L, JIANG Y, *et al.* Self-organized cholesteric liquid crystal polymer films with tunable photonic band gap as transparent and flexible back-reflectors for dye-sensitized solar cells [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 648-656.
- [6] ZHANG L Y, GAO Y Z, SONG P, *et al.* Research progress of cholesteric liquid crystals with broadband reflection characteristics in application of intelligent optical modulation materials [J]. *Chin. Phys. B*, 2016, 25(9): 096101.
- [7] KIM Y, TAMAOKI N. Asymmetric dimers of chiral azobenzene dopants exhibiting unusual helical twisting power upon photoswitching in cholesteric liquid crystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(7): 4918-4926.
- [8] ORZECOWSKI K, SIERAKOWSKI M W, SALA-TEFELSKA M, *et al.* Polarization properties of cubic blue phases of a cholesteric liquid crystal [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 69: 259-264.
- [9] LAI J C, CHENG W F, LIU C K, *et al.* Optically switchable bistable guest-host displays in chiral-azobenzene- and dichroic-dye-doped cholesteric liquid crystals [J]. *Dyes Pigments*, 2019, 163: 641-646.
- [10] YAMAMOTO T, KURODA M, SANO M. Three-dimensional analysis of thermo-mechanically rotating cholesteric liquid crystal droplets under a temperature gradient [J]. *Europhysics Letters*, 2015, 109(4): 46001.

- [11] YU M N, YANG H, YANG D K. Stabilized electrically induced Helfrich deformation and enhanced color tuning in cholesteric liquid crystals [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(46): 8728-8735.
- [12] OGIWARA A, KAKIUCHIDA H. Thermally tunable light filter composed of cholesteric liquid crystals with different temperature dependence [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. C*, 2016, 157: 250-258.
- [13] 张卫东, 李灵巧, 胡锦涛, 等. 基于堆栈稀疏自编码融合核极限学习机的近红外光谱药品鉴别 [J]. *分析化学*, 2018, 46(9): 1446-1454.
ZHANG W D, LI L Q, HU J Q, *et al.* Drug discrimination by near infrared spectroscopy based on stacked sparse auto-encoders combined with kernel extreme learning machine [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(9): 1446-1454. (in Chinese)
- [14] 庞博, 葛丰, 邱龙臻. 聚 3-己基噻吩-*b*-聚十六烷氧基联烯嵌段聚合物的制备及其场效应性能 [J]. *发光学报*, 2016, 37(6): 669-675.
PANG B, GE F, QIU L Z. Synthesis and field effect transistor performance of poly(3-hexylthiophene)-*b*-poly(hexadecyloxylallene) blockpolymer [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(6): 669-675. (in Chinese)
- [15] 白向阳, 陈诺, 檀文, 等. 席夫碱修饰的 α -氰基二苯乙烯荧光液晶材料的合成与发光性质 [J]. *发光学报*, 2016, 37(5): 532-537.
BAI X Y, CHEN N, TAN W, *et al.* Synthesis and luminescence property of schiff base modified α -cyanostilbene derivative fluorescent liquid crystals material [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(5): 532-537. (in Chinese)
- [16] 肖仕芸, 赵泽伟, 丁筑红, 等. 基于 ^1H NMR 与多元统计分析的薏苡仁油加速氧化特性研究 [J]. *分析化学*, 2020, 48(4): 551-558.
XIAO S Y, ZHAO Z W, DING Z H, *et al.* Study on accelerated oxidation characteristics of coix seed oil based on ^1H nuclear magnetic resonance and multivariate statistical analysis [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(4): 551-558.
- [17] 陆红波, 吴少君, 张超, 等. α -氰基取代二苯乙烯衍生物的合成与发光特性研究 [J]. *发光学报*, 2015, 36(9): 983-988.
LU H B, WU S J, ZHANG C, *et al.* Synthesis and photoluminescence property of α -cyanostilbene derivatives molecules [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(9): 983-988. (in Chinese)

作者简介:



高 利(1989—),女,河南濮阳人,硕士,讲师,2012 年于东北大学获得硕士学位,主要从事高分子新型材料的合成与性能测试研究。E-mail: 798731079@qq.com。



田 梅(1970—),女,黑龙江镜泊湖人,博士,副教授,2009 年于东北大学获得博士学位,主要从事功能液晶材料的研发工作。E-mail: tianmei613@sina.com。