

可交联型两性双亲分子的合成及其溶致液晶相结构的研究

吴晗宇, 冯训达

引用本文:

吴晗宇, 冯训达. 可交联型两性双亲分子的合成及其溶致液晶相结构的研究[J]. 液晶与显示, 2021, 36(8): 1069–1074.

WU Han-yu, FENG Xun-da. Synthesis and lyotropic liquid crystalline behavior of a cross-linkable zwitterionic amphiphile[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(8): 1069–1074.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0062>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

盘状苯并菲丙烯酸酯中间体的合成与液晶相行为研究

Synthesis and liquid crystalline phase behavior investigation of triphenylene acrylate intermediates

液晶与显示. 2017, 32(6): 424–432 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173206.0424>

苯并菲类盘状液晶的合成及应用

Synthesis and application of triphenylene discotic liquid crystals

液晶与显示. 2016, 31(1): 40–46 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163101.0040>

外界激励对生物类溶致液晶的影响

Effects of external excitations on biological lyotropic liquid crystals

液晶与显示. 2017, 32(10): 772–782 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173210.0772>

硅氧烷近晶相单体的合成及应用

Synthesis and application of organosiloxane smectic liquid crystals

液晶与显示. 2016, 31(9): 862–869 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163109.0862>

2-烷基-5-(4-烷氧基)苯基含氮杂环液晶合成与性能研究

Synthesis and properties of 2-n-alkyl-5-(4-n-alkoxy)phenyl nitrogen aromatic ring compounds used as liquid crystal

液晶与显示. 2018, 33(9): 725–733 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183309.0725>

文章编号:1007-2780(2021)08-1069-06

可交联型两性双亲分子的合成及其 溶致液晶相结构的研究

吴晗宇^{1,2}, 冯训达^{1,2*}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;

2. 东华大学 先进低维材料中心, 上海 201620)

摘要: 本文报道了一种可交联型两性双亲分子的设计及合成路线, 并进一步探究了其溶致液晶相态。以 1,10-二溴代癸烷、丙二酸二乙酯为原料, 在液晶分子烷基链末端引入两个可聚合甲基丙烯酸酯基官能团, 再通过与 1,3-丙烷磺酸内酯的季铵化反应合成了可聚合型两性离子液晶单元。通过核磁共振波谱(NMR)确定合成目标产物的化学结构。运用偏光显微镜(POM)表征并分析了该分子在水中的溶致液晶相行为。根据临界堆积参数(Critical Packing Parameter)推测, 该分子临界堆积参数 CPP 介于 1/2~1 之间, 与水共混自组装易于形成层状相。

关键词: 溶致液晶; 可交联型溶致液晶; 两性双亲分子

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2021-0062

Synthesis and lyotropic liquid crystalline behavior of a cross-linkable zwitterionic amphiphile

WU Han-yu^{1,2}, FENG Xun-da^{1,2*}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Center for Advanced Low-Dimension Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A cross-linkable zwitterionic amphiphile was designed and synthesized, which can self-assemble into lyotropic liquid crystals for the fabrication of ordered polymeric nanostructure. Bifunctional polymerizable methacrylate groups were introduced into the amphiphilic molecule to afford structural crosslinking by radical polymerization, which can be realized by the use of 1,10-dibromodecane and diethyl malonate as starting materials in the synthesis. Then the quaternization with 1,3-propanesultone yielded the final zwitterionic product that was confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Lyotropic liquid crystals of the molecule in water were prepared and characterized by polarizing optical microscopy (POM). Hydration of the amphiphile can form only lamellar mesophases. According to the critical packing parameter (CPP) theory, the molecular CPP of this am-

收稿日期: 2021-03-08; 修订日期: 2021-03-22.

基金项目: 国家自然科学基金(No.22075041)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.22075041)

* 通信联系人, E-mail: xunda.feng@dhu.edu.cn

phiphile is between 1/2 and 1 that preferred the formation of lamellar mesophases.

Key words: lyotropic liquid crystal; cross-linkable lyotropic liquid crystal; zwitterionic amphiphile

1 引言

提高材料内部结构的有序性是一种常见的提升材料性能的方法。与无机纳米材料相比,有机聚合物纳米材料在获取高度有序结构上难度较大。如何在聚合物中构筑有序的纳米结构,实现对聚合物纳米材料的结构操纵、性质调控及功能的多样化,已成为化学、材料科学及生物医药等多学科交叉领域的研究热点^[1-2]。

利用溶致液晶相的原位聚合固定化来制备具有有序纳米结构的聚合物材料是一种行之有效的方法^[3-4]。简单来说,首先设计和合成具有可聚合基团的小分子液晶基元,例如热致液晶分子或者是形成溶致液晶所需的表面活性分子等;这些液晶基元进一步自组装成高度有序的液晶相,最后通过光引发自由基聚合反应,有序结构得到保存,从而在聚合物中构筑有序纳米结构。目前通过这一策略,已经制备了具有一维(六方柱状结构)、二维(层状结构)以及三维(双连续立方结构)有序纳米结构的聚合物薄膜材料,并应用于膜分离和离子传导^[5-10]。由于聚合反应涉及化学键的断裂与生成,在聚合过程中分子的构象会发生变化,分子的聚集状态很容易发生改变,导致聚合后溶致液晶有序纳米结构不复存在^[11]。

为了避免聚合反应前后溶致液晶相态的破坏,可以在溶致液晶体系中引入交联剂^[10],由于外加交联剂会破坏溶致液晶相态,在体系中引入的交联剂含量不能过多,因此外加交联剂的方法往往也无法实现溶致液晶相态的聚合固定化。对于可聚合型溶致液晶,在体系中加入的光引发剂含量极少,其质量占溶致液晶总质量的 0.1% 左右,一般不会对溶致液晶的相态产生影响。Gin 等人合成了可聚合型多碳链的两亲分子,在两条、或者三条碳链的末端接上可聚合基团,因此配备出的液晶结构具有优良的结构固化能力。然而,此类可交联的分子结构往往使得分子的疏水体积比例增大,趋于形成疏水朝外、亲水朝内的反相液晶结构^[12]。

为此,我们设计合成了一种新型的具有双交

联官能团的两性双亲离子溶致液晶基元。在单一碳链末端引入两个可聚合的甲基丙烯酸酯基团,此分子结构不仅保持了单链双亲分子的几何结构,同时在聚合反应时能迅速将溶致液晶结构固化保留下来,制备具有有序结构的聚合物材料。该分子独特的分子结构为溶致液晶相态的光固化提供了一条新的分子设计思路。

2 实验

2.1 实验原料

1,10-二溴癸烷(>95%,国药集团);丙二酸二乙酯(97%,阿拉丁);乙醇钠(96%,阿拉丁);硼氢化钠(98%,阿拉丁);二甲胺水溶液(质量分数为 40%,阿拉丁);甲基丙烯酰氯(95%,阿拉丁);三乙胺($\geq 98\%$,国药集团);1,3-丙烷磺酸内酯(99%,阿拉丁);甲醇($\geq 99.5\%$, Greagent);乙醇($\geq 99.5\%$, Greagent);乙腈($\geq 98.5\%$,国药集团)通过活化 4A 分子筛干燥回流重蒸后使用。

2.2 测试仪器

^1H NMR 核磁共振氢谱:布鲁克(Bruker) AVANCE NEO 400 MHz,测试时使用氘代氯仿(CDCl_3 ,溶剂峰 7.26)或氘代水(D_2O ,溶剂峰 4.80)作为测试溶剂。Olympus BX530 型偏光显微镜(POM),用于观察液晶分子的溶致液晶结构。

2.3 可聚合型两性离子液晶基元 DMAC11-APS 的合成

可聚合型两性离子液晶基元 DMAC11-APS 的合成反应式如图 1(b)所示,其中,DMA 表示分子烷基链末端的两个甲基丙烯酸酯基团,C11 表示链长为 11 的烷基链,APS 表示分子中磺基甜菜碱型的离子部分。液晶基元 DMAC11-APS 的具体合成步骤及各中间体的分子结构表征如下。

2.3.1 中间体 S1 的合成

乙醇钠(15.0 g, 0.22 mol)溶于 100 mL 乙醇,然后向溶液中滴加丙二酸二乙酯(48.0 g, 0.3 mol)。然后将混合物在室温搅拌 10 min。滴加 1,10-二溴代癸烷(59.6 g, 0.2 mol),并在 90 °C 下回流 24 h。减压蒸出溶剂,将剩余物溶于 300 mL

HCl(1 mol/L)水溶液中。用乙醚萃取,并用无水硫酸钠干燥。将未反应的丙二酸二乙酯在 120 °C 下减压蒸馏除去。粗产物通过硅胶柱色谱法纯化,用己烷作为洗脱液分离出 1,10-二溴代癸烷,然后使用乙酸乙酯:己烷(1:30)洗脱,得到中间体

S1,为无色油状液体(30.49 g, 40%)。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 4.13 (qd, J = 7.1, 1.3 Hz, 4H), 3.34 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.24 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 1.87 ~ 1.73 (m, 4H), 1.39 ~ 1.32 (m, 2H), 1.30 ~ 1.14 (m, 18H)。

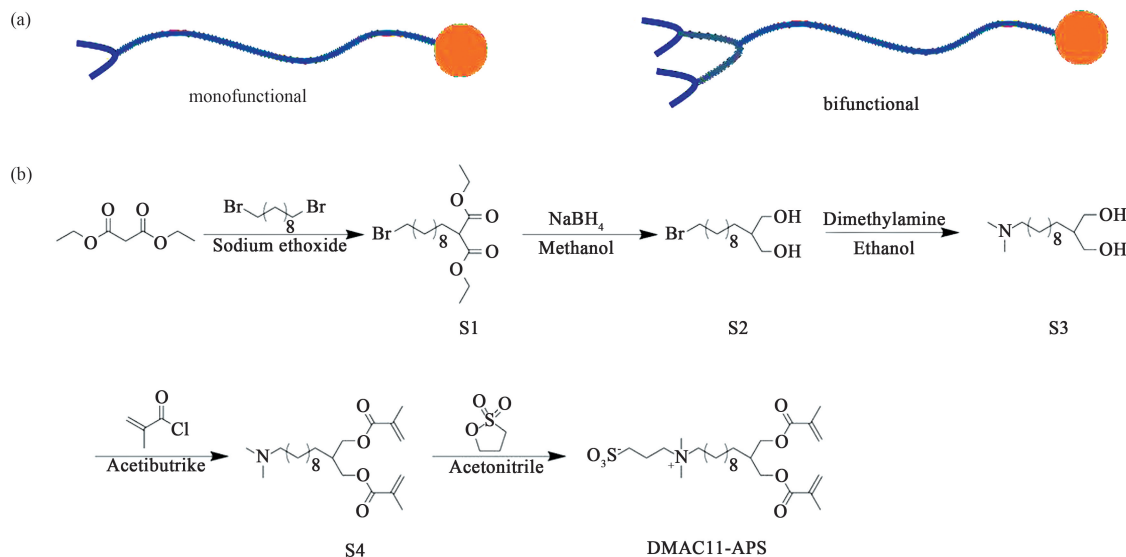


图1 (a)传统的具有单可聚合官能团的液晶基元及本文设计与合成的末端具有双可聚合官能团的结构示意图;(b)可聚合型两性离子液晶基元 DMAC11-APS 的合成路线。

Fig.1 (a) Zwitterionic mesogens with monofunctional and bifunctional polymerizable groups; (b) Synthesis of polymerizable zwitterionic mesogen with double methacrylate groups.

2.3.2 中间体 S2 的合成

中间体 S1(10.0 g, 26.36 mmol)溶解在 250 mL 甲醇中,在剧烈搅拌的同时将 NaBH₄ (9.97 g, 263.62 mmol)缓慢且小心地添加至甲醇溶液中。在 65 °C 下回流反应 1 h。然后将 80 mL 水加入到反应瓶中,并在室温下再搅拌 1 h。滤出无机盐,产物用乙醚萃取并用无水硫酸钠干燥。粗产物通过柱色谱法纯化,使用二氯甲烷:乙酸乙酯(5:1)作为洗脱剂,得 3.5 g 白色固体 S1,收率为 45%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 3.81 (dd, J = 10.6, 3.7 Hz, 2H), 3.65 (dd, J = 10.6, 7.6 Hz, 2H), 3.40 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.47 (s, 2H), 1.84 (dt, J = 14.5, 7.0 Hz, 2H), 1.80 ~ 1.71 (m, 1H), 1.41 (dd, J = 9.7, 5.3 Hz, 2H), 1.26 (m, J = 11.5, 8.8 Hz, 14H)。

2.3.3 中间体 S3 的合成

中间体 S2(2.0 g, 6.77 mmol)和 20 mL、质量分数为 40%的二甲胺水溶液溶解于 100 mL 乙醇中,80 °C 回流反应 24 h。反应完全后,减压蒸馏

除去溶剂,将残余物溶于 100 mL,质量分数为 5% NaHCO₃水溶液,氯仿萃取产物,有机相用无水硫酸钠干燥并浓缩,得 1.55 g 中间体 S3,为白色固体,收率为 88%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 3.80 (dd, J = 10.6, 3.7 Hz, 2H), 3.63 (dd, J = 10.6, 7.7 Hz, 2H), 3.49 ~ 3.19 (broad, 2H), 2.34 ~ 2.27 (m, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.76 (ddt, J = 10.8, 7.2, 3.6 Hz, 1H), 1.53 ~ 1.43 (m, 2H), 1.37 ~ 1.16 (m, 14H)。

2.3.4 中间体 S4 的合成

中间体 S3(1.4 g, 5.4 mmol)和三乙胺(1.64 g, 16.19 mmol)溶解在 100 mL 乙腈中,甲基丙烯酸酐(1.35 g, 12.95 mmol,溶解于 10 mL 乙腈)在冰浴条件下缓慢滴加到反应瓶中。滴加完成后,室温反应 12 h。反应结束后,将反应液倒入 100 mL、质量分数为 5%的 NaHCO₃水溶液中,用二氯甲烷萃取 3 次,并用无水硫酸钠干燥。柱色谱法纯化粗产物,洗脱剂为二氯甲烷,得 2.0 g

浅红色液体 S4, 收率为 94%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ : 6.10 (s, 2H), 5.56 (s, 2H), 4.21 ~ 4.08 (m, 4H), 2.84 ~ 2.79 (m, 2H), 2.66 (s, 6H), 2.10 (p, J = 6.2 Hz, 1H), 1.94 (s, 6H), 1.73 (q, J = 5.2, 3.5 Hz, 2H), 1.28 (m, J = 21.5 Hz, 16H)。

2.3.5 可交联型两性双亲分子 DMAC11-APS 的合成

中间体 S4 (2.0 g, 5.06 mmol)、1,3-丙烷磺内酯 (1.24 g, 10.11 mmol)、4-甲氧基苯酚 (10 mg, 作为阻聚剂) 溶解在 100 mL 乙腈中, 并在氩气保护下 40 °C 反应 4 天。反应结束后, 将反应液滴加到大量冷乙醚中以沉淀产物。离心干燥得 1.6 g 淡黄色

蜡状固体 DMAC11-APS, 收率为 57%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ : 6.10 (s, 2H), 5.56 (s, 2H), 4.21 ~ 4.08 (m, 4H), 3.57 ~ 3.45 (m, 2H), 3.41 ~ 3.27 (m, 2H), 3.14 (s, 6H), 2.98 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.32 ~ 2.16 (m, 2H), 1.93 (s, 6H), 1.78 (s, 2H), 1.72 ~ 1.59 (m, 2H), 1.34 (m, J = 27.4 Hz, 14H)。

可交联型两性双亲分子 DMAC11-APS 和中间体 S4 的核磁共振氢谱 (¹H NMR) 如图 2 所示, 从图中可以看出, 季胺化反应发生后, 与氮原子相连的两个甲基 (—CH₃) 的化学位移向低场移动, 这证实了可交联型两性双亲分子 DMAC11-APS 的成功合成。

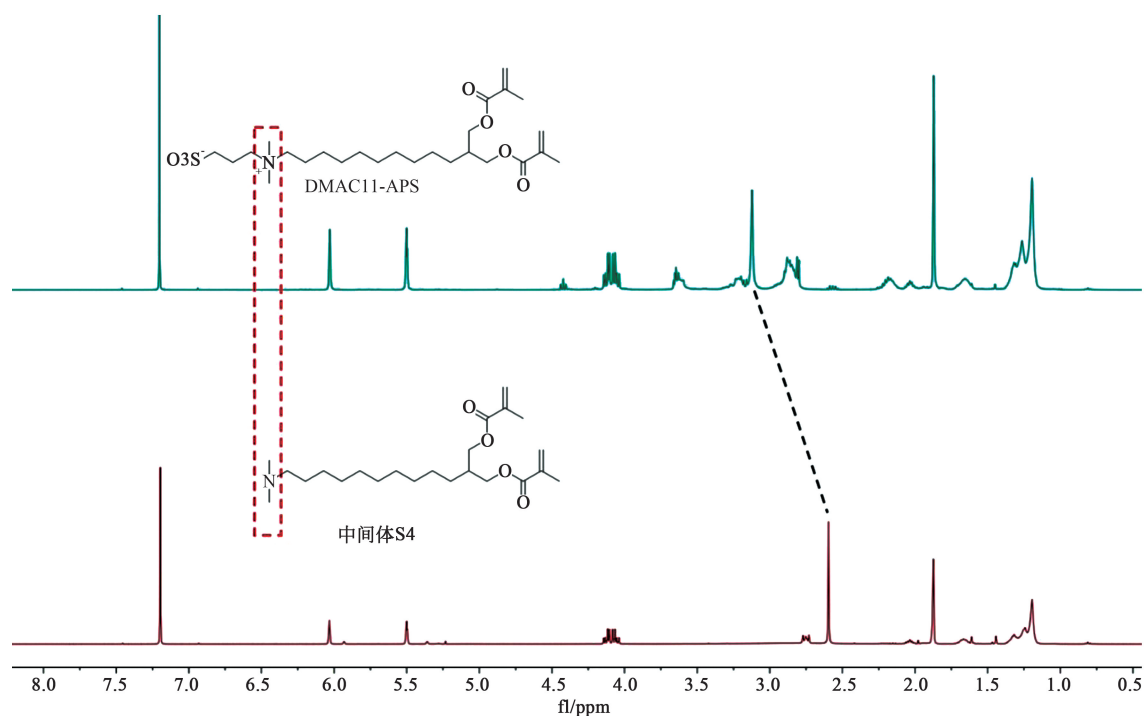


图 2 可交联型两性双亲分子 DMAC11-APS 和中间体 S4 的核磁共振氢谱图

Fig.2 ¹H NMR spectra of DMAC11-APS and intermediate S4

3 结果与讨论

3.1 液晶样品的制备及相图的绘制

称取一定量的液晶基元 DMAC11-APS 放于 2 mL 离心管中, 按照一定的质量比, 用移液枪移取对应质量的去离子水溶液至离心管中, 然后将离心管中的样品离心、搅拌、加热, 重复数次, 直至样品完全均匀。以 3% (质量分数) 为间隔, 配置

不同质量分数的溶致液晶样品, 通过样品在偏光显微镜中的织构判断其溶致液晶相态。六方柱状相 (Hexagonal) 为扇状织构; 双连续立方相 (Bicontinuous cubic) 为无偏光, 且粘度很高; 层状相为油丝状织构或马耳他十字织构。

可聚合型两性离子液晶基元 DMAC11-APS 与水在室温下的相图如图 3 (a) 所示。我们发现, 双亲分子交联剂 DMAC11-APS 与水共混时, 当浓度区间位于质量分数 0 ~ 63% 时, 共混物为可

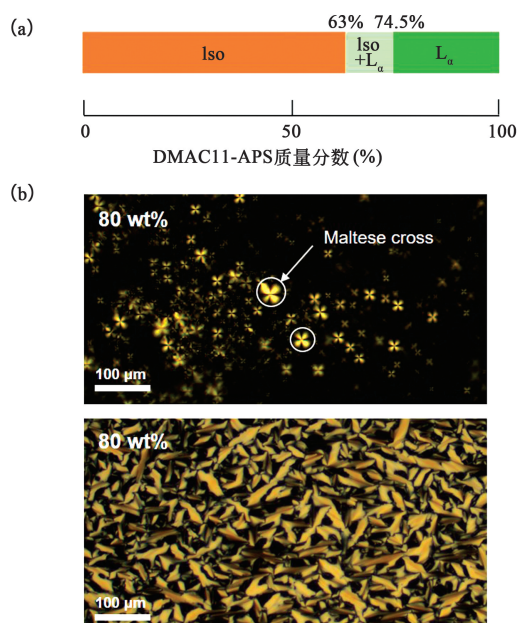


图 3 (a) 可聚合型两性离子液晶基元 DMAC11-APS 与水在室温下的相图, Iso 表示无序胶束相, L_a 表示层状相; (b) 液晶基元 DMAC11-APS 与水形成层状相的偏光显微镜织构, 图中可见明显的马耳他十字织构和破碎焦锥织构。

Fig.3 (a) Binary phase diagram for mixtures of DMAC11-APS and water at room temperature. Iso: disorder micellar phase; L_a : lamellar phase; (b) POM images of Maltese cross texture and broken focal conic texture confirm the formation of lamellar phase (L_a).

流动的、粘度低的液体。同时,在偏振光显微镜下,样品无双折射性。因此,我们判定此浓度区间为无序的胶束相(Iso)。在浓度区间为质量分数 63%~74.5%,共混物的粘度有所上升,偏振光显微镜中部分区域出现了双折射的织构。因此,该浓度区间为无序相与液晶相的共存区。

而当浓度区间大于质量分数 74.5%时,共混物表现为较为粘稠。偏振光显微镜的图像表明,液晶呈现典型的层状液晶(L_a)织构,表现为马耳他十字(Maltese cross)、破碎焦锥(Broken focal conic)^[13]。

3.2 液晶基元 DMAC11-APS 的溶致液晶相行为分析

可聚合型两性离子液晶基元 DMAC11-APS 与水仅仅只形成层状相(L_a),不会形成六方柱状相(H_1)。溶致液晶分子的相行为可以根据临界

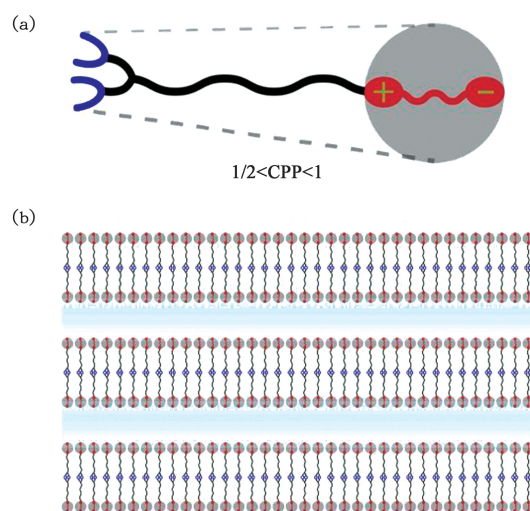


图 4 (a) 液晶基元 DMAC11-APS 的结构示意图; (b) 液晶基元 DMAC11-APS 在水中形成层状相(L_a)的分子排列示意图。

Fig.4 (a) Schematic illustration of the molecular structure of DMAC11-APS; (b) Schematic illustration of the mesogen DMAC11-APS assembled in a lamellar phase(L_a) by hydration.

堆积参数理论(Critical Packing Parameter, CPP)进行粗略的判断,临界堆积参数 CPP 本质上是对分子亲水和疏水部分的简单几何形态描述^[14]。当 $0 < CPP \leq 1/3$ 时,分子在水溶液中只能形成球状胶束;当 $1/3 < CPP \leq 1/2$ 时,分子趋向于形成球状胶束和六方柱状相;当 $1/2 < CPP \leq 1$ 时,分子易于形成层状相。根据临界堆积参数理论(Critical Packing Parameter, CPP),我们可以推测可聚合型两性离子液晶基元 DMAC11-APS 的临界堆积参数 CPP 介于 1/2 和 1 之间。液晶基元 DMAC11-APS 的结构示意图如图 4 (a)所示,液晶基元 DMAC11-APS 在水中形成层状相(L_a)的分子排列如图 4 (b)所示,分子排列为双分子层,亲水的头部排列在外部与水作用,层与层之间为水分子。

4 结 论

设计并合成了一种可聚合型两性离子液晶基元,并进一步探究了该液晶基元的溶致液晶相态。液晶基元 DMAC11-APS 与水在室温下仅形成层状相液晶,根据临界堆积参数理论,分析推测液晶

基元 DMAC11-APS 的临界堆积参数 CPP 值介于 $1/2$ 与 1 之间。液晶基元 DMAC11-APS 的独特分子结构为溶致液晶相态的光固化提供了一条新的分子设计思路,可实现溶致液晶有序结构的高保真光固化,从而制备具有有序纳米结构的聚

合物材料。鉴于该液晶基元与水自组装形成的溶致液晶仅存在层状相(L_a),可将其当作交联剂加入到其他可聚合型溶致液晶体系中,实现对其他溶致液晶相态的光固化,制备具有其他有序纳米结构的聚合物材料。

参 考 文 献:

- [1] DAMODHARAN J. Nanomaterials in medicine-An overview [J]. *Mater. Today: Proc.*, 2021, 37: 383-385.
- [2] YIN Y D, TALAPIN D. The chemistry of functional nanomaterials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(7): 2484-2487.
- [3] GIN D L, GU W Q, PINDZOLA B A, *et al.* Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34(12): 973-980.
- [4] 张亦周,冯训达.基于液晶有序结构的高性能纳滤膜的制备[J].液晶与显示,2020,35(7):776-783.
ZHANG Y Z, FENG X D. High-performance nanofiltration membranes derived from liquid crystals [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, 2020, 35(7): 776-783. (in Chinese)
- [5] FENG X D, TOUSLEY M E, COWAN M G, *et al.* Scalable fabrication of polymer membranes with vertically aligned 1 nm pores by magnetic field directed self-assembly [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 11977-11986.
- [6] SOBERATS B, YOSHIO M, ICHIKAWA T, *et al.* Zwitterionic liquid crystals as 1D and 3D lithium ion transport media [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(21): 11232-11238.
- [7] ICHIKAWA T, YOSHIO M, HAMASAKI A, *et al.* 3D interconnected ionic nano-channels formed in polymer films; self-organization and polymerization of thermotropic bicontinuous cubic liquid crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(7): 2163-2169.
- [8] KERR R L, MILLER S A, SHOEMAKER R K, *et al.* New type of Li Ion conductor with 3D interconnected nano-pores via polymerization of a liquid organic electrolyte-filled lyotropic liquid-crystal assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(44): 15972-15973.
- [9] KISHIMOTO K, SUZAWA T, YOKOTA T, *et al.* Nano-segregated polymeric film exhibiting high ionic conductivities [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(44): 15618-15623.
- [10] FENG X D, IMRAN Q, ZHANG Y Z, *et al.* Precise nanofiltration in a fouling-resistant self-assembled membrane with water-continuous transport pathways [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(8): eaav9308.
- [11] DEPIERRO M A, Guymon C A. Polymer structure development in lyotropic liquid crystalline solutions [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(16): 5728-5738.
- [12] FENG X D, NEJATI S, COWAN M G, *et al.* Thin polymer films with continuous vertically aligned 1 nm pores fabricated by soft confinement [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 150-158.
- [13] DIERKING I. *Textures of Liquid Crystals* [M]. Weinheim: Wiley, 2003.
- [14] ISRAELACHVILI J N. *Intermolecular and Surface Forces* [M]. 3rd ed. Amsterdam: Academic Press, 2011: iii.

作者简介:



吴晗宇(1997—),男,湖北天门人,硕士研究生,2018 年于中北大学获得学士学位,主要从事基于可聚合溶致液晶制备结构有序聚合物的研究。E-mail: 2180263@mail.dhu.edu.cn



冯训达(1983—),男,广西北海人,博士,研究员,2013 年于德国哥廷根大学获得博士学位,主要从事液晶等软物质材料的结构、动态、应用的研究。E-mail: xunda.feng@dhu.edu.cn