

侧链胆甾液晶聚合物及弹性体的液晶性能研究*

张宝砚 胡建设 姚丹姝 夏 炎 张丽凤

(东北大学化学系 沈阳 110004)

摘 要 把胆甾液晶单体 4-烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯(M_{ch})分别和向列液晶单体 4-烯丙氧基苯甲酰氧基-4'-甲氧基苯(M_n), 向列液晶交联剂 2-叔丁基对苯二酚双[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸酯](M_{nc})接枝到聚硅氧烷链上, 得到系列侧链液晶聚合物 P_n 系列和液晶弹性体 P_e 系列. 通过热分析、偏光显微分析和 X-射线分析等手段分别研究了向列液晶单体和向列液晶交联剂对含同一胆甾液晶基元聚合物的影响. 结果表明, 向列液晶单体的摩尔百分比在 80% 以下, 液晶聚合物 P_n 系列为胆甾型液晶, 在研究的范围内, 液晶弹性体 P_e 系列也为胆甾型液晶, P_n 系列和 P_e 系列都具有较宽的液晶相范围, 热分解温度均在 280℃ 以上.

关键词 胆甾相 向列液晶交联剂 液晶弹性体 聚硅氧烷

把不同比例的小分子胆甾液晶和向列液晶混合在一起, 混合物可以呈现胆甾相或向列相. 从分子设计角度出发, 把这些不同类型液晶单体共聚, 不同液晶基元对液晶相宏观物理性质产生怎样的影响, 以及涉及的理论问题, 是我们关注的主要问题. Hattori^[1]、Rukmanis^[2]、张宝砚^[3]等都做过胆甾液晶与不同类型液晶单体和非液晶手性单体共聚的报道.

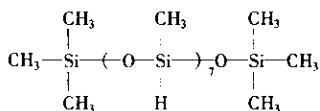
液晶弹性体作为一种新的超分子体系, 是当前国际研究的热点, Mitchell^[4]、Kishi^[5]、Hanus^[6]和张宝砚^[7]等都相继报道了不同类型交联剂对液晶弹性体性能的影响.

本文是把同一胆甾液晶单体 4-烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯与向列液晶单体 4-烯丙氧基苯甲酰氧基-4'-甲氧基苯, 和向列液晶交联剂 2-叔丁基对苯二酚双[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸酯]分别接枝到聚硅氧烷链上, 得到系列侧链液晶聚合物和液晶弹性体, 主要研究了所得产物的液晶性能.

1 实验部分

1.1 药品

聚硅氧烷(PMHS)平均分子量 582, 吉林省化学工业公司生产. 其结构式为:



溴丙烯、丙烯酸、甲苯、氯化亚砷及三乙胺均为分析纯试剂, 使用前蒸馏.

1.2 性能测试

红外光谱(FT-IR)分析采用美国 Nicolet 510P 型红外光谱仪, 样品均采用 KBr 压片. 差示扫描量热(DSC)分析采用美国 Perkin-Elmer DSC-7 型, 升降温速率为 20 K/min, 氮气保护. 热失重(TGA)分析采用美国 Perkin-Elmer TGA-7 型. 偏光显微(POM)分析采用 XP3D 型偏光显微镜, 带有热台. X-射线分析为日本 Rigaku DMAX-III A 型.

1.3 液晶单体的制备

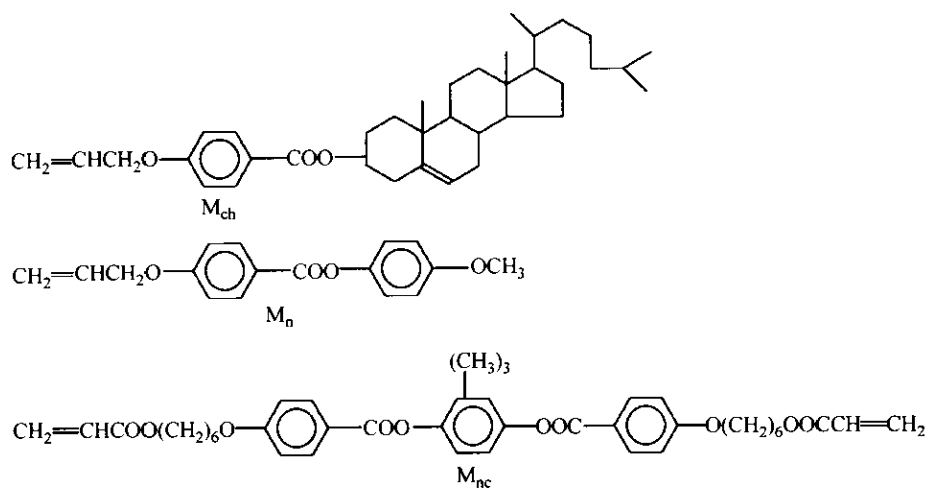
1.3.1 胆甾液晶单体 4-烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯(M_{ch})的制备 参照文献[8]的方法, 熔点(T_m)为 79.3℃, 清亮点(T_c)为 242.5℃, 产率为 78%. IR (KBr, cm^{-1}): 2932, 2885 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$); 1707 ($\text{C}=\text{O}$); 1631 ($\text{C}=\text{C}$); 1608, 1468 ($-\text{Ar}$); 1259 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

1.3.2 向列液晶单体 4-烯丙氧基苯甲酰氧基-4'-甲氧基苯(M_n)的制备 参照文献[9]的方法, T_m 为 81.5℃, T_c 为 89.4℃, 产率为 66%. IR (KBr, cm^{-1}): 2925, 2851 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$); 1735 ($\text{C}=\text{O}$); 635 ($\text{C}=\text{C}$); 1605, 1505 ($-\text{Ar}$); 1250 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

1.3.3 向列液晶交联剂 2-叔丁基对苯二酚双[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸酯](M_{nc})的制备

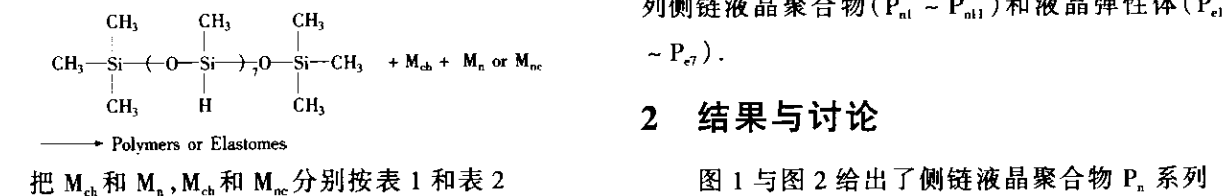
参照文献[10]的方法, T_m 为 65.2℃, T_c 为 147.5℃; 产率为 59%. IR (KBr, cm^{-1}): 2936, 2865

* 2002-11-11 收稿, 2003-01-15 修稿; 973 前期研究专项、国家自然科学基金资助项目(基金号 29874007)



($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$); 1726($\text{C}=\text{O}$); 1642($\text{C}=\text{C}$);
1609, 1474($-\text{Ar}$); 1261($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

1.4 侧链液晶聚合物和液晶弹性体的制备



的投料比在 N_2 气氛和铂催化剂的作用下与 PMHS 接枝共聚,用红外光谱检测,于甲苯溶剂中反应至 $\text{Si}-\text{H}$ 键振动峰(2166 cm^{-1})消失,得到系列侧链液晶聚合物($\text{P}_{\text{n}1} \sim \text{P}_{\text{n}11}$)和液晶弹性体($\text{P}_{\text{e}1} \sim \text{P}_{\text{e}7}$).

2 结果与讨论

图 1 与图 2 给出了侧链液晶聚合物 P_{n} 系列

Table 1 Polymerizations, DSC results and POM texture of P_{n}

Sample	PMHS (mol)	M_{ch} (mol)	M_{n} (mol)	$M_{\text{ch}}/(M_{\text{ch}} + M_{\text{n}})$ (mol %)	T_{g} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{c} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT^{a} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{5\%}^{\text{b}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	POM
$\text{P}_{\text{n}1}$	1.0	7.0	0	100	65.7	251.8	186.1	289	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{n}2}$	1.0	6.3	0.7	90	68.9	250.2	181.3	302	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{n}3}$	1.0	5.6	1.4	80	64.0	228.5	164.5	314	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{n}4}$	1.0	4.9	2.1	70	60.3	200.6	140.3	306	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{n}5}$	1.0	4.2	2.8	60	56.8	180.3	123.5	305	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{n}6}$	1.0	3.5	3.5	50	53.5	174.0	120.5	314	Grandjean
$\text{P}_{\text{n}7}$	1.0	2.8	4.2	40	50.6	152.1	101.5	312	Grandjean
$\text{P}_{\text{n}8}$	1.0	2.1	4.9	30	48.3	131.6	82.8	301	Grandjean
$\text{P}_{\text{n}9}$	1.0	1.4	5.6	20	42.7	112.0	69.3	320	Threaded
$\text{P}_{\text{n}10}$	1.0	0.7	6.3	10	30.3	89.0	55.7	325	Threaded
$\text{P}_{\text{n}11}$	1.0	0	7.0	0	8.7	42.0	33.3	296	Threaded

^a Mesomorphic temperature ranges (i.e., $T_{\text{c}} - T_{\text{g}}$);

^b Temperature at which 5% mass loss occurred

Table 2 Polymerizations, DSC results and POM textures of P_{e}

Sample	PMHS (mol)	M_{ch} (mol)	M_{n} (mol)	$M_{\text{ch}}/(M_{\text{ch}} + M_{\text{nc}})$ (mol %)	T_{g} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{c} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT^{a} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{5\%}^{\text{b}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	POM
$\text{P}_{\text{e}1}$	1.000	7.000	0	100.0	65.7	251.8	186.1	289	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{e}2}$	1.000	6.930	0.035	99.5	64.0	253.0	189.0	300	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{e}3}$	1.000	6.861	0.069	99.0	64.8	247.1	182.3	314	Oily streak, grandjean
$\text{P}_{\text{e}4}$	1.000	6.725	0.137	98.0	64.0	248.3	184.3	298	Grandjean
$\text{P}_{\text{e}5}$	1.000	6.462	0.269	96.0	63.8	247.8	186.1	315	Grandjean
$\text{P}_{\text{e}6}$	1.000	5.963	0.519	92.0	61.7	—	—	300	Grandjean
$\text{P}_{\text{e}7}$	1.000	5.500	0.750	88.0	52.7	—	—	298	Grandjean

^a Mesomorphic temperature ranges (i.e., $T_{\text{c}} - T_{\text{g}}$);

^b Temperature at which 5% mass loss occurred

与液晶弹性体 P_e 系列的 DSC 曲线,热分析结果列于表 1 与表 2,其相转变温度与胆甾液晶基元的关系见图 3 和图 4.

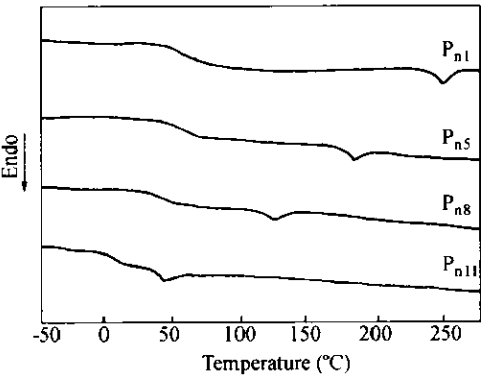


Fig. 1 DSC curves of P_n

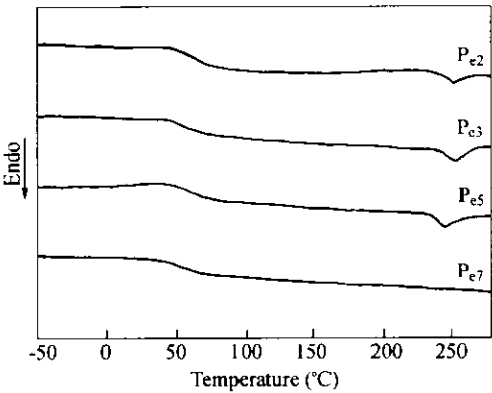


Fig. 2 DSC curves of P_e

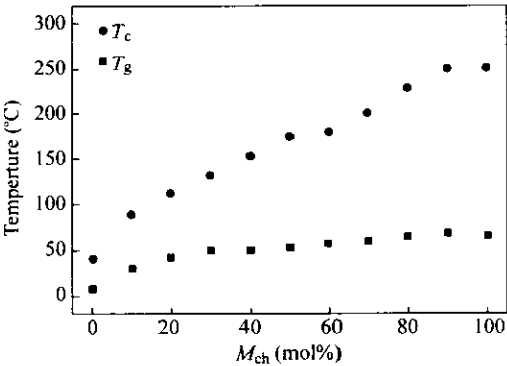


Fig. 3 Effect of M_{ch} content on T_g and T_c of P_n

由表1的数据和图 3 可知, P_n 系列玻璃化温度(T_g)随着胆甾液晶基元在分子链中浓度的增加,呈上升趋势.这主要是由于胆甾液晶基元的体积大,对分子链的转动和位移起到阻碍作用,它的浓

度越大,链段运动所需要的能量也就越大,因而 T_g 也就越高. P_{n11} 不含胆甾液晶基元. T_g 为 8.7°C , P_{n10} 仅含 10% 的 M_{ch} ,但 T_g 却为 30.3°C , P_{n10} 的 T_g 比 P_{n11} 的 T_g 增加了 21.6°C ,说明即使 M_{ch} 含量较少也对 T_g 有较大贡献,刚性大的液晶基元 M_{ch} 对 T_g 的贡献占主导作用.

M_{ch} 对液晶弹性体 P_e 系列的影响结果也是这样, M_{ch} 的空间位阻效应同样占主导作用,随着 M_{ch} 浓度在液晶弹性体中增加, T_g 也呈上升趋势(见图 4). 在 P_e 系列中,当向列液晶交联剂浓度为 12% 时,对应的 T_g 为 52.7°C ;在 P_n 系列中,向列液晶单体的含量为 20% 时, T_g 为 64.0°C . 换句话说,含 M_{ch} 88% 的 P_e 的 T_g 低于含 M_{ch} 80% 的 P_n 的 T_g ,这说明向列液晶交联剂 M_{nc} 比向列液晶单体 M_n 对 T_g 的下降贡献大.通常交联会使 T_g 增加,但对比两个系列的 T_g 的结果可见,液晶弹性体 P_e 系列的 T_g 反而低于液晶聚合物 P_n 系列的 T_g . 在 P_e 系列中,向列液晶交联剂的交联对链段运动起到限制作用,在 M_{ch} 相同浓度下, P_e 系列的 T_g 本应高于 P_n 系列的 T_g ,这种相反的结果是由于向列液晶交联剂 M_{nc} 的柔性链比较长,它的交联作用对 T_g 增加的贡献小于柔性链对 T_g 下降的贡献,所以 P_e 系列的 T_g 反而低于 P_n 系列的 T_g .

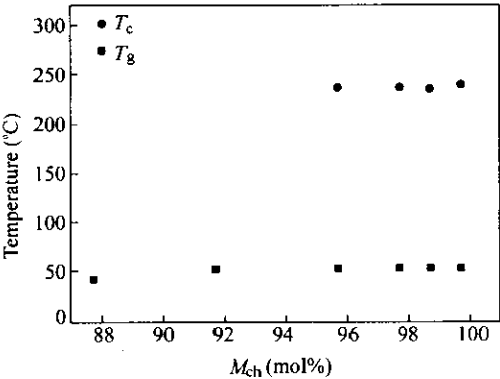


Fig. 4 Effect of M_{ch} content on T_g and T_c of P_e

分析 P_n 系列和 P_e 系列的清亮点可见, P_n 系列中随 M_{ch} 在链中浓度增加, T_c 呈上升趋势(见表 1 和图 3). 而在 P_e 系列,随 M_{ch} 在链中浓度增加, P_{e5} 至 P_{e1} , T_c 变化不大,但当交联剂 M_{nc} 浓度在 8% 以上时, P_{e6} 和 P_{e7} 的清亮点 DSC 曲线上没有出现(见表 2 和图 2),在偏光显微镜下观察,grandjean 织构持续到分解温度才消失,说明交联固定了分

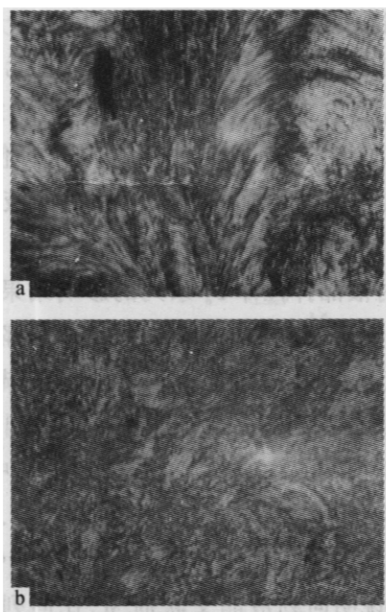


Fig. 5 Cross-polarized microscopic photographs of P_{a2} and P_{e6} ($\times 200$)

子的取向. T_c 是液晶态向各向同性态转变的温度, 涉及大分子的解取向运动, 它除了受链的刚性影响外, 还受交联的影响, 由于交联约束了整个大分子的运动, 使 T_c 升高, 因而 P_e 系列的 T_c 均较高. 当交联剂在 4% 以下, 含 0.5% 交联剂的 P_{e2} 的 T_c 为 253 $^{\circ}\text{C}$, 不含交联剂的 P_{e1} 为 251.8 $^{\circ}\text{C}$, 说明轻微的交联对整个分子的取向起到了一定程度限制作用. 在交联剂为 1% ~ 4% 时, 交联剂的链段柔性和交联及 M_{ch} 的刚性等对 T_c 的贡献处于平衡状态, T_c 基本维持不变.

X-射线分析结果表明, 小角区无任何峰出现, 而广角区在 20 $^{\circ}$ 左右出现弥散峰, 再结合偏光观察到的液晶织构 (见表 1 与表 2), 说明 P_e 系列中的 P_{n1} ~ P_{n8} 与 P_e 系列都是胆甾液晶, 图 5(a, b) 分别为 P_{a2} 在 235.8 $^{\circ}\text{C}$ 和 P_{e6} 在 160.5 $^{\circ}\text{C}$ 的偏光照片.

REFERENCES

- 1 Hattori H, Uryu T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 887 ~ 894
- 2 Rukmani S, Ganga R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 1743 ~ 1752
- 3 Hu Jianshe, Zhang Baoyang, Liu Zuojun, Zang Baoling. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 2670 ~ 2676
- 4 Mitchell G R, Davis F J, Ashman A. *Polymer*, 1987, 28: 639 ~ 647
- 5 Kishi R, Sisido M, Tazaka S. *Macromolecules*, 1990, 23: 3779 ~ 3784
- 6 Hanus K-H, Pechhild W, Soergel F. *Colloid & Polymer Science*, 1990, 268: 222 ~ 229
- 7 Jia Yinggang, Zhang Baoyan, Zhou Enle, Feng Zhiliu. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 1104 ~ 1109
- 8 Adams N W, Bradshaw J S, Baoyona J M, Markides K E, Lee M L. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1987, 147: 43 ~ 60
- 9 Zhang Baoyan, Guo Shanming, Shao Bing. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 1555 ~ 1561
- 10 Hikmet R A M, Zwerver B H. *Liquid Crystals*, 1993, 13: 561

STUDY ON MESOMORPHIC PROPERTIES OF SIDE-CHINA CHOLESTERIC POLYMERS AND ELASTOMERS

ZHANG Baoyan, HU Jianshe, YAO Danshu, XIA Yan, ZHANG Lifeng

(Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The synthesis of side chain cholesteric liquid crystalline polymers (P_n series) and elastomers (P_e series) containing both 4-allyloxybenzoylcholeseterate (M_{ch}) and 4-allyloxybenzoyloxy-4'-methoxyphenyl (M_n) or 2-tert-butylhydroquinone di (4-(*b*-acryloyloxy hexyloxy) benzoate) (M_{nc}) mesogenic side groups was described. The chemical structures of the obtained polymers and elastomers were confirmed by FT-IR spectroscopy. Their mesomorphic properties and phase behavior were investigated with POM, DSC, TGA and X-ray measurements. The liquid crystalline polymers P_{n1} ~ P_{n8} and elastomers P_{e1} ~ P_{e7} exhibited cholesteric grandjean texture or oily streak texture. In P_n series, with increasing the concentration of the cholesteric mesogenic M_{ch} , the glass transition temperature (T_g) increased from 8.7 $^{\circ}\text{C}$ to 65.7 $^{\circ}\text{C}$, and the clearing point temperature (T_c) increased from 42.0 $^{\circ}\text{C}$ to 251.8 $^{\circ}\text{C}$. In P_e series, with increasing the concentration of the nematic liquid crystalline crosslinking agent M_{nc} , T_g decreased from 65.7 $^{\circ}\text{C}$ to 52.7 $^{\circ}\text{C}$, and T_c had no significant change. When the concentration of M_{nc} was greater than 8 mol%, the DSC curves of P_{e6} and P_{e7} did not show the clearing point temperatures, but POM observations exhibited the grandjean texture, which did not disappear until their decomposition. The polymers P_{n1} ~ P_{n11} and elastomers P_{e1} ~ P_{e7} had wide mesomoeptic temperature ranges. TGA measurements showed that the temperature at which a 5% mass loss occurred was higher than 280 $^{\circ}\text{C}$ for all the liquid crystalline polymers and elastomers.

Key words Cholesteric, Nematic liquid crystalline crosslinking agent, Liquid crystalline elastomers, Polysiloxanes