

·研究简报·

在电场和磁场下手性侧链丙烯酸酯液晶聚合物的行为*

江雪平 金顺子 漆宗能** 张树范

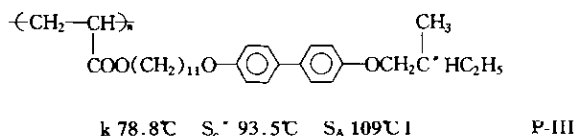
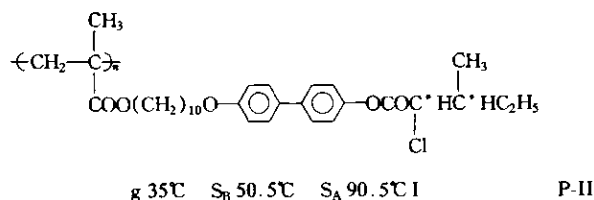
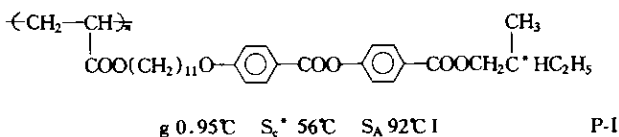
(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 手性侧链丙烯酸酯液晶聚合物, 红外二向色性, 液晶分子排列

含有手性液晶基团的聚合物, 分子中含有不对称碳原子, 在一定条件下使液晶聚合物显示近晶 S_C^* 相, 产生自发极化而具有铁电性^[1-2]. 研究铁电液晶聚合物的分子结构与液晶行为和物理性能的关系, 在基础研究和材料应用方面都有重要意义. 对侧链液晶高分子施加外场(电、磁等)可改变液晶分子排列和取向, 同时产生光电性能的改变(如显示、光干涉、光散射等), 这些特性将使这类液晶聚合物有各种应用的可能^[3].

本文用红外二向色性方法研究了磁场对手性侧链液晶聚合物的诱导取向行为和外加电场下的聚合物光电效应.

实验所用的三种液晶聚合物的分子结构如下^[4,5]:



1 聚合物的磁场诱导取向

将聚合物的二氯甲烷溶液浇注到聚丙烯条状薄膜上, 干燥除掉溶剂及内应力, 液晶层厚约 30 μm . 将制得的样品平行于磁场方向放入磁场强度为 0.47 T 的 Bruker minispec PC120 型核磁共振谱仪中, 用 HAAKE-F3 型控温仪加热. 将样品先加热到各向同性态, 恒温 25 min 后, 以 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降温到设定的温度后恒温 30 min, 然后迅速将样品投入液

* 1996-01-30 收稿; 1996-04-09 修稿; ** 通讯联系人

氮中淬火得到玻璃液晶态聚合物. 诱导取向过的样品在 Bruker ISF 113V 型 FTIR 谱仪上进行红外二向色性测量.

2 电场下的聚合物行为

将 ITO 导电玻璃涂以聚酰亚胺后, 经摩擦预取向. 用 20 μm 厚的聚酰亚胺薄膜间隔在两片 ITO 玻璃间制成液晶盒. 加热液晶盒到聚合物的清亮点以上, 然后注入液晶聚合物, 所得液晶膜厚约 40 μm . 将液晶盒放入与 Mettler FP-5 热台连接的 Olympus BH-2 型偏光显微镜下, 施加直流电场观察液晶分子排列的变化, 并用光电二极管与记录仪连接记录所产生的光电效应.

3 磁场诱导取向

用红外二向色性方法测定了液晶聚合物的二级取向序参数 P_2 (Second rank orientation order parameter), 研究了不同分子结构的手性侧链丙烯酸酯液晶聚合物在磁场下的诱导取向行为. P_2 为液晶基元沿磁场的平均取向度.

$$P_2 = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 \quad (1)$$

而 P_2 与二向色性比的关系为:

$$P_2 = (R_0 + 2)(R - 1) / (R_0 - 1)(R + 2) \quad (2)$$

二向色性比 $R = A_{\parallel} / A_{\perp}$, $A_{\parallel}$ 与 $A_{\perp}$ 为基团的振动偶极矩平行或垂直于磁场方向时的吸收强度. $R_0 = 2 \cot^2 \alpha$, α 是基团振动时跃迁偶极矩与分子长轴方向之间的夹角. 选用苯环的 C=C 双键伸缩振动特征吸收峰 1607 cm^{-1} 为标准测定红外二向色性比. 苯环的 C=C 双键伸缩振动跃迁偶极矩平行于分子长轴方向^[6], 故(2)式可简化为 $P_2 = (R - 1) / (R + 2)$. 图 1 为聚合物 P-I 在 S_A 相下磁场诱导取向后的红外图谱, 从图中可见, 在苯环

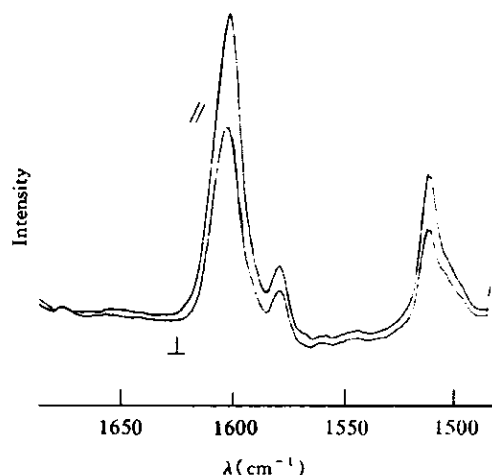


Fig. 1 Polarized FTIR spectra in the 1500~1700 cm^{-1} region of a smectic P-I in the 0.47 T magnetic field at 90°C for 30 min with the electric vector of the infrared beam parallel and perpendicular to the field direction

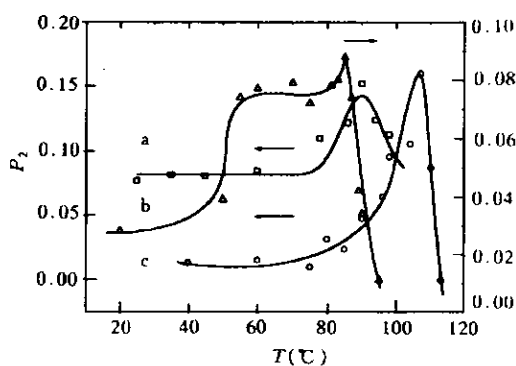


Fig. 2 Orientation order parameter vs temperature of polymers at a 0.47 T magnetic field
a. P-I, 30 min; b. P-II, 30 min; c. P-III, 25 min

特征吸收峰 1607 cm^{-1} 处表现了较强的红外二向色性,表明 P-I 在近晶 S_A 相微区已沿磁场取向. 图 2 分别给出了三种不同分子结构的液晶聚合物有序参数 P_2 与温度的依赖性. 结果表明,三种聚合物在熔点 T_m 和清亮点 T_i 范围内都能沿磁场方向取向,取向度的大小与温度有关. 最大取向值均出现在低于 T_i $5\sim 10^\circ\text{C}$ 范围内,这表明影响磁场诱导取向的二个因素:主链的运动性和近晶 S_A 相的热涨落之间,前者起主要作用. 聚合物 P-I 与 P-III 的序参数 P_2 达到最大值后下降较快,聚合物 P-II 的手性末端为二个不对称碳原子,具有较大的分子极性,有序参数 P_2 达到最大值后,在近晶 S_A 相到近晶 S_B 相的范围内出现缓慢下降的平台,反映出有序参数 P_2 与聚合物分子结构和分子极性密切相关.

4 电场下的聚合物行为

施加电场对聚合物行为的影响是通过液晶聚合物分子由沿面排列(Homogeneous)向垂面排列(Homeotropic)的转变过程产生的光电效应确立^[7].

图 3 给出了 P-I 在 81°C 下施加电压后,液晶聚合物薄膜产生的分子排列变化. 图 3a 是未加电场时,聚合物 P-I 显示的近晶 S_A 相织构,液晶分子排列由于表面效应呈

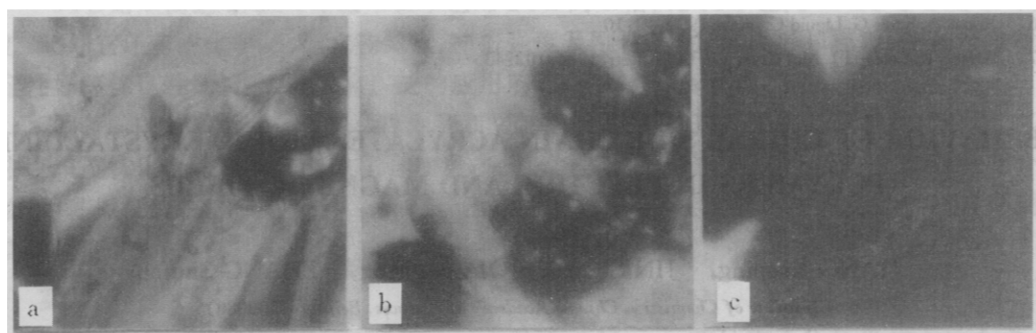


Fig. 3 The effect of DC electric field on the mesogenic group alignment of polymer P-I at S_A phase (81°C)

a. 0 V; b. 25 V, 1 s; c. 25 V, 5 s

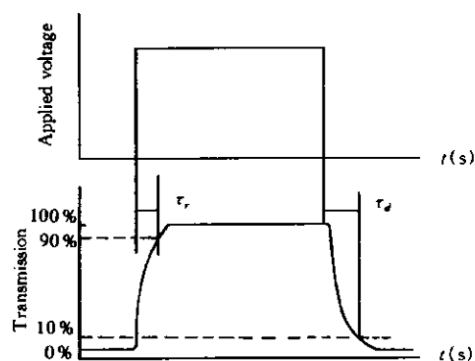


Fig. 4 Definition of rise time and decay time

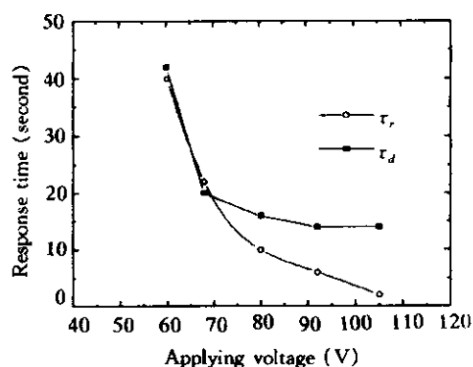


Fig. 5 Optical rise time as a function of applied DC voltage at 89.1°C

沿面排列. 施加电压后 ($U = 25 \text{ V}$, $t = 1 \text{ s}$), 液晶分子排列由沿面转向倾斜排列的混杂状态 (图 3b). 当施加电压的时间增加到 5 s 后, 混杂状态的液晶分子排列向垂面排列过渡, 出现一个黑场 (图 3c), 去掉外电场后, 分子排列再回复到平面排列, 所需松弛过程较长.

初步研究了聚合物 P-I 施加电场的光电效应. 图 4 给出聚合物 P-I 响应特性的实例, 表示施加电场下聚合物产生光电效应. 图 5 给出在改变电场电压时响应时间与电压的关系, 结果指出上升时间 τ_r 与下降时间 τ_d 均随电压的增加而降低.

REFERENCES

- 1 Shibaev V P, Kozlovsky M V, Plate N A, et al. *Polymer Bulletin*, 1984, 12:299
- 2 E Chiellini E, Galli G. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1993, 69:51
- 3 Nakamura T, Ueno T, Tani C. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1989, 169:167
- 4 Jiang Xueping (江雪平), Qi Zongneng (漆宗能), Zhang Shufan (张树范), et al. Preprints: National Symposium on Polymeric Liquid Crystals (全国液晶高分子会议文集), 1996
- 5 He Liu (何 流), Zhang Shufan (张树范), Qi Zongneng (漆宗能), et al. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1995, (1):123
- 6 Kocot A, Kruk G. *Liquid Crystals*, 1992, 12:10
- 7 Simino R, Coles H J. *Mol Cryst Liq Cryst Lett*, 1984, 102:43

BEHAVIOR OF CHIRAL SIDE CHAIN ACRYLATES LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS IN ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS

JIANG Xueping, JIN Shunzi, QI Zongneng, ZHANG Shufan

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The behavior of liquid crystalline polyacrylates with chiral side chain mesogenic units were investigated in magnetic and electric fields by IR dichroism and eletro-optical effects. The results indicated that the magnetic-induced orientation takes place over the entire temperature range between T_m and T_i . The orientation level is influenced by temperature and molecular polarity of polymers. In an electrical field, the polymer P-I shows electro-optical effects known from low molecular weight liquid crystals.

Key words Chiral acrylates liquid crystalline polymers, IR dichroism, molecular alignment