

纳米胆甾型液晶材料的合成

孙 美¹ 肖钧元¹ 钱 春²

(1 西安近代化学研究所, 西安 710065)

(2 扬州纳科码新材料研究所, 扬州 211400)

摘要: 经缩聚反应合成了纳米胆甾型液晶材料. 通过改变手性组分含量、手性化温度以及调节分子间纳米级螺距, 使聚合物表现出不同的光学和波谱性能. 制备出了随入射光的入射方向和观察方向不同而色彩变化、表面均匀的样品. 实验表明, 该材料在印刷、装饰、防伪等领域有广阔的应用前景.

关键词: 纳米; 胆甾型液晶; 手性; 螺距; 合成

EEACC: 7260B

中图分类号: TQ31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)S0-0107-03

1 引言

纳米级高分子液晶是新一代液晶材料, 含有手性组分, 这种手性组分的存在使其具有独特的物理性能^[1], 受到国内外研究人员的关注, 可用于新型光学材料、电子及吸波材料等^[2], 前景非常广阔.

液晶里有手性组分, 使材料具有旋波性和圆二色性. 美国、德国在此领域有相关文献的报道^[3,4], 聚合采用双羟基苯酸、氢醌等, 它主要由至少一种不可固化的胆甾型液晶聚合物组成, 或主要由至少一种不可固化的向列型液晶聚合物和至少一种不可固化的胆甾型液晶聚合物组成. 胆甾型液晶聚合物是由手性组分和羟基羧酸以及二羧酸和二醇的混合物经缩聚反应制备的. 国外有文献报道五种化合物按照不同比例根据特定工艺反应, 制成具有光色效应的液晶产品, 但未见实物出现, 而且时间长, 工艺要求高. 本研究通过加入适当催化剂, 同时提高反应温度, 大大缩短反应时间, 提高了产率.

2 实验

2.1 实验原料

包括对羟基苯甲酸(液晶级)、醋酸酐(分析纯)、

樟脑酸(分析纯)、4-(羟基苯基)-(1-[3-羟基-2-甲基]丙基)硫化物(手性组份)、催化剂等.

2.2 高分子液晶材料合成

将 0.1mol 樟脑酸, 3mol 对羟基苯甲酸, 0.2mol 4-(羟基苯基)-(1-[3-羟基-2-甲基]丙基)硫化物、催化剂等放入 250mL 醋酸酐通 N₂ 加热至 138℃, 回流 60min, 再加热至 360℃, 反应 80min, 抽真空至 100Pa, 然后出料, 粉碎, 得到分子量为 5500 的聚合物. 工艺流程如下: 混合→酯化→预缩聚→缩聚→挤出→粗粉碎→和颜料混合→螺杆混炼→细粉碎→成品→静电喷涂

2.3 液晶后处理

将所得的液晶挤出成线材或条材, 再用切粒机或造粒机将产品粉碎到一定颗粒, 经空气喷射磨粉碎至平均颗粒 20μm, 然后使用合适的方法喷涂, 如火焰喷涂、流化床熔结技术等. 如用火焰喷枪喷涂在铁板上, 板上平铺一层 10μm 的涂层, 正看为红绿色, 吸收 600nm 的波, 侧视为金绿色. 纳米高分子材料由于螺距处于纳米量级(0.5~700nm), 结构独特, 使其具有分子光色效应, 从而呈现出独特的电磁、光热以及光学特性.

孙 美 女, 1962 年出生, 工程师, 从事合成技术工作.

钱 春 男, 1972 年出生, 硕士, 从事合成技术工作.

2.4 应用研究

2.4.1 液晶印刷技术

液晶印刷技术的应用,尤其是在装饰领域以及给需要保护不被伪造的银行票据和类似纸张作标记的领域^[1],可印刷的底材有纸、板、皮革、薄膜、纤维素片材、织物、塑料、玻璃、陶瓷和金属.可以使用各种印刷方法,例如丝网印刷、快速印刷、胶版印刷、喷墨印刷、凹版印刷、活版印刷、凹版移印、热封印刷以及其他转移印刷方法,也可以通过浇铸槽涂覆,该方法能够获得非常薄而且均匀的涂层,也可以使用带有箱式涂布机的槽辊(改进的涂料涂布机)或不同的涂料涂布机.液晶涂层总是赋予印刷品特别有意思的色调,这种色调依赖于观察角度,即一种随角度变化的色调.

2.4.2 粉末涂料领域的应用研究

该材料粉末涂层能够涂覆到各种各样的基材上,这些基材如木材、塑料、金属或玻璃制成的物体.如果在没有打底漆的情况下将该涂料进行涂覆,则最好以掩盖基材的涂层厚度来涂覆,当然还可能涂覆多个涂层或形成半透明涂层.可用于涂覆车辆的车身或车身部件.

液晶表现独特的光学特征,有选择地反射可见光产生光亮的颜色.液晶产生的颜色现象很有用,但这种现象不能持久,于是有研究用冷却的方法使颜色固定.冷却的方法不总是很实用,可用光聚合的方法使颜色固定,对光不敏感.

2.5 液晶聚合物材料变色效应原理

2.5.1 结构原理

新型光角变色效应材料包括胆甾型液晶聚合物(CLCP),它具有螺旋形超级结构.这一超级结构的一个结果是使该物质不再具有机械性能的各向异性,但对于向列型液晶聚合物来说该性能是常见的;另一个结果是使该物质显示出优异的色效应.这些色效应是基于在螺旋形超级结构上入射光的选择性反射.在本文中,具体的反射色取决于观察角和螺旋的螺距^[2].研究发现螺距越短,反射光的波长也越短.所形成螺旋的螺距主要取决于手性共聚单体在全部组成中的比例,也取决于聚合度和手性共聚单体的结构.而且,许多体系还显示出了胆甾相中螺距对温度的依赖性,导致色彩的性能随之变化.

2.5.2 静电涂覆原理

新型光角变色效应材料如 CLCP,从聚合物合成或经过研磨过程之后获得的聚合物粉末在实际喷雾过程中进行静电充电.在电晕方法的情况下,通过引导粉末通过充电电晕器来进行.在这种情况下,粉末本身充电.在摩擦电或动电方法的情况下,使用摩擦带电的原理,摩擦生电.喷射装置中,粉末获得与其摩擦的对象所带电荷相反的静电荷,该对象一般为管或喷射管(例如由聚四氟乙烯制造).静电充电导致粉末高度沉积在所涂覆的物体上.施用到物体上之后,粉末涂层被加热到高于粉末软化点的温度,在该温度下聚合物形成均质膜并形成螺旋形超级结构.开始形成螺旋形结构的温度在下文中被称为手性化温度.

2.5.3 影响螺旋形结构的因素

在高于聚合物的手性化温度下分子形成螺旋形结构后才能观察到该新型粉末光角变色效应涂料的特定光学性能.转变成胆甾相的变化在许多情况下在聚合物的合成过程中就已经发生.使用 CLCP 的选择性反射的波长通过由螺旋形结构的螺距来确定.螺距取决于聚合物的结构、熔体粘度、容积的存在和手性单体的螺旋扭转力.另外,它是温度的函数,因此,螺旋的螺距也能够通过温度来调节.通过快速冷却被涂覆的基材,可使螺旋的螺距和选择性反射能够被永久“冻结”^[2].在缓慢冷却的情况下,必须预计到色彩性能的变化.一般来说,带色的基材也可用这种方式获得,然而,预先很难确定最终的色彩.如果冷却的基材被再次加热,则有可能确定新的螺距,或再次同样的螺距,并因此调节选择性反射的波长.除了温度外,螺旋形结构的形成能够通过具有聚合物的涂层(例如聚乙烯醇、纤维素衍生物和聚酰胺)的基底来有利促进.聚合物的分子取向能借助于电场和磁场来正面影响.

3 结论

(1) 高分子胆甾型液晶加入手性组分,有显著的变色效应.

(2) 分子间螺距大小可通过温度、手性组分调节.

(3) 通过静电喷涂技术,制备出色彩变化、表面均匀的样品.

(9):1244

参考文献

[1] Tyan H L, Wei K H. Journal of Polymer Science B, 1998, 36: 1959

[2] Poli G, Paci M. Polymer Engineering and Science, 1996, 36

[3] Skovby M H B, Kops J. Polymer Engineering and Science, 1991, 31: 954

[4] Epstein A J, Wang Y Z, et al. Polymer Preprints, 1996, 36 (1): 133

Study of Synthesis of Nano-Cholesteryl Liquid Crystalline Polymer Material

Sun Mei¹, Xiao Junyuan¹ and Qian Chun²

(1 Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065, China)

(2 Yangzhou Nacama New Material Institute, Yangzhou 211400, China)

Abstract: Nano-cholesteryl liquid crystal material is synthesized by condensation polymerization. Changing the chiral components content and chiral temperature and adjusting the intermolecular nano-pitch lead the polymer to different optical and spectrum behaviour. The sample is synthesized, which has even surface. Its colour changes with the incident ray angle and observation situation. The experiments show that the material has an potential application in the field of printing, adornment, false proof and so on.

Key words: nanometer; cholesteryl liquid crystalline polymer (CLCP); chiral; helical pitch; synthesis

EEACC: 7260B

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0107-03

Sun Mei female, was born in 1962, engineer. She is engaged in the research on synthesis technology.

Qian Chun male, was born in 1972, master. He is engaged in the research on synthesis technology.

Received 30 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics