

功能化热致性液晶聚酯酰亚胺的合成

专 业：高分子化学与物理

申请人：曹巧英

导 师：许家瑞 教授

张 艺 副教授

刘四委 博士

摘要

高分子液晶具有高强度、极好的耐化学腐蚀性以及各向异性的光电性能等特点，广泛应用于电子、电工、纤维光学、汽车和化工设备等领域。目前，新型高分子液晶材料的开发方兴未艾，研究具有新功能的高分子液晶的合成、结构与性能的关系对于对拓宽高分子液晶的研究领域和开发新型高分子液晶材料有重要的理论意义和应用前景。

本论文围绕高分子液晶的功能化，在所设计的高分子液晶分子链上加入了具有旋光能力的功能单元（增加光活性）或苯胺低聚物（提高电活性），合成了新型的功能化高分子液晶。采用傅里叶红外光谱、热重分析、差示扫描量热法、广角 X-射线衍射、核磁共振、偏光显微镜、旋光仪、电化学工作站等现代分析手段对所得聚合物的结构和性能进行了研究表征，主要研究内容如下：

1. 兼备液晶性和光学活性的聚酯酰亚胺的合成

本论文设计合成了具有高旋光性的二酸单体（例如，N-偏苯三酸-L-亮氨酸酰亚胺二酸等），并针对熔融缩聚法因反应温度较高可能导致旋光性物质产生消

旋化的弊端，采用混合酸酐缩聚法有效地将功能单元引入到液晶聚合物主链上。研究表明，所制备得到的聚合物具有良好的液晶性、光学活性和热稳定性、液晶态温度范围宽和较高的玻璃化转变温度等特点，在此基础上，用所合成的聚合物与羟甲基纤维素钠的水溶液混合制备了耐溶剂性好的薄层层析板。

研究了对羟基苯甲酸含量与聚合物性能的关系，发现在三元共聚中，对羟基苯甲酸的含量在50%以下时，聚合物不易形成液晶态。

研究了二酸单体的结构和相对含量对聚合物性能的影响，发现带侧基的不对称单体的引入有利于提高聚合物的分子量及玻璃化转变温度，但不利于聚合物的结晶度的提高和液晶态的形成，可通过调节侧基的数量来控制聚合物的玻璃化转变点及结晶程度。

通过单体构型对聚合物旋光性影响的研究，发现造成聚合物旋光性的根本原因在于单体结构的不对称性，可通过手性单体的含量来调节聚合物的比旋光度，但是聚合物的旋光能力还受到构象及分子量等因素的影响。

侧基的大小对聚合物的性能有较大的影响。体积大、刚性强的侧基有利于提高聚合物的玻璃化转变温度和旋光能力，并且使聚合物具有较低的熔融温度，但是对聚合物的结晶和液晶态的形成不利。

考察了二酚单体结构对聚合物性能的影响，结果表明，刚性较强的二酚单体有利于合成液晶性能好、结晶度高的聚合物，但聚合物熔融温度和相转变温度较高。带有大的扭曲基团的二酚单体二羟基二苯砜的引入使聚合物的液晶性消失。

2. 电活性功能单元在聚酯酰亚胺的构筑

通过分子设计，采用具有优异电活性功能单元苯胺三聚体与二酸、二酚及对羟基苯甲酸进行溶液缩聚，获得了一种新型的具有电活性的液晶聚合物，所得聚合物不仅具有良好的液晶性、电活性，同时还具备良好的加工性。偏光显微镜观察表明，所合成的聚合物属于热致性向列型液晶聚合物。电化学测试表明，聚合物有比较好的电化学稳定性。该聚合物处于液晶态时，聚合物在不同的方向具有不同的电导率，聚合物的电导率可以通过苯胺三聚体的含量来调控。

关键词：热致性液晶，聚酯酰亚胺，光学活性，电活性

Synthesis, Functionalization and Characterization of Novel Thermotropic Liquid Crystalline Polyester-imides

Major: Polymer chemistry and physics

Master candidate: Qiaoying Cao

Supervisor: Prof. Jiarui Xu

Assoc. Prof. Yi Zhang

Dr. Siwei Liu

Abstract

Since developed in 1970s, liquid crystalline polymer (LCP) has attracted much attention for their fortuitous combination of beneficial factors, such as high strength, excellent chemical resistance and anisotropy of optics and electricity. Nowadays, LCPs have been widely used in many fields, including electronic, electrical, fiber optics, automotive and chemical industry equipment, etc. To date, numerous new LCP materials have been obtained and demonstrated. However, with triggering new application of LCPs in the above areas and other promising fields, there are still high demands to synthesize novel types of LCPs with multifarious compositions, nanostructures and functions.

Based upon this view, in this thesis, we aimed at the functionality of LCPs and tightly focus our attention on the main line: the fabrication technique-structure-performance relationship. We mainly designed and constructed the following functional modules in the traditional LCP: (1) chiral elements in the

polyester-imides backbone (endowing the optical activity) and (2) aniline oligomer in the polymer main chain (enhancing the electrical activity). With this proof-of-concept structural design, novel functionalized LCPs were prepared, and their structure-property relationship was investigated in detail by means of nuclear magnetic resonance (NMR), fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC), polarizing light microscope (PLM), cyclic voltammetry (CV), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), spectropolarimeter, and so on. The results were showed as follows:

1. Controllable preparation of polyester-imides combined with liquid crystalline property and optical activity.

In the past, the polyester-imides with optical activity are always optically resolved arising from the high melting temperature by using the melt polycondensation. In this paper, on the basis of the successful preparation of serials of diacid monomers (e.g., N-trimellitic acid-L-leucine acid imides), we introduce effectively chiral elements into the polymer backbone through the direct polycondensation reaction of different aromatic diamines with chiral diacid. The experimental results showed that the resulting polymers displayed excellent liquid crystalline property, fine optical activity, high thermal stability and improved glass-transition temperature. Based on aforementioned preparative, we prepared the thin layer chromatography boards by mixing these polymers obtained here with carboxymethylcellulose sodium in aqueous solution. It was found that these boards are well-proportioned and had satisfied solvent resistance.

The relationship of the content of p-hydroxybenzoic acid in the monomers and the properties of resultant polyester-imides was studied. The results showed that in the terpolymerization reaction, it was unfavorable to create a liquid crystalline structure when the mole-percentage of p-hydroxybenzoic acid in the monomers was less than 50%.

The effect of the species and relative content of diacid monomers on the liquid crystalline property of the polyester-imides was also discussed in this thesis. It illuminated that the introduction of unsymmetrical monomers with side group is favorable for enhancing the molecular weight and the glass transition temperature of the resulting polymer, but detrimental to the increase of the crystallinity and the formation of the liquid crystalline state. The glass transition temperature and the degree of crystallinity can be adjusted by altering the relative content of pendant group.

In the case of the role of monomer configuration in the optical activity, it was presented that the optical activity constructed in the resulting sample is radically originated from the asymmetry of the monomer's structure. The specific rotation can be tailored by changing the content of chiral monomer. Moreover, some other factors (e.g., conformation, molecular weight, etc.) would affect the rotation capacity of the as-synthesized polymers.

Besides, the size of the side group severely affects the property of the polyester-imides synthesized. For example, the monomer with bulky and rigid side group is beneficial in improving the glass transition temperature and optical activity. Simultaneously, the as-prepared polymer displayed a lower melting temperature. But it would hinder the capability of the formation of crystallization and liquid crystalline state.

Studies on the relationship between the texture of the diols monomer and the properties of the liquid crystalline polymers are carried out. It was found that the more rigid the diols monomer, the better is the liquid crystalline polymer's performance. On the other hand, it was shown that the liquid crystalline behavior would not be affected with the introduction of dihydroxydiphenylsulfone that had a big and distorted radical as diols monomer.

2. Construction of electroactive functional monomer units in the polyester-imides

Liquid crystalline polyester-imides and aniline oligomer could benefit substantially from their respective advantages. A novel type of electroactive liquid crystal polyimide polymer with well electroactive property has been successfully obtained by using solution polycondensation in mixed solvent of benzene sulfonyl chloride, dimethyl formamide and pyridine by N,N'-hexane-1,6-diylbis(trimellitimides), p-hydroxybenzoic acid, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane and aniline trimer as starting materials. It was found that such a polymer combined the excellent properties of both the thermal stability of polyimide and excellent electroactivity of oligoaniline. Thus the as-prepared sample shows liquid crystal property as well as electroactivity and processability. From the results of PLM, it was demonstrated that the as-synthesized polymer showed nematic texture on glass substrate after sheared from melt state. The CV test revealed that the obtained polymer exhibited excellent electrochemical stability. When the polymer is in liquid crystal state, its conductivity is anisotropic, with 10^{-6} S/cm along the shear direction vs. 10^{-7} S/cm perpendicular to the shear direction. Furthermore, by tuning the content of oligoaniline in the polymer main chain, we can synthesize a series of electroactive liquid crystal polyimide or conductive liquid crystal polyimide.

Key words: Thermotropic liquid crystalline, Polyester-imide, Optical activity, Electrical activity

论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：曹为英

日期：2016年6月13日

学位论文使用授权声明

本人完全了解中山大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆、院系资料室被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印或其他方法保存学位论文。

学位论文作者签名：曹乃英

导师签名：许宁福

日期：2010年6月13日

日期：2010年6月13日

知识产权保护声明

本人郑重声明：我所提交答辩的学位论文，是本人在导师指导下完成的成果，该成果属于中山大学化学与化学工程学院，受国家知识产权法保护。在学期间与毕业后以任何形式公开发表论文或申请专利，均需由导师作为通讯联系人，未经导师的书面许可，本人不得以任何方式，以任何其它单位作全部和局部署名公布学位论文成果。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名 曹巧英

日期：2010年6月13日

第一章 绪 论

1.1 引言

液晶性高分子材料具有高强度、极好的耐化学腐蚀性以及各向异性的光电性能等特点,广泛应用于电子、电工、纤维光学、汽车和化工设备等领域^[1,2]。目前,新型高分子液晶材料的研究与开发方兴未艾,合成具有新结构、新性能的功能化液晶高分子仍是充满了探求热情的研究热点,无论在理论上还是在实际应用中都具有重要的意义。

1.2 高分子液晶简介

1.2.1 高分子液晶的基本概念

一些物质在受热熔融或被溶剂溶解之后,既具有晶体的各相异性又具有液体的流动性,其有序性介于液体的各向同性和晶体的三维有序之间,结构上保持着一维或二维的有序排列,这种介晶状态被称为液晶态。处在这种状态下的物质称为液晶^[3,4]。液晶性高分子是在一定条件下能以液晶相态存在的高分子。

1.2.2 高分子液晶的分类

(1) 能在溶液或熔体中显示液晶性的聚合物,是由称之为“液晶基元”的具有一定长径比的刚性棒状结构单元组成。按照液晶基元在分子中所处的位置可分为主链型、侧链型和复合主侧链型液晶^[5,6,7]。

(2) 按照液晶态形成的方式,液晶高分子主要分为溶致性液晶和热致性液晶两大类。此外还有兼具溶致和热致性液晶、压致性液晶和流致性液晶^[5-7]。

(3) 按高分子的形状可将液晶高分子分为星形、碗形、甲壳型等。

(4) 从液晶性高分子在空间排列的有序性不同,高分子液晶又可分为近晶型、向列型、胆甾型、盘柱状和碟型等^[4]。

此外,液晶性高分子还可按主链的化学结构特征分为全芳族液晶、半芳族液

晶和非芳族液晶；按构成聚合物的基本链节类型分为聚酯型、聚酯酰亚胺型、聚氨酯型和聚硅氧烷型等^[5-7]。

1.2.3 高分子液晶的结构

高分子液晶具有独特的分子结构和相态结构，下面从基本结构和晶相结构两方面介绍高分子液晶的结构。

(1) 基本结构

与普通物质三态不同，并非所有的物质都可以形成液晶态。作为液晶，有其特有的分子结构。一般认为，物质要呈现液晶态，分子结构必须满足以下条件^[8,9]：

1) 分子的长径比(L/D)要足够大，一般物质的长径比达到(4~8):1，分子量在200~500 道尔顿或者更高(如高分子)的材料才容易形成液晶。

2) 分子链必须具备一定的刚性，分子长轴必须不易弯曲。

3) 分子的末端含有极性的或可极化的基团，可以通过分子作用力，使分子保持取向有序。

4) 分子应具有明显的各向异性。

(2) 晶相结构^[10,11,12,13,14]

1) 向列型液晶

向列型液晶的棒状分子保持着与分子轴方向平行的排列状态，重心的排列无序，呈一维有序。此种液晶粘度小，流动性最好。原因主要是由于向列型液晶的各个分子可沿其长轴方向自由移动。

2) 近晶型液晶

近晶型液晶的聚集态结构接近固体晶体，棒状分子平行排列成层状结构，分子垂直于层面或与层面成一定角度排列，具有二维有序性。分子虽不能在上下层之间移动，但可以前后、左右滑动，从而导致分子层之间可滑动。近晶型液晶具有一定的流动性，但粘滞系数比较大，因此与通常的液体相比，它具有高粘度的特性。

3) 胆甾型液晶

胆甾型液晶中，构成液晶的扁平型分子依靠端基相互作用形成层状结构，层

内分子的排列与向列型液晶类似，但分子长轴在层内相互平行而非垂直。由于光学活性基团的作用，相邻两层的分子轴略有偏移，有规律地旋转一定角度形成螺旋结构，由此赋予其旋光性、圆偏振光二色性和选择性光散射等光学性质。

4) 圆柱型液晶

组成圆柱的分子通常具有盘子一样的形状，因此这类液晶又称为盘状液晶。盘状分子的中心通常具有苯环或其它芳香环结构，周围有一些“尾巴”形成盘子状，这些“盘子”重叠起来形成呈二维织构排列的分子柱，进而形成多种相态，将这些相态称为柱状相。其特点是可在外界磁场、电场中自组装形成具有六方对称或矩形对称的柱状分子聚集体，表现出光学各向异性。

各种晶型的液晶晶核的空间排列如下图所示^[15]：

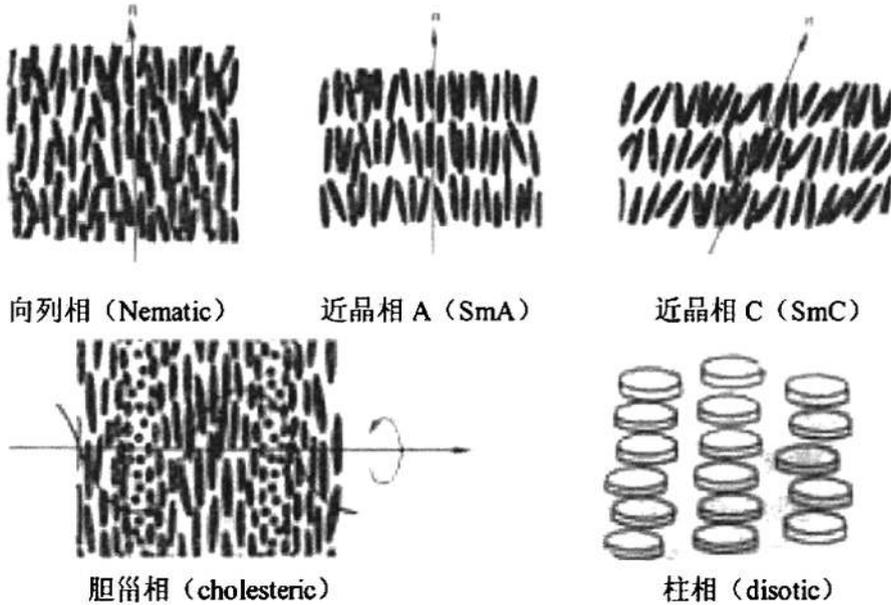


Figure 1.1 Spatial Arrangement of LC Crystal Nucleus

1.2.4 高分子液晶的性能

(1) 良好的耐热性

由于液晶性高分子高度取向排列，分子链间堆积紧密，主链大分子间作用力大，分子运动困难，因此热变形温度高，耐热性好。

(2) 极好的耐化学腐蚀性

液晶性高分子具有特殊的规整结构，这使得它具有非常优良的化学稳定性。

在非常宽的温度范围内，高分子液晶不受绝大部分工业溶剂、洗涤剂、漂白剂及酸碱的影响，接触后不会被溶解。

(3) 突出的耐辐射、抗老化能力^[16,17]

高分子液晶经长时间的老化照射和高温老化后，仍能保持 50%以上的性能，对微波辐射透明，不易发热，可用于微波器皿和光纤的包覆层。

(4) 制品尺寸稳定性

液晶高分子具有刚直链结构，这使其分子链伸缩余地很小，从而表现出很低的线膨胀系数和成型收缩率。

(5) 优异的力学性能

液晶聚合物具有高强度，高模量的力学性能，由于其结构特点而具有自增强性，因而不增强的液晶塑料即可达到甚至超过普通工程塑料用百分之几十玻璃纤维增强后的机械强度和模量水平；若用玻璃纤维、碳纤维等对其进行增强，其力学性能更远胜于他工程塑料^[18]。

(6) 优异的成型加工性能

随着剪切速率的增加，液晶高分子的熔体的粘度下降，其熔体具有流动性好，成型压力低的特点，普通的塑料加工设备就可满足其条件进行注射或挤出成型^[19]。

此外，液晶聚合物还具有优异的阻燃性、光学性能、电性能等，其产品被引入到各个高技术领域的应用中。

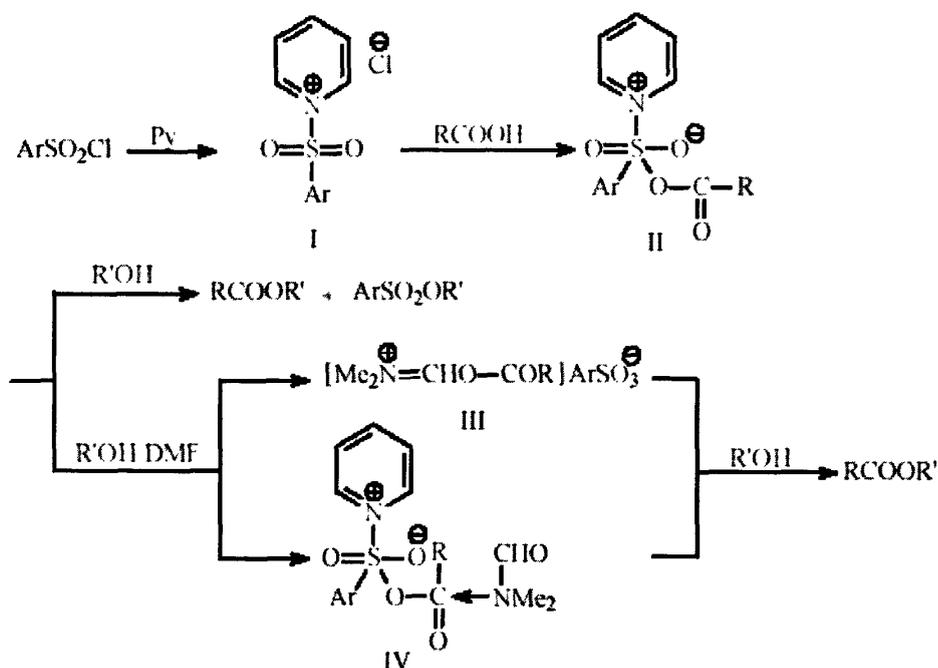
1.2.5 聚酯型液晶聚合物的合成方法

聚酯型液晶聚合物的合成的传统方法有溶液缩聚、界面缩聚和高温高真空状态下的熔融酯交换聚合三种^[19]。但是一般很少用于芳香二羧酸与二酚单体的直接缩聚，原因有：(1) 需要先将羧酸基转变成酰氯以及将酚羟基转变成甲酸酯或乙酸酯等，增加了工艺环节，合成周期长，导致原料损失严重^[20]。(2) 溶液和界面聚合用的溶剂比较难找，且对环境不友好，聚合产物的分子量较低。(3) 熔融酯交换法反应温度高、反应时间长、反应产物易粘附在反应器壁，造成原料大量浪费。(4) 无法控制聚合物的链序列结构^[21]。

为了克服以上合成方法的缺点，Higashi 等在这方面做了大量的研究工作，

于 80 年代初提出了合成芳香聚酯的新方法——混合酸酐原位缩聚法，也称作 Higashi 直接缩聚法^[22]。该方法对于实验室合成和研究有许多优点。

Higashi 等通过对混合酸酐原位缩聚法的研究，提出了该方法的反应模型（见式 1.1）。



Scheme 1.1 Reaction model of the Higashi's direct polycondensation^[23]

从反应模型中我们可以看到，羧酸能够与磺酰氯作用生成混合酸酐中间体，并且这个中间体活性很高，因此很容易被酚羟基醇解生成苯酯产物。

与传统的聚酯合成方法相比，混合酸酐原位缩聚法具有以下优点^[15]：

- (1) 单体不需要预先处理，可以直接使用，从而避免了使用其它方法要先对单体进行处理的不足，减少了合成的步骤，节约了生产成本；
- (2) 产物后处理仅需简单的抽滤即可；
- (3) 所得产物分子量分布较窄；
- (4) 反应生成的混合酸酐中间体活性很高，采用逐步加料法有可能对分子链的序列结构进行控制，为高分子的结构设计提供了便利。

1.2.6 高分子液晶的表征

高分子液晶的表征包括分子链结构和凝聚态的结构表征两个方面,下面主要介绍对高分子液晶凝聚态结构的表征,其主要的表征手段有:偏光显微镜、差热分析法和广角 X-射线衍射法。

1.2.6.1 偏光显微镜方法

液晶薄膜在偏光显微镜下会呈现绚丽的图案^[24],因此在实际工作中,偏光显微镜往往被作为表征液晶态的首选手段。利用偏光显微镜可以研究溶致性液晶态的产生和相分离过程、热致性液晶的物质的软化温度或熔点、液晶态的清亮点、各液晶相间的转变、液晶体的光学特性以及液晶态织构和取向缺陷等形态学问题。利用偏光显微镜,一般比较容易将向列型液晶态与其它晶态区别开来^[15]。

向列型、近晶型和胆甾型液晶具有其独特的织态结构。织构一般指液晶薄膜在光学显微镜下用平行光系统观察到的图像。它是液晶中缺陷集合的产物,是液晶结构的光学表现,是判断液晶存在及类型的主要手段^[25]。

向列型织构主要为丝状纹理状,可细分为丝状织构、纹影织构及球粒织构^[15,26]。另外,向列型液晶高分子在剪切力的作用下容易形成条带织构^[27]。

近晶相液晶的种类很多,形成的织构也不尽相同。但是对于高分子液晶来说,常见近晶相仅为近晶 A 和近晶 C 两种,这两种介晶相常常表现出特征的小棒状织构^[28],这种织构在一定条件下又可凝聚成扇形或焦锥纹理织构^[29]。为了得到功能性高分子液晶,近年来有许多能形成扭曲近晶 C 相,也称手性近晶 C 相的高分子液晶,手性 C 相与非 C 相的一个显著区别是手性 C 相可以产生所谓的“层线织构”。

胆甾相织构与近晶相织构有许多相似之处,它在非平面织构中则呈现扇状织构^[30],在平面织构中呈现油状纹理^[31]。

图 1.1、1.2、1.3 分别为典型的向列型、近晶型和胆甾型织构。

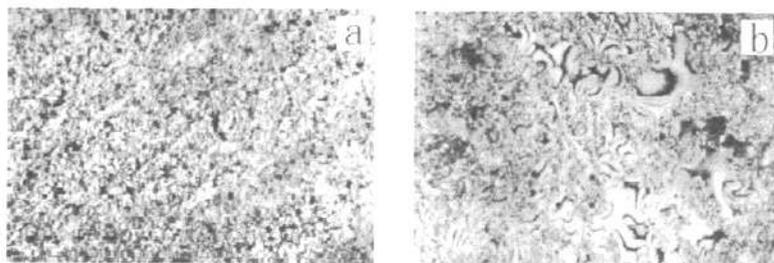


Figure 1.5 Classical texture of nematic liquid crystalline polymer^[32]

a. threaded texture b. Schlieren texture

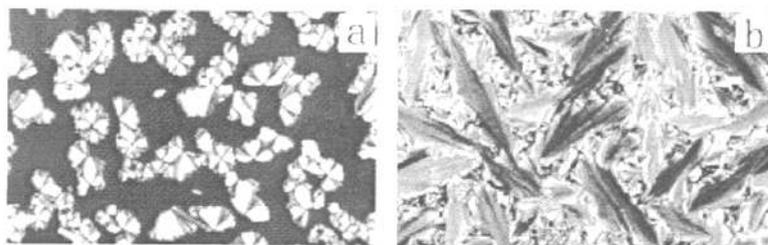


Figure 1.6 Classical texture of smectic liquid crystalline polymer^[33]

a. fan-like texture b. focal-conics texture

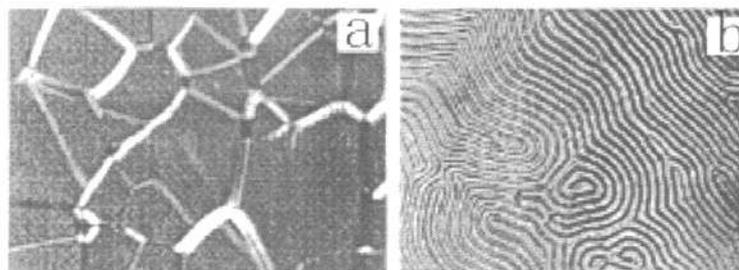


Figure 1.7 Classical texture of cholesteric liquid crystalline polymer^[34]

a. lined texture b. fingerprint texture

1.2.6.2 示差扫描量热法 (DSC)

示差扫描量热法 (DSC) 在聚合物热行为研究中得到广泛应用。研究与高分子液晶态有关的相变或玻璃化转变也常常用到这种方法。从固态熔化到各向同性液体之间可以显现出多种相态变化, 这些相态变化的同时会伴随着一系列热效应和有序程度的变化 (如熵变和焓变), 在 DSC 图上表现为吸热或放热峰。在升温过程中, 有序度高的相态一般先出现, 而有序度低的则后出现, 因此相转变峰一般符合以下顺序: 先是结晶到有序结构的近晶相, 接着为有序结构的近晶相到无序结构的近晶相, 再由近晶相到向列相, 最后是向列相到各向同性的液态。由于

测定过程中的重结晶或多种晶型的存在,使得在 DSC 曲线上出现的多峰常常难以合理解释,通过热处理以及用加热和冷却曲线相比较的方法有助于这些峰的归属。另外,各种相变的热焓具有的大致数值范围,近晶相因有序性较高,故热焓较高,一般在 6.3~21.0 J/mol,而向列型为 3.56~12.6 J/mol,根据热焓可大致区分高分子液晶的相态类型^[16,20]。

1.2.6.3 X-射线衍射法

X 射线衍射法在物质液晶态的研究中有着重要的地位。X 射线波长小于原子间距和分子间距,但又基本属于同一量级,可用于了解原子和分子的堆积排布以及这种堆积的有序程度等信息。包括高分子在内的物质的各种液晶态,其分子排布和有序程度的类别都可利用 X-射线衍射方法进行研究^[16]。

粉末样品的 X-射线衍射可分为内环(小衍射角)和外环(大衍射角)两种。小衍射角代表的是较长的层距,大衍射角与邻近分子间的排列相关,根据衍射环的锐钝可以定性地表征样品的有序性。对于向列相液晶,主要在大衍射角的范围内有亮环或弥散峰。对于近晶相液晶,若在 3~5°C 布拉格角的范围内有锐峰,说明分子具有较规整的层状排列,如在 10~30°C 范围内还有环,说明分子层中的排列是有规则的,即属于有序结构的近晶相。

但是由于无定形结构和多种晶型结构的存在,高分子液晶的 X-射线衍射峰常呈现弥散,以致于不能很好的鉴别液晶的相态。

1.2.6.4 其它方法

除以上方法外,高分子液晶还可采用流变学方法^[35]、红外光谱法^[36]、核磁共振法^[37]、小角中子衍射法^[38]、激光小角光散射^[39]及反相色谱^[40]等进行表征。

由于各种方法都有自身的特点和不足,因此需要多种方法的配合使用才能全面准确地了解高分子液晶态的形态和结构。

1.3 功能性高分子液晶

1.3.1 功能性高分子概念及分类

功能高分子是指在合成或天然高分子原有力学性能的基础上,在赋予传统使用性能以外的各种特定功能(如化学活性、光敏性、导电性、催化活性、生物相容性、药理性能、选择分类性能等)而制得的一类高分子^[41]。一般在功能高分子的主链或侧链上具有显示某种功能的基团,其功能性的显示往往十分复杂,不仅决定于高分子链的化学结构、结构单元的序列分布、分子量及其分布、支化、立体结构等一级结构,还决定于高分子链的构象、高分子链在聚集时的高级结构等,后者对生物活性功能的显示更为重要。

功能高分子可分为以下几类^[42]: ①光敏高分子。经光照吸收光能后在结构上发生化学变化或物理变化的高分子。②光电功能高分子。有些带有共轭双键体系的高分子如聚乙炔等,具有半导体性质,称为高分子半导体,如在电子非定域化的分子间分子轨道相互作用很强,则由于载流子的生成和转移容易进行,会表现出很强的电学性能,这称为导电高分子;此外还有光导高分子(聚乙烯吡唑/三硝基茚酮)、热电及压电高分子(聚偏氟乙烯及其共聚物)等。③催化功能高分子。酶是天然高分子催化剂,模仿天然酶、参照酶的活性中心,并与高分子效应结合而合成的高活性、高选择性催化剂叫模拟酶;为克服酶的水溶性缺点,将酶用高分子限定在一定空间内,称固定化酶。④选择分离功能高分子。常见的有离子交换树脂、螯合树脂、大孔树脂和选择性分离膜等,其中选择性分离膜被广泛地用于分离、提纯和医疗上。⑤医用高分子。主要包括:用于制造人工组织和人工器官的高分子生物材料;作为载体、助剂或药理活性物质,用于提高药物制剂的安全性、长效性及专一性的药用高分子;以及用来制造医疗过程中各种体外用的器具和用品。⑥其他功能高分子还有:将化学能转为机械能的人工肌肉、信息传递功能高分子及减阻功能高分子等都在探索开发中。

1.3.2 功能化高分子液晶的发展及应用

由于液晶聚合物在热、电、机械、化学方面优良的综合性能,故在不少高科技领域中得到日益广泛的应用。它不但可作为高强度、高模量材料及分子复合材

料应用,还被用于制备色谱分离柱中的色谱固定液、铁电性液晶高分子材料、功能液晶分子膜,在图形显示方面、光存储方面、信息储存方面、生物医药等等研究领域取得了迅速的发展和重要的应用^[43]。

1.3.2.1 液晶显示和记录材料

高分子液晶功能材料的一个主要用途是作为各类电、光显示和记录器件,包括显示器和光伐,生物膜、信息传递和生命过程等。其优点是低耗能、高灵敏度和准确度、无X-射线、色调柔和及安全可靠^[5]。高分子液晶作为显示和记录材料往往与其玻璃化转变、顺反异构、开环闭环反应、分子互变异构及氧化还原反应等联系在一起。

Chirst等^[44]探索了将小分子和聚合物的苯并菲液晶作为有机光电二极管的空穴注入和传导材料,证明苯并菲液晶有助于降低光激发起始电压,但应用于光电二极管还需要进一步的研究。Ikeda^[45]合成了一种侧链仅含有偶氮液晶基元的均聚物,利用偶氮双键异构引起的相转变实现了光纪录。罗朝晖等^[46]合成出一种含胆甾侧基的环状聚硅氧烷高聚物液晶,并将其作为可擦存储器的记录材料,在记录和删除时只需要一个简单的加热冷却循环即可实现,记录的信息在玻璃态下可保存6个月不衰退。

1.3.2.2 铁电性液晶高分子材料

目前国内外液晶研究的热点之一是带有手性基团的液晶化合物^[47]。铁电液晶是带有手性基团液晶化合物的其中一个分支,其形成的必要条件是液晶分子具有手性特征结构和近晶相层中的分子倾斜排列。

1973年,Shibayer等^[48]首先从理论上推断手性近晶C相液晶可具有铁电性,并合成了首个具有铁电性能的液晶,在1984年,又首次合成了具有铁电性能的手性液晶聚合物^[49]。铁电液晶高分子有主链型、侧链型及主侧链混合型。而侧链型具有在光学方面应用的可能性^[50]。

近年来,关于铁电液晶聚合物的研究进展较为迅速,1995年,Brehmer等^[51]合成了第一个毫秒级短开关时间的铁电液晶弹性体。通过铁电性液晶弹性体的大的侧向电收缩实现电能转化为机械,可以改变目前纳米尺寸的制动。2001年,

Lehmann等^[52]对铁电液晶弹性体作为薄膜型液晶纳米器件的研究结果进行了报道,结果表明,在硅氧烷主链上含手性侧基和交联度为10%的液晶弹性体在115 mv/cm的电场下表现了垂直电场方向的收缩率为4%的反压电效应。

1.3.2.3 高分子液晶色谱固定相

分离沸点接近且极性相仿的位置异构体是气相色谱分离的难题, Keller^[53]首先提出用液晶作固定相,并成功分离了二甲苯异构体。Finkelmann 等^[54]针对小分子液晶固定液液膜不稳定、易流失等现象提出将小分子液晶接到大分子主链上,从而在保持侧链上液晶单元的分离功能的同时,又可以发挥高分子热稳定性好、液晶温区较宽的优点。经过研究发现,高分子液晶作为气相色谱固定液具有高度的选择性、良好的热稳定性、柱寿命长、工作温度范围宽及高效分离等优点,因此引起了色谱工作者的兴趣^[55]。

Apfel 等^[56]报道的某些基于联苯类液晶聚硅氧烷,作为气相色谱固定液相有很好的分离性能。傅若农等^[57]合成了四种侧链聚硅氧烷液晶,用作毛细管气相色谱固定相,其中两种有较高的相变温度。这几种液晶可涂渍在弹性石英毛细管上,适于分离各种位置异构体。李洪宽^[58]合成了一种手性液晶侧链的聚硅氧烷固定相,并涂制成毛细管柱,此柱适合于分离各种取代的酚类异构体。杨春霞等^[59]合成了一种 4-(4'-辛氧基-苯甲酰氧基-4-苯甲酰氧基)-苯基丙烯酸酯-苯乙烯液晶,并将该液晶聚合物作为固定相制成色谱柱,对几组混合物进行分离,效果良好,该液晶聚合物固定相使用温度为 100~220℃。

1.3.2.4 导电高分子液晶

具有与 π 电子结构相关联的线性聚烯烃和芳杂环等的共轭聚合物具有较好的导电、非线性光学等性质。自从具有非定域 π 电子共轭体系的高分子在诸多新材料领域的潜在应用被认知以来,这方面的研究逐年增多^[60]。导电高分子液晶由于兼备导电性和高分子液晶高强度、高模量等特点,可望称为电子显示器件、充电电池和探测器等的新型材料。这些材料通常需要被制作成不同厚度的膜,但是刚性的 π 电子结构往往使这些聚合物丧失了可溶性和可加工性^[10]。

Uoda等^[61]人在聚对苯聚合物分子链上引入对称的侧基烷氧基得到聚2, 5-二

烷氧基苯，该聚合物具有很好的导电性并能溶于四氢呋喃中。崔峻^[62]等在此研究成果的基础上合成出了带有液晶基元的二烷基苯单体，在惰性气体 N_2 保护下，此单体可在催化剂 $FeCl_3$ 作用下反应得到侧链导电液晶聚合物聚1,4-(2-甲氧基-5-正己酸联苯酯醚)苯。

1.3.2.5 生物医用高分子液晶

液晶态在生命系统中无处不在，构成生命基础物质的DNA和RNA属于生物性胆甾液晶，细胞膜中的磷脂可形成溶致型液晶，植物中起光合作用的叶绿素也表现出液晶特性^[17]。甲壳素的衍生物具有液晶相，经湿纺后可以用作外科手术缝合线或创伤面的被覆材料。这些物质具有生物活性，因此可以被人体所吸收，消除了手术拆线给病人带来的痛苦^[63]。

综上所述，高分子液晶由于其优异的综合性能一直受到全世界科研工作者的广泛关注，开辟了高分子研究和应用的新方向。但是科技和生产技术的发展要求高分子材料具有更优异的综合性能，因此通过对液晶结构和性能关系的研究来指导分子设计，合成出品种更多、适合各种需要的高分子液晶，这一方面的研究具有十分重要的意义。

1.4 高分子液晶的分子设计

高分子液晶的分子设计是近些年来科研工作者研究的重点^[64]。它是指在分子水平上实现高分子液晶的结构设计、单体的选择和合成，使其在一定条件下具有稳定的液晶性，分子及其聚集态又能表现出所需的其他性质，在满足以上条件的同时，还要尽可能使所得的聚合物性能好，加工方便^[16,54]。其理论依据是性能与分子结构的关系规律。

热致主链型高分子液晶熔点高，难加工，故其主要设计任务之一就是通过对大分子链的结构设计来降低其熔点，使其在分解温度前便可熔融呈现液晶态^[60]。具体由以下方法实现：(1) 在刚性主链中引入柔性间隔链，通过降低主链的刚性降低高分子的熔融温度^[65]；(2) 引入侧链取代基，增加分子间的距离，减少分子间的作用力；(3) 在刚性主链中引入含扭曲结构的单元以破坏刚性主链的线性结构^[66]；(4) 采用多种刚性不同的液晶基元单体共聚合。

嵌段液晶共聚物是近年来高分子液晶材料的研究热点之一。由于其合成技术有较大的可靠性和可预见性，因此能较好地控制链段长度、序列结构及多分散性等参数，准确地达到所要求的结构，这样便可以根据不同的使用要求进行分子剪裁，设计合成具有特殊性能的高分子材料^[10]。

1.5 本论文的选题意义及设计思路

根据分子设计原理来合成开发新型高分子液晶材料，把高分子的液晶性与其它性能有机结合起来是一个很重要的研究方向，例如，把液晶性与旋光性结合起来，把液晶性与电活性结合起来等等。研究这类高分子液晶的合成、结构与性能的关系对于拓宽高分子液晶的研究领域和开发新型液晶高分子材料有重要的理论意义和应用前景^[67]。

手性分子的分离是近几年来非常活跃的研究领域，采用含有手性结构的聚合物用于手性分子的分离越来越受到人们的关注，并广泛应用于手性物质色谱分离和离子交换分离中^[68]。色谱法的手性识别作用主要体现在主客体之间，一般应满足以下条件：(1) 手性识别的主客体之间存在非共价键作用力的协同作用；(2) 手性基团的大小适中，主客体的尺寸和几何形状要互补；(3) 主体要有适当的刚性。

光学活性液晶聚合物由于空间排布的有序性，在参与分离沸点、极性相近，结构不同的混合物时具有非常好的效果，同时其良好的耐热性、突出的耐化学腐蚀性、耐辐射性及抗老化能力等特性，又可解决目前使用的多数手性分离柱填料不耐溶剂、使用寿命短等缺点，因此而成为色谱工作人员重点开发的固定相^[69]。目前手性高分子液晶用作色谱固定相还需解决以下问题：(1) 降低成本；(2) 提高玻璃化转变温度；(3) 拓宽液晶态的温度范围。

氨基酸是一种比较廉价的手性源，具有结构多样性等特点，因此常作为手性源引入高分子主链结构中。Khalil Faghihi^[70]等以多种氨基酸作为手性源，合成了一系列具有较好旋光能力的聚酰胺酰亚胺，在色谱法分离对映异构体上具有潜在应用。Shadpour Mallakpour^[71]使用偏苯三酸酐与 L-异亮氨酸反应合成了具有旋光性的二酸单体，在多种不同催化剂作用下与己二胺等反应合成聚酰胺酰亚胺，所合成的聚合物具有较好的光学活性。

因此, 我们设想如能在主链型热致性液晶聚酯酰亚胺上引入氨基酸手性源, 并通过改变单体的结构和柔顺性等对聚合物的性能进行调控, 则有可能合成一类具有良好的光学活性、较好的热稳定性和化学稳定性、高的玻璃化转变温度和较宽的液晶态温度范围的液晶聚合物, 以期得到一种价格低廉、热性能好、液晶态温度范围宽及耐溶剂性佳的手性分离柱填料。目前此类聚合物还少见有报道。

导电液晶高分子近年来虽有不少报道, 其面临的主要问题在于保持其电性能的同时又使他们具有类似于传统聚合物那样优良的可加工性。而通过在半芳香型的聚酯酰亚胺主链上引入柔性链段和扭曲结构可改善了聚合物熔融加工性能, 因此将苯胺低聚物嵌入到聚酯酰亚胺类聚合物中, 可望得到集良好液晶性、电活性和可加工性于一身的共聚物。目前为止, 此类型聚合物还少见报道, 有可能发现新的电活性液晶材料。

基于以上分析, 本论文拟定如下设计思路进行实验研究:

(1) 研究体系

本论文研究的主要体系是聚酯酰亚胺。本课题组池振国等人已使用该体系合成了一系列性能优良的液晶聚合物, 本论文在此基础上通过分子设计赋予聚酯酰亚胺新的功能。

(2) 兼备液晶性和光学活性的聚酯酰亚胺的合成

氨基酸作为一种廉价的手性原料, 具有结构多样性等特点, 本论文采用多种氨基酸合成具有旋光性的二酸单体。并结合柔性单体和扭曲性单体的合理使用对聚合物的相转变温度及旋光能力进行调控。同时, 针对熔融缩聚法合成具有旋光性的聚酯酰亚胺需要较高的反应温度而可能导致旋光性物质产生消旋化的弊端, 本论文使用 Higashi 直接缩聚法进行聚合。主要利用核磁共振、TGA、DSC、偏光显微镜、广角 X-射线衍射、旋光仪等对所得聚合物进行表征。

(3) 电活性功能单元在聚酯酰亚胺主链的构筑

苯胺三聚体是具有优异的电活性单元, 本论文将其引入聚酯酰亚胺主链上, 制备具有电活性的液晶聚酯酰亚胺, 通过含有柔性链段的二酸单体及具有扭曲结构的二酸单体来降低聚合物的相转变温度, 使聚合物具有较低的熔融温度和一定

的溶解性，从而具备加工性。实验中使用 Higashi 直接缩聚法进行聚合，使羧酸能够与磺酰氯作用生成反应活性很高的混合酸酐中间体，从而防止苯胺三聚体在反应过程中自聚。主要利用核磁共振、TGA、DSC、偏光显微镜、广角 X-射线衍射、循环伏安法及紫外可见光谱分析等对聚合物进行表征。

第二章 实验部分

2.1 实验原料

本论文研究中用到的主要实验原料如下表所列：

原料名称	英文名及文中缩写	规格	来源
对羟基苯甲酸	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid (PHB)	化学纯 (CP)	上海五联化工厂
4,4'-二羟基联苯 (联苯二酚)	Bisphenol (BP)	纯度 99%	ACROS
偏苯三酸酐	Trimellitic anhydride	化学纯 (CP)	ACROS
均苯四酸酐	Pyromellitic dianhydride	化学纯 (CP)	国药集团化学试剂有限公司
L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	生物试剂 (BR)	上海晶纯试剂有限公司
DL-苯丙氨酸	DL-Phenylalanine	生物试剂 (BR)	上海晶纯试剂有限公司
L-亮氨酸	L-Leucine	生物试剂 (BR)	上海晶纯试剂有限公司
DL-亮氨酸	DL-Leucine	生物试剂 (BR)	上海晶纯试剂有限公司
L-丙氨酸	L-Alanine	生物试剂 (BR)	上海伯奥生物科技有限公司
1,6-己二胺	Hexamethylenediamine	化学纯 (CP)	上海化学试剂厂
N,N'-二甲基甲酰胺	Dimethyl formamide (DMF)	分析纯 (AR)	广州化学试剂厂
苯磺酰氯	Benzene sulfonyl chloride (BsCl)	化学纯 (CP)	亭新化工试剂厂
苯酚	Phenol	分析纯 (AR)	天津市大茂化学试剂厂
盐酸	Hydrochloric acid	分析纯 (AR)	广州化学试剂厂
无水乙醇	Anhydrous ethanol	分析纯 (AR)	天津市大茂化学试剂厂
乙酸乙酯	Ethyl acetate	分析纯 (AR)	天津市大茂化学试剂厂

苯胺三聚体	Aniline Trimer	-	实验室合成
4,4'-二羟基二苯酮	4,4'-dihydroxybenzophenone	-	实验室合成
N,N'-己二撑-1,6-双偏苯三酸酐酰亚胺二酸	N,N'-hexane-1,6-diylbis(trimellitimidic acids)	-	实验室合成

2.2 试剂纯化

吡啶：加入适量的干燥氢氧化钾密封待用。

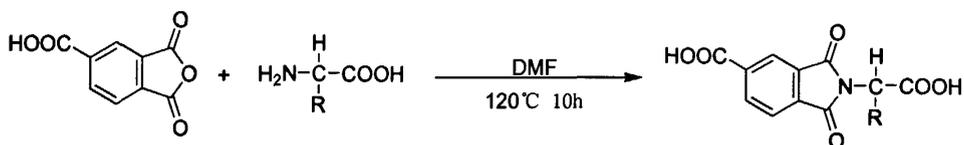
N,N'-二甲基甲酰胺：往溶剂中加入分子筛密封待用。

苯胺：减压蒸馏，剔除前后适量馏分，收集中馏分密封待用。

其他试剂均直接使用。

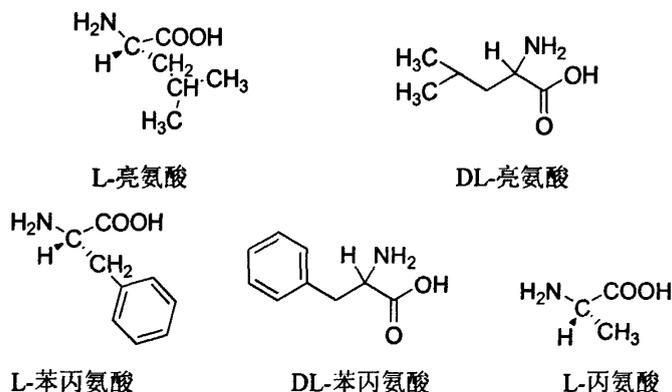
2.3 结构非对称旋光性单体的合成^[72]

本实验合成了多个二酸单体，用下列反应通式来表示：



Scheme 2.1 Synthesis of diacid

反应通式中 $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$ 是指下列五种氨基酸中的一种：L-亮氨酸、DL-亮氨酸、L-苯丙氨酸、DL-苯丙氨酸或 L-丙氨酸。氨基酸的结构式如下所示：



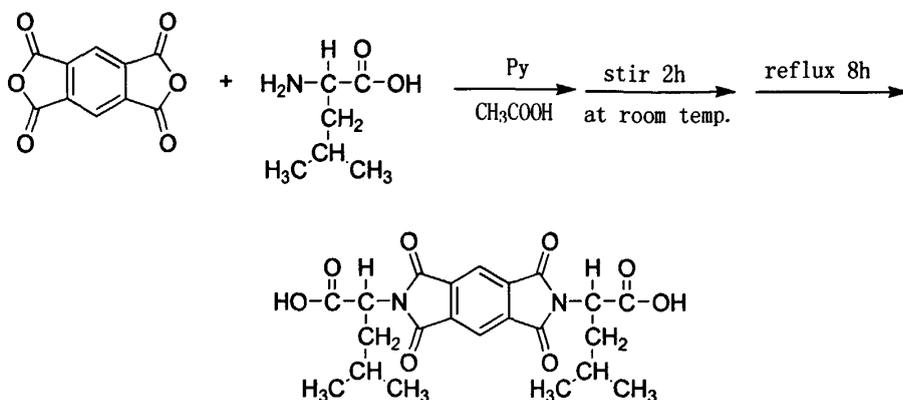
下面以偏苯三酸酐和 L-亮氨酸合成二酸单体为例，具体的合成方法如下：

在 50ml 圆底烧瓶中，将 1.5 g(0.0078mol)偏苯三酸酐，1.03 g (0.0078mol) L-亮氨酸溶于 10.0 mlDMF 中，油浴加热回流 10 h，反应停止后，将其滴入 50 ml

盐酸中，用玻璃棒摩擦烧杯壁使沉淀生成，在冰箱中放置过夜，有大量沉淀析出，用砂芯漏斗抽虑，收集沉淀，再用少量盐酸洗涤后抽干，在 80℃ 真空中干燥 10 h，取出后称重得 1.8723 g，产率为 78.6%。

2.4 结构对称单体均苯四酸酐-双 L-亮氨酸酰亚胺二酸的合成^[73]

将 1.09 g (0.005mol) 均苯四酸酐，1.31 g (0.01mol)L-亮氨酸加入到 250 ml 圆底烧瓶中，加入 30 ml 吡啶和 20 ml 乙酸，在室温下搅拌 2h，再加热回流 8 h，停止反应。使用减压蒸馏将溶剂蒸出，往产物中加入 50ml 冰盐酸后，抽滤，用热水洗涤产物，置于真空烘箱中于 50℃ 干燥 10h。化学反应式如下：



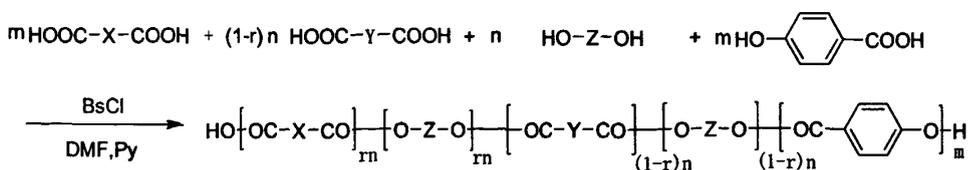
Scheme 2.2 Synthesis of PMDA-L-leu

2.5 聚合反应

在聚合反应中，本论文采用的是混合投料法，即：将对羟基苯甲酸和二酚单体混合在一起，加入到已经活化的二酸单体中进行聚合反应。

2.5.1 具有光学活性的液晶聚酯酰亚胺的合成

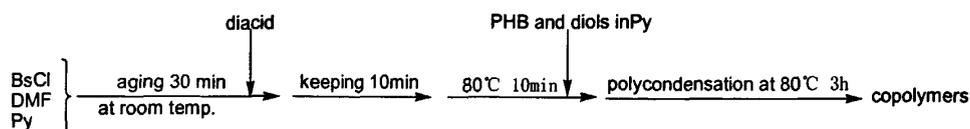
由于本实验采用了多种二酸和二酚参与反应，采用下列反应通式：



Scheme 2.3 Synthesis of polyester-imides

式中，HOOC—X—COOH是指下列几种二酸中的一种：偏苯三酸-L-亮氨酸酰亚胺二酸（TMA-L-Leu）、偏苯三酸-DL-亮氨酸酰亚胺二酸（TMA-DL-Leu）、偏苯三酸-L-苯丙氨酸酰亚胺二酸（TMA-L-Phe）、偏苯三酸-DL-苯丙氨酸酰亚胺二酸（TMA-DL-Phe）、偏苯三酸-L-丙氨酸酰亚胺二酸（TMA-L-Ala）或均苯四酸-双L-亮氨酸酰亚胺二酸（PMDA-L-Leu）。HOOC—Y—COOH代表的是N,N'-己二撑-1,6-双苯偏三酸酰亚胺二酸（IA6），HO—Z—OH代表的是4,4'-二羟基二苯酮或联苯二酚。式中r为二酚的相对比例（r在0至1之间，包括0和1），m代表对羟基苯甲酸的量，n代表二酸加入的量，n代表二酚加入的量，二酸与二酚等摩尔比。

具体的流程图示意如下：



下面描述的实例是由N-偏苯三酸酰-L-亮氨酸（TMA-L-Leu）、N,N'-己二撑-1,6-双苯偏三酸酰亚胺二酸（IA6）、4,4'-二羟基二苯酮(DHBP)、以及对羟基苯甲酸（PHB）（占单体摩尔百分数为50%）的共聚合反应，其它组成与配比的聚合物合成与此相同。具体合成方法如下：

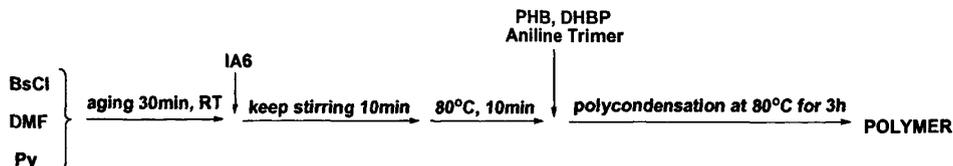
在50ml的磨口圆底烧瓶中加入0.83 mlBsCl、0.38 mlDMF和2.5 mlPy，盖上空玻璃塞，在室温下放置陈化30 min。在电磁搅拌下，加入0.2900 g（0.75 mmol）IA6及0.2286 g（0.075 mmol）TMA-L-Leu，室温搅拌10 min，然后将圆底烧瓶移至已预热至80 °C的油浴中，再搅拌10 min。将0.3453 g（2.5 mmol）PHB和0.2677 g（1.25 mmol）DHBP溶解在2.5 ml Py中，并在2 min中内快速滴加到烧瓶中，滴加完毕后，在80 °C油浴中连续搅拌3 h，过滤，产物用适量工业乙醇洗涤多次后，置于真空烘箱中于80 °C干燥24 h。

2.5.1 具有电活性的液晶聚酯酰亚胺的合成

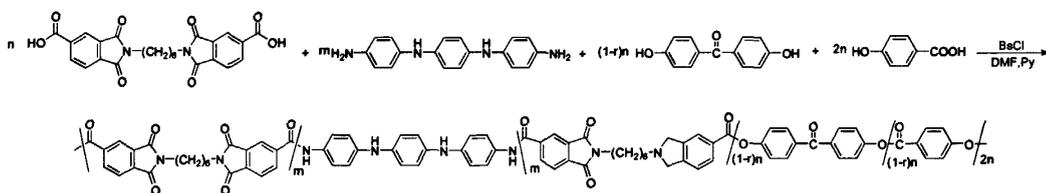
在50 ml磨口圆底烧瓶中加入0.83 mlBsCl、0.38 mlDMF和2.5 mlPy，盖上空玻璃塞，在室温下放置陈化30 min。在电磁搅拌下，加入0.2900 g IA6，室温搅拌10 min，然后将圆底烧瓶移至已预热至80°C的油浴中，再搅拌10 min。将

0.3453 g(2.5 mmol)PHB、0.2142 g(1 mmol)DHBP 和 0.0725 g(0.25 mmol)苯胺三聚体溶解在 2.5 mlPy 中，并在 2min 内快速滴加到烧瓶中，滴加完毕后，在 80 °C 油浴中连续搅拌 3 h，过滤，产物适量工业乙醇洗涤多次后，用丙酮抽提 24 h，置于真空烘箱中于 80 °C 连续干燥 24 h。

反应流程图如下：



具体的反应式如式 2.4 所示：



Scheme 2.4 Synthesis of polymer with Aniline Trimer

2.6 薄层色谱固定相的制备

CMC溶液的配制：称取10克羟甲基纤维素钠，加入到990 ml纯水中分散，加热至80°C保持20分钟，冷却过夜后将CMC溶液抽滤，沙芯漏斗出口用脱脂棉塞住，得到1%的CMC溶液。

铺板：称取0.5 g实验中所合成的具有光学活性的液晶聚合物，研磨成很细的颗粒，加入1.5 ml配好的CMC溶液混合均匀，涂在干净的玻璃板上，轻轻震动使其铺平，室温晾干一天后在烘箱70°C干燥5 h。

显色剂茚三酮溶液的配制：称取 0.4 g 茚三酮，溶于 95 ml 乙醇和 5 ml 水的混合液中，再加入 1.5 ml 吡啶，摇匀。

点板：分别取 0.03 g L-亮氨酸及 DL-亮氨酸，各用 20 ml 纯水溶解在烧杯中。分别用毛细管蘸取两种溶液，点在同一已铺板好的玻璃板的两侧作对比，选用合适的流动相跑板，晾干后用喷壶均匀喷上茚三酮溶液显色。

2.7 实验表征技术与方法

2.7.1 核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$)

Varian FT-NMR (INOVA-500) 核磁共振仪, 二酸单体用氘代DMSO做溶剂测定, 聚合物用氘代三氟乙酸 (CF_3COOD) 做溶剂测定。

2.7.2 红外光谱 (FT-IR)

Nicolet 210傅立叶变换红外光谱仪, 溴化钾压片测定。测试波数范围为 $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, 扫描速率为10KHZ, 扫描次数为16次。

2.7.3 元素分析

德国Elementat Vario EL 元素分析仪, 分析单体的元素组成。

2.7.4 热重分析 (TGA)

用热重分析仪 (TA Instruments TGA Q-50) 对所合成的单体和聚合物的热稳定性进行研究, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $40\text{ }^\circ\text{C}$ - $800\text{ }^\circ\text{C}$, 保护气 $40\text{ ml}/\text{min}$, 在氮气气氛中测定。

2.7.5 差示扫描量热分析 (DSC)

采用差示扫描量热仪 (TA Instruments MDSC Q-10) 对所合成的聚合物的热行为进行研究, 氮气气氛, 升温和降温速率均为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ - $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.7.6 广角 X-射线衍射 (WAXD)

采用日本理学D-MAX 2200 VPC型X-射线衍射仪对所合成的聚合物的结晶结构进行表征, 工作电压40 KV, 工作电流30 mA, Ni过滤, $\text{CuK}\alpha$ 线辐射, 测试的衍射角 $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$, 扫描速率为 $10\text{ }^\circ/\text{min}$ 。采用粉末样品进行测试。

2.7.7 偏光显微镜 (PLM)

用Leitz Orthoplan偏光显微镜观察聚合物织构和熔融行为。

将聚合物放在载玻片上加热至熔融后用刀片沿一定方向刮涂,取出载玻片于室温自然冷却后,置于偏光显微镜下观察;或将样品熔融后压于两盖玻片之间,放在热台偏光显微镜热台上加热观察,拍照。

2.7.8 扫描电子显微镜 (SEM)

用JEOL-5400场发射扫描电子显微镜观测样品形貌。样品溶解后滴在云母片上晾干,成膜后喷金直接观察并拍照。

2.7.9 旋光仪

用SCHMIDT+HAENSCH POLARTRONIC HHW5旋光仪对单体和聚合物的旋光度进行测定。单体样品溶于DMF中,聚合物样品溶于苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(3/2体积比)中进行测定。

2.7.10 循环伏安法

使用上海辰华公司CHI660C电化学工作站,用循环伏安法对聚合物的氧化还原性进行测试,测试条件为:以1.0 mol/L的稀硫酸作为支持电解质,扫描速率为100 mV/s,扫描次数为30次。

2.7.11 紫外光谱 (UV)

将少量聚合物溶于DMF中,分别往聚合物原始溶液中滴加1mol/L的盐酸、NaOH溶液及加入氧化剂PbO₂,使用HITHACHI U-3900紫外光谱仪对不同聚合物体系进行的紫外吸收测试,测试波长范围为500-280 nm,扫描速率为50 nm/min。

2.7.12 四探针法

使用四探针法对聚合物的电导率进行测定。制样方法为:将聚合物原样在载

玻片上加热至熔融，此时聚合物处于液晶态下，然后以水平方向施予一剪切力，使聚合物链沿剪切力方向排列。

2.7.13 特性粘度的测定

以苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷（3/2体积比）做溶剂，样品配成0.4 g/dl，用乌氏粘度计在30℃水浴中测定。

第三章 具有光学活性的液晶聚酯酰亚胺的合成

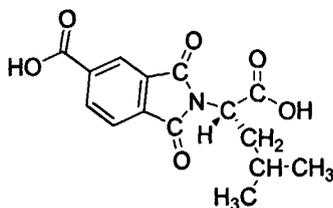
氨基酸作为一种廉价的手性原料，具有结构多样性等特点。它是生命有机体的重要组成部分，其对映体在有机化学不对称合成中具有重要意义。本论文使用多种氨基酸合成具有旋光性的二酸单体。并结合柔性单体和扭曲性单体对聚合物的相转变温度及旋光能力进行调控，希望得到集优异的液晶性、旋光及合适相转变温度于一身的液晶高分子聚合物。

由于单体结构对称性、侧基大小、单体构型、单体柔顺性等均对聚合物的性能和聚集态结构存在较大的影响，因此本章着重从以上几点讨论单体结构与聚合物性能的关系。

3.1 带有氨基酸结构的酰亚胺二酸单体的结构与性质

本论文采用偏苯三酸酐分别与 L-亮氨酸、DL-亮氨酸、L-苯丙氨酸、DL-苯丙氨酸和 L-丙氨酸反应合成了五种非对称结构的二酸单体，分别命名为 TMA-L-Leu、TMA-DL-Leu、TMA-L-Phe、TMA-DL-Phe 和 TMA-L-Ane。另外，还采用均苯四酸酐与 L-亮氨酸反应合成结构对称性的二酸单体 PMDA-L-Leu。单体的结构及表征如下：

1) TMA-L-Leu:



^1H NMR(DMSO- d_6 , TMS, 300MHz): δ 0.85-0.89(d, 6H), 1.41-1.52(t, 1H), 1.82-1.91(t, 1H), 2.11-2.21(t, 1H), 4.77-4.82(d, 1H), 8.00-8.01(d, 1H), 8.25(s, 1H), 8.36-8.39(d, 1H), 13.55(s, br, 2H)。

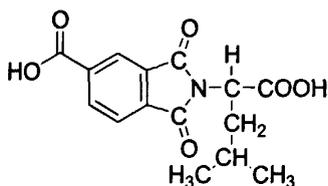
MS-ESI: m/z calcd = 305; m/z found = 305。

元素分析: 化学式: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_6$, FW=305

计算值(%): C, 59.02; H, 4.92; N, 4.59

实测值(%): C, 58.63; H, 4.70; N, 4.66

2)TMA-DL-Leu:



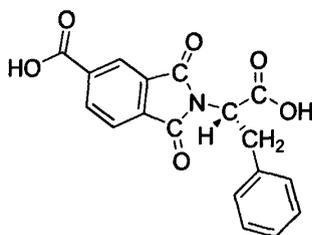
$[^1\text{H}]\text{NMR}(\text{DMSO-}d_6, \text{TMS}, 300\text{MHz})$: δ 0.85-0.89(d,6H), 1.41-1.52(t,1H), 1.82-1.91(t,1H), 2.11-2.21(t,1H), 4.77-4.82 (d,1H), 8.00-8.01 (d,1H), 8.25 (s,1H), 8.36-8.39(d,1H), 13.55 (s,br,2H)。

元素分析: 化学式: : $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_6$, $\text{FW}=305$

计算值 (%): C, 59.02; H, 4.92; N, 4.59

实测值 (%): C, 59.83; H, 4.73; N, 4.56

3)TMA-L-Phe:



TMA-L-Phe的结构与成分表征数据如下:

$[^1\text{H}]\text{NMR}(\text{DMSO-}d_6, \text{TMS}, 300\text{MHz})$: δ 3.40-3.68(d,2H), 5.20-5.32(q,1H), 7.20(s,5H), 7.98(d,1H), 8.29 (s,1H), 8.40 (d,1H), 13.75 (s,br,2H)。

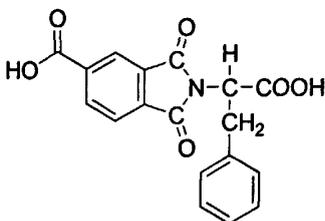
MS-ESI: m/z calcd=339; m/z found=339

元素分析: 化学式: : $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_6$, $\text{FW}=339$

计算值 (%): C, 63.72; H, 3.83; N, 4.13

实测值 (%): C, 63.33; H, 3.99; N, 4.35

4) TMA-DL-Phe:



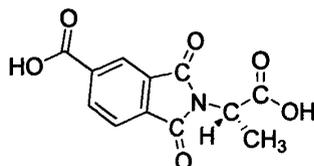
^1H NMR(DMSO- d_6 , TMS, 300MHz): δ 3.40-3.68(d, 2H), 5.20-5.32(q, 1H), 7.20(s, 5H), 7.98(d, 1H), 8.29(s, 1H), 8.40(d, 1H), 13.75(s, br, 2H)。

元素分析: 化学式: $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_6$, FW=339

计算值(%) : C, 63.72; H, 3.83; N, 4.13

实测值(%) : C, 63.96; H, 3.96; N, 4.34

5) TMA-L-Anc:



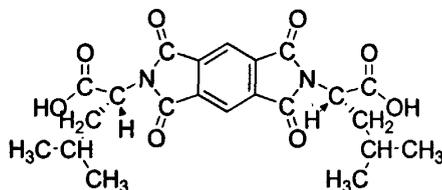
^1H NMR(DMSO- d_6 , TMS, 300MHz): δ 1.52-1.54(d, 3H), 4.83-4.93(q, 1H), 7.97-7.99(d, 1H), 8.21(s, 1H), 8.34-8.35(d, 1H), 13.49(s, br, 2H)

元素分析: 化学式: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_6$, FW=263

计算值(%) : C, 54.75; H, 3.42; N, 5.32

实测值(%) : C, 54.41; H, 3.49; N, 5.33

6) PMDA-L-Leu:



^1H NMR(DMSO- d_6 , TMS, 300MHz): δ 0.78-0.91(d, 12H), 1.45-1.48(t, 2H), 1.80-1.88(t, 2H), 2.10-2.17(t, 2H), 4.82-4.85(d, 2H), 8.29(s, 2H), 13.42(s, br, 2H)。

元素分析: 化学式: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_6$, FW=444

计算值(%) : C, 59.46; H, 5.40; N, 6.31

实测值(%) : C, 58.81; H, 5.27; N, 6.25

以下谱图为以上单体的 ^1H NMR 谱图:

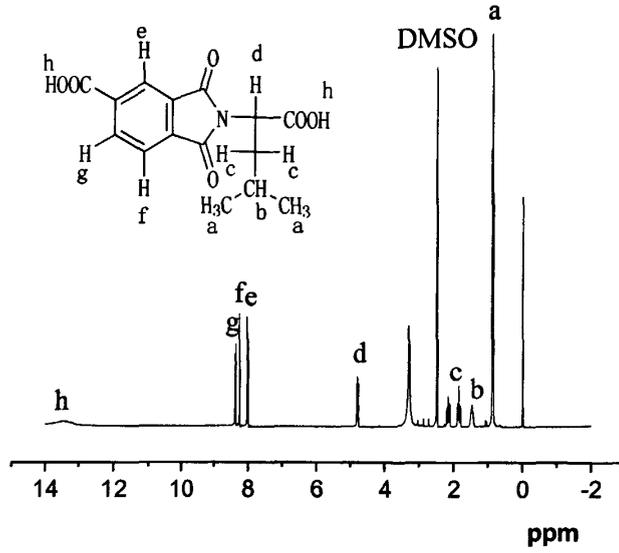


Figure 3.1 ^1H -NMR of TMA-L-Leu

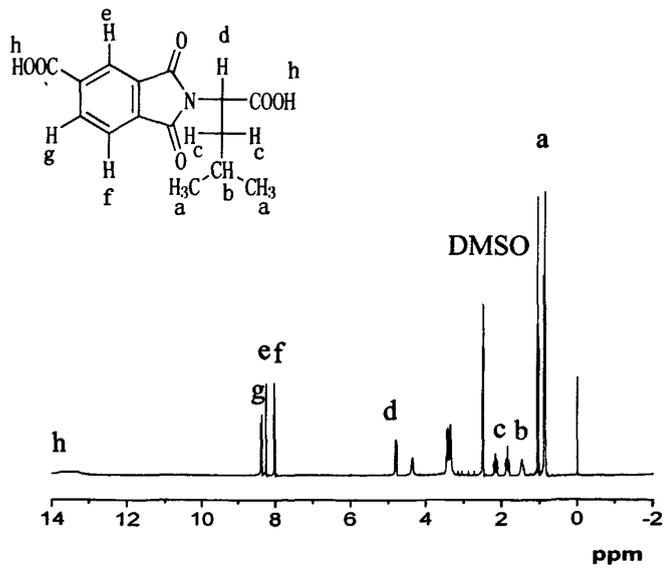


Figure 3.2 ^1H -NMR of TMA-DL-Leu

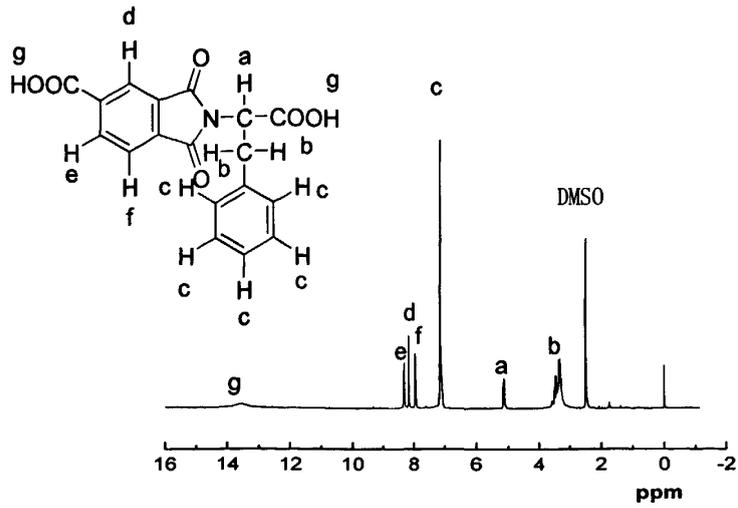


Figure 3.3 $^1\text{H-NMR}$ of TMA-L-Phe

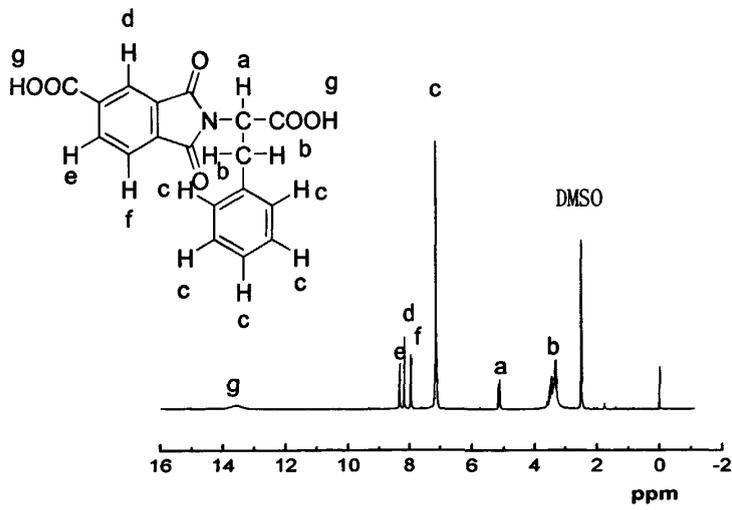


Figure 3.4 $^1\text{H-NMR}$ of TMA-DL-Phe

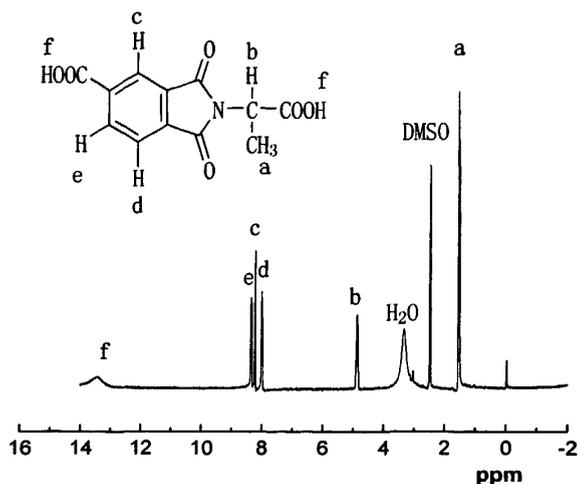


Figure 3.5 $^1\text{H-NMR}$ of TMA-L-Ane

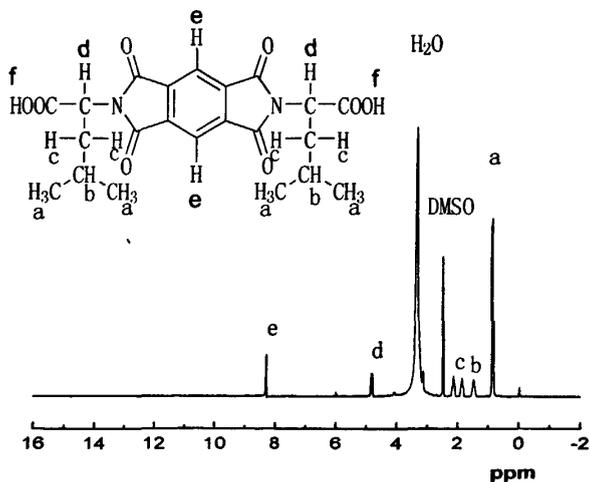


Figure 3.6 $^1\text{H-NMR}$ of PMDA-L-Leu

单体的热性能及比旋光度数据如表 3.1 所示，其中热分解温度由 TGA 测得，熔点使用熔点仪测得，而比旋光度则使用旋光仪进行测定。从表中的数据可以看到，用左旋的氨基酸合成的二酸单体的热稳定性和熔点均高于用消旋的氨基酸所合成的二酸单体。这是因为左旋的氨基酸合成的二酸单体从溶液中析出时，比消旋体所合成的氨基酸更易形成完善的结晶，从而使其熔点较高。对比单体的比旋光度可看到，在 DMF 中，TMA-L-Leu 和 TMA-L-Phe 这两种单体具有非常好的

旋光能力。图 3.7 为单体的 TGA 曲线。

Table 3.1 Some physical properties of diacid

Sample	Td 5% loss (°C)	Tm (°C)	$[\alpha]_D$ (°·cm ³ ·dm ⁻¹ ·g ⁻¹)
TMA-L-Leu	271.8	232.0-235.6	-35.2
TMA-DL-Leu	246.1	229.6-232.4	-
TMA-L-Phe	306.8	243.1-244.5	-33.2
TMA-DL-Phe	295.8	229.6-232.4	-
TMA-L-Ane	313.2	-	-1
PMDA-L-Leu	319.4	-	-1.2

^a Measured at a concentration of 0.4g/dl in DMF at 26.0°C

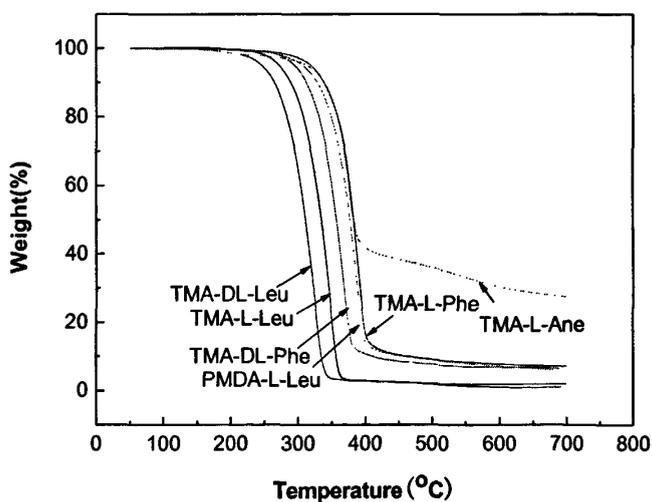
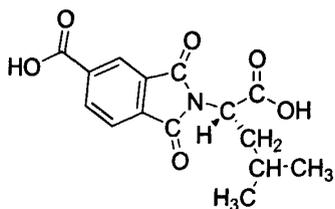


Figure 3.7 TGA curves of diacid monomers

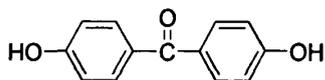
3.2 含非对称结构的酰亚胺二酸 TMA-L-Leu 的聚酯酰亚胺

3.2.1 单体的结构、组成及聚合物的结构表征

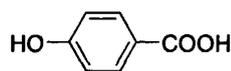
本节所研究的聚合物由以下三种单体组成：N-偏苯三酸酐-亮氨酸酰亚胺二酸（TMA-L-Leu）、4,4'-二羟基二苯酮（DHBP）和对羟基苯甲酸（PHB）。各单体的结构式如下：



TMA-L-Leu



DHBP



PHB

聚合产物按对羟基苯甲酸投入量分别为 PLDP20、PLDP33、PLDP50、PLDP60 和 PLDP67，其中数字表示对羟基苯甲酸在三种单体中的相对摩尔含量，二酸单体与二酚单体的比例为 1:1。例如：PLDP50 表示三种单体中对羟基苯甲酸的含量占 50%（摩尔百分数，下同），相当于三种单体的投料摩尔比为 1: 2: 1。

PLDP50 聚合物的 ^1H 核磁谱图见图 3.8，通过对各峰的归属可以看到，核磁共振测得的氢原子数与聚合后分子链上的氢原子数相等，这说明三种单体基本上都参与了共聚反应。

$[^1\text{H}]\text{NMR}(\text{CF}_3\text{COOD}, 300\text{MHz}): \delta 1.08-1.14(\text{q}, 6\text{H}), 2.58-2.66(\text{t}, 2\text{H}), 3.22-3.40(\text{d}, 1\text{H}), 5.54-5.59(\text{t}, 2\text{H}), 7.00-7.13(\text{d}, 8\text{H}), 7.59-7.69(\text{d}, 4\text{H}), 7.85-7.87(\text{t}, 1\text{H}), 8.06-8.09(\text{d}, 4\text{H}), 8.41-8.43(\text{d}, 1\text{H}), 8.52(\text{s}, 1\text{H})$ 。

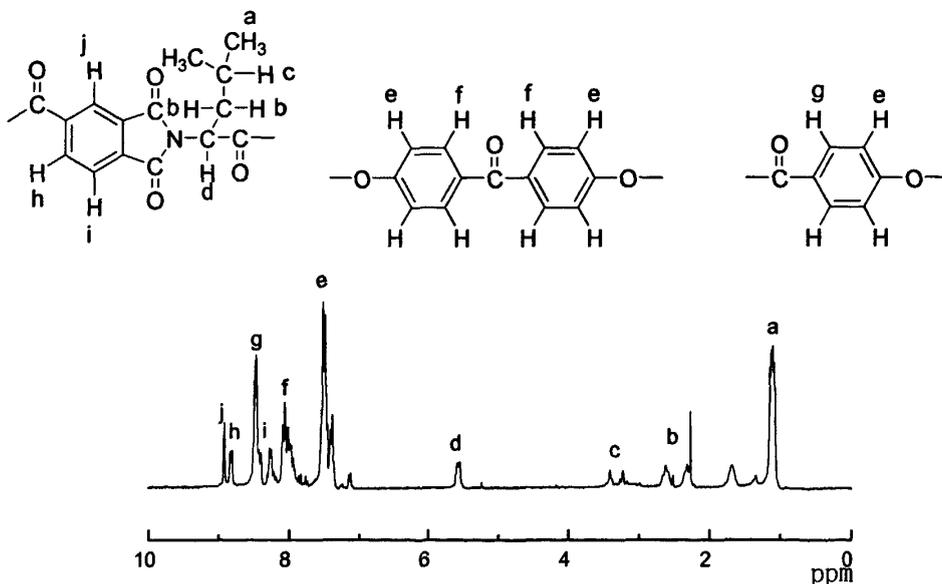


Figure 3.8 ^1H -NMR of PLDP50 (in CF_3COOD)

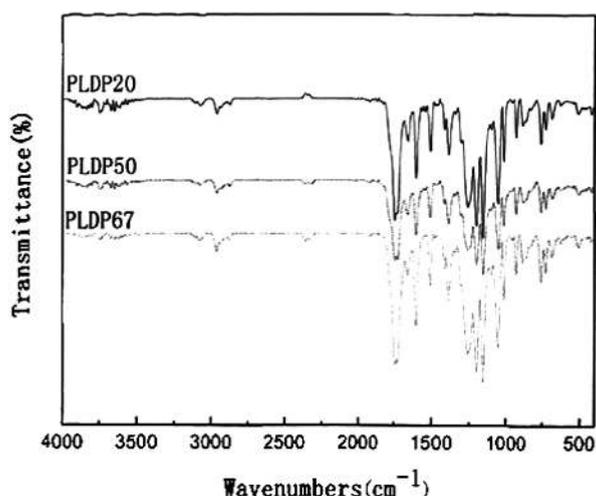


Figure 3.9 IR spectra of the polyesterimides

Table 3.2 The Wavenumbers of the main groups of polyesterimides

样品名	PLDP20	PLDP50	PLDP67
-CH ₂ -伸缩振动	2954.2, 2867.7	2954.4, 2865.7	2954.2, 2867.7
酰亚胺五元环上的 羰基对称和非对称 伸缩振动	1769.5, 1743.2, 1716.8	1773.5, 1746.4, 1719.3	769.5, 1743.2, 1716.8
C-N 伸缩振动	1393.4	1394.4	1393.4
酰亚胺基弯曲振动	720.2	724.9	720.3
酯羰基伸缩振动	1740.4	1740.4	1740.4
酮羰基伸缩振动	1651.7	1651.7	1651.7
苯环骨架区域振动	1597.5	1599.9	1596.7

图 3.9 为聚合物 PLDP20、PLDP50 及 PLDP67 的红外光谱图，主要基团的红外振动吸收峰波数见表 3.2。从聚合物的红外谱图上可以看出，聚合物在 $1710\text{-}1775\text{cm}^{-1}$ 、 $1390\text{-}1395\text{cm}^{-1}$ 、 $715\text{-}725\text{cm}^{-1}$ 处均出现了酰亚胺键的特征吸收峰，其中 $1710\text{-}1775\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰所对应的是酰亚胺五元环上的对称和非对称伸缩振动， $1390\text{-}1395\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为 C-N 伸缩振动， $715\text{-}725\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则对应酰亚胺基的弯曲振动。 $1740\text{-}1745\text{cm}^{-1}$ 及 $1650\text{-}1655\text{cm}^{-1}$ 处则分别出现了酯羰基和酮羰基伸缩振动。而 $1595\text{-}1560\text{cm}^{-1}$ 处出现的特征吸收则代表苯环骨架的区域振

动。这几组特征吸收峰均证实了聚酯酰亚胺的刚性主链结构。

3.2.2 反应温度对聚合物特性黏度的影响

按上述含 50%对羟基苯甲酸的组成投料,当混合单体全部滴加完毕后,将油浴温度分别升高到 70℃、80℃、100℃和 120℃反应 3h。

所得聚合物的特性黏度见表 3.1。具体测定条件是:以苯酚/1,1,2,2-四氯甲烷(体积比 3:1)作为溶剂,溶液初始浓度为 0.4g/dl,设置恒温槽温度为 30℃,用乌氏黏度计测定。

比较表 3.3 的结果可以看到,当反应温度高于 80℃时,反应温度的提高,对聚合产物的特性黏度提高不大。在缩聚过程中,提高反应温度能加快反应速率及提高酯化率,但是温度的升高又同时加快了缩聚反应的副反应,如热降解,单体的消旋化等,因此,为了防止反应温度过高使旋光性单体在反应过程中发生部分消旋化,本论文采用的聚合温度为 80℃。

Table 3.3 Relationship between reaction temperature and $[\eta]$ (50%PHB)

NO.	Temp.(°C)	η_{inh} (dl/g)
1	70	0.58
2	80	0.63
3	100	0.62
4	120	0.65

3.2.3 反应时间对聚合物特性黏度的影响

按 3.2.1 节中 50%对羟基苯甲酸的组成投料,当混合单体全部滴加完毕后,将油浴温度分别升高到 80℃,分别反应 2h, 3h 及 4h。所得聚合物的特性黏度见表 3.4。

从表 3.4 中的数据可以看出,当混合单体加入到体系中反应 3h 以上时,体系黏度变化不大,说明聚合物的分子量已经趋于恒定,即此时反应已基本完成。为了保证所加入的单体充分完全反应,将反应时间控制在 3h 较为合适。

Table 3.4 Relationship between reaction time and $[\eta]$ (50%PHB)

NO.	Time(h)	η_{inh} (dl/g)
1	2	0.57
2	3	0.63
3	4	0.65

3.2.4 单体配比对聚合物特性黏度的影响

按 3.3.1 节中的比例合成所得的聚合物的特性黏度测定结果列于表 3.5。从表 3.5 中可以看到，降低 PHB 的含量，有利于提高聚合物的黏度。

Table 3.5 Relationship between relative content of monomers and intrinsic viscosity $[\eta]$

PHB(mol%)	20.7	33	50	60	67
$[\eta]$ (dl/g)	0.77	0.69	0.63	0.38	0.33

3.2.5 聚合物的热稳定性分析

从表 3.6 中的数据可以看到，聚合物的热稳定性均有比较好的热稳定性，其中 PHB 的添加量为 50%和 60%的样品热稳定性较其它样品好。

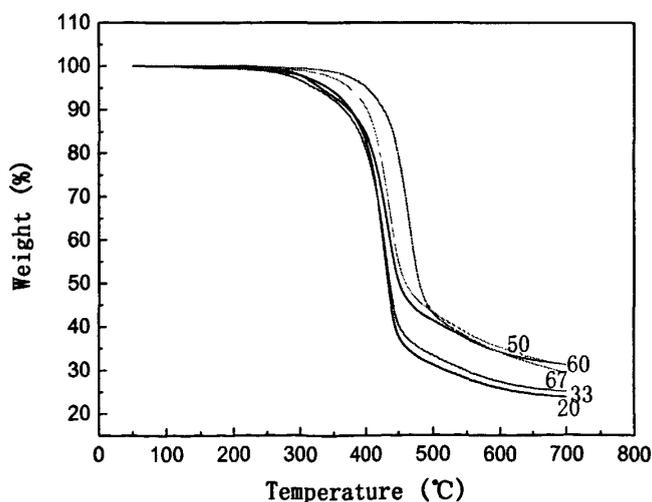


Figure 3.10 TGA curves of the polymers with different PHB contents

Table 3.6 Relative content of PHB and TGA temperature

TMA-L-Leu (mol%)	20	33	50	60	67
Td 5% loss (°C)	341.7	321.9	400.4	374.1	330.1
Td max decomposed rate (°C)	428.8	431.3	466.1	436.8	434.8

3.2.6 聚合物的 DSC 研究

对聚合物样品进行 DSC 测试，样品经历两次升温 and 一次降温，升温 and 降温速率均设为 10 °C/min，恒温时间 3 min。图 3.11、3.12 和 3.13 分别是聚合物第一次升温、降温和第二次升温的 DSC 曲线。

对比三个热过程所对应的 DSC 曲线，可以看到，聚合物在第一次升温过程中玻璃化转变不太明显，而在降温过程及第二次升温过程中则玻璃化转变非常明显。玻璃化转变温度反映的是聚合物的无定形区链段开始进入运动状态时所对应的温度，图中的结果说明样品经过一次熔融后，结晶程度降低，无定形部分增加。这是因为熔体黏度远大于溶液的黏度，聚合物初始样品是在反应过程中从溶液中沉淀出来的，溶液相对低的黏度使得聚合物分子链间的缠结少，易形成规整的有序结构，结晶程度较高，故在第一次升温过程中玻璃化转变不明显。当聚合物经过一次熔融后，熔体的高黏度使聚合物分子链之间缠结严重，不易形成规整排列，样品的无定形区增加，故在降温曲线和第二次升温曲线上表现出较明显的玻璃化转变。比较第二次升温曲线上的玻璃化转变温度可以看到，随着 PHB 含量的增加，聚合物的玻璃化转变温度呈现下降的趋势，我们猜测原因是 PHB 含量增加的同时带有较大侧基的单体 TMA-L-Leu 的含量减小，侧基对分子链运动的阻碍减弱，从而导致玻璃化转变温度下降。

在第一次升温曲线中，各个聚合物均在 200 °C 附近出现了两个熔融吸热峰。这可能是：1) 样品中存在两种不同的晶型，在我们所设置的升温速率下，较不完善的晶型在比较低的温度下先熔融，第二个熔融峰则是后一种晶型熔融；2) 较低温的熔融峰 T_{m1} 是结晶不完善部分先熔融，重新结晶，熔融峰 T_{m2} 则是液晶态转变温度。

在降温过程中，PLDP60 和 PLDP67 均出现一个比较明显的结晶放热峰，而其他样品则不明显。这说明样品 PLDP60 和 PLDP67 比较容易结晶。聚合物结

晶能力和结晶速度的差别，根本原因是不同的高分子具有不同的结构特征，而这些结构特征中能不能和容易不容易规整排列形成高度有序的晶格是关键。在本节讨论的聚合物中，带有侧基的二酸单体 TMA-L-Leu 的引入使得聚合物链的对称性降低，空间位阻变大，不利于聚合物分子链进行规整的排列，因此，随着 PHB 含量的增加，二酸单体的含量相应减小，聚合物的结晶能力和结晶速度也变好。

Table 3.7 Transition temperatures determined from DSC

PHB(mol%)	Heating	Tg(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)
20	1 st	121.6	187.2	218.7
	2 nd	163.0	-	-
33	1 st	117.1	-	177.4
	2 nd	148.4	-	-
50	1 st	118.4	185.8	207.3
	2 nd	159.3	-	-
60	1 st	133.3	187.4	216.9
	2 nd	157.0	-	244.1
67	1 st	-	160.76	-
	2 nd	129.97	-	239.88

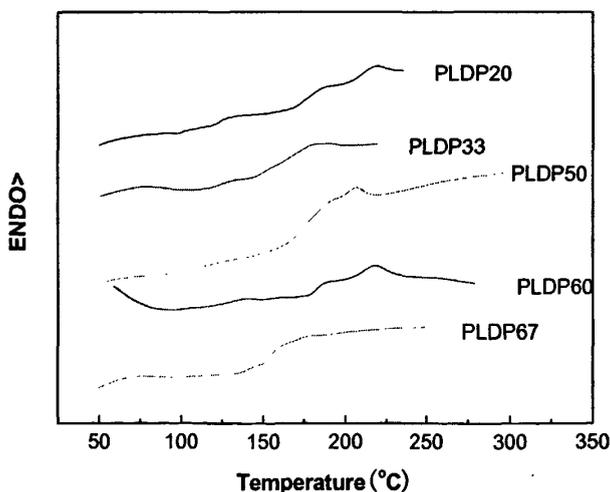


Figure 3.11 DSC curves of the polymers with different PHB contents under first heating

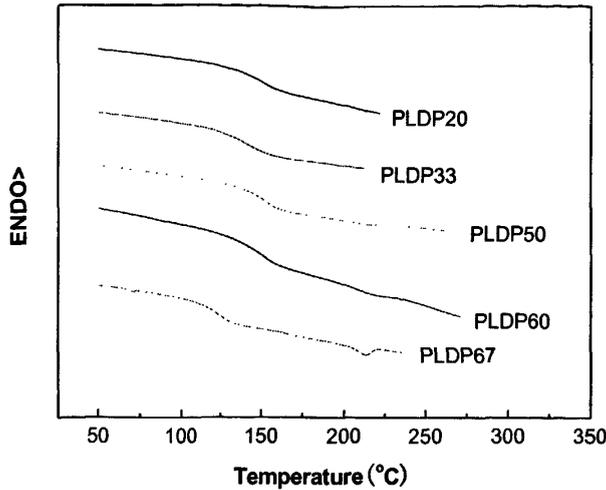


Figure 3.12 DSC curves of the polymers with different PHB contents under cooling

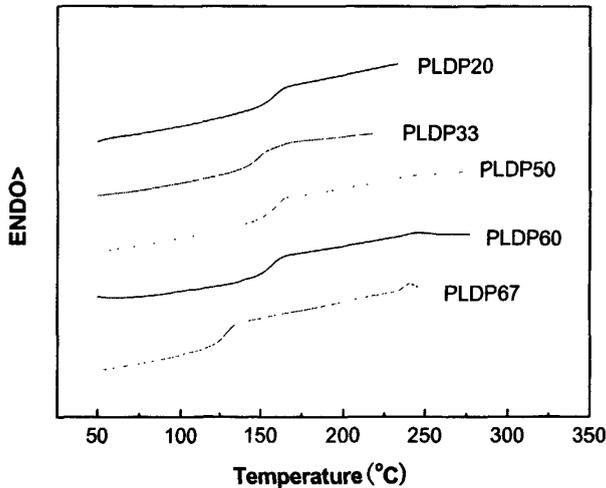


Figure 3.13 DSC curves of the polymers with different PHB contents under second heating

3.2.7 聚合物的偏光显微镜观察

将聚合物熔融刮片后,在偏光显微镜下观察,均未观察到明显的双折射现象。而将聚合物在热台上以 10 °C/min 的升温速率加热至熔融,在偏光显微镜下进行观察,发现聚合物的双折射现象均不太明显,液晶态温度范围非常短,但可观察到随着 PHB 含量的增加,双折射现象趋于明显,同时液晶温度范围也随着 PHB 含量的增加而变宽。图 3.14 为该系列聚合物加热熔融后在偏光显微镜下拍摄的照片,拍摄时的温度如图上所标。该系列聚合物熔融后,形成大量近似气泡的同心

环，尺寸大约为 $200\ \mu\text{m}$ ，按压玻片后仍未能消除，当聚合物从熔融态冷却到室温的过程中，我们观察到，在玻璃化转变温度附近，该系列聚合物在同心环周围形成较规则的亮斑。关于这一现象将在 3.7 节加以讨论。

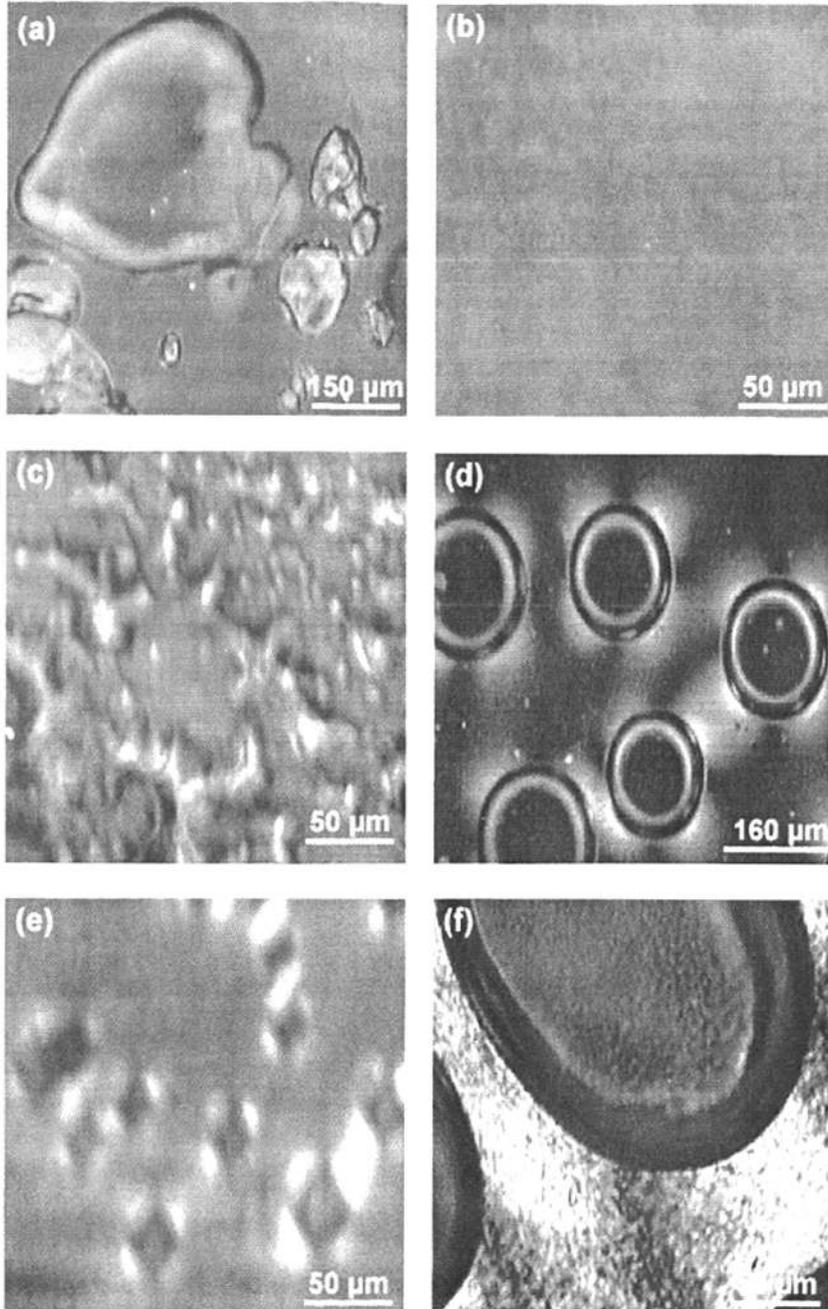


Figure 3.14 PLM photographs of the polymers with different PHB contents: (a) PLDP33 (210°C); (b) PLDP50 (230°C); (c) PLDP60 (220°C); (d) PLDP60 (50°C); (e) PLDP67 (220°C); (f) PLDP67 (270°C).

3.2.8 样品的广角 X-射线衍射测试

每种结晶物质都有其特征的结构参数,包括点阵类型、晶胞大小、单胞中的原子数及原子(离子或分子)的种类和位置。X 射线衍射可对物质进行聚集态结构的分析,其主要依据是衍射谱图峰位及相对强度。

图 3.15 是聚合物的 X 射线衍射图谱。根据聚合物的广角 X-射线衍射图可以判断聚合物初始样品为半结晶性聚合物,且随着 PHB 含量的增加,聚合物结晶程度增高,这与 DSC 分析所得的结论一致。

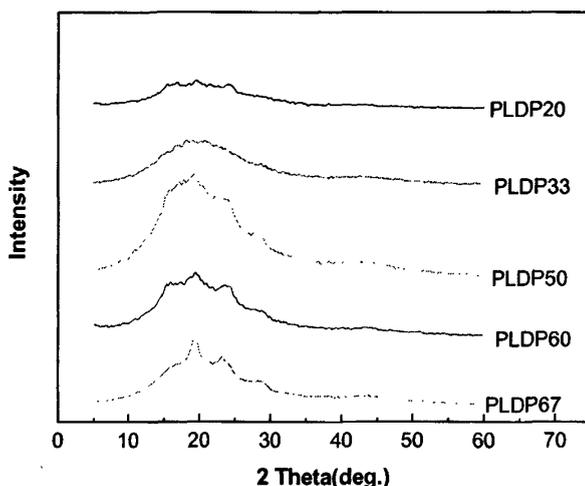


Figure 3.15 WAXRD powder patterns of the polymers with different PHB contents

3.2.9 聚合物的比旋光度的测定

以苯酚/1,1,2,2-四氯甲烷(体积比 3: 1)作为溶剂,将聚合物配成 0.4g/dl 的溶液进行比旋光度的测定,测量温度为 26.0℃,管长 1dm。所得比旋光度值列于表 3.8 中。表中的旋光度 α 数据由实验直接测得,比旋光度 $[\alpha]_D$ 是由公式

$$[\alpha]_D = \alpha / C \times L$$

计算而得,式中 C 为溶液浓度,单位为 g/mL, L 为管长,单位是 dm。

化合物的摩尔比旋光度表示每摩尔物质所具有的旋光度,可由下式计算

$$[\alpha]_{mol} = 10^{-1} [\alpha]_D \times M$$

式中 M 代表小分子化合物的分子量和聚合物的数均分子量。

由于本论文中所合成的聚合物未能测定其数均分子量,故未能进行摩尔比旋光度的计算。

从表中的数据可以看到,所合成的聚合物均具有旋光性,在单体合成及聚合的过程中均未发生消旋化。并且聚合物的比旋光度随着旋光性单体含量增高,手性中心密度增大而增大,这说明旋光度值具有加和性。

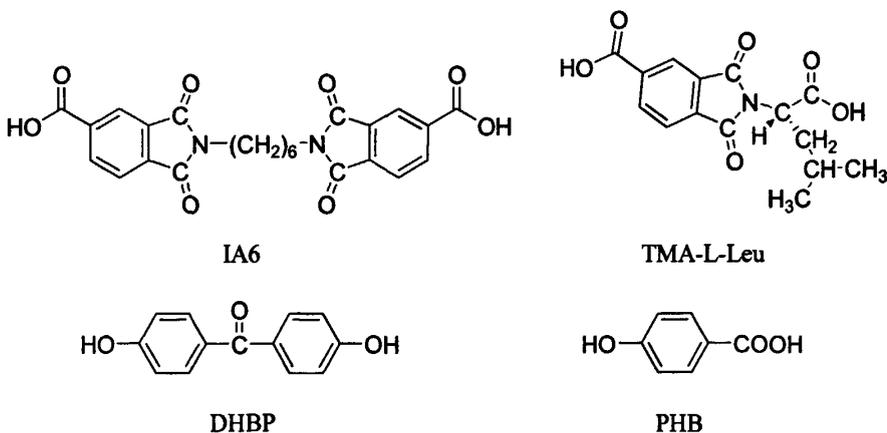
Table 3.8 Specific rotatory power of polymers with different PHB contents

Sample	PLDP20	PLDP33	PLDP50	PLDP60	PLDP67
$\alpha(^{\circ})$	-0.034	-0.031	-0.028	-0.020	-0.014
$[\alpha]_D$ ($^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	-8.5	-7.8	-7.0	-5.0	-3.5

3.3 含酰亚胺二酸 IA6 和 TMA-L-Leu 结构的聚酯酰亚胺

3.3.1 单体的结构、组成及聚合物的结构表征

本节所研究的聚合物由以下单体组成: N,N'-己二胺-双偏苯三酸酰亚胺二酸 (IA6)、N-偏苯三酸酰亚胺-亮氨酸酰亚胺二酸 (TMA-L-Leu)、4,4'-二羟基二苯酮 (DHBP) 和对羟基苯甲酸 (PHB)。各单体的结构式如下:



参加反应的单体的摩尔比为 (IA6+TMA-L-Leu) : PHB: DHBP=1:2:1。通过调节二酸单体的相对比例合成了 TMA-L-Leu 相对摩尔含量分别为 0、25、50、

75 和 100 的聚合物 L-PILDP0、L-PILDP25、L-PILDP50、L-PILDP75 和 L-PILDP100。

L-PILDP50 的 ^1H 核磁谱图见图 3.16，通过对各峰的归属可以看到，核磁共振测得的氢原子数与聚合后分子链上的氢原子数相等，这说明四种单体基本上都参与了共聚反应。

$[^1\text{H}]\text{NMR}(\text{CF}_3\text{COOD}, 300\text{MHz})$: δ 1.03-1.09(q,6H), 1.51(s,4H), 1.81(s,4H), 2.26-2.55(t,2H), 3.20-3.38(d,1H), 3.86-3.89(t,4H), 5.50-5.54(t,2H), 7.45-7.49(d,16H), 8.01-8.04(d,8H), 8.11-8.14(d,3H), 8.41-8.43(d,8H), 8.71-8.73(d,3H), 8.78(s,3H)。

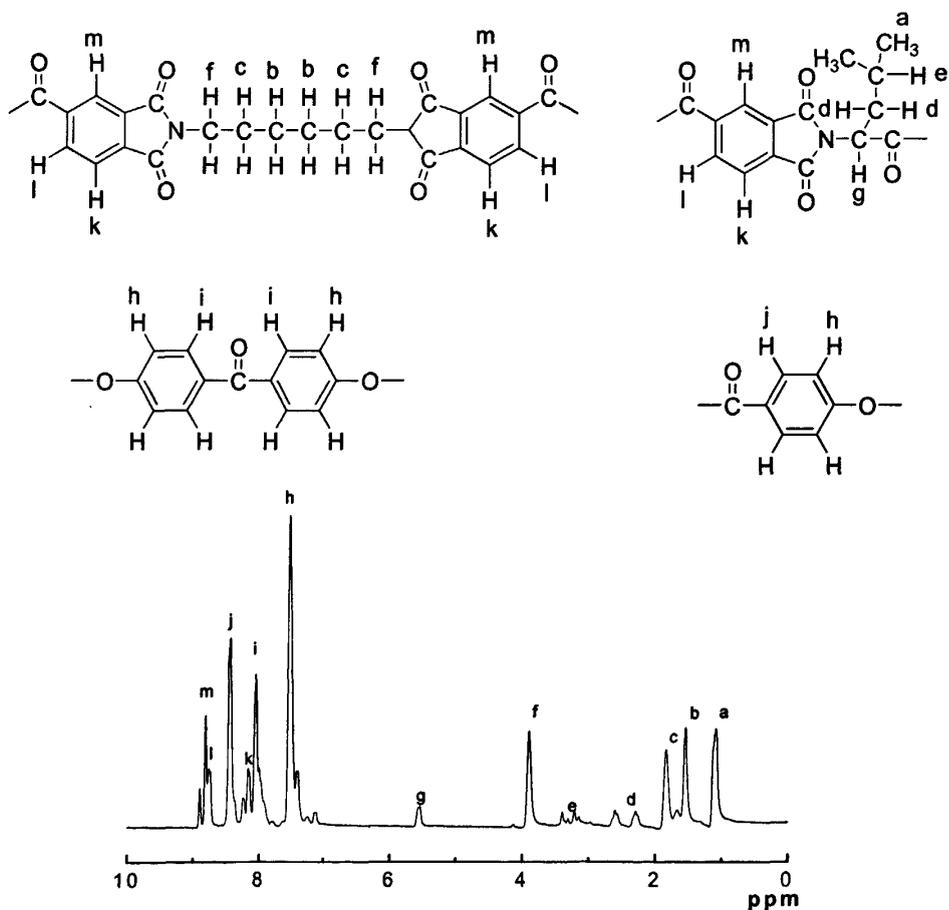


Figure 3.17 ^1H -NMR of L-PILDP50 (in CF_3COOD)

3.3.2 二酸单体配比对聚合物特性黏度的影响

聚合物的特性黏度数据见表 3.9。从表中的数据可以看到，合成的聚合物均

具有较高的特性黏度，并且聚合物的特性黏度随着 TMA-L-Leu 含量的增加而增大(L-PILDPO 除外)。根据 TMA-L-Leu 的结构，我们认为产生上述特性粘数变化趋势的原因是：TMA-L-Leu 带有侧基，它的加入使得聚合物分子链间的相互作用力减小，反应体系中的齐聚物的溶解性增加，使得聚合物分子量达到较高程度才开始沉淀下来，因此，随着 TMA-L-Leu 含量增加，特性黏度提高。

Table 3.9 Relationship between relative content of TMA-L-Leu and intrinsic viscosity [η]

TMA-L-Leu (mol%)	0	25	50	75	100
[η](dl/g)	0.42	0.28	0.45	0.52	0.63

3.3.3 二酸单体配比与聚合物热稳定性的关系

图 3.17 为聚合物的 TGA 曲线。从图中和表 3.10 中的数据可以看到，聚合物均具有比较好的热稳定性，在 350℃之前基本不分解，5%分解温度均在 370℃以上。TMA-L-Leu 的引入对聚合物的热稳定性的影响不大。

Table 3.10 Relative content of TMA-L-Leu and TGA temperature

TMA-L-Leu (mol%)	0	25	50	75	100
Td 5% loss (°C)	421.4	372.5	418.2	388.9	400.4
Td at max decomposed rate (°C)	474.1	460.5	482.5	442.8	465.1

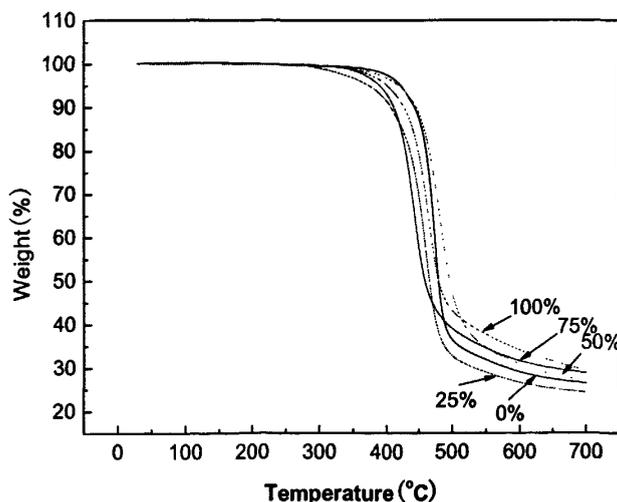


Figure 3.17 TGA curves of the polymers with different TMA-L-Leu contents

3.3.4 聚合物的 DSC 研究

图 3.18、3.19 和 3.20 分别是不同 TMA-L-Leu 含量的聚合物的 DSC 第一次升温曲线、降温曲线和第二次升温曲线。升温 and 降温速率均为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

从第二次升温曲线上可以看到,当 TMA-L-Leu 的相对摩尔含量达到 50%时,聚合物的二次升温过程中熔融吸热峰消失,而玻璃化转变则更为明显,这说明 TMA-L-Leu 的加入不利于聚合物的结晶。原因是 TMA-L-Leu 的结构不对称性且带有侧基,使得聚合物分子链间作用力减小,不易形成紧密排列,从而降低了其结晶度。

聚合物的热转变数据列于表 3.11。从表中的数据可见,聚合物的玻璃化转变温度随 TMA-L-Leu 含量的增加而增大。当 TMA-L-Leu 的相对摩尔含量(相对于二酸,下同)为 100%时,其玻璃化转变温度达到 159.4°C , 比其相对含量为 0 的样品的玻璃化转变点 (105.53°C) 足足高出了 53.8°C 。这是由于 TMA-L-Leu 上所带的侧基使得聚合物分子链运动困难,从而提高了其玻璃化转变温度。

从熔融温度数据看,该系列的聚合物均具有较低的熔融温度,远远低于其热分解温度,这使得该类聚合物可以在较宽的温度范围进行加工。根据形成聚合物的单体结构,我们分析导致聚合物熔融温度低的主要因素有以下几点:(1)采用了几种不同结构的介晶单体进行共聚,有效降低聚合物的熔融温度;(2)二酸单体 IA6 的加入在分子链中引入了亚甲基柔性间隔,有利于使聚合物熔融温度降低^[74];(3)在分子链中引入了刚性扭曲基团 DHBP,改变了聚合物分子链的聚集,降低分子链的持续长度,从而降低聚合物的熔融温度 T_m 和清亮点温度 T_i ^[75,76]。(4)侧基的引入对聚合物分子链的聚集和液晶态产生影响,从而降低了其热转变温度。当 TMA-L-Leu 的相对含量为 50%时,以上各种因素恰好达到了最合适的协同作用,导致其熔融温度最低。

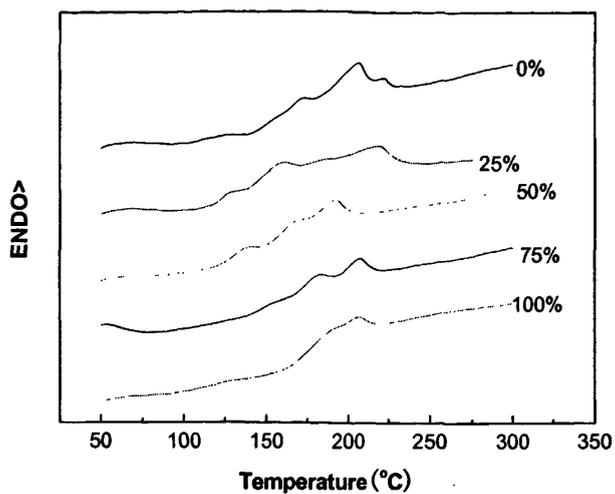


Figure 3.18 DSC curves of the polymers with different TMA-L-Leu contents under 1st heating

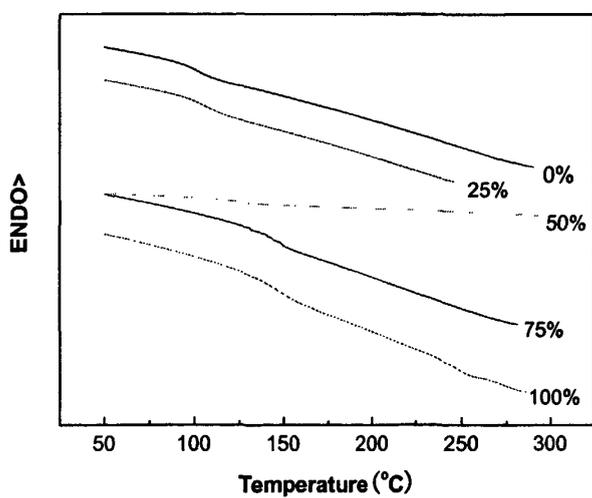


Figure 3.19 DSC curves of the polymers with different TMA-L-Leu content under cooling

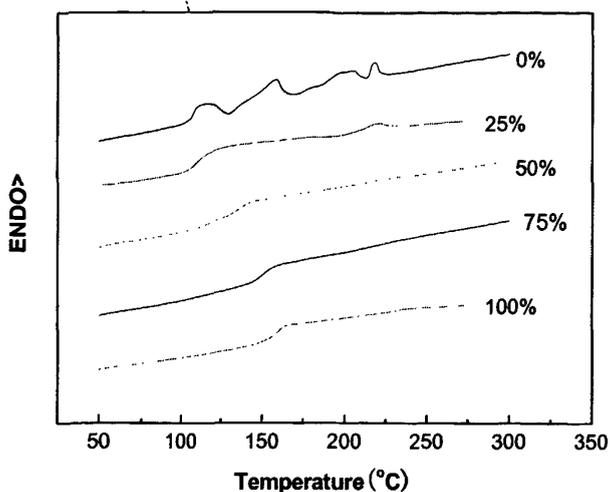


Figure 3.20 DSC curves of the polymers with different TMA-L-Leu contents under 2nd heating

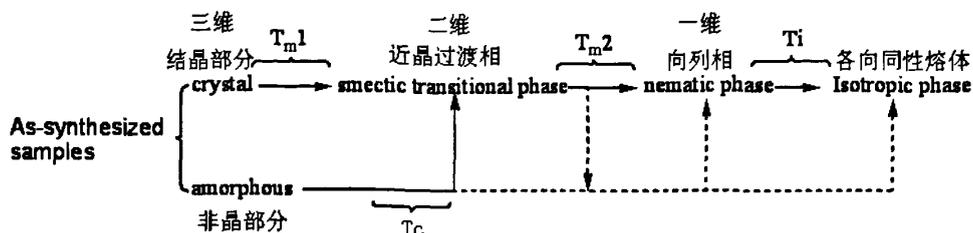
Table 3.11 Transition temperature of polymer with different TMA-L-Leu contents

TMA-L-Leu(mol%)	Heating	Tg(°C)	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)
0	1 st	112.1	173.5	207.1
	2 nd	105.5	157.7	218.4
25	1 st	123.3	160.2	219.6
	2 nd	117.7	177.8	219.9
50	1 st	130.6	166.7	191.5
	2 nd	136.7	-	-
75	1 st	146.6	182.5	207.7
	2 nd	150.6	-	-
100	1 st	-	186.0	206.5
	2 nd	159.3	-	-

观察聚合物的 DSC 曲线可看见, 该聚合物在第一次升温曲线中存在两个熔融放热峰, 而经过一次熔融冷却后, 再升温时第一个熔融峰消失。池振国等^[15]提出了下列热转变过程 (Scheme 3.1) 来解释此结果:

在升温过程中, 当温度达到熔融温度 T_{m1} 时, 固体刚开始熔融, 进入近晶

过渡态，同时伴随着部分无定形区的链段重排而形成近晶过渡态，当温度达到 T_{m2} 时，近晶过渡态部分转变成一维向列型液晶态，最后液晶态消失，全部变成各向同性熔体。



Scheme 3.1 Schematic representation of the transition processes of L-PILDP^[15]

3.3.5 聚合物的偏光显微镜观察

将聚合物加热到熔融流动状态下，除 TMA-L-Leu 的相对摩尔含量为 100% 的样品外，其余聚合物均可以在偏光显微镜下看到明显的双折射现象，并且可以观察到向列型热致性液晶典型的丝状织构。其中 TMA-L-Leu 相对含量为 50% 的样品在偏光下观察到的色彩特别强烈。图 3.21 为该系列聚合物的偏光显微镜照片，拍摄时的温度如图片上所示。

通过观察发现除去不含 IA6 的样品外，该系列聚合物均具有较宽的液晶态温度范围，其清亮点温度都在分解温度以上，而不含 IA6 的样品的液晶态温度范围很窄，大约在 220 °C 至 240 °C 之间。图 3.22 是聚合物 L-PILDP50 样品在不同温度下的偏光显微镜照片，从图上可以看到，聚合物在 190 °C 前后开始熔融进入液晶态，这和 DSC 测试的结果一致，证实了 DSC 升温曲线上的第二个熔融峰对应的是聚合物由近晶过渡态向一维相列型液晶态的转变。当聚合物达到 300 °C 以上时，随着温度的增加，视场逐渐变暗，当温度到达 393 °C 左右时，达到了聚合物的清亮点温度，聚合物慢慢由各向异性的液晶态转为各向同性的熔体，恒温一段时间后，视场变黑，液晶性消失。从以上分析可知，聚合物液晶态温度范围约 210 °C，这表明该系列聚合物具有较宽的加工窗口，若作为色谱柱填料使用，则可在较宽的温度范围工作。

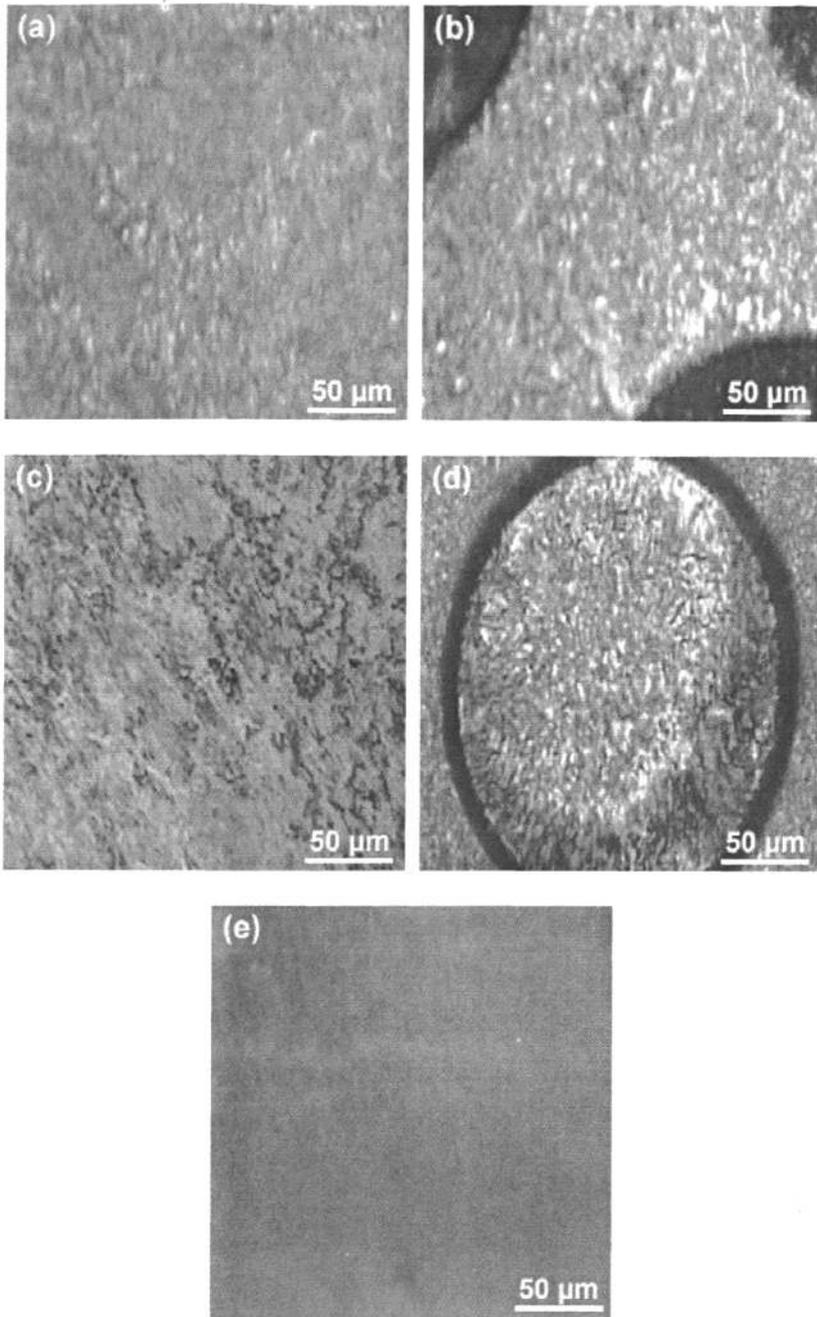


Figure 3.21 PLM photographs with different TMA-L-Leu contents (250°C): (a) L-PILDP0; (b) L-PILDP25; (c) L-PILDP50; (d) L-PILDP75; (e) L-PILDP100

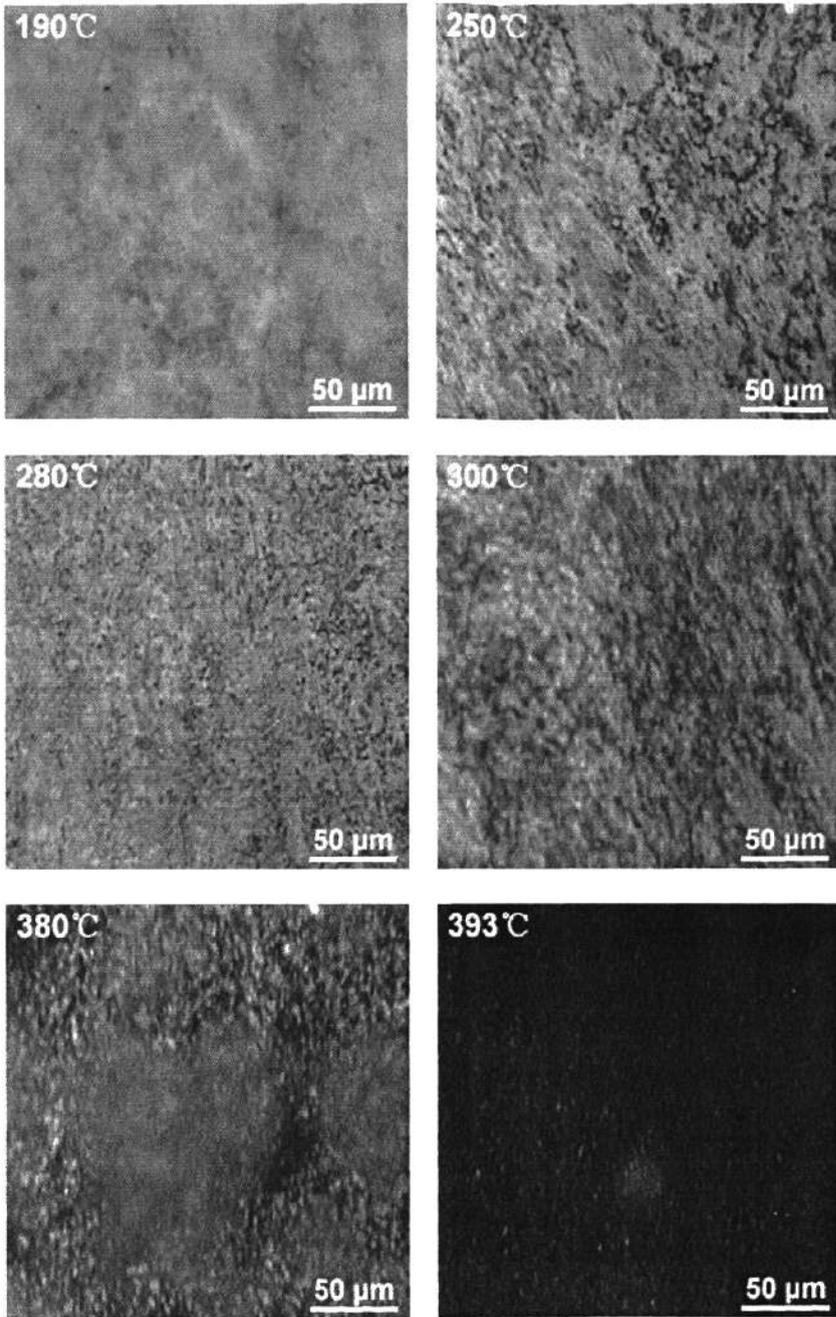


Figure 3.22 PLM photographs of L-PILD50 in different Temperature

3.3.6 聚合物的 X-射线衍射测试

图 3.23 是不同二酸配比下合成的聚合物初始粉末样品的广角 X-射线衍射图。从图中可以看到， 2θ 角在 20° 左右有一个弥散的衍射峰，对应晶面间距为

0.45 nm 左右, 这是向列型液晶聚合物的特征。该衍射峰的衍射参数列于表 3.12。衍射峰强度随 TMA-L-Leu 含量的增加而减弱, 当 TMA-L-Leu 的相对摩尔含量达到 75% 时, 衍射峰几乎消失。这说明 TMA-L-Leu 的加入破坏了聚合物链的对称性和规整性, 从而使结晶能力降低, 结晶完整性也降低。这与 DSC 测试所得的结论是一致的。对比各个样品的 X 射线衍射谱图, 发现 TMA-L-Leu 相对含量为 0% 和 25% 的样品谱图比较相似, 但与 TMA-L-Leu 相对含量为 50% 和 75% 的样品谱图则差别较大, 表明它们的聚集态结构有明显的差别, 因此在 PLM 下观察到它们的液晶织构也有所不同。

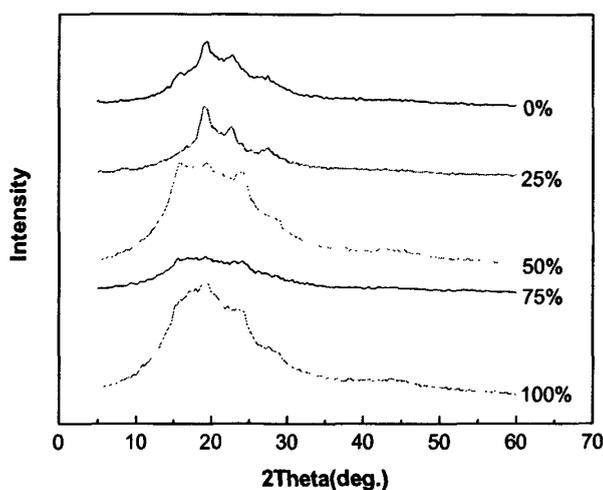


Figure 3.23 WAXD patterns of polymers with different TMA-L-Leu contents

Table 3.12 Comparison of diffraction parameters of polymers

TMA-L-Leu content	$2\theta(^{\circ})$	β	d-value(\AA)	I/I_0
0	19.56	0.81	4.5346	100
25	19.22	0.91	4.6142	100
50	19.32	0.71	4.5901	60
75	19.36	0.47	4.5810	100
100	19.20	0.66	4.6176	100

3.3.7 聚合物的旋光度测试

以苯酚/1,1,2,2-四氯甲烷 (体积比 3: 2) 作为溶剂, 将聚合物配成 0.4 g/dl

的溶液进行比旋光度的测定，测量温度为 26.0 °C，管长 1 dm。所得数据列于表 3.12 中。从表中数据可以看到，随着 TMA-L-Leu 含量的增加，聚合物的比旋光度呈现上升的趋势，但是 TMA-L-Leu 相对含量为 50% 的样品的比旋光度却比其他样品都大。聚合物由于分子量大，分子链很长，并且具有多分散性的特点，其空间结构非常复杂，因此构象对比旋光度的影响尤其复杂。我们推测这种结果主要由以下两点造成：1) 所合成的聚合物的手性 C* 原子处于聚合物分子主链中，其旋光度受到聚合度的影响，聚合度高分散性小的聚合物具有较好的旋光性。2) TMA-L-Leu 含量低的聚合物溶解性较差，即溶剂与链段间相互作用较弱，从而使高分子链收缩蜷曲，受分子内不对称因素的影响将易于形成螺旋结构，螺旋所附加的不对称效应将使旋光度有较大的改变^[77]。

Table 3.13 Specific rotatory power of polymers with different TMA-L-Leu contents

TMA-L-Leu content	0	25	50	75	100
α (°)	0.00	-0.012	-0.031	-0.018	-0.028
$[\alpha]_D(^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	-	-3.0	-7.8	-4.5	-7.0

3.3.8 聚合物的扫描电子显微镜 (SEM) 观察

为了直观地考察旋光性单体的含量对聚合物聚集行为的影响，我们对该系列样品进行了扫描电子显微镜观察。

制样方法为：称取 1mg 样品溶于 5ml 三氟乙酸后，将其滴在云母片上，经自然烘干后置于样品台上观察。聚合物的电镜照片如图 3.26 所示，放大倍数为五万倍。

从图上我们可以看见聚合物的形貌，TMA-L-Leu 相对含量为 0 的样品成无规堆叠的颗粒状，TMA-L-Leu 相对含量为 25% 和 75% 的样品呈现出圆柱状堆叠的形貌，而 TMA-L-Leu 相对含量为 50% 和 100% 的样品则呈现出网络状。这应该是聚合物本身聚集态结构的反应。

我们认为这可能与引入的手性二酸单体有关，因为带有 TMA-L-Leu 的聚合物带有较大的侧基，由于空间位阻导致分子发生扭曲形变，聚合物经溶解后，在溶剂挥发过程中，由分子间作用力和单体的手性结构诱导聚合物分子链发

生相分离，从而进行较有序的排列。但是具体的机理及这种结构对聚合物性能的影响还有待进一步的探讨。

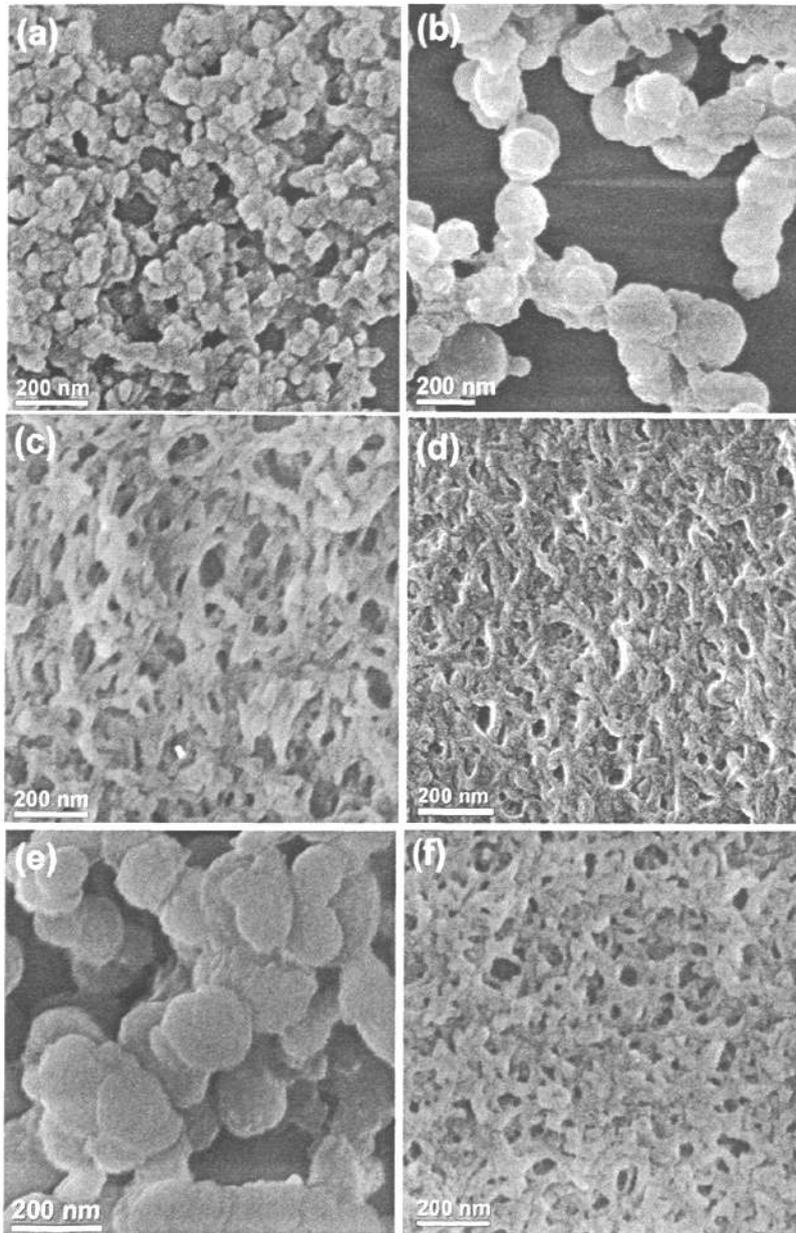


Figure 3.24 SEM photographs of polymers with different TMA-L-Leu contents: (a) L-PILDP0; (b) L-PILDP25; (c) L-PILDP50; (d) L-PILDP50; (e) L-PILDP75 and (f) L-PILDP100

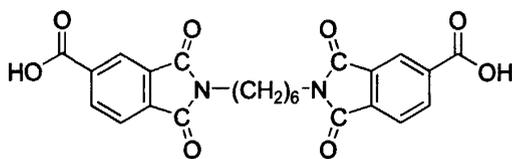
3.4 单体构型与聚合物性能的关系

3.4.1 单体的结构、组成及聚合物的结构表征

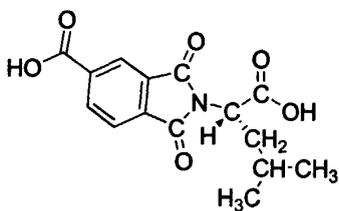
本节讨论的聚合物有以下几个：L-PILD50、DL-PILD50、L-PIPD50 和 DL-PIPD50。这些聚合物的单体结构和组成如下：

L-PILD50 由以下单体聚合而成：酰亚胺二酸 IA6，手性酰亚胺二酸 TMA-L-leu，二羟基二苯酮 DHBP 和对羟基苯甲酸 PHB。其中 TMA-L-Leu 在二酸中的相对摩尔含量为 50%，二酸与对羟基苯甲酸的摩尔比为 1:2。

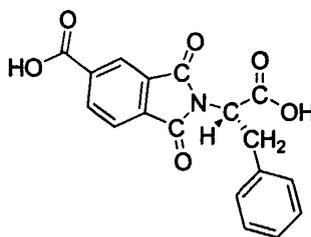
DL-PILD50、L-PIPD50 及 DL-PIPD50 的组成与 L-PILD50 一样，只是分别将手性的酰亚胺二酸单体 TMA-L-Leu 换成消旋的酰亚胺二酸单体 TMA-DL-Leu，手性的酰亚胺二酸单体 TMA-L-Phe 换为消旋酰亚胺二酸单体 TMA-DL-Phe。各种单体的构型如下所示：



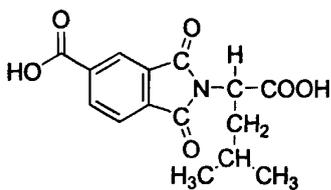
IA6



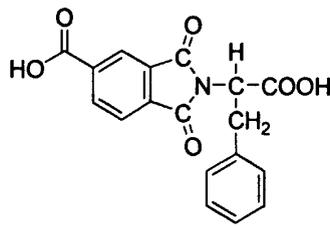
TMA-L-Leu



TMA-L-Phe



TMA-DL-Leu



TMA-DL-Phe



图 3.25 为聚合物 L-PIPDP50 的核磁谱图，结果分析如下：

$[^1\text{H}]\text{NMR}(\text{CF}_3\text{COOD}, 300\text{MHz}): \delta 1.32\text{-}1.46(\text{t}, 2\text{H}), 1.55(\text{s}, 4\text{H}), 1.85(\text{s}, 4\text{H}), 3.83\text{-}3.90(\text{t}, 4\text{H}), 5.69\text{-}5.76(\text{q}, 1\text{H}), 7.22(\text{s}, 5\text{H}), 7.50\text{-}7.52(\text{d}, 16\text{H}), 8.06\text{-}8.08(\text{d}, 8\text{H}), 8.16\text{-}8.19(\text{d}, 3\text{H}), 8.45\text{-}8.48(\text{d}, 8\text{H}), 8.75\text{-}8.78(\text{d}, 3\text{H}), 8.83(\text{s}, 3\text{H})$ 。

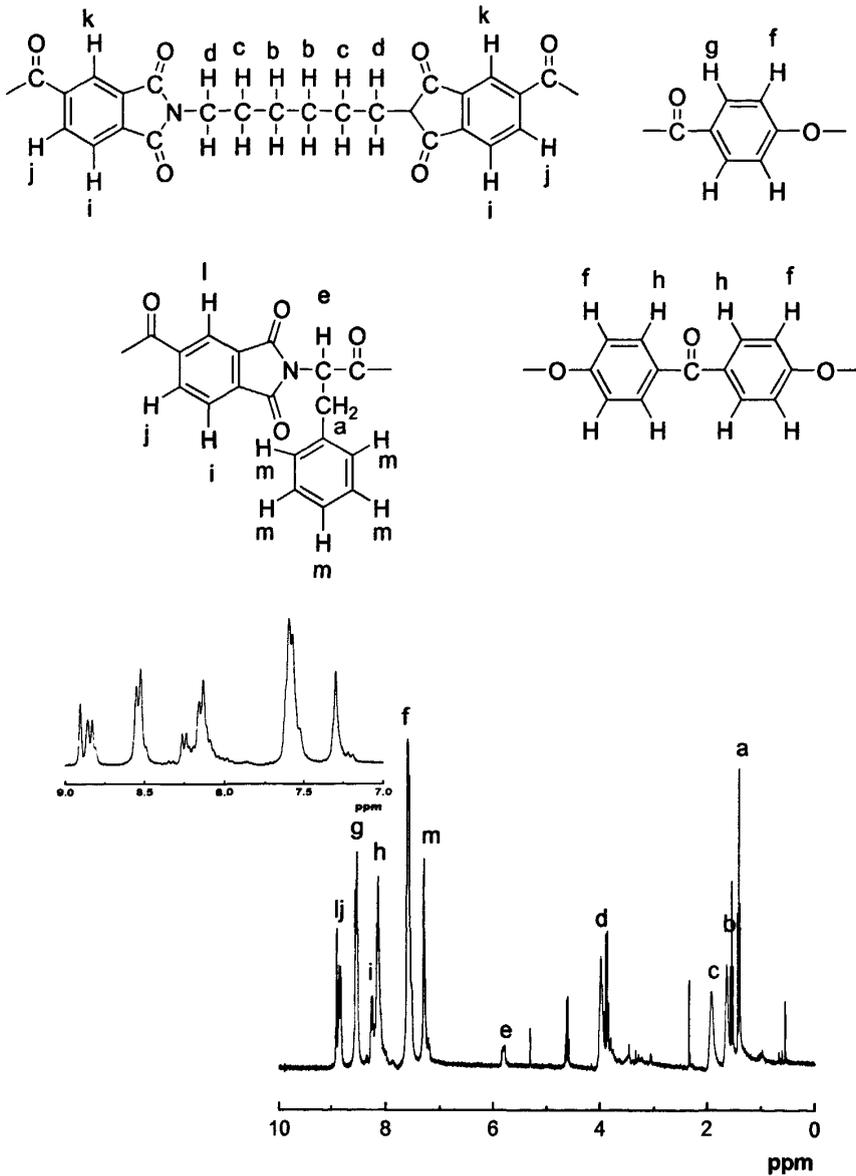


Figure 3.25 $^1\text{H-NMR}$ of L-PIPDP50 (in CF_3COOD)

聚合物的特性黏度见表 3.14。从表中的数据可以看到，不同单体构型对聚合物黏度的影响不太一致，因此构型对聚合物分子量的影响还需进一步探讨。

Table 3.14 Relationship between configuration of monomers and intrinsic viscosity $[\eta]$

Sample	L-PILD50	DL-PILD50	L-PIPD50	DL-PIPD50
η_{inh} (dl/g)	0.45	0.24	0.42	0.64

3.4.2 聚合物的稳定性分析

图 3.26 为聚合物的 TGA 曲线。从图 3.26 和表 3.15 中的数据可以看到，聚合物均具有比较好的热稳定性，而具有单一构型的单体所合成的聚合物，其热稳定性明显好于消旋单体所合成的聚合物。可能原因是手性单体所合成的聚合物的分子链的规整性较好，因此热分解温度较高。

Table 3.15 TGA temperature of polymers with different configurations

Sample	L-PILD50	DL-PILD50	L-PIPD50	DL-PIPD50
Td 5% loss (°C)	418.2	409.0	430.9	383.7
Td at max decomposed rate (°C)	483.7	480.2	484.2	479.2

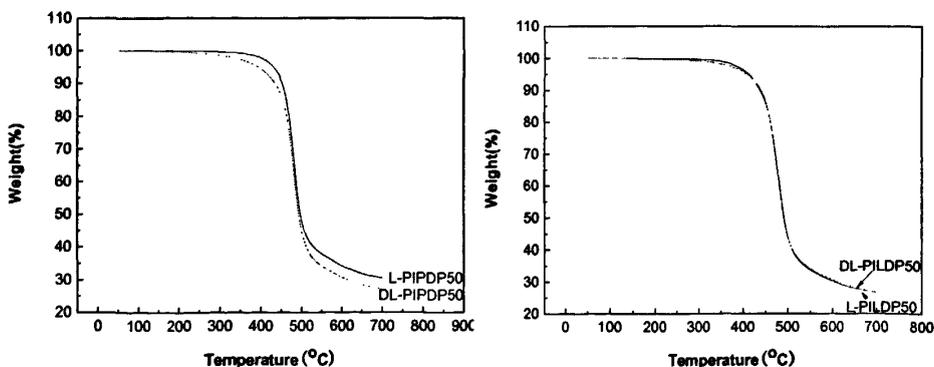


Figure 3.26 TGA curves of polymers with different configurations

3.4.3 聚合物的 DSC 研究

图 3.27 和图 3.28 分别是聚合物第一次升温 and 第二次升温的 DSC 曲线。从第

一次升温曲线上可以看到，样品 L-PILDP50 的熔融温度明显高于样品 DL-PILDP50 的熔融温度。观察第二次升温曲线，可看到用具有旋光性的单体合成的聚合物比用消旋单体合成的聚合物具有更高的玻璃化转变温度。

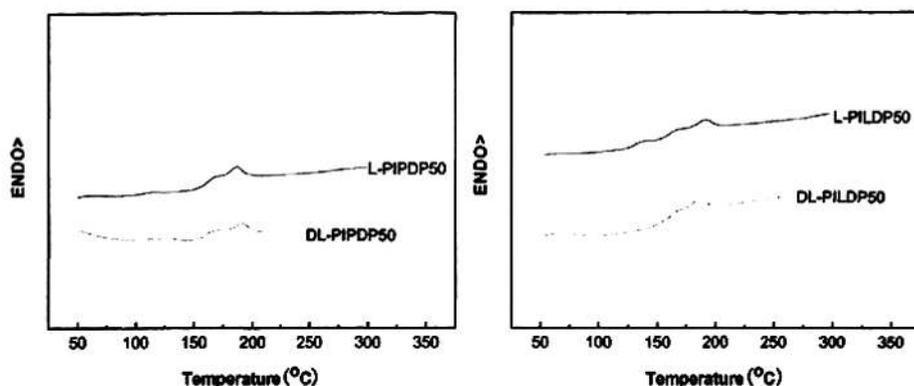


Figure 3.27 DSC curves of polymers with different configurations under 1st heating

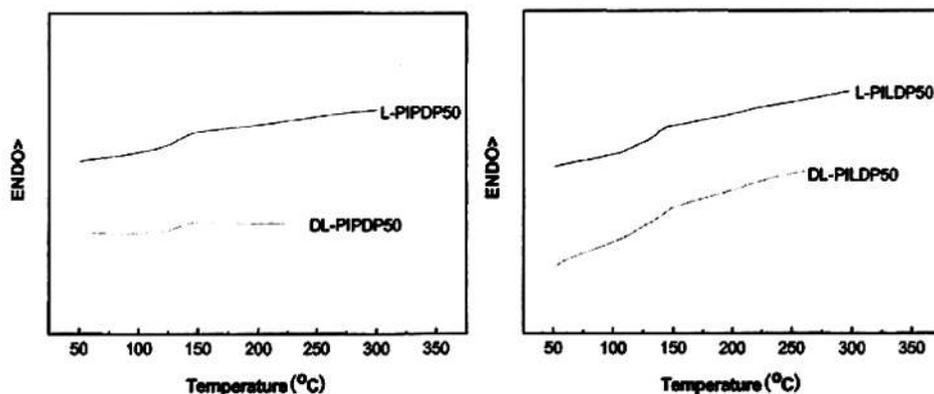


Figure 3.28 DSC curves of polymers with different configurations under 2nd heating

3.4.4 聚合物的偏光显微镜观察

图 3.29 为聚合物加热熔融后在偏光显微镜下观察到的照片。从聚合物的偏光显微镜图片上来看，样品都有比较明显的双折射现象，但是它们的结构却存在很大的差别，其中样品 L-PILDP50 呈现比较明显的向列型液晶丝状结构，而 L-PIPDP50 的结构则有些近似手性近晶 C 相的层线结构，其余两个样品的结构与 L-PIPDP50 的结构较为接近。

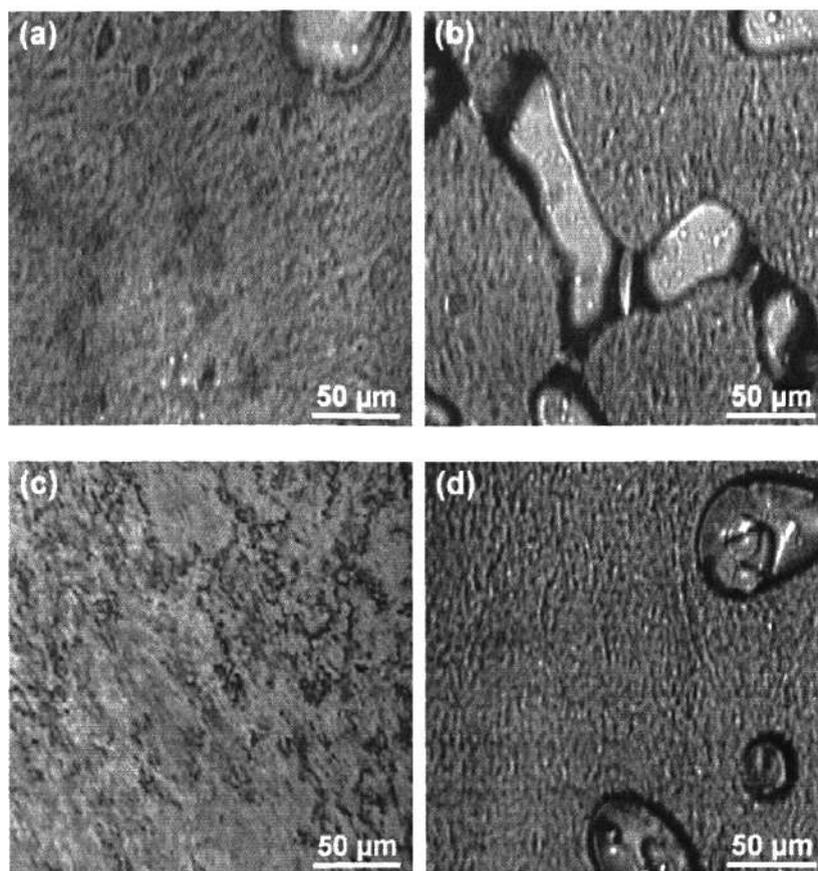


Figure 3.29 PLM photographs of polymers with different configurations (250°C): (a) L-PIPDP50; (b) DL-PIPDP50; (c) L-PILD50 and (d) DL-PILD50.

3.4.5 聚合物的 X-射线衍射测试

从聚合物的 X 射线衍射图上可以看到，聚合物均在 $2\theta=17-27^\circ$ 的范围内有比较明显的衍射峰，而具有旋光性的二酸单体所合成的聚合物的衍射峰强度稍高于消旋的二酸单体所合成的聚合物，这说明立构规整的单体有利于提高聚合物的结晶性能，这与 3.5.2 中所得出的结论一致。

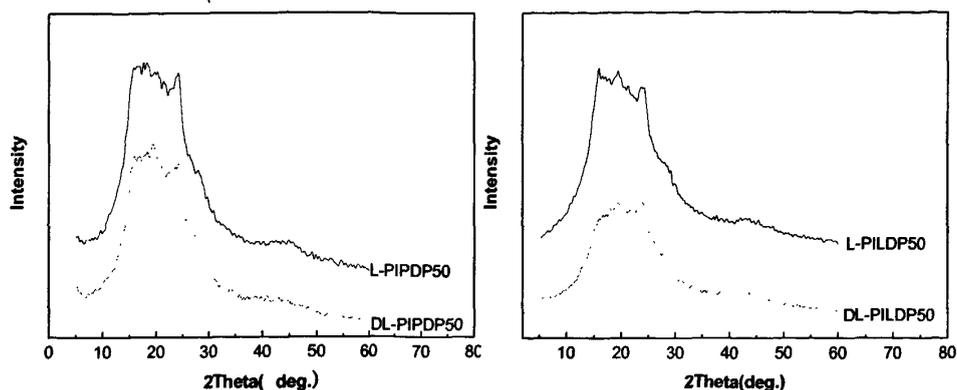


Figure 3.30 WAXD patterns of polymers with different configurations

3.4.6 聚合物的比旋光度测定

聚合物的比旋光度数据列于表 3.16 中。从表中的数据可以看到，分别用两种消旋单体合成的聚合物均不具备旋光性。这表明结构单元中所是否含有的不对称因素是决定所得高分子是否具有旋光能力的根本原因。

Table 3.16 Specific rotatory power of polymers with different configuration

sample	L-PIPDP50	DL-PIPDP50	L-PILDP50	DL-PILDP50
α ($^{\circ}$)	-0.036	0	-0.031	0
$[\alpha]_D$ ($^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	-9.0	-	-7.8	-

3.5 侧基结构与聚合物性能的关系

在热处理过程中发现，分子链的聚集、分子链的构象和液晶的生长均与侧基的结构有较大的关系，因此本节着重讨论了侧基结构与聚合物性能的关系。

3.5.1 单体的结构、组成及聚合物的结构表征

本节讨论的聚合物有以下几个：L-PIADP50、L-PILDP50 和 L-PIPDP50。这些聚合物的单体结构和组成如下：

L-PIADP50 由以下单体聚合而成：酰亚胺二酸 IA6，手性酰亚胺二酸 TMA-L-Ane，二羟基二苯酮 DHP 和对羟基苯甲酸 PHB。其中 TMA-L-Leu 在二

酸中的相对摩尔含量为 50%，二酸与对羟苯甲酸的摩尔比为 1:2。

L-PIADP50 和 L-PIPDP50 的组成与 L-PIADP50 一样，只是分别将手性的酰亚胺二酸单体 TMA-L-Ane 换成 TMA-L-Leu 和 TMA-L-Phe。各种单体的结构如下所示：

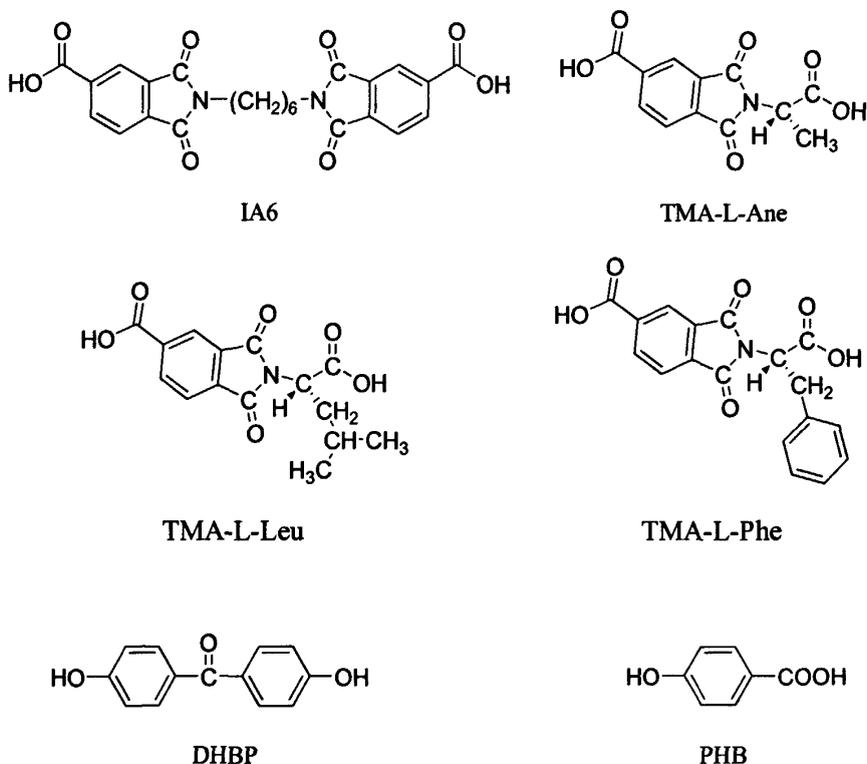


图 3.31 为聚合物 L-PIADP 的核磁谱图，结果分析如下：

$[^1\text{H}]\text{NMR}(\text{CF}_3\text{COOD}, 300\text{MHz})$: δ 1.38-1.44(t,3H), 1.64(s,4H), 1.93(s,4H), 3.70-3.99(t,4H), 5.64-5.66(q,1H), 7.58-7.60(d,16H), 8.14-8.17(d,8H), 8.24-8.27(d,3H), 8.53-8.56(d,8H), 8.84-8.86(d,3H), 8.91(s,3H)。

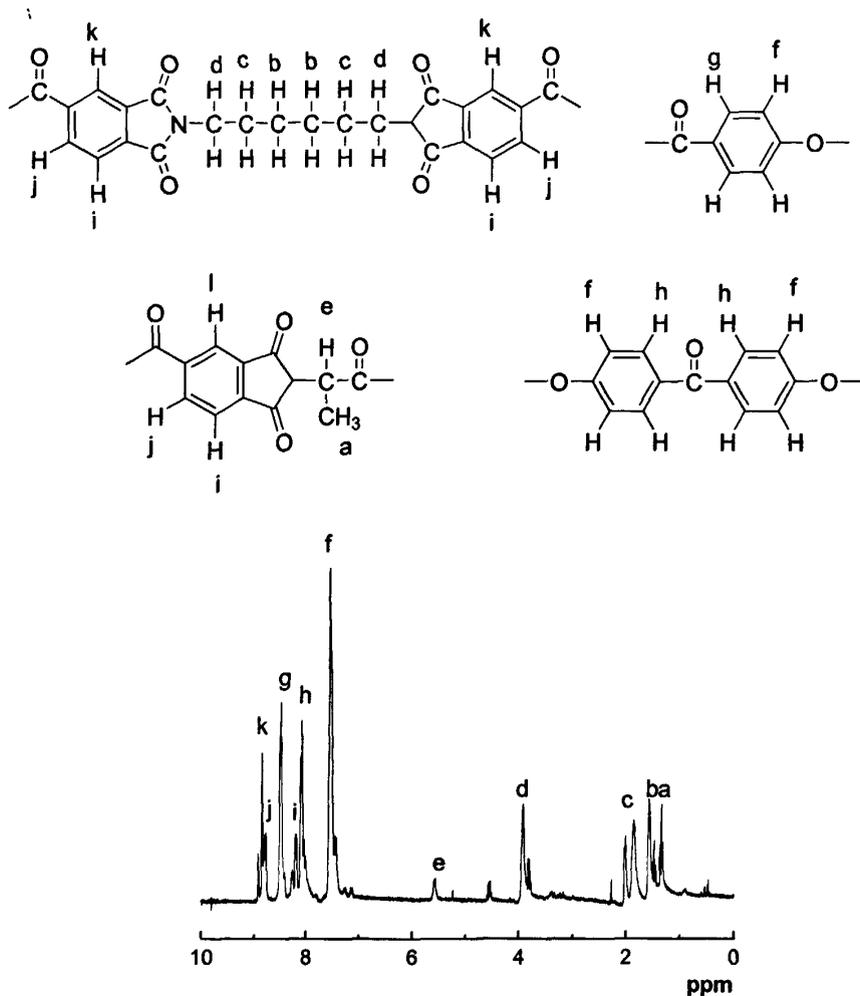


Figure 3.31 $^1\text{H-NMR}$ of L-PIADP (in CF_3COOD)

聚合物的特性黏度见表 3.17。

Table 3.17 Relationship between configuration of monomers and intrinsic viscosity $[\eta]$

Sample	L-PIADP50	L-PILD50	L-PIPD50
η_{inh} (dl/g)	0.91	0.45	0.42

3.5.2 聚合物的热稳定性分析

图 3.32 为聚合物的热失重曲线，各聚合物的热失重数据列于表 3.18 中，从表中数据可见，这三个聚合物均具有非常好的热稳定性，5%失重温度都在 415 $^{\circ}\text{C}$ 以上，在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以前几乎没有任何失重。

Table 3.18 TGA temperatures of polymers with different pendant group

Sample	L-PIADP50	L-PILD50	L-PIPDP50
Td 5% loss (°C)	425.5	418.2	430.9
Td at max decomposed rate (°C)	483.5	483.7	484.2

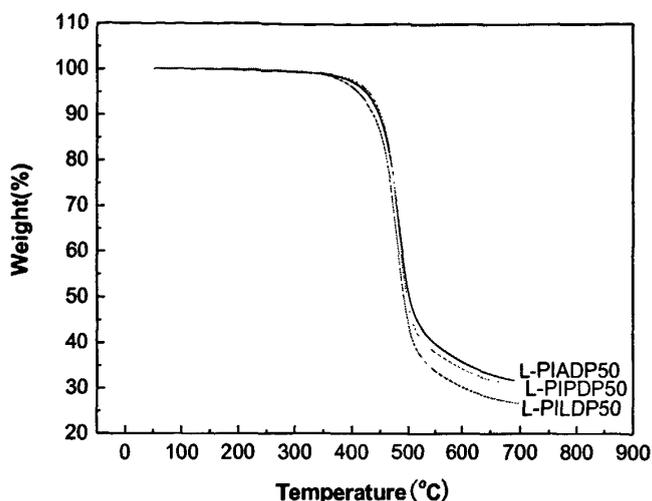


Figure 3.32 TGA curves of polymers with different pendant groups

3.5.3 聚合物的 DSC 研究

图 3.33、3.34 和 3.35 分别是带不同侧基的聚合物样品的第一次升温、降温和第二次升温 DSC 曲线，所得的热转变数据见表 3.19。聚合物在第一次升温曲线中玻璃化转变并不十分明显，这可能是由于样品采用在溶液中合成，当样品从溶液中析出时，其结晶程度较高所致。但在降温和升温过程中，则可见明显的玻璃化转变，这是由于聚合物经过一次熔融后，其结晶程度降低。从聚合物的玻璃化转变点温度看，引入较大的侧基有利于提高聚合物的玻璃化转变温度。

在第一次升温曲线中，聚合物均在 190 °C 附近有较明显的吸热峰，该温度转变对应于偏光显微镜观察时视场变得更加明亮的温度，由于直到 300 °C 仍未观察到聚合物的消光现象，由此可判断，190 °C 附近的吸热峰应为聚合物的熔融吸热峰，该温度为聚合物的熔融温度。

在第一次升温曲线上还可看到，聚合物 L-PILD50 和 L-PIPDP50 在 T_g 以上

T_m 以下出现了一个小的亚稳结晶放热峰，称之为冷结晶峰。这是由于升温到 T_g 以上，链段局部重排形成亚稳态微晶所致。而以甲基为侧链取代基的 L-PIADP 则无此冷结晶现象。

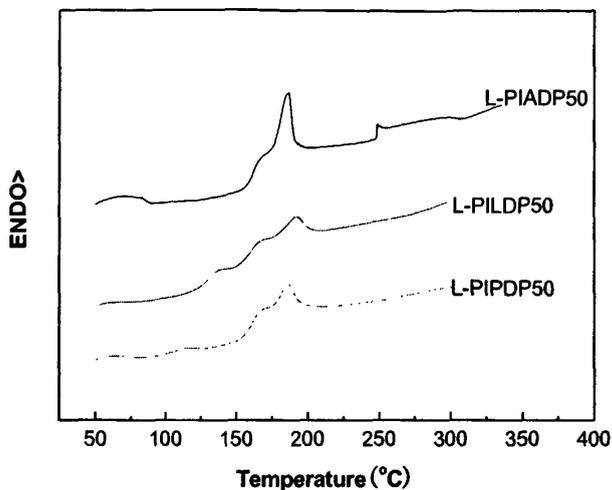


Figure 3.33 DSC curves of polymers with different pendant groups under 1st heating

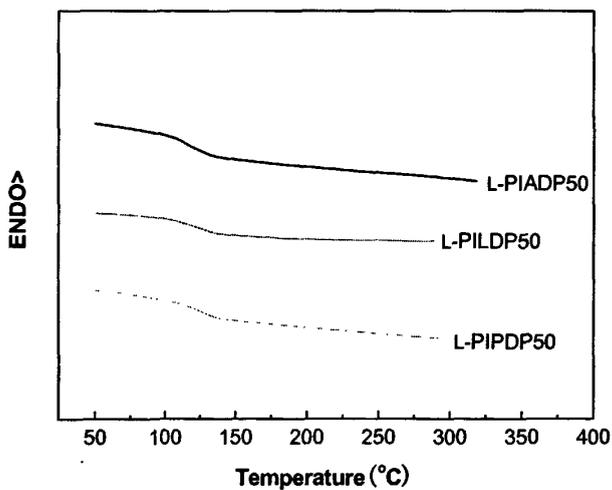


Figure 3.34 DSC curves of polymers with different pendant groups under cooling

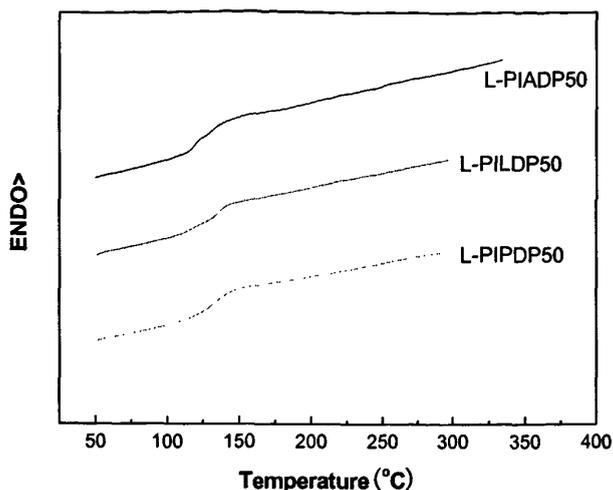


Figure 3.35 DSC curves of polymers with different pendant groups under 2nd heating

Table 3.19 Transition temperature of polymers with different pendant groups

Sample	Heating	Tg(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)
L-PIADP50	1 st	-	-	186.3
	2 nd	122.3	-	-
L-PILD50	1 st	130.7	166.7	191.6
	2 nd	136.7	-	-
L-PIPDP50	1 st	-	167.3	186.9
	2 nd	130.0	-	-

3.5.4 聚合物的偏光显微镜研究

图 3.36 是聚合物加热至熔融后在偏光显微镜下观察到的图像，可见这三个聚合物在偏光下均呈现明显的双折射现象。侧链取代基为甲基的样品 L-PIADP50 流动性差，而侧链取代基为叔丁基和苯甲基的样品则在熔融状态下具有较好的流动性，其中样品 L-PILD50 的双折射彩色非常强，而样品 L-PIPDP50 的双折射彩色非常弱，视场也比较暗。这可能是由于苯甲基较大阻碍了分子链的有序排列，使得其形成液晶的能力下降，另一方面，大的侧基使分子链更容易形成螺旋结构。

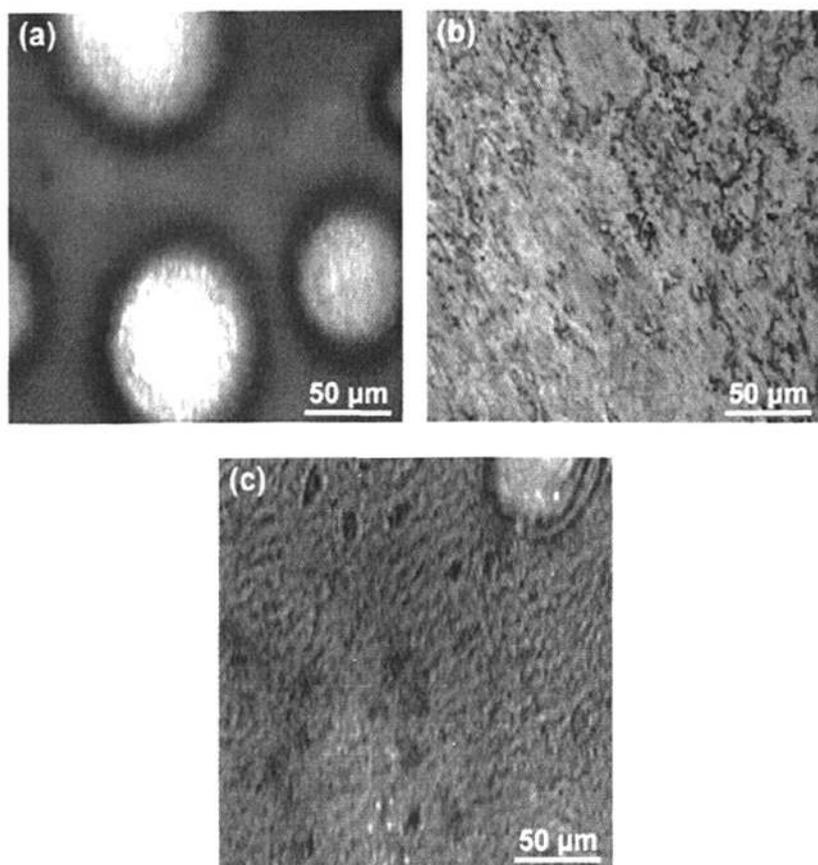


Figure 3.36 PLM photographs of polymers with different pendant groups (250°C): (a) L-PIADP50; (b) L-PILD50 and (c) L-PIPDP50.

3.5.5 聚合物的 X-射线衍射测试

图 3.37 是聚合物初始样品的粉末 X-射线衍射图。从图中可以看到，聚合物在 $2\theta=15-27^\circ$ 的范围内出现结晶衍射峰，说明聚合物样品有一定程度的结晶。三个样品的 X 射线衍射谱图很相似，表明这三个聚合物具有相似的聚集态结构。但各聚合物在 $2\theta=19^\circ$ 附近的衍射峰具有比较明显的区别，表明这个衍射峰应与聚合物的侧基的结构不同有关，说明侧基的结构可直接影响到聚合物的聚集态结构。

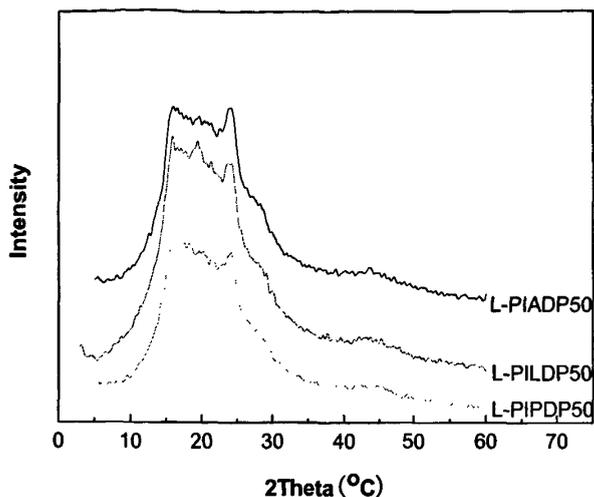


Figure 3.37 WAXD powder patterns of polymers with different pendant groups

3.5.6 聚合物的比旋光度测试

聚合物的比旋光度数据列于表 3.20 中。对比表 3.1 中单体的比旋光度和表 3.20 中聚合物的比旋光度数据可以看到，无论是对于单体还是聚合物，大的侧基都有利于提高其旋光性。螺旋结构的形成与聚合物的构象有关，许多文献报导，大的侧基有利于高分子链形成稳定的螺旋构象，从而使其有较好的光学活性。

Table 3.20 specific rotatory power of polymers with different pendant groups

sample	L-PIADP50	L-PILD50	L-PIPDP50
$\alpha(^{\circ})$	-0.010	-0.031	-0.036
$[\alpha]_D(^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	-2.5	-7.8	-9.0

3.6 二酚结构与聚合物性能的关系

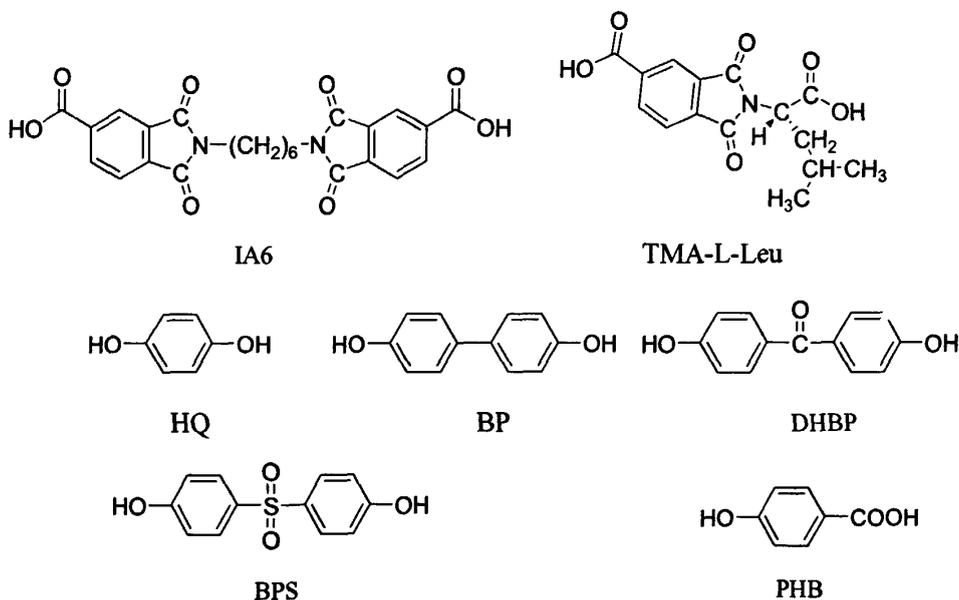
对苯二酚、联苯二酚、4,4'-二羟基二苯酮和二羟基二苯砜是常用的合成聚酯和聚酯酰亚胺液晶的原料^[78]。由于这几种单体的空间结构和刚性差别较大，因此对聚合物的性能将造成较大的影响。本节利用 Hagashi 直接缩聚的方法，进行液晶聚酯酰亚胺的合成，考察二酚单体的结构与聚合物性能的关系。

3.6.1 单体的结构和组成

本节讨论的聚合物有以下几个：L-PILHP50、L-PILBP50、L-PILD50 和 L-PILSP50。这些聚合物的单体结构和组成如下：

L-PILHP 由以下单体聚合而成：酰亚胺二酸 IA6，手性酰亚胺二酸 TMA-L-Leu，对苯二酚 HQ 和对羟基苯甲酸 PHB。其中 TMA-L-Leu 在二酸中的相对摩尔含量为 50%，二酸与对羟基苯甲酸的摩尔比为 1:2，采用二酚单体与对羟基苯甲酸混合投料的方法进行聚合。

L-PILBP50、L-PILD50 和 L-PILSP50 的组成与 L-PILHP50 一样，只是分别将对苯二酚分别换成联苯二酚（BP）、二羟基二苯酮（DHBP）及二羟基二苯砜（BPS）。各种单体的结构如下所示：



聚合物的黏度见表 3.21。从表中数据可看出，采用扭曲性单体合成的聚合物具有较高的黏度，这可能是因为扭曲性单体使反应体系中的齐聚物的溶解性增加，使得聚合物分子量达到较高程度才开始沉淀。但是二羟基二苯砜的加入，使得合成过程中出现了“类凝胶”现象，使其分子量有所下降，因此黏度也不高。

Table 3.21 Intrinsic viscosity $[\eta]$ of polymers with different diphenols

Sample	L-PILHP50	L-PILBP50	L-PILD50	L-PILSP50
η_{inh} (dl/g)	0.32	0.36	0.45	0.39

3.6.2 聚合物的热稳定性分析

从表 3.21 和图 3.38 可以看到, 聚合物 L-PILHP50、L-PILBP50 和 L-PILDP50 均具有较高的热稳定性, 失重 5% 的温度均在 400 °C 以上。但是聚合物 L-PILSP50 由于在聚合过程中产生了“类凝胶”现象, 分子量较低, 从而导致其热稳定性不好。

Table 3.22 TGA temperature of polymers with different diphenols

Sample	L-PILHP50	L-PILBP50	L-PILDP50	L-PILSP50
Td 5% loss (°C)	412.4	403.9	418.2	330.1
Td at max decomposed rate (°C)	482.9	496.1	483.8	432.1

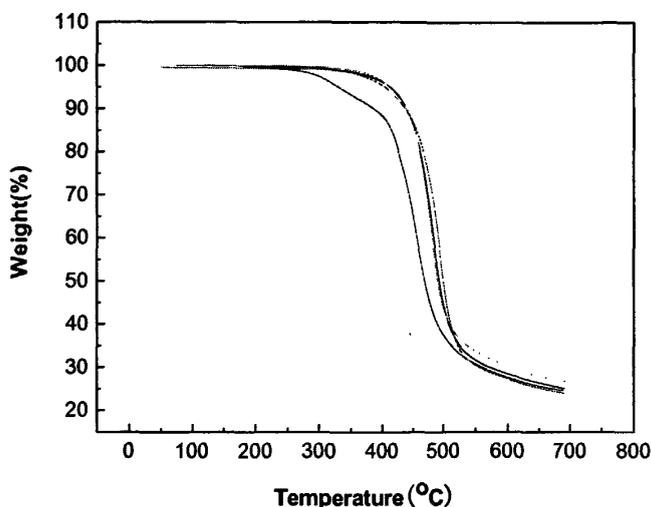


Figure 3.38 TGA curves of polymers with different diphenols

3.6.3 聚合物的 DSC 研究

图 3.39、3.40、3.41 分别是采用不同二酚所合成的聚合物的第一次升温、降温 and 第二次升温的 DSC 曲线, 在热处理过程中得到的热转变数据列于表 3.22。

从表 3.22 中第二次升温过程中的玻璃化转变数据可以看到, 聚合物的玻璃化转变温度随单体刚性的增加有提高的趋势 (L-PILBP50 除外), 这是由于单体刚性大导致聚合物分子链段内旋转更困难所造成。

Table 3.23 Transition temperatures of polymers with different diphenols

Sample	Heating	Tg(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)
L-PILBP50	1 st	124.2	191.2	211.6
	2 nd	126.6	184.2	220.7
L-PILHP50	1 st	116.5	-	219.9
	2 nd	142.0	-	-
L-PILD50	1st	130.7	166.7	191.6
	2nd	136.7	-	-
L-PILSP50	1st	-	175.0	198.6
	2nd	132.4	-	-

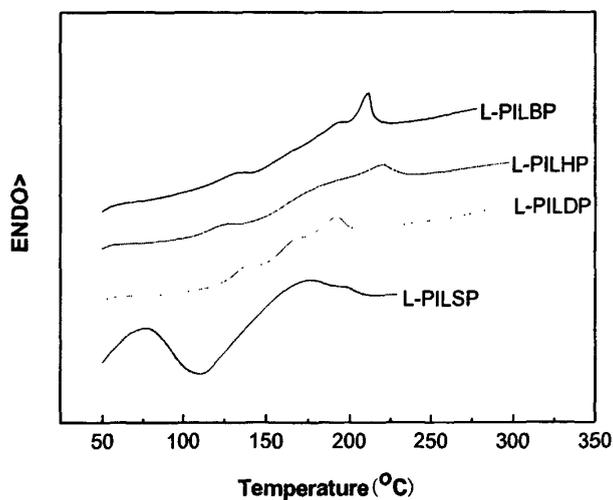


Figure 3.39 DSC curves of polymers with different diphenols under 1st heating

从降温曲线上可以看到，聚合物 L-PILBP50 在降温过程中有一个冷结晶峰，在第二次升温曲线上也出现了熔融放热峰，而其他样品均无此热转变，这表明该样品比其他样品更易结晶。

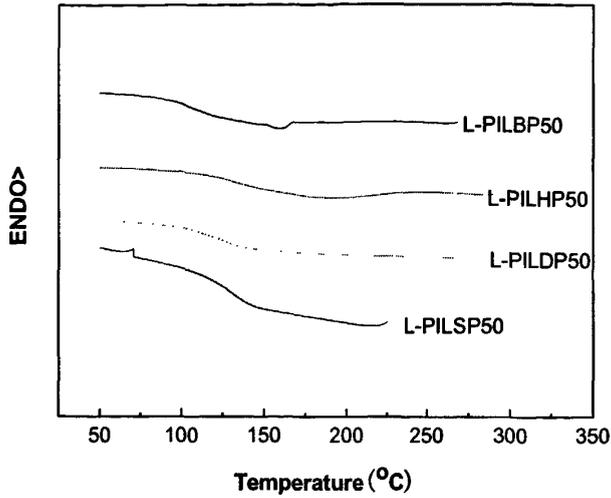


Figure 3.40 DSC curves of polymers with different diphenols under cooling

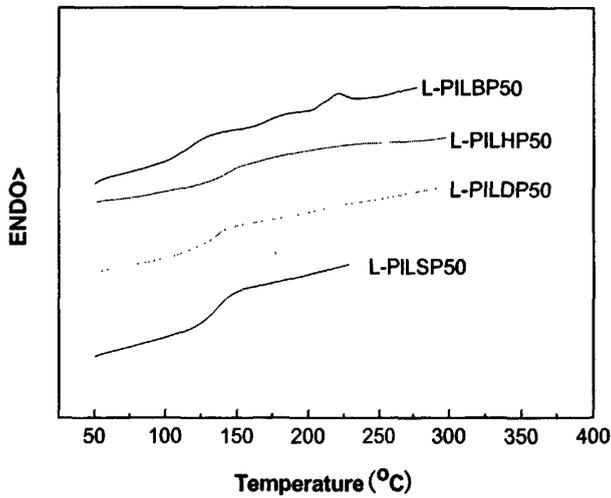


Figure 3.41 DSC curves of polymers with different diphenols under 2nd heating

3.6.4 聚合物的偏光显微镜观察

将聚合物熔融刮膜后冷却到室温，在偏光显微镜下观察不到明显的双折射现象，而直接将聚合物样品在热台加热至熔融状态进行观察，聚合物 L-PILBP50、L-PILHP50 和 L-PILD50 均可以看见明显的双折射现象，并且双折射彩色非常强。但是样品 L-PILSP50 在偏光显微镜下却观察不到双折射现象，而是呈现与其他样品完全不一样的形态。这说明 BPS 的引入使得聚合物的液晶性消失。这是

可能由于 BPS 的砜基比较大,而且扭曲程度高,不能满足形成液晶的长径比(L/D)要求。

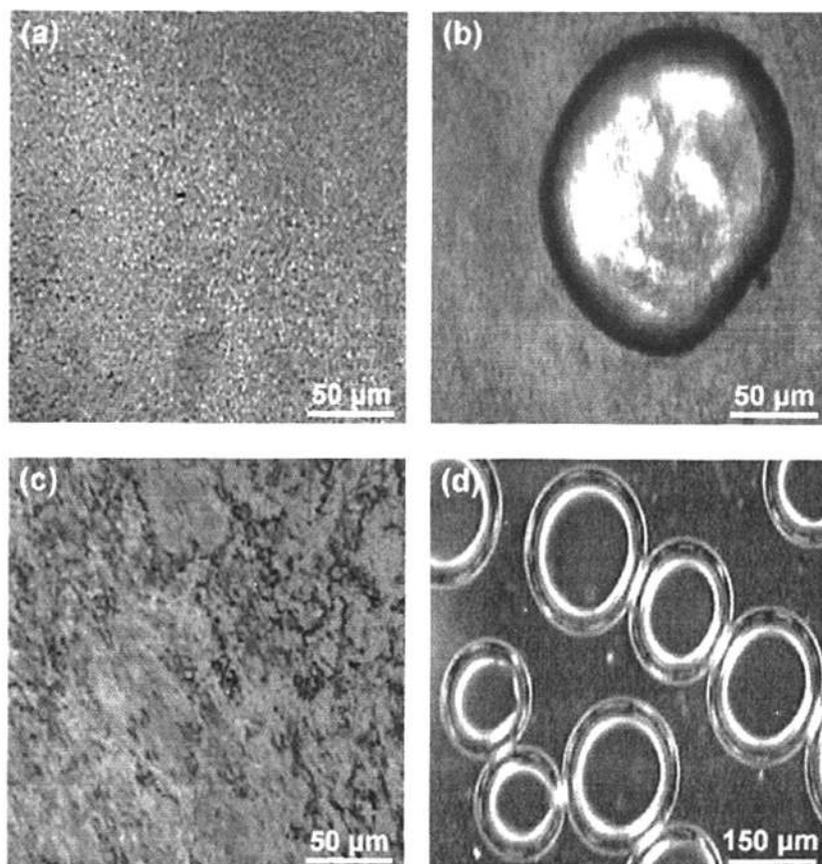


Figure 3.42 PLM photographs of polymers with different diphenols: (a) L-PILBP50 (250°C); (b) L-PILHP50 (280°C); (c) L-PILDP50 (250°C); and (d) L-PILSP50 (250°C).

聚合物熔融后,以 10 °C/min 的速率进行降温,聚合物 L-PILBP50、L-PILHP50 和 L-PILDP50 均保持原来的液晶态,基本无变化。而样品 L-PILSP50 则在玻璃化转变温度附近出现了明亮的光斑,这种现象在 3.3 节中也出现过。在本节,我们对此现象作了进一步的研究。

我们将样品 L-PILSP50 熔融后,分别以自然冷却、10 °C/min 或 1 °C/min 的速率进行降温,观察发现,无论降温速率如何变化,该样品均在玻璃化转变温度附近(约 145 °C)左右出现结晶现象,并且随着温度的降低,这种现象愈明显。冷却至室温后再进行升温,温度升至 70 °C 左右,晶体开始慢慢消失,至 120 °C 左右完全消失。由于这种现象发生在玻璃化转变温度附近,我们猜测是聚合物在

熔融过程中收缩，产生了气泡，在降温过程中诱导聚合物进行结晶。但是在聚合物的 DSC 降温曲线上，我们并没有看见明显的冷结晶峰。而将熔融压片后的样品做广角 X-射线衍射测试，所得谱图如图 3.44 所示，可以看到，在 $2\theta = 31^\circ$ 左右有一个锐峰，这个峰与实验中所观察到的现象是否存在对应关系还有待进一步研究。

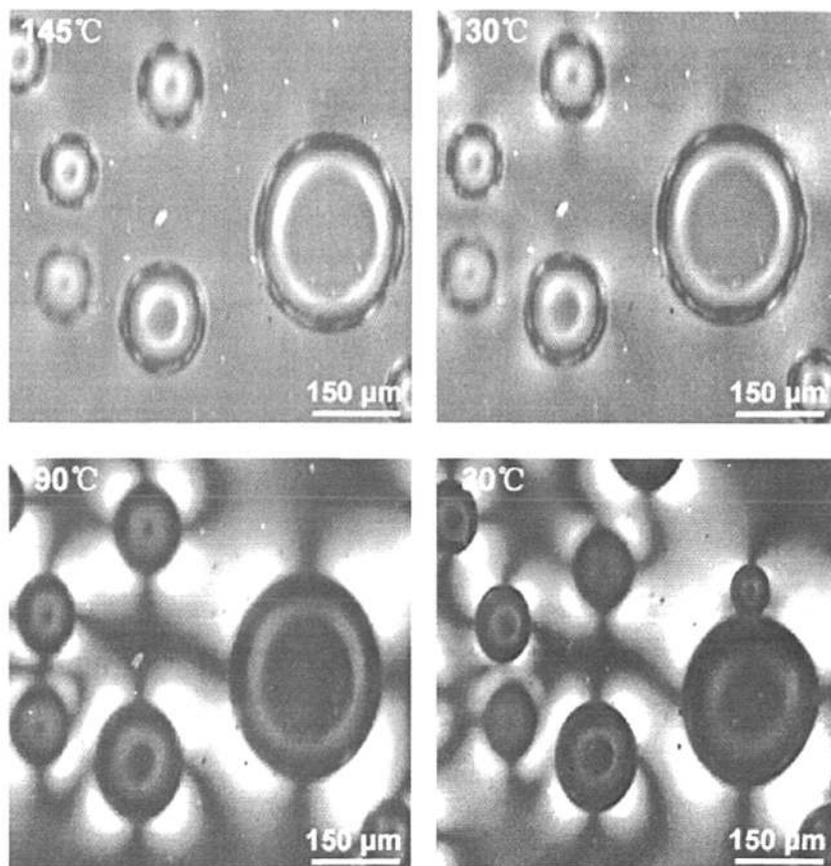


Figure 3.43 PLM photographs of polymers L-PILSP50 under different Temperatures

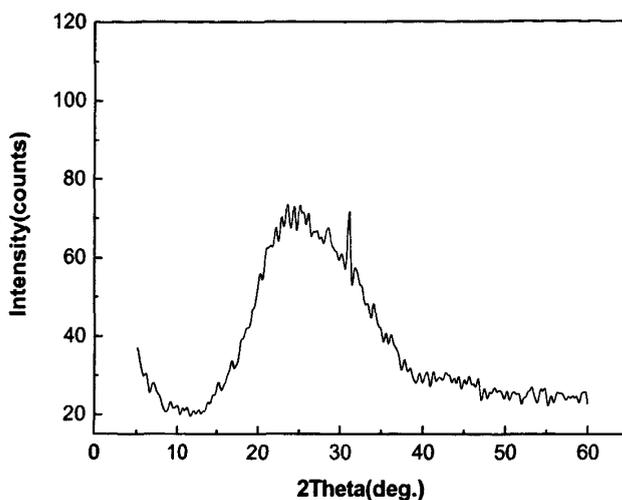


Figure 3.44 WAXD powder pattern of L-PILSP50 after melting

3.6.5 聚合物 X-射线衍射测试

图 3.45 是聚合物初始粉末样品的广角 X-射线衍射图。从图中可以看到，随着聚合物分子链刚性的增强， $2\theta=19^\circ$ 左右的衍射峰显著增强，该衍射峰的衍射参数列于表 3.23。从表中的数据可以看到，分子链刚性较强的聚合物样品的半高峰宽 β 值和晶面间距 d 值都比较小，这说明分子链刚性较强的聚合物形成的结晶较为致密。而样品 L-PILSP50 则形成一个馒头峰，说明其结晶非常不完善。

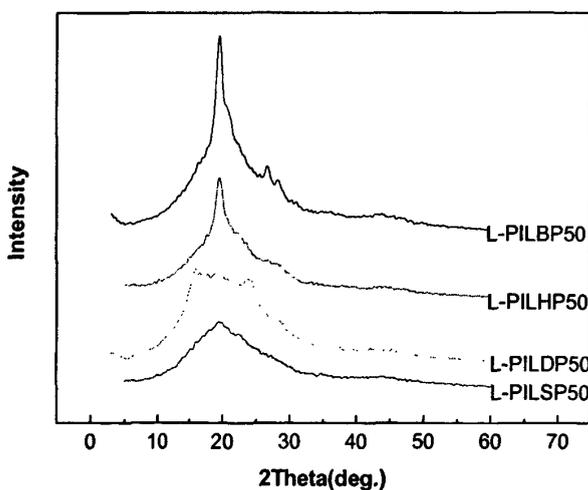


Figure 3.45 WAXD powder patterns of polymers with different diphenols

Table 3.24 Comparison of diffraction parameters

Sample	$2\theta(^{\circ})$	β	d-value(\AA)	I/I ₀
L-PILBP50	19.53	0.71	4.5393	100
L-PILHP50	19.52	0.72	4.5439	100
L-PILD50	19.32	0.71	4.5901	60
L-PILSP50	19.59	0.88	4.5257	100

3.6.6 聚合物的比旋光度测试

聚合物的比旋光度数据列于表 3.25 中。从表 3.25 中我们看到，虽然我们使用的是同种旋光性单体，且该单体在各个聚合物中的相对含量也没有变化，但是所合成的聚合物的旋光度各不相同。这个结果再次证实了聚合物的旋光能力除了不对称碳原子的构型的贡献外，分子链在空间形成的特定的构象也会对整体旋光性有所贡献。

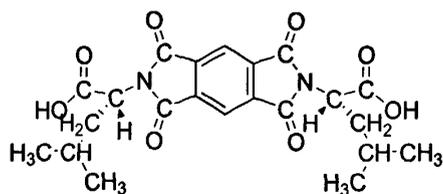
Table 3.25 Specific rotatory power of polymers with different diphenols

sample	L-PILBP50	L-PILHP50	L-PILD50	L-PILSP50
$\alpha(^{\circ})$	-0.023	-0.015	-0.031	-0.013
$[\alpha]_D(^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	-6.8	-3.8	-7.8	-3.3

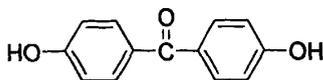
3.7 含对称结构酰亚胺二酸 PMDA-L-Leu 的聚酯酰亚胺

3.7.1 单体的结构、组成及聚合物的结构表征

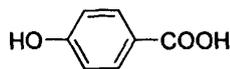
本节所研究的聚合物由以下三种单体组成：N,N-亮氨酸-双均苯四酸酰亚胺二酸（PMDA-L-Leu）、4,4'-二羟基二苯酮（DHBP）和对羟基苯甲酸（PHB）。各单体的结构式如下：



PMDA-L-Leu



DHBP



PHB

当 PMDA-L-Leu 的含量达到 25% 时, 在 PHB 及 DHBP 的混合溶液滴加完毕后, 反应体系黏度急剧上升, 呈胶冻状, 搅拌不易进行, 这种现象被称为“类凝胶”现象。池振国等^[5]曾采用降低反应温度的办法解决此问题, 但在本体系中, 尝试采取将反应温度将至 60℃, 及减慢混合溶液滴加速度等实验条件的改变来改变此现象, 仍未能获得成功。因此本节仅合成了 PHB 含量分别为 67% 及 75% 的两个聚合物。

从分子运动的观点看, 聚合物的溶液的黏度由两方面因素决定: 一是聚合物溶液内的自由体积, 二是大分子之间的缠结。自由体积是聚合物溶液中未被聚合物占领的空隙, 它是大分子链段进行扩散的场所, 凡是能引起自由体积减小的因素均能使聚合物的粘度升高。同时, 高分子链之间的缠结增大内摩擦, 凡引起缠结密度增加的因素, 也会使分子链的运动变得困难, 使熔体粘度增加。PMDA-L-leu 带有两个烷基侧链, 在使预聚物的溶解性变好的同时, 也使得聚合物在溶液中所占的体积增加, 即自由体积减小, 当 PMDA-L-Leu 的量增加到一定程度时, 体系的粘度升高, 预聚物运动困难, 从而导致了“类凝胶”现象的产生。

对所合成的聚合物进行溶解性测试发现, 所合成的聚合物均能微溶于 DMF、DMSO、THF 等溶剂, 在三氟乙酸及苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷 (体积比 3:2) 里具有极好的溶解性。

图 3.46 为 PHB 含量分别为 67% 的聚合物的核磁氢谱, 分析结果如下:

$[^1\text{H}]$ NMR(CF_3COOD , 300MHz): δ 1.20-1.26(q,6H) , 1.46-1.82(t,1H) , 2.39-2.75(d,2H) , 5.64-5.74(t,1H) , 7.48-7.67(d,6H) , 8.11-8.23(d,2H) , 8.51-8.56(d,4H), 8.71(s,1H)。

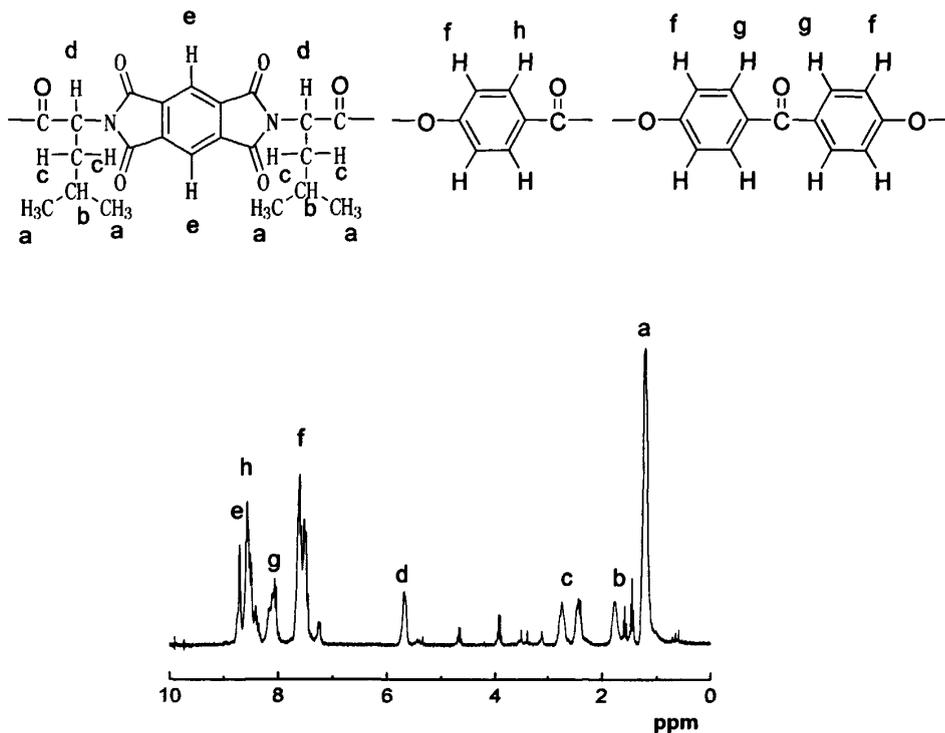


Figure 3.46 $^1\text{H-NMR}$ of L-PMDP67 (in CF_3COOD)

3.7.2 聚合物的热稳定性分析

图 3.47 为聚合物的热失重曲线。从表中的数据可见，聚合物的热稳定性不是特别理想，可能是聚合度较低所引起的。

Table 3.26 TGA temperature of polymers

PMDA-L-Leu (mol%)	67	75
Td 5% loss($^{\circ}\text{C}$)	359.4	324.5
Td at max decomposed rate($^{\circ}\text{C}$)	457.1	430.4

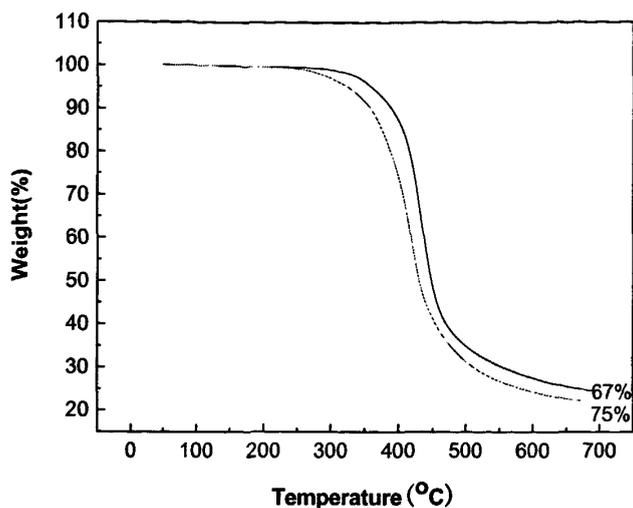


Figure 3.47 TGA curves of the polymers

3.7.3 聚合物的 DSC 研究

图 3.48、3.49 和 3.50 为分别为聚合物的第一次升温、降温和第二次升温的 DSC 曲线。从聚合物的 DSC 曲线上可以看到，用对称结构单体所合成的聚合物与 3.3 节中讨论的与用不对称单体合成的聚合物呈现出不一样的热性能与规律。在第一次升温曲线上，可观察到两个聚合物的玻璃化转变点(T_g)、结晶放热峰(T_c)和熔融吸热峰 (T_m)，这是向列相液晶的典型特征^[79,80,14]。

在 DSC 曲线上还可以看到，PHB 摩尔含量为 67% 的样品在降温过程中出现了一个明显的结晶放热峰，相应的在第二次升温曲线上出现了一个明显的熔融峰，而 PHB 摩尔含量为 75% 的样品则结晶放热峰和熔融峰均不明显。这说明随着 PHB 含量的增加，聚合物的结晶能力与结晶速率下降。这是因为随着 PHB 含量的增加，聚合物的刚性增加，使得分子链运动困难，因此形成规整排列的能力降低，结晶能力下降。

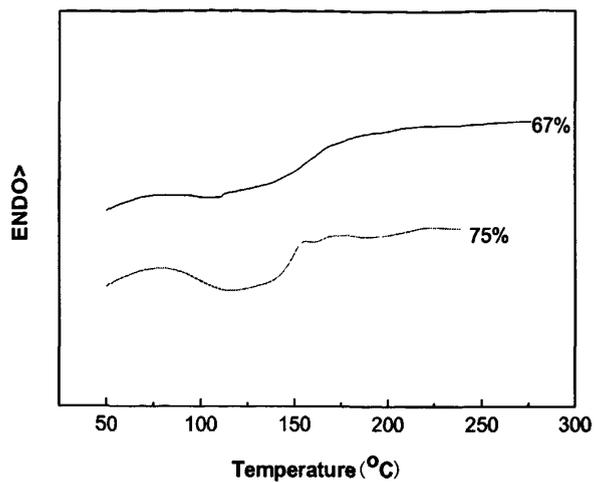


Figure 3.48 DSC curves of the polymers under first heating

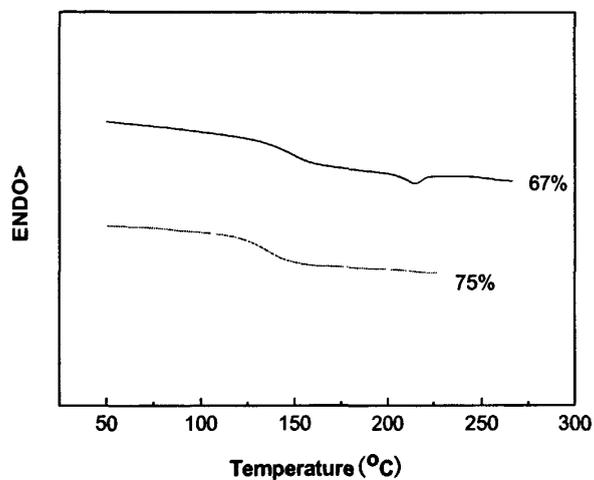


Figure 3.49 DSC curves of the polymers under cooling

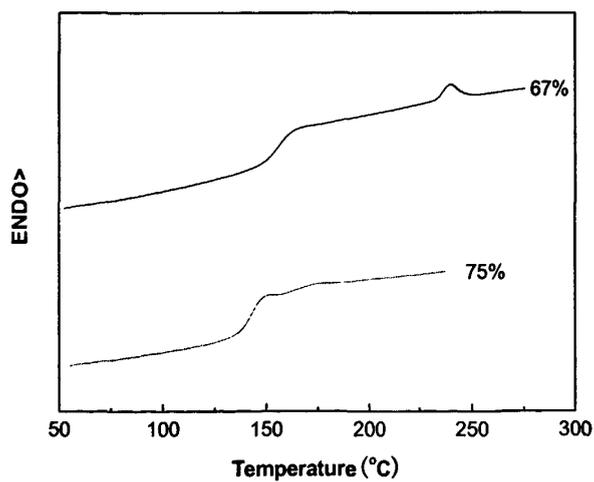


Figure 3.50 DSC curves of the polymers under second heating

3.7.4 聚合物的液晶性研究

将聚合物加热熔融后在偏光显微镜下观察,发现 PHB 含量为 67% 的样品具有较明显的双折射现象,而 PHB 含量为 75% 的样品在偏光下双折射现象不明显。

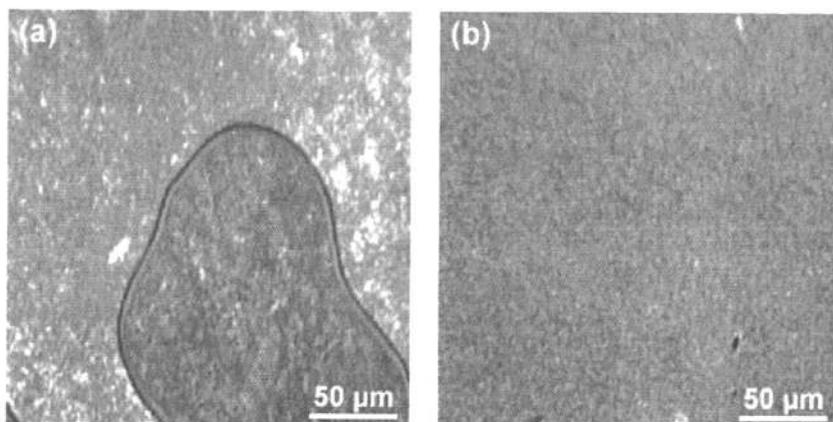


Figure 3.51 PLM photographs of the polymers: (a) 67%(210°C) and (b) 75%(220°C).

3.7.5 聚合物的 X-射线衍射测试

从聚合物的 X-射线衍射图上可以看到,所合成的样品在 $2\theta=19^\circ-22^\circ$ 处的弥散峰上都有尖锐的衍射峰,说明聚合物为半结晶性聚合物。PHB 含量为 67% 的样品在小角 5 至 10 度范围内出现许多肩峰, Kricheldorf^[81] 曾对聚酯酰亚胺液晶作了大量的研究,认为小角范围内出现的衍射峰与分子形成层状近晶相聚集态结构 (smectic layer structure) 有关。

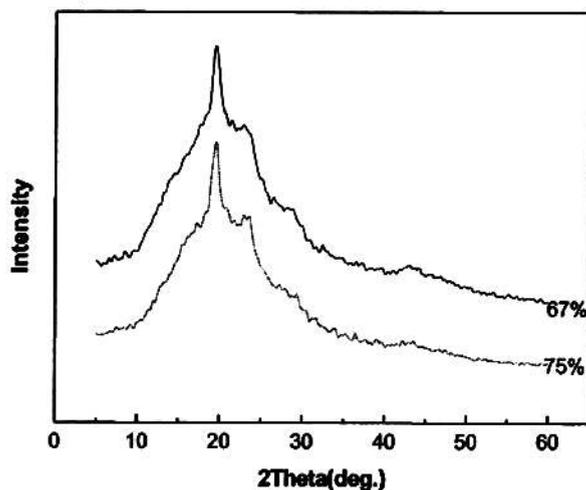


Figure 3.52 WXR D powder patterns of the polymers

3.7.6 聚合物的比旋光度测试

聚合物的比旋光度测试结果列于表 3.27 中。从表中的数据可见，在测试所用溶剂和测试条件一致的情况下，单体的比旋光度为负值，而聚合物的比旋光度则为正值，并且聚合物的比旋光度比单体的要大。由此可见，聚合物的旋光方向与单体的旋光方向并没有必然的联系，聚合物的旋光能力除了单体的旋光能力的贡献外，还受到由于链长的增加而导致的新一结构层次因素即构象因素的影响。

Table 3.27 Specific rotatory power of polymers with PMDA-L-Leu

Sample	^a PMDA-L-Leu	^b P67	^b P75
α (°)	-0.005	0.005	0.004
$[\alpha]_D(\text{°} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	-1.25	12.5	10

式中，a 表示以 DMF 作为溶剂，样品浓度为 0.4 g/dl, 在 26.0 °C 环境下进行测试；b 表示以 DMF 作为溶剂，样品浓度为 0.04 g/dl, 在 26.0 °C 环境下进行测试。

3.8 聚合物在色谱固定相中应用的初步探讨

薄层色谱法(TLC)是快速分离和定性分析少量物质的一项重要的实验技术。它以涂布于支持板上的支持物作为固定相，以合适的溶剂为流动相对混合样品进行分离和鉴定，可实现对脂肪酸、氨基酸、核苷酸等的快速分离。是一种简单实用的色谱分离方法。因此，本论文将所合成的聚合物用于制备薄层色谱的固定相，对其在色谱固定相方面的应用进行初步的探索。

通过对聚合物进行耐溶剂性测试，发现除三氟乙酸、苯酚/1, 1, 2, 2-四氯乙烷的混合溶剂外，所合成的聚合物几乎不溶于其它常规的有机溶剂。通过前面几节的分析，我们发现，样品 L-PILD50 具有比较好的综合性能，因此选择该样品与羟甲基纤维素钠混合制备薄层色谱固定相，用以分离外消旋的亮氨酸。我们仅对所得固定相的耐溶剂性，显色剂和流动相的选择作了初步探索，结果如下：

固定相外观性能及化学稳定性：制得的薄层板厚度均匀，无裂纹，在 DMF、

甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃等溶剂中浸泡多天不溶解，不松散。聚合物与玻璃片的粘性好，可重复利用。

流动相的选择：我们采用了多种流动相进行跑板，尝试寻找一种合适的流动相。从表 3.28 数据可看到，采用正己烷：异丙醇=6:4 能使氨基酸跑到一个合适的位置，但目前仍未能将其分离。

Table 3.28 composition and ratio of Mobile phase

流动相组成及配比	氨基酸位置
丙酮	
正己烷：二氯乙烷：乙醇=75:20:5	底部
正己烷：异丙醇=9:1	
正丁醇：水：乙酸=5:3:1	顶部
正丁醇：水：乙酸=6:2:0.2	
正己烷：异丙醇=6:4	居中

氨基酸显色：在碘缸中基本不显色，使用茚三酮溶液做显色剂则具有较好的显色效果。

由于时间有限，对于合适的分离条件及适用于何种物质的分离还需日后作进一步探讨。

3.9 本章小结

1. 成功合成了六种二酸单体，其中 TMA-L-Leu 和 TMA-LPhe 具有非常好的旋光性。在此基础上，借鉴 Higashi 直接缩聚法原理，合成了集液晶性、光学活性及优异的加工性于一身的功能型聚合物，所得聚合物具有好的耐热性和耐溶剂性、较高的玻璃化转变温度及较宽的液晶态范围，可望用作手性分离柱固定相。

2. 引入带有侧基的二酸单体对聚合物性能有较大的影响，体积大的侧基有提高聚合物的玻璃化转变温度、旋光能力及降低其熔融温度，但是不利于液晶态的形成。

3. 单体的构型会影响聚合物的热稳定性和结晶能力，单元结构规整的聚合

物具有更好的热稳定性和结晶能力；单元结构的不对称性是造成聚合物旋光能力的根本原因。

4. 刚性较强或带有合适的扭曲结构的二酚单体有利于合成液晶性能好，旋光度高的聚合物。带有大的扭曲基团的二酚单体二羟基二苯砜的引入使聚合物的液晶性消失。

5. 聚合物的旋光能力除了单体的旋光能力的贡献外，还受到由于链长的增加而导致的新一结构层次因素即构象因素的影响。

6. 用对称结构的二酸单体 PMDA-L-Leu 合成的聚合物具有很好的溶解性。

第四章 具有电活性的液晶聚酯酰亚胺的初步探讨

4.1 背景简介

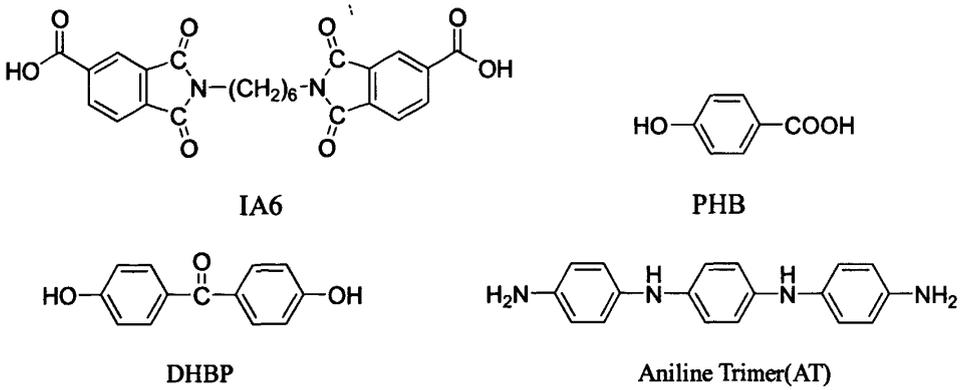
聚酰亚胺类高分子液晶自1987年Kricheldorf等人^[82]首次发现以来,已经取得了一系列的重大进展。此类聚合物具有高的取向性、低的膨胀系数、优异的热性能和机械性能等优异特点,常用作具有高强度、高模量、高热稳定性的特种塑料和纤维,显然,优异的耐高温和高机械强度等特性是其在科学研究与实际应用中最大的亮点。

与此同时,苯胺低聚物是一类电活性非常优异的物质,而且,相比聚苯胺的分子内存在缺陷导致导电率不理想,以及因不溶不熔性质而使其难以加工两大缺点,苯胺低聚物可以通过化学手段来引入至聚合物中,而不易产生结构缺陷,更重要的是,它可溶解在一些常见的有机溶剂中,因而更容易加工。正因为如此,苯胺低聚物的出现引起了研究者广泛的关注^[83,84,85]。然而,该类物质的性能仍满足不了实际应用对材料的要求,尤其是机械强度上与现有材料有较大的差距,为增强其机械性能,扩大应用领域,近年来人们不断尝试将苯胺低聚物与聚合物复合,试图设计合成兼备苯胺低聚物的导电性与传统聚合物的高热力学稳定性的新型功能高分子材料。

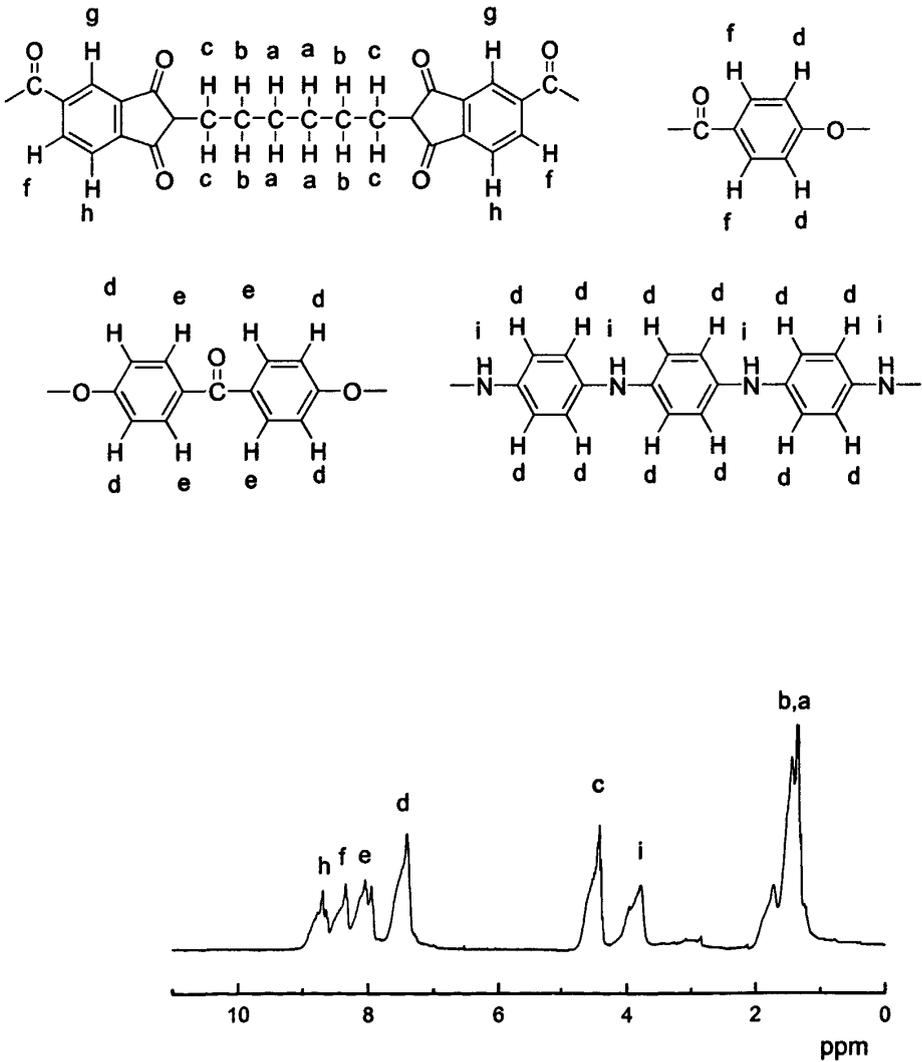
考虑到液晶聚酯酰亚胺和苯胺低聚物具备各自的优点,在本章中,我们试图将两者结合起来,得到一种既有液晶性,又有较好的电化学氧化还原性的材料,其液晶性不需额外掺杂剂,主要依靠酰亚胺和烷烃链之间的刚性、柔性链段作用来实现,从而得到一种新的导电材料。

4.2 单体的结构、组成及聚合物的结构表征

本章所讨论的聚酯酰亚胺由四种单体构成,分别是: N,N'-己二胺-双偏苯三酸酰亚胺二酸 (IA6)、对羟基苯甲酸 (PHB)、4,4'-二羟基二苯酮 (DHBP)、双胺封端的苯胺三聚体 (AT)。其中 IA6: PHB: (DHBP+AT)=1:2:1, 通过调节 DHBP 与 AT 的比例分别合成 AT 含量为 0、5%、10%的聚合物,分别命名为 PIDP、P1、P2。各单体的结构式如下所示:



聚合物 P1 的核磁谱图见图 4.1。通过对各峰的归属可见这四种单体基本上都参与了共聚反应。



聚合物的元素分析:

计算值 (%) : C, 69.95; H, 3.99; N, 3.95

实测值 (%) : C, 69.84; H, 4.06; N, 3.88

4.3 聚合物的热稳定性分析

图 4.2 为该聚合物的热重曲线, 测试条件为氮气气氛下以 20°C/min 进行升温。从图中及表中的数据我们可以看到, 在双胺封端的苯胺三聚体的含量为 5% 时, 聚合物有比较好的热稳定性, 在 304°C 左右才开始分解, 失重 5% 的分解温度高达 400°C, 远远高于苯胺三聚体。但其热稳定性相对于未添加苯胺三聚体的样品稍低, 而当苯胺三聚体的含量增加到 10% 时, 聚合物在 200°C 左右就开始分解, 原因可能是所得聚合物中的苯胺三聚体链段中吸附了一些掺杂剂, 在这一温度阶段, 由于吸附的掺杂剂脱离而失重^[86]。

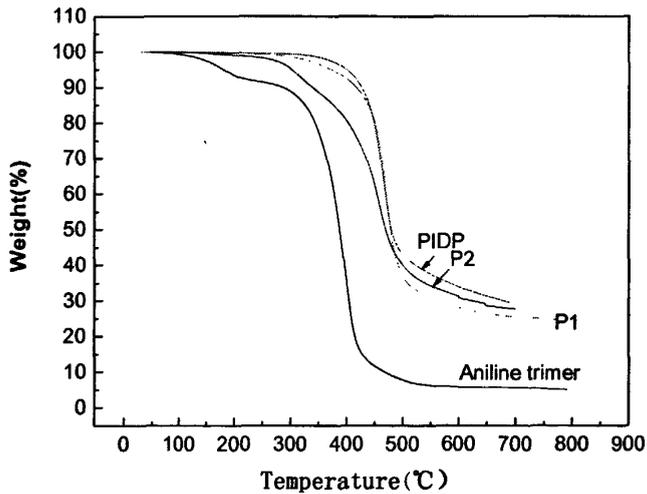


Figure 4.2 TGA curves of polymers

4.4 聚合物的偏光显微镜观察

主要采用偏光显微镜对聚合物的液晶性能进行了考察。图 4.3 是将聚合物熔融后施加一个水平剪切力, 再将其冷却至室温后在偏光显微镜下观察到的织态。从图片上可以看到, 在上述制样条件下, 聚合物的双折射现象很明显, 形成了非

常清晰的条带织构，这是向列型液晶的一个重要特征。

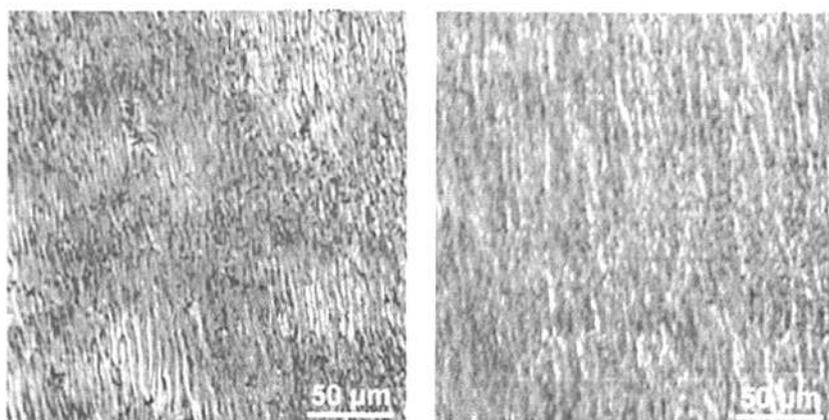


Figure 4.3 PLM photographs of P1 in room temperature

图4.4是将聚合物P1原样置于偏光显微镜热台下，通过程序升温所观察到的液晶变化过程。从图中可以看到，在220℃附近，样品开始进入液晶态，接着随温度的升高，双折射现象愈来愈明显，当温度达到270℃以后，继续升温双折射现象逐渐消失，但直到290℃仍未有清亮点出现。可见聚合物的清亮点在其分解温度以上。

图4.5是聚合物P2在偏光显微镜热台下熔融所观察到的图片，从图中可以看见明显的双折射现象，表明当苯胺三聚体的含量增加到10%时，聚合物仍然有良好的液晶性。

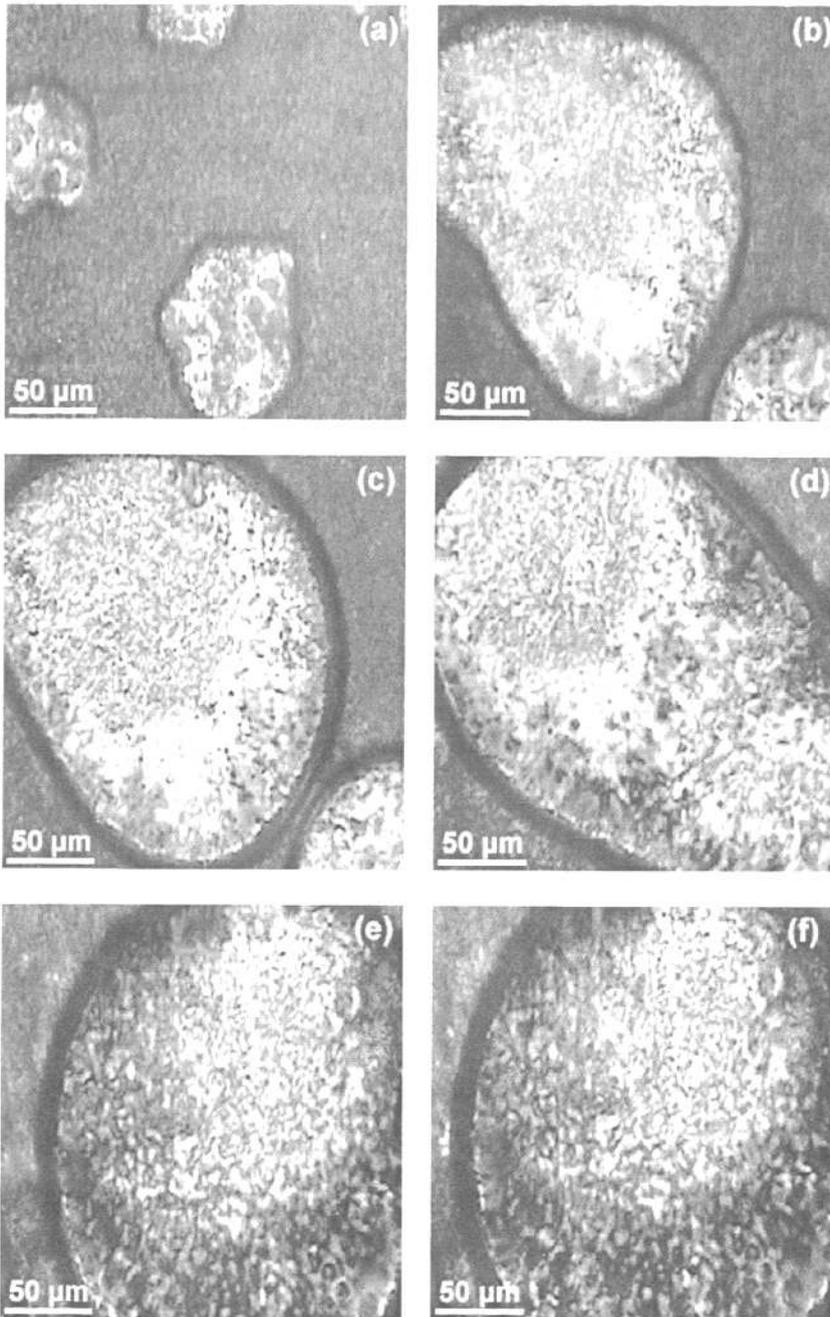


Figure 4.4 PLM photographs of P1 in different temperatures: (a) 220.0°C; (b) 240.2°C; (c) 260.1°C; (d) 270.2°C; (e)280.1°C and (d) 290.0°C.

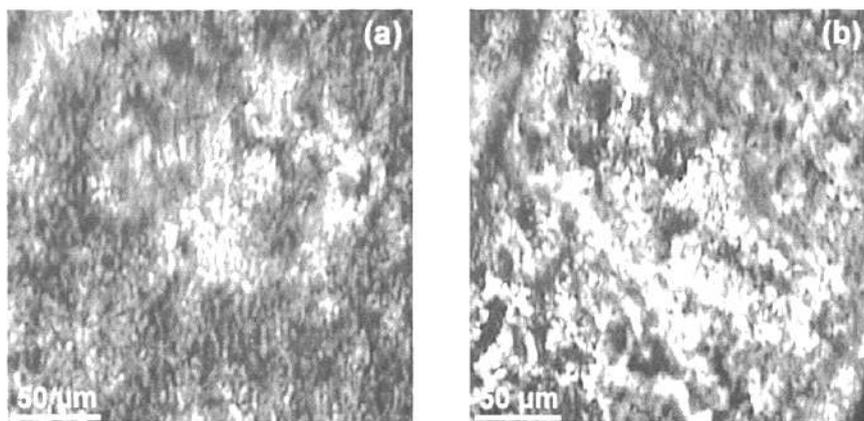


Figure 4.5 PLM photographs of P2: (a)230°C and (b) 240°C

4.5 聚合物的 DSC 研究

对聚合物P1进行DSC研究，所得的DSC曲线见图4.6。在第一次升温曲线上没有看见明显的玻璃化转变，说明聚合物具有比较高的结晶度；在降温曲线中，没有出现吸热、放热峰；在第二次升温曲线上则可以看到在105°C附近有一个明显的转变峰，对应于聚合物的玻璃化转变温度 T_g ，说明经过一次熔融后，聚合物的无定形部分增加，这可能是由于聚合物的分子链过于刚性，导致在降温时分子链来不及形成规整的排列。

在第一升温过程中，出现了两个吸热峰，对应的温度分别为175°C和239°C。结合偏光显微镜的观察结果，我们发现聚合物的清亮点在290°C以上，由此可判断239°C并非聚合物的清亮点温度。这可以用本课题组提出的一个模型来进行解释^[87]：即这两个吸热峰分别对应的是以下两个热转变：（1）将175°C标记为 T_{m1} ，对应于从三维固态到二维近晶态的转变；（2）将239°C标记为 T_{m2} ，对应于从二维近晶态到一维向列液晶态的转变。在第二次升温曲线上，我们可以看到 T_{m1} 消失，而另外在185°C左右出现了一个放热峰。这可能是由于聚合物分子链刚性比较大，使其在降温过程中来不及排列成规整的晶体，而仅形成二维近晶态，因此在第二次升温曲线上看不见 T_{m1} 。随着温度升至高于聚合物的玻璃化转变点 T_g ，分子链段开始运动，但是分子链的刚性及软硬链段限制了分子链的运动。随着温度的继续升高，分子链的运动变得更为容易，此时分子链可发生运动，有利于规整排列，因此在该温度附近（在该体系中指185°C附近）呈现一个放热峰。

当温度升至接近 T_{m2} 时，二维近晶态便开始向一位相列液晶态转变，在偏光显微镜下开始观察到双折射现象，样品开始进入到液晶态，在升温曲线上则出现一个对应的熔融吸热峰。

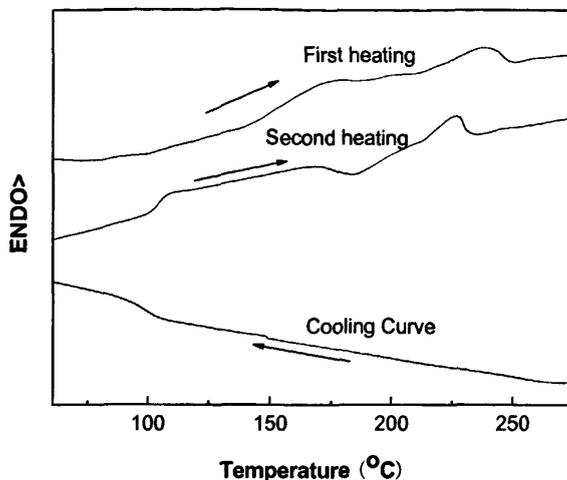


Figure 4.6 DSC curves of P1

4.6 聚合物的 X 射线衍射

为了研究聚合物的结晶特性，我们对其进行X射线衍射分析。从图中可见，这几个样品均为半结晶性聚合物，当体系中添加苯胺三聚体后，在 $2\theta = 20^\circ$ 的衍射峰变得更为尖锐。

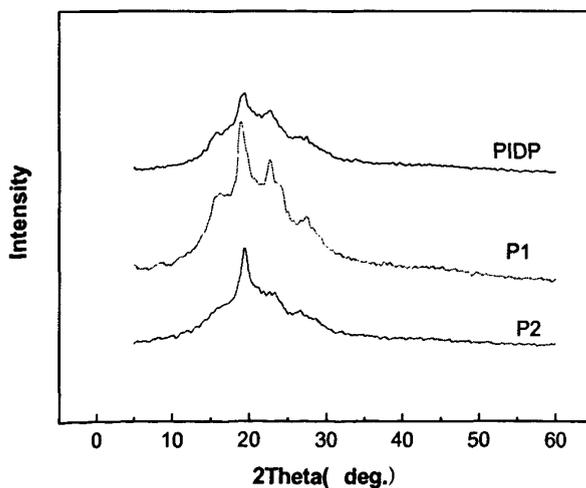


Figure 4.7 WAXD powder patterns of typical polymers

4.7 聚合物的电化学分析

该聚合物的氧化还原特性通过循环伏安法进行测试表征。采用三电极体系进行测量：将聚合物的DMF溶液涂敷在铂电极的铂片上，用红外灯烘干，作为工作电极。参比电极为Ag/AgCl，对电极为Pt电极。测试条件如下：以1.0mol/L的稀硫酸作为支持电解质，扫描速率为100mV/s扫描次数为30次。聚合物P1、P2和苯胺三聚体的循环伏安曲线分别见图4.8、4.9和4.10，从图中可以看到，聚合物P1呈现出非常稳定的电化学氧化还原性，即峰形、峰位及电极电流随着扫描次数的增加均不发生任何变化。当聚合物中苯胺三聚体的含量增加时，聚合物的电极电流稍微减小（从聚合物P2的循环伏安曲线上可看出，而单独的苯胺三聚体的峰形虽未有变化，其电极电流在不断减小，这说明其电化学氧化还原稳定性较聚合物的差。从氧化电位来分析，苯胺三聚体的氧化电位为0.55V，而聚合物P1和P2的氧化电位均为0.65V左右，这表明所合成的聚合物比单独的苯胺三聚体有更好的电化学稳定性。

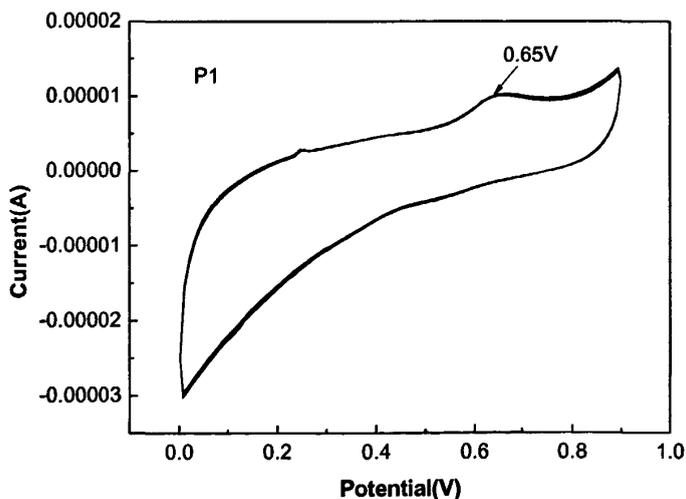


Figure 4.8 CV curves of P1

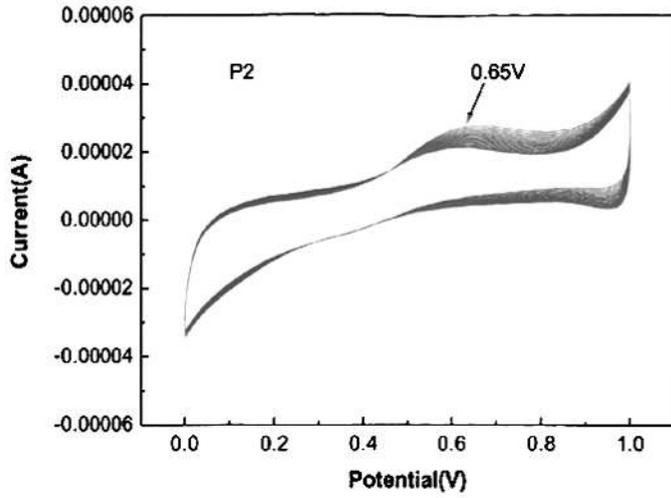


Figure 4.9 CV curves of P2

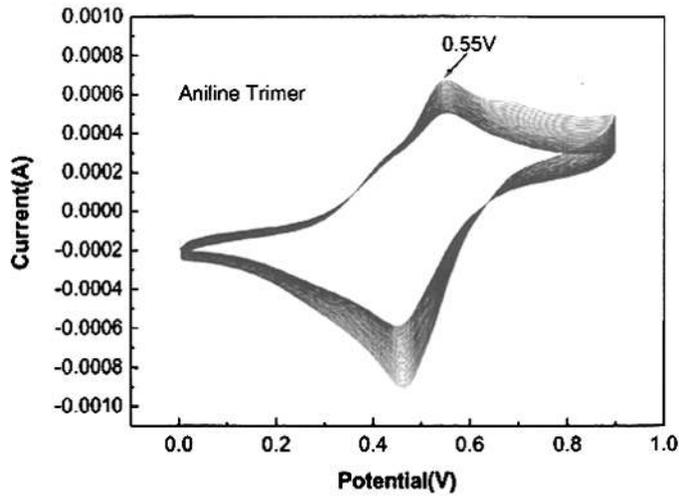


Figure 4.10 CV curves of Aniline Trimer

4.8 聚合物的电导率

由于液晶聚合物在液晶态时具有各向异性，我们所合成的聚合物既有液晶性，又含有苯胺三聚体链段，具有一定的电活性。因此我们测定了聚合物处于液晶态时，不同的方向的电导率。

我们采用四探针法对聚合物P1的电导率进行了测量。

制样方法为：将聚合物P1的原样在载玻片上加热至250℃左右熔融，此时聚合物处于液晶态下，然后在水平方向施加一剪切力，以使聚合物链中的苯胺三聚体链段沿剪切力的方向取向排列，将聚合物自然冷却，此时液晶态被保存下来，然后用盐酸蒸汽对苯胺三聚体链段进行掺杂。对所制备的样品分别进行了沿剪切方向上和垂直于剪切方向上的电导率测量，测量结果发现，沿剪切力方向上的电导率为 10^{-6} S/cm，要大于垂直于剪切力方向上的电导率 10^{-7} S/cm。这个结果说明所制备的聚合物具有各向异性的电导率。

4.9 聚合物的紫外光谱

由于本实验室以往合成的含有苯胺三聚体的聚合物在不同的环境下会呈现不同颜色，紫外光谱变化很大。所以我们也研究了聚合物P1的紫外光谱，以聚合物PIDP作为对比。从聚合物的紫外光谱上我们发现，PIDP在中性和碱性条件下吸收峰无变化，在酸性条件下则有较大的差别。而聚合物P1在不同的pH或氧化环境下其峰形和峰位都基本无任何变化。而这可能是由于所合成的聚合物P1主链刚性过大，且苯胺三聚体的含量较小的缘故。

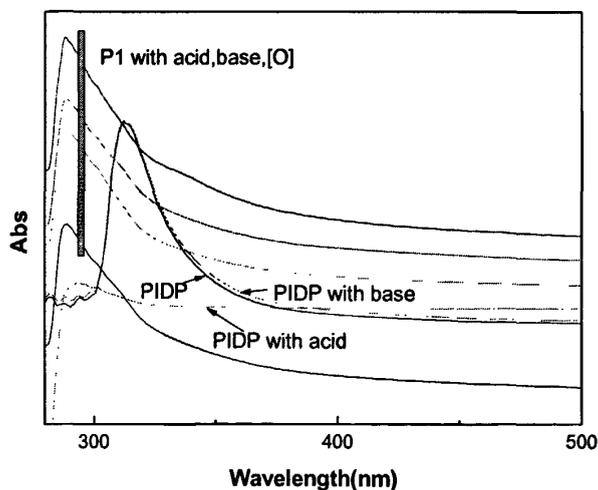


Figure 4.11 UV spectra of PIDP and P1

4.10 本章小结

1. 结合液晶聚酰亚胺和苯胺低聚物各自的优点，我们合成了新型的集液晶性、电活性和良好的加工性的聚合物。

2. 通过偏光显微镜观察表明，所合成的聚合物属于热致性向列型液晶聚合物。通过电化学测试表明，聚合物有比较好的电化学稳定性。

3. 该聚合物处于液晶态时，聚合物在不同的方向具有不同的电导率，聚合物的电导率可以通过苯胺三聚体的含量来调控。

第五章 结 论

本论文使用混合酸酐缩聚法合成了一系列新型的热致性液晶聚酯酰亚胺,通过实验得到如下结论:

1. 具有光学活性的液晶聚酯酰亚胺的合成

(1) 以氨基酸作为手性源,合成了多种二酸单体,其中以偏苯三酸酐与 L-亮氨酸及 L-苯氨酸反应合成的二酸单体具有良好的旋光性。使用所合成的二酸单体作为共聚组分,合成了一系列聚酯酰亚胺。通过核磁共振和红外光谱分析,确定所合成的为预期产物。并确定了比较合适的反应条件:陈化温度为室温,缩聚反应温度为 80℃,反应时间为 3h。

(2) 以 TMA-L-Leu、PHB、DHBP 作为单体三元共聚所得的聚合物液晶性欠佳。

(3) 带侧基的不对称单体的引入有利于聚合物分子量及玻璃化转变温度的提高,但不利于聚合物结晶度的提高和液晶态的形成,可通过调节侧基的数量来控制聚合物的玻璃化转变点及结晶程度。侧基的大小对聚合物的性能有较大的影响。体积大、刚性强的侧基有利于提高聚合物的玻璃化转变温度、旋光能力,并且使聚合物具有较低的熔融温度,但是对聚合物的结晶和液晶态的形成不利。

(4) 造成聚合物旋光性的根本原因在于单体结构的不对称性,可通过手性单体的含量来调节聚合物的比旋光度,但是聚合物的旋光能力还受到构象及分子量等因素的影响。

(5) 单体的构型会影响聚合物的热稳定性和结晶能力,单元结构规整的聚合物具有更好的热稳定性和结晶能力。

(6) 采用结构对称的二酸单体 PMDA-L-Leu 合成的聚合物具有比较好的溶解性,可溶于 DMF、DMSO 等常用有机溶剂中。

(7) 考察了二酐单体结构对聚合物性能的影响,结果表明,刚性较强或带有合适的扭曲基团的二酐单体有利于合成液晶性能好、旋光度高的聚合物。带有大的扭曲基团的二酐单体二羟基二苯砜的引入使聚合物的液晶性消失。

(8) 所合成的聚合物具有较好的热稳定性和耐溶剂性,可与羟甲基纤维素

钠的水溶液混合铺制成较均匀的薄层层析板，经溶剂长时间浸泡不会脱落。

2. 具有电活性的液晶聚酯酰亚胺的初步探讨

(1) 结合液晶聚酰亚胺和苯胺低聚物各自的优点，我们合成了新型的集液晶性、电活性和良好的加工性于一身的聚合物。通过偏光显微镜观察表明，所合成的聚合物属于热致性向列型液晶聚合物。

(2) 所合成的聚合物处于液晶态时，聚合物在不同的方向具有不同的电导率，聚合物的电导率可以通过苯胺三聚体的含量来调控。

在本论文的研究基础上，我们针对工作中存在的不足，对今后的工作提出以下建议：

- a) 对于具有光学活性的液晶聚合物，本论文对单体结构与聚合物的性能之间的关系只作了初步的研究，进一步研究高分子序列结构与聚合物性能的关系，通过合理的设计对聚合物的液晶相态及分子链构象进行调控，从而制备出具有高度螺旋结构的聚合物具有重要的意义。
- b) 对于具有电活性的液晶聚合物，可通过改进合成方法，制备苯胺三聚体链节含量更高的聚合物，可通过苯胺三聚体的含量控制聚合物的电导率。
- c) 目前对各类聚合物的研究还基本停留在实验室制备阶段，应进一步对聚合物进行应用方面的研究。

参考文献

- [1] Kubota. Macromolecular Dispersion Type Liquid Crystal Display Element and Method of Manufacturing the Same. United States Patent, 2001: 6221.
- [2] Hirao. Recording Medium. United States Patent, 1998: 50.
- [3] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社, 1988.
- [4] 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] 王瑾菲, 蒲永平, 杨公安, 杨文虎. 高分子液晶材料的应用及发展趋势. 陶瓷, 2009, 3: 16.
- [6] 张其锦. 聚合物液晶导论. 北京: 中国科学技术大学出版社, 1994.
- [7] 谢萍, 宝净生. 热致性液晶高分子. 化学通报, 1984, 11: 32.
- [8] 刘强. 液晶高分子材料及开发. 甘肃科技, 2006, 10: 125.
- [9] 王良御, 廖松生. 液晶化学. 北京: 科学出版社, 1988.
- [10] 付东升, 张康助, 张强. 液晶高聚物的合成及应用研究最近进展. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1: 18.
- [11] 谢萍, 何嘉松. 塑料增强的新途径热致液晶高聚物的增强作用. 高分子通报, 1988, 2: 37.
- [12] 吴大诚, 谢新光, 徐建军. 高分子液晶. 成都: 四川教育出版社, 1988.
- [13] 施良和, 胡汉杰. 高分子科学的今天与明天. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [14] 张其锦. 聚合物液晶导论. 北京: 中国科学技术大学出版社, 1994.
- [15] 池振国. 热致液晶聚酯酰亚胺和全芳共聚酯的设计合成及其性能研究. 中山大学博士学位论文, 2003.
- [16] 周其凤, 王新久. 液晶高分子. 北京: 科学出版社, 1994.
- [17] 柯锦玲. 液晶高分子及其应用. 塑料, 2004, 33: 86.
- [18] 易岚, 宁平, 陈伟, 王传玉, 夏林. 热致液晶高分子与热塑性工程塑料合金的研究进展. 合成纤维工业, 2001, 24: 40.
- [19] 马会茹, 段红军, 唐红. 液晶高分子分子复合材料的新进展. 玻璃钢复合材料, 2001, 6: 13.

- [20] Bilibin A, Stepanova A. Liquid Crystalline Aromatic Alkylene Polyesters with Biphenylene Groups in the Mesogen. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1989, 31: 2440.
- [21] Lenz R, Jin J, Feichtinger K. Crystallization-induced reaction of copolymers-6. Reorganization of polyesters in the liquid crystal state. *Polymer*, 1983, 24: 327.
- [22] Higashi F, Kubota K, Sekizuka M, Higashi M. Aromatic Polyesters Obtained Directly from Hydroxybenzoic Acids by Hexachlorocyclotriphosphatriazene (PNC) in Pyridine. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 1981, 9: 2681.
- [23] Higashi F, Mashimo T. Direct Polycondensation with Tosyl Chloride in Pyridine by Fomaide Catalyzed Alcoholysis. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23: 2999.
- [24] 王新久. 液晶的结构、缺陷与织构. *液晶与显示*, 1996, 11: 1.
- [25] 刘毓弟, 夏巨敏. 液晶高分子表征性能应用及发展趋势. *河北工业大学学报*, 1996, 13: 81.
- [26] Noel C, Laupretre F, Friedrich C, Fayolle B, Bosio L. Synthesis and Mesomorphic Properties of a New Thermotropic Liquid-crystalline 'Backbone' copolyester. *Polymer*, 1984, 25: 808.
- [27] a) Viney C, Donald A, Windle A. Optical Microscopy of Banded Structures in Oriented Thermotropic Polymers. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18: 1136; b) Donald A, Viney C, Windle A. Banded Structures in Oriented Thermotropic Polymers. *Polymer*, 1983, 24: 155; c) Chen S, Jin Y, Hu S, Xu M. Fibrillar Structure in the Oriented Films of a Thermotropic Aromatic Polyester. *Polym. Commun.*, 1987, 28: 208; d) Donald A, Windle A. Electron Microscopy of Banded Structures in Oriented Thermotropic Polymers. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18: 1143.
- [28] a) Ober C, Jin J, Lenz R. Liquid Crystalline Polymers-5. Thermotropic Polyesters with either Dyad or Triad Aromatic Ester Mesogenic Units and Flexible Polymethylene Spacers in the Main Chain. *Polym. J.*, 1982, 14: 9; b) Krigbaum W, Asrar J, Toriumi H. Aromatic Polyesters Forming Thermotropic Smectic Mesophases. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1982, 20: 109; c) Meurisse P, Noel

- C, Monnerie L, Fayolle B. Polymers with Mesogenic Elements and Flexible Spacers in the Main Chain Aromatic-Aliphatic Polyesters. *Br. Polym. J.*, 1981, 13: 55.
- [29] Vilasagar S, Blumstein A. Cholesteric Thermotropic Polymers with Mesogenic Moieties and Flexible Spacers in the Main Chain. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, 56: 263.
- [30] Chen S, Jin Y, Hu S, Xu M. Fibrillar Structure in the Oriented Films of a Thermotropic Aromatic Polyester. *Polym. Commun.*, 1987, 28: 208.
- [31] Krigbaum W, Ciferri A, Asrar J, Toriumi H, Prestom J. Polyester Forming a Thermotropic Cholesteric Phase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 76: 79.
- [32] Saminathan M, Pillai C. Synthesis of Novel Liquid Crystalline Polymers with Cross-linked Network Structures. *Polymer*, 2000, 41: 3103.
- [33] Wing J, Lam Y, Dong Y, Luo J, Ka K, Cheuk L, Xie Z, Tang B. Synthesis and Photoluminescence of Liquid Crystalline Poly(1-alkynes). *Thin Solid Films*, 2002, 417: 143.
- [34] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学, 上册. 北京: 科学出版社, 2001.
- [35] Chu C, Dickinson L, Charles C, James C. Monodisperse Twin Liquid Crystalline Macromolecules. 2. Molecular Dynamics. *Macromolecules*, 1992, 25: 201.
- [36] 闻再庆, 沈德言, 周其凤. 主链型热致性液晶高分子芳香共聚酯的红外光谱研究. *分析测试通报*, 1988, 7: 14.
- [37] Yang X, Lu Q, Feng L, Zhu S. A Study on Conformational Structure of Model Compound of Novel Side Chain Liquid Crystalline Polymer by Using High Resolution Solid State ^{13}C -NMR. *Chinese. J. Polym. Sci.*, 1993, 11: 115.
- [38] MacDonald W, McLenaghan A, Richards R. Configuration of a Thermotropic Polyester from Small-angle Neutron Scattering. *Macromolecules*, 1992, 25: 826.
- [39] Silvestri R, Chapoy L. A Light Scattering Study on Films of a Nematic Main Chain Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. *Polymer*, 1992, 33: 2891.
- [40] Price G, Shillcock I. Study of Polymer Liquid Crystals by Gas Chromatography.

- Polymer, 1992, 34: 85.
- [41] 钟隆盛. 功能性高分子及其应用. 上海化工, 1976, 34.
- [42] a) 王正伟, 刘吉平, 王君, 吴光波. 新型功能高分子材料研究. 现代化工, 2007, 27: 514; b) Lin Y, Li Y. Applications of New Functional Polymers. Polym Bull (Berlin), 1997, 38: 573. c) 张广艳, 王旭红, 宁志强. 功能高分子材料. 化学与粘合, 2003: 307; d) Ota S. Research on New Functional Polymers. Radiation Physics Chemistry, 1981, 18: 81.
- [43] a) Huang M, Guang M. Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Polymer from Polyhydrobenzoic Acid Poly (ethylene terephthalate) and Third Monomers. J. Appl. Poly. Sci., 1997, 66: 2129; b) Akio I, Syunji M. Electrorheological Effect of Liquid Crystalline Polymers. International Journal of Modern Plastics B, 1996, 24: 3191; c) Hvilsted S, Ardruzzi F, Kulinma C. Novel side chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage. Macromol, 1995, 28: 2177; d) Benne I, Semmler K, Finkelman H. Mechanically Induced Second Harmonic Generation in Scelastomers. Macromol, 1995, 28: 1854; e) Zhao Y, Yuan G. Interpenetrating Liquid Crystalline Polymer Networks. Macromol, 1996, 29: 1067; f) Kato T, Frechet J. Stabilization of a Liquid Crystalline Phase through Noncovalent Interaction with a Polymer Side Chain. Macromol, 1989, 2: 3819.
- [44] Chirst T, Stümpflen V, Wendorff J. Light Emitting Diodes Based on a Discotic Main Chain Polymer. Macromolecular rapid communications, 1997, 18: 93.
- [45] Keda T, Tsutsumi O. Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid Crystal Films. Science, 1995, 268: 1873.
- [46] 罗朝晖, 张先亮. 侧链液晶聚合物显示和记录材料研究进展. 化工新型材料, 1995, 3: 1.
- [47] a) New Series of Chiral Ferroelectric Liquid Crystals with the Keto Group Attached to the Molecule Core. Liq.Cryst., 2003, 30: 493; b) Bubnov A, Hamplová V, Kaspáretal M. New Series of Chiral Smectic Chlorinated Liquid

- Crystals. *Ferroelectrics*, 2000, 243: 27. c) 杭德余, 郑志, 陈闯, 章于川. 我国铁电液晶材料的研究进展. *液晶与显示*, 2002, 17: 98.
- [48] Shibayer V, Talroze R, Karakhanova F, et al. Thermo-tropic Liquid Crystalline Polymers with Amino Acid Fragments in the Side Chains. *J. Poly. Sci. Part A: Poly Chem*, 1979, 17: 1671.
- [49] Vallerien S, Kremer F, Boeffel C, et al. Broadband Dielectric Spectroscopy on Side Group Liquid Crystal Polymers. *Liquid Crystals*, 1989, 4: 79.
- [50] 闻建勋, 陈齐. 铁电液晶与高分子铁电液晶. *化学进展*, 1993, 1: 12.
- [51] Brehmer M, Zentel R. Ferroelectric Liquid-crystalline Elastomers with Short Switching Times. *Macromolecular Rapid Communications*, 1995, 16: 659.
- [52] Lehmann W, Skupin H, Zentel R, et al. Giant Lateral Electrostriction in Ferroelectric Liquid-crystalline Elastomers. *Nature*, 2001, 410: 447.
- [53] Kelker H. Liquid Crystal Melts as Stationary Phase in Gas-liquid Chromatography. *Z Anal. Chem.*, 1963, 193: 254.
- [54] Finkelmann H, Laub R, Roberts W, et al. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Chemistry. Battelle Press, 1982, 275.
- [55] Kiss G. In Situ Composites: Blends of Isotropic Polymers and Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27: 410.
- [56] Apfel M, Finkelmann H, Janini G, et al. Synthesis and Properties of High-temperature Mesomorphic Polysiloxane Solvents: Biphenyl and Terphenyl-based Nematic Systems. *Analytical Chemistry*, 1985, 57: 651.
- [57] 傅若农, 张爱琴, 邓景辉, 刘虎威, 朱济亚, 顾俊岑. 高分子液晶的合成及毛细管色谱柱的制备和性能研究. *分析化学*, 1991, 19: 1238.
- [58] 李洪宽. 手性液晶聚硅氧烷毛细管柱的制备及应用. *分析科学学报*, 2003, 19: 231.
- [59] 杨春霞. 一种侧链型液晶高分子气相色谱固定液的合成及应用. *化工时刊*, 2010, 24: 25.
- [60] 雷彤, 赵孔双. 导电高分子膜的电化学阻抗谱研究进展. *化学通报*, 2001, 1:

- 11.
- [61] Uoda M, Abe T, Auano H. Synthesis of Poly (2,2-dialkoxy phenylene). *Macromolecules*, 1992, 25: 5125.
- [62] 崔峻, 陈睿, 李善君. 带侧链液晶基团的聚对苯导电高分子的合成. *复旦学报*, 1997, 36: 423.
- [63] 陈秀娟, 马占峰, 王锡臣. 液晶高分子的分子设计. *现代塑料加工应用*, 2002, 14: 48.
- [64] Percec V. *Side Chain Liquid Crystal Polymers*. Me-Ardle, Blackie&son Ltd., Glasgow and Loundon, 1989.
- [65] Jackson W. *Liquid Crystalline Aromatic Polyesters an Overview Applied Polymer Symposia*. 1985: 25.
- [66] a) Jin J, Antoun S, Ober C, Lenz R. Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups. *Bri. Polym. J.*, 1980, 12: 132; b) Yerlikaya Z, Aksoy S, Bayramli E. Synthesis and Characterization of Fully Aromatic Thermotropic Liquid-crystalline Copolyesters Containing m-Hydroxybenzoic Acid Units. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2001, 39: 3263.
- [67] a) Finkelmann H. *Polymer Liquid Crystals*. New York: Academic Press, 1982; b) 李自法, 牛明军, 张淑媛, 郑世军, 裴海燕. 新型手性近 C 相液晶共聚酯的设计与合成. *高分子学报*, 2001, 2: 162.
- [68] 祝阳, 邱志强. 聚合物在手性分离中的应用. *广东化工*, 2007, 34: 53.
- [69] 王锦成, 李光, 江建明. 高分子液晶的应用. *东华大学学报*, 2001, 27: 114.
- [70] Khalil F. *New Optically Active Poly(amide-imide)s Based on N,N'-(Pyromellitoyl)-bis-L-amino Acid and 1,3-Bis(4-aminophenoxy) Propane: Synthesis and Characterization*. Wiley Inter Science, 2008, 109: 74.
- [71] Shadpour M. Marziyeh K. *Novel Optically Active Poly(amide-imide)s Derived from N-Trimellitylimido-L-Isoleucine and Different Diisocyanates*. *Polymer Bulletin*, 2007, 59: 587.
- [72] KHalil F. *New Optically Active Poly(amide-imide)s Containing N-Trimel-*

- litylimido-L-phenylalanine and Hydantoin Moieties: Synthesis and Properties. *Polymer Journal*, 2005, 37: 449.
- [73] Khalil F, Meisam S, Mohsen H. Optically Active and Organosoluble Poly(amide-imide)s Derived from N,N'-(Pyromellitoyl)bis-L-histidine and Various Diamines: Synthesis and Characterization, *Macromolecular Research*, 2009, 17: 912.
- [74] Jackson W. Liquid Crystalline Aromatic Polyesters an Overview Applied. *Polymer Symposia*, 1985, 25: 12.
- [75] Jin J, Antoun S, Ober C, Lenz R. Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups. *Bri. Polym. J.*, 1980, 23: 132.
- [76] Yerlikaya Z, Aksoy S, Bayramli E. Synthesis and Characterization of Fully Aromatic Thermotropic Liquid-crystalline Copolyesters Containing m-Hydroxybenzoic Acid Units. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2001, 39: 3263.
- [77] 刘引烽, 张荣群, 章科健, 华家栋. 旋光性高分子的旋光能力(下). *高分子通报*, 1995, 13: 221.
- [78] Hans R, Kricheldorf. Liquid-crystalline Polyimides. *Advances in Polymer Science*. 1999, 34:141.
- [79] Eugene J, Darthl W, Baird D. Effect of the Mralhistory on the Morphology of Themotrope Liquid Erystalline Copolyesters Base on PET and PHB. *Polymer*, 1985, 26: 689.
- [80] 洪定一, 吕占霞, 马云谦等. 热致液晶共聚酯 PET/6POHB 的合成及性能研究. *合成树脂及塑料*, 1995, 11: 1.
- [81] Kricheldorf H. Liquid-crystalline polyimides. *Adv. Polym. Sci.*, 1999, 141: 83.
- [82] Hans R, Ralf P. New Polymer Syntheses: 21. LC-poly(ester imide)s Prepared from Trimellitic Acid, α,θ -diaminoalkanes and Various Hydroquinones or Dihydroxynaphthalenes. *Polymer*, 1987, 28: 1772.
- [83] Susan A, Thanh D, Archima M, Yen W, Lawrence T, Sein J. Evolution of the Electronic States of Polyaniline: An Initio Analysis of the Orbital States of PANi Synthons. *Synthetic Metals*, 1999, 105: 107.
- [84] a) Renaud D, Patrice R, Joel B, Jean-Louis O, Adam P. Regiochemically

- Well-defined Fluorenone-alkylthiophene Copolymers: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Their Postfunctionalization with Oligoaniline. *Macromolecules*, 2003, 36: 7045; b) Li W, Wang H. Oligomer-assisted Synthesis of Chiral Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 2278.
- [85] a) Lu F, Wudl F, Nowak M, Heeger A. Phenyl-capped Octaaniline (COA): An Excellent Model for Polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108: 8311; b) Liu S, Zhu K, Zhang Y, Zhu Y, Xu J. Synthesis and Electrical Conductivity of Poly(methacrylamide) (PMAA) with Fixed Length Oligoaniline as Side Chains. *Materials Letters*, 2005, 59: 3715; c) Michael R, Ran T, Tatyana B, Eran G, Itamar W. Imprinting of Molecular Recognition Sites through Electropolymerization of Functionalized Au Nanoparticles: Development of an Electrochemical TNT Sensor Based on π -Donor-Acceptor Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 9726; d) Guo Y, Mylonakis A, Zhang Z, Yang G, Lelkes P, Che S, Lu Q, Wei Y. Templated Synthesis of Electroactive Periodic Mesoporous Organosilica Bridged with Oligoaniline. *Chem.-Eur. J.*, 2008, 14: 2909; e) Liu S, Wu Y, Zhang Y, Chi Z, Wei Y, Xu J. Synthesis and Characterization of Functional ABA Block Polymer Containing Aniline Trimer. *Chemistry Letters*, 2009, 38: 840.
- [86] Chao D, Lu X, Chen J, Zhao X, Wang L, Zhang W, Wei Y. New Method of Synthesis of Electroactive Polyamide with Amine-capped Aniline Pentamer in the Main Chain. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44: 477.
- [87] Chi Z, Xu J. Synthesis and Characterization of Thermotropic Liquid Crystalline Poly(ester-imide-ketone). *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90: 1045.

附录一 本论文部分彩图

第三章

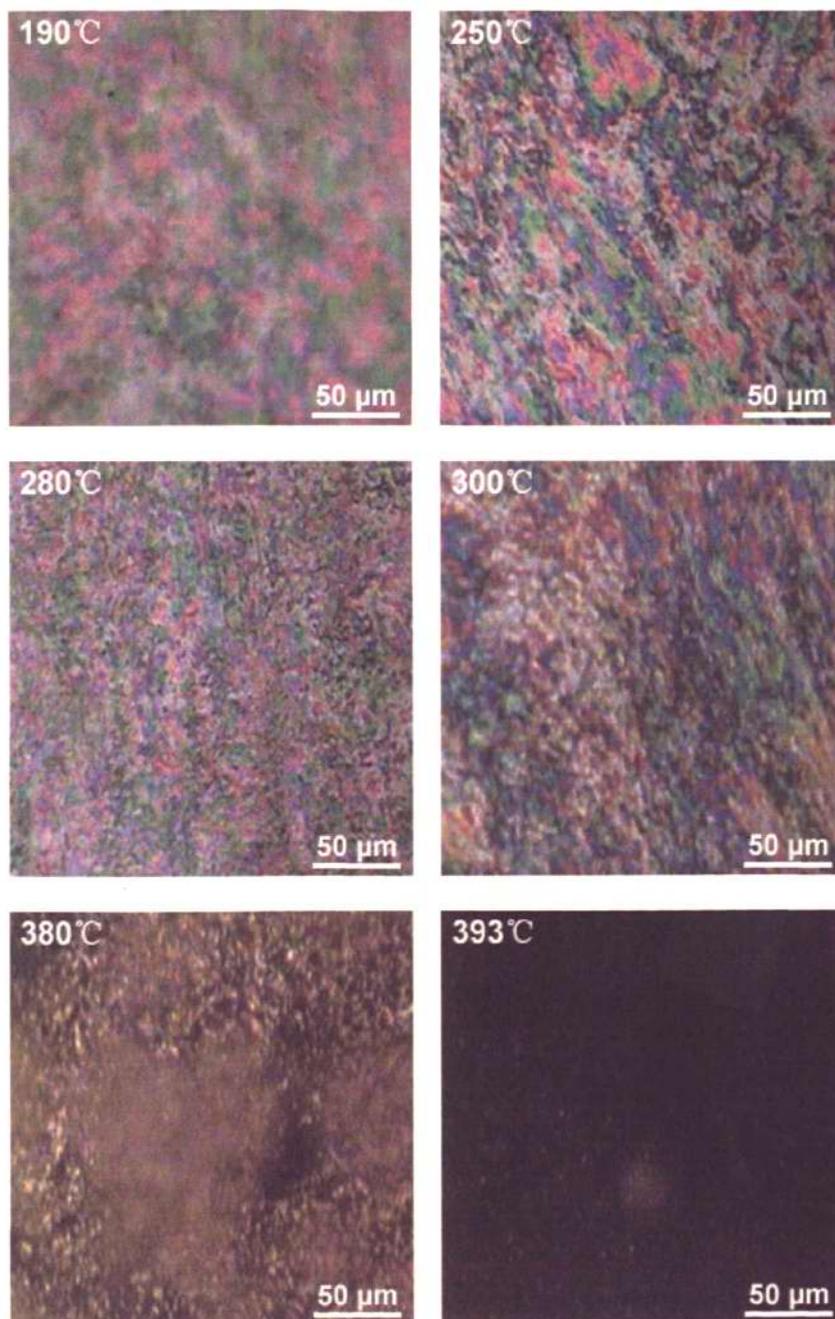


Figure 3.22 PLM photographs of L-PILDP50 in different Temperature

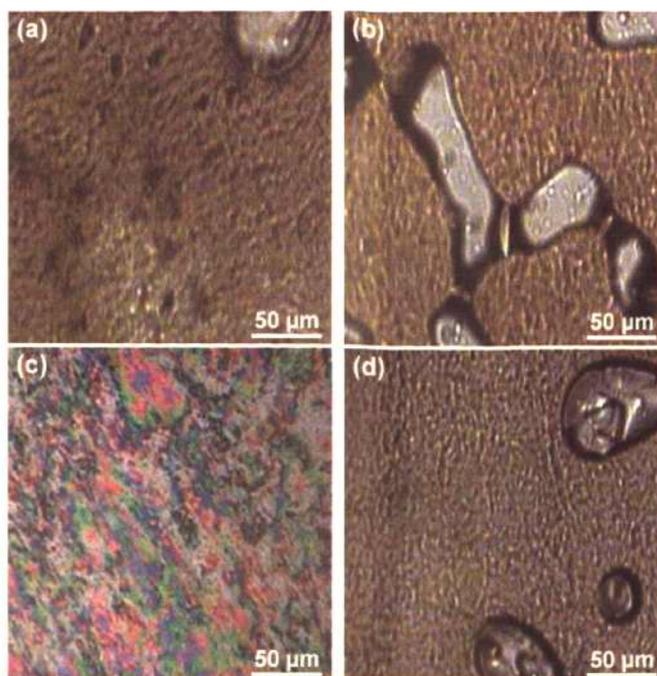


Figure 3.29 PLM photographs of polymers with different configuration (250°C): (a) L-PIPDP50; (b) DL-PIPDP50; (c) L-PILDP50 and (d) DL-PILDP50.

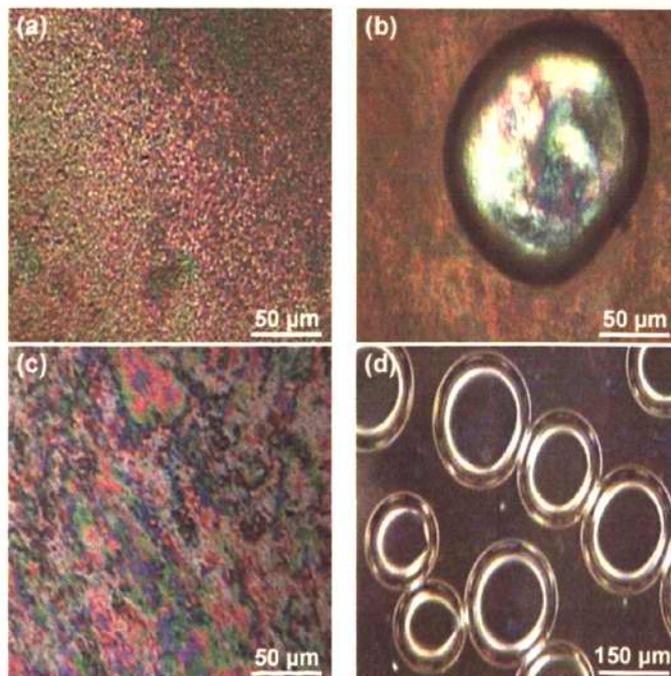


Figure 3.42 PLM photographs of polymers with different diphenol: (a) L-PILBP50 (250°C) ; (b) L-PILHP50 (280°C); (c) L-PILDP50 (250°C); and (d) L-PILSP50 (250°C).

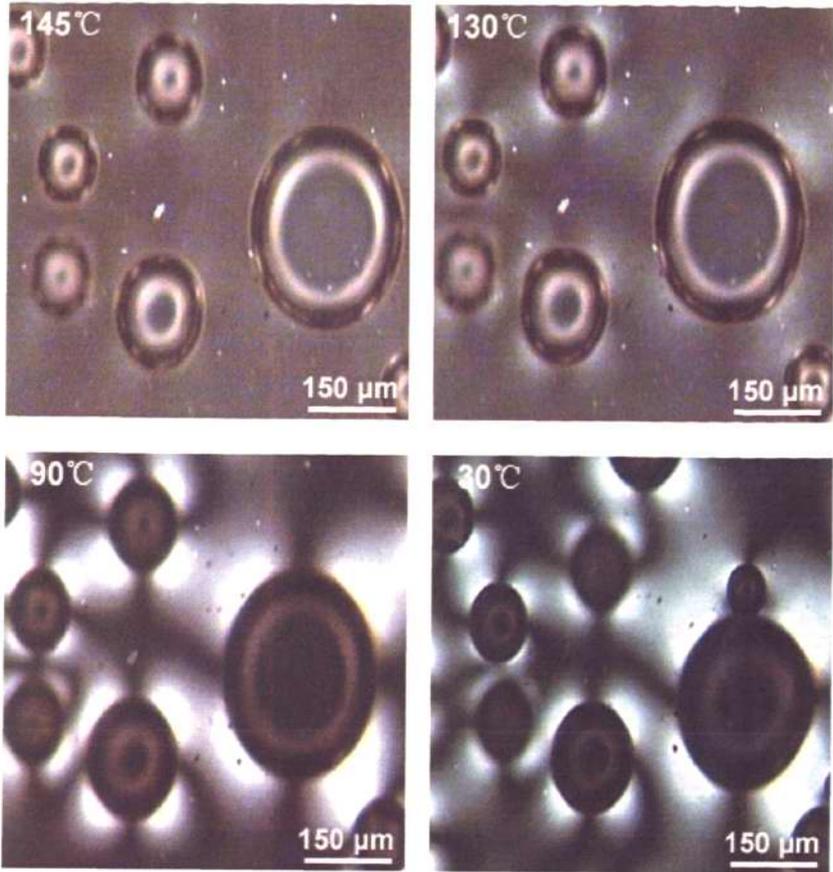


Figure 3.43 PLM photographs of polymers L-PILSP50 under different Temperature

第四章

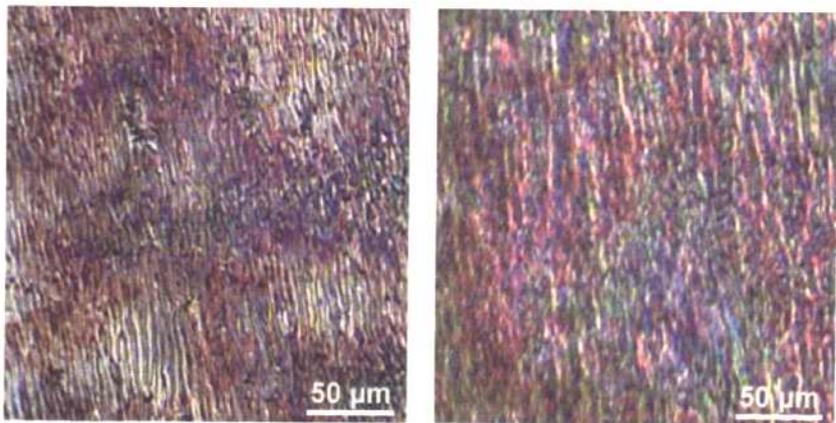


Figure 4.3 PLM photographs of P1 in room temperature

附录二 攻读硕士学位期间研究成果

Qiaoying Cao, Siwei Liu, Yi Zhang, Zhenguo Chi, Jiarui Xu. A Novel Electroactive Liquid Crystal Polyimide Polymer Containing Aniline Trimer. *Polymer International*, Summited.

致谢

本硕士学位论文是在许家瑞教授和张艺副教授的精心指导和悉心关怀下完成的。导师渊博学识、严谨的治学态度、一丝不苟的工作作风以及诲人不倦的学者风范都给我留下了深刻的印象。论文的每一个章节都浸满了导师的心血和汗水，导师对我的指导和帮助使我受益终生。在此，谨向导师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

论文开展期间，本课题组刘四委老师、池振国老师和肖文明师姐给予我大量的指导和帮助，使我受益匪浅。在此对他们表示衷心的感谢和真诚的祝福，愿他们在科研的道路上勇攀高峰。

在本论文工作期间还得到了材料所曾汉民教授、章明秋教授、符若文教授、麦堪成教授、容敏智教授、陈水挾教授、阮文红教授、王晓副教授、吴丁财副教授等诸多老师的有益帮助和指导。感谢本所的黄爱萍老师、汤丽鸳老师、杨桂成老师、朱镜波老师、蔡小玲老师、孙鹏老师等，以及有机所的刘岚老师、高分子学科点曾春莲老师、中心实验室余小岚老师等的热情帮助和指导。在此，对各位老师致以最诚挚的谢意。

感谢韩涛、陈凤珍等师弟师妹在本论文完成过程中提供的帮助。在这几年的学习生活中，感谢实验室杨志涌、何芬、李海银、张锡奇、张峰、许炳佳、陈美娜、张燕珠、肖善雄、陈惠灼、林文璇、方铭岳等兄弟姐妹及同学提供的帮助和鼓励，是他们的一路陪伴使我的研究生生涯充实而欢乐。感谢贾国梁师兄、孟令明师兄、梁业如同学、麦杰鸿同学、王春广同学、徐飞师弟等在实验过程中所给予的建议和帮助。

最后，我要深深地感谢我的爸爸、妈妈和哥哥，是他们多年来无微不至的关心和鼎力支持使得我能顺利地完成学业！

曹巧英
2010年6月