

摘要

由于侧链型液晶高分子具有分子可设计性和广泛的应用前景, 本文以铁电液晶高分子合成的热点——丙烯酸类(甲基丙烯酸类)侧链铁电液晶高分子的合成作为重点, 以丙烯酸(甲基丙烯酸)、4,4'-联苯二酚、1,6-二溴己烷、1,4-二溴丁烷和(2S,3S)-2-氯-3-甲基戊酸为原料, 合成了含不同柔性间隔基团的丙烯酸酯类(AHCIMPBP)、甲基丙烯酸酯类(MAHCIMPBP)两类手性液晶单体。然后以AIBN为引发剂, 采用自由基溶液聚合法聚合得到丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类两个系列不同分子量的铁电液晶聚合物。

本文采用 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、DSC、GPC和POM等对各中间产物、两种单体及其聚合物进行了结构表征和性能研究。由IR和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的分析, 证实了各中间产物、两种单体及其聚合物的结构。DSC、XRD和POM研究表明, 丙烯酸酯类单体及其聚合物均具有液晶性, 单体表现为向列型液晶, 其聚合物表现为向列型和手性近晶型液晶。甲基丙烯酸酯类聚合物暂时没有观察到液晶现象。

关键词: 铁电液晶, 光电响应液晶高分子, 手性 聚丙烯酸酯

Abstract

In this paper, the current hotspot subject of the synthesis of ferroelectric liquid crystalline polymer, the synthesis of acrylate and methacrylate side-chain ferroelectric liquid crystalline polymers, was researched importantly. Two kinds of chiral liquid crystalline monomers, 4-(6-acryloxyhexyloxy)-4'-[(2S,3S)-2-chloro-3-methyl pentanoxy] biphenyl (AHCIMPBP) and 4-(6-methylacryloxyhexyloxy)-4'-[(2S,3S)-2-chloro-3-methylpentanoxy] biphenyl (MAHCIMPBP), were synthesized based on acrylic acid and methacrylic acid, 4,4'-biphenol, 1,6-dibromohexane, 1,4-dibromobutane and (2S,3S)-2-chloro-3-methylpentanoic acid. Chiral polyacrylates and polymethacrylates ferroelectric liquid crystalline polymers have been prepared by free radical solution polymerization using AIBN as initiator.

In this paper, the structure and thermal conversion action of two kinds of monomers and intermediates were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR and DSC. The structure of these polymers was confirmed by analysis of $^1\text{H-NMR}$ and IR. They were examined by polarizing optical microscopy (POM), DSC and X-ray diffraction. The experimental results showed that chiral acrylate monomer and its polymers exhibit liquid crystal phase. On cooling from the isotropic liquid, nematic or smectic S^* has been evidenced. However, polyacrylates chiral polymer didn't show liquid texture.

Keywords: Ferroelectric liquid crystalline, electric-optical response ferroelectric liquid crystalline polymer, chiral polyacrylates.

第一章 序 论

§ 1.1 概述

§ 1.1.1 液晶的基本概念

1888年 Reinitzer^[1]首次发现了胆甾醇苯甲酸酯的液晶性，他在测定熔点时，发现胆甾醇苯甲酸酯熔化后会经历一个不透明的浑浊状态。翌年，德国科学家 Lehmann 也观察到这个现象，并且提出了液晶^[2]这一概念，即某些物质的结晶结构受热熔融或溶解在溶剂中后，表观上虽然失去了固体物质的刚性，变成了具有流动性的液体物质，但结构上仍然保持着一维或二维有序排列，从而在物理性质上呈现各向异性，形成一种兼有部分晶体和液体性质的过渡状态，这种过渡状态称为液晶态，处于该状态下的物质称为液晶（Liquid Crystal）。

§ 1.1.2 液晶的分类

液晶有多种分类方法，按照分子量大小的不同，可以分为小分子液晶好高分子液晶（Liquid Crystal Polymer，缩写为 LCP）。根据介晶单元在分子链中所处的位置不同，液晶高分子可以分为三类，介晶单元位于主链的为主链型液晶高分子（main chain LCP,缩写为 MCLCP），位于侧链的为侧链型液晶高分子（side chain LCP,缩写为 SCLCP），主侧链中都含有介晶单元的为复合型液晶高分子（composite LCP，缩写为 CCLCP）。主链型液晶高分子主要用作高强度材料，侧链型液晶高分子则主要用作功能材料，它较好地将小分子液晶性质和聚合物材料性质结为一体，具有可设计性和广泛的应用前景。根据液晶态形成条件不同，可分为热致性液晶高分子（Thermotropic Liquid Crystal Polymer）和溶致性液晶高分子（Lyotropic Liquid Crystal Polymer），前者是指在一定升温条件下才能显示液晶态的聚合物，后者是指在某种溶剂的一定浓度下才能显示液晶性的聚合物。

溶致型液晶大多是由双亲分子化合物或表面活性剂和极性溶剂组成。双亲分子可看作是由一亲水或亲其它极性溶剂的头部和一疏水或亲非极性溶剂的尾部

组成。头部对极性溶剂具有较高的可溶性,而尾部对烃或其它非极性溶剂具有高的可溶性。典型的头部有 $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{K}$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{H}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $-\text{PO}_4$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 等;典型的尾部有 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 以及其它含有长链烃的基团。

热致型液晶是指单成分的纯化合物或均匀混合物在温度变化下出现液晶相。目前,在显示技术领域所用的均是此类液晶。

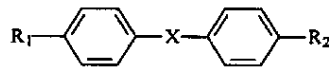
一般热致型液晶的基本结构满足下述要求:

(a) 几何形状上液晶分子应该是各向相异的,分子的长径比(L/D)必须大于4,这是形成液晶的必须条件。

(b) 液晶分子长轴应不易弯曲,有一定的刚性。

(c) 分子的末端含有极性是可极化的基团,末端基团通过分子间作用力,使

分子保持取向有序。大多数液晶具有如下结构:



R_1 , R_2 是极性是可极化基团(烷氧基,烷基,硝基,氨基,卤素等)。-X-通常被称为中心桥键,主要是: $-\text{CH}_2=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CR}-$ ($R:\text{H}, \text{CH}_3$), $-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ 等。 $-\text{Ar}-\text{X}-\text{Ar}-$ 通常被称为介晶单元。

有些物质在一定的外界条件(如压力、电场等)下,也可形成液晶相,称之为感应性液晶物质。

§ 1.1.3 液晶的多形性

根据液晶分子排列的有序不同,液晶可分为相列型(线形),近晶型(层型),胆甾型和碟型(圆柱型)四类,如图1-1所示。

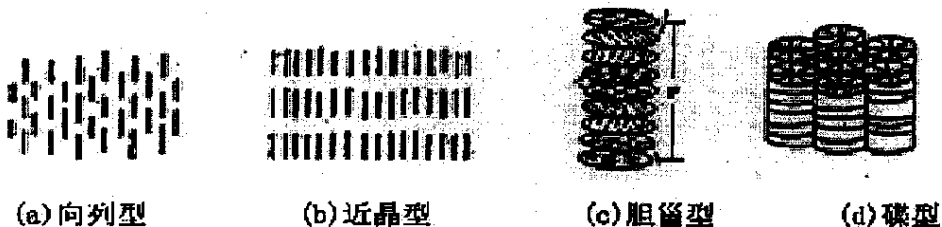


图 1-1 液晶相态类型

相列型(Nematic, 以N表示)其分子只有取向有序, 分子呈一维有序, 近晶型(Smectic, 以S表示)^[3]其分子除了取向有序外, 还有分子质心组成的层状结构, 分子呈二维有序排列。根据层内分子排列的微小差别, 近晶型液晶还可以细分为不同的子集相结构, 分别标注为S_A, S_B, S_C, S_E, S_F, S_G, S_H, S_I (见表1-1)等。在近晶型液晶分子中, 如果分子中含有不对称碳原子则会形成螺旋结构, 生成相应的具有手性特征的相, 用星号“*”表示, 如S_C^{*}, 其中S_C^{*}最为重要, 它具有螺旋电性, 即分子结构每一层有垂直于法线和分子长轴组成的平面的自发极化矢量, 由于S_C^{*}的螺旋结构, 自发极化矢量(P_s)也连续改变方向, 该性能在液晶显示及非线性光学材料方面具有重要的应用前景。胆甾型(Cholesteric, Ch)具有扭转分子层结构, 即在每一分子平面上, 分子以向列型方式排列, 各分子层按周期扭转或螺旋方式上下叠在一起, 使相邻各层的分子取向方向之间形成一定的夹角。如果胆甾型液晶中相邻两分子层的取向方向夹角为0°或180°, 就成了典型的向列型, 因此胆甾型是向列型的一种特类。

液晶类别	光学织构			
向列型	丝状	微滴状	纹影状	大理石纹状
胆甾型	平版木状	扇状	指纹状	血小板状
	蓝相			
近晶型	A	短棒	简单扇状	简单多边形
	B	嵌镶	扇状	
	C	条纹扇状	断纹扇状	大理石纹状
		纹影状		
	D	嵌镶		
	E	嵌镶	树枝状	条纹扇状
	F	条纹扇状	同质异晶	纹影状
	G	嵌镶	同质异晶	星状

表1-1 各种液晶质构的基本类型

除了以上三种基本类型外,还有碟型(DiScotic)液晶态,这类液晶的分子通常具有碟子或盘子般的形状,分子的中心通常具有苯环或其它芳香环结构,周围有一些长的柔性脂肪烃链。液晶高分子同样具有四种液晶形态,其中以向列型或近晶型居多。近晶相的有序性比向列相有序性高,故液晶相在升温的转变过程中,近晶相在向列相之前出现,但不是所有的液晶都会出现近晶相。

§ 1.2 铁电性液晶的定义及分类

§ 1.2.1 铁电液晶的定义

液晶聚合物(LCP)的分子结构中若含有不对称碳原子或结构中含有不对称因素,则它在一定条件下可以显示手性近晶相(S^*_c),产生自发极化而具有铁电性^[4, 11, 12],这种聚合物常称为铁电液晶聚合物(FLCP)^[13]。FLCP的特点是:无需在外电场的作用下便能发生自发极化,且其自发极化率(P_s)较大,因而在应用方面有更为广阔的天地。铁电液晶高分子按介晶基团所处位置,可分为主链和侧链两种,由于侧链型铁电液晶高分子具有分子可设计性和广泛的应用前景,目前以侧链型铁电液晶高分子研究为最多。

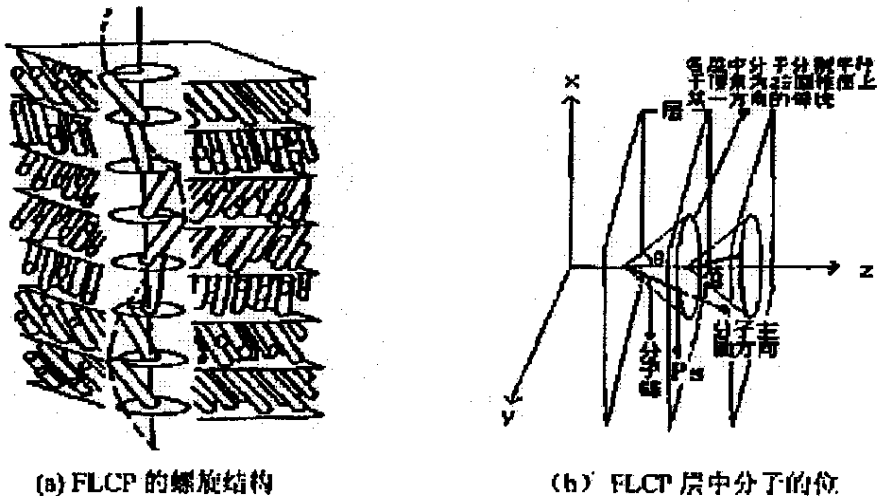


图 1-2 铁电液晶的化学结构

铁电性液晶分子中至少含有一个手性碳原子,呈手性近晶C相(Sc^* 相),分

子分层排列,层层堆积,层内分子互相平行,但相对层面法线呈倾斜指向(层间距小于分子长度),层与层之间形成沿层面法线的螺旋状排列(见图1-2)。Sc*相具有与分子垂直且与平面平行的自发极化矢量 P_s ,呈现铁电性;和铁电体一样,它的方向与分子长轴方向垂直,平行于层平面。在手性Sc*相液晶中可观察到表征铁电行为的电滞回线。

铁电液晶高分子最初为 Shibaev^[4]和 Decobert^[5]等人所报道。铁电液晶高分子有侧链型、主链型及主侧混合型,从应用角度,侧链型最重要。近几年铁电液晶高分子研究进展迅速。1975年 Mayer 等人首次合成了铁电液晶 DOBAMBC,这是首次出现的非晶体铁电体。1989年 Walba 等人^[6]报道新的铁电液晶高分子,自发极化 P_s 达 60nC/cm^2 ,响应时间为 3ms 。1990年, Dumon 等人^[7]报道了一种含双不对称碳原子的光活性基可使 P_s 增加、响应时间缩短。Kitazume 等人^[8]报道了不对称碳原子取代有 CF_3 基团的液晶高分子,其 P_s 可达 $10\text{-}70\text{nC/cm}^2$ 。

铁电液晶高分子可改善对分子的取向控制、取向稳定性及耐久性方面很有前途。此外,高分子易于加工成膜,形成不用液晶盒的自支持膜。这些特点使得铁电液晶高分子在大型平板彩色显示方面很有应用前景^[9]。使用铁电液晶材料制成的显示器件响应速度可达微秒级,而目前商品化的液晶显示器件响应速度一般为毫秒级,所以铁电液晶具有响应速度快的优点^[10]。

§ 1.2.2 铁电液晶的设计和分类

人们发现在自然界里,几乎所有的生物物质都具有压电特性。压电性能较强的有肌腱、角、丝纤维等。但这些物质是否同时具有铁电特性则不一定。一个材料如果有铁电特性,那么其结构必然要具备以下几个重要的特征:1.不对称的晶体结构;2.可极化的基团;3.有自发极化的能力,极化可以随电场方向的改变而改变。

FLCP 与其它铁电性高分子所不同的是,它无需在外电场的作用下便能发生自发极化现象,且其自发极化率(P_s)较大,因而在应用方面有更为广阔的天地。FLCP 按其液晶元位置可分为侧链型、主链型、主侧链混合型等。按其主链化学结构可以分为聚硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚醚等。

就已知文献报道所采用的方法来说,可分为以下几种:(1) 改变聚合物骨架类型,如聚(甲基)丙烯酸酯、聚硅氧烷、聚醚和聚酯等。聚合物骨架主要影响的是液晶高分子的机械性能、热稳定性、熔体粘度和相转变温度。(2) 改变柔性间隔基的长度,它与聚合物相转变温度、相转变温度范围和聚合物熔体粘度有关。(3) 采用不同的手性基团,手性基团的种类和数目主要影响的是聚合物的相转变温度、液晶态织构和自发极化强度。(4) 改变介晶基团的种类,如联苯酚、芳羧酸酯和偶氮苯等。(5) 采用不同的聚合方法,如自由基聚合、阳离子活性聚合、原位光聚合、硅氢加成法和熔融共聚等,不同的聚合方法适合于制备不同要求的材料。(6) 交联网络参杂铁电或偶氮苯小分子液晶。

光电响应液晶高分子是液晶高分子的一种,按照铁电液晶分子结构的不同,铁电性液晶主要可分为以下几类:1、噻啉类液晶;2、酯类液晶;3、吡啉类液晶;4、含氟类液晶;5、联苯类液晶;6、金属有机铁电液晶。光电响应液晶高分子按介晶基团所处位置,可分为主链和侧链光电响应液晶高分子两种,而以侧链光电响应液晶高分子研究的最多。由于它的可设计性和广泛的应用前景,这一领域的研究工作十分活跃。侧链型液晶高分子比较好地将小分子液晶性质和聚合物材料性质结为一体,是具有极大潜力的新型材料。如侧链液晶高分子具有小分子的光电效应特征,尽管其响应时间慢于后者,但它具有通用塑料所具有的良好加工性能;此外它在信息显示材料,特别是彩色显示技术领域、光学记录、贮存材料和非线性光学材料等方面应用广泛。迄今为止,人们已合成了大量含手性介晶基团和偶氮苯介晶基团的侧链液晶光电响应高分子,其中除了侧链上含手性介晶基团或偶氮苯介晶基团的侧链液晶光电响应高分子外,还有主链和侧链同时含手性介晶基团和偶氮苯介晶基团的侧链液晶光电响应高分子。按高分子主链结构不同,它们主要可分为聚(甲基)丙烯酸酯型、聚硅氧烷型、聚醚型和聚酯型四大类。

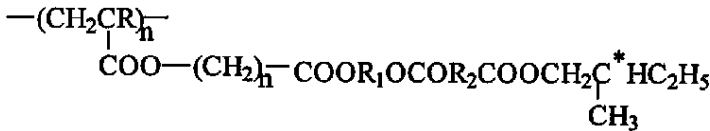
迄今为止,人们已合成了大量含手性介晶基团和偶氮苯介晶基团的侧链液晶光电响应高分子材料。按高分子主链结构不同,它们主要可分为聚(甲基)丙烯酸酯型、聚硅氧烷型、聚醚型和聚酯型四大类。含手性介晶基团或偶氮基团的聚(甲基)丙烯酸酯型侧链光电响应液晶高分子^[4,6,17-25]是目前研究最多的一类侧链光电响应液晶高分子。侧链液晶聚合物集低分子液晶的光电性能和聚合物材料的

优良机械性能于一身,使之可以成为具有很大发展潜力的信息贮存材料^[14-16]。

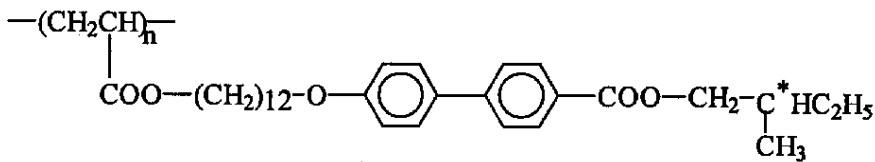
§ 1.2.2.1 聚(甲基)丙烯酸酯型

侧链液晶聚合物在光电显示和信息贮存装置上具有潜在的应用价值,越来越引起人们的兴趣^[26-28]。含手性介晶基元或偶氮基团的聚(甲基)丙烯酸酯型侧链型铁电液晶高分子是目前研究最多的一类,它们主要通过自由基聚合法和原位光聚合法制得。

聚丙烯酸酯型侧链液晶的铁电性最初为 Shibaev 等人所报道^[4],但其结构三年后才予以公布^[5]。其结构如下所示:



1988年 Ushida 等^[29]也合成了一种聚丙烯酸酯 FLCP 并测得其自发极化率为 3nC/cm^2 , 响应时间为(3~50)ms, 其结构式如下:



Kitazume 等^[8]将 ---CF_3 基团引入手性中心,并在研究过程中发现,如将手性中心与间隔基直接相连有利于使 S^* 相温度范围降到室温;而且,随着间隔基碳原子数目的增加,响应时间也将延长。Coles 等^[30]合成并证明了这一点。

同样,若在侧链中引进环氧并形成相连手性中心时,则可测温度范围变大, Scherowsky 等^[31]再度进行了实验,结果表明在(88~170) $^{\circ}\text{C}$ 内,响应时间从4.5ms减小到500 μs 。

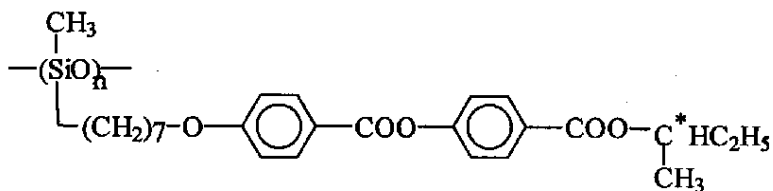
Vairon 等^[32-33]合成了一系列带手性中心的以联苯酚为介晶单元的丙烯酸酯类铁电单体,四种单体手性部分分别带有甲基、异丙基、丙基和苯基以及不同长度的亚甲基柔性间隔基, POM 观测表明,四种单体均没有液晶性,并且熔点受热历史影响,二次加热时熔点降低,烷基链上的短分支可视为侧取代基,增大了分子间距离,降低了晶体的热稳定性。用 DSC、POM、X-衍射法表征由自由基聚合所得聚合物的液晶性, DSC 研究表明,随柔性间隔基长度的增加,相转变

温度范围变宽, T_g 在 $55-65^\circ\text{C}$ 。取代基对 $S^*_F(S^*_I) \rightarrow S^*_C(S_A)$ 相转变温度的影响顺序为: 异丙基 < 苯基 < 丙基 \ll 甲基, 取代基对 S_A 各相同性相转变温度的影响顺序为: 苯基 < 丙基、异丙基 \ll 甲基, 说明分子宽度、空间位阻和分子偶极影响相转变温度。POM 观测显示, 三个聚合物有相同的多晶现象, 具有焦锥扇型织构。

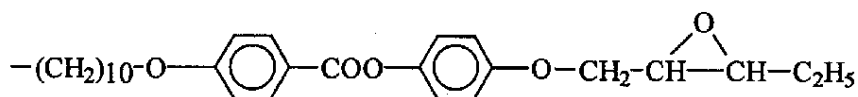
张树范等^[13]从分子设计角度出发, 合成了手性丙烯酸酯单体(4-丙烯酰十一烷氧基-4'-[2-甲基丁氧基]-联苯)和非手性单体(4-丙烯酰十一烷氧基联苯), 通过自由基聚合, 制备了手性单体的均聚物及不同手性单体组分比的共聚物。用 DSC、POM 等方法研究组分比与侧链液晶共聚物液晶行为的关系得出结论: 随着手性单体组分含量的增加, 共聚物的清亮点升高; 共聚物熔融温度随着手性单体组分含量的增加而降低, 当手性单体含量高于 12.9% 时, 熔融温度随着手性单体组分含量的增加而升高; 当手性单体含量高于 58.0% 时, 共聚物受分子极性的影响, 显示多重液晶相 S_A 和 S^*_C , 当手性单体含量低于 58.0% 时, 只显示近晶 S_A 相, 而液晶相的温度范围与手性单体组分含量关系不大。

§ 1.2.2.2 聚硅氧烷型

侧链液晶聚硅氧烷具有相转变温度宽而低(包含室温), 粘度较低的优点, 一般用硅氢加成法制备^[34-35]。最初研究的此类高分子是手性中心通过间隔基与主链相连, 手性中心在侧链末端。如 Takahashi^[36]将 $-C^*H(CH_3)C_2H_5$ 接在聚硅氧烷链上, 形成侧链 FLCF, 其结构如下:

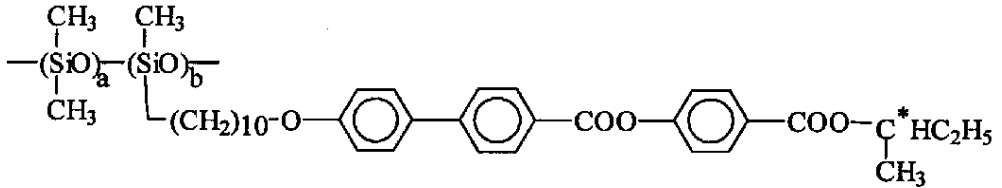


1989 年 Walba 等^[37]首先将环氧环引入高分子中, 形成相互连接的双手性中心以利于获得较高的自发极化率, 其侧链结构为:



次年, Zentel 等^[28-29]将 $-\text{NO}_2$ 基团引入与手性中心直接相连的苯环上, 不仅

使自发极化率和响应时间均得到改善,而且 S^* 范围也有所扩大。Dumon 等^[38]利用共聚方法将间隔基固定在基体上,便于手性中心运行且相互不影响,缩短了响应时间,其结构如下:



Hakimoto 等^[39]制备了单分散性侧链铁电液晶硅氧烷低聚物,以 (S)-(-)-4-(((2-甲基丁氧基)羰基)苯基-4'-(辛氧基)联苯基-4-羧酸酯为侧链介晶单元。用 DSC、POM 和 EOM 表征低聚物的液晶性,所有低聚物均显示 S_A 和 S^*_C 相,随聚合度的增加相转变温度升高,X-衍射测得低聚物在 S_A 相的 d-间隔与由分子模型计算的重复单元长度一致,表明 S_A 相为单层结构。 S^*_C 相的倾斜角在低于 $S_A-S^*_C$ 约 20°C 时达到最大值,最快响应时间为 $260\mu\text{s}$ (三聚体);在低于 T_c 10°C 时, P_s 值变化顺序为:一聚体 < 三聚体 < 二聚体 < 五聚体 < 四聚体,显示奇偶效应,最大 P_s 值为 $90\text{nC}/\text{cm}^2$ (四聚体)。

§ 1.2.2.3 聚醚型

聚醚型光电响应铁电液晶高分子是由乙烯基醚类介晶单体经由活性阳离子聚合制得,这样可获得单分散性的可控组成的聚醚型光电响应液晶高分子。Omenat 等^[40-41]制备了由介晶侧链和无定型聚乙烯基异丁基醚嵌段组成的新型铁电液晶体系,采用连续活性聚合方法来合成具有可控分子量,可控嵌段组成和窄分子量分布的嵌段共聚物。这样,通过调节单体/引发剂的比率可合成具有可重现性的裁制 (tailor-made) 聚合物材料。由不相容嵌段组成的此类材料产生微畴形态,使其具有两种完全不同聚合物的性能而不产生宏观相分离^[42-46]。聚合物中非液晶链段的存在,使铁电材料的性能产生有趣的变化(如双折射率),并且通过调节共聚物中各嵌段的相对组成可容易的控制这种变化,随非液晶链段的增加,双折射率下降。这种材料在室温显示手性近晶 C 相,在两块玻璃基质的剪切作用下能很好取向,而无需取向层。而且嵌段共聚物手性近晶相的光电行为与相应均聚物不同。

1993年, Sekiya等^[47]分别利用三个铁电性液晶小分子作为对比, 并将其接入聚氧乙烯中成为支链 $(\text{OCH}_2\text{CHR})_n$ 进行了研究。其具体结构式及结果如下:

R	S^* 温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	
	小分子液晶	高分子液晶
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}^*\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$	52~105	30~130
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}^*\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	42~100	23~132
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}^*\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{13}$	46~101	22~122

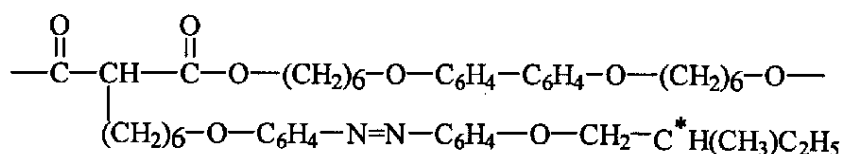
表 1-2、聚醚及小分子 S^* 温度范围

可以看出, 铁电性液晶高分子与其单体液晶小分子相比, S^* 相温度范围上限升高, 下限降低, 温度区间变宽。实验中发现两者的 P_S 差不多, 且进一步的实验表明, 铁电侧链液晶高分子的支链和小分子在 S^* 相中的排列相同。

§ 1.2.2.4 聚酯型

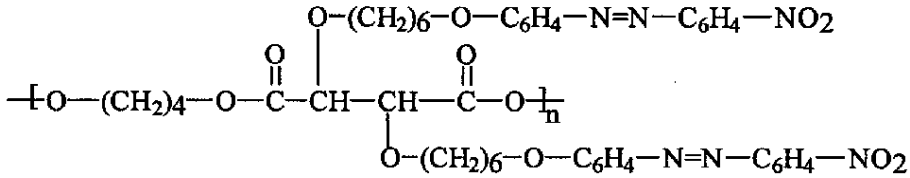
聚酯型侧链铁电液晶高分子主要由含手性或偶氮介晶基团的丙二酸二乙酯制备。按照 Ringsdorf 等^[48]提出的方法合成, 先制备含手性或偶氮介晶基团的丙二酸二乙酯, 然后与介晶二醇^[49]或普通二醇^[50]进行熔融共聚, 或者二酰氯与带偶氮苯的二酚的溶液缩聚^[52]。

在对此类高分子的研究报道中, 手性中心往往在高分子主链上, P_S 较小。如 Vallerien 等^[51]合成了以下结构的主链液晶聚酯, 并测定了该聚酯的介电性能和相变温度。之后, 他们又合成了共聚酯, 不仅主链与侧基均带有液晶基元, 而且在其中一个侧基液晶元上引入可交联的双键, 从而可以进一步制成液晶弹性体。受手性基团的影响, 可形成 S^* 相弹性体, 这种聚合物不仅具有压电特性, 而且也改善了机械性能。



Ujie 等^[52-54]选择了酒石酸丁二醇酯为主链, 以硝基偶氮苯为液晶元。尽管手

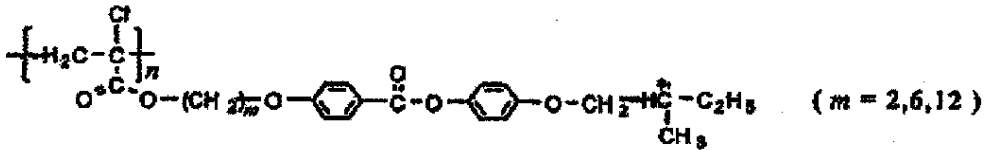
性中心在主链上,但由于其远离液晶基元,因而 P_s 较高。这可能是由于手性碳内旋转受阻,液晶元在近晶相发生空间极化耦合所致。



张树范等^[55]由手性介晶丙二酸酯与介晶二醇的熔融共聚合成了手性主链/侧链液晶共聚物,并研究了其相行为。共聚物的多重液晶形态受手性侧链含量的影响。为了更好的了解与性能的关系,引入附加官能基来产生新的综合性能,选择手性主链/侧链综合型液晶共聚物作为初始材料。这种共聚物能形成宽广范围的液晶相,并常显示多重液晶形态。

§ 1.2.2.5 其他类型

Dubois^[56], Deobert^[57] 等人报道他们合成了聚 α -氯代丙烯酸酯类铁电性液晶高分子化合物,结构式为:



该聚合物的合成与 Dubois 报道的聚甲基丙烯酸酯类合成过程相似。

目前,对于利用分子设计方法进行手性侧链液晶高分子的合成这一领域的研究工作十分活跃,但仍局限于实验室中,向实际应用的转化还有待进一步地解决。

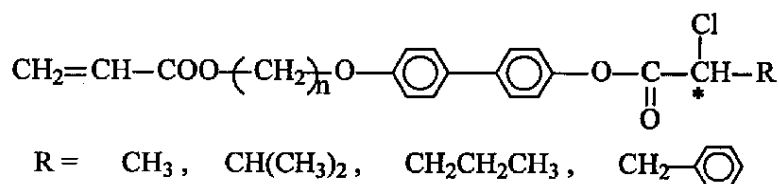
§ 1.3 光电响应液晶高分子的聚合方法

自从八十年代 Shobaev 等^[4]及 Decorbert 等人^[5]合成具有铁电性的液晶高分子以来,由于其在光学记录、贮存和显示材料领域具有潜在的实用价值,具有铁电性的光电响应液晶高分子的研究进展迅速,其聚合方法大致可分为以下五种:

§1.3.1 自由基聚合

自由基聚合是合成光电响应液晶高分子最常用的方法，主要是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类介晶单体的自由基聚合^[4, 6-51]。其优点是，聚合条件简单，易于控制，适用于溶液、乳液和本体聚合等方法，通过不同单体的共聚可制备各种单体组成的共聚物，以获得所需性能的材料。但自由基聚合法难以控制聚合物的分子量，制备材料的重现性差。因而在一定程度上限制了其在光电响应液晶高分子材料制备上的应用。

Shibaev 等^[4]最早由自由基聚合合成了带有手性侧链的铁电性液晶高分子，聚合物自发极化强度在 $1\text{nC}/\text{cm}^2$ 左右。Vairon 等^[5,6]合成了以联苯酚为介晶单元，各种长度的亚甲基为柔性间隔基的手性丙烯酸酯类单体，由偶氮二异丁腈（AIBN）引发自由基聚合，合成了一系列侧链铁电液晶高分子。进而研究柔性间隔基的长度和手性末端基的种类对高分子的相态结构、相转变行为、热稳定性和铁电性能的影响。



§1.3.2 活性阳离子聚合

活性阳离子聚合方法适用于乙烯基醚类单体，用于制备具有可控组成和可控分子量的铁电侧链液晶高分子均聚物和共聚物^[9, 53-55]。

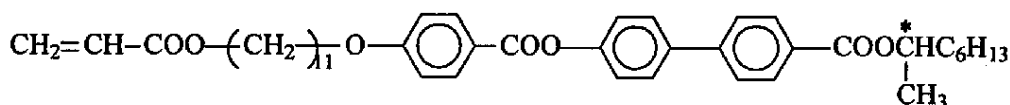
Sawamoto 等^[53]探索了乙烯基醚类（甲基乙烯基醚 MVE、异丁基乙烯基醚 IBVE 和氯乙基乙烯基醚 CEVE）与苯乙烯的活性阳离子嵌段共聚，发现在氯化四丁基铵（ $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ ）存在下，以 SnCl_4 为引发剂，在 0°C 以下于二氯甲烷溶液中可进行乙烯基醚类和苯乙烯的活性阳离子聚合。在 -78°C 时，MVE 的均聚物分子量分布非常窄，多分散系数接近 1 (1.04-1.07)，与苯乙烯共聚后，共聚物的分子量分布仍然较窄，多分散系数为 1.33。聚合活性顺序为， $\text{IBVE} > \text{MVE} > \text{CEVE} \gg \text{St}$ 。由于 IBVE 与苯乙烯的反应活性相差太大，在活性末端不能进行有效的交

替增长,只有 MVE 和 CEVE 能与苯乙烯进行共聚,制备规整 AB 型嵌段共聚物。在此研究基础上, Omenat 等^[54, 55]在 IBVE—HCl/SnBr₄ 体系中进行乙烯基醚手性介晶单体的活性阳离子聚合,合成了一系列具有可控组成和可控分子量的新型铁电侧链液晶共聚物。

§1.3.3 原位光聚合

液晶聚合物的介晶基元取向度与它们的可应用性密切相关,制备高取向度的聚合物液晶膜是急待解决的问题。为此,人们采用各种方法,如表面处理^[56]、施加剪切力^[57]、外电场或磁场^[58, 59]等,其中 Broer 首次对液晶丙烯酸酯单体 4-联苯基-4-(6-丙烯酰己烷基)-苯甲酸酯采用的预取向液晶单体的原位光聚合反应是制备高质量液晶膜最有前途的方法之一^[60, 61],其优点是反应温度低、最有利的反应温度易于选择、反应速度快、聚合物膜取向度高。

Ikeda 等^[67-69]报道了带有长亚甲基 (MS11) 和短亚甲基 (MS2) 铁电液晶单体的原位光聚合,并利用铁电液晶单体在外加电场作用下的双稳响应性进行信息贮存。由于 MS2 中具有更高的可聚合基浓度,聚合行为与 MS11 不同,并且在 S^{*}_C 相 MS2 的相对转化率高于 MS11,这一结果表明,宏观结构的改变对聚合的影响更有效,因为 MS2 中可聚合基的堆积密度更大。然后在 dc 电场作用下采用原位光聚合法进行信息贮存研究。

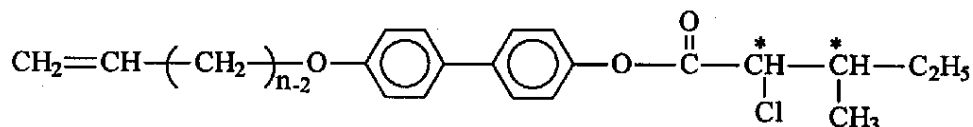


张树范等^[65]选用手性丙烯酸酯单体 4-丙烯酰十一烷氧基-4'-[S(-)-2-甲基丁氧基]-联苯进行原位光聚合,研究单体分别在近晶 S_A 相和各相同性相下进行光聚合时单体相态对聚合反应速率的影响,并通过双折射率的测量探测表面摩擦使单体预取向对聚合物液晶膜取向度的影响。当转化率低于 60% 时,单体在各相同性态的聚合速率比 S_A 相的快,当转化率高于 60% 时,单体的起始相态对其光聚合速率不再有影响,说明单体分子的流动性起主要作用。

§ 1.3.4 硅氢加成法

硅氢加成法(Hydrosilylation)是通过金属络合物催化聚硅氧烷的活性氢(-Si-H)与乙烯基取代的手性介晶单体或偶氮单体进行加成反应,常用于制备聚硅氧烷类侧链液晶光电响应高分子材料,包括铁电类^[58-62]和偶氮类两种。

Stevens 等^[58]由氢化硅烷化法合成了一系列侧链铁电液晶硅氧烷低聚物,并研究了其相转变行为。后来, Suzuki 等^[59]由氢化硅烷化法合成了两类侧链铁电液晶聚硅氧烷,并测定了其光电性能。自发极化强度 P_s 在 $6\sim 8\text{nC/cm}^2$ 范围,响应时间小于 1s (40°C , $4\text{V}_{\text{p-p}}/\mu\text{m}$)。为了更清楚的了解柔性间隔基的长度对聚合物相行为 Hsiue 等^[60]合成单体:



其中 $n=3,6,8,10,11$ 。并通过氢化硅烷化合成了一系列侧链铁电液晶聚硅氧烷,所得聚合物均呈近晶相,超过 8 个亚甲基的聚合物显示 S_A, S_C^*, S_B 相,增大间隔基长度, S_C^* 相增强,相转变温度变宽并下降。并由宽带介电仪 ($10^{-1}\rightarrow 10^7\text{Hz}$) 研究聚合物的动态力学性质^[61, 62],研究了聚合物的 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 松弛过程,在手性近晶相 S_C^* , 聚合物具有高自发极化强度 ($>190\text{nC/cm}^2$)、快速响应 ($<1\text{ms}$) 和可逆双稳性。

§ 1.3.5 熔融共聚

熔融共聚法主要用于制备聚酯型侧链光响应液晶高分子,按照 Ringsdorf 等人提出的方法合成^[63]。先制备含手性或偶氮介晶基团的丙二酸二乙酯,然后与介晶二醇^[103-109]或普通二醇^[64]进行熔融共聚。

此外,还可通过阴离子聚合^[67]及开环歧化聚合^[65, 66](ROMP)等方法制备分子量分布窄的聚合物。但由于这些方法反应条件太苛刻,并且不适合于含手性或偶氮苯等大基团的单体,因而很少采用。

§ 1.4 光电响应液晶高分子的结构和性能研究

§ 1.4.1 热转变和相转变行为

差热扫描量热仪(DSC)在分子科学上广泛用于研究高分子材料的热转变和相转变行为,在光电响应液晶高分子的热转变和相转变行为的研究上也有其特别的应用价值。利用DSC可研究热历史(退火、淬火、二次加热等)对光电响应液晶高分子热转变和相转变行为的影响,以获得加工材料的最佳条件,而不过多的减弱光电响应性能。Vairon等^[68]已报道二次加热时单体的熔点降低,向转变吸热峰的数目减少,相转变温度稍有下降。同时还研究了不同柔性间隔基长度和不同手性末端基对液晶聚合物相转变温度和相转变温度范围的影响,随柔性间隔基长度的增加,液晶聚合物相转变温度下降,向转变温度范围变宽^[72-74];手性末端基中的取代基对 $S^*_F(S^*_I) \rightarrow S^*_C(S_A)$ 相转变温度的影响顺序为:异丙基 < 苯基 < 丙基 << 甲基,手性末端基中的取代基对 S_A /各相同性相转变温度的影响顺序为:苯基 < 丙基、异丙基 << 甲基。这有利于选择合适的热处理方式、柔性间隔基长度和手性末端基以达到材料所需的热转变和相转变行为。

§1.4.2 液晶态织构

液晶态织构是用热台偏光显微镜(POM)进行观测。通过偏光显微镜,能够直接观察到液晶高分子的相变过程。由偏光显微镜所得到的图像与有序结构的确定关系至今仍是研究的热点^[69]。相列态、近晶态和胆甾型液晶各具有其独特的织态结构,例如反应到偏光显微镜上,相列态可表现为丝状纹理的图像,近晶相为焦锥或扇形纹理图像,胆甾型液晶为平面走向的消光条纹图像等。

侧链高分子液晶既具有小分子液晶的光电敏感性,又具有高分子材料的力学性能和加工性能,有可能用作新型的功能材料。近年来,发现含手征性基团的侧链高分子液晶呈现空间螺旋结构^[70]。近晶相中每一层内分子成倾斜排列,结构上的不对称导致出现与分子垂直而与层面平行的自发极化矢量,从而使液晶具有铁电性或反铁电性。这类铁电体的新材料可被广泛地应用于光学记录、贮存和显示材料领域^[71,72]。侧链高分子液晶往往具有许多与小分子液晶相似的特征,普

普遍认为侧链高分子液晶态受剪切后的弛豫过程中不会出现这类的条带织构。陈寿羲等^[182]在研究一种手征性侧链液晶高分子近晶相取向态织构时,发现这种手征侧链液晶高分子的冻结取向液晶态在偏光显微镜下也呈现出与主链型高分子液晶态相似的剪切诱发条带织构。

§1.4.3 红外测试

通过比较单体和均聚物的红外谱图,由单体中表征 C=C 双键伸缩振动的谱带(1640cm^{-1}) 在聚合物红外谱图上的消失来判断聚合反应已进行^[73]。当采用原位光聚合法聚合时,在光聚合反应过程中,随着反应时间的增加,反应物中表征 -C=C-双键特征吸收的 1636cm^{-1} 峰强度逐渐减弱^[74],选用 1608cm^{-1} 处表征苯环的特征吸收峰为内标,可计算单体转化率,由此研究反应温度及相态对原位光聚合法聚合速率的影响。

采用红外二向色性法对取向薄膜进行研究^[75],可揭示取向近晶相条带织构中分子链取向的状况。二向色性比 $R=A_{\parallel}/A_{\perp}$,其中 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 分别为基团振动偶极距改变方向平行和垂直于剪切方向时基团振动谱带的吸收强度。根据一些已知谱线的跃迁矩方向与分子链方向的关系,可判断取向条带织构中含介晶基元的侧链的取向方向。当谱带的二向色性比 $R < 1$ 时,表明这些谱带的跃迁矩是倾向垂直于剪切方向,即侧链上的介晶基元是倾向与剪切方向垂直排列,而侧链液晶高分子的主链自然会沿着外力取向场方向排列,这与主链型液晶高分子向列相中介晶基元沿外力场方向取向排列是完全不同的。

§ 1.4.4 X-射线衍射分析

对非取向和取向的薄膜进行广角和小角 X-射线衍射,由 2θ 的衍射峰对应 Bragg 周期来判断非取向和取向薄膜的结构、测定近晶层厚度 (d) 与螺距 (p)^[68,75,76,77]。在近晶 A 相中,柔性链呈无规状态,通过较长柔性间隔链段连接的侧链介晶基元之间存在较强的各向异性相互作用,形成平行排列的分子层,液晶的指向矢与分子层法线方向一致,呈焦锥织构。这种层状结构中层内分子间的强烈的各向异性作用远大于层间的相互作用,当近晶 A 相受到剪切作用时,柔性主链带动由侧链介晶基元组成的分子层有序微区结构同时沿剪切方向取向,成为

理想的近晶 A 相的二维有序层状结构。在淬火过程中,这种书架式的层状结构因部分能量释放而驰豫弯曲成周期性锯齿状的取向层状结构。这时介晶基元指向矢与分子层法线方向平行,即侧链垂直于剪切方向。

当取向薄膜重新加热到 S^*_C 相时,由于体系粘度太大,织构没有明显的变化。而当进入高温的 S_A 相时,液晶体系粘度降低。又由于强烈的表面作用,这些与取向方向平行的分子层畸变成复杂的焦锥织构,与无取向作用的焦锥织构相比,这类的焦锥角度不大,锥顶与椭圆锥底交错并列,紧密堆砌。当再次降温到 S^*_C 相时,焦锥内相邻两层的介晶基元都自发地组成一组,一组内两层介晶基元沿反方向倾斜,沿着层的法线,介晶基元倾斜的方向逐渐改变,而出现两个套在一起的双螺旋结构,螺旋轴与取向方向垂直。这是手征性侧链液晶高分子表现铁电性的特征织构。

由变温 X-衍射^[68,75,78,79,80]来测定侧链介晶基元的距离、各近晶相时近晶层厚度、判断各相态的形成、计算倾斜角 θ 。

§ 1.4.5 核磁共振研究

核磁共振 ^1H NMR 用于测定单体和聚合物的化学结构^[68,75,79],根据 ^{13}C NMR 和 2D HETCOR NMR 各碳的化学位移和松弛时间 T_1 ,判断其所处化学环境、估计主链规整度、偶氮苯发色团的运动性与柔性间隔基长度的关系^[81]。

§ 1.4.6 介电行为与动态力学性能研究

全面了解铁电液晶聚合物的热性能要求研究分子动态力学,介电松弛仪适合进行此项研究,液晶聚合物的分子动态力学已得到广泛研究^[82-85]。Zentel 等^[82]为松弛运动引入一套完整术语,并研究了一系列聚丙烯酸酯类液晶,观测到五种不同的松弛过程。三种松弛过程分别是中心介晶基偶极的再取向、末端间隔基和末端基的玻璃化转变,后两者是 γ 松弛。在 T_g 下,中心介晶基在聚合物主链运动牵引下,偶极再取向,导致 α 松弛。 δ 松弛是介晶基长轴的再取向,这个松弛在高于液晶聚合物 T_g 时刻观测到,其它类型液晶聚合物的介电松弛行为也得到研究^[86,87]。具有 S_m^*C 相的低分子量铁电液晶的 collective 松弛 (Goldstone and Softmode) 的研究表明^[88-91],在 S_m^*C 相,由于方位角的扰动产生 Goldstone 模, Soft

液晶相是由平行的长棒形分子构成的。随着液晶相有序度的增加,一般可以得到向列相,该相分子的位置呈随机分布;近晶 A 相和 C 相,这两相由相同厚度的层结构所造成,层内分子位置无序;不同液晶相中分子的排列如图 1-3 所示。正性液晶分子通常沿轴向具有自发极化,但介电测量表明在排列方向上这些相不出现偶极矩,即 $P_{//}=0$ 。由非手性分子组成的近晶 C 相具有 C_{2h} 对称性。也就是说,近晶 C 相液晶当绕着垂直于分子层法线及指向矢的方向转 180° , 以及沿着垂直于该方向的平面做镜象变换之后,物质的性质不变。当液晶是由手性分子组成,此时的液晶相将失去镜象的对称性。由这样的分子组成的近晶 C 相,将失去对由垂直于分子层的法线方向 z 与分子指向矢方向 n 构成的平面的镜面对称性,这时如果在垂直分子长轴的方向上的偶极矩组分不为零,此刻的近晶 C 相将具有以 n 、 z 平面法线为轴的有方向性的物理量—自发极化值 P_s 。

自发极化方向如果分子的翻转不可避免,自发极化方向必然垂直于分子指向矢 n , 这是由于分子间相互作用阻碍了分子偶极子绕 n 的自由转动而引起的。正如 Meyer^[95]所述,首先只有绕 n 的柱对称性被破坏,即在倾斜近晶相中才有可能产生自发极化,在这种情形下仅保留两个对称元素,垂直于 n 与层法线 z 的翻转轴 x 和由 n 、 z 决定的镜面。其次,如果这个镜面对称性破缺,就有 $+x$ 与 $-x$ 方向的不等价性出现,手征性分子满足这个条件。其最终的自发极化方向是与 n 、 z 决定的镜面相垂直的。如图 1-4 所示。

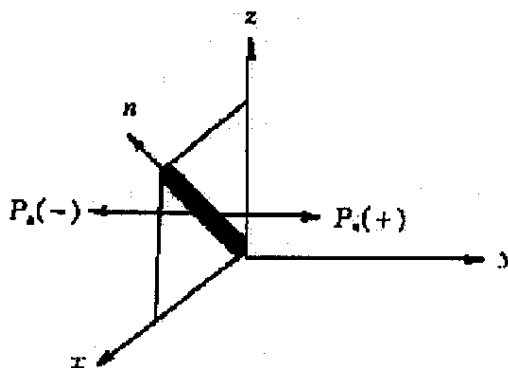
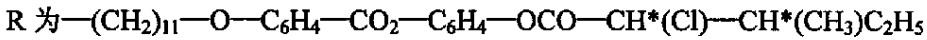
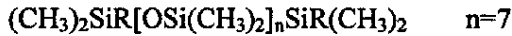


图 1-4 近晶 C^* 相的自发极化方向

FLCP 的自发极化强度较高,且响应时间较短,具有许多特殊功能,因而将能应用于多种领域,但影响 P_s 及 τ 的因素较多,其性质有待进一步改善。主要

影响因素如下:

(1) 主链的影响。主链的种类、分子量的大小及分子量的分布情况对 P_S 和 τ 均有较大的影响。随着分子量的增加, 自极化强度将减小, 相变温度随之移向高温, 铁电性的范围也同步移向高温, S_c^* 相的温度范围将收缩, 而响应时间则大幅度增加^[96]。因此, 采用低聚物可以有效地缩短响应时间, 如下列结构的聚硅氧烷, 室温下倾角为 23° , S_c^* 相响应时间小于 $100 \mu s$ ^[97]。



(2) 间隔基长度的影响。一般而言, 间隔基长度为 6 到 12 个亚甲基基团才能形成 S_c^* 相。Hsu 等^[98]的实验表明, 在聚硅氧烷中至少需要 6 个亚甲基基团, 而聚甲基丙烯酸酯中至少需要 11 个, 但对聚丙烯酸酯而言, 间隔基为 2 个或 10~11 个亚甲基基团均能形成 S_c^* 相, 而 4~8 个则不能^[99]。

(3) 手性基团的影响。手性基团的种类、所处的位置以及多个手性中心间的相互作用关系等, 对聚合物的 P_S 和 τ 影响很大, 其结论也有差异。如当手性中心位于主链时, 铁电液晶高分子的 P_S 有时很小, 有时却很大^[100]。在液晶元邻位上引入手性基, 会使倾斜近晶相消失^[101]。而引入双不对称中心时, Coles 等人的结果是 S_c^* 范围移向低温, P_S 降低了一半, 仅 $15\text{nC}/\text{cm}^2$ ^[103]; 而 Takahashi 等引入第二个手性中心却增加了极化, P_S 可达 $330\text{nC}/\text{cm}^2$ ^[102]。

总而言之, 人们对 FLCP 进行了许多研究, 其响应时间达到了微秒至亚微秒级, 可与小分子液晶相媲美。但也存在着一些问题, 如粘度较高, 导电性差等, 需要进一步研究。

§ 1.4.8 GPC 法测分子量

凝胶渗透色谱 (gel permeation chromatography, GPC) 是利用试样溶液通过填充有特种多孔性填料的柱子时按照溶液中分子流体力学体积的大小进行分离的方法。它能快速、自动测定高聚物的分子量分布和各级平均分子量。

另外其它有效的表征方法有小角中子散射法等, 此外根据折射率的测定也

可判断液晶态的存在。液晶态各种表征方法可以相互补充,相互映证。液晶高分子的表征是一个较复杂的问题,不仅可以采用各种不同的方法,而且往往需要借助多种手段的结合才能确切地加以鉴别。

§ 1.5 铁电液晶的应用

旋光性高分子的铁电体可以在光电,微电子材料中加以应用。利用铁电体的特殊性质可以发展一系列电光器件。表 1-3 为液晶显示特征与材料物性的关系^[104]。

化学稳定性	分子结构
室温铁电性	相序列
高速响应	P_S 、粘度、介电常数、弹性常数
记忆性	自发极化、弹性常数
高对比度	倾角、折射、弹性常数
取向性	相序列、螺距
临界盒厚	螺距、倾角

表 1-3 铁电液晶显示特征与材料特性的关系

铁电高分子应用主要有以下几个方面:

高速光功能器件研制光开关,光存储器,实现双稳态和快速响应,及其在双稳态间的高速切换等,是 FLC 走向应用的最大的研究课题。切换时间通常定义为:在两个相互垂直的二偏振层之间,表面稳定的样品的透光率从 10%到 90%变化所用的时间。切变时间可近似为: $\tau = \eta / P_S \cdot E$, τ 为取向的时间, η 为旋转粘度, E 是外电场强度。高分子的粘度比小分子大 2 到 3 个数量级,并与分子量有关。

Li-jie 等^[105]用扫描隧道显微镜的探针尖端使 P(DVF/TrFE)铁电共聚物得以局部极化,其极化区域可降至 $2 \times 10^{-14} \text{m}^2$ 。极化信息可以长期保存,而极化响应时间仅为 100ns。Clark 等^[106]的研究表明,对带有螺旋结构均相取向的样品,人们可以通过改变外电场方向造成分子取向在不同的两个稳态间切换。

§ 1.5.1 用于可逆光信息存储

具有铁电性和含偶氮基团的侧链液晶高分子可用作信息储存材料,含偶氮基团的侧链液晶高分子信息储存材料是通过偶氮基团的光异构化对其周围液晶性的扰动来进行信息存储的,而铁电性侧链液晶高分子信息储存材料是利用材料在外加电场作用下出现固定 S_{mC}^* 相,铁电液晶分子的介晶基元排列在同一方向形成单畴液晶相,然后光引发聚合来存储信息,所存信息可以通过将材料冷却到其玻璃化温度以下冻结起来。因此,其信息存储过程具有所需光能低、信息存储分辨率与信噪比高、信息存储时间长、可以非破坏性地读出信息以及所存信息可以反复擦写等优点^[107]。

迄今为止,含偶氮基团的侧链液晶高分子信息储存材料的研究已取得了很大进展^[108-110],其中特别值得一提的是 Eich、Ikeda 与 Hvilsted 等人的工作。1987年,Eich 等人^[111]提出了含偶氮基团的侧链液晶高分子信息存储的光记录法。随后, Ikeda 等人对含偶氮基团的聚(甲基)丙烯酸酯型侧链液晶高分子的信息储存性能进行了深入的研究,并提出了含偶氮基团的侧链液晶高分子信息存储的光诱导等温相转变方法^[112-115]。1995年,Hvilsted 等人^[116]合成了具有优异信息储存性能的含偶氮基团的聚酯型侧链液晶高分子,其信息存储密度为 5000 条线/mm,衍射效率高达 40%,所存信息经 30 个月后仍很稳定,而且它还具有很好的抗疲劳性与反复擦写性能。

§ 1.5.2 用作非线性光学(NLO)材料

利用铁电液晶的倍频效应可将激光变为高谐波,也可将铁电液晶与色素混合产生二阶非线性光学效应。

侧链液晶高分子作为非线性光学材料不仅具有加工方法简便、NLO 系数高(通常比无机非线性光学材料大一个数量级)、抗激光损坏性能好以及 NLO 响应速度快等优点,而且同时还具有在一定的条件(光、热、磁)下自动取相的特点,这使得 NLO 发色团的极化取向度大大提高,且在玻璃化温度以下由于液晶的各相异性特征会被冻结下来,从而使 NLO 发色团的取向热稳定性也明显提高,因此侧链液晶高分子非线性光学材料的研究愈来愈受到人们的重视^[117-120]。

为了获得性能优异的侧链液晶高分子非线性材料,必须从以下三个方面进行分子设计^[120]:(1) 选择合适的高分子主链。因为高分子主链赋予材料以聚合物属性,所以它决定了材料的玻璃化温度、光学透明度以及介电常数等性质。为了减少电场极化所产生的非中心对称结构的热松弛,要求材料具有较高的玻璃化温度,同时还要求材料具有低的介电常数。(2) 选择合适柔性间隔基长度。柔性间隔基的长度决定着 NLO 发色团与高分子主链间相互作用的程度。柔性间隔基愈长, NLO 发色团受高分子主链间的影响愈小,其取向愈容易。不过,随着柔性间隔基的增长,体系的玻璃化温度降低。因此,选择合适柔性间隔基长度对材料的非线性光学性能具有重要影响。(3) NLO 发色团的选择。侧链 NLO 发色团决定了材料的非线性光学性能。研究表明,具有刚性、棒状、永久偶极距和高可极化度的发色团能增加材料的 NLO 性质与液晶稳定性。而且,如果发色团具有沿着分子轴方向的推拉电子 π 共轭结构存在,体系的二阶非线性光学性能就会大大提高。因此,应选择具有强拉电子结构的 NLO 发色团。

研究表明,侧链液晶高分子 NLO 材料通过液晶取向^[122,123]和交联^[117,118]可以使其二阶非线性光学系数明显地提高,而且 NLO 性能的热稳定性也大大增强^[117,118]。

§ 1.5.3 用作光电显示材料

含偶氮基团和手性介晶基团的侧链液晶高分子还可用作光电显示材料^[27]。由于阈电压高,响应时间长等,过去曾认为侧链液晶高分子难于与低分子液晶竞争。但是近几年的研究表明,在适当的电场电压、波形和频率下,通过使用新型侧链液晶高分子并尽可能制成很薄的薄膜可使其在信息显示器中的应用很有前途^[124]。

利用铁电高分子的快速响应和双稳态存储特性,可以实现简单多路驱动的大容量、高品位的液晶显示。铁电液晶显示具有如下特点^[125]:快速响应特性,其响应速度可达亚微秒级;存储性能好,FLCP 具有光学双稳态,因此具有记忆功能,它会自动保留最后一幅图像,并有很大的显示容量;良好的对比度与视角特性,其对比度与视角的依赖性很小。另外,也可作为空间光调制器的工作介质。

在实际应用中,首先要获得材料的双稳态特性。铁电液晶材料的双稳态与 S^* 。

相分子排列的有序程度有关。为了避免从 SA 向 S^* 相转变时产生缺陷, 相变时间不宜太快; 同时, 为了保证双稳态的形成, 其自发极化强度也不宜过高, 否则液晶盒内的离子场会因此而太强, 使偶极子反转而破坏已有的极化信息, 从而丧失记忆能力。李建军等^[126, 127] 报道了取得双稳态的方法和要求, 得出如下结论:

(1) 液晶材料需要具有特定的相序、长螺距特性、适当的粘度和自发极化值;
(2) 取向层有序程度高、分子极性大、对称性低, 具有适当的导电性; (3) 相变过程中适当使用交变或直流电场。为了使极化信息得以稳定, 在铁电液晶盒内加入非铁电性的液晶聚合物, 用聚合物网络来稳定铁电液晶, 也是目前所用的方法之一^[127, 128]。

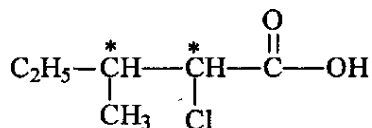
虽然人们已对旋光性高分子铁电体的研究取得了一定的成果, 但是目前仍然停留在实验室阶段, 需要进一步探索和研究。主要是一方面需要进一步研究旋光性高分子铁电体的铁电特性, 设计合成性能更加优异, 功能多样的新型材料, 同时, 期待着分子的取向控制及取向稳定性和持久性的进一步改善, 研制不用液晶盒支持的高分子液晶膜等, 为开辟铁电聚合物的实际应用而不懈努力。

目前液晶高分子材料在信息记录、贮存和显示器件中的应用还远不及低分子液晶广泛, 但最新合成的侧链液晶高分子也有许多低分子所不及的优点, 例如, 要得到适当的散射结构, 液晶池不需要特殊的预排列处理; 液晶高分子不需要掺离子产生动态散射效应; 对比度高等。可以预言, 不久的将来, 液晶高分子将会在信息记录、贮存材料和器件中得到广泛的应用。

§ 1.6 本课题研究目标及内容

本课题旨在提供一种铁电性液晶高分子, 这种高分子不但在室温附近即表现出铁电性; 而且对产生动态图像所需的各种外部因素响应快; 并且, 还能方便地应用于大平面幕及曲面屏幕显示装置的制作。

在国内外和本研究组近年来的研究基础上, 我们将一种具有两个手性中心的化合物接到介晶单体上, 同时改变侧链中柔性间隔基的长度, 合成了一系列手性(甲基)丙烯酸酯类液晶聚合物, 即把一具有两个手性中心的化合物



接到介晶单体上。由于主链和柔性间隔基长度的影响，单体和聚合物表现出不同的液晶相转变行为。在聚合物分子中一方面因为在手性碳上连有电负性较大的 Cl，从而产生比较大的偶极距，另一方面由于具有较大基团的手性碳原子与 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 直接相连，有效地抑制了液晶分子围绕长轴自由旋转，从而提高分子的自发极化，增强聚合物的自发极化强度。然后与非手性介晶单体共聚，使聚合物具有较长的螺距，并在室温附近较宽的温度范围内对外界信号（如光、电、磁场等）具有较快的响应速度，从而制得具有高速光电响应性的铁电液晶高分子。

第二章 实验部分

§ 2.1 主要试剂的规格、型号及纯化方法

无水乙醇	分析纯	天津化学试剂公司
无水甲醇	分析纯	天津试剂三厂
氢溴酸	分析纯	天津开发区海晶开发总公司
亚硝酸钠	分析纯	天津化学试剂一厂
五氧化二磷	分析纯	天津化学试剂六厂
无水氯化钙	分析纯	天津塘沽邓中化工厂
无水硫酸镁	分析纯	上海试剂四厂
溴化钠	分析纯	天津开发区海晶开发总公司
无水碳酸钠	分析纯	天津试剂一厂
氢氧化钠	分析纯	天津试剂二厂
氢氧化钾	分析纯	天津试剂三厂
活性炭	化学纯	天津塘沽滨海化工厂
二氯甲烷	分析纯	天津市化学试剂二厂
三氯甲烷	分析纯	天津市北方助剂研究所
对苯二酚	分析纯	天津市化学试剂一厂
丙烯酸	分析纯	天津化学试剂研究所
氯化亚砷	分析纯	上海金光兴塔化工厂
石油醚(沸程60~90℃)	分析纯	天津市化学试剂二厂
正己烷	分析纯	天津津达精细化工品厂
羧甲基纤维素钠	分析纯	北京化学试剂公司
薄层层析硅胶(GF254)	化学纯	青岛海洋化工有限公司
硅胶(柱层析用)	化学纯	青岛海洋化工厂分厂
N,N-二甲基甲酰胺	化学纯	天津市化学试剂二厂(氯化钙除水后减压蒸馏)
4, 4'-二羟基联苯	工业品	苏州市畅通化学品有限公司(处理方法:原工业品为灰白色粉末,含有块状物,用甲醇重结晶,且用活性炭脱

色, 得白色粉末状产品, 熔点: 274-276℃。))

α -甲基丙烯酸 分析纯 天津市化学试剂研究所(处理方法: 用无水硫酸钠干燥24小时后, 加入少许对苯二酚(阻聚剂), 减压蒸馏, 收集60℃/12mmHg 馏分, 备用。)

三乙胺 分析纯 北京益利精细化学品有限公司(日本进口分装)(处理方法: 加入氢氧化钠干燥24小时, 常压蒸馏, 收集88-89℃ 馏分备用。)

甲苯 分析纯 天津大茂化学试剂厂(处理方法: 加入金属钠回流, 二苯甲酮显示蓝色, 蒸馏)

L-异亮氨酸(含量: 99.6%, $[\alpha]_D^{20}=+39.9^\circ$) 医药级 河北冀荣氨基酸有限公司

偶氮二异丁腈(AIBN) 化学纯 天津南开大学分校特种试剂试验厂(处理方法: 无水乙醇重结晶后, 置于干燥中备用。)

§ 2.2 仪器设备

1. 红外光谱仪

Bio-Rad FTS 135 傅立叶红外光谱仪, KBr 压片法制样测试。

扫描范围: 400-4000 cm^{-1} 。

2. 核磁共振谱仪

溶剂: CDCl_3 , 管径: 5mm, 观察核: ^1H , 频率: 300MHz。

3. 示差量热扫描仪(DSC)

DSC 204 型 德国 NETZSCH 公司生产, 升温速率: 10、5 和 2℃/min。

4. 旋光仪

PERKIN-ELMER 241MC Polarimeter 测量波长: 589nm。

5. X 射线衍射仪

Rigaku D/max 2500V PCX, Cu/40kV/100mA, 中低温变温, 扫描范围: 3-50°。

Rigaku D/max 2000V PCX, 扫描范围: 2-60°。

6. 偏光显微镜(POM)

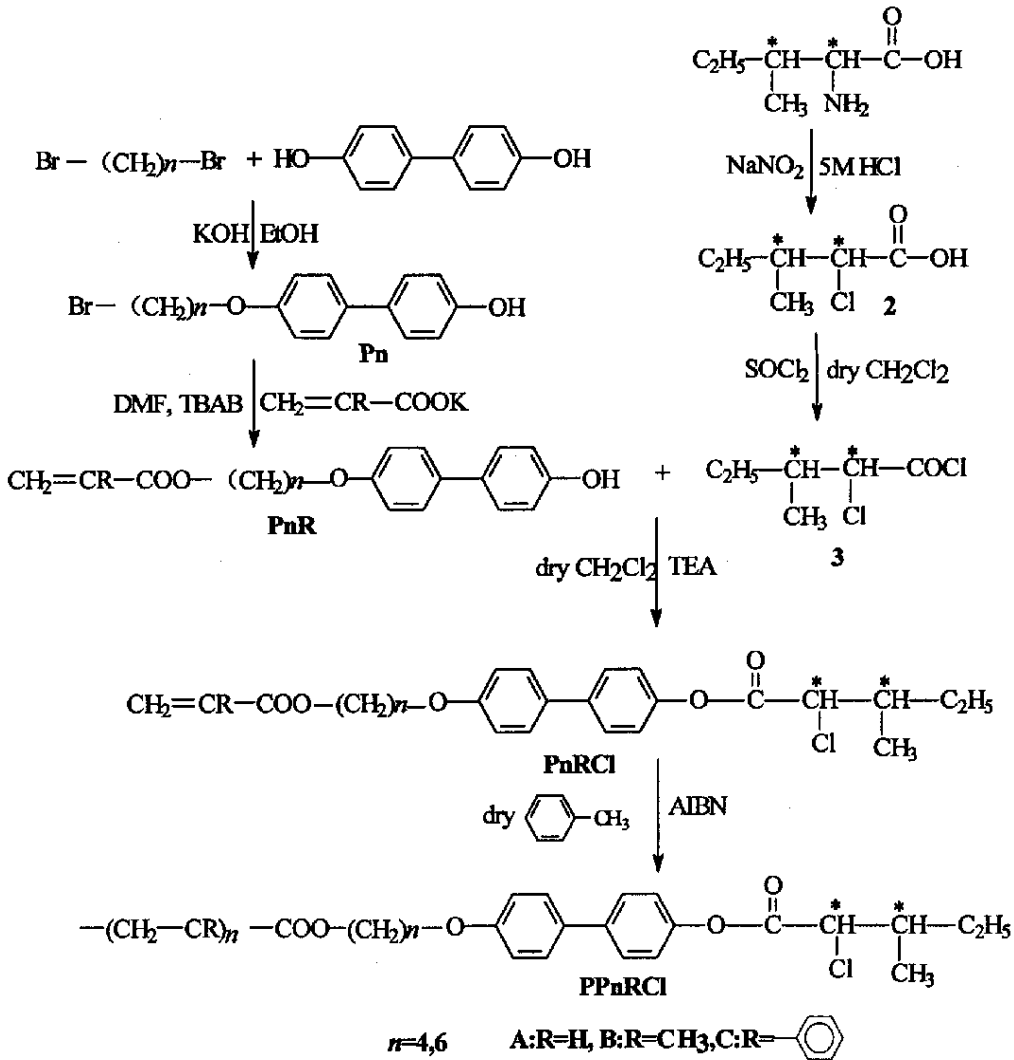
LEICA 光学显微镜, 热台控温, 正交偏振光下观察。

§2.3 单体及其中间体的合成

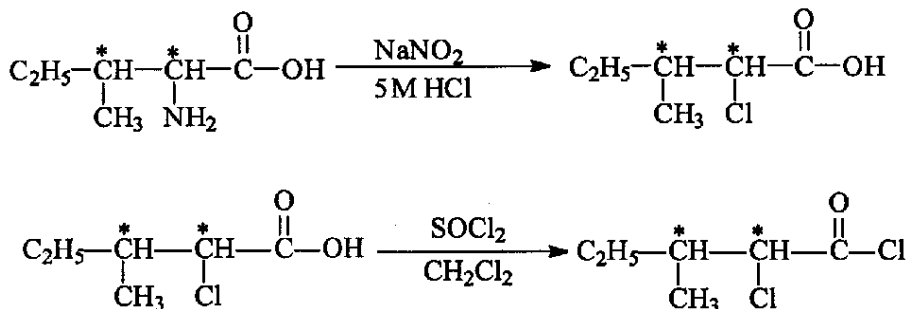
§ 2.3.1 合成路线图

§ 2.3.1.1 (甲基) 丙烯酸酯类液晶单体的合成线路

其合成路线如下:



§ 2.3.1.2 (2S, 3S) —3—甲基—2—氯戊酰氯的合成路线



§ 2.3.2 丙烯酸钾的制备

30ml 丙烯酸溶于 40ml 甲醇中, 加入 5ml 水, 缓慢加入 17g KOH (0.303mol), 冰水浴冷却, 电磁搅拌, 防止过热。中和 70% 丙烯酸, 静置过夜, 次日倒入 500ml 乙醚中沉淀, 过滤, 得细针状固体, 真空烘箱 38℃ 下干燥 24h, 产量 22.3g, 产率 66%。

§ 2.3.3 甲基丙烯酸钾的制备

20ml 甲基丙烯酸溶于 20ml 甲醇中, 加入 2ml 水, 再缓慢加入氢氧化钾 12g, 冰水浴冷却, 电磁搅拌, 防止过热。再加入 40ml 甲醇, 搅拌 24h 后倒入 300ml 乙醚中沉淀, 过滤, 再用乙醚洗两次, 抽干, 得细针状固体, 真空烘箱 38℃ 干燥 24h, 产量 14.4g, 产率 68%。

§ 2.3.4 4-(6-溴代己氧基)-4'-羟基联苯的制备^[129]

在 500ml 三口瓶上装置机械搅拌、回流冷凝管和 100ml 恒压滴液漏斗。3.4g (0.06mol) 氢氧化钾溶于 10ml 蒸馏水中, 再加入 30ml 无水乙醇, 所得溶液倒入 100ml 恒压滴液漏斗中。22g (0.12mol) 4, 4'-二羟基联苯溶于 300ml 无水乙醇后倒入 500ml 三口瓶中, 水浴加热搅拌回流。待全溶后, 在搅拌下缓慢滴加入 40ml 氢氧化钾的乙醇水溶液, 反应液逐渐变为绿色。滴加完后, 再搅拌 10min。然后将 28g (0.12mol) 1,6-二溴己烷溶于 60ml 无水乙醇中, 加入到恒压滴液漏斗

中, 缓慢地滴加到反应液中(控制滴加速度为 1 滴/3 秒), 溶液显棕黄色, 随着反应的进行, 反应液颜色逐渐消失, 出现白色沉淀。回流 4h 后, 蒸出乙醇, 得白色固体, 冷却后用 200ml 己烷洗固体, 除去未反应的 1,6-二溴己烷, 抽滤。将所得固体加入到 300mL 5% 氢氧化钠热溶液中, 搅拌 30 分钟后抽滤, 固体用热水洗至中性后用 300ml 6M 盐酸酸化 30 分钟, 抽滤, 固体用蒸馏水洗至中性, 干燥, 得 16g 粗产物。用无水乙醇重结晶, 得白色细针状晶体, 真空烘箱 60℃ 干燥 24h, 得产品 15.2g, 产率 72%, 由 DSC 测得熔点为 130.3℃。

元素分析结果为: (理论值) C: 61.90%, H: 6.06%; (实验值) C: 61.83%, H: 6.08%。

§ 2.3.5 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯的制备

在 500ml 三口瓶上装置机械搅拌、回流冷凝管和 100ml 恒压滴液漏斗。3.4g (0.06mol) 氢氧化钾溶于 10ml 蒸馏水中, 再加入 30ml 无水乙醇, 所得溶液倒入 100ml 恒压滴液漏斗中。22g (0.12mol) 4, 4'-二羟基联苯溶于 300ml 无水乙醇后倒入 500ml 三口瓶中, 水浴加热搅拌回流。待全溶后, 在搅拌下缓慢滴加入 40ml 氢氧化钾的乙醇水溶液, 反应液逐渐变为绿色。滴加完后, 再搅拌 10min。然后将 26g (0.12mol) 1,4-二溴丁烷溶于 60ml 无水乙醇中, 加入到恒压滴液漏斗中, 缓慢地滴加到反应液中(控制滴加速度为 1 滴/3 秒), 溶液呈黄绿色, 随着反应的进行, 反应液颜色逐渐消失, 出现白色沉淀。回流 4h 后, 蒸出乙醇, 得白色固体, 冷却后用 200ml 己烷洗固体, 除去未反应的 1,6-二溴己烷, 抽滤。将所得固体加入到 300mL 5% 氢氧化钠热溶液中, 搅拌 15 分钟后抽滤, 固体用热水洗至中性后用 300ml 6M 盐酸酸化 30 分钟, 抽滤, 固体用蒸馏水洗至中性, 干燥后用无水乙醇重结晶, 得白色细针状晶体, 真空烘箱 60℃ 干燥 24h, 得产品 13.0g, 产率 67%, 由 DSC 测得熔点为 153.6℃。

§ 2.3.6 (2S, 3S) —3—甲基—2—氯戊酰氯的合成

§ 2.3.6.1 (2S, 3S) —3—甲基—2—氯戊酸的合成

在装有机机械搅拌的 1000ml 三口烧瓶上安置恒压滴液漏斗和一个低温温度

计。把 30g L-异亮氨酸溶于 540ml 5M 盐酸中，并倒入三口烧瓶，用冰盐浴冷却至 0℃ 以下。另配制亚硝酸钠溶液(45g 亚硝酸钠溶于 75ml 水中)，冷却后倒入恒压滴液漏斗，以适当速度滴加，然后保持在 0℃ 以下反应 4h，再加入 5g 亚硝酸钠的 20ml 水溶液，自然升温到室温继续反应过夜。次日，搅拌下缓慢加入 Na_2CO_3 粉末中和至 $\text{pH}=2$ ，用水泵抽吸氮氧化合物气体，反应液用 300ml 乙酸乙酯分 4 次萃取，合并萃取液，无水 MgSO_4 干燥 2h。蒸去乙酸乙酯后油泵减压蒸馏，收集 98-99℃/2mmHg 馏分，得无色透明液体 24.1g，产率 70%。比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -2.84^\circ$ (CH_3OH) ^[230-236]。

§ 2.3.6.2 (2S、3S) -3-甲基-2-氯戊酰氯的合成

250ml 圆底烧瓶中加入 40ml 二氯亚砷，80ml 三氯甲烷，20g (2S, 3S) —3—甲基—2—氯戊酸，加热回流，用氢氧化钠饱和溶液接收尾气(HCl , SO_2)，控温于 60℃ 反应 6h，然后常压蒸出三氯甲烷和过量的二氯亚砷，最后水泵减压蒸出 (2S, 3S) —3—甲基—2—氯戊酰氯，收集 80-82℃ 馏分，得无色透明液体 20g，产率 89.1%。

§ 2.3.7 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的合成

250ml 三口瓶中加入 11.0g (0.1mol) 丙烯酸钾，17.5g (0.05mol) 4-(6-溴代己氧基)-4'-羟基联苯，0.2g 四丁基溴化铵和 150ml DMF，氮气保护下机械搅拌至全溶，升温至 40℃，再加入 0.3g 对苯二酚，再通氮气 30min，然后密封体系，反应 48h。其间溶液逐渐变为肉红色。停止反应，冷却至室温，过滤，除去生成的盐 (KBr)，水泵减压蒸馏，除去大部分溶剂 (DMF)，余下约 20ml，倒入 300ml 水中沉淀，过滤，100ml 水洗一次，抽干，乙醇重结晶，得白色固体。真空烘箱中 40℃ 干燥 24h，产量 14.1g，产率 83%。DSC 测得熔点为 83℃。

元素分析结果为：(理论值) C: 74.09%, H: 7.11%; (实验值) C: 73.90%, H: 6.95%。

§ 2.3.8 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的合成

250ml 三口瓶中加入 12.4g (0.1mol) 甲基丙烯酸钾，17.5g (0.05mol) 4-(6-溴

代己氧基)-4'-羟基联苯, 0.2g 四丁基溴化铵和 150ml DMF, 氮气保护下机械搅拌至全溶, 升温至 40℃, 再加入 0.3g 对苯二酚, 再通氮气 30min, 然后密封体系, 反应 48h。其间溶液逐渐变为肉红色。停止反应, 冷却至室温, 过滤, 除去生成的盐 (KBr), 水泵减压蒸馏, 除去大部分溶剂 (DMF), 余下约 20ml, 倒入 300ml 水中沉淀, 过滤, 100ml 水洗一次, 抽干, 乙醇重结晶, 得白色针状固体。真空烘箱中 40℃干燥 24h, 产量 15.2g, 产率 86%。DSC 测得熔点为 61.6℃。

元素分析结果为: (理论值) C: 74.55%, H: 7.39%; (实验值) C: 74.50%, H: 7.25%。

§ 2.3.9 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的合成

250mL三口瓶中加入丙烯酸钾11.0g (0.1mol), 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯16.1g (0.05mol) 和四丁基溴化铵0.2g, 氮气保护机械搅拌下溶于150mL DMF, 升温至50℃, 加入0.3g对苯二酚, 继续通氮气30min后密封体系, 反应48h, 冷却至室温, 过滤, 浓缩滤液至20mL, 倒入300mL 水中沉淀, 过滤, 100mL水洗, 乙醇重结晶, 真空40℃干燥24h, 得产物13.7g, 产率: 87%, DSC测其熔点为: 105.7℃。

§ 2.3.10 4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的合成

250mL三口瓶中加入12.4g (0.1mol) 甲基丙烯酸钾, 16.1g (0.05mol) 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯, 0.2g四丁基溴化铵和150mLDMF, 氮气保护下机械搅拌至全溶, 升温至40℃, 再加入0.3g对苯二酚, 继续通氮气30min后密封体系, 反应48h。其间溶液逐渐变为肉红色。停止反应, 冷却至室温, 过滤, 除去生成的盐 (KBr), 水泵减压蒸馏, 除去大部分溶剂 (DMF), 余下约20mL, 倒入300mL 水中沉淀, 过滤, 100mL水洗一次, 抽干, 乙醇重结晶, 得白色针状固体。真空烘箱中40℃干燥24h, 产量15.2g, 产率86%。DSC测得熔点为116.6℃。

§ 2.3.11 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的合成

称取2.0g 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯、适量三乙胺溶于二氯甲烷中, 加

入恒压滴液漏斗中,用移液管移取适量(2S、3S)—3—甲基—2—氯戊酰氯溶于二氯甲烷中,加入到100mL圆底烧瓶中,电磁搅拌,冰盐浴。逐滴滴加4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯和三乙胺的混合溶液。有白烟生成,溶液由无色变为淡黄色。反应24h。用水洗除去三乙胺的盐酸盐,无水硫酸镁干燥4h,过滤后柱色谱分离得白色粉末,产量2.6g,产率93.5%。由DSC测得其熔点39.3℃。

§ 2.3.12 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的合成

称取2.0g 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯、适量三乙胺溶于二氯甲烷中,加入恒压滴液漏斗中,用移液管移取适量(2S、3S)—3—甲基—2—氯戊酰氯溶于二氯甲烷中,加入100ml圆底烧瓶中,电磁搅拌,冰盐浴。逐滴滴加4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯和三乙胺的混合溶液。有白烟生成,溶液由无色变为淡黄色,反应24h。用水洗除去三乙胺的盐酸盐,无水硫酸镁干燥4h,过滤后柱色谱分离,得淡黄色粘稠液体2.2g,产率80%。

§ 2.3.13 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的合成

称取2.0g 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯、适量三乙胺溶于二氯甲烷中,加入恒压滴液漏斗中,用移液管移取适量(2S、3S)—3—甲基—2—氯戊酰氯溶于二氯甲烷中,加入100ml圆底烧瓶中,电磁搅拌,冰盐浴。逐滴滴加4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯和三乙胺的混合溶液。有白烟生成,溶液由无色变为淡黄色,反应24h。用水洗除去三乙胺的盐酸盐,无水硫酸镁干燥4h,过滤后柱色谱分离,得白色固体2.2g,产率80%。

§ 2.3.14 4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的合成

称取2.0g 4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯、适量三乙胺溶于二氯甲烷中,加入恒压滴液漏斗中,用移液管移取适量(2S、3S)—3—甲基—2—氯戊酰氯溶

于二氯甲烷中,加入100mL圆底烧瓶中,电磁搅拌,冰盐浴。逐滴滴加4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯和三乙胺的混合溶液。有白烟生成,溶液由无色变为淡黄色,反应24h。用水洗除去三乙胺的盐酸盐,无水硫酸镁干燥4h,过滤后柱色谱分离,得淡黄色粘稠液体,产量2.2g,产率80%

§2.4 单体及其中间体的表征

§ 2.4.1 4-(6-溴代己氧基)-4'-羟基联苯的表征

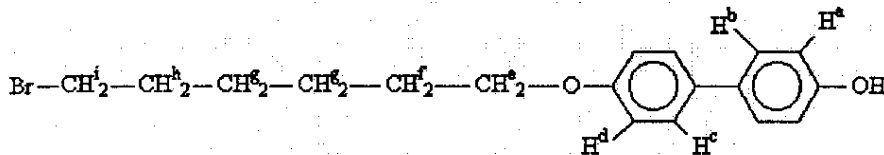
4-(6-溴代己氧基)-4'-羟基联苯的¹H NMR (ppm) 谱图如图 2.1 所示,各峰归属如下:

a: $\delta = 6.887$ (2H, 两重峰), b(c): $\delta = 7.444$ (4H, 三重峰);

d: $\delta = 6.945$ (2H, 两重峰), e: $\delta = 4.000$ (2H, 三重峰);

f: $\delta = 1.826$ (2H, 多重峰), g: $\delta = 1.531$ (4H, 多重峰);

h: $\delta = 1.912$ (2H, 三重峰), i: $\delta = 3.440$ (2H, 三重峰)。



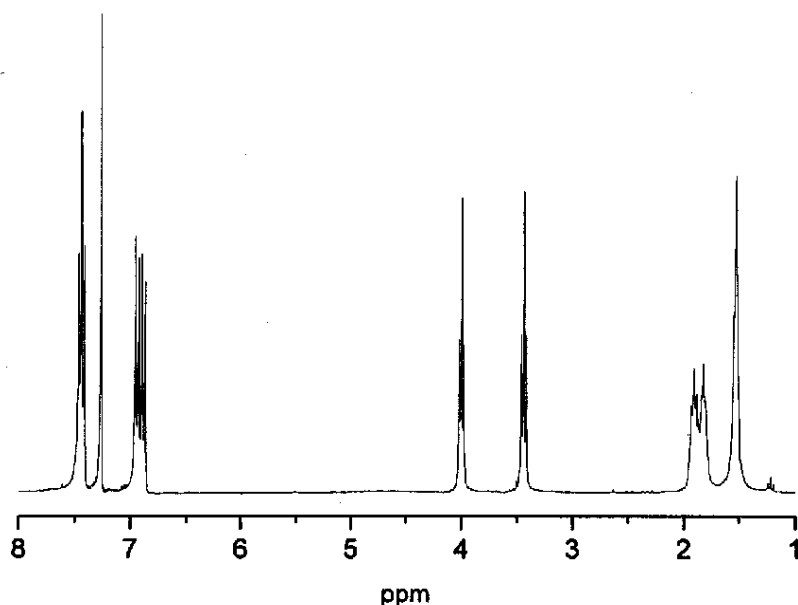


图 2.1 4-(6-溴代己氧基)-4'-羟基联苯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

4-(6-溴代己氧基)-4'-羟基联苯的红外谱图如图 2.2 所示, 由谱图可知, 3438.16cm^{-1} 处的峰为酚羟基 O-H 的伸缩振动峰; 3041.29cm^{-1} 处的峰为联苯上的 C-H 伸缩振动峰; 2935.16 、 2862.35cm^{-1} 处的峰为饱和的 C-H 伸缩振动峰(- CH_2 -); 1611.02 、 1575.29 、 1501.39 、 1474.66cm^{-1} 处的峰为联苯上的 C=C 骨架振动峰; 1274.85 、 1036.34cm^{-1} 处的峰为芳基醚键 C-O-C 的伸缩振动峰; 1177.15cm^{-1} 处的峰为- CH_2 -的弯曲振动峰; 1377.84 、 1197.33cm^{-1} 为酚羟基 O-H 变角和 C-O 伸缩振动相互作用产生的峰; 996.29cm^{-1} 处的峰为芳环的 C-H 弯曲振动峰; 817.7cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代; 648.63 、 567.7 、 514.95cm^{-1} 处的峰为溴化物的特征峰。

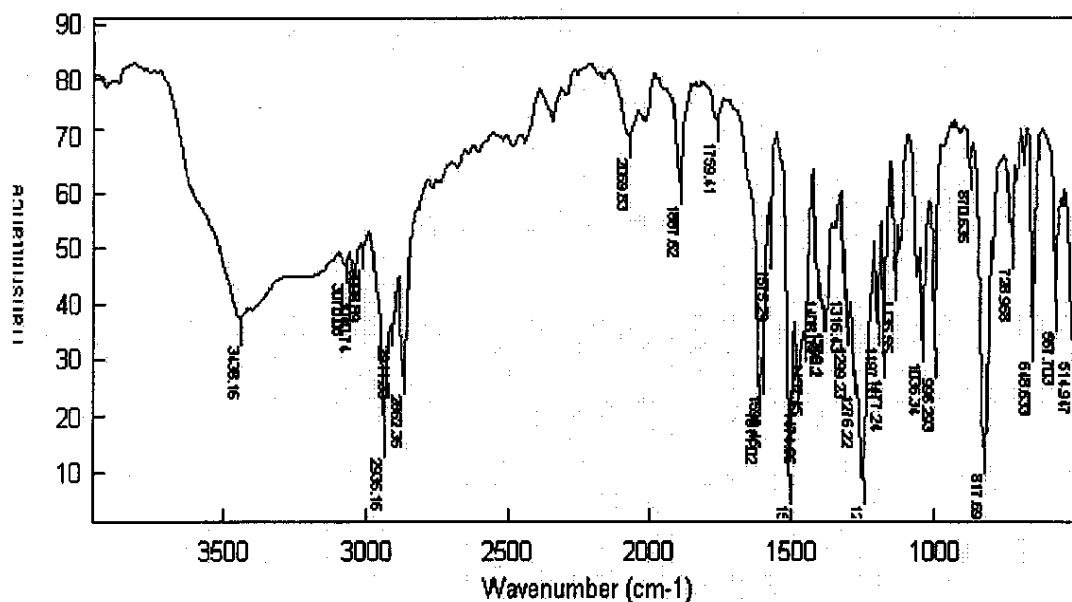
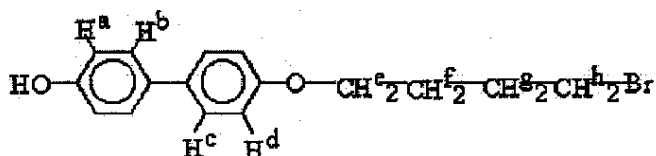


图 2.2 4-(6-溴代己氧基)-4'-羟基联苯的 IR 谱图

§2.4.2 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯的结构表征

4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯的 $^1\text{H NMR}$ (ppm) 谱图如图 2.7 所示, 各峰归属如下:

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| a: $\delta = 6.868$ (2H, 两重峰), | b(c): $\delta = 7.448$ (4H, 三重峰); |
| d: $\delta = 6.944$ (2H, 两重峰), | e: $\delta = 4.032$ (2H, 三重峰); |
| f: $\delta = 1.826$ (2H, 多重峰), | g: $\delta = 1.912$ (2H, 多重峰); |
| h: $\delta = 3.440$ (2H, 三重峰)。 | |



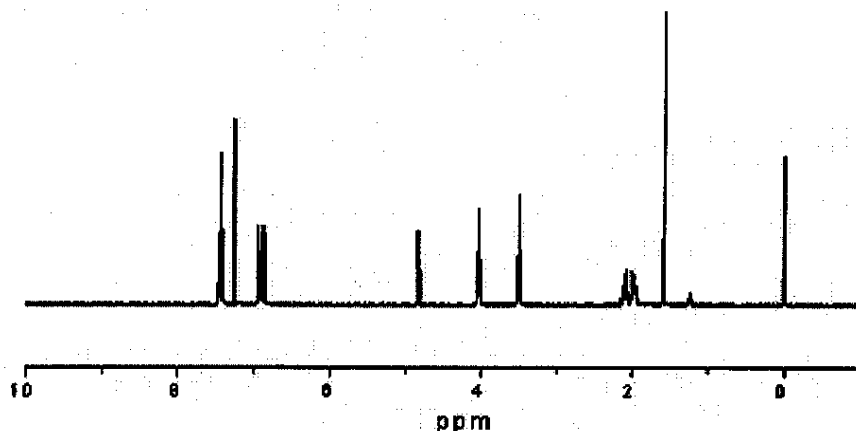


图 2.3 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯的红外谱图如图 2.4 所示, 由谱图可知, 3415.51cm^{-1} 处的峰为酚羟基 O-H 的伸缩振动峰; 3043.6cm^{-1} 处的峰为联苯上的 C-H 伸缩振动峰; 2945.8 、 2905.67 、 2867.64cm^{-1} 处的峰为饱和的 C-H 伸缩振动峰 (-CH₂-); 1609.85 、 1500.15 、 1448.2 、 1410.2cm^{-1} 处的峰为联苯上的 C=C 骨架振动峰; 1249.51 、 1054.93cm^{-1} 处的峰为芳基醚键 C-O-C 的伸缩振动峰; 1177.22cm^{-1} 处的峰为 -CH₂- 的弯曲振动峰; 1378.98 、 1193.61cm^{-1} 为酚羟基 O-H 变角和 C-O 伸缩振动相互作用产生的峰; 939.4cm^{-1} 处的峰为芳环的 C-H 弯曲振动峰; 816.64cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代; 578.22 、 561.16 、 511.11cm^{-1} 处的峰为溴化物的特征峰。

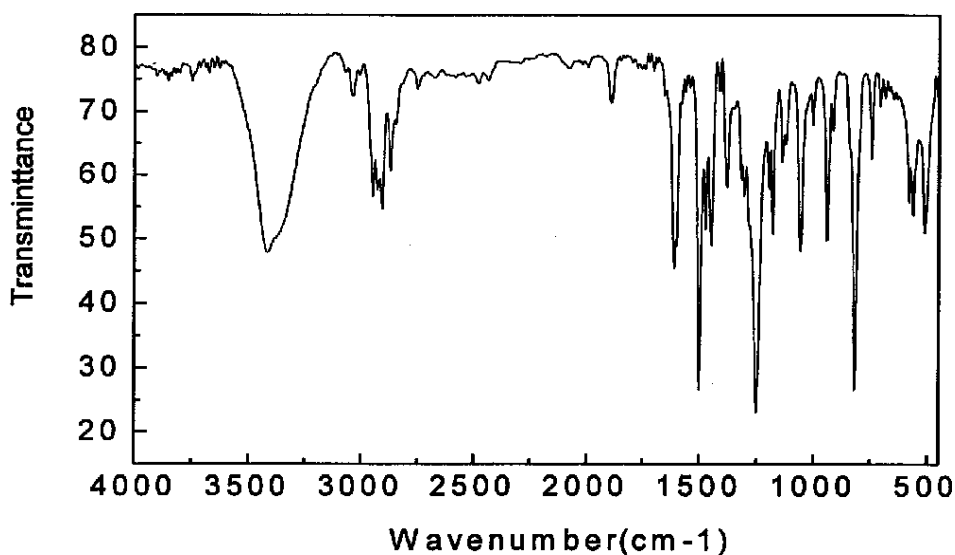
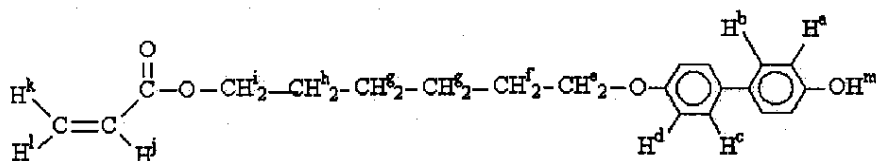


图 2.4 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯的 IR 谱图

§ 2.4.3 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的表征

4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的¹H NMR 谱图如图3.6所示, 各峰归属如下:

- a: $\delta=6.885$ (2H, 两重峰), b(c): $\delta=7.433$ (4H, 多重峰);
 d: $\delta=6.938$ (2H, 两重峰), e: $\delta=3.989$ (2H, 三重峰);
 f: $\delta=1.719$ (2H, 五重峰), g: $\delta=1.494$ (4H, 多重峰);
 h: $\delta=1.817$ (2H, 五重峰), i: $\delta=4.177$ (2H, 三重峰);
 j: $\delta=6.130$ (1H, 四重峰), k: $\delta=6.415$ (1H, 两重峰);
 l: $\delta=5.828$ (1H, 两重峰)。



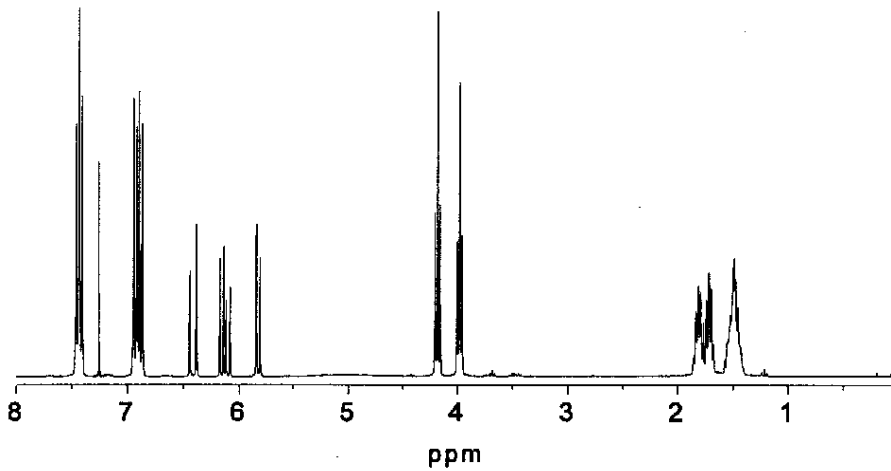


图2.2 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的红外谱图如图3.7所示，由谱图可知， 3274.6cm^{-1} 处的峰为酚羟基O-H的伸缩振动峰； 3035.84cm^{-1} 处的峰为联苯上的C-H伸缩振动峰； 2935.01 、 2865.43cm^{-1} 处的峰为饱和的C-H伸缩振动峰； 1731.27cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上羰基C=O的伸缩振动峰； 1636.36cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上C=C双键的伸缩振动峰； 1609.56 、 1574.76 、 1500.43 、 1471.92 、 1412.28cm^{-1} 处的峰为芳环上的C=C骨架振动峰； 1298.7 、 1070.35cm^{-1} 处的峰为 α 、 β 不饱和酯键的C-O-C伸缩振动峰； 1248.53 、 1032.97cm^{-1} 处的峰为芳基醚键C-O-C的伸缩振动峰； 1391.86 、 1198.7cm^{-1} 为酚羟基O-H变角和C-O伸缩振动相互作用产生的峰； 982.47cm^{-1} 处的峰证明有 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ -结构的存在； 1008.96 、 889.649cm^{-1} 处的峰为饱和C-C伸缩振动峰； 821.65cm^{-1} 处的C-H面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代。

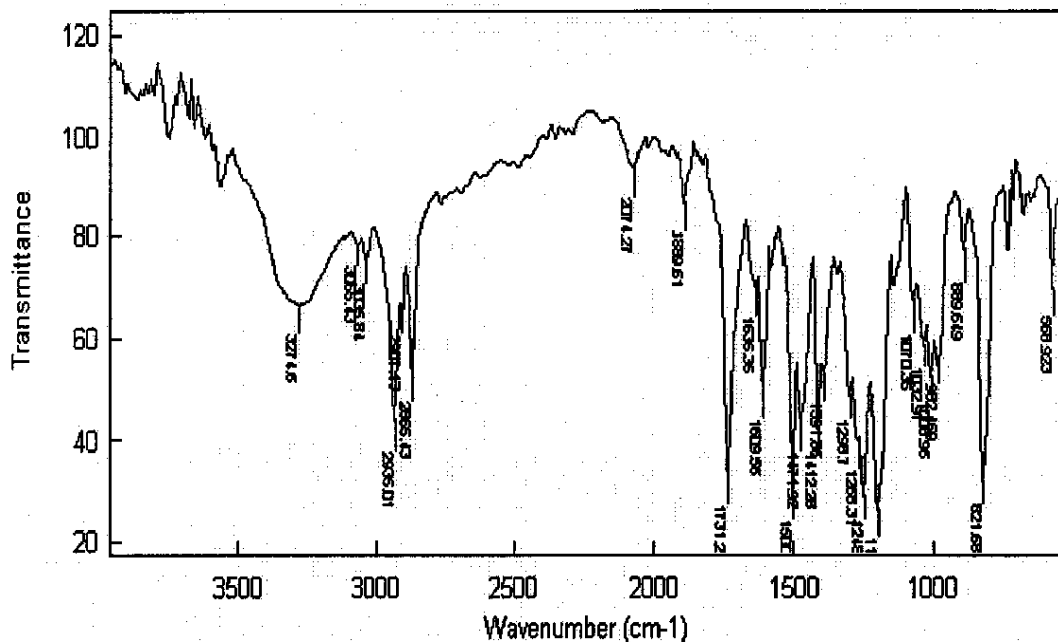


图2.3 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的IR谱图

§ 2.4.4 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的表征

4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的¹H NMR 谱图如图2.4所示, 各峰归属如下:

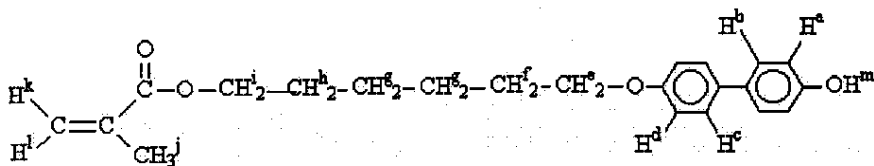
a(d): $\delta = 6.907$ (4H, 多重峰), b(c): $\delta = 7.425$ (4H, 多重峰);

e: $\delta = 3.972$ (2H, 三重峰), f: $\delta = 1.720$ (2H, 五重峰);

g: $\delta = 1.493$ (4H, 多重峰), h: $\delta = 1.816$ (2H, 五重峰);

i: $\delta = 4.168$ (2H, 三重峰), j: $\delta = 1.952$ (3H, 单重峰);

k: $\delta = 6.123$ (1H, 单重峰), l: $\delta = 5.566$ (1H, 单重峰)。



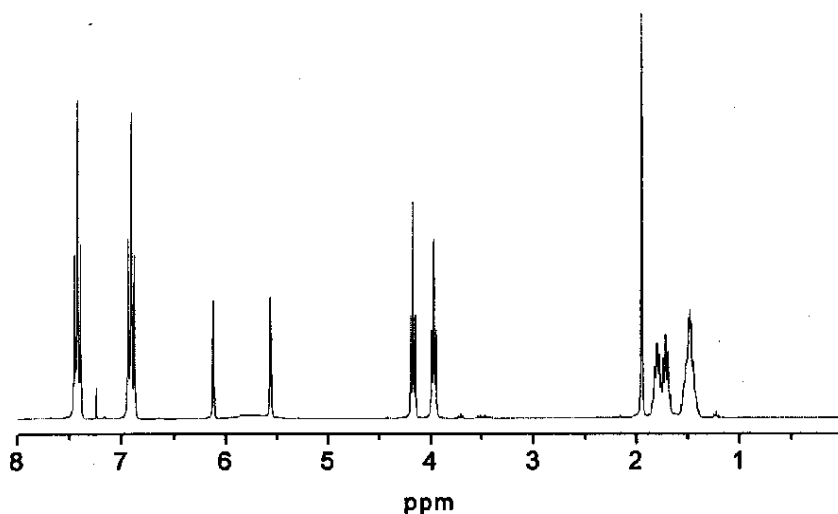


图2.4 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的¹H-NMR谱图

4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的红外谱图如图2.5所示，由谱图可知， 3344.28cm^{-1} 处的峰为酚羟基O-H的伸缩振动峰； 3037.43cm^{-1} 处的峰为芳环中的C-H伸缩振动峰； 2932.86 、 2861.38cm^{-1} 处的峰为饱和的C-H伸缩振动峰； 1719.22cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上羰基C=O的伸缩振动峰； 1637.5cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上C=C双键的伸缩振动峰； 1609.41 、 1573.62 、 1502.12 、 1451.17cm^{-1} 处的峰为芳环上的C=C骨架振动峰； 1247.14 、 1039.07cm^{-1} 处的峰为 α 、 β 不饱和酯键的伸缩振动峰和芳基醚键C-O-C的伸缩振动峰； 1376.82 、 1172.42cm^{-1} 处的峰为酚羟基O-H变角和C-O伸缩振动相互作用产生的峰； 995.11 、 939.32cm^{-1} 处的峰证明有 $-\text{CH}_2=\text{CR}_2-$ 结构的存在； 816.01cm^{-1} 处的C-H面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代。

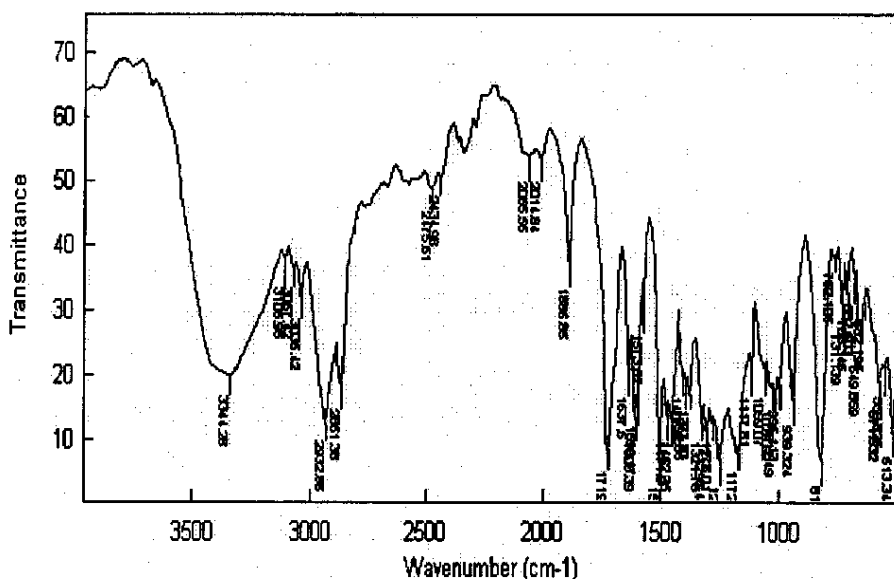


图2.5 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-羟基联苯的IR谱图

§ 2.4.5 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的表征

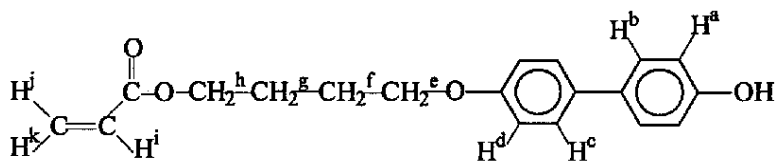
4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的¹H NMR 谱图如图2.6所示, 各峰归属如下:

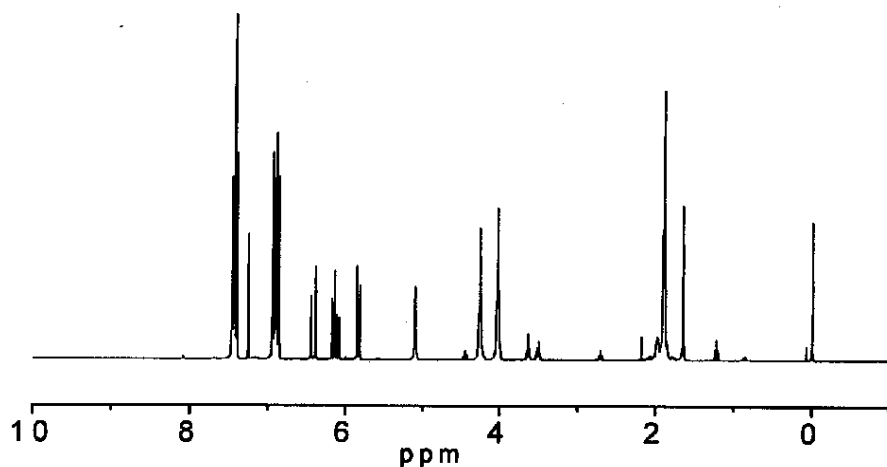
a(d): $\delta=6.958$ (4H, 多重峰), b(c): $\delta=7.433$ (4H, 多重峰);

e: $\delta=4.049$ (2H, 三重峰), f(g): $\delta=1.981$ (4H, 多重峰);

h: $\delta=4.270$ (2H, 三重峰), i: $\delta=6.121$ (1H, 四重峰);

j: $\delta=6.448$ (1H, 两重峰), k: $\delta=5.823$ (1H, 两重峰)。



图2.6 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的¹H-NMR谱图

§ 2.4.6 4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的表征

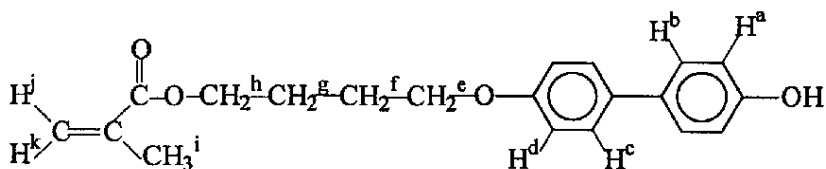
4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的¹H NMR 谱图如图2.7所示, 各峰归属如下:

a(d): $\delta = 6.890$ (4H, 多重峰), b(c): $\delta = 7.412$ (4H, 多重峰);

e: $\delta = 4.016$ (2H, 三重峰), f(g): $\delta = 1.904$ (4H, 多重峰);

h: $\delta = 4.241$ (2H, 三重峰), i: $\delta = 1.952$ (3H, 多重峰);

j: $\delta = 6.115$ (1H, 两重峰), k: $\delta = 5.565$ (1H, 两重峰)。



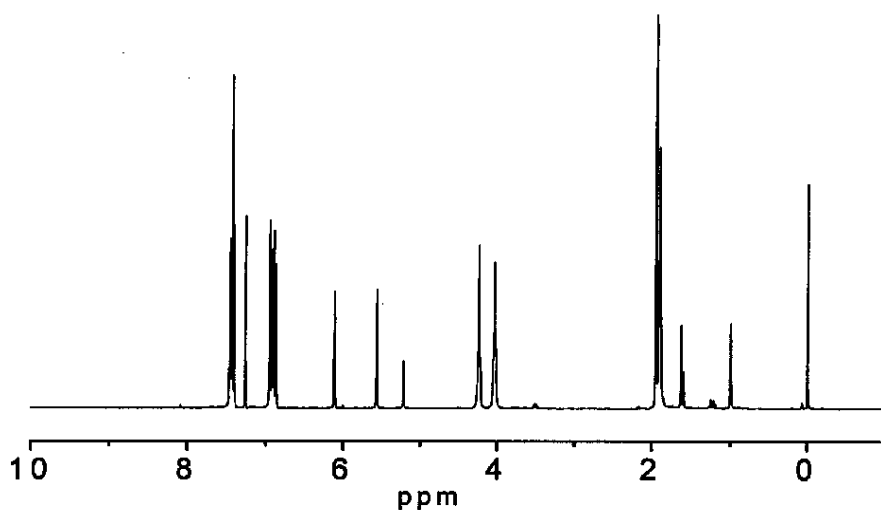


图2.7 4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯的¹H-NMR谱图

§ 2.4.7 (2S, 3S) —3—甲基—2—氯戊酸的表征

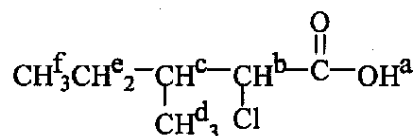
(2S,3S)-3-甲基-2-氯戊酸的¹H NMR 谱图如图 3.1 所示, 各峰归属如下:

a: $\delta = 11.2$ (1H, 单重峰); b: $\delta = 4.219$ (1H, 两重峰);

c: $\delta = 2.117$ (1H, 多重峰), d: $\delta = 1.039$ (3H, 两重峰);

e: $\delta = 1.330$ (2H, 多重峰); f: $\delta = 0.918$ (3H, 三重峰)。

核磁谱图证实了(2S,3S)-3-甲基-2-氯戊酸的结构, 比旋光度的测定表明其旋光度与文献相符^[1-7]。



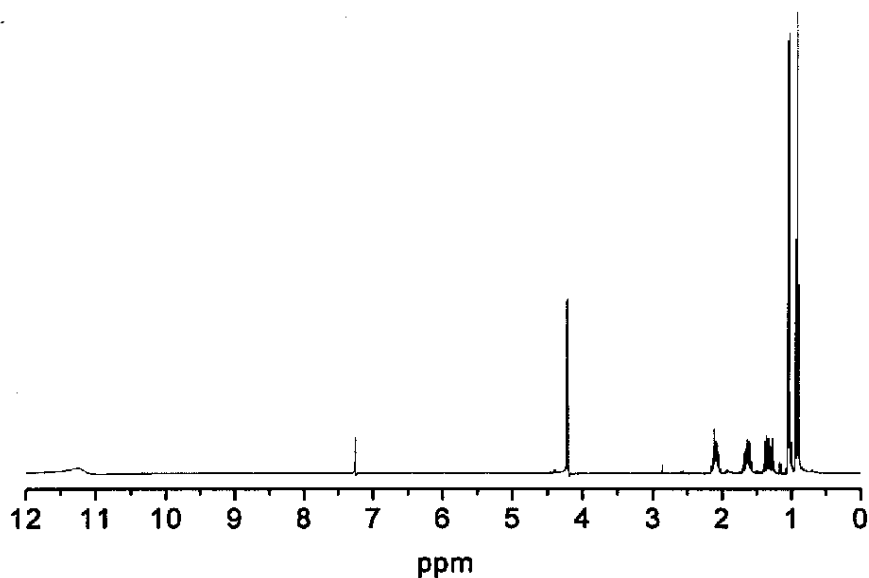


图 2.8 (2S,3S)-3-甲基-2-氯戊酸的 ^1H NMR 谱图

§ 2.4.8 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯表征

4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的 ^1H NMR 谱图如图 2.9 所示, 各峰归属如下:

- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| a: $\delta=7.157$ (2H, 两重峰), | b: $\delta=7.556$ (2H, 二重峰); |
| c: $\delta=7.485$ (2H, 二重峰), | d: $\delta=6.959$ (2H, 两重峰); |
| e: $\delta=3.988$ (2H, 三重峰), | f: $\delta=1.719$ (2H, 多重峰); |
| g(p): $\delta=1.499$ (6H, 多重峰), | h: $\delta=1.818$ (2H, 多重峰); |
| i: $\delta=4.174$ (2H, 三重峰), | j: $\delta=6.126$ (1H, 四重峰); |
| k: $\delta=6.409$ (1H, 两重峰), | l: $\delta=5.822$ (1H, 两重峰); |
| m: $\delta=4.480$ (1H, 四重峰), | n: $\delta=2.264$ (1H, 多重峰); |
| o: $\delta=1.135$ (3H, 三重峰), | q: $\delta=1.004$ (3H, 多重峰)。 |

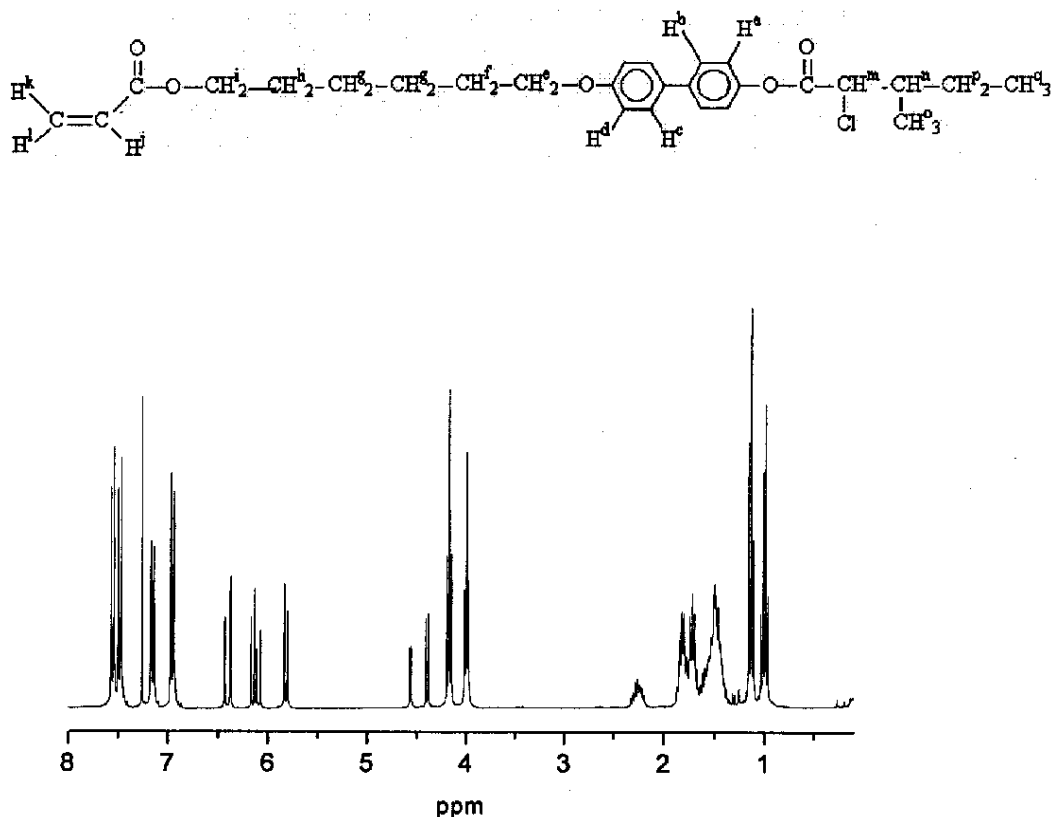


图2.9 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的¹H-NMR谱图

4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的红外谱图如图2.10所示, 由谱图可知, 3103.3、3063.8、3040.3 cm^{-1} 处的峰为不饱和碳上的C-H伸缩振动峰; 2964.2、2940.1、2912.8、2872.5 cm^{-1} 处的峰为饱和碳上的C-H伸缩振动峰; 1764.7 cm^{-1} 处的峰为酚酯上羰基的伸缩振动峰; 1728.3 cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上羰基的伸缩振动峰; 1636.0 cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上C=C双键的伸缩振动峰; 1606.5、1572.1、1498.4、1476.6、1413.8 cm^{-1} 处的峰为芳环上的C=C骨架振动峰; 1298.8、1286.8、1268.9、1203.1 cm^{-1} 处的峰为酯键的C-O-C伸缩振动峰; 1251.5、1041.7 cm^{-1} 处的峰为芳基醚键C-O-C的伸缩振动峰; 999.6、925.0 cm^{-1} 处的峰证明有 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ -结构的存在; 828.4 cm^{-1} 处的C-H面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代。

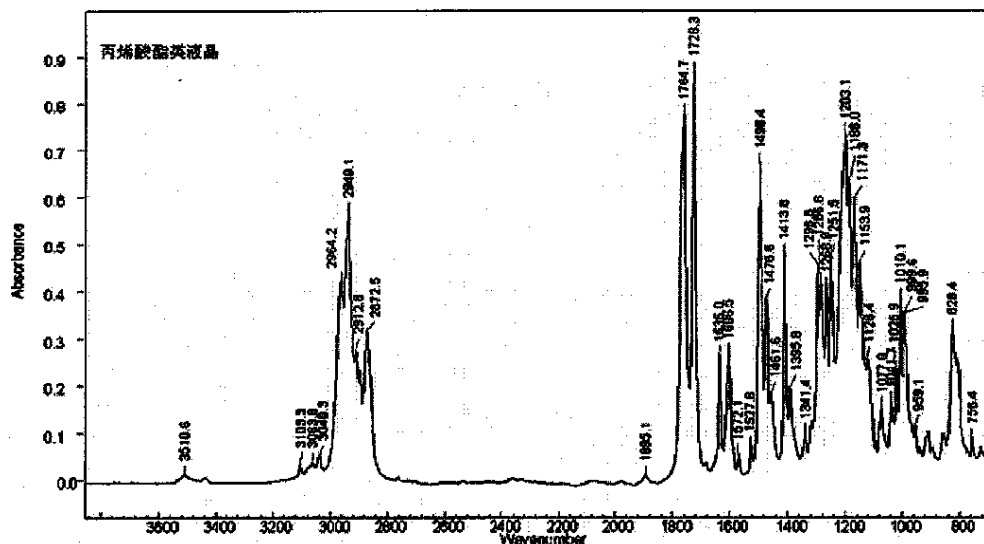


图2.10 4-(6-丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的IR谱图

§ 2.4.9 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯表征

4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的¹H NMR 谱图如图2.11所示, 各峰归属如下:

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| a: $\delta=7.155$ (2H, 多重峰), | b: $\delta=7.553$ (2H, 多重峰); |
| c: $\delta=7.434$ (2H, 两重峰), | d: $\delta=6.955$ (2H, 多重峰); |
| e: $\delta=3.998$ (2H, 三重峰), | f: $\delta=1.724$ (2H, 多重峰); |
| g: $\delta=1.500$ (4H, 多重峰), | h: $\delta=1.819$ (2H, 多重峰); |
| i: $\delta=4.152$ (2H, 三重峰), | j: $\delta=1.842$ (1H, 单重峰); |
| k: $\delta=6.100$ (1H, 单重峰), | l: $\delta=5.549$ (1H, 单重峰); |
| m: $\delta=4.395$ (1H, 单重峰), | n: $\delta=2.250$ (1H, 多重峰); |
| o: $\delta=1.132$ (3H, 三重峰), | p: $\delta=1.340$ (2H, 多重峰); |
| q: $\delta=0.999$ (3H, 多重峰)。 | |

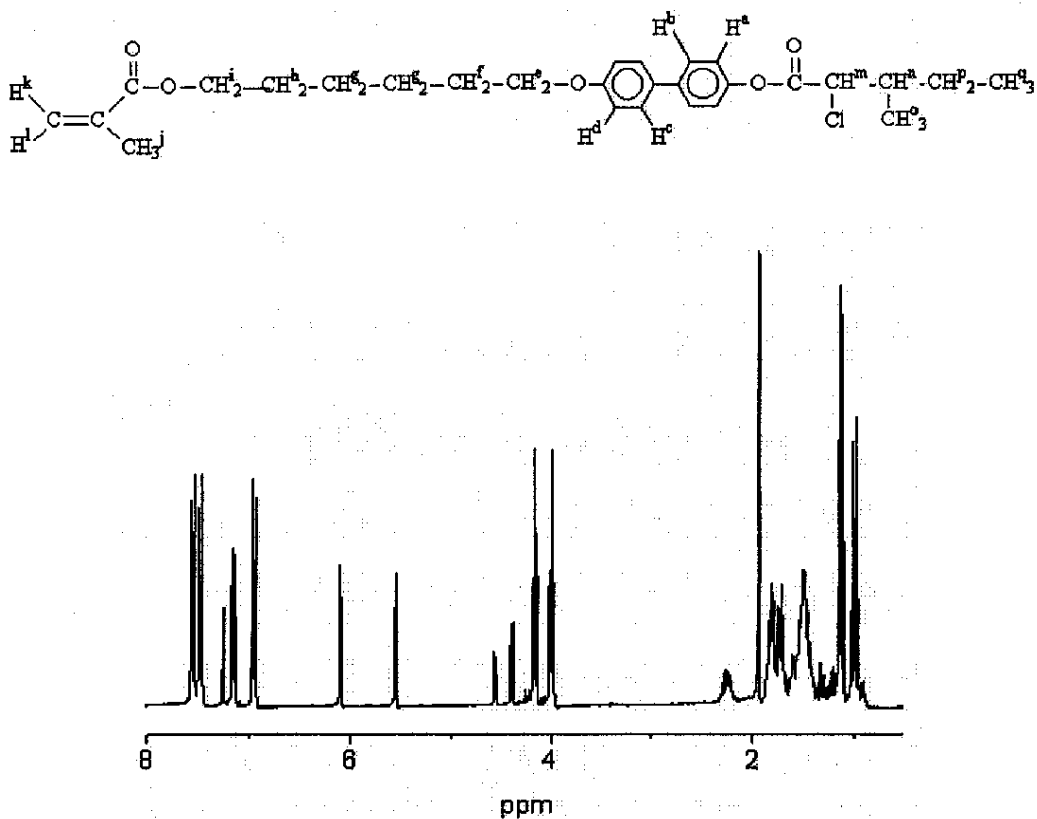


图2.11 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的¹H-NMR谱图

4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的红外谱图如图2.12所示,由谱图可知, 3038.3 cm^{-1} 处的峰为不饱和碳上的C-H伸缩振动峰; 2966.2、2936.9、2876.7 cm^{-1} 处的峰为饱和碳上的C-H伸缩振动峰; 1769.7 cm^{-1} 处的峰为酚酯上羰基的伸缩振动峰; 1717.5 cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上羰基的伸缩振动峰; 1638.8 cm^{-1} 处的峰为甲基丙烯酸酯上C=C双键的伸缩振动峰; 1608.9、1571.8、1497.1、1466.9 cm^{-1} 处的峰为芳环上的C=C骨架振动峰; 1294.9、1267.3、1202.2、1167.1 cm^{-1} 处的峰为酯键的C-O-C伸缩振动峰; 1246.2、1015.0 cm^{-1} 处的峰为芳基醚键C-O-C的伸缩振动峰; 940.3 cm^{-1} 处的峰证明有 $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ 结构的存在; 827.3 cm^{-1} 处的C-H面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代。

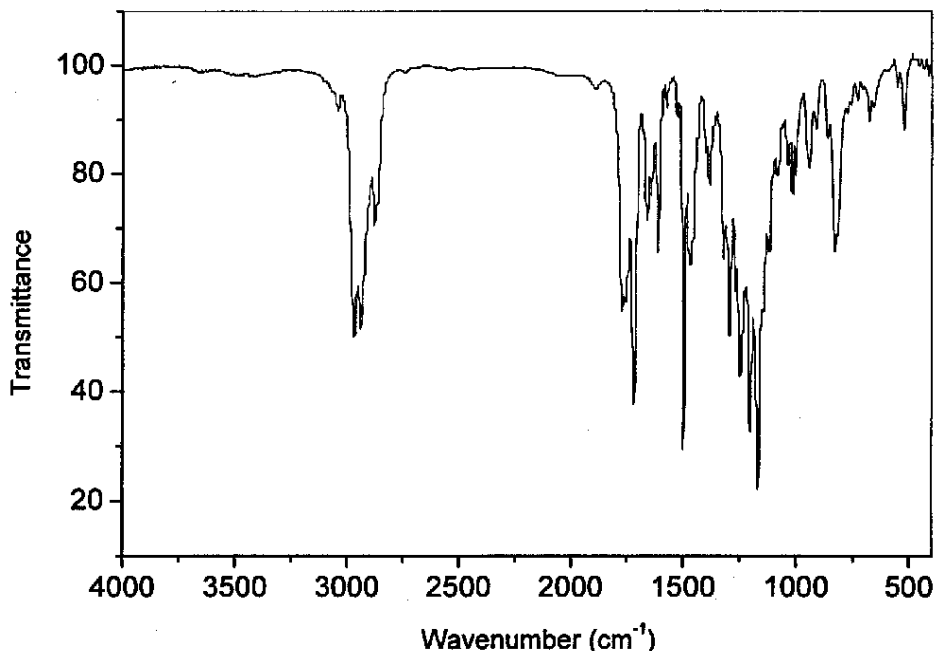


图2.12 4-(6-甲基丙烯酰己氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的IR谱图

§ 2.4.10 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的表征

4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的¹H NMR谱图如图2.13所示, 各峰归属如下:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| a: $\delta=7.142$ (2H, 两重峰), | b: $\delta=7.565$ (2H, 二重峰); |
| c: $\delta=7.542$ (2H, 二重峰), | d: $\delta=6.947$ (2H, 两重峰); |
| e: $\delta=4.026$ (2H, 三重峰), | f(g): $\delta=1.899$ (4H, 多重峰); |
| h: $\delta=4.266$ (2H, 三重峰), | i: $\delta=6.119$ (1H, 四重峰); |
| j: $\delta=6.387$ (1H, 两重峰), | k: $\delta=5.816$ (1H, 两重峰); |
| l: $\delta=4.411$ (1H, 四重峰), | m: $\delta=2.225$ (1H, 多重峰); |
| n: $\delta=1.136$ (3H, 多重峰), | o: $\delta=1.597$ (2H, 多重峰); |
| p: $\delta=0.994$ (3H, 多重峰)。 | |

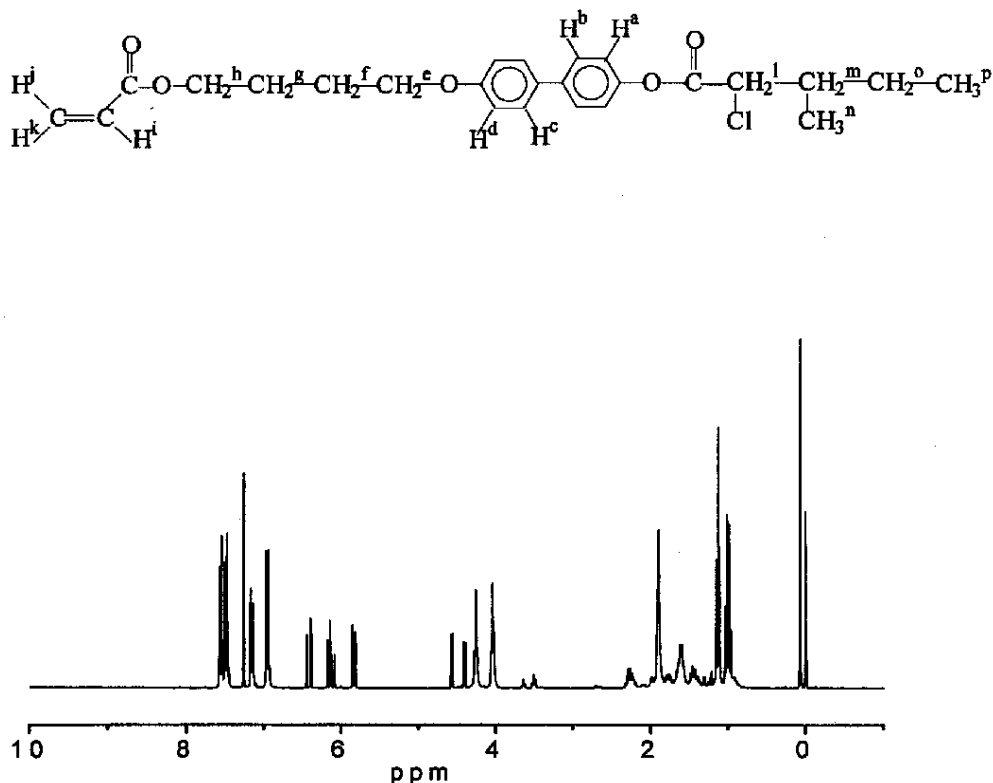


图2.13 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的¹H-NMR谱图

§ 2.4.11 4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的表征

4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的¹H NMR 谱图如图2.14所示, 各峰归属如下:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| a: $\delta=7.143$ (2H, 两重峰), | b: $\delta=7.548$ (2H, 两重峰); |
| c: $\delta=7.495$ (2H, 两重峰), | d: $\delta=6.946$ (2H, 两重峰); |
| e: $\delta=4.029$ (2H, 三重峰), | f(g): $\delta=1.899$ (4H, 多重峰); |
| h: $\delta=4.223$ (2H, 三重峰), | i: $\delta=1.599$ (1H, 多重峰); |
| j: $\delta=6.113$ (1H, 多重峰), | k: $\delta=5.596$ (1H, 多重峰); |
| l: $\delta=4.409$ (1H, 四重峰), | m: $\delta=2.286$ (1H, 多重峰); |
| n: $\delta=1.136$ (3H, 多重峰), | o: $\delta=1.440$ (2H, 多重峰); |
| p: $\delta=0.970$ (3H, 多重峰)。 | |

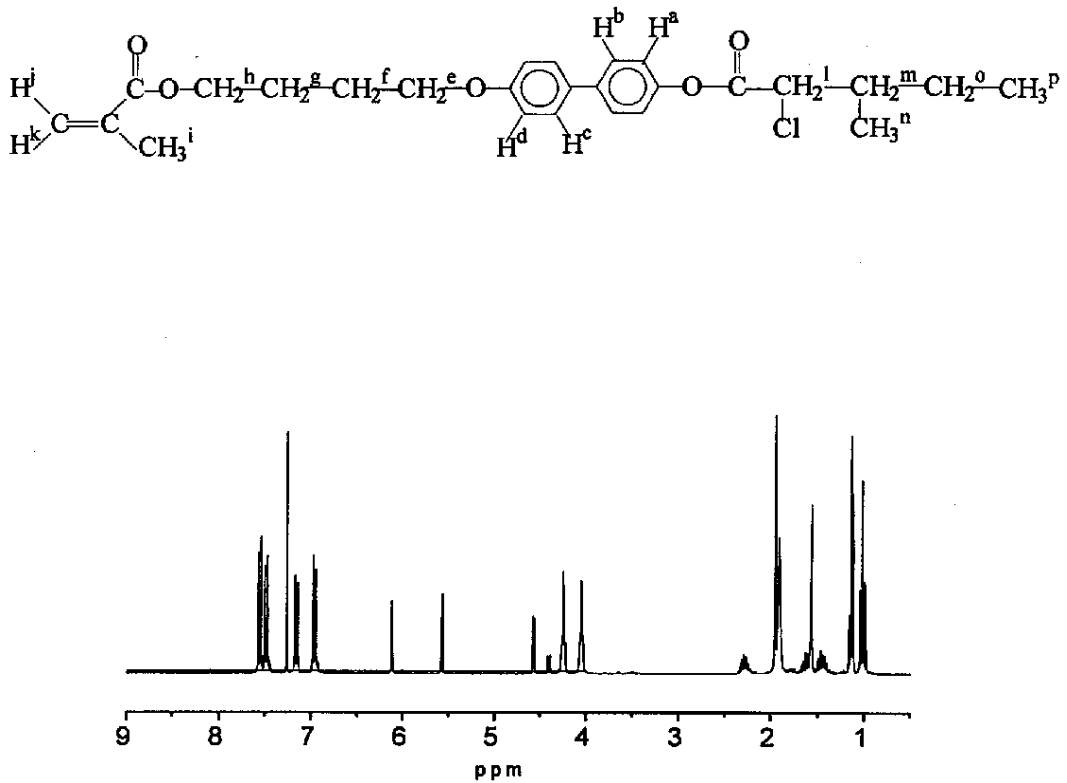


图2.14 4-(4-甲基丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯的¹H-NMR谱图

§ 2.5 结论

本章设计合成了含不同柔性基团的丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类铁电液晶中间体和单体。并且通过DSC、IR、¹HNMR、旋光仪、元素分析等对各中间体和单体进行了表征，确定了最终化合物即为目标化合物。

第三章 结果与讨论

§ 3.1 (甲基)丙烯酸类铁电液晶聚合物的合成

称取2.0g(甲基)丙烯酸酯类液晶单体溶于适量干燥重蒸N,N-二甲基甲酰胺中,加入适量AIBN,电磁搅拌至全溶后,减压抽真空30min,水浴控温于65℃反应24h。然后将反应液倒入无水甲醇中沉淀,过滤,得到白色固体。干燥后,将所得固体溶于二氯甲烷中,再倒入无水甲醇中再次沉淀,过滤,真空干燥,得白色粉末状固体。

§ 3.2 (甲基)丙烯酸类铁电液晶聚合物的表征

丙烯酸酯类液晶聚合物 PP6ACI 的 $^1\text{H NMR}$ 如图 3.1 所示,与丙烯酸酯类液晶单体的 $^1\text{H NMR}$ 相比,在 $\delta = 5.5\sim 6.5$ 的双键特征峰已消失,说明单体已聚合完全。

丙烯酸酯类液晶聚合物的 IR 谱图如图 3.2 所示:由谱图可知, 3039.1cm^{-1} 处的峰为联苯上的 C-H 伸缩振动峰; 2964.8 、 2939.0 、 2866.9cm^{-1} 处的峰为饱和碳上的 C-H 伸缩振动峰; 1767.0cm^{-1} 处的峰为酚酯上羰基的伸缩振动峰; 1737.2cm^{-1} 处的峰为丙烯酸酯上羰基的伸缩振动峰; 1608.2 、 1571.8 、 1497.5 、 1469.3 、 1386.2cm^{-1} 处的峰为芳环上的 C=C 骨架振动峰; 1290.2 、 1268.0 、 1078.7cm^{-1} 处的峰为酯键的 C-O-C 伸缩振动峰; 1246.2 、 1035.0cm^{-1} 处的峰为芳基醚键 C-O-C 的伸缩振动峰; 827.8cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代;单体中丙烯酸酯上 C=C 双键在 1636.0cm^{-1} 处的伸缩振动峰已经消失,表明丙烯酸酯类液晶单体已反应完全。

甲基丙烯酸酯类液晶聚合物的 IR 谱图如图 3.3 所示:由谱图可知, 3037.91cm^{-1} 处的峰为联苯上的 C-H 伸缩振动峰; 2938.06 、 2865.85cm^{-1} 处的峰为饱和碳上的 C-H 伸缩振动峰; 1767.56cm^{-1} 处的峰为酚酯上羰基的伸缩振动峰; 1727.31cm^{-1} 处的峰为甲基丙烯酸酯上羰基的伸缩振动峰; 1607.61 、 1571.78 、 1496.0 、 1472.16 、 1384.69cm^{-1} 处的峰为芳环上的 C=C 骨架振动峰; 1288.99 、

1076.49 cm^{-1} 处的峰为酯键的 C-O-C 伸缩振动峰; 1244.45、1035.61 cm^{-1} 处的峰为芳基醚键 C-O-C 的伸缩振动峰; 827.24 cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动峰表明芳基为对位取代; 单体中甲基丙烯酸酯上 C=C 双键在 1638.8 cm^{-1} 处的伸缩振动峰已经消失, 表明单体已反应完全。

§ 3.3 聚合物的产率和分子量分布

通过加入不同单体, 经过反应和提纯处理, 得到不同的产率的聚合物。同时通过GPC测得聚合物的相对分子量及分子量分布曲线, 其K, α 以聚甲基丙烯酸甲酯为基准, 数据见表3-1。因为侧链为4个碳丙烯酸酯类比6个碳的空间排斥作用大, 柔性间隔基为4个碳的单体相对于柔性间隔基为6个碳的单体自由基聚合所得到的聚合物分子量要小, 所以在单体和引发剂浓度相当的情况下, 柔性间隔基为4个碳的单体产率也较低, 但是分子量分布相对要窄。这和表3-1得到的实验结果是吻合的。

Polymer	Yield(%)	Mn	Mw	d
PP4ACI	84	7670	9657	1.26
PP4BCI	88	10310	16446	1.60
PP6ACI	88	12000	15689	1.31
PP6BCI	92	18736	34300	1.83

表3-1 各聚合物的产率及分子量

§ 3.4 聚合条件的影响

我们知道, 聚合条件(包括引发剂含量、单体浓度、聚合时间、聚合温度、溶剂等)对聚合反应、聚合物的性能等均有影响, 聚合条件不同, 聚合反应收率及聚合物性能都会有所不同, 在实验过程中, 着重研究了不同引发剂浓度对单体转化率的影响, 并寻找出最佳聚合条件。

随着引发剂含量的增加, 单体的转化率明显提高, 按照自由基聚合理论^[137], 引发剂含量的增加会使转化率提高, 分子量分布也会变窄, 但同时会导致聚合物分子量下降。

以P6ACl为例,通过改变单体和引发剂AIBN的摩尔百分比,聚合得到三种不同分子量的丙烯酸酯类液晶聚合物,由GPC法测得相对于PMMA的数均分子量、重均分子量和分子量分布宽度分别为:

P6ACl 1: $M_n=8970$, $M_w=11487$, $d=1.28$;

P6ACl 2: $M_n=12000$, $M_w=15689$, $d=1.31$;

P6ACl 3: $M_n=12330$, $M_w=16542$, $d=1.34$.

随着引发剂用量的减少,可以发现分子量明显提高,但是分子量分布变宽。由于测定的是相对分子量,所以通过对比加入引发剂的用量来调整分子量。

不同单体浓度的聚合反应,经过处理后得到产品,发现随着单体浓度的增加,产率增加。因此在聚合过程中,尽量少用溶剂,一般30~40ml即可。

通过实验,确定P6ACl和P6BCl的聚合温度为65℃,发现在聚合过程中,同等条件下P4ACl和P4BCl比P6ACl和P6BCl聚合产率很低,所以将P4ACl和P4BCl在65℃下先聚合24h,然后升高温度到75℃,可以得到较高的产率,但是分子量分布比P6ACl和P6BCl宽。

通过实验发现,在65℃下反应12h,产率一般为60%左右,当反应24h时候,产率为80—90%,得到较高的收率。因此反应时间定为24h。

曾经用甲苯作溶剂,发现聚合产率较低,而且分子量分布较宽,用DMF得到较满意的结果。

§ 3.5 各单体的 DSC 研究

为了消除热历史的影响,对所合成的单体均先升温熔融至各向同性后,再以为的速率降温至相转变温度以下,然后对所合成的单体进行了二次升温 and 降温扫描。

图3.4为单体P4ACl在速率为5℃/min下的二次升温 and 降温DSC曲线,其相转变温度列于表2中。单体P4ACl在升温过程中出现两个吸热峰,第一个吸热峰为半结晶态(K)向液晶相的转变,第二个吸热峰为液晶相向各向同性的液态(I)的转变。DSC二次降温曲线都出现的两个放热峰,分别对应于各向同性液态—液晶态,液晶态—半结晶态的转变。这与热台偏光显微镜所观察到的结果一致。

图3.5为单体P4BCl在速率为5℃/min下的二次升温 and 降温DSC曲线,其相转

变温度列于表3-2中。在单体P4BCl升温过程中也只出现一个吸热峰,为单体P4BCl的熔融峰。P4BCl的DSC二次降温曲线也只出现的一个放热峰,与升温曲线上的吸热峰相对应,为单体P4BCl的结晶峰。从DSC曲线判断,其没有液晶性。热台偏光显微镜观察其由液态缓慢冷却至固态的过程中也未观察到液晶态结构。

图3.6为单体P6ACl在速率为5°C/min下的二次升温 and 降温DSC曲线,其相转变温度列于表2中。由图可见,单体P6ACl在二次升温过程中均出现四个吸热峰。第一个吸热峰为冷冻在玻璃态的向列相亚稳态液晶转变峰,第二个吸热峰为单体中的各向异性的晶态向较高有序的液晶态的转变,第三个吸热峰为较高有序的液晶态向向列相的转变,第四个吸热峰为向列相向各向同性液态的转变。DSC二次降温曲线所出现的四个放热峰,分别对应于各向同性液态—向列相,向列相—近晶相,近晶相—液晶玻璃态的转变,玻璃态下的向列相亚稳态液晶转变峰。

图3.7为单体P6BCl在速率为5°C/min下的二次升温 and 降温DSC曲线,其相转变温度列于表2中。由图可见,单体P6BCl在二次升温过程中只在61.6°C处出现一个熔融峰,从DSC曲线判断,单体P6BCl没有液晶性。热台偏光显微镜观察其由液态缓慢冷却至固态的过程中也未观察到液晶态结构。

表3-2列出了各单体的相转变温度。由表中数据可知,柔性间隔基为四个碳的单体的清亮点顺序为:P4ACl < P4BCl,柔性间隔基为六个碳的单体的清亮点顺序为:P6ACl < P6BCl。由此可得以下结论,单体的清亮点与柔性间隔基的长短没有明显的关系,而与主链的结构有关。含有相同柔性间隔基的丙烯酸类单体的清亮点要比甲基丙烯酸类单体的要明显的低。

Monomer		T(°C)
P4ACl	Heating	30.7, 43.9
	Cooling	26.3, 40.7
P4BCl	Heating	28.3
	Cooling	17.0
P6ACl	Heating	-8.7, 6.7, 10.4, 28.3
	Cooling	-16.5, 5.3, 9.2, 26.3
P6BCl	Heating	61.6

表3-2 各单体的相转变温度

§ 3.6 各单体的 POM 研究

通常, 液晶物质的熔体粘度较高, 阻碍着液晶态结构的形成, 在升温过程中难以形成液晶态结构, 而在降温过程容易形成液晶态结构。本文中在升温过程中也未观察到明显的液晶结构。

将P4ACl加热到60℃并恒温15min使试样完全熔融, 变为各向同性状态。然后以5℃/min等速降温, 进行热台偏光显微镜观察。随着温度的降低, 各向同性液相逐渐发生分相, 视野中出现许多很小的球状粒子, 进入液晶态, 并且球状粒子逐渐长大, 逐渐呈现出清晰的N相所特有的球粒结构(图3.8)。

将P6ACl加热到50℃并恒温15min使试样完全熔融, 变为各向同性状态, 然后以5℃/min等速降温, 进行热台偏光显微镜观察。随着温度的降低, 各向同性液相逐渐发生分相, 视野中出现许多很小的球状粒子, 进入液晶态, 并呈现出清晰的N相所特有的纹影状结构(图3.9a)。在28℃(清亮点为28.3℃)退火处理10min, 粒子尺寸逐渐变大, 相互重叠(图3.9b)。进一步降温, 结构变化很小(图3.9c)。在边缘地区还观察到典型的向列相球粒结构(图3.9d)。

§ 3.7 各聚合物的 DSC 研究

为了消除热历史的影响, 对聚合物也进行了二次升温 and 降温扫描。图3.10为聚合物PP4ACl在速率为5℃/min下的二次升温 and 降温DSC曲线, 其相转变温度列于表3-3中。由图可见, 该聚合物在升温过程中于66.9℃出现玻璃化转变, 而85.8℃的吸热峰则为聚合物的熔融峰。在二次降温过程中, 71.2℃出现聚合物由液态至固态的结晶峰, 而DSC曲线于62.7℃处的拐折则为玻璃化转变。热台偏光显微镜观察聚合物由各向同性液态缓慢冷却至固态的过程中也未观察到液晶态结构。

图3.11为聚合物PP4BCl在速率为5℃/min下的二次升温 and 降温DSC曲线, 其相转变温度列于表3.3中。在PP4BCl的二次升温DSC曲线上仅出现一个吸热峰。在二次降温过程中, 于71.2℃出现聚合物由液态至固态的结晶峰。热台偏光显微镜观察到液态液晶态结构。

图3.12为聚合物PP6ACl在速率为5℃/min下的二次升温 and 降温DSC曲线, 其相转变温度列于表3-3中。由图可见, 在PP6ACl的DSC二次升温曲线上出现三个

吸热峰,分别对应于从固态到近晶相的转变、近晶相向向列相转变和从向列态向各向同性态的转变,即清亮点。DSC二次降温曲线上所出现三个放热峰与升温曲线上所出现的三个吸热峰相对应,这与偏光显微镜观察到的结果一致。

图3.13为聚合物PP6BCI在速率为5°C/min下的二次升温 and 降温DSC曲线,其相转变温度列于表3中。由图可见,在PP6BCI的DSC升温曲线上,42.1°C为聚合物的玻璃化转变,85.8°C为聚合物的熔融峰(T_m)。在降温过程中,于71.2°C出现聚合物由液态至固态的结晶峰。热台偏光显微镜未观察到液晶态结构。

Monomer		T _g (°C)	T (°C)
PP4ACI	Heating	66.9	g105.5I
	Cooling	62.7	g103.4I
PP4BCI	Heating	—	g79.8I
	Cooling	—	g74.5I
PP6ACI	Heating	61.4	g67.4 S 83.4N 95.1I
	Cooling	—	g 64.5 S 82.3 N 92.6I
PP6BCI	Heating	42.1	g85.8I
	Cooling	—	g71.2I

表3-3 各聚合物的相转变温度

§ 3.8 聚合物 PP6ACI 的液晶态结构研究

为了表征丙烯酸酯类液晶聚合物PP6ACI液晶相的类型,将聚合物加热到110.7°C并恒温15min使试样完全熔融,变为各向同性状态(图3.14a,无双折射)。然后以5°C/min等速降温,进行热台偏光显微镜观察。随着温度的降低,原为单一液相的样品发生分相,视野中出现许多很小的球状粒子,进入液晶态(图3.14b),并且球状粒子逐渐长大,逐渐呈现出清晰的N相所特有的球粒结构(图3.14c)。在96.4°C(清亮点100.7°C)退火处理1min,出现近晶相结构(图3.14d),退火处理10min,清晰地出现手性S_C相特有的螺旋状线条的焦锥状扇型液晶态结构(图3.14e disclination lines in the focal conic fan-shaped texture),继续降低温度,该结构不再变化(图3.14f, g, h)。

§ 3.9 聚合物 PP6ACI 的 X-射线衍射

本文采用Rigaku D/max 2500V PCX 型X-射线衍射仪测定了聚合物PP6ACI不同温度下的X-射线衍射曲线。图2.27为聚合物的变温X-射线衍射图。在21℃时(图3.15 A), 在 $2\theta=19.82^\circ$ 出现一较强的弥散衍射峰, 相当于 $d=44.8\text{nm}$; 在小角 $2\theta=6.4^\circ$ 有一个很弱的弥散衍射峰。当升温到65℃时(图3.15 B), 弥散的衍射峰移至 $2\theta=19.62^\circ$, 相当于 $d=45.2\text{nm}$ 。当升温到80℃时(图3.15 C), 弥散的衍射峰移至 $2\theta=19.14^\circ$, 相当于 $d=46.3\text{nm}$ 。当升温到110℃时(图3.15 D), 弥散的衍射峰移至 $2\theta=18.66^\circ$, 相当于 $d=47.5\text{nm}$ 。在升温过程中, 弥散衍射峰变得越来越宽, 强度越来越弱, 说明在升温过程中, 聚合物的有序性降低。结合DSC谱图和POM的观察, 在80℃时, 聚合物处于近晶相。在21℃时, 聚合物处于玻璃态。

图3.16为丙烯酸酯类液晶聚合物的变温X-射线衍射图, 在21℃时, 在 $2\theta=19.88^\circ$ 左右出现一较强的弥散的衍射峰相当于 $d=44.6\text{nm}$, 其内环弱而弥散(图3.16A), 说明在分子链方向无序。当聚合物由各向同性液态降温到94℃, 并退火处理3小时后, 在 $2\theta=19.84^\circ$ 左右出现一更强的弥散的衍射峰相当于 $d=44.7\text{nm}$, 其内环在 $2\theta=3.72^\circ$ 、 6.20° 和 11.04° 出现三个尖锐的衍射峰(图3.16B), 相当于 $d=237.3$ 、 142.4 和 80.1nm , 表明聚合物有明显的规则层状结构, 结合DSC谱图和POM观察到的液晶态织构, 说明聚合物处于手性近晶C相(S_c^*)。

§ 3.10 结论

从以上对单体和聚合物的DSC及热台偏光显微镜的表征可以得到以下结论, 所合成的单体及相对应的聚合物所表现的液晶性与所设计的分子的柔性间隔基及主链有关。丙烯酸酯类单体(柔性间隔基为四或六个碳)均具有液晶性。而甲基丙烯酸酯类(柔性间隔基为四或六个碳)没有液晶性。聚合物中只有柔性间隔基为六个碳的丙烯酸酯类聚合物, 表现出手性 S_c 相特有的螺旋状线条的焦锥状扇型液晶态织构。

综上所述, 在引入相同的刚性基团, 聚合物是否有液晶性与柔性间隔基和主链的结构息息相关。只有当柔性间隔基达到一定程度(本文中6个碳以上), 才能观察到液晶性。同时, 主链上的取代基也会影响影响该聚合物的液晶性。

附图

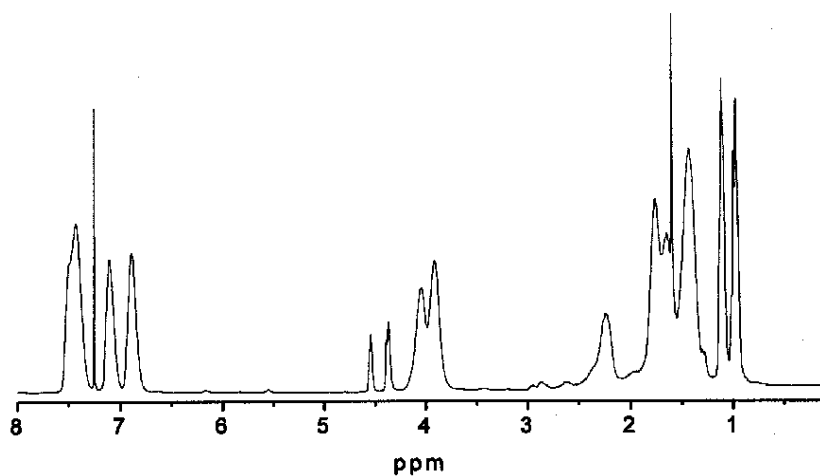
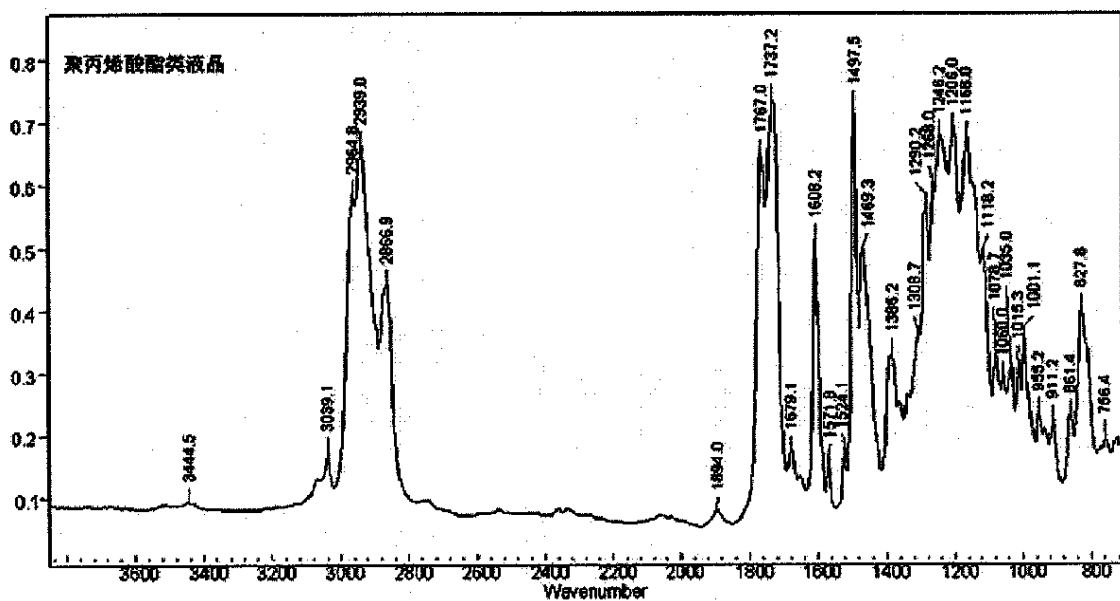
图 3.1 丙烯酸酯类液晶聚合物的 ^1H NMR 谱图

图 3.2 丙烯酸酯类液晶聚合物的 IR 谱图

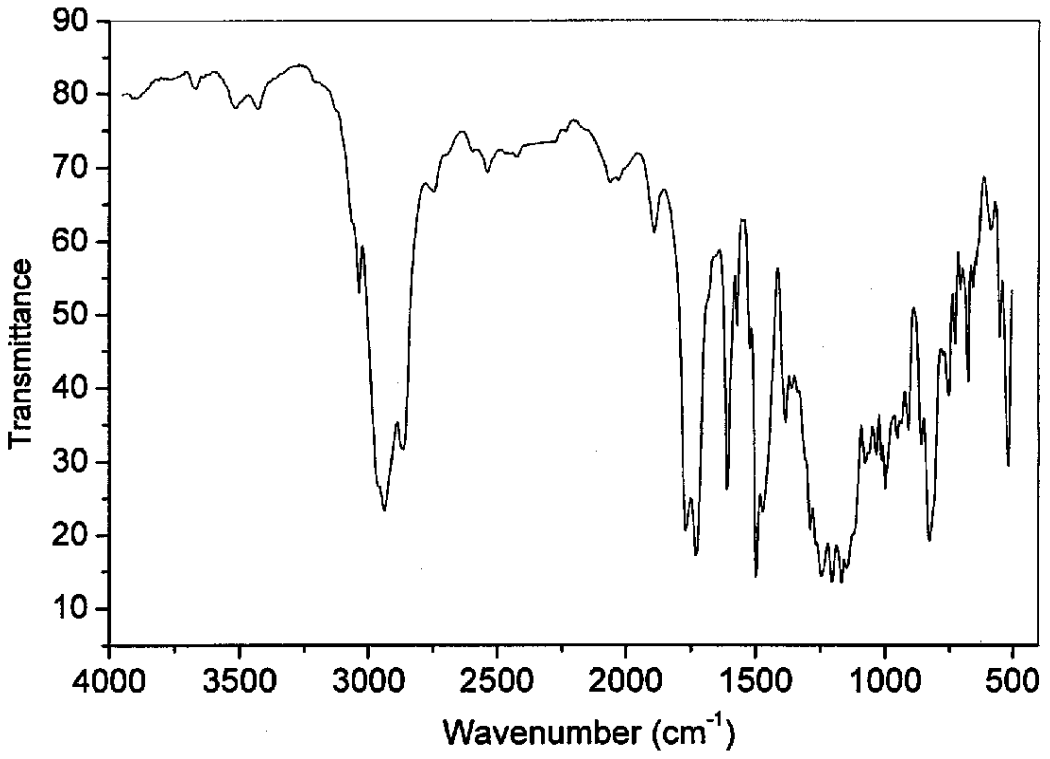


图 3.3 甲基丙烯酸酯类液晶聚合物的 IR 谱图

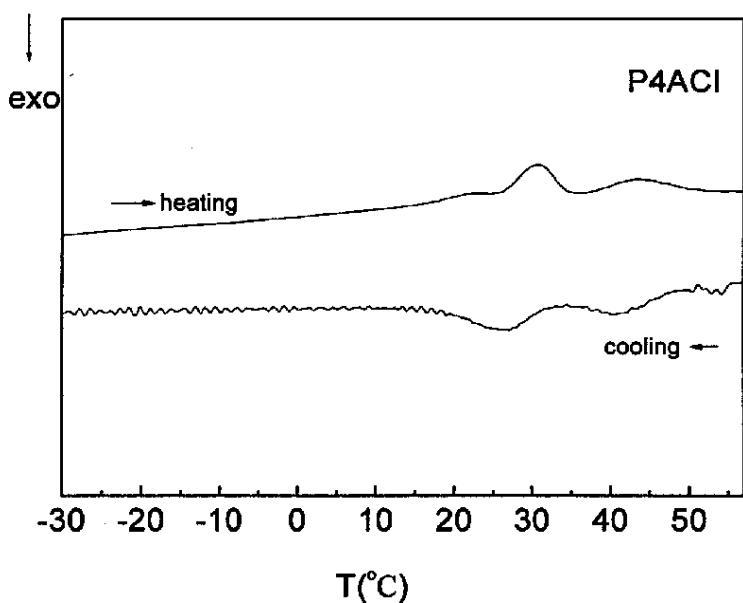


图 3.4 单体 P4ACl 的 DSC 谱图 (升降温速率均为 5°C/min)

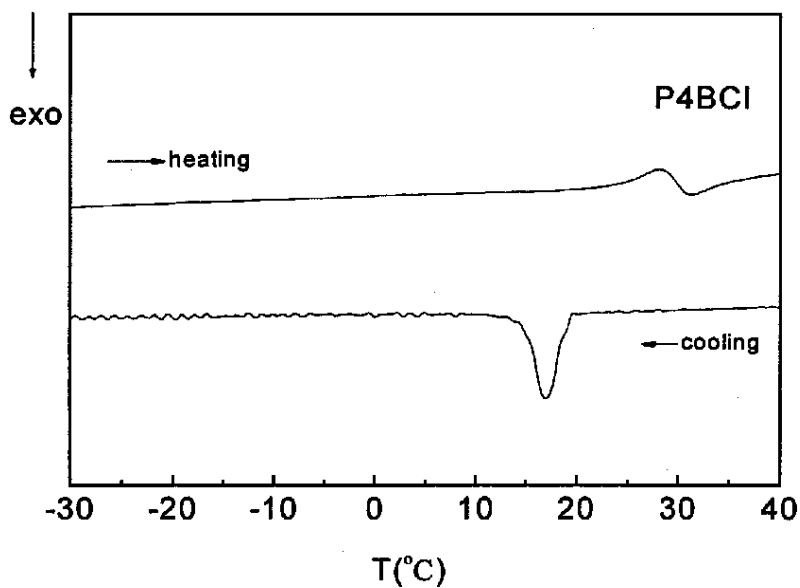


图 3.5 单体 P4BCl 的 DSC 谱图 (升降温速率均为 5°C/min)

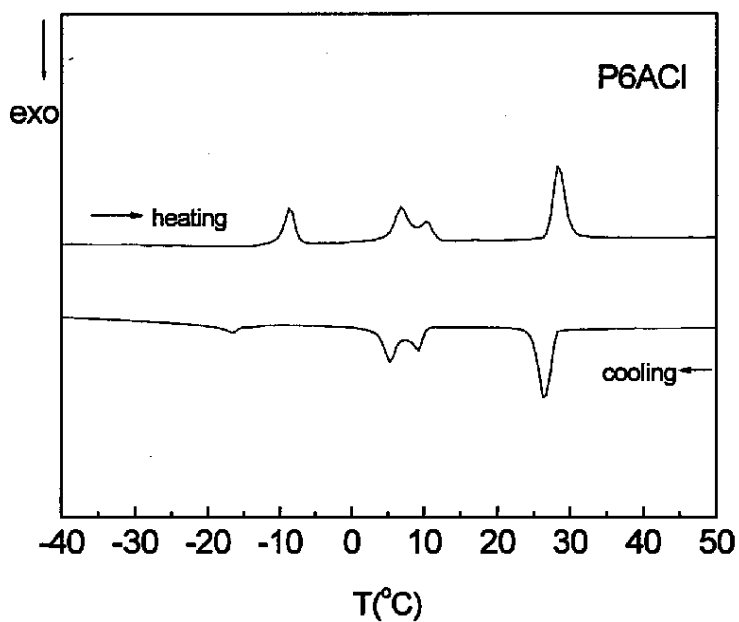


图3.6单体P6ACI的DSC谱图(升降温速率均为5°C/min)

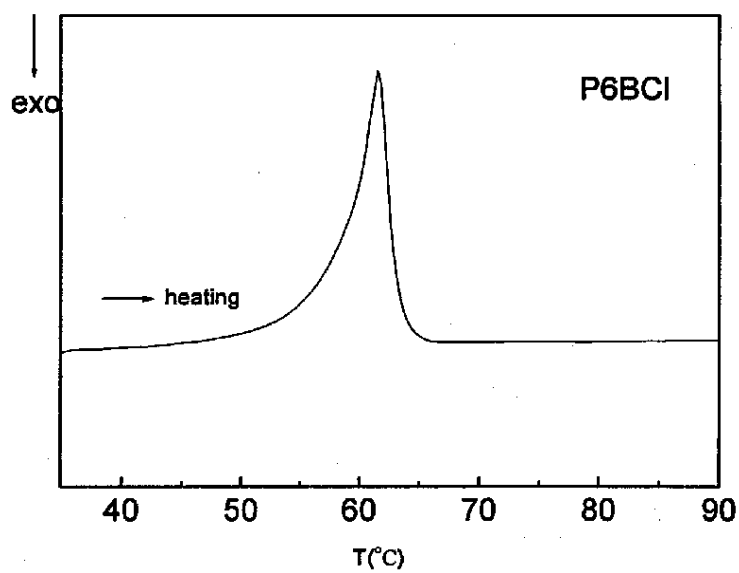
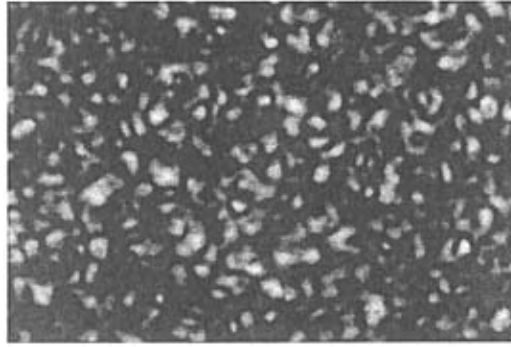
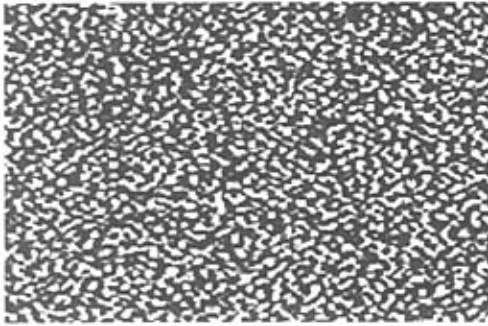


图3.7单体P6BCI的DSC谱图(升降温速率均为5°C/min)



45°C

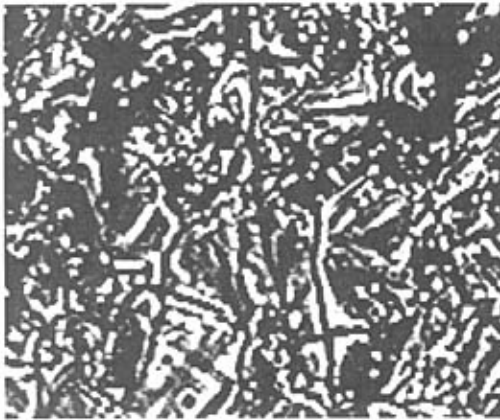
图3.8 单体P4ACI的POM照片400×: 45°C



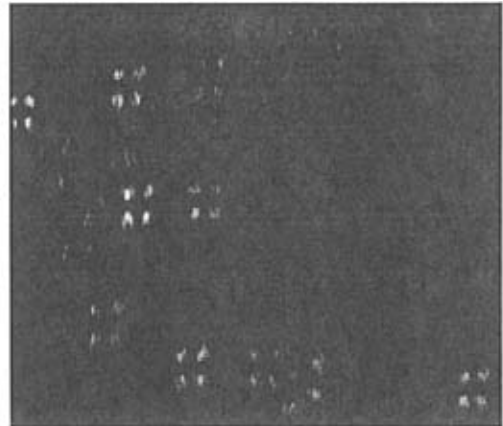
a 28°C



b 28°C恒温10min



c 20°C



d 20°C

图3.9 单体P6ACI的POM照片400×:

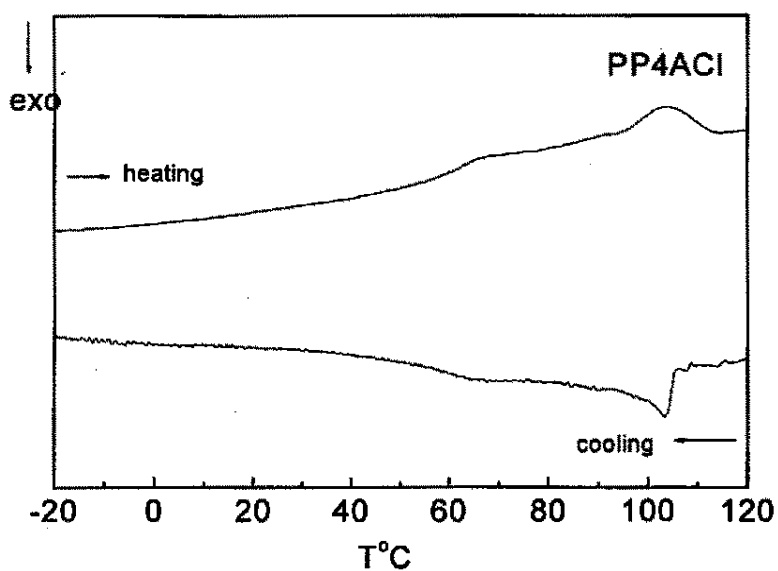


图3.10 聚合物PP4ACI的DSC谱图 (升降温速率均为5°C/min)

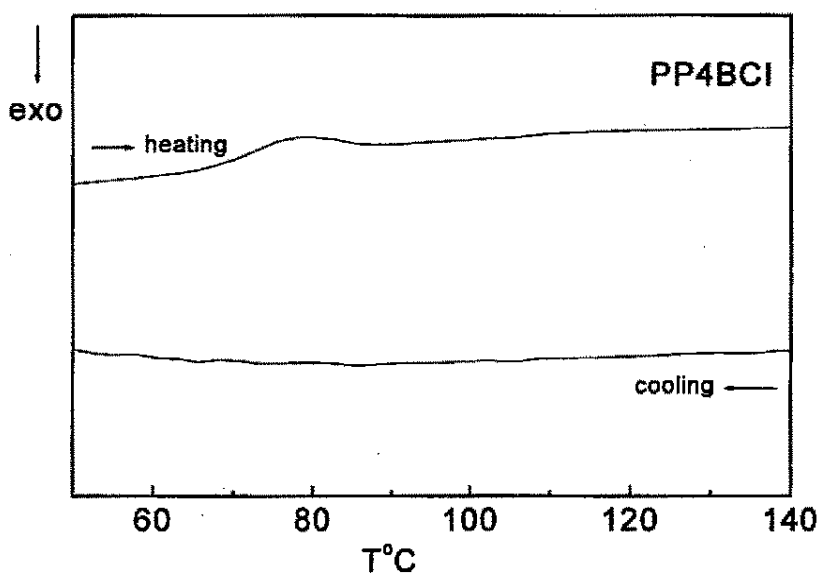


图3.11 聚合物PP4BCI的DSC谱图 (升降温速率均为5°C/min)

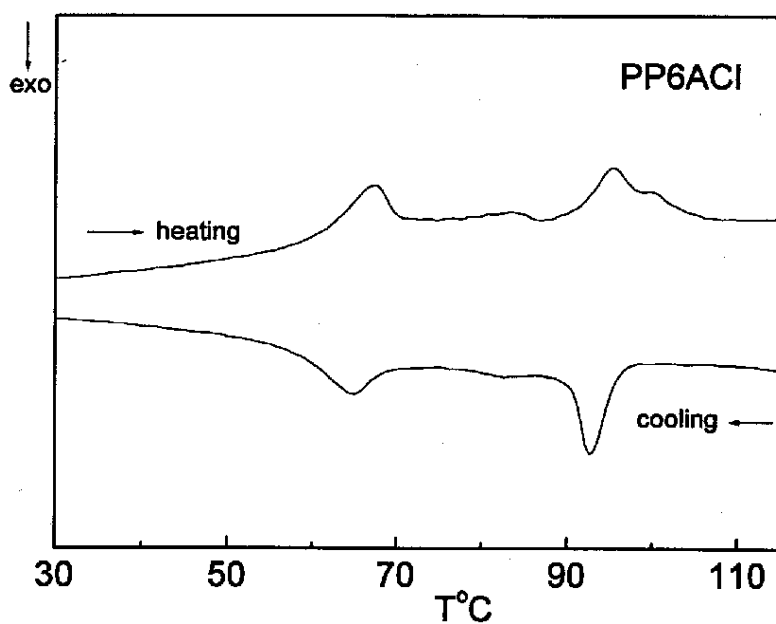


图3.12聚合物PP6ACI的DSC谱图(升降温速率均为5°C/min)

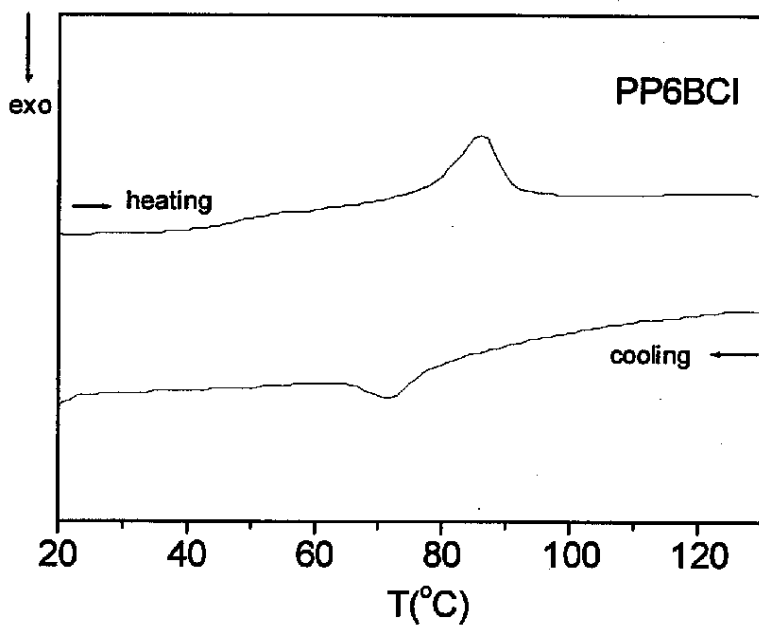


图3.13聚合物PP6BCI的DSC谱图(升降温速率均为5°C/min)

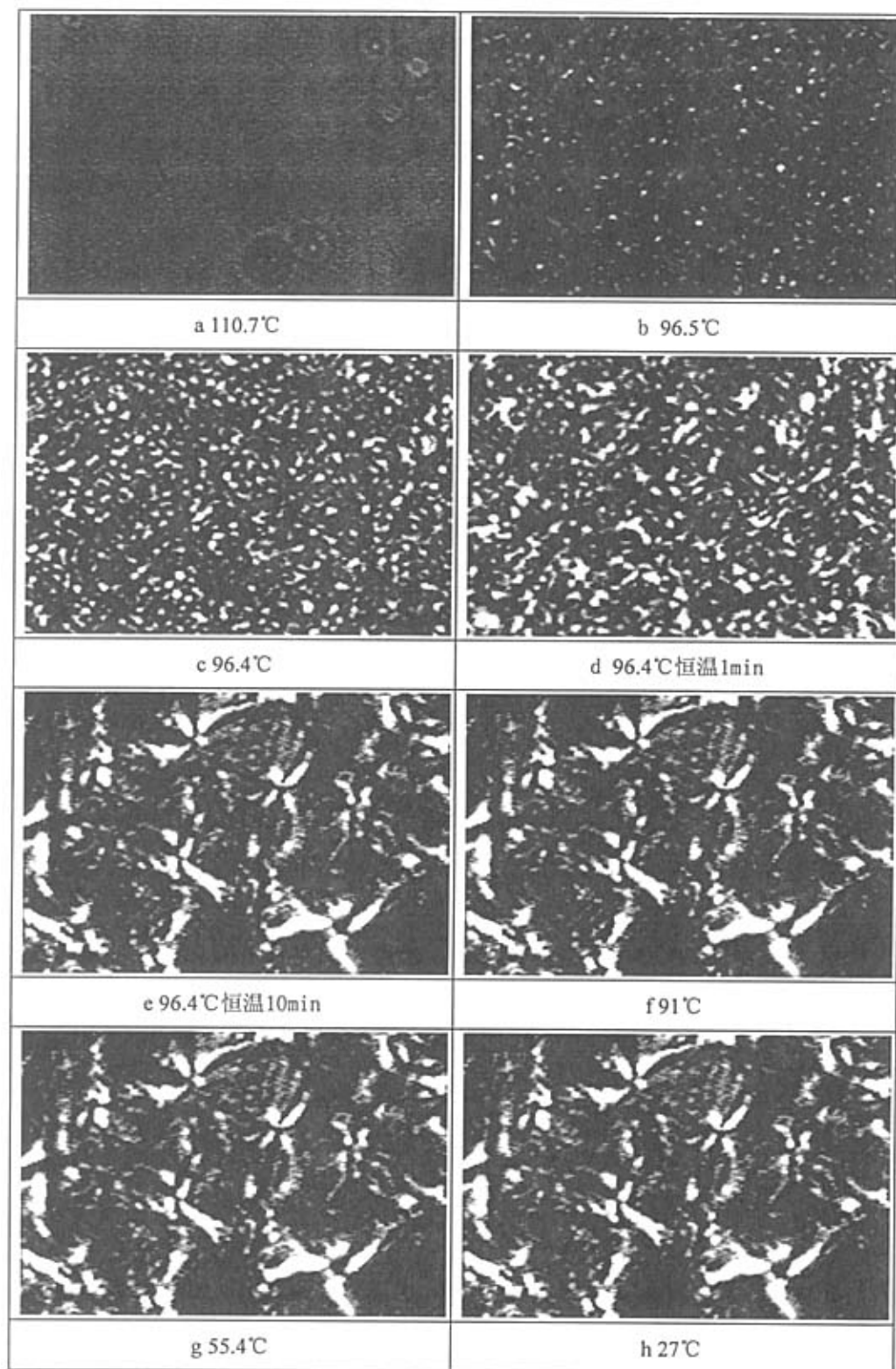


图3.14 聚合物PP6ACI的POM照片400x:

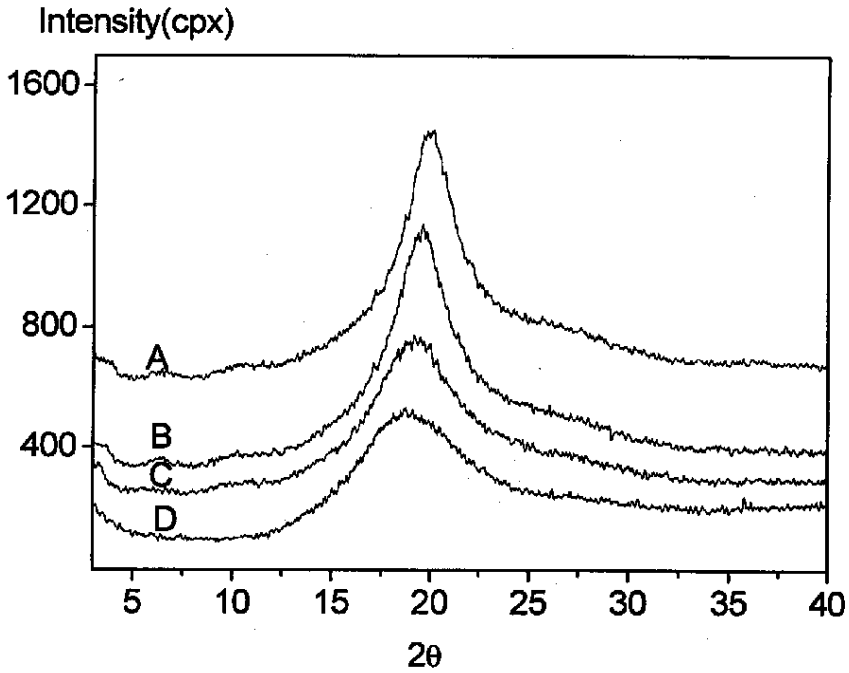


图3.15 聚合物PP6ACl不同温度下的X-射线衍射曲线A: 21°C; B: 65°C; C: 80°C; D: 110°C.

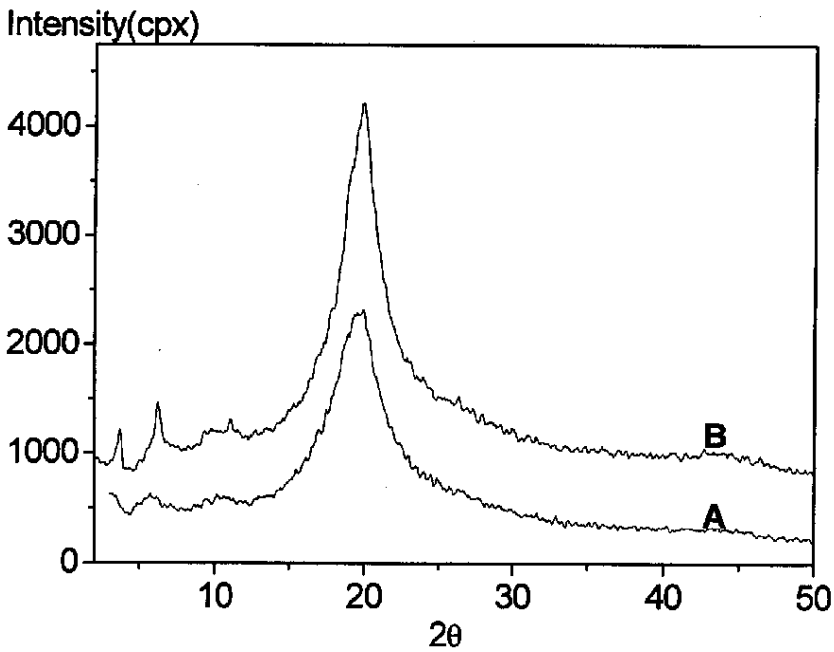


图3.16 聚合物PP6ACl的变温X-射线衍射图 (A: 样品粉末 21°C; B: 94°C退火3h)

结 论

综合国内外研究工作和本组已有的工作的进展,本文合成了两系列新型(甲基)丙烯酸酯类液晶单体及其聚合物。通过改变不同的柔性亚甲基长度,研究柔性链长度对单体和聚合物性质的影响。

1. 本文以丙烯酸(甲基丙烯酸)、4,4'-联苯二酚、1,6-二溴己烷、1,4-二溴丁烷和(2S,3S)-2-氯-3-甲基戊酸为原料,合成了丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类两种手性液晶单体。然后以 AIBN 为引发剂,采用自由基溶液聚合法聚合得到丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类两个系列不同柔性间隔基团和分子量的液晶聚合物。

2. 本文采用 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、DSC、GPC 和 POM 等对各中间产物、两种单体及其聚合物进行了结构表征和性能研究。由 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的分析,证实了各中间产物、两种单体及其聚合物的结构。用旋光仪测定了中间体(2S, 3S)-2-氯-3-甲基戊酸的旋光活性。DSC 和 POM 研究表明,丙烯酸酯类单体及其聚合物均具有液晶性,丙烯酸酯类单体在液晶态表现为向列相的特征球粒和纹影织构,丙烯酸酯类聚合物在高温时表现为向列相的特征球粒和纹影织构,在稍低温度退火足够长时间后,表现为手性近晶相的特征焦锥状扇型织构;而甲基丙烯酸酯类单体及其聚合物暂时没有观察到液晶性。

3. 今后有待开展的工作是:测定聚合物的自发极化强度 P_s 和螺距 d ;改进聚合方法,制备更高分子量的聚合物,使其具有材料性能,能够成膜;研究手性基团对单体旋光性的影响;选用柔性亚甲基长度更长的柔性间隔基团,预计将会观测到更好的液晶性能。

参 考 文 献

- [1] F. Reinitzer Montash, Chem., 9 (1888) 421.
- [2] O. Lehmann, Z. Phys., Chem., 4 (1889) 462.
- [3] G. Friedel, Ann. Phys., 18, 273 (1992).
- [4] V.P.Shibaev, M.V.Kozlovsky, L.A.Beresnev, L.M.Blinov, N.A.Plate, Polym.Bull. 1984, 12, 299-301.
- [5] G.Decorbert, J.C.Dubois, S.Esselin, L.Bosio, C.Noel, Liq.Cryst., 1987, 2, 505.
- [6] D.M.Walba, etal. JACS, 1989, 111:8273.
- [7] M.Dumon, etal. Macromolecules. 1990, 23:357.
- [8] T.Kitazume, etal. JACS, 1990, 112:6608.
- [9] News reported by S.T.Lagerwall, Liquid. Crystal. Today, 1993,3:3.
- [10] 杭德余, 郑志, 陈闯, 章于川, 液晶与显示, 2002, 2: 98-102
- [11] V.P.Shibaev, M.V.Kozlovsky, L.A.Beresnev, etal. Vysokomolek. Soed, 1987, 29:1470
- [12] E.Chiellini, G.Galli, F.Cioni, E.Dossi. Makromol.Chem.Macromol.Symp., 1993, 69:51-63.
- [13] 郑志, 杭德余, 章子川等. 高分子通报, 2003, 1:1-7
- [14] M.V.Piskunov, Chem.Rapid.Comm., 1982, 3, 443.
- [15] 李从武, 潘昂, 高分子通报, 1993, 4, 221.
- [16] D.J.Boer, H.Finkelmann, K.Kondo, Macromol.Chem., 1988, 189, 185.
- [17] Y.Wu, Y.Demachi, O.Tsutsumi, A.Kanazawa, T.Shiono, T.Ikeda*, Macromolecules, 1998, 31, 349.
- [18] Y.Wu, T.Ikeda*, Q.zhang, Adv.Mater., 1999,11,300
- [19] Q.Tsutsumi, T.Kitsunai, A.Kanazawa, T.Shiono, T.Ikeda*, Macromolecules, 1998, 31, 355-359.
- [20] A.Natansohn, P.Rochon, M.Pezolet, P.Audet, D.Brown, S.To, Macromolecules, 1995, 28, 4179.
- [21] M.S.Ho, A.Natansohn, P.Rochon, Macromolecules, 1996, 29, 44-49.
- [22] L.Angiolini, D.Caretti, L.Giorgini, E.Salatelli, A.Altomare, C.Carlini, R.Solaro,

Polymer, 1998, 39, 6621.

[23] L.Angiolini, D.Caretti, L.Giorgini, E.Salatelli, J.Polym.Sci., A: Polym.Chem., 1999, 37, 3257-3268.

[24] R.Ruhmann, Polymer International, 1997, 43, 103-108.

[25] 张会旗, 黄文强, 李晨曦, 何丙林, 高分子学报, 1999, 1, 48-54

[26] M.Tabrizian, C.Bunel, J.P.Vairon*, C.Friedrich, C.Noel, Makromol.Chem. 1993, 194(3), 891-906.

[27] A.I.Alexandrov, F.Andruzzi, I.I.Konstantinov, P.Magagnini, M.Paci, T.V. Pashkova, E.LTassi, S.V.Yablonsky, Ferroelectrics, 1998, 212(1-4), 309-316.

[28] F.T.Niesel, J.Ruebner, J.Springer*, Macromol. Chem. Phys., 1995, 196(12), 4103-4111.

[29] C. Saujanya, A.Dhumal, A.Mitra, S. Radhakrishnan, J.Appl.Polym.Sci., 1999, 74(14), 3522-3534

[30] E.Chiellini, G.Galli, F.Cioni, Ferroelectrics, 1991, 114, 223-228.

[31] C.S.Shu, J.H.Lin, L.R.Chou, G.H.Hsiue, Macromolecules, 1992, 25, 7126-7134.

[32] J.M.Guglielminetti, G.Decobert, J.C.Dubois, Polym.Bull. 1986, 16, 411-418.

[33] G.Decobert, F.Soyer, J.C.Dubois, Polym.Bull. 1985, 14, 179-186.

[34] Y.Wu, J.Mamiya, O.Tsutsumi, A.Kanazawa, T.Shiono, T.Ikeda*, Q.Zhang, Macromolecules, 1999, 32, 8829-8835.

[35] Q.Tsutsumi, T.Kitsunai, A.Kanazawa, T.Shiono, T.Ikeda*, Macromolecules, 1998, 31, 355-359.

[36] V.Vohra, S.Suresh, S.Ponrathnam*, C.R.Rajan, F.KajZar, J.Polym.Sci., A: Polym.Chem., 2000, 38, 962-971

[37] S.Xie, A.Natansohn, P.Rochon, Chem.Mater., 1993, 5, 403.

[38] A.Natansohn, S.Xie, P.Rochon, Macromolecules, 1992, 25, 5531.

[39] P.Rochon, D.Bissonnette, A.Natansohn, S.Xie, Appl.Opt., 1993, 32, 7277.

[40] L.Angiolini, D.Caretti, C.Carlini, L.Giorgini, E.Salatelli, Macromol.Chem.Phys., 1999, 200, 390-398.

[41] L.Angiolini, C.Carlini, J.Polym.Sci., A: Polym.Chem., 1991, 29, 1455.

- [42] L.Angiolini, D.Caretti, C.Carlini, *J.Polym.Sci., A: Polym.Chem.*, 1994, 32, 1159.
- [43] L.Andruzzi, A.Altomare, F.Ciardeilli, R.Solaro, S.Hvilsted*, P.S.Ramanujam, *Macromolecules*, 1999, 32, 448-454
- [44] A.Altomare, L.Andruzzi, F.Ciardeilli*, R.Solaro, N.Tireili, *Macromol.Chem.Phys.*, 1999, 200, 601-608.
- [45] A.Altomare, L.Andruzzi, F.Ciardelli*, B.Gallot, R.Solaro, *Polymer International*, 1998, 47, 419-427.
- [46] R.Ruhmann, *Polymer International*, 1997, 43, 103-108.
- [47] T.Buffeteau*, F.L.Labarthe, M.Pezolet, C.Sourisseau, *Macromolecules*, 1998, 31, 7312-7320.
- [48] 张海潮, 何卫东, 潘才元, *高分子学报*, 1999, 1, 100-106.
- [49] 张会旗, 黄文强, 李晨曦, 何丙林, *高分子学报*, 1999, 1, 48-54.
- [50] 张会旗, 李晨曦, 黄文强, 宋正纪, 吴强, 何丙林, *高分子学报*, 1998, 2, 184-190
- [51] T.Ohmura, M.Sawamoto*, T.Higashimura, *Macromolecules*, 1994, 27, 3714-3720.
- [52] A.Omenat, R.A.M.Hikmet, J.Lub*, P.van der Sluis, *Adv. Mater.*, 1996, 8(11), 906-909.
- [53] A.Omenat, R.A.M.Hikmet, J.Lub*, P.van der Sluis, *Macromolecules*, 1996, 29, 6730-6736.
- [54] C.Noel, C.Friedrich, *Polymer*, 1984, 25, 263.
- [55] A.F.Martins, J.B.Ferretia, *Macromolecules*, 1983, 16, 279.
- [56] Dubois J C, Decobert G, Barny P L. *Mol.cryst. Liq.Cystal*, 1986, 137: 349- 363
- [57] 张其震, 孙继润, 王大庆等 *高等学校化学学报*, 1998, 19 (7): 1175-1177
- [58] H.Stevens, G.Rehage, H.Finkelmann, *Macromolecules*, 1984, 17, 851-856.
- [59] T.Suzuki, T.Okawa, T.Ohnuma, Y.Sakon, *Macromol.Chem., Rapid.Commun.* 1988, 9, 755-760.
- [60] G.H.Hsiue*, P.J.Hsieh, S.L.Wu, C.S.Hsu, *Polym.Bull.* 1994, 33, 159-166.

- [61] G.H.Hsiue*, R.H.Lee, R.J.Jeng, C.S.Chang, *J.Polym.Sci. B: Polym.Phys.* 1996, 34(3), 555-563.
- [62] G.H.Hsiue*, R.H.Lee, J.C.Hwang, *Polymer*, 1996, 37(7), 1095-1101.
- [63] B.Reck, H.Ringsdorf, *Macromol.Chem., Rapid Commun.*, 1985, 6, 291-299.
- [64] T.Kodaira, M.Endo, M.Kurachi, *Macromol.Chem.Phys.*, 1998, 199, 2329-2339.
- [65] I.Cho, S.Y.Jo, *Macromolecules*, 1999, 32, 521-523.
- [66] D.M.Walba, P.Keller, R.Shao, N.A.Clark, M.Hillmyer, R.H.Grubbs, *J.Am.Chem.Soc.*, 1996, 118(11), 2740-2741.
- [67] M.Yamada, T.Iguchi, A.Hirao, S.Nakahama, J.Watanabe, *Macromolecules*, 1995, 28, 50-58.
- [68] M.Tabrizian, C.Bunel, J.P.Vairon*, C.Friedrich, C.Noel, *Makromol.Chem.* 1993, 194(3), 689-704.
- [69] W.Pechold, et al., *Colloid&Polym.sci.*, 1992, 270:639
- [70] V.P.Shibaev, *Liquid Crystal Polymers. Plate N A*, ed. New York and London: Plenum Press, 1993. Chap 6, 193-201.
- [71] A.Fukuda, Y.Ouchi, H.Arai, H.Takano, K.Ishikawa, H.Takezoe, *Liquid Crystals*, 1989, 5, 1055-1073.
- [72] E.Chiellini, G.Galli, F.Cioni, E.Dossi. *Makromol.Chem.Macromol.Symp.*, 1993, 69:51-63
- [73] 何流, 张树范, 漆宗能, 王佛松, *高分子学报*, 1995, 1, 123-128
- [74] 何流, 张树范, 金顺子, 漆宗能, 王佛松, *高分子学报*, 1995, 2, 242-245
- [75] 宋文辉, 陈寿羲*, 金永泽, 张树范, *高分子学报*, 1999, 1, 80-86.
- [76] M.Tabrizian, C.Bunel, J.P.Vairon*, C.Friedrich, C.Noel, *Makromol.Chem.* 1993, 194(3), 891-906.
- [77] H.Ringsdorf*, C.Urban, W.Knoll, M.Sawodny, *Mackromol.Chem.* 1992, 193, 1235-1247
- [78] G.H.Hsiue*, P.J.Hsieh, S.L.Wu, C.S.Hsu, *Polym.Bull.* 1994, 33, 159-166
- [79] N.F.Cooray, M.A.Kakimoto, Y.Imai, Y.I.Suzuki, *Macromolecules*, 1995, 28, 310-315.
- [80] J.C.Hwang, M.C.Shu, C.P.Lin, *Macromol.Chem.Phys.*, 1999, 2250-2256.

- [81] A. Altomare, L. Andruzzi, F. Ciardeilli*, R. Solaro, N. Tireili, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, 601-608.
- [82] R. Zentel, G.R. Strobl, H. Ringsdorf, *Macromolecules*, 1985, 18, 960.
- [83] F.J. Bormuth, W. Haase, R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, 148, 1.
- [84] S.U. Vallerien, F. Kremer, C. Boeffel, *Liq. Cryst.*, 1989, 4, 79.
- [85] S.U. Vallerien, F. Kremer, H. Kapitza, *Macromolecules*, 1989, 22, 4040
- [86] G.S. Attard, G. Williams, G.W. Gray, D. Lacey, P.A. Gemmel, *Polymer*, 1986, 27, 185.
- [87] A. Kozak, J.J. Moura-Ramos, G.P. Simon, *Macromol. Chem.*, 1987, 86, 3548.
- [88] M. Ozaki, K. Yoshino, T. Sakurai, N. Mikami, R. Higuchi, *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, 3648.
- [89] K. Yoshino, M. Ozaki, S.I. Kisshio, T. Sakurai, N. Mikami, R.I. Higuchi, M. Honma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, 144, 87.
- [90] A.M. Biradar, S. Wrobel, W. Haase, *Phys. Rev.(A)*, 1989, 39, 2693
- [91] S.U. Vallerien, F. Kremer, H. Kapitza, R. Zentel, W. Frank, *Phys. Lett.*, 1989, 138, 219
- [92] S.U. Vallerien, R. Zentel, F. Kremer, H. Kapitza, E.W. Fischer, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1989, 10, 333.
- [93] S.U. Vallerien, F. Kremer, H. Kapitza, R. Zentel, E.W. Fischer, *Ferroelectrics*, 1991, 113, 231.
- [94] G.H. Hsiue*, R.H. Lee, J.C. Hwang, *Polymer*, 1996, 37(7), 1095-1101.
- [95] R.B. Meyer, L. Liebent, L. Serzclecki, et al., *J. Physics. Lett.*, 1975, 36, L69.
- [96] K. Yuasa, S. Ushida, T. Sekiya, et al. *Proc. SPIE-INT Soc. Opt. Eng.*, 1665 (Liq. Cryst. Mater, Devices, Appl.), 1992, p154; *Polymer Adv. Tech.*, 1992, 3:205.
- [97] M. Redmond, H. Coles, E. Wischerhoff, R. Zentel. *Ferroelectrics*, *Proc. Ivth. Int. Confon. Ferroelectric Liquid Crystals*, Tokyo, 1993, 148:323.
- [98] C.S. Hsu, J.H. Lin, L.R. Chou. *Macromolecules*, 1992, 25:7126.
- [99] S. Esselin, C. Noel, G. Decobert, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 155:371.
- [100] S. Ujiie, K. Imura., *Chem. Lett.*, 1989: 2217.
- [101] G. Scherowsky, U. Muller, J. Springer, et al., *Liq. Crystals*, 1989, 5:1297.

- [102] K.Takahashi, S.Ishibashi, F.Yamamoto. *Ferroelectrics*, Proc.Ivth.Int.Confon. Ferroelectric Liquid Crystals, Tokyo, 1993, 148:255.
- [103] H.J.Coles, R.Simon, H.F.Gleeson, et al. *Polymer Preprints Jpn.*, 1990, 39:5
- [104] 城野正博, 福田敦夫, *有机合成化学*, 1989, 47:568.
- [105] Li-jie, B.Koslowsky, R.Moller, et al., *Ferroelectrics*, 1992, 127:1.
- [106] N.A.Clark, S.T.Lagerwall, *Appl.Phys.Lett.*, 1980, 36:899
- [107] 张会旗, 李晨曦, 黄文强等, *高分子通报*, 1998, 2, 66.
- [108] M.S.Ho, A.Natansohn, P.Rochon, *Macromolecules*, 1996, 29, 44-49
- [109] L.Andruzzi, A.Altomare, F.Ciardeilli, R.Solaro, S.Hvilsted*, P.S.Ramanujam, *Macromolecules*, 1999, 32, 448-454.
- [110] R.Ruhmann, *Polymer International*, 1997, 43, 103-108.
- [111] M.Eich, J.H.Wendorff*, *Macromol.Chem., Rapid.commun.*, 1987, 8, 467-471.
- [112] T.Ikeda, S.Horiuchi, D.B.Karajit, S.Kurihara, S.Tazuke, *Macromolecules*, 1990, 23, 42.
- [113] T.Ikeda, S.Horiuchi, D.B.Karajit, S.Kurihara, S.Tazuke, *Macromolecules*, 1990, 23, 26.
- [114] T.Ikeda, S.Kurihara, D.B.Karajit, S.Horiuchi, S.Tazuke, *Macromolecules*, 1990, 23, 3938
- [115] .Ikeda, S.Horiuchi, D.B.Karajit, S.Kurihara, S.Tazuke, *Chem.Lett.*, 1988, 10, 1679
- [116] S.Hvilsted, F.Andruzzi, C.Kulinna, et al., *Macromolecules*, 1995, 28, 2172.
- [117] M.Trollsas, F.Sahlen, U.W.Gedde, A.Hult*, D.Hermann, P.Rudquist, L.Komitov, S.T.Lagerwall, B.Stebler, J.Lindstrom, O.Rydlund, *Macromolecules*, 1996, 29, 2590-2598..
- [118] M.Trollsas, C.Orrenius, F.Sahlen, U.W.Gedde, T.Norin, A.Hult*, D.Hermann, P.Rudquist, L.Komitov, S.T.Lagerwall, J.Lindstrom, *J.Am.Chem.Soc.*, 1996, 118(36), 8542-8548
- [119] D.M.Burland, R.D.Miller, C.A.Walsh, *Chem.Rev.*, 1994, 94, 31.
- [120] A.Mcculloch, R.T.Bailey, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 1991, 200, 157.

- [121] A.Mcculloch, R.T.Bailey, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 1991, 200, 157.
- [122] N.Koide, S.Ogura, Y.Aoyama, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 1991, 198, 323.
- [123] J.Abe, M.Hasegawa, H.Matsushima, et al., *Macromolecules*, 1995, 28, 2938.
- [124] P.P.Wu, et al., *J.Polym.Sci. Polym.Phys.* 1986, 24(4):827
- [125] 赵静安, 现代显示, 1995, (4): 5
- [126] 李建军, 赵伟松, 孙睿鹏等. 液晶与显示, 1996, 11(3): 202.
- [127] 李建军, 田颜清, 赵伟松等. 液晶与显示, 1997, 12(3): 184.
- [128] R.A.M.Hikmet, H.M.J.Boots, *Liquid Crystals*, 1995, 19(1):65.
- [129] 黄海平 南开大学硕士毕业论文 2002
- [130] 奚关根, 肖繁花, 赵敏, 宋杰, 液晶与显示, 1997, 12 (2), 79-83.
- [131] F.Faustini, S.de Munari, A.Panzeri, V.Villa, C.A.Gandolfi, *Tetrahedron Letters*, 1981, 22(45), 4533-4536.
- [132] P.Pino, L.Lardicci, L.Centoni, *J.Org.Chem.*, 1959, 24, 1399-1404.
- [133] K.Mori*, M.Sasaki, S.Tamada, T.Suguro, S.Masuda, *Tetrahedron*, 1979, 35, 1601-1605.
- [134] S.C.J.Fu, S.M.Birnbaum, J.P.Greenstein, *J.Am.Chem.Soc.*, 1954, 76, 6054-6058.
- [135] V.Schurig*, U.Leyrer, D.Wistba, *J.Org.Chem.*, 1986, 51, 242-245.
- [136] B.Koppenhoefer, R.Weber, V.Schurig, *Synthesis*, 1982, 316-318.
- [137] 潘祖仁主编, 高分子化学, 化学工业出版社

致 谢

本论文是在石可瑜副教授、张保龙教授的悉心指导下完成的，两位老师为人谦逊、知识渊博、思路开阔，并且在学业上对我谆谆教诲，在生活上给予我亲切的关怀，让我始终在积极向上的氛围下进行实验，都给我非常深刻的感受；同时，何尚锦副教授、杜宗杰老师对本论文的顺利完成也给予了极大的帮助和指导。在此请允许我向石老师、张老师、何老师、杜老师表示崇高的敬意和最衷心的感谢！

在完成毕业论文期间，得到了栗方星教授、张敏老师的大力协助，他们为试验的顺利进行提出了许多可行性方案和建议。同时，热分析室的杨帆老师也为论文的完成提供了大量的帮助。

感谢组内的兄弟姐妹，和你们在一起，我度过了人生美好而充实的几年学习和实验生活。感谢黄海平师兄和吴利平师姐对我的各方面的关怀和帮助，感谢吕幼军师兄和朱军师兄。感谢肖奇、王俊、黄东升、邓林、郭瑞、陈鸿渐、张成金曦、朱岩、李春举、张海昌等多年来给予我支持和帮助的人们，你们是我学习的榜样！孟婷婷为本论文的完成作了大量的工作，在此表示衷心的感谢！

最后，感谢我的父母家人，感谢你们多年来对我的默默支持和为我所付出的巨大牺牲，我的心永远和你们在一起。

谢谢大家！

张 鹏

2005 年 5 月