|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 学校代号 10530 | 学 | 号 201230990075 |
| 分 类 号 O63 | 密 | 级 |



博 士 学 位 论 文

苯并菲侧链型液晶高分子的设计合成及其相行为和相结构的研究

学 位 申 请 人 班 建 峰

指 导 教 师 张 海 良 教授

陆 绍 荣 教 授学 院 名 称 化学学院 学 科 专 业 高分子化学与物理研 究 方 向 液晶高分子及超分子构筑

二○一五年五月

**Design, Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of Side Chain Liquid Crystalline Polymers containing Triphenylene Discotic Mesogen Unit as Side Groups**

**Candidate**  Jianfeng Ban

**Supervisor**  Prof. Hailiang Zhang

Prof. Shaorong Lu

**College**  College of Chemistry

**Program**  Polymer Chemistry & Physics

**Specialization**  Liquid Crystalline Polymer

**Degree**  Ph. D

**University**  Xiangtan University

**Date**  May, 2015

**湘潭大学**

**学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任 何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡 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后果由本人承担。

作者签名： 日期： 年 月 日

**学位论文版权使用授权书**

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湘潭大学可以将本学位论文的全部或部分内容编 入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇 编本学位论文。

涉密论文按学校规定处理。

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘 要

苯并菲类盘状液晶聚合物由于其丰富的相态结构及其特殊的物理性质，从而在光电子领域中存在广泛的应用前景。对于苯并菲类侧链液晶高分子的研究，大多数研究工作思路都是在“去偶合”理念的指导下进行的。本论文合理利用主链与苯并菲液晶基元之间的“偶合”作用，以合成方法简单，获得稳定液晶相的，苯并菲π*-π*堆积有序性高的苯并菲侧链型液晶高分子为出发点，设计合成多个系列具有不同化学结构的苯并菲侧链型液晶高分子，深入研究不同化学结构对此类聚合物相行为和相结构的影响。并通过无规共聚和嵌段的手段，实现对苯并菲类侧链型液晶高分子相行为和相结构的调控，同时加深对苯并菲类侧链型液晶高分子液晶相形成机制的理解，为苯并菲类侧链型液晶高分子在光电领域上的实际应用提供理论基础。本论文的研究工作包括以下几个方面：

1. 设计并通过普通自由基聚合的方法，首次合成了一系列不同主链结构的无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子（主链分别为：丙烯酸(PATS)，甲基丙烯酸(PMTS)，对乙烯基苯甲酸(PVTS)，乙烯基对苯二甲酸(PBTCS))。研究结果表明，苯并菲盘状液晶基元直接与主链相连所得到的聚合物都能形成稳定的柱状相结构。主链和苯并菲液晶基元之间不存在柔性间隔基，在强偶合作用下，其柱状相结构是由主链与苯并菲液晶基元一起构筑的。基于主链刚性的不同，PMTS形成四方柱状相结构，而PATS, PVTS和PBTCS形成了六方柱状相结构。该系列聚合物都有较高玻璃化转变温度和清亮点。同时，由于苯并菲液晶基元受到主链的制约，苯并菲液晶基元之间π-π相互作用较小，π-π堆积有序性降低。

2. 设计并通过普通自由基聚合的方法合成一系列不同柔性间隔基长度的苯并菲侧链型液晶高分子(PMTnS，n为间隔基碳链长度，n = 2, 3, 4, 6)，考察了不同柔性间隔基长度对PMTnS相行为和相结构的影响。研究结果表明，柔性间隔基长度对苯并菲类侧链型液晶高分子的相行为和相结构具有重要的影响。对于PMTS（没有柔性间隔基）和PMT2S（柔性间隔基较短），由于苯并菲受到主链的约束，苯并菲将尽可能充分利用主链周围的空间，与主链一起构筑形成了柱状相结构；对于PMTnS (n = 3, 4, 6)，在柔性去偶合作用下，其相结构转变成由苯并菲液晶基元π-π堆积而成的六方柱状相结构。虽然π-π堆积作用随着柔性间隔基长度的增加而增大，但聚合物液晶相的稳定性逐渐降低，其玻璃化转变温度和清亮点都随柔性间隔基的增长而降低。

3. 通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成了两系列不同分子量，且分布窄的苯并菲侧链型液晶高分子PMTS（不含柔性间隔基）和PMT6S（主链与苯并菲

液晶基元之间通过六个亚甲基连接）。研究结果表明，PMTS系列的液晶相行为和相结构与分子量大小有着非常重要的联系。当*M*n <2.03×10 4 g mol-1时，PMTS以无定形态存在；当*M*n≥2.03×104 g mol-1时，由于没有柔性间隔基，PMTS形成了由苯并菲液晶基元与主链一起构筑的四方柱状相结构。对于PMT6S系列，由于柔性间隔基去偶合作用，分子量对聚合物的液晶相结构没有影响，都形成由苯并菲液晶基元π*-π*堆叠形成的六方柱状相结构。

4. 通过自由基聚合方法合成了一系列不同烷烃尾链长度的无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子(PMTSm, m为烷烃尾链长度, m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)，考察了烷烃尾链长度对甲基丙烯酸主链的苯并菲侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。研究结果表明，在尾链为甲氧基时，PMTS1为无定形态；当m = 2, 4, 6, 8时，聚合物形成了由主链和苯并菲液晶基元一起构筑柱的状相，其玻璃化转变温度和清亮点随着烷烃尾链的增长而降低；当m = 10, 12, 14时，聚合物形成稳定的柱状相结构，在320 oC也观察不到其清亮点，且随着温度的升高，聚合物的有序性增大。

5. 通过自由基聚合的方法合成了一系列不同比例的无柔性间隔基与含有6个碳为柔性间隔基的苯并菲侧链型液晶高分子单体的共聚物，poly(MTSx-*co*-MT6Sy)。研究结果表明，共聚物中柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)对共聚物的相行为和相结构具有非常重要的影响。在柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)≤75%时，共聚物形成由苯并菲液晶基元与主链一起构筑的柱状相结构；在柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)增加到80%时，共聚物形成由苯并菲液晶基元π*-*π堆叠的六方柱状相结构。

6. 通过可逆加成-断链转移自由基聚合(RAFT)法合成分子量可控、分布较窄，且分子结构明确的刚-柔两嵌段液晶共聚物PMTS-*b*-PMT6S，分子结构中两段都具有液晶性质。研究结果表明，大分子链转移剂PMTS-CTA具有与均聚物PMTS较为相似的液晶性质，说明末端基团的引入，对大分子链转移剂PMTS-CTA的相结构没有影响。嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S两组分的体积含量对其相行为和相结构具有一定的影响。随着共聚物中PMT6S链段的含量(*fPMT6S*)的增加，嵌段共聚物的玻璃化转变温度和清亮点逐渐降低。在嵌段共聚物中，当PMT6S链段的含量*fPMT6S*≤58.1%时，PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-3的液晶相行为与均聚物PMTS相似，形成了柱状相结构；当PMT6S链段的含量*fPMT6S*≥64.2%时，PMTS-*b*-PMT6S-4和PMTS-*b*-PMT6S-5表现出与均聚物PMT6S相似的性质，形成了六方柱状相结构。

**关键词**：苯并菲； 侧链型液晶高分子； 柱状相； 相行为； 嵌段共聚物

Abstract

Discotic liquid crystalline (DLCs) polymers have attracted great attention due to they can be applied in organic superconducting materials or in organic materials having unusual magnetic behavior. Among them, triphenylene (Tp) side chain liquid crystalline polymers (SCLCPs) have been investigated because of their relatively easy synthesis, thermally and chemically stable, and varieties of mesophases. This dissertation is focused on the investigation of the phase behavior and phase structures of SCLCPs containing Tp Discotic Mesogen Unit as side groups. Design, synthesis and characterization of novel side chain Tp DLCs polymers with different chemical structures were first carried out. Meantime, the phase behavior and phase structures of polymers can be tailored through copolymerization and block (*co*) polymerization. Through the research, we can obtain knowledge about the phase behavior and get the information of the structure variation of the polymers, and then packing mode molecular chain. Via study the phase behavior and phase structures of these novel Tp DLCs polymers, it will be useful for the fundamental research and real applications. The main research works of this paper are as follows:

(1) A novel series of SCLCPs with Tp mesogen unit direct connected to the main chain without flexible spacer (PATS, PMTS, PVTS, PBTCS), were first reported and synthesized via conventional free radical polymerization. The phase behavior and phase structures of the polymers have been investigated by DSC, POM, 1D and 2D WAXD. The results showed that, without spacer, all the polymers formed columnar (*Φ*) phases developed by the Tp moieties and the main chain as a whole, due to the strong coupling effect of the Tp moieties and the main chain. According to the different rigidity of the main chain, the PMTS formed rectangular columnar (*Φ*R) phases, and the PATS, PVTS and PBTCS formed the symmetry hexagonal columnar (*Φ*H) phase. As expected, when the flexible spacer was abolished, the―coupling effect‖increased, leading to overcoming the*π-π*interaction of Tp mesgeon and the polymers got a relatively high glass transition temperature.

(2) A series of SCLCPs containing Tp units in the side chains, denoted as PMTS (without spacer) and PMTnS (n = 2, 3, 4, 6, which is the number of the methylene units between the main chain and Tp moieties in the side chains), with different length of spacer were synthesized through conventional free radical polymerization. The phase behavior and phase structures of the polymers have been investigated by DSC,

POM, 1D and 2D WAXD. The results showed that the length of spacer has significant effects on the LC phase behavior of polymers. For PMTS and PMT2S, they displayed the columnar phase developed by the Tp moieties and the main chain as a whole due to the strong coupling effect of the Tp moieties and the main chain. For the PMT3S, PMT4S and PMT6S, they formed the symmetry hexagonal columnar (ΦH) phase owing to the decoupling effect. All of these indicated that the―decoupling effect‖or

―coupling effect‖depended on the length of spacer, leading to the different LC phase formation mechanism.

(3) Two series of SCLCPs containing Tp units in the side chains, named poly((3, 6, 7, 10, 11-pentakis(hexyloxy) -2-oxytriphenylene) methacrylate) (PMTS with no flexible spacer) and poly(6-(3, 6, 7, 10, 11-pentakis(hexyloxy) -2-oxytriphen-ylene) hexyl methacrylate) (PMT6S with 6 methylene units as flexible spacer), with different molecular weights (*M*n) and low molecular weight distributions have been successfully synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP). The experimental results revealed that the LC phase structures of PMTS were found to be strongly *M*n dependent. The PMTS were amorphous when the *M*n is lower than a

Critical *M*n of approximately 2.03×10 4 g mol-1. With *M*n higher than this critical value,

The PMTS displayed columnar (*Φ*R) phase. On the contrary, the PMT6S displayed symmetry hexagonal columnar (*Φ*H) phase, which were independent of *M*n, regardless of *M*n higher or lower. The comparison between PMTS and PMT6S suggested that the spacer played an important role in the constructing of LC ordered structure. For the former, the PMTS without the spacer formed rectangularΦR phases developed by the Tp moieties and the main chain as a whole, due to the strong coupling effect of the Tp moieties and the main chain. For the later, the PMT6S presented a higher symmetryΦH phase owing to the decoupling and self-organization of the Tp moieties.

(4) A series of SCLCPs with different length of tail of the side chain Tp units, denoted as PMTSm (m = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, which was the number of the carbons of the alkoxy chain), were synthesized through conventional free radical polymerization. The phase behavior and phase structures of the polymers have been investigated by DSC, POM and 1D WAXD. The results showed that PMTSm formed different columnar LC phases depend on the tail lengths. The isotropization

Temperature and glass transition temperature decreases initially with the length of tail (2≤m≤8) but increase more than 320 oC on further extension (10≤m). For PMTS10, PMTS12 and PMTS14, they formed more ordered columnar phase with the

Increase of the temperature.

(5) Based on two liquid crystalline monomers, (3, 6, 7, 10, 11-pentakis(hexyloxy)

-2-oxytriphenylene) methacrylate (MTS) and 6-(3, 6, 7, 10, 11-pentakis(hexyloxy) -2– oxytriphenylene) hexyl methacrylate (MT6S), a novel series of binary copolymers poly(MTSx-*co*-MT6Sy), were prepared by free radical polymerization 2, 2'-azo

-bisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The copolymers of poly(MTSx-*co*-MT6Sy)

(P2 ~ P7) were characterized by 1H NMR and GPC. The results showed that the content of PMT6S has significant effect on the LC phase behavior and phase structures of copolymers. The properties of samples (P2 ~ P5) whose molar content of PMT6S below 75% were similar to the property of the homopolymer PMTS, forming columnar (*Φ*) phases. But the properties of samples (P6 and P7) whose molar content of PMT6S above 80% were similar to the property of the homopolymer PMT6S, presenting the symmetry hexagonal columnar (*Φ*H) phase.

(6) A novel double liquid crystalline block copolymer (PMTS-*b*-PMT6S) composed of poly((3, 6, 7, 10, 11-pentakis(hexyloxy) -2-oxytriphenylene) methacryl

-ate) (PMTS with no flexible spacer) and poly(6-(3, 6, 7, 10, 11-pentakis(hexyloxy)

-2-oxytriphenylene) hexyl methacrylate) (PMT6S with 6 methylene units as flexible spacer), was successfully synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The experimental results revealed that the phase transition temperature and glass transition temperature decreased with the increase of volume fraction of PMT6S (*fPMT6S*). When the volume fraction of PMT6S (*fPMT6S*) is lower than 58.1%, the block copolymer (PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-3) displayed columnar (Φ) phase. With the volume fraction of PMT6S (*fPMT6S*) is higher than 58.1%, the block copolymer (PMTS-*b*-PMT6S-4 and PMTS-*b*-PMT6S-5) displayed symmetry hexagonal columnar (ΦH) phase.

**Keywords**: triphenylene; Side chain liquid crystalline polymer; Columnar phase; Phase behavior; Block copolymer

湘潭大学博士学位论文

VI

目 录

[摘 要](#_Toc686882744) 3

[Abstract](#_Toc686882745) 3

[第1章 文献综述](#_Toc686882746) 7

[1.1 液晶](#_Toc686882747) 7

[1.1.1 液晶的概述](#_Toc686882748) 7

[1.1.2 液晶的特点及分类](#_Toc686882749) 7

[1.1.3 液晶高分子的应用研究](#_Toc686882750) 8

[1.2 盘状液晶](#_Toc686882751) 8

[1.2.1 盘状液晶的概述](#_Toc686882752) 8

[1.2.2 盘状液晶的分类](#_Toc686882753) 9

[1.2.3 盘状液晶的相结构](#_Toc686882754) 9

[1.3 苯并菲类盘状液晶研究进展](#_Toc686882755) 10

[1.3.1 苯并菲类液晶小分子](#_Toc686882756) 10

[1.3.2 苯并菲类液晶聚合物](#_Toc686882757) 11

[1.4 苯并菲类盘状液晶的应用](#_Toc686882758) 13

[1.4.1 苯并菲类盘状液晶的光电性及取向方法](#_Toc686882759) 13

[1.4.2 苯并菲类盘状液晶在光伏器件中的应用](#_Toc686882760) 13

[1.4.3 苯并菲类盘状液晶在发光器件中的应用](#_Toc686882761) 13

[1.5 本论文课题的提出和研究目的](#_Toc686882762) 14

[参考文献](#_Toc686882763) 14

[第2章 主链结构对无柔性间隔基苯并菲类侧链型液晶高分子相行为的研究](#_Toc686882764) 18

[2.1 前言](#_Toc686882765) 18

[2.2 实验部分](#_Toc686882766) 18

[2.2.1 试剂部分](#_Toc686882767) 18

[2.2.2 仪器和测试](#_Toc686882768) 18

[2.2.3 单体的制备](#_Toc686882769) 18

[2.2.3.1 2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲(PHTp)的合成](#_Toc686882770) 18

[2.2.3.2 单体的合成与纯化](#_Toc686882771) 19

[2.2.4 聚合物的合成](#_Toc686882772) 20

[2.3 结果与讨论](#_Toc686882773) 20

[2.3.1 单体及聚合物的合成与表征](#_Toc686882774) 20

[2.3.2 单体的相行为研究](#_Toc686882775) 21

[2.3.3 聚合物的相结构及相行为](#_Toc686882776) 22

[2.3.3.1 聚合物的热稳定性研究](#_Toc686882777) 22

[2.3.3.2 聚合物的DSC研究](#_Toc686882778) 22

[2.3.3.3 聚合物的POM观察](#_Toc686882779) 23

[2.3.3.4 聚合物相转变的研究](#_Toc686882780) 23

[2.3.4 主链结构对苯并菲类无柔性间隔基SCLCPs的液晶性影响研究](#_Toc686882781) 24

[2.4 本章小结](#_Toc686882782) 24

[参考文献](#_Toc686882783) 24

[第3章 柔性间隔基长度对苯并菲侧链型液晶高分子相行为影响的研究](#_Toc686882784) 24

[3.1 前言](#_Toc686882785) 25

[3.2 实验部分](#_Toc686882786) 25

[3.2.1 试剂部分](#_Toc686882787) 25

[3.2.2 仪器和测试](#_Toc686882788) 25

[3.2.3 单体的制备](#_Toc686882789) 25

[3.2.3.1 甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯的合成](#_Toc686882790) 25

[3.2.3.2 甲基丙烯酸-(6-(3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯的合成(1) 6-溴-己氧基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲的合成](#_Toc686882791) 25

[3.2.4 聚合物的合成](#_Toc686882792) 26

[3.3 结果与讨论](#_Toc686882793) 26

[3.3.1 单体及聚合物的合成与表征](#_Toc686882794) 26

[3.3.2 单体的相行为研究](#_Toc686882795) 28

[3.3.3 聚合物的相结构和相行为研究](#_Toc686882796) 28

[3.3.3.1 聚合物的DSC研究](#_Toc686882797) 28

[3.3.3.2 聚合物的POM观察](#_Toc686882798) 29

[3.3.3.3 聚合物相转变的1D和2D WXRD研究](#_Toc686882799) 29

[3.3.4 柔性间隔基对苯并菲侧链型液晶高分子相行为的影响](#_Toc686882800) 30

[3.4 本章小结](#_Toc686882801) 31

[参考文献](#_Toc686882802) 31

[第4章 分子量对苯并菲侧链型液晶高分子相行为影响的研究](#_Toc686882803) 31

[4.1 前言](#_Toc686882804) 31

[4.2 实验部分](#_Toc686882805) 32

[4.2.1 试剂部分](#_Toc686882806) 32

[4.2.2 仪器和测试](#_Toc686882807) 32

[4.2.3 引发剂，催化剂的制备](#_Toc686882808) 32

[4.2.3.1 溴乙苯(BEB)的制备](#_Toc686882809) 32

[4.2.3.2 溴化亚铜的制备](#_Toc686882810) 32

[4.2.4 单体的合成](#_Toc686882811) 32

[4.2.5 原子转移自由基聚合(ATRP)](#_Toc686882812) 32

[4.3 结果与讨论](#_Toc686882813) 32

[4.3.1 聚合物的合成与表征](#_Toc686882814) 32

[4.3.2 分子量对聚合物相结构与相转变影响的研究](#_Toc686882815) 36

[4.3.2.1 聚合物相转变的DSC研究](#_Toc686882816) 36

[4.3.2.2 聚合物相结构的POM观察](#_Toc686882817) 36

[4.3.2.3 聚合物相转变的1D WXRD研究](#_Toc686882818) 36

[4.3.2.4 聚合物的2D WXRD研究](#_Toc686882819) 37

[4.3.2.5 聚合物的电子密度图模拟](#_Toc686882820) 37

[4.3.3 分子量对苯并菲侧链型液晶高分子相行为的影响](#_Toc686882821) 38

[4.4 本章小结](#_Toc686882822) 38

[参考文献](#_Toc686882823) 38

[第5章 烷烃尾链长度对无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子相行为的影响](#_Toc686882824) 39

[5.1 前言](#_Toc686882825) 39

[5.2 实验部分](#_Toc686882826) 39

[5.2.1 试剂部分](#_Toc686882827) 39

[5.2.2 仪器和测试](#_Toc686882828) 39

[5.2.3 单体的制备与纯化](#_Toc686882829) 39

[5.2.3.1 不同长度烷烃尾链单羟基苯并菲的合成](#_Toc686882830) 39

[5.2.3.2 甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五辛氧基)苯并菲氧基)酯的合成](#_Toc686882831) 40

[5.2.4 聚合物的合成](#_Toc686882832) 41

[5.3 结果与讨论](#_Toc686882833) 41

[5.3.1 单体及聚合物的合成与表征](#_Toc686882834) 41

[5.3.2 单体的相行为研究](#_Toc686882835) 43

[5.3.3 聚合物的相结构及相行为](#_Toc686882836) 44

[5.3.3.1 聚合物的DSC研究](#_Toc686882837) 44

[5.3.3.2 聚合物的POM观察](#_Toc686882838) 44

[5.3.3.3 聚合物相转变的研究](#_Toc686882839) 45

[5.3.4 尾链长度对无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子相形成机制的影响](#_Toc686882840) 46

[5.4 本章小结](#_Toc686882841) 46

[参考文献](#_Toc686882842) 46

[第6章 共聚调控苯并菲侧链型液晶高分子的液晶性研究](#_Toc686882843) 47

[6.1 前言](#_Toc686882844) 47

[6.2 实验部分](#_Toc686882845) 47

[6.2.1 试剂部分](#_Toc686882846) 47

[6.2.2 仪器和测试](#_Toc686882847) 47

[6.2.3 单体的制备](#_Toc686882848) 47

[6.2.4 共聚物poly(MTSx-](#_Toc686882849)*[co](#_Toc686882849)*[-MT6Sy)的合成](#_Toc686882849) 47

[6.3 结果与讨论](#_Toc686882850) 48

[6.3.1 共聚物的合成与表征](#_Toc686882851) 48

[6.3.2 共聚物的相行为研究](#_Toc686882852) 49

[6.3.2.1 共聚物的DSC研究](#_Toc686882853) 49

[6.3.2.2 共聚物的POM研究](#_Toc686882854) 49

[6.3.2.2 共聚物的1D WAXD研究](#_Toc686882855) 50

[6.3.3 柔性间隔基含量对共聚物液晶相形成机制的影响](#_Toc686882856) 51

[6.4 本章小结](#_Toc686882857) 51

[参考文献](#_Toc686882858) 52

[第7章 苯并菲侧链液晶嵌段共聚物PMTS-](#_Toc686882859)*[b](#_Toc686882859)*[-PMT6S的合成及液晶行为研究](#_Toc686882859) 52

[7.1 前言](#_Toc686882860) 52

[7.2 实验部分](#_Toc686882861) 52

[7.2.1 试剂部分](#_Toc686882862) 53

[7.2.2 仪器和测试](#_Toc686882863) 53

[7.2.3 单体的制备](#_Toc686882864) 53

[7.2.4 小分子链转移剂的合成](#_Toc686882865) 53

[7.2.5 大分子链转移剂和嵌段共聚物的制备](#_Toc686882866) 53

[7.3 结果与讨论](#_Toc686882867) 53

[7.3.1 大分子链转移剂(PMTS-CTA)及嵌段共聚物(PMTS-](#_Toc686882868)*[b](#_Toc686882868)*[-PMT6S)的合成 与表征](#_Toc686882868) 53

[7.3.2 大分子链转移剂(PMTS-CTA)液晶行为研究](#_Toc686882869) 54

[7.3.3 嵌段共聚物PMTS-](#_Toc686882870)*[b](#_Toc686882870)*[-PMT6S的液晶行为研究](#_Toc686882870) 55

[7.3.3.1 嵌段共聚物PMTS-](#_Toc686882871)*[b](#_Toc686882871)*[-PMT6S的热稳定性研究](#_Toc686882871) 55

[7.3.3.2 嵌段共聚物PMTS-](#_Toc686882872)*[b](#_Toc686882872)*[-PMT6S的DSC研究](#_Toc686882872) 55

[7.3.3.3 嵌段共聚物PMTS-](#_Toc686882873)*[b](#_Toc686882873)*[-PMT6S的POM研究](#_Toc686882873) 56

[7.3.3.4 嵌段共聚物PMTS-](#_Toc686882874)*[b](#_Toc686882874)*[-PMT6S的1D WAXD研究](#_Toc686882874) 57

[7.3.4 嵌段共聚物PMTS-](#_Toc686882875)*[b](#_Toc686882875)*[-PMT6S液晶受限行为研究](#_Toc686882875) 57

[7.4 本章小结](#_Toc686882876) 57

[参考文献](#_Toc686882877) 57

[总结与展望](#_Toc686882878) 58

[总](#_Toc686882879)[结](#_Toc686882879) 58

[展 望](#_Toc686882880) 58

[攻读博士学位期间发表论文情况](#_Toc686882881) 58

[附录A 药品试剂、纯度及出产地](#_Toc686882882) 59

[附录B 仪器及其测试条件和方法](#_Toc686882883) 63

# 第1章 文献综述

## 1.1 液晶

### 1.1.1 液晶的概述

自然界中的物质一般分为：气态、液态和固态，其中固态又分为非晶态和晶态。通过改变施加在物质上的如压力、温度等条件时，物质的这三种状态可以彼此发生相互转换。奥地利植物学家Reinitzer F.于1888年，在研究胆甾醇苯甲酸酯对植物作用时，首次观察到了液晶现象。他惊奇的发现该物质拥有两个熔点：一是在145.5 oC时，该物质从晶体转变为混浊的、乳白色粘稠的各向异性的液体；而当升温至178.5 oC时，该混浊的粘稠液变成了全透明清亮的液体[1]。为了诠释该现象，Reinitzer F.向德国物理学家Lehmann O.寻求了帮助，在共同努力下，于

1889年证实了这种既具有液体的流动性，同时具有晶体的各向异性的特性的状态为： 液晶态(Liquid Crystalline State)[2]，这个新相态的发现，证明了物质除了气、液和固三态以外还存在着第四态（我们已经非常清楚这两个液晶态分别为：蓝相液晶态和胆甾相液晶），并将其命名为：液晶(Liquid Crystal)[3]。

液晶是处于晶体和液体之间的中间相，既具备类似晶体的有序性（该有序性赋予了其在光学上的双折射现象），同时具有液体的流动性。在通常情况下液体是全透明的，液晶是混浊的，这是液晶与液体区别的最主要的一个特征。液晶分子有序性是介于液态与晶态之间的一种有序态，从分子有序性来看，理想晶体分子的排列为三维远程有序，液体分子只有近程有序，而液晶分子的排列往往存在一维、或二维的远程有序。常见的三种状态下的分子聚集结构如Figure 1-1所示。

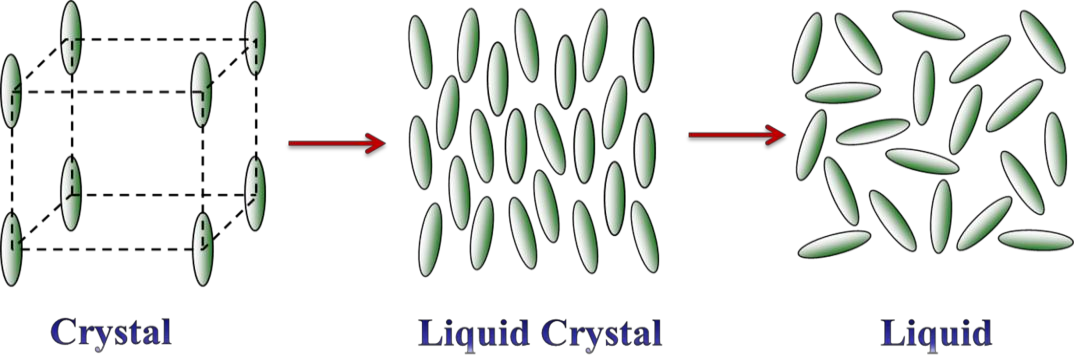


Figure 1-1 Molecular arrange mode in crystal, liquid crystal and liquid.

### 1.1.2 液晶的特点及分类

并非所有的物质都具有液晶相，就化学结构而言，要能形成液晶相，其分子

在结构上有一定的相似性。到目前为止，研究发现的具有液晶性的化合物已经超过二万种。通过对液晶分子的大量研究，人们发现，在一般情况下，液晶分子具有以下几个基本特点[2]：

(a)不对称性： 具有不对称几何图形，如棒状、碗状、叶状和盘状等特点；

(b)刚性：具有平面的、刚性的核，因此能保持分子在长轴方向而不容易弯曲。通常是在分子中引入两个或多个苯环或是杂环，也可在中心桥键（X）引入多重键或是共轭双键或是羰基，获得刚性线性结构或是近似线性反式结构；

(c)极性：分子尾端基通常带有极性基团，因此有利于通过色散力、偶极相互作用来保持分子有序取向。

对于液晶的分类而言，可以通过如下几种方法对液晶分子进行分类：

1. 根据化合物分子量大小，可分为：小分子液晶和高分子液晶[2]。对于高分子液晶而言，根据物质来源可分为：合成高分子液晶和天然高分子液晶；按照液晶基元在聚合物链中连接次序与相对位置的差异，又将高分子液晶分为：主链型液晶高分子(MCLCP)[4-9]，侧链型液晶高分子(SCLCP)[10-16]（尾接型液晶高分子和腰接型液晶高分子），主/侧链结合型液晶高分子(MCSCLCP)[17-22]。结构式如Figure1-2所示。



Figure 1-2 Scheme of different types of LC polymers.

2. 根据液晶相形成的条件和组成的不同又可以分为：溶致型液晶(LLC)[23-27]和热致型液晶(TLC)[28-32]。前者液晶相的形成是依赖于溶剂和物质浓度的变化，而后者是由于温度变化而形成的。除这两种常见的液晶物质外，人们发现有一类为感应性液晶，他本身不能形成液晶相，但在一定的条件下，如在光照、磁场、

电场或者压力等外界条件下也能形成液晶相。例如：聚乙烯在一定压力下形成压致性液晶[33, 34]。

3. 按照液晶分子有序度的高低以及对称性的差异，又可分为：向列相，近晶相，胆甾相，柱状相和立方相[2, 35-37]。

##### （1) 向列相(Nematic Phase)

在液晶相态中，向列相是有序度最低的液晶态，仅存在分子一维长程取向有序，而没有位置有序[2]。其分子质心分布完全无序，液晶分子之间保持平行或近似平行排列，具有很大的流动性，其结构示意图如Figure 1-3所示。向列相液晶一般由具有各向异性的分子或者超分子，如棒状或者盘状分子平行排列而成的。



Figure 1-3 Scheme of nematic phase.

##### （2) 近晶相(Semctic Phase)

近晶相是有序程度最高的液晶态，除了取向有序性之外，还存在位置有序[39]。液晶分子呈层状相结构，层与层之间几乎没有任何的联系，彼此之间很容易平行移动[38]。在层内，分子间长轴彼此平行，但方向是可垂直于层面或者倾斜于层面形成一定夹角，如Figure 1-4所示。在近晶相中，以近晶A和近晶C最为常见，当分子长轴方向与层的法线方向之间夹角（*θ*）等于零时，如Figure 1-4（a）所示，为近晶A相；当夹角（*θ*）不等于零时如Figure 1-4（b）所示，为近晶C相。除常见的近晶A和近晶C外，根据层内位置有序程度以及键有序程度的不同又可以将近晶相细分为：近晶A，近晶B，近晶C，近晶相，近晶E等。



Figure 1-4 Scheme of(a) smetic A and (b) smetic C phase.

##### （3) 胆甾相(Cholesteric Phase)

胆甾相液晶分子多数来源于胆甾醇的衍生物，因此将其命名为胆甾相。这些分子含有手性原子，大多呈扁平状，分子彼此平行排列形成层状，但在相邻层面之间的分子长轴呈现一定的扭曲角，并且多个层面的分子长轴排列最终形成周期性螺旋状结构，其结构示意图如Figure 1-5所示。



Figure 1-5 Scheme of cholesteric phase.

##### （4) 柱状相(Columnar Phase).

柱状相首先在盘状液晶分子中被广泛的研究，其分子刚性部分一般为苯环或碟状液晶分子。盘状液晶分子彼此之间先相互堆叠形成一根根柱子，然后进一步堆积成不同类型的二维取向有序但对称性不同的相态。按照对称性可以分为：六方相、四方相和长方形相等[40]，而六方柱状相结构是最为常见，其结构如Figure 1-6所示。



Figure 1-6 Scheme of columnar liquid phase.

##### （5) 立方相(Cubic Phase).

立方相在液晶相中是非常独特的一类，且并不容易出现。从严格意义上来讲，立方相不能作为一种液晶相，然而这个相态却普遍存在于液晶转变的序列中，它的发现引起了人们广泛的兴趣。立方相在偏振光下，一般观察不到其双折射的现象，这是由于立方相是一种具有三维有序，而没有长程取向有序的相态。根据结

构的不同，立方相可分为：双连续立方相和非连续立方相[41]，其中非连续立方相结构如图Figure 1-7所示。



Figure 1-7 Scheme of the discontinuous cubic phase.

### 1.1.3 液晶高分子的应用研究

液晶高分子(LCP)是在20世纪70年代开发出的一类将小分子液晶引入到高分子当中特殊的，兼具有液晶性质和高分子特点的聚合物，目前主要被用于制作特种的合成纤维和特种的工程塑料等。与小分子液晶的研究相比较，高分子液晶的研究起步较晚，最初人们是对天然高分子液晶和生物高分子液晶进行研究，直到1960年，人们才开始对合成高分子液晶进行了研究。而美国杜邦(Du Pont)公司在1972年研发出的Kevlar溶致性液晶纤维[42]，成为合成高分子液晶产品走向市场应用化的第一个标志，引起了人们极大的兴趣。到目前为止，全球有超过

10 家公司实现了工业化，如在美国、日本等一些公司的高分子液晶产品，年产

量也已超过了10000吨。从1960年人们对液晶的研究发展至今，液晶这一形态在我们的生活中已经成为一个十分庞大的物质家族，其商业用途多达几百种，如Figure 1-8所示，以及一些我们生活中常见的并已商品化的产品，如：智能手机、笔记本电脑、液晶电视等等。



Figure 1-8 Application of LC polymers.

(a)国内研究概述

我国对液晶高分子产品的研究和发展，是由北京大学，中国科学院，中ft大学，华东化工学院以及复旦大学等在80年代开始对液晶聚合物(LCP)进行的基础研究工作；而北京大学与北京化工研究院共同制备出的—光纤包复级液晶聚酯材料（目前在进行中试中），成为我国液晶聚合物从理论研究到实际应用过渡的一个新品种。近年来，国内对液晶高分子的研究大多是以芳香族液晶高分子为主，且已经成功合成了许多种多元的液晶共聚脂。例如：吴大诚等[43]采用酯交换的方法，以对羟基苯甲酸，双酚A与对苯二甲酸等为主要原料，成功制备出相对分子质量较低的芳香族三元热致性液晶聚合物。张海良等[44]以含酰氯基团的热致性液晶共聚脂(HTH-6)以及含酚羟基的聚砜(PSU)齐聚物为主要原料，成功合成出具有HTH-6和PSU的热致液晶两嵌段共聚物。黄美荣等[45]通过对液晶高分子链结构与热性能之间关系的研究，为液晶高分子在实际成型加工中提供了大量的研究理论基础。张淑媛等[46]合成了一系列的串型聚合物，为国内液晶高分子设计与合成开辟了崭新的研究领域。目前，国内对热致性液晶高分子领域的研究又有了一个全新的发展方向—合成多元的液晶共聚脂。利用各种单体具备的不同特性，互补，相互补充，可进一步平衡热致液晶聚合物的性能，获得性能更加优异的液晶聚合物产品。

(b)国外研究概述

目前，国外对液晶高分子产品的研究和发展都主要集中在扩大生产规模、增加产量以及开发新型产品等方面。最具代表的国家有美国、日本，以及西欧等国的生产规模及发展速度最快。美国的液晶高分子产品大多是以围绕电子产品的开发而设计生产；而日本对液晶高分子产品主要是在扩大生产规模方面，日本不仅在本土大兴建厂以增加产量，同时在亚洲许多国家也投资兴建了许多生产液晶高分子产品的工厂。

1984年美国Darto与Manufacturing公司合作研发的聚芳酯液晶产品，首次实现了热致性液晶高分子(TLCP)的工业化生产。90年代以来，液晶高分子产品在美国更是以惊人的速度在发展，如：在1994年杜邦公司开始对Zeinte LCP产品的研究开发，现今其生产能力已经达年生产3000吨；Hoechst Clanese公司近年来成功开发的液晶高分子产品Vectrae 130，该产品具有较高的流动性，能够满足特高性能电子部件要求的；且该公司新开发的电镀级液晶高分子更是成为了世界上第一个成功开发可电镀的液晶高分子。此外，美国杜邦公司近年来也开发了一种可作为薄膜或板材的无定形液晶高分子材料[46]。

在日本，液晶由Nihon Ekonol公司于1972年首次将热致性液晶高分子产品是引入市场的，到了90年代，日本至少已有10家公司参与到市场的开拓和发展，

其中以石油化学公司和聚合塑料公司等公司为代表，处于日本液晶产品市场的领先地位。日本的石油化学公司是一家通过进口美国阿莫科公司的液晶高分子产品后在日本转销，通过开拓市场赚取利润。聚合塑料公司是于1996年2月开始运

转，以年产2800吨的装置生产，同时加强对东南亚以及中国市场的开拓，并先后在新加坡、中国上海以及香港等地开设了事务所，以确保其在亚洲最大生产商的地位。住友化学公司基于其独特的碳化硅技术，发挥其独特的技术，建成了年产值达800吨的聚合装置。在1987年，东丽工业公司开发并同时将液晶高分子

产品工业化生产，目前已投资9400万美元建造年产量达1000吨的工厂。与此同时，日本三菱化成，上野制药等公司也在大量生产液晶高分子相关产品，并且年生产值都高达1000吨以上。

近30年来，现代科学技术发展使得液晶高分子这一领域获得了前所未有的活力，目前它集多种学科成果的综合，又与其他学科相互渗透、相互促进、相互补充，并已经广泛地应用于材料学科、石油化工、军工、生物医学和民用等领域，有着宽阔的前景，关于液晶高分子的研究一直受到生物、物理和化学家们的广泛关注，液晶聚合物应用领域不断扩大，且液晶聚合物类型工业化生产也越来越多，在未来的工业生产、科学技术领域以及人们的生活中将会发挥更大的作用。

## 1.2 盘状液晶

### 1.2.1 盘状液晶的概述

盘状液晶(DLC)分子间能够通过分子间的自组装形成不同有序程度纳米微结构的液晶材料，是一类具有独特的、显著的电导和光电导性能材料[48-52]。盘状液晶的首次发现，可以追溯到1960年，在重石油沥青裂解的过程当中，就有人

观察到盘状液晶的特性[53]。然而，人们对盘状液晶进行广泛的研究，是在1977年由Chandrasekhar S.首次报道了关于盘状液晶分子的合成后才开始的[54]。Chandrasekhar S.等证实了盘状液晶分子是一类呈现平面盘子的结构，能够在一定条件下高度有序排列，从而具有液晶态的分子，并最初将其定义为：以具有大苯环平面刚性结构的硬核为核心（该分子核具有三重、四重或六重对称轴）以及连接在中心硬核外围的数条柔性侧链（不少于六条柔性侧链，且每个侧链的碳原子数不少于五个）组成的盘状结构[55]。其结构典型的特点是：盘状液晶分子由苯环间强的*π*-*π*相互作用排列堆叠成柱状结构，其轴向垂直于分子平面。由于盘状液晶分子其特殊的分子形状，因此其可能形成液晶相的两种基本类型为：向列相（如Figure 1-9（a）所示）和柱状相（如Figure 1-9（b）所示）。经过30多年的发展，研究工

作者们大约合成出了三千多种盘状液晶化合物，其中包括苯并菲、卟啉、六苯冠醚、酞菁及其衍生物等等。



Figure 1-9 The schematic diagrams of nematic phase(a) and columna phase (b) of DLCs.

### 1.2.2 盘状液晶的分类

在分子间不存在其它（例如氢键等）相互作用的情况下，分子的形状是决定分子自聚集能否呈液晶相的因素之一，因此按照分子的形状不同，可分为棒状或盘状液晶。大多数具有柱状相的盘状液晶分子结构，通常都是含有一个刚性的中心硬核（平面、锥体状、圆锥状或类似的几何结构）以及在刚性核心周围围绕着数条柔性的侧链基团。具有代表性的盘状液晶分子主要有：苯并菲、苝、卟啉、冠醚和酞菁等，其结构如Figure 1-10所示。



Figure 1-10 The core structures of the DLC.

根据盘状液晶刚性平面内核的分子结构不同可以将其分为四大类：

##### （1) 以苯环衍生物为内核的盘状液晶

该类盘状液晶分子内核由六个碳原子构成（可以是芳香烃苯，或是饱和烃环己烷），其外围连有多条柔性脂肪链，结构式如Figure 1-11所示。其中芳香烃苯类盘状液晶化合物是最早发现的具有热致性液晶的盘状分子[56]，且具有Dhd相结构。这类盘状液晶分子的发现，在盘状液晶的研究历史上具有非常重要的意义。



Figure 1-11 The benzene derivatives core structures of DLC.

##### （2) 多炔类盘状液晶

多炔类盘状液晶化合物的分子结构外形十分优美，其结构如Figure 1-12所示，呈辐射状，就像是没有车惘的圆轮子一样呈现完美的中心对称。多炔类盘状液晶由于其结构中含有多个苯基和炔基，从而使得其*π*电子非常的丰富，因此，该类盘状液晶材料具有化学性质稳定、溶解性良好、合成方法简单、产率较高等优点，同样受到了人们的广泛关注及研究。



Figure 1-12 The alkynes core structures of DLC.

##### （3) 以多环芳烃为内核的盘状液晶

各种稠环芳烃都有可能构成盘状液晶的核，因此该类盘状液晶具有刚性平面的分子结构，其分子内核直径比苯环衍生物为内核的盘状液晶分子的内核大数倍，如Figure 1-13所示，为四种常见的以稠环芳烃为核的盘状液晶。其中以苯并菲为内核的盘状液晶，由于其化学性质稳定、结构多变、合成和提纯简单以及高效的电荷传输速率，是目前研究最为广泛的一类盘状液晶[57]。除此Figure 1-13所示常见的以稠环芳烃为核的盘状液晶之外，以萘、葱、菲等多环芳烃为内核的盘状液晶文献中也有报导[58]。



Figure 1-13 The polycyclic aromatic hydrocarbons core structures of DLC.

##### （4) 以有机金属为内核的盘状液晶

为了使合成的材料具有液晶性能，需要平衡分子间的各种相互作用，自从Giroud-Gquin[59,60]等，合成出第一个有机金属络合物盘状液晶后，由于其具有不平常的电磁特性，目前也成为了盘状液晶研究的主要热点之一。这类盘状液晶是利用有机配体（给体, The donor ligands）与金属离子（电子受体，The electron

acceptors）之间的偶合作用而形成液晶相的，结构如Figure 1-14所示是具有代表性的该类盘状金属液晶(metallomesogen)物质[61]。该类盘状液晶分子在形成液晶相时，分子间的主要作用力有：配体-金属之间的作用力、偶极-偶极之间的相互作用、色散力以及金属-金属之间的微弱作用力。



Figure 1-14 A selection of flat, disc-like organometallic core strctures of DLC.

除了以上所述的盘状液晶分子内核外，盘状液晶分子的内核也可以不是理想的刚性平面，也有类似于碗形或是锥形的结构。盘状液晶的核中心甚至可能是具有确定的四面体构型，其结构式如Figure 1-15所示，该结构代表的一类具有非常规形状的液晶材料。



Figure 1-15 The tetrahedron core structure of DLC.

### 1.2.3 盘状液晶的相结构

从盘状分子的结构可知，分子内核具有较强的*π*-*π*相互作用，而有柔性的侧链，使得材料在呈现液晶态时，具有流动性，这种刚性内核和柔性侧链之间的平衡关系，不仅决定材料是否具有液晶性，同时对液晶态分子的聚集态也有影响。由于盘状液晶分子可以在一维方向上，通过一个分子堆叠到另一个分子上进而形成柱状相是盘状液晶分子自组装性(self-organization)的特点。因此，柱状相是盘状液晶最主要、最典型的液晶相。根据盘状液晶分子在柱内堆叠的不同以及分子间相互作用的情况，其常见的堆叠方式（如Figure 1-16所示）分别有以下几种：

##### （1) 无序的柱状相结构

在该类相结构当中，盘状液晶分子之间是不规则的，也就是说盘与盘之间的中心位置没有相互对齐或者是说盘与盘之间的距离是不相等的。

##### （2) 有序的柱状相结构

该类相结构的柱内盘状液晶分子是规则有序的，也就是说盘与盘之间的中心位置相互对齐，且盘与盘之间的距离相等，其核心外柔性侧链仍保持其无序的状态，在堆叠而形成的微柱结构当中，柱与柱之间也是相互平行。

##### （3) 倾斜有序的柱状相结构

该类相结构与有序的柱状相结构相似，其柱内盘状液晶分子也是规则有序的，也就是说盘与盘之间的距离相等，其核心外的柔性侧链仍保持无序状态，分子堆叠形成的柱子与柱子之间是相互平行的，所形成的柱与柱的轴向与盘面的法线方向成一定角度倾斜的。



Figure 1-16 Two dimensional lattice of columnar phase.

## 1.3 苯并菲类盘状液晶研究进展

远远早于1977年盘状液晶的发现，在1907年，Mannich就报道了对称的芳烃化合物苯并菲的合成，并确定了其化学结构(如Figure 1-17所示)[62]。直到1924年，

Schultz报道了：从芳烃热裂解产物中能够提取出该化合物，并将其第一次命名为

“苯并菲”[63]。随着苯并菲的提出，不同结构的苯并菲和相似的稠环衍生物的合成，不断地被报道；而第一份有关苯并菲类化合物合成的详细报道，是在1960年，由Buess和Lawsons [64]首次报道的。同时，他们预测了该类苯并菲化合物将具有非凡的电学和光学性能。此后，关于对苯并菲类衍生物的合成以及结构的报道开始大量出现。苯并菲的研究是从60年代逐渐引起科研领域关注的，随着有机、高分子在光电子领域的突破，人们越来越关注具有特殊结构的苯并菲及其衍生物的化学、物理性质。



Figure 1-17 The structure of triphenylene.

苯并菲化合物也被简称为苯并菲(Triphenylene)，而一个分子的苯并菲具有一个基于平面结构的、离域的18-π-电子体系，其的分子结构式如Figure 1-17所示

（C18H12），是一个完全独立苯基多环芳烃，由4个苯环并在一起，其中三个苯环是在外围通过碳-碳单键连接在一起，这三个外围的苯环中的每一个的一个双键和连接三个苯环的3个碳-碳单键构成了中央的苯环。当含有烷氧基侧链的苯并菲之间在以面对面的方式进行排列时，其富电子的分子核之间便会产生较强的π–*π*相互作用力，促使了苯并菲分子一个堆叠在另一个上面形成柱子结构，即形成柱状相（如Figure 1-18所示）。

经过取代的外围具有数条柔性侧链的苯并菲分子，通常都具有液晶相[57]，且大多数都形成了六方柱状相(见Figure 1-18)[65-68]。通常情况下，由于甲氧基链太短、刚性太强的缘故，不能促成液晶相的形成；而甲基芳基醚中的甲基可被选择性的脱去而生成羟基，因此，在合成羟基取代的苯并菲时，甲氧基通常被用作为保护基使用[69]。



Figure 1-18 The triphenylene-based DLCs and the hexagonal columnar phase.

苯并菲作为盘状液晶材料在1978年被首次提及并在短短几个月后，就发现了该圆盘状分子具有液晶性。随后，在对苯并菲的研究当中，特别是以烷氧基为柔性侧链，或是以苯并菲为侧链的一部分，或是苯并菲作为结构单元的二聚体、低聚物和高聚物，都成为了研究最为广泛的盘状液晶材料，目前已有超过1300个苯并菲化合物被报道[70]。对于苯并菲的研究主要集中在液晶的范畴，并己经成为科学家非常关注的一个领域。这是因为苯并菲具有以下几个优点：

(a)苯并菲盘状液晶衍生物具有良好的热稳定性和化学稳定性；且原料易得，合成相当容易；

(b)苯并菲盘状液晶衍物具有各种各样的液晶相，如柱状相、向列相等；

(c)苯并菲类盘状液晶衍生物的高效一维的电荷传输和能量迁移性能，是其拥有巨大的实际应用潜力。

### 1.3.1 苯并菲类液晶小分子

文献报道中的具有较长的烷氧基侧链的苯并菲分子[68,70-73]，主要以含2个、

4 ~ 7个烷氧基侧链的苯并菲为主，其结构如Figure 1-19所示。根据文献报道得知，含有两个烷氧基链时，该苯并菲结构不具有液晶性；只有当苯并菲具有六个或七个长烷氧基链时，通常才具有液晶性；但在X为溴的情况下，即使苯并菲有四个或五个长烷氧基链时，通常也具有液晶相。



Figure 1-19 The chemical structures of triphenylene bearing alkoxyl side chains.

由于对称的具有六个相同取代基的苯并菲醚或酯的熔点较高，因而限制了其应用。Kelly、Marcelis和Zuilhof小组共同合作，合成了几类非对称的烷氧基苯并菲化合物[74]，其化学式如Figure 1-20所示，并对它们的液晶相行为进行了研究，结果表明：具有不对称结构的苯并菲，其熔点降低到接近室温，而清亮点仍旧保持很高。



Figure 1-20 The chemical structures of triphenylene with unsymmetrical alkoxy.

Bock与Helfrich[75]的杰出贡献是：成功合成了具有铁电性能的手性柱状相液晶分子。自从这个开创性杰出的工作以后报道以后，大量的具有手性柱状相的液晶分子被合成出来，同时它们的液晶性和铁电性也被详细的进行了研究[76]。

Grubbs等研究了六-(3-7-二甲基-6-辛烯-1-氧基)苯并菲，其结构式如Figure 1-21所示，研究结果表明：纯手性的苯并菲类液晶化合物其液晶区间只有20 oC左右，而该类化合物和六氟苯并菲，它们的液晶区间可以加宽到104 oC[77]。由于手性苯并菲的烷氧基上有很多甲基支链，故其不具有液晶性[78]。

当手性的苯并菲与六辛氧基苯并菲混溶，并在比例为(1: 1)时，该混合物呈柱状相(Cr 47 Col 67 I). Adam等[79]测量了苯并菲化合物液晶相的载流子迁移率，发现该类化合物很容易垂直与基板取向。这种化合物具有准本征空穴传输和多通道浅表面电子传输性能。



Figure 1-21 The chemical structures of triphenylene with six octyloxy.

我们常见到的液晶二聚体主要是指：含有两个液晶基元（包括棒状液晶）的一类化合物，这两个液晶基元通常是以柔性链或刚性链相连。与单分子盘状液晶不同，盘状液晶二聚体的性质与聚合物液晶有更多的相似之处。

目前人们对盘状液晶二聚体展开了较广泛的研究[80-84]，苯并菲二聚体主要的结构示意图如Figure 1-22所示主要有：盘—棒线型联结型；棒状分子分别侧向和两端联结两个盘状液晶基团的盘—棒—盘结构；由一个柔性链联结的对称和非对称的盘—盘二聚体；以及由两个侧链联结的二聚体。较为常见的化合物结构如Figure 1-23所示。而盘状液晶三聚体、四聚体等齐聚物[85]的种类相对较少，较为少见。



Figure 1-22 The schematic diagrams of triphenylene dieters.



Figure 1-23 The chemical structures of triphenylene dimers.

### 1.3.2 苯并菲类液晶聚合物

棒状液晶基元的液晶聚合物由于具有技术应用的潜力，已得到了广泛的研究

[86-89]。与含有棒状液晶基元的高分子液晶相比，对于盘状液晶基元聚合物的研究

相对较少，在很大程度上是由于只有少数的盘状基元可用来合成聚合物，例如苯并菲、卟啉等。与棒状液晶基元的高分子液晶一样，盘状液晶基元的高分子液晶大致可分为两类：主链型液晶聚合物和侧链型液晶聚合物。在侧链型液晶聚合物中，以主链是聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的聚合物报道较多。苯并菲类盘状液晶聚合物是以苯并菲及其衍生物为液晶基元的一类液晶高分子[90]。与苯并菲类盘状液晶小分子一样，基于苯并菲液晶基元的盘状液晶聚合物由于其丰富多变的液晶相结构以及其特殊的物理性质而广泛的被研究。目前为止，大量基于苯并菲液晶基元的（a）主链型盘状液晶聚合物[91-94]、（b）侧链型盘状液晶聚合物[95-97]、（c）液

晶弹性体以及（d）超支化液晶聚合物[98-101]等都已被合成报道了。本章节侧重于介绍苯并菲类侧链型盘状液晶聚合物。

(a)基于苯并菲液晶基元主链型液晶聚合物

对于合成基于苯并菲液晶基元的主链型液晶聚合物，人们经常选用带羟基官能团的苯并菲类液晶基元作为缩聚反应的单体，这是由于羟基较为活泼，容易发生反应生成醚键或酯键。



Figure 1-24 Structures of triphenylene-based main chain polymers.

例如：1985年，Kreuder W.研究小组成功合成了一系列基于苯并菲盘状液晶分子单体与二元酸的主链型液晶共聚物，结构如Figure 1-24（a）所示[102]，研究结果表明，当n = 10, 12, 14时，聚合物能形成液晶相，且相转变温度比其对应单体的相转变温度高；而当n = 20时，聚合物没有液晶性。Ebert M.等人设计合成了此类液晶分子单体与偶氮联苯棒状液晶分子单体的共聚物，结构如Figure 1-24（b）

所示[103]，研究结果表明此聚合物没有液晶性。Leeds小组合成了一系列：含有一个苯并菲和一个或两个聚乙烯氧基的三元共聚物，结构如Figure 1-24（c）所示[104]，研究表明，该类聚合物都具备柱状液晶相。而两嵌段共聚物在温室下能也形成稳定的液晶相，并随着温度的升高，由柱状相进入各向同性相；对于三嵌段的共聚物，当Z = CH2时，只存在一个相转变，随温度的升高由柱状相进入各向同性相，而当Z = CO时，出现了两个相转变过程，随着温度的升高先由柱状相转变为六方柱状相，然后再进入各向同性相。

Wenz G.等人通过缩聚反应设计合成了一系列基于苯并菲盘状液晶分子单体和二元醇的主链型液晶聚合物，其结构如Figure 1-25（a）所示[105]。研究表明，该类聚合物的玻璃化温度为93 oC，清亮点在100 oC ~ 200 oC。随后，Voigt-Martin I.

G.等人设计合成了苯并菲类盘状液晶分子单体与丙二酸的主链型液晶聚合物，其结构如Figure 1-25（b）所示[106]，与大多数苯并菲类盘状液晶聚合物所不同，该聚合物在-10 oC ~ 31 oC之间能够形成向列相结构，并通过掺杂三硝基芴酮(TNF)后，该聚合物由向列相转变为柱状相，且清亮点升高到了130 oC。



Figure 1-25 Structures of triphenylene-azo main chain polyestesr (a), and triphenylene-based polyether chain polyether (b).

(b)基于苯并菲液晶基元侧链型液晶聚合物

基于苯并菲液晶基元的侧链型盘状液晶聚合物常常是以单官能团的苯并菲衍生物作为侧基。在1983年Ringsdorf等通过在单羟基苯并菲与溴代十一烯反应，在苯并菲的侧链上引入不饱和基团后通过硅氢化反应合成聚硅氧烷[107]，其化学结构如Figure 1-26所示。研究表明，该类高分子化合物均能形成柱状液晶相。



Figure 1-26 The structure of triphenylene-based side chain polysiloxane.

Ringsdorf等有采用自由基聚合成功合成了以聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸为主链的苯并菲类侧链液晶聚合物，结构如Figure 1-27所示[108]。研究发现，主链对此类聚合物液晶相的形成有很大的影响。与聚丙烯酸主链相比，聚甲基丙烯酸主链的刚性较强，不利于液晶相的形成。同时还发现，有些聚合物虽没有液晶性，但在与三硝基芴酮(TNF)相互掺杂以后，均能够形成液晶相结构。在聚合物中掺杂TNF，能够增大苯并菲间*π*-*π*堆积作用，有利于液晶相结构的形成。



Figure 1-27 The structure of triphenylene-based side chain polyacrylate and polymethacrylates.

Werth M.和Hueser B.等人通过分子设计、合成了以聚硅氧烷为主链，以含有不同长度柔性间隔基的苯并菲类侧链型液晶聚合物，其结构如Figure 1-28（a）所示[109, 110]。研究结果表明：在柔性间隔基―去偶合‖作用下，当柔性间隔基长度逐渐增加时，该类聚合物的相转变温度随之逐渐下降。在此基础上，Huser B.等人又

进一步合成出了以聚硅氧烷为主链的氘代苯并菲类侧链液晶聚合物，其结构见Figure 1-28(b)[111]。研究结果表明：该类聚合物出现了两个相转变，在45 oC时，是由一个柱状相转变为另一个柱状相，最终于75 oC时进入各向同性相。



Figure 1-28 The structure of triphenylene-based side chain polysiloxane.

Imrie C.等通过熔融聚合设计合成基于苯并菲盘状液晶基元的，在苯并菲的侧链上引入乙烯乙二醇官能团，聚合生成苯并菲聚乙烯乙二醇，其结构如Figure 1-29（a）所示[101]。研究结果发现：该类聚合物具备液晶性能，但不具备柱状液晶相结构。该类聚合物的液晶相温度区间为-17 oC ~ 47 oC，为了提高液晶相温度区间，他们将聚合物与高氯酸锂进行络合后，液晶相温度区间提高到了-11 oC ~ 52 oC。同时，Werth M.将降冰片烯和丁二烯引入到苯并菲的侧链上，通过开环易位聚合反应，合成了聚降冰片烯和聚丁二烯为主链的苯并菲侧链型液晶高分子，结构如Figure 1-29（b）所示[110]。研究结果表明：只有间隔基为十个碳原子的聚丁二烯（见Figure 1-29（b），右）才具有柱状液晶相。



Figure 1-29 Structures of triphenylene-based side chain polyethylene glycol (a), and side chain polynorbornenes and polybutadienes (b).

唐本忠等设计合成了两个系列聚乙炔为主链的苯并菲类侧链液晶聚合物[112, 113]：（1）以八个亚甲基为柔性间隔基，其苯并菲盘状液晶基元连有不同长度烷氧尾链(Figure 1-30（a））；（2）通过不同长度柔性间隔基连接到聚炔烃主链上，结构如Figure 1-30（b）所示。研究发现：系列（1）所有聚合物都能形成六方柱状相结构，且随着烷氧尾链长度的增加，其相转变温度呈现先增加(n = 4, 5, 6)后降低（n = 7, 8,

9）的变化过程，这是由于苯并菲盘状液晶基元的堆积与外围烷氧链增塑作用相互竞争的结果。此外，聚合物所形成的六方柱状相结构也受到烷氧链长度的影响。系列（2）所有聚合物也都形成六方柱状相结构，由于柔性间隔基较短，存在较强的“甲壳效应”，因此该类聚合物的稳定性较好。



Figure 1-30 Chemical structures of triphenylene-based side chain polyacetylene.

Pal S. K.等将具有自组装行为的离子液体的导电性与一些其它的物理性质结合，设计了合成了基于苯并菲咪唑侧链型聚离子液晶，该类离子型液晶聚合物分子结构见Figure 1-31[114]。实验结果表明，该聚合物在室温下处于玻璃态，当温

度升高到224 oC时，由玻璃态进入立方柱状相结构，并持续到244 oC后才消失进入各向同性相。但是当温度从各向同性相降至室温时，该聚合物没有再出现液晶相结构，也没有出现结晶现象。



Figure 1-31 Chemical structure of triphenylene-based ionic polymers.

结合甲壳型液晶高分子具有半刚性的结构特点，以苯并菲类聚合物在光电上的实际应用为出发点，周其凤院士等人设计并合成了不同柔性间隔基的基于苯并菲主/侧链结合型液晶聚合物(PPnV)，其结构如Figure 1-32所示[115,116]。研究结果表明：由于甲壳型液晶高分子链与苯并菲基元之间的相互竞争和影响，该类聚合物具有非常独特的液晶相行为。在柔性间隔基n = 3, 6时，PP3V和PP6V的相结构随温度的变化如Figure 1-33所示。在温度较低时，PP3V和PP6V都形成了四方柱状相结构（*Φ*R），该结构由侧链苯并菲液晶基元π*-π*堆叠而形成的；而在温度较高时，主干和苯并菲基元一起构筑形成了柱状相，PP6V还能进一步形成了六方柱状相结构（*Φ*H）。



Figure 1-32 Chemical structure of PPnV(n = 3, 6, 12).



Figure 1-33 Schematic drawing of the whole phase evolution diagram for PPnV (n = 3, 6), at different temperatures.

而在柔性间隔基n = 12时，PP12V的相结构随温度的变化如Figure 1-34所示。在低温时，由于存在较长的柔性间隔基，在柔性去偶合的作用下，侧链的苯并菲液晶基元通过*π-π*堆叠而形成了六方柱状相结构，如Figure 1-34（b）所示；而在高温时，PP12V呈现出典型甲壳型液晶的性质，由主链与侧基苯并菲液晶基元一起，形成了柱状相列相（*Φ*N），如Figure 1-34（a）所示。



Figure 1-34 Schematic drawing of the molecular packing of PP12V at high temperatures (a) and at ambient temperature (b).

共聚在调节侧链型液晶高分子的相行为和相结构方面也是最为常见的方法之一。Talroze R. V.等通过自由基共聚设计合成了一系列基于苯并菲基元的丙烯酸酯和丙烯酸乙二醇酯的无规共聚物，其结构如Figure 1-35（a）所示[117]。该共聚物的分子量在51000 ~ 1000000 g mol-1之间。研究结果表明：该类共聚物都能形成柱状相，且其相转变温度随着苯并菲基元组成含量不同，在104 oC ~ 165 oC内变化。在此研究基础上，Boden N.等合成的一系列基于苯并菲基元的丙烯酸酯和丙烯酸甲酯无规共聚物，该类共聚物结构如Figure 1-35（b）所示[118]。研究发现，该类共聚物均没有液晶性。



Figure 1-35 The structures of the copolymers.

Boden N.等，设计合成了基于苯并菲盘状液晶基元的侧链液晶链段与聚甲氧基苯乙烯链段的嵌段共聚物，其结构如Figure 1-36（a）所示[119]。研究发现，该类嵌段共聚物虽然保持有液晶性，但是并没有观测到盘状液晶特有的柱状相液晶织构，同时也没有观测到该共聚物发生微相分离。在此研究基础上，Otmakhova O.

A.等，以基于苯并菲盘状液晶基元的侧链液晶聚合物为大分子链引发剂，采用丙烯酸叔丁酯为单体，采用ATRP法成功合成了两嵌段共聚物，其结构见Figure 1-36(b)[120]。研究结果表明：该嵌段共聚物的玻璃化温度和清亮点分别为36 oC

和163 oC。而聚丙烯酸叔丁酯的玻璃化温度约为40 ~ 45 oC，及大分子链引发剂

的玻璃化温度为80 oC和清亮点为163 oC，说明嵌段共聚物发生了明显的微相分离；同时他们采用X-ray证实该嵌段共聚物的液晶相结构为柱状相。



Figure 1-36 The structures of the block copolymers.

Karthaus O.等，将苯并菲类丙二酸二乙酯分别与偶氮和联苯类化合物进行缩聚反应得到缩聚物[121]，研究发现这两类共聚物均没有液晶性。Ringsdorf H.和Catry C.等，通过缩聚反应合成了基于苯并菲丙二酸二乙酯为单体的缩聚物[108,

122]. 研究发现，该类缩聚物都能形成柱状相。

Wu B.等采用ATRP法合成了一系列分子量分布较窄的聚丙烯酸羟乙酯-聚氧乙烯嵌段共聚物(PEG-*b*-PHEA)。采用接枝的方法，将苯并菲盘状液晶基元直接连到嵌段共聚物侧链的羟基上，得到了目标嵌段共聚物PEG-*b*-PTPM，其结构见Figure 1-37[123]。采用POM、DSC、WAXD和SAXS研究了该嵌段共聚物微相分离与苯并菲液晶链段的相互作用。研究表明，随着苯并菲液晶链段质量比含量的增加，该嵌段共聚物由层状相转变为六方柱状相结构。

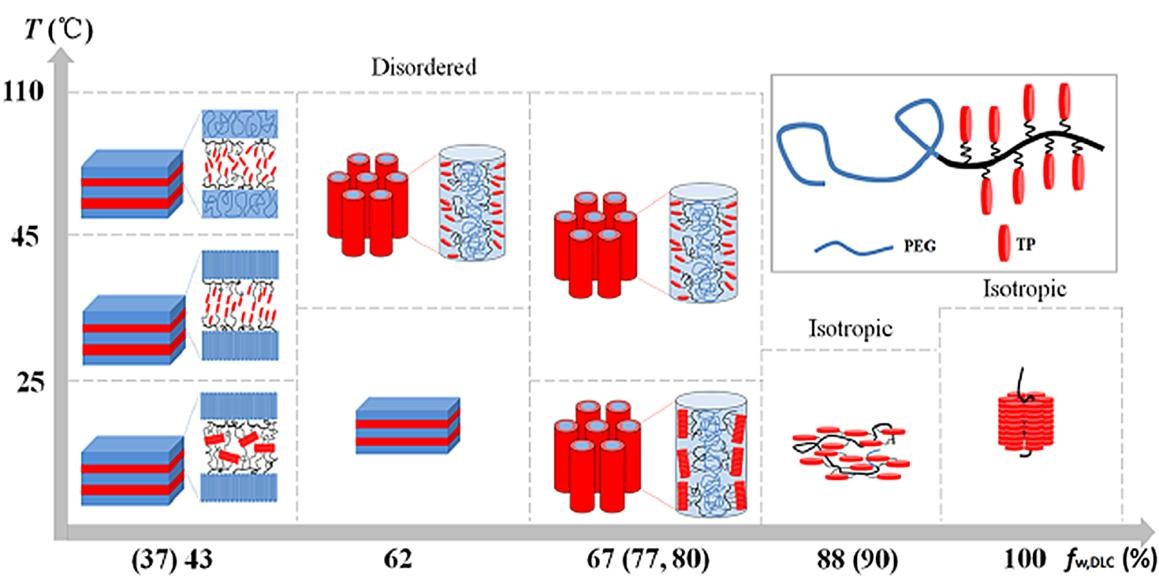
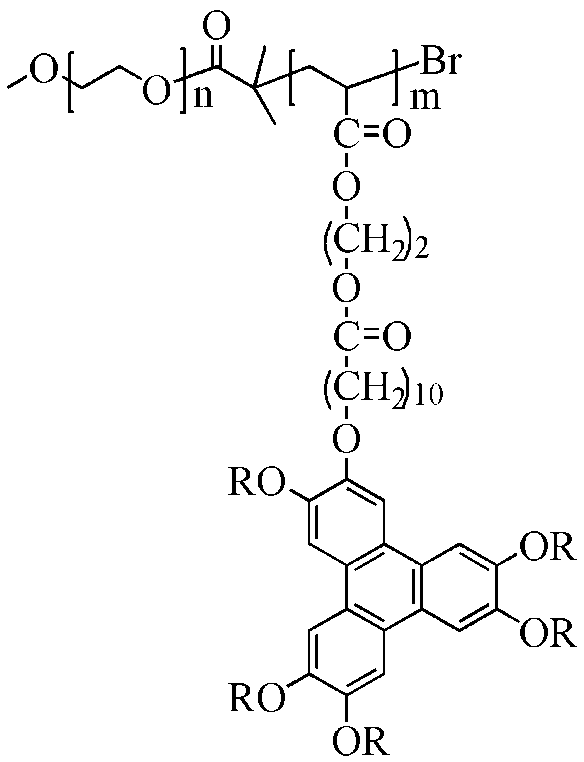


Figure 1-37 Schematic presentation copolymers.

(c)基于苯并菲液晶基元的液晶弹性体

液晶弹性体是一种在交联剂作用下，将高分子链适度交联起来形成的一种新型液晶高分子。由于液晶弹性体除了具有液晶性和弹性体本身性质以外，还具有许多新颖的、潜在的优良特性，因此许多的新型液晶弹性体材料已被相继被报道

[124-126]。基于棒状液晶基元的液晶弹性体的研究已经取得了很好的进展，而对于

盘状液晶基元的液晶弹性体的研究相对还比较少，目前，只有Disch S.和Bengs H. 等对盘状液晶弹性体进行相关的研究报道，其结构如Figure 1-38所示[127-129]。研究结果表明，如Figure 1-38（a）所示的盘状液晶弹性体的清亮点(Ti = 28 oC)与交联之前的苯并菲侧链型液晶聚合物的清亮点(Ti = 131 oC)相比下降了103 oC，可能是由于具有双官能团的棒状液晶基元交联剂扰乱了盘状液晶基元的有序堆积所导致的。清亮点太低，液晶相不够稳定，将不利于该类液晶弹性体在材料方面的实际应用，为了解决这一难题，Disch S.和Bengs H.等采用具有双官能团的苯并菲类液晶基元单体分子作为交联剂，制备出的如Figure 1-38（b）所示的盘状液晶弹性体，该结构类型的盘状液晶弹性体在液晶相稳定上取得了较好的效果。



Figure 1-38 Schematic representation of triphenylene based discotic elastomers.

(d)基于苯并菲液晶基元的超支化液晶聚合物

Zhang C.等，设计合成了基于苯并菲盘状液晶基元的超支化液晶聚合物，由具有多羟基官能团的苯并菲类液晶单体与己二酰氯反应，以正丁酰氯作为封端剂进行封端而制得，其结构见Figure 1-39[130]。研究结果表明，该类苯并菲超支化聚合物在165 oC ~ 180 oC之间能够形成液晶相结构，且具有较高的清亮点。这是

由于苯并菲盘状液晶分子之间通过支链相互连接起来，使得其热运动受到限制，因此表现出较高的清亮点。



Figure 1-39 The structure of a triphenylene-based hyper-branched polymer.

## 1.4 苯并菲类盘状液晶的应用

### 1.4.1 苯并菲类盘状液晶的光电性及取向方法

(a)光电性

关于盘状液晶的光电性能，很多工作都集中于研究苯并菲类衍生物的传输特征[79, 131-140]。由于苯并菲类衍生物在于其具有易合成、易加工和易提纯的优点，同时，比起其它的盘状液晶材料，苯并菲类衍生物其刚性中心核周围常常带有六个相同的柔性链段，因此苯并菲材料更容易形成柱状相结构，拥有高效一维的电荷传输和能量迁移性能；且在空间结构上的变化很容易在两个电极之间自发取向、具有热和光化学稳定性[57, 129]。因此，苯并菲类衍生物是目前在光电性能上被研究较多的盘状液晶材料之一。在盘状液晶光电材料中，决定电荷载流子迁移率大小的因素主要有： 形成的柱内的有序性、芳香内核的大小以及相邻分子间的电子云重叠程度[134, 141]。例如，所以具有柱状相Colh的六取代的苯并菲(HATn)[142]，具有较低的载流子迁移率，但载流子迁移率会随着链长的缩短而增加，直到降至

HAT5，这是因为侧链缩短使得柱状相的柱内有序性增加。从实际应用角度出发，苯并菲类盘状液晶具有相对较高的熔点，不利于应用，因此，如何降低熔点和扩宽液晶区间的温度范围，成为了苯并菲类盘状液晶材料成为真正应用化所需要解决的最首要问题之一。通常情况下，增加柔性侧链的长度或提高分子的对称性，都能够显著扩宽液晶相的温度范围同时降低其熔点。

(b)取向方法

取向(alignment)是指物体中的结构单元在空间形成的规则指向。盘状液晶材料在光、电和磁性材料中的应用，是以获得完美取向的材料为基础的。所以，对盘状液晶材料的研究核心任务为：稳定的柱状相的形成和取向[143]。因此，对盘状液晶的取向控制成功与否，是盘状液晶材料在实际应用的关键所在。盘状液晶材料主要有向列相和柱状相的取向。对于柱状相的取向通常可分为两种：（a）是柱子平行于衬底的沿面取向(edge-on alignment or homogenous)（如Figure 1-40（a）所示）；（b）是柱子垂直于衬底的垂面取向(face-on alignment/homeotropic)（如Figure 1-40（b）所示）。（a）取向的材料可用于场效应晶体管，后者（b）取向的材料可用于发光和光伏器件。实际上，由于盘状液晶分子在其呈现液晶相时，其本身具有很高的粘稠度，这使其在液晶相区间的重新排列会有相当的阻力，因此要控制盘状液晶的分子获得理想的取向排列，在大多数情况下并不是很容易。在盘状液晶材料中，如苯并菲衍生物等，在其柱状相时通常以如Figure 1-40（a）所示，沿面取向盘状分子垂直于取向表面的方式排列为主，而很难获得垂面取向。而取向往往是通过界面张力(interfacial-forees)或是使用外部场(external-fields)等方法来实现的，主要有以下五种方法：

（a）偏振光控取向[144]；(b)磁场取向[145]；(c)自由电子激光(FEL)取向[146]；(d)

分子自组装自发取向[147-149]；（e）模板控制取向[150-152]。



Figure 1-40 The edge-on(a) and face-on (b) alignment of DLCs.

### 1.4.2 苯并菲类盘状液晶在光伏器件中的应用

在科技高速发展的今天，对环境保护以及可持续发展的需要，对太阳能资源的开发和利用越来越受到人们的关注。由于无机太阳能电池的高额成本及生产过程中造成的严重环境污染，因此人们希望将来能用“Coil-to-Coil”的方式生成有机太阳能电池[153]。苯并菲类盘状液晶经过取向后，在以柱状相存在时，会具有较高的载流子迁移率，因此，苯并菲盘状液晶化合物可被作为一种空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)应用于光电器件，如Figure 1-41所示。例如：Oukachmi

等，用苯并菲材料为空穴传输层，制备了光伏器件[154]，其器件结构如Figure 1-41所示为：ITO/苯并菲/活性层/Al. Archambeaul S.等，用六丁氧基苯并菲作为器件的空穴传输层，制出了光伏器件[155]。Schmidtt等，报道了基于六苯并蒄(Hexabenzocoronene, HBC)的盘状液晶分子作为光伏电池的应用。



Figure 1-41 The triphenylene and the device structure of organic solar cell.

### 1.4.3 苯并菲类盘状液晶在发光器件中的应用

(a)作为空穴传输层

Bacher等，分别选用苯并菲单分子、二聚体及聚合物作为器件的空穴传输层，采用8-羟基喹啉和铝(Alq3)作为发光层，成功制备出一种新型的苯并菲类发光器件[156]。该器件为：ITO/苯并菲/Alq3/Al。苯并菲材料是通过旋涂或是蒸镀的方法制成薄膜。实验结果表明：苯并菲类材料特别是其聚合物材料，可以作为有效的空穴材料在发光器件中使用。毛华香等，报道了用非共扼结构的苯并菲二聚体作为空穴传输层制备单层器件[157]。其器件结构为：ITO/发光层/Alq3/Al。实验证明了该二聚体可作为有效的空穴传输。

(b)作为发光层

苯并菲类材料也可以作为发光材料，用来制备发光器件。1997年，Christ等，报道了用苯并菲单分子液晶材料（结构式如Figure 1-42（a）所示）[158]，经过旋涂制成薄膜发光层制备了单层器件，其器件结构为：ITO/发光层/Al。测试结果发现，该器件发射光谱在400 ~ 700 nm的范围。同时还发现在经过退火处理后，由于发光层内诱导产生有序的柱状相，使得器件的起亮电压从14伏降低到6伏。Bayer等，把如Figure 1-42（b）所示的小分了材料[159]，分散在聚甲基丙烯酸甲酯中，采用旋涂成薄膜作为活性层，制备出了单层器件，该器件结构为：ITO/发光层/A1，并对该器件的二极管特性进行了详细的研究。



Figure 1-42 Low molecular weight triphenylene being used for fabricate OLEDs.

## 1.5 本论文课题的提出和研究目的

盘状液晶经过30多年的研究发展，工作者们已经成功合成出了约三千多种盘状液晶化合物，并对其结构与性能进行了一定程度的研究，为盘状液晶材料在光电等多个领域的应用提供了一定的理论基础研究。由于盘状液晶分子间可进行自组装形成柱状相结构，因此在沿柱取向的电子云会交叠，具有高效一维的电荷传输和能量迁移性能。盘状液晶这一特性使它成为一个新型有机半导体材料模型，并得到实际应用：如一维导体，光学元件，发光二极管，场效应晶体管，太阳能电池以及气敏元件等。而盘状液晶聚合物在保持其独特的电、磁等特性外，所形成的柱状相结构具有较高的载流子迁移率，其准一维的导电性在半导体光电子器件中，如：在有机聚合物电致发光器件、光电器件、功能材料中显示出其他材料无法比拟的优势和广阔的潜在应用前景，因此，受到了人们的广泛关注。

盘状液晶材料在光、电和磁性材料中的应用，是以获得完美取向的材料为基础的。所以，对盘状液晶材料研究的核心任务就是稳定的柱状相的形成和取向。目前有关盘状液晶的多数研究中，都是通过分子设计来提高分子沿柱轴取向的有序堆积，以获得更稳定的柱状相结构，进而促进柱状相中电荷的流动性。苯并菲类盘状液晶材料由于其超强的自组装能力以及高效的电荷传输速率等优点，使其成为了研究最为广泛、也最具应用前景的一类盘状液晶材料。国内外学者在对苯并菲类盘状液晶已进行多年的研究，遗憾的是，仍是以小分子的苯并菲化合物为主，对于苯并菲类侧链液晶高分子研究相对较少，对于此类聚合物，大多数的科研工作者的合成思路都是在“去偶合”理念的指导下进行的。同时，他们发现，其形成柱状相的能力和稳定性通常随柔性间隔基的增长而降低，对此他们并没有给出系统的理论解释。可喜的是，我们课题组在对以联苯为液晶基元的无柔性间隔基侧链型液晶高分子研究中发现，在没有柔性间隔基的情况下，聚合物形成的液晶相更加稳定。因此，设计以苯并菲为侧基的无柔性间隔基侧链型液晶聚合物，在稳定盘状液晶的柱状相结构，增强材料的功能性，扩展材料的应用范围等方面具有较大的理论和实际意义。苯并菲盘状液晶高分子的应用前景十分诱人，但离

实际应用还有一定的距离。合成各种性能优越的材料，提高苯并菲π*-*π堆积的柱状相的有序度，改善盘状液晶的稳定性和成膜性能，是当前对苯并菲类盘状液晶高分子实际应用迫切需要解决的问题。

基于以上探讨的几点，本论文的研究重点是以获得液晶相稳定，苯并菲π*-π*堆积有序性高的苯并菲侧链型液晶高分子，以期在光电性材料中的真正应用为出发点，通过对不同主链、不同柔性间隔基长度和不同烷烃尾链长度的有效组合实现对苯并菲侧链液晶高分子液晶相结构和相行为的调控。合理利用主链和苯并菲液晶基元之间的“偶合”和“去偶合”作用，获得液晶相稳定和主链刚性的双赢。同时考察了分子量等对苯并菲类侧链液晶高分子液晶相结构和相行为的影响，深刻了解苯并菲类侧链液晶高分子的本质特性。其主要研究内容如下：

1. 设计并通过自由基聚合的方法，合成了一系列基于无柔性间隔基的具有不同主链结构的苯并菲类侧链型液晶高分子。采用DSC，POM，1D和2D WAXD和SAXD对这些无柔性间隔基的苯并菲侧链型液晶高分子的相行为和相结构进行表征。合理利用侧主链和苯并菲液晶基元之间的“偶合”作用，获得液晶相稳定性和主链刚性的双赢，进而挖掘出此类苯并菲侧链型液晶高分子的本质特性，研究无柔性间隔基苯并菲类侧链型液晶高分子液晶相形成的机制。

2. 设计并通过自由基聚合的方法合成一系列不同柔性间隔基长度的苯并菲侧链型液晶高分子。采用DSC，POM，1D和2D WAXD，考察了柔性间隔基对主链和苯并菲液晶基元之间的“偶合”和“去偶合”作用，并探讨柔性间隔基长度对苯并菲侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。

3. 采用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法，成功合成两系列基于苯并菲盘状液晶基元的不同柔性间隔基及不同分子量的侧链型液晶聚合物，两个系列聚合物的分子量分布宽度在1.3以内。采用DSC，POM，1D和2D WAXD，详细对比分子量对两系列聚合物相行为和相结构的影响。

4. 设计并通过自由基聚合的方法合成一系列基于无柔性间隔基的不同长度烷烃尾链的苯并菲侧链型液晶高分子。采用DSC、POM和1D WAXD研究不同尾链长度对该类液晶聚合物相行为和相结构的影响。

5. 设计并通过自由基聚合的方法合成一系列无柔性间隔基与含有6个碳为柔性间隔基的苯并菲侧链型液晶高分子单体的共聚物。考察柔性间隔基含量对该类液晶共聚物相行为的影响，并对比考察共聚物与其相应的均聚物之间的共同点与不同点。

6. 通过可逆加成-断链转移自由基聚合(RAFT)法合成一系列分子量可控、分布较窄的刚-柔嵌段且两段都具有液晶性质的两嵌段苯并菲共聚物，采用POM、DSC和1D WAXD等对该类嵌段共聚物的液晶相行为和相结构进行研究。

参考文献

[l] Reinitzer F, Beitrage zur Kenntiss des Cholesterins (Contributions to the understanding of cholesterol) [J]. Monatsshefte Für Chemie (Wien). 1888, 9: 421-441.

[2] 周其凤, 王新久, 液晶高分子[M]. 科学出版社: 北京, 1994.

[3] Lahmann O. Uber fliessende krystalle (On flowing crystals) [J]. Zeitchrift Für Physikalische Chemie. 1889: 462-472.

[4] Jeong K U, Knapp B S, Ge J J, Graham M J, Tu Y, Leng S, Xiong H, Harris F W, Cheng S ZD. Structures and phase transformations of odd-numbered asymmetric main-chain liquid crystalline polyesters [J]. Polymer, 2006, 47: 3351-3362.

[5] 陈小芳. 基于液晶嵌段共聚物的软物质体系的设计、合成及其多级自组装行为研究[D]. 北京: 北京大学博士研究生学位论文, 2007.

[6] Fang L, Zhang H, Li Z, Zhang Y, et al. Synthesis of Reactive Azobenzene Main-Chain Liquid Crystalline Polymers via Michael Addition Polymerization and Photomechanical Effects of Their Supramolecular Hydrogen-Bonded Fibers [J]. Macromolecules, 2013, 46: 7650-7660.

[7] Kang X, Zhao J, Li H, He S. Synthesis of a main-chain liquid crystalline azo-polymer via―click‖chemistry [J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291: 2245-2251.

[8] Alexander C, Jariwala C P, Lee C M, Griffin A C. Self-assembly of main chain liquid crystalline polymers via heteromeric hydrogen bonding [J]. Macromolecular symposia, 1994, 77: 283-294.

[9] Vita F, Sparnacci K, Panzarasa G, Placentino I F, Marino S, Scaramuzza N, Portale G, Cola E D, Ferrero C, Torgova S I, Galli G, et al. Evidence of Cybotactic Order in the Nematic Phase of a Main-Chain Liquid Crystal Polymer with Bent-Core Repeat Unit [J]. Macro Lett, 2013, 3: 91-95.

[10] Cho W, Lee J W, Gal Y S, Kimd M R, Jin S H. Improved power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells using side chain liquid crystal polymer embedded in polymer electrolytes [J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 143: 904-907.

[11] Komura M, Komiyama H, Nagai K, Iyoda T. Direct Observation of Faceted Grain Growth of Hexagonal Cylinder Domains in a Side Chain Liquid Crystalline Block Copolymer Matrix [J]. Macromolecules, 2013, 46: 9013-9020.

[12] Ba C Y, Shen Z R, Gu H W, Guo G Q, Xie P, Zhang R B, Zhu C F, Wan L J, Li F Y, Huang C H. A triphenylene-containing side chain liquid crystalline ladder-like polysiloxane and its highly ordered superstructure [J]. Liquid crystals, 2003, 30: 391-397.

[13] Hsu C S. The application of side-chain liquid-crystalline polymers [J]. Progress in polymer science, 1997, 22: 829-871.

[14] Wang J W, Zhang B Y. Synthesis and properties of novel chiral side-chain liquid crystalline polysiloxanes containing different chiral pendant groups [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49: 604-613.

[15] Cojocariu C, Rochon P. Thermotropic side-chain liquid crystalline copolymers containing both mono-and bisazobenzene mesogens: synthesis and properties [J]. Macromolecules, 2005, 38:

9526-9538.

[16] Deshmukh P, Ahn S, Geelhand de Merxem L, Rajeswari M K. Interplay between Liquid Crystalline Order and Microphase Segregation on the Self-Assembly of Side-Chain Liquid Crystalline Brush Block Copolymers [J]. Macromolecules, 2013, 46: 8245-8252.

[17] Diele S, Naumann M, Kuschel F, Reck B, Ringsdorf H. X-ray investigation of combined main-chain/side-chain liquid-crystalline polymers [J]. Liquid Crystals, 1990, 7: 721-729.

[18] Ruan J, Ge J J, Zhang A, Shi J, Wang S Y, Harris F W, Cheng S Z D. Polymorphous structures and their phase relationships in a main-chain/side-chain liquid crystalline polyester [J]. Macromolecules, 2002, 35: 736-745.

[19] Yang C, Xie H, Chen S, Zhang H. Synthesis and phase structures of combined main-chain/side-chain liquid crystalline polymers with different-number azobenzene moiety in the side-chain based on mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. Liquid Crystals, 2013, 40: 1487-1502.

[20] Wen G H, Zhang B, Xie H L, Liu X, Zhong G Q, Zhang H L, Chen E Q. Microphase Separation Facilitating and Stabilizing Hierarchical Segment Self-Assembly of Combined Main-Chain/Side-Chain Liquid Crystalline Polymer in Diblock Copolymer [J]. Macromolecules, 2013, 46: 5249-5259.

[21] Huang W, Han C D. Synthesis of combined main-chain/side-chain liquid-crystalline polymers via self-assembly [J]. Macromolecules, 2006, 39: 4735-4745.

[22] Zentel R, Brehmer M. Combined LC main chain/side chain polymers [J]. Acta polymerica, 1996, 47: 141-149.

[23] Holmes M C, Charvolin J. Smectic-nematic transition in a lyotropic liquid crystal [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1984, 88: 810-818.

[24] Carter B M, Wiesenauer B R, Noble R D, Gin D L. Thin-film composite bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal polymer membranes: Effects of anion-exchange on water filtration performance [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 455: 143-151.

[25] Albayrak C, Barım G, Dag O. Lyotropic Liquid Crystal to Soft Mesocrystal Transformation in Hydrated Salt-Surfactant Mixtures [J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19: 15026-15035.

[26] Guimaraes R R, Mendes R S, Fernandes P R G, Mukai H. Annihilation dynamics of stringlike topological defects in a nematic lyotropic liquid crystal [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2013, 25: 404203.

[27] Rançon Y, Charvolin J. Epitaxial relationships during phase transformations in a lyotropic liquid crystal [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1988, 92: 2646-2651.

[28] Shibaev V P, Kozlovsky M V, Beresnev L A, Blinov L M, PlatéN A. Thermotropic liquid crystalline polymers [J]. Polymer Bulletin, 1984, 12: 299-301.

[29] Brake J M, Daschner M K, Abbott N L. Formation and characterization of phospholipid monolayers spontaneously assembled at interfaces between aqueous phases and thermotropic liquid crystals [J]. Langmuir, 2005, 21: 2218-2228.

[30] Galerne Y. Characterization of biaxial nematic phases in the thermotropic liquid crystals [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1998, 323: 211-229.

[31] Peddireddy K, Kumar P, Thutupalli S, Herminghaus S, Bahr C. Myelin structures formed by thermotropic smectic liquid crystals [J]. Langmuir, 2013, 29: 15682-15688.

[32] Hwang I W, Kim Y R. Fluorescence study of two-and three-dimensional organization of a thermotropic liquid crystal containing biphenyl-ester moieties [J]. Chemical Physics Letters, 2013, 577: 48-52.

[33] Ohmura A, Machida A, Watanuki T, Aoki K, Nakano S, Takemura K. Pressure-induced structural change from hexagonal to metal lattice in scandium trihydride [J]. J. Alloy. Compd. 2007, 446: 598-602.

[34] Toda A, Nagano S, Seki T. Ideal spread monolayer formation and surface pressure induced orientation in poly (9, 9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole) via hybridized with liquid crystal molecule on water [J]. Synth. Met, 2009, 159: 835-838.

[35] 范星河. 图解液晶聚合物[M]. 北京: 北京化工出版社. 2005.

[36] 高鸿锦. 液晶化学[M]. 北京: 清华大学出版社. 2011.

[37] 吴大诚, 谢新光, 徐建军. 高分子液晶[M]. 成都: 四川教育出版社. 1988.

[38] Demus D, Goodby J W, Gray G W, Spiess H W, Vill V. Handbook of Liquid Crystals. WILEY-VCH: Weinheim, 1998.

[39] Demus D, Goodby J, Gray G W, Spiess H W, Vill V. Handbook of Liquid Crystals [M]. Wiley-VCH: New York, 1998.

[40] 余振强. 侧链液晶聚炔的本体相行为及其溶液自组装[D]. 北京: 北京大学博士研究生学位论文, 2007.

[41] Diels S, On Thermotropic Cubic Mesophases [J]. Curr. Opin. Col. Inter. Sci. 2007, 7: 332-342.

[42] Kwolek S L, Morgan P W, Gulrich L W. Synthesis, anisotropic solutions and fibers of poly(1, 4-benzamide) [J]. Macromolecular. 1997, 30: 8332-8337.

[43] 吴大诚, 刘谊斌, 李瑞霞． 低分子量芳香族热致液晶聚(对羟基苯甲酸-对苯二甲酸双酚A酯)的研究[J]. 高分子学报, 1994, 4: 405-410.

[44] 张海良, 贺小华, 王霞瑜. PET/HTH-6 热致液晶有规嵌段共聚物的合成与表征[J]. 湘潭大学自然科学学报, 1997, 1: 71-76.

[45] 张淑媛, 郭凯, 郑世军, 魏浩, 王珂, 李自法. 串型液晶共聚物的合成与表征[J]. 应用化学, 1999, 6: 57-61.

[46] 王丰彦, 宁永成. 液晶化合物分子结构的人工智能解析[J]. 化学通报, 1998, 8: 50-53.

[47] 瞿亚凡, 周亮. 高性能工程塑料[J]. 现代塑料加工应用, 1992, 2: 61-64.

[48] Krause C, Zorn R, Emmerling F, Falkenhagen J, Frick B, Huber P, Schönhals A. Vibrational density of states of triphenylene based discotic liquid crystals: dependence on the length of the alkyl chain [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16: 7324-7333.

[49] Krause C, Sch nhals A. Phase transitions and molecular mobility of a discotic liquid crystal under nanoscale confinement [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 19712-19720.

[50] Haverkate L A, Zbiri M, Johnson M R, Carter E, Kotlewski A, Picken S, Mulder F M, Kearley G J. Electronic and vibronic properties of a discotic liquid-crystal and its charge transfer complex [J]. The Journal of chemical physics, 2014, 140: 014903.

[51] Shivanandareddy A B, Krishnamurthy S, Lakshminarayanan V, Kumar S. Mutually ordered self-assembly of discotic liquid crystal-graphene nanocomposites [J]. Chemical Communications, 2014, 50: 710-712.

[52] Chen X, Chen L, Chen Y. Self-assembly of discotic liquid crystal decorated ZnO nanoparticles for efficient hybrid solar cells [J]. Advances, 2014, 4: 3627-3632.

[53] Zimmer J E, White J L. Disclinations in the Carbonaceous Mesophase [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1977, 38: 177-193.

[54] Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Liquid crystals of disc-like molecules [J]. Pramana, 1977, 9: 471-480.

[55] Boden N, Movaghar B. Applicable properties of columnar discotic liquid crystals [M]. Handbook of Liquid Crystals. 1998, Chapter IX, 781-798.

[56] Praefcke K, Eckert A. Design and Constitutional Features of Mesophase-Forming Uni-or Supramolecular Discotic Materials [1, 2] [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2003, 396: 265-299.

[57] Kumar S. Recent developments in the chemistry of triphenylene-based discotic liquid crystals [J]. Liquid crystals, 2004, 31: 1037-1059.

[58] Cammidge A N, Bushby R J, Weinheim: Wiley-VCH. Handbook of Liqicid Crystals [M]. 1998, 2B: 693-833.

[59] Giroud-Godquin A M, Billard J. Un Organométallique Disquogěne Thermotrope [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1981, 66: 147-150.

[60] Eastman M P, Hong M L, Freiha B, Sheu K W. ESR of a one-dimensional Heisenberg antiferromagnet which undergoes a crystalline to discotic phase transition. [J]. Liquid crystals, 1987, 2: 223-228.

[61] Percec V, Cho C G, Pugh C. Alkyloxy-substituted CTTV derivatives that exhibit columnar mesophases [J]. Journal of Materials Chemistry, 1991, 1: 217-222.

[62] Mannich, C. Über die Kondensation des Cyclohexanons [J]. Ber, 1907, 40: 153.

[63] Schultz, G. Ann. Growth studies on primates bearing upon man's evolution. [J]. American Journal of Physical Anthropology, 1924, 174: 230.

[64] Buess C M, Lawson D D. The preparation, reactions and properties of triphenylenes [J]. chemical reviews, 1960, 60: 313-330.

[65] Terasawa N, Monobe H, Kiyohara K, Shimizu Y. Strong tendency towards homeotropic alignment in a hexagonal columnar mesophase of fluoroalkylated triphenylenes [J]. Chemical Communications, 2003, 14: 1678-1679.

[66] Pérez D, Guitián E. Selected strategies for the synthesis of triphenylenes [J]. Chemical Society Reviews, 2004, 33: 274-283.

[67] Monobe H, Awazu K, Shimizu Y. Change of Liquid-Crystal Domains by Vibrational Excitation for a Columnar Mesophase [J]. Advanced Materials, 2000, 12: 1495-1499.

[68] Cammidge A N, Beddall A R, Gopee H. Unexpected mesophase behaviour in novel triphenylene multi-alkenes [J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48: 6700-6703.

[69] Henderson P, Ringsdorf H, Schuhmacher P. Synthesis of functionalized triphenylenes and dibenzopyrenes precursor molecules for polymeric discotic liquid crystals [J]. Liquid Crystals, 1995, 18: 191-195.

[70] Cammidge A N, Gopee H. Structural factors controlling the transition between columnar-hexagonal and helical mesophase in triphenylene liquid crystals [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11: 2773-2783.

[71] Boden N, Bushby R J, Cammidge A N, Duckworth S, Headdock G. α-Halogenation of triphenylene-based discotic liquidcrystals: towards a chiral nucleus [J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7: 601-605.

[72] Rego J A, Kumar S, Ringsdorf H. Synthesis and Characterization of Fluorescent, Low-Symmetry Triphenylene Discotic Liquid Crystals:  Tailoring of Mesomorphic and Optical Properties [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8: 1402-1409.

[73] Kumar S, Manickam M, Varshney S K, Rao D S S, Prasad S K. Novel heptasubstituted triphenylene discoticliquid crystals [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10: 2483-2489.

[74] Cross S J, Goodby J W, Hall A W, Hird M, Kelly S M, Toyne K J, Wu C. Unsymmetrical alkoxy-substituted triphenylenes: the dependence of mesomorphism on molecular shape [J]. Liquid Crystals, 1998, 25: 1-11.

[75] Bock H, Helfrich W. Ferroelectrically switchable columnar liquid crystal [J]. Liquid Crystals, 1992, 12: 697-703.

[76] Heppke G, Krüerke D, Müller M, Bock H. Investigations on electroop tical effects in chiral discotic columnar mesophases [J]. Ferroelectrics, 1996, 179: 203-209.

[77] Weck M, Dunn A R, Matsumoto K, Coates G W, Lobkovsky E B, Grubbs R H. Einflußvon Perfluoraren-Aren-Wechselwirkungen auf das Phasenverhalten von flüssigkrist allinen und polymeren Materialien [J]. Angewandte Chemie, 1999, 111: 2909-2912.

[78] Schultz A, Laschat S, Morr M, Diele S, Dreyer M, Bringmann G. Highly Branched Alkanoic Acids from the Preen-Gland Wax of the Domestic Goose as Building Blocks for Chiral Triphenylenes [J]. Helvetica Chimica Acta, 2002, 85: 3909-3918.

[79] Adam D, Closs F, Frey T, Funhoff D, Haarer D, Ringsdorf H, Schuhmacher P, SiemensmeyerK. Transient photoconductivity in a discotic liquid crystal [J]. Physical Review Letters, 1993, 70: 457-460.

[80] Kouwer P H J, Pourzand J, Mehl G H. Disc-shaped triphenylenes in a smectic organization [J]. Chemical Communications, 2004, 66-67.

[81] Kreuder W, Ringsdorf H, Herrrnann-Sch nherr D O, Wendorff J H. The―Wheel of Mainz‖as a Liquid Crystal-StructuralVariationandMesophadePropertiesofTrimericDescoticCompounds[J]. AngewandteChemieInternationalEditioninEnglish, 1987, 26: 1249-1252.

[82] Boden N, Bushby R J, Cammidge A N, Martin P S. Glass-forming discotic liquid-crystalline oligomers [J]. Journal of Materials Chemistry, 1995, 11: 1857-1860.

[83] Kumar S, Naidu J, Varshney S K. Combination of Electron-deficient and Electron-rich Discotic Liquid Crystals in Novel Unsymmetrical [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2004, 411, 355-362.

[84] Kaller M, Deck C, Meister A, Hause G, Baro A, Laschat S. Counterion Effects on the Columnar Mesophases of Triphenylene-Substituted [18] Crown-6 Ethers: Is Flatter Better[J]. Chemistry-AEuropeanJournal, 2010, 16: 6326-6337.

[85] Miao J, Zhu L. Columnar liquid crystalline assembly of doubly discotic supermolecules based on tetra-triphenylene-substituted phthalocyanine [J]. Soft Mater, 2010, 6: 2072-2079.

[86] Liu X Q, Wang J, Yang S, Chen E Q. Self-Organized Columnar Phase of Side-Chain Liquid Crystalline Polymers: To Precisely Control the Number of Chains Bundled in a Supramolecular Column [J]. ACS Macro Letters, 2014, 3: 834-838.

[87] Yu Z Q, Jacky W Y L, Zhu C Z, Chen E Q, Tang B Z. Side-Chain Liquid Crystalline Polyacetylenes with Increasing Length of Alkyl Tails: From Highly Ordered Smectic to Smectic C Phase [J]. Macromolecules, 2013, 46: 588-596.

[88] Wu X, Cao H, Guo R, Li K, Wang F, Gao Y, Yao W, Zhang L, Chen X, Yang H. Influence of Interim Alkyl Chain Length on Phase Transitions and Wide-Band Reflective Behaviors of Side-Chain Liquid Crystalline Elastomers with Binaphthalene Crosslinkings [J]. Macromolecules, 2012, 45: 5556-5566.

[89] Liu Y, Li Y, Xiong H. Dielectric Chain Dynamics of Side-Chain Liquid Crystalline Polymer [J]. ACS Macro Letters, 2013, 2: 45-48.

[90] Pal S K, Kumar S. Novel triphenylene-based ionic discotic liquid crystalline polymers [J]. Liquid Crystals, 2008, 35: 381-384.

[91] Wang T, Yan D, Zhou E, Karthaus O, Ringsdorf H. Phase identification of triphenylene-based discotic monomer and its main chain polymers [J]. Polymer, 1998, 39: 4509-4513.

[92] Rose A, Lugmair C G, Swager T M. Excited-state lifetime modulation in triphenylene-based conjugated polymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123: 11298-11299.

[93] Mansoury A E, Bushby R J, Karodia N. Triphenylene-based discotic liquid crystals: star-shaped oligomers and branched-chain polymers [J]. Liquid Crystals, 2012, 39: 1222-1230.

[94] Stoeva Z, Lu Z, Ingram M D, Imrie C T. A new polymer electrolyte based on a discotic liquid crystal triblock copolymer [J]. Electrochimica Acta, 2013, 93: 279-286.

[95] Yang F, Bai X, Xu B, Gou H. Triphenylene-modified chitosan: novel high efficient sorbent for cationic and anionic dyes [J]. Cellulose, 2013, 20: 895-906.

[96] Yu Z Q, Lam J W Y, Zhao K, Zhu C Z, Yang S, Lin J S, Li B S, Liu J H, Chen E Q, Tang BZ. Mesogen jacketed liquid crystalline polyacetylene containing triphenylene discogen: synthesis and phase structure [J]. Polymer Chemistry, 2013, 4: 996-1005.

[97] Zeng D, Tahar-Djebbar I, Xiao Y, Kameche F, Kayunkid N, Brinkmann M, Guillon D, Heinrich B, Donnio B, Ivanov D A, Lacaze E, Kreher D, Mathevet F, Attias A. Intertwined Lamello-Columnar Coassemblies in Liquid-Crystalline Side-ChainΠ-Conjugated Polymers: Toward a New Class of Nanostructured Supramolecular Organic Semiconductors [J]. Macromolecules, 2014, 47: 1715-1731.

[98] Disch S, Finkelmann H, Ringsdorf H, Schuhmacher P. Macroscopically ordered discotic columnar networks [J]. Macromolecules, 1995, 28: 2424-2428.

[99] N. Boden, R. J. Bushby, 0. R. Lozman. Designing Better Columnar Mesophases [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2003, 400, 105-113.

[100] McKenna M D, BarberáJ, Marcos M, Serrano J L. Discotic liquid crystalline poly (propylene imine) dendrimers based on triphenylene [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 619-625.

[101] Imrie C T, Inkster R T, Lu Z, Ingram M D. Discotic Side Group Liquid Crystal Polymer Electrolytes [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2004, 408, 33-43.

[102] Kreuder W, Ringsdorf H, Tschirner P. Liquid crystalline polymers with disc-like mesogens in the main chain [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1985, 6: 367-373.

[103] Ebert M, Frick G, Baehr C H, et al. Structure formation in doped discotic polymers and low molar ATSs model systems [J]. Liquid Crystals, 1992, 11: 293-309.

[104] Boden N, Bushby R J, Eichhorn H, Lu Z B, Abeysekera R, Robardes A W. Discotic Liquid Crystalline Block Copolymers 2: Main-Chain Discotic Liquid Crystalline Diblock and Triblock Copolymers [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1999, 332, 293-302.

[105] Wenz G. New polymers with disc-shaped mesogenic groups in the main chain [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1985, 6: 577-584.

[106] Voigt-Martin I G, Garbella R W, Schumacher M. Structure and defects in discotic crystals and liquid crystals as revealed by electron diffraction and high-resolution electron microscopy [J]. Macromolecules, 1992, 25: 961-971.

[107] Kreuder W, Ringsdorf H. Liquid crystalline polymers with disc-like mesogens [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1983, 4: 807-815.

[108] Ringsdorf H, Wustefeld R, Zerta E, et al. Induction of Liquid Crystalline Phases: Formation of Discotic Systems by Doping Amorphous Polymers with Electron Acceptors [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1989, 28: 914-918.

[109] Hueser B, Pakula T, Spiess H W. Macroscopic ordering of liquid-crystalline polymers with discotic mesogens [J]. Macromolecules, 1989, 22: 1960-1963.

[110] Werth M, Spiess H W. The role of the spacer in discotic polymers [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1993, 14: 329-338.

[111] Huser B, Spiess H W. Macroscopic alignment of discotic liquid-crystalline polymers in a magnetic field [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1988, 9: 337-343.

[112] Xing C, Lam J W Y, Zhao K, Tang B Z. Synthesis and liquid crystalline properties of poly (1-alkyne) s carrying triphenylene discogens [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 2960-2974.

[113] Yu Z Q, Lam J W Y, Zhao K, Zhu C Z, Yang S, Lin J S, Li B S, Liu J H, Chen E Q, Tang BZ. Mesogen Jacketed Liquid Crystalline Polyacetylene Containing Triphenylene Discogen: Synthesis and Phase Structure [J]. Polymer Chemistry, 2013, 4: 996-1005.

[114] Pal S K, Kumar S. Novel triphenylene-based ionic discotic liquid crystalline polymers [J]. Liquid Crystals, 2008, 35: 381-384.

[115] Zhu Y F, Guan X L, Shen Z H, Fan X H, Zhou Q F. Competition and Promotion between Two Different Liquid-Crystalline Building Blocks: Mesogen-Jacketed Liquid-Crystalline Polymers and Triphenylene Discotic Liquid Crystals [J]. Macromolecules, 2012, 45: 3346-3355.

[116] Zhu Y F, Tian H J, Wu H W, Hao D Z, Zhou Y, Shen Z H, Zou D C, Sun P C, Fan X H, Zhou Q F. Ordered nanostructures at two different length scales mediated by temperature: A triphenylene-containing mesogen-jacketed liquid crystalline polymer with a long spacer [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52: 295-304.

[117] Talroze R V, Otmakhova O A, Koval M A, Kuptsov S A, PlatéN A, Finkelmann H. Acrylate based polymers and networks containing triphenylene groups: Synthesis and structures [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201: 877-881.

[118] Boden N, Bushby R J, Lu Z B. A rational synthesis of polyacrylates with discogenic side groups [J]. Liquid crystals, 1998, 25: 47-58.

[119] Boden N, Bushby R J, Lu Z B, Eichhorn H. Discotic liquid crystalline block copolymers 1: Side-chain discotic liquid crystalline diblock copolymers [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1999, 332: 281-291.

[120] Otmakhova O A, Kuptsov S A, Talroze R V, Patten T E. Preparation of discotic liquid crystal/amorphous block copolymers and evidence for microphase separated amorphous/LC structure [J]. Macromolecules, 2003, 36: 3432-3435.

[121] Karthaus O, Ringsdorf H, Ebert M, Wendorff J H. Polyesters containing both rod-like and disc-like mesogens [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1992, 193: 507-513.

[122] Catry C, Auweraer M V d, Schryver F C D, Bengs H, Häussling L, Karthaus O, Ringsdorf H. Conductivity and photoconductivity of undoped and doped Langmuir-Blodgett films of a polymer with hexaalkoxytriphenylene side-groups [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1993, 194: 2985-2999.

[123] Wu B, Mu B, Wang S, Duan J, Fang J, Cheng R, Chen D. Triphenylene-based side chain liquid crystalline block copolymers containing a PEG block: controlled synthesis, microphase structures evolution and their Interplay with discotic mesogenic orders [J]. Macromolecules, 2013, 46: 2916-2929.

[124] Warner M, Terentjev E M. Liquid Crystal Elastomers [M]. Clarendon Press, Oxford, NY, 2003.

[125] Zentel R. Liquid Crystalline Elastomers. Angewandte Chemie International Edition in English [J]. 1989, 28: 1407-1415.

[126] Finkelmann H, Rehage G. Liquid crystal side chain polymers [J]. Advances in Polymer Science, 1984, 60-61: 99-172.

[127] Disch S, Finkelmann H, Ringsdorf H, Schuhmacher P. Macroscopically ordered discotic columnar networks [J]. Macromolecules, 1995, 28: 2424-2428.

[128] Bengs H, Finkelmann H, Küpfer J, Ringsdorf H, Schuhmacher P. Highly oriented discotic elastomers [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1993, 14: 445-450.

[129] Kumar S. Triphenylene-based discotic liquid crystal dimers, oligomers and polymers [J]. Liquid Crystals, 2005, 32: 1089-1113.

[130] Zhang C, He Z, Mao H, Wang J, Wang D, Wang Y, Li Z, Pu J. Observation of disorder effects on charged carrier mobility in triphenylene-based discotic materials [J]. Journal of luminescence, 2007, 122: 931-935.

[131] van de Craats A M, Warman J M. The Core-Size Effect on the Mobility of Charge in Discotic Liquid Crystalline Materials [J]. Advanced Materials, 2001, 13: 130-133.

[132] Boden N, Bushby R J, Clements J, Jesudason M V, Knowles P F, Williams G. One-dimensional electronic conductivity in discotic liquid crystals [J]. Chemical Physics Letters, 1988, 152: 94-99.

[133] Schouten P G, Warman J M, Haas M P D, Fox M A, Pan H L. Charge migration in supramolecular stacks of peripherally substituted porphyrins [J]. Nature, 1991, 353: 736.

[134] Gloss F, Siemensmeyer K, Frey T, Funhoff D. Liquid crystalline photoconductors [J]. Liquid Crystals, 1993, 14: 629-634.

[135] Wegewijs B. R, Siebbeles L D A, Boden N, Bushby R J, Movaghar B, Lozman O R, Liu Q, Pecchia A, ATSon L A. Charge-carrier mobilities in binary mixtures of discotic triphenylene derivatives as a function of temperature [J]. Physical Review B, 2002, 65: 245112.

[136] Yoshimoto N, Hanna J. A Novel Charge Transport Material Fabricated Using a Liquid Crystalline Semiconductor and Crosslinked Polymer [J]. Advanced Materials, 2002, 14: 988-991.

[137] Boden N, Borner R C, Bushby R J, Clements J. First Observation of a n-Doped Quasi-One-Dimensional Electronically-Conducting Discotic Liquid Crystal [J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116: 10807-10808.

[138] Cornil J, Lemaur V, Cal. bert J P, Brédas J L. Charge Transport in Discotic Liquid Crystals: A Molecular Scale Description [J]. Advanced Materials, 2002, 14: 72621.

[139] Haarer D, Adam D, Simmerer J, Closs F, Funhoff D, Häussling L, Siemensmeyer K, Ringsdorf H, Schuhmacher P. Photoconductivity in Discotic Liquid Crystals: A New Class of High-Mobility Materials [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, 252: 155-164.

[140] Kawata K. Industrial success story [J]. Chemical Record, 2002, 2: 58-80.

[141] van de Craats A M, Warman J M, Hasebe H, Naito R, Ohta K. Charge Transport in the Mesomorphic Free-Radical Compound Bis(octakis(dodecyloxy) phthalocyaninato) lutetium(III) [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1997, 45: 9224-9232.

[142] Boden N, Bushby R J, Cooke G, Lozman O R, Lu Z B. CPI: A Recipe for Improving Applicable Properties of Discotic Liquid Crystals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123: 7915-7916.

[143] Eiehhorn S H, Adavelli A, Li H, Fox N. Alignment of Discotic Liquid Crystals [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2003, 397: 47-58.

[144] Furumi S, Kidowaki M, Ogawa M, Nishiura Y, Ichimura K. Surface-Mediated Photo-alignment of Discotic Liquid Crystals on Azobenzene Polymer Films [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 9245-9254.

[145] Liss K D, Hunter B, Hagen M, Noakes T, Kennedy S. Echidna-the new high-resolution powder diffractometer being built at OPAL [J]. Physica B: Condensed Matter, 2006, 385-386, Part2: 1010-1012.

[146] Weck M, Mohr B, Maughon B R, Grubbs R H. Synthesis of Discotic Columnar Side-Chain Liquid Crystalline Polymers by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) [J]. Macromolecules, 1997, 30: 6430-6437.

[147] 张春秀, 何志群, 蒲嘉陵, 王永生. 一种具有混合侧链的苯并菲类盘状液晶材料的合成及其液晶性能的表征[J]. 信息记录材料, 2007, 1: 14-16.

[148] Zhang C X, He Z Q, Mao H X, Wang J J, Wang D D, Wang Y S, Li Z X, Pu J L. Observation of disorder effects on charged carrier mobility in triphenylene-based discotic materials [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 931-935.

[149] Terasawa N, Monobe H, Kiyohara K, Shimizu Y. Strong tendency towards homeotropic alignment in a hexagonal columnar mesophase of fluoroalkylated triphenylenes [J]. Chemical Communications, 2003, 14: 1678-1679.

[150] Clark T D, Tien J, Duffy D C, Pau1 K E, Whitesides G M. Self-Assembly of 10-μm-Sized Objects into Ordered Three-Dimensional Arrays [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123: 7677-7682.

[151] Jian K, Shim H S, Schwartzman A, Crawford G P, Hurt R H. Orthogonal Carbon Nanofibers by Template-Mediated Assembly of Discotic Mesophase Pitch [J]. Advanced Materials, 2003, 15: 164-167.

[152] Steinhart M, Murano S, Schaper A K, Ogawa T, Tsuji M, Gösele U, Weder C, Wendorff J H. Morphology of Polymer/Liquid-Crystal Nanotubes: Influence of Confinement [J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15: 1656-1664.

[153] Cai W, Gong X, Cao Y. Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94: 114-127.

[154] Destruel P, Bock H, Séguy L, Jolinat P, Oukachmih M, Bedel -Pereira E. Influence of indium tin oxide treatment using UV-ozone and argon plasma on the photovoltaic parameters of devices based on organic discotic materials [J]. Polymer International, 2006, 55: 601-607.

[155] Archambeaul S, Destruel P, Seguy L, Oukachmih M, Jolinat P, Mabiala M. Bock H. Organic photovoltaic cells based on organic discotic materials [J]. Industrial Electronics, 2004, 2: 1393-1396.

[156] Bacher A, Bleyl I, Erdelen C H, Haarer D, Paulus W, Schmidt H W. Low molecular weight and polymeric triphenylenes as hole transport materials in organic two-layer LEDs [J]. Advanced Materials, 1997, 9: 1031-1035.

[157] Mao H, He Z, Wang J, Zhang C, Xie P, Zhang R. A discotic triphenylene dimer as organic hole transporting material for electroluminescence devices [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 942-945.

[158] Wendorff J H, Christ T, Glüsen B, Greiner A, Kettner A, Sander R, Stümpflen V, Tsukruk V V. Columnar discotics for light emitting diodes [J]. Advanced Materials, 1997, 9: 48-52.

[159] Bayer A, Kopitzke J, Noll F, Seifert A, Wendorff J H. Polymer Dispersed Discotics:  Structure, Dynamics, and Optoelectronic Properties [J]. Macromolecules, 2001, 34: 3600-3606.

# 第2章 主链结构对无柔性间隔基苯并菲类侧链型液晶高分子相行为的研究

## 2.1 前言

[回] 顾对侧链型液晶高分子的研究[1], 前人的很多工作过于强调主链和液晶基元之间的“去偶合”, 不管是通过柔性间隔基“去偶合”, 还是以侧链液晶基元的腰部与主链连接而“去偶合”. 然而柔性去偶合作用在有柔性间隔基的腰接型侧链液晶高分子并不适用. 周其凤院士在对腰接型侧链液晶高分子进行研究时, 考虑到液晶基元通过腰接的方式与主链相连时, 连接点接近液晶基元的重心位置, 他们设想在腰接型高分子体系中, 主链热运动对液晶基元排列成序的影响应不像在尾接型体系中那样重要, 因此在分子设计中没有强调柔性间隔基的“去偶合”作用. 庞大的液晶基元通过不用或仅以很短的柔性间隔基与主链相连时, 液晶基元将尽可能的利用主链周围的空间, 从而在主链四周围形成了由液晶基元组成的类似“外壳”、“鳞甲”或者“夹套”的结构. 因此, 周其凤院士根据该液晶聚合物的结构特点, 提出了“甲壳型液晶高分子”(Mesogen Jacketed Liquid Crystalline Polymer, MJLCP)的模型, 进一步的提出了“刚性链侧链型液晶高分子”的概念[2-4]. 在化学结构上, 甲壳型液晶高分子(MJCP)属于无柔性间隔基腰接型侧链型液晶高分子, 由于主链和液晶基元之间的“偶合”作用和空间效应, 迫使柔性主链采取伸直的链构象, 导致整个聚合物链表现出与主链型液晶高分子极为相似的物理性质. 大多的研究工作者通常是将甲壳型液晶高分子的主、侧链看做一个整体当成半刚性链进行研究, 而忽略了侧链液晶基元是否有序排列. 理论分析可知, 甲壳型液晶高分子侧链上的液晶基元由于受到空间限制, 其有序度应比含有柔性间隔基的腰接型侧链液晶高分子上的液晶基元将采取更加有序的排列.

因此，我们猜想不通过柔性间隔基将盘状液晶基元直接连接到主链上（如Figure 2-1所示结构），由于庞大的盘状液晶基元的存在，将迫使主链被迫伸展，导致整个聚合物链与主链型液晶聚合物具有相似的刚性链结构；且由于空间受限，这些圆盘厚度和直径高度不对称的盘状侧基只能以盘子平面近似垂直于主链的方式面对面排列，形成有序柱状相结构。这种有序柱状相结构的形成，一方面受到盘状液晶基元之间的相互作用的制约，另一方面受到主链的制约，稳定性大大提高，这些都是作为一种优良功能材料所希望的[5]。同时，一个共知的事实是，在合成方法上含有柔性间隔基的侧链液晶高分子比无柔性间隔基的侧链液晶高分子的合成更复杂、更难。



Figure 2-1 Structure of the side chain disk-like LC polymer without spacer.



人们对含苯并菲侧基的侧链液晶高分子的研究思路仍然是在“去偶合”理念的指导下进行的，没有对无柔性间隔基的聚合物进行合成和研究[6,7]。因此，本节在分子设计中以考察主链-侧基强偶合作用对液晶相的影响为宗旨，以去除柔性间隔基为形式，彻底摒弃柔性间隔基的“去偶合”的分子设计理念，设计合成了以苯并菲为液晶基元，分别直接连接到丙烯酸、甲基丙烯酸和乙烯基苯甲酸主链上的无柔性间隔基侧链型盘状液晶高分子(PATS, PMTS, PVTS)；同时根据甲壳型液晶高分子独特的分子结构为模版，并紧紧围绕甲壳型液晶高分子特殊的液晶相形成机理，设计以苯并菲为液晶基元直接连接到乙烯基对苯二甲酸主链上的甲壳型液晶高分子(PBTCS)，结构式如Figure 2-2所示。

Figure 2-2 Chemical structure of the polymers.

本章工作中，首先合成了2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲(PHTp)，并以其为主要原料合成四种不含柔性间隔的不同主链结构的单体（丙烯酸(ATS)，甲基丙烯酸(MTS)，乙烯基苯甲酸(VTS)和乙烯基对本二甲酸(BTCS))，然后以AIBN为引发剂，采用自由基聚合方法制出不同主链结构的无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子(PATS, PMTS, PVTS, PBTCS)。通过DSC, POM, 1D/2D WXRD 和

SAXS等测试仪器，详细考察了该类聚合物相行为和相结构。通过对主链与液晶基元的有效组合，实现对无柔性间隔基苯并菲侧链液晶高分子液晶相结构和相行为及主链刚柔性的调控。合理利用不同主链和苯并菲液晶基元之间的“偶合”作用，获得液晶相稳定性和主链刚性的双赢。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 试剂部分

本章实验所用药品和试剂见附录A。

### 2.2.2 仪器和测试

本章实验所用仪器及测试条件、方法见附录B。

### 2.2.3 单体的制备

#### 2.2.3.1 2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲(PHTp)的合成

在本章工作中，首先合成了2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲(PHTp)，再以其为主要原料合成了四种不含柔性间隔基的单体ATS，MTS，VTS和BTCS。



PHTp的合成路线如Figure 2-2所示。

Figure 2-3 Synthetic routes of 2-Hydroxyl-3, 6, 7, 10, 11- pentakis(hexyloxy) triphenylene.

##### （1) 邻二己氧基苯合成

于500 mL单口瓶中加入邻苯二酚(10.0 g, 0.09 mol)，无水乙醇(350 mL)，无水碳酸钾(37.6 g, 0.27 mol)以及碘化钾(2.0 g)，常温下搅拌约30 min后，加入1-溴代正己烷(45.0 g, 0.27 mol)。于90 oC油浴锅中回流反应48 h后，趁热抽滤除掉碳酸钾，滤饼用二氯甲烷(50 ml)洗涤。旋干溶剂，采用柱色谱进行分离，先以石油醚为洗脱剂以除去未反应的1-溴代正己烷后，再以二氯甲烷：石油醚= 1: 2（体积比）的混合溶剂为洗脱剂，收集第一组分，旋干溶剂得到无色油状液体

23.8 g，即产物邻二己氧基苯，收率为：95.1%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 6.83 (s, 4H, Ar***H***), 3.97 (t, 4H, -OC***H***2-), 1.78-1.71

(M, 4H, -C***H***2-), 1.56-1.33 (m, 12H, -C***H***2-), 0.95 (t, 6H, -C***H***3). ATSs Spectrometry

(MS) (m/z) [M] Calcd for C18H30O2, 278.43; found, 278.22.

##### （2) 2-己氧基苯酚的合成

于1000 mL单口瓶中加入邻苯二酚(25.0 g, 0.23 mol)，无水乙醇(500 mL)，无水碳酸钾(50.0 g, 0.36 mol)及碘化钾(2.0 g)，常温下搅拌约30 min后，加入1-溴代正己烷(37.5 g, 0.23 mol)，将其置于90 oC油浴锅中回流反应12 h后，趁热抽滤除掉碳酸钾，滤饼用二氯甲烷(50 mL)洗涤，旋干溶剂，柱色谱分离，以石油醚为洗脱剂除去1-溴代正己烷，再以二氯甲烷：石油醚= 1: 1（体积比）为洗脱剂，收集第二组分，旋干溶剂得到无色油状液体32.5 g，即的产物2-己氧基苯酚，收率为：72.8%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 6.72-6.65 (m, 4H, Ar***H***), 5.56 (s, 1H, -O***H***), 3.98 (t,

2H, -OC***H***2-), 1.85-1.79 (m, 2H, -C***H***2-), 1.50-1.34 (m, 6H, -C***H***2-), 0.95 (t, 3H, -C***H***3).

ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C12H18O2, 194.27; found, 194.03.

##### （3) PHTp的合成

在1000 mL单口瓶中，加入无水三氯化铁(32.4 g)、干燥CH2Cl2 (350 mL)和硝基甲烷(40 mL)，得到体系A，冰浴下磁力搅拌10 min。将邻二己氧基苯（11.0 g，

0.04 mol）和2-己氧基苯酚(3.9 g, 0.02 mol)溶于干燥的CH2Cl2 (150 mL)中，得到体系B。将B在约30 min内滴加到A体系中，冰浴下反应2.5 ~ 3 h，以150 mL冰甲醇终止反应。反应液用200 mL的5%稀盐酸洗涤，再用饱和食盐水洗涤2 ~ 3次，蒸馏水洗涤两次。用MgSO4干燥1 h。过滤，旋干，采用干法过硅胶柱提纯：用二氯甲烷(220 mL)溶解，然后加入硅胶粉(35 g)，旋干。先用石油醚： 乙酸乙酯= 60: 1（体积比）洗脱掉第一组分，再以石油醚：乙酸乙酯= 30: 1（体积比）为洗脱，收集第二组分产物，旋干溶剂，得到棕红色固体4.9 g，即产物PHTp，收率为：32.4%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.03 (s, 1H, Ar***H***), 7.85 (s, 3H, Ar***H***), 7.56 (s, 1H,

Ar***H***), 7.79 (s, 1H, Ar***H***), 5.91 (s, 1H, -O***H***), 4.33-4.21 (m, 10H, -OC***H***2-), 1.99-1.94

(M, 10H, -C***H***2-), 1.59-1.43 (m, 30H, -C***H***2-), 0.96-0.93 (m, 15H, -C***H***3). ATSs

Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C48H72O6, 745.08; found, 746.23.

#### 2.2.3.2 单体的合成与纯化

Figure 2-4 所示是单体丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(ATS)，

甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(MTS)，乙烯基苯甲酸-((3, 6,

7, 10, 11-五己氧基）苯并菲氧基）酯(ATS)和乙烯基对苯二甲酸-二((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(BTCS)的合成路线图。单体ATS, MTS和VTS都是采用酰氯反应得到，制备方法基本一致，因此，在本章节中，将以单体ATS为例说明单体MTS和VTS的制备过程。单体BTCS的合成，是采用DCC缩合的方法制备。



Figure 2-4 Synthetic route of the monomers.

##### （1) ATS的合成

将PHTp 1.0 g (0.0013 mol)和2 mL精制TEA溶于50 mL精制THF中，得到体系A，将0.2 mL丙烯酰氯溶于20 mL精制THF中，得到体系B。在冰浴下，将体系B于30 min内滴加至体系A中，反应过夜，抽滤，滤饼用CH2Cl2 (100 mL)洗2 ~ 3次，收集滤液，旋干溶剂后，以CH2Cl2 (500 mL)溶解，先以稀盐酸洗，饱和食盐水洗，最后水洗至中性，收集有机层，用无水MgSO4干燥1 h后，过滤除去MgSO4，将滤液旋干，通过柱色谱进行分离提纯，以二氯甲烷： 石油醚 =

1: 1（体积比）的混合溶剂为洗脱剂，收集第一组分。旋干溶剂，得到的固体用少量二氯甲烷复溶以甲醇为沉淀剂沉淀，离心后得产物ATS，收率为：86%。

1H NMR (δ): 8.14 (d, 1H, Ar-***H***), 7.91-7.79 (a, 1H, Ar-***H***, b, 1H, Ar-***H***, c, 1H,

Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.84-6.82 (o, 1H, =C***H***2), 6.14-6.11 (n 1H, =C***H***2),

6.54-6.46 (m 1H, -C***H***=), 4.28-4.19 (g 10H, -C***H***2-), 1.97-1.81 (h 10H, -C***H***2-),

1.59-1.50 (i 10H, -C***H***2-), 1.41-1.36 (j 10H, -C***H***2-, k 10H, -C***H***2-), 0.98-0.91 (l

15H, -C***H***3). 13C NMR (CDCl3): 166.12 (-***C***=O), 151.33 (***Ar***-O), 148.70 (***Ar***-O),

135.74 (=***C***), 128.51 (***Ar***), 125.78, 123.74, 121.59, 106.42 (***Ar***), 69.39 (-O***C***H2-), 30.82,

29.71, 24.86, 22.11 (-***C***H2-), 19.01, 13.98 (-***C***H3).

采取相同的合成步骤，可以得到的MTS和VTS单体。以下是单体MTS 和

VTS的1H NMR和13C NMR表征结果:

MTS: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.12(c, 1H，Ar-***H***), 7.88-7.78 (a, 1H, Ar-***H***, b,

1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 7.26 (d, 1H, Ar-***H***), 6.45 (o, 1H, =C***H***2), 5.81 (n,

1H, =C***H***2), 4.24-4.19 (g, 10H, -C***H***2-), 2.14 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.97-1.82 (h, 10H,

-C***H***2-), 1.58-1.40 (i, 10H, -C***H***2-), 1.36-1.26 (j, 10H, -C***H***2-, k, 10H, -C***H***2-),

0.95-0.92 (l, 15H, -C***H***3). 13C NMR (δ, ppm, CDC13): 166.05 (-***C***=O), 152.13 (***Ar***-O),

148.50 (***Ar***-O), 135.87 (=***C***-), 128.32 (***Ar)***, 126.77, 122.75, 121.67, 107.15 (***Ar***), 69.45

(-O***C***H2-), 31.81, 29.69, 25.56, 22.07 (-***C***H2-), 18.21, 14.08 (-***C***H3).

VTS: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.24 (d, 1H, Ar-***H***), 7.91-7.77 (a, 1H, Ar-***H***, b,

1H, Ar-***H***, c, 1H, Ar-***H*** e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***, m, 2H, Ar-***H***), 7.58-7.56 (n, 2H,

Ar-***H***), 6.83-6.79 (o, 1H, =C***H***), 5.96-5.92 (p, 1H, =C***H***2), 5.46-5.4 3(q, 1H, =C***H***2),

4.29-4.18 (g, 10H, -C***H***2-), 1.95-1.78 (h, 10H, -C***H***2-), 1.57 (i, 10H, -C***H***2-), 1.40-1.39

(J, 10H, -C***H***2-, k, 10H, -C***H***2-), 1.21-0.82 (l, 15H, -C***H***3). 13C NMR (δ, ppm, CDC13):

165.15 (-***C***=O), 150.73 (***Ar***-O), 146.88 (***Ar***-O), 134.77 (=***C***-), 127.41 (***Ar***), 125.89,

121.65, 122.65, 105.78 (***Ar***), 69.42 (-O***C***H2-), 31.88, 28.77, 25.54, 21.09 (-***C***H2-),

18.66, 13.89 (-***C***H3).

##### （2) BTCS的合成

乙烯基对苯二甲酸的合成参考相关文献[8]。1H NMR (δ, ppm, DMSO-d6): 8.23 (s 1H, Ar-***H***), 7.94 (d 2H, Ar-***H***), 7.36 (d 2H, =C***H***- ), 5.75 (d 1H, =C***H***2), 5.40 (d 1H,

=C***H***2).

采用DCC缩聚的方法：将PHTp (3.6 g, 0.00484 mol)，二环己基碳二亚胺(DCC, 0.997 g, 0.00484 mol)，4-二甲氨基吡啶(DMAP, 0.05856 g, 0.00048 mol)

溶于40 mL干燥的CH2Cl2中，得到体系A。将乙烯基对苯二甲酸（0.465 g, 0.00242

mol）溶于40 mL干燥CH2Cl2中，得到体系B。在室温下将体系B滴加到体系A中，0.5 h内滴加完毕，反应12 h。抽滤，滤饼用CH2Cl2洗涤两次。滤液分别用稀盐酸(5%, 20 mL)和饱和食盐水洗两次，再用蒸馏水洗至中性后，收集有机层，用无水MgSO4干燥1 h后，过滤除去MgSO4，旋干滤液后，通过柱色谱进行提纯，以二氯甲烷：石油醚= 1: 1（体积比）的混合溶剂为洗脱剂，收集第二组分。旋干溶剂，得到浅黄色固体产物，即为单体BTCS，产率为：45%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.62 (d 1H, Ar-***H***), 8.37-8.35 (e 2H, Ar-***H***),

8.26-8.01 (f 2H, Ar-***H***, l 2H, Ar-***H***, m 4H, Ar-***H***, n 4H, Ar-***H***), 7.85-7.82 (c 1H,

-C***H***=), 5.98-5.93 (b 1H, =C***H***2), 5.54-5.51 (a 1H, =C***H***2), 4.24 (g 20H, -C***H***2-), 1.95

(H 20H, -C***H***2-), 1.81 (i 20H, -C***H***2-), 1.58 (j 40H, -C***H***2-), 0.94 (k 30H, -C***H***3). 13C

NMR(δ): 14.06 (-***C***H3), 22.54-31.73 (-***C***H2-), 68.89 (-O***C***H2-), 115.08 (=***C***H2), 123.02

(***Ar***-O), 123.22-124.76 (***Ar***), 128.20 (***Ar***), 132.71 (-H***C***=***C***H2), 139.72 (***C***-H***C***=***C***H2),

148.86-149.85 (***Ar***-O), 158.08 (***Ar***-O), 164.33 (***C***=O).

### 2.2.4 聚合物的合成

本节中所有的聚合物均采用自由基方法得到，具体步骤以PBTCS为例说明

（如Figure 2-5所示）：将0.3 g (0.18 mmol) BTCS，引发剂AIBN和单体按1: 100的比例加入到一个装有磁石的25 mL的玻璃聚合管中，以氯苯为溶剂。在经过液氮冷冻-抽真空-充氮气-解冻，循环三次后，真空封管，将聚合试管至于75 oC

恒温油浴中反应6 ~ 8 h后，取出聚合试管，将其放入冰水浴中冷却，停止聚合反应。打开封管，加入约10 mL THF稀释溶解聚合物，然后滴加到在350 mL甲醇中沉淀，离心分离，为了除去未反应的单体，继续以10 mL THF溶解后，在甲醇中沉淀，离心，如此重复三次后，于50 oC下真空干燥12 h，得到白色固体，

收率为: 69%.



Figure 2-5 Synthetic route of the polymer PBTCS.

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 单体及聚合物的合成与表征

本节以单体ATS和MTS的核磁图谱为例，说明其单体的化学结构。如图Figure 2-6所示，合成了目标单体，并分别用1H NMR、13C NMR对其结构进行了表征。





Figure 2-6 1H NMR spectra of monomer ATS (a) and MTS (b) in CDCl3.

从Figure 2-6看出，所有单体的刚性核结构相同。Figure 2-6（a）为单体ATS的核磁图谱。从图中看出，0.91 - 0.98 ppm为烷烃末端甲基上的氢(peak l)的化学位移，6.46 - 6.84 ppm为碳碳双键上氢(n, m)的化学位移，并且目标结构式上不同

种类的氢原子个数比与核磁图谱上的峰面积比都相吻合，说明单体是较纯的化合物。Figure 2-6（b）为单体MTS的核磁图谱。0.92 - 0.95 ppm为端基上的甲基上的氢（l）的化学位移，5.81 ppm和6.45 ppm分别为碳碳双键上氢(o, n)的化学位移，并且剩余氢的化学位移也能在核磁图谱上找到相应的峰，且不同种类氢原子个数比与峰面积比都相吻合。结合质谱，表明成功合成了单体。



Figure 2-7 1H NMR spectra of monomer BTCS (a) and the polymer PBTCS (b) in CDCl3.

通过普通自由基方法，我们成功的将单体制备成相应的聚合物。本节以

PBTCS为例，Figure 2-7分别为单体BTCS和聚合物PBTCS的核磁图谱。聚合后，由于聚合物中质子活动性降低，导致聚合物的质子峰与单体的质子峰相比变

宽了。而且单体在5.54 - 5.93 ppm处的双键峰消失，表明单体发生聚合。通过

GPC，进一步考察了所有聚合物的分子量和分子量分布。所有聚合物数据如Table 2-1所示。从中看出，所有聚合物都有很高的分子量，从而消除了分子量对相结构和相转变温度的影响。

Table 2-1 Molecular characteristics of the polymers.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sample | *M*n(×10 4)a | PDIa | Tg(oC)b | Ti(POM)c | Td(N2)d |
| PATS | 3.1 | 1.62 | 163 | 232 | 383 |
| PMTS | 3.9 | 1.94 | 154 | 229 | 381 |
| PVTS | 5.2 | 2.11 | 192 | 253 | 387 |
| PBTCS | 2.3 | 1.43 | 217 | 285 | 385 |

A. Obtained from Waters 1515 instrument, linear PS as standards.

B. Evaluated by DSC during the second heating process under N2 atmosphere, at a rate of 10

OC min-1.

C. Evaluated by POM at a heating and cooling rate of 10 oC min-1.

D. The temperatures at 5% weight loss of the samples under nitrogen (Td(N2)) were measured by TGA heating experiments at a rate of 20 oC min-1.

### 2.3.2 单体的相行为研究

采用POM和DSC对不同主链结构的四个单体的相行为进行了表征。为了避免单体在高温下发生聚合，DSC和POM的测试温度都不高于220 oC。分别将单体分散布于载玻片上，从室温开始，先以10 oC min-1升温到200 oC，然后以10 oC min-1的速率降温到室温。通常来说，苯并菲盘状液晶小分子由于分子间*π-π*相互作用，会自组装形成柱状相，大多数的苯并菲衍生物，其在室温下是以2D 的

ΦH存在的[20, 21]。研究发现，单体ATS, MTS和VTS在降温至130 oC以后，都出现了如Figure 2-8所示的盘状液晶典型的扇形焦锥织构，说明形成了柱状相结构。Figure 2-8是单体的第二次升温DSC曲线图。DSC测试结果表明，ATS，

MTS和VTS只有一个相转变峰，分别是148 oC (ATS), 155 oC (MTS)和159 oC (VTS)，结果与POM观察相一致。





Figure 2-8 Representative POM images of the texture of(a) ATS at 125 oC, (b) MTS at 120

OC and (c) VTS at 130 oC (200×).



Figure 2-9 DSC curves of monomers during the second heating scan at a rate of 10 oC min-1 under nitrogen atmosphere.

由于甲壳型液晶高分子特殊的分子结构，单体BTCS与ATS, MTS和VTS的液晶相行为不同，如Figure 2-9所示，在DSC测试曲线中看到，BTCS出现了三个相转变温度，其相结构和相转变行为列于Table 2-2中。结合POM测试结果表明：单体BTCS在低温时形成结晶（见Figure 2-10（a）），在131 oC由结晶变为柱状相（见Figure 2-10（b）），在178 oC由柱状相进入向列相(Figure 2-10（c）），最后在204 oC进入各向同性。降温时，在相应的温度下，又能观察到与升温过程相同的织构，说明BTCS是以Cr↔Col↔N↔I的转变。



Figure 2-10 The representative POM images of the texture of BTCS maintained at (a) 68 oC, (b) 160 oC and (c) 180 oC (200×).

Table 2-2 Liquid-crystalline properties of BTCS.

|  |  |
| --- | --- |
| Monomer | Phase transitions (oC) |
| Fir | St cooling Second heating |
| BTCS I(201)N(1 | 72)Col(106)Cr Cr(131)Col(178)N(204)I |

Cr: crystalline; N: nematic; Col: columnar; and I: Isotropic phase.

为了进一步考察单体BTCS的相行为及相结构变化，通过不同温度下的1D WAXD进行了表征，其实验结果如Figure 2-11所示。在低温时(<140 oC), BTCS在高角区域（10o ~ 40o）存在许多明显的衍射峰，这些衍射峰说明BTCS为结晶。随着温度的升高，在高角区域的衍射峰开始消失，同时在140 oC下，在2*θ*≈25 oC出现了苯并菲基元之间*π*-*π*堆积的衍射峰，说明BTCS进入了柱状相结构。当温度升高到180 oC时，苯并菲基元之间的*π*-π堆积的衍射峰消失了，结合POM观察的结果，说明BTCS从柱状相进入了向列相。随着温度的升高，在220 oC时，不管在低角度区域还是高角度区域，都是弥散的衍射峰，说明BTCS进入了各向同性相。测试结果与DSC和POM相一致。



Figure 2-11 1D WAXD patterns of BTCS during the first heating.

### 2.3.3 聚合物的相结构及相行为

#### 2.3.3.1 聚合物的热稳定性研究

通过热重分析(TGA)实验，我们考察了所有聚合物的热稳定性。测试方法如下：取约5 ~ 10 mg样品，先以20 oC min-1升温到110 oC，恒温10 min以除去聚合物中含有的水分，再以20 oC min-1升温到600 oC进行测试。TGA测试结果列于Table 2-1。从Table 2-1中看出，所有聚合物在失重5%时的温度都在380 oC以上，说明该类无柔性间隔苯并菲侧链型液晶高分子在氮气的氛围下具有很好的热稳定性。

#### 2.3.3.2 聚合物的DSC研究

DSC是研究聚合物液晶相行为的重要表征手段，通过对聚合物进行升温、降温操作，可以确定聚合物的相转变温度。为了消除热历史对聚合物相转变温度的影响，我们先将样品进行了处理，其过程是：首先以20 oC min-1的升温速率升温至300 oC，后以10 oC min-1的降温速率降至0 oC，最后再以10 oC min-1的升温速率升温至300 oC进行测试。实验结果如Figure 2-12所示，为聚合物第二次升温的DSC曲线图。从Figure 2-12中看出，所有聚合物都只存在一个玻璃化转变(Tg)。与预想的一样，由于主链与苯并菲基元之间没有柔性间隔，因此苯并菲基元和主链间存在较强的偶合相互作用，庞大的苯并菲侧基迫使柔性主链采取伸直的链构象，导致整个聚合物链表现出与主链型液晶高分子极为相似的物理性质[9-11]，呈现出了与甲壳型液晶相似的性质。以PBTCS为例，与有柔性间隔基的

PPnV (n = 3, 6, 12)相比，PBTCS具有较高的玻璃化转变温度(222 oC)，而PPnV随着柔性间隔基的增加，其玻璃化转变温度由PP3V的60 oC降低到PP12V的6 oC[12,13]。不管在升温还是降温过程，PBTCS都只有一个玻璃化转变温度，这是甲壳型液晶高分子普遍存在的现象。



Figure 2-12 DSC thermogram of polymers during the first cooling and second heating at a rate of 10 oC min-1 under nitrogen atmosphere.

#### 2.3.3.3 聚合物的POM观察

偏光显微镜(POM)可以直观地观察到液晶高分子形态学，如液晶织构等。为了确保与DSC的测试条件一致，在POM测试中采用相同的升温和降温速率，具体实验操作过程如下：取约3 ~ 5 mg的样品置于干净的载玻片上，盖上盖玻片后于加热台上，先以20 oC min-1升温至300 oC后，再以10 oC min-1的速率降至室温，观察聚合物在降温过程中液晶织构的变化。实验结果表明：聚合物的相结构分成了两种类型。第一类是PMTS. PMTS在室温下通过POM可以观察到七彩的双折射，其织构如Figure 2-13（b）所示。随着温度的升高，直到225 oC之前，

PMTS都保持着七彩的双折射现象。当从其清亮点(225 oC)缓慢降至室温，并没有再次观察到双折射现象。这是由于主链与苯并菲侧基之间没有柔性间隔基，PMTS表现出了与甲壳型液晶相似的性质。第二类是PATS, PVTS和PBTCS。在室温下，该类聚合物也形成了七彩的双折射现象。随着温度的升高，PATS和PVTS形成了沙粒状液晶织构，分别如Figure 2-13(a), （c）所示。如Figure 2-13（d）所示，

PBTCS形成了典型的柱状相扇形焦锥织构，当温度分别升高到231 oC (PATS), 253 oC (PVTS)和285 oC (PBTCS)时，聚合物的液晶织构消失，表明聚合物进入了各向同性相。降温时，又能再次观察到与升温过程中相同的液晶相织构。



Figure 2-13 Representative POM images of the texture of PATS (a) at 180 oC, PMTS (b) at 185 oC, PVTS (c) at 180 oC and PBTCS (d) at 213 oC. (200×).

#### 2.3.3.4 聚合物相转变的研究

为了进一步研究聚合物的相结构，以及在不同温度下相结构的变化过程，我们采用1D WAXD对聚合物进行了详细的研究。将约50 mg的聚合物置于用锡箔纸制备的样品槽内，以便进行测试及退火处理。为了保持与DSC和POM测试结果相一致，在退火过程中，对样品加热到与DSC和POM相同的温度后，以相同速率降至室温。1D WAXD测试过程中，为了避免聚合物的热分解，测试温度不超过300 oC。基于1D WAXD的实验结果，我们看到，在升温过程中，PATS 和

PVTS在低角区域只存在一个明显的衍射峰(见Figure 2-14(a), （c）），且该衍射峰在清亮点之前在整个温度区间都存在，是典型柱状相的衍射峰，说明PATS和PVTS都形成了柱状相结构。

对于PMTS(见Figure 2-14（b）），在高角区域，在2*θ*≈20o (d = 0.44 nm)和2*θ*≈23o (d = 0.39 nm)出现的两个弥散衍射峰，这两个衍射峰分别代表烷烃尾链的衍射峰(d = 0.44 nm)及苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(d = 0.39 nm)。

在低角区域，在2*θ*≈4.98o和5.57 o出现了两个衍射峰，对应的d值大小分别为

1.83 nm和1.65 nm，其衍射指标化为正交晶胞的（100），（010），因此计算可得，此晶胞参数为a = 1.83 nm，b = 1.65 nm，γ= 90o，说明了PMTS形成了2D的矩形结构。由于酯键存在旋转的可能，因此在聚合物中，侧基的长度很难被精确的计算出来。但是，根据苯并菲液晶基元在侧链中的相对位置来计算，可计算得出整个侧链的尺寸长度为2.3 nm ~ 4.6 nm之间，这个尺寸范围包括了PMTS形成的2D矩形结构(a = 1.83 nm和b = 1.65 nm)。因此，我们猜测PMTS形成了2D的四方柱状相结构（*Φ*R），其形成该结构是由主链与苯并菲液晶基元一起构筑的。由于没有柔性间隔基的存在，庞大的苯并菲侧基围绕着主链构成了刚性的柱状相结构，这与大多数甲壳型液晶的性质相似[14]。



Figure 2-14 1D WAXD patterns of PATS during the first heating(a), PMTS (b), PVTS (c) and PBTCS (d).

对于PBTCS，如Figure 2-14（d）所示，不管温度在高于或是低于其玻璃化转变温度(222 oC)，在低角度区域都存在两个尖锐的衍射峰，说明了PBTCS以有序的结构存在。从Figure 2-14（d）中看到，随着温度的升高，PBTCS一级衍射峰强度逐渐增加，并向低角区域移动，这是由热膨胀导致的。这两个衍射峰的比值为1: 31/2 (*q* = 4*π*sin*θ*/λ)，其对应的d值大小分别为2.74 nm和1.64 nm，这两个衍射指标化为正交晶胞的（100），（110），计算得出此晶胞参数为a = b = 3.17 nm，γ= 120o。根据苯并菲液晶基元在侧链中的相对位置来计算，可计算得出整个侧链的尺寸长度为2.3 nm ~ 4.6 nm之间。由于存在“甲壳效应”，因此，我们猜测，

PBTCS形成六方柱状相（*Φ*H）结构[15, 16]，苯并菲基元以45o的倾斜角围绕着主链形成的柱子[17, 18]。在高角度区域，苯并菲液晶基元之间π*-π*相互作用较小，π*-π*堆积有序性降低。





Figure 2-15 *d*-Spacing values of the first diffraction peak in the 1D WAXD patterns of PATS (a), PMTS (b), PVTS (c) and PBTCS (d) during the first heating and subsequent cooling processes as a function of temperature.

Figure 2-15为聚合物d值(d100)随温度的变化图。与DSC测试结果一致，在升温过程中，所有聚合物d100只随温度的升高而逐渐增大，并没有出现明显的转变。同样，在降温过程中，d100也只随温度的降低而逐渐减小，表明了聚合物都形成稳定的液晶相结构。不管是在升温还是降温过程，d值大小的变化并不是很大，例如：PBTCS在升温过程中只从2.72 nm增加到2.80 nm。

由于1D WAXD仪器的测试限制，导致低角度区域的其它衍射峰难以精确的观察到。因此，为了进一步证明我们推测的聚合物结构的准确性，我们进行了SAXS测试实验。SAXS测试结果表明，PATS、PVTS和PBTCS具有相同的测试结果，本章中以PBTCS为例说明。Figure 2-16分别为PMTS（a）和PBTCS（b）的SAXS衍射图谱。Figure 2-16（a）为PMTS的SAXS衍射图谱。从图中看出，PMTS只存在一个一级衍射峰，对应的d值为1.84 nm，其测试结果与1D WAXD测试结果相一致(d = 1.83 nm)。从Figure 2-16（b）中看出，PBTCS存在一个以及衍射峰（q）和一个二级衍射峰(31/2q)，且两者的比值为1: 31/2，说明PBTCS都以六方柱状相存在。其一级衍射峰对应的d值与1D WAXD的测试结果相同。



Figure 2-16 1D SAXS profiles of PMTS (a) and PBTCS (b) recorded at room temperature with intensity in log scale.

为了更进一步了解聚合物的分子结构，我们以PBTCS为例，通过2D WAXD实验对取向的PMTCS样品做了进一步的测试分析。我们在250 oC下对PBTCS进行纤维取向，在进行2D WAXD实验前，我们首先在PBTCS的玻璃化转变温度(217 oC)以上220 oC退火5 h. Figure 2-17（a）和（c）分别PBTCS是在室温下X-ray垂直样品的剪切方向和纤维方向的衍射花样图。Figure 2-17（a）为PBTCS剪切样品的衍射花样图，它与典型的液晶高分取向样品的衍射图相似，在低角度区域赤道方向具有两对尖锐的衍射弧，说明了PBTCS的主链方向与剪切方向相互平行。当X-ray垂直纤维方向时，如Figure 2-17（c）所示，观察到了6个衍射点，根据衍

射的几何空间关系，我们将这6个点指标化为（110），与6个衍射点相对应的方位角如Figure 2-17（d）所示，分别为：31o，91o，152o，214o，274o和335o，进一步证实了PBTCS形成了六边形的结构。结合POM和1D WAXD的测试结果，表明了PBTCS是由苯并菲液晶基元围绕在主链周围，与主链一起构筑形成了2D

*Φ*H的结构。





Figure 2-17 2D WAXD patterns of PBTCS at room temperature, with the X-ray beam perpendicular (a) and parallel (c) to the shear direction, and the shearing geometry (b), where X and Z are the shear direction and shear gradient. The azimuthal scanning corresponds to the equator and the meridian (d).

同时，我们利用取向样品PBTCS在偏光下的织构进一步证明了苯并菲液晶基元的长轴方向与主链方向的相互垂直。如Figure 2-18（a）所示，取向后的薄膜具有明显的条带织构，说明主链方向与取向方向是一致的。在将样品旋转45°后，织构结构的颜色如Figure 2-18（b）所示发生了明显的变化，说明主链和苯并菲液晶基元相互垂直[19]。



Figure 2-18 Polarizing optical microscopic images of PBTCS prepared as follows: sheared at 250 oC. The arrows of a and p denote the directions of the analyzer and polarizer, respectively.

我们进一步对PBTCS进行了电子密度的模拟，模拟的结果如Figure 2-19所示。从图中我们可以清楚的看到，电子密度较低的蓝色区域为苯并菲液晶基元烷烃尾链形成的；电子密度最高的红色区域为苯并菲液晶基元π*–π*堆积形成，而相对尾链电子密度较高的中心橙色区域是由苯并菲液晶基元缠绕柱子形成的柱子中心点。且在模拟的电子密度图中观测到的柱子直径与1D WAXD计算的结果相一致。



Figure 2-19 The reconstructed relative electron density map of the 2D hexagonal lattice of PBTCS.

### 2.3.4 主链结构对苯并菲类无柔性间隔基SCLCPs的液晶性影响研究

基于以上DSC，POM，1D/2D WAXD和SAXS的实验结果表明，苯并菲液晶基元不通过柔性间隔基直接连接到主链上时，苯并菲液晶基元与主链之间存在很强的“偶合”作用，使得庞大的苯并菲液晶基元（如Figure 2-20（a）所示）迫使主链伸直，而苯并菲液晶基元紧紧围绕在主链周围，与主链一起构筑形成了稳定的柱状相结构。同时，由于主链刚性的不同，PMTS形成四方柱状相结构，而PATS，

PVTS和PBTCS形成了六方柱状相结构。跟预想的结果一样，由于没有柔性间隔基，在强的偶合作用下，聚合物都有较高玻璃化转变温度和清亮点。特别是

PBTCS，在强的“甲壳效应”下，其清亮点达到了285 oC，如Figure 2-19（b）所示PBTCS结构中，苯并菲液晶基元与甲基丙烯酸主链成45o角围绕在主链周围形成了稳定的六方柱状相结构。





Figure 2-20 Columnar phase structures(b) and schematic drawing of the PBTCS (b).

## 2.4 本章小结

我们通过分子设计并成功合成一系列以苯并菲盘状液晶基元为侧基，不通过任何柔性间隔基直接连接到不同主链上的侧链型液晶高分子。通过多种表征手段，对单体和聚合物的结构进行了表征。通过DSC，POM，1D/2D WXRD和SAXS分别对单体和聚合物的液晶相行为和相结构进行详细的研究。研究结果表明：当苯并菲盘状液晶基元不通过柔性间隔基直接与不同主链相连时，所有聚合物都具有液晶性，都形成了由主链与苯并菲液晶基元一起构筑的柱状相结构。基于主链刚性的不同，PMTS形成四方柱状相结构，而PATS，PVTS和PBTCS形成了六方柱状相结构。由于主链和苯并菲液晶基元之间不存在柔性间隔基，在强的偶合作用下，聚合物形成了稳定的液晶相，具有较高的玻璃化转变温度和清亮点，预示着该类无柔性间隔基苯并菲类侧链型液晶高分子在光电材料方面可能具有潜在的应用价值。同时，由于苯并菲液晶基元受到主链的制约，其自组装能力受限，因此有序性降低，苯并菲液晶基元之间π-π相互作用较小，π-π堆积有序性降低。

参考文献

[1] Chen X F, Shen Z H, Wan X H, Fan X H, Chen E Q, Ma Y G, Zhou Q F. Mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39: 3072-3101.

[2] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. Synthesis of liquid-crystalline polyacrylates with laterally substituted mesogens [J]. Macromolecules, 1987, 20: 233-234.

[3] Zhou Q F, Zhu X L. Liquid-crystalline side-chain polymers without flexible spacer [J]. Macromolecules, 1989, 22: 491-493.

[4] Zhou Q F, Wan X H, Zhu X L, Zhang F, Feng X D. Restudy of the old poly-2, 5-di (benzoyloxy) styrene as a new liquid crystal polymer [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1993, 231: 107-117.

[5] Allen M T, Diele S, Harris K D M, Hegmann T, Kariuki B M, Lose D, Preece J A, TschierskeC. Intermolecular organisation of triphenylene-based discotic mesogens by interdigitation of alkyl chains [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11: 302-311.

[6] Kumar S. Triphenylene-based discotic liquid crystal dimers, oligomers and polymers [J]. Liquid crystals, 2005, 32: 1089-1113.

[7] Werth M, Spiess H W. The role of the spacer in discotic polymers [J]. Macromolecur Rapid Communications, 1993, 14: 329-338.

[8] Zhang H, Yu Z, Wan X, Zhou Q F, Woo E M. Effects of molecular weight on liquid-crystalline behavior of a mesogen-jacketed liquid crystal polymer synthesized by atomtransfer radical polymerization [J]. Polymer, 2002, 43: 2357-2361.

[9] Hardouin F, Mery S, Achard M F, Noirez L, Keller P. Evidence for a jacketed nematic polymer [J]. Journal de Physique II, 1991, 1: 511-520.

[10] Xu G Z, Wu W, Shen D Y, Hou J, Zhang S F, Xu M, Zhou Q F. Morphological study of oriented films obtained from side-chain liquid crystalline polymers [J]. Polymer, 1993, 34: 1818-1822.

[11] Wan X H, Zhang F, Wu P, Zhang D, Feng X D, Zhou Q F. Characterization of the chain stiffness for a mesogen-jacketed liquid crystal polymer: poly(2, 5-bis-[(4-methoxybenzoyl) oxy] styrene) [J]. Macromolecular Symposia, 1995, 96: 207-218.

[12] Zhu Y F, Guan X L, Shen Z H, Fan X H, Zhou Q F. Competition and Promotion between Two Different Liquid-Crystalline Building Blocks: Mesogen-Jacketed Liquid-Crystalline Polymers and Triphenylene Discotic Liquid Crystals [J]. Macromolecules, 2012, 45: 3346-3355.

[13] Zhu Y F, Tian H J, Wu H W, Hao D Z, Zhou Y, Shen Z H, Zou D C, Sun P C, Fan X H, Zhou Q F. Ordered Nanostructures at Two Different Length Scales Mediated by Temperature: A Triphenylene-Containing Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymer with a Long Spacer [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52: 295-304.

[14] Xie H L, Wang S J, Zhong G Q, Liu Y X, Zhang H L, Chen E Q. Combined Main-Chain/Side-Chain Liquid Crystalline Polymer with Main-Chain On the basis of―Jacketing‖Effect and Side-Chain Containing Azobenzene Groups [J]. Macromolecules, 2011, 44: 7600-7609.

[15] Percec V, Bera T K, Glodde M, Fu Q, Balagurusamy V S K, Heiney P A. Hierarchical Self-Assembly, Coassembly, and Self-Organization of Novel Liquid Crystalline Lattices and Superlattices from a Twin-Tapered Dendritic Benzamide and Its Four-Cylinder-Bundle Supramolecular Polymer [J]. Chemistry - A European Journal, 2003, 9: 921-935.

[16] Percec V, Imam MR, Peterca M, Leowanawat P. Self-Organizable Vesicular Columns Assembled from Polymers Dendronized with Semifluorinated Janus Dendrimers Act As Reverse Thermal Actuators [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 4408-4420.

[17] Ye C, Zhang H L, Huang Y, Chen E Q, Lu Y L, Shen Y L, Wan X H, Shen Z H, Cheng S Z D, Zhou Q F. Molecular Weight Dependence of Phase Structures and Transitions of Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers Based on 2-Vinylterephthalic Acids [J]. Macromolecules, 2004, 37: 7188-7196.

[18] Li C Y, Tenneti K K, Zhang D, Zhang H, Wan X, Chen E Q, Zhou Q F, Carlos A O, Igos S, Hsiao B S. Hierarchical Assembly of a Series of Rod−Coil Block Copolymers:  Supramolecular LC Phase in Nanoenviroment [J]. Macromolecules, 2004, 37: 2854-2860.

[19] Kuroda H, Goto H, Akagi K, Kawaguchi A. Structure and electroconductivity of a sheared liquid-crystalline polyacetylene derivative: poly(5-p-(trans-4-pentacyclohexyl) phenoxy-1-pentyne) [J]. Macromolecules, 2002, 35: 1307-1313.

[20] Paraschiv I, de Lange K, Giesbers M, van Lagen B, Grozema F C, Abellon R D, Siebbeles L D A, Sudholter E J R, Zuilhof H, Marcelis A T M. Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides with pendant triphenylene groups [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 5475-5481.

[21] H ser B, Pakula T, Spiess H W. Macroscopic ordering of liquid-crystalline polymers with discotic mesogens [J]. Macromolecules, 1989, 22: 1960-1963.

# 第3章 柔性间隔基长度对苯并菲侧链型液晶高分子相行为影响的研究

## 3.1 前言

从化学结构上看，侧链型液晶高分子(SCLCPs)是由主链(Backbone)、液晶基元(Mesogenic Unit)、柔性间隔基(Flexible Spacer)以及末端基(End Group)等四部分组成[1, 2]。对于液晶基元而言，盘状液晶(DLCs)分子间存在强烈的π-π相互作用，能自组装形成柱状相结构，产生沿柱取向的电子云的交叠，因此具有高效一维的电荷传输和能量迁移性能。这种性质使得盘状液晶成为了新型的有机半导体材料，并在一维导体、光学元件、发光二极管以及太阳能电池等得到了实际应用[3-5]。对于柔性间隔基而言，人们都是在“柔性间隔基去偶合效应”的概念[6, 7]下进行研究的，认为在侧链型液晶高分子中主链与液晶基元之间必须插入一个具有一定长度的、柔性的间隔基，可以有效避免主链的热运动过于干扰液晶基元的有序排列或液晶基元的刚性导致主链的过于紧绷，从而使聚合物容易出现液晶相；形成的液晶相基本上是由液晶基元的性质所决定的，而主链的作用主要是起到稳定形成液晶相[8,9]。Percec V.等[10, 11]进一步扩展了“去偶合”理论，认为只要有足够长的柔性间隔基，主链与液晶基元将会互不相容，就能形成各自单独的微区，则可以实现高度的甚至是完全的去偶合。在“完全去偶合”的体系中，不管是尾接型还是腰接型的侧链液晶高分子均能形成液晶相。但是，由于液晶基元没有机会独立成相，即使所用柔性段很长很柔顺，柔性间隔段的“去耦”实际上是不完全的。随着柔性间隔基长度的增加，液晶相的清亮点呈现先降后升的现象；同时与刚柔相间的主链型液晶高分子相似，也有一定程度的奇偶性。聚合物的玻璃化转变温度一般随着柔性间隔长度的增加而降低。因此，研究柔性间隔基长度对液晶聚合物相行为和相结构的影响具有重要的意义。

然而对于侧链型盘状液晶聚合物的研究较为少见，大部分的研究是以苯并菲液晶基元为侧基，通过柔性间隔基，连接到以聚硅氧烷，聚甲基/丙烯酸，聚乙炔和甲壳型液晶的聚乙烯基对苯二甲酸为主链的侧链型盘状液晶聚合物[12-18]。研究发现，侧链型盘状液晶聚合物都能形成了柱状相结构。在第二章的工作中，我们设计并合成了一系列无柔性间隔基苯并菲类侧链型液晶高分子，并证明了该系列所有聚合物都形成了柱状相结构，且具有较好的稳定性，玻璃化转变温度和清亮点都比较高。这是由于主干与苯并菲侧基之间不存在柔性间隔基，苯并菲液晶基元是以无规则的排列围绕着主链，导致了苯并菲液晶基元之间π*-π*相互作用降低。因此，为了提高苯并菲液晶基元π*-π*堆积的有序性，适当的引入柔性间

隔基，对该类聚合物的相结构的形成具有重要的意义。为了进一步考察柔性间隔基对苯并菲类侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响，在本章中我们设计并合成了一系列以苯并菲盘状液晶基元为侧链液晶基元，通过不同长度烷氧链为柔性间隔基连接到甲基丙烯酸主链上的苯并菲侧链型液晶高分子(PMTnS, n = 2, 3, 4, 6)，其结构式如Figure 3-1所示。



Figure 3-1 Chemical structure of PMTS(a) and PMTnS (b).

本章工作以2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲(PHTp)为主要原料，首先制备出不含柔性间隔的单体（甲基丙烯酸苯并菲酯(MTS))及四种含有不同柔性间隔基长度的单体（甲基丙烯酸苯并菲酯(MT2S, MT3S, MT4S, MT6S))，然后以

AIBN为引发剂，通过普通自由基聚合方法制得了不同柔性间隔基长度的苯并菲侧链型液晶聚合物(PMTS, PMT2S, PMT3S, PMT4S, PMT6S)，采用1H NMR和13C NMR分对单体和聚合物的化学结构进行了表征；并通过DSC、POM、1D和2D WXRD对聚合物液晶相行为及相结构进行了研究，对比考察了不同柔性间隔基长度对苯并菲类侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 试剂部分

本章实验所用药品和试剂见附录A。

### 3.2.2 仪器和测试

本章实验所用仪器及测试条件、方法见附录B。

### 3.2.3 单体的制备

2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲(PHTp)的合成参见第二章，本章不再详细叙述。

不含柔性间隔的单体(MTS)和四种含有不同柔性间隔基长度的单体MTnS（n



= 2, 3, 4, 6）的合成路线图如Figure 3-2（a）和（b）所示。由于不同柔性间隔基长度的单体其合成方法相同，因此在以下实验过程中，我们将主要以柔性间隔基为六个亚甲基的单体MT6S为例子说明单体的制备过程。

Figure 3-2 Synthetic routes of monomers MTS(a) and MTnS (b).

#### 3.2.3.1 甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯的合成

甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(MTS)的合成参见第二章，其合成方法，在本章中不在详细说明。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.12 (d 1H, Ar-***H***), 7.88-7.78 (a 1H, Ar-***H***, b 1H,

Ar-***H***, c 1H, Ar-***H***, e 1H, Ar-***H***, f 1H, Ar-***H***), 6.45 (o 1H, =C***H***2), 5.81 (n 1H, =C***H***2),

4.24-4.19 (g, 10H, -C***H***2-), 2.14 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.97-1.82 (h 10H, -C***H***2-),

1.58-1.40 (i 10H, -C***H***2-), 1.36-1.26 (j 10H, -C***H***2-, k 10H, -C***H***2-), 0.95-0.92 (l 15H,

-C***H***3).

13C NMR (δ, ppm, CDC13): 166.05 (-***C***=O); 152.13 (***A***r-O); 148.50 (***Ar***-O);

135.87 (=***C***-); 128.32 (***Ar***); 126.69, 122.75, 121.69, 107.45 (***Ar***); 69.45 (-O***C***H2-);

31.81, 29.69, 25.56, 22.07 (-***C***H2-); 18.21, 14.08 (-***C***H3).

#### 3.2.3.2 甲基丙烯酸-(6-(3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯的合成(1) 6-溴-己氧基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲的合成

在500 mL的单口瓶中加入PHTp(7.5 g, 0.01 mol)、无水碳酸钾(7.1 g, 0.05 mol)，

催化量的碘化钾(0.5 g)及干燥的丙酮(250 mL)，搅拌10 min后，滴加入1, 6-二溴己烷(12.4 g, 0.05 mol)，置于68 oC油浴锅中回流反应20 h。停止反应，趁热抽滤除去碳酸钾，滤饼用二氯甲烷(50 mL)洗涤，旋干滤液，真空干燥，柱色谱分离，先以石油醚洗脱除去未反应的1, 6-二溴己烷，再以石油醚：二氯甲烷= 1: 2（体积比）混合溶剂为洗脱剂，收集产物，旋干溶剂得到淡黄色固体8.5 g，即产物2-(6-溴)己氧基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲，收率为：95.1%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 7.85 (s, 6H, Ar***H***), 4.24-4.21 (m, 12H, -OC***H***2-),

3.51-3.42 (t, 2H, -C***H***2-), 1.97-1.90 (m, 14H, -C***H***2-), 1.60-1.30 (m, 32H, -C***H***2-),

0.94-0.81 (t, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C54H83BrO6, 908.14; found, 909.11.

（2）单体MT6S的合成

在500 mL的单口瓶中加入甲基丙烯酸(8.6 g, 0.10 mol)，碳酸氢钾(10.0 g, 0.10 mol)及DMF(100 mL)，搅拌20 min后滴加入2-(6-溴)己氧基-3, 6, 7, 10, 11-五己氧基苯并菲(8.9 g, 0.01 mol)的DMF(100 mL)溶液，约15 min滴加完毕。置于100 oC油浴锅中回流反应12 h。停止反应，趁热抽滤除去碳酸氢钾，滤饼用二氯甲烷(30 mL)洗涤，将滤液缓慢倒入无水甲醇(1500 mL)中，得到白色沉淀，抽滤，滤饼用无水甲醇(100 mL)洗涤两次，真空干燥，得到淡黄色固体，柱色谱分离，先以石油醚：二氯甲烷= 2: 1（体积比）为洗脱剂，除去第一组分，再以石油醚：二氯甲烷= 1: 2（体积比）洗脱收集第二组分，旋干溶剂得到淡黄色固体8.8 g，产物即甲基丙烯酸-(6-(3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(MT6S)，收率为：96.4%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 7.89-7.78 (a 1H, Ar-***H***, b 1H, Ar-***H***, c 1H, Ar-***H***, d,

6H, Ar-***H***, e 1H, Ar-***H***, f 1H, Ar-***H***), 6.10 (o, 1H, =C***H***2); 5.53 (n, 1H, =C***H***2);

4.24-4.16 (g, 14H, -OC***H***2-); 1.97-1.90 (m, 3H, -C***H***3, h, 12H, -C***H***3); 1.72-1.32 (h

12H, -C***H***2-, i 12H, -C***H***2-, j 12H, -C***H***2-, k, 12H, -C***H***2-); 0.94-0.91 (l, 15H, -C***H***3).

13C NMR (δ, ppm, CDC13): 167.25 (-***C***=O); 149.10 (***Ar***-O); 148.99 (***Ar***-O); 136.57

(=***C***-); 125.12 (***Ar***); 122.98, 122.72, 122.58, 107.62 (***Ar***); 69.82, 69.75, 69.62, 64.65

(-O***C***H2-); 31.71, 29.49, 28.69, 25.91, 25.88, 22.67 (-***C***H2-); 18.30, 14.04 (-***C***H3).

采取相同的合成步骤，可以得到其它的不同烷烃长度柔性间隔基的单体。以下是各单体的1H NMR和13C NMR表征结果：

MT2S: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 7.99 (d, 1H, Ar-***H***), 7.89-7.82 (a 1H, Ar-***H***, b

1H, Ar-***H***, c 1H, Ar-***H***, e 1H, Ar-***H***, f 1H, Ar-***H***), 6.19 (o, 1H, =C***H***2), 5.59 (n, 1H,

=C***H***2), 4.66-4.48 (g, 14H, -OC***H***2-), 2.00-1.92 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.62-1.48 (k 10H,

-C***H***2-, h 10H, -C***H***2-, i 10H, -C***H***2-), 1.44-1.33 (j 10H, -C***H***2-), 0.99-0.90 (l 15H,

-C***H***3). 13C NMR (δ, ppm, CDC13): 167.30 (-***C***=O); 147.20 (***Ar***-O); 135.45 (=***C***-);

127.02, 124.71, 121.01, 119.20, 106.32 (***Ar***); 69.02, 68.74, 64.69 (-O***C***H2-); 31.84,

29.89, 25.48, 22.77 (-***C***H2-); 18.10, 14.11 (-***C***H3).

MT3S: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 7.98-7.71 (a 1H, Ar-***H***, b 1H, Ar-***H***, c 1H, Ar-***H***, d, 6H, Ar-***H***, e 1H, Ar-***H***, f 1H, Ar-***H***), 6.18 (o, 1H, =C***H***2), 5.64 (n, 1H, =C***H***2),

4.66-4.21 (g, 14H, -OC***H***2-), 1.98-1.90 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.65-1.32 (h 12H, -C***H***2-, i

10H, -C***H***2-, j 10H, -C***H***2-, k 10H, -C***H***2-), 0.91-0.78 (l 15H, -C***H***3). 13C NMR (δ, ppm,

CDC13): 167.21 (-***C***=O); 146.80 (***Ar***-O); 136.05 (=***C***-); 126.11, 123.72, 122.66,

118.39, 106.82 (***Ar***); 69.12, 66.01, 63.71 (-O***C***H2-); 32.02, 29.59, 28.52, 25.71, 22.84

(-***C***H2-); 18.30, 14.08 (-***C***H3).

MT4S: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 7.99-7.73 (a 1H, Ar-***H***, b 1H, Ar-***H***, c 1H, Ar-***H***, d, 6H, Ar-***H***, e 1H, Ar-***H***, f 1H, Ar-***H***), 6.20 (o, 1H, =C***H***2), 5.61 (n, 1H, =C***H***2),

4.68-4.20 (g, 14H, -OC***H***2-), 1.99-1.92 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.66-1.34 (h 10H, -C***H***2-, i

10H, -C***H***2-, j 10H, -C***H***2-, k 10H, -C***H***2-), 0.90-0.78 (l 15H, -C***H***3). 13C NMR (δ, ppm,

CDC13): 167.44 (-***C***=O); 146.70 (***Ar***-O); 136.72 (=***C***-); 126.15, 123.69, 122.08,

118.18, 106.66 (***Ar***); 69.73, 68.75, 65.12 (-O***C***H2-); 31.88, 29.50, 25.60, 25.44, 25.02,

22.77 (-***C***H2-); 18.07, 14.11 (-***C***H3).

### 3.2.4 聚合物的合成

本章节中所有的聚合物均采用普通自由基方法得到，具体步骤以PMTS为例说明：0.2 g (0.25 mmol) MTS, 0.01 mmol AIBN和2 mL氯苯溶液一起加到一个装有磁石的25 mL的玻璃聚合管中，经过液氮冷冻-抽真空-充氮气-解冻，反复三次后，真空封管，将聚合试管至于75 oC恒温油浴中反应6 ~ 8 h后，取出聚合试管放入冰水浴中冷却，以停止聚合。打开封管，用THF (10 mL)稀释聚合物溶液，然后在无水甲醇(300 mL)中沉淀，离心分离。为了除去未反应的单体，将得到的固体产物继续以THF (10 mL)溶解后，在300 mL甲醇中沉淀，离心分离，如此反复操作三次后，将聚合物置于50 oC下真空干燥12 h，得到白色固体产物PMTS。



Figure 3-3 Synthetic route of the polymers.

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 单体及聚合物的合成与表征

通过Figure 3-2的合成路线，我们成功合成了所有目标单体，并通过1H NMR, 13C NMR对其结构进行了表征，证明了单体结构的正确。在第二章工作中，我们成功合成了一系列无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子，而在本章工作中，我们主要目的是考察不同柔性间隔基长度对苯并菲类侧链型液晶高分子的相行为和相结构的影响。因此，我们以AIBN为引发剂，通过自由基聚合的方法制备了一系列以苯并菲为液晶基元，以不同长度柔性间隔基连接到主链上的苯并菲侧链型液晶高分子。该类聚合物的相关结果列于Table 3-1中。该类聚合物具有较好的溶解性，在普通的有机溶剂中，如CH2Cl2、THF等都能很好的溶解，因此其纯度可以通过1H NMR和GPC进行表征，在此我们以MTS，MT4S，MT6S以及PMT6S的实验结果作为代表对此实验过程加以说明。

Figure 3-4 为单体MTS，MT4S，MT6S以聚合物PMT6S的核磁共振氢谱图。聚合后，聚合物中由于质子的活动性降低，会导致峰变宽。从Figure 3-4(d)中可

以观察到6.10 (peak o)、5.53 (peak n)的双键峰消失了，而其它对应的所有峰都变宽了，说明成功合成了聚合物。单体MTS，MT2S，MT3S和MT4S聚合以后得到了相似的结果，因此，我们将不再一一谈论。



Figure 3-4 1H NMR spectra of monomers MTS (a), MT4S (b), MT6S (c) and PMT6S (d) in CDCl3.

通过GPC的测试，我们对聚合物的分子量(*M*n)和分子量分布(PDI, *M*w/*M*n)进行进一步考察，测试结果如Table 3-1所示，所有聚合物的分子量都在30000以上，从而消除了分子量对相转变温度和相结构的影响。所有聚合物均具有较好的稳定性，通过TGA实验测得所有聚合物的5%分解温度列于Table 3-1，尽管在空气中聚合物5%的分解温度比在氮气中的稍有低，但是通过TGA实验测得该类聚合物5%的分解温度均在375 oC以上，说明该类聚合物具有非常好的热稳定性。

Table 3-1 Molecular characteristics of the polymers.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sample | *M*n(×10 4)a | PDIa | Ti(oC)b | Tg(oC)c | Td(oC)d |
| PMTS | 3.2 | 1.94 | 220 | 153 | 381 |
| PMT2S | 4.1 | 2.45 | 202 | 124 | 380 |
| PMT3S | 3.9 | 1.72 | 164 | 68 | 382 |
| PMT4S | 4.2 | 1.84 | 136 | 56 | 383 |
| PMT6S | 4.6 | 1.71 | 86 | 42 | 379 |

A. Obtained from Waters 1515 instrument, linear PS as standards.

B. Evaluated by POM at a heating rate of 5 oC min-1.

C. Evaluated by DSC during the second heating process under N2 atmosphere, at a rate of 10

OC min-1

D. The temperatures at 5% weight loss of the samples under nitrogen (Td(N2)) were measured by TGA heating experiments at a rate of 20 oC min-1.

### 3.3.2 单体的相行为研究

通过DSC, POM和1D WAXD测试，我们对单体的液晶性进行了研究。Figure 3-5是单体第二次升温的DSC曲线图，Figure 3-6是单体MTS, MT4S和MT6S的POM图。POM测试结果显示，所有单体从清亮点缓慢降温至45 oC时，都能形成柱状相典型的扇形焦锥织构[19]。DSC测试结果表明，所有单体都只存在一个转变温度峰，根据POM的结果，这个峰对应的为相转变温度，是单体由柱状相到清亮点转变。其相转变温度列于Table 3-2，从表中数据结果看出，单体的清亮点随着柔性间隔基长度的增加而降低。



Figure 3-5 DSC curves of monomers during the second heating scan at a rate of 10 oC min-1 under nitrogen atmosphere.

Table 3-2 Liquid Crystallinities of the Monomers.

|  |  |
| --- | --- |
| Monomers | Mesophases, transition temperature (second heating/oC) |
| MTS | Col(155)I |
| MT2S | Col(87)I |
| MT3S | Col(58)I |
| MT4S | Col(50)I |
| MT6S | Col(49)I |

Col: columnar; I: Isotropic phase.

单体MTS在室温下为黄褐色粉末状晶体，随着柔性间隔基的增加，单体颜色逐渐变淡，到柔性间隔基为六个亚甲基时MT6S为淡黄色粉末状晶体。以MT4S为例，我们采用POM对单体进行观察，将约3 mg单体MT4S置于载玻片上，于POM热台上先以10 oC min-1升温速率升温，当温度升到50 oC，其双折射消失，视野变黑，表明MT4S进入了各向同性相，这与DSC测试结果相一致。所有的单体都变现出一样的结果(155 oC (MTS), 87 oC (MT2S), 58 oC (MT3S), 50 oC (MT4S)和49 oC (MT6S))，清亮点随着柔性间隔基的增长而降低，从155 oC (MTS)降低到49 oC (MT6S)。



Figure 3-6 Representative POM images of the texture of MTS(a), MT4S (b) and MT6S (c).

通过1D WAXD，进一步证实了单体的相行为和相结构。Figure 3-7为各单体在升温到其清亮点后降至不同温度下的1D WAXD衍射曲线(125 oC (MTS), 75 oC (MT2S), 50 oC (MT3S), 45 oC (MT4S)和40 oC (MT6S)). 以MTS为例说明，

从Figure 3-7中看出，MTS在低角区域2*θ*= 4.75 o只存在一个强的衍射峰，其对应的d值为1.86 nm，说明MTS形成了柱状相结构。而在高角区域，出现了两个弥散的衍射峰，在2*θ*= 21o较弱的衍射峰为苯并菲液晶基元烷烃尾链的衍射峰；在2*θ*= 21o (d = 0.36 nm)较强的衍射峰为苯并菲液晶基元π*-π*堆叠的衍射峰。从Figure 3-7中我们可以清楚的看到，π*-π*堆叠的衍射峰强度随着柔性间隔基的增长而减弱，同时在低角度区域，对应的d值随着柔性间隔基的增长而逐步向低角度移动，这表明了，单体MT6S形成的柱子直径最大，与单体MTS，MT2S，

MT3S和MT4S比较单体，其苯并菲液晶基元更垂直于柱子轴。



Figure 3-7 1D WAXD patterns of monomers during the first cooling.

### 3.3.3 聚合物的相结构和相行为研究

#### 3.3.3.1 聚合物的DSC研究

我们首先采用DSC来考察了聚合物的相转变。与前一章所述相同，为了消除聚合物的热历史，先将所有聚合物以20 oC min-1从30 oC升温到300 oC，后以10 oC min-1的降温速率降至0 oC，最后以10 oC min-1的升温速率再次升温至300

oC. Figure 3-8为聚合物第二次升温的DSC曲线图谱，其测试结果列于Table 3-1

中。从DSC结果中得出，聚合物的相转变分成了两种类型。

第一类如Figure 3-8（a）所示，为PMTS和PMT2S，在升温过程中，该类聚合只存在一个玻璃化转变温度(Tg)，并没有观察到相转变温度，这与大多数甲壳型液晶一样，其形成的柱状相是由苯并菲液晶基元与甲基丙烯酸主链一起构成的。



Figure 3-8 DSC thermogram of polymers during the second heating at a rate of 10 oC min-1 under nitrogen atmosphere.

第二类如Figure 3-8（b）所示，为PMT3S, PMT4S和PMT6S。从Figure 3-8（b）中可以看出，该类聚合物出现了两个峰，结合文献[15]及POM的测试结果，我们知道，这个两个峰分别对应的是玻璃化转变温度和相转变温度。与预想的结果一样，由于没有柔性间隔基，在强的偶合作用下，PMTS具有较高的玻璃化转变温

度(153 oC). 当柔性间隔基逐渐增长，PMTnS (n = 2, 3, 4, 6)的玻璃化转变温度随之逐步降低为124 oC，68 oC，56 oC和42 oC. 同时，清亮点也随着柔性间隔基的增长从220 oC (PMTS)降低到86 oC (PMT6S)。

#### 3.3.3.2 聚合物的POM观察

偏光显微镜(POM)可以直观地考察液晶高分子的形态学，同时进一步确认

DCS的结果。为了与DSC的测试条件保持一致，本实验采用与DCS相同的升降温速率，具体操作过程如下：取少量的样品放在干净的载玻片上，盖上盖玻片后放到偏光显微镜的加热台上，加热到300 oC后以10 oC min-1的降温速率降至室温。聚合物的POM图如Figure 3-9所示。从图中可以看出，聚合物形成了两种不同的类型。

第一类是PMTS和PMT2S，以PMTS为例说明，PMTS在室温下形成了七彩的双折射现象，如Figure 3-9（a）所示，在加热到220 oC之前，该七彩的双折射现象一直保持着。当PMTS从其清亮点(220 oC)缓慢降温至室温时，没有再次观察到双折射现象。这是由于主链与苯并菲侧基之间没有柔性间隔基，PMTS表现出了与甲壳型液晶相似的性质。同样，PMT2S在降温过程中同样观察不到双折射现象，是由于柔性间隔基太短，其性质表现出了与PMTS的相一致。



Figure 3-9 Representative POM images of the texture of PMTS (a), PMT2S (b), PMT3S (c), PMT4S (d) and PMT6S (e). (200×).

第二类是PMT3S, PMT4S和PMT6S，以PMT3S为例说明，其POM图如Figure 3-9（c）所示。随着温度的升高，PMT3S形成了柱状相典型的扇形焦锥织构。继续升温，当温度升高到164 oC时，双折射现象消失，视野一片黑暗，说明PMT3S进入了各向同性相，结果与DSC相一致。当从其清亮点缓慢降温至室温时，又能观察到如Figure 3-9（c）所示的柱状相典型的扇形焦锥织构，说明PMT3S是以Col↔Ti的转变。PMT4S和PMT6S的测试结果与PMT3S相同，其测试结果列于Table 3-1。从Figure 3-10中可以看出，该类聚合物的清亮点和玻璃化转变温度随着柔性间隔基的增长而降低，结果与DSC的结果相一致。



Figure 3-10 The transition temperatures of PMTS and PMTnS (n is the number of the alkyl spacer, n = 2, 3, 4, 6).

#### 3.3.3.3 聚合物相转变的1D和2D WXRD研究

为了进一步考察该类聚合物的相行为和相结构，我们采用变温1D WAXD实验跟踪了聚合物在不同温度下的相转变过程。为了保持与DSC和POM的结果相一致，我们将聚合物加热到了与DSC和POM相同的温度，然后以相同的降温速率降至室温。在1D WAXD测试过程中，为了避免聚合物的分解，测试温度不超过300 oC.1D WAXD的测试结果也表明了聚合物的相结构为两种类型，这与

DSC和POM的结果相一致，聚合物二次升温的1D WAXD图谱如Figure 3-11

所示。

在第二章中，我们证实了PMTS形成了2D的四方柱状相结构（*Φ*R），其形成该结构是由主链与苯并菲液晶基元一起构筑的，其二次升温1D WAXD图见Figure 3-11（a）。由于没有柔性间隔基的存在，庞大的苯并菲侧基围绕着主链构成

了刚性的柱状相结构，具有与大多数甲壳型液晶相似的性质。而PMT2S在一定程度上与PMTS相似，其1D WAXD图如Figure 3-11（b）所示。在低角度区域，只存在一个衍射峰，说明其形成了柱状相结构。在高角度区域，两个弥散的衍射峰2*θ*= 18o (d = 0.49 nm)和2*θ*= 22o (d = 0.40 nm)分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 18o)及苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 22o)。与

PMTS一样，PMT2S苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠相互作用比较弱。在低角度区域的衍射峰2*θ*= 5.12o (d = 1.73 nm)，是苯并菲液晶基元与甲基丙烯酸主链一起构筑形成的柱状向列相（*Φ*N）。通常来说，苯并菲盘状液晶分子由于盘子间π*-π*相互作用的会自组装形成柱状相。大多数的苯并菲衍生物，包括一些苯并菲侧链型液晶高分子，都报道了其在室温下是以2D的ΦH存在的[21, 22]。因此我们猜想，由于PMTS没有柔性间隔基，PMT2S柔性间隔基太短，在主链和苯并菲液晶基元之间强的偶合作用下，聚合物分子链的性质就像甲壳型液晶一样，主链与苯并菲液晶基元一起构筑形成了柱状相结构。





Figure 3-11 1D WAXD patterns of the PMTS (a), PMT2S (b), PMT3S (c), PMT4S (d) and PMT6S (e) during the heating process of the as-cast film.

对于PMT3S(Figure 3-11(c)), PMT4S(Figure 3-11(d))和PMT6S(Figure 3-11(e))，随着柔性间隔基的增长，聚合物的相结构发生了变化。以PMT4S 为例说明，

PMT4S二次升温的1D WAXD图如Figure 3-11（d）所示，在低角度区域，在低温时2θ= 4.71o和8.19o出现了两个衍射峰，对应的d值分别为1.88 nm和1.08 nm，且两个峰相应的*q*值比为1: 31/2，说明PMT4S形成了a = b = 2.16 nm和γ= 120o的六方柱状相（*Φ*H）结构。随着温度升高，在低角度区域的衍射峰向低角度区域移动，且强度逐渐减弱，这是由于热膨胀引起的。与PMTS和PMT2S相同，在高角度区域，2θ= 19o (d = 0.46 nm)和2θ= 24o (d = 0.37 nm)的两个衍射峰分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 19o)及苯并菲液晶基元之间π*-*π堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 24o)。从Figure 3-11中可以清楚的看到，PMT3S，PMT4S和PMT6S的π*-*π衍射峰的强度比PMTS和PMT2S强，这说明了PMT3S, PMT4S和PMT6S里的苯并菲液晶基元比PMTS和PMT2S里的排列更有序。

Table 3-3 The 2*θd*-spacing values and calculated length of the mesogenic units.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sample | 2*θ* (o)a | *D*-spacing (nm)a | Calculated diameter of the *Φ* (nm) |
| PMTS | 5.01 | 1.76 | 1.76 |
| PMT2S | 5.12 | 1.73 | 1.73 |
| PMT3S | 4.77 | 1.85 | 2.12 |
| PMT4S | 4.71 | 1.88 | 2.16 |
| PMT6S | 4.62 | 1.92 | 2.21 |

A. Obtained from the One-dimensional WAXD experiments.

从1D WAXD测试的结果得出，当柔性间隔基n≥3后，由于柔性间隔基去偶合的作用，聚合物中π*-π*作用随着柔性间隔基的增长而增大，因此，PMT6S里的苯并菲液晶基元更能表现出其小分子自主装的性质，排列最有序，其形成的柱子直径也是最大的。通过1D WAXD计算得出PMT6S柱子直径为2.21 nm，而模拟计算得出的苯并菲液晶基元的长度为2.3 nm，说明了其液晶基元的排列近乎与主链相互垂直。Table 3-3列出了所有聚合物对应的d值，如Figure 3-12相图所示，该类聚合物随着柔性间隔基的增长，其相结构变化为：ΦR (PMTS)→ΦN (PMT2S)→ΦH (PMT3S, PMT4S和PMT6S) 。



Figure 3-12 The phase diagram of PMTS and PMTSn(n is the number of the alkyl spacer, n = 2, 3, 4, 6).

为了更近一步的清晰的解释聚合物的分子结构，我们对聚合物的剪切样品进行了2D WAXD测试。Figure 3-13是聚合物在室温下的2D WAXD衍射花样图。所有聚合物都是在其玻璃化转变温度以上，用镊子拉丝进行取向，在测试过程成，

X射线方向与聚合物的剪切方向垂直。

如Figure 3-13（a）所示，PMT2S在低角度区域赤道线有一对尖锐的衍射弧，从二维衍射图谱的衍射弧导出的一维衍射数据，其对应的d值大小为1.73 nm，这与1D WAXD测试出在低角度区间对应的d100值(1.73 nm)相一致，进而证实了

PMT2S形成了*Φ*结构。与PMT2S测试结果相同，PMT3S(Figure 3-13(c)), PMT4S(Figure 3-13(d))和PMT6S(Figure 3-13(e))在低角度区域赤道线都出现了一对尖锐的衍射弧，其导出的一维对应的d值大小列于Table 3-3, 分别为: 1.85 nm，



1.88 nm和1.92 nm.2D WAXD测试结果得出的d值大小，与1D WAXD测试出的d100相一致，从而进一步说明了聚合物形成的柱状相结构。

Figure 3-13 2D WAXD pattern of PMT2S (a), PMT3S (b), PMT4S (c) and PMT6S (d) with the X-ray beam perpendicular to the fiber direction.

### 3.3.4 柔性间隔基对苯并菲侧链型液晶高分子相行为的影响

基于以上DSC, POM和1D/2D WAXD的实验结果，随着柔性间隔基长度的增加，无柔性间隔基聚合物PMTS和不同柔性间隔基长度的聚合物PMTnS (n = 2, 3, 4, 6)表现出了三种相行为，其相行为和相结构的变化过程如Figure 3-14所示。第一，当没有柔性间隔基时，PMTS形成了稳定的四方柱状相结构，其液晶相形成的机理是由于甲基丙烯酸主链与苯并菲液晶基元之间强的偶合作用。第二，当n = 2时，PMT2S形成了稳定的柱状相列相的结构，其液晶相形成的机理与PMTS相似，但其主链与侧基之间偶合作用没有PMTS那么强，因此其相结构与PMTS有所不同。第三，当n = 3, 4, 6时，聚合物形成了稳定的六方柱状相结构，其液晶相形成的机理是由于柔性间隔基去偶合作用，苯并菲液晶基元不受到主链的约束，因此苯并菲液晶基元可通过分子间π*–*π相互作用，相互堆叠形成了六方柱

状相。对此，随着柔性间隔基长度的增加，聚合物的*π*-*π*堆积作用增大，有序性增加，而稳定性有所下降，玻璃化转变温度和清亮点逐渐降低。



Figure 3-14 Schematic drawing of the polymers.

## 3.4 本章小结

本章成功合成了一系列不同长度柔性间隔基苯并菲侧链型液晶单体MTS和MTnS (n = 2, 3, 4, 6, 10)。通过自由基聚合，得到了分子量相似的苯并菲侧链型液晶高分子。通过DSC、POM、1D和2D WAXD对此类苯并菲液晶聚合物的液晶相行为及相结构进行了详细的研究。实验结果表明，柔性间隔基长度对苯并菲侧链型液晶高分子相行为和相结构具有重要的影响。在没有柔性间隔基(PMTS)和柔性间隔基较短(n = 2)(PMT2S)时，由于庞大的苯并菲液晶基元受到主链的约束，苯并菲液晶基元将尽可能充分利用主链四周围的空间，表现出与甲壳型液晶相似的相行为，苯并菲液晶基元与主链一起构筑形成了柱状相结构。通过WAXD表征得出，随着柔性间隔基长度的增加，聚合物的液晶相从由主链与苯并菲液晶基元一起构筑的柱状相结构向由苯并菲液晶基元自组装堆积而形成的六方柱状相结构的转变，同时π-π堆积相互作用增大，但聚合物液晶相稳定性逐渐降低，其玻璃化转变温度和清亮点都随柔性间隔基的增长而降低。本章研究结果为该类苯并菲聚合物柱状相的稳定和取向提供了理论基础，也对增强材料的功能性提供了理论依据，研究工作具有较大的理论和实际意义。

参考文献

[1] Percec V and Pugh C. Side Chain Liquid Crystal Polymers, ed. C. B. McArdle, Blackie and Sons, Glasgow, 1989, ch. 3.

[2] Percec V and Tomazos D. Comprehensive Polymer Science, First Suppl., ed. S. L. Aggarwal and S. Russo, Pergamon Press, Oxford, 1992, ch. 14.

[3] Yang C A, Tan Q, Zhong G Q, Xie H L, Zhang H L, Chen E Q, Zhou Q F. Structure-property relationship of a series of novel mesogen-jacketed liquid-crystalline polymers containing semirigid side chain with different numbers of alkoxy terminal groups [J]. Polymer, 2010, 51: 422-429.

[4] Julien I, Raphael M, Laurent D, Fred e ic C, Harald B, oann O, Je om e C, David B, Gabriele D'A, Otello M R, Luca M, Claudio Z. Charge Dissociation at Interfaces between Discotic Liquid Crystals: The Surprising Role of Column Mismatch [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136: 2911-2920.

[5] Danli Z, Ibtissam T D, Yiming X, Farid K, Navaphun K, Martin B, Daniel G, Beno t H, Bertrand D, Dimitri A I, Emmanuelle L, David K, Fabrice M, Andre- Jean A. Intertwined Lamello-Columnar Coassemblies in Liquid-Crystalline Side-ChainΠ-Conjugated Polymers: Toward a New Class of Nanostructured Supramolecular Organic Semiconductors [J]. Macromolecules, 2014, 47: 1715-1731.

[6] Finkelmann H, Michael H, Michael P, Ringsdorf H. Liquid crystalline polymers with biphenyl-moieties as mesogenic group [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1978, 179: 2541-2544.

[7] Finkelmann H, Ringsdorf H, Wendorff J H. Model considerations and examples of enantio tropic liquid crystalline polymers. Polyreactions in ordered systems, 14 [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1978, 179: 273-276.

[8] Gemmell P A, Gray G W, Lacey D, Alimoglu A K, Ledwith A. Polymers with rigid anisotropic side groups: 2. Synthesis and properties of some side chain acrylate and methacrylate liquid crystal polymers containing the 4′-alkylbiphenyl-4-yl moiety [J]. Polymer, 1985, 26: 615-621.

[9] Yamaki S, Nakagawa M, Morino S, Ichimura K. Effect of Methylene Spacers in Poly(methacrylate) s Bearing Styrylpyridine Side Chains on the Ability to Control Liquid Crystal Alignment [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202: 354-361.

[10] Percec V, Hahn B. Liquid-crystalline polymers containing heterocycloalkanedyl groups as mesogens. 7. molecular-weight and composition effects on the phase-transitions of poly(methylsiloxane) s and poly (methylsiloxane -co-dimethylsiloxane) s containing 2-[4-(2(s) -methyl-1-butoxy) phenyl] -5-(1, 1 -undecanyl) -1, 3, 2-dioxaaborinane side groups [J]. Macromolecules, 1989, 22: 1588-1599.

[11] Chain S H, Rodriguezparada J M, Percec V. Liquid-crystalline polymers containing heterocycl oalkanedyl groups as mesogens. 1. liquid-crystalline polymethacrylates and polyacrylates containing 1, 3-dioxane- 2, 5-diyl groups as mesogens in the side-chain [J]. Makromolekulare Chemie, 1987, 188: 1017-1031.

[12] H ser B, Spiess H W. Macroscopic alignment of discotic liquid-crystalline polymers in a magnetic field [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1988, 9: 337-343.

[13] Ringsdorf H, Wus tefeld R, erta E, Ebert M, Wendorff J H. Induction of Liquid Crystalline Phases: Formation of Discotic Systems by Doping Amorphous Polymers with Electron Acceptors [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1989, 28: 914-918.

[14] Stewart D, S. Mchattie G, T Imrie C. Convenient synthesis of a discotic side group liquid crystal polymer [J]. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8: 47-51.

[15] Boden N, Bushby R J, Lu Z B. A rational synthesis of polyacrylates with discogenic side groups [J]. Liquid Crystals, 1998, 25: 47-58.

[16] Imrie C T, Inkster R T, Lu Z, Ingram M D. Discotic side group liquid crystal polymer electrolytes [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2004, 408, 33-43.

[17] Xing C M, Lam J W Y, Zhao K Q, Tang B Z. Synthesis and liquid crystalline properties of poly(1-alkyne) s carrying triphenylene discogens [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 2960-2974.

[18] Yu Z Q, Jacky W Y Lam, Keqing Zhao, Zhu C Z, Yang S, Lin J S, Li B S, Liu J H, Chen E Q, Tang B Z. Mesogen jacketed liquid crystalline polyacetylene containing triphenylene discogen: synthesis and phase structure [J]. Polymer Chemistry, 2013, 4: 996-1005.

[19] Al-Lawati Z H, Bushby R J, Evans S D. Alignment of a Columnar Hexagonal Discotic Liquid Crystal on Self-Assembled Monolayers [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 7533-7539.

[20] Werth M, Spiess H W. The role of the spacer in discotic polymers [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1993, 14: 329-338.

[21] Paraschiv I, de Lange K, Giesbers M, van Lagen B, Grozema F C, Abellon R D, Siebbeles L D A, Sudholter E J R, Zuilhof H, Marcelis A T M. Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides with pendant triphenylene groups [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 5475-5481.

[22] H ser B, Pakula T, Spiess H W. Macroscopic ordering of liquid-crystalline polymers with discotic mesogens [J]. Macromolecules, 1989, 22: 1960-1963.

# 第4章 分子量对苯并菲侧链型液晶高分子相行为影响的研究

## 4.1 前言

侧链型液晶高分子的相行为，除了与本身的化学结构，如聚合物主链的性质及其等规度大小，柔性间隔基的长度，液晶基元的种类和端基的种类和长度等主观因素相关外[1]，还与聚合物的分子量的大小及其分布宽度等次级因素有关[2-10]。通常情况下，在侧链型液晶高分子中，只有当分子量大于一定程度时，分子量对聚合物的相行为，如玻璃化温度等影响较小。但低于这个数值时，玻璃化温度随着分子量的增加而增大，而其相结构及其相转变温度则与聚合物的化学结构相关。

目前已有许多相关的文献报道了分子量大小对液晶相行为影响，我们课题组在这方面的研究也取得了一定的成果，例如：我们课题组通过ATRP的方法，成功合成一系列不同分子量的聚2, 5-二（（4-十八烷氧基）苯氧羰基））苯乙烯，其分子

量从1.2×104 g mol-1增加到11.5×104 g mol-1，分子量分布宽度在1.4以内，并详细考察了该系列聚合物的相结构变化。研究结果表明，当分子量*M*n＜4.6×104 g mol-1时，聚合物只能形成近晶A相。当分子量*M*n＞4.6×104 g mol-1时，随着温度的增加，聚合物相转变过程为侧基结晶↔ 近晶A↔ 重入各相同性相

↔柱状相↔各相同性相[11]。Tomikawa N.等合成了聚6-(4-(4′-氰基苯基)苯氧基)己基丙烯酸酯，研究结果发现，当分子量*M*n＜2×104 g mol-1时，随着温度逐渐降低，该聚合物先后形成向列相、近晶A相和向列相重入相；而分子量*M*n ＞2×104 g mol-1时，聚合物仅仅形成了向列相[12]。赵等通过ATRP合成了一系列不同分子量的聚2, 5-二（（4-丁氧基）苯氧羰基）苯乙烯。研究结果表明，当分子量*M*n≤2.42×104 g mol-1时，聚合物形成无定形态。当分子量*M*n≥3.36×104 g mol-1时，聚合物形成各向同性重入相，即在低温时，形成各向同性相。而在高温时，形成了六方柱状相。并且随着分子量的增大，聚合物出现高温柱状相的温度越低

[13]. Percec V.等的研究结果也表明了分子量对聚合物相行为影响的重要性[14-16]。虽然已经有大量的文献报道了分子量对侧链型液晶高分子相行为及相结构

的影响，但大多都是以棒状液晶基元为主，对以盘状液晶基元的研究相对较少。据我们所了解得知，关于分子量对基于苯并菲为液晶基元的侧链型液晶高分子相行为和相结构影响的研究，目前尚未见有报道。因此，为了更进一步了解苯并菲侧链型液晶高分的相行为和相结构，我们采用ATRP的方法成功合成了两个系列的不同分子量的苯并菲侧链型液晶高分子(PMTS和PMT6S)，其结构和结果如Figure 4-1所示。



Figure 4-1 The chemical structure of PMTS(a) and PMT6S (b).

在本章工作是以CuBr/PMDETA为催化剂，溴乙苯(BEB)为引发剂，采用原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成了两系列不同分子量的聚甲基丙烯酸苯并菲酯：一系列是聚甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(PMTS)，该系列苯并菲液晶基元不通过柔性间隔基直接连接到甲基丙烯酸主链上，其结构如Figure 4-1（a）所示。另一系列是聚甲基丙烯酸-(6-(3, 6, 7,10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(PMT6S)，该系列苯并菲液晶基元通过六个亚甲基为柔性间隔基连接到甲基丙烯酸主链上，其结构如Figure 4-1（a）所示。通过DSC，POM，1D和2D WAXD详细对比考察了分子量对两系列聚合物液晶相行为和相结构的影响。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 试剂部分

本章实验所用药品和试剂见附录A。

### 4.2.2 仪器和测试

本章实验所用仪器及测试条件、方法见附录B。

### 4.2.3 引发剂，催化剂的制备

#### 4.2.3.1 溴乙苯(BEB)的制备

在干燥250 mL三口瓶中加入乙基苯(20.0 g)，*N-*溴代丁二酰亚胺(NBS) (26.86

g）和过氧化苯甲酰(BPO) (0.1 g)后，以100 mL四氯化碳(CCl4)为溶剂，加热回流

8 h。待反应体系变透明，且表面有固体物悬浮时，停止反应，过滤，旋干CCl4，减压蒸馏，得到无色液体，于低温下储存备用。产率为：70%。

1H NMR (δ, ppm, CDCl3): 7.49-7.41 (d, 2H, Ar-***H***), 7.36-7.29 (m, 2H, Ar-***H***),

7.29-7.33 (d, 1H, Ar-***H***), 5.17-5.23 (m, 1H, -C***H***Br-), 2.05-2.08 (d, 3H, -C***H***3).

#### 4.2.3.2 溴化亚铜的制备

在干燥的500 mL烧杯中加入CuSO4·5H 2O (20.0 g, 0.08 mol)和KBr (14.8 g,

0.12 mol），以适量蒸馏水溶解完全后，在搅拌下缓慢加入NaHSO3水溶液，待得到大量白色粉末沉淀，将烧杯放入冰箱中静置，倒掉上层清液，抽滤，用蒸馏水洗两次后，再分别以无水甲醇、无水乙醚依次洗涤三次，得到淡黄色粉末固体后，快速将固体置于室温下真空干燥24 h。密封干燥储存备用。

### 4.2.4 单体的合成

单体MTS和单体MT6S的合成在第二章和第三章已经报道，因此在本章中不再详细说明，其合成路线如Figure 4-2所示。



Figure 4-2 Synthetic route of the monomers.

### 4.2.5 原子转移自由基聚合(ATRP)

采用ATRP活性聚合方法，通过调控引发剂和单体的初始投料比，成功合成两系列不同分子量的聚甲基丙烯酸苯并菲酯(PMTS 和PMT6S)，其合成路线见

Figure 4-3。典型的合成步骤如下： 将单体、BEB、催化剂CuBr和PMDETA按n: 1: 3: 3 (n为设计的聚合度)的摩尔比例加入到干净的试管中，然后以氯苯作溶剂，将其配制成30%的溶液。经液氮冷冻-抽真空-充氮-解冻循环五次后，真空封管，将反应的试管置于75 oC恒温油浴中反应12 h后，取出试管，放入冰水浴中停止聚合。打开反应试管，为除去体系中的络合物，用10 mL THF稀释聚合物，再将稀释后的聚合物溶液通过装有Al2O3的柱子，然后用无水甲醇(500 mL)沉淀，得到白色聚合物，离心分离，溶解，再沉淀，离心两次，以除去未反应的单体，真空干燥。收率为：75%。



Figure 4-3 Synthetic route of the polymers.

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 聚合物的合成与表征

我们通过ATRP，成功合成了两系列不同分子量的聚甲基丙烯酸苯并菲酯

（PMTS和PMT6S）。通过GPC我们进一步测得了两个系列聚合物的分子量(*M*n)以及分子量分布(PDI, *M*w/*M*n)，其测试结果分别列于Table 4-1和Table 4-2中。

两个系列聚合物的GPC测试曲线图如Figure 4-4(a) PMTS和（b）PMT6S所示。从Figure 4-4中可以看到，随着分子量的增大，流出时间逐渐减少，但GPC曲线仍保持为对称的单峰，且分布较窄，说明得到了不同分子量且分子量分布较窄的聚合物。Figure 4-4（a）是PMTS系列的GPC曲线图，聚合物P-1 ~ P-10的流出时间变短，对应了分子量从0.76×104 g mol-1增加到7.62×10 4 g mol-1。同样，从Figure 4-4 (b) PMT6S系列的GPC曲线图中观察到，聚合物P6-1 ~ P6-7的分子量从0.78

×10 4 g mol-1增加到5.58×10 4 g mol-1. 两个系列的分子量分布宽度都在1.3以内

（1.30 (PMTS)和1.20 (PMT6S))，表明我们通过活性聚合的方法成功合成了两系列不同分子量且分子量分布窄的聚合物[17-19]。





Figure 4-4 GPC trace of the polymers PMTS(a) and PMT6S (b).

Table 4-1 Molecular characteristics and properties of PMTS.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sample | *M*n(×10 4)a | PDIa | Td(oC)b | Ti(oC)c | Tg(oC)d | LCc |
| P-1 | 0.76 | 1.12 | 378 | --- | 108 | No |
| P-2 | 1.33 | 1.09 | 379 | --- | 110 | No |
| P-3 | 2.03 | 1.19 | 380 | 211 | 128 | Yes |
| P-4 | 2.45 | 1.22 | 381 | 212 | 131 | Yes |
| P-5 | 2.76 | 1.24 | 384 | 219 | 140 | Yes |
| P-6 | 3.60 | 1.22 | 381 | 226 | 148 | Yes |
| P-7 | 3.86 | 1.25 | 382 | 226 | 152 | Yes |
| P-8 | 4.41 | 1.29 | 384 | 228 | 153 | Yes |
| P-9 | 5.91 | 1.30 | 383 | 231 | 155 | Yes |
| P-10 | 7.62 | 1.28 | 382 | 232 | 155 | Yes |

A. Obtained from Waters 1515 instrument, linear PS as standards.

B. The temperatures at 5% weight loss of the samples under nitrogen (Td(N2)) were measured by TGA heating experiments at a rate of 20 oC min-1.

C. Evaluated by POM at a heating and cooling rate of 10 oC min-1.

D. Evaluated by DSC during the second heating process under N2 atmosphere, at a rate of 10

OC min-1.

Table 4-2 Molecular characteristics and properties of PMT6S.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sample | *M*n(×10 4)a | PDIa | Td(oC)b | Ti(oC)c | LCc |
| P6-1 | 0.78 | 1.15 | 377 | 56 | Yes |
| P6-2 | 0.99 | 1.14 | 379 | 69 | Yes |
| P6-3 | 1.23 | 1.11 | 375 | 74 | Yes |
| P6-4 | 1.81 | 1.10 | 382 | 86 | Yes |
| P6-5 | 2.64 | 1.11 | 371 | 86 | Yes |
| P6-6 | 4.69 | 1.14 | 378 | 86 | Yes |
| P6-7 | 5.58 | 1.19 | 381 | 85 | Yes |

A. Obtained from Waters 1515 instrument, linear PS as standards.

B. The temperatures at 5% weight loss of the samples under nitrogen (Td(N2)) were measured by TGA heating experiments at a rate of 20 oC min-1.

C. Evaluated by POM at a heating and cooling rate of 10 oC min-1.

### 4.3.2 分子量对聚合物相结构与相转变影响的研究

#### 4.3.2.1 聚合物相转变的DSC研究

我们通过TGA, DSC和POM对聚合物热稳定性和液晶性进行了表征。TGA结果表明，所有聚合物都具有较好的热稳定性，在失重5%时的温度都在370 oC以上。从Table 4-1和Table 4-2的TGA测试结果看出，对比PMTS系列和PMT6S系列，在分子量相似的情况下，PMTS比PMT6S的分解温度要高出~5 oC。这可能是由于PMTS的苯并菲液晶基元与甲基丙烯酸主链之间不存在柔性间隔基，在强的偶合作用下，苯并菲液晶基元紧紧围绕在主链的周围，因此在一定程度上保护了甲基丙烯酸主链的热分解。

通过DSC，对聚合物的相转变进行了研究。为了更好的观察聚合物的相转变，从而必须消除热历史对聚合物相转变温度的影响，在测试前我们首先按照前面几章的方法，对聚合进行了热历史的消除，先将所有聚合物以20 oC min-1从30 oC升温到300 oC，后以10 oC min-1的降温速率降至0 oC，最后以10 oC min-1的升温速率再次升温至300 oC进行测试。两系列聚合物第二次升温的DSC曲线图如Figure 4-5所示，其测试结果分别列于Table 4-1和Table 4-2。从Figure 4-5（a）

PMTS系列的DSC图中可以看出，不管分子量的大小，该系列聚合物只存在一个玻璃化转变温度，这与甲壳型液晶的性质相似。从Table 4-1的DSC测试数据结果看到，随着分子量的增加，其玻璃化转变温度逐渐增大。而PMT6S系列，如Figure 4-5（b）所示，与PMTS系列不同，不管分子量的大小，PMT6S系列在

DSC测试曲线中都可观察到一个明显的吸热峰，结合文献[20]以及POM的测试结果，证实该吸热峰对应的是聚合物由液晶相→各向同性相的转变温度。





Figure 4-5 DSC curves of PMTS(a) and PMT6S (b) during second heating.

#### 4.3.2.2 聚合物相结构的POM观察

通过偏光显微镜(POM)，我们能够直观的观察到聚合物的液晶织构及其相转变温度等，也更进一步证实DSC测试结果。为了保持与DSC的测试条件相一致，我们对聚合物采取了相同升降温速率，并升高到同一温度(PMTS 200 oC, PMT6S 110 oC)后在室温下观察聚合物形成的液晶织构。PMTS系列和PMT6S系列形成的典型液晶织构POM图如Figure 4-6所示。POM测试结果表明，PMTS系列和

PMT6S系列形成了两种不同类型的液晶结构。

在PMTS系列中，我们以聚合物P-6为例子说明，其POM图如Figure 4-6（a）所示。在室温下，P-6形成了七彩的双折射现象，当升温至148 oC时，P-6开始流动，但仍保持七彩的双折射现象。随着温度继续升高，超过了226 oC后，视野一片黑暗，说明P-6进入了各向同性相。当从226 oC缓慢降温至室温时，在整个过程中没有再次观察到双折射现象。产生这种现象的原因是因为，苯并菲液晶基元与主链之间不存在柔性间隔基，庞大的苯并菲液晶基元迫使主链不得不伸直开，因此苯并菲液晶基元就紧紧的围绕在主链的周围，表现出了与甲壳型液晶相似的性质，其液晶相行为由主链和液晶基元一起构筑。通过POM测试，聚合物P-1和P-2不管在升温还是降温过程，都观察不到双折射显现，因此，我们初步判定P-1和P-2为无定形态存在。对聚合物P-3, P-4，P-5，P-7，P-8, P-9和P-10的POM测试结果与P-6相同，聚合物对应的液晶相到各向同性相的转变温度(Ti)列于Table 4-1。从POM测试结果看出，随着分子量的增加，PMTS系列聚合物的清亮点随之增加，从211 oC增加到231 oC。从Figure 4-7（a）清亮点随温度

变化的图中，我们可以更直观的看到PMTS系列的清亮点和玻璃化转变温度都随分子量增大的而增大。





Figure 4-6 Texture of polymer P-6(a) and P6-6 (b) (200×).

在PMT6S系列中，我们以聚合物P6-6为例说明，其POM图如Figure 4-6（b）所示。在室温下，P6-6为七彩的双折射，随着温度的升高，P6-6慢慢形成了柱状相典型的扇形焦锥织构（见Figure 4-6（b）），说明P6-6形成了柱状相。随着温度继续升高，其液晶织构慢慢消失，在86 oC后，视野一片黑暗，说明P6-6进入了各向同性相，测试结果与DSC相一致（见Figure 4-5（b））。当从清亮点86 oC缓慢降温至室温时，可以再次观察到柱状相典型的扇形焦锥织构如Figure 4-6（b）所示，因此，我们可以说明P6-6的随温度变化的相转变为柱状相↔各向同性相。P6-1，P6-2，P6-3，P6-4, P6-5和P-7的POM测试结果与P6-6相似，相转变都为柱状相↔各向同性相，其相转变温度测试结果列于Table 4-2。从表中测试结果看出，分子量的大小对PMT6S系列的相行为有较大的影响。在*M*n＜1.81×10 4 g mol-1时，随着分子量的增加，PMT6S系列的相转变温度从56 oC升高到了86 oC；当*M*n＞1.81×10 4 g mol-1后，PMT6S系列的清亮点将不受到分子量大小的影响，分子量继续增加，其清亮点保持在86 oC。这是因为，在PMT6S系列中，在*M*n＜1.81×10 4 g mol-1时，随着分子量的增加，分子链的刚性逐渐的增强从而导致侧链苯并菲液晶基元的热运动受到限制，从而需要较高的温度才能使聚合物通过苯并菲液晶基元的热运动而进入各向同性相，故在此分子量下PMT6S系列的相转变温度随着分子量的增加而逐渐升高；当聚合物分子量达到一定值时，*M*n＞1.81×10 4 g mol-1后，随着分子量的增加，PMT6S系列分子链刚性对侧链苯并菲液晶基元的热运动影响较小，因此，聚合物的相转变温度基本保持稳定不变。从Figure 4-7（a）中可以看出，当分子量小于1.81×10 4 g mol-1时，随着分子量的增加，PMT6S系列的相转变温度逐渐升高，当分子量达到1.81×10 4 g mol-1

后，其相转变温度基本保持不变为86 oC。





Figure 4-7 The transition temperatures of the series of PMTS(a) and PMT6S (b).

#### 4.3.2.3 聚合物相转变的1D WXRD研究

我们通过1D WAXD的测试，对聚合物相行为和结构进行了进一步的研究。我们将约50 mg的聚合物置于用锡箔纸制备的样品槽内，以便进行测试及退火处理。为了保持与DSC和POM测试结果相一致，在退火过程中，我们对样品加热到与DSC和POM相同的温度(PMTS 200 oC, PMT6S 110 oC)后，以相同速率降至室温。在1D WAXD测试过程中，为了避免聚合物的热分解，测试温度不超过

300 oC.1D WAXD测试结果表明：PMTS系列和PMT6S系列为两个不同的相结构，与DSC和POM测试结果相一致。

Figure 4-8分别为聚合物P-1和P-2的二次升温1D WAXD图谱。以聚合物P-1为例说明，从Figure 4-8（a）中看到，不管在低角度区域(~ 5o)还是高角度区域(~ 23o)，都为弥散的衍射峰，说明聚合物P-1和P-2为无定型态，与POM测试结果相一致。



Figure 4-8 1D WAXD patterns of P-1 during the second heating(a) and subsequent cooling (b).

PMTS系列中，我们以聚合物P6-6为例说明，Figure 4-9分别为聚合物P-6的二次升温和二次降温的1D WAXD图谱。从图中看出，在室温下，P-6出现了三个明显的衍射峰，一个是在低角度区域(~ 5o)，另外两个是在高角度区域(~ 20o和24o)。在低角度区域的峰，说明P-6形成了有序结构；而高角度区域的两个衍射峰分别为：2θ= 20o (d = 0.44 nm)对应的是苯并菲液晶基元烷烃尾链的衍射峰，2θ= 23o (d = 0.39 nm)对应的是苯并菲液晶基元间π-π堆叠的衍射峰。随着温度的升高，低角度区域的峰对应的d100值逐渐增大，如Figure 4-10（a）所示。同时，随着温度的升高，在低角度区域，二级衍射峰越来越明显，以在150 oC下为例，两个衍射峰对应的d值大小分别为1.83 nm和1.65 nm，其对应的指标化为（100）和（010），计算可得出其晶胞参数为a = 1.83 nm，b = 1.65 nm和γ= 90o，说明P-6形成了四方矩形的结构，表现出的柱状相与大多甲壳型液晶的性质相同[21]。在第二章中我们已经计算得出P-6形成了四方柱状相（*Φ*R）结构，是苯并菲液晶基元与主链一起构筑形成的。对聚合物P-3, P-4，P-5，P-7，P-8, P-9和P-10的1D WAXD测试结果与P-6相同，说明PMTS系列中能形成液晶的聚合物都形成了稳定的四方柱状相结构。

Figure 4-9（b）为聚合物P-6的二次降温1D WAXD图谱，从图中看出，P-6在降温过程中与升温过程相同，都形成了四方柱状相的结构。不同的是，在降温过程中，在低角度区域，其衍射峰强度较升温过程要高，说明了在热处理后P-6的有序度有一定的增加，证实了该类聚合物有利于在电性能上的实际应用[22, 23]。



Figure 4-9 1D WAXD patterns of the P-6. First heating(a) and subsequent cooling (b).

Figure 4-10（a）为聚合物P-6的d值(d100)随温度的变化曲线图，从图中可以看到，在升温过程中，聚合物P-6的d100只随着温度的升高而逐渐增大，并没有出现明显的转变过程。同样，在降温过程中，d100也只随温度的降低而逐渐减小，表明了聚合物P-6形成稳定的液晶相结构，与DSC测试结果一致。不管是在升温还是降温过程，d值大小的变化并不是很大，在升温过程中，其对应的d值从

1.76 nm增加到1.91 nm。





Figure 4-10 *d*-spacing of diffraction peaks of P-6 (a) and P6-6 (b) as functions of temperature measured during the first heating and subsequent cooling in the low angle region of 1D WAXD powder.

在PMT6S系列中，我们以聚合物P6-6为例说明，Figure 4-11分别为聚合物P6-6的二次升温和二次降温的1D WAXD图谱。当引入六个亚甲基为柔性间隔基后，PMT6S系列的相结构与PMTS系列的完全不同。以P6-6为例子说明。从Figure 4-11（a）聚合物P6-6的二次升温1D WAXD图中看出，在低温下，在低角度区域2θ= 4.60o和2θ= 8.01o出现了两个衍射峰，随着温度的升高，在低角度区域的两个衍射峰以及在高角区域的两个弥散的衍射峰的强度逐渐变弱，并向低角度移动，这是由于热膨胀的原因导致的。在低温下，低角度区域的两个衍射峰对应的d值大小分别为1.92 nm和1.10 nm，其对应的比值为1: 31/2，这两个衍射峰指标化为（110）和（200），证明P6-6形成了长程有序的六方柱状相（*Φ*H）结构，通过计算得到其对应的晶胞参数为：a = b = 2.21 nm，γ= 120o。与P-6 (a = 1.83 nm)形成的柱子尺寸相比较，P6-6 (a = 2.21 nm)具有较大的尺寸，是由于P6-6在柔性间隔基去偶合的作用下，苯并菲液晶基元能更好的排布。在降温过程中，如Figure 4-11（b）所示，P6-6在低温下，低角度区域又出现了与升温前相同的两个衍射峰，说明P6-6又形成了六方柱状相结构。Figure 4-10（b）为P6-6对应的d100与温度之间的关系图，从图中可以看到，在升温过程中，聚合物P6-6的d100只随着温度的升高而逐渐增大，没有出现明显的转变过程；在降温过程中，d100也只随温度的降低而逐渐减小，表明了聚合物P6-6形成较为稳定的液晶相结构，这与DSC测试结果一致。不管是在升温还是降温过程，d值大小的变化并不是很大，P6-6在升温过程中只，其d值从1.91 nm增加到1.93 nm。



Figure 4-11 1D WAXD patterns of the P6-6 during the first heating(a) and subsequent cooling (b).

与P-6相似，P6-6在高角度区域2*θ*= 19o (d = 0.46 nm)和2*θ*= 24o (d = 0.37 nm)出现了两个弥散的衍射峰，分别代表了苯并菲液晶基元尾链的衍射峰和苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠的衍射峰。不同的是，P6-6中苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠的衍射峰强度要比P-6的强，这是因为在柔性间隔基去偶合的作用下，聚合物P6-6中侧基苯并菲液晶基元能够自组装形成柱状相[24]，因此P6-6形成较强的π *-*

*π*作用是苯并菲液晶基元之间产生的。从1D WAXD的测试结果得出P6-6形成了六方柱状相结构，其柱子直径为2.21 nm，而苯并菲液晶基元在烷烃尾链完全伸直开的直径为2.3 nm，因此可以得出，P6-6的分子平面几乎垂直于其形成柱子的轴心。

#### 4.3.2.4 聚合物的2D WXRD研究

为了更清晰的了解聚合物的液晶相结构，我们对聚合物的剪切样品进行了2D WAXD测试。以P-6和P6-6为例说明，其在室温下测试的2D WAXD衍射花样图如Figure 4-11所示。以镊子分别对P-6在220 oC下，P6-6在75 oC下进行取向，测试时，X射线的方向与聚合物剪切方向垂直。对于P-6，如Figure 4-12（a）所示，低角度区域赤道线有一对尖锐的衍射弧，对应的d值大小为1.83 nm，与1D WAXD测试结果d100 = 1.83 nm相一致，说明了P-6为四方柱状相结构。

对于P6-6，如Figure 4-12（b）所示，在低角度区域赤道线有一对尖锐的衍射弧，它的2*θ*= 4.74o，对应的d值大小为1.92 nm，由于2D WAXD与1D WAXD的探测器强度不一样，因此，在P6-6的2D WAXD衍射图中，没有观测到如1D

WAXD中的第二级衍射峰，但这足以说明P6-6形成的柱状相的法线方向与纤维

方向是相互平行的。同时，在高角度区域也存在一对衍射弧，其2*θ*= 24.05o，对应的d值大小为0.37 nm。结合1D WAXD的测试结果，2D WAXD衍射图中在低角度区域的衍射弧(d = 1.92 nm)，为P6-6在1D WAXD测试中对应的d100；而在高角度区域的衍射弧(d = 0.37 nm)，为P6-6在1D WAXD测试中对应苯并菲液晶基元间形成的π*-π*相互作用。



Figure 4-12 2D WAXD pattern of P-6 (a) and P6-6 (b) at room temperature with the X-ray beam perpendicular to the fiber direction.

#### 4.3.2.5 聚合物的电子密度图模拟

我们通过1D WAXD测试得出的数据结果，对P-6和P6-6进行了电子密度的模拟，其模拟得出的电子密度图如Figure 4-13所示。从Figure 4-12(a) P-6的电子密度图中我们可以清楚的看到，在电子密度较低的绿色区域对应的是苯并菲液晶基元烷烃尾链的部分；而在电子密度最高的红色区域，对应的是苯并菲液晶基元堆积的部分；被红色包裹在中心的蓝色区域对应的是聚合物形成的柱子中心。在模拟出的电子密度图中观测到的柱子直径与1D WAXD计算的结果相一致，证实了苯并菲液晶基元是以主链为柱子中心，围绕在主链四周与主链一起构筑形成的柱状相。从Figure 4-13(b) P6-6的电子密度图中我们可以清楚的看到，其结果与P-6完全不同，在电子密度较低的蓝色区域对应为主链形成；而电子密度最高的红色区域对应为苯并菲液晶基元π*-π*堆积自组装形成柱状中心。且在模拟的电子密度图中观测到的柱子直径与1D WAXD计算的结果相一致。



Figure 4-13 The reconstructed relative electron density maps of the 2D rectangular lattice of P-6 (a) and 2D hexagonal lattice of P6-6 (b).

### 4.3.3 分子量对苯并菲侧链型液晶高分子相行为的影响

为了更清晰更直观的了解PMTS系列和PMT6S系列形成的不同柱状相结构，我们分别对PMTS和PMT6S形成的柱状相堆叠方式和分子动力学结构进行了模拟，其模拟示意图如Figure 4-14所示。从Figure 4-14（a）中看到，PMTS系列形成的柱子结构是由苯并菲液晶基元围绕在甲基丙烯酸主链周围一起构筑的，并形成了a = 1.83 nm，b = 1.65 nm，γ= 90o的四方柱状相结构。在柱子分子中，苯并菲液晶基元与主链形成~ 30o的倾斜角。从Figure 4-14（b）中看到，PMT6S系列形成了a = b = 2.21 nm，γ= 120o的六方柱状相结构，是由苯并菲液晶基元自组装形成的，两个相邻的苯并菲液晶基元之间的距离d = 0.37 nm，与2D WAXD测试结果相一致。





Figure 4-14 Simulated results of P-6(a) and P6-6 (b).

## 4.4 本章小结

本章设计并以CuBr/PMDETA为催化剂、BEB为引发剂，采用ATRP方法成功合成两系列不同分子量，且分子量分布窄的聚甲基丙烯酸苯并菲酯（PMTS 和

PMT6S）. PMTS系列是不通过柔性间隔基直接将苯并菲液晶基元连接到甲基丙烯酸主链上的；PMT6S系列苯并菲液晶基元以六个亚甲基为柔性间隔基连接到甲基丙烯酸主链上的。采用GPC、1H NMR、13C NMR对单体和聚合物的化学结构进行了表征，通过DSC、POM、1D/2D WAXD实验结果表明：此两系列聚合物的相行为和相结构与分子量大小有都着非常重要的联系。对于PMTS系列，当*M*n <2.03×10 4 g mol-1时，聚合以无定型态存在，*M*n ≥2.03×104 g mol-1时，PMTS形成由苯并菲液晶基元与主链一起构筑的四方柱状相。同时，在强偶合作用下，

PMTS系列具有较好的热稳定性。对于PMT6S系列，在*M*n＜1.81×10 4 g mol-1时，随着分子量的增加，其相转变温度从56 oC升高到了86 oC；当*M*n＞1.81×104 g mol-1后，清亮点将不受到分子量大小的影响，保持在86 oC。与PMTS系列相反，PMT6S系列形成了六方柱状相(a = b = 2.21 nm)。在去偶合作用下，

PMT6S系列是由苯并菲液晶基元*π*-*π*堆叠自组装形成的六方柱状相。

参考文献

[1] Chen X F, Shen Z H, Wan X Hua, Fan X H, Chen E Q, Ma Y G, Zhou Q F. Mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39: 3072-3101.

[2] Percec V, Nava H, Jonsson H. Functional polymers and sequential copolymers by phase transfer catalysis. 24. The influence of molecular weight on the thermotropic properties of a random copolyether based on 1, 5-dibromopentane, 1, 7-dibromoheptane, and 4, 4′-dihydroxy-α-methylstilbene [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1987, 25: 1943-1965.

[3] Percec V, Keller A. A thermodynamic interpretation of polymer molecular weight effect on the phase transitions of main-chain and side-chain liquid-crystal polymers [J]. Macromolecules, 1990, 23: 4347-4350.

[4] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid crystalline polymers by living polymerization. 10. Influence of molecular weight on the phase transitions of poly(ι-[(4-cyano-4'-biphenylyl) oxy] alkyl vinyl ether) s with nonyl and decanyl alkyl groups [J]. Macromolecules, 1991, 24: 2780-2788.

[5] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid-crystal polymers by living polymerization.

14. Synthesis and characterization of binary copolymers of. omega. -[(4-cyano-4'

-biphenyl) oxy] alkyl vinyl ethers containing undecanyl and hexyl, pentyl and propyl, and undecanyl and propyl pairs of alkyl groups [J]. Macromolecules, 1991, 24: 4963-4971.

[6] Percec V, Wang C S, Lee M. Molecular engineering of liquid crystal polymers by living polymerization [J]. Polymer Bulletin, 1991, 26: 15-22.

[7] Percec V, Kawasumi M. Liquid-crystalline polyethers based on conformational isomerism. 32. Effect of molecular weight on the phase behavior of linear and macrocyclic oligoethers and of linear polyethers based on 1-(4-hydroxy-4'-biphenylyl) -2-(4-hydroxyphenyl) butane and 1, 10-dibromodecane [J]. Macromolecules, 1993, 26: 3663-3675.

[8] Percec V. Molecular design of novel liquid crystalline polymers with complex architecture: Macrocyclics and dendrimers [J]. Pure and Applied Chemistry, 1995, 67: 2031-2038.

[9] Percec V, Ahn C H, Ungar G, Yeardley D J P, Moller M, Sheiko S S. Controlling polymer shape through the self-assembly of dendritic side-groups [J]. Nature, 1998, 391: 161-164.

[10] Percec V, Heck J, Lee M, Ungar G, Castillo A A. Poly(2-vinyloxyethyl 3, 4, 5-tris[4-(n-dodecanyloxy) benzyloxy] benzoate): a self-assembled supramolecular polymer similar to tobacco mosaic virus [J]. Journal of Materials Chemistry, 1992, 2: 1033-1039.

[11] Chen S, Luo H B, Xie H L, Zhang H L. Synthesis and tailoring phase behavior of mesogen jacketed liquid crystalline copolymers based on 2, 5-bis[(4-alkoxyphenyl) oxycarbonyl] styrenes [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51: 924-935.

[12] Tomikawa N, Itoh I, Watanabe J. Molecular weight dependence of phase behavior in side-chain liquid crystalline polymer which exhibits reentrant nematic phase [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44: 381-384.

[13] Zhao Y F, Fan X H, Wan X H, Chen X F, Yi Y, Wang L S, Dong X, Zhou Q F. Unusual phase behavior of a mesogen-jacketed liquid crystalline polymer synthesized by atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 2006, 39: 948-956.

[14] Percec V, Lee M, Jonsson H. Molecular engineering of liquid crystal polymers by living polymerization. II. Living cationic polymerization of 11-[(4-cyano-4′-biphenyl) oxy] undecanyl vinyl ether and the mesomorphic behavior of the resulting polymers [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1991, 29: 327-337.

[15] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid-crystal polymers by living polymerization.

3. Influence of molecular weight on the phase transitions of poly(8-[(4-cyano-4'-biphenyl) oxy]

-octyl vinyl ether) and of poly(6-[4-cyano-4'-biphenyl) oxy] hexyl vinyl ether)[J]. Macromolecules, 1991, 24: 1017-1024.

[16] Percec V, Tomazos D. Molecular engineering of side-chain liquid-crystalline polymers by living cationic polymerization [J]. Advanced Materials, 1992, 4: 548-561.

[17] Percec V, Rudick JG, Peterca M, Heiney PA. Nanomechanical Function from Self-Organizable Dendronized Helical Polyphenylacetylenes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 7503.

[18] Rudick J G, Percec V. Induced Helical Backbone Conformations of Self-Organizable Dendronized Polymers [J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41: 1641.

[19] Rosen B M, Wilson C J, Wilson D A, Peterca M, Imam M R, Percec V. Dendron-Mediated Self-Assembly, Disassembly, and Self-Organization of Complex Systems [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 109: 6275-6540.

[20] Boden N, Bushby R J, Lu Z B. A rational synthesis of polyacrylates with discogenic side groups [J]. Liquid Crystals, 1998, 25: 47-58.

[21] Xie H L, Wang S J, Zhong G Q, Liu Y X, Zhang H L, Chen E Q. Combined Main-Chain/Side-Chain Liquid Crystalline Polymer with Main-Chain On the basis of―Jacketing‖Effect and Side-Chain Containing Azobenzene Groups [J]. Macromolecules, 2011, 44: 7600-7609.

[22] Pecchia A, Lozman O R, Movaghar B, Boden N, Bushby R J, Donovan K J, Kreouzis T. Photoconductive transients and one-dimensional charge carrier dynamics in discotic liquid crystals [J]. Physical Review B, 2002, 65: 104-204.

[23] De Cupere V, Tant J, Viville P, Lazzaroni R, Osikowicz W, Salaneck W R, Geerts Y H. Effect of interfaces on the alignment of a discotic liquid-crystalline phthalocyanine [J]. Langmuir, 2006, 22: 7798-7806.

[24] Percec V, Imam MR, Peterca M, Leowanawat P. Self-organizable vesicular columns assembled from polymers dendronized with semifluorinated Janus dendrimers act as reverse thermal actuators [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 4408-4420.

# 第5章 烷烃尾链长度对无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子相行为的影响

## 5.1 前言

侧链型液晶高分子的相行为受到诸多方面因素的影响，如聚合物主链的性质及其等规度大小、柔性间隔基的长度、液晶基元的种类、端基的种类和长度、分子量的大小及其分布宽度等等[1-8]。在调控聚合物液晶相行为和相结构的诸多因素中，对改变液晶基元末端尾链的性质，如使用不同极性的尾链或调节烷烃尾链长度等，也能有效地调控液晶聚合物的液晶相行为和相结构。例如：周其凤院士等[9,10]对一系列含有不同侧基的尾链长度的甲壳液晶高分子对其超分子结构的影响做了较为深入系统的研究。研究结果表明：当侧基取代基与主链连接的位置对称时，调控其尾链长度，就能表现出非同寻常的液晶相行为。周其凤院士通过对一类侧链液晶基元烷烃尾链为4个或6个碳原子的聚合物的研究发现：当升温至聚合物玻璃化转变温度以上时，该类聚合物首先进入了各向同性相，继续升温后进入液晶相，并且其液晶态一直保持不再消失；在降温时，聚合物又从液晶相重新回到了各向同性，这一过程是反复多次重复、可逆的，类似于液晶体系里常见的相重入现象。近年来，唐本忠等[11]合成了一系列以聚炔为主链，侧链为含有不同长度烷烃尾链苯并菲液晶基元的侧链型盘状液晶聚合物，并考察了不同烷烃尾链长度对该类聚合物相行为和相结构的影响。研究结果表明：该类侧链型苯并菲盘状液晶聚合物具有较好的热稳定性，其热分解温度在300 oC以上，且其相行为和相结构强烈依赖于烷烃尾链的长度： 当烷烃尾链长度为4 ~ 6个碳原子时，

聚合物的清亮点随着烷烃尾链长度的增加而升高；当烷烃尾链长度为7 ~ 9个碳原子时，聚合物的清亮点随着烷烃尾链长度的增加而降低。同时，该研究还表明：当烷烃尾链长度较短(m = 4)或较长(m = 8, 9)的时候，该类聚合物形成了均一的六方柱状相结构；而在烷烃尾链长度在5 ~ 7时，聚合物的液晶相显示出多种相结构并存的状态，而并非单一的柱状相结构。

在第二章、第三章和第四章的工作中，我们分别考察了不同主链结构、不同柔性间隔基长度和分子量大小对苯并菲类侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。在本章工作中，我们将进一步考察苯并菲液晶基元含有不同烷烃尾链长度对苯并菲类侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。在本章工作中，我们设计合成一系以含有不同烷烃尾链长度的苯并菲为侧基的无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子(PMTSm, m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)，其结构式如Figure 5-1所示。



Figure 5-1 Chemical structure of PMTSm.

本章工作中，我们首先合成了八种含不同烷烃尾链长度的苯并菲液晶基元的甲基丙烯酸酯单体(MTSm, m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)，然后采用普通的自由基聚

合方法，成功合成了其对应的聚合物PMTSm (m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14). 通过

GPC、1H NMR和飞行时间质谱(MS)分别对单体和聚合物的化学结构进行了表征；并采用DSC、POM和1D WAXD研究了单体和聚合物液晶行为及其转变，考察了苯并菲液晶基元的尾链长度对此类液晶聚合物相行为和相结构的影响。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 试剂部分

本章实验所用药品和试剂见附录A。

### 5.2.2 仪器和测试

本章实验所用仪器及测试条件、方法见附录B。

### 5.2.3 单体的制备与纯化

#### 5.2.3.1 不同长度烷烃尾链单羟基苯并菲的合成

含不同长度烷烃尾链单羟基苯并菲(PHTpm, m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)的合成路线如Figure 5-2所示。不同长度烷烃尾链的PHTpm其合成方法相同，本章将以PHTp8为例，说明PHTpm的合成。



Figure 5-2 Synthetic routes of PHTpm.

##### （1) 邻二辛氧基苯合成

于1000 mL单口瓶中加入邻苯二酚(15.0 g, 0.14 mol)，无水乙醇(300 mL)，无水碳酸钾(35.0 g, 0.25 mol)以及碘化钾(3.0 g)，常温下搅拌约30 min后，加入1-溴代正辛烷(27.0 g, 0.14 mol)。于90 oC油浴锅中回流反应48 h后，趁热抽滤，除掉碳酸钾，滤饼用二氯甲烷(50 mL)洗涤，旋干溶剂，柱色谱分离，先以石油醚洗脱除去未反应的1-溴代正辛烷，再以二氯甲烷：石油醚= 1: 2（体积比）的混合溶剂为洗脱剂，收集第二组分，旋干溶剂，得到无色油状液体41.8 g，即产物邻二辛氧基苯，收率为：83.5%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 6.85 (s, 4H, Ar***H***), 3.93 (t, 4H, -OC***H***2-), 1.79-1.71

(M, 4H, -C***H***2-), 1.51-1.30 (m, 20H, -C***H***2-), 0.94 (t, 6H, -C***H3***). ATSs Spectrometry

(MS) (m/z) [M] Calcd for C22H38O2, 334.54; found, 335.21.

##### （2) 2-辛氧基苯酚的合成

于1000 mL单口瓶中加入邻苯二酚(12.5 g, 0.11 mol)，无水乙醇(300 mL)，无水碳酸钾(25.0 g, 0.18 mol)及碘化钾(2.0 g)，常温下搅拌约30 min后，加入1-溴代正辛烷(21.3 g, 0.11 mol)，将其置于90 oC油浴锅中回流反应12 h后，趁热抽滤除掉碳酸钾，滤饼用二氯甲烷(50 ml)洗涤，旋干溶剂，柱色谱分离，先以石油醚洗脱除去1-溴代正己烷，再以二氯甲烷：石油醚= 1: 1（体积比）的混合溶剂为洗脱剂，收集第一组分，旋干溶剂，得到无色油状液体23.9 g，即产物2-辛氧基苯酚，收率为：70.8%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 6.74-6.65 (m, 4H, Ar***H***), 5.55 (s, 1H, -O***H***), 3.99 (t,

2H, -OC***H***2-), 1.84-1.77 (m, 2H, -C***H***2-), 1.52-1.34 (m, 10H, -C***H***2-), 0.95 (t, 3H,

-C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C14H22O2, 222.32; found, 222.01.

##### （3) PHTp8的合成

在1000 mL单口瓶中，加入无水三氯化铁(35.0 g)、干燥CH2Cl2 (400 mL)和硝基甲烷(35 mL)，得到体系A，冰浴下磁力搅拌10 min。将邻二辛氧基苯（23.6 g，

0.07 mol）和2-辛氧基苯酚(5.0 g, 0.02 mol)溶于干燥的二氯甲烷(150 mL)中，得到体系B。将B约30 min内滴加到A体系中，冰浴下反应2.5 ~ 3 h，以150 mL冰甲醇终止反应。反应液用稀盐酸(5%, 200 mL)洗涤，再饱和食盐水洗涤2 ~ 3次，蒸馏水洗涤两次。用无水MgSO4干燥1 h。过滤，旋干，采用干法过硅胶柱提纯：用二氯甲烷(220 mL)溶解，然后加入硅胶粉(35 g)，旋干溶剂，先以用石油醚：乙酸乙酯= 60: 1（体积比）混合溶剂为洗脱剂，去掉第一组分，再以石油醚：乙酸乙酯= 30: 1（体积比）混合溶剂为洗脱剂，收集第二组分产物，旋干溶剂，得到棕红色固体4.6 g，即产物2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五辛氧基苯并菲(PHTp8)，收率为：

32.2%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.05 (s, 1H, Ar***H***), 7.88(s, 3H, Ar***H***), 7.59 (s, 1H,

Ar***H***), 7.69 (s, 1H, Ar***H***), 5.71 (s, 1H, -O***H***), 4.31-4.20 (m, 10H, -OC***H***2-), 1.98-1.94

(M, 10H, -C***H***2-), 1.62-1.44 (m, 50H, -C***H***2-), 0.95-0.93 (m, 15H, -C***H***3). ATSs

Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C58H98O6, 885.35; found, 886.42.

通过相同的合成方法，可以得到其它的不同尾链长度的单羟基苯并菲，

PHTp6的合成与表征在第二章已报道，在此不再一一叙述。

2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五甲氧基苯并菲(PHTp1): 1H NMR (δ, ppm, CDC13):

8.00 (s, 1H, Ar***H***), 7.88 (s, 1H, Ar***H***), 7.71 (s, 3H, Ar***H***), 7.50 (s, 1H, Ar***H***), 5.32 (s,

1H, -O***H***), 1.23-1.20 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C23H22O6, 394.42; found, 395.86.

2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五乙氧基苯并菲(PHTp2): 1H NMR (δ, ppm, CDC13):

8.04 (s, 1H, Ar***H***), 7.81 (s, 3H, Ar***H***), 7.73 (s, 1H, Ar***H***), 7.44 (s, 1H, Ar***H***), 5.45 (s,

1H, -O***H***), 4.53-4.26 (m, 10H, -OC***H***2-), 1.28-1.03 (m, 15H, -C***H***3). ATSs

Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C28H32O6, 464.55; found, 465.36.

2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五丁氧基苯并菲(PHTp4): 1H NMR (δ, ppm, CDC13):

8.08 (s, 1H, Ar***H***), 7.95 (s, 3H, Ar***H***), 7.86 (s, 1H, Ar***H***), 7.68 (s, 1H, Ar***H***), 5.51 (s,

1H, -O***H***), 4.41-4.30 (m, 10H, -OC***H***2-), 1.67-1.52 (m, 10H, -C***H***2-), 1.29-1.21 (m,

10H, -C***H***2-), 0.96-0.93 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C38H52O6, 604.82; found, 605.88.

2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五癸氧基苯并菲(PHTp10): 1H NMR (δ, ppm, CDC13):

8.05 (s, 1H, Ar***H***), 7.91 (s, 3H, Ar***H***), 7.80 (s, 1H, Ar***H***), 7.58 (s, 1H, Ar***H***), 5.82 (s,

1H, -O***H***), 4.39-4.20 (m, 10H, -OC***H***2-), 1.98-1.93 (m, 10H, -C***H***2-), 1.52-1.40 (m,

70H, -C***H***2-), 0.94-0.93 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C68H112O6, 1025.61; found, 1025.97.

2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五12氧基苯并菲(PHTp12): 1H NMR (δ, ppm, CDC13):

8.09 (s, 1H, Ar***H***), 7.95 (s, 3H, Ar***H***), 7.82 (s, 1H, Ar***H***), 7.58 (s, 1H, Ar***H***), 5.99 (s,

1H, -O***H***), 4.63-4.33 (m, 10H, -OC***H***2-), 1.99-1.94 (m, 10H, -C***H***2-), 1.69-1.51 (m,

90H, -C***H***2-), 0.97-0.94 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C78H132O6, 1165.88; found, 1166.17.

2-羟基-3, 6, 7, 10, 11-五14氧基苯并菲(PHTp14): 1H NMR (δ, ppm, CDC13):

8.11 (s, 1H, Ar***H***), 7.99 (s, 3H, Ar***H***), 7.78 (s, 1H, Ar***H***), 7.59 (s, 1H, Ar***H***), 5.98 (s, 1H,

-O***H***), 4.70-4.39 (m, 10H, -OC***H***2-), 1.99-1.93 (m, 10H, -C***H***2-), 1.68-1.52 (m, 110H,

-C***H***2-), 0.96-0.93 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C88H152O6, 1306.14; found, 1307.80.

#### 5.2.3.2 甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五辛氧基)苯并菲氧基)酯的合成

MTSm的合成路线如Figure 5-3所示。在以下实验过程中，我们将以MTS8

为例子说明单体MTSm的制备过程。



Figure 5-3 Synthetic routes of monomers MTSm.

在250 mL单口烧瓶中加入PHTp8 (2.0 g, 0.0023 mol)，三乙胺(3 mL)和10 mL精制的THF. 将甲基丙烯酰氯(0.84 g, 0.0081 mol)溶于20 mL精制的THF中，然后将其在30 min内滴加至溶有PHTp8的混合溶剂中，继续反应12 h. 抽滤，用

THF洗数次，将溶剂旋干后，用CH2Cl2 (300 mL)溶解，稀盐酸洗2 ~ 3次，饱和

食盐水洗2次，水洗至中性，收集有机层，用无水MgSO4干燥1 h，过滤除去

MgSO4后将滤液旋干，柱色谱分离，以二氯甲烷：石油醚= 1: 1（体积比）混合溶剂为洗脱剂过柱，收集第一组分。旋干溶剂，用少量二氯甲烷溶解，用甲醇沉淀，离心后得单体MTS8，收率为：86%。

1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.13 (a, 1H Ar-***H***), 7.88-7.79 (b, 1H, Ar-***H***, c, 1H,

Ar-***H***, d, 1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.46 (o, 1H, =C***H***2), 5.81 (p, 1H,

=C***H***2), 4.23-4.21 (g, 10H, -OC***H***2-), 2.15 (m, 3H, =C-C***H***3), 2.07-2.01 (m, 10H,

-C***H***2-), 1.94-1.32 (m, 50H, -C***H***2-), 0.91-0.76 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry

(MS) (m/z) [M] Calcd for C62H96O7, 953.41; found, 953.89.

通过相同的合成方法，可以得到其它的不同尾链长度的苯并菲液晶基元的甲基丙烯酸酯单体(MTSm, m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14), MTS6的合成与表征在第二章已报道，在此不再一一叙述。

*MTS1*: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.13 (a, 1H Ar-***H***), 7.92-7.75 (b, 1H, Ar-***H***, c,

1H, Ar-***H***, d, 1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.46 (o, 1H, =C***H***2), 5.88 (p, 1H,

=C***H***2), 1.94 (m, 3H, =C-C***H***3), 0.99-0.84 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS)

(M/z) [M] Calcd for C27H26O7, 462.31; found, 463.35.

*MTS2*: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.14 (a, 1H Ar-***H***), 7.98-7.73 (b, 1H, Ar-***H***, c,

1H, Ar-***H***, d, 1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.47 (o, 1H, =C***H***2), 5.87 (p, 1H,

=C***H***2), 4.31-4.25 (g, 10H, -OC***H***2-), 1.96 (m, 3H, =C-C***H***3), 0.96-0.86 (m, 15H,

-C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C32H36O7, 532.31; found, 532.68.

*MTS4*: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.12 (a, 1H Ar-***H***), 7.88-7.71 (b, 1H, Ar-***H***, c,

1H, Ar-***H***, d, 1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.42 (o, 1H, =C***H***2), 5.77 (p, 1H,

=C***H***2), 4.33-4.24 (g, 10H, -OC***H***2-), 2.11 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.82-1.76 (m, 10H,

-C***H***2-), 1.72-1.52 (m, 10H, -C***H***2-), 0.92-0.76 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry

(MS) (m/z) [M] Calcd for C42H56O7, 672.90; found, 673.78.

*MTS10*: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.13 (a, 1H Ar-***H***), 7.88-7.8 (b, 1H, Ar-***H***, c,

1H, Ar-***H***, d, 1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.47 (o, 1H, =C***H***2), 5.81 (p, 1H,

=C***H***2), 4.24-4.21 (g, 10H, -OC***H***2-), 2.13 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.93-1.85 (m, 10H,

-C***H***2-), 1.53-1.27 (m, 70H, -C***H***2-), 0.98-0.87 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C72H116O7, 1093.46; found, 1094.02.

*MTS12*: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.12 (a, 1H Ar-***H***), 7.89-7.81 (b, 1H, Ar-***H***, c,

1H, Ar-***H***, d, 1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.46 (o, 1H, =C***H***2), 5.80 (p, 1H,

=C***H***2), 4.23-4.20 (g, 10H, -OC***H***2-), 2.15 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.90-1.80 (m, 10H,

-C***H***2-), 1.46-1.27 (m, 90H, -C***H***2-), 0.97-0.89 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C82H136O7, 1233.99; found, 1234.15.

*MTS14*: 1H NMR (δ, ppm, CDC13): 8.12 (a, 1H Ar-***H***), 7.87-7.82 (b, 1H, Ar-***H***, c,

1H, Ar-***H***, d, 1H, Ar-***H***, e, 1H, Ar-***H***, f, 1H, Ar-***H***), 6.46 (o, 1H, =C***H***2), 5.82 (p, 1H,

=C***H***2), 4.23-4.21 (g, 10H, -OC***H***2-), 2.15 (m, 3H, =C-C***H***3), 1.94-1.84 (m, 10H,

-C***H***2-), 1.56-1.29 (m, 110H, -C***H***2-), 1.04-0.89 (m, 15H, -C***H***3). ATSs Spectrometry (MS) (m/z) [M] Calcd for C92H156O7, 1374.08; found, 1374.97.

### 5.2.4 聚合物的合成

如Figure 5-4所示，本章中所有聚合物均采用普通自由基方法得到，具体步骤以PMTS8为例说明：0.2 g (0.21 mmol) MTS8, 0.01 mmol AIBN和2 mL氯苯溶液一起加到一个装有磁石的25 mL的玻璃聚合管中，经过冷冻-抽真空-通氮气解冻，三次循环后，真空封管，将聚合试管置入75 oC的恒温油浴中反应10 h，取出玻璃管，放入冰水浴中冷却，停止聚合。打开试管，用THF (10 mL)稀释聚合物溶液，然后在无水甲醇(300 mL)中沉淀，离心分离。为了除去未反应的单体，继续以10 mL THF溶解后，在甲醇中沉淀，离心分离，如此重复三次后，将聚合物固体置于50 oC真空干燥24 h，即得到目标聚合物。



Figure 5-4 Synthetic route of the polymers.

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 单体及聚合物的合成与表征

通过Figure 5-3的合成路线，合成了所有目标单体，并采用1H NMR和飞行

时间质谱(MS)对其结构进行了表征。从Figure 5-3看出，所有单体的刚性核结构相同，因此本章以单体MTS8的核磁图谱为例，说明单体的化学结构。Figure 5-4（a）为单体MTS8的核磁图谱。从图中看出，0.91 - 0.76 ppm为烷烃末端甲基上的氢(peak n)的化学位移，6.46 ppm和5.81 ppm为碳碳双键上的氢(peak o, peak p)的化学位移，其峰面积比为n: o: p = 2: 1: 1，并且目标结构式上所有的氢原子与核磁图谱上的峰都能一一对应，说明单体是较纯的化合物。聚合后，聚合物中由于质子的活动性降低，会导致峰变宽，图Figure 5-4（b）中的峰比图Figure 5-4（a）中的峰明显变宽了，且单体MTS8在6.46 ppm(peak o)和5.81 ppm(peak p)处碳碳双键峰消失了，而其它多有的峰面积都变宽了，表明生成了聚合物。其它所有单体聚合以后都得到了相似的结果，在此，将不再一一阐述。



Figure 5-4 1H NMR spectra of monomers MTS8 (a) and PMTS8 (b) in CDCl3.

通过GPC测试，我们对聚合物的分子量(*M*n)和分子量分布(PDI, *M*w/*M*n)进行进一步考察，测试结果如Table 5-1所示，所有聚合物的分子量都在20000以上，从而消除了分子量对相转变温度和相结构的影响。通过TGA实验测聚合物5%分解温度的结果列于Table 5-1中，尽管在空气中聚合物5%的热分解温度比在氮气中稍有降低，但是通过TGA实验测得该类聚合物5%的热分解温度均在380 oC以上，说明该类聚合物具有较好的热稳定性。

Table 5-1 Molecular characteristics of the polymers.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sample | *M*n(×10 4)a | PDIa | Ti(oC)b | Tg(oC)c | Td(oC)d | LCc |
| PMTS1 | 2.21 | 1.34 | --- | 221 | 387 | No |
| PMTS2 | 2.06 | 1.52 | 234 | 197 | 388 | Yes |
| PMTS4 | 4.16 | 1.60 | 228 | 170 | 385 | Yes |
| PMTS6 | 3.05 | 1.47 | 219 | 151 | 384 | Yes |
| PMTS8 | 5.46 | 1.89 | 191 | 130 | 385 | Yes |
| PMTS10 | 5.74 | 1.31 | >300 | 98 | 386 | Yes |
| PMTS12 | 8.95 | 1.61 | >300 | 82 | 383 | Yes |
| PMTS14 | 10.30 | 2.24 | >300 | 76 | 384 | Yes |

A. Obtained from Waters 1515 instrument, linear PS as standards.

B. Evaluated by POM at a heating rate of 10 oC min-1.

C. Evaluated by DSC during the second heating process under N2 atmosphere, at a rate of 10

OC min-1.

D. The temperatures at 5% weight loss of the samples under nitrogen (Td(N2)) were measured by TGA heating experiments at a rate of 20 oC min-1.

### 5.3.2 单体的相行为研究

我们采用DSC和POM测试，对单体的相行为进行了研究。在第二章中我们根据也已说明，盘状液晶小分子通常情况会通过自主装形成柱状相。POM测试结果显示，所有单体在从其清亮点缓慢降温至室温时，都能形成柱状相典型的扇形焦锥织构。Figure 5-5分别是单体MTS1, MTS2, MTS6和MT10S的POM图，其它单体也都形成相似扇形焦锥织构，在此不一一列出。DSC测试结果（如Figure 5-6所示）表明，所有单体都只存在一个转变温度峰，根据POM的结果，这个峰对应的为相转变温度，是单体由柱状相到清亮点的转变。单体的清亮点随着尾链长度的增加而降低，其相转变温度列于Table 5-2。以MTS10为例说明，将约3 mg单体MTS10置于干净的载玻片上，于热台上先以10 oC min-1升温速率升温，当温度升到120 oC，双折射消失，视野变黑，表明MTS10进入了各向同性相，这

与DSC测试结果相一致。所有的单体都变现出一样的结果，随着烷烃尾链的增长，清亮点逐渐降低，从220 oC (MTS1)降低到79 oC (MTS14)。



Figure 5-5 Representative POM images of the texture of MTS1 (a), MTS2 (b), MTS6 (c) and MTS10 (d) (200×).



Figure 5-6 DSC curves of monomers during the second heating.

Table 5-2 Liquid Crystallinities of the Monomers.

|  |  |
| --- | --- |
| Monomers | Mesophases, transition temperature (second heating/oC) |
| MTS1 | Col(220)I |
| MTS2 | Col(212)I |
| MTS4 | Col(204)I |
| MTS6 | Col(155)I |
| MTS8 | Col(126)I |
| MTS10 | Col(120)I |
| MTS12 | Col(96)I |
| MTS14 | Col(79)I |

Col: columnar; I: Isotropic phase.

### 5.3.3 聚合物的相结构及相行为

#### 5.3.3.1 聚合物的DSC研究

我们首先采用DSC来考察聚合物的相转变。为了消除聚合物的热历史，先将所有聚合物以20 oC min-1从30 oC升温到300 oC，后以10 oC min-1的降温速率降至0 oC，最后以10 oC min-1的升温速率再次升温至300 oC. Figure 5-7为聚合物的第二次升温的DSC曲线图，其测试结果列于Table 5-3中。



Figure 5-7 DSC thermogram of polymers during the second heating at a rate of 10 oC min-1 under nitrogen atmosphere.

从DSC测试结果中看到，在升温过程中，该类聚合物只存在一个玻璃化转变温度(Tg)，并没有观察到其相转变温度，这是因为苯并菲液晶基元与甲基丙烯酸主链之间不存在柔性间隔基，在强的偶合作用下，庞大的苯并菲液晶基元迫使柔性主链采取伸直的链构象，导致整个聚合物链表现出与主链型液晶高分子极为相似的物理性质，呈现出了与甲壳型液晶相似的现象。随着烷烃尾链长度的增加，苯并菲侧基空间效应增加，同时活动性也增大，因此其玻璃化转变温度随着烷烃尾链长度的增加逐渐降低，其玻璃化转变从221 oC (MTS1)逐渐降低到了76 oC

(MTS14)。

#### 5.3.3.2 聚合物的POM观察

偏光显微镜(POM)可以直观地考察液晶高分子的形态学，例如液晶高分子的液晶织构，聚合物的相转变温度等。为了与DSC的测试条件保持一致，本实验采用相同的升温降温速率，具体操作过程如下：取少量的样品放在干净的载玻片上，盖上盖玻片后放到偏光显微镜的加热台上加热到300 oC后以10 oC min-1的降温速率降至室温。聚合物PMTS6和PMTS10的POM图如Figure 5-9所示。从

POM测试结果得出，聚合物形成了不同的结构类型。

第一类是，当m = 1（甲氧基）时，PMTS1不管在升温还是降温过程，在偏振光下都观察不到双折射现象，因此我们认为PMTS1为无定型聚合物，这是由于主链与苯并菲液晶基元之间不存在柔性间隔基，主链与苯并菲液晶基元之间存在较强的偶合作用，加上烷烃尾链太短，使得主链和苯并菲液晶基元不能合理的协同作用，彼此相互干扰，因此PMTS1为无定形态。





Figure 5-8 Representative POM images of the texture of PMTS4(a) and PMTS10 (b) (200×).

第二类是，当2≤m≤8时，PMTSm (m = 2, 4, 6, 8)在升温至清亮点之前都保持着七彩的双折射织构，如Figure 5-8（a）所示。当从清亮点缓慢降温至室温时，没有再次观察到双折射现象。这是由于主链与苯并菲液晶基元之间没有柔性间隔

基，聚合物表现出了与大多数甲壳型液晶相似的性质。从聚合物的相图Figure 5-9中看到，随着烷烃尾链长度的增加，聚合物的清亮点逐渐降低，从234 oC (PMTS2)降低到191 oC (PMTS8)。



Figure 5-9 The dependence of the transition temperatures on the number of methylene units, m (m is the number of the alkyl tails, m = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14).

第三类是，当m≥10时，PMTSm (m = 10, 12, 14)在室温下形成了七彩的双折射织构，随着温度的升高，光强逐渐增大，都形成了如Figure 5-8（b）所示的双折射织构，且在320 oC都观察不到清亮点，因此我们认为，PMTS10, PMTS12和PMTS14 这三个聚合物不存在清亮点。聚合物的相图如Figure 5-9 所示，

PMTS10, PMTS12和PMTS14形成了稳定的液晶相，观察不到其清亮点；而当

2≤m≤8时，随着尾链长度的增加，聚合物的清亮点逐渐下降。

#### 5.3.3.3 聚合物相转变的研究

为了进一步考察详细聚合物的相行为和相结构，我们通过变温1D WAXD实验跟踪了聚合物在不同温度下的相转变过程。为了保持与DSC和POM的结果相一致，我们将聚合物加热到了与DSC和POM相同的温度，然后以相同的降温速率降至室温。在1D WAXD测试过程中，为了避免聚合物的分解，测试温度不超过300 oC。与POM的结果相一致，1D WAXD的测试结果也表明了聚合物的相结构为三种类型。

聚合物PMTS1的二次升温1D WAXD结果如Figure 5-10所示。从Figure 5-10中看到，PMTS1不管在低角度区域(~ 8o)还是高角度区域(~ 26o)，都为弥散的衍射峰，说明了聚合物PMTS1为无定型态，与POM测试结果相一致。



Figure 5-10 1D WAXD patterns of PMTS1 during the heating.

在第二章中，我们证实了PMTS(PMTS6)形成了四方柱状相结构（*Φ*R），其形成该结构是由主链与苯并菲液晶基元一起构筑的。由于没有柔性间隔基的存在，庞大的苯并菲侧基围绕着主链构成了刚性的柱状相结构，具有与大多数MJLCPs相似的性质。PMTS2, PMTS4和PMTS8的1D WAXD测试结果相似，在低角度区域，只有一个衍射峰。本章将以PMTS4为例说明。Figure 5-11（a）为聚合物PMTS4的二次升温1D WAXD图谱。从图中看到，在低角度区域，只存在一个衍射峰，说明其形成了柱状相结构。在高角度区域，两个弥散的衍射峰2*θ*= 21o (d = 0.42 nm)和2*θ*= 23o (d = 0.39 nm)分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰（2*θ* =

21o）及苯并菲液晶基元之间π*-*π堆叠形成的特征衍射峰(2θ= 23o)。与PMTS一样，PMTS4也表现出了与多数甲壳型液晶相似的性质，由于主链和苯并菲液晶基元之间强的偶合作用下，聚合物主链与苯并菲液晶基元一起构筑形成了柱状相结构。不同的是，随着烷烃尾链的增长，对应的d值也就越大（结果列于Table 5-3中），其理论计算得出的柱子尺寸也增大。这是由于烷烃尾链的增长，苯并菲侧基活动性增大，苯并菲侧基的理论直径也增大。随着温度的升高，在230 oC时，低角度区域的衍射峰变得弥散，说明进入各向同性相，与POM测试结果相一致。





Figure 5-11 1D WAXD patterns of PMTS4(a), PMTS10 (b), PMTS12 (c) and PMTS14 (d) during the heating.

根据POM测试结果我们得出，PMTS10, PMTS12和PMTS14不存在清亮点，且随着温度的升高，其双折射光强变强。1D WAXD的测试结果与POM相一致，Figure 5-11(b, c, d)分别为PMTS10, PMTS12和PMTS14的二次升温1D WAXD图谱。从图中我们清楚的看到，与烷烃尾链m≤8时的聚合物相同，PMTS10, PMTS12和PMTS14在低温时，在低角度区域，都只存在一个强的衍射峰，说明都形成了柱状相结构。不同的是，PMTS10, PMTS12和PMTS14随着温度的升高，在低角度区域，衍射峰除了受到热膨胀向低角度移动外，其峰型变得更加尖锐，且衍射强度逐渐增加。

对比PMTS10, PMTS12和PMTS14，从Figure 5-11(b)中我们可以看到，PMTS10在低温(30 oC)时，在高角度区域，有两个弥散的衍射峰2*θ*= 20o (d = 0.44

nm）和2*θ*= 24o (d = 0.37 nm)分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 20o)及苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 24o)。随着烷烃尾链的增长，

PMTS12和PMTS14不管在升温还是在降温过程，在高角度区域，都只有苯并菲烷烃尾链的衍射峰，而观察不到苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰。对此结果，我们推测可能是由于烷烃尾链长度的增加，空间效应增加，活动性增大，甲壳效应增强，因此形成了更为稳定的柱状相结构，同时长烷烃尾链的无序卷曲占用了更多的空间，使得苯并菲液晶基元之间的距离拉大，从而导致菲液晶基元之间π*-π*堆叠的相互作用不明显。

Table 5-3 The 2*θd*-spacing values and calculated length of the mesogenic units.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sample | 2*θ* (o)a | *D*-spacing (nm)a | Calculated diameter of the *Φ* (nm) |
| PMTS2 | 7.12 | 1.24 | 1.49 |
| PMTS4 | 6.15 | 1.44 | 1.97 |
| PMTS6 | 4.97 | 1.83 | 2.47 |
| PMTS8 | 4.12 | 2.15 | 3.00 |
| PMTS10 | 3.31 | 2.67 | 3.47 |
| PMTS12 | 2.88 | 3.07 | 4.01 |
| PMTS14 | 2.59 | 3.41 | 4.51 |

A. Obtained from the One-dimensional WAXD experiments.

### 5.3.4 尾链长度对无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子相形成机制的影响

基于以上DSC, POM和1D WAXD的实验结果，随着苯并菲液晶基元烷烃尾链长度的增加，无柔性间隔基聚合物PMTSm (m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)表现出了三种不同的相行为，其相行为和相结构的变化过程如Figure 5-12所示。第一，当尾链为甲氧基m = 1时，PMTS1为无定型聚合物。第二，当烷烃尾链长度为2≤m≤8时，聚合物形成了由主链和苯并菲液晶基元一起构筑的柱状相结构。并随着烷烃尾链长度的增长，聚合物的玻璃化转变温度以及清亮点都随之降低。第三，当m≥10时，PMTS10, PMTS12和PMTS14这三个聚合物不存在清亮点，且随温度的升高，其有序性逐渐增大。从Figure 5-12看出，有液晶性的聚合物，都是由主链与苯并菲液晶基元一起构筑形成的柱状相，这是由于主链与苯并菲液晶基元之间不存在柔性间隔基，在强的偶合作用下，庞大的苯并菲液晶基元迫使主链伸直，同时苯并菲液晶基元受到主链的约束，只能以主链为中心，围绕在主链的周围构筑成了柱状相的结构。



Figure 5-12 Schematic drawing of the polymers.

PMTS10, PMTS12和PMTS14这三个聚合物不存在清亮点的原因，可能是由于烷烃尾链增加到10个碳或以上后，聚合物的空间效应增加，因此苯并菲液晶基元的活动性增大，甲壳效应增强，表现出了与大多数甲壳型液晶相同的性质。随着温度的升高，苯并菲液晶基元的烷烃尾链活动性进一步增加，采取了向以苯并菲和主链构筑的柱子外最大程度的伸展，如Figure 5-13所示，柱子与柱子间的烷烃尾链将部分缠结在一起，从而形成了更稳定的结构。对此现象，我们只做出了初步的猜想，对该类聚合的相行为有待进一步的探讨研究。



Figure 5-13 Schematic drawing of the PMTSm(m = 10, 12, 14).

## 5.4 本章小结

以AIBN为引发剂、氯苯为溶剂，通过自由基聚合方法合成了基于苯并菲液晶基元含有不同长度烷链尾链的苯并菲侧链型液晶高分子，聚甲基丙烯酸-[（3, 6,

7, 10, 11-五烷氧基)苯并菲氧基]酯(PMTSm, m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14). 采用GPC、

1H NMR、飞行时间质谱等对单体及其相应聚合物的化学结构进行了表征。通过DSC、POM、1D WAXD实验结果表明：苯并菲液晶基元的烷烃尾链长度对于此类无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子的相行为和相结构有重要的影响。苯并菲液晶基元尾链为甲氧基(m = 1)时，PMTS1为无定形态；而苯并菲液晶基元含有较短烷烃尾链(m = 2, 4, 6, 8)时，聚合物由主链和苯并菲液晶基元一起构筑形成了柱状相，其玻璃化转变温度和清亮点随着烷烃尾链的增长而降低；当苯并菲液晶基元烷烃尾链增长到10个碳或以上(m = 10, 12, 14)时，聚合物PMTS10, PMTS12和PMTS14形成了特殊稳定的柱状相结构，在320 oC以上也观察不到清亮点，通过POM和1D WAXD测试结果得出，随着温度的升高，PMTS10, PMTS12和PMTS14的有序性增加，说明该类苯并菲聚合物在光电材料上存在应用前景。

参考文献

[1] Chen X F, Shen Z H, Wan X Hua, Fan X H, Chen E Q, Ma Y G, Zhou Q F. Mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39: 3072-3101.

[2] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid-crystal polymers by living polymerization.

14. Synthesis and characterization of binary copolymers of omega-[(4-cyano-4'-biphenyl) oxy] alkyl vinylethers containing undecanyl and hexyl, pentyl and propyl, and undecanyl and propyl pairs of alkyl groups [J]. Macromolecules, 1991, 24: 4963-4971.

[3] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid crystalline polymers by living polymerization. 10. Influence of molecular weight on the phase transitions of poly(ι-[(4-cyano-4'-biphenylyl) oxy] alkyl vinyl ether) s with nonyl and decanyl alkyl groups [J]. Macromolecules, 1991, 24: 2780-2788.

[4] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid-crystal polymers by living polymerization. 3. Influence of molecular weight on the phase transitions of poly(8-[(4-cyano-4'-biphenyl) oxy] octyl vinylether) and of poly(6-[4-cyano-4'-biphenyl) oxy] hexyl vinyl ether) [J]. Macromolecules, 1991, 24: 1017-1024.

[5] Percec V, Ahn C H, Ungar G, Yeardley D J P, Moller M, Sheiko S S. Controlling polymer shape through the self-assembly of dendritic side-groups [J]. Nature, 1998, 391: 161-164.

[6] Percec V, Kawasumi M. Liquid-crystalline polyethers based on conformational isomerism. 32. Effect of molecular weight on the phase behavior of linear and macrocyclic oligoethers and of linear polyethers based on 1-(4-hydroxy-4'-biphenylyl) -2-(4-hydroxyphenyl) butane and 1,10-dibromodecane [J]. Macromolecules, 1993, 26: 3663-3675.

[7] Percec V, Keller A. A thermodynamic interpretation of polymer molecular weight effect on the phase transitions of main-chain and side-chain liquid-crystal polymers [J]. Macromolecules, 1990, 23: 4347-4350.

[8] Percec V, Tomazos D. Molecular engineering of side-chain liquid-crystalline polymers by living cationic polymerization [J]. Advanced Materials, 1992, 4: 548-561.

[9]于振宁，宛新华，涂慧琳，陈小芳， 周其凤.甲壳型液晶高分子的一种非寻常热致液晶行为[J]. 高分子学报, 2003, 13: 430-433.

[10] Zhao Y F, Fan X H, Wan X H, Chen X F, Yi Y, Wang L S, Dong X, Zhou Q F. Unusual Phase Behavior of a Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymer Synthesized by AtomTransfer Radical Polymerization [J]. Macromolecules, 2006, 39: 948-956.

[11] Xing C, Lam J W Y, Zhao K, Tang B Z. Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Poly(1-alkyne) s Carrying Triphenylene Discogens [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 2960-2974.

# 第6章 共聚调控苯并菲侧链型液晶高分子的液晶性研究

## 6.1 前言

侧链型液晶高分子的相行为和相结构基本取决于其自身的化学结构[1, 2]，同时通过一些其它的外界手段，如共聚，嵌段等，也可调节液晶聚合物的相行为[3-5]。其中共聚是用来调节液晶聚合物性质一种行之有效的最简单的手段[6]，共聚不但能调控聚合物分子内部相互作用，且能调节分子间的作用力等[7]。因此，共聚的方法已被广泛的用来调控液晶聚合物的相行为和相结构[8]，包括主链型液晶高分子体系以及侧链型液晶高分子体系。

在主链型液晶高分子体系中，通过共聚的方法可以平衡液晶相和加工流动性之间的关系。在侧链型液晶高分子体系中，共聚更多是用来调节聚合物的相行为和相结构。在侧链型液晶高分子体系同中，当共聚单体为不带有液晶基元的单体和带有液晶基元单体共聚时，其液晶性质将与液晶基元的含量有很大的联系：在液晶基元浓度低于一定值时，共聚物没有液晶性；在液晶基元浓度高于一定值时，共聚物才具有液晶性，且其液晶性质与液晶均聚物非常相似[9-11]。如在甲壳型液晶高分子体系当中，当不带有液晶基元单体结合到聚合物中时，它将扰乱液晶相的形成。例如Zhao Y. F.等[12]对MPCS分别与St和MMA的共聚物的研究发现，只有当MPCS的摩尔含量超过60%时，共聚物才具有液晶性质。当共聚单体为都带有液晶基元的单体共聚时，基于单体的结构特殊性，如：不同的主链、不同的液晶基元、不同长度柔性间隔基及不同长度尾链等，可获得不同拓扑结构的共聚物并体现出丰富多彩的相行为[13-18]。例如Percec等[19]考察了不同柔性间隔基对共聚物，聚（ω-(（4-氰基-4′-二联苯基）氧基）烷基乙烯基醚）的相行为的影响，研究结果发现，两个均聚物虽然均不能形成向列相重入相，但共聚后能形成重入向列相。

在前面四章的实验中，我们分别从不同的主链、柔性间隔基的长度、分子量大小及苯并菲液晶基元末端尾链的长度变化四个方面调控分子，考察了苯并菲类侧链型液晶高分子相行为和相结构随着上述因素的变化情况。得知无柔性间隔基的均聚物(PMTS)与有六个亚甲基为柔性间隔基的均聚物(PMT6S)形成的柱状结构的差异（如Figure 6-1所示）。因此，在本章中，我们将通过无柔性间隔基的单体与有柔性间隔基的单体共聚后，得到如Figure 6-2所示结构，进一步考察其相行为和相结构。这类共聚物的研究将有助于我们进一步深入研究苯并菲类侧链型液晶高分子的相关性质，为提高苯并菲侧链型液晶高分子的液晶相稳定性提供更多的理论基础。



Figure 6-1 The column structure of PMTS and PMT6S.



Figure 6-2 Chemical structure of poly(MTSx-*co*-MT6Sy).

本章节工作中，通过普通自由基共聚的方法合成了一系列不同比例的无柔性间隔基与含有6个碳为柔性间隔基的苯并菲侧链型液晶高分子单体的含有不同柔性间隔长度的苯并菲侧链型液晶高分子共聚物poly(MTSx-*co*-MT6Sy)。采用1H

NMR和GPC对共聚物poly(MTSx-*co*-MT6Sy)的化学结构进行了表征，并通过DSC、

POM、1D WAXD对其液晶相行为、相结构及其相转变进行了研究，考察柔性间隔含量对苯并菲类液晶共聚物相行为的影响，并对比考察了共聚物与其相应的均聚物之间的共同点与不同点。

## 6.2 实验部分

### 6.2.1 试剂部分

本章实验所用药品和试剂见附录A。

### 6.2.2 仪器和测试

本章实验所用仪器及测试条件、方法见附录B。

### 6.2.3 单体的制备

由于单体甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(MTS)和单体

甲基丙烯酸-(6-(3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(MT6S)的合成已在第二、三章中报道，在此，不再一一详细说明。

### 6.2.4 共聚物poly(MTSx-*co*-MT6Sy)的合成



共聚物poly(MTSx-*co*-MT6Sy)合成的反应式如Figure 6-3所示:

Figure 6-3 Synthesis and chemical structures of poly(MTSx-*co*-MT6Sy), x and y represent the molar ratios of the two structural units in feed.

按一定摩尔比例，将单体MTS和MT6S，引发剂AIBN加入到干燥的玻璃

试管中，然后加入氯苯，保持单体MTS和MT6S的总浓度在30%左右。经过冷冻-抽真空-通氮气如此重复循环三次后，真空封管，将聚合反应试管置入75 oC的恒温油浴中反应8 h后，取出反应试管，将其放入冰水浴中冷却，停止聚合。打开试管，用THF (10 mL)稀释聚合物溶液，然后在无水甲醇(300 mL)中沉淀，离心。为了除去未反应的单体，将得到的固体再用THF (10 mL)溶解，沉淀，离心，如此反复操作三次后，将聚合物固体置于50 oC真空干燥24 h。

## 6.3 结果与讨论

### 6.3.1 共聚物的合成与表征

以AIBN为引发剂，合成了含有不同柔性间隔长度的苯并菲侧链型液晶二元共聚物poly(MTSx-*co*-MT6Sy)，其共聚物的结构组成如Figure 6-2所示，其中x和y代表两种单体的投料比。共聚物合成后，我们首先采用GPC对所有共聚物进行了表征。GPC测试结果表明：所有共聚物的GPC曲线都只有一个峰，没有偶合，测试结果列于Table 6-1。从表中GPC结果看出，一方面，共聚物没有偶合，表明两单体在聚合物主干中无规分布；另一方面，所有共聚物的分子量都超过了8.0 ×104，从而排除分子量对相行为和相结构的影响。

Table 6-1 Copolymerization results of poly(MTSx-*co*-MT6Sy) and thermotropic properties of the copolymers.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Samples | a  MTSx:MT6Sy | *M*n(×10 4)b | PDIb | Tg(oC)c | Ti(oC)d |
| P1 | 0:100 | 5.9 | 1.83 | 153 | 230 |
| P2 | 50:50 | 12.0 | 2.15 | 92 | 142 |
| P3 | 40:60 | 9.3 | 2.03 | 85 | 138 |
| P4 | 30:70 | 11.3 | 2.23 | 71 | 133 |
| P5 | 25:75 | 9.9 | 1.98 | 67 | 121 |
| P6 | 20:80 | 8.9 | 2.40 | 56 | 117 |
| P7 | 10:90 | 10.9 | 2.17 | 44 | 106 |
| P8 | 0:100 | 5.5 | 1.82 | 42 | 86 |

A. MTSx: MT6Sy is the mole fraction of MTS to mole fraction of MT6S rations in the feed.

B. Obtained from Waters 1515 instrument, linear PS as standards.

C. Evaluated by DSC during the second heating process under N2 atmosphere, at a rate of 10

OC min-1.

D. Evaluated by POM at a heating rate of 10 oC min-1.

### 6.3.2 共聚物的相行为研究

#### 6.3.2.1 共聚物的DSC研究

通过DSC，研究了所有共聚物的相转变温度，如玻璃化温度(Tg)，相转变温度(Ti)。为了消除聚合物的热历史，先将所有聚合物以20 oC min-1从30 oC升温到250 oC，后以10 oC min-1的降温速率降至0 oC，最后以10 oC min-1的升温速率再次升温至250 oC. Figure 6-4为共聚物的第二次升温的DSC曲线图。对于均聚物PMTS和PMT6S的相结构和相转变温度，已经在第二，第三章中做了详细的研究，实验结果已表明： PMTS表现出与甲壳型液晶相似的性质，有较高的玻璃化转变温度及清亮点，由主链与苯并菲液晶基元一起构筑形成了四方柱状相结构；而PMT6S在柔性间隔基去偶合的作用下，由苯并菲液晶基元自身*π-π*堆叠形成了六方柱状相结构。所有共聚物的相转变温度列于Table 6-1中。从DSC二次升温曲线(Figure 6-4)图谱中看出，每个共聚物都只存在一个玻璃化转变温度，表明该类共聚物中两结构单元随机分布。从DSC曲线图测试结果得出，共聚物分成两类。第一类是P2 ~ P5，除了玻璃化转变温度之外，没有观察到其相转变峰；第二类是P6和P7，在玻璃化转变温度之上，出现了一个相转变峰，此相转变温度随着柔性间隔基含量的增加而降低（见Table 6-1）。



Figure 6-4 DSC curves of poly(MTSx-*co*-MT6Sy) during second heating scan at a rate of 10 oC min-1 under a N2 atmosphere.

#### 6.3.2.2 共聚物的POM研究

通过偏光显微镜(POM)，我们直观的观察共聚物的双折射变化。为了保持与

DSC的测试条件相一致，我们对共聚物采取了与DSC测试相同升降温速率，将共聚物升温到250 oC后，降温至室温。实验过程为：将共聚物溶解于适量二氯甲烷后，滴加到干净的载玻片上，将样品放在室温中，缓慢烘干成膜后进行测试，共聚物P2，P6，P7和P8的POM图如Figure 6-5所示。

POM实验结果表明，poly(MTSx-*co*-MT6Sy)共聚物的相结构变化依赖于共聚物中柔性间隔基的含量。从POM观察结果得出，poly(MTSx-*co*-MT6Sy)共聚物分成两类，与DSC的测试结果相一致，第一类是P2 ~ P5，该类共聚物表现出与均聚物P1 (PMTS)相同的性质，以P2 (poly(MTS(0.50) -*co*-MT6S(0.50)))的观察结果为例说明第一类共聚物。P2在低温时，可以观察到七彩的双折射，其织构如Figure 6-5（a）所示。随着温度的升高，直到142 oC之前，P2都保持着七彩的双折射现象。当从其清亮点缓慢降至室温，没有再次观察到双折射现象。P3，P4和P5的测试结果与P2相同，在清亮点之前都形成了如Figure 6-5（a）所示的双折射织构。第二类是P6和P7，该类共聚物表现出与均聚物P8 (PMT6S)相同的性质，以P7 (poly(MTS(0.10) -*co*-MT6S(0.90)))的观察结果为例说明第二类共聚物，其POM图如Figure 6-5（c）所示，随着温度的升高，P7形成了柱状相的沙粒织构。继续升温，当温度升高到106 oC时，双折射现象消失，视野一片黑暗，说明P7进入了各向同性相，结果与DSC相一致。当从其清亮点缓慢降温至室温时，又能观察到如Figure 6-5（c）所示的柱状相的沙粒织构，说明了P7是以Col↔Ti的转变，P6的测试结果与P7相同，其POM图见Figure 6-5（b）。共聚物的POM及DSC测试结果列于Table 6-1，基于POM和DSC的测试结果，从Figure 6-6中可以看出，poly(MTSx-*co*-MT6Sy)共聚物的清亮点和玻璃化转变温度随着柔性间隔基含量的增加逐步降低。



Figure 6-5 Representative POM images of the texture of P2(poly(MTS(0.50) -*co*-MT6S(0.50))) (a), P6(poly(MTS(0.20) -*co*-MT6S(0.80))) (b), P7(poly(MTS(0.10) -*co*-MT6S(0.90))) (c) and P8(PMT6S) (d). (200×).



Figure 6-6 The transition temperatures of poly(MTSx-*co*-MT6Sy).

#### 6.3.2.2 共聚物的1D WAXD研究

为了进一步研究poly(MTSx-*co*-MT6Sy)共聚物的相行为和相结构，我们采用变温1D WAXD实验跟踪了poly(MTSx-*co*-MT6Sy)共聚物在不同温度下的相转变过程。为了保持与DSC和POM的结果相一致，我们将聚合物加热到了与DSC和POM相同的温度，然后以相同的降温速率降至室温。在1D WAXD测试过程中，为了避免共聚物的分解，测试温度不超过300 oC。基于1D WAXD的测试结果，表明了poly(MTSx-*co*-MT6Sy)共聚物的相结构为两种类型，这与DSC和POM

的结果完全相一致。共聚物P2，P4，P6和P7的二次升温1D WAXD图谱如Figure 6-7所示。

第一类是P2 ~ P5，其1D WAXD测试结果与均聚物P1 (PMTS)相类似，以

P2为例说明该类共聚物的相转变行为。P2的二次升温的1D WAXD图谱如Figure 6-7（a）所示。从图中可以看到，P2在低角度区域，只存在一个衍射峰，说明其形成了柱状相结构。在高角度区域，两个弥散的衍射峰2θ= 20o (d = 0.44 nm)和2θ

= 24o (d = 0.37 nm)分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 20o)及苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 24o)。在低角度区域的衍射峰2θ= 4.92o (d = 1.79 nm)，是由苯并菲液晶基元与主链一起构筑形成的柱状相（*Φ*）。根据相关的文献报道我们得知：大多数的苯并菲衍生物，包括一些苯并菲类的侧链型液晶高分子，由于苯并菲盘状液晶分子间存在强的π*-π*相互作用的会自组装形成柱状相结构[20, 21]。

与均聚物P1 (PMTS)在室温时，在低角度区域(2*θ*= 4.98o，对应的d值大小为1.78 nm)相比较，P2在低角度区域，2*θ*= 4.92o，对应的d值大小为1.80 nm，因此P2形成的柱子尺寸较大，这可能是由于与有柔性间隔的单体共聚后，存在少部分的柔性去偶合作用，P2中苯并菲液晶基元相对P1的来说活动空间更大。从P4的二次升温1D WAXD图谱(Figure 6-7（b））看到了相同结果，P4在低角度区域也只存在一个衍射峰，其2*θ*= 4.80o，对应的d值大小为1.84 nm，其柱子直径较P2更大。P3和P5的1D WAXD测试结果与P2相似，对应的d值列于Table 6-2中。从1D WAXD测试结果得出，随着柔性间隔基含量的增加，苯并菲液晶基元活动性增大，进而形成的柱子直径增大。

Table 6-2 The 2*θd*-spacing values of poly(MTS(x) -*co*-MT6S(y)).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Sample | 2*θ* (o)a | *D*100 (nm)a |
| P1 | 4.98 | 1.78 |
| P2 | 4.92 | 1.80 |
| P3 | 4.87 | 1.81 |
| P4 | 4.80 | 1.84 |
| P5 | 4.77 | 1.85 |

A. Obtained from the One-dimensional WAXD experiments.





Figure 6-7 1D WAXD patterns of the P2(poly(MTS(0.50) -*co*-MT6S(0.50))) (a), P4(poly(MTS(0.30) -co-MT6S(0.70))) (b), P6(poly(MTS(0.20) -*co*-MT6S(0.80))) (c) and

P7(poly(MTS(0.10) -*co*-MT6S(0.90))) (d) during the second heating process.

第二类是P6和P7，其1D WAXD测试结果与均聚物P8 (PMT6S)相似，以

P7为例说明该类共聚物的相转变行为，P7的二次升温的1D WAXD图谱如Figure 6-7（d）所示。P7在低角度区域，在低温时2*θ*= 4.72o和8.25o出现了两个衍射峰，对应的d值大小分别为1.87 nm和1.07 nm，且两个峰相应的*q*值比为1: 31/2，说明P7形成了a = b = 2.15 nm和γ= 120o的六方柱状相（*Φ*H）结构。随着温度的升高，低角度区域的两个衍射峰向低角度区域移动，这是由于热膨胀引起的。与第一类共聚物相同，在高角度区域，2*θ*= 20o (d = 0.44 nm)和2*θ*= 25o (d = 0.36 nm)的两个衍射峰分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 20o)及苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 25o). P6的1D WAXD测试结果与P7 相

似，在2*θ*= 4.80o和8.34o出现了两个衍射峰，对应的d值大小分别为1.84 nm 和

1.06 nm，且两个峰相应的*q*值比为1: 31/2，说明P6形成了a = b = 2.15 nm和γ =

120o的六方柱状相（*Φ*H）结构。从Figure 6-7(c)和Figure 6-7(d)中可以清楚的看到，

P6和P7的π*-π*衍射峰的强度比第一类共聚物要强，说明了第二类共聚物里的苯并菲液晶基元间的排列比第一类里的排列有序性较高。这是由于随着柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)达到80%时，在柔性去偶合作用下，苯并菲液晶基元能够更好的自组装，因此排列更有序。

随着柔性间隔基含量的增加，柱子的直径增加。在第三章中我们得知，均聚物P8 (PMT6S)在柔性去偶合作用下，其柱状相完全由苯并菲液晶基元π*-π*堆叠形成的，且苯并菲液晶基元几乎与主链相互平行。与P8相比较，P6和P7共聚了少量无柔性间隔基单体后，主链的刚性受到了MPMTS组分的影响，导致了P6和P7的苯并菲液晶基元堆叠有所受限，有序性有所下降，从而形成的柱子尺寸较P8的要小（见Table 6-3）。

Table 6-3 The 2*θd*-spacing values and calculated length of the mesogenic units.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sample | 2*θ* (o)a | *D*-spacing (nm)a | Calculated diameter of the *Φ* (nm) |
| P6 | 4.80 | 1.84 | 2.11 |
| P7 | 4.72 | 1.87 | 2.15 |
| P8 | 4.62 | 1.92 | 2.21 |

A. Obtained from the One-dimensional WAXD experiments.

### 6.3.3 柔性间隔基含量对共聚物液晶相形成机制的影响

基于以上DSC, POM和1D WAXD的实验结果，共聚物中柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)为75%时，共聚物仍表现出与无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子均聚物P1 (PMTS)相似的性质；但随着其摩尔含量的增加到80%时，共聚物则表现出与均聚物P8 (PMT6S)相似的性质，共聚物相结构和相行为随柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)增加而变化的相图如Figure 6-8所示。但由于受到组分MPMTS的影响，即便共聚物中柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)增加到了80%，共聚物形成的柱子结构仍与均聚物P8有所区别，形成的柱子的直径略小，但共聚后，P6和P7具有较好的稳定性，其清亮点(P6 (117 oC))和(P7 (106 oC))要比均聚物P8(86 oC)的高，说明引入无柔性间隔基的单体，能提高苯并菲侧链型液晶高分子的稳定性。同样对于此类共聚物中分子内部以及分子之间如何相互作用，我们仍未能做很好的解释，还有待于进一步深入的研究。



Figure 6-8 The phase diagrams of poly(MTSx-co-MT6Sy).

## 6.4 本章小结

以AIBN为引发剂、氯苯为溶剂，采用普通自由基共聚的方法，通过控制两单体的投料比，我们成功的合成了基于苯并菲为液晶基元的高分子量的二元共聚物poly(MTSx-*co*-MT6Sy)。通过对共聚物poly(MTSx-*co*-MT6Sy)的相行为和相结构的研究发现，共聚物的相行为依赖于共聚物中柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)。共聚物中柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)低于75%时，共聚物仍表现出与无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子均聚物P1 (PMTS)相似的性质，形成由苯并菲液晶基元与主链一起构筑的柱状相结构；但随着柔性间隔基的摩尔含量的增加到80%时，共聚物则表现出与均聚物P8 (PMT6S)相似的性质，由苯并菲液晶基元 π

*-*π堆叠，自组装形成的六方柱状相。通过无柔性间隔基的苯并菲侧链液晶高分子的单体与有柔性间隔基的苯并菲侧链液晶高分子的单体共聚，能够提高有柔性间隔基的苯并菲侧链液晶聚合物的柱状相的稳定性，为制备出稳定性高，苯并菲π*-*π堆积有序性好的苯并菲类侧链型液晶高分子提供了一定的理论基础。

参考文献

[1] Finkelmann H, Price A H. Liquid Crystalline Side-Chain Polymers [and Discussion] [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of Lond A, 1983, 30: 105-114.

[2] Dubois J C, Barny P L, Mauzac M, Noel C. Behavior and properties of side chain thermotropic liquid crystal polymers [J]. Acta Polymerica, 1997, 48: 47-87.

[3] Cui L, Zhao Y. Azopyridine Side Chain Polymers: An efficient way to prepare photoactive liquid crystalline materials through self-assembly [J]. Chemistry of materials, 2004, 16: 2076-2082.

[4] Tang H, Zhu Z, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Tailoring thermotropic liquid crystalline properties of random copolymers based on vinyl monomers with laterally attached mesogenic and nonmesogenic substituents via no Spacer [J]. Macromolecules, 2006, 39: 6887-6897.

[5] Cheng Y H, Chen W P, Shen Z, Fan X H, Zhu M F, Zhou Q F. Influences of hydrogen bonding and peripheral chain length on mesophase structures of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers with amide side-chain linkages [J]. Macromolecules, 2011, 44: 1429-1437.

[6] Tirrell D. Encyclopedia of polymer science and engineering. John Wiley: New York, 1986; Vol. 4.

[7] Kuo S W, Kao H C, Chang F C. Thermal behavior and specific interaction in high glass transition temperature PMMA copolymer [J]. Polymer, 2003, 44: 6873-6882.

[8] Percec V, Pugh C. Side chain liquid crystal polymers [M]. Chapman and Hall: New York, 1989.

[9] Percec V, Hahn B, Ebert M, Wendorff J H. Liquid-crystalline polymers containing heterocycloalkanediyl groups as mesogens. 8. Morphological evidence for microphase separation in poly(methylsiloxane-co-dimethylsiloxane) s containing2-[4-(2(S) -methyl-1-butoxy) phenyl] -5- (11-unde canyl) -1, 3, 2-dioxaborinane side groups [J]. Macromolecules, 1990, 23: 2092-2095.

[10] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid-crystal polymers by living polymerization.

14. Synthesis and characterization of binary copolymers of. omega. -[(4-cyano-4'-biphenyl) oxy] alkyl vinyl ethers containing undecanyl and hexyl, pentyl and propyl, and undecanyl and propyl pairs of alkyl groups [J]. Macromolecules, 1991, 24: 4963-4971.

[11] Percec V, Hahn B. Liquid crystalline polymers containing heterocycloalkanediyl groups as mesogens. 7. Molecular weight and composition effects on the phase transitions of poly(methylsiloxane) s and poly(methylsiloxane-co-dimethylsiloxane) s containing 2-[4

-(2(S) -methyl-1-butoxy) phenyl] -5-(11-undecanyl) -1, 3, 2-dioxaborinane side groups [J]. Macromolecules, 1989, 22: 1588-1599.

[12] Zhao Y F, Yi Y, Fan X, Chen X, Wan X, Zhou Q. Copolymers of 2,5-bis[(4-methoxyphenyl) oxycarbonyl] styrene with Styrene and Methyl Methacrylate: Synthesis, Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties, and Liquid Crystalline Behavior [J]. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2005, 43: 2666-2674

[13] Kosaka Y, Uryu T. Synthesis and liquid crystallinity of polymethacrylate systems containing both electron-donating (Quinolinylmethylene) aniline and electron-accepting (4'-nitrobenzylidene)

Aniline groups [J]. Macromolecules, 1995, 28: 8295-8301.

[14] Kosaka Y, Uryu T. Synthesis and thermal properties of side-Chain liquid-crystalline copolymers containing an electron-Donating (Carbazolylmethylene) aniline and an electron-accepting (4'-nitrobenzylidene) aniline effects of alkylene spacers on the smectic Phase [J]. Macromolecules, 1995, 28: 870-875.

[15] Imrie C T, Attard G S, Karasz F E. Role of specific interactions in determining the mesogenic behavior of side-chain liquid crystal polymers [J]. Macromolecules, 1996, 29: 1031-1035.

[16] Out G J J, Turetskii A A, MÖller M, Oelfin D. Random copoly(di-n-alkylsiloxane

/di-n-hexylsiloxane) s: synthesis and columnar mesophase formation [J]. Macromolecules, 1995, 28: 596-603.

[17] Craig A A, Imrie C T. Side chain liquid crystal copolymers containing electron rich and electron deficient mesogenic groups. The synthesis and characterization of the poly[ -(4-cyano biphenyl-4'-oxy) alkyl methacrylate] s-co-poly[6-(4-butylazobenzene-4'-oxy) hexyl methacrylate] s [J]. Polymer, 1997, 38: 4951-4957.

[18] Kucybaa Z, Pietrzak M, Paczkowski J, Lind L, Rabek J F. Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-phenylglicyne derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations [J]. Polymer, 1996, 37: 4585-4591.

[19] Percec V, Lee M. Molecular engineering of liquid crystalline polymers by living polymerization. 10. Influence of molecular weight on the phase transitions of poly(ι-[(4-cyano-4'-biphenylyl) oxy] alkyl vinyl ether) s with nonyl and decanyl alkyl groups [J]. Macromolecules, 1991, 24: 2780-2788.

[20] Paraschiv I, de Lange K, Giesbers M, van Lagen B, Grozema F C, Abellon R D, Siebbeles L D A, Sudholter E J R, Zuilhof H, Marcelis A T M. Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides with pendant triphenylene groups [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 5475-5481.

[21] Werth M, Spiess H W. The role of the spacer in discotic polymers [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1993, 14: 329-338.

# 第7章 苯并菲侧链液晶嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的合成及液晶行为研究

## 7.1 前言

嵌段共聚物(Block Copolymer)是一类以化学键将不同化学结构的两段，或多段聚合物连接在一起而成的共聚物[1-3]，例如：含有两个链段的A-B结构、或含有三个链段的A-B-A结构、以及含有更多链段(multiblock)的(-A-B-C-)结构。在某些方面，嵌段共聚物的性质与不相容的物理共混物相似，但不同于物理共混，嵌段共聚物链段之间存在化学键；而另一方面，嵌段共聚物的性质与均相的无规共聚物相似。在嵌段共聚物中，各组份不相容，能组装成不同尺寸、不同形状的分子结构如：球状相，层状相，六方相等[4,5]，且这些结构能体现出很好的机械、电子和光学特性，在制备先进性功能材料中具有巨大的潜力[6]，因此引起人们的广泛关注。通常情况下，为了制备出具有功能性的嵌段共聚物，必需将具有功能性的聚合物链段引入到该嵌段共聚物中，而将具有功能性的液晶聚合物引入到嵌段共聚物中，制备出的液晶嵌段共聚物(LC Block Copolymer)是最为典型的代表之一。

液晶嵌段共聚物是将液晶聚合物引入到嵌段共聚物中，使嵌段共聚物当中某一段具有液晶性，它既具有嵌段共聚物的特性，同时具有液晶聚合物液晶性的特征。按照液晶嵌段共聚物的分子结构，可以将其分为主链型或侧链型液晶嵌段共聚物[7]。相对只有一段具有液晶性的两嵌段共聚物而言，两段都具有液晶性的两嵌段共聚物除了相分离与各段液晶的相互作用之外，两段液晶聚合物也相互影响，因此该类液晶嵌段共聚物不仅仅表现出各段自身性质，同时表现出更为独特的分子结构和液晶性质。两段都具有液晶性的嵌段共聚物一般分为两类[8]： 柔-柔[9, 10]和刚-柔[11, 12]嵌段液晶共聚物。相对柔-柔嵌段共聚物，刚-柔嵌段共聚物具有更为明显的相分离，且刚性段有可能形成液晶相。因此，对于刚-柔嵌段嵌段共聚物，且两段都具有液晶性聚合物的分子结构以及其液晶性质变得更为有趣。对此类嵌段共聚物的合成及相关液晶性质已有报道，例如： 周其凤院士等以聚乙烯基对苯二甲酸二（对甲氧基苯酚）酯(PMPCS)为原料，合成了刚-柔两嵌段共聚物并构筑超分子结构，该类聚合物具有独特的优越性[13,14]。而以苯并菲盘状液晶基元的刚- 柔嵌段共聚物未见有报道，其最主要原因可能是由于合成上存在一定的难度。

在第二章中，我们成功合成了无柔性间隔的聚甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(PMTS)，并证实PMTS表现出与甲壳型液晶相似的性质[15]。且通过第四章的研究，我们知道单体MTS和MT6S能够利用可控/活性自由基进

行聚合，因此，利用PMTS合成刚-柔嵌段共聚物具有独特的优越性。

在本章的工作中，我们采用可逆加成-断链转移自由基聚合(RAFT)方法首次成功合成了分子量可控、分布较窄的刚-柔嵌段且两段都具有液晶性质的嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S，即一段为刚性的无柔性间隔基的苯并菲侧链型液晶高分子PMTS，另一段为含有六个亚甲基为柔性间隔基的苯并菲侧链型液晶高分子

PMT6S，其结构示意图如Figure 7-1所示。采用1H NMR和GPC对两嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的结构进行了表征，并采用DSC和POM考察了大分子链转移剂和嵌段共聚物的相转变行为及液晶性，同时结合1D WAXD对该苯并菲液晶嵌段共聚物的分子结构进行了初步的探讨研究。



Figure 7-1 The model for PMTS-*b*-PMT6S.

## 7.2 实验部分

### 7.2.1 试剂部分

本章实验所用药品和试剂见附录A。

### 7.2.2 仪器和测试

本章实验所用仪器及测试条件、方法见附录B。

### 7.2.3 单体的制备

由于单体甲基丙烯酸-((3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(MTS)和单体

甲基丙烯酸-(6-(3, 6, 7, 10, 11-五己氧基)苯并菲氧基)酯(MT6S)的合成已在第二、三章中报道，本章节将不再一一详细说明。

### 7.2.4 小分子链转移剂的合成

参照文献[16,17]，成功合成了小分子链转移剂二硫代苯甲酸异丁腈酯(CPDB)，其合成路线如Figure 7-2所示。将856.8 mg (2.80 mmol)过硫化双（苯甲硫酰）和

532.1 mg (3.24 mmol)偶氮二异丁腈(AIBN)，一起加到装有回流冷凝管和磁子的250 mL干燥的三口瓶装置中。用氩气除氧，反应过程中采用氩气保护。通过注射器向反应的三口瓶中注入200 mL乙酸乙酯后，加热回流约16 h。通过薄层色谱检测反应程度，基本完成反应后，减压蒸馏，除去溶液中的乙酸乙酯，得到紫红色粗产品。实验发现，正己烷/乙醚溶液体积比为9: 1时，对粗产物的分离效率最高。因此，选定该混合溶剂为柱色谱分离的洗脱剂。以硅胶为固定相，采用干法过柱。通过三次柱色谱分离后重结晶。重结晶过程为：采用少量乙醚将通过柱色谱分离纯化后的产物溶解完全，在黑暗避光的条件下使乙醚缓慢挥发，产物结晶析出，得到红色的纯二硫代苯甲酸异丁腈酯晶体。通过薄层色谱实验确证，所得产物中无杂质。通过1H NMR表征，确定所得产物CBDP的纯度。

1H NMR (CDCl3): 7.87-7.93 (d, 2H, -C6***H***4), 7.50-7.62 (m, 1H, -C6***H***4),



7.28-7.42 (m, 2H, -C6***H***4), 1.91-1.93 (s, 6H, -C***H***).

Figure 7-2 Synthetic route of CPDB.

### 7.2.5 大分子链转移剂和嵌段共聚物的制备

大分子链转移剂(PMTS-CTA)及嵌段共聚物(PMTS-*b*-PMT6S)的成路线如Figure 7-3所示。首先合成了大分子链转移剂(PMTS-CTA): 将引发剂AIBN、小分子链转移剂CPDB和单体MTS按1/4: 1: n的比例（n为嵌段共聚物中PMTS段的设计聚合度）加入到干燥的玻璃聚合管中，然后加入氯苯将其配制成40%的溶液，经过冷冻-抽真空-通氮气，如此重复循环三次后，真空封管，将聚合管置于装有恒温装置的75 oC恒温油浴中反应6 h后，取出聚合试管，将其放入冰水浴中停止聚合。打开封管，用THF (10 mL)稀释聚合物溶液，将聚合物溶液缓慢滴入400 mL甲醇中沉淀聚合物，过滤，然后再用THF (10 mL)溶解，过滤，洗

涤，除去未反应完的单体，于35 oC下真空干燥20 h，得到大分子链转移剂PMTS-CTA。

嵌段共聚物(PMTS-*b*-PMT6S)的合成：将引发剂AIBN、大分子链转移剂PMTS-CTA和单体MT6S按1/4: 1: n的比例（n为嵌段共聚物中PMT6S段的设计聚合度）加入到干燥的玻璃聚合管中，经过冷冻-抽真空-通氮气，如此重复循环三次后，真空封管，将聚合管置于装有恒温装置的75 oC恒温油浴中反应6 h后，取出聚合试管，将其放入冰水浴中停止聚合。打开封管，用THF (10 mL)稀释聚合物溶液，将聚合物溶液缓慢滴入400 mL甲醇中沉淀聚合物，过滤，洗涤，然后再用THF (10 mL)溶解，过滤，洗涤，除去未反应的单体，于50 oC下真空干燥20 h，得到嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S。



Figure 7-3 Synthetic route of PMTS-*b*-PMT6S.

## 7.3 结果与讨论

### 7.3.1 大分子链转移剂(PMTS-CTA)及嵌段共聚物(PMTS-*b*-PMT6S)的合成 与表征

通过RAFT法，我们首次合成了大分子链转移剂PMTS-CTA以及嵌段共聚

物PMTS-*b*-PMT6S。如Figure 7-3所示，我们首先以CPDB作为小分子链转移剂、AIBN为引发剂对单体MTS进行了聚合，得到分子量可控，且分布窄的大分子链转移剂PMTS-CTA；进而以PMTS-CTA作为大分子链转移剂、AIBN为引发剂对单体MT6S进行了聚合，得到了理想的两嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S。

通过GPC测试，我们对大分子链转移剂PMTS-CTA及两嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的分子量和分子量分布进行进一步考察，测试结果列于Table 7-1中。从表中我们可以看出，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的分子量呈现出一定梯度，且PDI都控制在1.4以内，说明我们成功制备了一系列不同分子量、且分布较窄的PMTS-*b*-PMT6S嵌段共聚物。Figure 7-4为大分子引发剂PMTS-CTA及嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-5的GPC曲线图，从图中我们可以更直观的看出嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的分子量及分子量分布情况，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的流出时间逐渐减少，且GPC曲线分布较窄，都为对称的单峰，说明成功得到了不同分子量、且分布窄的嵌段共聚物。经由扩链反应后，聚合物的分子量得到增加，且分子量分布仍保持在十分窄的范围内。



Figure 7-4 GPC traces of PMTS-CTA and the corresponding block copolymers PMTS-*b*-PMT6S.

通过1H NMR对大分子链转移剂PMTS-CTA及两嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的结构进行了表征。Figure 7-5(a)是大分子链转移剂PMTS-CTA (*M*n, GPC = 1.69×10 4 g mol-1)及其嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-4 (*M*n, GPC = 5.36

×10 4 g mol-1）(Figure 7-5(b))的核磁共振氢谱图。在Figure 7-5(a)大分子链转移剂PMTS-CTA中，8.13 ppm (peak a)和7.79-7.91 ppm (peak b)的化学位移分别对应的是苯并菲核中苯环上的氢；7.53 ppm (peak m)的化学位移对应的是聚合物中主链



苯环上的氢；4.22 ppm (peak c)的化学位移对应的是苯并菲烷烃尾链中甲氧基上的氢；1.57-1.91 ppm (peak d, e)的化学位移对应的是苯并菲烷烃尾链中亚甲基上的氢；1.38-1.56 ppm (peak I, j, k)的化学位移对应的是大分子链转移剂聚合物主链直接相连的甲基和主链上亚甲基上的氢及侧链中的亚甲基上的氢；0.93 ppm (peak f)的化学位移对应的是苯并菲烷烃尾链上的甲基的氢。而扩链反应之后的两嵌段共聚物(PMTS-*b*-PMT6S-4)核磁如Figure 7-5（b）所示，除了上述特征峰外，在3.93 ppm (peak o)出现的峰对应的是主链连接侧基的甲氧基上的氢，同时，PMT6S段上苯并菲核对应的苯环上的氢的化学位移与PMTS段的苯环上的氢的化学位移相重叠。综上实验结果所述，表明我们成功制备了含有PMTS和PMT6S两组份的目标嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S。

Figure 7-5 1H NMR spectra of PMTS-CTA (a) and PMTS-*b*-PMT6S-4 (b).

基于以上的结构分析，我们可以根据PMTS和PMT6S两组份的特征峰氢的相对积分值计算出嵌段共聚物当中MT6S的摩尔含量*fMPHT*，计算公式如下：

*FMT6S* 

*913*  *Ic*

Equation-1

*913* *Ic*  *813**If*

Equation-1中Ic为PMTS链段中苯并菲液晶基元苯环上氢的化学位移与PMT6S链段中苯并菲液晶基元苯环上氢的化学位移的相对积分值，If为PMTS链段和PMT6S链段中所有的甲氧基氢和亚甲氧基氢的化学位移的相对积分值，公式中813和913分别为单体MTS和MT6S的分子量，其计算结果如Table 7-1所示。

Table 7-1 The property of the macromolecular initiator and the diblock copolymer.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sample | *M*n(×10 4)a | PDIa | *FPMT6S* (%)b |
| PMTS-CTA | 1.69 | 1.19 | --- |
| PMTS-*b*-PMT6S-1 | 1.94 | 1.28 | 10.8 |
| PMTS-*b*-PMT6S-2 | 2.79 | 1.35 | 32.9 |
| PMTS-*b*-PMT6S-3 | 4.32 | 1.33 | 58.1 |
| PMTS-*b*-PMT6S-4 | 5.36 | 1.42 | 64.2 |
| PMTS-*b*-PMT6S-5 | 8.22 | 1.38 | 80.6 |

A. Obtained from Waters 1515 instrument, linear PS as standards.

B. Calculated from Equation-1 according to the peaks Ic and peaks If of 1H NMR.

### 7.3.2 大分子链转移剂(PMTS-CTA)液晶行为研究

在第四章中，我们利用ATRP的方法获得了不同分子量的聚合物PMTS，并对其相行为和相结构进行了详细的研究。在本章工作中的大分子链转移剂PMTS-CTA的末端引入了一个二硫酯，因此对嵌段共聚物的研究之前有必要对大分子链转移剂PMTS-CTA的液晶性质进行研究。首先，我们采用DSC研究了大分子链转移剂PMTS-CTA的液晶相转变。Figure 7-6是PMTS-CTA在消除热历史后的第一次降温和第二次升温的DSC曲线图谱，升降温速率均为10 oC min-1。从Figure 7-6中看到，不管在升温还是降温过程中，PMTS-CTA都只出现一个玻璃化转变温度，并没有观察到其相转变。这与第四章中PMTS表现出相似的性质，由于主链与苯并菲液晶基元之间不存在柔性间隔基，在强的“偶合”作用下，庞大的苯并菲液晶基元迫使主链伸直，同时，苯并菲液晶基元受到主链的约束，紧紧围绕在主链周围，与主链一起形成了稳定的结构，表现出与甲壳型液晶高分子相似的性质[18, 19]。说明末端基团的引入一个二硫酯并未对大分子链转移剂

PMTS-CTA的液晶性有影响。



Figure 7-6 DSC thermograms of the PMTA-CTA.

同时，我们通过POM观察了大分子链转移剂PMTS-CTA的液晶织态结构。为了保持与DSC的测试条件相一致，我们对PMTS-CTA采取了相同升降温速率，并升高到同一温度(190 oC)后，再降温至室温，在整个升降温过程中对聚合物形成的液晶织构进行观察。PMTS-CTA形成的液晶织构POM图如Figure 7-7所示。

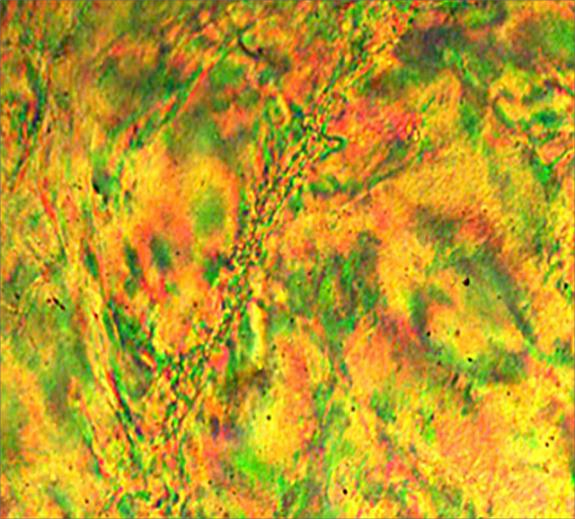


Figure 7-7 POM images of the texture of PMTS-CTA at 95oC (200×).

POM测试结果表明，在室温下，PMTS-CTA形成了七彩的双折射现象，当升温至80 oC时，PMTS-CTA开始流动，但仍保持七彩的双折射现象。随着温度继续升高，超过了117 oC后，视野一片黑暗，说明PMTS-CTA进入了各向同性

相。当从117 oC降温至室温时，在这个过程中没有再次观察到双折射现象。产生这种现象的原因是因为，苯并菲液晶基元与主链之间不存在柔性间隔基，庞大的苯并菲液晶基元迫使主链不得不伸直开，因此苯并菲液晶基元就紧紧的围绕在主链的周围，表现出了与甲壳型液晶相似的性质，这与均聚物PMTS具有相似的液晶相行为。

为了确认PMTS-CTA在不同温度下其液晶相结构的变化，我们采用变温1D WAXD做了进一步分析。Figure 7-8是PMTS-CTA在二次升温过程中不同温度下的1D WAXD曲线图谱。如Figure 7-8所示，在低温时，如30 oC，在低角度区域，2*θ*= 4.76o (d = 1.86 nm)，只存在一个尖锐的衍射峰，说明PMTS-CTA形成了柱状相向列相结构，与均聚物PMTS形成的四方柱状相不同，说明末端基团引入一个二硫酯对大分子链转移剂PMTS-CTA的相结构有一定的影响。与均聚物PMTS相同，在高角度区域，两个弥散的衍射峰2*θ*= 20.4o (d = 0.44 nm)和2*θ*= 25.4o (d = 0.35 nm)分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 20.4o)和苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 25.4o)。在130 oC时，低角区域没有观察任何衍射峰，在高角区域也只有一个弥散的峰，说明了PMTS-CTA在此温度下为无定形态，测试结果与DSC和POM相一致。



Figure 7-8 1D WAXD patterns of PMTS-CTA during the second heating.

### 7.3.3 嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的液晶行为研究

#### 7.3.3.1 嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的热稳定性研究

首先，我们对嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S进行了TGA测试，以考察其的热

稳定性。具体测试过程如下：取约5 ~ 10 mg样品进行测试，先以20 oC min-1升温到110 oC，保温10 min以除去聚合物中含有的水分，然后再以10 oC min-1升温到600 oC进行测试。Figure 7-9为大分子链转移剂PMTS-CTA及嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-5的TGA曲线图，从图中可以直观的看出大分子链转移剂 PMTS-CTA 和嵌段共聚物 PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-5均表现出较好的热稳定性。其测试数据结果列于Table 7-2中。从表中可以看出，在氮气的氛围下，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S均有较好的热稳定性，共聚物失重5%时的温度都在375 oC以上，与均聚物PMTS和PMT6S相比，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的热稳定性没有明显的变化，基本保持一致。



Figure 7-9 TGA thermograms of the PMTA-CTA and block copolymers PMTS-*b*-PMT6S.

#### 7.3.3.2 嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的DSC研究

通过DSC研究了嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的相转变温度。为了消除热历史对嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S相行为的影响，我们首先将所有嵌段共聚物以20 oC min-1从30 oC升温到250 oC，恒温5 min后，再以10 oC min-1的降温速率

降至0 oC，最后以10 oC min-1的升温速率再次升温至250 oC. Figure 7-10为嵌段共聚物二次升温的DSC曲线图谱。从图中可以看出，当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S*≤63.2%，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-4在很大程度上表现出与均聚物PMTS相似的性质，在升温过程中，只观察到玻璃化转变温度，而没有其它相转变峰；当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S* = 80.6%时，在嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-5的DSC曲线图中可以观察到，在玻璃化转变温度以上，出现了一个明显的吸热峰，这与其均聚物PMT6S相同，该吸热峰为液

晶相向各向同性相转变的温度。从DSC曲线图测试结果得出，随着*fPMT6S*的增加，嵌段共聚物的玻璃化转变温度逐渐降低，其结果列于Table 7-2。



Figure 7-10 DSC curves of block copolymers PMTS-*b*-PMT6S during second heating.

Table 7-2 Liquid Crystallinities of the PMTA-CTA and PMTS-*b*-PMT6S.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Sample | Tg(oC)a | Ti(oC)b | Td(oC)c | LCb |
| PMTS-CTA | 117 | 186 | 378 | Yes |
| PMTS-*b*-PMT6S-1 | 81 | 116 | 379 | Yes |
| PMTS-*b*-PMT6S-2 | 70 | 94 | 377 | Yes |
| PMTS-*b*-PMT6S-3 | 64 | 91 | 380 | Yes |
| PMTS-*b*-PMT6S-4 | 56 | 88 | 379 | Yes |
| PMTS-*b*-PMT6S-5 | 55 | 87 | 382 | Yes |

A. Evaluated by DSC during the second heating process under N2 atmosphere, at a rate of 10

OC min-1.

B. Evaluated by POM at a heating and cooling rate of 10 oC min-1.

C. The temperatures at 5% weight loss of the samples under nitrogen (Td(N2)) were measured by TGA heating experiments at a rate of 20 oC min-1.

#### 7.3.3.3 嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的POM研究

为了进一步明确嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的液晶相行为和相结构，我们采用POM对嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-5的液晶织构以及相转变温度进行了详细的研究。为了保持与DSC的测试条件相一致，我们对嵌

段共聚采取了与DSC测试相同升降温速率。

从POM观察结果得出，PMTS-*b*-PMT6S嵌段共聚物分成两类。第一类是，当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S*≤58.1%时，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-1

~ PMTS-*b*-PMT6S-3表现出与均聚物PMTS相似的性质，以嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-3的观察结果为例说明第一类嵌段共聚物。PMTS-*b*-PMT6S-3在低温时，可以观察到七彩的双折射，其织构如Figure 7-10（a）所示。与均聚物PMTS相同，随着温度的升高，直到升温至清亮点(91 oC)之前，PMTS-*b*-PMT6S-3都保持着七彩的双折射现象；当从其清亮点91 oC缓慢降至室温的整个过程中，没有再次观察到双折射现象。PMTS-*b*-PMT6S-1和PMTS-*b*-PMT6S-2的测试结果与PMTS-*b*-PMT6S-3相同，都形成了如Figure 7-10（a）所示的双折射织构。

第二类是，当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S*≥64.2%时，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-4和PMTS-*b*-PMT6S-5表现出与均聚物PMT6S相似的性质，以以嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-5为例说明，其POM图如Figure 7-10（b）所示。随着温度的升高，PMTS-*b*-PMT6S-5形成了如Figure 7-10（b）所示的典型的柱状相沙粒织构。继续升温，当温度升高到79 oC时，其双折射现象完全消失，视野一片黑暗，说明PMTS-*b*-PMT6S-5由从柱状相进入了各向同性相，测试结果与DSC相一致。当从其清亮点(79 oC)缓慢降温至室温时，又能观察到如Figure 7-10（b）所示的柱状相的沙粒织构，说明了PMTS-*b*-PMT6S-5是以Col↔Ti的转变。PMTS-*b*-PMT6S-4的POM测试结果与PMTS-*b*-PMT6S-5相同。嵌段共聚物的

POM及DSC测试结果列于Table 7-2中，基于POM和DSC的测试结果，从Figure 7-11中可以看出，该类嵌段共聚物的清亮点和玻璃化转变温度都随着PMT6S含量(*fPMT6S*)的增加而逐渐降低。



Figure 7-10 Representative POM images of the texture of PMTS-*b*-PMT6S-3 (a), and PMTS-*b*-PMT6S-5 (b) (200×).



Figure 7-11 The transition temperatures of PMTS-*b*-PMT6S.

#### 7.3.3.4 嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的1D WAXD研究

通过变温1D WAXD的测试，进一步对嵌段聚合物的相行为和相结构进行了研究。我们将约50 mg的聚合物置于用锡箔纸制备的样品槽内，以便进行测试及退火处理。为了保持与DSC和POM测试结果相一致，在退火过程中，我们对样品加热到与DSC和POM相同的温度后，以相同速率降至室温。在1D WAXD测试过程中，为了避免聚合物的热分解，测试温度不超过300 oC. Figure 7-12分别为嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-3 (Figure 7-12（a））和PMTS-*b*-PMT6S-5 (Figure 7-12（b））的二次升温1D WAXD曲线谱图。1D WAXD测试结果表明，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-3表现出与均聚物PMTS相似的性质，而PMTS-*b*-PMT6S-4和PMTS-*b*-PMT6S-5在高温时表现出与均聚物PMT6S相似的性质。从Figure 7-12(a) PMTS-*b*-PMT6S-3的二次升温1D WAXD曲线谱图中看到，在低角度区域，2*θ*= 4.86 (d = 1.82 nm)，只存在一个衍射峰，且该衍射峰在清亮点之前在整个温度区间都存在，是典型柱状相的衍射峰，说明PMTS-*b*-PMT6S-3形成了柱状相结构，且其衍射峰强度的变化与均聚物PMTS相似，在低温下，衍射强度较低，这是由于电子密度的变化引起的。而在高角度区域，两个弥散的衍射峰2*θ*为20o (d = 0.44 nm)和25o (d = 0.36 nm)分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 20o)和苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 25o) [20,21]. PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-3的1D WAXD测试

结果相同，在低角度区域，都只存在一个衍射峰，都形成了柱状相结构。

从Figure 7-12(b) PMTS-*b*-PMT6S-5的二次升温1D WAXD曲线谱图中看到，

在低温50 oC以下时，以30 oC为例说明，在低角度区域，2*θ*= 4.73o (d = 1.87 nm)，只存在一个衍射峰，说明PMTS-*b*-PMT6S-5形成了柱状相。当温度升到60 oC以上时，在低角度区域，2θ为20o和25o出现两个衍射峰，其对应的d值大小分别

4.71 nm和8.14 nm，且两个峰相应的*q*值比为1: 31/2，说明PMTS-*b*-PMT6S-5形成了a = b = 2.18 nm，γ= 120o的六方柱状相（*Φ*H）结构。随着温度的升高，低角度区域的两个衍射峰向低角度区域移动，这是由于热膨胀引起的。与PMTS-*b*-PMT6S-3相同，在高角度区域出现的两个衍射峰分别代表了苯并菲烷烃尾链的衍射峰(2*θ*= 20o)和苯并菲液晶基元之间π*-π*堆叠形成的特征衍射峰(2*θ*= 25o)。与均聚物PMT6S (a = b = 2.21 nm)相比较，嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S-4（a

= b = 2.17 nm）和PMTS-*b*-PMT6S-5 (a = b = 2.18 nm)形成的柱子直径较小，这是由于PMT6S链段在受限条件下，其苯并菲液晶基元没有在均聚物PMT6S中自由，因此其有序性有所降低，体现在苯并菲液晶基元π*-π*堆叠形成的衍射峰相对均聚物PMT6S的较弱。



Figure 7-12 1D WAXD patterns of PMTS-*b*-PMT6S during the second heating, (a) PMTS-*b*-PMT6S-3 and (b) PMTS-*b*-PMT6S-5.

### 7.3.4 嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S液晶受限行为研究

基于以上DSC, POM和1D WAXD的实验结果，我们对嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S液晶受限行为进行研究发现，当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S*≤58.1%时，PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-3的液晶相行为与均聚物PMTS相似，在DSC测试结果图谱中只出现了一个玻璃化转变，而没有相转变峰，对此，我们推测可能是由于PMT6S液晶链段的含量较低，其分子链运动受限于刚性的PMTS液晶链段，因而表现出与PMTS相似的性质，嵌段共聚物形

成柱状相结构。随着PMT6S的含量(*fPMT6S*)增加到64.2%时，嵌段共聚物表现出与均聚物PMT6S相似的性质，PMTS-*b*-PMT6S-4和PMTS-*b*-PMT6S-5形成了六方柱状相结构，但由于受到组分PMTS的限制，柱子的直径略小于均聚物PMT6S，对此，我们初步推测是在受限条件下，两组分相互较量的结果。对于此类嵌段共聚物中分子内部以及分子之间如何相互作用，目前，我们暂时未做出合理的解释，有待于进一步深入的研究。

## 7.4 本章小结

首次通过RAFT方法成功合成了一系列较窄分布、结构明确的苯并菲类侧链型液晶嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S。采用1H NMR对嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S结构进行了表征；通过GPC测试，对大分子链转移PMTS-CTA和嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的分子量以及分子量分布进行了考察；并通过TGA、DSC、POM和1D WAXD对大分子链转移剂PMTS-CTA和嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S的液晶相行为和相结构进行了研究。实验结果证明：大分子链转移剂PMTS-CTA形成了与均聚物PMTS相似的液晶性质，说明末端基团的引入并未对大分子链转移剂PMTS-CTA的相行为有影响；而与均聚物PMTS不同，PMTS-CTA形成了柱状相列相的结构，说明末端基团的引入对大分子链转移剂PMTS-CTA的相结构有一定的影响。嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S两组分的体积含量对其相行为和相结构具有一定的影响，当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S*≤58.1%时，PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-3的液晶相行为与均聚物PMTS相似，形成了柱状相结构；当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S*≥64.2%时，PMTS-*b*-PMT6S-4和PMTS-*b*-PMT6S-5表现出与均聚物PMT6S相似的性质，形成了六方柱状相结构，但其柱子的直径略小于均聚物PMT6S，我们推测是在受限条件下，两组分相互较量的结果。

参考文献

[1] Ho R M, Chen C K, Chiang Y W. Novel nanostructures from self-assembly of chiral block copolymers [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30: 1439-1456.

[2] Abetz V, Simon P F W. Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers [J]. Block Copolymers Advances in Polymer Science, 2005, 189: 125-212.

[3] Hamley I W. The physics of block copolymers [M]. New York: Oxford University Press, 1998.

[4] Olsen B D, Segalman R A. Self-assembly of rod-coil block copolymers [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2008, 62: 37-66.

[5] Darling S B. Driecting the self-assembly of block copolymers [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32: 1152-1204.

[6] Tenneti K K, Chen X F, Li C Y, Shen Z H, Wan X H, Fan X H, Zhou Q F, Rong L X, Hsiao BS. Influence of lc content on the phase structures of side-chain liquid crystalline block copolymers with bent-core mesogens [J]. Macromolecules, 2009, 42: 3510-3517.

[7] Lee M, Cho B K, Zin W C. Supramolecular structures from rod-coil block copolymers [J]. Chemical Reviews, 2001, 101: 3869-3892.

[8] Mao G, Ober C K. Block copolymers containing liquid crystalline segments [J]. Acta Polymerica, 1997, 48: 405-422.

[9] Maeda R, Hayakawa T, Tokita M, Kikuchi R, Kouki J, Kakimoto M, Urushibata H. Double liquid crystalline side-chain type block copolymers for hierarchically ordered nanostructures: Synthesis and morphologies in the bulk and thin film [J]. Reactive and Functional Polymers, 2009, 69: 519-529.

[10] Zhao Y, Fan X, Chen X, Wan X, Zhou Q. Synthesis and characterization of diblock copolymers based on crystallizable poly([epsilon] -capr-olactone) and mesogen-jacketed liquid crystalline polymer block [J]. Polymer, 2005, 46: 5396-5405.

[11] Galli G, Chiellini E, Laus M, Bignozzi M C, Angeloni A S, Francescangeli O. Synthesis and thermal-behavior of liquid-crystalline block-copolymers containing both main-chain and side-chain mesomorphic blocks [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1994, 195: 2247-2260.

[12] Galli G, Chiellini E, Laus M, Ferri D, Wolff D, Springer J. Mutual interactions in main-chain/side-group liquid crystalline block copolymers [J]. Macromolecules, 1997, 30: 3417-3419.

[13] Gao L C, Zhang C L, Liu X, Fan X H, Wu Y X, Chen X F, Shen Z H, Zhou Q F. ABA type liquid crystalline triblock copolymers by combination of living cationic polymerizaition and ATRP: synthesis and self-assembly [J]. Soft Matter, 2008, 4: 1230-1236.

[14] Gao L C, Yao J H, Shen Z, Wu Y X, Chen X F, Fan X H, Zhou Q F. Self-assembly of rod-coil-rod triblock copolymer and homopolymer blends [J]. Macromolecules, 2009, 42: 1047-1050.

[15] Xie H L, Wang S J, Zhong G Q, Liu Y X, Zhang H L, Chen E Q. Combined Main-Chain

/Side-Chain Liquid Crystalline Polymer with Main-Chain On the basis of―Jacketing‖Effect and Side-Chain Containing Azobenzene Groups [J]. Macromolecules, 2011, 44: 7600-7609.

[16] 孙晓毅. ABC三嵌段共聚物的设计与合成[D]. 湘潭: 湘潭大学硕士研究生学位论文, 2005.

[17] 谢鹤楼. 新型主/侧链结合型液晶高分子的设计、合成及其本体自组装行为研究[D]. 湘潭: 湘潭大学博士研究生学位论文, 2010.

[18] Wan X H, Zhang F, Wu P, Zhang D, Feng X D, Zhou Q F. Characterization of the chain stiffness for a mesogen-jacketed liquid crystal polymer: poly(2, 5-bis- [(4-methoxybenzoyl) oxy] styrene) [J]. Macromolecular Symposia, 1995, 96: 207-218.

[19] Zhu Y F, Guan X L, Shen Z H, Fan X H, Zhou Q F. Competition and Promotion between Two Different Liquid-Crystalline Building Blocks: Mesogen-Jacketed Liquid-Crystalline Polymers and Triphenylene Discotic Liquid Crystals [J]. Macromolecules, 2012, 45: 3346-3355.

[20] Wu B, Mu B, Wang S, Duan J F, Fang J L, Cheng R S, Chen D Z. Triphenylene-Based Side Chain Liquid Crystalline Block Copolymers Containing a PEG block: Controlled Synthesis, Microphase Structures Evolution and Their Interplay with Discotic Mesogenic Orders [J]. Macromolecules, 2013, 46: 2916-2929.

[21] Paraschiv I, de Lange K, Giesbers M, van Lagen B, Grozema F C, Abellon R D, Siebbeles L D A, Sudholter E J R, Zuilhof H, Marcelis A T M. Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides with pendant triphenylene groups [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 5475-5481.

总结与展望

总 **结**

本论文以合成方法简单，获得液晶相稳定，苯并菲π*-π*堆积有序性高的苯并菲侧链型液晶高分子为出发点，从苯并菲侧链型液晶高分子的化学结构出发，紧紧围绕其独特的相行为和相结构，设计并通过自由基聚合反应分别合成了无柔性间隔基不同主链结构，不同柔性间隔基长度和不同烷烃尾链长度的苯并菲侧链型液晶高分子。并通过ATRP法，详细考察了分子量对苯并菲侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。通过共聚，研究了柔性间隔基含量对苯并菲侧链型液晶高分子共聚物液晶相行为和相结构的影响。采取RAFT法，探讨了受限条件下苯并菲侧链型液晶高分相行为和相结构的变化。通过对这些苯并菲侧链型液晶高分子相行为和相结构的研究，不仅丰富了液晶高分子的种类，也拓展了高分子凝聚态的研究以及加深了对苯并菲侧链型液晶高分子液晶相形成机制的了解。同时为苯并菲类侧链型液晶高分子在光电领域上的实际应用提供了理论基础。

1. 通过分子结构的设计，合成了基于无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子，并对该类聚合物相行为和相结构进行了研究。研究发现，苯并菲盘状液晶基元不通过柔性间隔基直接与不同主链相连时，得到的聚合物都具有液晶性。其形成的柱状相结构都是由主链与苯并菲液晶基元一起构筑的。在强的偶合作用下，聚合物形成了稳定的液晶相，具有较高的玻璃化转变和清亮点。由于苯并菲液晶基元受到主链的制约，苯并菲液晶基元之间π-π相互作用较小，π-*π*堆积有序性降低。

2. 通过自由基聚合，合成了一系列不同柔性间隔长度的苯并菲侧链型液晶高分子(PMTnS，n为间隔基碳链长度，n = 2, 3, 4, 6)，考察了柔性间隔长度对苯并菲侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。研究发现，当没有柔性间隔基和间隔基较短n = 2时，聚合物形成由苯并菲液晶基元与主链一起构筑的柱状相结构；随着柔性间隔基长度的增加，聚合物形成的液晶相从主链与苯并菲液晶基元一起构筑的柱状相变成由苯并菲液晶基元π-*π*堆积的六方柱状相结构。虽然π-π堆积作用也随着柔性间隔基长度的增加而增大，但聚合物液晶相的稳定性逐渐降低，其玻璃化转变温度和清亮点都随柔性间隔基的增长而降低。

3. 通过ATRP法，合成了两系列不同分子量，且分布窄的苯并菲侧链型液晶高分子PMTS（不含柔性间隔基）和PMT6S（主链与苯并菲液晶基元之间通过六个亚甲基连接）。研究表明，系列PMTS的液晶相行为和相结构与分子量大小有着非常重要的联系。对于PMTS系列，当*M*n <2.03×10 4 g mol-1时，聚合以无定型态存在，*M*n≥2.03×104 g mol-1时，PMTS形成由苯并菲液晶基元与主链一起

构筑的四方柱状相。与PMTS系列相反，分子量大小对PMT6S系列的液晶相行为和相结构影响不大。在去偶合作用下，PMT6S系列是由苯并菲液晶基元*π*-*π*堆叠自组装形成的六方柱状相。

4. 通过自由基聚合，合成了一系列不同烷烃尾链长度的苯并菲侧链型液晶高分子(PMTSm, m烷烃尾链长度, m = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)，考察了苯并菲液晶基元的烷烃尾链链长度对苯并菲侧链型液晶高分子相行为和相结构的影响。研究发现，烷烃尾链长度对于此类无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子的相行为和相结构有重要的影响。在尾链为甲氧基时，PMTS1 为无定形态；在烷烃尾链相对较短(m = 2, 4, 6, 8)时，聚合物由是主链和苯并菲液晶基元一起构筑的柱状相，其玻璃化转变温度和清亮点随着烷烃尾链的增长而降低；当尾链增长到10个碳以上(m = 10, 12, 14)时，聚合物形成稳定的柱状相结构，在320 oC以上也观察不到清亮点，且随着温度的升高，PMTS10, PMTS12和PMTS14的有序性增加。

5. 通过自由基聚合，合成了一系列无柔性间隔基与含有6个碳为柔性间隔基的苯并菲侧链型液晶高分子单体的共聚物poly(MTS(x) -*co*-MT6S（y））。研究结果表明，共聚物中柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)对共聚物的相行为和相结构具有非常重要的影响。在共聚物中柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)低于75%时，共聚物仍表现出与均聚物PMTS相似的性质，形成由苯并菲液晶基元与主链一起构筑的柱状相结构；在柔性间隔基的摩尔含量(MPMT6S)增加到80%时，共聚物则表现出与均聚物PMT6S相似的性质，形成由苯并菲液晶基元π*-*π堆叠的六方柱状相，但与均聚物PMT6S相比较，共聚物的柱状相稳定性较高，说明通过无柔性间隔基的苯并菲侧链液晶高分子的单体与有柔性间隔基的苯并菲侧链液晶高分子的单体共聚，能够提高有柔性间隔基的苯并菲侧链液晶聚合物的柱状相的稳定性。

6. 通过RAFT法，合成分子量可控、分布较窄、结构明确的刚-柔嵌段且两段都具有液晶性质的嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S。考察了大分子链转移剂以及嵌段共聚物的相转变行为及液晶性。研究表明，大分子链转移剂PMTS-CTA形成了与均聚物PMTS相似的液晶性质，说明末端基团对大分子链转移剂PMTS-CTA的相行为没有影响。嵌段共聚物PMTS-*b*-PMT6S两组分的体积含量对其相行为和相结构具有一定的影响，当嵌段共聚物中PMT6S的含量(*fPMT6S*)低于80.6%时，PMTS-*b*-PMT6S-1 ~ PMTS-*b*-PMT6S-3的液晶相行为与均聚物PMTS相似，形成了柱状相结构；当嵌段共聚物中PMT6S的含量*fPMT6S*≥64.2%时，PMTS-*b*-PMT6S-4和PMTS-*b*-PMT6S-5表现出与均聚物PMT6S相似的性质，形成了六方柱状相结构。

展 望

从本论文研究中，我们对苯并菲类侧链型液晶高分子相行为和相结构有了一定的了解，丰富了液晶聚合物的种类，但在研究过程中不难发现还有一些问题有待进一步的研究、探讨：

1. 在第二章中，无柔性间隔基苯并菲类侧链型液晶高分子具有稳定的液晶相，说明该类聚合物在光电材料上存在应用价值，但同时，该类聚合物中的苯并菲基元堆积的有序性较低，是否对光电性能有影响，有待进一步的研究。

2. 在第三章中，柔性间隔基的增长，苯并菲侧链型液晶高分子的有序性增加，但其液晶相稳定性下降，如何合理利用主链与苯并菲液晶基元之间的偶合作用，制备出液晶相稳定，有序性高的聚合物，需要进一步的探索和研究。

3. 在第四章中，当无柔性间隔基苯并菲侧链型液晶高分子尾链增加到10个碳原子后，聚合物形成的稳定相结构，我们推测可能是由于烷烃尾链的相互缠结所致，但没有进一步的证据对此加以解释说明，有待进一步深入研究。

4. 在第六章中，我们只是观察到了共聚物含量对其相行为和相结构的影响，而对共聚物中不同组分是如何作用而形成的分子结构我们并不很清楚，有待进一步探讨。

5. 在第七章实验可知，嵌段共聚物形成的柱子尺寸与均聚物有所不同，我们推测可能是由于在受限条件下两组分相互较量的结果，但没有进一步的证据对此加以解释说明。如何调节刚性液晶链段直径大小或者柔性液晶段间隔基的长度，以调控苯并菲液晶基元的有序排列，有待于进一步的研究。

# 攻读博士学位期间发表论文情况

已发表的论文：

(1) **Ban J F**, Chen S, Li C, Wang X Z, Zhang H L\*. Influence of the Spacer and Molecular Weight on the Phase Behavior of Side-Chain Liquid Crystalline Polymers containing Triphenylene Discotic Mesogen Units as Side Groups. Polym. Chem., 2014, 5, 6558-6568.

##### （2) **Ban J F**, Chen S, Zhang H L\*. Synthesis and Phase Behavior of Mesogen

-Jacketed Liquid Crystalline Polymer with Triphenylene Discotic Liquid Crystal Mesogen Unit in Side Chains. RSC Adv., 2014, 4, 54158-54167.

##### *（3)* **Ban J F**, Chen S and Zhang H L\*. Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of Side Chain Liquid Crystalline Polymers containing Triphenylene Discotic Mesogen with Different Length Flexible Spacer. Chinese J. Polym. Sci., *Accepted.*

待发表的论文：

(1) **Ban J F**, Chen S, Zhang H L\*. Influence of Alkoxy Tail Length on the Liquid Crystalline Properties of Poly(1-methacrylate) s Carrying Triphenylene Discotic. *In preparation*.

*(2)* **Ban J F**, Liao J Q, Yang M, Chen S, Zhang H L\*. Influence of the Spacer on the Phase Behaviors of Side-Chain Liquid Crystalline Copolymers Based on Triphenylene Discotic Mesogen Unit. *In preparation.*

会议论文：

(1)**班建峰**, 徐绍雄, 张海良\*. 基于苯并菲液晶基元的甲壳型液晶高分子的合成及其相行为的研究. 2013年全国高分子学术报告会, 上海, 2013, CP-080.

(2)**班建峰**，朱亚，杨明，张海良\*. 不同分子量侧链型苯并菲盘状液晶高分子的合成及其相行为的研究. 2014年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会, 2014, 长春, PC1.

致 谢

白驹过隙，三年的时光匆匆而去，新的人生旅程即将开始！三年的博士学习生涯，虽然有过迷茫，有过兴奋，有过平淡，也有过失落，但我却收获了一份求学的艰辛和成功的喜悦，更是一段得以受益终生的经历，让我难以忘怀！在此，我深深的感谢每一位关心和帮助我的人，是你们陪我一起走过这段充实的旅程！

首先，我要衷心的感谢我的导师张海良教授！在我的学术生涯中，张老师无疑是一个路标式的人物：不仅在科研实验方面给我提供最自由的空间，还在为人处事、教书育人方面对我谆谆教诲。也是张老师让这最为平常不过的三年光阴成为我人生中回忆最多，收获最丰富的时光！记得初来湘大，在与张老师交流后，我就被他的睿智深深折服！回想起自己在第一次接触侧链型液晶高分子时的兴奋和迷茫，在对课题实验迷惑到不知何从下手时，是张老师悉心的指导，指引了我实验的方向，使我的思维豁然开朗、云开月明；也使我在迷茫中找到了实验的目的和乐趣。在实验的过程中，每一次小小的成功，我都兴奋无比；而在跟张老师的交流学习后，我才明白了，严谨的科研态度，不只是简单的合成表征，而是要运用理论知识对实验结果进行完整的归纳总结及拓展。回想起自己在张老师的指导下，第一次撰写国家自然科学基金，从题目的选择，到内容的确定，撰写的方法，甚至文献资料的查阅及整理，都凝聚了张老师的心血；小到标点符号，大到思路结构，张老师都逐字逐句的反复修改„„张老师渊博的知识、严谨的态度、诲人不倦和忘我工作的热情，让我深刻的认识到科研道路上要不断拼搏和努力，不断的创新，不断的思想领悟；这为我树立了榜样，成为我一生受之不尽的财富！在跟随张老师学习的日子里，我的视野更加开阔，思考问题更加理性，在研究方法上更加科学缜密。尽管张老师每天都要处理各种学术的、行政的大大小小的事务，可从来都没有疏忽过我们这些学生，总是想尽办法给我们提供各种机会和指导。除了对知识的传授，在生活上，张老师指导了我如何做人和做事，让我慢慢的学到，在复杂纷乱的现实世界中，什么才是人生的真谛；回想起张老师为我博士助学金操劳时，我心中仍就难以平复的感激，这些将永远铭记在我的心中，愿以后有机会能给予报答！同时，诚挚地感谢师母王晖老师在生活上对我的照顾和关怀！

同时我要感谢我的另一位指导老师桂林理工大学的陆绍荣教授！正是由于陆老师的推荐，才使我有幸能在张老师的指导下学习，才让我走进这神秘而有趣的领域，我的人生才有了如此重大的转折。过去的这三年，陆老师严谨务实以及兢兢业业的工作态度，时时刻刻影响着我，鞭策我不断努力学习。在此向陆老师表示深深地感激！

衷心感谢高分子研究所的王霞瑜老师、黎华明老师、戴文利老师、谭松庭老师、张雪飞老师、谢鹤楼老师、高勇老师、徐州益老师、卢礼灿老师、敬波老师、王行柱老师、唐浩宇老师、邹晓轩老师、陈华杰老师、钟冠群老师、赵斌老师、王平老师的耐心指导。感谢分析测试中心翁超老师、刘敏娜老师、杨利文老师、夏殊老师、张令君老师、李湘玲老师在测试方面提供的帮助！感谢王果老师，文小红老师，秦治军老师等其他老师的热情帮助！

我要特别感谢在实验过程中一直陪伴和指导我的亦师亦友的师兄陈盛老师，感谢吴铛同学，刘鹏师兄，倪彬师兄以及朱亚、罗志高、杨明、廖军秋，毛东雄，伍威师弟在学习和生活上的相互关心，相互帮助，我们的欢声笑语，都深深地印在我的脑海里。感谢一直在实验室一起工作学习的徐绍雄，李成，黄智师弟是你们带给实验室极大的活力。此外，还要感谢谭茜师姐，王春花师姐，唐旺师弟，杨亚奇师妹，赵志师弟，晏苗师弟，刘荃师弟，翁亮师弟，颜娇娇师妹，刘小珊师妹，文国辉师弟，梁杰兴师弟，骆用兵师弟，温文师弟，刘宇杰师弟，倪斌师弟，唐军师弟，袁永杰师弟，胡峰师弟，喻言师弟，李平师弟，向征师弟，陶磊师弟，范遥见师妹等，感谢你们一直以来的关心与支持，因为有你们，我们才能共筑这个温暖的家。

最后，我要衷心感谢我的家人，感谢他们对我默默而无私的精神上的鼓励和物质上的支持，他们是我最坚强的后盾和精神支柱。

本论文得到国家自科基金（51373148）和湖南省研究生创新基金(CX2013B265)的资助，在此深表谢意！

班建峰于湘潭大学

2015年4月7 日

附录A 药品试剂、纯度及出产地

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试剂名称 | 纯度 | 出产地 |
| 邻苯二酚 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 溴代正己烷 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 无水三氯化铁 | 分析纯 | 天津市天力化学试剂有限公司 |
| 碳酸钾 | 分析纯 | 天津市博迪化工股份有限公司 |
| 碘化钾 | 分析纯 | 天津市恒兴化学试剂制造有限公司 |
| 无水甲醇 | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 乙酸乙酯 | 分析纯 | 上海全诺化工科技有限公司 |
| 甲基丙烯酸 | 分析纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 丙烯酸 | 分析纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 苯甲酸 | 分析纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 石油醚 | 分析纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 氯苯 | 分析纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 硝基甲烷 | 分析纯 | 江苏昊华精细化工有限公司 |
| 三乙胺 | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 偶氮二异丁氰 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 2-溴乙烷 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 2-溴丙烷 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 2-溴丁烷 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 2-溴己烷 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |
| 无水乙醇 | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 丙酮 | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| N,N-二甲基甲酰胺 | 分析纯 | 广东省汕头西陇化工股份有限公司 |
| 碳酸氢钾 | 分析纯 | 天津市致远化学试剂有限公司 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
|  | 苯乙烯 | 化学纯 | 天津市致远化学试剂有限公司 |  |
|  | α-溴代异丁酸乙酯 | 分析纯 | 上海市晶纯试剂有限公司 |  |
|  | 五甲基二乙烯三胺 | 分析纯 | 上海市萨恩化学技术有限公司 |  |
|  | 溴代正乙烷 | 化学纯 | 上海市萨恩化学技术有限公司 |  |
|  | 溴代正丁烷 | 化学纯 | 上海市萨恩化学技术有限公司 |  |
|  | 溴代正辛烷 | 化学纯 | 上海市萨恩化学技术有限公司 |  |
|  | 溴代正癸烷 | 化学纯 | 上海市萨恩化学技术有限公司 |  |
|  | 溴代正十二烷 | 化学纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |  |
|  | 溴代正十四烷 | 分析纯 | 上海晶纯试剂有限公司 |  |
|  | 无水硫酸镁 | 分析纯 | 广东汕头市西陇化工厂有限公司 |  |
|  | 硅胶粉 | 200~300 目 | 青岛海洋化工有限公司 |  |
|  | 四氢呋喃 | 分析纯 | 广东省汕头西陇化工股份有限公司 |  |
|  | 二氯甲烷 | 分析纯 | 广东省汕头西陇化工股份有限公司 |  |

附录B 仪器及其测试条件和方法

1H NMR/13C NMR测试：采用美国Bruker公司生产的型号为： ARX-400的核磁共振仪，四甲基硅烷(TMS)为内标，CDCl3为溶剂测试。

MALDI-TOF飞行质谱分析: Bruker AutoflexⅢ型质谱仪。

GPC测试：通过美国Waters公司Waters 1515凝胶色谱仪，测量聚合物的分子量及其分子量分布，以Waters styragel columns(103, 104, 105)为分离柱，四氢呋喃为流动相（流速为1.0 mL min-1），单分散的聚苯乙烯作为标定物，测试温度为38

oC，采用Breeze为数据处理软件。

POM测试：采用德国Leica公司生产的型号为：Mettler FP82HT的偏光显微镜，观察样品的液晶相织构。

TGA测试：采用美国TA公司A-Q50型热重分析仪，对聚合物的分解温度进行检测。测试条件为： 在氮气气氛下，先以20 oC min-1升温到110 oC，保温10 min，再以20 oC min-1 升温到600 oC测试。

DSC测试：采用美国PE公司DSC-Q10型示差扫描量热分析仪，对样品的热转变行为进行分析。其中温度和热焓值用Sn和In校正。测试条件：在氮气气氛下，样品质量为3 ~ 10 mg，升降温速度均为10 oC min-1。

1D WAXD测试：通过德国Bruker公司D8 Discover粉末衍射仪，对样品进行一维广角X射线衍射(1D WAXD)测试。测试条件为：采用程序控温，根据样品测试要求设定不同温度进行扫描，以10 oC min-1的升温速率到达预定温度进行扫描测试。背景衍射从样品衍射中扣除。

2D WAXD测试：采用德国Bruker公司D8 Discover衍射仪，探测器为二维探测器VANTEC 500。衍射角度以硅标样(2*θ*＞10o)和ft嵛酸银标样定标。样品的取向在液晶态下进行剪切制备。

SAXS测试：X射线小角衍射仪为Anton Paar公司生产的SAXSess高能量的小角X射线散射仪。样品至感光的距离为：26.4 cm。感光板所覆盖的*q* (*q*: 散射矢量)范围为0.078 ~ 29 nm-1(*q* = 4π. sinθ/λ)。

电子分析天平：上海梅特勒-托利多仪器有限公司，AB104-N电子分析天平。集热式恒温磁力搅拌仪： 河南省郑州市长城科工贸有限公司。

旋转蒸发仪：上海市泉杰仪器有限公司，N-1100型旋转蒸发仪。离心沉淀机：金坛市友联仪器研究所，YXJ-A大容量离心机。

真空干燥箱：天津市泰斯特仪器有限公司，DZF-6050真空干燥箱。