

第五章 高分子液晶材料

■学习目标

- 列举、比较高分子液晶的基本概念与分类；
- 比较、分析高分子液晶的结构特征及其性能影响因素；
- 说明、分析高分子液晶的合成与制备；
- 列举、比较、整合高分子液晶的表征方法；
- 描述、分析高分子液晶的发展与应用。

■素质目标

增强批判创新思维

第五章 高分子液晶材料

■主要教学内容

5.1 高分子液晶概述

5.2 高分子液晶的结构

5.3 高分子液晶的合成

5.4 高分子液晶的表征

5.5 高分子液晶的发展与应用

■重点、难点

- 高分子液晶的结构特征
- 高分子液晶的合成与制备

5.1 高分子液晶概述

一、液晶的基本概念

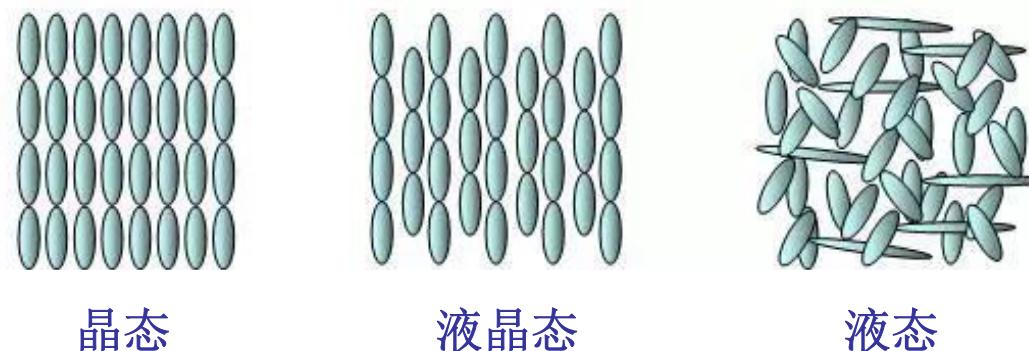
- 自然界中的物质通常具有三相态：固态、液态和气态。
- 在外界条件（如，温度或压力）变化时，物质可以在三种相态之间互相转换，即发生相变。
- 大多数物质发生相变时，直接从一种相态转变为另外一种相态，中间没有过渡态生成。
- 如，冰（有序固态晶体）受热后直接转变为水（无序液态）。

-
- 某些物质的受热熔融或被溶解后，
外观呈液态物质的流动性，
但仍然保留晶态物质分子的有序排列，从而表现为各向异性，
形成一种兼有晶体和液体部分性质的过渡中间相态。
这种中间相态，被称为液晶态。
 - 处于这种状态下的物质，称为液晶（liquid crystals, LC）。

- 液晶的主要特征：

- 既类似于晶体，分子呈有序排列；
- 又类似于液体，有一定的流动性。

- 液晶态是介于晶态和液态之间的一种热力学稳定的相态；
它既具有晶态的各向异性，又具有液态的流动性。

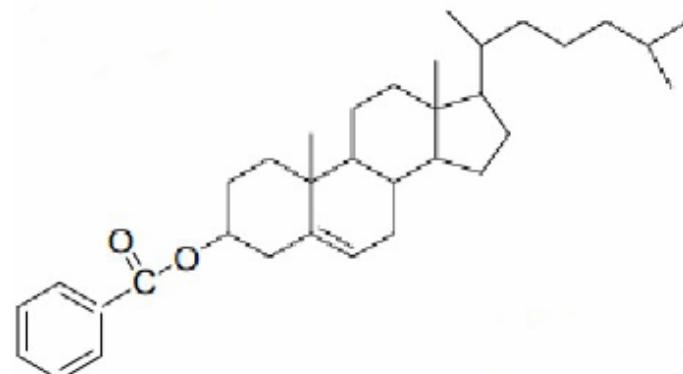
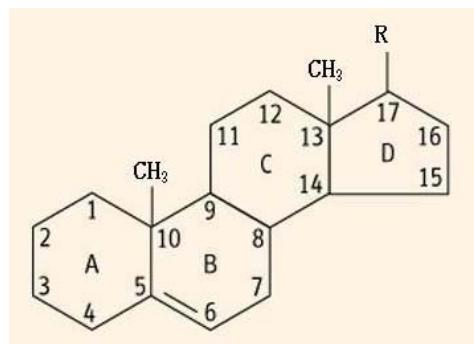


● 液晶在电子显示器件和非线性光学等领域应用巨大。



二、液晶的发展简史

- 1888年，奥地利植物学家F. Reinitzer 观察到胆甾醇苯甲酸酯出现了“双熔点”现象。



二、液晶的发展简史

- 1889年，德国物理学家O. Lehmann用偏光显微镜观察到了双折射现象（各向异性物质的特殊性质），并首次提出了“液晶”（liquid crystals）概念。

-
- 液晶诞生后，有关液晶的合成与理论研究迅速开展起来：
液晶的双折射理论（O. Wiener）、相态理论（E. Bose）、取向机理
(V. Grandjean)、液晶连续体理论（W.Kast, G. Friedel）等相继被建立。
由于没有突出的使用背景，这些基础研究工作并没有引起广泛重视。
 - 1957年，G. H. Brown等人整理了从1888年到1956年，约70年近500篇有关
液晶方面的资料，发表在Chemical Review杂志上，才引起科学界的重视。
 - 与此同时，液晶的应用研究取得了一些成果：
20世纪60年代，美国Fergason根据胆甾相液晶的颜色变化设计出测定表面
温度的产品。Herlmeier根据向列相液晶的电光效应制成了数字显示器、
液晶钟表等产品，开创了液晶电子学。美国W.H.公司发表了液晶在平面电视、
彩色电视等方面有应用前景的报道。
 - 至此，液晶逐渐成为一类重要的工业材料。

-
- 1922年，法国科学家G. Friedel将当时已知的液晶分为三类：
近晶相、向列相和胆甾相。
 - 1923年，德国化学家D. Vorlander提出了液晶高分子的概念。
 - 1937年，Bawden等在烟草花叶病毒的悬浮液中观察到了液晶态。
 - 美国物理学家L. Onsager（1949年）和化学家P.J.Flory（1956年）分别对刚性棒状液晶高分子作出理论解释。
 - 20世纪60年代中期，美国杜邦公司发现聚对苯二甲酰对苯二胺的液晶溶液可纺出高强度高模量的纤维，液晶高分子才引起广泛关注。
 - 20世纪70年代，Kevlar纤维的商品化开创了液晶高分子研究的新纪元。
Xydar（美国Dartco公司，1984年），Vectra（美国Celanese公司，1985年），
Ekonol（日本住友，1986年）等聚酯类液晶高分子的工业化生产。
 - 至此，液晶高分子进入迅速发展的道路。



被瑞典皇家科学院诺贝尔奖
评审委员会誉为“当代牛顿”。

Pierre-Gilles de Gennes (皮埃尔·吉勒·德热纳)
(1932—2007)

1991年Noble 物理奖得主

“for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers”(液晶和高分子)“

- 1968年，美国无线电公司（RCA公司）制成了世界上第一个液晶显示器（LCD），并召开了发布会，日本企业参加了发布会。
- 20世纪70年代，美国公司因液晶显示速度太慢，颜色太单调等原因，先后放弃了液晶显示技术的研发。
- 20世纪90年代中期，日本公司几乎独占了液晶市场。
 - 1991年，夏普率先启动了第一条大尺寸液晶屏的生产线。
 - 1992年，IBM推出ThinkPad笔记本电脑系列，第一个产品700C，采用10.4英寸的彩色液晶显示屏。市场一下被引爆了。

SHARP



- 1993-1994年，液晶生产进入了第一个周期---价格下跌，利润大减。
- 1995年，韩国（三星、LG）开始建成了自己的液晶生产线。

三、液晶的分类

已发现许多有机化合物具有液晶特性，形成液晶的条件：

- 分子要有一定的刚性。

致晶单元：导致液晶形成的刚性结构部分。

- 分子要有不对称的几何形状。

分子的长度和宽度的比值 $R \gg 1$ ，呈棒状或近似棒状的构象。

- 分子间要有适当的作用力来维持分子液态下的有序排列，

分子要含有强极性基团、高度可极化基团、氢键等。

- 按照形成条件不同，液晶主要分为：热致性液晶和溶致性液晶。

- 热致性液晶是

依靠温度的变化，在某一温度范围内形成的液晶态物质。

- 液晶态物质从浑浊的各向异性的液体转变为透明的各向同性的液体

的过程是热力学一级转变过程，

相应的转变温度，称为清亮点（**clear point, T_{cl}** ）。

- 不同的物质，其清亮点的高低不同；

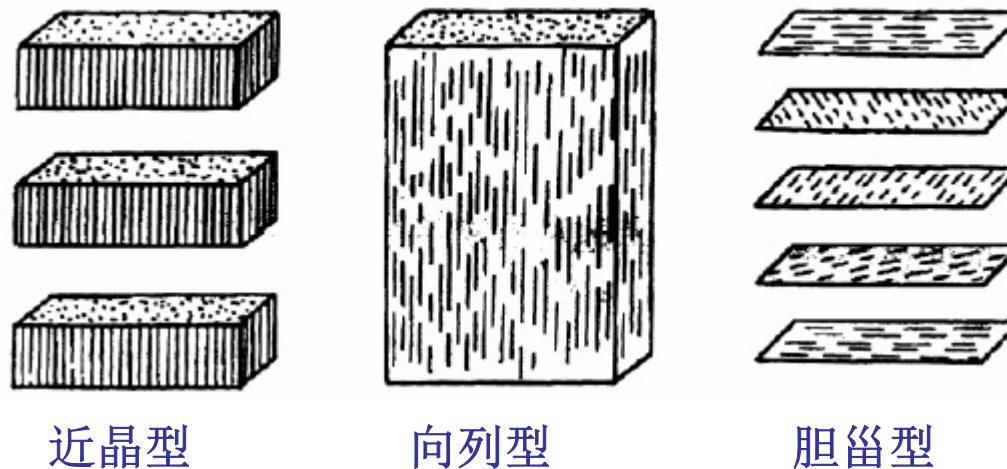
- 不同的物质，熔点至清亮点之间的温度范围也是不同的。

- 溶致性液晶，

是依靠溶剂的溶解分散，在一定浓度范围内形成的液晶态物质。

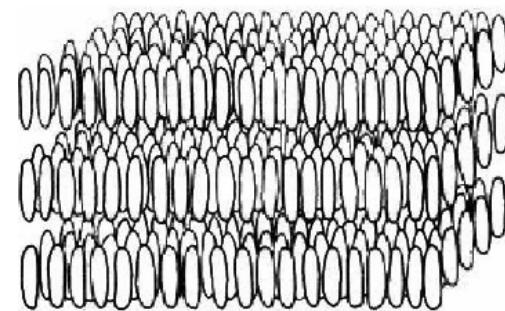
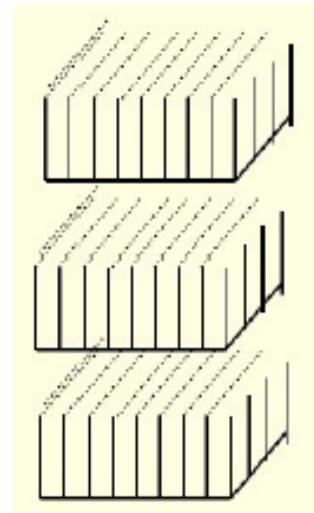
-
- 大多数的液晶属于热致性液晶。
 - 除了以上两类液晶之外，在外力场（压力、流动场、电场、磁场和光场等）的作用下，也可以形成液晶。
 - 如，聚乙烯在某一压力下，可出现液晶态，是一种压致型液晶。
 - 聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰肼在施加流动场后可呈液晶态，属于流致型液晶。

-
- 根据分子排列的形式和有序性的不同，即相态结构（晶相），液晶主要有三种结构类型：近晶型、向列型和胆甾型。



■近晶型液晶 (smectic liquid crystals, S)

- 近晶型液晶是所有液晶中最接近晶体结构的一类。
- 棒状分子（刚性部分）互相平行排列成层状结构，分子的长轴垂直于层状结构平面，层内分子排列具有二维有序性。
- 这些层状结构并不是严格刚性的，分子可在本层内运动（保持流动性），但不能在各层之间运动。
- 层状结构之间可以互相滑移，但垂直于层片方向的流动却很困难。

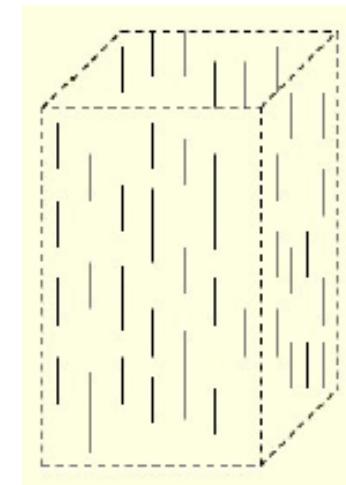
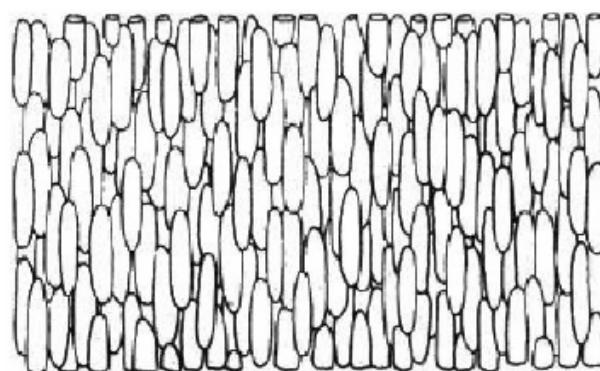


■近晶型液晶

- 这种结构特点决定了近晶型液晶的粘度具有各向异性。
- 但在通常情况下，层片的取向是无规的，宏观上表现为在各个方向上都非常粘滞。
- 近晶型液晶通常是一种浑浊粘稠的状态。
- 根据晶型的细微差别，近晶型液晶还可以再分成9个小类。

■向列型液晶 (nematic liquid crystals, N)

- 棒状分子只维持一维有序，它们互相平行排列，但不排列成层。而重心排列是无序的。
- 在外力作用下，棒状分子容易沿流动方向取向，并可在取向方向互相穿越。



■向列型液晶

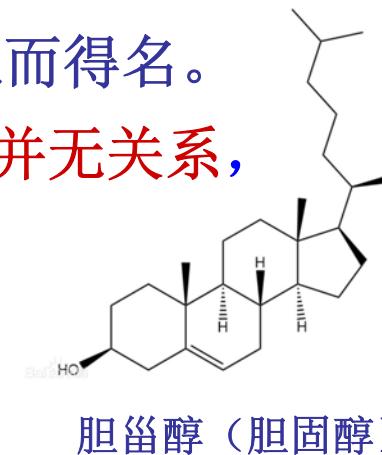
- 因此，向列型液晶的宏观粘度一般都比较小，是三种结构类型的液晶中流动性最好的，大多数液晶都属于这种。
- 向列型液晶通常是一种浑浊的可流动的状态。对外力相当敏感，是目前液晶显示器的主要材料。

■胆甾型液晶 (cholesteric liquid crystals, Ch)

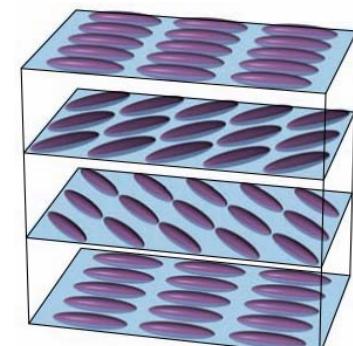
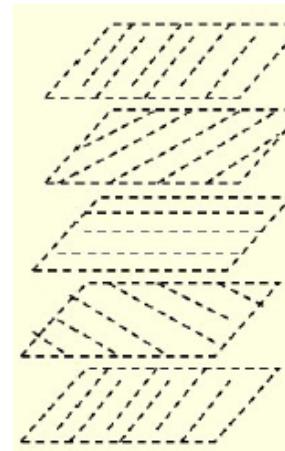
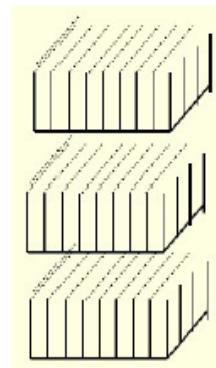
在最初胆甾型液晶中，有很多是胆甾醇的衍生物，因此而得名。

- 但实际上，很多胆甾型液晶的分子结构与胆甾醇结构并无关系，只是它们具有导致相同光学和其他性能的共同结构：

- 分子是长而扁平的，依靠端基的作用，平行排列成层状结构。长轴与层片平面平行。
(在近晶型液晶中，长轴是垂直于层面)

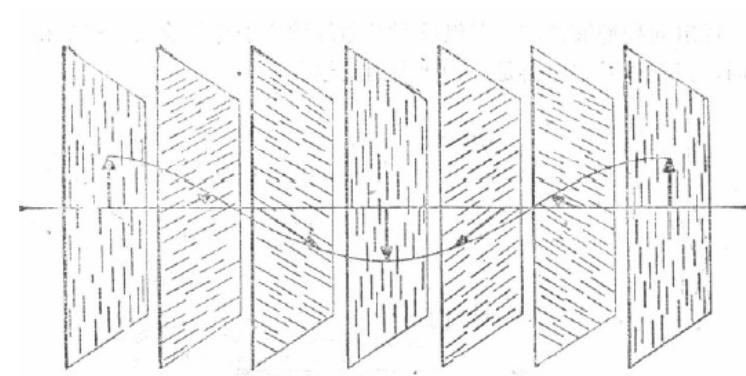
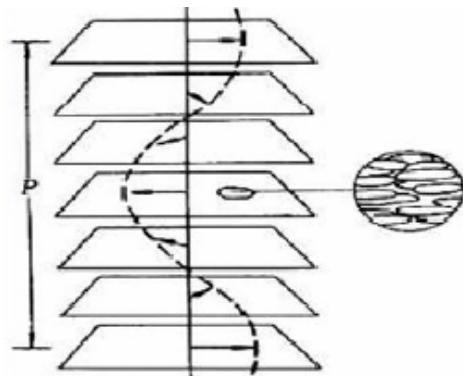


胆甾醇 (胆固醇)



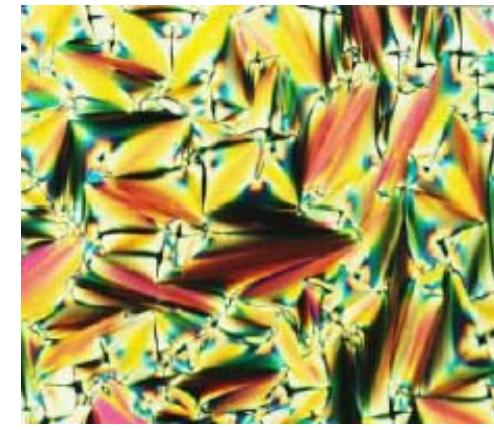
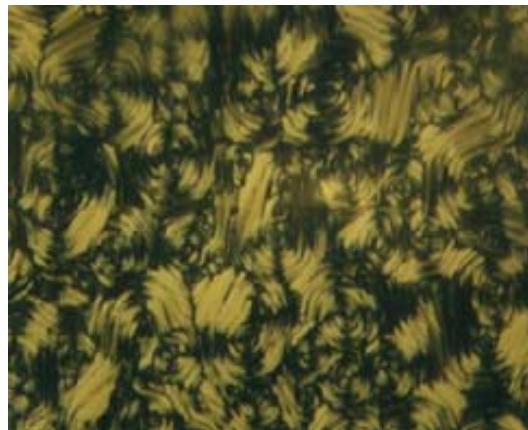
■胆甾型液晶

- 由于化学基团的空间阻碍作用，
相邻两层中，分子长轴依次有规则地扭转一定角度，
层层旋转，形成一个螺旋面结构。
分子长轴取向在旋转**360度**后复原。
- 两个取向相同的分子层之间的最近距离，称为**螺距**。
是表征胆甾型液晶的重要参数。



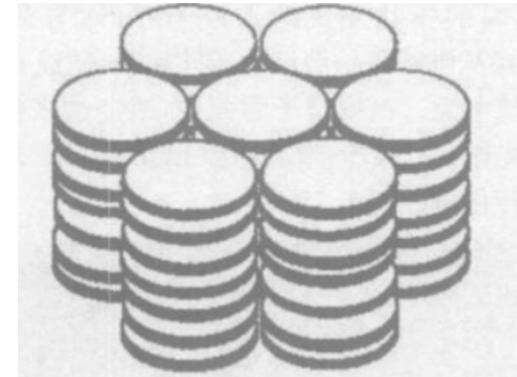
■胆甾型液晶

- 胆甾型液晶都具有手性，具有光学活性（有旋光能力）。
- 由于扭转分子层的作用，照射在其上的光将发生偏振旋转，使得胆甾型液晶通常具有彩虹般漂亮颜色，并有极高的旋光能力。



■ 盘状液晶 (discotic liquid crystals, D)

- 上述三种液晶分子的刚性部分均呈长棒状。
- 还有一类液晶的刚性部分是呈盘状的，由多个盘状结构叠在一起，形成柱状结构。这些柱状结构再进行一定的有序排列，形成类似于近晶型液晶。



如，蒽醌、乙炔苯、萘并萘、卟啉、酞菁、苯并菲等以及其衍生物。

四、高分子液晶及其分类

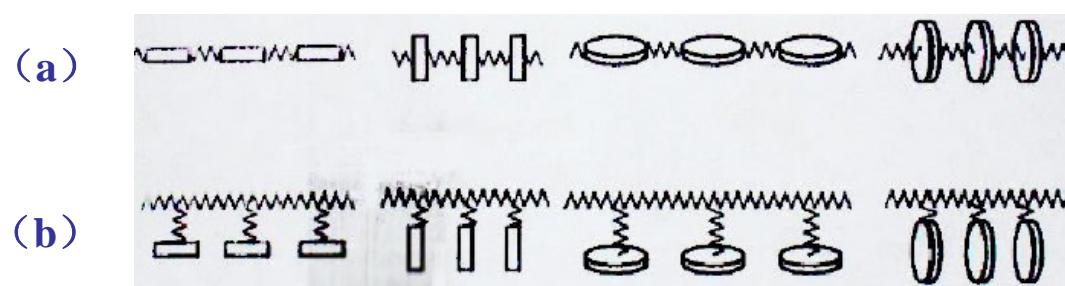
- 某些液晶分子可连接成大分子，或者可通过官能团的化学反应连接到高分子骨架上。
- 这些高分子化的液晶在一定条件下，仍可保持液晶的特征，就称为高分子液晶或聚合物液晶，或液晶高分子。
(polymer liquid crystals, PLC 或 liquid crystals polymer, LCP)

高分子液晶的结构比较复杂，分类方法很多，常见的可分为：

- 与小分子液晶一样，按液晶的形成条件，可分为以下几种类型：
 - 溶致性液晶
 - 热致性液晶
 - 压致型液晶
 - 流致型液晶

- 液晶通常由刚性（即致晶单元）和柔性两部分组成。
 - 刚性部分多由芳香和脂肪型环状结构构成，
 - 柔性部分由可以自由旋转的 σ 键连接起来的饱和链构成。

- 按致晶单元与高分子的连接方式，可分为主链型液晶和侧链型液晶。
 - 主链型液晶 (a)：致晶单元位于高分子的主链。
大多数为高强度、高模量的结构材料；
 - 侧链型液晶 (b)：致晶单元位于高分子的侧链。
大多数为功能性材料。



- 主链型液晶和侧链型液晶中，
根据致晶单元的连接方式不同，又有许多种类型。

液晶类型	结构形式	名称
主链型		纵向性
		垂直型
		星型
		盘型
		混合型

- 主链型液晶和侧链型液晶中，
根据致晶单元的连接方式不同，又有许多种类型。

支链型		多盘型
		树枝型
侧链型		梳型
		多重梳型
		盘梳型
		腰接型
		结合型
		网型

-
- 根据高分子链中致晶单元的排列形式和有序性的不同，
高分子液晶可分为近晶型、向列型和胆甾型等。
 - 迄今为止，大部分高分子液晶都属于向列型液晶。

- 按形成高分子液晶的单体结构，可分为：两亲型和非两亲型两类。
- 两亲型单体是指兼具亲水和亲油（亲有机溶剂）作用的分子。
- 非两亲型单体是指一些几何形状不对称的刚性或半刚性的棒状或盘状分子。

单体	两亲分子		非两亲分子		
	棒状	盘状			
聚合物					

-
- 实际上，由两亲型单体聚合得到的高分子液晶极少，绝大多数是由非两亲型单体聚合得到的，其中绝大部分是以棒状分子聚合而得到。
 - 两亲型高分子液晶是溶致性液晶；非两亲型高分子液晶大多数是热致性液晶。

- 与小分子液晶相比，高分子液晶具有以下特殊性：

- 热稳定性大幅提高
- 热致性高分子液晶有较大的相区间温度
- 粘度大，流动行为与一般溶液显著不同

- 从结构上讲，除了致晶单元、取代基、末端基的影响外，高分子链的性质、连接基团的性质均对高分子液晶的相行为产生影响。

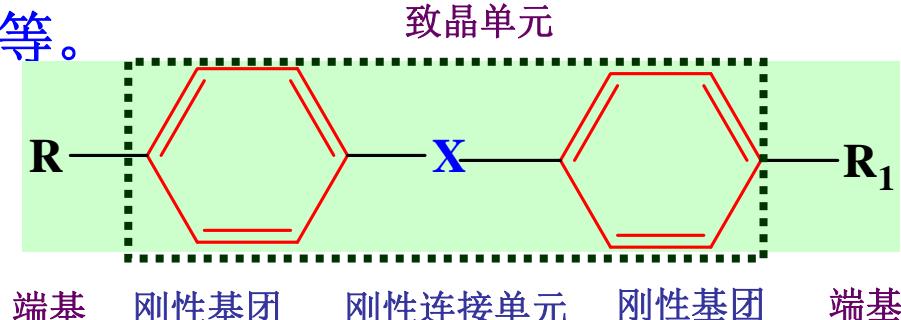
返回

5.2 高分子液晶的结构

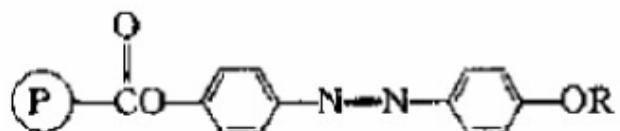
一、高分子液晶的化学结构

- 液晶态是物质一种特殊的中间相态或过渡态，它的形成与分子结构有着内在联系。分子结构在液晶的形成过程中起着主要作用，决定着液晶的相结构和物理化学性质。
- 能够形成液晶的物质，通常在分子结构中具有刚性部分，称为致晶单元。从外形上看，致晶单元通常呈现近似棒状或片状的形态，这样有利于分子的有序堆砌。这是液晶分子在液态下维持某种有序排列所必须的结构因素。
- 在高分子液晶中，这些致晶单元被柔性链以各种方式连接在一起。

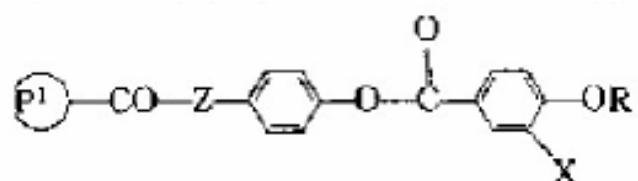
- 在常见的液晶中，致晶单元通常由苯环、脂肪环、芳香杂环等通过一刚性连接单元连接组成。
- 这个刚性连接单元，可以阻止两个环的旋转，常见的化学结构有：亚氨基（-C=N-）、反式偶氮基（-N=N-）、反式乙烯基（-C=C-）、氧化偶氮（-NO=N-）和酯基（-COO-）等。
- 在致晶单元的端部，通常还有一个柔软的基团R，它对液晶具有一定的稳定作用，也是构成液晶分子必不可少的结构。
- 端基R可以是各种极性或非极性基团，常见的基团包括：
-R'、-OR'、-COOR'、-CN、-OOCR'、-COR'、-CH=CH-COOR'、
-Cl、-Br、-NO₂等。



一些典型高分子液晶的分子结构



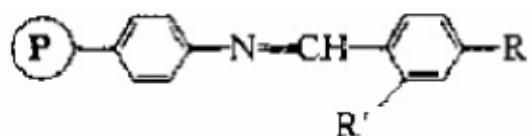
$R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}$



$Z = \text{O}, \text{X} = \text{H}, R = \text{C}_6\text{H}_{13}$

$Z = \text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}, \text{X} = \text{H}, R = \text{C}_4\text{H}_9$

$Z = \text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}, \text{X} = \text{H}, R = \text{C}_6\text{H}_{13}$



$R = \text{CN}, \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}, R' = \text{H}$

$R = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}, R' = \text{OH}$

$Z = \text{CH}_2, R = n\text{-Bu}, \text{OBu}$

$Z = \text{COO}(\text{CH}_2)_m, R = \text{OH}, \text{CN}$

$Z = \text{CO}, R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

$Z = \text{CO}, R = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$

$Z = \text{CO}, R = \text{COOH}, \text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$

$Z = \text{CO}, R = \text{Br}, \text{CN}$

$Z = \text{CO}, R = \text{H} = \text{CHCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$

$Z = \text{CO}, R = \text{SO}_3\text{Na}$

$Z = \text{CO}, R = \text{COMe}$



-
- 对于高分子液晶来讲，
 - 致晶单元处在高分子主链上，称为主链型高分子液晶。
 - 致晶单元作为侧基与高分子主链相连，称为侧链型高分子液晶。

 - 它们不仅在液晶形态上有差别，在物理化学性质也具有较大差异。
 - 主链型高分子液晶多为高强度、高模量的结构材料；
 - 侧链型高分子液晶多为具有特殊性能的功能材料。

二、影响高分子液晶形态和性能的因素

影响高分子液晶形态和性能的因素包括内因和外因两部分。

- 内因主要为分子结构、分子组成和分子间作用力等。
- 外因主要包括环境温度和溶剂等。

1、内因的影响

■A、刚性部分

- 高分子液晶分子中必须含有刚性的致晶单元。
- 刚性结构不仅有利于在固相中保持结晶，而且在转变成液相时，也有利于保持晶体的有序度。
- 分子中刚性部分的规整性越好，越容易使其排列整齐，使得分子间作用力最大，也更容易生成稳定的液晶相。

■B、分子构型和分子间作用力

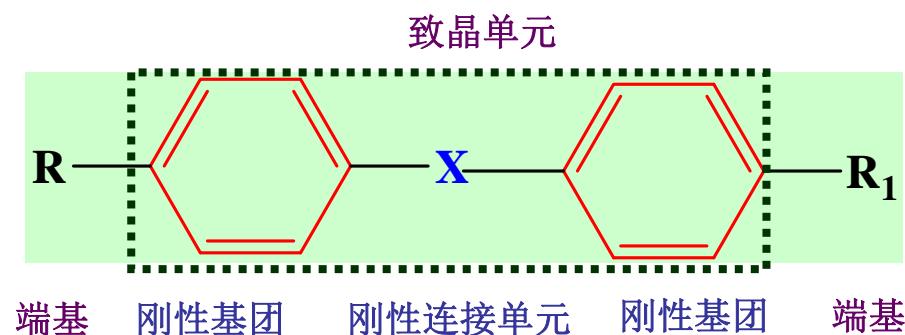
- 在热致型高分子液晶中，对液晶相态和性能影响最大的因素是分子构型和分子间作用力。
- 分子间作用力大和分子的规整度高，虽然有利于液晶的形成，但是分子间作用力增加会提高相转变温度，使液晶的形成温度提高，从而不利于液晶的加工和使用。
- 溶致性高分子液晶，由于是在溶液中形成的，不存在上述问题。

■C、致晶单元的形状

- 致晶单元的形状对液晶形态的形成有密切相关。
 - 致晶单元呈棒状的，有利于生成向列型或近晶型液晶；
 - 致晶单元呈片状或盘状的，易形成胆甾型或盘状液晶。
- 高分子骨架结构、柔性链的长度和体积、刚性基团上的取代基等，对高分子液晶的形态与性能都有影响。

■D、刚性连接单元

- 致晶单元中的刚性连接单元的结构和性质，直接影响液晶的稳定性。
- 含有双键、三键的二苯乙烯、二苯乙炔类的液晶的化学稳定性较差，在紫外光作用下，会因聚合或裂解而失去液晶的特性。



■D、刚性连接单元

- 刚性高分子链的形状、刚性大小等对液晶的热稳定性有重要作用。
 - 在高分子链段中，引入饱和碳氢链使分子易于弯曲，降低刚性连接单元的刚性，可得到低温液晶态。
 - 在苯环共轭体系中，增加芳环的数目可增加液晶的热稳定性。
 - 用多环或稠环结构取代苯环，也可以增加液晶的热稳定性。

2、外因的影响

除了内因外，液晶相的形成有赖于外部条件的作用，
主要包括环境温度和溶剂等。

- 对于热致型高分子液晶，最重要的影响因素是温度。
足够的温度，是发生相转变过程的必要条件。
- 控制温度是形成热致型高分子液晶和确定晶相结构的主要手段。
- 除此之外，施加一定电场或磁场，有时对液晶的形成也是必要的。

2、外因的影响

- 对于溶致型高分子液晶，
溶剂与高分子液晶分子之间的作用起非常重要的作用。
- 溶剂的结构和极性，决定了与液晶分子间的亲和力大小，
进而影响液晶分子在溶液中的构象，能直接影响液晶的形态和稳定性。
- 控制溶液的浓度，是控制溶致型高分子液晶相的主要手段。

返回

5.3 高分子液晶的合成

一、主链型高分子液晶的合成

1、溶致性高分子液晶

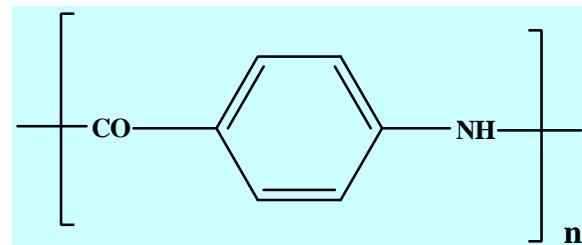
- 主链型溶致性高分子液晶的结构特征是：
致晶单元在高分子骨架的主链上。
- 主链型溶致性高分子液晶在溶液中形态液晶态是由于：
刚性高分子链的相互作用，进行紧密有序堆积的结果。
- 主链型溶致性高分子液晶主要应用在：
高强度、高模量纤维和薄膜等方面。

1、溶致性高分子液晶

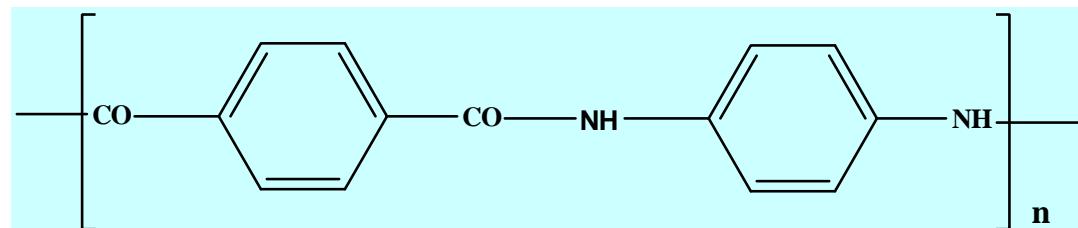
- 形成溶致性高分子液晶的分子结构必须符合两个条件：
 - 分子应具有足够的刚性
 - 分子必须有相当的溶解性
- 然而，刚性越好的分子，溶解性往往越差。
这是溶致性高分子液晶研究和开发的困难所在。
- 目前，这类高分子液晶主要品种有：
芳香族聚酰胺、聚酰胺酰肼、聚苯并噻唑、纤维素类等。

■A、芳香族聚酰胺

- 最早开发成功，并得到应用的一类高分子液晶材料，品种较多。
- 最重要的是聚对苯酰胺（PBA）和聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）。

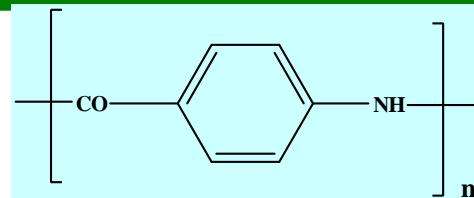


聚对苯酰胺（PBA）



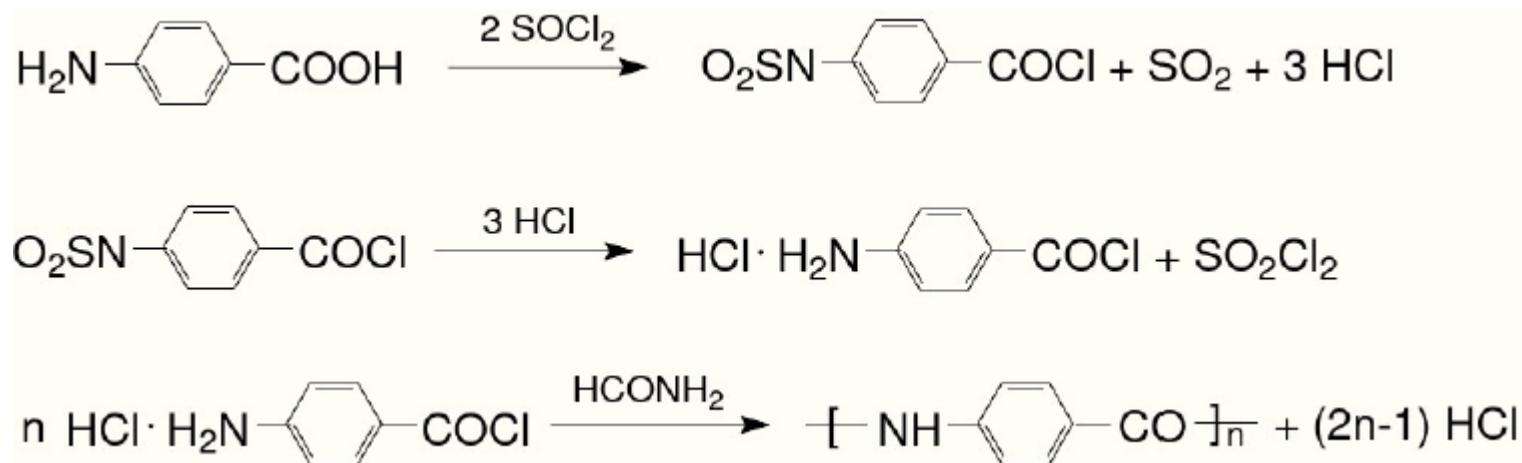
聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）

■聚对苯酰胺（PBA）的合成

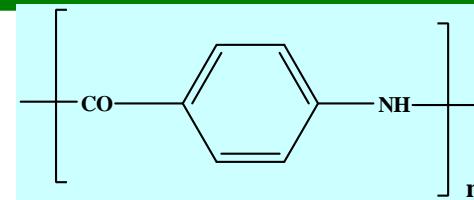


●路线1：

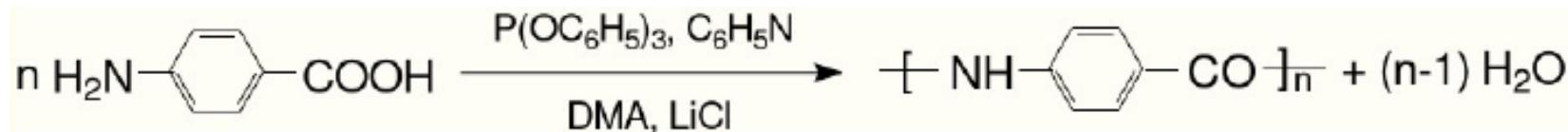
从对氨基苯甲酸出发，经酰氯化和成盐反应，
然后以甲酰胺为溶剂，缩聚反应形成PBA。
制得的PBA溶液可以直接用于纺丝。



■聚对苯酰胺（PBA）的合成



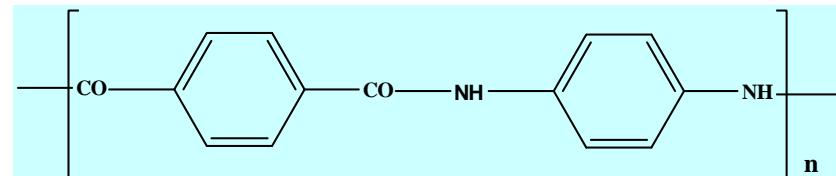
- 路线2：对氨基苯甲酸在磷酸三苯酯和吡啶催化下的直接缩聚。



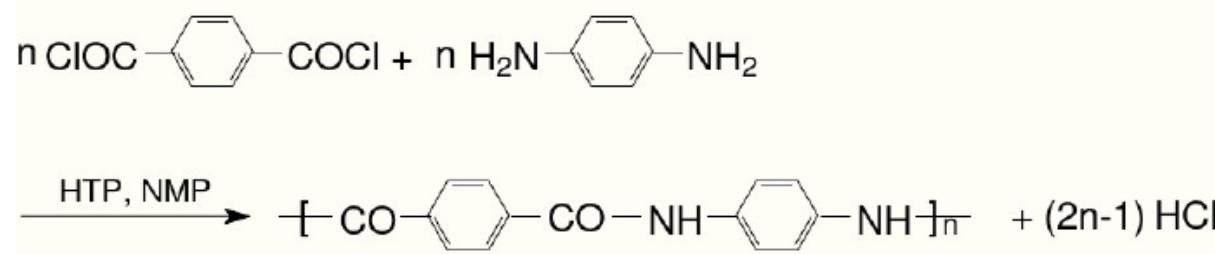
- 以二甲基乙酰胺（DMA）为溶剂，LiCl为增溶剂。
须经过沉淀、分离、洗涤、干燥后，再用甲酰胺配成纺丝液纺丝。

- PBA属于向列型液晶。
用它纺成的纤维称为B纤维（日本帝人公司商品名），
在我国，PBA纤维称为芳纶14。强度很高，可用作轮胎帘子线等。

■聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）的合成



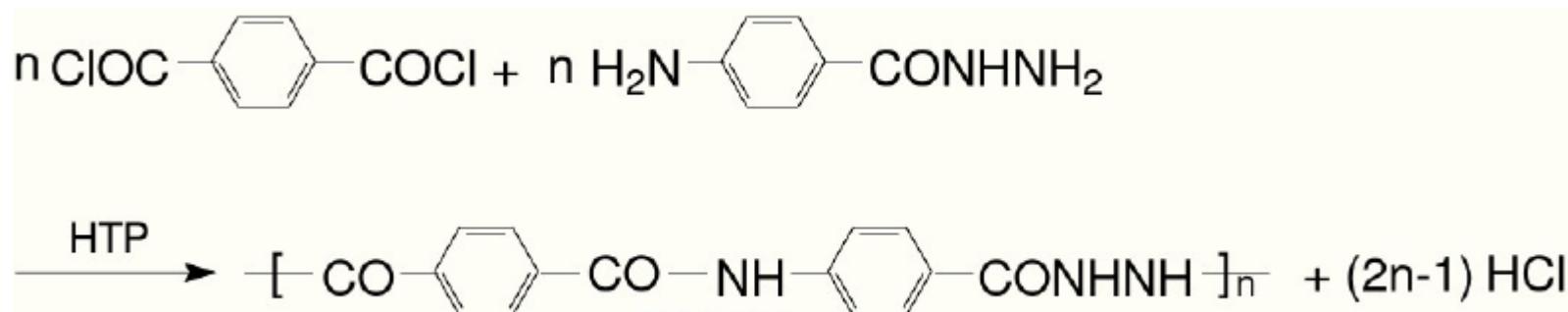
- 单体：对苯二甲酰氯、对苯二胺
- 溶剂：六甲基磷酰胺（HTP）和N-甲基吡咯烷酮（NMP）混合液
- 聚合方法：低温溶液缩聚



- PPTA具有刚性很强的直链结构，分子间又有很强的氢键，只能溶于浓硫酸中。比强度优于玻璃纤维。
用它纺成的纤维，称为**Kevlar**纤维（美国杜邦公司商品名）。
在我国，PPTA纤维称为**芳纶1414**。

■B、芳香族聚酰胺酰肼

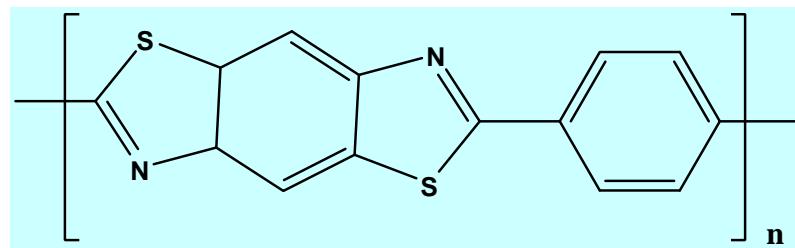
- 由美国孟山都（Monsanto）公司于20世纪70年初开发成功的。
- 典型代表是**PABH**（对氨基苯甲酰肼与对苯二甲酰氯的缩聚物），可用于制备高强度、高模量的纤维。



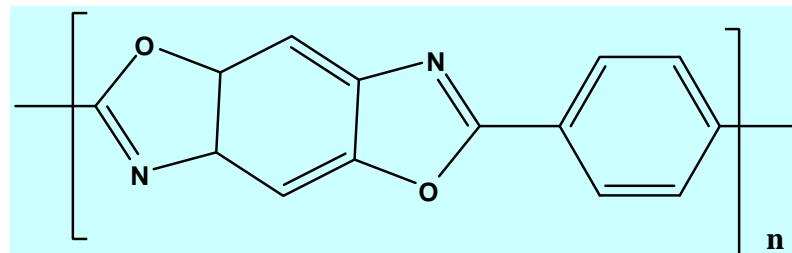
- PABH**分子链中N-N-键易于内旋转，分子链的柔性大于**PPTA**。
在溶液中并不呈液晶态，
在高剪切速率下（如高速纺丝）转变为液晶态。
属于流致性高分子液晶。

■C、聚苯并噻唑类和聚苯并噁唑类

- 是杂化高分子液晶，分子结构为杂环连接的刚性链，模量特别高。
- 代表物是，聚双苯并噻唑苯（PBT）和聚双苯并噁唑苯（PBO）。用它们制成的纤维，模量高达760~2650MPa。



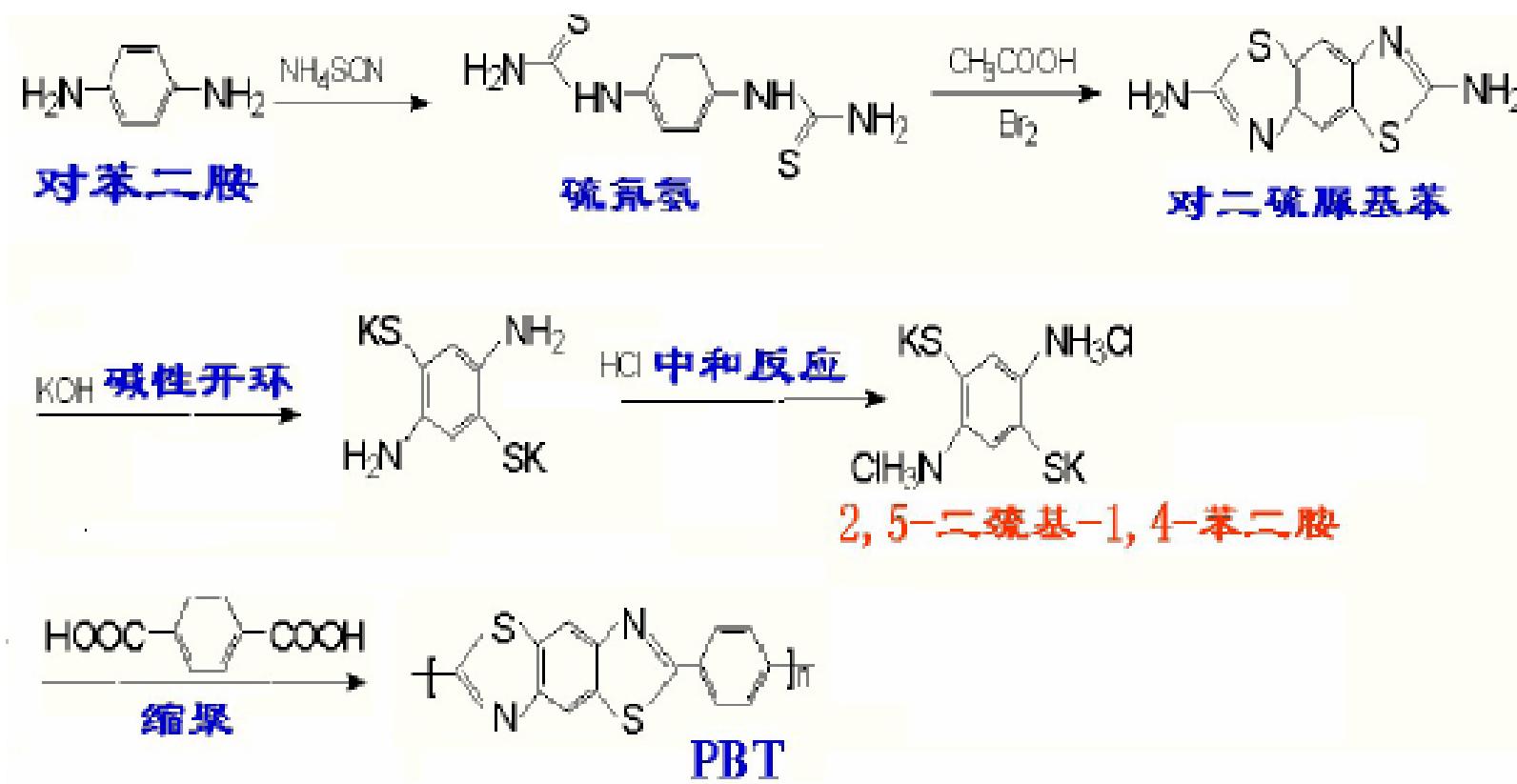
聚双苯并噻唑苯（PBT）



聚双苯并噁唑苯（PBO）

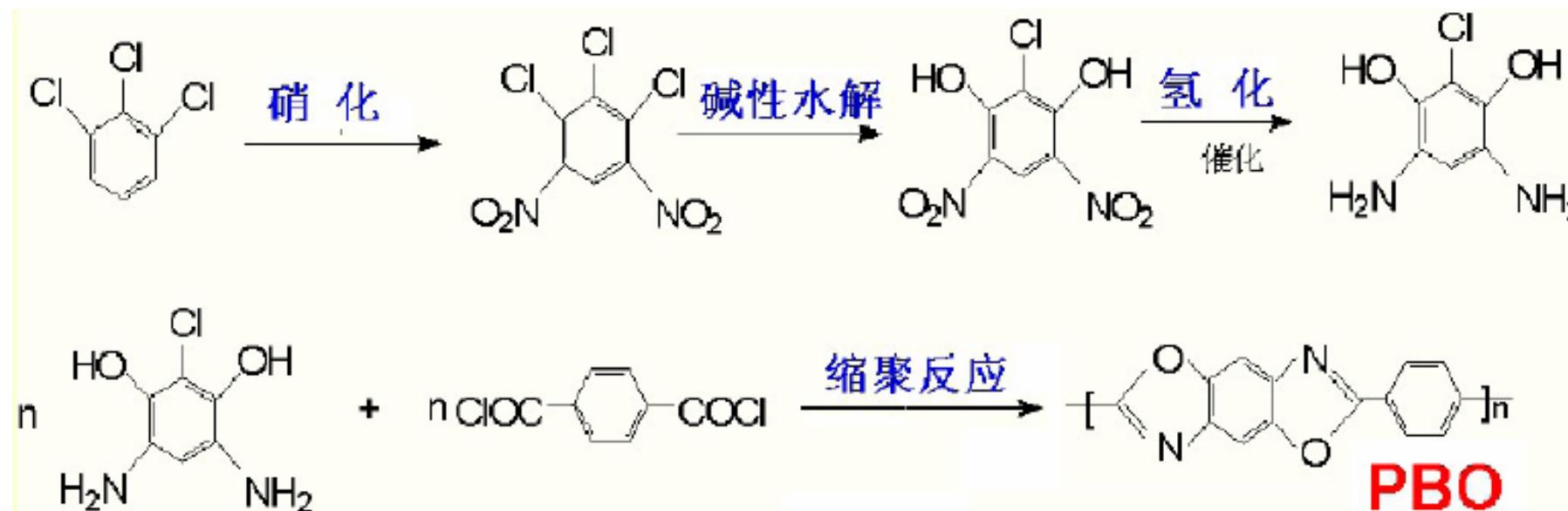
■聚双苯并噻唑苯（PBT）的合成

- 以对苯二胺为原料，经过一系列反应，再与对苯二甲酸缩聚得到PBT。



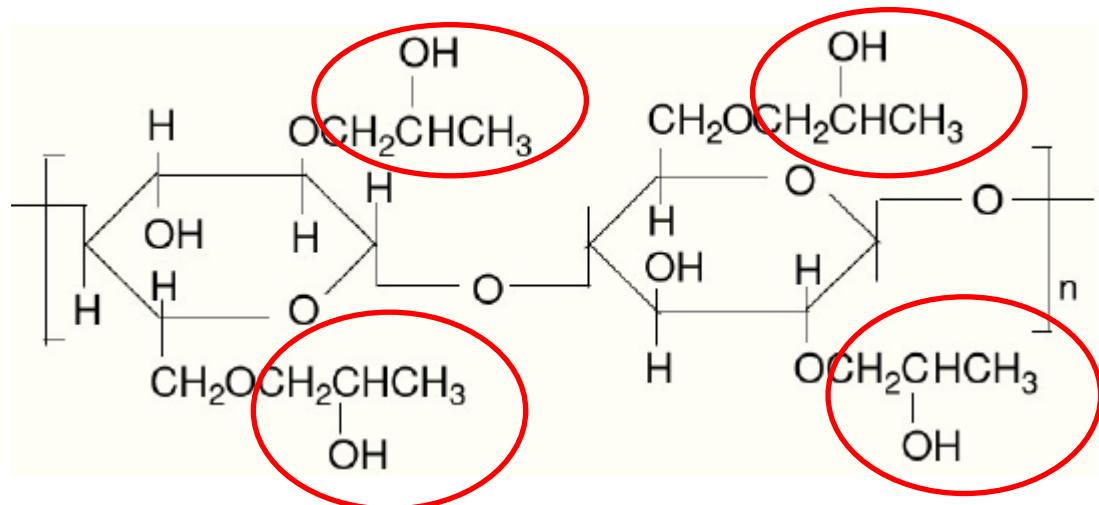
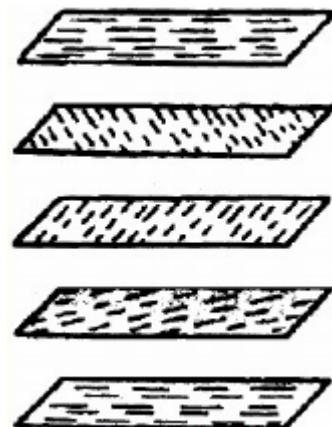
■聚双苯并噁唑苯（PBO）的合成

- PBO可用对苯二酚二乙酯为原料，采用上述类似的方法制备。
- 已开发出更经济的制备PBO的方法：
以1,2,3-三氯苯为原料，经过硝化、碱性水解、氢化和缩聚反应等。



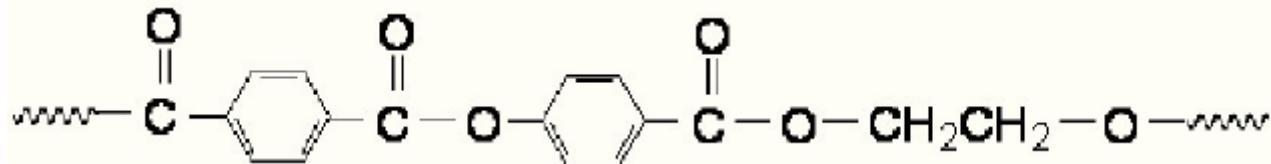
■D、纤维素液晶

- 纤维素液晶均属胆甾型液晶。
- 当纤维素中葡萄糖单元上的羟基被羟丙基取代后，具有很大的刚性。
当羟丙基纤维素溶液达到一定浓度时，就显示出液晶性。
- 环氧丙烷以碱为催化剂对纤维素醚化可得到羟丙基纤维素。
- 纤维素液晶至今尚未商用化。

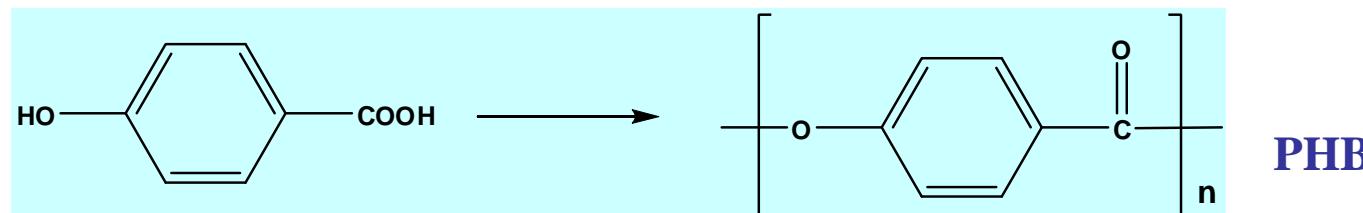


2、热致性高分子液晶的合成

- 主链型热致性高分子液晶中，最典型和最重要的代表是聚酯液晶。

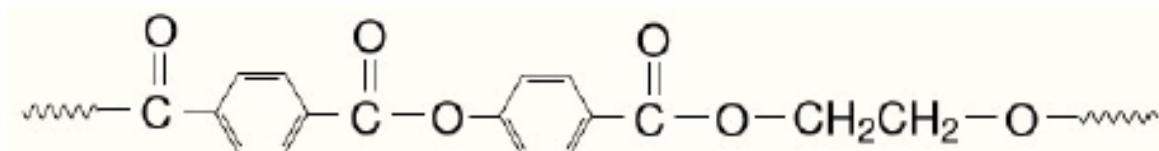


- 1963年，卡布伦敦（Carborundum）公司首先成功地制备了对羟基苯甲酸的均聚物（PHB）。
- PHB的熔融温度很高（>600°C），在熔融之前，分子链已开始降解，没有实用价值。



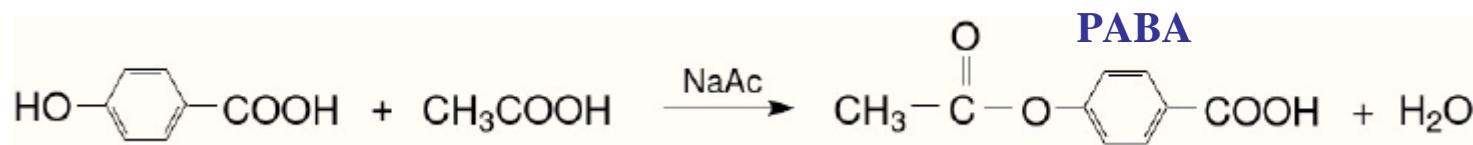
2、热致性高分子液晶的合成

- 20世纪70年代中期，美国柯达（Kodak）公司将对羟基苯甲酸（PHB）与聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）共聚，成功获得了热致性高分子液晶。
- PET/PHB共聚酯相当于在刚性的线性分子链中，嵌段地或无规地接入柔性的间隔基团。
- 改变共聚组成或改变间隔基团的嵌入方式，可得一系列的聚酯液晶。

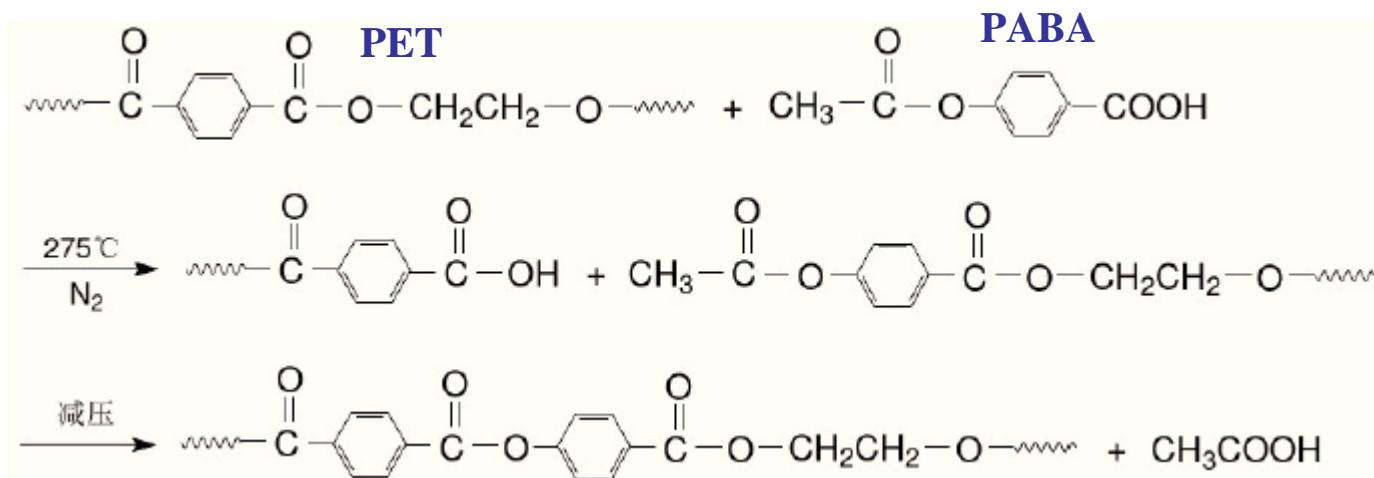


■PET/PHB共聚酯的合成

- 对乙酰基苯甲酸（PABA）的合成

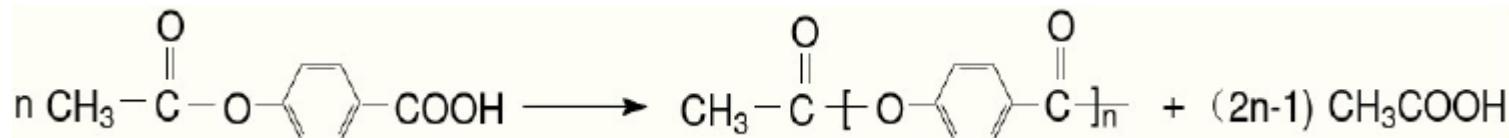


- 在275°C和惰性气氛下，PET在PABA作用下酸解，然后与PABA缩合成共聚酯。



■PET/PHB共聚酯的合成

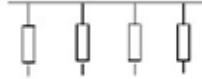
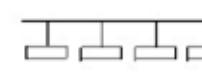
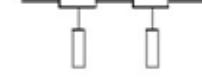
- 对乙酰氧基苯甲酸（PABA）的自缩聚



- 产物是均聚物和共聚物的混合物。
这种共聚酯的液晶范围在260℃-410℃之间， ΔT 高达约150℃。
- 之后，又研究成功了性能更好的第二代和第三代热致性聚酯液晶。
- 还有聚甲亚胺、聚芳醚砜、聚氨酯等主链型热致性液晶。

二、侧链型高分子液晶的合成

1、侧链型高分子液晶的类型

侧链型		梳型
		多重梳型
		盘梳型
		腰接型
		结合型
		网型

2、侧链型高分子液晶的合成

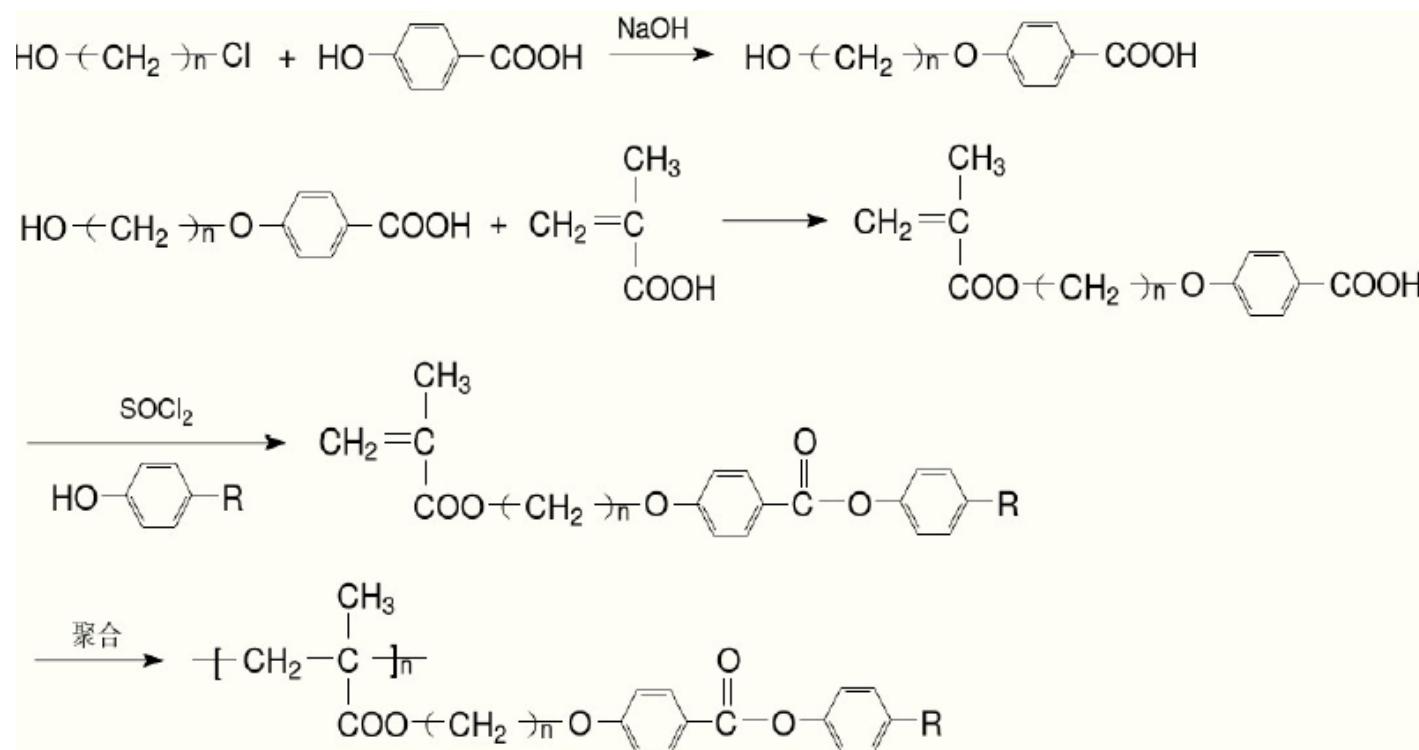
- 侧链型高分子液晶通常通过含有致晶单元的单体聚合而成。
- 主要有三种合成方法：加聚反应、接枝共聚和缩聚反应。

■加聚反应

- 这类合成方法可用通式表示：

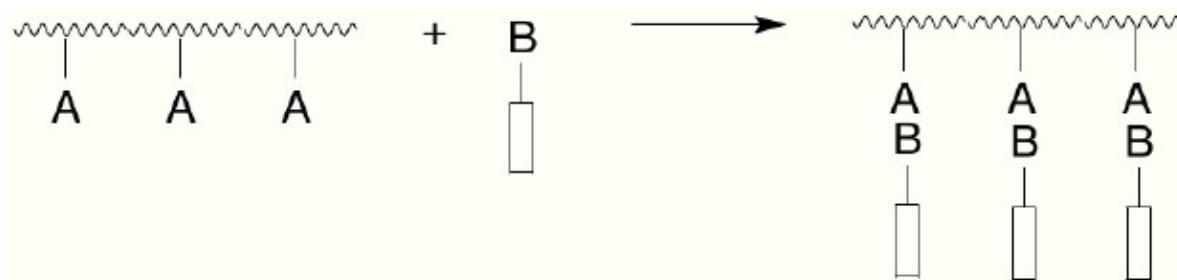


●如，通过有机合成方法，
将致晶单元连接在甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯类单体上，
然后通过自由基聚合等，可得到
致晶单元连接在碳-碳主链上的侧链型高分子液晶。

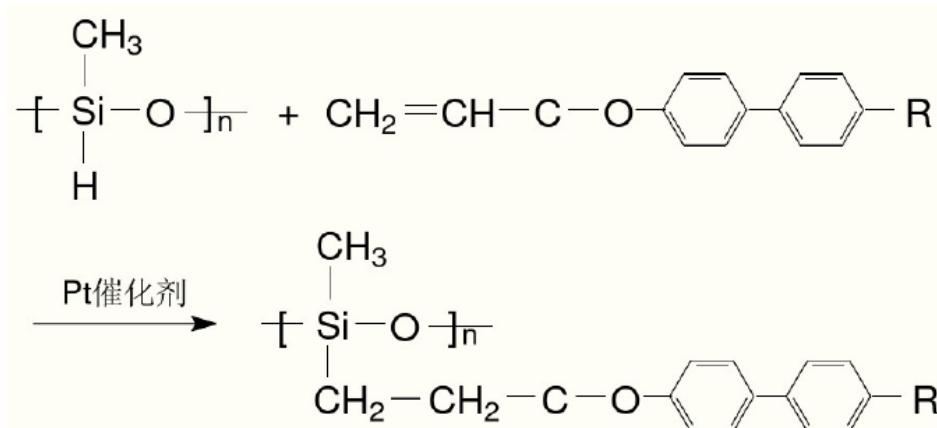


■接枝共聚

- 这类合成方法可用通式表示：

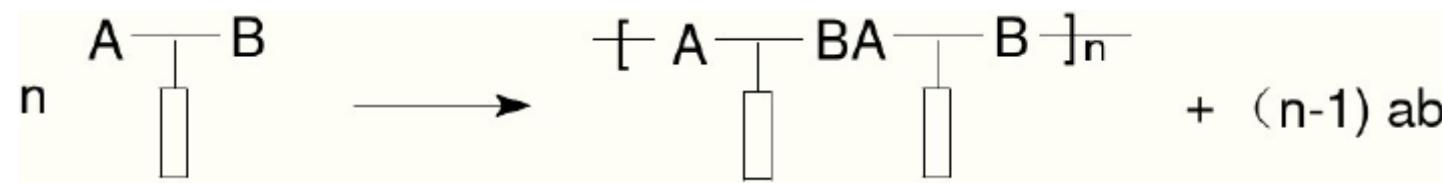


- 如，将含致晶单元的乙烯基单体与主链硅原子上含氢的有机硅聚合物进行接枝反应，可得到主链为有机硅聚合物的侧链型高分子液晶。

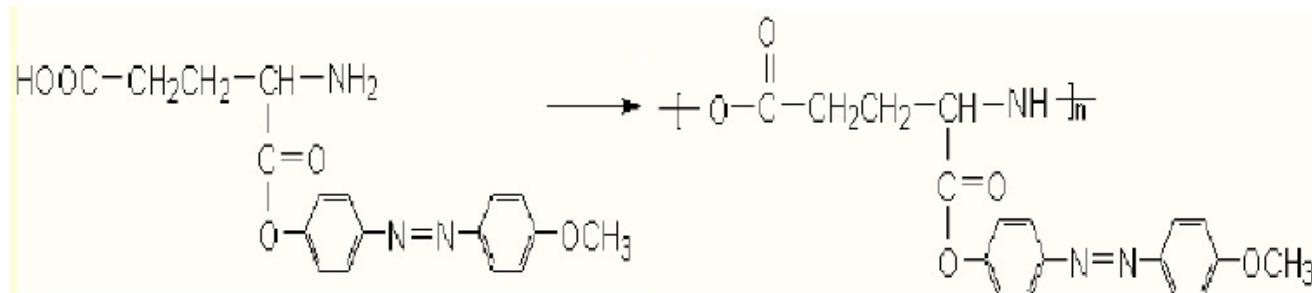


■缩聚反应

- 这类合成方法可用通式表示：



- 如，可将连接有致晶单元的氨基酸通过自缩合，可得到侧链型高分子液晶。



返回

5.4 高分子液晶的表征

●高分子液晶的表征较为复杂，
经常需要几种方法同时使用，互相参照，才能确定最终的结构。

●研究和表征高分子液晶的方法和手段，常用的包括：

- 热台偏光显微镜法（POM）
- 差式扫描量热法（DSC）
- X射线衍射法（XRD）
- 核磁共振谱法（NMR）
- 粘度测定法
- 介电松弛谱法
- 相容性判别法
- 光学双折射法

一、热台偏光显微镜法（POM）

- 热台偏光显微镜法是表征液晶物质最常用、简单和首选的方法。它是指，在加热条件下，用偏光显微镜观察材料表面形态的方法。
- 若观察到某物质具有流动性（或剪切流动性）和光学各向异性（在POM下有双折射现象，可观察到各种彩色光学图案，又称“织构”、“纹理”、或“组织”等），则可确认存在液晶态和具有液晶性质。

- 利用**POM**, 可以研究:

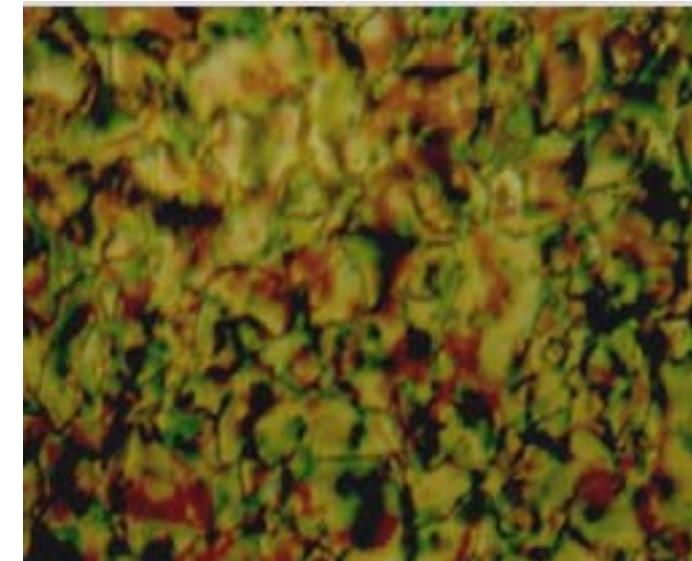
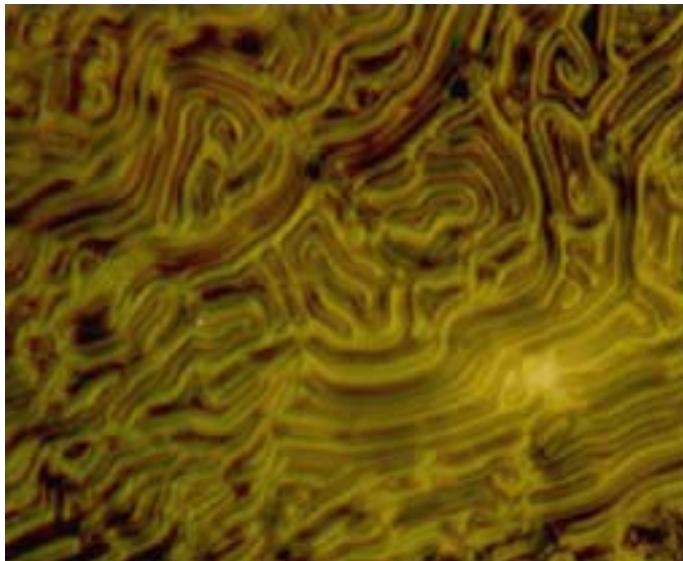
- 溶致液晶态的产生和相分离过程。
- 热致液晶的物质软化温度、熔点; 液晶态的清亮点、各液晶相区的转变温度; 液晶态的织构和取向缺陷等形态学问题。

- 利用**POM**, 可将晶相、液晶相、各向同性区别开来,但鉴别各种液晶态可靠性较低, 需要特别注意。

●不同液晶相的组织形态

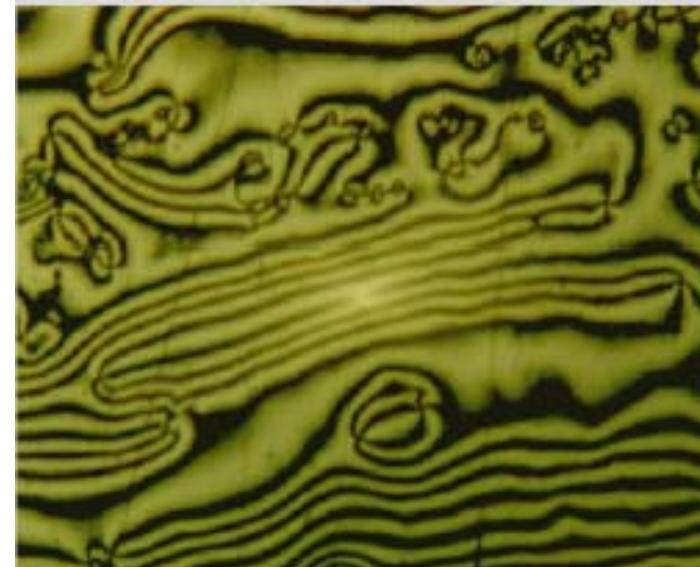
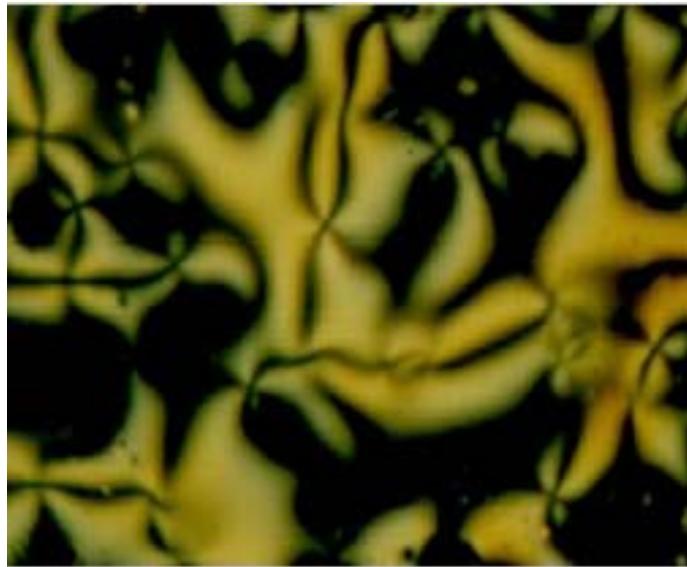
液晶类型		光学组织			
向列相		丝状	球粒	纹影	大理石纹状
胆甾相		指纹	平面	焦锥	油丝
近晶相	A	短棒	简单扇形	简单多边形	
	B	镶嵌	扇形		
	C	扇形	层线	大理石纹状	纹影
	D	镶嵌			
	E	镶嵌	树枝状	条纹扇状	
	F	条纹	同质异晶	纹影	
	G	镶嵌	星形	同质异晶	

●A、向列相液晶组织



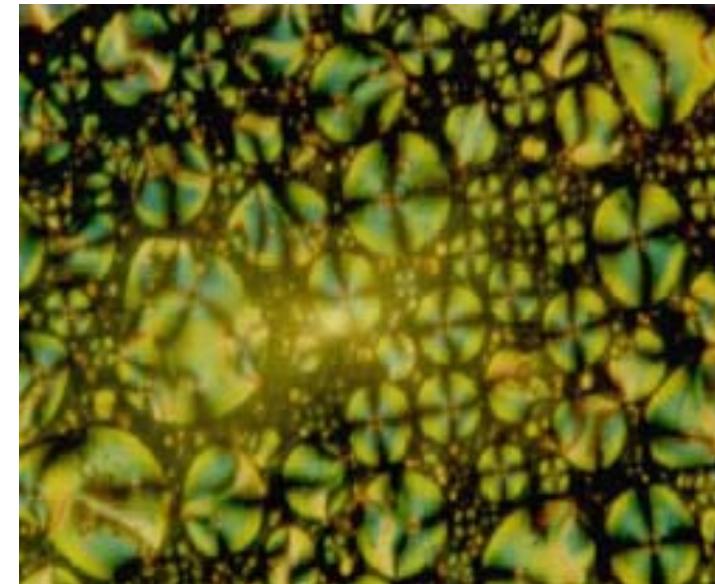
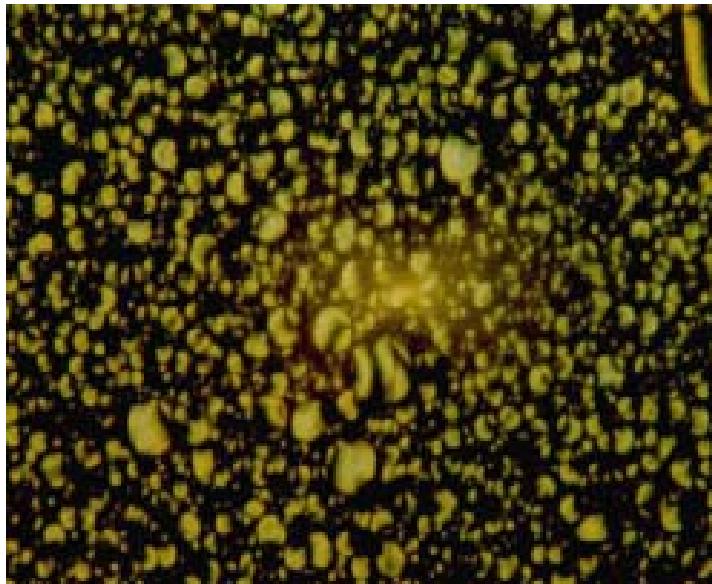
丝状（**threaded**）组织

●A、向列相液晶组织



纹影（schlieren）组织

●A、向列相液晶组织



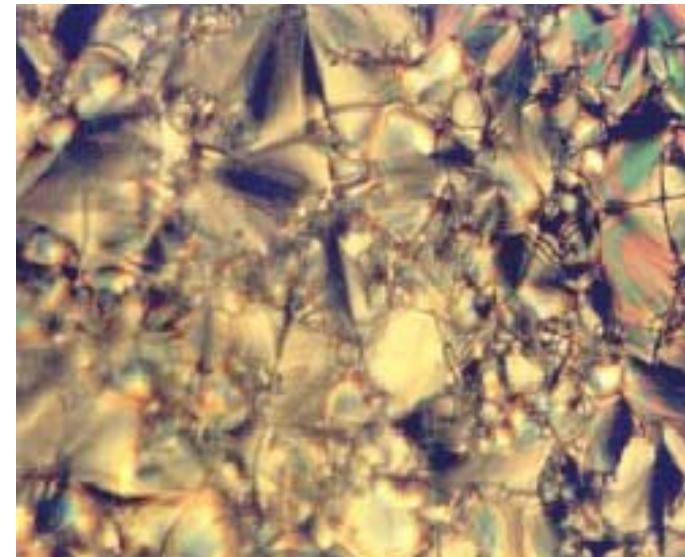
球粒（droplet）组织

●A、向列相液晶组织



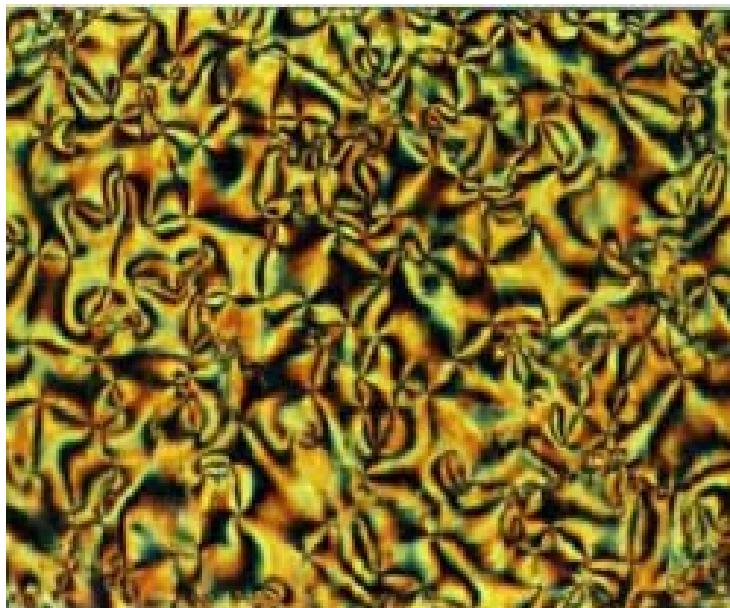
大理石纹（marbled）组织

●B、近晶相液晶组织



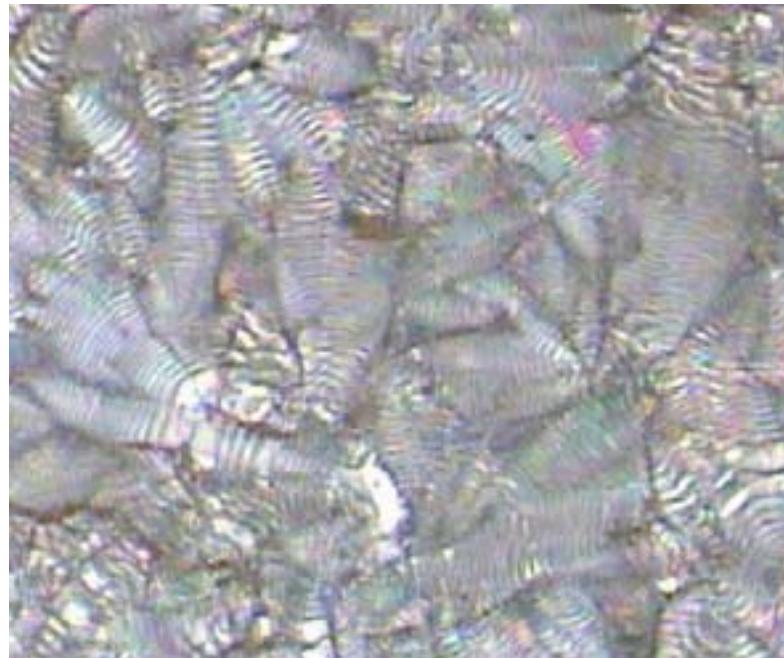
近晶A的扇形（fan-shaped）织构

●B、近晶相液晶组织



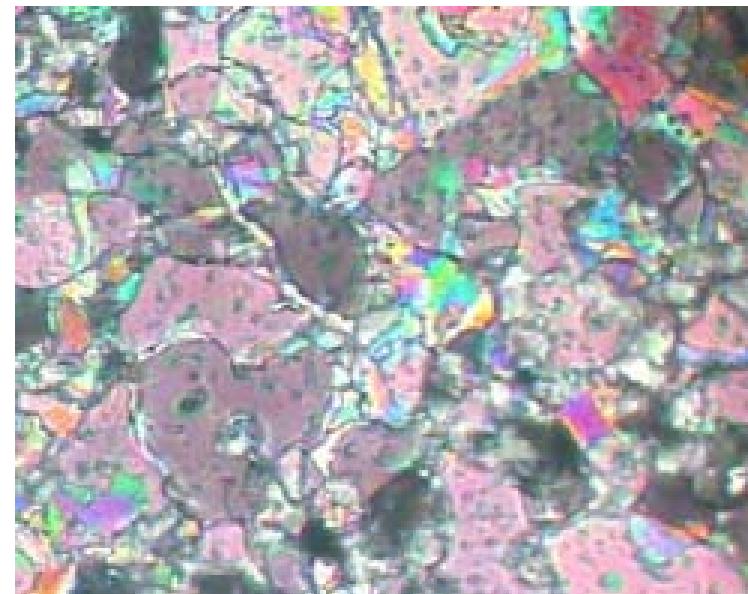
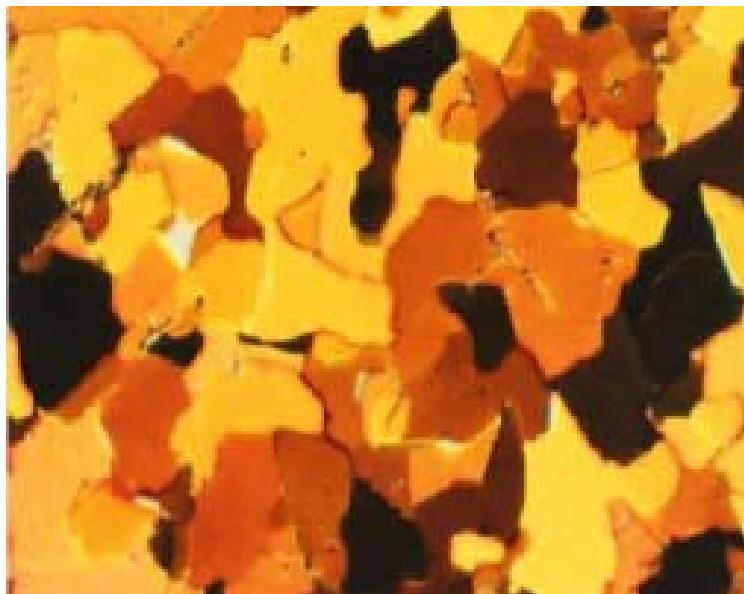
近晶C的纹影（schlieren）组织

●B、近晶相液晶组织



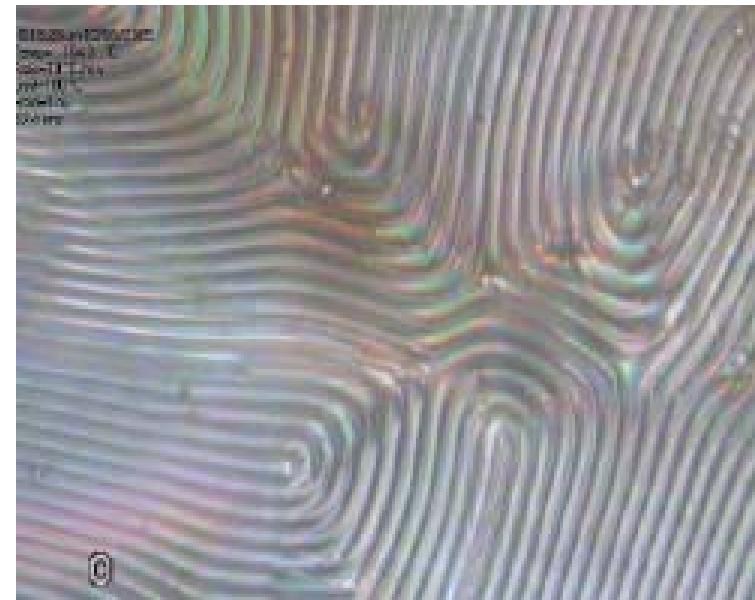
手性近晶C的层线（lined）组织

●B、近晶相液晶组织



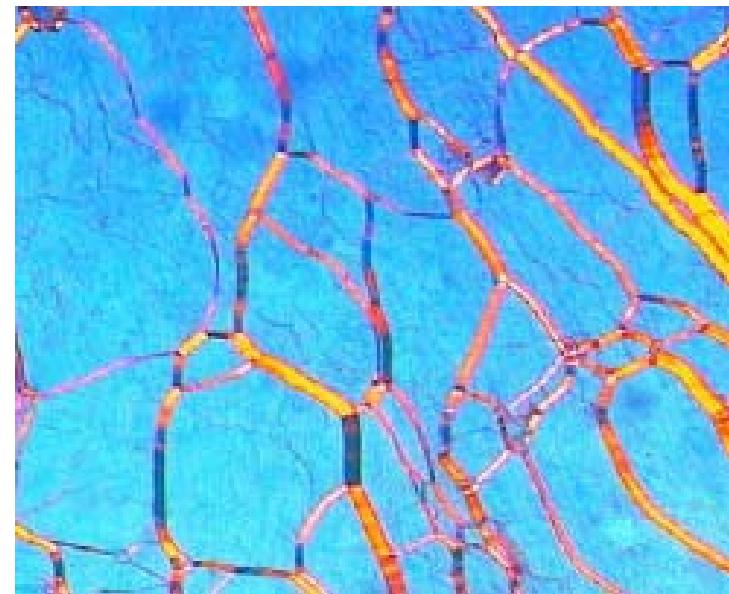
近晶B的马赛克（mosaic）组织

●C、胆甾相液晶组织



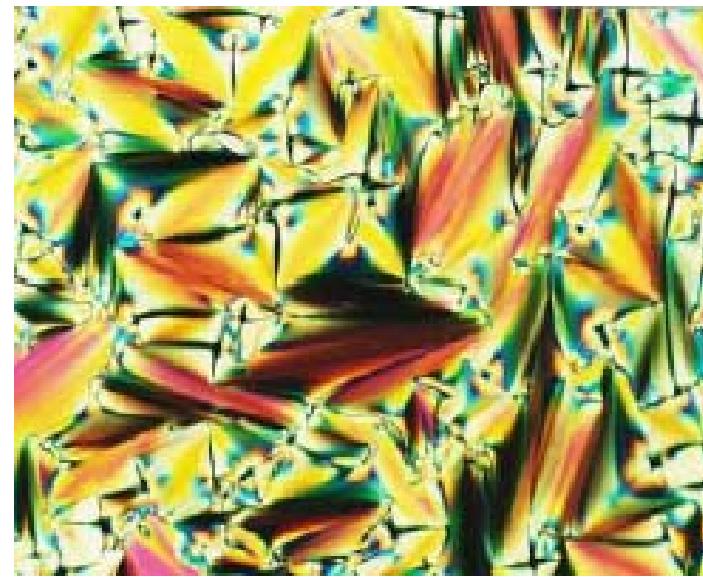
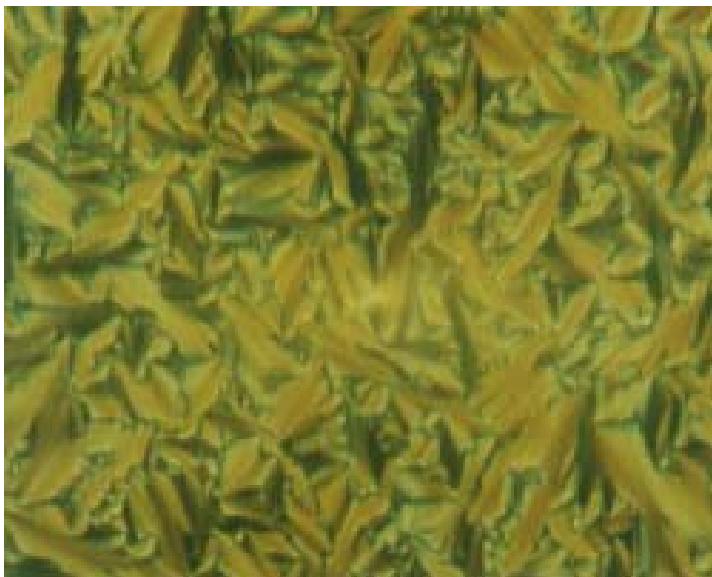
指纹 (finger-print) 组织

●C、胆甾相液晶组织



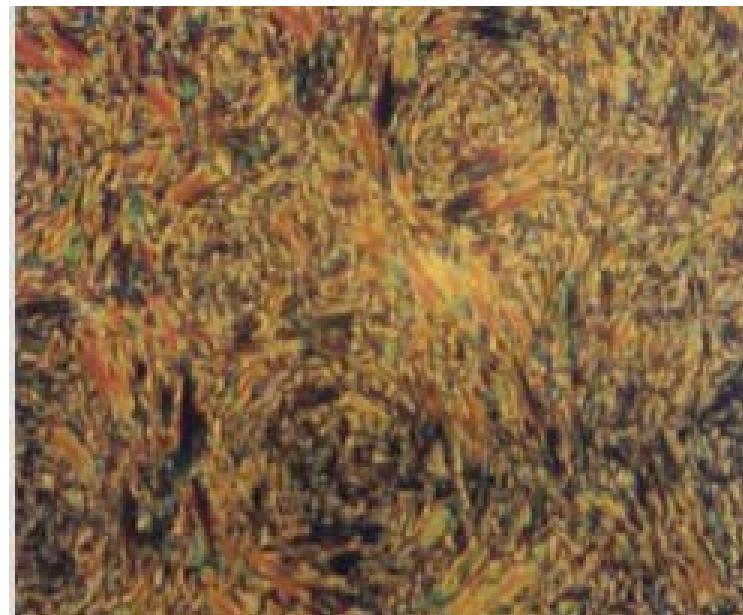
油丝（oily-streak）组织

●C、胆甾相液晶组织



焦锥（focal-conic）组织

●C、胆甾相液晶组织



螺旋（spiral）组织

二、差式扫描量热法（DSC）

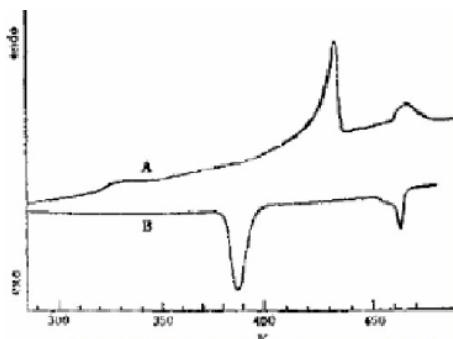
- 提供相转变温度，

如，熔点、液晶相间的转变温度、清亮点、玻璃化转变温度等。

- 根据相变的热焓值大致判断相态类型。

热焓值越高，相变前和相变后的结构有序性相差越大。

- 向列型液晶的热焓值较小，约1.3~3.6 kJ/mol
- 近晶型液晶的热焓值最高（有序性最高），约6.3~20.9 kJ/mol
- 胆甾型液晶的热焓值与向列型液晶类似（结构更接近于向列型液晶）



三、X射线衍射法（XRD）

- X射线衍射法是研究晶体物质空间结构参数的最有力工具之一，也是研究液晶的主要分析工具。
- 利用XRD，可以研究：
 - 液晶的晶相结构；
 - 测定液晶的有序性参数，如层的厚度等；
 - 分子空间形态、长度等。
- 利用XRD研究液晶主要集中几种有序性较高、较易处理的液晶：向列型和近晶型液晶（A、C型等）。

返回

5.5 高分子液晶的发展与应用

一、功能性高分子液晶

1、铁电性高分子液晶

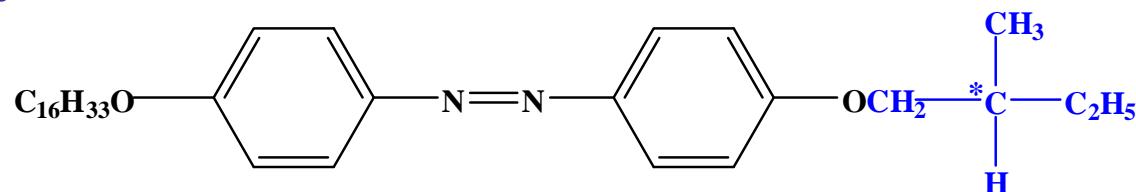
- 小分子液晶用作显示材料已经非常普遍。
- 高分子液晶材料针对显示器件要求的大多数参数都能满足，但响应速度还未达到要求。
- 目前高分子液晶的响应速度为毫秒级水平，而显示材料要求的响应速度为微秒级。

1、铁电性高分子液晶

- 1975年，Meyer等人从理论和实践证明了手性近晶型液晶 (S_C^*) 具有铁电性。
- 铁电性：某些非导电晶体或电介质自发产生电极化的性质，极化方向随外加电场的方向而改变。
- 将高分子液晶的响应速度由毫秒级提高到微秒级，基本解决了高分子液晶作为显示材料的显示速度问题。液晶显示材料的发展有了突破性的进展。

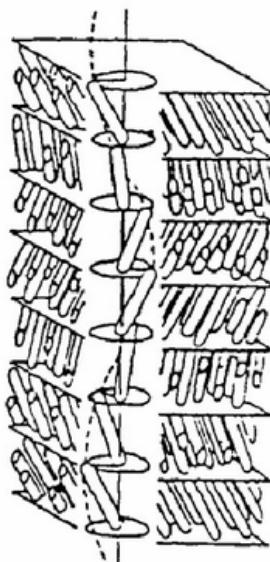
1、铁电性高分子液晶

- 铁电性高分子液晶，实际上是
在普通高分子液晶分子中引入一个具有不对称碳原子的基团，
从而保证其具有扭曲C型近晶型液晶的性质。
- 常用的含有不对称碳原子的原料是手性异戊醇。
- 已经合成出来的铁电性液晶主要有：
希夫碱型、偶氮苯及氧化偶氮苯型、酯型、联苯型、杂环型和
环己烷型等。



1、铁电性高分子液晶

- 一般来说，形成铁电高分子液晶要满足以下条件：
 - 分子中必须有不对称碳原子，而且不是外消旋体；
 - 必须是近晶型液晶，分子倾斜排列成周期性螺旋体；
 - 分子必须有偶极矩，特别是垂直于分子长轴的偶极矩分量不为零；
 - 自发极化率要大。

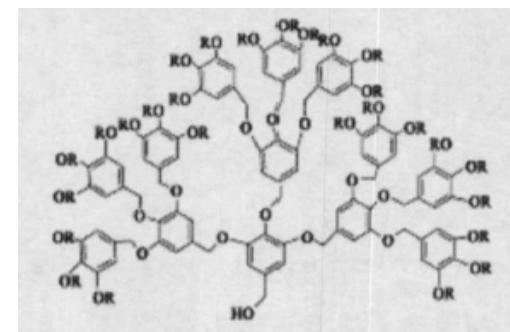
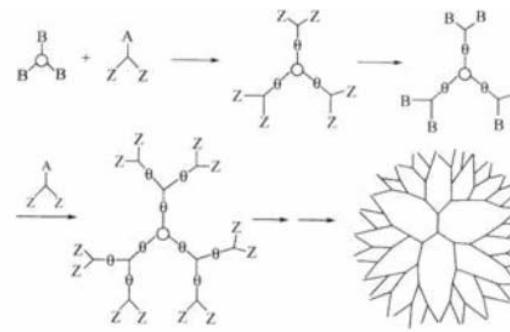
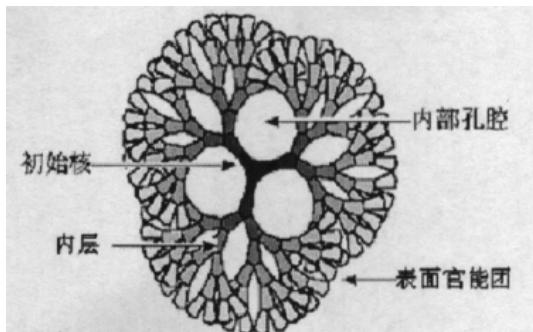


1、铁电性高分子液晶

- 目前已经发现有9种近晶型液晶具有铁电性，即， S_C^* 、 S_I^* 、 S_F^* 、 S_J^* 、 S_G^* 、 S_K^* 、 S_H^* 、 S_M^* 、 S_O^* 。一般所说的铁电性高分子液晶主要是指 S_C^* 液晶。
- 1984年，Shibaev等人首先报道了铁电性高分子液晶。有侧链型、主链型及主侧链混合型，一般主要是指侧链型。
- 铁电性高分子液晶有望应用于显示技术、光电转换器件、非线性光学等领域。但至今在显示领域仍未得到实际应用，主要还是因为取向困难和响应速度慢等原因。

2、树枝状高分子液晶

- 在一般概念中，高分子液晶的分子结构都是刚性棒状的线型分子，
树枝状高分子外观呈球形或圆椭形而与此不符。
- 如，已合成出来的一、二、三代树枝状高分子液晶
分别含有12、36和108个致晶单元。
- 树枝状高分子液晶具有无链缠结、低粘度、高反应活性、高混合性、
高溶解性、含有大量的末端基和较大的比表面积等特点，
有望开发出很多功能性产品。



3、分子间氢键作用液晶高分子

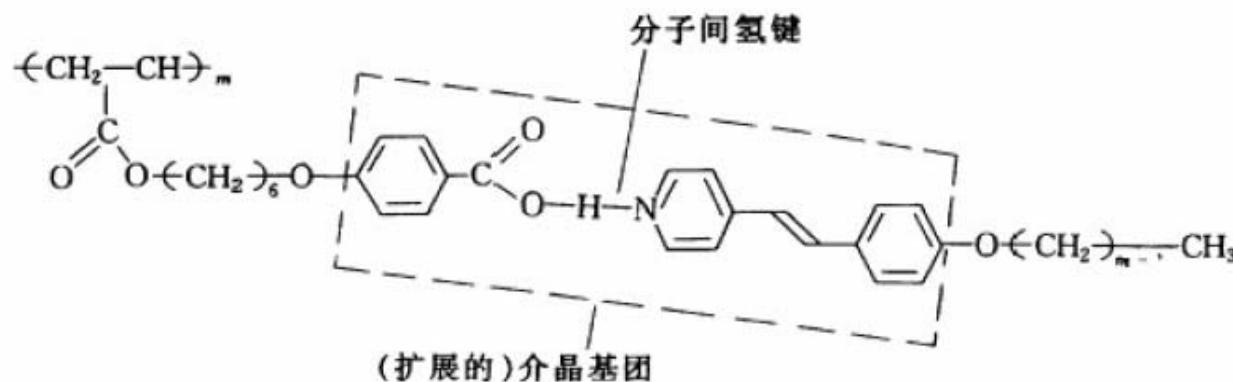
- 传统观点认为，高分子液晶中必须有几何形状各向异性的致晶单元。
- 糖类分子及某些不含致晶单元的柔性高分子也可以形成液晶态，这是由于体系中存在分子间氢键作用而形成有序分子聚集体。
- 在这种体系熔融时，靠范德华力维持的三维有序性被破坏，但体系中仍然存在着由分子间氢键而形成的有序超分子聚集体。靠分子间氢键作用而形成液晶相的高分子，称为第三类高分子液晶。以区别于传统的主链型和侧链型高分子液晶。

3、分子间氢键作用液晶高分子

含有分子间氢键作用的侧链液晶聚合物复合体系的结构模型如下所示：



高分子链上的**羧基**上的**氢原子**与小分子上的**氮原子**，形成**分子间氢键**。
复合体系的致晶单元是含有分子间氢键作用的扩展致晶单元。



4、交联型液晶高分子

- 交联型高分子液晶包括：
 - 热固型高分子液晶：深度交联
 - 高分子液晶弹性体：轻度交联

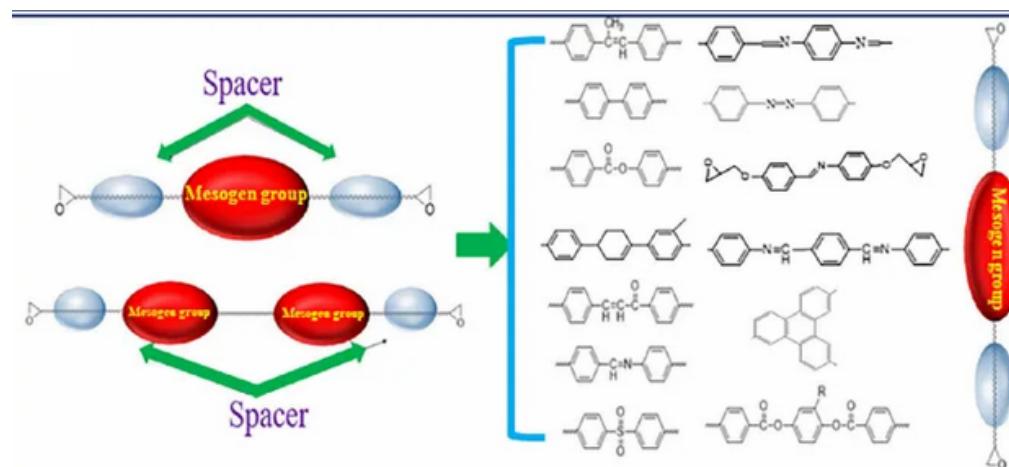
4、交联型液晶高分子

●热固型高分子液晶的代表是液晶环氧树脂（LCE）,

与普通环氧树脂相比:

- 其耐热性、耐水性和抗冲击性都大为改善，
- 在取向方向上的线膨胀系数小，介电强度高，介电损耗小。
- 可用于高性能复合材料和电子封装件。

●液晶环氧树脂是由小分子环氧化合物与固化剂交联反应而得。



LCE的典型分子结构

二、高分子液晶的应用

高分子液晶具有良好的热稳定性、优异的介电、光学和机械性能，以及抗化学试剂能力、低燃烧性和极好的尺寸稳定性等，在科学的研究和工业生产中有广泛应用。

1、制造具有高强度、高模量的纤维材料

- 高分子液晶在其相区间温度时的粘度较低，而且高度取向。纺丝可节省能耗，而且可获得高强度、高模量的纤维。
如，美国杜邦公司生产的**Kevlar**纤维（聚对苯二甲酰对苯二胺）等。

商品名 性能	Kevlar29*	Kevlar49*	Nomex* (阻燃纤维)	Carbon***	
				I型	II型
密 度 /(g/m^3)	1440	1450	1400	1950	1750
抗拉强度 /MPa	26.4	26.4	7	20	26
模 量 /MPa	589	1274	173	4000	2600
断裂伸长率 /%	4.0	2.4	22.0	0.5	1.0

*杜邦 (Dupont) 公司产品
**卡布伦敦 (Carborundum) 公司产品

Kevlar49的模量比Kevlar29增加了约一倍，而其断裂伸长率降低了约一半。

●聚对苯二甲酰对苯二胺，溶致性液晶，Kevlar，1971年

➤具有超高强度、高模量、高韧性，

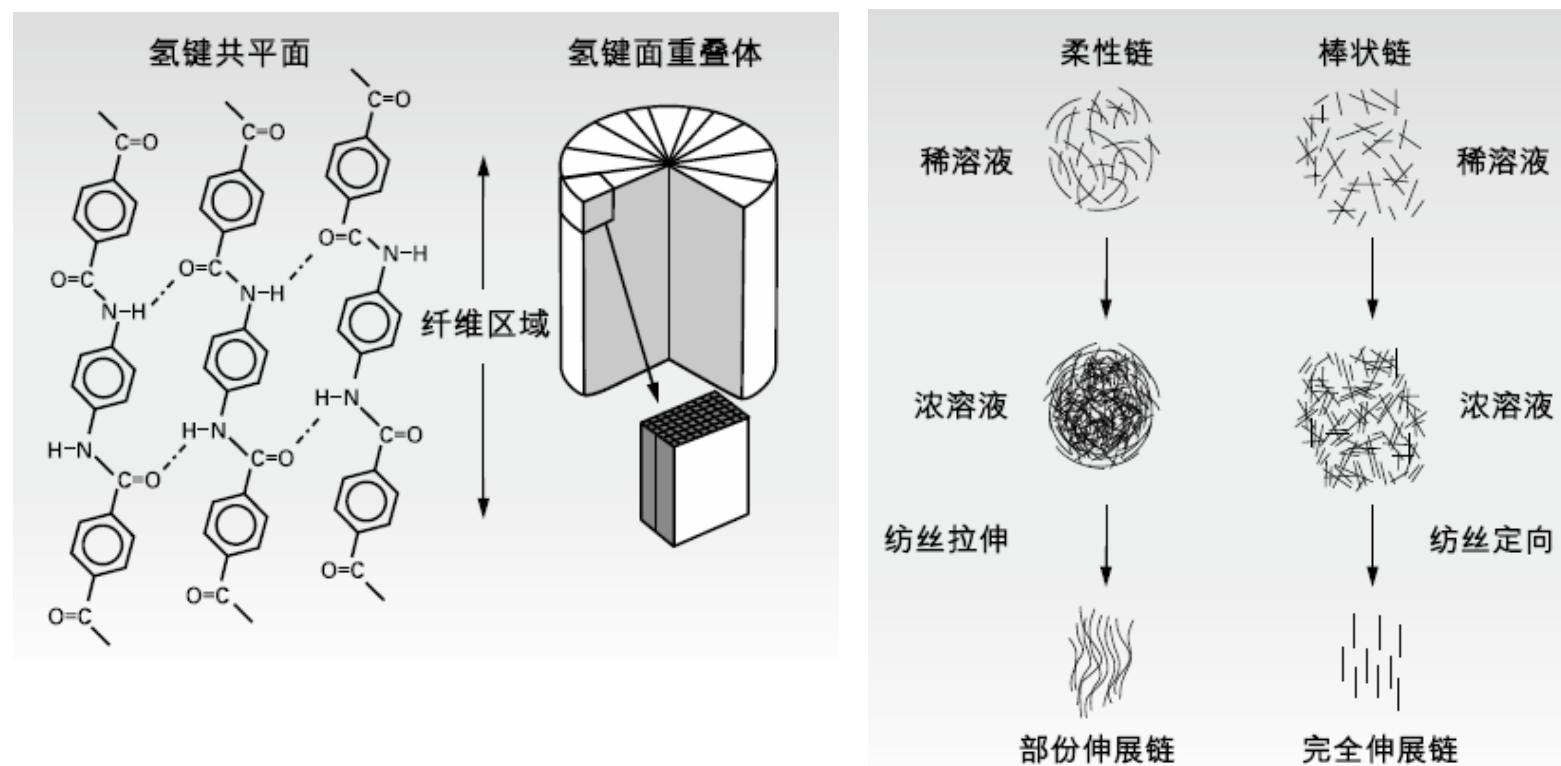
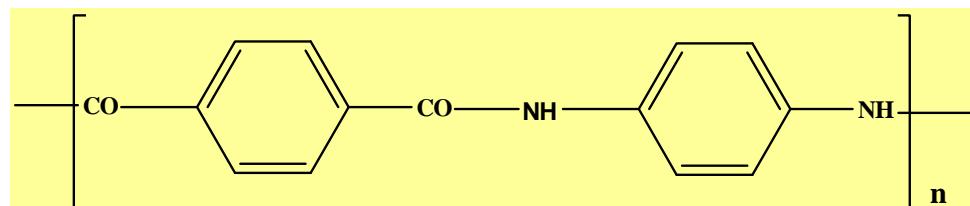
强度是钢丝的5~6倍，

韧性是钢丝的2倍，

重量仅为钢丝的1/5左右，

➤在560℃下不分解，不融化。

➤主要制造防热服、电缆、军用头盔和防弹背心等。



● Kevlar49具有低密度、高强度、高模量和低蠕变等特点，在静负荷和高温条件下仍有优良的尺寸稳定性，特别适合于用于复合材料的增强纤维。目前已在宇航和航空工业、体育用品等领域。

● Kevlar29目前已用于制造防弹衣和各种规格的高强缆绳。

	比重 lb/in. ³	“惯用”(英寸 - 磅)单位					
		强度 10 ³ psi	模量 10 ⁶ psi	断裂伸长 %	比强度*	CTE** 10 ⁻⁶ /F	降解温度 °F (°C)
KEVLAR® 29	0.052	424	10.2	3.6	8.15	-2.2	800-900 (427-482)
KRVLAR® 49	0.052	435	16.3	2.4	8.37	-2.7	800-900 (427-482)
其它纱线							
S玻璃	0.090	665	12.4	5.4	7.40	+1.7	1,562 [†] (850)
E玻璃	0.092	500	10.5	4.8	5.43	+1.6	1,346 [†] (730)
钢丝	0.280	285	29	2.0	1.0	+3.7	2,732 [†] (1,500)
尼龙66	0.042	143	0.8	18.3	3.40	-	490 [†] (254)
聚酯	0.050	168	2.0	14.5	3.36	-	493 [†] (256)
高拉伸聚乙烯	0.035	375	17	3.5	10.7	-	300 (149)
高强度碳纤维	0.065	450	32	1.4	6.93	-0.1	6,332 (3,500)

* 比强度通过韧性除以密度得出。

** CTE是热膨胀(沿轴向方向)系数。

[†] 熔融温度。

Kevlar® AP

是新一代的纤维，在许多应用中提供增强的性能和更高的设计灵活性，带来更大的价值。

Kevlar® 29 (K29)

标准模量系列，这个系列有许多不同的纤维旦数可供选择。这些纤维可用于防弹产品、绳索和缆线、防护服（例如耐切割手套）、生命防护装备（头盔、铠甲和甲板）以及轮胎和汽车软管中的橡胶增强材料。

Kevlar® 49 (K49)

高模量类型，主要用途为纤维光缆、纺织加工、塑料增强材料、绳索、缆线以及海上运动商品和航空航天应用所需的复合材料。

Kevlar® 100

彩色的Kevlar® 纱线，主要用途为绳索、缆线、胶带、束带、手套以及其他防护服和体育运动商品。

Kevlar® 119

具有更高伸长率、灵活的抗疲劳纱线类型，主要用途为轮胎、汽车安全带和软管等机械橡胶商品。

Kevlar® 129

该织线具有轻质、高性能和高韧性的特点，主要用于摩托车齿轮、生命防护配件、绳索、缆线以及石油和天然气行业中使用的高压软管。

Kevlar® KM2

纺织织物，可以满足军事以及防剥落衬层的高性能单向布的头盔和背心性能要求。

Kevlar® KM2 Plus

具有高韧性的更精细纤维，用于军事和执法人员佩戴的背心和头盔。

2、分子复合材料

- 20世纪70年代末，美国空军材料实验室的哈斯曼（G. Husman）首先提出了“分子复合材料”。
- 指的是在分子级水平上的复合，从而不受界面性能影响的高强材料，是一种“自增强材料”。
- 将具有刚性棒状结构的主链型高分子液晶材料分散在无规线团结构的柔性高分子材料中，可获得增强的复合材料。如，用PBA，PPTA与尼龙-6、尼龙-66等共混，研究发现，液晶在共混物中形成“微纤”，对基体起到显著的增强作用。
- 分子复合材料目前尚处于发展阶段，由于其消除了界面的影响，是一种有发展前途的材料。

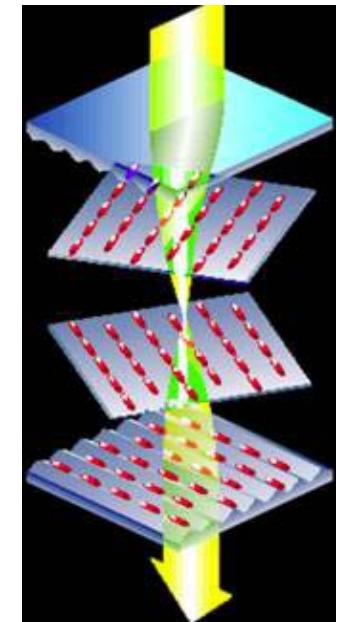
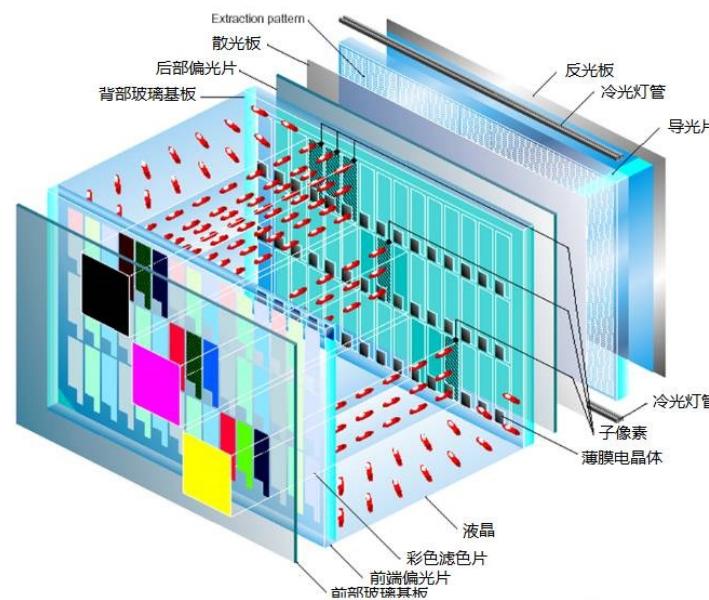
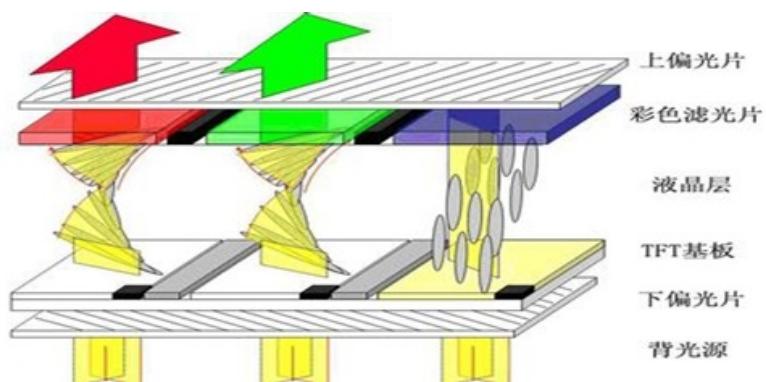
3、高分子液晶显示材料

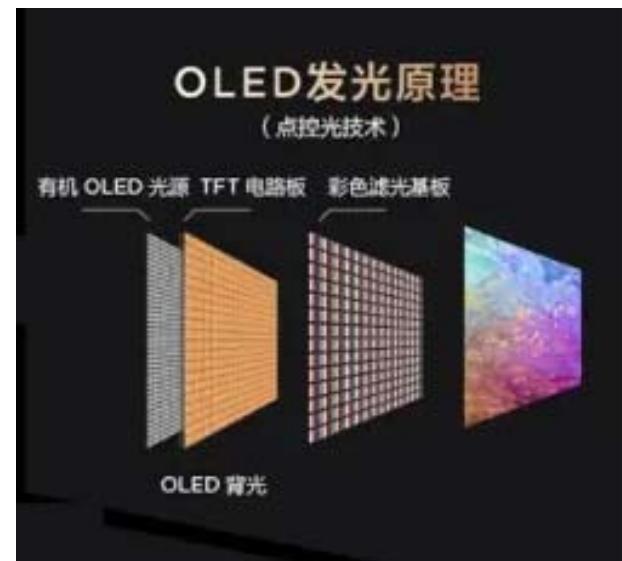
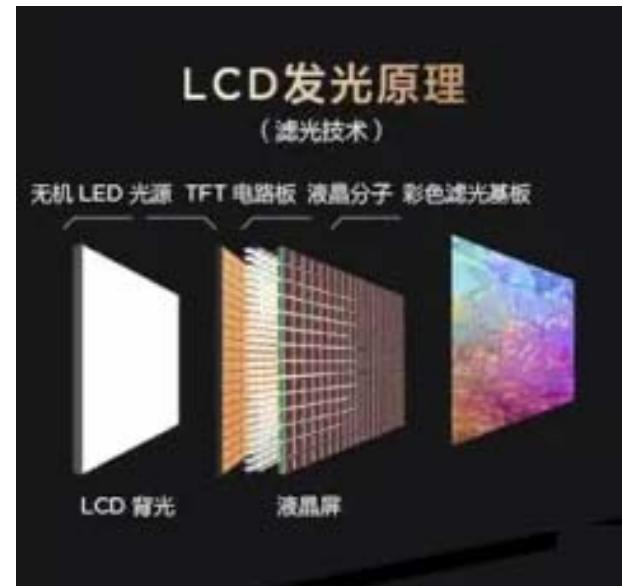
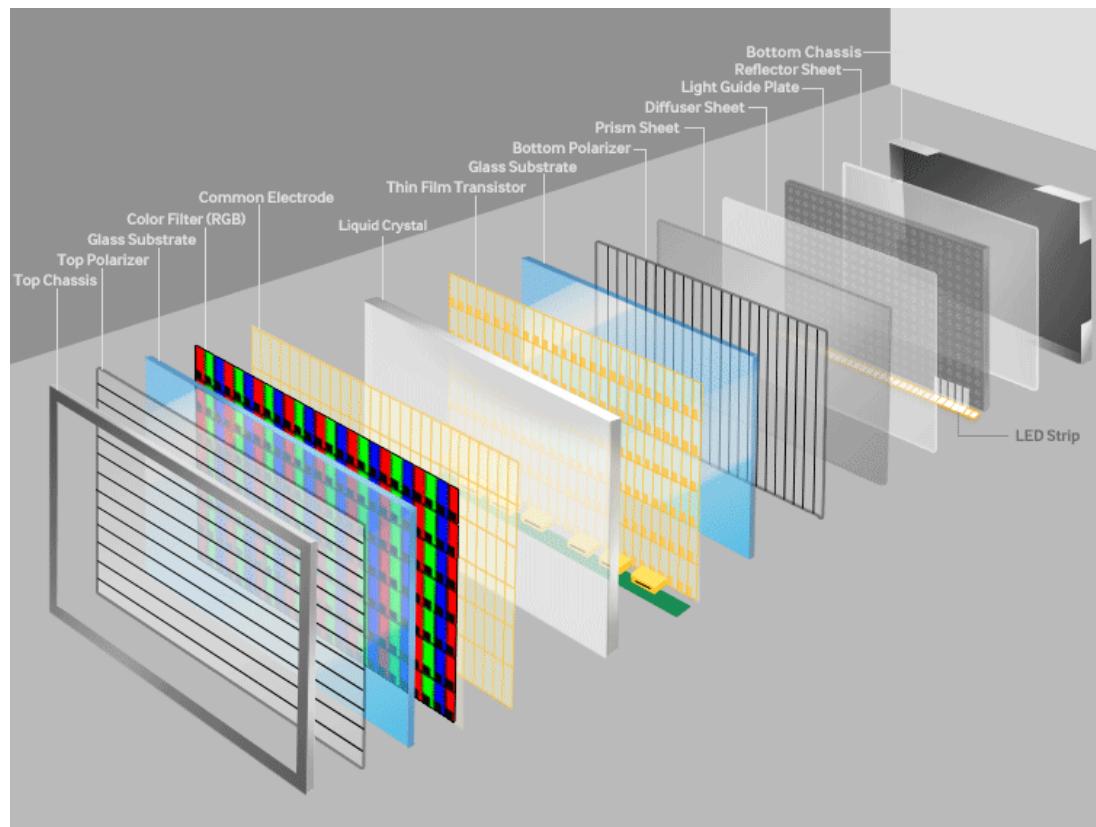
- 小分子液晶作为显示材料已得到广泛的应用。



LCD
(Liquid Crystal Display)

液晶本身不发光，在外光源的调制下，才能显示。
在整个显示过程中，液晶起到一个电压控制的光阀作用。





3、高分子液晶显示材料

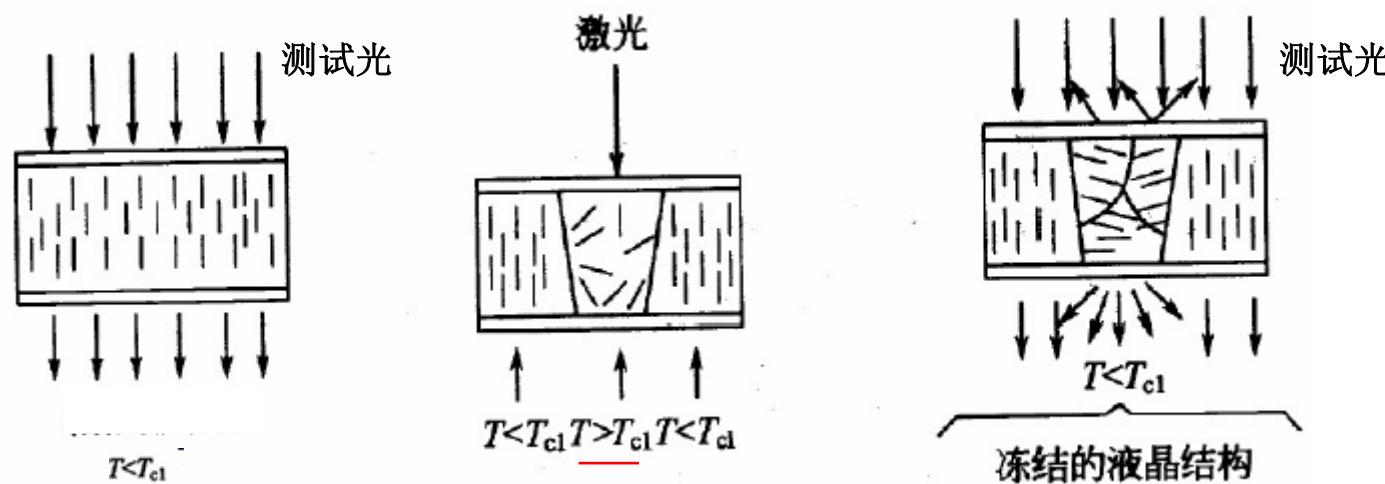
- 高分子液晶的本体粘度比小分子液晶大得多，
它的工作温度、响应时间、阀电压等都不及小分子液晶。
- 选择柔顺性较好的聚硅氧烷做主链形成侧链型液晶，
同时降低膜的厚度，则可使高分子液晶的响应时间大大降低。
- 实验室的研究，已将响应时间降低到毫秒级、甚至微秒级的水平。

4、精密温度指示材料和痕量化学药品指示剂

- 胆甾型液晶的层片具有扭转结构，对入射光具有很强的偏振作用，因此显示出漂亮的色彩。这种颜色会由于温度的微小变化和某些痕量元素的存在而变化。
- 小分子胆甾型液晶已成功用于测定精密温度和对痕量药品的检测。

5、信息存储介质

- 以热致性侧链高分子液晶为基材制作信息存储介质：



向列型液晶
完全透光
没有信息记录

激光照射时：
局部温度升高
熔融成各向同性熔体
失去有序度

激光消失后：
凝结成取向不规则的不透光
的固体，信息被记录
部分光透过

高分子液晶信息存储示意图

5、信息存储介质

- 再加热至熔融态后，
分子重新排列，消除记录信息，等待新的信息录入。
因此，可反复读写。
- 与光盘相比，其记录的信息是材料内部特征的变化，
因此可靠性高，不怕灰尘和表面划伤，
适合重要数据的长期保存。

返回