

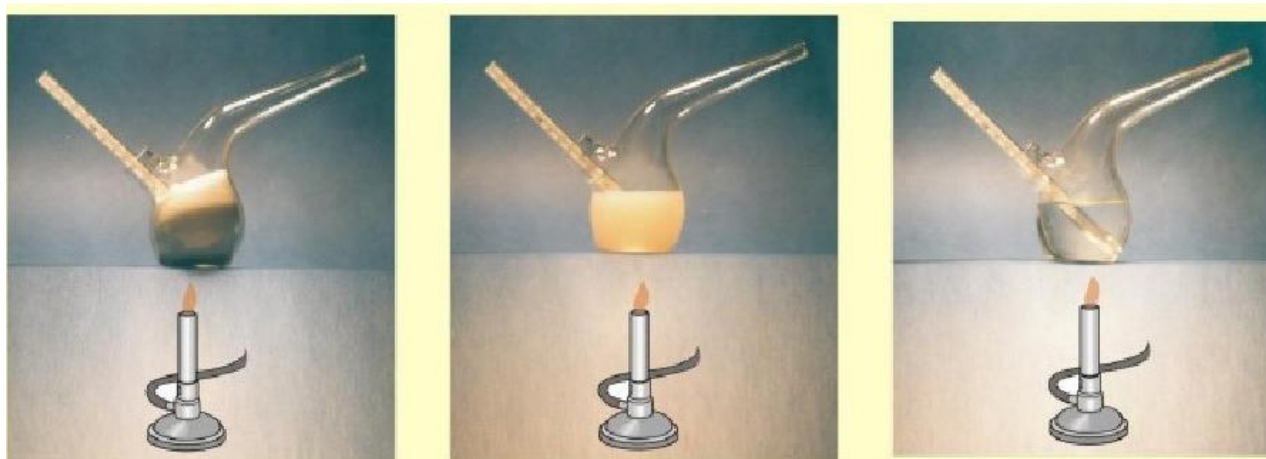
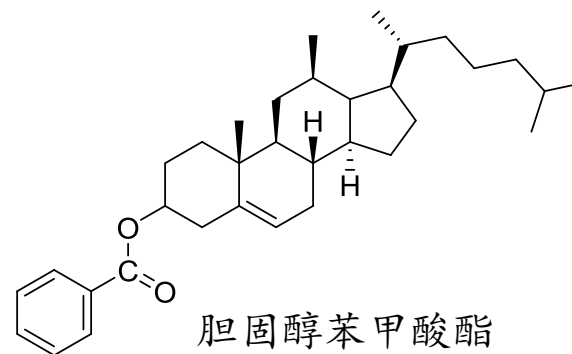


## 第二章 液晶

- 1.1 基本概念与类别
- 1.2 有机材料化学的研究历程
- 1.3 有机材料化学的一般研究方法
- 1.4 有机材料化学的研究趋势

# 液晶现象的首次发现

F. Reinitzer in 1888



熔点  
150 °C

清亮点  
182 °C



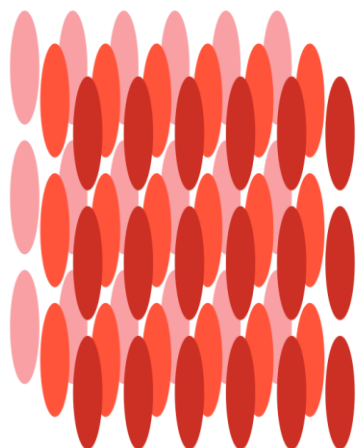
## 液晶(Liquid Crystal)的定义

介于液体和固体之间，既具有液体一样的流动性和连续性，又具有晶体一样的**各向异性**，即物体内分子有一定程度的有序排列，与传统的固体，液体概念不同，这样的**有序流体**定义为液晶



# 液晶(Liquid Crystal)的定义

Crystalline Solid



晶体

Liquid Crystal



液晶

Isotropic Liquid



各向同性液体

熔点

清亮点





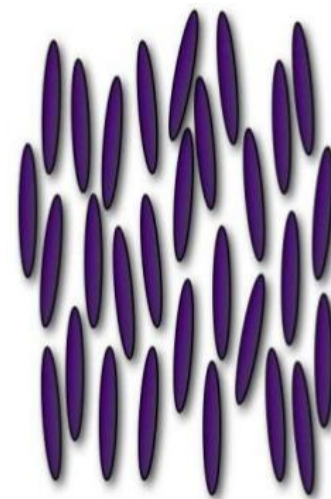
# 液晶发展历史

- 1880s: 发现热致液晶
- 1920~1960: 液晶性质研究
- 1960~1980: 应用研究, 包括(1) DS、GH、ECB显示器件; (2) TN显示模式的创立; (3) 手表、计算器等稳定的液晶材料的制备
- 1980s: STN, FLC, AM (TFT) -LCD
- 1990s: 高成品率的生产线的建立: 手机、PC、桌面电脑等
- 2000s: TV、彩屏手机、投影TV、其它各种新的应用等

# 液晶分子的性质

次序性：一维或二维有序

所有分子都倾向于平行一个共同的方向排列，称为液晶的**导轴**





# 液晶分子的性质

## 各向异性

介电各向异性：垂直介电常数 $\epsilon_{\perp}$ 和水平介电常数 $\epsilon_{\parallel}$ 不同  
在外加电场的作用下，可以发生偏转，从而切换折射状态

## 液晶显示器的基本原理

折射率各向异性：垂直折射率 $n_{\perp}$ 和水平折射率 $n_{\parallel}$ 不同



# 液晶的分类

按来源分类：

- 自然液晶：维生素B<sub>12</sub>，酵母，磷脂，胆固醇等。
- 合成液晶：具有实用性质的液晶  
(光、热、化学稳定性好；寿命长；工作温度范围宽；黏度低，各向异性强)





# 液晶的分类

按形成条件分类：

- 溶致液晶：是指一些有机化合物或高分子化合物如卵磷脂，表面活性剂，溶于溶剂中，在一定浓度下能具有液晶的物理特征。最常见的溶致液晶由水和双亲分子组成。
- 热致液晶：是指某一种物质在加热过程中，当固体熔化后，在一定温度范围内，分子还存在一定程度的有序排列。通常所说的液晶显示都是利用热致液晶的物理各向异性。
- 电致液晶
- 压致液晶
- 光致液晶



## 液晶的分类

按分子排列方式分类：

近晶相(Smectic)：分子在二维空间有序排列，分子排列成层，层内分子长轴互相平行。

胆甾相(Cholesteric)：分子呈层状排列，分子长轴与基面平行，在层与层之间分子长轴指向矢扭转一个角度，使层与层之间排列呈螺旋状。

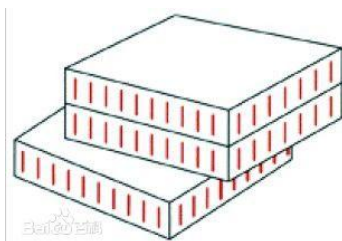
向列相(Nematic)：分子沿分子长轴方向成一维有序排列。

TN、STN、TFT等显示器所用的材料都是向列相液晶。

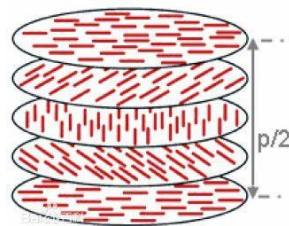


# 液晶的分类

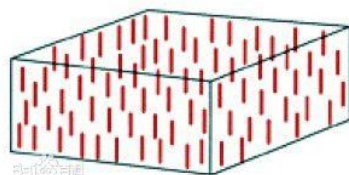
按分子排列方式分类：



近晶相（二维有序）



胆甾相（二维有序）



向列相（一维有序）

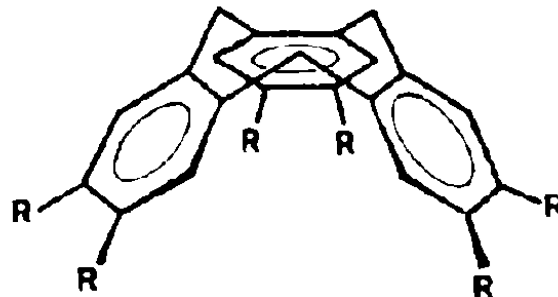
三者之间可以有条件转化

# 液晶的分类：按分子形状分类

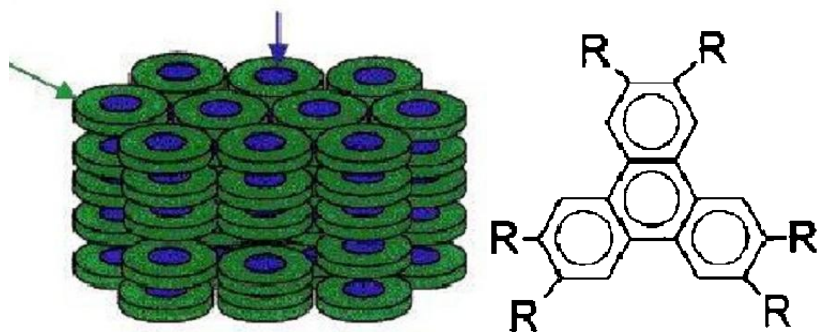
棒状(Rod like)



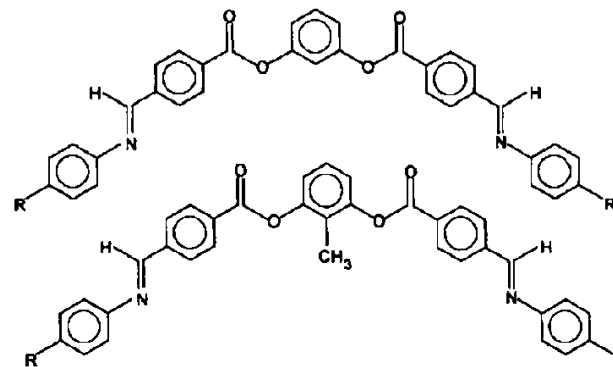
碗状(Bowlic)



碟状(Disc like)



香蕉状(Banana)



# 液晶的分类：按分子形状分类

棒状(Rod like)

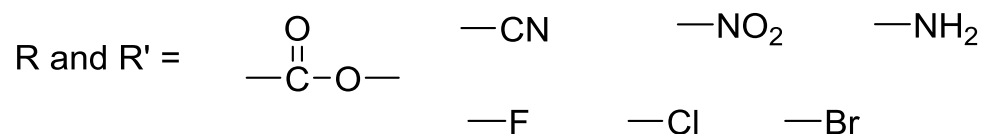
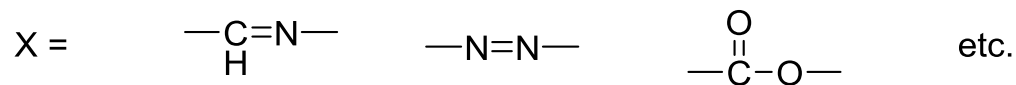
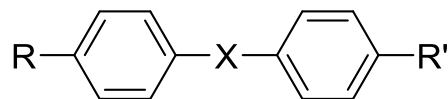
液晶的基本构型，分子的刚性部分呈棒状结构

特点：

1. 分子长度20-40Å，宽度4-5Å

2. 轴比>4

典型结构：



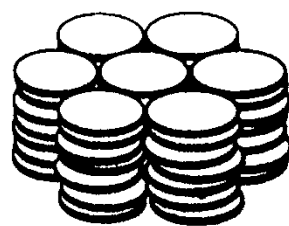
# 液晶的分类：按分子形状分类

## 碟状(Disc like)

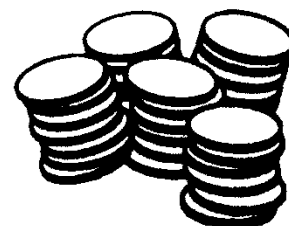
平面/近平面的芳香族内核和6~8条脂肪族柔性侧链

特点：

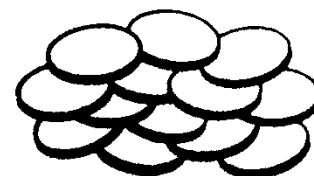
1. 碟与碟之间通过 $\pi$ - $\pi$ 作用堆积
2. 尺寸从几纳米到几百纳米
3. 纵向导电
4. 盘状分子呈柱状堆积



晶体

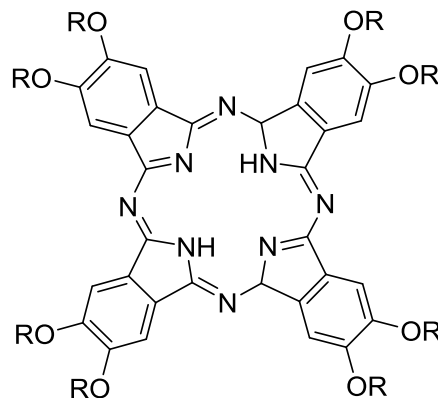
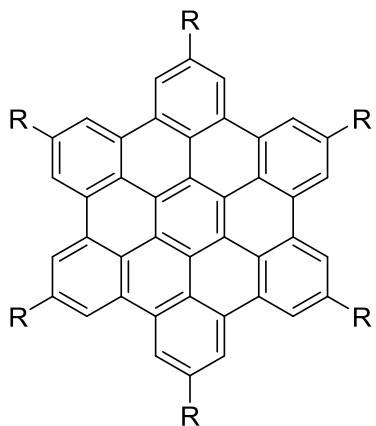


液晶

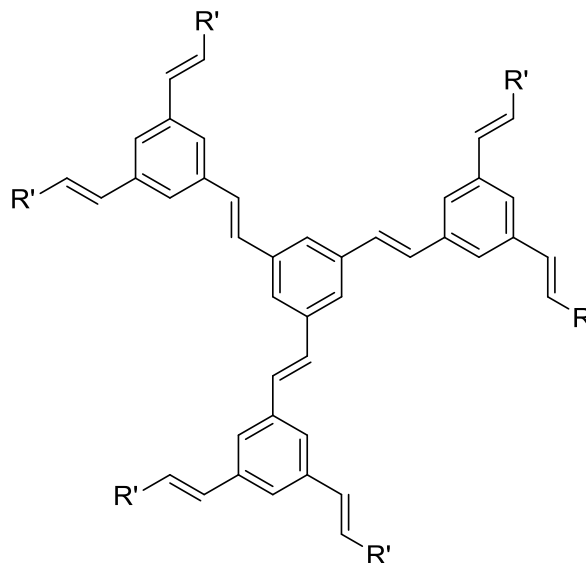
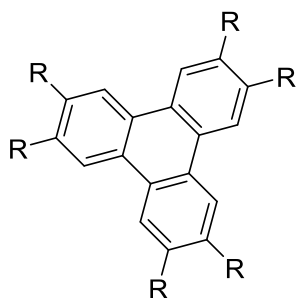
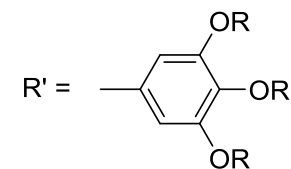


各向同性液体

# 液晶的分类：按分子形状分类



$R = C_{12}H_{25}$





## 液晶的分类：按分子形状分类

香蕉状(Banana)

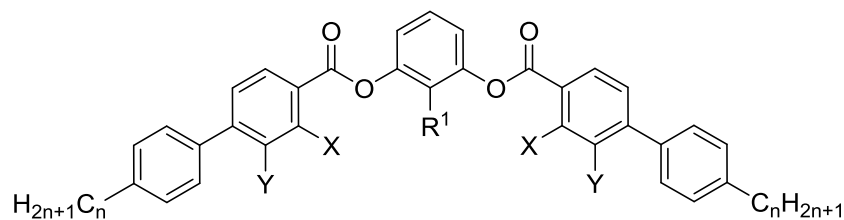
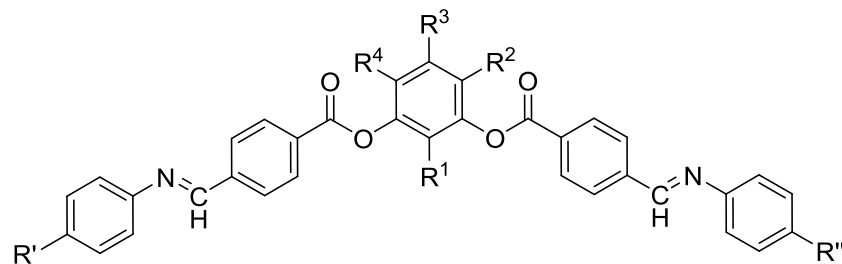
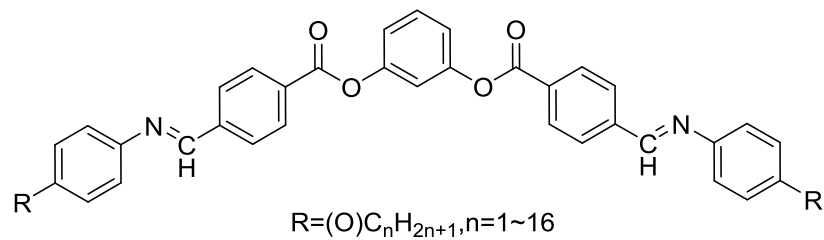
非手性分子，但具有**铁电性** (ferroelectricity)

铁电性：偶极矩方向可以因外电场而改变，呈现出类似于铁磁体的特点，物质的这种性质叫铁电性。

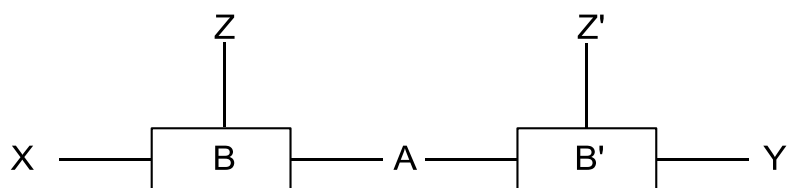


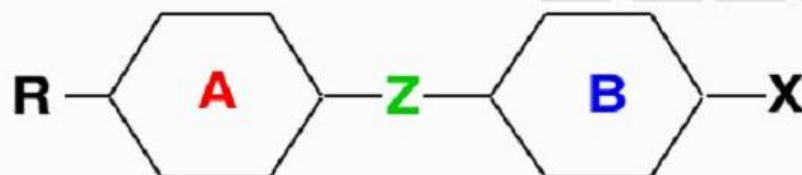






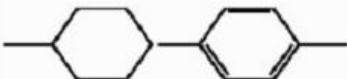
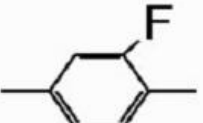
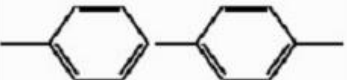
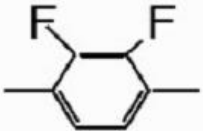
# 液晶的分类：按分子形状分类



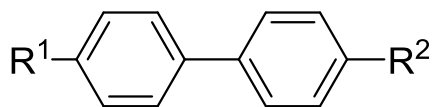
# 液晶分子的化学修饰



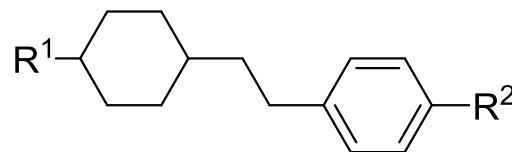


R	A	Z	B	X
Alkyl		— —COO—		Alkyl Alkoxy
Alkoxy		—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —		CN F, Cl
Alkenyl		—N=N—		CF <sub>3</sub>
		—C≡C—		OCF <sub>3</sub>
		—(C≡C) <sub>2</sub> —		S NCS

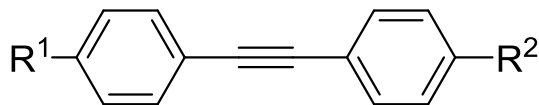
# 液晶分子的化学修饰



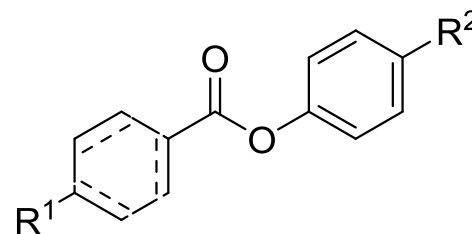
联苯类



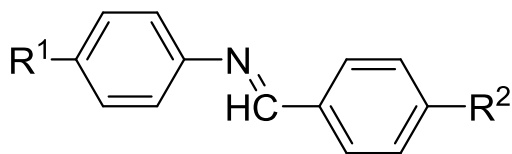
环己基烷基类



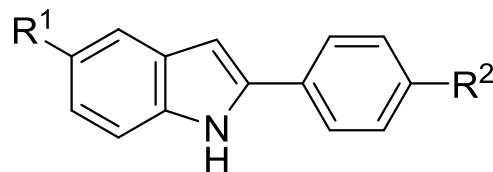
内炔类



酯类



席夫碱类



杂环类



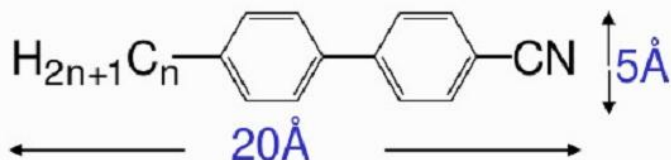
分类	结构式	开始应用时间
苄叉类	$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \quad \text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$	1969
氧化偶氮类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$	1970
芳香酯类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR} \quad \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1971
联苯类	$\text{R}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \quad \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1972
嘧啶类	$\text{R}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \quad \text{R}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$	1975



反式环己烷羧酯类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$	1978
苯基环己烷类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1978
双环己烷类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CN}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{R}'$	1978
二氧六环类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}'$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1980
含氟类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCF}_3$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	1982-1990
炔类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}'$	1973
乙烷类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$	1983
氟氰类	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-\text{CN}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-\text{CN}$	1985

## 联苯类液晶（1971年）推动扭曲显示(TN-LCD)的产业化

### CB类

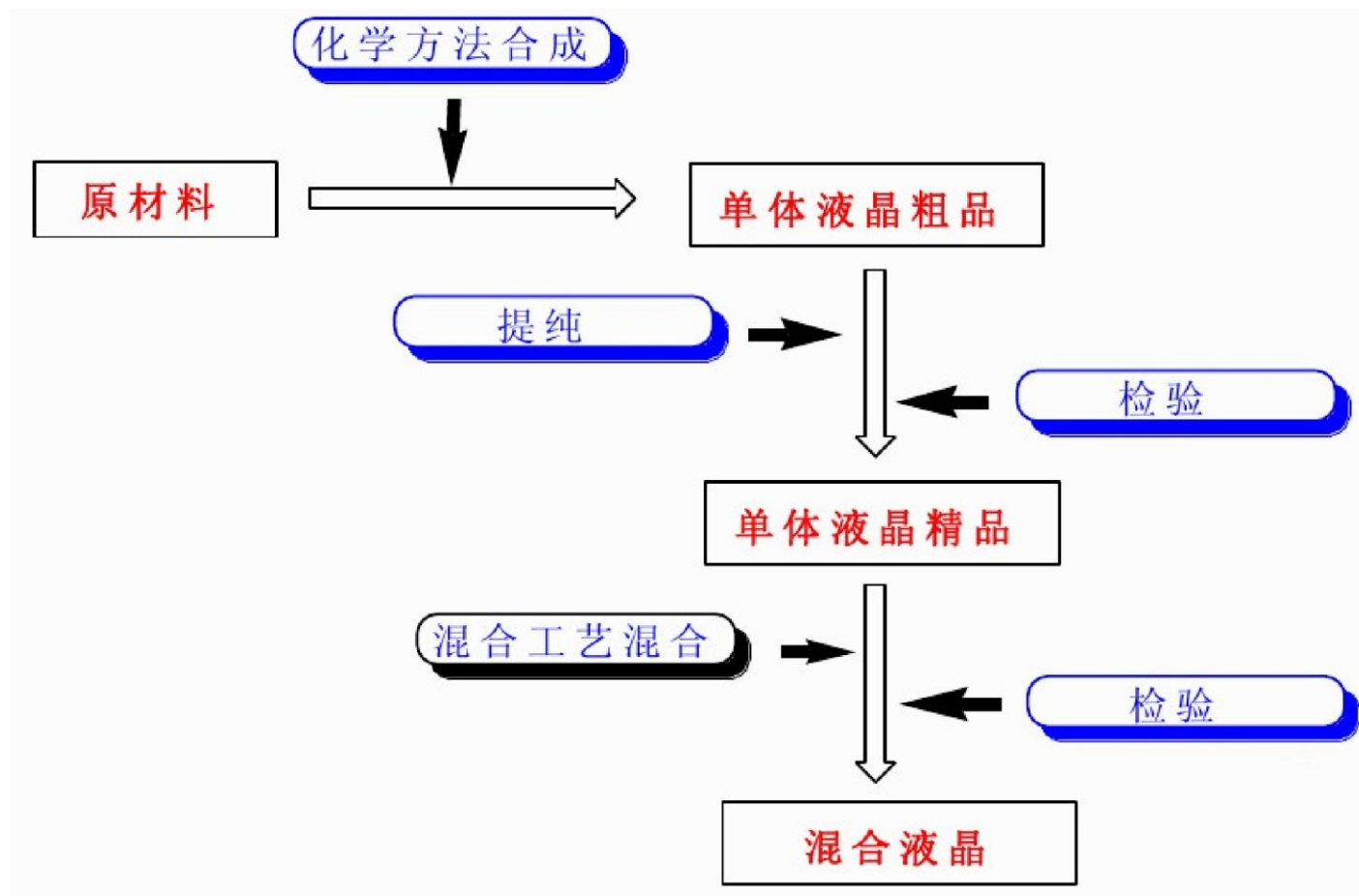


N	Phase Transition (°C)	ΔH
1	K 109 I	5.4
2	K 75 I	4.1
3	K 66 N (25.5) I	6.4
4	K 48 N (16.5) I	5.5
5	K 24 N 35.3 I	4.1
6	K 14.5 N 29 I	5.8
7	K 30 N 42.8 I	6.2
8	K 21.5 S <sub>A</sub> 33.5 N 40.5 I	6.8
9	K 42 S <sub>A</sub> 48 N 49.5 I	9.6

CB类液晶材料没有易分解的桥链，稳定性好，粘度较小，阈值也较低，制作显示器可采用有机封装和有机取向材料，使TN-LCD能集成化生产，产品成本大幅度降低，推动LCD制造业的产业化进程。

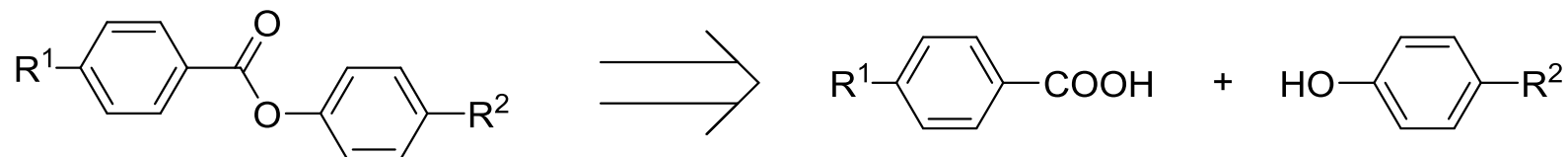


## 液晶分子的化学修饰



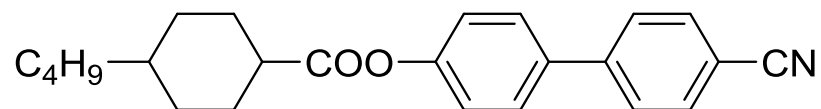


# 逆合成分析：片段连接

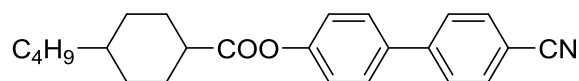


实际上真的这么简单吗？

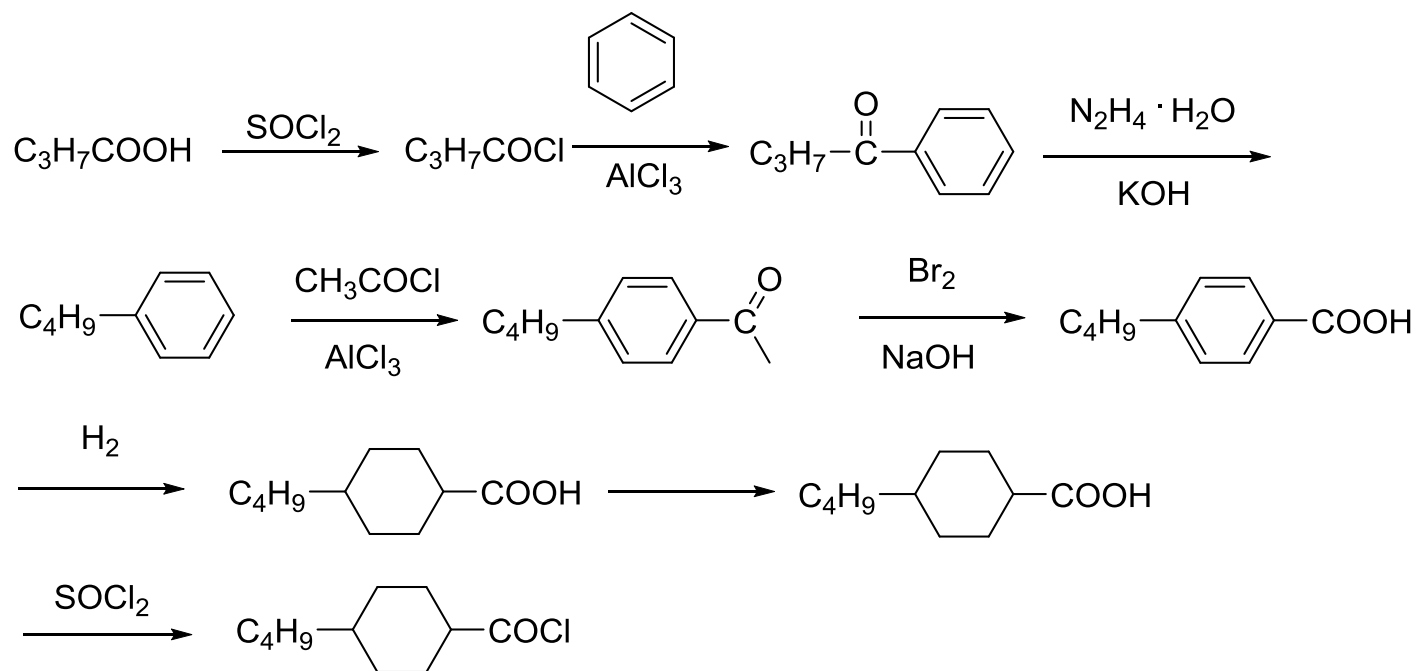
怎样合成



# 液晶单体合成举例

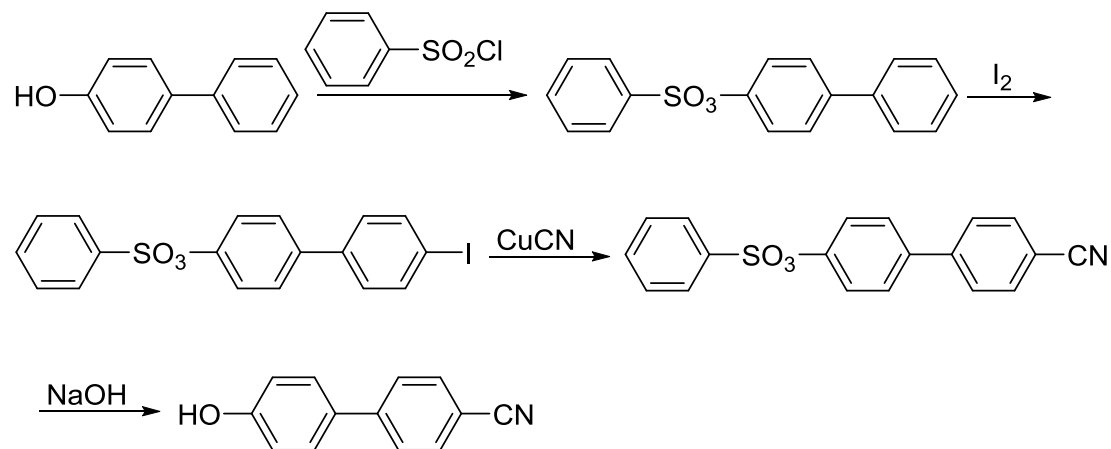


## (III) 反式-4-丁基环己基甲酸的合成 (中间体1)

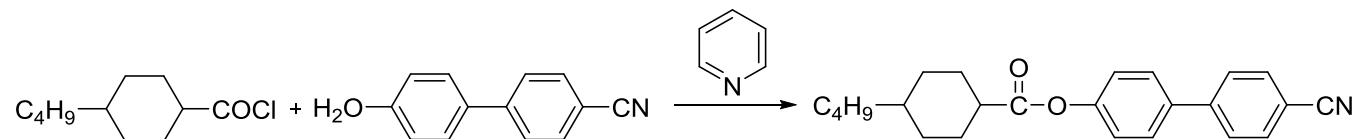


# 液晶单体合成举例

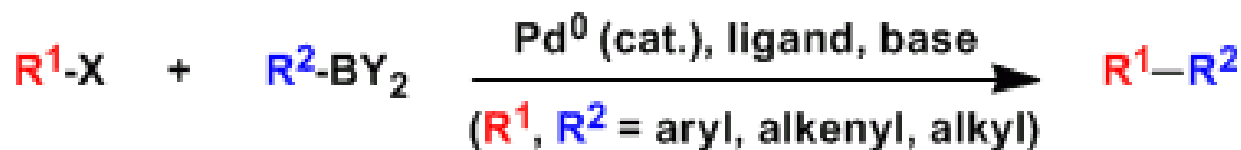
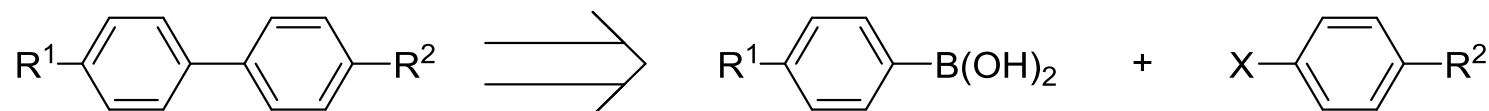
## (II) 羟基联苯氰的合成 (中间体2)



## (III) 4-反式-丁基环己基甲酸-4'-氰基联苯酚酯的合成



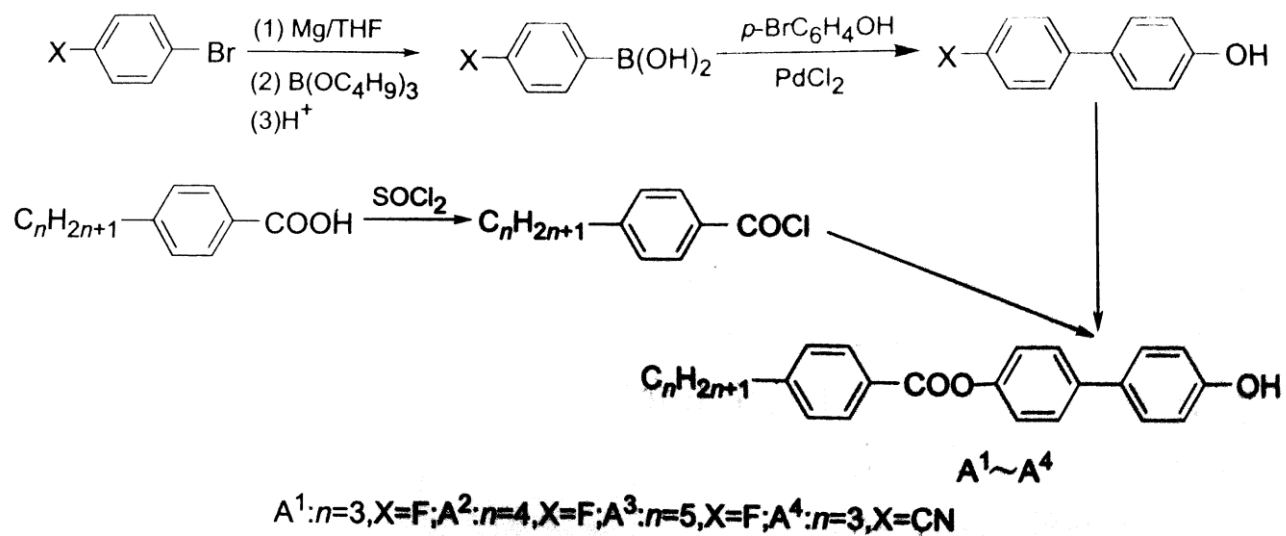
# 逆合成分析：碳—碳键的构筑



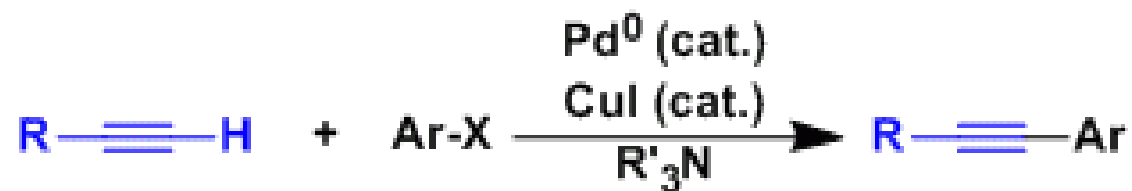
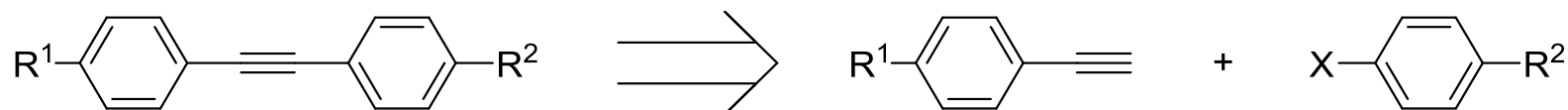
## Suzuki-Miyaura Cross Coupling

优点：反应条件温和、基团兼容性好，产率高



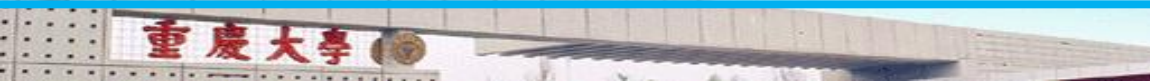
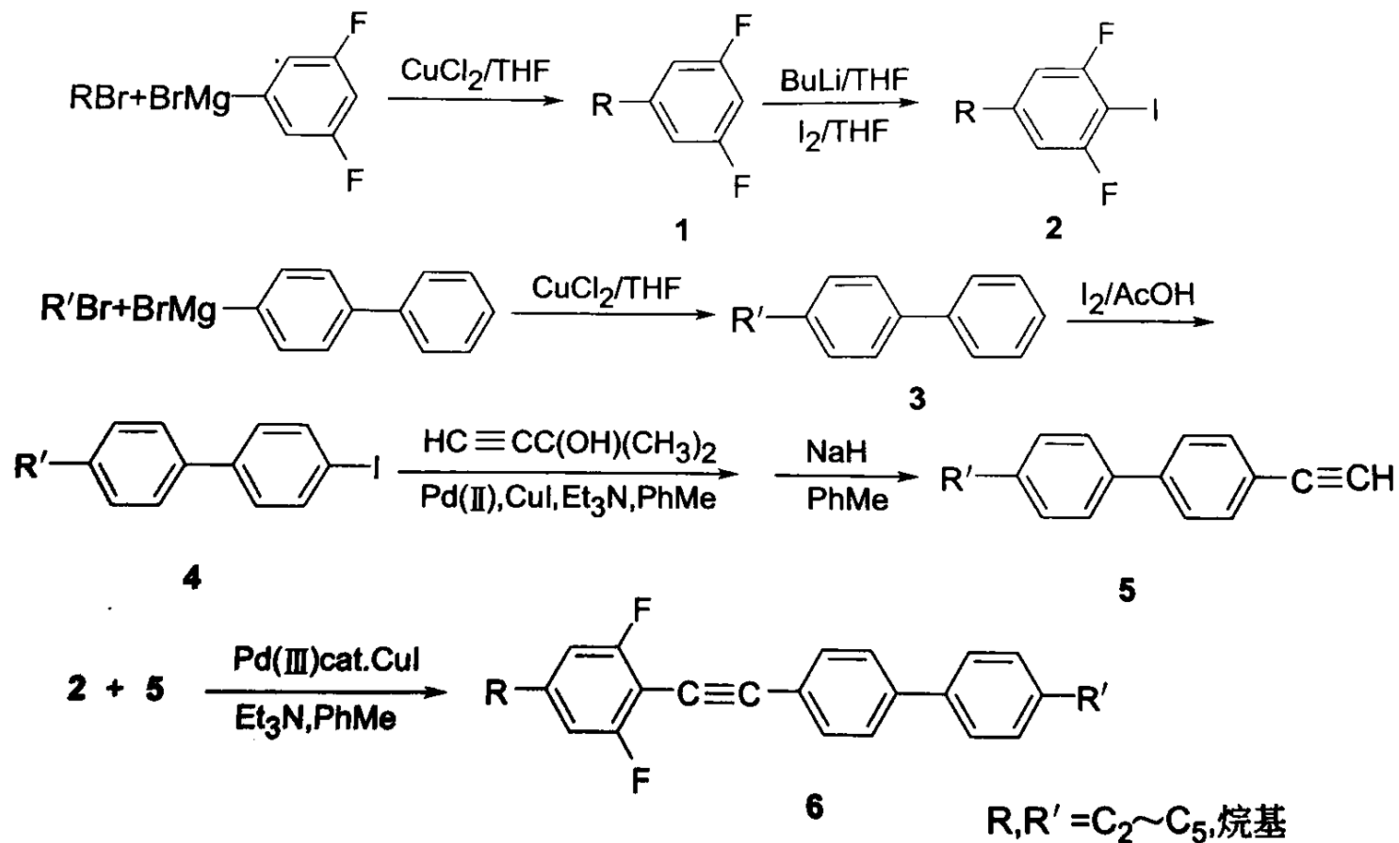


# 逆合成分析：碳—碳键的构筑

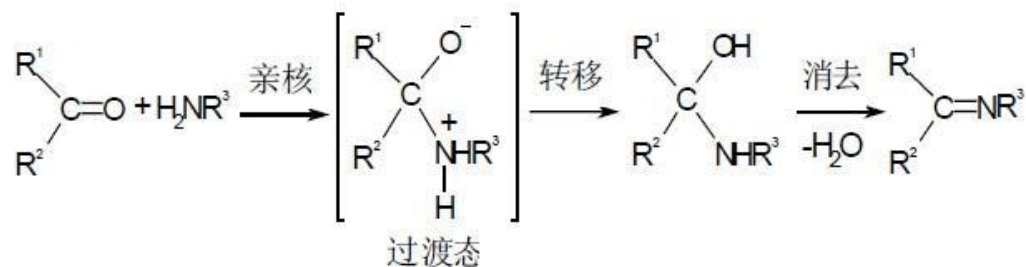
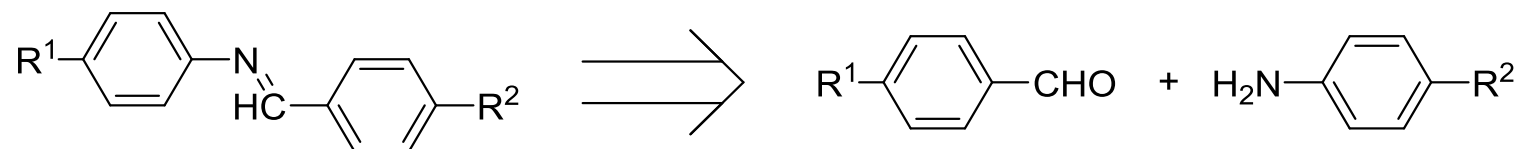


Sonogashira Cross Coupling



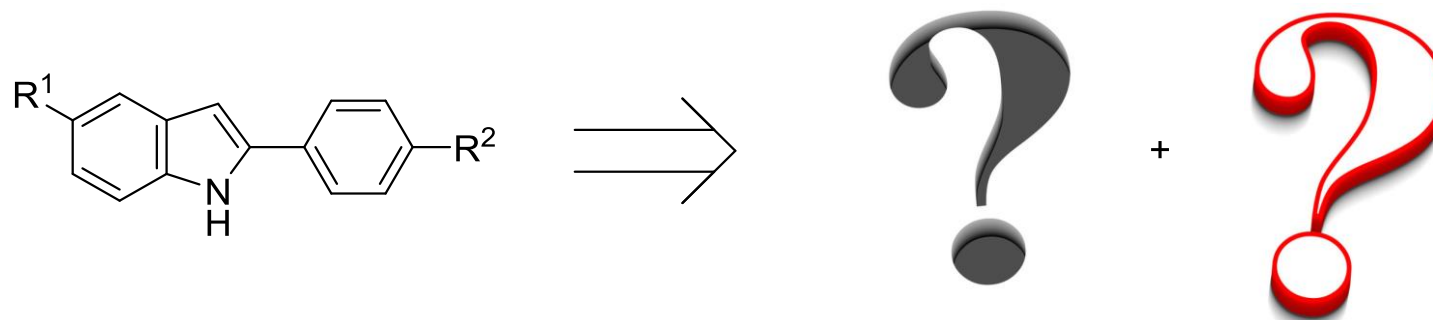


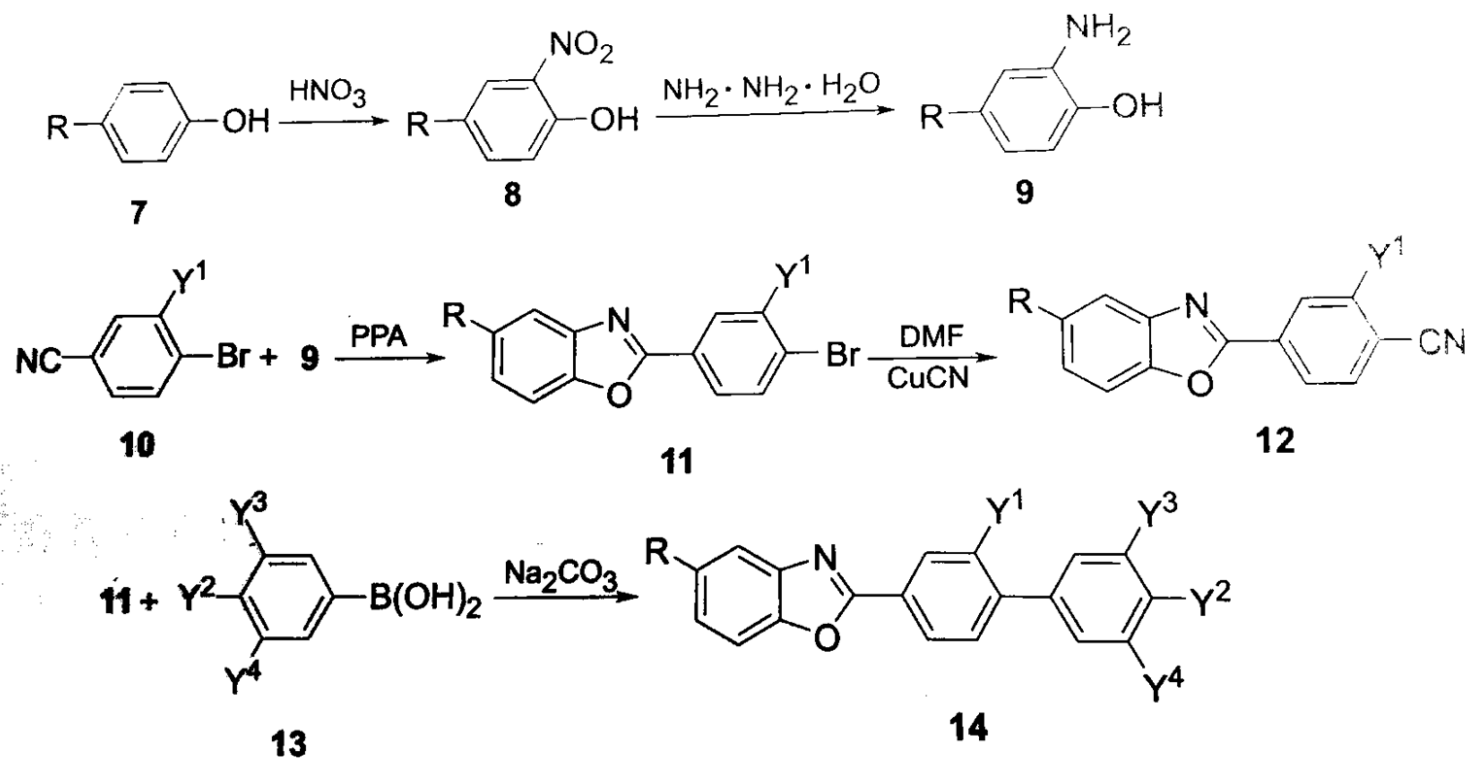
# 逆合成分析：碳—氮键的构筑



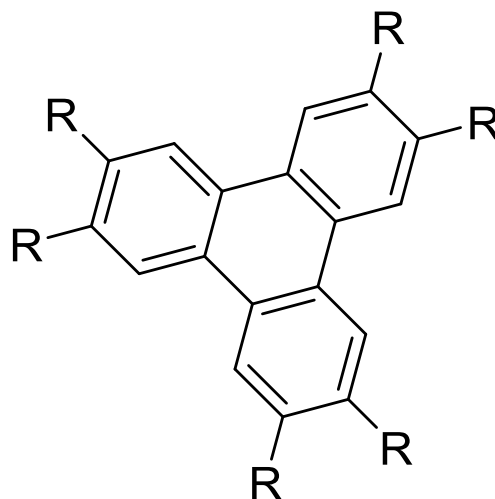


## 逆合成分析：碳—氮键的构筑





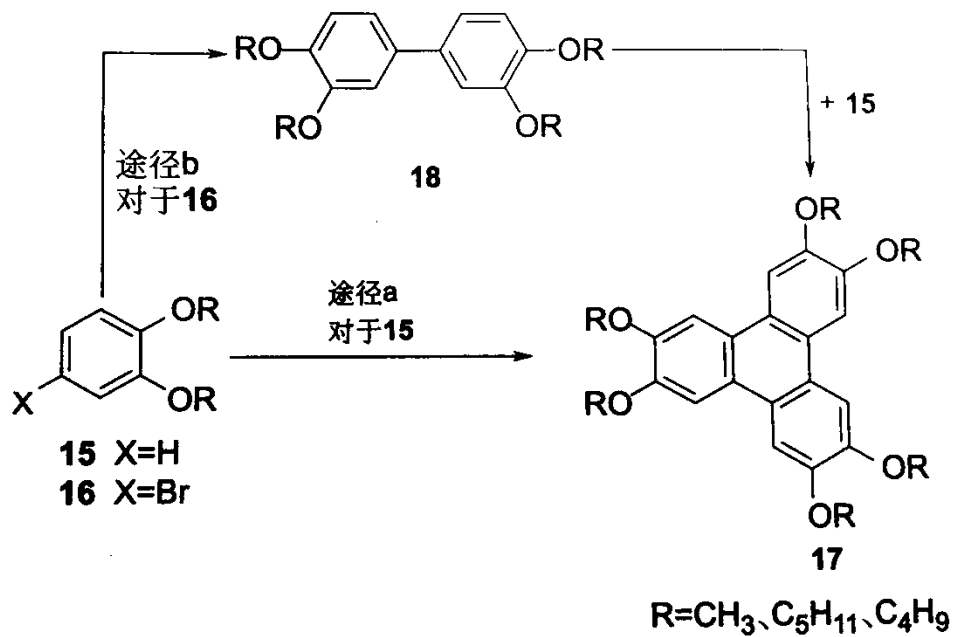
# 液晶分子的化学修饰



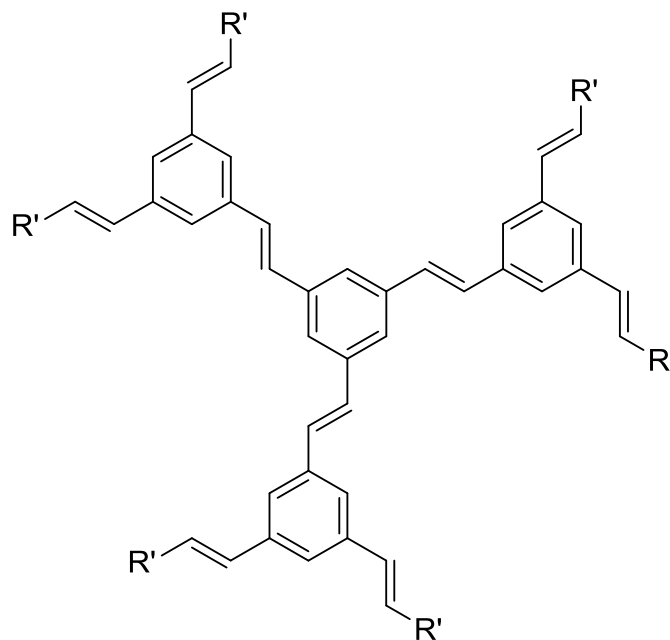
盘状



# 液晶分子的化学修饰



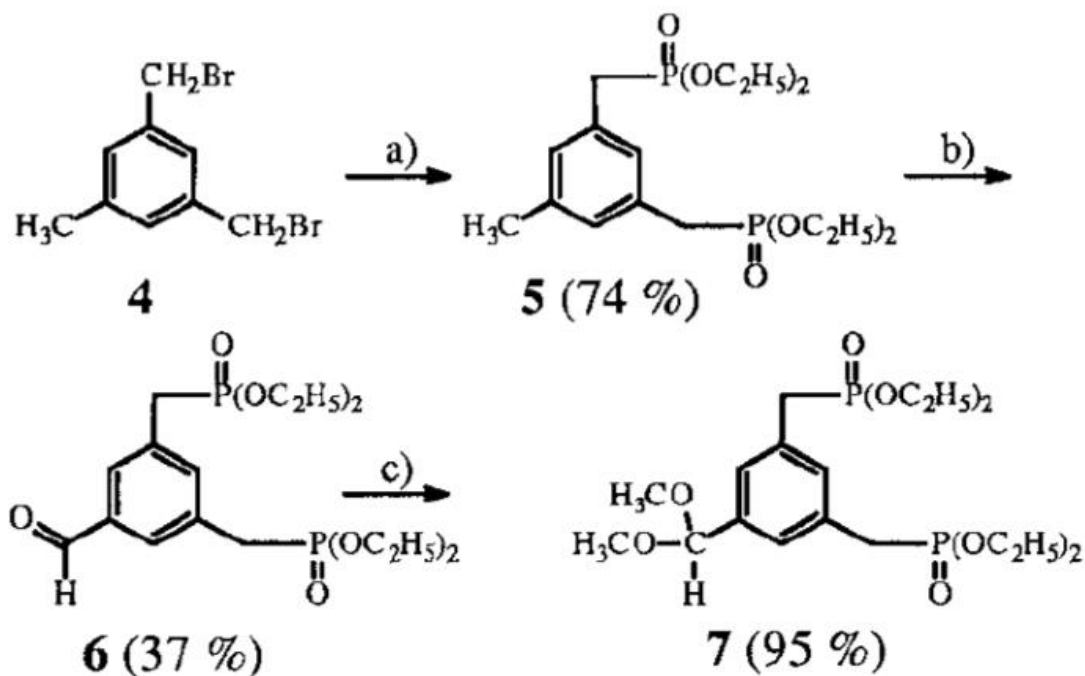
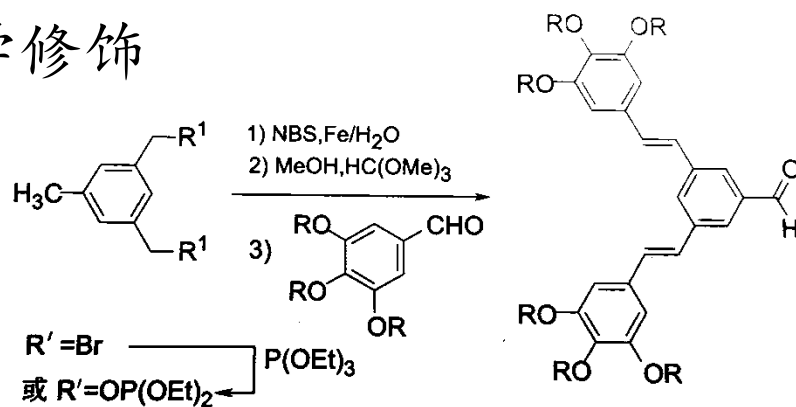
# 液晶分子的化学修饰



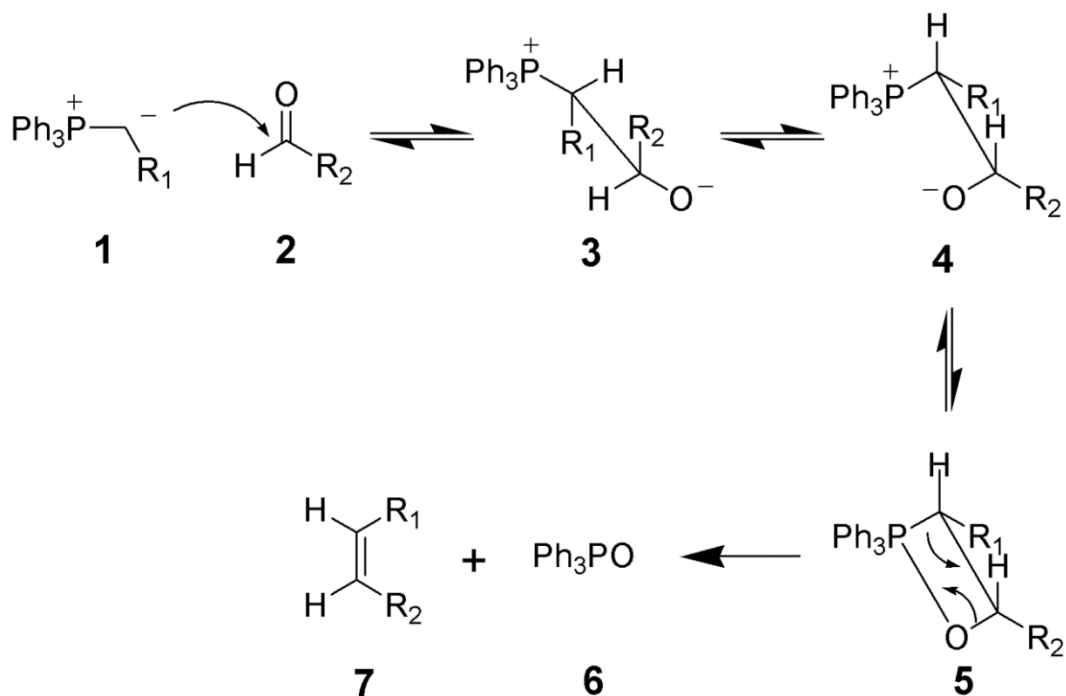
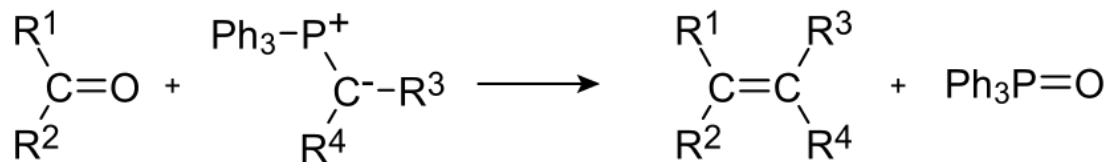
枝状

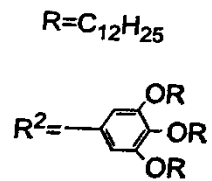


# 液晶分子的化学修饰



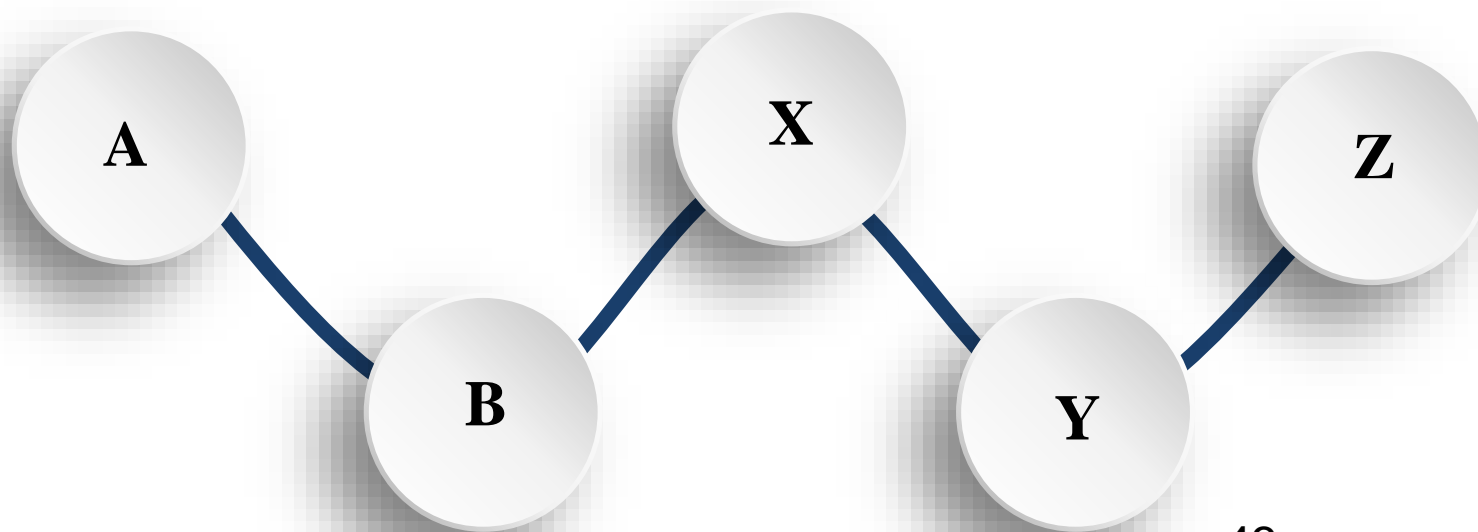
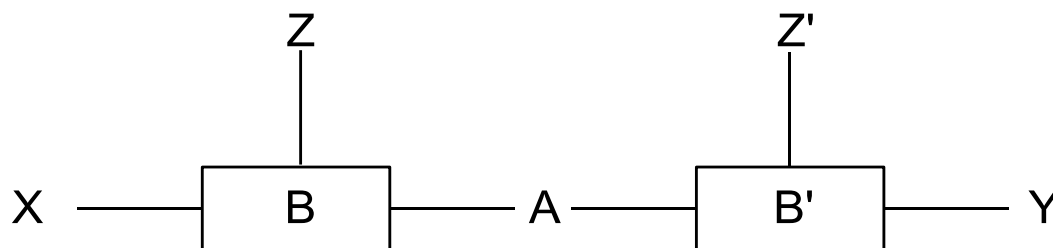
# 复习：Wittig反应







# 超分子液晶





# 超分子化学 (Supramolecular Chemistry)

Molecular chemistry, the chemistry of the covalent bond, is concerned with uncovering and mastering the rules that govern the structures, properties and transformations of molecular species.

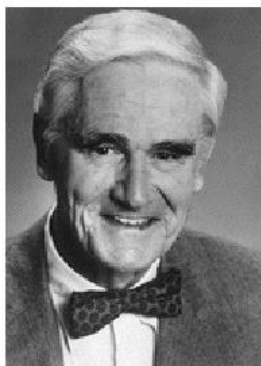
Supramolecular chemistry may be defined as “chemistry **beyond the molecule**, bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces. “超越分子范畴”

超分子化学可定义为“分子之外的化学”，是关于两个或两个以上的化学物种通过分子间力缔合在一起而形成的具有更高复杂性的有组织实体；也包括：一个或同样分子的特殊部分的联合作用。

Nobel Lecture, December 8 , 1987 by Jean-Marie Lehn



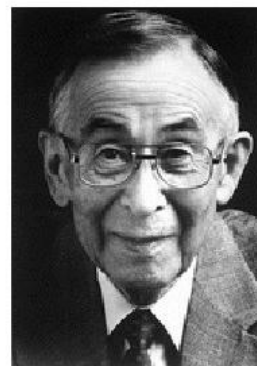
# 超分子化学：1987年诺贝尔化学奖



Donald J. Cram  
(USA, 1919-2001)



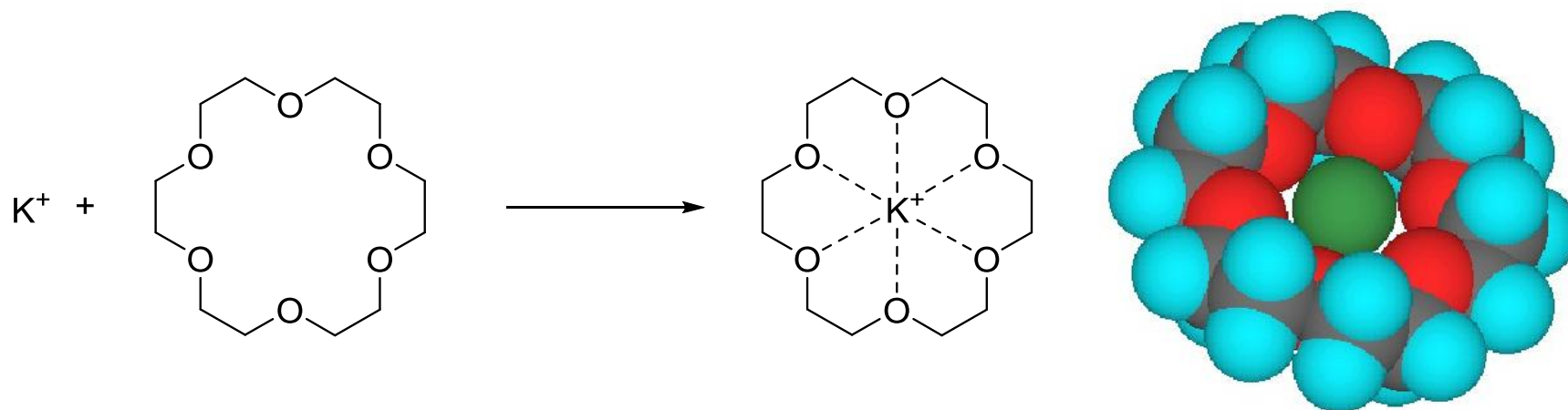
Jean-Marie Lehn  
(France, 1939-)



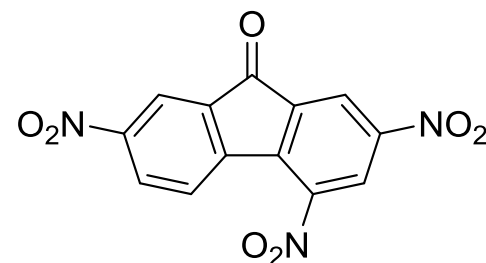
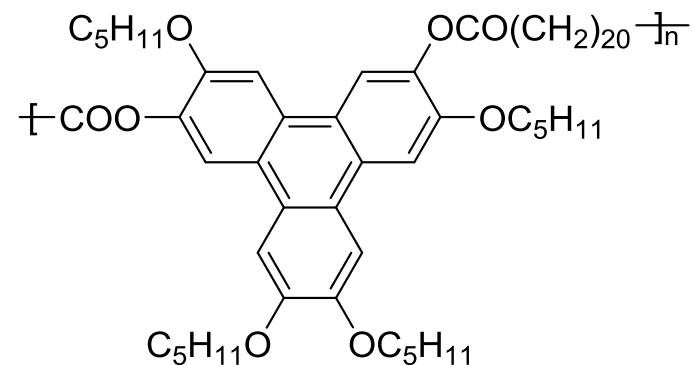
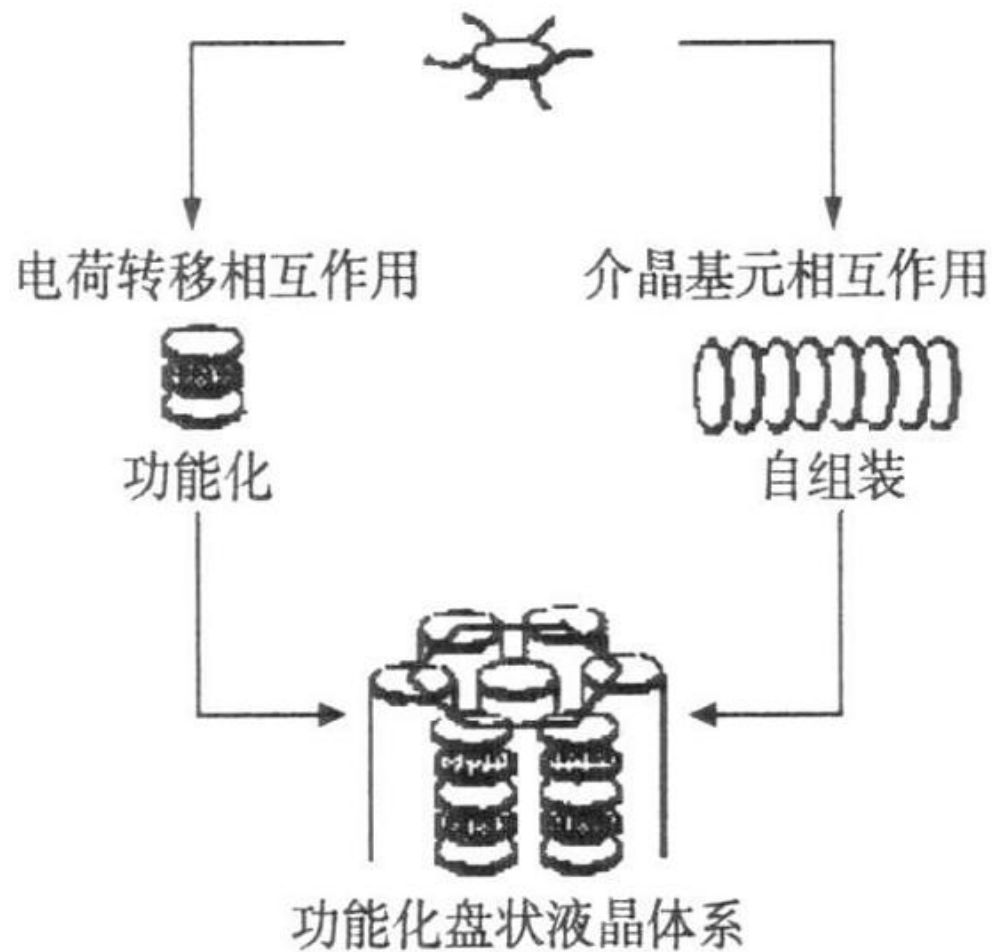
Charles J. Pedersen  
(USA, 1904-1989)

for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity  
具有高度选择性的结构特异性相互作用的分子

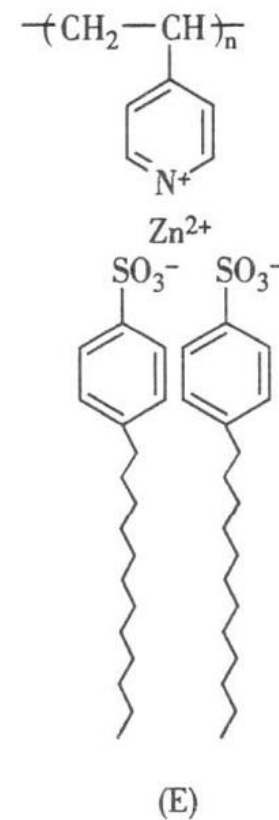
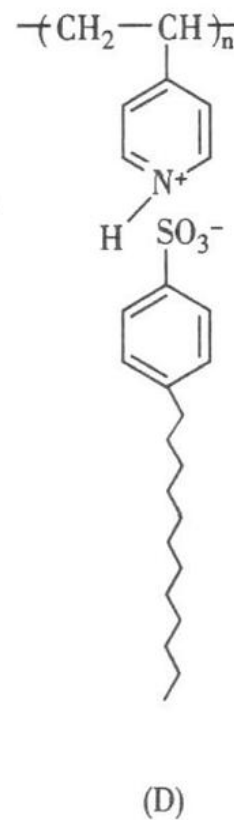
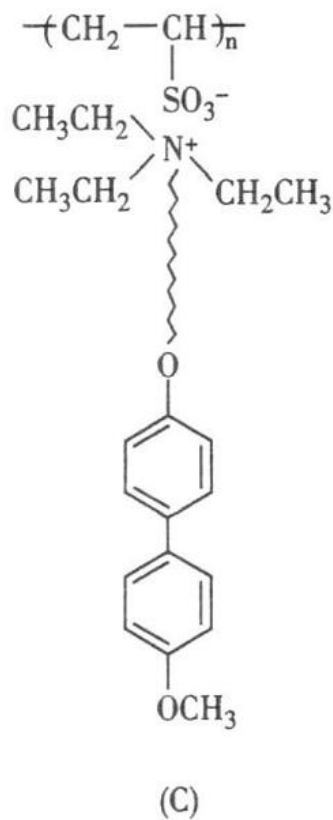
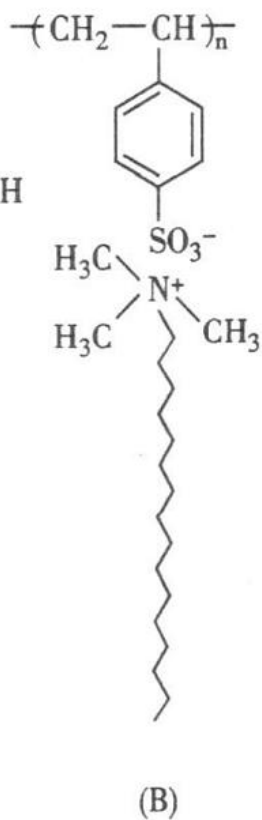
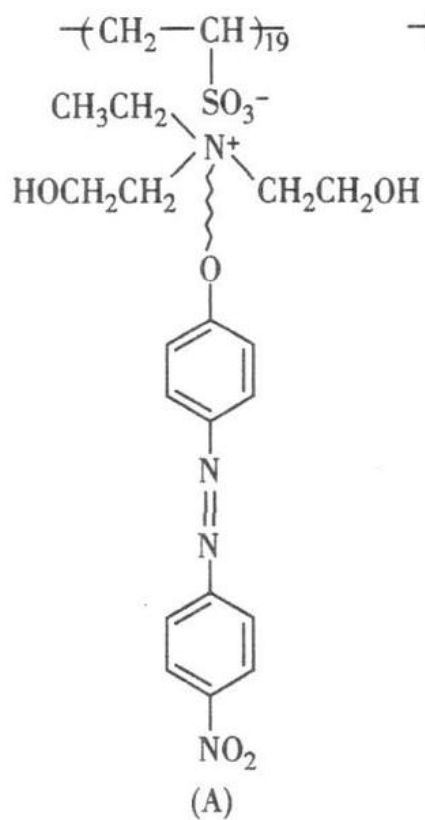




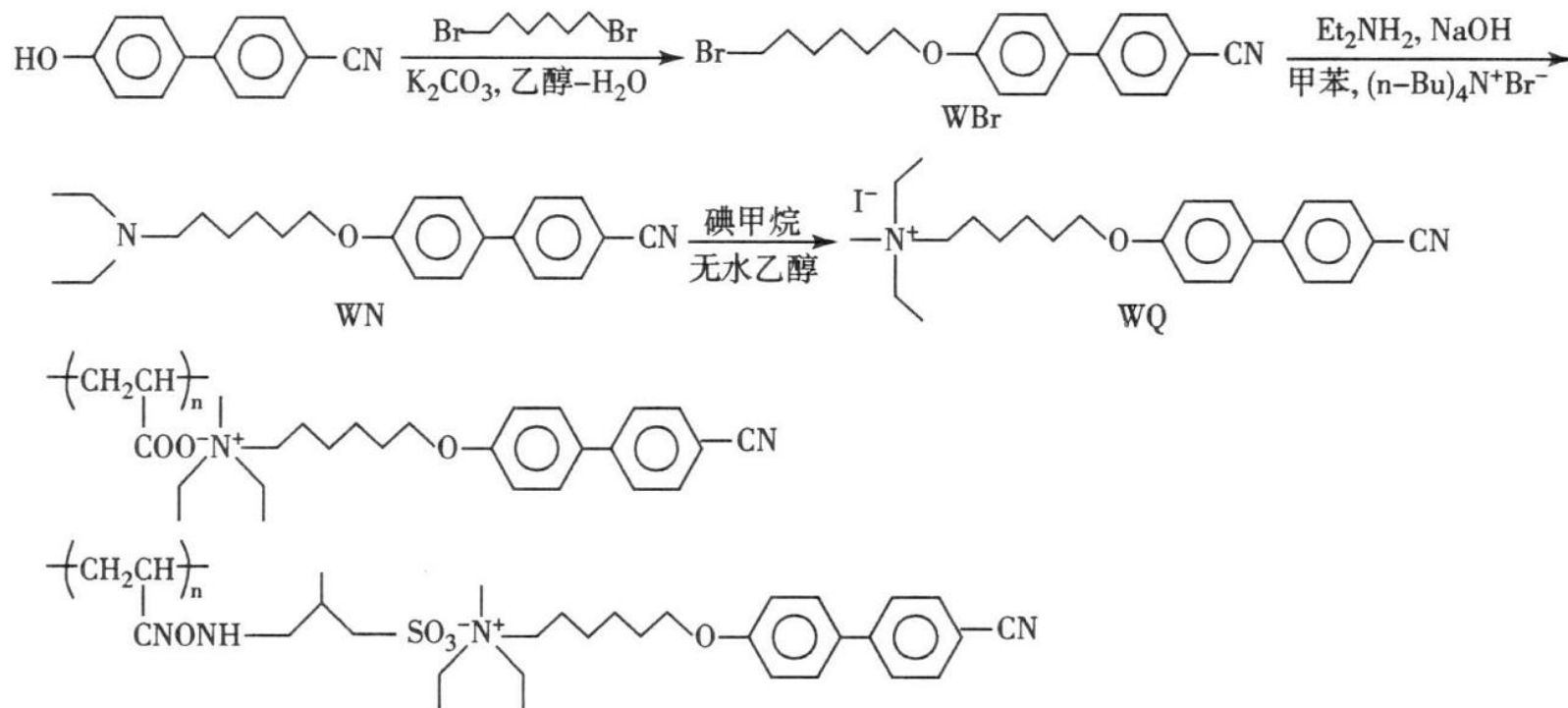
# 电荷转移(CT)作用组装超分子液晶体系



# 离子缔合组装超分子液晶体系

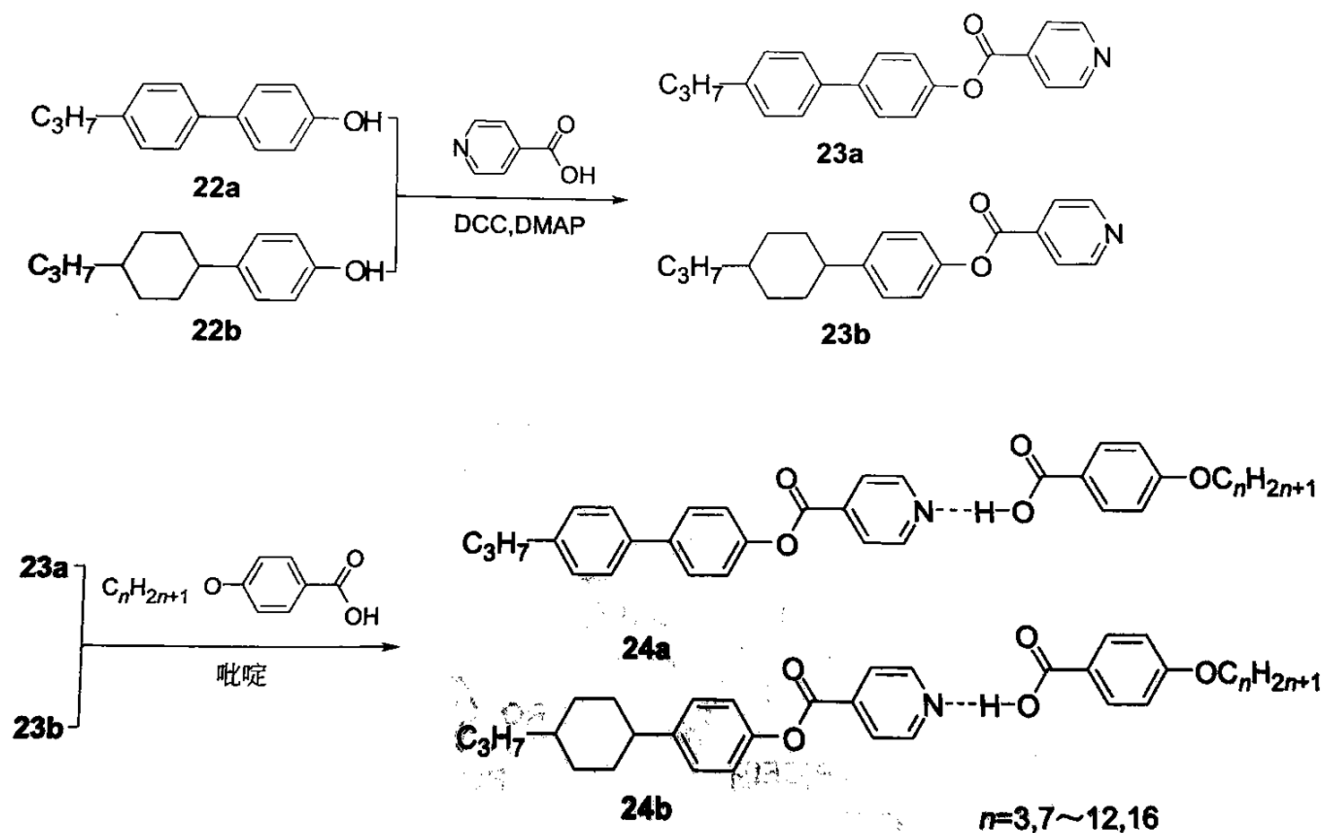


# 离子缔合组装超分子液晶体系



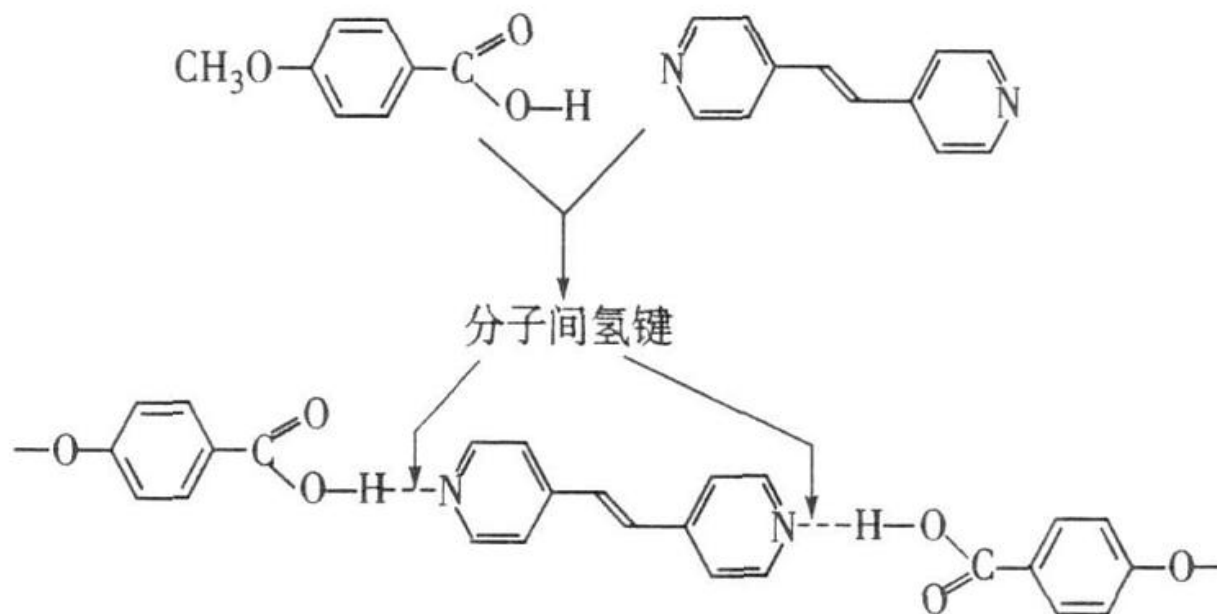


# 氢键组装超分子液晶体系

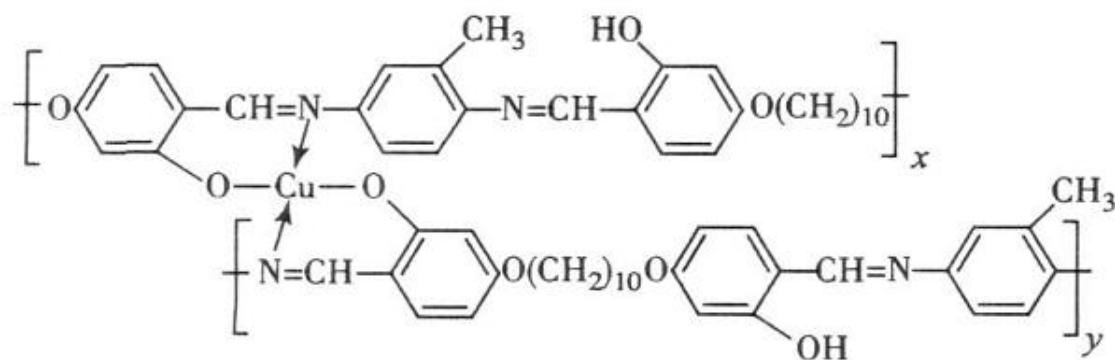




# 氢键组装超分子液晶体系



# 金属配位组装超分子液晶体系



# 金属配位组装超分子液晶体系

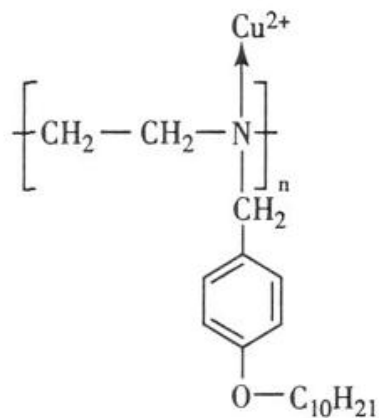
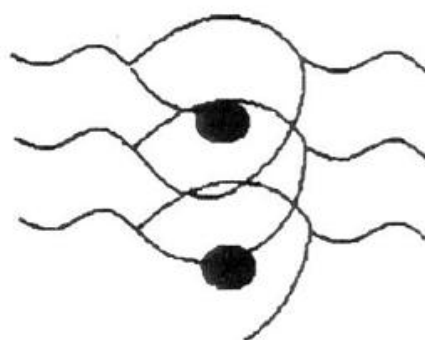
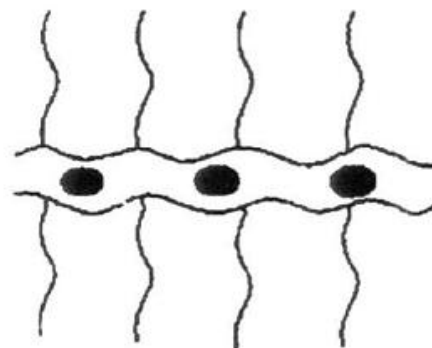


图 14 PEI 型金属—离子配位液晶聚合物



(a) 聚胺-Cu(II)配合物螺旋形介晶结构



(b) 层状介晶结构



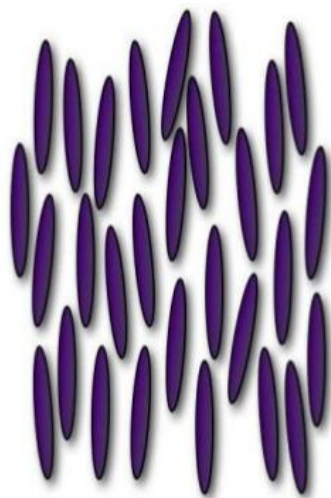


## 高分子液晶的定义

高分子液晶是一类分子结构呈自发有序分布的高分子溶液近熔体所组成的液晶材料。



## 小分子液晶 vs 高分子液晶





## 高分子液晶的定义

高分子液晶通常是由**刚性链段**和**柔性链段**两部分组成。

刚性部分多由芳香和脂肪型环状结构通过交联剂连接为长链分子，或者是将上述结构连接到高分子的骨架上实现高分子化。根据致晶单元与高分子的连接方式可以将液晶分为**主链型**和**侧链型**高分子液晶，侧链型高分子液晶又称梳状液晶。

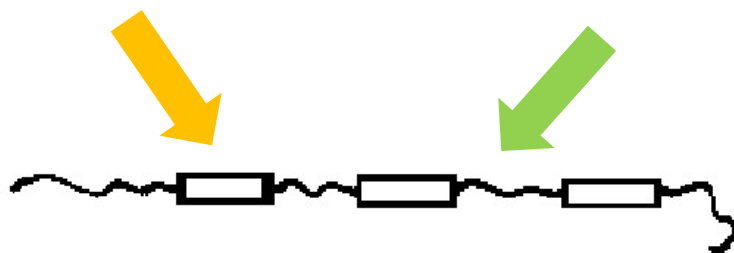
主链型液晶大多数为**高强度、高模量的材料**，侧链型液晶大多数为**功能性材料**。



# 高分子液晶构成单元

刚性链段  
致晶单元

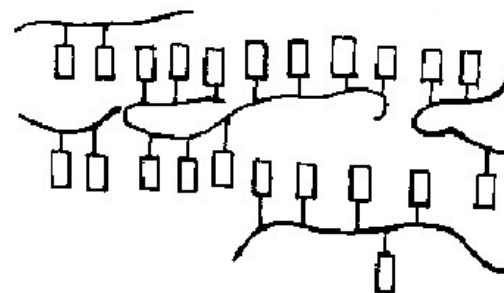
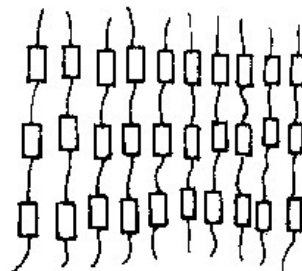
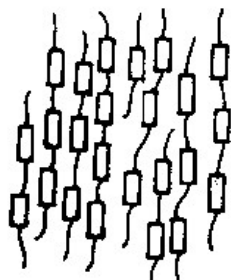
柔性链段  
连接单元



主链型液晶



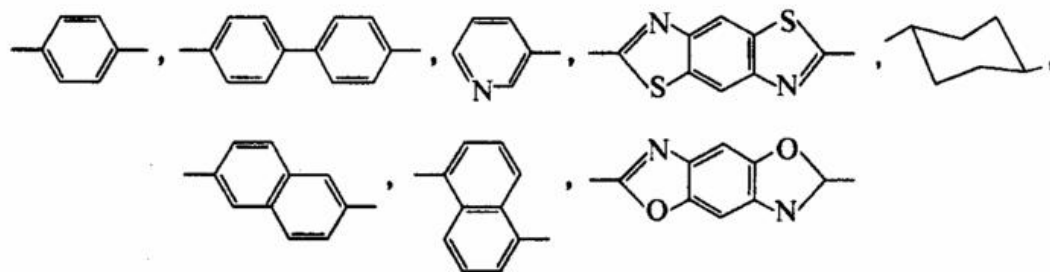
侧链型液晶



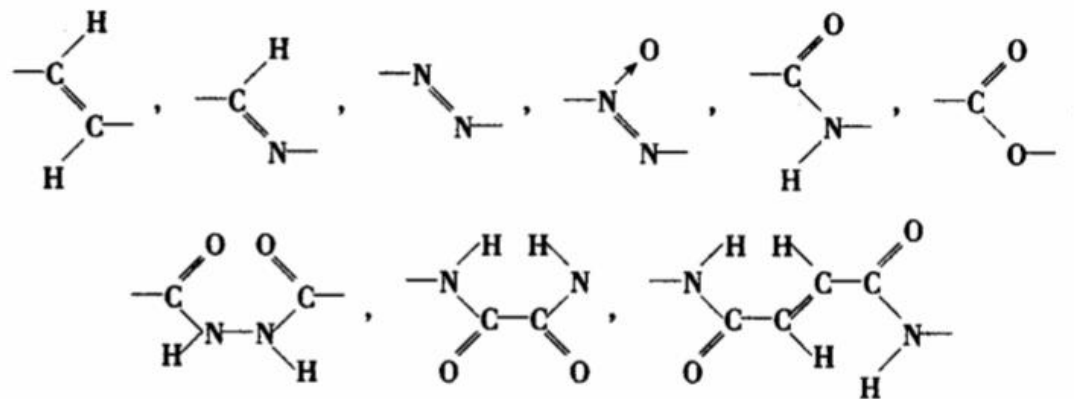


# 高分子液晶构成单元




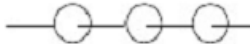

刚性链段



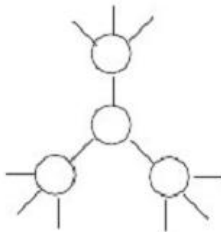
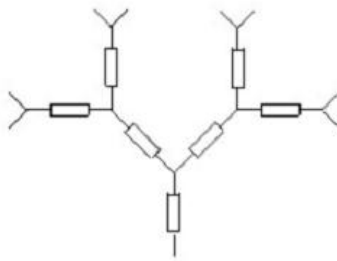
柔性链段



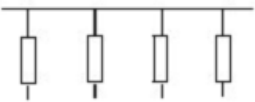
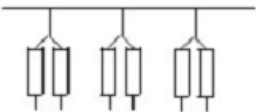
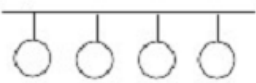

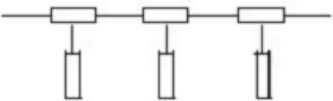
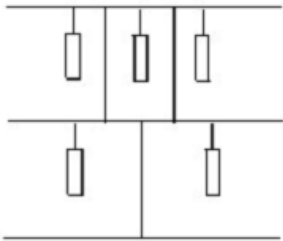
## 致晶单元与高分子链的连接方式

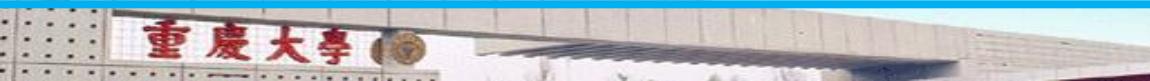
液晶类型	结构形式	名称
主链型		纵向型
		垂直型
		星型
		盘型
		混合型



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





## 高分子液晶性质

与小分子液晶相比，高分子液晶具有下列特殊性：

- 热稳定性大幅度提高；
- 热致性高分子液晶有较大的相区间温度；
- 黏度大，流动行为与一般溶液显著不同；
- 从结构上分析，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。





## 高分子液晶的合成

### ➤ 溶致性高分子液晶

天然：多肽、核酸

人工：聚酰胺、聚酰胺酰肼；聚苯并噻唑；纤维素；

### ➤ 热致性高分子液晶

聚酯

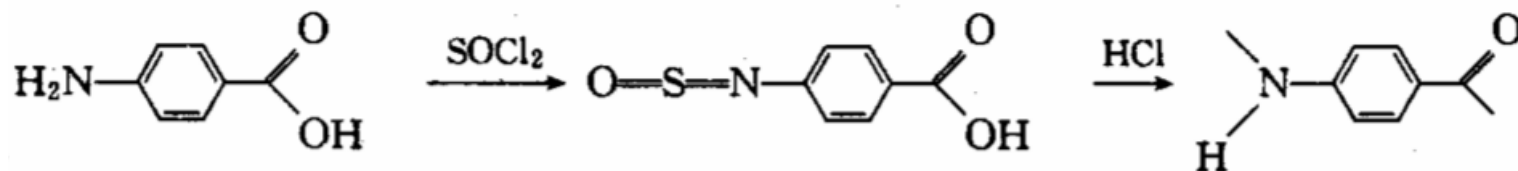
### ➤ 侧链高分子液晶



## 高分子液晶的合成

### 聚苯甲酰胺 (PBA)

60年代美国杜邦公司的Kwilek以*N*-甲基吡咯烷酮为溶剂，氯化钙为助溶剂进行低温溶液缩聚而得，PBA溶液属于向列型液晶。

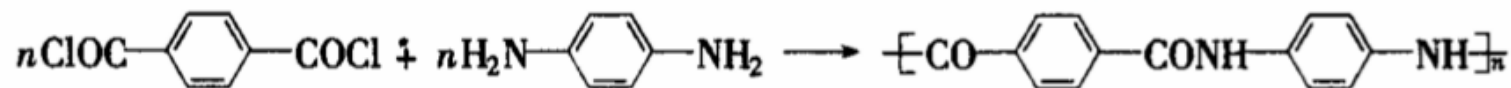


## 高分子液晶的合成

### 聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)

采用对苯二胺和对苯二酰氯进行缩合反应直接制备PPTA，反应介质采用非质子性强极性溶剂，如*N*-甲基吡咯烷酮，在溶液中有一定量的氯化钙以促进反应的进行。

特点：分子链刚性强，分子间有氢键



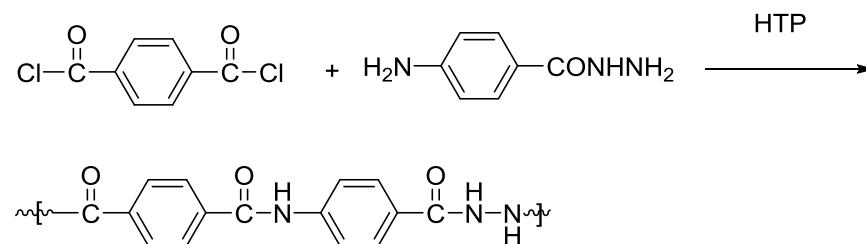


# 高分子液晶的合成

## 聚酰胺酰肼

美国孟山都公司于20世纪70年代研发。

特点：N-N键易旋转，因此分子链柔性较大

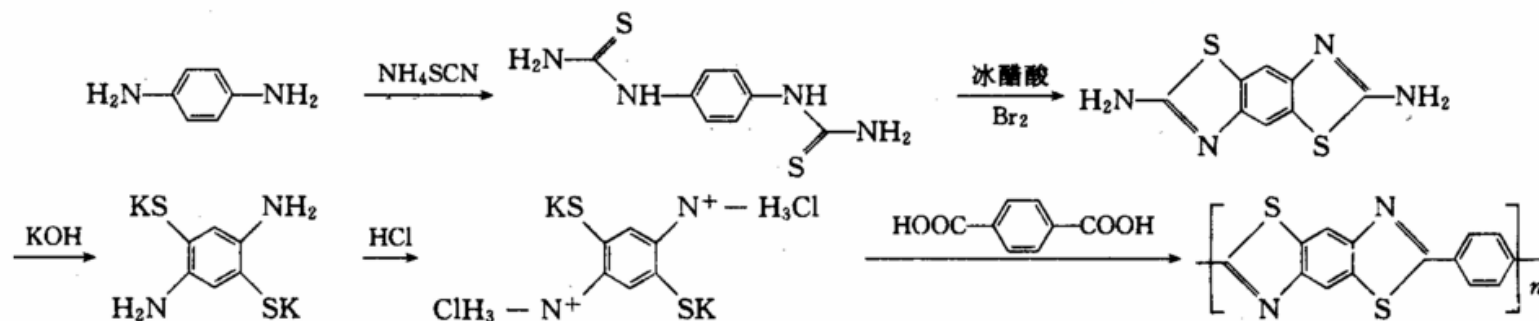


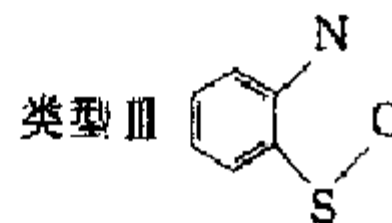
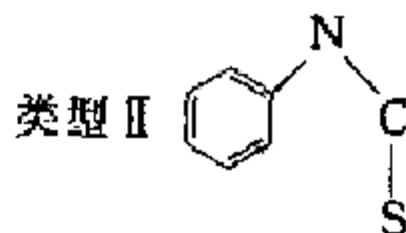
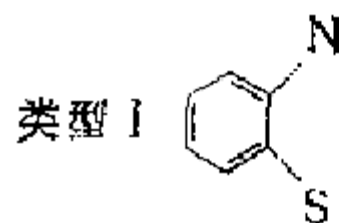
# 高分子液晶的合成

## 聚杂芳环

代表：聚双苯并噻唑苯（PBT）聚苯并恶唑苯（PBO）

特点：高分子材料模量高





# 高分子液晶的合成

聚酯

聚对羟基苯甲酸 (PHB)

特点：无实用价值（高分子在熔点之前讲解）

在聚酯中嵌入柔性链可以改善

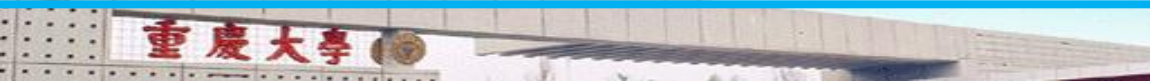
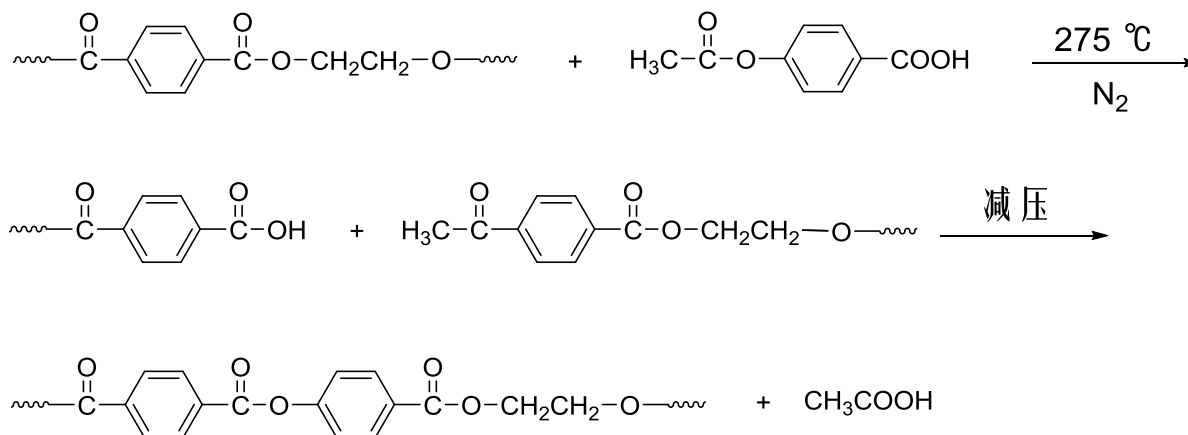
降低聚合物熔点



减弱分子间力



减弱聚合物分子的规整度

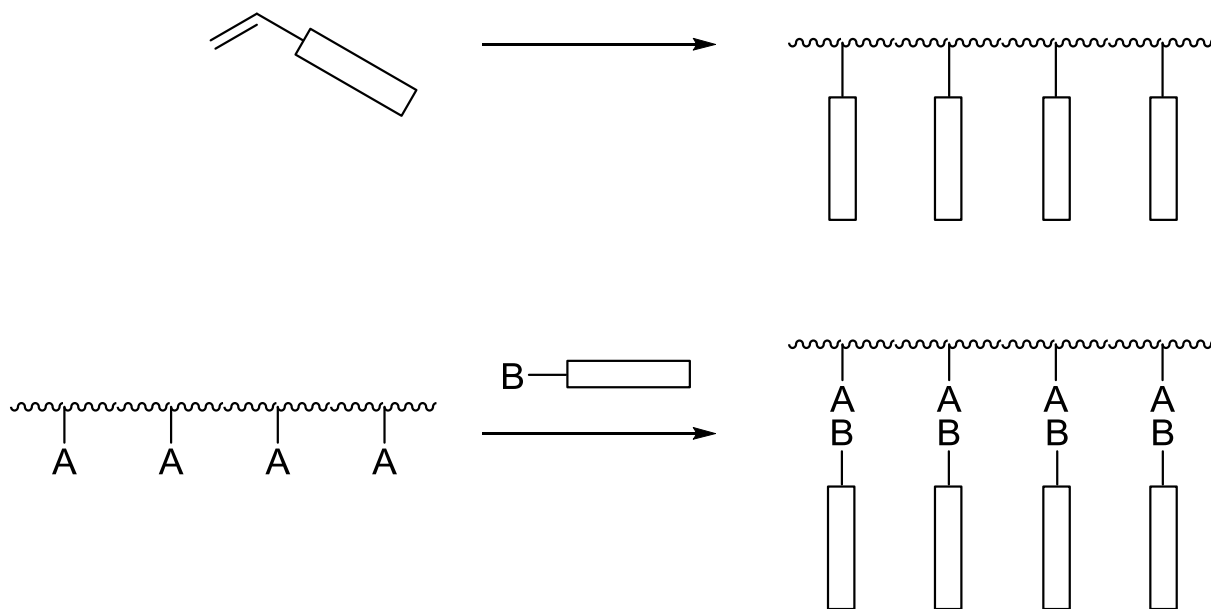


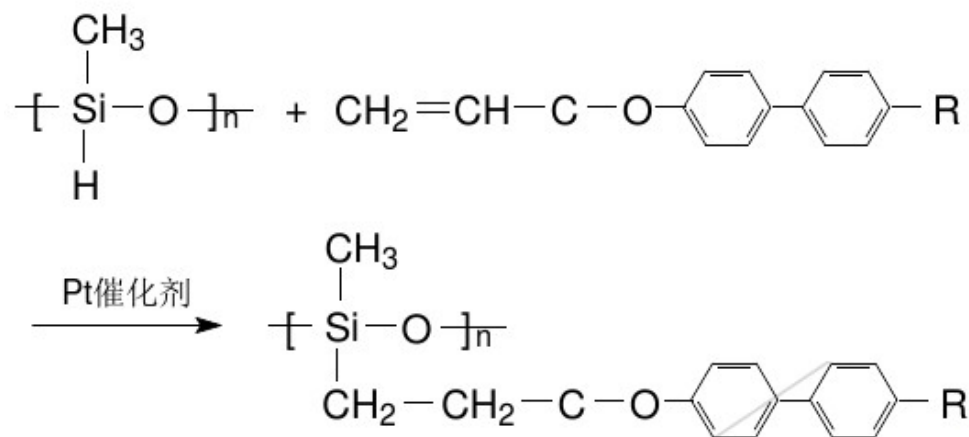
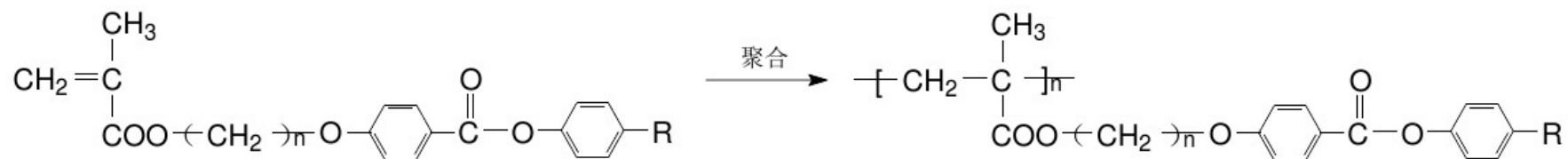
# 高分子液晶的合成

## 侧链高分子液晶

将致晶单元接在分子侧链上

制备方法：聚合、接枝







# 液晶的应用

液晶显示

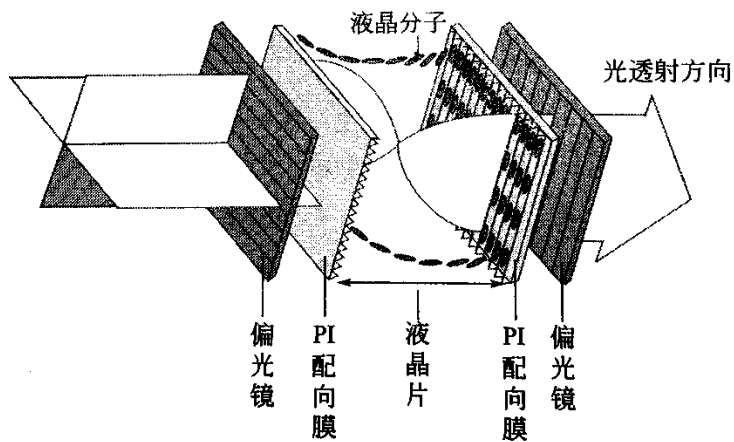
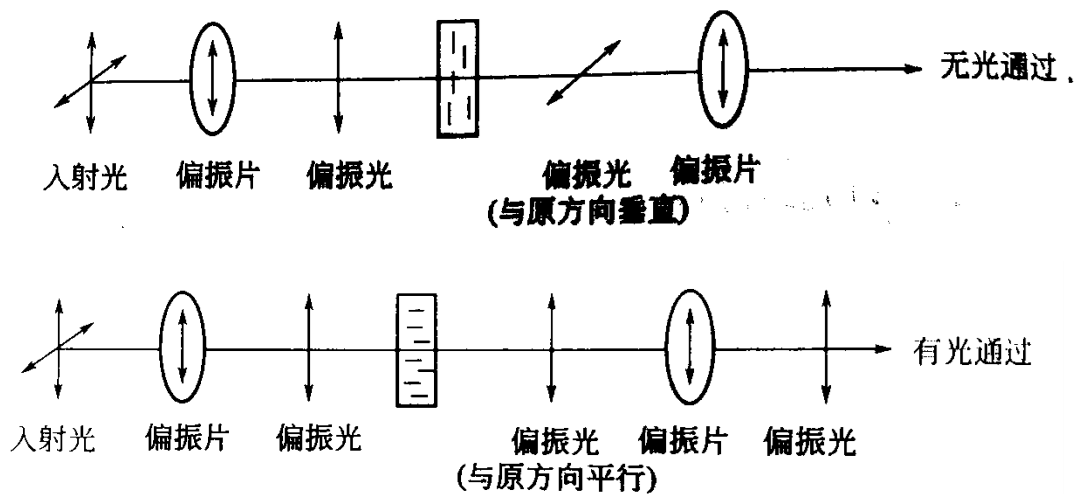
液晶纤维

信息存储

.....



# 液晶显示



TN型液晶面板的显示原理

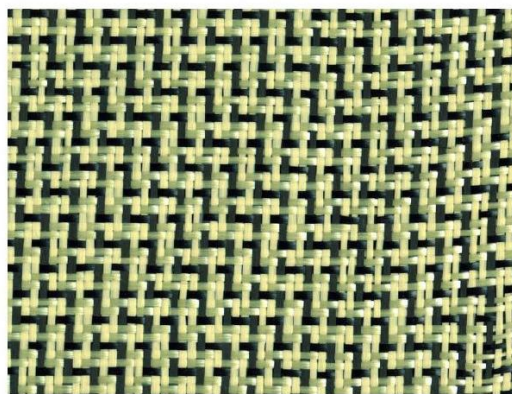




## 液晶纤维

### 聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)

PPTA具有刚性很强的直链结构，分子间又有很强的氢键，因此只能溶于浓硫酸中。用它纺成的纤维称为Kevlar纤维，比强度优于玻璃纤维。在我国，PBA纤维和PPTA纤维分别称为芳纶14和芳纶1414。



强度是优质钢材的5-6倍，模量是钢材或玻璃纤维的2-3倍，韧性是钢材的2倍，而重量仅为钢材的1/5。（裁切与加工需要昂贵的专用工具）



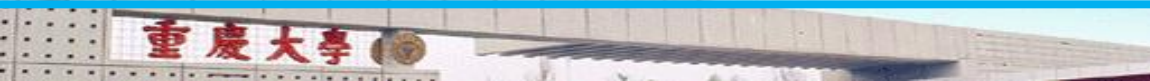
## 液晶纤维

- 高强度
- 高模量
- 高耐热

Xydar的熔点 $421^{\circ}\text{C}$ ，在空气中 $560^{\circ}\text{C}$ 、在氮气中 $567^{\circ}\text{C}$ 才开始分解，其热变形温度高达 $355^{\circ}\text{C}$ ，可在 $-50\sim 240^{\circ}\text{C}$ 连续使用，仍有优良的冲击韧性和尺寸稳定性。

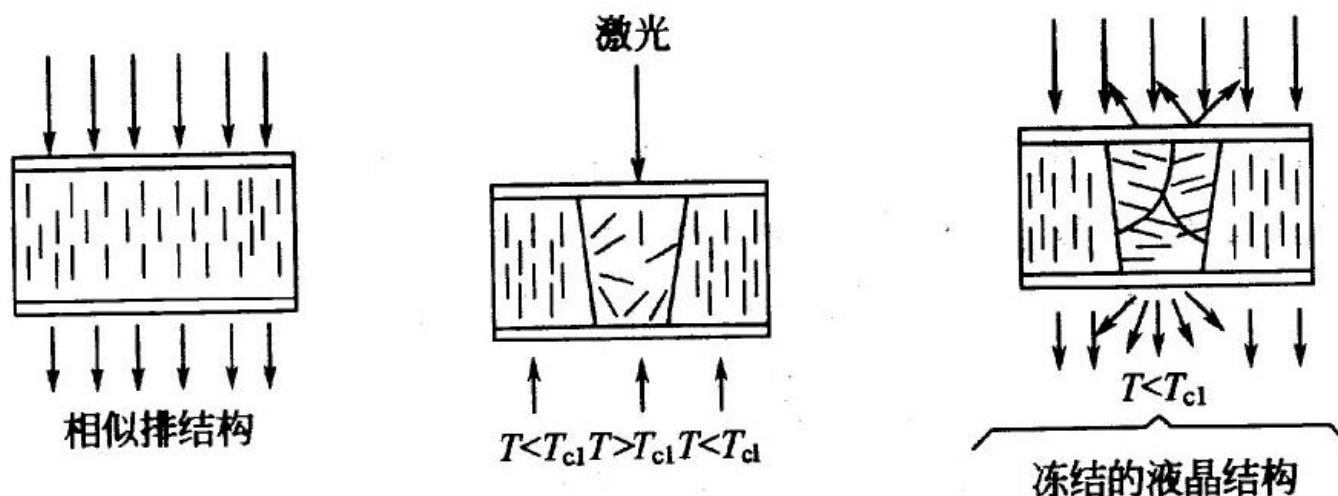
- 极佳的阻燃性

在不添加阻燃剂的情况下，TLCP材料对火焰具有自熄性，可达UL-94 V-0级的阻燃性，在火焰中不滴落，不产生有毒烟雾



## 液晶信息存储

将存贮介质制成透光的向列型晶体，所测试的入射光将完全透过，证实没有信息记录。用另一束**激光**照射存贮介质时，局部温度升高，聚合物熔融成各向同性的液体，聚合物失去有序度。激光消失后，聚合物凝结为不透光的固体，信号被记录。此时，测试光照射时，将只有部分光透过，记录的信息在室温下将永久被保存。



完全透过

光照温度升高  
局部失序

信号被记录