(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

图解液晶聚合物——分子设计、合成和应用/
范星河编著.—北京：化学工业出版社，2005.1
ISBN 7-5025-6523-X

Ⅰ.图… Ⅱ.范… Ⅲ.液晶高聚物-图解
Ⅳ.O753-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 141119 号

图解液晶聚合物
——分子设计、合成和应用
范星河 编著
责任编辑：邢 涛
责任校对：李 林
封面设计：尹琳琳
*
化学工业出版社
材料科学与工程出版中心 出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
发行电话：（010）64982530
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京永鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 17¼ 字数 206 千字
2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6523-X/TQ·2143
定 价：38.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换
需要全本请访问 www.ertongbook.com

前　言

液晶聚合物的发现与研究已有 100 多年历史。正是近 30 年来现代科学技术的发展使得这一领域获得了前所未有的活力，目前它集多种学科的成果于一身，又与其他学科相互渗透、相互补充、相互促进，广泛地应用于材料、石油化工、军事和生物医学等领域，有着广阔的前景。

我国从事液晶聚合物的科学研究、应用的人越来越多，并已在各个领域取得了许多成果。但总的来讲，一方面还存在研究、生产和应用之间沟通不够，另一方面也存在学科单一、专业知识面过窄、知识结构不尽合理、不全面等不足。我国液晶聚合物在产品数量和质量、生产加工技术与装备、科研开发力度，特别是应用技术等方面都落后于发达国家。进入 21 世纪，科学技术发展势头更快，从事液晶聚合物的科研开发人员、技术工人、管理人员和应用领域的科研工作者，都希望提高自己的专业知识水平，掌握更先进的专业技术，以跟上时代的步伐。为了总结过去、探索未来；为了使人们对液晶聚合物的结构、性能和实际应用有一基本的了解；同时希望能反映我国液晶聚合物科学发展的全貌和体现未来发展这一思路，我们编写了本书。

液晶聚合物在利用分子设计时体现得更为充分，这类材料的开发和研究已成为极重要的课题和热点，也是聚合物的新的科技领域，不少科学家与科技工作者已进行了多方面的科研工作。基于液晶领域当前的一些主要工作，本

着促进液晶聚合物研究和应用开发的进展，并在多方位有更多的创新和发展的目的，本书取材于近年来国外和国内的有关资料和教育、科研工作的成果，在编写中尽量应用通俗性语言并配合图表，以减少过多费解的文字性描述。同时内容上兼顾基础与前沿；所有图力求丰富、生动。另外，在介绍最基本液晶聚合物知识的同时，还特别介绍了北京大学在近年的实验设计和研究经历，介绍他们获得这些知识的实验过程。希望这些对激发读者的学习热情和兴趣能有所帮助。在此，我们向这些书、刊和文献的作者表示衷心的感谢。希望同仁们与我们一起继续深入开展液晶聚合物的结构与性能的关系以及应用方法的研究，以期增进相互借鉴、拓展新的研究方法与思路。我们深信液晶聚合物新材料将在技术革命中更广泛地与相关学科相互交叉融合，推动社会生产力的快速发展。

目前，液晶聚合物的发展非常迅速，使其与其他许多学科相互交叉渗透，交叉渗透的结果又大大加快了液晶聚合物的发展，同时新的结构、性能不断得到研发，原有的理论正在不断完善，随着结构与性能关系的进一步深入研究，新的理论还将提出。本书的内容部分反映了液晶聚合物发展的现状，不能、也不可能完全反映这一领域的所有成果，同时限于作者的水平，在内容的选取、编排和归类总结上难于做到真正全面丰富，而已选入文献的内容也在所难免的有可能存在不妥、疏漏及不当之处，殷切希望文

前　言

献作者、读者及各方面的专家提出批评意见和建议。同时，对北京大学的周其凤院士对本书编写所给予的关心、支持表示衷心感谢；对本书中所引用研究成果的所有人——周其凤院士、宛新华教授、陈小芳工程师和在本系工作、学习过的屠迎锋博士、张海良博士、殷晓颖博士、易毅博士、李磊博士后、徐则达博士后和张勇硕士表示感谢。

本书既可作为从事液晶聚合物新材料科研与开发人员的参考用书，也适合于作为高等学校开设特种聚合物材料课程的教材。

本书的编写得到了国家自然科学基金委和教育部科学技术研究项目的重要支持，特此表示感谢。

编著者

2005 年 **1** 月

于北京大学

目 录

1 液晶聚合物原理 …… 1

1.1 液晶聚合物的历史 …… 3

1.2 液晶聚合物原理 …… 12

2 液晶聚合物的种类 …… 17

2.1 液晶聚合物的相织构 …… 23

2.2 液晶聚合物类型 …… 43

3 液晶聚合物分子设计 …… 47

3.1 液晶分子结构 …… 51

3.2 液晶聚合物主要类型 …… 54

4 液晶聚合物的表征 …… 57

4.1 热分析 …… 59

4.2 液晶相转变热力学 …… 60

4.3 双向液晶相 *G-T* 图 …… 62

4.4 侧链液晶聚合物 …… 63

4.5 假性相和单向液晶相 …… 64

5 液晶聚合物的合成方法 …… 69

5.1 主链型液晶聚合物 …… 73

5.2 侧链型液晶聚合物 …… 87

5.3 偶氮苯型液晶聚合物 …… 89

5.4 香蕉型液晶聚合物 …… 97

5.5 甲壳型液晶聚合物 …… 106

5.6 聚炔型液晶聚合物 …… 118

6 基于 **VTA** 单体的 **ATRP** 研究 …… 123

7 嵌段共聚物 …… 127

需要全本请访问 www.ertongbook.com

目 录

7.1 液晶嵌段共聚物 …… 135
7.2 刚、柔两嵌段共聚物 …… 139
7.3 ABA 型热塑性弹性体（TPE） …… 159
8 液晶应用技术 …… 181
8.1 功能性偶氮苯侧链型聚合物和它们的光学性质 …… 185
8.2 液晶技术 …… 211
8.3 液晶聚合物的流变学研究进展 …… 238
附录：液晶织构库 …… 243

1 液晶聚合物原理

1.1 液晶聚合物的历史

液晶相的发现

液晶研究开始于 1888 年。当年，奥地利植物学家 Friedrich Reinitzer 观察到一个奇怪的现象：即对胆甾醇苯甲酸酯固体进行加热时发现有两个熔点。在他的实验中，加热固体样品时可以观察到晶体变为雾浊的液体；当他进一步升高温度时，雾浊的液体突然变成清亮的液体。后来，德国物理学家 Otto Lehmann 用带有热台的偏光显微镜做了细致的观测，并赋予这一物质形态以新的名称——液晶。

液晶的发现应该归功于 Reinitzer 和 Lehmann。

目前，已被发现的液晶的相态多达二十余种。

随着研究的不断进展，以及应用的进一步开发，液晶将在现代技术中担当越来越重要的角色。

什么是液晶?

液晶是一种介于液态和晶态之间的有序态。它有不完全的取向长程有序和位置有序。因此，液晶既有液体一样的流动性，也有类似晶体的各相异性。

液晶的研究涉及了化学结构、物理性质、技术应用等广泛的领域。典型的液晶分子有：①胆甾醇酯；②苯甲酸苯酯；③石蜡；④醣酯类。典型的应用有：①LCD 显示（STN，FLC，TN 等）；②染料（胆甾醇）；③先进材料（Kevlar，Vectra）；④膜；⑤温度测量（通过颜色变化）；⑥溶剂，如用于 GC，NMR，及化学反应；⑦颜色效应。

为什么要对液晶聚合物感兴趣？

聚合物的化学与物理是一个新的、令人振奋的领域，它已经深刻影响了我们的现实生活。它的未来将更加光明，它是一个在基础和应用领域成熟的、并且迅速发展的学科。我们将会看到：液晶聚合物继续在这些发展中发挥重要的作用。

液晶和聚合物的交叉产生了液晶聚合物。它综合两者的特性，即具有液晶基元和高的分子量，因此，表现出卓越的各向异性以及加工方便和分子设计的任意性。所以说，液晶聚合物传承了其“父母”的个性，同时也拥有他们所没有的独特特征。

液晶聚合物在过去的十年中发生了难以想像的变化。液晶聚合物家族包含主链型、侧链型、交联型（如：网络或弹性体），以及它们的溶液和凝胶。液晶相有向列相、胆甾相和近晶相。随着人力和资金的不断注入，液晶聚合物将有一个更加光明的未来。



Friedrich Reinitzer

早在1888年，奥地利植物学家Friedrich Reinitzer在研究植物中的胆甾醇过程中，当他制得现在我们已熟知的胆甾醇苯甲酸酯时，发现了这个化合物具有两个熔点的奇特现象。更重要的是，在两个熔点之间，他观测到了双折射现象和其颜色的变化。Reinitzer对此百思不解，于是写信给著名的晶体学家Van Zepharovich，Zepharovich对此也很惊奇，他推荐Reinitzer给当时著名的德国物理学家Lehmann写信，后者是相转变现象的权威。

于是Reinitzer给Lehmann写信，告诉他奇怪的相转变现象。这一封历史性的信件被认为是液晶研究史的里程碑。正是这两位科学家之间的信件，使人类第一次真正涉及液晶的研究，并逐渐引导人们对这种新的物质形态产生了最基本的理解。Reinitzer和Lehmann也理所当然的被称为“液晶科学之父”。



Friedrich Reinitzer（1857—1927）

Otto Lehmann

Otto Lehmann 1855年生于德国一个知识分子家庭，父亲是一位科学家、数学老师。在他很小的时候对显微镜和显微术产生了浓厚的兴趣。长大后，Lehmann在Strassburg大学攻读物理学，在化学家Adolf Baeyer和物理学家A. Kundt和P. Groth手下工作，1876年在Groth获得博士学位。



Otto Lehmann（1855—1922）

为了更好地进行他的实验，Lehmann花了大量的时间和精力来完善他的一项发明——热台显微镜，Lehmann称之为“结晶显微镜”。尽管刚开始看起来粗糙简陋，但经过Lehmann的改进，就变得精致许多，例如安装了偏振器等，这仍然是现在液晶研究中不可或缺的实验手段。

Lehmann还是一位疯狂的信息搜集家。在他不用那台结晶显微镜观察相转变现象时，他写了大量的综述。其中一篇通俗易懂的综述——分子物理，共两卷，1500多页，引用了2000篇文章。

1988年10月，Lehmann离开Aachen去Dresden学习。他一收到Reinitzer的信后就做了答复，并把这位植物学家的发现引入到分子物理第二卷中，对于这种相转变现象他和Reinitzer一样迷惑。他还收到了Reinitzer寄给他的两个样品，对其进行测定后，Lehmann确认了Reinitzer的发现：在145.5℃，物质变为雾浊状液体，升温至178.5℃变为清亮。降温时，先变为蓝色然后是雾浊状，进一步降温，变为紫色，最后变为白色固体。1889年Lehmann离开了Dresden，在Karlsruhe找到一个职位，他没有太多的机会更详尽地研究这种物质。

双折射的发现

异常的双熔点现象发现不久，另一个液晶的基本性质——双折射，也在许多有机物中发现。19世纪，偏光显微镜是生物学家和医师常用的仪器，因此研究生命科学的人最先发现这种效应也不足为怪。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

在19世纪50年代，Rudolf Virchow在脑神经索中发现一种软物质，他称之为髓磷脂。



Rudolf Virchow



Chr. Fr. von Mettenheimier

德国眼科专家Mettenheimier在研究髓磷脂后发现其具有双折射现象，在此之前只有晶体才有这种性质。随后，大量的动植物体内物质发现具有双折射性质。经过数年的研究，1861年，Leipzig的G. Valentin发表了一篇专论，针对生物体内许多物质的双折射现象进行了详细的描述，后来这种物质被称为“活晶体”。

晶体结构的认识

在液晶基本结构充分认识之前，人们有了其他的重大发现。其中一个就是对晶体结构的认识。在1879年至1888年之间，Sohnke提出了格子理论，但是直到1912年才被Von Laue的X射线衍射实验证实。对于这个理论，有个重要的反对者是当时的年轻的物理学家Otto Lehmann，他提出分子结构理论，认为晶体是多种相的共存。



Max Von Laue（1879—1960）

液晶的产生

在 Karlsruhe 定居以后，Lehmann 对 Reinitzer 的胆甾醇物质进行了细致的研究。他把液体中产生双折射的部分解释为晶体，但是其他方面的解释就没有多大意义了。当加上电场，发现形成类似单晶的白色网状条纹，深入分析后，他写信给 Reinitzer：“……我的结果符合你的观点，即（胆甾醇物质中）存在非常软的晶体……它是完全均一的，你先前假定的液体是不存在的……晶体以这种被人们误认为液体的软物质的形式存在，必将引起物理学家的极大关注。”之后不久，他发表了题为“About Liquid Crystals”的文章。因而，Lehmann 也被称为年轻的化学家、作家。



Ludwig Gatterman（1860—1920）

1890 年，Ludwig Gatterman 在德

国 Freiburg 合成了一些新的氧化偶氮苯化合物发现也具有双熔点现象。这是第一次得到已知结构的液晶，它的流动性要比 Reinitzer 得到的胆甾醇结构的要大的多。Lehmann 对此非常兴奋，称它们为“结晶流体”。在 19 世纪 90 年代，Gatterman 和 Lehmann 不断发表文章介绍他们的新发现，尽管直到 1922 年 G. Friedel 才提出这类物质及其相的分类和命名规则，Lehmann 在其论文里使用了现在液晶学仍在应用的术语，比如：向列相及结构，反相壁，同性、同型织构，纹影织构等。



George Freidel（1865—1933）

向列相、 近晶相和胆甾相

1922 年，法国科学家 George Freidel 把取向有序引入液晶领域，提出了一套液晶的分类规则，把液晶分为向列相，近晶相和胆甾相。

Gustav Tamman 很长时间不接受 Lehmann 的观点，他提出了许多理论试图解释观测到的奇特现象，认为液晶是两种不同相或者两种不同物质的乳状液。Tamman 是当时固态化学的权威。直到 1920 年 Tamman 才认可液晶作为一个新的相态。另外，由于他是一个受人尊敬的和杰出的科学家，他的反对之声对 Lehmann 来说是一个不小的打击。但是，我们应当知道，这种反对利于科学的健康发展，因为对于新理论和新设想的怀疑及反思可以让真理远离谬论。



Gustav Tamman（1861—1938）

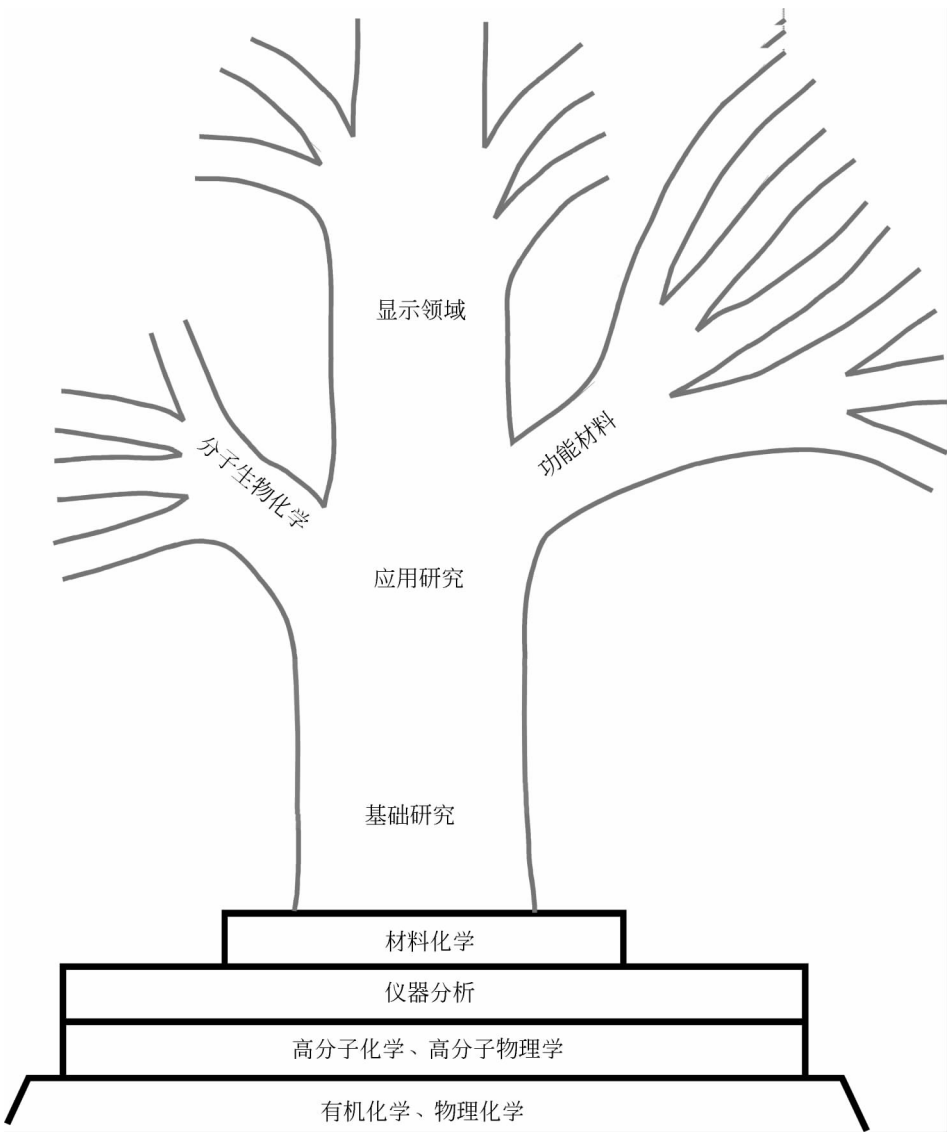
还需要提到的是他还确认了许多微观织构，并认为通常看到的线条是由分子取向梯度产生的拓扑位错。由此他推测出近晶相液晶具有层状结构，另外，他还对液晶在电场和磁场中的响应进行了观测。

液晶的前景

液晶研究才刚刚起步，在这个领域依然有诸多未能解决的物理问题。20 世纪 50 年代，研究者对这个领域的研究热情有所减退，留给基础科学家一个如此神秘有趣的领域。然而人们对液晶应用的需求不断增长，迫切需要液晶领域的专家。有数据表明，不远的将来，阴极射线管电视和电脑的监控器将被液晶显示器彻底取代。最近有人把液晶应用到窗子上，可以根据需要进行选择，使之变得透明或者半透明。液晶显示有一个视角的问题，不过随着需求的推动，这个问题将很快被解决。

了解液晶领域的概念将有助于对生物膜的理解，因此许多生物学家、医学家、药剂师也对液晶的研究感兴趣。

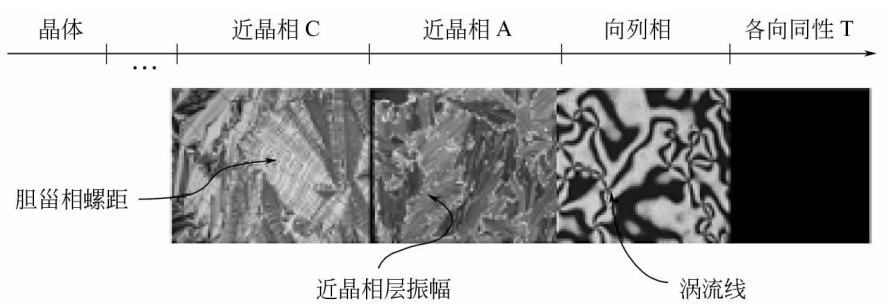
19 世纪末，科学家们出于好奇心而发现的一种物质形态，现在已经发展成一个巨大的产业，有无数的应用，并不断增长。这是一片工程师、物理学家、化学家、生物学家、医学家以及医师们辛勤耕耘的乐土。

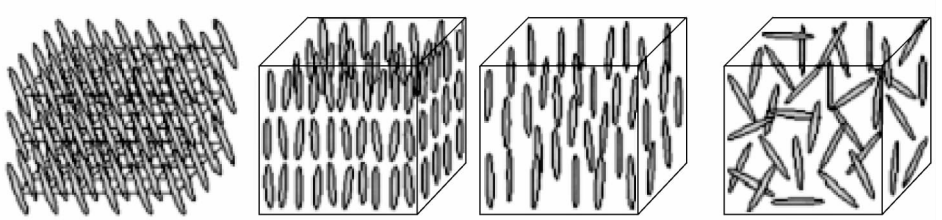


液晶聚合物

1.2 液晶聚合物原理

众所周知，凡是物质均有三态：固态、液态、气态。但是，在19世纪末，一些科学家对这样一类的分类表示怀疑。固态，通常指晶态，是高度有序的，组成它的原子或者分子既有位置有序也有取向有序。相反，单一液体，如水和气体没有任何程度的有序。那么就产生了这样一个问题，生物系统应该归为哪一类呢？它们是高度有序的，但它们不是结晶固体。O. Lehmann，F. Reinitzer，L. Gattermann，D. Vorländer以及其他一些科学家带着这个疑惑开始了对这类同时具有软而有序的物质的形态进行研究。生物学家F. Reinitzer于1888年发现液体胆甾醇乙酸酯有晶体独有的光学性质，这是我们已知的关于液晶的最早报告。





3D晶体	1(2)D晶体	无晶格	无进体格
有序	有序	有序	无序
固体	液体	液体	液体
各向异性	各向异性	各向异性	各向同性

液晶通常由“棒状”或者“盘状”的分子组成，由于分子间各向异性的相互作用，它们的排列是长程有序的。

需要全本请访问 www.ertongbook.com