

综 述

旋光性聚合物的铁电性能

黄爱明, 刘引烽*, 华家栋

(上海大学高分子材料系, 上海 201800)

摘要:旋光性高分子在结构上具有一定的空间特异性,因而可以有多种应用。根据铁电材料所必需具备的条件,经过特定的分子结构设计,可以使之具备铁电性能。据此,人们已合成了许多不同类型的铁电聚合物。本文按照铁电聚合物所处的聚集态不同,分别综述了具有铁电特性的晶态和液晶态旋光性聚合物的种类、结构特点及其铁电性能,分析讨论了影响液晶态旋光性聚合物的自发极化率和响应时间的因素。

关键词:旋光性高分子; 铁电性能; 不对称构象; 液晶聚合物; 光电材料与器件

引言

旋光性高分子是 50 年代中期发展起来的新一类高分子分支。从结构上看,旋光性高分子带有不对称因素,它或者含有带手性碳原子的基团而具有构型上的特异性,或者形成相对稳定的单向螺旋链而具备构象上的特异性。这种结构上的特点又赋予它旋光性能,即可以使通过它的偏振光发生偏转。“旋光性高分子”的名称即来源于此。

在前两篇文章中,作者综述了旋光性高分子的合成^[1]及其旋光能力^[2],那么这种物质到底可以派什么用场呢?

在特种光学晶体中,某些带有磁性的晶体可以使偏振光发生偏转,这种晶体通常称为磁光晶体,这种特性称为磁光效应。一般它有两种形式,一种是由透射引起的偏振面旋转,称为法拉第效应;另一种是由反射而引起的偏振面旋转,称为克尔效应。高分子既然可以使透过的偏振光发生偏转,即其旋光性与法拉第效应一致,因而,旋光性高分子也应该可以在需要运用法拉第效应的场合中加以利用。

旋光性高分子在结构上具有一定的空间特异性,因此,这种特异性可以有选择地与混旋体中的某一个对映体作用,使这两种对映体得以分离。目前,拆分混旋体尤其是拆分(±)氨基酸已成为旋光性高分子的主要用途之一^[3]。我们还可以把这种结构上的空间特异性引入不对称合成体系,做成诱导剂、催化剂等,实现高效高选择性的不对称合成^[4]。

旋光性高分子的另一种特别的作用,就是利用其空间特异性,接入某些有效的片段,可以制成特殊的高效无毒的高分子药物和具有某种活性的仿生分子。

近年来,随着光电技术的飞速发展,人们对材料提出了越来越高的要求。有机材料特别是有机高分子材料,引起了物理学家、化学家和光电学家的普遍兴趣。有机材料的特殊光电性质也越来越

基金项目:上海教委青年基金资助项目(编号 96AJ08);

作者简介:黄爱明(1975—),男,江苏射阳人,1998年毕业于苏州大学,现为上海大学高分子材料系硕士生,在刘引烽副教授指导下从事功能高分子材料的研究;

* 通讯联系人。

得以开发和研究。旋光性高分子往往带手性基团,或者在其晶态结构中含有不对称的规则螺旋构象。如果进行特定的分子结构设计,可以使之具有强烈铁电性能,则可以在更为广泛的光电、微电子材料等领域加以应用。

下面就旋光性高分子的铁电性能及其应用作一简要的综述。

1 旋光性高分子的铁电性能

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

按材料所处的状态不同,具有铁电性能的材料可以分成晶态聚合物和液晶态聚合物。

1.1 晶态聚合物

最初发现的具有铁电性的聚合物为晶态的聚偏氟乙烯(PVDF)。1974年Tamura等^[5]首先用Sawyer-Tower装置测定了PVDF电场与电位移之间的电滞回线(D-E)。他们指出,在室温时PVDF的极化方向也可因电场而反转。以后他们又发现电滞回线在 T_g 下消失,因而认为是片晶在非晶相中反转造成的^[6]。但是Furukawa等^[7]测定了PVDF从 -100°C 至 20°C 很宽的温度范围内的电滞回线。在室温时,剩余极化强度 P_r 为 60mC/m^2 ,矫顽电场 E_c 为 50MV/m 。在低温时, E_c 增大很快,在玻璃化温度 T_g 以下 -60°C 时 E_c 高达 120MV/m 。而Tamura等的实验只有 70MV/m ,所以观测不到 T_g 以下电滞回线,由此可知偶极子在电场下的转向是发生在片晶之中。与PVDF同类的聚合物还有偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物(PVDF/TrFE)、聚氟乙烯(PVF)及聚氯乙烯(PVC)。这类高分子往往由于具有相对稳定的单向螺旋因而具备构象的特异性。

1988年Ikeda等^[8]以偏氰基乙烯/醋酸乙烯酯共聚物P(VDCN-VAc)为研究对象,通过其在 T_g 温度下的二次电谐波实验,证实了它具有铁电性,结构式如下:



由于P(VDCN-VAc)中具有很强的偶极性的 ---CN 基团,并在主链中形成偶极构造,因此在极化后表现出自发极化现象。Hinrichsen^[9]等研究表明在晶区中相互独立的扭结链被偶极矩并排相连,形成单向有序的螺旋,是具有铁电性的根源。在分子旋光能力方面,由单向螺旋链形成的不对称构象对旋光性的贡献远比由构型不对称所产生的旋光性来得大,这在许多旋光性高分子的有关实验中已得到了证实^[2]。

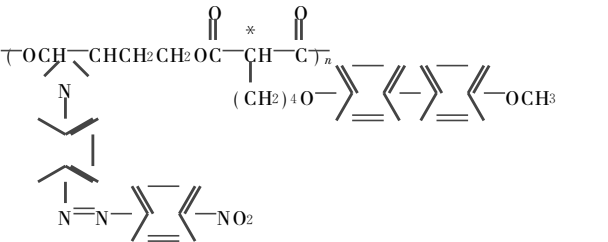
第二类为聚酰胺类。1993年Murata等人^[10,11]分别用6、7、8、9、10、11、13二脂肪酸与间二甲基二胺缩聚,合成了一系列聚酰胺(简写为MXD_n),对其进行了电滞回线的测定,其结果如表1所示。

表1 一系列聚酰胺的剩余极化值

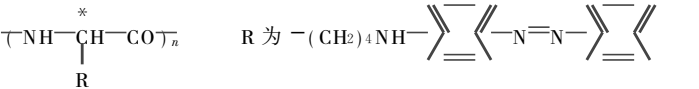
样品	MXD6	MXD7	MXD8	MXD9	MXD10	MXD11	MXD13
$P_r(\text{mC/m}^2)$	67	53	44	43	25	41	23

由于这类聚酰胺中的极性键只有酰胺键,所以随着脂肪酸中的碳原子数目的增加,极性基团的分布密度相应下降, P_r 也减小。当分子链采取全反式结构,且链中的酰胺键平行排列时,这样的链可以被分子内的氢键所固定。在晶体中形成氢键片层时,聚合物有自发极化性能,从而具有铁电性。

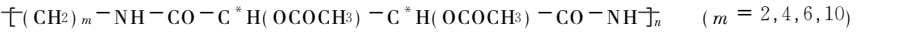
预期的温度范围内。其结构式如下：



二是酰胺类旋光性液晶高分子。关于这类聚合物的报道较少。1996 年 Gallot 和 Bernard 等^[35]研究了主链为 *L*-赖氨酸、侧链为偶氮苯的液晶高分子，当其中侧链占 44% 时表现出近晶相，且在 150℃ 下保持稳定。其结构为：



刘引烽等^[36,37]合成了一种主链上带有两个手性中心的旋光性聚酰胺，并测定了其转变温度范围。其结构式如下：



由于主链上带有手性碳原子的基团，因而聚合物同时具有构型上和构象上的特异性，且分子结构中含有极性的酰胺基可以形成自发极化。但遗憾的是未测得其铁电性能。

此外，还有聚醚等。1993 年，Sekiya^[38]等分别利用 3 个铁电性液晶小分子作为对比，并将其接入聚氧乙烯中成为支链进行了研究。其结构式如下，结果列于表 3 中。

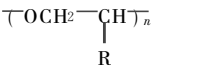


表 3 聚醚及小分子 S_c^{*} 温度范围

R	S _c [*] 温度范围/℃	
	小分子液晶	高分子液晶
C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ COOC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ COOC [*] CH(CH ₃)C ₃ H ₇	52~105	30~130
C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ COOC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ COOC [*] CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	42~100	23~132
C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ COOC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ COOC [*] CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	46~101	22~122

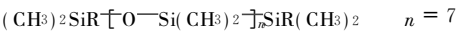
可以看出，铁电性液晶高分子的 S_c^{*} 相温度范围与形成高分子的单体液晶小分子相比，其 S_c^{*} 上限升高，下限降低，温度区间变宽。实验中发现两者的 P_s 差不多，且进一步的实验表明，铁电侧链高分子的支链和小分子在 S_c^{*} 相中的排列相同。

Ido 等^[39]则用具有 S_c^{*} 相的聚氧乙烯低聚物与其他手性液晶掺杂剂一起组成复合型 FLCP，以提高响应速度。如下列结构的两种物质复合后，14℃ 时，P_s 约为 65mC/m²，响应时间约为 300ms；温度升高至 S_c^{*} - S_A 转变温度附近的 40℃ 时，P_s 降为 17mC/m²，响应时间也降至 10ms。

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

(1) 主链的影响。主链的种类、分子量的大小及分子量的分布情况对 P_s 和 τ 均有较大的影响。随着分子量的增加，自极化强度将减小，相变温度随之移向高温，铁电性的范围也同步移向高温，S_c^{*} 相的温度范围将收缩，而响应时间则大幅度增加^[40]。因此，采用低聚物可以有效地缩短响应时

间,如下列结构的聚硅氧烷,室温下倾角为 23° , S_c^* 相响应时间小于 $100\mu s^{[41]}$ 。



(2) 间隔基长度的影响。一般而言,间隔基长度为 6 到 12 个亚甲基基团才能形成 S_c^* 相。Hsu 等^[42]的实验表明,在聚硅氧烷中至少需要 6 个亚甲基基团,而聚甲基丙烯酸酯中至少需要 11 个,但对聚丙烯酸酯而言,间隔基为 2 个或 10~11 个亚甲基基团均能形成 S_c^* 相,而 4~8 个则不能^[43]。

(3) 手性基团的影响。手性基团的种类、所处的位置以及多个手性中心间的相互作用关系等,对聚合物的 P_s 和 τ 影响很大,其结论也有差异。如当手性中心位于主链时,铁电液晶高分子的 P_s 有时很小,有时却很大^[31]。在液晶元邻位上引入手性基,会使倾斜近晶相消失^[44]。而引入双不对称中心时,Coles 等人的结果是 S_c^* 范围移向低温, P_s 降低了一半,仅 15nC/cm^2 ^[26];而 Takahashi 等引入第二个手性中心却增加了极化, P_s 可达 330nC/cm^2 ^[17]。

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

2 旋光性聚合物铁电体的应用及展望

旋光性高分子的铁电体可以在光电,微电子材料中加以应用。利用铁电体的特殊性质可以发展一系列电光器件。表 4 为液晶显示特征与材料物性的关系^[45]。

铁电高分子应用主要有以下几个方面。

2.1 高速光功能器件

研制光开关,光存储器,实现双稳态和快速响应,及其在双稳态间的高速切换等,是 FLCP 走向应用的最大的研究课题。切换时间通常定义为:在两个相互垂直的二偏振层之间,表面稳定的样品的透光率从 10%到 90%变化所用的时间。切变时间可近似为:

$$\tau = \eta P_s \cdot E,$$

τ 为取向的时间, η 为旋转粘度, E 是外电场强度。高分子的粘度比小分子大 2 到 3 个数量级,并与分子量有关。

Li-jie 等^[46]用扫描隧道显微镜的探针尖端使 P(DVF/TrFE) 铁电共聚物得以局部极化,其极化区域可降至 $2 \times 10^{-14}\text{m}^2$ 。极化信息可以长期保存,而极化响应时间仅为 100ns 。Clark 等^[47]的研究表明,对带有螺旋结构均相取向的样品,人们可以通过改变外电场方向造成分子取向在不同的两个稳态间切换。

2.2 非线性光功能器件

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

2.3 电容器

利用铁电液晶有较大的介电常数,可用作大容量小型电容器。利用其介电常数的电压依赖性可设计放大器,调制器等。

表 4 铁电液晶显示特征与材料特性的关系

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

2.4 液晶显示

利用铁电高分子的快速响应和双稳态存储特性,可以实现简单多路驱动的大容量、高品质的液晶显示。铁电液晶显示具有如下特点^[48]:快速响应特性,其响应速度可达亚微秒级;存储性能好,FLCP 具有光学双稳态,因此具有记忆功能,它会自动保留最后一幅图像,并有很大的显示容量;良好的对比度与视角特性,其对比度与视角的依赖性很小。另外,也可作为空间光调制器的工作介质。

在实际应用中,首先要获得材料的双稳态特性。铁电液晶材料的双稳态与 S^* 相分子排列的有序程度有关。为了避免从 S_A 向 S^* 相转变时产生缺陷,相变时间不宜太快;同时,为了保证双稳态的形成,其自发极化强度也不宜过高,否则液晶盒内的离子场会因此而太强,使偶极子反转而破坏已有的极化信息,从而丧失记忆能力。李建军等^[49,50]报道了取得双稳态的方法和要求,得出如下结论:①液晶材料需要具有特定的相序、长螺距特性、适当的粘度和自发极化值;②取向层有序程度高、分子极性大、对称性低,具有适当的导电性;③相变过程中适当使用交变或直流电场。为了使极化信息得以稳定,在铁电液晶盒内加入非铁电性的液晶聚合物,用聚合物网络来稳定铁电液晶,也是目前所用的方法之一^[50,51]。

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

参考文献

- [1] 刘引烽, 华家栋. 高分子通报, 1994, (2): 72; (3): 136.
- [2] 刘引烽, 张荣群, 章科健, 华家栋. 高分子通报, 1995, (3): 159; (4): 220.
- [3] Blaschke G. Angew Chem Int Ed Engl, 1980, 19: 13.
- [4] Hirai H, Furuta T. J Polymer Sci, 1971, B9: 459.
- [5] Tamura M, et al. J Appl Phys, 1974, 49: 3678.
- [6] Tamura M, et al. J Appl Phys, 1977, 48: 513.
- [7] Furukawa T, Date M, Eureka E. J Appl Phys, 1980, 51: 1135.
- [8] Ikeda S, Kiba H, Kntani M, Woela Y. Rep Prog Polymer Phys Jpn, 1988, 31: 389.
- [9] Hinrichsen G, Orth H. Kolloid, 1971, Z247: 847.
- [10] Murata Y, Tsunashima K, Koizumi N, et al. Jpn J Appl Phys, 1993, 32: L849.
- [11] Murata Y, Tsunashima K, Koizumi N, et al. Jpn J Appl Phys, 1994, 33: L354.
- [12] Kepler R G, Fukada E, Yasuda I. J Applied Physics, 1978, 49(3, part 1): 1232.
- [13] Shibaev V P, Kozlovsky M V, Beresnev L A, et al. Polymer Bulletin, 1984, 12: 299.
- [14] Shibaev V P, Kozlovsky M V, Beresnev L A, et al. Vysokomolek. Soed, 1987, 29: 1470.
- [15] Chiellini E, Galli G, Cioni F, Dossi E. Makromol Chem Macromol Symp, 1993, 69: 51.
- [16] Takahashi K, Matsumoto S, Tsuru T, Yamamoto F. Mol Cryst Liq Cryst Lett, 1991, 8: 33.
- [17] Takahashi K, Ishibashi S, Yamamoto F. Ferroelectrics, Proc 14th Int Conf on Ferroelectric Liquid Crystals, Tokyo, 1993, 148: 255.
- [18] Walba D M, Keller P, Clark N A. J Am Chem Soc, 1989, 111: 8273.
- [19] Kapitza H, Zentel R. Adv Mater, 1990, 2: 539.
- [20] Zentel R, Poths H, Kremer F. Adv Tech, 1992, 3: 211.
- [21] Dumon M, Nguyen H T, Mauzac M, et al. Macromolecules, 1990, 23: 355.
- [22] Ushida S, Morita K, Miyoshi K, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 155: 93.
- [23] 何流, 赵敏. Acta Polymeric Sinica, 1995, (1): 123.

- [24] 何流,肖繁花·Acta Polymeric Sinica 1997,(1):79.
- [25] Kitazume T, Ohnogi T·J Flourine Chem, 1990, 47, 459; J Am Chem Soc, 1990, 112, 6608.
- [26] Coles H, Simon R, Gleeson H, et al·Polymer Preprints Jpn, 1990, 39, 5.
- [27] Coles H J, Gleeson H F, Scherowsky G, et al·Mol Cryst Liq Cryst Lett, 1990, 7, 117.
- [28] Scherowsky G, Muller U, Shliwa A, et al·Proc 19. Freiburger Arbeitstagung Flussigkristalle 1990, p25.
- [29] Vallerien S U, Zentel R, Kremer F, et al·Makromol Chem Rapid Commun, 1989, 10, 333.
- [30] Vallerien S U, Kremer F, Fischer E W, et al·Makromol Chem Rapid Commun, 1990, 11, 593.
- [31] Ujije S, Imura K·Chem Lett, 1989, 2217.
- [32] Ujije S, Imura K·Chem Lett, 1990, 1031.
- [33] Ujije S, Imura K·Polymer J, 1991, 23, 1483.
- [34] Chen D-Z, Wu L-F, Yu X-H·Polym Bulletin, 1997, 39, 157.
- [35] Gallot, Bernard·Macromol Rapid Commun, 1996, 17(8):439.
- [36] 刘引烽,袁伟军,陈黎明,华家栋·上海大学学报, 1999, 5(2):165.
- [37] Liu Yinfeng, Hua Jiadong, Sang Wenbin·J Macromol Sci Phys, 2000, B39(3):359.
- [38] Sekiya T, Yuasa K, Ushida S, et al·Liquid Crystals, 1993, 14, 1255.
- [39] Ido M, Tanaka S, Hachiya, et al·Ferroelectrics, 1994, FLCCConf., Tokyo, 1993, p109.
- [40] Yuasa K, Ushida S, Sekiya T, et al·Proc SPIE-INT Soc Opt Eng, 1665(Liq Cryst Mater, Devices, Appl), 1992, p154; Polymer Adv Tech, 1992, 3, 205.
- [41] Redmond M, Coles H, Wischerhoff E, Zentel R·Ferroelectrics, Proc Ivth Int Conf on Ferroelectric Liquid Crystals, Tokyo, 1993, 148, 323.
- [42] Hsu C S, Lin J H, Chou L R·Macromolecules 1992, 25, 7126.
- [43] Esselin S, Noel C, Decobert G, et al·Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 155, 371.
- [44] Scherowsky G, Muller U, Springer J, et al·Liq Crystals, 1989, 5, 1297.
- [45] 城野正博,福田敦夫,有机合成化学, 1989, 47, 568.
- [46] Li-jie, Koslowsky B, Moller R, et al·Ferroelectrics, 1992, 127, 1.
- [47] Clark N·A, Lagerwall S T·Appl Phys Lett, 1980, 36, 899.
- [48] 赵静安·现代显示, 1995, (4):5.
- [49] 李建军,赵伟松,孙睿鹏,等·液晶与显示, 1996, 11(3):202.
- [50] 李建军,田颜清,赵伟松,等·液晶与显示, 1997, 12(3):184.
- [51] Hikmet R A M, Boots H M J·Liquid Crystals, 1995, 19(1):65.

Ferroelectric Properties of Optically Active Polymers

HUANG Ai-ming, LIU Yin-feng, HUA Jia-dong

(Department of Polymer Material, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: Optically active polymers, for its special chiral structure, can be used in asymmetric synthesis. It can show ferroelectric properties through certain molecular structure design. Recently, many ferroelectric polymers have been synthesized containing crystalline and liquid crystalline polymers. This paper reviews the different types of ferroelectric crystalline polymers and liquid crystalline polymers with optical activity. The special structural characteristics and ferroelectric properties of such polymers are discussed. The main effects on spontaneous polarizability and response time of optically active liquid crystalline polymers are also presented.

Key words: Optically active polymers; Ferroelectricity; Asymmetric conformation; Liquid crystalline polymer; Photoelectric materials and devices