

综 述

铁电性液晶高分子的研究进展

郑 志, 杭德余, 章于川^{*}, 阮德礼
(安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

摘要:铁电性液晶高分子的性能和合成方法, 一直是国内外广泛关注与研究的热点。本文概述了铁电性液晶高分子的铁电性、光电效应、非线性光学性质、相转变及其合成的研究进展, 并讨论了铁电性液晶高分子在显示和非线性光学领域中的应用前景。

关键词:铁电性液晶高分子; 铁电性; 光电效应; 非线性光学; 相转变

前言

铁电性液晶高分子(FLCP)的响应速度较向列相液晶快、具有自发极化强度(P_s)、化学性质稳定、易加工成型及较高的力学强度等性质。已知的铁电性液晶高分子有侧链型、主链型及主侧混合型, 但目前研究较多的是侧链型, 因为在光电方面对其应用的期望很大。1984 年 Shibaev 等^[1]首次报道了铁电性液晶高分子的合成, Decobert^[2]、Dubois 等^[3]也分别报道了铁电性液晶高分子的合成和主链柔性基团长度对铁电性液晶高分子化合物性能的影响, 此后国内外学者对于铁电性液晶高分子的研究日益活跃起来。1990 年, Dumon 等^[4]报道了一种含有两个手性碳原子的聚硅氧烷类铁电性液晶高分子, 其 P_s 值可达 $140\text{nc}/\text{cm}^2$ (40°C), 响应时间为毫秒级。特别是 Ujiie 等^[5]报道的聚酒石酸酯铁电性液晶高分子, 它的自发极化强度(P_s 值)为 $5\text{mc}/\text{m}^2$, 大大缩短了响应时间。国内张其震^[6]、漆宗能等^[7,8]也对铁电性液晶高分子进行了一系列研究。本文着重介绍近年来铁电性液晶高分子的物化性能、合成及应用前景等方面的研究进展。

1 铁电性液晶高分子的物化性能

铁电性液晶高分子中至少含有一个手性碳原子, 呈手性近晶 C 相(S_C^* 相), 分子链分层排列, 见图 1, 侧基部分在层中堆垛排列, 而主链部分则卷缩在层与层之间, 偶尔通过层或在层中。分子主轴方向与层法线的夹角为 θ (见图 2), 同一层中分子长轴方向相同, 均平行于该层中顶角为 2θ 圆锥面上某一方向的母线。层与层之间的分子长轴的方位角逐渐变化, 从而形成螺旋结构。每一层中的分子有一个 C_2 对称轴, 导致分子存在自发极化强度 P_s , 它的方向与分子长轴方向垂直, 平行于层平面。

基金项目:安徽省“十五”科技攻关项目(皖科计字 200183)资助;

作者简介:郑志(1978—), 男, 安徽青阳人, 安徽大学化学化工学院高分子化学与物理专业硕士研究生, 研究方向是铁电性液晶高分子合成及性能的研究;

^{*} 通讯联系人。

光电效应是指在电场作用下,介质光学介电常数随电场变化而改变的性能。铁电性液晶高分子因含有 S_c^* 相,具有光电效应,可作为显示材料和光阀器材。光电效应的重要参数之一是光电响应时间,它是通过测量放在两个相互垂直的偏振片中样品的透射光强度来表征的。Fuwa 等^[9]对铁电性液晶高分子聚[$((2S, 3S)$ -3-甲基-2-氯戊酸-4',4''-十一烷氧基联苯酚酯)甲基硅氧烷](P3M2CPUOB)施加电场时,发现随外加电压增加,其瞬时光散射响应时间缩短,连续通过电压使极化方向改变,从而获得了连续的不透明状态,并首次报道了在低温 S_c^* 相中,发现了一种新型双稳定光电效应,即移走电场后,仍能同时获得透明和不透明两个状态。进一步研究发现,这种双稳定光电效应是由铁电性液晶高分子中均匀状态和螺旋状之间的转变而获得的。

Yuana 等^[14]也研究了铁电性液晶高分子的光电响应时间。他们将上述聚合物薄膜(2 μ m 厚)放在两个相互垂直的偏振片中,测量它们的透射光强度。发现其响应时间随高分子的分子量增加而延长,当分子量达到 2×10^4 时,响应时间就恒定下来。Pamar 等^[15]于 1993 年报道了将聚合物分散铁电性液晶(4'-戊基-4-氰基联苯)PEPDFLC 薄膜放在两个经处理过的透明电极中(其中一个为玻璃片,另一个为柔性薄片,如 PVF),当对弯曲的透明电极施加压力和电压时,薄膜显示了开关特性,其光电响应时间与外加电压成反比。可见,光电效应作为铁电性液晶高分子的一个重要特性在显示、记忆、光阀等领域中有重要的应用价值。缩短响应时间(τ)、提高响应速度是该研究领域中的一个亟待解决的关键问题。

1.3 非线性光学效应

所谓非线性光学(NLO),是指光波在非线性介质传播过程中,强相干光与物质分子相互作用,光波电场引起介质产生非线性极化的光学过程。这种非线性极化在光学中引起一系列新的效应和现象,就称为非线性光学效应。

使入射光的频率增加一倍的现象称为光倍频现象(SHG),该介质称为非线性光学介质。此外,非线性光学还包括三倍频,四波混频等现象,在电场(或光场)作用下,介质的极化强度 P 可以表示为:

$$P = x^{(1)} E + x^{(2)} E^2 + x^{(3)} E^3 + \dots$$

式中 $x^{(1)}$ 为线性极化率, $x^{(n)}$ 为 n 阶非线性极化率($n \geq 2$), E 为电场。

要想获得高的 $x^{(2)}$, $x^{(3)}$, 要求:(1)材料本身要求有较大的非线性极化率;(2)光损伤阈值高;(3)分子本身有较大的永久偶极矩;(4)分子易于沿着分子长轴方向运动;(5)有长的直链状分子^[16]。

这些要求都集中于铁电性液晶高分子一身,由于铁电性液晶高分子至少含有一个手性中心,使其不需要外加电场极化,正因为如此,铁电性液晶高分子的非线性光学效应广泛引起了人们关注。周其风等报道了 Griffin 在这方面的研究,但由于研究的化合物 T_g 不是太高,会导致取向不好,相应地 McLullich 合成了高 T_g 的 FLC,并测量出 $d_{33} = 19107 \text{esu}$ ($\lambda = 1.31 \mu\text{m}$)^[16]。Kepler 等^[17]也报道了 Mcfee 和 Bergman 在 PVF₂ 中观察到了非线性光学效应,得到 $d_{33}(\text{PVF}_2) \approx 2d_{31}(\text{PVF}_2) \approx d_{11}(\text{SiO}_2)$, $d_{32}(\text{PVF}_2) \approx 0$ 。同样 Sato、Gamo^[18]及 Wicker 等分别在 18mol%VDF-22mol%F₃E 共聚物和 70%VDF-30mol%F₃E 共聚物中观察到了二次谐波(SHG)。在此基础上 Bauer^[19]指出自发极化强度的空间分布会相应地导致非线性光学系数的空间分布,即 $d_{31}(z)$ 、 $d_{32}(z)$ 、 $d_{33}(z)$ 的空间分布,且二次谐振对于 $d_{31}(z)$ 、 $d_{32}(z)$ 、 $d_{33}(z)$ 的空间分布非常敏感。

由于铁电性液晶高分子的分子结构特征,使人们关注到铁电性液晶高分子非线性光学材料的

研究。这一方面的研究工作目前刚刚开始。

1.4 相转变和织态结构

铁电性液晶高分子含有 S_C^* 相, 偏光显微镜可观察到具有典型的条纹形扇状结构。由于高分子粘度较大, 要想获得尺寸足够大的 S_C^* 相结构, 必须将样品从各向同性状态慢慢地降温, 焦锥状的 S_A 相先出现, 条纹形扇状的 S_C^* 相会在其出现后的降温过程中出现, 有关报道见文献[5, 8, 14, 20]。Uchida 等^[10, 21] 研究铁电性液晶高聚物的相转变行为时得出: (1) 只有在降温过程中, 其研究的高聚物才出现 S_C^* 相织态结构; (2) 高分子的液晶区温度范围比小分子的宽, 这是由于高分子主链有利于液晶态形成导致的; (3) 相转变的温度随高分子的分子量增加而升高。

Ujje 等^[5] 对 FLCP 的相态研究也得出分子量增加有利液晶态的形成并使相变温度区变宽的同样结论。

Tashiro 等^[21] 在对 FLCP 相转变研究中发现, 当降温(或升温)的速率有微小的变化时, 聚合物的层堆积结构就会发生较大的变化。此外, 文献^[22] 上报道的大量 FLCP 相转变温度的数据表明了随分子量增加, 液晶温度区变宽, 清亮点温度升高。

相转变和织态结构分别由 DSC 和偏光显微镜检测, 这些研究将使我们铁电性液晶高分子有更深入的了解, 也是表征铁电性液晶高分子是否具有 S_C^* 相的一个重要方面。

2 铁电性液晶高分子的合成

铁电性液晶高分子主要分为主链型、侧链型及主侧混合型。铁电性液晶高分子的合成, 涉及到手性分子的合成, 有一定的难度。

2.1 主链型铁电性液晶高分子

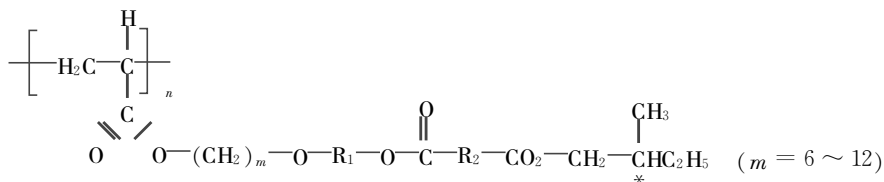
Ujje 等^[5, 23] 曾报道他们合成了一种主链型铁电性液晶高分子。他们先合成了含介晶单元的单体, 再经过缩聚反应, 得到相应的主链型铁电性液晶高分子。主链型铁电性液晶高分子的不足之处在于其 P_s 值较小, 因此学者们较多关注的是侧链型铁电性液晶高分子。

2.2 侧链型铁电性液晶高分子

侧链型铁电性液晶高分子的合成方法一般有两类, 一类为先合成侧基上具有铁电性介晶单元的含双键单体, 再聚合而成, 大多采用自由基聚合的方法; 另一类方法是通过聚合物的活性官能团反应, 如聚甲基硅氧烷、聚丙烯酸钠^[24]、聚亚甲基丁二酸钠^[25] 等与含活性官能团的小分子铁电性介晶化合物反应而得。

侧链型铁电性液晶高分子主要有聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚 α -氯丙烯酸酯类、聚硅氧烷类等等。

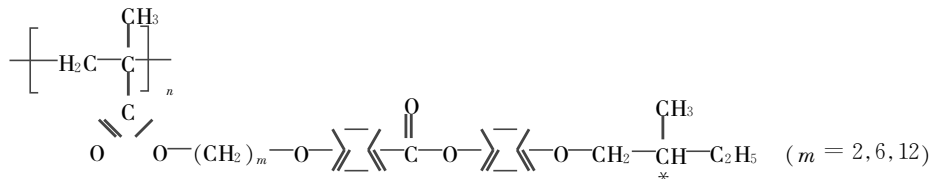
2.2.1 聚丙烯酸酯类 这类铁电性液晶高分子合成的报道较多^[1, 3, 7, 8, 21], 最早的报道见于 1984 年 Shibaev^[1] 合成的铁电性液晶高分子, 其结构式如下:



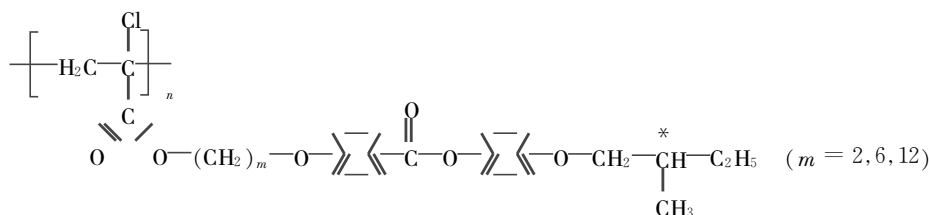
1985 年 Uchida 等^[10] 报道了一种新的侧链型铁电性液晶高分子。他们先合成含有间隔基、铁电

性介晶单元及末端带有反应性官能团的分子,再将其与丙烯酸反应,得到丙烯酸型铁电性介晶单体,再聚合成侧链型 FLCP,该方法属于上述第一类合成方法。

2.2.2 聚甲基丙烯酸酯类 Dubois 等^[3]及 Shibaev 等^[1]都合成了此类铁电性液晶高分子,Dubois 等的合成路线是先将介晶单元与 MMA 反应,再经过酯化反应接上手性基团,得到甲基丙烯酸酯型铁电性液晶单体,最后聚合,得到侧链型聚甲基丙烯酸酯类铁电性高分子液晶。结构式如下:

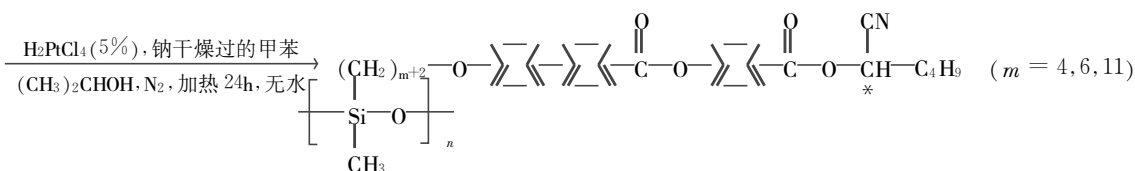
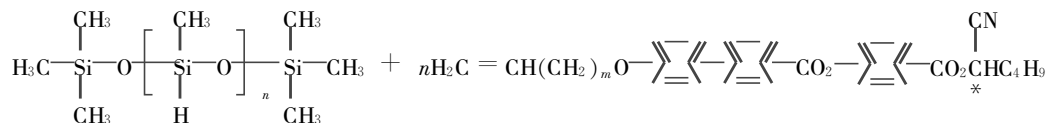


2.2.3 聚 α -氯丙烯酸酯类 Dubois^[3], Deobert 等^[2]报道他们合成了该类铁电性液晶高分子化合物,结构式为:



该聚合物的合成与 2.2.2 Dubois 报道的聚甲基丙烯酸酯类合成过程相似。

2.2.4 聚硅氧烷类 Shenouda 等^[20]报道了该类 FLCP 合成。先合成带有乙烯基及手性介晶单元的小分子单体,再将其通过硅氢反应接到相应的高分子链上。属于上述介绍的第二类合成方法。



近年来,国内的张其震等^[6]还报道了 S_C^* 相硅碳烷树状分子液晶合成。此外,马建标等曾报道合成了 5 种铁电性液晶单体和 5 种聚硅氧烷类铁电性液晶高分子^[26]。

3 铁电液晶高分子的应用前景

3.1 显示领域

液晶显示器因其体积小、质量轻、能耗低等优点而倍受关注。目前显示用的液晶材料主要还是小分子液晶。由向列型及胆甾型小分子液晶构成的显示器件的制作过程复杂,成本较高,响应速度仍较低。小分子铁电性液晶材料具有快的响应速度(τ 可在毫秒级,比普通向列型、胆甾型小分子液晶的响应速度快 10~1000 倍)、画面品质高、具有记忆能力、双稳定性,且无需电子器件等突出优点,为此许多研究者便投入到小分子铁电性液晶显示材料的研制工作。1980 年 Clark 等^[27]报道了表面双稳定铁电液晶显示模式。尽管如此,小分子铁电性液晶材料目前在显示中的应用却很少,因

为它自身尚有不足,如抗外界作用力差、震动、冲击、挤压、热致变形、弯曲等都能导致其显示图象画面质量下降,而且其显示器件制作的过程仍比较复杂^[28~30]。

研究表明,高分子铁电性液晶材料能够克服小分子铁电液晶显示的一些缺点,它具有变形性小、易加工以及显示器件制作较小分子液晶简单等优点。高分子铁电性液晶在显示领域中至今未得到实际应用,主要还是高分子表面取向较困难和响应速度比小分子铁电性液晶慢等原因。在不断研究、改进的基础上,Moriwaki^[31]报道了一种新型液晶显示器件,器件的每个显示单元中含有一个小分子铁电液晶相(快速响应)和一个高分子铁电液晶相(慢速响应),在施加足够高的电压时,只有快速响应相响应,而慢速响应相的铁电性液晶高分子处于玻璃化状态或有序的近晶状态,它不作出响应,而是增强显示材料的抗外界作用力的性能。这样的器件能同时克服上面小分子及高分子铁电性液晶的各自缺点,满足高速响应,抗外界作用力强的要求。

铁电性液晶高分子的另一个优点是其侧链上还可以接二向色性染料或某些荧光分子。总之,铁电性液晶高分子材料在液晶显示方面具有很大的潜在应用价值。

3.2 非线性光学(NLO)效应

自 19 世纪 60 年代第一台激光器研究成功后,NLO 材料的研究得到迅猛发展。最初研究的 NLO 材料主要是无机半导体材料,如 LiNbO_3 、 LiTiO_3 等,但无机半导体材料存在着一定的不足,它的非线性光学系数低、响应速度慢、单晶生长困难、价格昂贵、不易器件化等。有机材料具有优良的非线性光学性能,它的透光波长宽、响应速度快、光损伤阈值高,因此,成为目前 NLO 材料研究的热点。NLO 材料中含非对称中心的生色团需要外加电场极化,使有机材料产生偶极矩^[32,33]。铁电性液晶高分子化合物 S_C^* 相中具有永久偶极矩,因此无需外加电场极化,它本身就能够满足二阶非线性光学效应的要求。铁电性液晶高分子除了有机材料具有的透光波长宽、光损伤阈值高、非线性光学系数高等优点外,它还具有高分子材料在制备、加工和装配方面的优点。此外,它还可以通过改变主链或侧链结构来获得多种性能的非线性光学材料^[11]。Nciri^[34]等合成了一种新型铁电性液晶高分子,其分子结构包括两个部分,一部分为不含介晶单元的高分子链,另一部分为含介晶单元及手性中心的高分子链,这种材料可满足响应速度快及室温下具有较宽的近晶相区的要求。它的响应时间已达到微秒级,而一般铁电性液晶高分子的响应时间为毫秒级。可见该化合物大大地提高了响应速度。以上这些铁电性液晶高分子在光通讯、光计算、光信息处理、光学记录、全光开关、光调制器等方面具有广泛的应用前景。

4 结束语

自首例铁电性液晶高分子的合成至今,已有十几年时间,在这段时间里,国内外学者已合成了数百种铁电性液晶高分子化合物,并对它们的性能进行了一系列的研究,表明了铁电性液晶高分子及铁电性非线性光学高分子材料在应用领域中存在着巨大的潜力。铁电性液晶高分子材料若能实现高速响应、抗外界作用力强、防震效果好、显示质量高等要求,那将会在显示与非线性光学材料及器件的研究领域中引发一系列的技术创新。

参考文献:

[1] Shibaev V P, Kozlovsky M V, Beresnev L A, et al. Polymer Bulletin, 1984, 12, 299~301.

[2] Decobert C, Soyer F, Dubois J C. Polymer Bulletin, 1985, 14, 179~186.

- [3] Dubois J C, Decobert G, Barny P L, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1986, 137, 349~363.
- [4] Dumon M, Nguyen H T, Mauzac M, et al. *Macromolecules*, 1990, 23, 357~359.
- [5] Ujiie S, Iimura K. *Chemistry Letters*, 1990, 1031~1034.
- [6] 张其震, 孙继润, 王大庆, 等. *高等学校化学学报*, 1998, 19(7), 1175~1177.
- [7] 江雪平, 金顺子, 漆宗能, 等. *高分子学报*, 1997, 4(2), 249~252.
- [8] 宋文辉, 陈寿曦, 金永洋, 等. *高分子学报*, 1999, 2(1), 80~85.
- [9] Hwang J C, Fuwa Y, Moritake H, et al. *Jpn J Phys*, 1995, 34, 560~562.
- [10] Uchida S, Morita K, Miyoshi K, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 155, 93~102.
- [11] Gleeson H F. *Ferroelectrics*, 1992, 133, 15~20.
- [12] Guglielminetti J M, Deobert G, Dubois J C. *Polymer Bulletin*, 1986, 16, 411~418.
- [13] Finkelmann H, Kalchauer F, Ringsdorf H. *Makromol Chemistry*, 1978, 179, 829~832.
- [14] Yuasa K, Uchida S, Sekiya T, et al. *Ferroelectrics*, 1992, 122, 53~62.
- [15] Pamar D S, Holmes H K. *Appl Phys Lett*, 1993, 63, 21~24.
- [16] 周其凤, 王新久. *液晶高分子*. 北京: 科学出版社, 1999, 240~246.
- [17] Kepler R G, Anderson R A. *Advances in Physics*, 1992, 41(1), 1~57.
- [18] Sato H, Gamo H M. *Jap J Appl Phys*, 1986, 25, 990~992.
- [19] Bauer S. *IEEE Transaction on Electrical Insulation*, 1992, 27(4), 849~855.
- [20] Shenouda I G, Chien L C. *Macromolecules*, 1993, 26, 5020~5023.
- [21] Tashiro K, Hou J, Kobayashi M. *Macromolecules*, 1994, 27, 3912~3918.
- [22] Kitazume T, Ohnoji T, Ito K. *J Am Chem Soc*, 1990, 112, 6608~6615.
- [23] Ujiie S, Iimura K. *Chemistry Letters*, 1989, 216(12), 2217~2218.
- [24] Keller P. *Macromolecules*, 1984, 17, 2937~2939.
- [25] Keller P. *Macromolecules*, 1985, 18, 2337~2339.
- [26] 马建标, 李晨曦. *功能高分子材料*. 北京: 化学工业出版社, 2000, 272~274.
- [27] Clark N A, Lagerwall S T. *Appl phys lett* 1980, 36(11), 899~901.
- [28] Scherowsky, Gunter, Schliwa, et al. *US Patent*, 5288425, 1994-02-22.
- [29] Schwerowsky, Gunter, Schliwa, et al. *US Patent*, 5637254, 1997-06-10.
- [30] Ober, Christopher K, Thomas, et al. *US Patent*, 6132819, 2000-10-17.
- [31] Moriwaki, Fumio, Hachiya, et al. *US Patent*, 5686021, 1997-11-11.
- [32] 王坚, 梁兆熙. *功能高分子学报*, 1999, 4, 479~485.
- [33] 杜仕国. *高分子材料科学与工程*, 1998, 4, 131~134.
- [34] Niciri, Jawad, Schnur, et al. *US Patent*, 5252695, 1993-10-12.

Progress in Ferroelectric Liquid Crystalline Polymer

ZHENG Zhi, HANG De-yu, ZHANG Yu-chuan^{*}, RUAN De-li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, HeFei 230039, China)

Abstract: The study of properties and synthesis about ferroelectric liquid crystalline polymers (FLCP) has always been an important term of researches in these areas. This paper reviews the physical and chemical properties of FLCP, such as ferroelectricity, electro-optic effect, nonlinear optical properties, phase transition and synthesis of FLCP, and discusses the application prospect of FLCP in display device and nonlinear optical areas here.

Key words: Ferroelectric liquid crystal polymer (FLCP); Ferroelectricity; Electro-optic effect; Nonlinear optic (NLO); Phase transition