



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106947496 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710259552.8

C08F 220/36(2006.01)

(22)申请日 2017.04.19

C08F 212/08(2006.01)

(71)申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘
27号

(72)发明人 张海良 赵建航 袁勇杰 黎金娣

(74)专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普
通合伙) 43108

代理人 冷玉萍

(51)Int.Cl.

C09K 19/38(2006.01)

C09K 19/02(2006.01)

C08F 120/34(2006.01)

C08F 120/30(2006.01)

C08F 220/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料
及其制备方法

(57)摘要

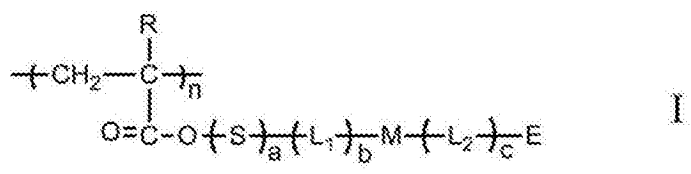
本发明涉及一种侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料及其制备方法。该材料包括按质量百分比计的如下组分：液晶材料90.0~99.0%，侧链型液晶聚合物1.0~10.0%。本发明以小分子液晶作为工作物质，采用侧链型液晶聚合物作为支撑材料，制备的液晶物理凝胶材料模量高（储能模量可达 10^4 Pa以上）、热稳定性好（凝胶-溶胶转变温度超过190℃）、小分子液晶含量高，同时可以调整侧链型液晶聚合物的化学结构来调控液晶物理凝胶的凝胶-溶胶相转变温度以满足不同条件的使用需求。

1. 一种侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料,其特征在于,包含按质量百分比计的如下组分:液晶材料90.0~99.0%,侧链型液晶聚合物1.0~10.0%。

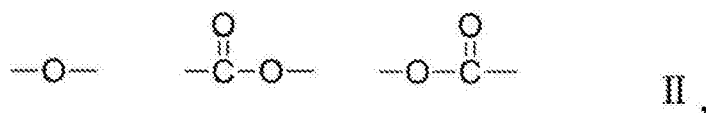
2. 根据权利要求1所述的侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料,其特征在于,所述的液晶材料选自4'-正丁基-4-氰基联苯、4'-正丁氧基-4-氰基联苯、4'-正戊基-4-氰基联苯、4'-正戊氧基-4-氰基联苯、4'-正庚基-4-氰基联苯、4'-正辛氧基-4-氰基联苯、4'-正戊基-4-氰基三联苯、4-甲氧基亚苄基-4'-丁基苯胺中的一种或两种以上的混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料,其特征在于,所述的侧链型液晶聚合物为侧链型液晶均聚合物或侧链型液晶共聚物。

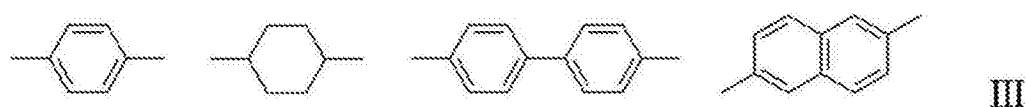
4. 根据权利要求3所述的侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料,其特征在于,所述的侧链型液晶均聚合物的化学结构式如图(I)所示:



n 表示聚合度, R 为侧基,选自氢或甲基; S 为柔性间隔基 $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$,其中 $1 \leq m \leq 18$, m 取整数; L_1 、 L_2 表示连接基团, L_1 、 L_2 独立地选自结构式(II)中的一种:



L_1 、 L_2 的下标1、2表示连接基团彼此独立; M 表示液晶基元,选自结构式(III)中的一种或两种以上,通过刚性桥键 ---N=N--- 、 ---N=N--- 、 ---C(=O)---O--- 、 ---C(=O)---NH--- 、 ---CH=N--- 按照化学键合逻辑自由组合而成的液晶基元,



E 表示末端基,选自氢、氰基、烷基、烷氧基、硝基、聚氧乙烯基中的一种; a 、 b 、 c 独立的取值1或0,代表非必要组成部分 S 、 L_1 、 L_2 的有无,当其取值为0时,该结构部分左右两边直接键合。

5. 根据权利要求3所述的侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料,其特征在于:所述的侧链型液晶共聚物为两种以上不同结构的液晶结构单元的侧链型液晶共聚物;或为至少包含一种液晶结构单元及至少一种非液晶结构单元的侧链型液晶共聚物。

6. 根据权利要求5所述的侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料,其特征在于:所述的液晶结构单元的结构为侧链型液晶均聚合物的单体结构。

7. 根据权利要求5所述的侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料,其特征在于:所述的非液晶结构单元为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯或丙烯腈。

8. 权利要求1至7任一项所述的侧链型聚合物液晶物理凝胶材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

按质量百分比称取液晶材料90.0~99.0%、侧链型液晶聚合物1.0~10.0%;然后将侧

链型液晶聚合物加入到液晶材料中,加热搅拌至完全溶解制成透明状;再将透明混合物自然冷却到室温得到液晶物理凝胶材料。

一种侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶物理凝胶材料及其制备方法,具体涉及一种侧链型液晶聚合物高模量液晶物理凝胶材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 液晶是一类有序的流体,它同时具备液体的流动性和晶体的有序性。液晶独特的性能使得其在电子工业中有着广泛的应用。由于液晶显示功耗低、驱动电压低、对比度高等优点使得其在众多的显示材料中脱颖而出,成为目前市场上最受欢迎的显示材料之一。流动性是液晶重要的属性,使得液晶能在外场的作用下快速响应,但这也为发展大型液晶器件带来了诸多问题,如制备的液晶器件力学性能差,无法满足稳定、快速响应、超薄、大面积液晶器件的要求,因此开发具有良好的机械稳定性和加工性的液晶材料成为当前这一领域的研究热点之一。

[0003] 液晶物理凝胶是凝胶因子在液晶中通过非共价相互作用自组装形成纤维网络结构,是一类新型的刺激-响应、热可逆软固体材料。液晶物理凝胶通常由两部分构成,工作物质为液晶,这也是液晶物理凝胶的基础和核心,凝胶因子作为液晶的载体,能够使液晶凝胶,限制液晶的流动性,使其具备良好的机械稳定性。

[0004] 液晶物理凝胶常用的凝胶因子有机小分子、聚合物微球、嵌段共聚物三大类。

[0005] 以有机小分子为凝胶因子形成的液晶物理凝胶具有凝胶因子种类多、添加量少、容易制备等诸多优点,并且可以对小分子进行化学修饰,引入其它刺激性相应基团制备成为多重刺激响应性的液晶物理凝胶,也可以与其它类凝胶因子、嵌段共聚物等共同使用来增强液晶物理凝胶力学性能。日本的Takashi Kato等(Advanced Materials,1998,10(8):606;Chemistry of materials,2000,12(2):440;US006074710A;JP2000239663;JPH1121556)将室温向列相液晶4'-正戊基-4-氰基联苯(5CB)和4-(甲氧基)-亚苄基-4-(丁基)苯胺(MBBA)等液晶与小分子凝胶因子反式-1,2-双(酰胺基)环己烷通过自组装成功制备了液晶物理凝胶,当添加的凝胶因子的质量分数为1.0wt%时得到的液晶物理凝胶的凝胶-溶胶转变温度为74℃。日本的Norihiro Mizoshita等(Journal of Materials Chemistry12.8(2002):2197)等使用2,6-二氨基吡啶合成了二脲类凝胶因子,通过分子间的氢键作用自组装形成了三维网络结构,通过毛细作用将液晶小分子5CB锚定,成功制备了液晶物理凝胶。Takashi Kato等(Langmuir,2002,18(18):7086)将有机小分子2,3-二正癸氧基蒽与液晶小分子复合得到了液晶物理凝胶,该凝胶网络产生的主要驱动力是蒽分子间的 π - π 堆积作用。Takashi Kato等(Bulletin of the Chemical Society of Japan,2006,79(6):962)将偶氮基团引入到小分子凝胶因子中,再与5CB复合得到了具有光响应的光致可逆液晶物理凝胶,在紫外光的照射下,凝胶因子的构型发生改变,液晶物理凝胶的结构遭到破坏,凝胶转变为溶胶,移除紫外光后,溶胶又可转变为液晶凝胶。遗憾的是以有机小分子为凝胶因子得到的液晶物理凝胶依然普遍存在着模量低、机械稳定性差等问题。

[0006] 凝胶因子为嵌段共聚物的液晶物理凝胶研究较少。Kornfield等(Nature

materials, 2004, 3 (3) : 177; US20040142117A1) 将含氰基联苯液晶单元的单体与苯乙烯共聚制备了一种三嵌段共聚物有机凝胶因子, 研究发现, 合成的三嵌段共聚物能够使小分子液晶 (5CB、4CB) 凝胶, 但该液晶物理凝胶的缺点是强度低, 自支撑性差, 储能模量 G' 低于 10^2Pa 。

[0007] Wood等 (Science, 2011, 334 (6052) : 79; Langmuir, 2012, 28 (22) : 8463) 在研究聚甲基丙烯酸甲酯微球与液晶5CB的液晶物理凝胶时, 发现只有在聚合物微球的体积分数达到15%以上时, 凝胶的模量才由 10^2Pa 开始急剧上升, 并在体积分数达到40%左右时其模量达到 10^4Pa , 但其缺点是添加量高, 高添加量导致液晶物理凝胶成本增加的同时, 大量凝胶因子加入对液晶本体的性质会产生很大的影响, 所以聚合物微球在液晶物理凝胶的应用上受到了很大的限制。

[0008] 在已报道的液晶物理凝胶材料中, 液晶物理凝胶材料的热稳定性和力学性能差, 无法满足材料加工和使用要求, 严重限制了液晶物理凝胶材料的工业化生产和市场化需求。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服现有技术中的不足, 开发出一种兼备高模量和高热稳定性的液晶物理凝胶材料, 制备的液晶物理凝胶材料其模量可达 10^4Pa 以上, 能够满足材料的加工和使用要求, 同时制备的液晶物理凝胶材料其凝胶解缔温度可达 190°C 以上, 具有良好的稳定性。另外还可以调整侧链型液晶聚合物的化学结构来调控液晶物理凝胶的凝胶-溶胶相转变温度来满足不同条件的使用需求。

[0010] 为实现本发明的目的, 总的发明构思为: 将侧链型液晶聚合物凝胶因子加入到小分子液晶中, 加热搅拌至完全溶解制成透明混合物, 倒入模具中, 自然冷却过程中侧链型聚合物通过非共价键作用自组装成超分子网络结构, 通过毛细作用对小分子液晶形成束缚作用, 使小分子液晶在室温下宏观上不呈现液晶的流动性质, 从而制得液晶物理凝胶材料。

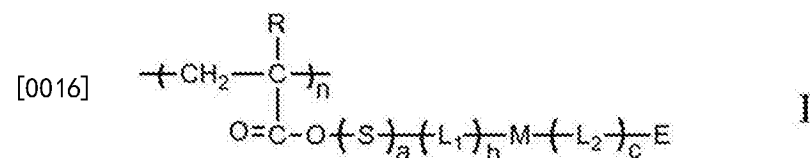
[0011] 本发明是通过如下方式实现的:

[0012] 一种侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶材料, 包含按质量百分比计的如下组分: 液晶材料90.0~99.0%, 侧链型液晶聚合物1.0~10.0%;

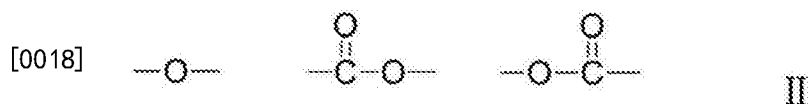
[0013] 所述的液晶材料选自4'-正丁基-4-氰基联苯 (4CB)、4'-正丁氧基-4-氰基联苯 (4OCB)、4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB)、4'-正戊氧基-4-氰基联苯 (5OCB)、4'-正庚基-4-氰基联苯 (7CB)、4'-正辛氧基-4-氰基联苯 (8OCB)、4'-正戊基-4-氰基三联苯 (5CT)、4-甲氧基亚苄基-4'-丁基苯胺 (MBBA) 中的一种或两种以上的混合物。

[0014] 进一步地, 所述的侧链型液晶聚合物为均聚合物或共聚物。

[0015] 进一步地, 所述的侧链型液晶均聚合物的化学结构式如式 (I) 所示:

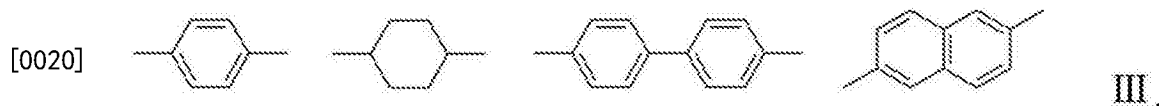


[0017] n 表示聚合度, R 为侧基, 选自氢或甲基; S 为柔性间隔基 $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$, 其中 $1 \leq m \leq 18$, m 取整数; L_1 、 L_2 表示连接基团, L_1 、 L_2 独立地选自结构式 (II) 中的一种:



[0019] L_1 、 L_2 的下标1、2表示连接基团彼此独立；M表示液晶基元，选自结构式(III)中的一种或两种以上，通过刚性桥键

按照化学键合逻辑自由组合而成的液晶基元，



[0021] E表示末端基，选自氢、氰基、烷基、烷氧基、硝基、聚氧乙烯基中的一种；a、b、c独立的取值1或0，代表非必要组成部分S、 L_1 、 L_2 的有无，当其取值为0时，该结构部分左右两边直接键合。

[0022] 进一步地，所述的侧链型液晶共聚物可以是两种以上不同结构的液晶结构单元的侧链型液晶共聚物，也可以是至少包含一种液晶结构单元，及至少一种非液晶结构单元的侧链型液晶共聚物。

[0023] 进一步地，所述的液晶结构单元的结构为侧链型液晶均聚合物的单体结构。

[0024] 进一步地，所述的非液晶结构单元为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯或丙烯腈。

[0025] 上述的侧链型液晶聚合物液晶物理凝胶的制备方法，包含以下步骤：按照质量百分比称取液晶材料90.0~99.0%、侧链型液晶聚合物(或称为侧链型液晶聚合物凝胶因子)1.0~10.0%；将所述的侧链型液晶聚合物凝胶因子加入到所述的液晶材料中，加热搅拌至完全溶解制成透明状；将所述的透明混合物自然冷却到室温得到液晶物理凝胶材料。

[0026] 本发明的有益效果在于：

[0027] 本发明以小分子液晶作为工作物质，采用侧链型液晶聚合物作为支撑材料，制备的液晶物理凝胶材料模量高(储能模量可达 10^4 Pa以上)、热稳定性好(凝胶-溶胶转变温度超过 190°C)、小分子液晶含量高，同时可以调整侧链型液晶聚合物的化学结构来调控液晶物理凝胶的凝胶-溶胶相转变温度以满足不同条件的使用需求。

附图说明

[0028] 图1为本发明实施例8-13制备的液晶物理凝胶材料的模量曲线。

具体实施方式

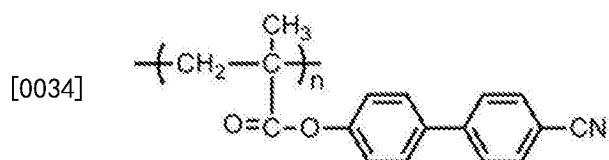
[0029] 通过以下实施例将有助于理解本发明，但并不限制本发明的内容。

[0030] 凝胶解缔温度(T_d)和凝胶-溶胶温度(T_{GS})测试采用试管倾斜法：将装有液晶物理凝胶材料的试管底部朝下插入到油浴锅中，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温。当升温到指定温度时，将试管倾斜，若凝胶恰好可以流动，则确定该温度为凝胶聚集体结构解缔温度(T_d)。然后继续升温，并将凝胶全部溶解为液体时的温度确定为凝胶-溶胶转变温度(T_{GS})。

[0031] 液晶物理凝胶材料储能模量 G' (storage modulus)和损耗模量 G'' (loss modulus)用ARES流变仪(TA ARES rheometer)进行测试：在氮气氛围下控温， 25°C 下用20mm的平板模块在小的应变条件下在0.1-100rad/s频率范围进行等温频率扫描。

[0032] 实施例1

[0033] 取20mm×200mm的干净聚合玻璃管一只,向其中加入2.0g (7.60mmol) 4'-甲基丙烯酰氧基-4-氰基联苯 (MACB),再加入用DMF配置的0.01g/ml的AIBN溶液658.4u1 (3.80×10^{-2} mmol),然后加入精制的DMF3.6g,冷冻抽真空,重复三次后,在真空状态下封管,再将聚合管放入70℃的恒温油浴锅中进行聚合反应,聚合完成后(通过聚合体系的粘度来判断)将聚合管放入冷阱中冷却,使聚合反应终止。之后用DMF将聚合物溶液稀释,搅拌下缓慢地将聚合液加入到500ml的乙醇中,沉淀,离心,真空干燥,得到目标聚合物PMACB 1.9g,转化率为95%,分子量为 5.24×10^4 ,其结构式为:

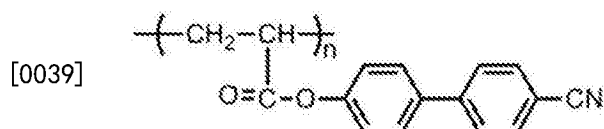


[0035] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取上述所得凝胶因子PMACB,使之质量百分数为3.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0036] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为70℃,凝胶-溶胶温度为72℃。

[0037] 实施例2

[0038] 取20mm×200mm的干净聚合玻璃管一只,向其中加入2.0g (8.02mmol) 4'-丙烯酰氧基-4-氰基联苯 (ACB),再加入用DMF配置的0.01g/ml的AIBN溶液658.42u1 (4.01×10^{-2} mmol),然后加入精制的DMF3.6g,冷冻抽真空,重复三次后,在真空状态下封管,再将聚合管放入70℃的恒温油浴锅中进行聚合反应,聚合完成后(通过聚合体系的粘度来判断)将聚合管放入冷阱中冷却,使聚合反应终止。之后用DMF将聚合物溶液稀释,搅拌下缓慢地将聚合液加入到500ml的乙醇中,沉淀,离心,真空干燥,得到目标聚合物PACB1.94g,转化率为97%,分子量为 4.92×10^4 ,其结构式为:



[0040] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取上述凝胶因子PACB,使之质量百分数为1.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0041] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为72℃,凝胶-溶胶温度为90℃。

[0042] 实施例3

[0043] 所用侧链型液晶聚合物同实施例1

[0044] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取凝胶因子PMACB,使之质量百分数为4.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0045] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为82℃,凝胶-溶胶温度

为86℃。

[0046] 实施例4

[0047] 所用侧链型液晶聚合物同实施例1

[0048] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取凝胶因子PMACB, 使之质量百分数为5.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0049] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为102℃, 凝胶-溶胶温度为108℃。

[0050] 实施例5

[0051] 所用侧链型液晶聚合物同实施例1

[0052] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取凝胶因子PMACB, 使之质量百分数为6.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0053] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为130℃, 凝胶-溶胶温度为132℃。

[0054] 实施例6

[0055] 所用侧链型液晶聚合物同实施例1

[0056] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取凝胶因子PMACB, 使之质量百分数为8.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0057] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为150℃, 凝胶-溶胶温度为154℃。

[0058] 实施例7

[0059] 所用侧链型液晶聚合物同实施例1

[0060] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取凝胶因子PMACB, 使之质量百分数为10.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0061] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为186℃, 凝胶-溶胶温度为190℃。

[0062] 实施例8

[0063] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0064] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取凝胶因子PACB, 使之质量百分数为2.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0065] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为96℃, 凝胶-溶胶温度为100℃。

[0066] 实施例9

[0067] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0068] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再

准确称取凝胶因子PACB,使之质量百分数为3.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0069] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为118℃,凝胶-溶胶温度为124℃。

[0070] 实施例10

[0071] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0072] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯(5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取凝胶因子PACB,使之质量百分数为4.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0073] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为142℃,凝胶-溶胶温度为146℃。

[0074] 实施例11

[0075] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0076] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯(5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取凝胶因子PACB,使之质量百分数为6.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0077] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为186℃,凝胶-溶胶温度为190℃。

[0078] 实施例12

[0079] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0080] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯(5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取凝胶因子PACB,使之质量百分数为8.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0081] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为187℃,凝胶-溶胶温度为191℃Pa。

[0082] 实施例13

[0083] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0084] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯(5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取凝胶因子PACB,使之质量百分数为10.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0085] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为190℃,凝胶-溶胶温度为192℃。

[0086] 实施例14

[0087] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0088] 称取液晶小分子4'-正戊氧基-4-氰基联苯(5OCB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取凝胶因子PACB,使之质量百分数为6.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0089] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为183℃,凝胶-溶胶温度为187℃。

[0090] 实施例15

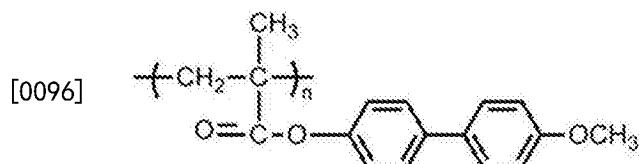
[0091] 所用侧链型液晶聚合物同实施例2

[0092] 称取液晶小分子4'-正丁基-4-氰基联苯 (4CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取凝胶因子PACB, 使之质量百分数为6.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0093] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为185℃, 凝胶-溶胶温度为192℃。

[0094] 实施例16

[0095] 取20mm×200mm的干净聚合玻璃管一只, 向其中加入2.0g (7.446mmol) 4'-甲基丙烯酰氧基-4-甲氧基联苯 (MBiCl), 再加入用四氢呋喃配置的0.01g/ml的AIBN溶液611.7u1 (3.72×10^{-2} mmol), 然后加入精制的四氢呋喃3.7g, 冷冻抽真空, 重复三次后, 在真空状态下封管, 再将聚合管放入70℃的恒温油浴锅中进行聚合反应, 聚合完成后 (通过聚合体系的粘度来判断) 将聚合管放入冷阱中冷却, 使聚合反应终止。之后用四氢呋喃将聚合物反应溶液稀释, 搅拌下缓慢都将聚合液加入到500ml的丙酮中, 沉淀, 离心, 真空干燥, 得到目标聚合物PMBiCl 1.65g, 转化率为82%, 分子量为 5.47×10^4 , 其结构式为:

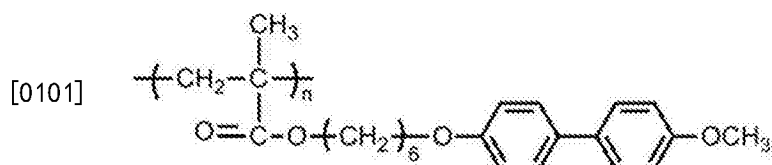


[0097] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取上述所得凝胶因子PMBiCl, 使之质量百分数为6.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0098] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为154℃, 凝胶-溶胶温度为159℃。

[0099] 实施例17

[0100] 取20mm×200mm的干净聚合玻璃管一只, 向其中加入2.0g (4.56mmol) 6-((4'-甲氧基)-联苯氧基)-4-甲基丙烯酸己酯 (M6BiCl), 再加入用THF配置的0.01g/ml的AIBN溶液747.8u1 (4.56×10^{-2} mmol), 然后加入精制的THF3.7g, 冷冻抽真空, 重复三次后, 在真空状态下封管, 再将聚合管放入70℃的恒温油浴锅中进行聚合反应, 聚合完成后 (通过聚合体系的粘度来判断) 将聚合管放入冷阱中冷却, 使聚合反应终止。之后用THF将聚合物溶液稀释, 搅拌下缓慢地将聚合液加入到500ml的丙酮中, 沉淀, 离心, 真空干燥, 得到目标聚合物PM6BiCl 1.68g, 转化率为84.0%, 分子量为 5.38×10^4 , 其结构式为:



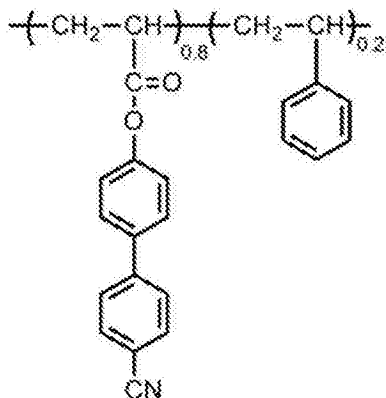
[0102] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取上述所得凝胶因子PM6BiCl, 使之质量百分数为6.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0103] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为42℃, 凝胶-溶胶温度

为48℃。

[0104] 实施例18

[0105] 取20mm×200mm的干净聚合玻璃管一只,向其中加入1.8g (7.22mmol) 4'-丙烯酰氧基-4-氰基联苯 (ACB) 和0.19g (1.80mmol) 苯乙烯,再加入用DMF配置的0.01g/ml的AIBN溶液742.30ul (4.51×10^{-2} mmol),然后加入精制的DMF3.7g,冷冻抽真空,重复三次后,在真空状态下封管,再将聚合管放入70℃的恒温油浴锅中进行聚合反应,聚合完成后(通过聚合体系的粘度来判断)将聚合管放入冷阱中冷却,使聚合反应终止。之后用DMF将反应体系稀释,搅拌下缓慢地将聚合液加入到500ml的乙醇中,沉淀,离心,真空干燥,得到目标聚合物PACB-co-PS 1.85g,转化率为93%,分子量为 4.73×10^4 ,其结构式为:



[0106]

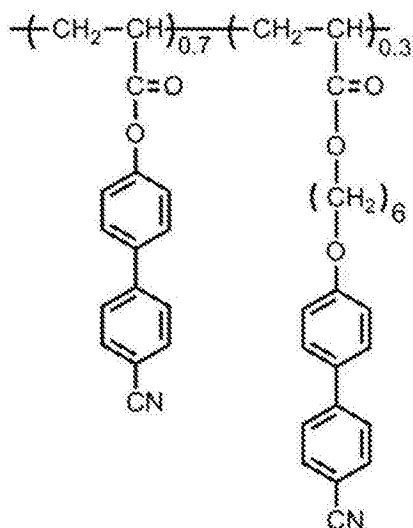
[0107] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g,加入到25mm×40mm样品瓶中,再准确称取上述所得凝胶因子PACB-co-PS,使之质量百分数为6.0%,加热搅拌至完全溶解,待混合物澄清后,自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0108] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料,经测定凝胶解缔温度为155℃,凝胶-溶胶温度为161℃。

[0109] 实施例19

[0110] 取20mm×200mm的干净聚合玻璃管一只,向其中加入1.2g (4.81mmol) 4'-丙烯酰氧基-4-氰基联苯 (ACB) 和0.72g (2.06mmol) ((4'-氰基)-联苯氧基)-4-丙烯酸己酯 (A6CB),再加入用DMF配置的0.01g/ml的AIBN溶液752.2ul (4.59×10^{-2} mmol),然后加入精制的DMF3.6g,冷冻抽真空,重复三次后,在真空状态下封管,再将聚合管放入70℃的恒温油浴锅中进行聚合反应,聚合完成后(通过聚合体系的粘度来判断)将聚合管放入冷阱中冷却,使聚合反应终止。之后用DMF将反应体系稀释,搅拌下缓慢地将聚合液加入到500ml的乙醇中,沉淀,离心,真空干燥,得到目标聚合物PACB-co-PA6CB 1.64g,转化率为85.4%,分子量为 6.02×10^4 ,其结构式为:

[0111]



[0112] 称取液晶小分子4'-正戊基-4-氰基联苯 (5CB) 4g, 加入到25mm×40mm样品瓶中, 再准确称取上述所得凝胶因子PACB-co-PA6CB, 使之质量百分数为6.0%, 加热搅拌至完全溶解, 待混合物澄清后, 自然冷却制得液晶物理凝胶材料。

[0113] 本实施例所得的液晶物理凝胶材料, 经测定凝胶解缔温度为138℃, 凝胶-溶胶温度为143℃。

[0114] 以上所述, 仅为本发明较佳的具体实施方案, 但本发明的保护范围并不局限于此。在阅读了本发明讲授的内容后, 本领域技术人员可以用任何相同或者相似手段对本发明作各种变换或修改, 这些等价形式也同样落入本发明的保护范围之内。

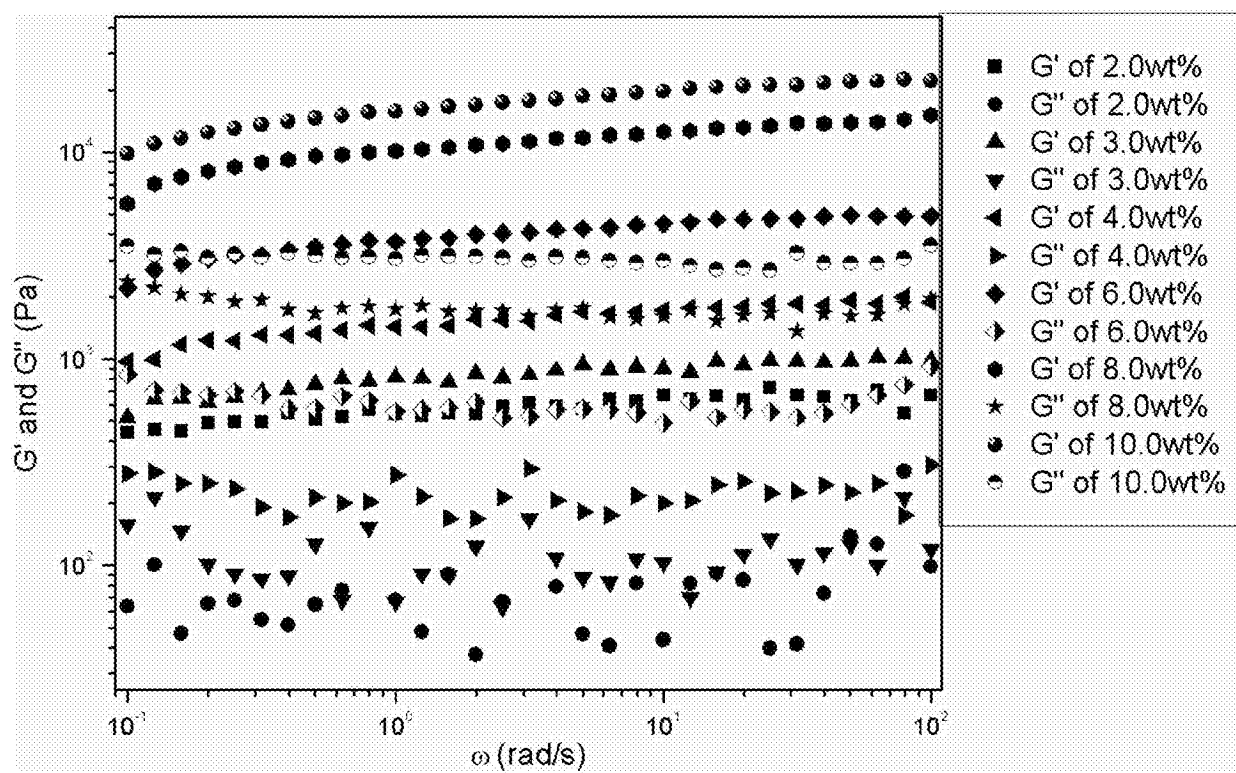


图1