

## 致謝

首先要謝謝指導教授林宏洲老師在碩班兩年的日子裡對我的照顧及指導，讓我在求學過程中獲益匪淺。也感謝許千樹老師、賴重光老師、徐秀福老師擔任我的口試委員，使得論文更加完備。

同時，謝謝實驗室的學長姐們：博仁學長、阿之學長、威宏學長、曉萍學姊、彥興學長、奕宏學長、鈞傑學長、崇倫學長、千閔學長、明修、三刀、龍哥、阿瑋，你們的指導對我的碩論實驗有著莫大的幫助。也謝謝 Tank、德正、李涵、阿強，有你們一起打拼一起做實驗，在做研究的路才不那麼的寂寞。實驗室的學弟妹們：大雄、土豆、仕傑、闕彤、彥廷、AO、大頭、雯琇，隔壁實驗室的子鈞學長、議森學長、交大工六珮哈女神，感謝有你們在，讓實驗室增添了许多歡樂。

最後，謝謝我的家人一路上全力支持與鼓勵，以及朋友和女友的體諒與包容，讓我在碩士的生涯中無後顧之憂。

# 含矽氧連結基及旋光軟鏈段之氫鍵香蕉型液晶三元體與

## 主鏈型高分子之研究

學生：黃冠穎

指導教授：林宏洲 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

### 摘要

本文實驗合成出含二或三個矽氧連結基在中心和不同芳香環在兩側末端之五種雙頭酸，並與有無加入旋光中心之單吡啶、雙吡啶混合，混摻出多種三元體與主鏈型高分子之氫鍵香蕉型液晶。利用 $H^1$ -NMR、EA 作為結構鑑定後，以 POM、DSC、XRD 及電性量測探討其液晶行為。

結果顯示兩個矽氧連結基之分子在硬段較短的情況下會失去液晶相，但在同樣硬段下三個矽氧連結基分子則會有液晶相；此外，變換芳香環種類使液晶基更剛硬，有利增廣液晶相範圍。在加入旋光中心後，可使無液晶相分子轉成有液晶相，也可使原本較高之液晶溫度略微下降，並提升液晶相溫寬。由於氫鍵分子設計關係，我們能獲得的相均為層列相 C (SmC)。

# **Study of Hydrogen-Bonded Banana-Shaped LC Triads and Main-Chain Polymers Containing Siloxane Linking Groups and Chiral Flexible Chains**

Student : Kuan-Ying Huang

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, five types of diacids containing two or three siloxane linking groups in center and various aromatic rings at both terminals were synthesized. These diacids were mixed with pyridine and bipyridine, with or without chiral center, to form H-bonded banana-shaped triads and main-chain polymers. The chemical structures were characterized by  $H^1$ -NMR and EA, and the liquid crystalline(LC) phases and mesomorphic behavior of all these compounds were investigated using POM, DSC, XRD, and Electro-optical measurement.

It was found that two siloxane linking groups with short mesogenic group could lose its LC phase, while three siloxane linking groups with the same mesogenic group could obtain LC phase. Furthermore, increasing the rigidity of aromatic rings could increase LC range. Adding the chiral center, allows non-LC phase products to turn into LC phase, slightly decreases the LC temperature, and broadens the LC temperature range. Due to the H-bonded molecular design, all the phases we obtained are smectic C (SmC).

## 目錄

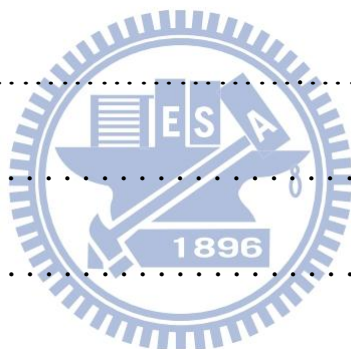
致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
第一章 序論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 液晶之簡介.....	2
1-3 液晶之分類.....	3
1-4 層列相之介紹.....	5
1-5 彎曲狀液晶簡介.....	9
1-6 液晶相的鑑定方法.....	13
1-7 超分子氫鍵型液晶.....	15
1-7-1 氫鍵型液晶分子歷史.....	15
1-7-2 含醯胺鍵之氫鍵型液晶.....	17
1-8 鐵電液晶.....	18
1-8-1 鐵電性.....	18



1-8-2 鐵電型液晶.....	19
1-8-3 反鐵電型液晶.....	20
1-9 含矽之寡分子香蕉型液晶.....	22
1-10 研究動機及分子設計.....	24
第二章 實驗部分.....	30
2-1 實驗藥品.....	31
2-2 實驗儀器.....	32
2-3 合成流程.....	36
2-4 合成步驟.....	44
2-5 混摻流程.....	59
2-6 偏光顯微鏡鑑定.....	60
2-7 紅外線光譜儀.....	60
2-8 熱重分析 .....	60
2-9 示差掃描熱量計鑑定.....	60
2-10 X 光粉末射線繞射儀.....	61
2-11 液晶元件制作流程.....	61
2-12 光電量測.....	62
第三章 結果與討論.....	65
3-1 合成機制探討.....	66



3-1-1 Mitsunobu coupling.....	66
3-1-2 Hydrosilylation.....	66
3-1-3 Direct One-pot process .....	67
3-2 紅外線光譜分析.....	68
3-3 熱性質(DSC，TGA)的量測.....	70
3-4 POM 之觀察.....	76
3-5 XRD 之探討.....	78
3-6 電性量測.....	82
3-7 未來展望.....	83
參考文獻.....	84
附錄.....	87



## 圖目錄

圖 1-3-1 向列相分子排列圖.....	4
圖 1-3-2 層列相分子排列圖.....	4
圖 1-4-1 層列相的分類.....	6
圖 1-4-2 SmA 相分子排列圖.....	7
圖 1-4-3 SmA 相紋理圖.....	7
圖 1-4-4 SmC相分子排列圖.....	8
圖 1-4-5 SmA 相轉變成 SmC 相的紋理圖.....	8
圖 1-5-1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式.....	10
圖 1-5-2 彎曲狀液晶分子基本結構.....	10
圖 1-5-3 Matsunaga 團隊合成出的彎曲狀液晶.....	11
圖 1-5-4 彎曲狀液晶分子之構型與其示意圖.....	12
圖 1-5-5 彎曲狀分子堆疊基本行為.....	12
圖 1-5-6 對掌性質的誘發點：分子傾斜方向與偶極方向.....	13
圖 1-6-1 偏光顯微鏡設計圖及其原理.....	14
圖 1-6-2 分子在層內傾斜之角度示意圖.....	15
圖 1-7-2-1 氫鍵型液晶示意圖.....	17
圖 1-7-2-2 超分子液晶結構示意圖.....	17
圖 1-8-1-1 鐵電材料的電滯曲線.....	18

圖 1-8-2-1 鐵電型液晶排列示意圖.....	20
圖 1-8-3-1 反鐵電型液晶排列示意圖.....	21
圖 1-8-3-2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖.....	21
圖 1-9-1 (a)單邊引入矽氧基團之對稱彎曲型分子；(b) 雙邊引入矽 氧基團之不對稱彎曲型分子.....	23
圖 1-9-2 (a)中間引入矽氧基之彎曲型雙分子結構；(b)彎曲型分子 引入於含矽氧基之特殊分子結構中的設計.....	24
圖 1-10-1 香蕉型氫鍵液晶分子設計圖.....	25
圖 1-10-2 具有不對稱氫鍵位置的 SmA phase 與 N phase 溫寬探 討.....	26
圖 1-10-3 五種含矽氧基的雙頭酸.....	27
圖 1-10-4 四種吡啶.....	27
圖 1-10-5 主鏈高分子(Main-chain polymer)香蕉型氫鍵液晶系統...28	
圖 1-10-6 三元體(Triad)香蕉型氫鍵液晶系統.....	29
圖 2-12-1 以三角波法量測自發極化值之儀器裝置圖.....	64
圖 3-1-1-1 Mitsunobu coupling 反應機構圖.....	66
圖 3-1-2-1 Hydrosilylation 反應機構圖.....	67
圖 3-1-3-1 Direct One-pot process 反應機構圖.....	68
圖 3-2-1 II/D 之 FT-IR 光譜.....	69



圖 3-2-2 III/D 之 FT-IR 光譜.....	69
圖 3-3-1 雙頭酸之 DSC 橫條圖.....	71
圖 3-3-2 主鏈高分子香蕉型氫鍵液晶之 DSC 橫條圖.....	74
圖 3-3-3 三元體香蕉型氫鍵液晶之 DSC 橫條圖.....	76
圖 3-4-1 I/B(左)與 II/B(右)之 POM 紋理圖.....	77
圖 3-4-2 I/D(左)與 IV/D(右)之 POM 紋理圖.....	77
圖 3-4-3 III/C(左)與 IV/C(右)之 POM 紋理圖.....	78
圖 3-4-4 I/E(左)與 III/E(右)之 POM 紋理圖.....	78
圖 3-5-1 分子模型示意圖.....	79



## 表目錄

表 1-3-1 液晶的分類.....	5
表1-4-1 各層列相之間關係.....	9
表2-1-1 本實驗所用化學藥品.....	31
表2-1-2 本實驗所用溶劑.....	31
表 2-2-1 本實驗所用之 d-solvent 列表.....	32
表 3-3-1 五種雙頭酸及十種高分子主鏈型液晶之熱裂解溫度(Td)...	70
表 3-3-2 雙頭酸之 DSC.....	71
表 3-3-3 吡啶之 DSC.....	72
表 3-3-4 主鏈高分子香蕉型氫鍵液晶之 DSC.....	73
表 3-3-5 三元體香蕉型氫鍵液晶之 DSC.....	75
表 3-5-1 主鏈高分子型液晶之 XRD 列表.....	80
表 3-5-2 三元體液晶之 XRD 列表.....	81