

专·论·与·综·述

介晶现象与液晶高分子

周 其 凤

(北京大学化学系, 北京)

提 要 在物质的介晶态中着重讨论了液晶态的高分子, 讨论了高分子液晶的类型和特点及高分子的结构、结构单元对液晶形成和转化条件等的影响, 指出了通过结构设计加以控制的原则和途径。

关键词 液晶、近晶型、向列型、胆甾型、液晶基元

1. 介晶现象

介晶现象是指物质除了结晶态和无规液态以外, 还可能以某种中间状态即介晶态存在的现象。处于介晶态的物质, 其分子堆集的有序程度介于结晶态与无序液态之间。根据分子的有序程度, 介晶态还可分为塑性晶体、构象无序晶体和液晶体三种。

在塑性晶体中, 分子的排布保留着结晶态固有的位置的有序性, 但失去了分子的全部取向的有序性, 因此, 塑性晶体又称为取向无序的晶体, 也有人称它为位置有序液体, 以突出其分子取向无序的特性。一般说来, 可能以塑性晶体存在的分子, 如新戊烷和金刚烷等, 其形状接近球状, 分子比较紧凑, 不存在很大的分子取向的活化能, 因而比较容易由结晶态过渡到取向无序而位置有序的塑性晶体状态。

构象无序晶体 (condis crystal) 是一个新的概念。处于构象无序晶体状态的分子在位置和取向上都保持其在晶体态的有序特性, 但因单键的旋转而使分子失去了在结晶态享有的构象有序性。很多物质都可以构象无序晶体状态存在, 低分子化合物如2,3-二甲基丁烷和环己烷, 高分子化合物如反式-1,4-聚丁二烯和聚乙烯、聚四氟乙烯等等, 都有构象无序晶状。这些分子一般说来柔顺性较大, 比较容易发生构象的改变而不损害其结晶态分子在位置或取向的有序性。据报道^[1], 反式-1,4-聚

丁二烯在356 K 由结晶态进入构象无序晶态期间, 高分子链的相对位置没有变化, 但链间的距离、分子链的长度 (反映着链的伸展情况) 以及样品的体积都因链的构象的改变而有变化。这种相变中熵的增加为22J/(K·mol)。在437K 时反式-1,4-聚丁二烯由构象无序晶态进入无序液态, 熵变为8.4J/(K·mol)。可见这种聚合物在由结晶态进入无序液态的整个熔化过程中熵的增加主要发生在前一个转变即由结晶态进入构象无序晶态的转变中。而由构象无序晶态进入无序液态时熵的增加并不很大。目前对构象无序晶态的研究还处于积累实验数据的阶段, 有关理论还很不成熟, 人们对其实际意义的认识也还有待发展。

物质介晶相态的第三种类型液晶态是本文讨论的重点。应当指出的是, 无论是液晶体, 构象无序晶体, 还是塑性晶体, 它们都有某种程度的分子长程有序, 这一点与结晶体相似; 但又都存在某种类似于无序液态的分子运动。从这个意义上说, 就使得液晶体的含义不很明确。液晶体应该更确切地称为“位置无序晶体”或“取向有序液体”。因为在一般所谓的“液晶体”中, 分子存在位置上的无序性, 但在取向上仍有某种程度的长程有序。同样, 介晶体中的塑性晶体也最好更明确地称为“取向无序晶体”或“位置有序液体”, 以突出其结构与形态的特点。此外, 在讨论液晶体时, 我

们还应当区别在分子水平上的液晶态取向有序性和那些超分子水平上的有序性。前者讨论分子(或分子之一部分)之间的关系,而后者则是指某些分子聚集体之间的关系,如发生在某些嵌段共聚物体系中的情形即是^[2]。我们在本文中 will 只讨论前一种情形。

上述三种介晶相态还有各自的玻璃态与之相对应。比如,在冷却一个液晶态体系时若冷却速度足够快,则可能避免体系的结晶化而获得具有液晶态分子有序特性的液晶玻璃。对于高分子量液晶化合物,由于结晶速度较慢(某些液晶分子甚至不存在结晶态),很容易得到液晶玻璃态。以液晶高分子作为高强度结构材料时其液晶玻璃态具有十分重要的实际意义。

2. 液晶和Flory液晶理论简介

如上所述,物质液晶态的特征是,分子存在位置上的无序性但在取向上仍有某种程度的

长程有序性。根据有序性的不同,液晶态又大致可以分为向列型或叫线型(nematic)、近晶型或叫层型(smectic)和胆甾型(cholesteric)三种,特别对于高分子液晶物质,已有的发现都可用这三种类型概括。向列型液晶态只有分子的取向有序;近晶型液晶除了取向有序外,还有由分子重心组成的层状结构。近晶型液晶还可以细分为A、B、C、D等八、九种,其区别主要在于层内分子的排布情形,例如A型中各层分子的取向方向与层面垂直;B型中有分子在各层中的六角形排布^[3],等等。第三类液晶为胆甾型,具有扭转分子层结构:在每一分子平面上分子以向列型液晶的方式排列,有取向有序而无分子重心的位置有序,而各分子层又按周期扭转或螺旋的方式上下叠在一起,使相邻各层的分子取向方向之间形成一定的夹角(见图1)。很明显,如果胆甾

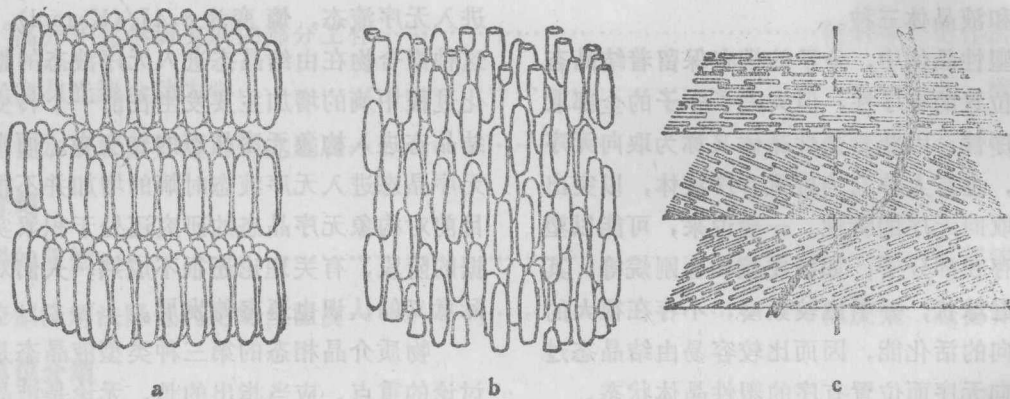


图 1 液晶结构示意图
a. 近晶A型 b. 向列型 c. 胆甾型

型液晶中相邻两分子层的取向方向的夹角为 0° 或 180° ,该液晶态便成了典型的向列型。关于液晶态的分类,请参阅文献[4]。又根据液晶态形成的条件,在升温到其熔点或 T_g 以上进入液晶态的材料被称为热致性(thermotropic)液晶,而需要制成一定浓度的溶液后方显液晶性质的被称为溶致性(lyotropic)液晶。

液晶态的分子有序性存在于物质的流动态,因而不是不稳定的。然而液晶的广泛用途又正是源自这种不稳定性的巧妙运用。例如,利用向列型液晶在电磁场作用下的不稳定性,可以制造出多种多样的液晶显示装置;利用胆甾型液晶在环境温度变化下的不稳定性可以设计出液晶测温仪表;而高强度高模量液晶高分子

纤维,如“kevlar”的制造,则是利用了液晶分子容易沿流动方向自动取向的特性。

早在1936年,Mark^[5]和Meyer^[6]等通过化学键力常数的理论计算预言过,如果高分子链能获得规整的轴向平行排列,高分子材料沿分子取向方向的强度将非常之高。比如尼龙-66纤维,虽然已经达到了大约3~5GPa的抗张模量,但比其最高理论值(150~200GPa^[7,8])要差四、五十倍。与尼龙-66相对照,聚对苯二酰对苯二胺的理论模量为200GPa^[9],而由其液晶态纺丝制成的“kevlar”纤维因具有高度的分子轴向平行取向而达到了130GPa的高模量,这一数值不仅大大超过了普通纤维的模量值,就是离最高理论值也相差不远了。这说明,液晶态高分子在生产高强度高模量的材料中能够发挥特别重要的作用。

那么,什么样的高分子才能形成液晶呢?简单地说,液晶高分子必须含有能够形成液晶态的分子结构单元或“液晶基元”(mesogen, mesogenic unit)。已有的发现和理论研究指出,这种结构单元首先应当是棒状或板条状的。只有具备这类几何形状分子才可能采取液晶态所特有的有序排列。这种棒状结构还应当有适当的长径比。根据Flory^[10],决定向列型液晶的基本因素,对低分子化合物来说是分子的长径比,对聚合物则是分子链的伸展度和刚性。在与取向相关的分子间引力不存在的情况下,分子形成稳定向列型液晶态所必须的最小长径比为6.4,而这时所要求的浓度为100%(相当热致性液晶)。长径比越大,出现稳定液晶相所要求的临界浓度便越低,两者间存在如下关系:

$$V_c = (8/x)(1 - 2/x)$$

式中, x 为棒状分子的长径比; V_c 为临界体积分数^[11]。

另一方面,当分子棒的长径比小于6.4时,分子间的硬棒相互排斥作用(hard rod repulsion)已不足以稳定分子的液晶态,分子与取向有关的相互作用(所谓软相互作用)便变得重要了。此时,体系随分子取向而产生的能

量降低与 $(\Delta\alpha)^2$ 成正比:

$$E(\psi) = kr_*^{-6}(\Delta\alpha)^2 S(3\cos^2\psi - 1)/2$$

式中, r_* 为相邻分子链段间的特征距离; S 为取向参数; ψ 为分子链段偏离体系取向基轴的偏离角,当 ψ 等于零即链段完整取向时, S 等于1; $\Delta\alpha$ 是分子沿长短轴方向的可极化度之差。 $\Delta\alpha$ 越大,体系的软相互作用对于稳定液晶态的贡献便越大,而分子形成稳定液晶态所需的临界长径比便越小。由于大多数液晶分子含有苯环等具有不对称可极化性的基团,所以体系的软相互作用便不可忽略。事实上,正是由于这一原因,大多数液晶分子(热致性)具有比6.4小的长径比。

Flory的计算还指出,在分子长径比小于6.4时, T_{NI} (向列型液晶向无序液体的转变温度)随长径比 x 的增大而增大,而当 x 大于6.4时, T_{NI} 将达到无穷大。因此,热致性液晶分子或分子中的液晶基元的长径比应小于6.4,否则材料的 T_{NI} 将达到无穷大而观察不到这一转变过程,或者将因熔点过高和热分解而无法得到稳定的液晶态。

一个典型的例子是对位苯低聚物:



在 $n=1\sim 4$ 时,长径比还太小,因而熔化后不产生液晶态;而当 $n=7$ 或更大时,则因长径比(6.8以上)过大,在熔化过程中便伴有热分解。只有当 $n=5$ 和6时(长径比分别为5.0和5.9),才能观察到这个化合物由晶态进入液晶态以及由液晶过渡到无序液态的转变过程。当然,若能找到合适的溶剂,长径比大于6.4的化合物是可能按照前面提到的Flory的关系式形成溶致液晶态的。而且,在含有较长柔性链段的热致液晶高分子中,液晶基元的长径比也允许适当大于6.4^[12],这或许是因为分子中的柔性链在某种程度上起了溶剂的作用。Van Luyen等人的研究^[13]在聚合物液晶体系中证明了理论所指出的液晶态热稳定性与分子中液晶基元长径比的关系,见表1。

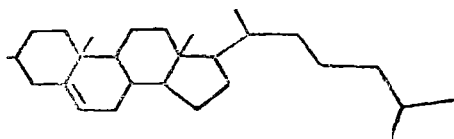
尽管已发现的液晶化合物在结构上多种多样

表 1 聚合物液晶态热稳定性与液晶基元长径比关系

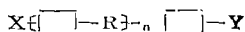
聚 合 物 结 构	液晶基元		T _{NI} , °C
	长 度	长 径 比	
	25 Å	5.0	350
	19 Å	3.8	305
	13 Å	2.6	200

样，它们的结构单元或液晶基元还是可以大致归纳为简单的两类：

(A) 含胆甾醇结构：



(B) 含下式所示结构：



(B) 中的长方框代表刚性的芳香基团或某些稳定的环状结构，R代表能保持分子的棒状几何形态与刚性的连接基团如—N=N—，—COO—，—CH=N—等等，X和Y为取代基团或高分子链段。*n*的大小直接决定了液晶基元的长径比和刚性。大致说来，*n*值小的化合物可能是热致性液晶物质，*n*值大的化合物则可能给出溶致液晶态。适当地将上述结构单元引入高分子便可以得到液晶高分子。根据液晶基元在分子中的位置，液晶高分子又可分为侧链型和主链型两大类，前者指液晶基元位于侧链的高分子，而后者则包括了那些以液晶基元为主链或主链的一部分的高分子。此外还有含有液晶基元的高分子网，或称作交联型液晶高聚物。

3. 侧链型液晶高分子

分子的侧链能形成液晶态的高分子，称为侧链型液晶高分子^[14]。在这类高分子中，作为侧链的液晶基元和高分子主链之间存在着重要的相互作用^[15]：侧链试图采取液晶态有序结构的同时，分子主链却倾向于统计分布的无规构象。假若刚性的棒状液晶基元直接与主链相接，主链的统计热运动将阻止液晶基元的有序取向排列，这种现象被称为主链和侧链运动的偶合。为获得材料的液晶态，必须在主链和侧链液晶基元之间引入柔性隔离带 (flexible spacer) 来减小或消除这种偶合作用，使侧链液晶基元获得相对的运动独立性从而可能采取有序的液晶态排列。由此可见，侧链型液晶高分子的液晶态表现不仅决定于侧基液晶基元本身的结构 (长径比，刚性，取代基的存在等等)，主链和柔性隔离带的性质也对它有着十分重要的影响。

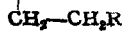
在主链和液晶基元之间引入柔性隔离带以后，主链的存在往往有助于稳定液晶基元排列的有序性。人们发现，聚合物的有序度常常高于单体的有序度；非液晶单体可能产生出向列型液晶聚合物，而向列型液晶单体则可能产生近晶型液晶高分子。表 2 显示了聚硅氧烷主链促进侧基有序排列的作用^[16]。

值得注意的是，正是由于主链的上述促进作用，以往一切由手性分子单体合成胆甾型均

表 2 化合物CH₂=CHR及其聚合物*的液晶性**

R	CH ₂ =CHR	聚合物
	K 362 I	G 288 N 334 I
	K 334 N 350 I	G 288 S 385 I
	K 376 I	G 293 S 334 I
	K 356 Ch 371 I	G 318 S 388 I

* 聚合物结构: $-Si(CH_3)_2O-$; Chol=胆甾基。



** K, 结晶态; I, 无序液态; G, 玻璃态; N, 向列型液晶态; S, 近晶型液晶态; Ch, 胆甾型液晶态; 数字为温度值, 单位为K。

聚物的企图都失败了(但可得到有序程度较高的近晶型均聚物)。不过, 通过共聚合的方法可以合成胆甾型液晶高分子^[15,17,18]。例如, 将可以形成向列型液晶高分子的单体与手性单体共聚合便可达到这一目的, 而且通过改变共聚合单体的配比, 可以得到螺距不同的胆甾型液晶高分子(从而可以有选择地反射某种波长的光), 见表3。

此外, 胆甾型液晶的螺距还可随温度的升高而改变, 从而表现出温度-颜色谱来。胆甾型

表 3 胆甾型液晶共聚物的性质^[19]

共聚物*	共聚物中Ch A-5的摩尔百分数	T _g , °C	T _{Ch-1} , °C	λ _R ** nm
ChA-5/AC-5	25	50	98	850
	40	50	102	660
	55	55	105	555
	65	55	150	500

* ChA-5为CH₂=CH₂-COO(CH₂)₅COO-Chol; Chol为胆甾基。

AC-5为CH₂=CH-COO(CH₂)₅O-

** 温度接近于T_{Ch-1}(由胆甾型液晶态进入无序液态的转变温度)时的选择反射光的波长。

液晶的螺距*ρ*与反射光波长 λ_R 之间有如下的关系:

$$\lambda_R = \bar{n}P$$

式中, \bar{n} 为体系的平均折射率。

位于高分子主链和侧基液晶基元之间的柔性隔离带的性质和长短, 直接影响侧基形成液晶的能力以及所得液晶态的有序程度和热稳定性。如表4所示, 长的柔性隔离带有助于形成有序度较高的液晶态。此外, 主链的柔顺性对侧链液晶态的稳定性也有不可忽略的影响。主链越柔顺, 所得液晶高分子的热稳定性越低^[20]。

4. 主链型液晶高分子

将液晶结构单元直接作为高分子主链或主链的一部分便可获得主链型液晶高分子。这类高分子的特点是, 分子主链与液晶基元有相同的取向方向。处于液晶态的这类高分子具有很好的分子轴取向有序性, 因而能发挥最大的各向异性性质。高强度高模量纤维“Kevlar”的开发, 已经使这类高分子材料的研究达到了一个火热的高潮。

和其它类型的液晶材料一样, 主链型液晶高分子也分为溶致性和热致性两种。已经发现的和已经合成的大多数溶致性液晶高分子含有

表 4 柔性隔离带长度对性能的影响^[20]

聚 合 物	转变温度*, K
$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)—} \\ \\ \text{COO(CH}_2\text{)}_n\text{O—} \end{array}$	$n=2$ G 361 N 580 I $n=6$ G 324 S 607 I
$\begin{array}{c} \text{—Si(CH}_3\text{)—O—} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_n\text{O—} \end{array}$	$n=2$ G 288 N 334 I $n=6$ G 278 S 319 N 381 I

* G, N, I, S的意义见表 2 注。

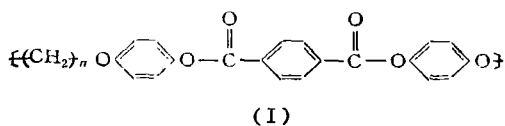
聚酰胺主链，如聚对苯二酐对苯二胺。近年来有关溶致液晶高分子研究的一个十分引人注目的重要进展，是纤维素液晶态的发现。据报道^[21,22]将纤维素溶解在N-甲基吗啉氧化物和水的混合溶剂，或三氟醋酸与卤代烷的混合溶剂中都可以获得纤维素的液晶态，而且，由液晶态纤维素制得的纤维素纤维在强度和模量上都大大优于普通的纤维素纤维^[2,3]。

制备和研究溶致性液晶高分子的主要困难在于寻找合适的溶剂。在等温条件下，棒状刚性高分子在溶液中的浓度决定了液晶相的生成。根据Flory的理论，具有一定轴径比的分子需要一定的临界浓度，低于此浓度则无液晶相生成。此外，溶致液晶态对温度也是敏感的，温度足够高时，溶致液晶可以过渡到无序液态，这就是所谓溶致液晶的热致性。

与溶致液晶材料相对照，热致性液晶高分子（多为芳香聚酯类）在加热至熔点以上便能进入液晶相，因而免除了寻找和处理溶剂的烦恼。但是作为热致液晶高分子，其熔融温度不能太高，否则材料将在熔化过程中发生分解，不能得到稳定的热致液晶态。因而以往关于热致液晶高分子材料的研究工作，在相当大的程度上是围绕着如何适当地降低刚性棒状聚合物的熔点而展开的。

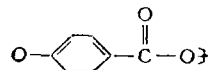
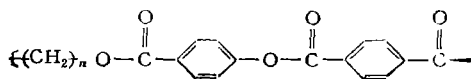
引入不对称单体可以降低分子在结晶态以及液晶态的堆砌效率，聚合物将有较低的熔点和液晶态-无序液态的转变温度。在这方面研究的一个典型例子如Lenz等的工作^[24,25]，他们先后合成了含有如下分子结构的两个系列的高

分子（I）和（II），这两种聚合物的液晶结构单元具有相近的长度和长径比，但（I）中苯环上的不对称取代基引起了液晶相转变温度下降多达数十度：



$n=6, K 267 N 330 I$

$n=8, K 245 N 278 I$



(II)

$n=6, K 227 N 290 I$

$n=8, K 165 N 220 I$

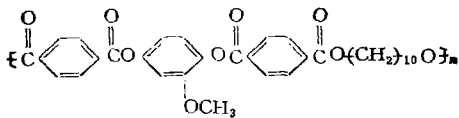
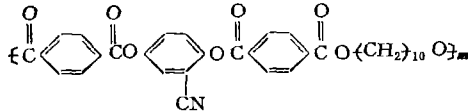
在分子主链中引进非直线型共聚单体，比如在制备芳香聚酯中以间苯二酐取代一部分对苯二酐，能达到降低分子棒的有效相关长度从而降低其液晶单元长径比和刚性的目的，高聚合物的熔点和液晶态的热稳定性将因此降低。但是，非直线型单体的含量不能太高，否则所得聚合物将完全丧失其液晶性质。Jin等人发现^[26]，若在氯代氢醌的对苯二甲酸酯中引入非直线型单体双酚A，双酚A含量不得超过40%，否则液晶态将不复存在。

在主链液晶结构单元之间引进柔性链段，是改变高分子液晶性质的另一重要途径^[27]。一般说来，增加柔性链段的柔顺性，聚合物的

表 5 共聚物组成与液晶性质

共聚物组成*		比浓对数 粘度 dl/g	转变温度, °C		
n	m		T _m	T _{N-I}	ΔT
1.0	0	0.61	158	—	—
0.9	0.1	0.31	150	154	4
0.8	0.2	0.26	140	157	17
0.6	0.4	0.27	134	165	31
0.5	0.5	0.39	133	177	44
0	1.0	0.56	157	219	62

* 共聚物结构可以下式表示:



的阶段, 下述事实足以证明这一点: 在作者完成前述文字后不久, 便陆续见到了热致液晶高聚物 Xydar, Vectra 以及 Ekonol 等重要产品工业化的报道。理论研究方面, 西德 Ringsdorf 等人成功地完成了一类新的液晶高分子即圆盘状液晶高分子的合成与结构表征^[37], 这一进展足以使得作者在本文第二部分中对高分子液晶所作的概括黯然失色。同时发生的另一很有意义的进展是作者以及西德 Finkelmann 等人关于新类型的侧链高分子液晶的研究^[38, 39]。这类新型侧链高分子的出现扩展了液晶高分子的研究领域, 并对液晶科学工作者在理论上提出了新的挑战, 也为液晶物质的应用领域提供了新的希望。可以说, 液晶科学还很不成熟。已有理论还远不能充分地说明已有的实验事实; 新的液晶态物质以及物质的新的液晶形态还在不断出现; 液晶物质的新的应用特性与应用领域还等待着人们去发现。液晶科学的研究无疑是大有作为的。

参 考 文 献

[1] Wunderlich, B.; Grebowicz, J.; *Polymer preprints*(ACS), 1983, 24(2), 290.
 [2] Gallot, B., in "Liquid Crystalline Order In

Polymers", A. Blumstein, ed., 192, Academic press, N. Y. 1978.
 [3] Lehmann, O., *Scientia*(Bologna), 1908, 4, 283. Dobiasova, M.; Linhart, J.; *Lipids*, 1970, 5, 445.
 [4] De Vries, A., in "Liquid Crystals", F. D. Saeva, ed., 1, Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1980.
 [5] Mark, H., *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, 144.
 [6] Meyer, K. H., *Helv. Chim. Acta.*, 1936, 19, 68.
 [7] Lyons, W. J., *J. Appl. phys.*, 1958, 29, 1429.
 [8] Traloar, L. R. G., *Polymer*, 1960, 1, 95; *Ibid.* 1, 279.
 [9] Fielding-Russell, G. S., *Text. Res. J.*, 1971, 41, 861.
 [10] Flory, P. J.; Ronca, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, 54, 289 and 311.
 [11] Flory, P. J., *Proc. R. Soc., London, Ser.*, 1955, A234, 73.
 [12] Zhou, Q. F.; Lenz, R. W., Preprints of China Japan Bilateral Symposium On The Synthesis And Materials Science Of Polymers, 1984, 213.
 [13] Strzlecki, L.; Van Luyen, D., *Eur. Polym. J.*, 1980, 16, 299 and 303.
 [14] Blumstein, A.; Hsu, E. C., in "Liquid Crystal Order In Polymers", A. Blumstein, ed., Academic Press, N. Y. 1978.
 [15] Finkelmann, H.; Ringsdorf, H., *Polymer preprints*(ACS), 1978, 19(2), 183.
 [16] Finkelmann, H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1980, 1, 31.
 [17] Finkelmann, H.; Koldehoff, I.; Ringsdorf, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1973, 17, 935.
 [18] Mousa, A. M.; Freidzon, Ya. S.; Shibaev, V. P.; and Plate, N. A. *Polymer Bulletin*, 1962, 6, 485.
 [19] Freidzon, Ya. S.; Kostromin, S. G.; Bóro, N. I.; Shibaev, V. P. and Plate, N. A., *Polymer Preprints*(ACS), 1983, 24(2), 279.
 [20] Finkelmann, H., in "Polymer Liquid Crystals", A. Cerri, et al, ed. Academic Press, N. Y. 1982, 35.
 [21] Chanzy, H.; Peguy, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 1137.
 [22] Patel, D. L.; Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 1231.
 [23] Panar, M.; Willcox, O. B., *DT 27 05 301 A1*, 1977.
 [24] Antoun, S.; Lenz, R. W.; Jin, J-I, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 1901.
 [25] Ober, C.; Jin, J-I; Lenz, R. W., *Polymer Journal*(Japan), 1982, 14(1), 9.
 [26] Jin, J-I; Antoun, S.; Ober, C., Lenz, R. W., *Brit. Polym. J.*, 1980, 12, 132.
 [27] Ober, C.; Jin, J-I; Zhou, Q. F.; Lenz, R. W., *Advances In Polymer Science*, 1984, 59, 103.
 [28] Roviello, A.; Sirigu, A., *Makromol. Chem.*,

- 1982, 183, 895.
- [29] Van Meter, J. P.; KLandermann, B. H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1973, 22, 285.
- [30] Dubois, J. C.; Beguin, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, 47, 193.
- [31] Jo, B-W.; Jin, J-I.; Lenz, R. W., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, 3, 23.
- [32] Zhou, Q. F., Ph. D. Thesis, University of Massachusetts., UMI, Michigan, USA, 1983.
- [33] Zhou, Q. F.; Lenz, R. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 3313.
- [34] Zhou, Q. F.; Lenz, R. W., in "Polymeric Liquid Crystals", A. Blumstein, Ed., Plenum Press, USA, 1984.
- [35] Zhou, Q. F.; Duan, X. Q., et al *Macromolecules*, 1986, 19, 247.
- [36] Zhou, Q. F.; Jin, J-I.; Lenz, R. W., *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 181.
- [37] Kreuder, W.; Ringsdorf, H.; Tschirner, P., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, 6, 367.
- [38] Zhou, Q. F.; Li, H. M.; Feng, X. D., *Macromolecules*, 1987, 20, 233.
- [39] Zhou, Q. F.; Li, H. M.; Feng, X. D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 155, 73.

Mesomorphism and Liquid Crystal Polymers

ZHOU Qifeng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Summary Polymeric liquid crystals are discussed in particular among meso-phase phenomena. Structure and structural unit of polymer influencing the formation of liquid crystals and their intertransformation are discussed in detail. Some principles and pathways to control the properties are given.

Key words Liquid crystal, Smectic, Nematic, Cholesteric, Mesogen

水溶性的导体聚合物

加里福尼亚大学的研究者们报告成功地制备了能溶于水中并自掺杂的导电聚合物 [J. Am. Chem. soc., 109, 1858 (1987)]。这类聚合物是聚噻吩3-位烷基磺酸取代物的钠盐, 磺酸基团通过2~4个碳的碳链连接在噻吩核的3-位上。F. Wudl, A. J. Heeger, A. O. Patid, Y. Ikenoue 和其他共同工作者首次证实这些聚合物部分氧化后导致自行掺杂。Wudl 解释说, 当你从聚合物的骨架上取走一个电子 [创造一

个离位的阳离子] 时, 你也同时从磺酸基团中放走一个质子, 在所生成的聚合物中, 对应的 SO_3^- 基团是以共价键连接在带正电荷的聚合物骨架上的。这些聚合物还有离子交换潜力。再者, 它们是电发色的 (electrochromic), 随电位而变化, 虽然加里福尼亚的研究者对此还未作透彻研究。

因为这些聚合物是水溶性的, 它们在操作时可不同有机溶剂。但一直到现在, 它们还仅仅是珍奇事物而已, Wudl 是这么说的。

C&EN, Apr. 13, 1987, p. 30