

新型液晶聚合物的分子设计及功能

李 敏 周恩乐 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所高分子

物理开放实验室, 长春, 130022)

提要 介绍了新型液晶聚合物的分子设计方法; 综述了利用分子间氢键、电荷转移相互作用和离子间相互作用设计得到的新型液晶聚合物复合体系的性质和功能; 概述了液晶聚合物 LB 膜和液晶聚合物弹性体的分子排布特征和功能。这些研究开拓了液晶聚合物研究的新领域, 为液晶聚合物分子排布的控制和功能性研究提供了新方法。

关键词 新型液晶聚合物, 分子设计, 分子排布

1 序言

1941 年, Kargin 提出液晶态是聚合物体系中的一种普遍存在的状态, 开始了人们对液晶聚合物的研究。70 年代, 美国杜邦公司的 Kevlar 纤维的问世和商品化开创了液晶聚合物研究的新纪元^[1~4]。接着, 美国人 Economy 和前苏联的 Plate 和 Shibaev 分别合成了热致型主链聚酯液晶和侧链液晶聚合物。80 年代后期, 德国的 Ringsdorf 合成了盘状主侧链型液晶聚合物。到目前为止, 液晶聚合物已成为高分子学科发展的一个重要分支学科。

液晶聚合物具有聚合物材料和液晶的双重特性, 它在高强高模材料和功能材料(电光材料、非线性光学材料等)方面具有潜在的应用前景。液晶聚合物的性质是与液晶态的分子排布特性密切相关的, 因此, 液晶态分子排布的控制已成为液晶聚合物功能材料研究中的重要课题。80 年代初, Shibaev^[5]和 Finkelmann^[6]详细地综述了化学结构(包括介晶基团的类型、柔性间隔基的长度、刚性及大分子主链的分子量和柔性等)对液晶态分子取向及相转变的影响。近年来, 利用分子间相互作用来控制液晶态的分子取向已经引起了人们的关注; 利用 LB 技术、交联技术来控制固定液晶态的分子取向预期在光波导和非线性光学等领域有应用前景。

本文介绍利用分子间氢键、离子间相互作

用、电荷转移相互作用以及 LB 技术和交联技术制备的新型液晶聚合物体系的结构和功能, 希望为液晶聚合物的功能性开发和分子设计提供新的思路和方法。

2 新型液晶聚合物的分子设计

传统的观点认为, 液晶聚合物中都含有几何形状各向异性的介晶基团, 这样, 当体系的温度高于结晶熔点(T_m)时, 由于介晶基团间的各向异性相互作用, 形成具有一定择优取向的微畴结构而使体系呈现液晶性。随着人们对液晶现象研究的深入, 发现糖类分子^[7]及某些不含介晶基团的柔性聚合物^[8,9]也可形成液晶态。研究表明, 糖类和柔性聚合物体系的液晶性是由于体系在熔融态时存在着由分子间氢键作用而形成的有序分子聚集体所致。就是说, 在这样的体系中, 在熔融态时, 虽然靠 Van der Waals 力维持的三维有序性被破坏, 但是, 体系中仍然存



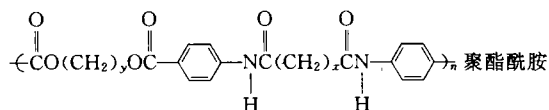
李 敏 1988 年毕业于吉林大学化学系高分子材料专业, 同年被推荐免试攻读中国科学院长春应用化学研究所硕士学位, 1990 年直接攻读博士学位, 在徐纪平和周恩乐研究员指导下, 从事侧链液晶聚合物的合成与表征工作, 于 1993 年底获理学博士学位。现在吉林大学化学站从事博士后研究工作。已在国内外学术刊物和国内外会议论文集上发表论文 15 篇。

在着由分子间氢键而形成的有序分子聚集体。有人^[8]把这种靠分子间氢键作用形成液晶相的聚合物液晶称为第三类液晶聚合物(第一类、第二类液晶聚合物分别为主链和侧链液晶聚合物)。第三类液晶聚合物的发现,加深了人们对液晶态结构本质的认识,同时拓宽了液晶聚合物的研究领域。

将分子间相互作用(如分子间氢键、离子间相互作用及电荷转移相互作用等)引入液晶聚合物体系是近年来发展起来的一种重要的分子设计手段。其原理是通过分子间的复合而形成有序超分子聚集体。这种新型的液晶聚合物体系具有高的热稳定性和高有序性,可望在导电材料等领域有应用。

2.1 分子间氢键作用

氢键是一种重要的分子间相互作用形式,具有非对称性。氢键对于生命活动具有重要意义。1986 年,Jeffrey^[7]指出,分子间氢键作用是某些糖类分子形成液晶态的原因。近年,Murthy^[8]发现聚酯酰胺的液晶性也是由分子间氢键所致。这就启发了人们在液晶聚合物分子设计上的思路,日本的 Takashi Kato^[10]有意识地将分子间氢键作用引入侧链液晶聚合物



系,得到了具有较高热稳定性的液晶聚合物。图 1(a)是含有分子间氢键作用的侧链液晶聚合物复合体系的结构模型。通常作为质子给体的聚合物与作为质子受体的分子间的氢键合作用,形成了具有液晶自组织特性的聚合物复合体系。图 1(b) 是这一结构模型的实例。很明显,聚合物的羧基上的氢原子与小分子化合物上的氮原子形成了分子间氢键。因而这一复合体系的介晶基团是含有分子间氢键合作用的扩展介晶基团(Extended Mesogen)。扩散介晶基团之间形成的如图 1(a) 所示的分子排布。Kato^[28]等对含有氢键的液晶聚合物复合体系的相行为进行了研究。图 2 是质子给体与质子受体间以

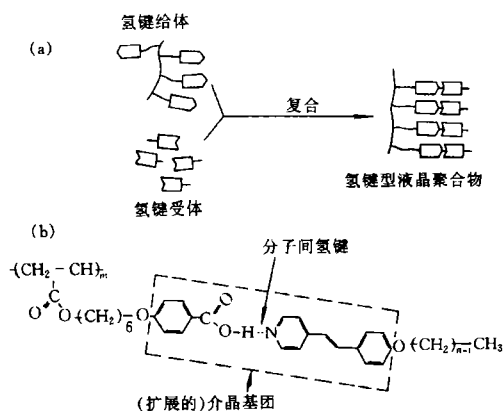


图 1 分子间氢键型液晶聚合物体系的结构示意图及实例^[8]

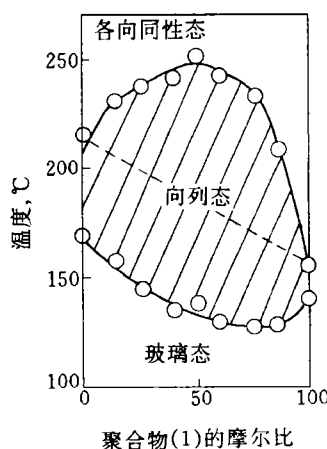


图 2 氢键给体与氢键受体的两相混合体系相图^[28]
不同比例复合所得到的液晶聚合物复合体系的相图。当质子给体与质子受体与等摩尔比复合时,体系液晶态的热稳定性最高。

总之,将分子间氢键作用引入液晶聚合物体系,已成为目前液晶聚合物分子设计的一个重要手段。通过调节质子给体与质子受体之间的配比,可以很方便地调节体系的相变温度,以满足不同功能对材料性质的要求。

2.2 离子间相互作用

传统的液晶聚合物中,介晶基团通常是由共价键连结到大分子链上。最近,Ujije^[11]发现,通过离子间相互作用也可将介晶基团连结到大

分子链上,所得到的液晶聚合物具有许多特殊的性质。Ujiie^[11]对离子型液晶聚合物(3)的研究表明,(3)可以形成互变 S_A 型液晶态。其液

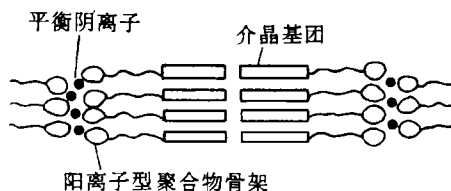


图3 离子型液晶聚合物的结构示意图及实例^[11]

晶态的分子排布模型如图3。其近晶相的层状结构是由介晶基团和离子组成。离子型液晶聚合物的一个非常有趣的性质是其液晶态的分子具有自发形成垂面排列取向的性质。也就是说,离子型液晶聚合物本身具有表面活性剂(垂面)的性质。Ujiie认为离子型液晶聚合物(3)之所以能形成垂面排列是由于其分子中的铵离子能与基片(玻璃)之间相互作用,垂直地吸附在基片上,进而起到了垂面处理剂的作用。这与在小分子液晶显示中用卤代烷基铵盐作为垂面处理剂的原理是一致的。图4形象地给出了两亲型

铵盐和离子型液晶聚合物在玻璃表面的垂面分子排列模型。

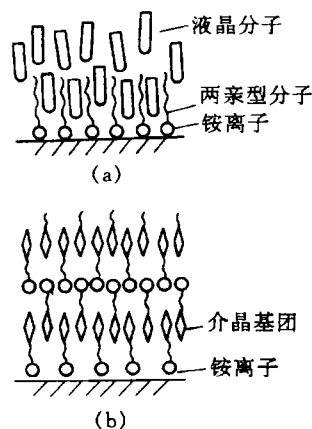


图4 离子型液晶聚合物在玻璃基片上的分子取向模型

离子型液晶聚合物的独特的性质加上它的良好热稳定性、体系中电荷的可流动性等为此种材料在光学材料和导电材料上的应用提供了可能。

2.3 电荷转移相互作用

按照分子轨道理论,通过电子给体(Donor)与电子受体(Acceptor)之间的电荷转移相互作用所形成的电荷转移络合物可看作是

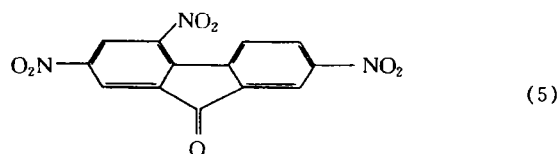
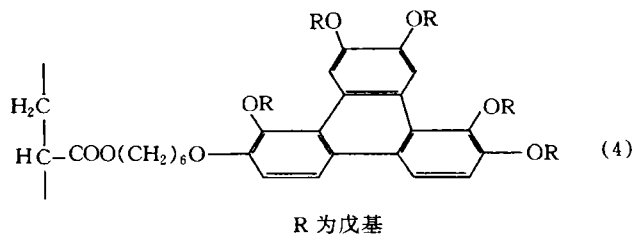


图5 盘状液晶聚合物(4)和非液晶化合物(5)的分子结构

D...A 络合物(由 Van der Waals 力稳定)与离子化的络合物 $D^+ \cdots A^-$ (由静电作用力稳定)的共振杂化。在液晶聚合物体系中引入电荷转移相互作用,不仅可以使液晶态的热稳定性提高,同时,也是实现液晶聚合物功能化的重要手段之一^[12~14]。

例如,在作为电子给体的盘状侧链液晶聚合物(4)中,引入作为电子受体的非液晶组分(5)所得到的(4)与(5)的复合物,在(50~170)℃的温度区间内表现出盘状液晶性。这是由于复合体系中的电荷转移相互作用的存在,使得盘状分子间排列的有序性提高,液晶态的

原理是利用两亲性分子的亲水基团(hydrophilic group)和疏水基团(hydrophobic group)在水亚相上的亲水能力不同,在一定表面压力下,两亲性分子可以在水亚相上形成规整排列,利用不同的转移方式,将水亚相上的膜转移到固相基质上所制得的单层或多层 LB 膜在非线性光学、集成光学以及电子学等领域^[16]有重要的应用前景。将 LB 技术引入到液晶聚合物体系,得到的液晶聚合物 LB 膜具有不同于 LB 膜和液晶的特异性。

Ringsdorf^[17,18]对两亲性侧链液晶聚合物 LB 膜内的分子排布特征进行了研究。聚合物(6)是两亲性聚合物,它在(58~84)℃呈现近晶

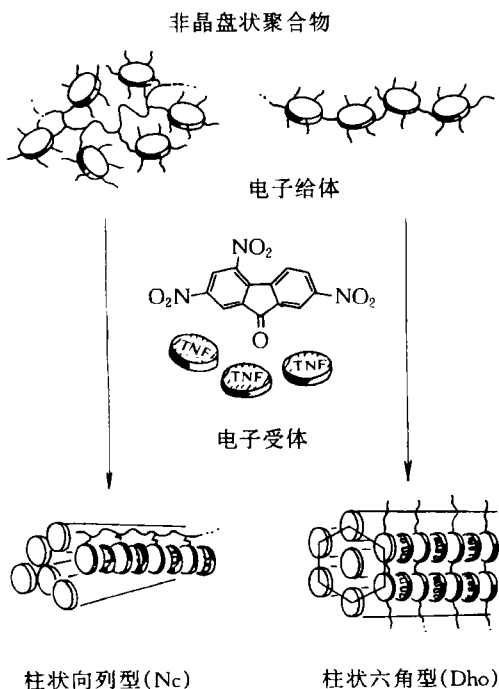
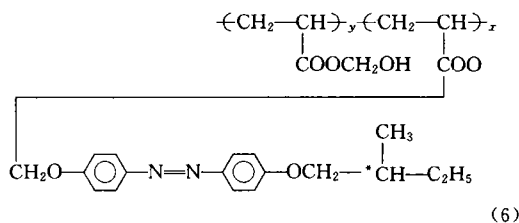


图 6 具有电荷转移相互作用的盘状液晶相的示意图^[12]

稳定性提高。图 6 是含有电荷转移相互作用的液晶聚合物复合体系的液晶态分子排列示意图。这种电荷转移液晶复合物可望在导电材料方面有较好的应用前景^[15]。

2.4 LB 技术

LB 技术是分子组装的一种重要手段。其



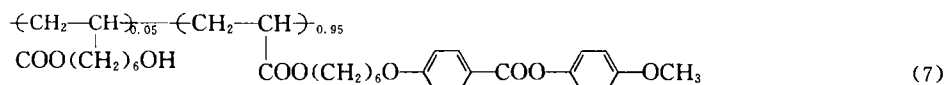
型液晶相。经 LB 技术组装的聚合物(6)在(60~150)℃呈现各向异性分子取向,其液晶态的分子排列稳定性大大提高(清亮点温度 T_d 提高 66℃)。液晶聚合物 LB 膜的另一特性是它的取向记忆功能。Ringsdorf^[18]对液晶聚合物 LB 膜的小角 X 射线散射研究表明,熔融冷却后的 LB 膜,仍然能呈现出熔融前的分子排布特征,表明经过 LB 技术处理的液晶聚合物对于分子间相互作用有记忆功能。有人预期^[19],高分子液晶 LB 膜的超薄性和功能性可望在波导领域有应用可能。

2.5 交联法

交联型液晶网络体(Liquid Crystal Networks)的研究已有十几年的历史^[20]。由于液晶网络体具有液晶的光学性质和液晶的取向性质,同时又兼有优良的热和机械稳定性,因而,液晶网络体成为目前研究的热点。预期液晶网络体在电子、铁电、压电等功能材料领域有可观的应用前景;同时,对液晶网络体的理论研究显示这种材料具有独特的结构和良好的机械特

性^[21~23]。

液晶网络体包括热固型液晶网络和液晶弹性体两种。液晶网络体可通过官能团之间的反应或利用 γ 射线辐照和光辐照的方法来制备。



空间分布来控制介晶基团的取向。

图7是交联型液晶聚合物取向记忆功能

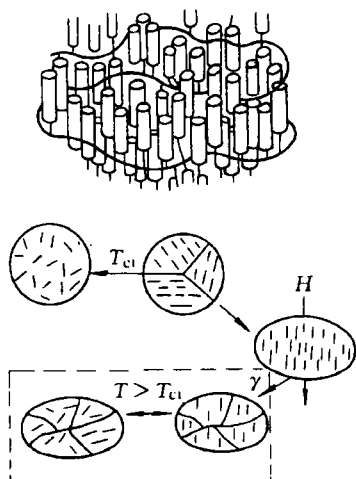


图7 交联型液晶聚合物的取向记忆功能示意图^[29]

示意图^[24]。在 T_{c1} 以上,侧链液晶聚合物处于各向同性态,此时,介晶基团和大分子链段均处于各向同性态。 T_{c1} 以下,介晶基团具有各向异性取向,体系具有 polydomain 结构。在磁场作用下,介晶基团沿磁场方向取向,大分子链段沿磁场方向的取向分布满足高斯分布,呈现椭球形。当对磁场取向态的液晶聚合物进行 γ 射线辐照时,大分子链间发生交联,使得介晶基团的空间取向结构被固定下来。由于体系的交联度小于0.1%,因而交联对清亮点 T_{c1} 及序参数 S 均无影响,交联只是起到了“固定”分子取向的作用。当将液晶弹性体升温到 T_{c1} 以上时,介晶基团的有序排列消失,呈现各向同性态,但由于交联所

例如,在液晶聚合物(7)中引入交联剂(8),通过(7)与(8)之间的化学反应,就可得到交联型液晶弹性体。这种液晶弹性体具有取向记忆功能,其取向记忆功能的实质是通过固定大分子链的

导致的大分子链的构象各向异性,体系无法达到真正的各向同性态,将体系冷却到 T_{c1} 以下时,体系又恢复了磁场交联下的取向结构。因而,液晶弹性体具有取向记忆功能。

液晶网络体的独特结构决定了它有许多不同于线性液晶聚合物的性质。例如,液晶弹性体的介晶基团具有在压力作用下的取向特性^[24];利用液晶弹性体可制备出具有 monodomain 结构的材料^[25];另外,液晶弹性体的独特的动态力学性质使其可用作气体渗透膜^[26];Zentel^[2]等对手性液晶弹性体的研究表明,利用手性液晶弹性体的铁电性、压电性及取向稳定性,可制成双稳态显示装置。总之,液晶弹性体的独特结构和功能显示了其在电子材料及高级复合材料方面的极大应用潜力。

3 参考文献

- 1 Morgan P W. *Macromolecules*, 1977, 10: 1381
- 2 Bair T I, Morgan P W, Killian F L. *Macromolecules*, 1977, 10: 1396
- 3 Kwolek S L, Morgan P W, Schaefgen J R, Gulrich L W. *Macromolecules*, 1977, 10: 1390
- 4 Panar M, Besete L F. *Macromolecules*, 1977, 10: 1401
- 5 Shibaev V P, Plate N A. *Pure & Appl Chem*, 1985, 57 (11): 1589
- 6 Finkelmann H. *Polymer liquid crystals*. New York: Academic Press, 1982. 35
- 7 Jeffrey G A. *Acc Chem Res*, 1986, 19: 168
- 8 Murthy N S, Aharoni S M. *Macromolecules*, 1992, 25: 1177
- 9 Finkelmann H, Ringsdorf H, Wendorff J H. *Makromol Chem*, 1987, 179: 273
- 10 Kato T, Kihara H. *Macromolecules*, 1992, 15: 6836

- 11 Ujiie S, Imura K. Chem Lett, 1991, 1969
- 12 Ringsdorf H, Wustefeld R, Zerta E, Ebert M, Wendorf J H. Angew Chem Int Ed Engl, 1989, 28: 914
- 13 Benges H, Renkel R, Ringsdorf H, Baehr C, Ebert M, Wendorf J H. Makromol Chem Rapid Chem, 1991, 12: 439
- 14 Bengs H, Ebert M, Karthaus O, Kohne B, Praefcke K, Ringsdorf H, Wendorf J H, Wustefeld R. Adv Mater, 1990, 2: 141
- 15 Piechocki C, Simon J, Skoulios A, Guillon D, Weber P. J Am Chem Soc, 1982, 104: 5245
- 16 Girling I R, Cade N A, Colinsky P V, Earls J D, Gross G H, Peterson I R. Thin Solid Films, 1985, 132: 101
- 17 Penner T L, Schildkraut J, Ringsdorf H, Schuster A. Macromolecules, 1991, 24: 1041
- 18 Ringsdorf H, Schlarb B, Venzmer J. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27: 113
- 19 Vickers A J, Tredgold H, Hodge P, Khoshdel E, Girling I. Thin Solid Films, 1985, 134: 43
- 20 Barclay G G, Ober C K. Prog Polym Sci, 1993, 18: 899
- 21 De Gennes P G. Phys Lett, 1969, A28: 725
- 22 Warner M, Celling K P, Vilgis T A. J Chem Phys, 1988, 88: 4008
- 23 Celling K P, Warner M. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 155: 539
- 24 Finkelmann H, Koch H J, Gleiss W, Rehage G. Makromol Chem Rapid Commun, 1984, 5: 287
- 25 Kupper J, Finkelmann H. Makromol Chem Rapid Commun, 1991, 12: 717
- 26 Modler H, Finkelmann H. Ber Bunsenges Phys Chem, 1990, 94: 836
- 27 Zentel R, Kapitzka H, Kremer F, Valleriën S U. Liquid Crystalline Polymers. ACS Symp Ser 435. Washington: American Chemistry Society, 1990
- 28 Kato T, Frechet J M. Macromolecules, 1989, 22: 3818; 1990, 23: 360
- 29 Plate N A, Kulichikhin V G, Talroze R V. Pure & Appl Chem, 1991, 63(7): 925

Molecular Design and Function of New Types of liquid Crystalline Polymers

Li Min, Zhou Enle, Xu Jiping

(Polymer Physics Laboratory of Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Summary Molecular design method of preparing new types of liquid crystalline polymers was presented, the unique properties and the functions of the new types of the liquid crystalline polymers prepared by introducing intermolecular H - bond, ion interaction and intermolecular charge transfer interaction were reviewed. The properties and the structure of the liquid crystalline LB films and LC elastomers which were promising for application in optic and electronic devices were also discussed.

Key words New types LCPs, Molecular design, Molecular arrangement