

刚性链侧链型液晶高分子(甲壳型液晶高分子)研究进展^{*}

周其凤

(北京大学化学学院高分子科学与工程系, 北京, 100871)

提要 普通的侧链型液晶高分子属柔性链高分子, 而“甲壳型液晶高分子”虽从化学结构看属于侧链型液晶高分子, 其性质却和典型的主链型液晶高分子相似, 具有很大的分子链刚性。本文介绍了“甲壳型液晶高分子”这一科学概念及其研究进展, 并对尚待解决的问题进行了探讨。

关键词 液晶高分子, 甲壳型液晶高分子, 链刚性, 聚[2, 5-双(4'-甲氧基苯甲酰氧) 苯乙烯], 聚(乙烯基对苯二甲酸二苯酯), 聚(乙烯基对苯二甲酸双环己酯), 热致液晶, 溶致液晶, 构象持久长度

引言

笔者在《高分子通报》1991 年第 3 期第 160~161 页发表了一篇题为“刚性侧链型液晶高分子与含二维液晶基元的液晶高分子”的短文, 指出我们“曾在 1987 年提出了 Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer (MJLCP) 的概念”, “MJLCP 概括了一类新的液晶高分子。这类高分子属于侧链型, 可由烯类单体经链式聚合制得, 因而容易得到高分子量产物, 产物的分子量分布也有可能得到控制, 因此具有上述柔性侧链型液晶高分子的一些优点, 但是, 与柔性侧链型液晶高分子不同的是, MJLCP 分子中的刚性液晶基元是通过腰部或重心位置与主链相联结的, 在主链与刚性液晶基元之间不要求联结基团或 Spacer。由于在这类液晶高分子的分子主链周围空间内刚性液晶基元的密度很高, 分子主链被由液晶基元形成的外壳所包裹并被迫采取相对伸直的刚性链构象。因此, 我们可以将这类高分子称为刚性侧链型液晶高分子。”

值得注意的是, 《高分子通报》编辑部在刊载这篇短文时破例加了一个[编者按]: “在本文中周其凤同志根据本人积累的研究经验和对液晶高分子结构的认识, 提出了两个新概念, ……并给出了相应的定义和实验依据, 但有些学者认为含侧链的液晶高分子迄今尚无充分数据证实其为刚性侧链; ……等不同异议, 本刊将此文刊出的目的在于倡导创新活跃学术思维引起争论。至于哪种概念或提法更符合客观实际, 更有利于推动本领域学科的发展则有待更多的实践实验。”

数年后的今天重读上述文字和编者按, 深感《高分子通报》主编当时敏税的学术眼光和高度负责而谨严的科学求实精神; 作为那篇短文的作者, 也应该对那场争论中提出的问题作出进一步交代。文中提出的“含二维液晶基元的液晶高分子”的设想, 已经成功地指导了约 170 个含二维液晶基元的液晶高分子的合成, 本文不作进一步讨论。至于 Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer (MJLCP), 它在合成方面的进展以及是否已取得充分证据证实其分子链为刚性, 将是本文的重点。

1 MJLCP 或“甲壳型液晶高分子”的提出

作者、黎惠民、冯新德三人在 1987 年在 Macromolecules 的第 20 卷第 1 期第 233~234 页发表了一篇简短的通讯文章, 创造并使用了“Mesogen-Jacketed Polymer”这个英语词汇。数年后, 笔者根据此类液晶高分子的结构特征, 即在大分子链周围存在着密度或浓度很高的刚性液晶基元, 以及 Jacket 一词的谐音, 将“Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer” (MJLCP) 译成“甲壳型液晶高分子”。笔者曾对此译法颇为得意, 但遗憾的是, 它使不知内情的读者望文生义, 以为与自然界丰富存在的甲壳素有关。不过, 它的英文却不坏, 以至英、美等国中其母语为英语的学者都接受并开始使用这个词汇。英国皇家学会会员、Hull 大学教授 G·W·Gray 等早在 1991 年就开始引用 MJLCP 模型, 而最近的一个例子, 是美国 Cornell 大学的 Christopher Ober 教授, 他索性把 MJLCP 写进了论文的题目;

"Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers via Stable Free Radical Polymerization".

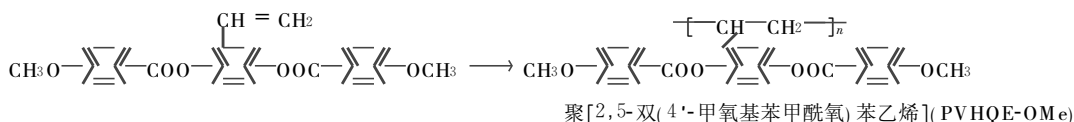
在我们提出 MJLCP 之前,液晶高分子被分为两种基本类型,即液晶基元位于主链的主链型和以液晶基元为侧链基本成分的侧链型。由于这样的分子构造和液晶基元固有的刚性,主链型液晶高分子一般是刚性或半刚性的;液晶性芳香族聚酯、聚酰胺、聚苯并噻唑等属于这一类型。与此相对应,侧链型液晶高分子则有较大的链柔性;这是因为,根据德国科学家 H·Finkelmann 和 H·Ringsdorf 等的理论(下文简称"F-R 去偶合理论"),以液晶基元为侧基时,应该在主链和液晶基元之间插入一段柔性成分以排除主链热运动对液晶基元有序排列的干扰,否则将难以实现液晶性。该 F-R 柔性链段去偶合理论是液晶高分子科学发展的里程碑,它使侧链型液晶高分子的分子设计从必然王国进入自由王国。

F-R 去偶合理论挑明了在侧链液晶高分子中一对矛盾对立运动的存在:主链倾向于采取无规构象而液晶基元则要求采取取向有序的液晶态聚集结构。如果主链和液晶基元不能分别形成各自的相区(事实如此),则视这两种运动力量的相对强弱,要么主链屈服于液晶基元的作用而牺牲部分构象熵并生成液晶相,要么液晶基元屈服于主链的运动而采取无序构象。F-R 在主链和液晶基元之间插入一段柔性间隔成分的方案,是以柔性成分为缓冲中介以减弱乃至消除主链热运动对液晶基元取向的干扰。只要使用了足够柔顺的间隔成分,不论液晶基元是从末端还是其它部位与主链相接,都有可能实现液晶基元取向的液晶相。

但是,如果液晶基元与主链的连接是通过液晶基元的腰部(质心)实现的,主链热运动对液晶基元的作用(干扰)应该远小于连接部位是末端(最大程度地偏离质心)的情况,从而可以不采用柔性间隔段也能实现液晶相结构。此时,由于液晶基元的体积和刚性都很大,它们将尽可能使主链伸直以便充分利用主链四周的空间。以聚(2,5-双[4'-甲氧基苯甲酰氧]苯乙烯)为例。该聚合物可以看作一个聚乙烯,但在它的主链上每隔一个碳(或 0.25nm)就被接上了一个长 2.5nm、粗 0.5nm 的刚性棒状液晶基元。如此稠密的液晶基元势必迫使高分子主链尽可能伸直以满足液晶基元对空间的要求,并在主链周围形成一个由液晶基元构成的"壳"。这是一个液晶基元占优势的体系,它迫使主链伸直,而主链运动对液晶基元的干扰则退到了次要地位。这就是甲壳型液晶高分子的构想。甲壳型液晶高分子和 F-R 理论是两种互为逆向的思维产物,它们都是在液晶高分子领域具有重要意义的发展。按照 F-R,可以得到具有较大分子链柔性和相变温度较低的侧链型液晶高分子,它们在信息技术领域有应用前景;按照甲壳型液晶高分子,可以得到具有明显分子链刚性和液晶相热稳定性很高的液晶高分子,它们以液晶基元为侧基,这一点与侧链型液晶高分子相似,但在链刚性和液晶相热稳定性上却完全不同于普通侧链型液晶高分子而与刚性主链型液晶高分子相似。因此,除了上述意义,甲壳型液晶高分子还沟通了侧链型和主链型两类液晶高分子的联系,对深入阐明液晶性质的分子结构基础具有重要意义。此外,由于刚性主链型液晶高分子都是通过缩合聚合制得的,不仅对单体的纯度和配比有更严格的要求,而且难以控制产物的分子量分布;而甲壳型液晶高分子可以通过烯类单体的链式聚合实现,因而比较容易得到高分子量,并有可能通过选择聚合手段(如活性聚合)使产物的分子量和分子量分布都得到控制。

2 MJLCP 的合成与基本性质

根据前面的讨论,甲壳型液晶高分子的基本结构设计是相当直接的,以聚[2,5-双(4'-甲氧基苯甲酰氧)苯乙烯]为例:



它的单体是通过乙烯基氢醌的酯化反应得到的,可以看作是被一个刚性芳香酯结构的液晶基元取代的乙烯,液晶基元与乙烯基之间只用一个共价单键连接而未引入任何其它柔性过渡成分。实验证明,该单体容易发生自由基引发聚合(如用 AIBN 引发)得到高分子量的目标产物。

如图所示,在该聚合物链上,每一个重复链节都有一个体积庞大而刚性的液晶基元,它是通过腰部直接连接到

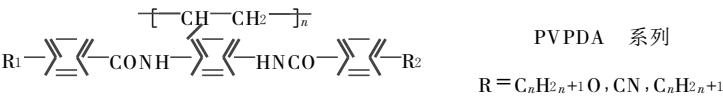


表 2 PVPDA 系列甲壳型液晶高分子的
分子量(*M*_n)、分子量分布(*M*_w/*M*_n)、玻璃化转变温度(*T*_g)

PVPDA	R ₁ , R ₂	<i>M</i> _n × 10 ⁻⁴	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	<i>T</i> _g /°C	注
PVPDA-1	OCH ₃	5.26	2.63	240~295	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g
PVPDA-2	OC ₂ H ₅	3.07	2.33	240~285	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g
PVPDA-4	OC ₄ H ₉	3.08	2.95	230~270	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g
PVPDA-8	OC ₈ H ₁₇	2.49	1.77	210~250	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g
PVPDA-2'	C ₂ H ₅	5.67	3.39	260~310	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g
PVPDA-4'	C ₄ H ₉	2.48	3.50	240~280	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g
PVPDA- 2, CN	R ₁ = OC ₂ H ₅ R ₂ = CN	3.86	2.33	250~300	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g
PVPDA- 2, * 5	R ₁ = OC ₂ H ₅ R ₂ = O * C ₅ H ₁₁	3.22	2.86	240~280	<i>T</i> _{N-I} ≈ <i>T</i> _g

明显增强,但达到 *T*_g 的上限温度时双折射完全消失。WAXS 实验表明,在 *T*_g 温区,样品(以 PVPDA-1 为例)在 2θ = 5.4° 发生衍射,衍射强度先随温度升高增强而后减弱直至消失。可见在上述温区内的确发生了分子的自发取向和取向消失的过程。由于 PVPDA 和 PVHQE 两个系列 MJLCP 的区别只在于液晶基元内苯环间的连接基团,前者用了酰胺基 CONH 和 HNCO,后者用了酯基 COO 和 OCO,因此应该从液晶基元间形成氢键的可能性来考虑结构对液晶相稳定性的影响。从 WAXS 结果看,高温各向同性相的 PVPDA-1 及其淬冷至室温的样品不但不发生小角度衍射,其在广角区的散射角也较大,2θ 约 21°~22°,相应的周期间距约 0.47nm,而在 *T*_g 温区的双折射样品不仅在 2θ = 5.4° 发生衍射,其大角度区的散射也明显增强,散射角也移向了较小的角度,2θ 约 19°~20°,平均间距增至约 0.5nm。根据对芳纶的研究结果,全对位取代的聚芳酰胺形成有效氢键的分子间距为 0.515nm,分子链平行取向。据此可以推测,处于双折射相态的 PVPDA-1 中氢键较多,液晶基元间的平均距离较大,而非双折射相中氢键较少,液晶基元间的平均距离也较小。看来,氢键的形成虽然拉开了液晶基元间的距离,但却促进了液晶基元的平行取向和液晶相的生成。然而,PVHQE 不产生氢键,其液晶相却远比 PVPDA 的液晶相更加稳定。如何解释这些实验现象,尚待更深入的研究。

PVTAE 系列 MJLCP 与 PVHQE 系列相比,分子结构上的差别很小,只在液晶基元中酯基碳氧原子的顺序不同;在 PVTAE 中两个酯基是 -O-CO- 和 -CO-O-,在 PVHQE 中是 -CO-O- 和 -O-CO-。两者在液晶基元的尺寸上不应有明显差别。事实上,两系列高分子确有共性,它们都不结晶,都能生成非常稳定的液晶相。在研究过的样品中,清亮点都在样品热分解温度以上。两系列高分子在性质上也有区别,主要是某些 PVTAE 高分子需要将温度升到明显高于软化温度后才出现双折射。如 PVTAE-6 在 120℃ 软化,但在此温度下双折射的发展非常缓慢,需将温度升至 170℃ 双折射才会迅速变得很强。PVTAE-3,4,5 几个样品的表现也很类似。是否因为这些高分子有异常的黏弹性质,需进一步研究。

从以上讨论可见,在液晶基元与乙烯基之间只用一个共价单键相连接的甲壳型液晶高分子中,作为液晶基元的侧基的结构变化可能带来性质上的明显区别,若侧基的结构和性质变化很大,则可能使其产生的甲壳效应降到很低甚至完全丧失。比如,已知下式所示的聚(乙烯基对苯二甲酸二苯酯),P(DPVT)即表 3 聚合物 PVTAE-H,是

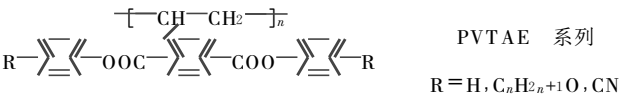
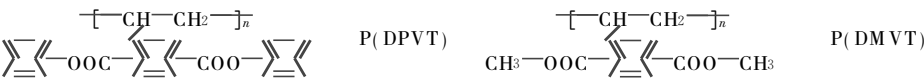


表 3 PVTAE 系列甲壳型液晶高分子的
分子量 (Mn)、分子量分布 (Mw/Mn)、玻璃化转变温度 (Tg)

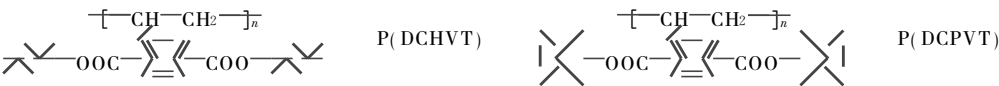
PVTAE	R	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	T _g (°C) *	Remark
PVTAE-H	H	8.6	1.8	131(175)	T _i >300℃
PVTAE-1	OCH ₃	2.0	2.5	118(160)	T _i >300℃
PVPDA-2	OC ₂ H ₅	1.3	3.9	104(145)	T _i >300℃
PVTAE-3	OC ₃ H ₇	2.3	2.8	98(135)	T _i >300℃
PVTAE-4	OC ₄ H ₉	3.3	2.4	98(124)	T _i >300℃
PVTAE-5	OC ₅ H ₁₁	9.3	2.8	98(120)	T _i >300℃
PVTAE-6	OC ₆ H ₁₃	4.3	2.3	95(120)	T _i >300℃
PVTAE-7	OC ₇ H ₁₅	5.3	2.6	102(270)	T _i >300℃
PVTAE-8	OC ₈ H ₁₇	3.5	2.0	117(270)	T _i >300℃
PVTAE-CN	CN	* *	* *	178(235)	T _i >300℃

* 括弧前的数据由 DSC 测定,括弧中的数据是用偏光显微镜观察开始出现双折射的温度;
* * 不溶于 THF,分子量未测。

液晶高分子,而聚(乙烯基对苯二甲酸二甲酯) (PDMVT) 不是。



因此,关于分子结构与甲壳效应关系的研究仍有待深入。最近,我们合成了如下两个聚合物 P(DCHVT) 和 P(DCPVT),主链仍为聚乙烯,侧基则分别采用了对苯二甲酸二环己酯和对苯二甲酸二环戊酯:



已知环己烷和环戊烷的刚性都比苯小而柔性较大,也未见有用对苯二甲酸二环己酯或对苯二甲酸二环戊酯作为液晶基元的报道。事实上,这两个化合物都不是液晶,前者熔点(95~96) °C,后者熔点(118~119) °C,熔融后都不能生成液晶相。但是,与对苯二甲酸二甲酯相比,它们无论是从刚性还是从分子的长径比以及可极化性等各种因素看,都更加接近对苯二甲酸二苯酯。因此,可以将它们当作结构和性质均介于对苯二甲酸二苯酯和对苯二甲酸二甲酯之间的两个化合物,以它们做侧基可能得到其甲壳效应比对苯二甲酸二苯酯低但仍高于对苯二甲酸二甲酯的聚合物体系。再者,两者的乙烯基代产物,乙烯基对苯二甲酸二环己酯和乙烯基对苯二甲酸二环戊酯都是熔点低于室温的非液晶化合物,对照它们与其聚合物的性质也有助于评价高分子化对生成液晶相所起的作用。

初步研究发现,P(DCHVT) 和 P(DCPVT) 都是液晶高分子。P(DCHVT) 的 T_g 为 99℃,比 P(DPVT) 的 T_g131℃低,说明以柔性较高的二环己酯为侧基时分子链刚性比以刚性较高的二苯酯为侧基的分子链刚性低。与前面讨论的 PVTAE-6 类似,P(DCHVT) 需在高于 T_g 的 140℃左右才显示很强的双折射,但与其它 MJLCP 相似,P(DCHVT) 的液晶相很稳定,直至 300℃样品开始发生热分解也不见清亮点转变。P(DCPVT) 在 120℃开始软化并生成液晶相,其 T_i 等于 267℃。显然,按照甲壳型液晶高分子的分子设计,即使以对苯二甲酸二环戊酯这个具有明显柔性的结构作侧基,也能得到液晶性高分子。不过,毕竟由于环戊烷的柔性很大,对苯二甲酸二环戊酯比其它液

晶基元如如对苯二甲酸二苯酯或对苯二甲酸二环己酯所产生的甲壳效应的确有所降低,已不足以将液晶相稳定到 300℃ 以上。

值得指出的是,迄今合成的 MJLCP 都有较高的分子量,说明单体双键上长大而刚性的取代基并没有影响单体的聚合活性。最近,宛新华等对乙烯基对苯二甲酸双(甲氧基苯)酯(表 3 聚合物 PVTAE-2 的单体)的“活性”自由基聚合进行了研究,发现该 MJLCP 单体的聚合速度比同条件下苯乙烯的聚合速度更高,并得到了窄分子量分布聚合物。美国 Cornell 大学 Ober 等研究对苯二酚双(4'-丁基苯甲酸)酯(表 1 聚合物 PVHQE-4' 的单体)的活性聚合,同样发现聚合速度很快,聚合物的分子量随转化率升高,分子量分布可控制在 1.1~1.4 之间。宛新华等还利用活性聚合制备了聚苯乙烯和聚乙烯基对苯二甲酸双(4-甲氧基苯)酯的嵌段共聚物。MJLCP 的乙烯基类单体的活性聚合为合成各种结构和分子量可控的甲壳型液晶高分子及其共聚物提供了可能,这也是笔者在《高分子通报》1991 年第 3 期发表的那篇短文所预期的。

3 MJLCP 链刚性与结构研究

表 1~3 显示, MJLCP 的 T_g 一般均高于 PS, PMMA 和 PET 等的 T_g , 它们的液晶相的热稳定性都很高。这些结果已经表明, MJLCP 分子与主链型液晶高分子类似,具有非同寻常的链刚性和稳定的液晶性。

MJLCP 在性质上与刚性较大的主链型液晶高分子相似而不同于柔性链侧链型液晶高分子的进一步的有力证明,是其液晶相经剪切取向后能形成条带织构。刚性大的溶致性液晶高分子和热致性液晶高分子都能生成条带织构,而从未发现侧链型液晶高分子的条带织构。这是因为,条带织构的形成首先需要高分子链采取稳定的平行排列生成取向微纤,然后发生取向松弛和微纤的锯齿状重排,微纤内分子链的平行取向在松弛前后得到保持。因此,分子链是否能保持稳定的平行取向是生成条带织构的基本条件,是主链型液晶高分子可以而侧链型液晶高分子不生成条带织构的原因。徐懋等和周其凤等于 93 年分别报道了他们观察到聚[2,5-双(4'-甲氧基苯甲酰氧)苯乙烯(PVHQE-1)]以及聚[2,5-双(苯甲酰氧)苯乙烯](PVHQE-H)等甲壳型液晶高分子的液晶相条带织构的结果。如果从液晶基元是侧基的角度将 MJLCP 看成侧链型液晶高分子,则甲壳型液晶高分子是最先被发现具有条带织构的侧链型液晶高分子。

高分子稀溶液的黏度性质和高分子链在稀溶液中的构象持久长度是评价高分子链刚性的更直接的量度。宛新华等曾对 PVHQE-1 进行了分子量分级并测定了不同级分样品在良溶剂 THF 中的性质,从特性黏度与分子量关系的 Mark-Houwink-Sakurada 方程发现指数因子 $\alpha=0.82$, 高于柔性链高分子的 α 利用静态光散射和 Bohdanecky 理论处理发现构象持久长度 q 约为 12nm, 远高于柔性链高分子的 1nm 量级而与刚性链高分子的 q 值相当。作为参照,已知由 4-羟基苯甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二酸和对苯二酚按照摩尔比 6:2:2:4 所合成的刚性全芳族液晶共聚酯的 q 也是 12nm。

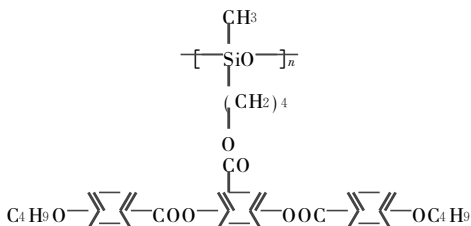
在用 ^1H NMR 表征 MJLCP 分子链结构时曾一再令作者难堪的是,核磁谱图中观察不到分子主链的信号,因而不能用核磁共振为分子的化学结构提供证据。徐懋等认为, MJLCP 分子主链信息的减弱或消失是主链运动严重受阻的结果。他们的研究发现, MJLCP 分子的 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱不仅没有主链的信号,而且侧基谱峰也都发生了明显的宽化,谱峰的半高宽高达 (100~120) Hz, 而一般主链型和侧链型液晶高分子的谱峰半高宽不过 10Hz 左右。事实上,在此之前, Bovey 等已经在研究聚(γ -苄基-L 谷氨酸)以及其它刚性链高分子时发现了这种因分子链刚性而引起的核磁共振谱峰宽化或消失的现象。徐懋等的结果进一步说明,即使是在稀溶液中, MJLCP 分子也是相当刚硬的,围绕主链化学键的旋转以及围绕液晶基元与主链碳相连的 C-C 键的旋转都是严重受阻的。

徐懋等还利用 WAXD 结合分子模拟研究了 PVHQE-1 取向样品的结构。得到的 X 射线衍射图上可看到赤道线上 $2\theta=5.89^\circ$ ($d=1.67\text{nm}$) 的相当尖锐的衍射峰和子午线上 $2\theta\approx 21^\circ$ ($d\approx 0.47\text{nm}$) 的非常弥散而且较弱的散射。他们给出的图象是,分子链采取 TGTG' 型伸直构象而平行排列,液晶基元则倾向于与主链垂直并围绕在主链的周围,使分子整体表现为刚棒的形状。发生在赤道线上的小角度 X-射线衍射是平行排列的分子链间有序性的反映,而发生在子午线上的大角度弥散衍射则是液晶基元间排列有序性较低的反映。最近, Pragliola 和 Ober 等对 PVHQE-4' 的研究有类似的结果,他们所测量出的分子链取向序参数为 $\langle P_2 \rangle = 0.50$, 而作为液晶基元的侧基的取向序参

数为 $\langle P_2 \rangle = 0.34$, 液晶基元的取向程度虽低于主链, 但并非完全无序。根据 $\langle P_2 \rangle = (\frac{3}{2}) \cos^2 \theta - 1/2$, 完全有序时 $\langle P_2 \rangle = 1$, 而完全无序时 $\langle P_2 \rangle = 0$ 。

上述讨论是针对主链与侧基间除一个化学键外无任何其它连接基团的 MJLCP 的。前面曾提到, 甲壳效应当与连接基团有关。此外, 液晶基元与主链间的取向关系也一定会受到连接基团的影响。在上述不存在连接基团的情况下, 与主链相接的中心苯环是 1, 2, 5-三取代的, 2, 5-位即对位于构成直棒状液晶基元, 1-位与主链相连。此种结构和化学键角间的相互关系使得液晶基元难以采取与分子主链平行取向的构象, 而倾向于以一个较大的角度与主链相交, 但也不会相互垂直。上述徐懋等测定的 $d = 1.67 \text{ nm}$ 远短于液晶基元的长度 2.3 nm , 说明液晶基元与分子主链并不是垂直相交的。可以想见, 如果在液晶基元与主链间引入适当柔顺的连接基团, 两者采取基本一致的平行取向是可能的。

法国 Hardouin 等合成并用小角中子散射技术研究了如下以柔性聚硅氧烷为主链, 对苯二酚双(4'-丁氧基苯甲酸)酯为液晶基元侧基, 以 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_4-$ 为柔性连接基团的甲壳型液晶高分子 $\text{P}_{1,4,4}$:



他们发现, 尽管聚硅氧烷本属柔性链高分子, 聚合物 $\text{P}_{1,4,4}$ 主链在液晶相的构象却是明显地被拉长了的, 整个分子外形为各向异性, 沿外磁场方向的尺寸数倍于垂直方向, 且主链和液晶基元都倾向于与磁场平行取向。他们还发现, 如果使柔性间隔段的 $-(\text{CH}_2)_4-$ 进一步增长为 $-(\text{CH}_2)_6-$, 聚合物外形的上述特征依然存在, 只不过因甲壳效应有所降低而使两个方向的尺寸比以及液晶相热稳定性 (T_i) 有所下降而已。他们改变聚硅氧烷主链为聚丙烯酸酯主链进行

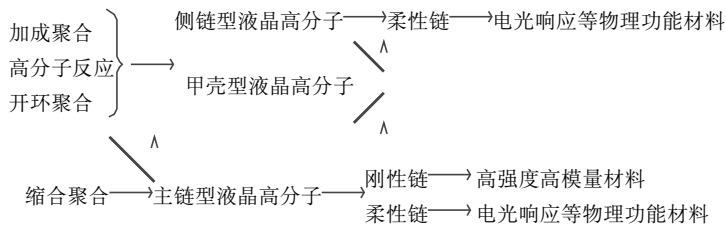
同样研究, 得到了同样的结论。正是基于上述成果, Hardouin 等声明是他们最先用中子散射技术在分子链的尺度上证明了此类液晶高分子的甲壳型结构。

英国人 Gray 和 Richardson 等的研究支持上述结论。他们的聚合物同样有聚硅氧烷主链和柔性间隔段, 但液晶基元的连接部位(肩部)偏离重心稍远些。这种肩部连接的聚合物与腰部连接者相比, 由于主链热运动对液晶基元产生的作用力矩较高, 使液晶相的热稳定性明显下降, 清亮点普遍不超过 100°C 。对外磁场作用下取向样品的 X 射线衍射研究发现, 在液晶相主链和液晶基元侧基均倾向于沿外场取向, 分子外形取棒状, 但与 Hardouin 等人的聚合物相比, 由于偏离重心的肩部连接, 整个分子的外形尺寸的长径比相对小些。Gray 等也发现, 分子链的甲壳结构与柔性间隔段的长度有关, 柔性间隔段过长将引起甲壳结构的崩塌。

除了上述高数值的玻璃化转变温度、分子量黏度方程指数、构象持久长度、液晶相清亮点温度、分子外形的长径比, 以及能够产生条带织构等表征分子链刚性的判据之外, 甲壳型液晶高分子链刚性还可以通过溶致液晶性得到表达。已知只有刚性链的液晶高分子如聚对苯二甲酰对苯二胺、聚苯并噻唑等能够生成溶致液晶。甲壳型液晶高分子有良好的溶解性质, 为研究其溶致液晶性提供了条件。我们发现, 尽管 PVHQE 系列高分子是非结晶性的, 其浓溶液也不显示液晶相应有的光散射特征, 由溶液制得的样品膜却全都显示有液晶相结构的双折射和高分子液晶膜的特征织构。据此可以断定, 在干燥和成膜过程的最后阶段一定生成了溶致液晶。对 PVPDA 系列的研究进一步表明, 由于其液晶基元的芳酰胺结构所导致的更高的分子链刚性, 它们不仅能与 PVHQE 高分子一样形成具有高分子液晶相织构的双折射膜, 还能溶解于干燥的 DMF 等极性溶剂生成液晶溶液。以聚[乙炔基-2, 5-双(4'-甲氧基苯甲酰)对苯二胺](表 2 聚合物 PVPDA-1) 为例, 室温条件下重量浓度为 0.2% 的溶液开始显示双折射, 双折射强度随浓度不断增强直至在 $\sim 4\%$ 浓度时体系转变为凝胶。和其它溶致液晶一样, PVPDA-1 的液晶溶液也表现出热致液晶性, 浓度为 0.2% 的液晶溶液的清亮点为 75°C , 而浓度 0.51% 的溶致液晶相的清亮点是 90°C , 浓度越高液晶相越稳定。

至此, 甲壳型液晶高分子的分子链刚性已经得到了充分证明。研究甲壳型液晶高分子的目的和意义, 当然不只在证明其分子链刚性。笔者希望通过对 MJLCP 的研究, 不仅能为深入认识物质结构与性能关系这个永恒的科学主题作出贡献, 也希望能够因此发展出一些有用的新材料。考察如下所示的各种可能性可以看到, 我们迄今所完成的工作, 只不过是利用烯类单体的自由基聚合成功地合成了若干系列的甲壳型液晶高分子, 并用各种手段表征了它们的液晶性质, 证明了它们类似于主链型液晶高分子的链刚性。新的甲壳型液晶高分子有待设计与合成, 不同的

制备反应有待于合理利用以制备结构得到严格控制的高分子,对甲壳型液晶高分子的各种加工和应用性质的研究有待深化和发展,具有实际应用价值的甲壳型液晶高分子尚待发现。最后,甲壳型液晶高分子虽有区别于其它物质的独特结构和性质并独成系统,但又不是一个简单或孤立的物质门类,笔者相信通过对它的研究必将进一步深化人们对物质液晶态结构与性质的分子基础和超分子基础的认识和理解,也希望拙文的发表既有助于澄清关于甲壳型液晶高分子的争论,又能激起人们对液晶高分子和高分子液晶态的兴趣。



4 参考文献

- 1 Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20:233
- 2 Zhou Q F, Zhu X L, Wen Z Q. *Macromolecules*, 1989, 22:49
- 3 周其凤, 高分子通报, 1991, 3:160
- 4 Hardouin F, Mery S, Achard M F, et al. *J Phys II*. 1991, 1:511
- 5 Zhou Q F, Wan X H, Zhu X L, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 231:107
- 6 Cherodian A S, Hughes N J, Richardson R M, et al. *Liquid Crystals*, 1993, 14(6) :1667
- 7 Xu G, Hou J, Zhu S, et al. *Polymer*, 1994, 35(25) :5441
- 8 Zhou Q F, Wan X H, Zhang D, Feng X D. In *Liquid-Crystalline Polymer Systems*, Sayev A I I, Kyu T, Cheng S Z D, ed., ACS, Washington, D. C, 1996, p344~357
- 9 Wan X H, Tu Y F, Zang D, Zhou Q F. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1998, 16(4) :377~380
- 10 Pragliola S, Ober C, Mather P T, Jeon H G. *Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers via Stable Free Radical Polymerization*, Submitted to *Macromolecule Chemistry and Physics*
- 11 Zhang D, Liu Y X, Wan X, Zhou Q F. *Synthesis of a new side-chain type liquid crystal polymer poly(dicyclohexyl vinyl-terephthalate)*, *Macromolecules*, 1999, 32:4494

Progress in Study of Mesogen-jacketed Liquid Crystalline Polymers

Zhou Qifeng

(*Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Summary The side-chain type liquid crystalline polymers are normally flexible chain polymers. However, because of the unique molecular architecture the mesogen-jacketed liquid crystalline polymers are rigid (or semi-rigid) chain polymrs even if they have mesogenic units as side groups as it is in the flexible side -chain type liquid crystalline polymes. In other words, mesogen-jacketed liquid crystalline polymrs are side-chain type polymers when viewed from the point of chemical structures, they are main-chain type polymers when viewed from their physical properties. The evolution of the concept and the progress in study on mesogen-jacketed liquid crystalline polymers are discussed.

Key words Liquid crystalline polymr, Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer, Chain rigidity, Poly[2,5-bis(4-methoxybenzoyloxy) styrene], Poly(diphenyl vinylterephthalate), Poly(dicyclohexyl vinylterephthalate), Thermotropic liquid crystal, Lyotropic liquid crystal, Persistence length