

综 述

组装合成超分子液晶聚合物动态功能材料

谌东中^{*1}, 万 雷¹, 方江邻², 余学海¹

(1. 南京大学化学化工学院高分子科学与工程系; 2. 南京大学现代分析中心, 南京 210093)

摘要:从电荷转移相互作用、离子相互作用及氢键组装三个方面综述了通过分子自组装合成超分子液晶聚合物近年来的最新研究成果, 总结了这类体系作为动态功能材料在器件化及应用方面所取得的重要进展, 并展望了这一领域今后的发展方向。

关键词:液晶聚合物; 超分子化学; 自组装; 动态功能材料; 非共价键

80 年代末, 诺贝尔化学奖获得者 Lehn 教授创造性地提出了超分子化学^[1]的概念并在这一领域进行了大量卓越的实践^[1~3], 为化学学科从经典的分子化学迈向新的研究层次指明了方向^[4]。超分子化学研究分子亚单元通过氢键、离子相互作用、电荷转移相互作用、疏水作用及范德华力等次价键形成的复合体系^[1]。利用次价相互作用将相对比较简单分子亚单元组装成具有两维或三维长程有序的超分子聚集体是设计新颖功能材料的一条全新途径, 近年来受到广泛关注并成为前沿领域的一个研究热点^[5~9]。由有机小分子自组装形成有序超分子复合体系有了多篇权威性综述^[10~13], 对分子自组装的定义、自组装过程热力学、影响因素、表征手段^[10]及通过自组装的纳米结构化学合成^[11, 12]等都做了深入分析与系统总结, 这里不再赘述。

由于主链液晶高分子以其优异的力学性能可作为高性能材料, 而侧链液晶高分子在光电功能材料及信息技术领域具有巨大应用前景, 液晶高分子的研究获得了快速发展^[14, 15]。在分子化学的范畴中无论是主链液晶高分子还是侧链液晶高分子, 其液晶基元都是通过化学键固定于高分子链上, 液晶相的形成源于分子形状各向异性的空间位阻效应。超分子液晶是建立在分子间的次价相互作用基础上的复合液晶体系, 氢键、离子相互作用、电荷转移相互作用、疏水作用等次价键可用于超分子液晶的组装或直接导致扩展液晶基元(Extended mesogen)^[16]的形成。由于次价键为弱相互作用, 具有动态可逆的特点, 这类超分子液晶体系可望具有对外部环境刺激的独特响应特性, 呈现动态功能材料特点, 表现出特殊的光电性质、分子信息存取、分子传感器及催化活性等^[17]。超分子液晶聚合物引入了高分子的机械力学性能和易加工性, 为这类材料走向应用和加工成器件创造了条件。这里作者对超分子液晶聚合物的组装合成及其做为动态功能材料的最新研究进展做一扼要评述。

基金项目:国家自然科学基金资助(20004005)

作者简介:谌东中(1965—), 男, 博士, 副教授。华中理工大学(现华中科技大学)获学士学位, 南京大学获硕士、博士学位。曾获部级国防科技进步一等奖一次, 国际国内核心刊物公开发表论文 20 多篇, 主要从事液晶聚合物、自组装超分子有序体系及功能高分子材料研究;

* 通讯联系人。

1 超分子液晶聚合物的组装合成

1.1 电荷转移(CT)作用组装超分子液晶体系

Ringsdorf 等^[18]率先报道了一类利用电荷转移(charge-transfer, CT)相互作用组装合成的超分子液晶聚合物,他们在侧链悬挂或主链键合富电子的多烷氧基取代三联亚苯基盘状单元的聚合物中掺杂缺电子的 2,4,7-三硝基苊酮(TNF),由于富电子盘状单元与缺电子的 TNF 之间的 CT 作用,使得均聚物本身并没有液晶性质的复合体系形成柱状向列相(Nc)或更为规整的六角柱状相(D_{ho})超分子液晶聚合物(见图 1)。这类盘状液晶体系可望在光导材料方面具有良好应用前景^[19]。

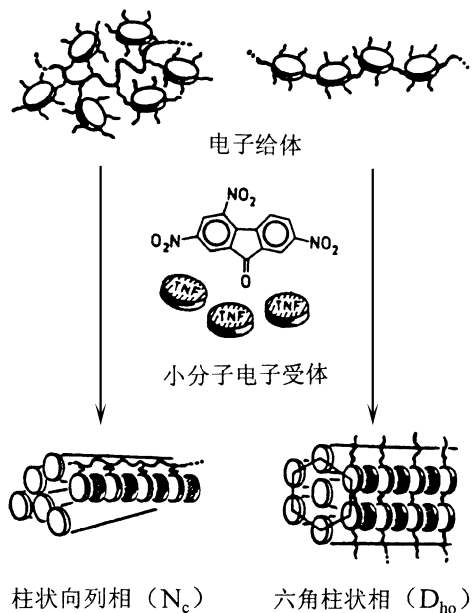


图 1 通过电荷转移相互作用组装合成超分子液晶聚合物示例

1.2 离子相互作用组装超分子液晶聚合物

离子相互作用(ionic interaction)也是一类经常用以组装超分子体系的比较强的非共价键合作用。Ujje 等^[20]利用铵离子将液晶基元缔合到聚乙烯磺酸主链上得到了离子缔合的侧链超分子液晶聚合物(见图 2-A),该聚合物表现为很高热稳定性的近晶型液晶相。Antonietti 等^[21]合成的聚苯乙烯磺酸-烷基三甲铵离子复合体系(见图 2-B)显示高度有序的层状结构,当正烷基链长度在十二碳到十八碳之间时,层状结构的长周期在 2.9~4.1nm 范围之间变化。而聚丙烯酸-十二烷基三甲氯化铵复合体系经小角 X 射线衍射分析,表现出高度有序的面心立方液晶相^[22]。Bazuin 等^[23]报道的聚乙烯磺酸阴离子与含联苯基团的铵盐复合物(见图 2-C),其组装单元部分均不表现液晶相特征,而离子复合体系经 DSC、偏光显微镜及 X 射线衍射等测试表明在室温至 160℃ 的宽广温区范围内表现出近晶型液晶相(S_A)。Ikkala 和 Ruokolainen 等^[24]利用十二烷基苯磺酸与聚(4-乙烯基吡啶)通过氢转移形成的离子缔合超分子体系

(见图 2-D),其本体及 50% 以上浓度的二甲苯溶液均表现出液晶行为。十二烷基苯磺酸锌与聚(4-乙烯基吡啶)的配位复合体系(见图 2-E),经偏光显微镜观察与小角 X 衍射测试表明呈现层状液晶结构^[25]。最近离子缔合的超分子液晶在多种体系中均有报道^[26~31],尤其在离子缔合的多层超分子液晶自组装膜中表现出自发极化的非中心对称取向性质,呈现二次谐波(SHG)响应^[30,31]。

1.3 氢键组装超分子液晶

研究得最多的是利用氢键(hydrogen bonding)相互作用来实现组装合成,构筑超分子液晶体系,由于自然界生物组织的构成及其许多功能的运作均来自氢键构建的高级超结构,譬如 DNA 的完美双螺旋链高级结构即是依靠嘌呤和嘧啶之间的严格的碱基氢键配对来维系和发挥转录、翻译及复制等作用从而完成生命的高级机能。Ringsdorf 等^[32]从“组织产生功能”(function through organization)的角度精辟阐释了液晶取向有序体系与细胞组织结构乃至细胞生物机能运作的关系,进而强调了自组装液晶聚合物体系作为模型对细胞结构的研究,乃至整个生命科学研究的重要意义。

早在 70 年代中期 Blumstein 等^[33]即对聚(甲基)丙烯酸酯氧苯甲酸因羧基之间形成氢键缔合二聚

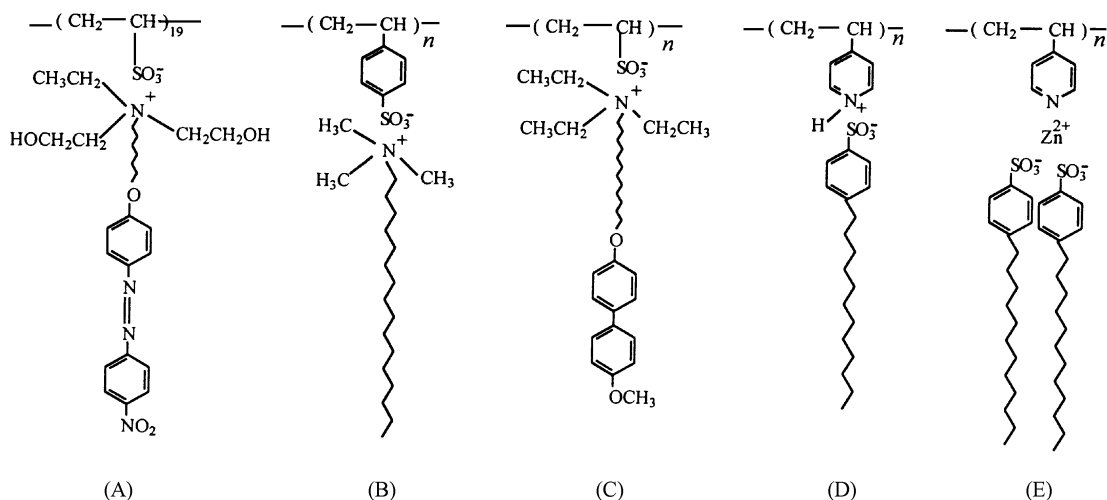


图2 通过离子缔合组装的超分子液晶聚合物分子结构

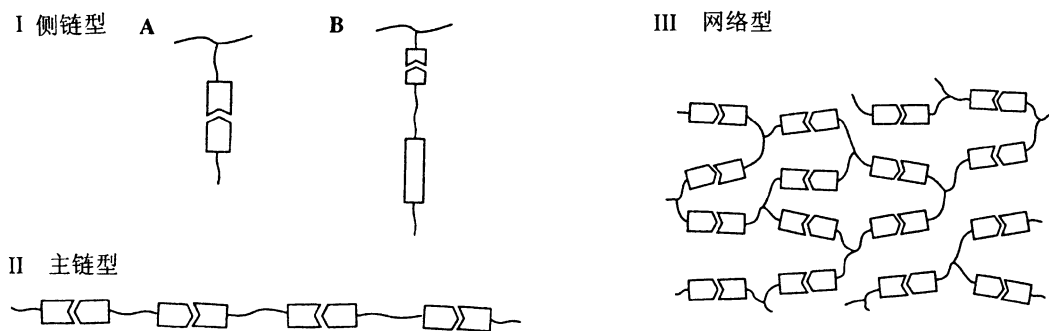


图3 三类通过氢键组装的超分子液晶聚合物示意图

体而得到的液晶有序体系进行了研究,但当时未引起太大关注。直到1989年Frechet和Kato^[16,34]报道了吡啶基与羧基这类异种分子间通过氢键作用形成扩展介晶基元得到了液晶温区范围加宽的超分子液晶复合体系及侧链超分子液晶聚合物。1990年Lehn等^[35]报道了带脲嘧啶基和2,6-二酰胺吡啶基两种互补官能团的分子通过三重氢键缔合自组装为主链超分子液晶。此后利用氢键组装合成超分子液晶复合体系的研究非常活跃。Paleos和Tsiourvas^[36]对1995年以前的两亲性分子及刚性棒状分子通过分子间氢键相互作用组装的热致超分子液晶体系的文献做了较为全面的概括评述。以下作者主要概述这一领域近期的研究进展。大量氢键组装的超分子液晶聚合物大致可分为图3所示的侧链型、主链型和网络型三大类^[17]。

1.3.1 侧链型 自从Frechet和Kato^[16,34]报道侧挂苯甲酸功能团的聚丙烯酸酯与苯乙烯吡啶(芪唑, stilbazole)衍生物组装体系以来,氢键组装合成超分子侧链液晶聚合物的研究得到广泛开展,通过多种不同功能基团、不同结合方式获得了各具特色的侧链型超分子液晶聚合物。由于羧基-吡啶之间氢键键能达45kJ/mol,羧基与吡啶之间形成氢键的缔合常数比羧基之间形成氢键缔合二聚体的常数还要高,羧基与吡啶基之间可形成1:1计量的相当稳定的氢键^[37~39],所以羧基-吡啶体系受到广泛关注和深入研究。Kato等组装合成了一系列羧基-吡啶体系的超分子侧链液晶聚合物,主链为聚丙烯酸酯(见图4-A)^[38,40]或聚硅氧烷(见图4-B)^[41~43]。4-烷基芪唑/聚丙烯酰氧烷基苯甲酸

复合体系,从甲氧基到癸氧基均表现出较宽温度范围的高有序近晶 S_E 、 S_B 及 S_A 相,且有一定的奇偶变化规律性^[38],4-硝基或 4-氰基苊唑复合体系也呈现高至 200℃ 的近晶 S_A 相^[40]。图 4-B 的聚硅氧烷型复合体系也呈现热稳定性相当高的近晶 S_A 或 S_C 相。研究表明这些带羧基官能团的聚合物与 4 位取代的苊唑以任意比例混合的复合体系都是相容的且呈现稳定的液晶行为^[34,42]。带手性碳的苊唑衍生物与带羧基的聚硅氧烷形成的侧链超分子液晶聚合物具有铁电性,呈现手性 S_C^* 相,尽管两种组装单元本身均没有铁电性(图 4-B)^[41]。羧基与 *N*-氧化苊乙烯吡啶氢键组装体系也有报道(图 4-C)^[44]。由侧挂苯甲酸功能基团的聚丙烯酸酯的羧基与 2,6-二酰胺基吡啶之间形成双重氢键缔合组装的超分子聚合物体系只呈现单向性液晶态^[45,46],偏光显微镜观察到一种呈树状生长特性的柱状相织构^[45]。以上所举一些侧链超分子液晶聚合物例子均属于图 3-I (A) 的类型,即氢键参与液晶基元构成,形成扩展液晶基元。

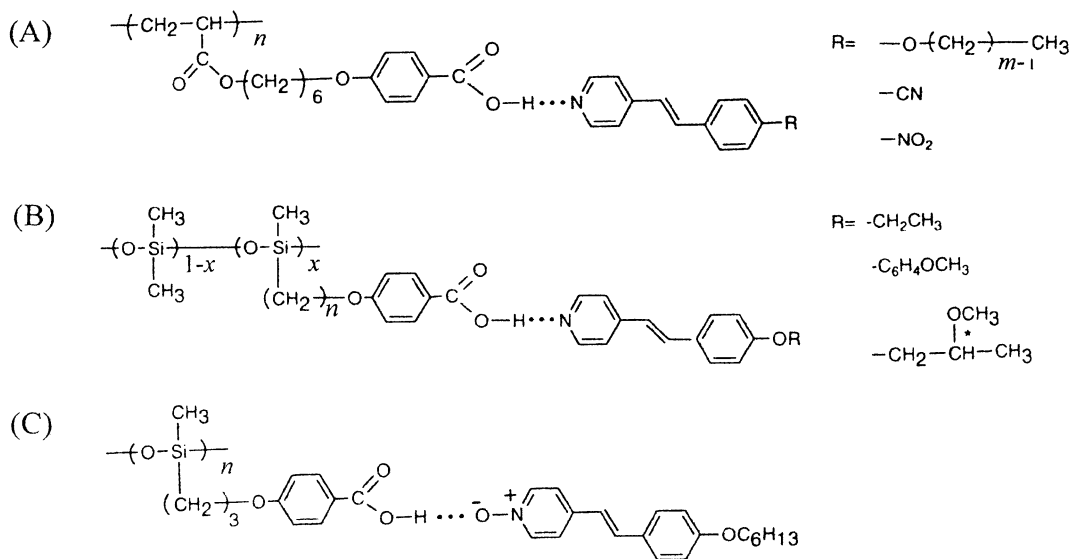


图 4 通过氢键形成扩展液晶基元的侧链型超分子液晶聚合物

也有不少图 3-I (B) 类型的例子,即氢键给受体的其中一种基团位于间隔基(spacer)末端,氢键只起液晶基元与聚合物主链间的缔合联结作用。如图 5-A 是聚(4-乙烯吡啶)或(4-乙烯吡啶/苯乙烯)共聚物与羧基连于间隔基末端的液晶基元之间的羧基-吡啶氢键复合超分子液晶体系^[47~51]的例子。图 5-B^[49]是典型的氢键组装宾主液晶聚合物,具有光响应特性的客体分子偶氮化合物的引入使该体系通过偶氮苯的顺-反异构化可呈现等温的向列相-各向同性相转变。该体系比共混体系具有更高的相容性和稳定性,比共聚体系则更易于合成。咪唑-羧基氢键也用于侧链超分子液晶聚合物组装合成,图 5-C 的复合体系在 10~65℃ 之间呈现近晶 S_A 相^[52]。此外,羧基-叔胺^[53,54]、酚羟基-叔胺^[55]、酚羟基-吡啶^[56]等氢键体系也用于侧链超分子液晶聚合物的组装合成,图 5-D 和图 5-E 即是这方面的例子。

Ruokolainen 等^[57~60]则对长链取代烷基苯酚的酚羟基与吡啶基形成的氢键组装层状近晶有序体系(见图 6-A)进行了系统研究,在这里长链烷基链之间的疏水堆积对有序组装也起了重要作用。将这种层状结构引入与聚苯乙烯的嵌段共聚物中形成嵌段共聚物尺度(block copolymer length)和纳

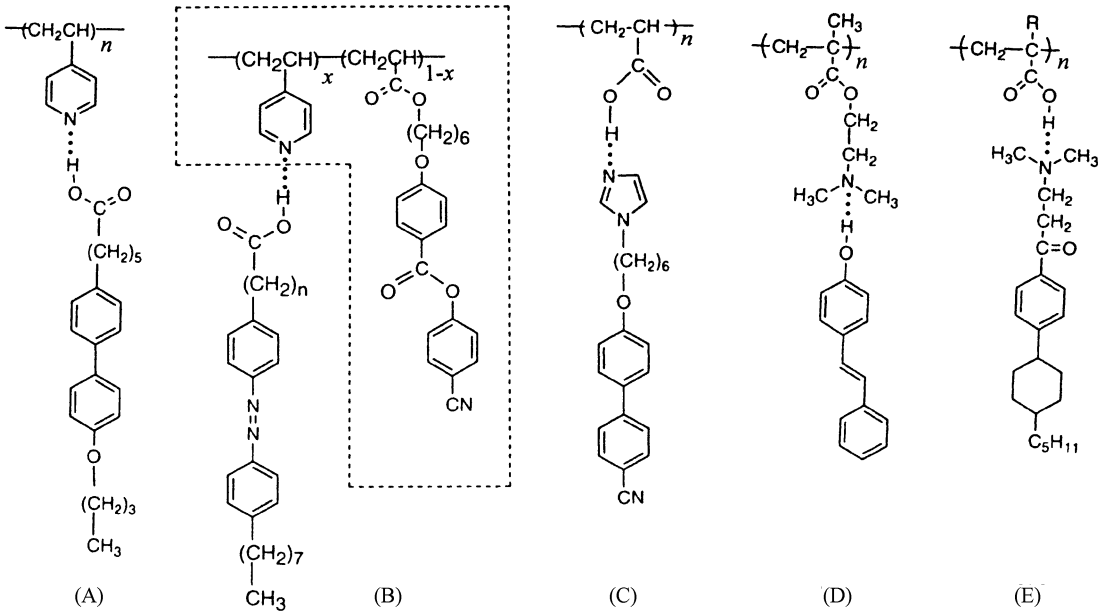


图5 氢键起缔合联结作用的侧链型超分子液晶聚合物

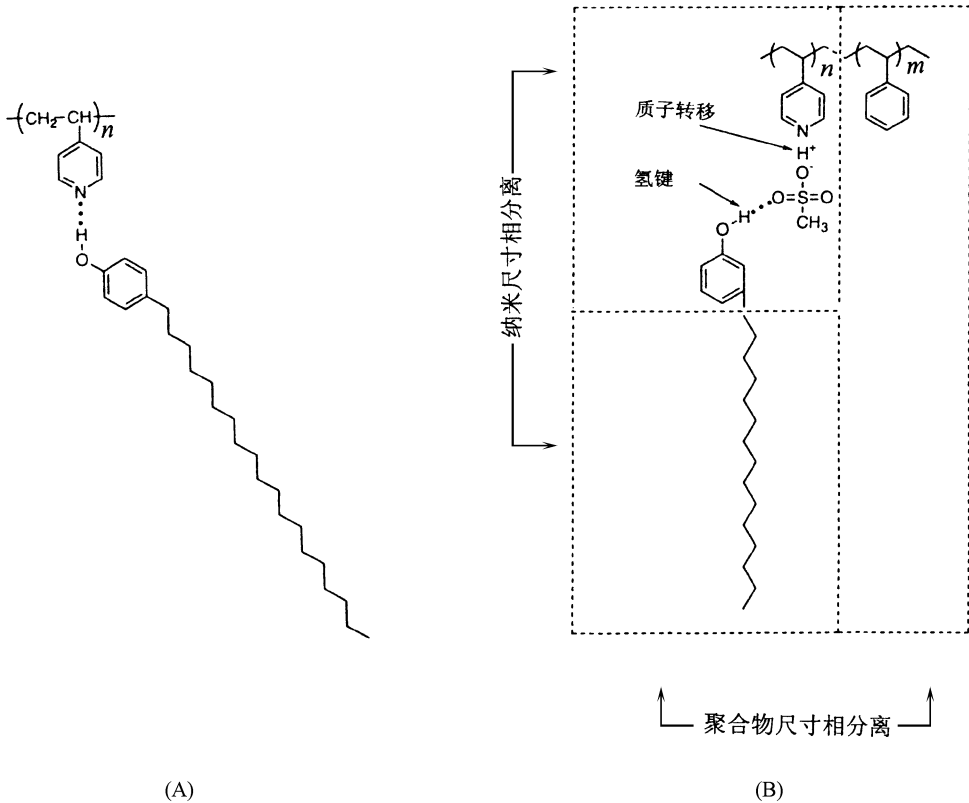


图6 两亲性分子与带功能基团的聚合物通过氢键缔合形成侧链超分子液晶聚合物(A)

及由带功能基团的嵌段共聚物缔合组装的具有等级序结构的超分子液晶聚合物(B)

米尺度(nanoscale length)两种不同长度尺寸的等级序结构(hierarchical structure)(见图 6-B)^[59,60]。这种等级序结构是由长链烷基苯酚与(苯乙烯/4-乙烯吡啶)嵌段共聚物及甲磺酸的混合物通过氢键作用形成,该体系通过微相结构随温度变化表现出独特的导电率的温度依赖性^[60]。

Nolte 等^[61]合成了周边取代 12 个长脂肪链的非常完美的芳环结构,其中心是由两个脲基通过亚甲基与两个萘芳环墙相连形成的凹形骨架(concave framework),间苯二酚型的客体分子可通过芳环的 π - π 堆积(stacking interactions)及酚羟基与脲羰基的氢键双重作用实现与主体分子的分子识别缔合,中心凹形骨架可通过其中一个萘芳环的快速反转而改变其构象实现对客体分子的夹持与释放。引入侧挂间苯二酚基客体单元的聚合物可组装成特殊结构的侧链超分子液晶聚合物。

最近,Ambrozic 与 Zigon^[62]报道了十二烷氧基苯甲酸与侧挂吡啶基的聚氨酯超分子液晶组装体系,通过 IR 分析、DSC 测试、偏光显微镜液晶织构观察及 X 衍射分析等手段确证了其超分子液晶结构的存在。其重要意义在于突破了传统的聚(甲基)丙烯酸酯、聚硅氧烷或聚乙烯吡啶等只含有单一氢键位的简单主链,在主链中存在大量氢键给体($>N-H$)、受体($>C=O$)的情况下实现羧基-吡啶的分子识别自组装。大部分生物大分子链如多肽链等都是含有质子给受体的复杂链,因此要实现生物模拟或揭示自然界广泛存在的超分子复合体系的奥秘,研究包含复杂链的超分子体系分子识别自组装具有重要理论价值和实际意义。

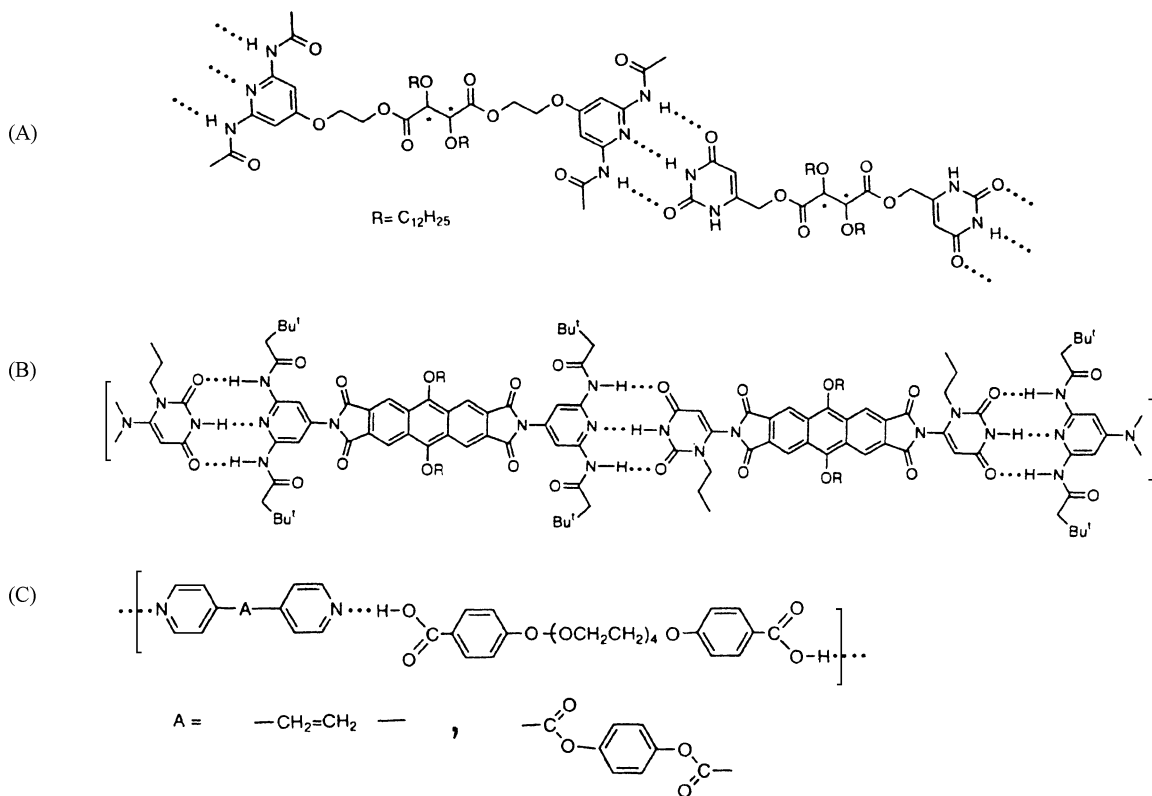


图 7 一些主链超分子液晶聚合物分子结构示例

1.3.2 主链型 Lehn 领导的课题组^[3,35,63]对含有杂环结构的可形成多重氢键的互补结构单元构筑的氢键组装主链超分子液晶体系进行了系统研究,通过在含手性碳的酒石酸的两端分别引入 2,6-

二乙酰胺基吡啶及可与之形成氢键匹配的脲嘧啶基,二者组装形成超分子液晶聚合物(图 7-A),在电镜下拍摄到清晰的由多股氢键组装而成的长链卷绕成的“绳”状超结构,且构成绳的螺旋手性可以通过调节组装单元分子的手性来实现^[3],即可以通过对分子手性的调节实现对纳米或微米量级尺度的宏观组装结构的调控。图 7-B 的棒状超分子主链聚合物由于刚性太大,在分解温度以前不能呈现热致液晶态,但在适当溶剂存在下呈现溶致液晶相^[63]。Zimmerman 等^[64]对杂环形成的不同类型的三重氢键的缔合强度进行了定量研究,结论是组成氢键的质子给体和受体分别位于两个组装单元上的体系得到最大的缔合常数。不同的含双吡啶基与双苯甲酸基^[65~68]或双联苯甲酸基^[69]的双官能团分子可组装合成如图 7-C 型主链超分子液晶聚合物,呈现向列相或近晶相。

1.3.3 网络型 由于氢键的快速交换及其可逆性、氢键液晶网络具有由氢键本身的动态性质(dynamic nature)带来的动态液晶性质,不同于传统的化学交联网络体系。Kato 等^[70,71]的研究表明,带有苯甲酸功能基团的聚丙烯酸酯与联吡啶/烷氧基苯乙烯吡啶的混合物的组装体系(图 8-A),在单双吡啶基构造块(building block)任意比例(即 x 为 0~1 任意值)下均呈现较宽温区范围的近晶型液晶相。纯联吡啶($x=1.0$)的网络体系呈现 85~205℃ 之间的近晶 S_A 相,X 衍射分析得到其层间距为 3.98nm,与氢键扩展液晶基元的全伸展构象分子模拟计算结果非常吻合。由于氢键的缔合与解缔合的可逆性,该液晶网络体系从液晶态到各向同性态的转变是热可逆的,处于液晶态时是很粘稠的,但在玻片之间仍可看到剪切流动。聚丙烯酸与带双咪唑基的联苯构造块组装成的网络超分子液晶(图 8-B)也呈现近晶 S_A 相^[72]。全部由多功能团小分子构造块也可构筑超分子液晶网络。Pourcain 和 Griffin^[73]采用含有四个吡啶基的构造块(图 9-A)与含有两个苯甲酸的构造块(图 9-B)组装成超分子液晶网络,由于同一个分子上具有多个官能团(前述带功能侧基的高分子链更是多官能团),这些官能团在任一瞬间处于“你断我联”状态,相互可以起到补偿作用,因此在适当温度下这些完全由小分子组装的体系也可呈现出“聚合物”性质,从该体系的熔体状态就拉出了固态超分子纤维丝^[73]。Kato 等^[74,75]设计了多种结构含三个苯甲酸的构造块,与 4,4'-联吡啶或反式-1,2-二吡啶基乙烯组装合成了向列相或近晶相超分子液晶网络^[74]。当将联吡啶构造块代之以图 9-C 的含手性碳的组装单元时,得到了胆甾相的超分子液晶网络^[75]。Kurihara 等^[76]则巧妙地先加入少量(5%mol)手性分子,利用图 9-D 所示的两种构造块组装构筑成胆甾型液晶,然后将甲基丙烯酸酯的双键紫外光固化,得到化学交联网络(体系中同时加入少量含有两个双键的单体)后用四氢呋喃将联吡啶和手性分子洗脱,获得了保留组装分子印迹的固化材料,仍保持了胆甾相的指纹特征结构^[76]。这种利用氢键的动态性质制备然后利用化学交联

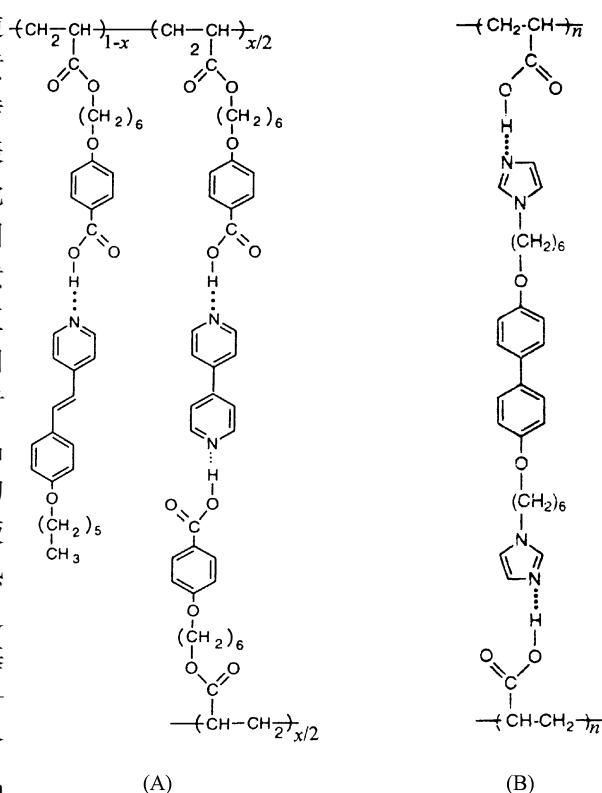


图 8 带有多功能基团的大分子与双功能构造块构筑的超分子网络示例

这种利用氢键的动态性质制备然后利用化学交联

固定化的方法也是制做功能材料的一种新途径,关键是选择一种满足材料使用目的的合适的交联制备方法。

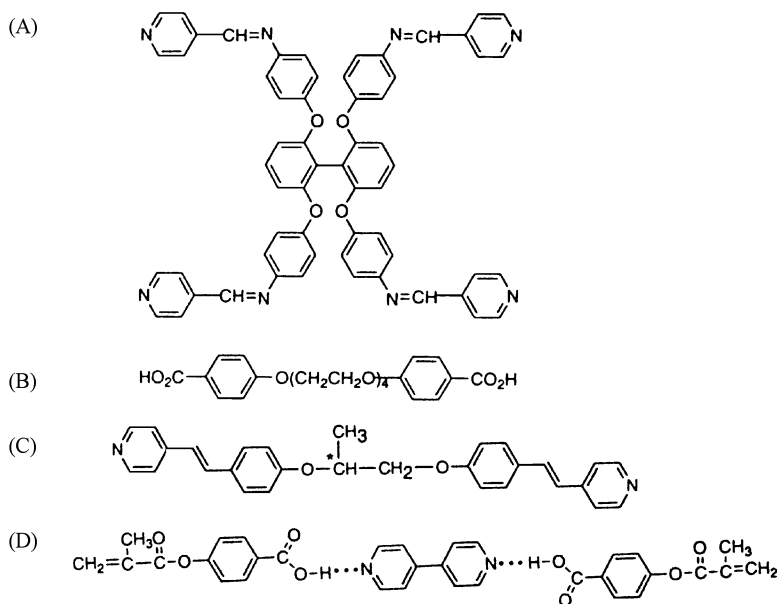


图 9 完全由多官能团小分子构造块构筑的超分子液晶网络

1.3.4 其它类型 还有一些组装超分子液晶聚合物体系既不属于上述的侧链型或主链型,也不是交联体系。一种是形成扩展液晶基元的一部分处于主链,另一部分则属于侧链。Kato 等^[77~79]考察了一系列主链含二酰胺基吡啶的聚合物与苯甲酸衍生物的组装体系,由于苯甲酸羧基与酰胺吡啶基之间通过分子识别形成双重氢键(图 10-A),这类复合体系形成了超分子液晶聚合物,从 X 衍射分析结果推测这类超分子聚酰胺具有层状结构(图 10-B)。其中由 4-(4'-正辛氧苯基)苯甲酸得到的复合体系液晶温区稳定至高达 350°C 以上^[77]。值得注意的是,对由 4-正烷氧基苯甲酸得到的超分子聚酰胺复合体系,当 4-烷氧基苯甲酸的 3 位具有极性或非极性取代基团时,均呈现高至近 200°C 的液晶相;但 3 位没有取代基的简单 4-正烷氧基苯甲酸得到的是宏观分相的混合物而得不到均相复合体系^[78,79],作者推测可能是取代基的立体效应对这类超分子聚酰胺规整液晶态排列的形成起了稳定作用^[79]。从这里我们也可看出组装单元结构的微小变化都可能导致组装体系的显著改变,源于分子识别是实现有效分子自组装的内在动力,这也看出分子设计对于分子自组装得以成功实现的重要意义。

在侧链液晶高分子中有一类是液晶基元从中间位置横挂于大分子主链上^[80],周其凤等考虑到这种腰接的方式连接点接近液晶基元质心部分,认为柔性间隔段不是必须的,成功合成不含间隔基的腰接型侧链液晶聚合物同时提出甲壳型液晶高分子(Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer, MJLCP)全新概念^[81],并在这一领域进行了深入系统研究^[15,82]。这类甲壳型液晶高分子尽管液晶基元仍为侧基,但其链刚性和液晶相热稳定性却完全不同于普通侧链液晶高分子而与刚性主链液晶高分子相似,因此,甲壳型液晶高分子沟通了主链型与侧链型两类液晶高分子的联系,对深入阐明液晶性质的结构基础有重要意义。我们设计并合成了一系列氢键组装的超分子复合体系^[83],有望实现氢键组装的超分子甲壳型液晶聚合物合成。初步考察表明这些结构都得到了均相复合体系,

正在进行液晶相范围与类型的深入研究。我们还利用 2,6-二酰胺基吡啶与羧基形成的双重氢键,首次合成自组装的“T”型介晶基元构筑的超分子液晶,在正交偏光显微镜下观察到独特的树状织构(Dendritic texture)^[84]。

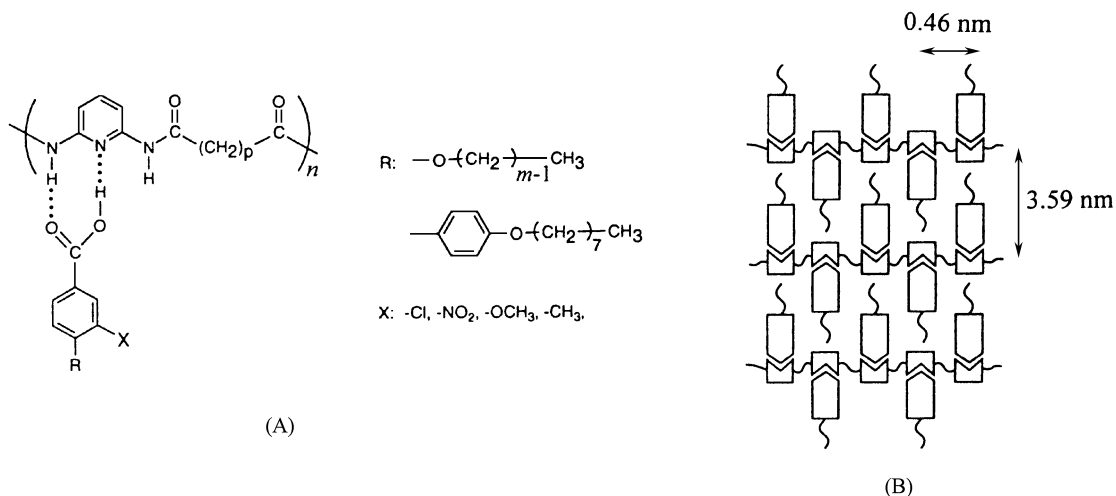


图 10 主侧链混合类型的氢键组装超分子液晶聚合物

2 超分子液晶聚合物动态功能材料

利用次价相互作用的动态性质可制成特殊分子器件^[85]或动态功能材料(Dynamically functional materials)。在室温液晶分子 4'-氰基-4-戊基联苯(图 11-A)中加入适量(<10%mol)的凝胶剂反式-(1*R*,2*R*)-双(十二酰胺基)环己烷(图 11-B)或氨基酸衍生物(图 11-C)制得动态响应多相液晶凝胶^[86,87]。由于酰胺之间氢键的缔合与解缔合,溶胶-凝胶转变是可逆的,随温度变化在各向异性液晶凝胶、凝胶(各向同性)以及各向同性液体三种相态切换(图 11-D)^[85]。有意思的是,在液晶盒中纯 11-A 液晶对电场的响应为 12ms,而加入 0.25mol% 11-C 凝胶剂的体系电场响应为 6ms。对这种加入凝胶剂使电场响应速度加倍,作者认为可能是在凝胶液晶体系中形成了适当大小的液晶相畴,同时凝胶剂的存在减小了液晶盒内壁聚酰亚胺对液晶分子的锚固作用的结果^[87]。

Percec 等合成了含有单苯并-15-冠-5 环同时具有部分氟代长烷氧取代基的有机分子,由于氟代烷烃结构的强疏水堆积作用,得到了六角柱状液晶相,形成的冠醚通道具有液晶相调制的碱金属离子传导作用^[88]。Nolte 等设计合成的中心为酞菁基团周边含有四个烷氧取代二苯并-18-冠-6 环的对称分子组装成的超分子液晶体系同时具有可以通过液晶相变调控的一个中心酞菁电子传导隧道和 4 个冠醚离子传导通道^[89]。最近 Kato 等^[90]报道了以联苯甲酸苯酯为刚性液晶基元部分,以聚环氧乙烷为软段的刚-柔-刚(rod-coil-rod)三嵌段共聚物与不同金属离子组装成超分子液晶聚合物,该体系表现出很高的离子电导率,其离子电导率与被结合离子的大小及电荷数有关,且随温度及液晶相态变化而变化,其中以 Li⁺ 盐复合体系处于 125℃ 的 S_A 近晶相时的离子电导率最大,为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 。这类材料可望用于电化学领域或作为离子传导器件。曹镛等^[91]首次报道了聚苯胺(PANI)/樟脑磺酸(CSA)体系在间甲苯酚溶液中形成溶致超分子液晶结构,由于 CSA 的磺酸基与 PANI 链上的亚胺氮之间通过氢离子转移形成离子缔合体系,PANI 主链电子离域化(electronic delocalization)和缔合的 CSA 大基团的空间位阻效应的双重作用导致 PANI 主链的刚硬化(chain stiffen-

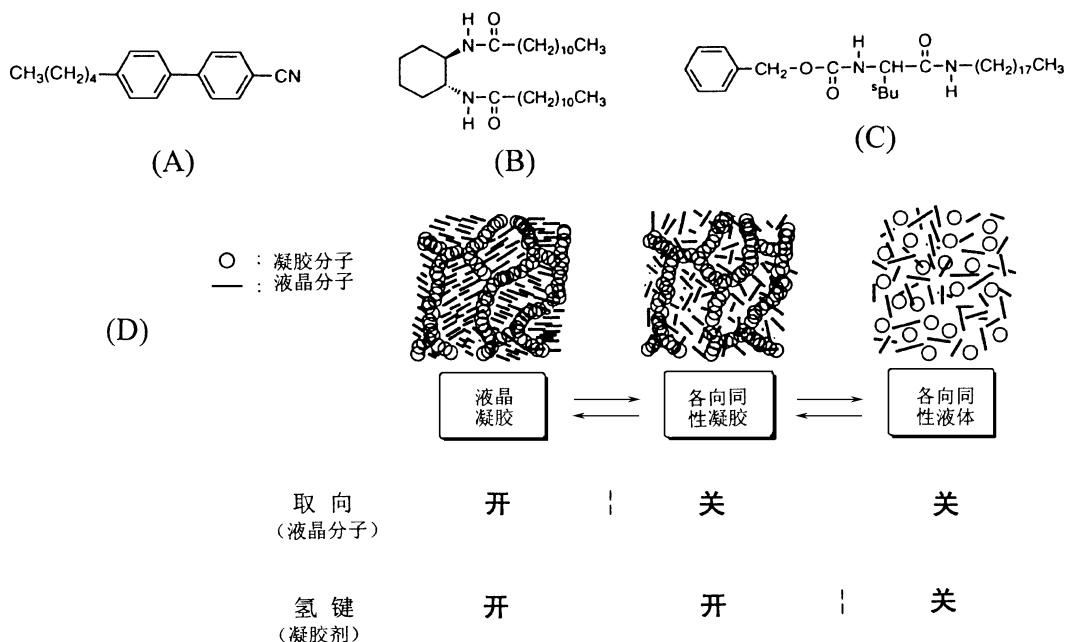


图 11 液晶物理凝胶的热可逆相转变

ing)和液晶相的形成。这一激动人心的发现为难处理的聚苯胺的加工成型找到了一条新途径,且可望由此加工得到高取向因而也具有高强度的导电纤维。将这一思想推而广之,由导电聚合物与一般功能酸(如表面活性剂)缔合的超分子复合体系可溶于简单有机溶剂,易于加工成型,而取向了的分子链使聚合物电导率显著提高到接近实用水平^[92]。这里超分子组装的动态性质为导电聚合物走向应用带来了巨大机会。最近 Ruokolainen 等^[93]采用十二烷基苯磺酸锌($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)与 PANI 复合也得到了长周期为 3.1nm 的层状液晶超结构,作者认为是由于 $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ 的 Zn^{2+} 与主链 PANI 亚胺氮的配位作用以及长烷基链的疏水堆积作用竞争的结果。Whiteside 等由一系列含有两个氰脲酸功能基的构造块单体与含有两个蜜胺功能团的构造块组装成了具有很高分子量的氢键超分子聚合物纳米棒,透射电镜测得其直径为 15nm,长度为 100~1500nm;纳米棒之间还可通过外围长烷基链的范德华相互作用组装成直径达 500nm 的棒束^[94]。

Meijer 小组^[95]在 science 上报导了他们的令人振奋的研究成果,他们合成了引入 2-脲基-4-嘧啶酮功能基团的聚硅氧烷(图 12-A)或聚醚(图 12-B),由于 2-脲基-4-嘧啶酮之间可形成四重氢键,含有两个这种功能基团的 12-A 表现出类似聚合物的剪切变稀和粘弹行为。而具有三个功能基团的聚醚 12-B 在动态频率谱中具有高达 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的平台模量,是与其结构类似的化学交联聚醚聚氨酯(12-C)平台模量的六倍。作者认为在频率谱中这种动态交联网络高模量的形成是由于这种动态可逆交联相当于普通线形高分子中链缠结(Chain entanglement)所起的作用,氢键的可逆性允许这种交联结构达到更高交联密度的热力学平衡态,而 12-C 的化学交联体系与反应速度有关,处于由动力学控制的不完全交联网络状态。由于氢键等次价键的键能与成键寿命等均可通过改变温度或其他外部环境条件来控制,使得这类动态键合体系的许多性质如粘度、链长度以及组成等均可进行传统高分子难以实现的预期调控^[95]。这类热力学控制的动态交联网络具有强烈温度依赖的流变性,这对于某些使用目的是非常有用的性质,如涂料和热熔胶,低的粘度将大大改善这类材料的加工和使

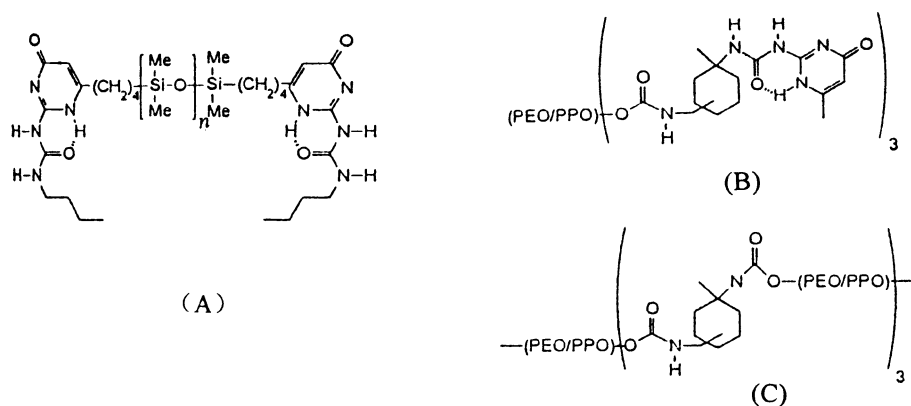


图 12 用于自组装的双功能团构造块(A)与三功能团构造块(B)
及与之对比的化学交联聚醚聚氨酯(C)的分子结构

用性能。

3 结语与展望

组装合成超分子体系的研究是一个方兴未艾的充满活力的前沿研究领域,这方面的研究工作不仅具有重要理论价值同时也有巨大潜在应用前景,是设计分子器件或新颖功能材料的一条新途径。近年来世界各国一大批优秀科学家投身于这一领域的研究工作中,在我国也引起了足够重视,相继在有关领域设立了重大攻关项目。超分子液晶聚合物的研究是组装合成超分子体系研究领域的一个重要研究方向。除了在光电显示领域和作为高性能纤维外,具有独特的动态性质与各向异性结构的液晶聚合物应该能在更广泛的功能材料领域发挥更大作用。从以上综述中看到可以方便地利用氢键等次价键组装合成超分子液晶聚合物动态功能体系。而生物分子体系由大量分子通过多种分子间次价相互作用形成组装体来完成生物系统的高级机能,液晶具有的独特动态性质与生物分子系统具有极大的相似性,通过氢键等次价相互作用组装合成各向异性的分子缔合体系可望起到沟通合成材料与生物功能系统的桥梁作用。Kato^[17]预言分子间次价相互作用在未来材料的设计中以及等级序结构在加工制备高级动态功能材料方面将发挥重要作用。这是一个充满机遇同时也极具挑战性的研究领域。

参考文献:

- [1] Lehn J M. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27, 89~112.
- [2] Lehn J M. Angew Chem Int Ed Engl, 1990, 29, 1304~1319.
- [3] Gulik-Krzywicki T, Fouquey C, Lehn J M. Proc Natl Acad Sci, USA, 1993, 90, 163~167.
- [4] 王夔. 化学通讯, 1997, (4), 1~5.
- [5] Ciferri A. Prog Polym Sci, 1995, 20, 1081~1120.
- [6] Zimmerman S C, Zeng F W, Reichert D E C, et al. Science, 1996, 271, 1095~1098.
- [7] Muthukumar M, Ober C K, Thomas E L. Science, 1997, 277, 1225~1232.
- [8] Ghadiri M R, Granja J R, Milligan R A, et al. Nature, 1993, 366, 324~327.
- [9] 徐筱杰. 超分子建筑-从分子到材料. 北京: 科学技术文献出版社, 2000.
- [10] Lawrence D S, Jiang T, Levett M. Chem Rev, 1995, 95, 2229~2260.

- [11] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. *Science*, 1991, 254, 1312~1319.
- [12] Whitesides G M, Simanek E E, Mathias J P, et al. *Acc Chem Res*, 1995, 28, 37~44.
- [13] 徐伟平, 李光宪. *化学通报*, 1999, (2), 21~25.
- [14] Ciferri A (Ed). *Polymer Liquid Crystals*, New York: V C H Publishers, 1991.
- [15] 周其凤, 王新久. *液晶高分子*. 北京: 科学出版社, 1994.
- [16] Kato T, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1989, 111, 8533~8534.
- [17] Kato T, in *Structure & Bonding* vol. 96; *Molecular Self-Assembly Organic Versus Inorganic Approaches* (Fujita M. Ed.), Berlin: Springer-Verlag, 2000, 85~146.
- [18] Ringsdorf H, Wustefeld R, Zerta E, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28, 914~918.
- [19] Reichert A, Ringsdorf H, Schuhmacher, P, et al. in *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Lehn J M, Atwood J L, Davies J E D, et al, eds.), New York: Elsevier Science Ltd, 1996, Vol. 9, 313~350.
- [20] Ujiie S, Imura K. *Macromolecules*, 1992, 25, 3174~3178.
- [21] Antonietti M, Conrad J, Thunemann A. *Macromolecules*, 1994, 27, 6007~6011.
- [22] Antonietti M, Conrad J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33, 1869~1870.
- [23] Bazuin C G, Tork A. *Macromolecules*, 1995, 28, 8877~8880.
- [24] Ikkala O, Ruokolainen J, Brinke G ten, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 7088~7094.
- [25] Ruokolainen J, Tanner J, Brinke G ten, Ikkala O, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 7779~7784.
- [26] Pispas S, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2000, 33, 6396~6401.
- [27] Abdallah D J, Robertson A, Hsu H F, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 3053~3062.
- [28] Vuillaume P Y, Bazuin C G, Galin J C. *Macromolecules*, 2000, 33, 781~790.
- [29] Passmann M, Wilbert G, Cochlin D, Zentel R. *Macro Chem Phys*, 1998, 199, 179~189.
- [30] Kanazawa A, Ikeda T, Abe J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2000, 39, 612~615.
- [31] Kanazawa A, Ikeda T, Abe J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 1748~1754.
- [32] Ringsdorf H, Schlarb B, Venzmer J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988, 27, 113~158.
- [33] Blumstein A, Clough S B, Patel L, et al. *Macromolecules*, 1976, 9, 243~247.
- [34] Kato T, Frechet J M J. *Macromolecules*, 1989, 22, 3818~3819; *Erratum* 1990, 23, 360.
- [35] Fouquey C, Lehn J M, Levelut A M. *Adv Mater*, 1990, 2, 254~257.
- [36] Paleos C M, Tsiourvas D. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34, 1696~1711.
- [37] Lee J Y, Painter P C, Coleman M M. *Macromolecules*, 1988, 21, 954~960.
- [38] Kato T, Kihara H, Frechet J M J, et al. *Macromolecules*, 1992, 25, 6836~6841.
- [39] Kato T, Frechet J M J, Wilson P G, et al. *Chem Mater*, 1993, 5, 1094~1100.
- [40] Kato T, Kihara H, Ujiie S, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 8734~8739.
- [41] Kumar U, Frechet J M J, Kato T, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31, 1531~1533.
- [42] Kumar U, Kato T, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 6630~6639.
- [43] Araki K, Kato T, Kumar U, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 733~739.
- [44] Kumar U, Frechet J M J. *Adv Mater*, 1992, 4, 665~667.
- [45] Kato T, Ogasawara M, Ujiie S. *Kobunshi Ronbunshu*, 1999, 56, 410~413.
- [46] Kato T, Nakano M, Moteki T, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 8875~8876.
- [47] Bazuin C G, Brandys F A, Eve T M, et al. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1994, 84, 183~196.
- [48] Kato T, Hirota N, Fujishima A, et al. *J Polym Sci Polym Chem*, 1996, A34, 57~62.
- [49] Bazuin C G, Brandys F A. *Chem Mater*, 1992, 4, 970~972.
- [50] Brandys F A, Bazuin C G. *Chem Mater*, 1996, 8, 83~92.
- [51] Stewart D, Imrie C T. *J Mater Chem*, 1995, 5, 223~228.
- [52] Kawakami T, Kato T. *Macromolecules*, 1998, 31, 4475~4479.
- [53] Talroze R V, Kuptsov S A, Sycheva T I, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 8689~8691.
- [54] Talroze R V, Kuptsov S A, Labedeva T L, et al. *Macromol Symp*, 1997, 117, 219~228.

- [55] Malik S, Dhal P K, Mashelkar R A. *Macromolecules*, 1995, 28, 2159~2164.
- [56] Wu X, Zhang G, Zhang H. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199, 2101~2105.
- [57] Ruokolainen J, Tanner J, Ikkala O, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 3532~3536.
- [58] Ruokolainen J, Torkkeli M, Serimaa R, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 2002~2007.
- [59] Luyten M C, Alberad van E, GOR, Ruokolainen J, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 9160~9165.
- [60] Ruokolainen J, Makinen R, Torkkeli M, et al. *Science*, 1998, 280, 557~560.
- [61] van Nunen J L M, Folmer B F B, Nolte R J M. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 283~294.
- [62] Ambrozic G, Zigon M. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21, 53~56.
- [63] Kotera M, Lehn J M, Vigneron J P. *J Chem Soc, Chem Comm*, 1994, 197~199.
- [64] Murray T J, Zimmerman S C. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 4010~4011.
- [65] Alexander C, Jariwala C P, Lee C M, et al. *Macromol Symp*, 1994, 77, 283~294.
- [66] Lee C M, Jariwala C P, Griffin A C. *Polymer*, 1994, 35, 4550~4554.
- [67] He C, Donald A M, Griffin A C, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36, 1617~1624.
- [68] Lee C M, Griffin A C. *Macromol Symp*, 1997, 117, 281~290.
- [69] Lee M, Cho B K, Kang Y S, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 8531~8537.
- [70] Kato T, Kihara H, Frechet J M J, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33, 1644~1645.
- [71] Kato T, Kihara H, Ujiie S, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 8734~8739.
- [72] Kawakami T, Kato T. *Macromolecules*, 1998, 31, 4475~4479.
- [73] Pourcain C B St, Griffin A C. *Macromolecules*, 1995, 28, 4116~5121.
- [74] Kihara H, Kato T, Uryu T, et al. *Chem Mater*, 1996, 8, 961~968.
- [75] Kihara H, Kato T, Uryu T, et al. *Liq Cryst*, 1998, 24, 413~418.
- [76] Kurihara S, Mori T, Nonaka T. *Macromolecules*, 1998, 31, 5940~5942.
- [77] Kato T, Kubota Y, Uryu T, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36, 1617~1618.
- [78] Kato T, Ihata O, Ujiie S, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 3551~3555.
- [79] Ihata O, Yokota H, Kato T, et al. *Liq Cryst*, 2000, 27, 69~74.
- [80] Hessel F, Finkelmann H. *Polym Bull*, 1985, 14, 375~378.
- [81] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20, 233~234.
- [82] 周其凤. 高分子通报, 1999, (3), 54~61.
- [83] 谌东中, 万雷, 蔡捷 等. 第五届全国固体电子过程会议论文集, 南京, 2000, a61~a62.
- [84] Chen D Z, Wan L, Fang J L, et al. *Chem Lett*, 2001, 1156~1157.
- [85] 王乐勇, 席海涛, 孙小强, 等. 高等学校化学学报, 2001, 22, 143~145.
- [86] Hanabusa K, Yamada M, Shirai H, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35, 1949~1950.
- [87] Mizoshita N, Hanabusa K, Kato T. *Adv Mater*, 1999, 11, 392~394.
- [88] Percec V, Johansson G, Ungar G, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 9855~9866.
- [89] van Nostrum C F, Picken S J, Nolte R J M, et al. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 9957~9965.
- [90] Ohtake T, Takamitsu Y, Kato T, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 8109~8111.
- [91] Cao Y, Smith P. *Polymer*, 1993, 34, 3139~3143.
- [92] Cao Y, Smith P, Heeger A F. *Synth Met*, 1992, 48, 91~97.
- [93] Ruokolainen J, Erikainen H, Ikkala O, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 9272~9276.
- [94] Choi I S, Li X, Whitesides G M, et al. *Chem Mater*, 1999, 11, 684~690.
- [95] Sijbesma R P, Beijer F H, Meijer E W, et al. *Science*, 1997, 278, 1601~1604.

Supramolecular Liquid Crystalline Polymers: Molecular Self-Assembly for Dynamically Functional Materials

CHEN Dong-zhong^{1*}, WAN Lei¹, FANG Jiang-Lin², YU Xue-Hai¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University;

2. Center for Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Supramolecular liquid crystalline polymers (SLCPs) prepared by self-assembly processes through the formation of intermolecular interactions such as charge transfer, ionic interaction and hydrogen bonding are reviewed, and the progress on device and application of SLCPs as dynamically functional materials is summarized. The future developing directions of SLCPs are also anticipated.

Key words: Liquid crystalline polymer; Supramolecular chemistry; Self-assembly; Dynamically functional materials; Noncovalent bond

(上接第 4 页)

Progress in Development-free Vapor Photolithography

HONG Xiao-yin, LI Zhong-zhe, LIU Dan, WU Bing, LU Jian-ping,

DUAN Sheng-quan, CHEN Ming, WANG Pei-qing

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Development-free vapor Photolithography, which was discovered in 1980, is a very unique technology, however, its mechanism was not clearly understood. A series of researches on mechanism was carried out by Xiaoyin Hong et al. In this paper the results of the mechanism researches are given. It was proved that the DFVP is based on the photo-induced difference of concentration of etching accelerators in the polymer film, while the traditional photolithography is based on photo-induced difference of solubility of the polymer film. Based on the proposed mechanism some phenomenon involved in DFVC are explained and some improvements have been made.

Key words: Photolithography; Photoresist; Development; Silicon dioxide; Hydrofluoride acid