

液晶金属配位聚合物的合成及性能

黄美荣^a, 李新贵^{a*}, 华轶敏^a, 张炜^b

(a 同济大学材料学院混凝土材料国家重点实验室 材料化学研究所, 上海 200092;

b 复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室高分子科学系, 上海 200433)

摘要:基于国内外最新研究文献,系统论述了近年来液晶金属配位聚合物的合成方法、液晶行为及应用前景。指出液晶金属配位聚合物的合成方法可归纳为直接配位法、单体配位法、交联配位法和聚合物反应法四种。液晶金属配位聚合物一般呈现热致液晶行为,显示稳定的向列液晶相或近晶液晶相。有些金属配位聚合物还呈现互变性近晶态或单变液晶性。液晶金属配位聚合物具有金属的特殊性质,是一种新型高性能磁导、电导和光导材料,可望应用于液晶显示材料、磁性信息储存薄膜材料、润滑剂和各向异性催化剂等。

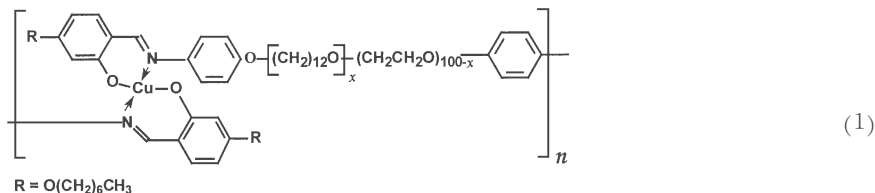
关键词:液晶;金属配位聚合物;合成;应用

液晶金属配位聚合物是近年来液晶聚合物研究中的热点领域之一。液晶金属配位聚合物是一类金属离子(如铜、镍、铝、铂、锌、钴、铁、钒等)以配位形式存在于聚合物大分子链中而形成的热致液晶聚合物。液晶金属配位聚合物可以是非交联型的或者是金属交联型的,主链或侧链的紧密堆砌都可使其在一定的条件下产生液晶性^[1,2]。金属配位不但能产生新的液晶聚合物结构,而且赋予了液晶聚合物许多特殊的物理性质,如高的电子极化率、磁性、色彩和氧化还原性等,因而可应用于催化、非线性光学材料和有机磁体等^[3,4]。本文将对近年来液晶金属配位聚合物的合成、液晶行为和应用等方面的最新成果做一全面综述。

1 液晶金属配位聚合物的合成

1.1 直接配位法

直接将单体在聚合过程中与金属盐进行配位聚合反应,亦即金属配位和单体聚合同步进行。如对于含有对位双羟基及甲亚胺基团的单体,将其二氧六环沸腾溶液与醋酸铜的二氧六环沸腾溶液混合,蒸发部分溶剂后冷却至室温,再倒入大量含醋酸钠的水中,可直接得到液晶金属聚合物^[5]。希夫碱液晶金属配位聚合物也能通过直接聚合法得到^[6]。如将含两个双齿配位基团的邻羟基希夫碱配体与金属离子发生配位而聚合,可得到结构通式如(1)所示的液晶聚合物。



基金项目:国家自然科学基金(20274030);复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室基金;

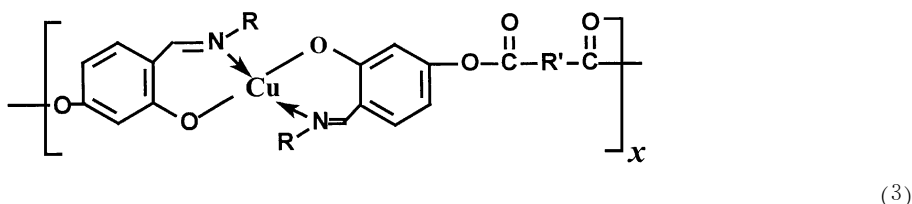
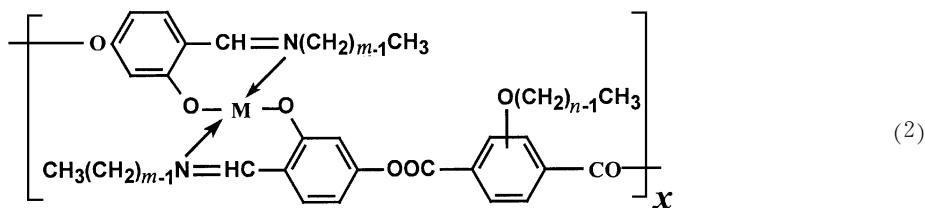
作者简介:黄美荣(1963—),女,硕士,教授,主要从事功能高分子材料研究。

* 通讯联系人, E-mail:lixingui@tongji.edu.cn

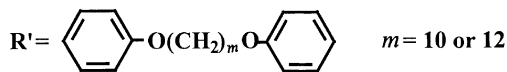
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 单体配位法

先将金属配位到低分子单体上再将其聚合成大分子。如将水杨酸基亚胺醛先与 Cu 形成络合物,再与烷氧基对苯二酰氯进行缩聚可制得液晶金属配位聚合物^[7]。具体示例如下:将水杨酸基亚胺醛的 Cu(II)络合物溶于氢氧化钾水溶液中,加入四丁基硫酸氢铵作为表面活性剂,剧烈搅拌,再加入烷氧基对苯二酰氯的氯仿溶液反应 6min 后加入氯仿,有机相经水洗后倒入含醋酸钠的沸腾乙醇中,过滤得固体聚合物粗产品。经过精制干燥后,可得通式为(2)的液晶金属配位聚合物,产率约为 70%。



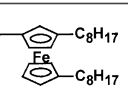
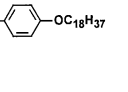
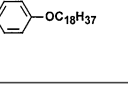
$$\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$$



希夫碱液晶金属配位聚合物也能通过单体配位法合成^[6]。以季铵盐做表面活性剂,将含二羟基的希夫碱与金属铜配位,再与二酰氯发生界面聚合,得到的希夫碱液晶金属配位聚合物的结构通式见式(3)。

表 1 二茂铁热致侧链液晶聚合物的液晶相转变温度^{a[8,9]}

Table 1 LC phase transition temperatures of ferrocene-containing thermotropic side-chain LC polymers

No	聚合物	液晶相变温度/°C	液晶态温度范围/°C
1	$\left(\text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{CO}_2\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O}_2\text{C---}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_x$ 	S_C 100 S_A 154 I 185	85
2	$\left(\text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{CO}_2\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O}_2\text{C---}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_x$ 	S 117 I 210	93
3	$\left(\text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{CO}_2\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O}_2\text{C---}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_x$ 	S 130 I 202	72

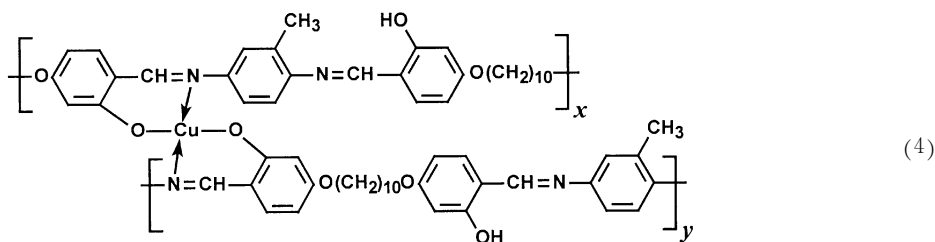
a. S: 近晶相; S_C : 近晶 C 相; S_A : 近晶 A 相; I: 各向同性态(以下同)。

用单体配位法还可以合成含二茂铁的液晶金属配位聚合物。方法是先制得含双键的二取代或

三取代的二茂铁化合物,然后进行自由基聚合。例如,以 AIBN(偶氮二异丁腈)为引发剂,在 50℃ 下将含甲基丙烯酸基团的二取代或三取代的二茂铁化合物进行自由基聚合,即可得到含二茂铁的热致液晶聚甲基丙烯酸酯,其结构式参见表 1 中的 1 号和 2 号样品。它们的数均分子量为 63000~74800,分子量分布指数为 1.5~1.6^[8,9]。

1.3 交联配位法

将带有可反应官能团的线状热致液晶性聚合物与金属离子(作为交联剂)进行分子链间的交联反应,制得以金属络合物配位键为交联点的液晶网络聚合物。如将二醛单体 1,10-双[(4-甲酰基-3-羟苯基)氧]癸烷与二胺单体 2-甲基-1,4-苯二胺缩聚制得半柔性液晶聚甲亚胺,再将这带有羟基的主链液晶聚甲亚胺充分分散悬浮在有机溶剂中,与金属离子配位络合后得到交联的液晶金属配位聚合物^[10]。具体方法是:在回流温度下,将聚甲亚胺通过机械搅拌充分分散悬浮在新蒸馏的 1,4-二氧六环中,逐滴滴加醋酸铜的热 1,4-二氧六环溶液,在氮气的保护下,搅拌 2h。冷却后,经过滤、洗涤、干燥后得到聚甲亚胺液晶金属配位聚合物。以一个交联点为例的该聚合物的名义结构式见式(4):

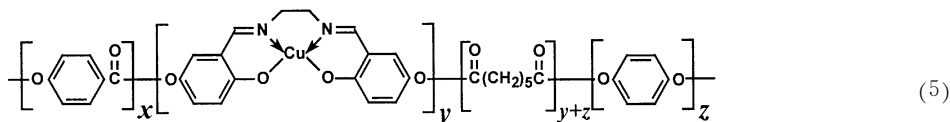


从式(4)可以看出,铜离子是作为交联剂与线型聚甲亚胺上的羟基反应来进行分子链间的交联,得到以 Cu(II) 离子络合物配位键为交联点的液晶网络聚合物。可见交联配位法所用的聚合物原料本来就具有液晶性。在交联之后,仍然希望其保持液晶性。因此,在交联配位法制得液晶金属配位聚合物中,金属离子的用量不可太大:一方面,高金属离子含量会使交联点增多从而引起熔体粘度的大大增加,最终导致加工性能降低;另一方面,交联点太多,也会使聚合物网络变得僵硬,引起聚合物液晶性能的丧失。故金属离子的投料量一般不超过 5%。式(4)所示的液晶金属配位聚合物中,铜离子的含量为 2~5%。

如果将式(4)中的芳二胺单体 2-甲基-1,4-苯二胺换成碳原子个数为 m 的脂肪族二胺,当 m 小于 3 时,同样可获得线形的液晶聚甲亚胺。它们与金属配位也将形成交联的液晶网络聚合物。特别是当 $m=2$ 时,将形成分子内金属配位^[11]。

1.4 聚合物反应法

将金属配合物与液晶聚合物进行大分子之间的反应,如酯交换反应、接枝反应,也可制得液晶金属配位聚合物。如将希夫碱金属配合物与对羟基苯甲酸/庚二酸/对苯二酚共聚酯进行酯交换反应,可将该金属配合物引入到共聚酯大分子链中,从而得到液晶金属配位聚合物^[6],其结构式见式(5)。



同样,通过接枝反应也可制得液晶金属配位聚合物。例如,在 70℃ 下将带有端双键的二茂铁化合物接枝到聚甲基氢硅氧烷上可得到含二茂铁的热致液晶聚硅氧烷,其结构式参见表 1 中的 3 号样品。其数均分子量为 23100,分子量分布指数为 1.4^[9]。金属配合物不仅可以接枝到线形大分子链上,而且还可以接枝到环形和笼形结构中。如将非对称的螯形配位体和单官能度的抗磁性镍,接到预先制备好的氢硅氧烷的环形和笼形结构中,可形成带侧链的环形和笼形液晶硅氧烷齐聚物^[12]。

2 金属配位聚合物的液晶行为

液晶金属配位聚合物一般呈现热致液晶行为,显示向列液晶相或近晶液晶相。和常见液晶聚酯链结构相比^[13],其分子链结构具有特殊性,特别是金属离子的配位形态不同,其液晶行为表现出较大的差异。有些金属配位聚合物还呈现互变性近晶态或单变液晶性。

结构通式为(1)的液晶金属配位聚合物呈现热致液晶性^[6],属盘状近晶 A 相,晶面间距为 2.47nm,其液晶相变温度和各向同性化热焓见表 2。显然,聚合物(1)的液晶相变温度和各向同性化热焓与柔性链段的组成密切相关,除了 x 值为 0 的液晶金属配位聚合物以外,它们的数值大小均随十二烷氧基链节含量 x 值的下降而下降,其中熔融温度和各向同性化温度最大均下降了 58℃,各向同性化热焓也下降了近 1 倍。这是因为随着 x 值的下降,醚键含量增加,使链的柔顺性增加的缘故。这一变化规律符合液晶聚合物的一般规律。 x 值为 0 的液晶金属配位聚合物的例外情况可能与其链的规整性较高有关^[6]。

必须注意,金属配位聚合物(1)的各向同性温度 T_i 低于相应的熔融温度 T_m ,使液晶态温度范围 $T_i - T_m$ 出现了负值,显然,该聚合物表现出了明显的单变液晶性,即在升温过程中不呈现液晶态,仅在冷却时才从各向同性态进入液晶态。这一单变性在常见液晶聚合物如液晶聚酯、液晶聚酰胺中是较为少见的^[14]。另外,它们的液晶相变温度比较窄,最宽的只有 44℃,最窄的仅为 2℃,这与其液晶基元含量少密切相关。

表 2 金属配位聚合物(1)的结构和液晶相变^{a[6]}

Table 2 The structure and LC phase transitions of the metallomesogenic polymers (1)

x	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$(T_i - T_m)/^\circ\text{C}$	$\Delta H_i/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(d/\text{测试温度})/(\text{nm}/^\circ\text{C})$	
100	213	182	-31	6.2	2.47/室温	b
75	190	177	-13	5.4	2.47/室温	b
50	172	170	-2	5.3	2.47/室温	2.61/148
25	155	151	-4	4.4	2.47/室温	2.61/143
0	168	124	-44	3.2	2.47/室温	2.57/100

a. T_m : 熔融温度; T_i : 各向同性温度; ΔH_i : 各向同性热焓(以下同); b: 因结晶化的介入,高温下不能准确测定。

结构通式为(2)的液晶金属配位聚合物也表现出热致液晶性,其熔融后呈现向列液晶相,直至继续加热发生降解^[7]。表 3 列出了特性粘数相近的该类液晶金属配位聚合物的液晶相转变温度和热转变特征。可见,聚合物中的柔性链含量和金属离子种类等对这些热参数都有一定的影响。随着烷基链的长度增加,两种聚合物的液晶相变温度、液晶态温度范围、 T_i 和 ΔH_i 都有所降低。特别是金属离子种类不同,所得聚合物除了各向同性化热焓变化不大外,其它液晶性能均相差甚大。相

对于常见液晶聚合物而言^[15, 16], 铜离子配位聚合物的熔融温度不高, 最高不超过 163℃。相应的清亮点温度也不高, 但其液晶态温度范围并不窄, 为 73~139℃, 说明该类液晶聚合物具有较好的液晶稳定性。更令人感兴趣的是, 氧钒离子配位液晶聚合物比铜离子配位液晶金属聚合物具有更宽广的液晶态温度范围。它们在室温玻璃态下即显示出介晶结构, 直至清亮点温度 T_i 。

氧钒离子配位液晶聚合物还存在着液晶相态的转变^[7]。DSC 和光学观测均显示出表 3 所列的三种氧钒离子配位液晶聚合物在 200℃左右均出现了液晶相态的转变。其中 8 号和 10 号氧钒离子配位聚合物分别在 249℃和 199℃出现了近晶液晶相到向列液晶相的转变, 在此转变温度下, 近晶相和向列相并存。表 3 中 9 号氧钒离子配位聚合物在 204℃也出现了液晶相态的转变, 即从近晶 S_A 相到向列相的转变。

人们对液晶金属配位聚合物(2)还进行了晶相研究^[7]。X 射线衍射和 DSC 分析显示, 铜配位聚合物都是半结晶的。其初生纤维是高取向的, 经 150℃退火后发生重结晶。其链间周期 d_{eq} 取决于侧链的碳原子数, 这是由于 Cu(Ⅱ) 的平面四方配位使分子链排列为带状液晶, d_{eq} 反映了分子“带”的宽度, 而分子“带”宽度则是由烷基链的长度决定。在短程范围内, Cu(Ⅱ) 离子排列在垂直于纤维轴的平面上, 相应的铜离子配位聚合物(除表 3 中 7 号)的链轴向周期为 $1.77\pm0.03\text{nm}$, 这恰好是重复单元的长度, 这也说明在纤维的轴向, 聚合物链呈近晶相排列。而表 3 中的 7 号聚合物则可能为近晶 C 或群聚态向列液晶。与此相反, 所有氧钒配位聚合物即使退火很长时间也不会结晶。X 射线衍射显示 VO(Ⅱ) 配位聚合物的链轴向周期亦为 $1.77\pm0.03\text{nm}$, 与铜离子配位聚合物相同, 这说明 VO(Ⅱ) 配位聚合物呈近晶 A 相织构。VO(Ⅱ) 在聚合物中呈锥形或双锥形配位, 与 Cu(Ⅱ) 的平面四方配位不同, 所以尽管 VO(Ⅱ) 配位聚合物的液晶态热稳定性比 Cu(Ⅱ) 配位聚合物好, 但近晶相不如后者稳定。

表 3 金属配位聚合物(2) 的分子结构与液晶相转变温度^{a[7]}

Table 3 The structure and LC phase transitions of the metallomesogenic polymers (2)											
No	<i>n</i>	<i>m</i>	金属离子	[η]/(dL·g ⁻¹)	<i>T_m</i> /°C		<i>T_i</i> /°C	(<i>T_i</i> − <i>T_m</i>)/°C	ΔH_i /(kJ·mol ^{−1})	<i>d_{eq}</i> /nm	<i>d_m</i> /nm
1	4	8	Cu(Ⅱ)	0.46	163		267	104	4.5	1.55	1.77
2	4	10	Cu(Ⅱ)	0.36	133		248	115	3.4	1.80	1.78
3	7	8	Cu(Ⅱ)	0.59	119		258	139	3.1	1.69	1.77
4	7	10	Cu(Ⅱ)	0.66	142		230	88	2.7	1.85	1.78
5	10	6	Cu(Ⅱ)	0.46	122		261	139	5.4	1.85	1.77
6	10	8	Cu(Ⅱ)	0.57	128		239	111	2.9	1.95	1.77
7	10	10	Cu(Ⅱ)	0.57	144		217	73	2.3	2.06	1.85
					<i>T_g</i> /°C	<i>T_{LC}</i> /°C	<i>(T_i</i> − <i>T_g</i>)/°C				
8	7	8	VO(Ⅱ)	0.26	96	249	267	171	3.5	—	1.77
9	7	10	VO(Ⅱ)	0.53	83	204	232	149	2.3	1.95	1.77
10	10	10	VO(Ⅱ)	0.53	78	199	226	148	2.0	2.06	1.77

a. T_{LC} : 液晶-液晶转变温度; T_g : 玻璃化转变温度(以下同)。

结构通式为(3)的聚合物, 当 $m=10$ 、 $n=5$ 或 10 时, 表现出顺磁向列液晶相, 但在电场中不稳定^[6]。DSC 分析和电子顺磁共振观测到该向列液晶相包含两种不同的晶型, 其中一种是平面四方

构型,且与邻近分子无相互作用。当 $m=12$ 、 $n=4\sim 13$ 时,该聚合物表现出热致液晶行为,但该液晶行为是单变性的,属于类似于聚合物(1)那样的单变性液晶,只不过它呈现向列液晶相,其液晶相转变温度约为 192°C 。

结构通式为(4)的聚合物也是一种热致液晶聚合物,表 4 列出了液晶铜配位聚甲亚胺的热转变温度^[10],为比较起见,同时列出了未交联的液晶聚甲亚胺的热转变温度。可见少量的金属离子配位交联基本上不影响原来聚合物的液晶性,在偏光显微镜下表 4 中 3 种聚合物都显示出向列液晶相特有的典型的条纹和丝状织构,只是随着配位铜离子含量的增加,聚合物的 T_m 、 T_i 和液晶态温度范围都略有下降。由表 4 还可以看出,聚甲亚胺和铜配位聚甲亚胺的熔融温度都不高,但其液晶态温度范围却很大,为 $162\sim 176^{\circ}\text{C}$,比一般的液晶金属配位聚合物的要宽,这是由于分子链上的羟基增加了分子链间的相互作用力的缘故。当然,交联也大大增加了向列液晶态的粘度。另外,由表 4 中 2 号聚合物向列液晶态熔体所纺织的纤维也是高度各向异性的,这是纺丝过程中分子链发生了大范围的取向的结果。这与其它液晶纤维的高取向度是一致的。电子顺磁共振进一步证实,Cu(II)配位平面与纤维轴平行,该平面的法线处于垂直于纤维的平面内,但不相互平行。

表 4 金属配位聚合物(4)的液晶相转变温度^[10]

Table 4 LC phase transitions of the metallomesogenic polymers (4)

No	Cu(II) 投量/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$(T_i - T_m)/^{\circ}\text{C}$
1	0	52	173	349	176
2	2	57	172	347	175
3	5	56	169	331	162

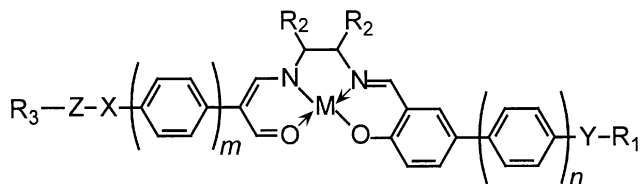
同样,结构通式为(5)的液晶金属配位聚合物在酯交换反应前就具有液晶性。和希夫碱金属配合物进行酯交换反应后仍然维持原有的液晶性。一般该类液晶金属配位聚合物在 185°C 以上形成向列液晶相^[6]。

铁配位的液晶金属配位聚合物主要集中在含二茂铁的液晶聚合物中。这类液晶金属配位聚合物多为侧链型,并表现出热致液晶行为。含二茂铁的聚合物是一大类金属液晶聚合物,研究的较多的是甲基丙烯酸酯和硅氧烷的二茂铁热致侧链液晶聚合物^[8,9]。从表 1 可以看到,三种二茂铁聚合物都显示近晶 A 相和/或近晶 C 相。对二茂铁聚甲基丙烯酸酯来说,侧链中刚性基团的数量增加将提高液晶相变温度和增大液晶态温度范围,而二茂铁聚甲基丙烯酸酯的液晶态温度范围要比二茂铁聚硅氧烷大。DSC 研究发现,表 1 中第一种二茂铁聚甲基丙烯酸酯在升温 and 降温过程中出现两个可逆的液晶相转变过程,表明该聚合物显示互变性近晶态,X 射线衍射也证实了近晶态的这一互变性,即在较低温度下时,液晶相由近晶 A 相转变为近晶 C 转变;在较高温度时,液晶相由近晶 C 相转变为近晶 A 相,而且近晶 C-近晶 A 转变是一级转变。将熔体在接近 T_i 下纺成的纤维在室温下进行 X 射线衍射,发现其分子链沿纤维轴取向,晶层垂直于纤维轴,这也证实了这种二茂铁聚甲基丙烯酸酯为热致液晶金属聚合物。此外,聚合物的液晶态的温度范围是单体的近两倍,这说明聚合结构可使液晶态稳定。

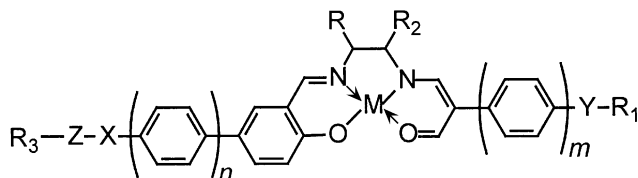
3 液晶金属配位聚合物的应用前景

液晶金属配位聚合物具有一般的不含金属的液晶聚合物所共有的性能,如较高的力学强度及

稳定性、良好的成型加工性等^[17],因此,可应用于目前普通液晶聚合物使用的领域。如将其进行液晶纺丝,可得到高取向纤维;将其进行熔融挤出,可得到各种形状的自润滑成型品等等。然而,液晶金属配位聚合物的更大的特点是,聚合物上引入了金属并由此带来了普通液晶聚合物所没有的金属性质,如多彩的色泽、可极化性、磁性和氧化还原性等。另外由于金属的电子密度高,故液晶金属配位聚合物的折射率比不含金属的有机聚合物高。若其中含有适当形态配位的顺磁性金属离子,则该液晶材料在磁场中将发生宏观取向。顺磁离子的分子间和分子内相互作用还可使材料产生亚铁磁性或反铁磁性^[5]。所有这些特殊性质都将赋予液晶金属配位聚合物众多奇异的性能,如电场或磁场中的取向性、极化性等。可望用于高性能磁导、电导和光导材料。最令人感兴趣的是基于磁场而不是基于电场的光学显示材料^[18]。此外,在适当的条件下,金属配位可使材料发生交联,从而提高液晶金属配位聚合物的机械性能和可加工性能。如含镍液晶侧链的环形和笼形硅氧烷齐聚物具有聚合物材料的可加工性和机械稳定性以及液晶态下的奇异电性能、光性能、磁性能^[12]。最近新研制出的一种液晶金属配位聚合物(6),是一种由不对称单体制备的非交联液晶聚合物。由于连接液晶单元与聚合物骨架的柔性基团不同将影响液晶相的性质和聚合物的光学性能,因而可用于显示器技术、薄膜磁性信息储存材料、润滑剂和各向异性催化剂^[19]。



(6)



X, Y = 酯基, 羰基, 硫, 氧, 炔基, 卤素, 无; Z = 烷基, 手性烷基, 炔, 卤素, 聚醚;

R₁ = C_kH_{2k+1}, C_kF_{2k+1}, 聚醚, 手性官能团; R₂ = H, F, CH₃; R₃ = OH, 烷基, 烯基, 炔基, 丙

烯酸酯, 甲基丙烯酸酯; m = 0, 1; n = 0, 1, 2; M = 过渡金属

4 结束语

液晶金属配位聚合物结合了金属和液晶聚合物的性质而呈现出其他聚合物乃至液晶聚合物所没有的特性,因而受到越来越广泛的关注,它的应用正在不断的被开发,如用于制备长程磁有序材料和超分子结构的光电材料^[18]及提高高性能芳香聚酰胺的加工性等。随着新液晶金属配位聚合物的不断合成,对其结构、性能和液晶行为研究的不断深入,新用途的不断开发,可以预见,人们对液晶金属配位聚合物的认识将更加全面、深入和完善,并利用液晶金属配位聚合物生产出性能优越的新一代高科技材料。

参考文献:

- [1] Puertolas J A, Carod E, Calleja R D, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 773~779.
- [2] Saez I M, Styring P. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1997, 299, 163~168.
- [3] Puertolas J A, Calleja R D, Oriol L. *Polymer*, 1995, 36, 4579~4585.
- [4] Puertolas J A, Oriol L, Calleja R D. *J Non-Crystal Solids*, 1994, 172-7(pt 2), 950~954.
- [5] Carfagna C, Caruso U, Roviello, et al. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, 8(7), 345~351.
- [6] 王荣民, 王云普, 李树本. *高分子通报*, 1998, (2), 27~31.
- [7] Caruso U, Panunzi B, Roviello A, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(13), 2342~2349.
- [8] Deschenaux R, Turpin F, Guillon D. *Macromolecules*, 1997, 30(13), 3759~3765.
- [9] Deschenaux R. *Polym Prepr*, 1996, 37(1), 767~.
- [10] Cerrada P, Oriol L, Pinol M, et al. *Macromolecules*, 1999, 32(11), 3565~3573.
- [11] Serrano J L, Oriol L. *Polym Prepr*, 1996, 37(1), 56~57.
- [12] Saez I M, Styring P. *Adv Mater*, 1996, 8(12), 1001~1005.
- [13] Li X G, Huang M R. *Polym Plastics Tech Eng*, 2000, 39, 317~331.
- [14] 黄美荣, 李新贵. *中国塑料*, 1994, 8(2), 1~7.
- [15] Li X G, Huang M R, Yang Y L. *Polym International*, 1999, 48, 1277~1287.
- [16] Li X G. *Polymer Testing*, 2000, 19, 43~54.
- [17] 李新贵, 黄美荣. *高级液晶聚合物材料工程*. 上海: 华东师范大学出版社, 2000.
- [18] Oriol L, Pinol M, Serrano J L. *Prog Polym Sci*, 1997, 22(5), 873~911.
- [19] Goodby J W, Gough N, Saez I, et al. US, 6184322, Feb. 6, 2001.

Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Metallomesogenic Polymers

HUANG Mei-rong^a, LI Xin-gui^{a*}, HUA Yi-min^a, ZHANG Wei^b

(*a* Institute of Materials Chemistry, State Key Laboratory of Concrete Materials Research,
College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

b Department of Macromolecular Science, Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: A research on developments of the synthesis, liquid crystalline (LC) behavior and potential applications of several types of metallomesogenic polymers is provided based on the latest literatures. It is pointed out that four techniques such as direct coordination, monomer coordination, cross-linking coordination and polymer reaction are served for the synthesis of the metallomesogenic polymers. Metallomesogenic polymers are usually thermotropic and exhibit stable nematic or smectic LC phase. Some metallomesogenic polymers show enantiotropic smectic C and smectic A phases, and some are monotropic. Metallomesogenic polymers have special properties like metals. They are magnetically, electronically, optically conducting materials with high performance. These polymers could be potentially served as LC display materials, magnetic data-storage film materials, lubricant as well as anisotropic catalyst.

Key words: Liquid crystal; Metallomesogenic polymer; Synthesis; Application