

甲壳型液晶高分子研究进展

汤 慧, 宛新华, 范星河, 陈小芳, 周其凤^{*}

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

摘要:介绍了近年在甲壳型液晶分子的设计、合成、表征以及结构与性能关系探索方面的进展, 对今后的研究方向提出了粗浅的看法。

关键词:热致性液晶高分子; 甲壳型液晶高分子; 嵌段共聚物; 热塑性弹性体; 自组装; 螺旋链光学活性高分子

引言

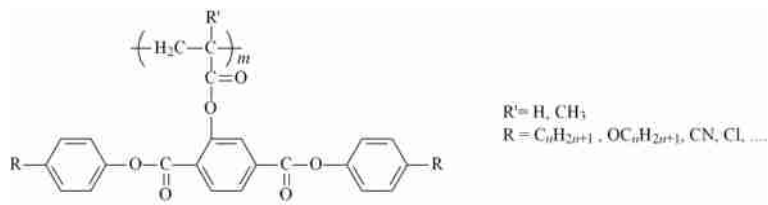
甲壳型液晶高分子(Mesogen-jacketed Liquid Crystalline Polymer)又被称为刚性链侧链型液晶高分子, 是一类液晶基元只通过一个共价键或很短的间隔基在重心位置(或腰部)与高分子主链相连的液晶高分子。从化学结构上看, 甲壳型液晶高分子属于侧链型液晶高分子, 可以通过烯类单体的链式聚合反应获得; 而从液晶性和链刚性上看, 甲壳型液晶高分子又与主要通过逐步聚合反应得到的主链型液晶高分子相似^[1], 这些特点使得甲壳型液晶高分子独成系统, 成为区别于主链型和侧链型的第三类液晶高分子。从 1987 年甲壳型液晶高分子的概念被提出并引起液晶高分子科学工作者的广泛注意, 到十几个系列数百种甲壳型液晶高分子单体及聚合物出现和被比较系统地研究, 甲壳型液晶高分子的发展已走过了将近 20 个年头。本文作者之一周其凤曾受邀在《高分子通报》1999 年第 3 期 54~61 页发表过一篇题为“刚性链侧链型液晶高分子(甲壳型液晶高分子)研究进展”的文章^[2], 总结了对于甲壳型液晶高分子链刚性的研究。在文章的最后, 作者指出:“研究甲壳型液晶高分子的目的和意义, 不仅仅在于证明其分子链刚性特征, 更希望通过对甲壳型液晶高分子领域其它问题的系统研究, 激起人们对液晶高分子和高分子液晶态的研究兴趣, 深入了解物质结构与性能关系这个永恒的科学主题, 并最终将其用于改善材料性能及新型材料的开发。”

沿着这一思路, 近年来, 我们设计、合成了多种新的甲壳型液晶高分子和基于甲壳型液晶高分子的嵌段聚合物, 探讨了用柔性、非极性结构单元构筑液晶高分子的新方法, 研究了甲壳型液晶聚合物相结构、相转变和在选择性溶剂中的自组装。本文将重点介绍上述几方面的研究进展。

1 已有的甲壳型液晶高分子

1.1 甲壳型液晶高分子概念及刚性链结构

液晶高分子的液晶基元可以位于主链之中, 也可以作为侧基悬挂在主链之上, 前者称为主链型液晶高分子, 后者称为侧链型液晶高分子。对于侧链型液晶高分子, 根据德国科学家 Finkelmann 和 Ringsdorf (F-R) 去偶合理论^[3], 在主链和液晶基元之间加入柔性成分, 排除主链热运动对液晶基元有序排列的干扰是分子设计的关键。不同于传统的侧链型液晶高分子和主链型液晶高分子, 甲壳型液晶高分子的液晶基元通过腰部或重心位置与主链连接, 主链周围空间被大体积的刚性液晶基元所占有, 因此主链被迫采取相对伸直的构象, 主链和侧基协同作用构成液晶相的基本结构单元, 即使不采用柔性间隔基也能形成液晶。如图是在甲壳型液晶高分子概念指导下最早合成的一类刚型链侧链型液晶高分子:

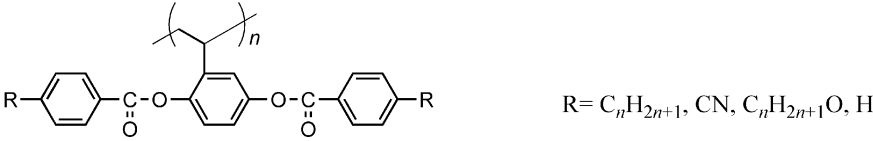


甲壳型液晶高分子的概念与 F-R 去偶合理论是互为逆向的思维产物。根据 F-R 去偶合理论,可以设计合成具有较大柔性主链及较低相转变温度的侧链型液晶高分子;按照甲壳型液晶高分子的设想,得到的液晶高分子具有明显的分子链刚性,尽管从结构上液晶基元位于高分子链侧基,但其性质却更接近于刚性主链型液晶高分子。因此,利用合成侧链型液晶高分子的方法合成具有主链型液晶高分子性质的甲壳型液晶高分子,对沟通侧链型液晶高分子与主链型液晶高分子、深入阐明液晶高分子的分子结构与性能间的关系具有重要意义。

法国科学家 F·Hardouin 和 Keller 等^[4]首先利用小角中子散射技术研究了以柔性聚硅氧烷为主链,对苯二酚双(4'-丁氧基苯甲酸)酯液晶基元为侧基的甲壳型液晶高分子,从分子链尺度上证实了该类聚合物的甲壳型结构,并认为柔性间隔基过长将引起甲壳结构的崩塌。

甲壳型液晶高分子在性质上与刚性较大的主链型液晶高分子相似而与柔性侧链型液晶高分子不同主要表现在以下几个方面:首先,甲壳型液晶高分子其液晶相经剪切取向可以得到刚性链液晶高分子特征性的条带织构^[5](陈寿羲等^[6]研究发现某些侧链型液晶高分子可以在很宽的温度范围内呈现向列相的纹影织构,并在一定的条件下形成剪切诱导条带织构和固化诱导条带织构);其次,研究甲壳型液晶高分子稀溶液粘度性质和高分子链在稀溶液中的持久长度,作为评价高分子链刚性的直接量度,其持久长度接近于刚性链高分子而远大于柔性侧链型高分子;第三,甲壳型液晶高分子普遍具有较高的玻璃化转变温度(T_g)及清亮点温度,分子长径比较大,某些甲壳型液晶高分子一定条件下可形成溶致性液晶。

1.2 基于乙烯基氢醌的甲壳型液晶高分子



通过对乙烯基氢醌的酯化反应可以得到一类刚性芳香酯结构的液晶基元与乙烯基直接连接而不会有任何柔性过渡成分的甲壳型液晶单体^[7]。与最早提出甲壳型液晶高分子概念时的模型化合物不同,基于乙烯基氢醌类的甲壳型液晶高分子中庞大的液晶基元直接连接在高分子主链之上,甲壳效应十分明显。庞大侧基的存在阻碍了聚合物的结晶,这类液晶高分子普遍具有较高的玻璃化转变温度及清亮点,玻璃化转变温度以上能够生成稳定的向列相液晶。剪切条件下聚合物能够产生刚性链液晶高分子所特有的“条带织构”,说明其高分子链的性质与主链型液晶高分子相似,而不同于柔性侧链型液晶高分子^[8,9]。

表 1 聚乙烯基氢醌系列甲壳型液晶高分子基本性质
Table 1 Property of the MJLCPs based on vinyl hydroquinone

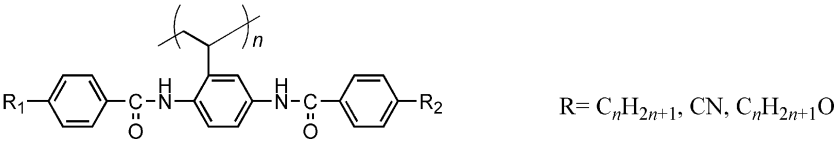
取代基 R	H	OCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₄ H ₉	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉
$M_n (\times 10^4)^a$	5.4	13	4.5	2.4	3	7.7	6.8	2.8
M_w/M_n^a	1.9	2.3	2.1	3.7		2.9	2.5	3.0
$T_g/^\circ\text{C}^b$	170	160	130	80	200	172	160	130

^a 表观分子量与分子量分布由 GPC 测得,以单分散聚苯乙烯为标样;
^b T_g ($^\circ\text{C}$) 由 DSC 第二次升温过程测得。

利用粘度法及激光光散射法研究聚[2, 5-二(对甲氧基苯甲酰氧)苯乙烯]稀溶液性质,发现在良溶剂

四氢呋喃中聚合物链采取蠕虫状链构象, 构象保持长度约 12nm, 远远高于柔性侧链型液晶高分子但低于高度刚性的溶致性液晶聚酰胺的相关值, 与主链热致性液晶共聚酯相当^[10]。

1.3 基于乙烯基对苯二胺的甲壳型液晶高分子



区别于聚乙烯基氢醌类的甲壳型液晶高分子, 基于乙烯基对苯二胺的甲壳型液晶高分子分子链具有更大的刚性^[11]。以酰胺键代替酯键, 从液晶基元间氢键形成的可能性来考察结构对液晶相稳定性的影响表明, 由于酰胺基团上的氢原子容易和其它分子上的羰基形成氢键, 使分子间的相互作用力大大加强, 分子间排列紧密, 链段的运动和分子间的相互滑移更加困难, 聚合物的熔点常高于潜在液晶相的清亮点和热分解温度; 另一方面, 酰胺键作为中心桥键时, 共轭作用弱, 分子的极化程度相对较低, 不利于液晶相的稳定。

表 2 聚乙烯基对苯二胺系列甲壳型液晶高分子基本性质
Table 2 Property of the MJLCPs based on vinyl benzene-1,4-diamine

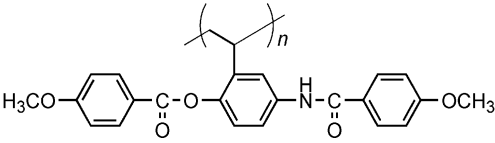
取代基 R	OCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₄ H ₉	OC ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	R ₁ =OC ₂ H ₅ R ₂ =CN	R ₁ =OC ₂ H ₅ R ₂ =OC ₅ H ₁₁
M _n (×10 ⁴) ^a	5.25	3.07	3.08	2.49	5.67	2.48	3.86	3.22
M _w /M _n ^a	2.63	2.33	2.95	1.77	3.39	3.50	2.33	2.86
T _g /°C ^b	240-295	240-285	230-270	210-250	260-310	240-280	250-300	240-280

^a 表观分子量与分子量分布由 GPC 测得, 以单分散聚苯乙烯为标样

^b T_g(°C) 由 DSC 第二次升温过程测得

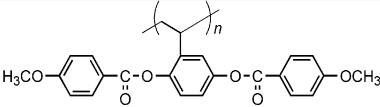
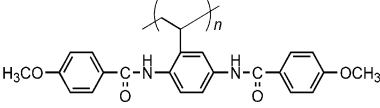
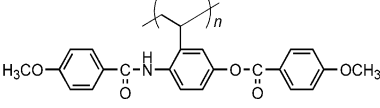
基于乙烯基对苯二胺类甲壳型液晶高分子的液晶相不如聚乙烯基氢醌类甲壳型液晶高分子稳定。进入液晶态后, 随温度升高, 双折射强度先增加而后减弱直至消失, 说明在升温过程中出现了分子自发取向及取向消失的过程。聚合物容易在极性溶剂中形成溶致性液晶, 但不易形成热力学稳定的热致性液晶。当然, 并非所有这类以酰胺键为中心桥键的聚合物都不具有稳定的热致液晶性, 选择合适的末端基, 或在中心苯环上引入适当的取代基, 就有可能得到稳定的热致性液晶。

1.4 基于乙烯基对氨基苯酚的甲壳型液晶高分子



液晶基元的中心桥键在分子设计中起着重要的作用, 乙烯基氢醌类液晶单体与乙烯基对苯二胺类液晶单体具有不同的中心桥键, 尽管酰胺键和酯键相似, 都能形成棒状的分子结构, 但聚合物的液晶性质发生明显变化, 前者为双向性液晶, 而后者不易形成稳定的热致性液晶。乙烯基对氨基苯酚类甲壳型液晶单体结合了上述两类液晶单体的结构特点^[11], 分子设计采取不对称结构。研究表明, 随着酰胺键的引入, 聚合物的液晶性发生规律性变化, 基于乙烯基对氨基酚类甲壳型液晶高分子液晶性介于两者之间, 为单向性液晶。有理由推测, 适当改变液晶基元的末端基有可能使得这类液晶高分子从单向性液晶转变为双向性液晶。

表 3 以酰胺键为中心桥键对甲壳型液晶高分子基本性质的影响
Table 3 Molecular characteristic of the MJLCPs with amido link

甲壳型液晶高分子	$M_n (\times 10^4)$	M_w / M_n	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}^a$
	13.0	2.3	166	380
	0.8		190	360
	5.26	2.63	240	410

^a T_d 为氮气氛下热失重 5% 温度。

1.5 基于乙烯基对苯二甲酸的甲壳型液晶高分子

上述几类甲壳型液晶单体合成上相对困难,限制了对其结构及性能进行系统的研究。通过不断的探索和改进,基于乙烯基对苯二甲酸结构的甲壳型液晶单体得到了本课题组的关注^[12]。该类甲壳型液晶单体合成周期相对较短,为甲壳型液晶高分子的理论研究提供了很好的模型化合物。通过改变液晶基元的末端基、调整聚合条件及分子量等方法,可以对其液晶相结构及相转变随其分子结构的变化进行系统研究^[13]。

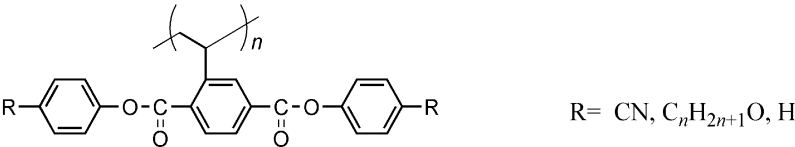


表 4 聚乙烯基对苯二甲酸系列甲壳型液晶高分子基本性质
Table 4 Property of the MJLCPs based on vinyl terephthalic acid

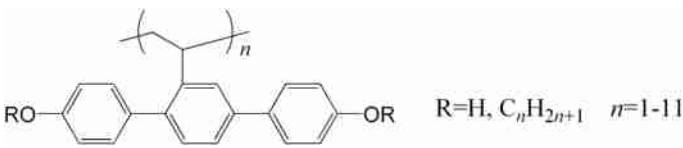
取代基 R	H	OCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉	OC ₅ H ₁₁	OC ₆ H ₁₃	OC ₇ H ₁₅	OC ₈ H ₁₇	CN ^b
$M_n (\times 10^4)$	8.6	2.0	1.3	2.3	3.3	9.4	4.3	5.3	3.5	
M_w / M_n	1.8	2.5	3.9	2.8	2.4	2.8	2.3	2.6	2.0	
$T_g / ^\circ\text{C}^a$	131	118	104	98	98	98	95	102	117	178

^a T_g 数据由 DSC 第二次升温测定; ^b 不溶于四氢呋喃, 分子量未测

研究发现,这一系列聚合物液晶性与分子量密切相关,分子量越大,升高温度聚合物越容易发育出液晶相,且液晶相较稳定,降温过程液晶性也可以保持;聚合物液晶基元末端基结构变化也会导致聚合物液晶性质的明显区别,随着烷氧基碳原子数目的增加,聚合物软化消光后进入液晶相的温度升高,降温过程中消光温度随之提高,液晶相的温度区间变窄,聚合物的液晶性逐渐降低。这种现象可认为是升降温过程中聚合物主链与不同侧基偶合作用的结果。

1.6 基于乙烯基对三联苯类的甲壳型液晶高分子

多数液晶分子含有由多个芳香环组成的刚性棒状液晶基元,这些芳香环一般通过酯键、酰胺键、偶氮键等极性基团连接在一起。由于极性基团易受光、热、氧、水气、化学物质等的影响,其应用有时会受到材料稳定性的限制。对三联苯不含有极性连接基团,具有很好的化学、光化学、电化学稳定性。由于相互之间有很强的 π - π 相互作用,含有对三联苯的分子易于有序聚集,因此,对三联苯常被单独或与其它基团一起用来构筑液晶。我们合成了一类含对三联苯结构单元的液晶分子-4,4'-二烷氧基-2'-甲基对三联苯(I-n),系统地研究了液晶相结构及相转变随末端烷氧基长度变化的规律^[14]。将 I-n 系列分子上的甲基变成乙烯基,可以得到一类新型甲壳型液晶高分子单体-2,5-二(4'-烷氧基苯基)苯乙烯(M-n)。



研究表明,单体 $M-n$ 形成聚合物以后,侧基的空间位阻较大,能有效地阻碍主链的自由旋转,使其采取较伸展的链构象,从而使聚合物表现出稳定的热致液晶性。

表 5 聚乙烯基三连苯系列甲壳型液晶高分子基本性质
Table 5 Property of the MJLCPs based on vinyl terphenyl

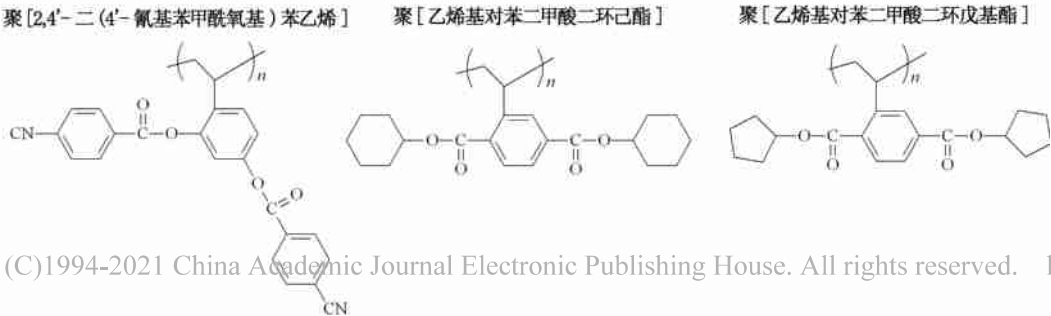
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$M_n (\times 10^4)^a$	3.1	0.6	4.1	1.3	8.1	18.2	13.6	15.4	13.1	11.4	11.6
M_w/M_n^a	3.85	3.10	1.96	1.90	1.89	1.42	1.52	1.68	1.60	1.97	1.82
$T_g/^{\circ}C^b$	29.5	182.0	172.6	159.6	151.2	147.4	131.2	137.5	128.7	128.1	124.5
$T_d/^{\circ}C^c$	371.8	371.0	361.9	385.0	366.2	379.3	383.9	387.0	400.9	404.3	403.4

^a表观分子量与分子量分布由 GPC 测得,以单分散聚苯乙烯为标样;
^b $T_g(^{\circ}C)$ 由 DSC 第二次升温过程测得;
^c氮气氛下失重 5%温度。

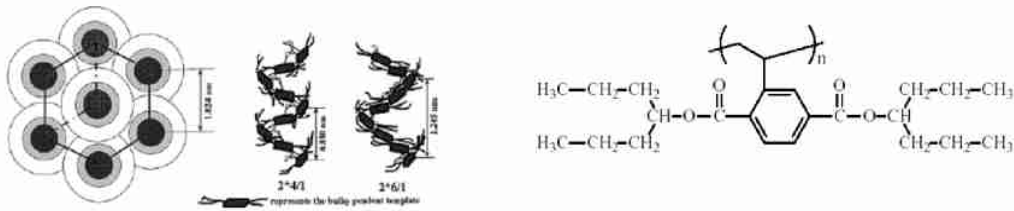
进一步的研究表明,对三联苯末端的柔性基团不仅可以是烷氧基,还可以是烷氧羰基,通过羧基反应可以引入各种手性基团,也可以与光学活性的醇、胺、氨基酸以及糖类等试剂进行配位,在实现乙烯基单体螺旋选择性自由基聚合反应的同时,也有助于对手性诱导机理、手性因素对螺旋选择性聚合的影响进行深入探讨,从而为系统研究结构与性能之间的关系提供了方便。

2 热致性液晶高分子构筑新方法

一般的液晶高分子或者含有刚性棒状(有时是碗、盘等)液晶基元,或者含有极性基团,而两者都不具有的液晶高分子鲜见报道。在甲壳型液晶高分子概念的启发下,我们逐渐认识到结构单元的组装方式在液晶高分子结构设计中的重要作用,认识到或许可以合成不含传统意义上液晶基元的新型液晶高分子。为了验证设想的合理性,首先设计合成了聚[2,4'-二(4'-氰基苯甲酰氧基)苯乙烯],其侧基由三个苯环通过酯键相连,由于是间位连接,没有形成棒状结构,尚未见用于小分子液晶和高分子液晶的构筑。研究发现,聚合物具有热致液晶性。在此基础上,进一步提出了用柔性非极性的结构单元构筑液晶高分子的设想,合成了聚(乙烯基对苯二甲酸二环己酯),虽然对苯二甲酸二环己酯是柔性、非极性的,自身不具有液晶性,但当其以合适的方式与同样是柔性、非极性的聚乙烯主链连接后得到的聚合物具有热致液晶性,且其液晶相很稳定,300℃以上聚合物发生热分解仍然观察不到清亮点^[15]。甚至发现环戊烷这一从来未见用于液晶构筑的柔性结构单元也可用来构筑液晶高分子,但由于环戊烷的柔性较大,对苯二甲酸二环戊酯液晶基元比对苯二甲酸二苯酯等所能产生的甲壳效应有所降低,在聚合物分解前已发生了各向同性转变^[16]。为了证实这一发现的普遍性,将其它环烷烃也以同样的方式引入聚合物,发现如此构造的高分子同样具有稳定的液晶性^[17]。

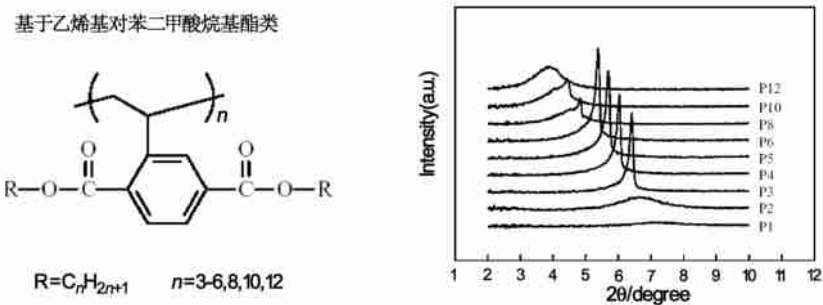


研究发现,对于构筑液晶高分子甚至像环烷烃这样的环状结构也是不必要的。如在邻位和间位被 4-庚氧基羰基取代的聚苯乙烯—聚[乙烯基对苯二甲酸二(4-庚基)酯]可以形成稳定的热致性液晶^[18]。示差扫描量热,X 射线衍射等研究表明,尽管聚合物主链和侧基本身都不具有液晶性,得到的聚合物可以形成超分子六方柱状堆积结构。偏光显微镜下可以观察到棒状及焦锥织构,剪切后可以观察到条带织构。



上述实验结果表明,除了液晶基元的体积因素外,液晶基元在聚合物中的组装方式也会直接影响液晶相态的出现和稳定存在。这是对现有液晶高分子理论的补充,同时为设计合成新的液晶高分子提供可能的途径。

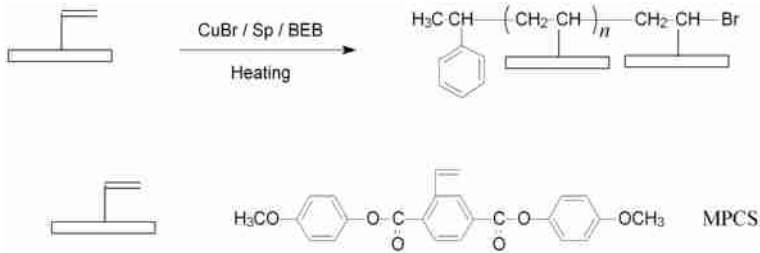
沿着这一思路,以结构更简单的直链烷烃代替支链烷烃得到聚乙烯基对苯二甲酸二烷基酯^[19],发现尽管其单体不具有液晶性,但当侧基末端直链烷基链长度合适时,液晶相能充分发育,大体积的侧基迫使主链采取相对伸直的构象,聚合物可以形成稳定的热致性液晶,并在一定条件下得到超分子六方柱状聚集体;而当直链烷基体积过大或过小时,液晶相只能部分发育或在变温过程中始终是无定型相。该类含柔性侧基的甲壳型高分子,随侧基尺寸的逐渐增大,可以表现出无序到有序,又到无序的转变,说明通过改变聚合物中侧基的尺寸,可以对聚合物聚集态的相结构进行调整。



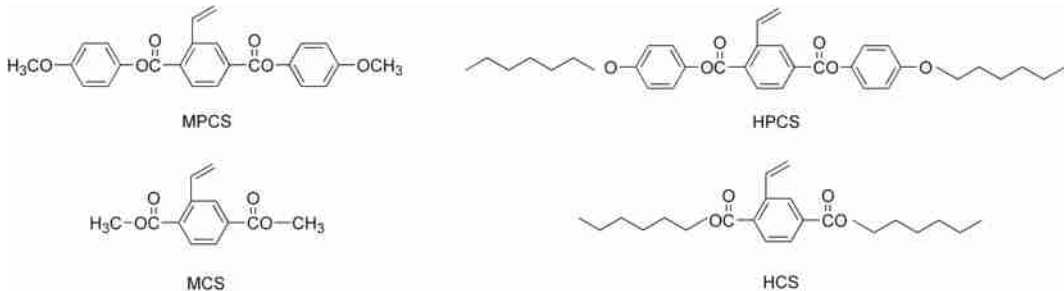
为了更好地理解真实空间中的这种有序结构,利用反傅立叶变换将倒易空间中的衍射数据转换为 Patterson 函数,表明柱状结构的中心和外围存在电子密度的差异,推测高分子链很可能采取较伸展的不规则螺旋构象,形成中心电子密度低的“中空”链柱,排列成六方柱状相,每根链柱由单根高分子链构成。

3 甲壳型液晶高分子的控制合成

迄今已合成出的十几类上百种甲壳型液晶高分子大多是通过普通自由基聚合反应得到,具有预定分子量且分子量分布较窄的甲壳型液晶高分子较难得到。1999 年首次^[20]将 2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧化物(TEMPO)控制的“活性”自由基聚合反应应用于甲壳型液晶高分子的合成,得到聚[乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯)酯](PMPCS),并进一步得到了 MPCS 与苯乙烯的两嵌段共聚物^[21],为刚柔嵌段共聚物的分子设计、合成及自组装的研究打下了良好的基础。但由于只有少数单体(主要为苯乙烯及其衍生物)可进行由稳定自由基控制(SFRP)的“活性”自由基聚合反应,且聚合温度通常较高,限制了更丰富多样的甲壳型液晶嵌段共聚物的研究。1995 年 Matyjaszewski 和 Sawamoto 分别发现的原子转移自由基聚合(ATRP)由于具有“活性”/可控自由基聚合的特点,且可应用于多种单体而得到广泛的认同。利用 ATRP 的方法,在苯甲醚中首次实现了 MPCS 的原子转移自由基聚合^[22]。

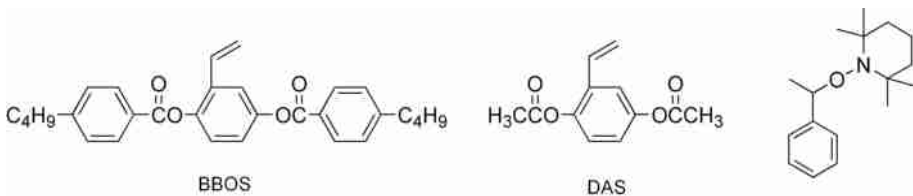


由于酯键吸电子基团的缘故,基于乙烯基对苯二甲酸的甲壳型液晶单体乙烯基的电荷密度均比苯乙烯上乙烯基的电荷密度低,导致自由基活性较高,聚合活性较苯乙烯高。若认为 MPCS、HPCS 和 HCS 等单体取代基的电子效应对单体聚合活性的影响相同,研究它们的 ATRP 聚合时发现,除了取代基位阻效应外,取代基的刚性也会对聚合速度产生很大影响。



尽管 MPCS、HPCS 和 HCS 侧基位阻都较大,但 MPCS 和 HPCS 刚性液晶基元与聚合物主链的强烈作用使得分子链处于半刚性的构象,活性端不会被大分子链包埋,单体容易与活性端接触,从而链增长速率较快;而 HCS 的侧基与主链的相互作用较弱,活性端容易被包埋在聚合物中,单体需要扩散进去才能与活性端反应,导致其链增长速率下降。

需要指出的是,上述实验现象与 Ober 等^[23]采用 SFRP 研究基于乙烯基氢醌的单体 BBOS 和 DAS 的实验现象不同,BBOS 的本体聚合速度大于 DAS 和 St 是由于 BBOS 大体积取代基减小了链终止速度和 BBOS 形成有序排列的液晶相二者综合作用的结果;而在稀溶液中,由于没有液晶相的影响,BBOS 和 DAS 的乙烯基中两个碳原子的电子密度相近,所以二者的聚合速度相近。产生上述差别的原因目前尚不清楚,可能与溶剂和聚合温度有关。



4 甲壳型液晶高分子相结构和相转变

在过去的几十年里,热致性液晶高分子的相结构和相转变研究成为高分子化学与物理的重要课题之一。甲壳型液晶高分子作为一类特殊的侧链型液晶高分子,液晶基元通过很短的间隔基或不通过间隔基直接与聚合物主链相连,其液晶相结构也区别于普通的尾接型侧链液晶高分子。庞大侧基的空间位阻迫使主链采取相对伸展的构象,甲壳型液晶高分子容易在剪切条件下得到主链型液晶高分子特有的条带结构,并在溶液中具有较大的持久长度。

4.1 甲壳型液晶高分子相结构与分子量依赖关系^[24]

利用 ATRP 方法得到的窄分布 PMPCS 系列样品作为模型化合物,考察分子量对于甲壳型液晶高分子相结构和相转变的影响。

表 6 PMPCS 系列甲壳型液晶高分子分子量与分子量分布
Table 6 Molecular characteristic of the PMPCSs

No.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14
$M_n (\times 10^4)^a$	0.23	0.26	0.30	0.40	0.50	0.57	0.71	0.80	0.90	1.02	1.32	1.59	1.94	2.55
D_w^a	1.07	1.08	1.09	1.12	1.12	1.13	1.13	1.15	1.10	1.14	1.18	1.15	1.19	1.20
T_g^b	90	91	95	105	106	109	109	112	113	115	115	115	114	115

^a 表观分子量与分子量分布由 GPC 测得, 以单分散聚苯乙烯为标样;
^b $T_g(^{\circ}\text{C})$ 由 DSC 第二次升温过程测得。

结合 X 射线衍射、示差扫描量热、偏光显微镜等实验结果, PMPCS 的相结构具有明显的分子量依赖性。当 $M_n < 1.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 时, 尽管单体具有液晶性, 但升降温过程中聚合物始终以无定型态存在; 当 $1.0 \times 10^4 \text{ g/mol} < M_n < 1.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 时, 升高温度下样品在玻璃化转变之上可以发育出柱状向列相, 降低温度液晶相不消失; 分子量进一步提高, 当 $M_n > 1.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 时, 升高温度聚合物可以发育出六方柱状向列相, 降低温度液晶相仍然可以保持。在柱状液晶相中, 主链和侧基上液晶基元的协同作用共同形成了柱状构造单元, 每根柱状构造单元由单个分子链构成, 液晶基元倾向于离开主链排列, 形成一定夹角。根据 Flory 的格子模型, 只有在足够高分子量样品中, 构造单元柱的长径比才能稳定液晶性的存在, 这也就是甲壳型液晶高分子相行为分子量依赖性的来源。

4.2 甲壳型液晶高分子非寻常液晶相行为

除分子量影响外, 调整液晶基元侧基的化学结构, 也可以对甲壳型液晶高分子的相结构和相转变进行有效的调控。比较 PMPCS 与 PHPCS, 两者在分子结构上仅相差液晶基元末端烷基链长度, 但在升温条件下, PHPCS 并没有在玻璃化转变温度 (T_g) 以上立即进入液晶相, 而是远高于 T_g 以上才进入液晶相, 即先进入各向同性熔体, 再形成各向异性熔体, 而在较高温度下形成的液晶相会随着温度的降低而消失, 而据我们所知, 这是非晶聚合物液晶相因降温而破坏的首例^[25]。初步研究认为, PHPCS 这种不寻常的相行为可能与升降温中高分子链构象的转变有关。

对于含有柔性侧基的聚(乙烯基对苯二甲酸烷基酯)系列的甲壳型液晶高分子, 研究表明, 当尾端为丙基到己基之间时 ($n=3\sim6$), 样品在升高温度的过程中可以发育出二维的六方柱状相, 而尾端过长或过短都将无法发育出液晶相, 这也证明了结构单元的组装方式在液晶高分子形成中的重要作用^[19]。

5 基于甲壳型液晶高分子的刚柔嵌段共聚物的合成与自组装

嵌段共聚物在本体或选择性溶剂中可以自组装成具有不同结构的超分子结构, 其聚集体的结构受到高分子链结构、溶剂性质、聚合物浓度及温度等较多因素的影响。刚柔嵌段共聚物作为多层次有序高级结构的构筑单元, 与仅有柔性链段连接的嵌段共聚物相比, 一方面, 刚性链段和柔性链段的相分离与刚性链段倾向于有序取向间的竞争, 使其自组装能力增强, 即使分子量很小也能发生自组装, 形成只有几个纳米的超分子结构; 另一方面, 可在刚性链段引入某些功能集团, 从而赋予超分子聚集体识别、传感、催化、光电等特殊性质。甲壳型液晶高分子由于在性质上类似于主链高分子, 分子链具有较大刚性, 将其引入嵌段共聚物中, 使高分子的液晶性及刚性特征与嵌段共聚物的微相分离特征相结合, 必定可以拓宽刚柔嵌段共聚物的研究领域, 深化甲壳型液晶高分子的链刚性特点的研究。

迄今为止, 含有甲壳型液晶高分子的嵌段共聚物的合成与组装性质的研究主要围绕聚乙烯基对苯二甲酸类和聚乙烯基三联苯类液晶聚合物展开。

5.1 基于乙烯基对苯二甲酸结构的刚柔嵌段共聚物

甲壳型液晶单体乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯)酯(MPCS)与苯乙烯形成的刚柔嵌段共聚物 PS-*b*-PMPCS 是最早合成并研究的一类甲壳型刚柔嵌段共聚物。与香港中文大学吴奇教授合作, 首次不用中子散射的方法而仅结合静态和动态激光光散射对其在二甲苯中的自组装行为进行了详细的研究^[26], 发现升高温度, 其嵌段共聚物溶于二甲苯中; 随着温度降低, 溶液会形成以 PMPCS 段为核, PS 段为壳的核壳

聚集结构,在其稀溶液中,随着更多聚合物的加入,核的尺寸保持不变,壳的厚度逐渐增大。透射电镜实验证实了胶束的尺寸大小。

小角 X 射线散射研究嵌段共聚物($f_{\text{PMPCS}} = 0.38 \sim 0.54$)本体组装结构表明^[27],嵌段共聚物本体中液晶段与聚苯乙烯段不相容,微相分离后形成双层结构。结合广角 X 射线衍射和透射电镜结果,PMPCS 段在其相分离微区中具有超分子的柱状向列相结构,刚性侧基与柱的取向方向存在一定的夹角。

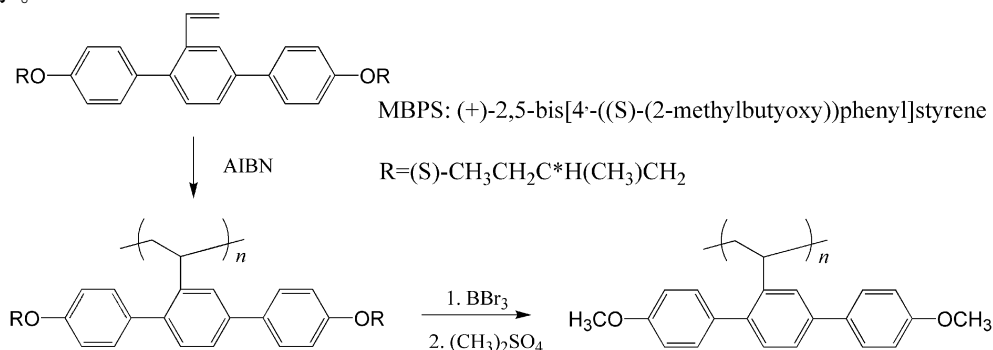
利用 ATRP 活性聚合的方法,得到具有结晶性质和液晶性质的 PEO-*b*-PMPCS 两亲性刚柔嵌段共聚物,在混合溶剂中发生自组装,形成不同形态的聚集体,聚集体的形态受 PMPCS 段长度,浓度及溶剂量的影响。大多数情况下,嵌段共聚物自组装成双层囊泡结构,也从一个方面证实了 PMPCS 链段具有较大的刚性。

热塑性液晶弹性体作为近年研究的热点领域,是一类具有液晶性的三嵌段或多嵌段聚合物,由于兼具弹性和液晶性,因而具有广泛的应用前景。同时,对该体系的研究有助于更加深入地了解液晶态和微观相分离形成相结构之间的相互作用,对指导聚合物分子设计具有重要意义。以热塑性弹性体 SBS 为设计模板,选择 PMPCS 为 A 段,聚丙烯酸正丁酯(PnBA)为 B 段,设计合成 ABA 型三嵌段共聚物 PMPCS-*b*-PnBA-*b*-PMPCS。由于软硬段性质不同,嵌段共聚物在本体中能够发生微观相分离,其相结构可能是柱状相或层状相。聚合物具有热塑性弹性体的特点,形成的网络结构很稳定,熔体粘度较高,拉伸实验表明聚合物具有较高的断裂伸长率和较低的拉伸模量^[28]。

利用甲壳型液晶单体可以进行“活性”/可控自由基聚合的特点,采用合适的聚合条件,可以得到具有不同拓扑结构的聚合物,用于研究聚合物结构与液晶性之间的相互依赖关系。将无机高分子聚二甲基硅氧烷(PDMS)与甲壳型液晶单体 MPCS 共聚得到刚柔嵌段共聚物 PDMS-*b*-PMPCS,由于体系中两种分子链无机结构和有机结构、柔顺性和刚性的相互作用,该嵌段聚合物具有很好的微观相分离的性质^[29];将甲壳型液晶高分子引入星型聚合物的研究中,设计合成包含甲壳型液晶高分子的星型均聚物及嵌段共聚物^[30~33]。

5.2 基于乙烯基三联苯结构的刚柔嵌段共聚物

如许多螺旋结构的胆甾相液晶通过自组装可以形成具有手性结构的超分子聚集体,将可聚合单体侧基末端引入手性中心,借助单体分子的某种有序聚集,即使采用自由基聚合,也能将手性侧基,助剂所携带的手性信息从小分子传递给高分子主链,得到螺旋链光学活性高分子,甚至得到不含手性中心的光学活性高分子。



以对三联苯为侧基的手性单体 2,5-二(4'-(S)-2-甲基丁氧基苯基)苯乙烯(MBPS)单体与聚合物旋光方向相反,将侧基上的手性碳原子取代基切除后的聚合物及进一步甲基化的聚合物仍具有较高的比旋光度^[34],表明该含有对三联苯侧基的聚合物具有某一旋向过量的螺旋主链,通过螺旋选择性自由基聚合实现了手性信息从侧基到主链的传递。

含有聚乙二醇(PEO)链段的嵌段共聚物是很有研究价值的自组装体系,可以形成具有特定结构和功能的聚集体。将活性自由基聚合与螺旋选择性聚合的特点相结合,利用原子转移自由基聚合得到 PEO-*b*-PMBPS-*b*-PEO 两亲性刚柔嵌段共聚物,共聚物在二氧六环/水体系中可以形成包括单层和多层的囊泡

形聚集体。结合分子量推测,聚集体中甲壳型液晶高分子 PMBPS 段可能为交叉式排列,圆二色光谱研究表明嵌段共聚物中 PMBPS 段很可能具有单向螺旋主链构象^[35]。

6 展望

液晶态作为物质重要而普遍的存在形式,有着深刻的意义和丰富的内涵。深入的研究发现,不仅超分子结构的形成需要液晶作用力的支持,生命现象的物质结构基础也包含着液晶态的精神。甲壳型液晶高分子概念的提出和发展为新型高分子材料的设计提供了新的思路,成为高分子领域一个活跃的研究方向。一方面,甲壳型液晶高分子在结构上属侧链型液晶高分子,但在性质上更接近于主链型液晶高分子,研究具有不同结构的甲壳型液晶高分子的性质,对阐明液晶高分子的分子结构具有重要意义;另一方面,利用侧链型液晶高分子可以进行“活性”/可控聚合的特点,将甲壳型液晶高分子引入嵌段共聚物合成及性质研究中,由于甲壳型液晶高分子接近于主链型液晶高分子的性质,嵌段共聚物表现出复杂的本体相行为及新颖的超分子结构。在过去短短的几年里,各种各样的新型甲壳型液晶高分子及液晶嵌段共聚物被合成并详细的研究,这些均聚物和共聚物都表现出了独特的液晶行为和超分子结构。

将柔性及非极性链段引入甲壳型液晶高分子的构筑单元为新的有机材料的合成和应用打开了一条新路。作为对现有液晶高分子理论的补充,除了液晶基元的体积因素外,液晶基元在聚合物中的组装方式也会直接影响液晶相态的出现和稳定存在,而这种影响不光适用于液晶高分子的分子设计中,也蕴含在其它材料的研究和开发中,为设计合成新的材料提供可能的途径。

共聚合不仅可以扩大单体的来源范围,丰富聚合物的种类,更是改善聚合物性能和用途的一个重要途径。通过不同单体的共聚合,调整分子内与分子间链段间的相互作用力,可以在很大范围内对聚合物的玻璃化转变温度、熔点、粘度、溶解性、加工性等进行调整。对于液晶共聚物,控制不同组分的含量,可以对聚合物的相结构及相转变进行有效的调控。将甲壳型液晶单体引入到共聚物中,不仅可以丰富液晶共聚物的种类,更重要的是可以深入了解甲壳型液晶高分子的甲壳效应,研究液晶基元微观组装方式对液晶相态的影响。

除了分子结构上的变化和液晶性质的研究,利用甲壳型液晶高分子自由基聚合诱导手性二级螺旋结构也将是一个很有前途的发展方向。在甲壳型液晶单体 MBPS 的螺旋选择性自由基聚合中,侧基的手性因素可以诱导主链形成类似螺旋的二级结构,即使将侧基上的手性信息利用化学反应从聚合物链上彻底消除,螺旋的构象仍然可以保持,而这种螺旋选择性聚合的本质是聚合反应在液晶单体有序聚集形成的手性受限空间内进行的必然结果。如果我们能够充分利用甲壳型液晶高分子结构上的可调整性,把握有序环境对聚合反应的影响,必定可以大大拓宽光学活性螺旋高分子的研究领域,甚至达到对合成高分子的高级结构进行有效控制的目的。

参考文献:

- [1] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20, 233.
- [2] 周其凤. 高分子通报, 1999, 3, 54.
- [3] Finkelmann H, Ringsdorf H, Wendorff H J, *Makromol Chem*, 1978, 179, 273.
- [4] Hardouin F, Mery S, Achard M F. *J Phys II*, 1991, 1, 511.
- [5] Xu G Z, Wu W, Xu M, Zhou M. *J Polym Sci B*, 1993, 31, 229.
- [6] 武长城, 谷勤翠, 陈寿羲, 黄勇. 高分子学报, 2004, 4, 518.
- [7] Zhou Q F, Zhu X L, Wan X H. *Macromolecules*, 1989, 22, 491.
- [8] Xu G Z, Wu W, Shen D Y, Hou J, Zhang F, Xu M, Zhou Q F. *Polymer*, 1993, 34, 1818.
- [9] Zhou Q F, Wan X H, Zhu X L, Zhang F, Feng X D. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 231, 107.
- [10] Wan X H, Zhang F, Wu P, Zhang D, Feng X D, Zhou Q F. *Macromol Symp*, 1995, 96, 207.
- [11] 宛新华, 周其凤, 张东, 张勇, 冯新德. 高等学校化学学报, 1998, 19, 1507.
- [12] Liu Y X, Zhang D, Wan X H, Zhou Q F. *Chin J Polym Sci*, 1998, 16, 283.
- [13] Zhang D, Liu Y X, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 1999, 32, 5183.

- [14] 涂慧琳, 于振宁, 宛新华, 陈小芳, 周其凤. 高等学校化学学报, 2000, 21: 985.
- [15] Zhang D, Liu Y X, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 1999, 32: 4494.
- [16] Tu H L, Zhang D, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. *Macromol Rapid Comm* 1999, 20: 549.
- [17] Wan X H, Tu H L, Liu Y X, Zhang D, Chen X F, Zhou Q F. *Chin J Polym Sci*, 2003, 21: 21.
- [18] Tu H L, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F, Cheng S Z D, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 6315.
- [19] Yin X Y, Chen R Q, Wan X H, Cheng S Z D, Zhou Q F. *J Am Chem Soc* 2003, 125, 6854.
- [20] Wan X H, Tu H L, Tu Y F, Zhang D, Sun L, Zhou Q F. *Chin J Polym Sci*, 1999, 17: 189.
- [21] Wan X H, Tu Y F, Zhang D, Zhou Q F. *Polym Int*, 2000, 49: 243.
- [22] Zhang H L, Yu Z N, Wan X H, Zhou Q F, Woo E M. *Polymer*, 2002, 43: 2357.
- [23] Gopalan P, Ober C K. *Macromolecules*, 2001, 34: 5120.
- [24] Ye C, Zhang H L, Chen R Q, Zhou Q F, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 2004, 37: 7188.
- [25] 于振宁, 宛新华, 涂慧琳, 陈小芳, 周其凤, 高分子学报, 2003, 3: 430.
- [26] Tu Y F, Wan X H, Zhang D, Zhou Q F, Wu C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10201.
- [27] Li C Y, Tenneti K K, Zhang D, Zhang H L, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2004, 37: 2854.
- [28] Yi Y, Fan X H, Wan X H, Li L, Chen X F, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2004, 37: 7610.
- [29] Yi Y, Wan X H, Fan X H, Dong R, Zhou Q F. *J Polym Sci A*, 2003, 42: 1799.
- [30] Wang X Z, Zhang H L, Shi D C, Wang X Y, Zhou Q F. *European Polym J*, 2005, 41: 933.
- [31] Wang X Z, Zhang H L, Zhong G Q, Wang X Y. *Polymer*, 2004, 45: 3637.
- [32] Shi M, Zhang H L, Chen J, Wan X Y, Zhou Q F. *Polymer Bulletin*, 2004, 52: 401.
- [33] Wang X Z, Zhang H L, Mao S, Wang X Y, Zhou Q F. *J Polym Sci A*, 2005, 43: 733.
- [34] Yu Z N, Wan X H, Zhang H L, Chen X F, Zhou Q F. *Chem Comm*, 2003, 974.
- [35] 张洁, 余燕, 宛新华, 陈小芳, 周其凤. 高分子学报, 2005, 2: 305.

Advances in Mesogen-jacketed Liquid Crystalline Polymers

TANG Hui, WAN Xin-hua, FAN Xing-he, CHEN Xiao-fang, ZHOU Qi-feng

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

Abstract: Progress in the design, synthesis, characterization and relationship between structures and properties of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers (MJLCPs) has been reviewed. An outlook for the future development in the area is proposed.

Key words: Thermotropic liquid crystalline polymer; Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer; Block copolymer; Thermoplastic elastomer; Self-assembly; Optically active helical polymer