

〔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,提出了两个新概念即“刚性侧链型液晶高分子与含二维液晶基元的液晶高分子”,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;对含二维液晶基元的液晶高分子则认为国外也有称作碟式、或十字架型,混合型液晶高分子的类似分法等不同异议,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科学的发展则有待更多的实践实验。

刚性侧链型液晶高分子与 含二维液晶基元的液晶高分子

周 其 凤

(北京大学化学系, 北京, 100871)

提要 提出了“刚性侧链型液晶高分子”与“含二维液晶基元的液晶高分子”两个新概念。

关键词 刚性侧链型液晶高分子、含二维液晶基元的液晶高分子

液晶高分子分为主链型和侧链型两种。液晶基元位于分子主链之中者为主链型,液晶基元位于分子侧链(或侧基)之中者为侧链型。一般说来,由于液晶基元为刚性棒状结构,主链型液晶高分子有刚性或半刚性的伸直链构象,其纤维可以有很高的拉伸强度和模量。由主链型液晶高分子制得的材料,有Kevlar, Xydar和Vectra等⁽¹⁾。但是,由于主链型液晶高分子均由缩合聚合反应制得,对单体纯度有很高的要求,较难得到高分子量产物,产物分子量分布的控制也无规律可循。由于分子量较低,该种液晶高分子(尤其是聚芳酯类)在加工中通常都要较长时间的热处理以提高分子量和材料的性能(热处理中材料的结晶度,形态等也都有变化并对材料性能的提高作出贡献)。

与主链型液晶高分子形成鲜明对照的,是传统的侧链型或梳状液晶高分子,其液晶基元如梳齿一般通过末端悬挂于高分子主链之上。这种侧链型液晶高分子可由烯类单体

经链式聚合制得,从而有希望得到很高的分子量,分子量分布也可能通过采取不同的聚合方法而得到控制(当然,也有通过其它途径比如聚硅氧烷的反应或开环聚合等获得侧链液晶高分子的,此种情况下一般所得聚合物分子量也较低)。遗憾的是,这种侧链高分子的分子链都是柔性的(Finkelmann理论⁽²⁾),其玻璃化温度往往很低。这类材料除了在信息科学等领域可能有某种应用前景外,不可能用作高强度材料。我建议将这种传



周其凤 男, 1947年生, 1965年由浏阳一中考入北京大学化学系, 1970年留校工作, 1978年考取冯新德教授的研究生。1980年赴美国麻省大学高分子科学与工程系学习。1982年9月通过博士论文答辩, 创该系快记录, 1983年回北京大学任教至今。主要专业为高分子科学, 研究的重点是液晶高分子。

统的侧链型液晶高分子称为“柔性侧链型液晶高分子”。

我曾在1987年提出了“Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer”(MJLCP)的概念^[3]。这一概念引起了国内外学者的关注和重视。最近的一次国际学术会议(1990年7月2~6日在美国新罕布什尔州新伦敦召开的主题为液晶高分子的Gordon Research Conference)上,法国科学家、波尔多大学Pascal研究中心教授F. Hardouin博士在大会报告中称,已用中子散射技术证明了我提出的这一概念^[4]。我的“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(因而没有或只有很短的)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,分子主链将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”。我现在提出“刚性侧链型液晶高分子”的概念,不仅是为了区别于传统的“柔性侧链型液晶高分子”,更重要的是为了在“主链型液晶高分子”和“柔性侧链型液晶高分子”之间架起一座联系的桥,扩展液晶高分子研究领域,并指导新的液晶高分子材料的合成。理想的“刚性侧链型液晶高分子”应该既有类似于刚性主链型液晶高分子的刚性链构象和好的力学性能;又与传统的柔性侧链型液晶高分子一样,容易实现高分子量以及分子量分布的控制。已有的研究工作证明^[5],这类高分子有较高的玻璃化温度,从一个角度反映出较高的分子链

刚性。

“含二维液晶基元的液晶高分子”

(Liquid Crystal Polymers With Two-dimensional Mesogenic Units)的概念是我在1990年7月25日应邀在美国杜邦公司作学术报告时正式提出的,以该概念为标题的论文也将在美国出版的期刊Macromolecules发表。这一概念可以概括含二维液晶基元的液晶高分子,从而将它们与含一维液晶基元(棒状)的液晶高分子区别开来,启发人们设计并合成新的二维液晶基元以及含二维液晶基元的液晶高分子。更重要的是,经过精心的分子设计,比如将二维液晶基元的其中一维方向的结构部分固定于分子主链之中而构成主链的结构成份,而使另一维方向上的结构部分作为侧基存在,则有可能制得这样一种高分子:既具有刚性主链型液晶高分子的伸直链构象和刚性,又有被作为侧基的液晶基元的第二维方向上的结构部分所增强的分子间相互作用力。可以设想,经过精心设计的含二维液晶基元的液晶高分子除了具有好的沿分子主链方向的力学性能外,在其它方向上也应有较好的性能。我希望在这一概念的启发下,人们能够制得力学各向异性较弱的高强度高模量材料(现有的液晶高分子纤维在纤维轴方向上有很高的强度,但横向的强度很差,如耐压缩性很差)。在文献[6, 7]中可以找到“含二维液晶基元的液晶高分子”的较早例子。受此概念的启发,人们还可以设想“含三维液晶基元的液晶高分子”。

参考文献

- [1] Yang, H. H., "Aromatic high strength fibers", John Wiley and Sons, New York, 1989.
- [2] Finkelmann, H., in: "Polymer Liquid Crystals", A. Clferri et al, ed., Academic press, New York, 1982, pp 35~62.
- [3] Zhou, Q. F., Li, H. M., and Feng, X. D., Macromolecules, 1987, 20, p. 233.
- [4] Hardouin, F., Mery, S., Achard, M. F.,

- Noirez, L. and Keller, P., *Journal de Physique(Paris)*, Accepted, 1991.
- [5] Zhou, Q. F., Zhu, X., Wen, Z., *Macromolecules*, 1989, 22, p. 491.
- [6] Zhou, Q. F., Li, Z. F., et al. *Macromolecules*, 1989, 22, p. 3821.
- [7] Zhou, Q. F., Wu, Z. C., and Lenz, R. W., "Liquid crystal polymers with twodimensional mesogenic units", to be published in *Macromolecules*.

Rigid Side Chain Liquid Crystal Polymers and Liquid Crystal Polymers with Two-dimensional Mesogenic Units

Zhou Qifeng

(Chemistry Dept., Peking Univ., Beijing 100871)

Summary The concepts, "rigid side chain liquid crystal polymers" and "liquid crystal polymers with two-dimensional mesogenic units" are proposed. The former is used to distinguish the formerly proposed mesogen-jacketed liquid crystal polymers from the conventional comb-like side chain lcp's which are in principle flexible. The latter is proposed to describe liquid crystal polymers with two-dimensional mesogenic units and to guide the molecular design and synthesis of high performance lcp's with both good tensile and compressive properties and with less anisotropy in physical properties.

Key words Rigid side chain liquid crystal polymers, Liquid crystal polymers with two-dimensional mesogenic units

(上接第190页)
得重大进展, 目前正进入应用开发阶段。

此外, 还广泛开展了国际学术交流、参加国际学术会议。为了进一步提高教师的水平和加强国际间学术交流教研室先后向美、加、德、日、苏等国派出进修和访问学者14人次, 不少国外的著名专家、学者应邀来校进行学术交流。为了追踪世界科技的先进水平, 促进科学研究的提高和发展, 还积极开展国际间的合作, 已与日本日立化成株式会社进行合作研究, 在塑料合金的应用开发和基础理论研究方面取得了可喜的进展。还

准备与美国有关公司进行国际合作, 在分子学科的前沿领域开展研究。

清华大学高分子教研室师资力量雄厚, 仪器设备先进, 测试研究手段比较完备, 30多年来为国家培养大批的本科生和研究生近千人, 相继走上了工作岗位, 大多数已成为各单位的主要技术骨干, 不少同志已担负着重要领导工作。随着教育、科技事业的不断发展, 改革开放的深入进行清华大学高分子教研室正在不断发展, 将为我国“四化”建设和培养高分子专业的科技人材发挥更大的作用。