

预取向液晶单体光聚合反应

李从武 潘 昂

(机械电子工业部上海材料研究所, 上海, 200082)

提要 通过表面摩擦、施加外电场(或磁场)和应力剪切等手段使液晶单体取向后进行光聚合反应是制备高度取向、高度均匀和高度透明高分子液晶膜的重要方法。它在高分子非线性光学材料、导电高分子材料和光纤涂层等领域中具有广泛的应用前景。

关键词 液晶, 光聚合, 预取向

1 前言

热致型侧链高分子液晶非线性光学性质很大程度上取决于高质量液晶膜的制备。一个重要的问题是如何有效地控制介晶基的高度取向。为此研究者们采用了各种方法^[1~3], 其中比较简单的方法是直接对高分子熔体施加外场, 使之按一定方式取向, 然后慢慢地降温至玻璃化温度以下, 使这种取向冻结下来^[4]。这种方法虽然简便, 但是由于大分子的松弛特性, 同低分子相比, 聚合物的取向需要更强的外场和更长的时间, 而且最终的取向也不完全。1988年荷兰科学家 D. J. Broer 和德国科学家 H. Finkelmann 首次报道了利用表面效应预取向液晶单体的光聚合反应方法(In-Situ Photopolymerization of an Orientated Liquid Crystal, 简称 SPOLC)^[5], 受到了很大的关注。以后日本有人在此基础上较详细地研究了外电场下预取向光聚合反应的方法^[6]。在这之前曾有人尝试过类似的方法, 但是由于种种原因, 这些方法当时并未获得进一步的发展^[7,8]。

SPOLC 方法是当前制备高质量液晶膜的最有发展前途的方法之一, 研究和发展 SPOLC 方法对于开发高分子非线性光学材料具有十分重要的理论和实践意义。本文将着重介绍这种方法的特点以及在高分子研究领域中的一些应用。

2 液晶单体的光聚合反应

光聚合反应并不是一个陌生的领域, 这方面的研究工作目前仍然十分活跃^[9~11]。但是光聚合反应在液晶领域中的研究却寥寥无几, 原因是液晶单体在各向同性状态下光聚合反应动力学行为同普通单体没有本质差别。相关的一些研究工作只是近几年才有所增加, 而且主要集中在高分子液晶光学材料的制备工艺方面。随着非线性光学材料和记忆材料的发展, 有机低分子液晶高分子化的研究工作迫在眉睫。大家知道, 热聚合反应通常在较高温度下进行, 热运动不易使分子产生整齐的排列, 而光聚合最大的特点是快速和反应温度低, 借助它, 单体预取向形成的有序排列结构可以完整地“冻结”下来(frozen)。P. J. Shannon 曾经研究了选择性光反射膜^[12], 发现胆甾型单体直接热聚合只能得到近晶型结构的聚合物, 在适当条件下, 使单体处于胆甾型结构状态, 快速光固化可保留膜的胆甾型光学特性。一个合理的设想正在形成, 人们期待不久的将来采用光“冻结”技术制成高



李从武 男, 1957年生。机械电子工业部上海材料研究所高级工程师, 工学硕士。1982年毕业于复旦大学高分子专业。曾从事过胶粘剂的研究工作, 目前正在从事高分子液晶和导电高分子的研究工作, 已发表论文10篇。

度取向、高度均匀、具有特殊功能的液晶膜,届时高分子光电材料的状况将发生根本的变革。

3 液晶单体预取向光聚合反应方法

早在60年代末就有人提出单体在介晶态下聚合反应的设想^[13],他们最初的目的是想通过低分子介晶基的有序排列控制聚合物的织态结构。以后的实验证明,单体在介晶态下聚合确实可产生高度有序的聚合物^[14]。随着研究的深入,到了70年代人们的注意力开始转到了液晶单体在外场下预取向热聚合的研究(电磁场的作用等),试图获得高度取向的高分子液晶膜^[7,8]。E. Perlies 等人在这方面做了大量深入细致的研究工作,获得了许多有意义的结论^[15,16]。尽管在理论上有可能利用热聚合方法制造高质量的高分子光学器件,但在实际应用中还存在许多疑议。问题来自两个方面:(1)热聚合反应需要较长的时间,在聚合过程中已取向的单体分子不断受到新生成的高分子的挤压,会导致原有排列方式的改变;(2)热聚合过程伴有热致体积收缩,有时还会产生一些微小的气泡,引起膜层光学性质的改变。80年代后期以 D. J. Broer 和 H. Finkelmann 为代表的高分子化学家建立了外场下液晶单体预取向光聚合反应的方法^[5,17~19],为制备高透明、高取向、均匀液晶膜开辟了行之有效的途径。目前预取向方法研究得最多的是表面摩擦预取向(surface effect),其次是流体剪切(flow and shear)和电磁场的作用(electrical and magnetic field)。下面我们分别予以介绍。

表面摩擦预取向。由于表面效应,液晶分子沿着一定方向在基材表面整齐排列,这个过程称为表面诱导取向^[20]。首先在载体(如玻璃)表面涂上一层聚酰亚胺(或者是聚酰胺和聚乙烯醇等)膜或者适当的表面活性剂,经热处理后,用尼龙棒、棉织品或天然纤维等对涂层表面施行某一方向的往复摩擦,然后将液晶单体小心地加到处理过的涂层上,慢慢地升温到介晶态,

此时单体形成了非常整齐的取向排列。在光的作用下,一块均匀透明和柔软的液晶膜产生了。D. J. Broer 等人详细地研究了这种方法^[5,17~19,21],他们分别以丙烯酸单酯液晶(I)和丙烯酸双酯液晶(II)为例具体地说明了 SPOLC 方法的特点以及影响因素,得到了以下几点重要的结论。

(1)表面摩擦预取向光聚合方法能制成高度取向和均匀的液晶膜;

(2)双折射数据表明,中等程度预取向的单体可获得取向程度较高的的聚合物,而高度预取向的单体,聚合后取向程度反而略为下降;

(3)丙烯酸双酯液晶分子所形成的聚合物网络,其取向结构能在很高温度范围内保持稳定;

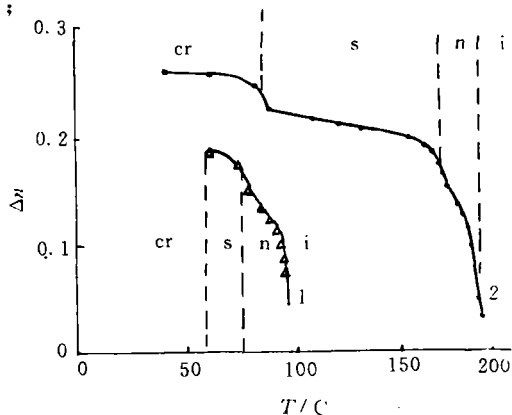


图1 单体(I)双折射对温度的变化关系
1—预取向光聚合前;2—预取向光聚合后;Cr—结晶相;
s—近晶相;n—向列相;i—各向同性相

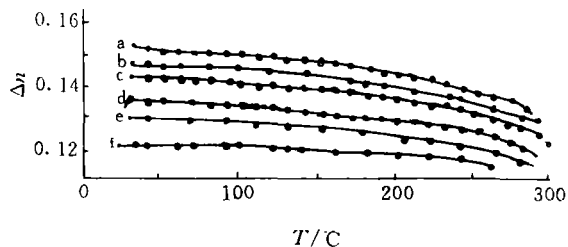


图2 单体(II)预取向光聚合后双折射
对温度的变化关系
聚合温度分别为:a—80℃;b—90℃;c—100℃;
d—110℃;e—130℃;f—140℃

(4)介晶基元中芳环上引进取代基,取向程度下降;

(5)当间隔基 $n > 6$ 时,对取向程度影响很小, $n < 6$ 时取向程度下降。

值得指出的是, D. J. Broer 在研究 SPOLC 方法时,建立了独特的实验装置,见图3,根据单

体预取向过程中光学性质的变化,可精确地获取光聚合反应的最佳温度。本文作者则根据光聚合过程中体系极化电流变化的特点,建立了外电场下液晶单体光聚合反应装置,首先成功地利用它测定了外电场及其引起的预取向对光聚合反应动力学的影响^[22]。

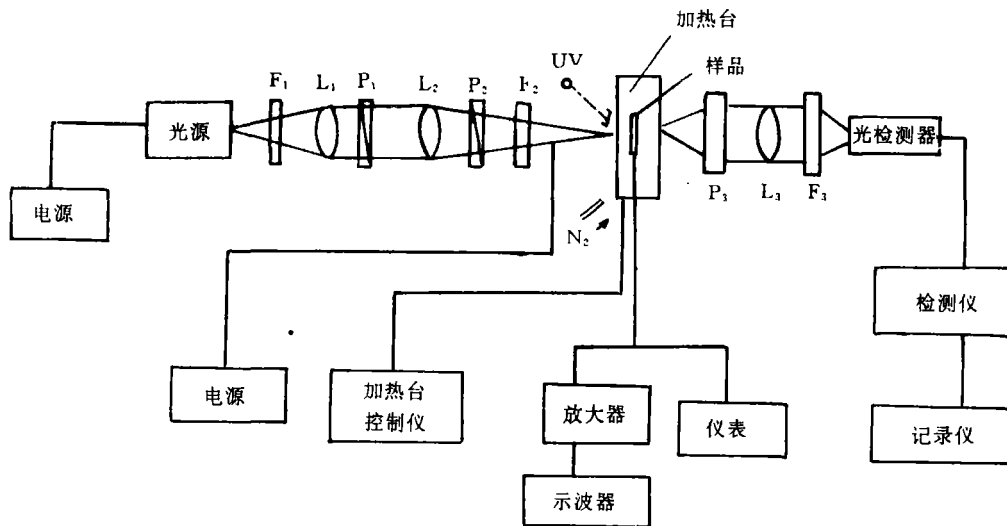


图3 光聚合反应测试装置

F—热滤片;L—透镜;P—紫外光滤片

流体剪切预取向。流体在流动中产生剪切力是大家所熟知的,正如聚合物拉伸取向一样,低分子液晶在流动中容易沿着剪切方向取向。

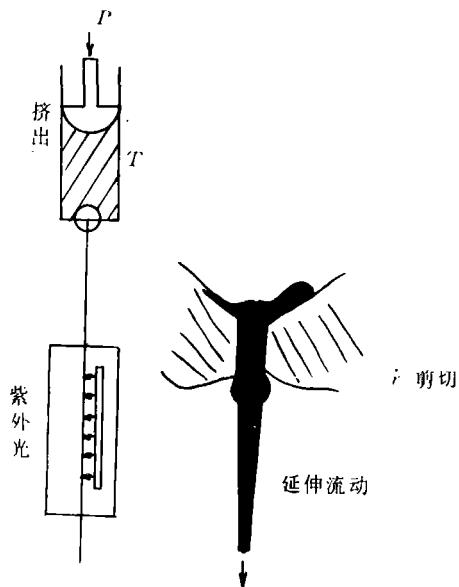


图1 剪切取向光聚合反应装置

从这一性质出发, D. J. Broer 等人通过引用 SPOLC 方法制成了高质量的光纤涂层^[23]。

液体流动中取向和介取向是相互关联的两个量,在一定的温度和流速范围内两者保持平衡。沿着Z轴方向取向度是应变速度的函数,应变速度愈大、取向程度愈低,反之亦然。现定义应变速度为:

$$\epsilon = F/S(z) \cdot K(z)$$

式中 F ——流体沿着轴向的张力;

$S(z)$ ——流体与挤出大的有效接触面积;

$K(z)$ ——流体流动的粘度。

假定在流体流动过程中, F 始终保持不变,而 $S(z)$ 和 $K(z)$ 沿着流动方向不断地变化,那么在一定的流速和温度范围内可使 $\epsilon(z)$ 变小,结果导致取向程度提高。对涂层模量的测定证实了这一假设,见表1。

外电场预取向。日本学者 Yasuo Imanishi

在最近报道了电场下液晶单体光聚合反应的研究结果^[6],他是继 D. J. Broer 以后第一位比较系统研究电场预取向的人。同其它方法相比,电场或磁场预取向的最大优点是可以在一定条件下任意控制介晶基的取向方向。已经知道,介晶基的取向一定程度上是受电场或磁场频率的影响^[24],依照频率的变化,介晶基或是平行于电场或是垂直于电场或是与电场保持某一个角度。目前这方面的研究工作还在进行中。

表 1 Polyurethane acrylate 模量(GPa)的各向异性(直径为100~300 μm 纤维丝)

T, °C	各向同性光聚合	剪切取向光聚合	
		轴向	垂直于轴向
-40	1.8	34.2	—
25		14.6	0.6—
80		0.60	—

Yasuo Imanishi 利用两块涂有导电膜的玻璃,中间夹有快速电场响应的介晶性单体(Ⅲ),在50kHz 和60V 交流电场下,紫外光照5min,

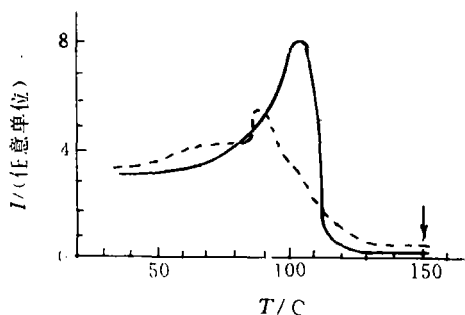


图 5 单体(Ⅲ)在电场下的光聚合反应
(150 $^{\circ}\text{C}$)(箭头指处)

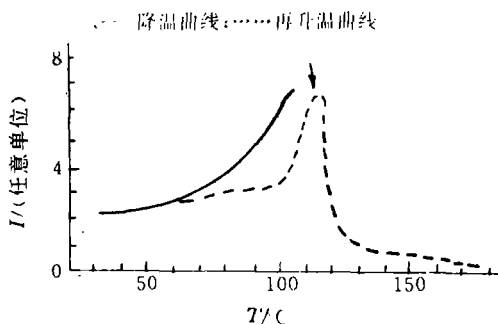
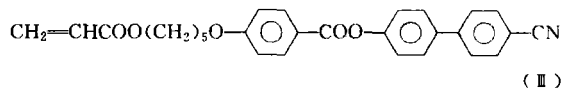


图 6 单体(Ⅲ)在电场下的光聚合反应
(110 $^{\circ}\text{C}$)(箭头指处)



得到一块聚合物膜。双折射数值表明,介晶性分子的取向程度光聚合前后保持不变(如150 $^{\circ}\text{C}$ 聚合)见图5。

从曲线的变化可以获得以下几点结论。

① 电场有效预取向发生在110~150 $^{\circ}\text{C}$ 之间,即单体处于向列相($\text{cr} \xrightarrow{106^{\circ}\text{C}} \text{n}$)。

② 在聚合物 T_g 温度以上光聚合能够获得高度取向的液晶膜($T_g=90^{\circ}\text{C}$),并发现在缓慢降温经过 T_g 附近时其取向度有突变,重新升温时也出现同样情况,但在较高温度(150 $^{\circ}\text{C}$)聚合膜总可有高取向度。

③ 若将在 T_g 温度以上制取的预取向光聚合膜快速降到 T_g 温度以下,单体初始取向的结构可以完全地保存下来。

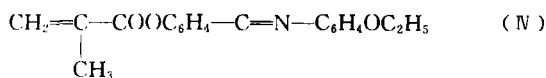
4 单体预取向光聚合反应动力学以及立体结构的问题

围绕着分子有序排列是否影响聚合反应速度的问题,研究者们展开了激烈的争议,直到现在还是各叙己见、莫衷一是^[25~27]。事实上,单体在介晶态下聚合反应动力学是一个相当复杂的过程,正如 Blunstein 指出的那样,每一种单体都有其自身的特点,单体所处的介晶态是否影响聚合反应动力学完全取决于这些特点的变化^[28]。

最近 C. Hoyle 和 D. J. Broer 分别研究了胆甾型介晶单体和联苯型介晶单体的光聚合反应动力学,他们似乎得出了两种截然相反的结论。C. Hoyle 认为单体处于不同状态时聚合速度取决于它的序结构和流动性^[29]。这两者是一定关联的,一方面太高的有序结构(如结晶态)限制反应基团的相互碰撞,聚合速度下降;另一方面序结构太低时流动性变大,相应的链转移终止速度变大,结果聚合速度也下降,只有当两者处于相互平衡时聚合速度才最快。介晶态下的单体分子既能有效地抑制链转移终止,又有

一定程度的流动性和扩散性,所以能以较快的速度增长。D. J. Broer 则认为单体在介晶态和各向同性态时聚合动力学行为本质上是一致的,也就是说不同状态时的聚合速度同序结构本身无关,它们仅是温度的函数^[19]。温度提高聚合速度下降是聚合中热力学平衡过程的反映。根据吉布斯关系,只有当自由能函数 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时,聚合链增长才能进行;相反当 $\Delta G \geq 0$ 时,聚合链增长不能进行。很明显,随着反应温度的提高, ΔG 愈来愈趋于零,聚合速度愈来愈慢,最后完全终止,即体系进入临界状态 T_c 。

对于介晶性单体在电场或磁场中光聚合反应动力学研究目前未见报道。E. Perplies 和 H. Ringsdorf 曾经研究过介晶单体在磁场下热聚合^[12],他们发现处于向列型状态下的介晶单体在磁场的作用下聚合速度显著加快,并且随外加磁场强度的提高而提高,见图7和图8。



这一现象被认为是具有“cluster”结构的向列型转变为均匀取向的向列型,链转移终止受到阻碍的结果。“cluster”结构边缘往往是造成链转移终止的场所。

最近作者分别对胆甾型介晶单体和向列型介晶单体在外电场下光聚合反应动力学行为作了比较详细的研究,发现外电场在光聚合反应中具有双重作用,一方面电场改变电子跃迁能

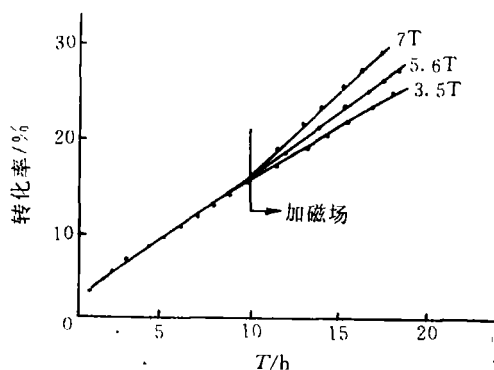


图8 单体(IV)转化率同时间的关系
(相同温度不同磁场)

级,影响光量子吸收效率;另一方面电场又对介晶基序态结构产生影响,一条动力学曲线实际上是以两种因素相互叠加的结果^[30]。

与介晶态聚合反应相关的另一个问题是介晶态单体聚合反应中的立体化学。以前的实验事实似乎支持“立体结构不依赖于单体介晶序”的说法^[31],但是最近也有些实验结果表明^[5],聚合物的立体结构可能与单体介晶序有关,特别是在取向的情况下,这是很容易理解的,介晶基在外场下取向,与介晶基相连的取代基的空间排列也会发生变化,此时的光聚合反应会表现出各向异性的性质,正如定向聚合一样,只有当单体处于某一特定的位置时,聚合反应才能发生^[33]。

5 介晶单体预取向聚合反应的应用

预取向聚合方法在非线性光学材料领域中有非常重要的应用。一个例子是光学干涉器件的制备。一束光照射到各向异性的液晶膜上,由于膜层温度的变化使得介晶基的取向程度跟着变化,引起折光率指数的变化。在整个光束覆盖的区域内,光强沿着径向呈高斯分布,即每一点的折光率都是位置的函数,因此总能在分布曲线上找到两个斜率相同的点(dn/dr)。光在这两点传播的方向相同,但位相不同,两者相差 $\Delta\varphi$ (光程差)。假如 $\Delta\varphi$ 满足以下条件: $\Delta\varphi = (2n+1)\pi$ $n=1, 2, 3, \dots, n$, 就能观察到一组衍

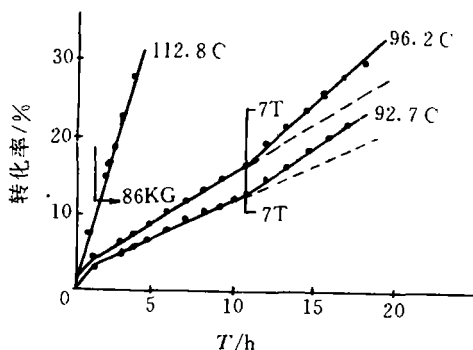


图7 单体(IV)转化率同时间的关系
(相同磁场不同温度)

射环。膜层的衍射效率除了同材料本身的热导性质有关外,更重要的是取决于介晶基在膜层中是否高度均匀的取向。利用预取向光聚合方法可以很好地解决这个问题^[33]。

为了减少传输过程中的能量损失,光纤材料需要外涂两层保护膜,一层为软层,一层为硬层。一般的光敏涂层不适应在低温下使用,原因是膨胀系数太大(是光纤的1000倍),容易引起光纤弯曲。利用预取向光聚合反应方法制得涂层的膨胀系数大为降低,而且力学性能也得到很大的改善。这种光纤材料目前已经商品化^[34]。

聚乙炔是制备导电性高分子的重要原料,人们曾利用许多方法来提高它的导电性,但效果都不太理想。BASF 公司首次推出的高导电性聚乙炔就是采用取向方法制成的。聚乙炔共轭 π 电子的流动性取决于大分子的结构形态,分子取向程度愈高,导电性也就愈高。近年来的研究结果发现,用外磁场取向方法效果更好^[35],方法是将活性催化剂和乙炔单体加到向列型小分子液晶中,在外磁场的作用下,乙炔单体沿着介晶分子取向方向快速聚合成膜。M. Aidissi 预料,这种方法有可能制成性能超过 BASF 性能的产品^[36]。

6 结论

开发液晶高分子非线性光学材料的关键是研究出适合于制备这种材料的工艺方法,同时也需要弄清与聚合过程相关的一些理论问题。从目前的发展趋势看,液晶单体预取向光聚合反应可能是制备高透明、高取向和高均匀非线性光学膜的最理想的方法。

7 参考文献

- 1 Piskunov M V. Makromol. Chem, Rapid Commun, 1982,3:443
- 2 Finkelmann H. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, 94:343
- 3 Raganova Z A. Smolgensky A L. Eur. Polym. J'. 1985, 654
- 4 Eur. Pat. App. Ep 293570, 1986
- 5 Broer D J. Finkelmann H. Kastumi Kondo. Makromol. Chem, 1988, 189:185
- 6 Yasuo Imanishi, Kastumi Kondo, Teruo Kitamura. JP. J. App. Phys., 1990, 29(8):1477
- 7 Lorkowski J. Hans. Reuther freimut. Plaste Kautsch. 1976, 23(2):647
- 8 Lionel Libert, Leszek Strzelecki. C. R. Acad. Sci. Ser. C, 1973, 273(8):647
- 9 Hoyle C E, Grubb R. D. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1984, 22:1865
- 10 Sadjir R K, Smith J D B, Castle P M. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1983, 21:1315
- 11 Decker C. Polym. Photochem, 1983, 3:131
- 12 Shannon P J. Macromolecules, 1984, 17(9):1873
- 13 Toth W J. Polymer Lett. 1970, 8:289
- 14 Perplies E. Makromol. Chem, 1974, 175:553
- 15 Perplies E. Polymer Lett Edition, 1975, 13:243
- 16 Perplies E. Makromol. Chem., 1974, 175:553
- 17 Broer D J, Gossink R G, Hikmeet R A M. Die Ange. Makromol. Chem, 1990, 183:45
- 18 Broer D J, Grietje N. Mpl. Makromol. Chem, 1989, 190:19
- 19 Broer D J, Boven Jan, Grietje N. Mol. Makromol. Chem, 1989, 190:2255
- 20 Jpn. Kokai Tokkyo Koko JP 6270407, 1987
- 21 Broer D J, Rifat A M Hikmet, Challa Ger. Makromol. Chem, 1989, 190:3201
- 22 李从武,潘昂,液晶单体在外电场下光聚合反应的表征方法(待发表)
- 23 Broer D J, Mol G N. ACS. Symp. Ser, 1989, 346 417
- 24 吴大成等. 高分子液晶. 四川教育出版社, 1988
- 25 Tanaka Y. Makromol. Chem, 1976, 177:3035
- 26 Perplies E. Phys. Chem, 1974, 78:921
- 27 Amerik Yu B, J. Polym. Sci, 1967, C16:1383
- 28 Blunstein A. in "Mesomorphic Order in Polymers", ACS Symp. Ser., New York: Academic Pr. 1978
- 29 Hoyle C. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1988, 157:639
- 30 李从武,潘昂. 外电场下光聚合反应动力学的基本特征(待发表)
- 31 Hardy Gy. Polym. J, 1969, 5:133
- 32 李从武,潘昂. 预取向液晶单体光聚合反应中的立体化学(待发表)
- 33 Wendorff J H, Eich M. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1989, 169:133
- 34 Eur. Pat. Appl. Ep 260756, 1988

(下转第221页)

- 24 Bekturov E A , Kudaibergenov S E , Kanapynova G S. Makromol. Chem., Rapid Commun, 1983, 4: 653
- 25 Bekturov E A, Kudaibergenova S E. Polym. Bull, 1984, 11: 551
- 26 Бектуров Е А , Канапыанова Г С. Коллоидн. Ж., 1984, 46:861
- 27 Орманова И А , Абилов Ж А. Высокомол. Соед, 1984, В26: 506
- 28 Зезин А Б , Кабанов В А. У сп. Хим , 1982, 51: 1447
- 29 Tsuchida E , Osada Y , Ohno H. J. Macromol. Sci. -Phys , 1980, B17:683
- 30 Кабанов В А , Шаписов И М. Высокомол. Соед , 1979, А21: 243
- 31 Савинова И В , Федосеева Н А. Высокомол. Соед , 1976, А18: 2050
- 32 Федорова И П , Топгиева И Н. У кр. Хим. Ж , 1979, 45: 978
- 33 Кудайбергенев С Е, Легкунетз Р Е. Изв. Акад. Наук Каз ССР Сер. Хим , 1982, 6:54
- 34 Кудайбергенев С Е , Бектуров Е А. Высокомол. Соед , 1989, А31: 2614

The Interactions Between Polyampholytes and Small Molecular Substances as well as Macromolecules

Zang Qingda

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Summary The Process of Complexation of synthetic polyampholytes with low molecular weight substances (metal ions, surfactants, dyes, organic probes etc.) and high molecular weight compounds (polyelectrolytes, proteins) as well as the factors influencing complexation have been reviewed in this paper.

Key words Polyampholyte, Small Molecular Substance, Macromolecule, Interaction Complexation

(上接第209页)

- 35 Akagi, Kazuo, Mure, Akio. Synth. Met, 1987, 17(1-3) :241
- 36 Adissi M. J. Polym. Sci. Pat. PartC: Polym. Lett , 1989, 27(3):105

In - Situ Photopolymerization of Oriented Liquid - Crystalline Monomers

Li Congwu, Pan Ang

(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200082)

Summary The photopolymerization of polymerable liquid - crystalline monomers oriented by surface treatments, electric and/or - magnetic fields, application of shear stress is an important method for preparing highly homogeneous, highly transparent and highly oriented polymer-ic liquid - crystalline films, which is prospective in the applications such as nonlinear optical materials, electrical conductive materials and optical fiber coatings.

Key words Liquid crystals, Orientation, Photopolymerization.