

专·论·与·综·述

具有液晶相态特征的功能化梯形聚硅氧烷*

谢 萍 李 泽 张榕本**

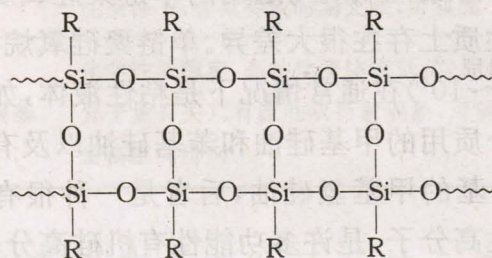
(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 介绍了几种具有液晶相态特征的功能化梯形聚硅氧烷, 包括含 β -二酮、西夫碱、偶氮 3 种类型液晶侧链的“鱼骨形”液晶高分子和相应的金属络合型液晶高分子以及挂接发色团的非线性光学梯形高分子。它们是由反应性聚氢基倍半硅氧烷及其共聚物与功能性单体进行硅氢加成反应来合成的。“鱼骨形”液晶高分子与小分子液晶组成高分子网络液晶(PNLC)型的复合物, 表现出有趣的正性或负性两种不同的电光响应行为, 与“锚泊效应”和弹性有关。非线性光学梯形高分子的极化膜表现了稳定的极化诱导取向。高温下稳定的双折射光带为这类梯形高分子共同的相态特征之一。可控孔径尺寸的笼状自组装超分子膜及其与有机小分子构成的分子级功能复合膜为逐步偶联聚合方法的另一重要发展方向。

关键词 梯形聚硅氧烷, “鱼骨形”液晶高分子, 金属络合型液晶高分子, 非线性光学梯形高分子, 笼状自组装超分子膜

1 梯形聚硅氧烷的研究简史

梯形聚倍半硅氧烷或简称为梯形聚硅氧是一类有下列结构的梯形双链高分子:



R 为 Me, Ph, H

自 1960 年布朗(Brown)首次报道了梯形聚苯基倍半硅氧烷(PPS)的合成以来^[1], 这种新型的梯形高分子引起了人们的普遍兴趣^[2~11]。按照经典的聚合物分类法聚合物分为两组, 一组为线性聚合物, 它是可熔的和热塑性的; 另一组为无规交联网络型聚合物, 它也称之为凝胶。一般从含多个官能团的单体得到的是无规交联的凝胶状树脂, 所以当第三种类型的聚合物出现时有很长时间不能为人们所接受, 它们是非无规交联的或者说是有序的网络体, 在天然的生

物高分子中如脱氧核糖核酸(DNA)和其他蛋白质都是有序的网络状聚合物, 其中的多肽链由分子内交叉缔合成很特殊的双螺旋形式。受此启示, 布朗等认为三官能团的结构单元在一定的平衡条件下排列成线性有序的一维双链网络结构的高分子, 这也是一种自发的立体选择过程, 这种过程在生命的有机体中起重要的支配作用, 这种观念是对经典的聚合物理论的重要发展。但是从布朗方法得到的 PPS, 梯形结构规整性比较差, 存在很多缺陷和支化, 他们认为 PPS 的立体构象是顺式间同立构, 但 PPS 的结构在很大程度上依赖于它的制备条件。实际的结构图象在很长一段时间内一直不大清楚。直到 80 年代后期施良和张心脏^[12~16]等用 ^{29}Si -



谢 萍 1966 年中国科学技术大学近代化学系高分子物理专业毕业, 1986 年晋升副研究员, 1988~1989 年在英国 Strathclyde 大学 N. B. Graham 教授实验室参加药物缓释用高分子膜研究。研究领域为液晶高分子、高分子功能膜、共

混和原位复合; 近期研究以梯形聚硅氧烷为基质的非线性光学膜、“电光响应”和“光光响应”超分子复合膜。

* 属国家自然科学基金资助项目。

** 联系人。

NMR、GPC、FTIR 和激发态荧光光谱等对不同条件下制备的 PPS 和它的预聚物进行了较为详尽的结构表征,证明了这种特殊的梯形双链分子并非象一般单链分子那样采取无规线团的构象,也不象刚性棒状分子,它是半刚性的,可用螺旋状圆筒式构象模型来描述。 ^{29}Si -NMR 是表征其梯型规整性的重要手段,在 PPS 的 ^{29}Si -NMR 谱上 87ppm (β) 对应于梯形结构的 Si 原子,79ppm (α) 对应于有缺陷的 Si 原子,用这两个峰面积大小之比 $\beta/(\alpha + \beta)$ 可以定量表征梯形规整度。他们还采用激发态荧光光谱为主要手段研究了梯形分子链的立体构型,证明主要采取顺式全同立构 (*cis*-isotactic) 而不是象以前文献讲的顺式间同立构,尽管长程的构象可以是无规的。施良和张心胜等还用共沸除水的办法,提高了 PPS 的分子量,梯形链的规整性也有所提高。为了提高梯形高分子的结构规整度,几乎在同一时期,作者也开始探索用逐步偶联聚合反应 (Stepwise coupling polymerization) 这一新的合成路线,得到高规整度梯形结构的高分子,见图 1。

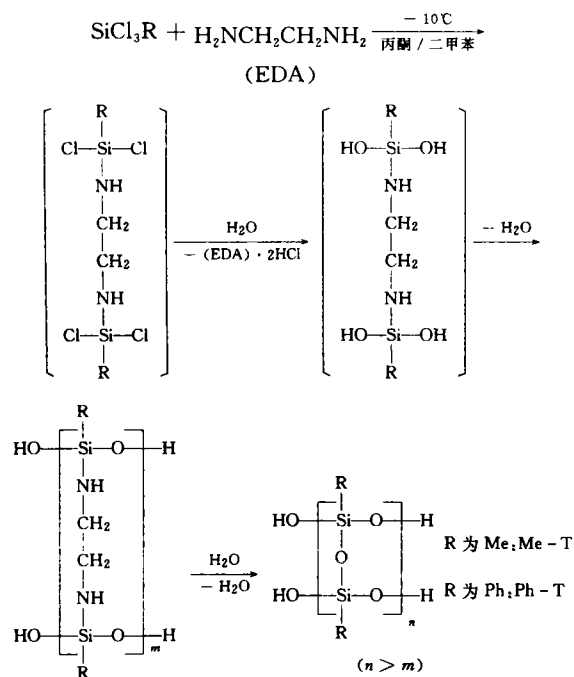


图 1 合成梯形聚硅氧烷的逐步偶联聚合反应历程

利用带多个反应性基团原料 RSiCl_3 上不同 Cl 原子反应活性的差异,以弱碱性的 α, ω -二胺:乙二胺 (EDA)、对苯二胺 (*p*-PDA) 等作预偶联剂,在 $-15 \sim 0^\circ\text{C}$ 左右的低温条件下进行双分子预偶联 (或谓预胺解),然后逐步水解缩合,这样得到的梯形高分子其结构规整度 (根据 ^{29}Si -NMR 的结果) 可达 95% 以上,分子量可高达 1×10^6 。用这条新的合成途径,除制备了具有高规整梯形结构的聚苯基倍半硅氧烷 (LPPS 或称苯基梯, Ph-T)、聚甲基倍半硅氧烷 (LPMS 或称甲基梯, Me-T) 及其共聚物外^[17,18],更重要的是首创合成了带反应性 Si-H 键的新的反应性梯形高分子——聚氢基倍半硅氧烷 (LPHS 或称氢梯, H-T)^[19],向梯形聚硅氧烷功能化迈开了关键的一步。

2 梯形聚硅氧烷的性质及应用前景

梯形聚硅氧烷与通用的单链聚硅氧烷在外观和性质上存在很大差异。单链聚硅氧烷 (分子量 $10^3 \sim 10^4$) 在通常情况下是粘性液体,如可作为热介质用的甲基硅油和苯基硅油以及有活泼 Si-H 基的甲基氢硅油,后者是一种很有用的反应性高分子,是许多功能性有机硅高分子 (如高分子液晶、高分子聚电介质、高分子催化剂、高分子金属络合物) 的基质。而梯形聚硅氧烷 (如“甲基梯”、“苯基梯”和“氢梯”等) 具有良好成膜性 (通常以溶液状态保存),在玻璃和金属等基片上溶液涂膜,溶剂挥发后可得到在基片上有良好附着力的均一透明的固体薄膜。优良的成膜性和膜强度、优良的光学透明性、有机硅高分子固有的热稳定性以及高的抗激光阈值等,使梯形聚硅氧烷成为光学晶体和镜面物质的保护涂层和功能性薄膜材料的合适候选对象。用逐步偶联聚合反应方法合成的梯形聚硅氧烷,因其高的结构规整性和可以得到更高分子量与窄分布的聚合物,因而在使用性能上可望比用 Brown 的方法合成的梯形聚合物更加

优越。

除了以上列举的“甲基梯”、“苯基梯”和“氢梯”以外，作者还合成了带长烷基链(R 为 CH₃(CH₂)_n, n>2)的梯形聚硅氧烷。与上述几种梯形聚硅氧烷在性状上差异较大、分子量较低的长侧基的梯形聚硅氧烷外观上是一种粘性流体,可观察到流动双折射性现象,有希望开发成为一种新型的耐高温润滑剂。表 1 列举了不同类型的梯形聚倍半硅氧烷及可能的应用前景。

表 1 梯形聚硅氧烷的分类及可能的应用前景	
取代基类型	性质及可能的应用前景
苯基或甲基	化学性质稳定,能形成无色透明的固体膜,抗激光阈值高,可作无机光学晶体和镜面物的保护涂层
氢 基	反应性聚合物,溶液在无催化剂存在下相对稳定,能形成无色透明的固体膜,可与含活性双键和叁键的功能性化合物反应得到功能化的梯形聚硅氧烷
乙氧基	反应性聚合物,溶液必须控制在中性或弱酸性条件下,否则存放时易交联,可成膜
长链烷基	化学性质稳定,高粘性流体或低 T _g 固体(与分子量有关),有流动双折射现象,可望用作耐高温润滑剂

3 鱼骨形液晶高分子及其金属络合物^[20]

液晶高分子包括主链液晶高分子和侧链液晶高分子,是由液晶基元共价键合于大分子主链上或以侧基形式挂接在柔性大分子主链上。侧链液晶高分子也被称为梳形高分子,其高分子主干为具有柔性链结构的聚乙烯或乙烯基醚、聚苯乙烯、聚丙烯酸和甲基丙烯酸以及聚硅氧烷等。在 高分子主干和液晶基元之间通常以长的间隔基相连以达到“去耦合”的目的。

新的反应性高分子聚氢基倍半硅氧烷(H-T)(其基本结构表征见表 2)的发明开辟了以梯形聚硅氧烷为基质的功能高分子的新领域。梯形主干上的活泼 Si-H 键可以象单链聚甲基氢

表 2 “氢梯”及其共聚物的结构表征

	氢梯	B-氢甲梯	R-氢甲梯
在苯中的溶解性	可溶	可溶	可溶
分子量	10 ⁵ ~6	10 ⁶	10 ⁶
Si—O—Si	1076,1132	1113	1113,1123
IR(cm ⁻¹) Si—H	2257	2259	2250
Si—Me	—	769,1274	799,1274
硅氢基含量	计算值	1.88	0.83
	测定值	1.46	0.92
规整度 β/(α+β)	>99%	>90%	>95%
DSC	几乎观察不到任何转变		

硅氧烷一样与含有活性碳-碳双键的烯类化合物或碳-碳三键的炔类化合物进行硅-氢加成反应。以梯形聚硅氧烷为主干,挂接包含有液晶基元和其他功能基的侧链是近年来作者探索合成特殊结构的功能高分子的新尝试,“鱼骨形”液晶高分子的诞生是一个成功的开端。这类液晶高分子的结构模式见图 2。与梳形侧链高分子相比较,因为高分子主干为梯形双链,类似鱼的脊骨,而两侧伸展的带液晶基元的侧链则似脊骨两侧的双肋,所以命名这类液晶高分子为“鱼骨形”液晶高分子(FBLCP)。就其表观结构形式而言,也可称之为“双面梳形”液晶高分子。迄今作者先后合成了含 β-二酮、西夫碱和偶氮 3 种类型液晶基元的鱼骨型液晶高分子以及相应的金属络合物液晶高分子。与同类型相应的单链主干的梳形侧链液晶高分子相比,鱼骨形液晶高分子的清亮点和液晶相温度范围高出 150~200℃左右。以 β-二酮型的液晶高分子为例,鱼骨型液晶高分子(代号 FBDKLCP)及其相应的金属络合物液晶(Cu-FBDKLCP、Cu-DKLCP)的结构表征和液晶性质见表 3。

4 鱼骨形液晶高分子的相态特征

鱼骨形液晶高分子在熔化温度以上显示出与通常的液晶高分子不同的相态特征。其光学织构图尚无法按目前分类方法准确归属于哪类织构形式,在不加剪切作用时,在正交偏光显微镜下观察到分散的“谷粒”状的双折射光斑,有时可看到零星的光带;在施加剪切作用后可观

表 3 β -二酮型的液晶高分子及其铜络合物的结构表征

样 品	Cu^{2+}/DK 摩尔比	相转变温度(DSC) $^{\circ}\text{C}/\Delta H(\text{J/g})$	ΔT $^{\circ}\text{C}$	d, nm X 光衍射	织 态
DKLCP	0	K $\frac{58}{11.7}$ S $\frac{103}{128}$ I	45	3.90	近晶相
Cu-DKLCP	0.20	K $\frac{74}{38.9}$ S $\frac{125}{26.3}$ I	51	3.90	近晶相
H-FBDKLCP	0	K $\frac{99.5}{118}$ N $\frac{341.2}{213}$ I	241.7	0.406	亮线
	0.42	K $\frac{152}{23.8}$ N $\frac{320}{}$ I	168		
Cu-H-FBDKLCP	0.24	K $\frac{74}{25.1}$ N $\frac{320}{}$ I	246	0.425	亮线
	0.13	K $\frac{71}{46.8}$ N $\frac{320}{}$ I	249		
C-FBDKLCP	0	K $\frac{60.8}{7.5}$ N $\frac{286.4}{29.3}$ I	220.4	0.409	亮线
	0.18	K $\frac{130}{20.9}$ N $\frac{290}{}$ 分解	160	0.409	亮线
Cu-C-FBDKLCP	0.12	K $\frac{71.2}{23.4}$ N $\frac{290}{}$ 分解	218.8		
	0.06	K $\frac{71.0}{32.6}$ N $\frac{290}{}$ 分解	219.0	0.409	亮线

K—固相;N—向列相;S—近晶相;I—各向同性相; d —层间距。

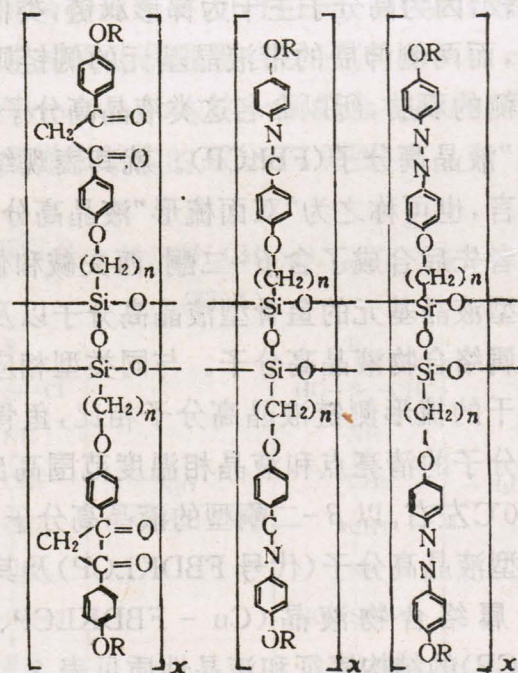


图 2 “鱼骨形”液晶高分子的结构模式



图 3 鱼骨形液晶高分子的特殊光学织构

AZO-FBLCP—偶氮型鱼骨液晶;

Pd-AZO——偶氮型鱼骨液晶的钯络合物

察到交错的弯折的光带和光带群,光带的宽度大约在微米级(见图 3);变温 X 光衍射图在小角区有明显的衍射峰(见图 6),表明有层状结构存在,这种特殊的相态特征与它特殊的主链结构有关。梯形主干本身运动性差,可以想象它为可折叠的绳梯,它不象采取无规线团构象的

柔性分子链,也不象刚性棒状分子。外加的剪切作用可促使此“绳梯”部分舒展开,因为其上挂接的液晶基团之间强的偶极相互作用使相邻的

梯面相互靠拢形成局部有序区域或由许多梯形链局部堆积成束,与之挂接的液晶基元的排列受半刚性主链的制约,表现为分散的光斑、光带和光带群。这种各向异性区主链的制约,表现为分散的光斑、光带和光带群。这种各向异性区的形成与梯形主链的局部堆积状态有关,因而在动力学上有一定的困难,受分子量和共聚的影响。与一般柔性主链的梳形液晶高分子不同,不容易形成大片的各向异性区。

为了探讨这类新型高分子的可能的应用前景,作者初步研究了鱼骨形侧链液晶高分子与小分子液晶共混体系的电场效应。尤其是高分子含量在10%以下时,利用高分子上余留的部分Si-H的水解交联,形成了一种特殊的以薄壁的半刚性高分子网络支撑的聚合物网络液晶(PNLC)体系,可达到类似小分子液晶的电光响应效果。高分子网络表面对小分子液晶的强边界效应(锚泊效应)可以通过梯形大分子上挂接的液晶侧链和其他侧基来实现,表现出很有趣的正性或负性两种不同响应行为,见图4。

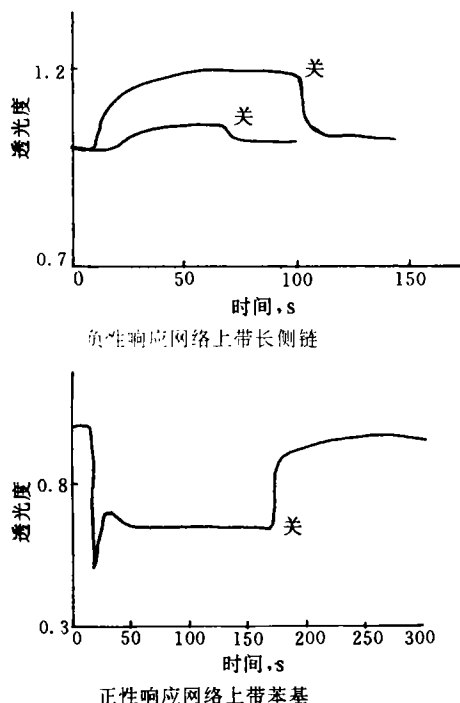


图4 薄壁PNLC体系的两种不同电光响应行为(高分子液晶/小分子液晶=8%)

5 金属络合型液晶高分子^[21~26]

在梳形侧链液晶高分子中引入金属离子与作为配体的侧链上的液晶基元产生分子内平面四配位络合反应得到金属络合型的液晶高分子,因为金属离子与配体形成“平面四配位”(Square planner)型的分子构象,因而可以形成由碟形基元叠合而成的柱状结构,显示向列型的液晶相称之为nematic discotic(ND)。与梳形侧链液晶分子相似,从鱼骨形液晶高分子也能制备得到相应的金属络合型的鱼骨形液晶高分子(结构见图5)。因为鱼骨形液晶高分子的母体高分子所赋予的好的成膜性,所以很有希望开发为有一维导电性和特殊电光响应性的聚合物材料。

熔点以上测得X光衍射图象小角区有尖锐的衍射峰表明有层状结构存在。与原来的鱼骨形液晶高分子相比,由于与金属离子络合,小角区产生了新的衍射峰,表明产生了新的层状结构,层间距比未与金属离子络合前的层间距明显缩小(见图6)。

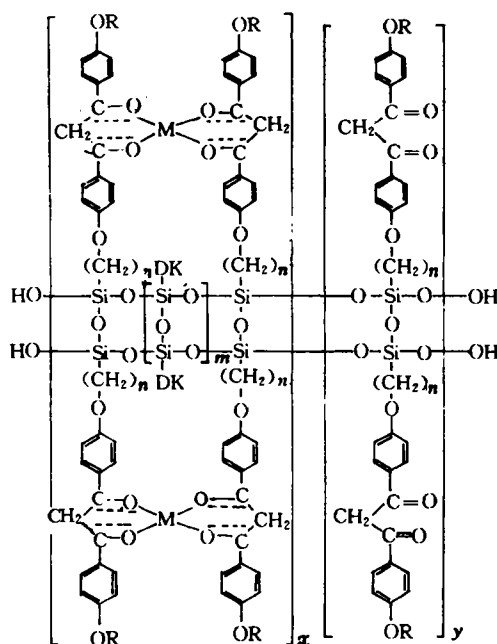


图5 金属络合型的鱼骨形液晶高分子的结构模式

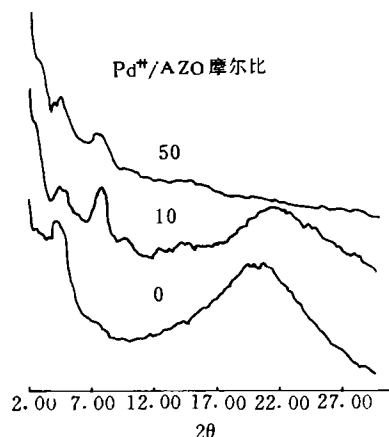


图 6 FBAZLCP 和 Pd-FBAZLCP 的 X 光衍射图(测试温度 180℃)
AZO—偶氮基

6 挂接非线性(NLO)发色团的梯形聚硅氧烷

将 NLO 发色团挂接到梯型聚硅氧烷上是作者进行的另一项尝试。采用的含 NLO 发色团的单体包括含给电子基(如二甲氨基)和吸电子基(如 NO_2)的二苯乙炔型化合物以及含活泼端烯基的二苯乙烯(Stilbene)衍生物,它们分别可以横接(Side-on)端接(End-on)两种方式通过硅氢加成反应连接到梯形主干上(图 7)。作者采用新的溶液-凝胶化(Sol-gel)过程

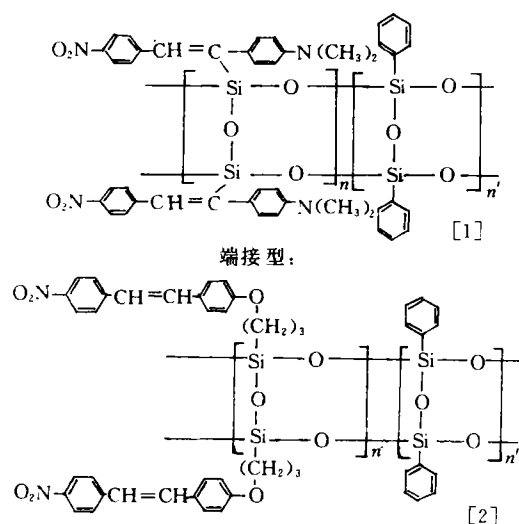


图 7 两种方式挂接发色团的梯形聚硅氧烷

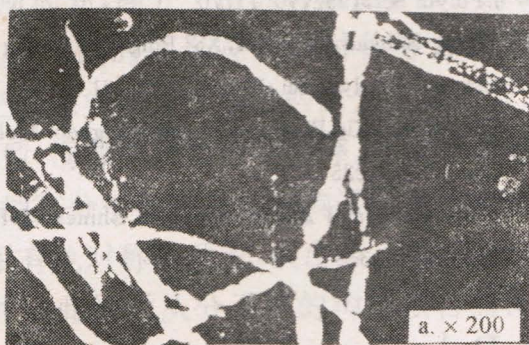
中原位极化方法,将反应原液在导电玻璃和石英基片上涂膜,并将半凝胶化的膜置于直流电场中,采用电晕极化方式,实现发色团分子偶极的原位极化,即制成了均一透明的极化聚合物膜。目前通常采用的在高温下极化然后在电场中冷却制取极化聚合物膜的 COPET 法以及在电场中用紫外光照交联成膜的方法虽然可以有效地提高极化后薄膜中偶极取向(及 NLO 性质)的经时稳定性(Longterm stability)和热稳定性(Thermostability),但这两种方法也可能造成发色团的部分降解。与之相比,Sol-gel(溶液-凝胶化)过程中原位极化的方法避免了高温和紫外光照造成的不利因素,原位交联与液晶发色团取向同时进行,达到了较好的改善偶极取向稳定性的效果。与挂接同类发色团的相应的单链高分子相比,梯形双链高分子为基质的 NLO 极化膜表现出高得多的抗衰减稳定性,用紫外光谱法测定未经极化的和极化后的薄膜在最大吸收波长 λ_{max} 处的吸光度的变化(二色性比)可计算出取向因子 $\varphi = 1 - A_{\perp}/A_0$,用此作为 NLO 性质的间接表征。在 80℃、120h 下的老化试验表明以梯形双链高分子为基质的极化膜(发色团含量相当于硅单元的 35%左右)取向因子 φ 的保留值相当于以相应的单链高分子为基质的极化膜的 2 倍(见表 5)。更为有趣的是这类挂接发色团的梯形高分子,尤其是发色团侧向与梯形主干直接挂接(无间隔基)得到的可溶性梯形高分子,显示了特殊的热致性液晶行为。其相态特征与上述的鱼骨形液晶高分子的相态特征相类似,在剪切作用下亦可更为明显地观察到弯曲的双折射光带和交错的光带束,在更强的剪切作用下光带内部可观察到与光带轴向相垂直的条带状织构。这种现象与主链液晶高分子的织态又有某种类似(见图 8a 和 8b),在熔点以上测得的变温 X 光衍射图,在小角区域有一个或两个明显的衍射峰,表明有层状结构存在,所对应的层间距 d_1 、 d_2 与计算得的发色团分子的分子长度 L 存在以下的关系 $L < d_1 \leq 2L, d_2 \leq L_0$ 。

表 5 不同结构组成非线性光学聚硅氧烷极化膜的取向及衰减

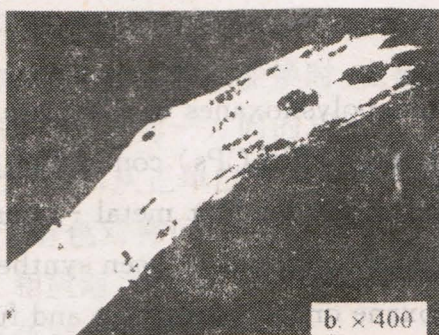
类型	组成 样品	有序参数 Φ					取向衰减系数 D^*			
		$\Phi^{(0)}$	$\Phi^{(5)}$	$\Phi^{(24)}$	$\Phi^{(48)}$	$\Phi^{(120)}$	$D^{(5)}$	$D^{(24)}$	$D^{(48)}$	$D^{(120)}$
横挂	D-50-00-20	0.25	0.15	0.13	0.12	0.10	40	48	52	60
	D-40-00-30	0.27	0.19	0.18	0.16	0.14	30	33	41	48
	D-30-10-30	0.30	0.25	0.22	0.20	0.18	17	27	33	40
	S-50-35-15	0.31	0.14	0.11	0.09	0.08	55	65	71	74
竖挂	D-50-00-20	0.27	0.13	0.11	0.10	0.06	52	59	63	78
	D-40-00-30	0.29	0.15	0.13	0.10	0.09	48	55	66	69
	D-30-10-30	0.31	0.23	0.20	0.16	0.13	26	35	48	58
	S-50-35-15	0.33	0.13	0.10	0.08	0.06	61	70	76	82

① S 为单链;D 为双链。② 样品组成(摩尔比):发色团:庚烯:残余 Si-H。

③ 取向衰减系数 $D^* = 1 - \Phi^{(h)} / \Phi^{(0)}$ 。④ Φ 、 D 上标 () 内数字为极化后 80℃ 退火时间(h)。



(a) 双折射光带及光带束



(b) 光带内部局部的条带织构

图 8 直接挂接发色团的梯形
高分子的液晶相织构

7 从梯形聚硅氧烷到可控孔径尺寸的笼状超分子集合体——逐步偶联聚合反应的另一发展方向

用 α, ω 双官能团的分子或链段,如 α, ω -二烯化合物或齐聚物先与两个多官能性有机硅分

子[如 $\text{HSi}(\text{OR})_3$]发生偶联反应,然后水解缩合或进一步偶联聚合得到孔径尺寸与双烯化合物(支撑链)长度相当的笼状或管状超分子集合体。

如果在预偶联反应以后,将某些与支撑链长度相当的有机分子(如 NLO 发色团分子、催化剂、酶等)溶解于反应原液中,当溶剂挥发水解缩合闭笼时,这些有机分子可以被封闭于笼内,形成较为稳定的且接近于分子级分散的主-客复合体系,这为功能性膜材料的制备开辟了一条很有理论研究意义和实际应用前景的新途径。当间隔链足够长时,还可望用作分离生物大分子片段的膜材料。

8 参考文献

- 1 Brown J F Jr, Vogt L H Jr, Katchman A, Eustance J W, Kiser K M and Krantz K W. J Amer Chem Soc, 1960, 82: 6194; Brown J F Jr. J Polym Sci, Part C, 1963, (1): 83
- 2 Andrianov K A, Zhdanov A A and Levin V Yu. Ann Rev Mater Sci, 1978, (8): 313
- 3 Andrianov K A, Slonimsky G L, Zhdanov A A, Tsvankin D Yu, Levin V Yu, Papkov V S, Kvachev Yu P and Belavtsseva E M. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1976, 14: 1205
- 4 Helminiak T E and Berry G G. J Polym Sci, Polym Symp, 1978, 65: 107
- 5 Tsvetkov V N, Andrianov K A, Makarova N N, Vitovskaya M G, Rjuntsev E I and Shtennikova I N.

- Eur Polym J, 1973, 9, 27
- 6 Kovar J, Fortelny I and Bohdanecky M. Makromol Chem, 1977, 178, 2375
 - 7 Tverdokhlebova I I, Mamaeva I I, Pavlova S - S A. Vysokomolekul Soedin, 1984, A24, 1971
 - 8 齐藤幸广, 土屋宗次, 伊东良将, 浅川史朗. 日本公开特许公报, (Japan patent), 昭 58 - 14928, 1983
 - 9 今井荣吉, 竹野博. 日本公开特许公报, (Japan patent), 昭 59 - 129939, 1984
 - 10 庄子房次, 须藤亮一, 渡边猛志. 日本公开特许公报, (Japan patent), 昭 56 - 146120, 1981
 - 11 Tsvetkov V N, Andrianov K A, Okhrimenko G I and Vitovskaya M G. Eur Polym J, 1971, 7, 1215
 - 12 Zhang Xinsheng, Chen Suming and Shi Lianghe. Chinese J Polym Sci, 1987, (2), 162
 - 13 Zhang Xinsheng and Shi Lianghe. Chinese J Polym Sci, 1987, (3), 197
 - 14 Huang Chaoran, Xu Guangzhi, Zhang Xinsheng and Shi Lianghe. Chinese J Polym Sci, 1987, (4), 347
 - 15 Zhang Xinsheng, Shi Lianghe and Huang Chaoran. Chinese J Polym Sci, 1987, (4), 353
 - 16 Shi Lianghe, Zhang Xinsheng, Si Yuandong, Ye Meiling and Li Dingcai. Chinese J Polym Sci, 1987, (4), 359
 - 17 Xie Zushou, He Ziqun, Dai Daorong and Zhang Rongben. Chinese J Polym Sci, 1989, 7(2), 183
 - 18 Xie Zushou, Dai Daorong and Zhang Rongben. Chinese J Polym Sci, 1991, 9(3), 266
 - 19 Xie Zushou, Jin Shuanzi, Wanyouzhi and Zhang Rongben. Chinese J Polym Sci, 1992, 10(4), 361
 - 20 Zhang Rongben, Xie Zushou, Wan Youzhi, Jin Sunzhi and Hou Jianan. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(3), 210
 - 21 Wu Fuzhou, Zhang Rongben and Jiang Yingyan. Chinese J Polym Sci, 1991, 9(1), 71
 - 22 Yang Xiaozhen, Lu Qun, Chai Ye, Zhu Shannong, Wu Fuzhou, Zhang Rongben and Jiang Yingyan. Chinese Chemical Letters, 1992, 3(2), 123
 - 23 Zhou Zhaohui, Dai Daorong and Zhang Rongben. Chinese J Polym Sci, 1992, 10(1), 70
 - 24 Zhang Shuyan, Bi Siwei, Xie Ping and Zhang Rongben. Chinese J Polym Sci, 1992, 10(4), 281
 - 25 Chen Gang, Xie Ping and Zhang Rongben. Mol Cryst Liq Cryst, 1993, 225, 373
 - 26 Chen Gang and Zhang Rongben. Chinese J Polym Sci, 1991, 9(4), 339

Mesomorphic Functionalized Ladderlike Polysiloxanes

Xie Ping, Li Ze, Zhang Rongben

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary Several mesomorphic functionalized ladderlike polysiloxanes (LDPS) are presented. They are including: "fishbonelike" liquid crystalline polymers (FBLCPs) containing β -diketone, imine azo - three types of mesogenic side chains and corresponding metal - coordinating LCPs, and chromophore - bearing nonlinear optical (NLO) LDPS. They have been synthesized via hydrosilylation reaction from reactive polyhydro - silsesquioxane or its copolymers and functional monomers. Polymer network liquid crystal (PNLC) composites composed of FBLCP and low mass liquid crystal exhibited interesting electro - optical behavior: "positive" or "negative" effects depending on the "anchoring effect" and elasticity. The poled thin film of ladderlike NLO polymers demonstrated stable poling induced orientation. One of the common morphological features of these mesomorphic LDPSs is birefringent light bands which are stable at elevated temperature. Size - controllable cage - like supermolecular self - assemble membrane and its molecular level hybrid with organic molecules is another development based on the "stepwise coupling polymerization".

Key words Ladderlike polysiloxanes (LDPS), "Fishbonelike" liquid crystalline polymers, Metal - coordinating LCPs, Nonlinear optical LDPS, Cage - like self - assemble membrane