

聚吡咯衍生物的合成及液晶性能

黄美荣, 王 健, 李新贵*

(同济大学材料学院混凝土材料研究国家重点实验室和高分子材料系, 上海 200092)

摘要:系统论述了新型导电功能性液晶聚合物 3-和 N-液晶基元取代聚吡咯的合成和液晶行为。指出通过化学氧化聚合、电化学氧化聚合和脱卤缩合聚合可以获得液晶性聚吡咯衍生物。它们均显示热致液晶行为, 且多数呈现近晶液晶相, 少数呈现向列液晶相, 有些具有 2 种近晶相, 有些具有单变液晶性。N-液晶基元取代聚吡咯比 3-位取代聚吡咯具有较高的液晶稳定性。较长的亚甲基间隔和极性的介晶基团能够使 N-取代聚吡咯具有较大的液晶微区和稳定的液晶相。N-取代液晶聚吡咯在摩擦力的作用下还可以诱发单轴取向。这种热致液晶性聚吡咯衍生物的研究成功有望克服聚吡咯难以成型加工的巨大障碍。

关键词:聚吡咯衍生物; 合成; 液晶行为; 电导率

引言

聚苯二胺、聚苯胺、聚吡咯等的多功能性研究已成为高分子界热门研究领域之一^[1,2]。聚吡咯是一种高度链刚性聚合物, 其难熔难溶性限制了其加工性乃至功能性。作者课题小组对其溶解性进行了共聚改性研究, 获得了一系列可溶性聚吡咯共聚物^[3~5]。近年来研究发现, 在聚吡咯的 3-位或 N-位引入介晶基团获得的聚吡咯衍生物, 不仅溶解性和熔融性有很大程度的提高, 而且其大分子极易发生微观分子取向排列而进入液晶态^[6~16]。这种排列的有序性还赋予了聚吡咯衍生物一些特殊的性质, 如力场中的宏观取向性、电导率的各向异性等。本文根据国外最新研究报道, 论述液晶聚吡咯衍生物的合成方法、液晶行为、力场中的取向行为以及电导率的各向异性等。有关这方面的论述还未见报道。

1 液晶聚吡咯衍生物的合成

1.1 溶液化学氧化聚合

溶液化学氧化聚合^[6]是获得液晶聚吡咯衍生物最常用的方法。研究最多的是用 FeCl_3 为氧化剂, 使用的溶剂通常为氯仿或二氯甲烷。有时还引入 1-萘磺酸作为反离子, 以提高聚合物的电导率和稳定性。典型的聚合方法是: 将 2mmol N-取代吡咯单体与 0.6mmol 1-萘磺酸溶解在 7ml 的氯仿中, 并加入 7ml 三氯化铁的氯仿溶液, 在氩气保护下反应 20h 后, 向体系内加入大量的乙醇使聚合物沉淀析出, 过滤后将所得聚合物溶于氯仿中, 并加入含有少量盐酸的甲醇, 激烈搅拌 24h, 待聚合物沉淀析出后, 再将其溶于氯仿中, 并用氨水处理, 即可得液晶性聚 N-取代吡咯, 反应方程式见图

基金项目:国家自然科学基金项目(20274030); 东华大学纤维材料国家重点实验室基金项目;

作者简介:黄美荣 副教授, 硕士, 高分子材料硕士导师。从事功能高分子研究。作为第一或第二主持人负责主持 4 项国家自然科学基金和 5 项省部级、直辖市级人才基金项目。在国外刊物上发表 SCI 收录论文 50 余篇。获 2000 年度美国科学信息所 ISI 在亚洲地区首次颁发的经典引文奖(Citation Classic Award);

* 联系人

1. Langley 等^[7]也曾用高氯酸铜为氧化剂,但聚合后得到的聚合物不显示液晶行为。

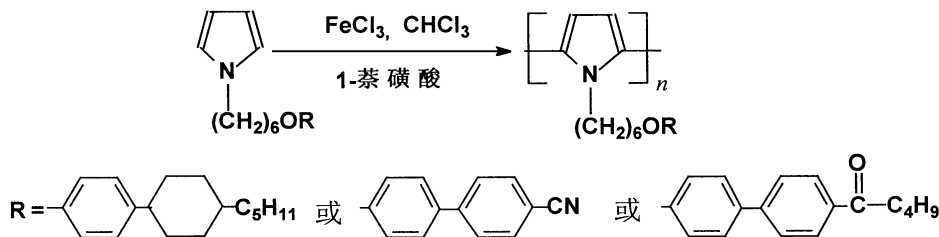


图1 *N*-取代吡咯的化学氧化聚合反应方程式

1.2 固体化学氧化聚合

采用固相本体聚合^[8,9]是为了充分利用介晶的有序性,以碘蒸汽为氧化剂,让单体在有序态下聚合。使单体取向有两种方法:一种是将单体加热,使其处于介晶相态,然后保持温度恒定并施加一个外部均匀的磁场使之取向;另一种方法是将单体涂在预处理过的已经取向的金属支撑物的表面或大口杯的底部,在室温下暴露于碘蒸汽中氧化聚合 48h 即可。*N*-CB11(结构式见图2)即可通过这种方法聚合得到。

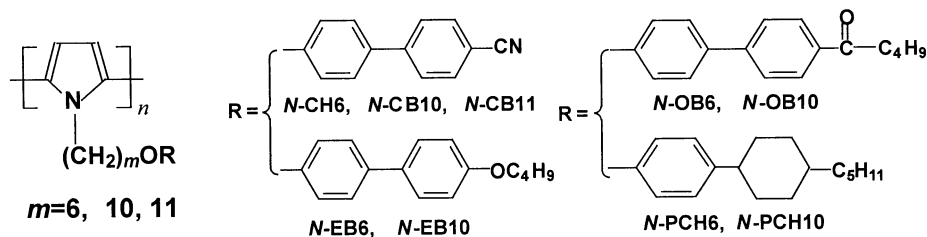


图2 液晶 *N*-位取代聚吡咯结构式

1.3 电化学氧化聚合

电化学氧化聚合^[6,10]是获得液晶聚吡咯衍生物膜最理想的方法,它包括恒电位法、恒电流法和循环伏安法三种。然而到目前为止,只有恒电位聚合获得了成功,其它两种聚合方法得到的聚合物通常在熔融之前就分解了,因而很难观察到液晶相态转变。典型的恒电位聚合示例如下:将 1.5mmol 的 *N*-OB6(结构式见图2)溶于 30ml 的乙腈中,加入 $0.025\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的高氯酸四乙基胺。以铂电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,反应的电位为 +1.35V,在室温下聚合直到没有电流流动为止,即可制得液晶聚吡咯衍生物膜。

1.4 溶液脱卤缩聚

Shirakawa 等^[11]采用脱卤溶液缩聚法制得了液晶性 *N*-取代聚吡咯。单体为 2,5-二溴-*N*-取代吡咯,它是通过二溴吡咯与介晶苯酚衍生物发生 Mitsunobu 反应而制得。具体的脱卤溶液缩聚方法如下:将 1mmol 2,5-二溴-*N*-取代吡咯单体溶于 30ml 的二甲基甲酰胺(DMF)中,在 1.2mmol 吡啶(bpy)和 1.2mmol 1,5-环辛二烯镍络合物 $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ 存在及氩气保护下反应 20h,反应温度为 120℃。反应方程式见图3。获得的聚合物再用甲醇和盐酸混合液纯化。这样获得的聚吡咯衍生物具有更宽的液晶区域范围和稳定性。

1.5 偶合反应

Goto 等^[12,13]还研究了具有较小能隙的液晶聚吡咯衍生物,他们利用 *N*-位取代的吡咯与含有醛

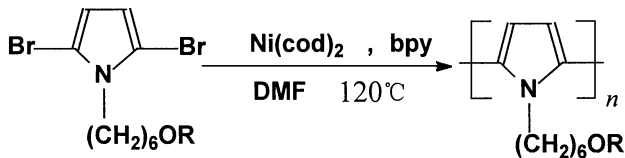


图 3 N-取代 2,5-二溴吡咯的脱卤缩聚反应方程式(式中 R 同图 1)

基的液晶基元,以 POCl₃ 或 H₂SO₄ 为催化剂在氩气气氛中发生偶合反应生成聚合物,聚合过程中主链上的亚甲基完全去质子化,得到完全共轭的亚甲基桥序列(见图 4)。可见聚合物主链是由苯式和醌式结构组成,通过 DSC 和偏光显微镜分析,聚合物显示近晶相结构。

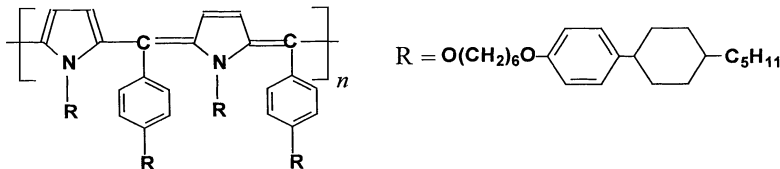


图 4 具有较小能隙的液晶聚吡咯衍生物的结构

必须指出,对于某一单体而言,并非任意使用一种聚合方法都能获得液晶聚吡咯衍生物^[6,10]。如表 1 所示,聚合物 3-CB6 或 3-PCH6 的合成,只有恒电位聚合才能获得相应的液晶聚合物,而恒电流聚合得到的聚合物均难以熔融,化学氧化聚合得到的聚合物虽然均可溶可熔,但也未观察到非常明确的液晶相^[11]。

表 1 液晶 3-位取代聚吡咯及其物理性质

聚合物	聚合方法	<i>M_n</i>	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	相态转变温度 ^a /℃	电导率/ <i>S</i> •cm ⁻¹
3-CB6	恒电流	8800	1.5	不熔	10 ⁻⁷
	恒电位	5000	1.47	G90(N60)I	10 ⁻⁴
	化学氧化	4800	2.18	G 130 I	10 ⁻⁴
3-PCH6	恒电流	8200	1.5	不熔	/
	恒电位	2500	1.46	G 130(S 102)I	10 ⁻³
	化学氧化	4000	3.05	G 145(N 135)I	10 ⁻⁴
PPy ₃ C ₈	化学氧化	/	/	S _{A(LT)} 120 S _{A(HF)} 160 I	/
PPy ₈ C ₈	化学氧化	/	/	S _{A(LT)} 50 S _{A(HF)} 130 I	/
PPy ₆ C ₄₄	化学氧化	/	/	N 110~120 I	/

a—相态转变温度由 DSC 和热控的偏光显微镜共同确定,G 为玻璃态,S 为近晶态,S_{A(LT)}和 S_{A(HF)} 分别为低温和高温下的近晶 A 相,N 为向列态,I 为各向同性态。

又如,由恒电流聚合得到的 N-CB6(表 2),阳极电位超过+3.0V,得到的聚合物不溶不熔,因而观察不到相态转变。这可能是由于 N-CB6 发生了过氧化作用,使得吡咯链节和介晶基元之间发生了交联的缘故。而在+1.35V 下的恒电位聚合得到的 N-CB6 在冷却过程中低于 170℃时显示了液晶性。以三氯化铁为氧化剂进行化学聚合得到 N-CB6、N-OB6 和 N-PCH6(见表 2)产率很高,且都可溶可熔,但分子量不高且多分散性大,因而导致电导率和工作稳定性都有所降低。由此可见,不同的聚合条件对于聚合物液晶性的形成有一定的影响,化学氧化聚合是获得可溶可熔、高产量液晶

聚吡咯衍生物的一种好方法,但是其分子量较低,且多分散性较大;脱卤素的缩合聚合是获得稳定液晶聚吡咯衍生物的一种好方法,而且可以避免前者的缺陷,但是其单体制备困难。另外,有些吡咯衍生物单体本身具有液晶性,聚合后液晶性却消失了。例如,液晶性单体 3-{6-[4-(4-甲氧基苯基偶氮基)]己基}-吡咯和 3-[6-(4'-腈基二苯基-4-yloxy)己基]-吡咯,无论是以循环伏安法还是以化学氧化聚合法都没有成功获得液晶聚合物^[7]。另外,Chen 等还研究了带有偶氮介晶基团^[14]和带有旋光性的介晶基团^[15]的吡咯衍生物,尽管这两种单体都具有液晶性,后一种甚至还有旋光性,但它们聚合后液晶性均消失。

表 2 液晶 N-位取代聚吡咯及其物理性质

聚合物	聚合方法	M_n	M_w/M_n	DP	相态转变温度 ^a /℃	电导率/ $S \cdot cm^{-1}$
N-CB6	化学氧化	/	/	/	I 49.8 N, N 49.8 I	1.3×10^{-4}
	恒电流	不溶	/	/	不熔不溶	/
	恒电位	10300	1.27	/	G 90 I	5.0×10^{-7}
	溶液缩聚	4700	1.8	14	不熔不溶	5.5×10^{-8}
N-CB10	溶液缩聚	9400	2.1	23	$(G)S_A \xrightleftharpoons[91]{99} A$	/
N-CB11	化学氧化	/	/	/	G 92(S _A 154)I	
N-EB6	溶液缩聚	6700	1.7	15	$(G)S_E \xrightleftharpoons[135]{140} S_A \xrightleftharpoons[140]{147} A$	/
N-EB10	溶液缩聚	6000	1.2	14	$(G)S_E \xrightleftharpoons[(*)]{128} S_A \xrightleftharpoons[131]{137} A$	/
N-OB6	恒电位	6200	1.51	/	G 190 (S _X 168)I	10^{-4}
	化学氧化	2600	2.03	/	G 80 I	/
	溶液缩聚	7100	1.4	16	$(G)S_E \xrightleftharpoons[(*)]{116} S_A \xrightleftharpoons[150]{154} A$	6.5×10^{-6}
N-OB10	溶液缩聚	11000	1.8	24	$G \xrightleftharpoons[(*)]{111} S_E \xrightleftharpoons[130]{130} S_A \xrightleftharpoons[152]{166} A$	/
N-PCH6	恒电位	6500	1.46	/	G 75 I	/
	化学氧化	3300	3.55	/	G 170 (S _A 150)I	10^{-5}
	溶液缩聚	10400	1.9	22	$(G)S_A \xrightleftharpoons[75]{82} A$	/
	溶液缩聚	6800	1.5	17	G 48(S _A 37) I	5.0×10^{-7}
N-PCH10	溶液缩聚	7000	1.7	16	$(G)S_B \xrightleftharpoons[(*)]{90} S_A \xrightleftharpoons[89]{97} A$	/

a—相态转变温度由 DSC 和热控的偏光显微镜共同确定,G 为玻璃态 S、S_A、S_B、S_E、S_X 分别表示近晶态、近晶 A、B、E 和其他近晶态,N 为向列相态,I 为各向同性态;
*—相态转变温度不确定。

2 聚吡咯衍生物的液晶行为

2.1 3-位取代聚吡咯衍生物的液晶性

液晶聚吡咯衍生物中的取代基几乎无一例外地均为介晶基团,它通过柔性的烷基、酯基或醚基

与吡咯主链相连而形成的侧链液晶聚合物。3-位取代吡咯分子结构不对称,环上存在头尾结构,聚合时单体单元之间存在头头、头尾、尾头、尾尾四种随机链接,聚合物链就是由这些随机链接的混合物组成,这种链接都会降低聚合物骨架的平面性和有序性,从而给 3-液晶聚吡咯衍生物的合成带来了困难,因此其品种与结构对称的 *N*-位取代聚吡咯衍生物相比要少些,见到报道的仅有 3 类共 6 种,其结构见图 5,液晶相态转变温度见表 1。虽然液晶 3-位取代聚吡咯衍生物的分子量均不高,这可能与其庞大的侧基有关,但其液晶相变温度却比较适中,最高也不超过为 160℃。其中半数均为单变性液晶,如 3-CB6 和 3-PCH6,它们在升温时不显示液晶相,但在降温冷却过程中却显示出了条纹型织构或扇形织构,具有向列液晶相或近晶液晶相,其具体相转变温度见表 1 中括号中的数据。另外,由恒电位聚合得到的 3-CB6 的液晶行为还和分子量有关,当其数均分子量为 5000 时,显示单变液晶行为,但数均分子量高于 7000 时,则观察不到液晶相^[11]。

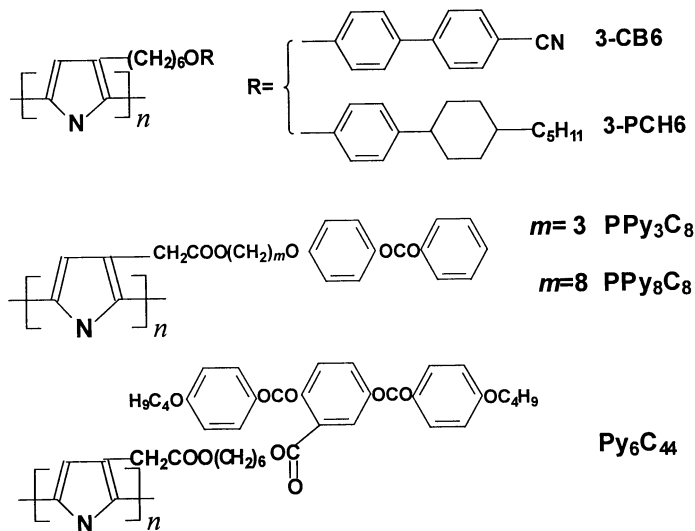


图 5 液晶 3-位取代聚吡咯结构式

对于液晶 PPy₃C₈ 和 PPy₈C₈,随着柔性的亚甲基链间隔的增长,液晶相变温度减小(表 1)。偏光显微镜和 X 光衍射研究发现,以三氯化铁为氧化剂在 1-萘磺酸存在下经化学聚合得到的 PPy₃C₈ 和 PPy₈C₈ 在不同的温度下,都具有两个不同的近晶 A 相:在高温区的近晶 A 相 S_{A(HF)} 为单层结构,层间距分别为 4nm 和 4.6nm;低温区的近晶 A 相 S_{A(LT)} 为部分双层结构,层间距分别为 5.7nm 和 7.2nm。而以碘蒸汽为氧化剂聚合得到 PPy₃C₈ 和 PPy₈C₈,由于碘的蒸发和分解,因而很难确定聚合物清亮点的温度,但即使温度达到 130~140℃ 仍然能够保持近晶相,其中 PPy₃C₈ 的层间距为 5.8nm,而拥有较长间隔的 PPy₈C₈ 层间距为 4.4nm,显示单层结构。对 PPy₃C₈ 和氘代 PPy₃C₈ 的小角中子散射研究发现,由于侧链介晶基团影响,该类聚合物的主链会发生变形而采取扁圆形构型^[16,17]。这种各向异性的变形揭示了在介晶层形成的平面之间,主链受到两维方向的限制,中间被薄的空气层隔开,其平行和垂直方向的主链旋转半径可以根据 *I*(*Q*) 函数计算出来(*R*_∥ 表示与主链平行的旋转半径, *R*_⊥ 与主链垂直的旋转半径):

$$R_{\parallel} = (2.8 \pm 1) \text{ nm} \quad (1)$$

$$R_{\perp} = (11.5 \pm 2) \text{ nm} \quad (2)$$

由式(1)和(2)计算可得各向异性比($R_{\parallel}/R_{\perp}$)为4,这说明PPy₃C₈聚合物主链构型呈扁圆形。

2.2 N-位取代聚吡咯衍生物的液晶性

N-位取代的吡咯因为分子结构对称,无头尾之分,所以聚合物分子的骨架相对于3-位取代来说平面性和有序性都有所增加,故液晶性N-取代聚吡咯衍生物的品种较多,结构式见图2,性能见表2。

N-CB6是通过化学氧化聚合得到的一种典型的N-位取代的聚吡咯衍生物^[18],溶于二氯甲烷干燥后得到的膜显示热致液晶行为。加热到140℃,聚合物可以流动,再缓慢冷却可以观察到向列型液晶相,而且发现从向列相到各向同性相转变(N→I)和I→N的相态转变温度完全相同,都是49.8℃。进一步研究发现,聚合物介晶支链取向沿着偏振光的方向。把N-CB6的亚甲基间隔长度增加到11得到另一液晶聚吡咯衍生物N-CB11^[8]。尽管电聚合得到的N-CB11不溶不熔,但化学氧化聚合得到的聚合物可溶部分DSC研究发现其为近晶A相液晶。相对于一般的支链型液晶聚合物来说,N-CB11具有较高的清亮点温度154℃。一般认为对于给定的烷基间隔和介晶基团,以腈基二苯基为基准,增加主链骨架的柔性有助于提高支链液晶聚合物清亮点。而N-CB11具有刚性的骨架,清亮点温度却很高,对此现象有两个可能的解释,首先,对于一般的支链液晶聚合物来说,介晶支链之间的相互作用会促使液晶相的形成,同时液晶区域会使得主链骨架发生扭曲,从一个随机的线圈形状变成一个椭圆形。液晶区域能把柔性的骨架限制在近晶层内形成微相分离结构,而对更加刚性的骨架来说,这一限制比较困难,骨架会穿过液晶区域,在此过程中骨架被迫调整得到以得到更加伸展的构型。因此,在清亮点处刚性链的构型变化要比柔性链变化大,可能显示更低的清亮点。然而,如果整个刚性骨架也被限制在近晶层之间,介晶支链基团之间允许最大的相互作用,聚合物也会具有高的清亮点。所以在一般支链型液晶聚合物中,骨架的刚性开始会导致清亮点的降低,若刚性继续增加,清亮点温度达到最小值后接着会升高。其次,对于聚吡咯液晶衍生物来说,反常高的清亮点温度还可能是骨架的内在液晶性造成的。聚吡咯的清亮点温度无疑是非常高的,但由于分解排除了观察到其液晶行为的可能性。这两种原因对于聚吡咯基支链液晶聚合物较高清亮点温度的解释也说明了N-CB11的骨架具有线性的结构。

亚甲基间隔长度能够对聚合物的液晶性产生很大的影响^[19]。N-CB10显示稳定的二维有序的近晶液晶相,具有扇形织构,而N-CB6却显示一维有序的向列液晶相N-PCH10和N-OB10与相应的N-PCH6和N-OB6相比,液晶区域比较大,而且N-PCH10还具有更加有序的S_B相;N-OB10的S_A相的温度范围要比N-OB6宽得多。这些都说明较长的亚甲基间隔长度不仅有助于高度有序的近晶相的出现,而且能够使近晶相更加稳定。另外,通过偏光显微镜观察,N-OB6、N-OB10和N-CB10具有完好的扇形织构,而N-EB6、N-EB10和N-PCH6、N-PCH10具有多边形织构,而且液晶区域较小。对于这四类不同取代基的聚合物来说,介晶支链的偶极矩大小顺序为:EB<PCH<<OB<CB,由此可推知极性介晶支链之间的强烈的相互作用有助于大的液晶区域的形成。

通过脱卤素缩聚得到三种典型的液晶聚吡咯衍生物N-EB6、N-OB6和N-PCH6均可溶于四氢呋喃、氯仿等普通溶剂中,它们的聚合度和多分散相都相对较低,相态转变温度也不高(见表2)。以聚合物N-OB6为例,可以看到清晰的扇形织构,X射线衍射确定为S_E相。因此,缩聚得到的聚合物具有比较稳定的液晶态。聚合物N-PCH6显示近晶A相,X射线衍射图谱在2θ角为1.80°处有一尖锐峰,18.80°处有一较宽的峰,这说明聚合物具有近晶相层状结构。通过衍射峰的角度可以计算得到相应的面间距为4.904nm和0.472nm,这些值分别与近晶A相层的层间距和介晶支链之间的距离有关。

3 *N*-位取代液晶聚吡咯衍生物在摩擦力诱导下的单轴取向

在所得的液晶聚吡咯衍生物中,大部分都显示比较小的液晶区域而且很难发生大范围取向。通过脱卤素缩聚得到的聚合物 *N*-OB6^[20] 相对具有较稳定的液晶相和较大的液晶区,在 116~154℃ 范围内具有 S_A 相和较好的扇形织构,层间距为 2.9nm,介晶支链之间的距离为 0.4nm。温度降到 116℃ 以下,聚合物进入 S_E 相,在玻璃相态下由 X 射线衍射确定的晶格常数为: *a*=0.92nm, *b*=0.45nm, *c*=2.9nm。

将 *N*-OB6 夹在两片预处理的载体之间,加热至 131℃ 使聚合物处于液晶相态,然后彼此滑动两片载体使 *N*-OB6 发生单轴取向^[20]。对于一般支链型液晶聚合物来说,液晶微区将沿着摩擦力方向取向,然而 *N*-OB6 则完全相反,它沿着与摩擦力垂直方向取向。

表 3 列出了 *N*-OB6 偏光红外特征吸收及其二向色性比,可以看出,聚合物的介晶支链沿着与摩擦力垂直方向取向。羰基的二向色性比为 1.1,基本无各向异性,这说明该处的吸收与偏振无关。*N*-OB6 的偏光紫外光谱表明,在 450nm 处有一个较宽的吸收,这是主链上 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁引起的。此处的二向色性比为 1.41,这说明聚合物的主链平行于摩擦力方向。用偏光荧光光谱进一步确定聚合物主链的取向,发现在 323nm 和 397nm 处有两个激发。323nm 处的激发认为是支链上二苯基的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁引起的,与其相对应的 397nm 处最大散射的二向色性比为 0.80,说明介晶支链垂直于摩擦力方向;396nm 处的激发是由聚吡咯主链上 $\pi\text{-}\pi^*$ 的跃迁导致的,相应的 539nm 处散射的二向色性比为 2.2,说明聚合物的共轭骨架沿着摩擦力的方向。在 90° 的偏振处,三种偏光光谱的二向色性比都达到最大。

通过偏光光谱分析证明。聚合物骨架平行于摩擦力方向,介晶支链则与之垂直。拉伸如聚乙炔等近晶聚合物的纤维,使之发生单轴取向,研究表明处于液晶区的刚性基元容易沿着力的方向取向。对于 *N*-OB6 来说,摩擦力会首先选择刚性棒状的主链使之沿着力的方向取向,接着诱导介晶支链在垂直的方向上自发排列。

表 3 *N*-OB6 偏光红外特征吸收及其二向色性比

特征性吸收/cm ⁻¹	引起吸收的基团	二向色性比 * $R=A_{//}/A_{\perp}$
820	C—H(二苯基)	2.1
1193, 1254	C—O—C	0.55
1601	苯环	0.46
1680	C=O	1.1
2900	C—H	1.3

* $A_{//}$ 和 $A_{\perp}$ 分别表示聚合物的平行偏振光及垂直偏振光的红外吸收强度。

4 3-位取代的液晶聚吡咯衍生物电导率的各向异性

液晶聚吡咯衍生物的各向异性导致了其电导率的各向异性。Faye 等^[21] 研究两种 3-位取代的聚吡咯衍生物 PPy₃C₈ 和 PPy₆C₄₄ 的电导率。PPy₃C₈ 在 130~140℃ 范围具有近晶 A 相,PPy₆C₄₄ 在 110~120℃ 范围内显示向列相。利用四探针技术在室温下使聚合物处于介晶相态,测试垂直方向的两个静态直流电导率,并与未取向的试样进行比较,其结果见表 4。

表 4 取向和未取向 PPy₃C₈ 和 PPy₆C₄₄ 的电导率

聚合物	液晶相	T _{1-L.C} /°C	未取向样品电导率/S·cm ⁻¹	电场中取向样品电导率/S·cm ⁻¹	
				平行于平面方向	垂直于平面方向
PPy ₃ C ₈	S _A	130~140	3.0×10 ⁻⁶	21.9×10 ⁻⁶	0.53×10 ⁻⁶
PPy ₆ C ₄₄	N	110~120	3.8×10 ⁻⁹	0.8×10 ⁻⁹	23.9×10 ⁻⁹

从表 4 可以看出,PPy₃C₈ 在平行于平面方向的电导率是未取向样品的 7 倍多,这是因为聚合物链被限制在取向的近晶层内,沿着与电极垂直的方向排列,使电导率升高。而垂直平面方向的电导率则要比未取向样品的低 6 倍,这是因为聚合物链被封闭在与电极平行的平面内,使得电导率下降。PPy₆C₄₄ 的电导率相对 PPy₃C₈ 要低三个数量级,这是因为聚合物中存在夹套(jacket)结构,主链被介晶基因屏蔽起来,进而使电导率降低。而且 PPy₆C₄₄ 的电导率与 PPy₃C₈ 具有完全相反的行为,即平行于平面方向的电导率要比未取向的低 7 倍多,这是因为在取向的向列相中主链强烈地沿着介晶基团的方向伸展,平行于电极所在的平面;而垂直于平面方向的电导率由于链骨架大多数垂直于电极,进而显示较高的电导率。

两种聚合物电导率的各向异性可以通过平行于平面方向的电导率(σ_{planar})和垂直于平面方向的电导率(σ_{homeo})的比值来表征:

$$\text{PPy}_3\text{C}_8: \sigma_{\text{planar}} / \sigma_{\text{homeo}} \approx 40$$

$$\text{Py}_6\text{C}_{44}: \sigma_{\text{homeo}} / \sigma_{\text{planar}} \approx 40$$

尽管比值几乎相同,但所表示的各向异性却完全相反。这两种各向异性都反映了介晶基团的有序排列及其和主链之间的偶联:在近晶有序的 PPy₃C₈ 中,主链大部分被排除在由介晶基团形成的层之外;在向列有序的 PPy₆C₄₄ 中,主链则强烈的沿着介晶取向的方向排列。如果介晶基团的有序排列更好,则聚合物电导率的各向异性会更高^[22]。将含有 PPy₃C₈ 的 LB 膜聚合,所得材料在膜平面内的电导率为 10⁻²S·cm⁻¹,膜平面外即穿过膜的电导率为 10⁻⁸S·cm⁻¹,可见电导率的各向异性非常高。

5 展望

聚吡咯衍生物表现出的明显的热致液晶性及其在电场、力场中的取向行为,使其同液晶聚苯胺一样成为一种新型的多功能性材料,这种热致液晶性聚吡咯衍生物的研究成功有望解决聚吡咯难以成型加工的关键问题。然而,目前的研究工作仅限于实验室,且所制得的液晶聚吡咯衍生物分子量均不高,数均分子量一般在 1 万左右,这就限制了它在某些重要实用领域的广泛应用。即使在实验室阶段,也还有许多科学问题亟待解决,比如如何制得液晶性能更加稳定的聚吡咯衍生物、掺杂剂在液晶相态形成及稳定化过程中的作用等。因此有关液晶聚吡咯衍生物的研究还仅仅是一个良好的开端,摆在液晶高分子工作者们面前的任务可谓任重道远。

参考文献:

[1] Li X. C., Huang M. R., Duan W., Yang Y. L. Chemical Reviews, 2002, 102(9), 2925~3030.
(c)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [2] Wang L X, Li X G, Yang Y L. *React Funct Polym*, 2001, 7; 125~139.
- [3] Li X G, Huang M R, Wang L X, et al. *Synth Met*, 2001, 123(3); 435~441.
- [4] Li X G, Wang L X, Yi J, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82; 510~518.
- [5] Li X G, Wang L X, Huang M R, et al. *Polymer*, 2001, 42; 6095~6103.
- [6] Kijima M, Hasegawa H, Shirakawa H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36(15); 2691~2698.
- [7] Langley P J, Davis F J, Mitchell G R. *J Chem Soc Pekin Transaction* 2, 1997, (11); 2229~2239.
- [8] Chen Y, Imrie C T, Ryder K S. *J Mater Chem*, 2001, 11(4); 990~995.
- [9] Vicentini F, Barrouillet J, Laversanne R, et al. *Liquid Crystals*, 1995, 19(2); 235~240.
- [10] Hasegawa H, Kijima M, Shirakawa H. *Synth Met*, 1997, 84(1-3 pt 1); 177~178.
- [11] Kijima M, Abe S, Shirakawa H. *Synth Met*, 1999, 101; 61.
- [12] Goto H, Akagi K. *Synth Met*, 1999, 102(1-3 pt 2); 1292.
- [13] Akagi K, Goto H, Okuda M, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1998, 316; 201~204.
- [14] Chen Y, Harrison W T A, Ryder K S, et al. *J Mater Chem*, 2002, 12; 990~995.
- [15] Chen Y, Imrie C T, Ryder K S. *J Mater Sci Lett*, 2002, (21); 595~598.
- [16] Vicentini F, Noirez L, Pé P G, Mauzac M. *Europhys Lett*, 1995, 32(8); 657~662.
- [17] Vicentini F, Barrouillet J, Laversanne R, et al. *J Chim Phys, Phys-Chim Biol*, 1995, 92(4); 795~798.
- [18] Ibison P, Foot P J S, Brown J W. *Synth Met*, 1996, 76(1-3); 297~300.
- [19] Abe S, Kijima M, Shirakawa H. *Synth Met*, 2001, 119(1-3); 421~422.
- [20] Abe S, Kijima M, Shirakawa H. *J Mater Chem*, 2000, 10(7); 1509~1510.
- [21] Faye B, Mauzac M, Parneix J P. *Synth Met*, 1999, 99; 115~129.
- [22] Jegu C, Agricole B, Vicentini F, et al. *J Phys Chem*, 1994, 98; 13408~13413.

Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Polypyrrole Derivatives

HUANG Mei-rong, WANG Jian, LI Xin-gui *

(*Department of Polymer Materials Science Engineering, the State Key Laboratory of Concrete Materials Research,
College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: The synthesis and liquid crystalline (LC) behavior of LC ³- and *N*-substituted polypyrroles, a new type of conducting LC polymer, are summarized systematically. It is pointed out that LC polypyrrole derivatives can be obtained through chemically oxidative polymerization, electrochemically oxidative polymerization and dehalogen polycondensation. They all possess thermotropic LC behavior, most of them show smectic LC phase, and a few of them show nematic LC phase. Some of them show two types of smectic LC phases and some of them show monotropic LC phase. The polypyrroles having the LC mesogens on *N*-substituted position exhibit more stable LC state than those having the LC mesogens on ³-substituted position. Long methylene spacers and polar LC side chain can form large LC domains and then give stable LC state. Uniaxial orientation of LC *N*-substituted polypyrrole can be formed by a friction technique. It is hopeful that the big intractability of the processing and formation of the polypyrrole could be overcome because of the successful preparation of polypyrrole derivatives exhibiting thermotropic liquid crystallinity.

Key words: Polypyrrole derivatives; Synthesis; Liquid crystalline behavior; Conductivity