

“甲壳型”液晶高分子研究进展

周其凤

(北京大学化学系,北京 100871)

[摘要] 本文介绍作者的研究组通过刚性棒状液晶基元的腰部与分子主链相接,得到腰接型侧链液晶高分子。在这种高分子中,主链热运动对液晶基元产生的作用力矩较小,即使不在液晶基元与主链间插入柔性链段也能产生液晶相;液晶相以向列相为主;在没有柔性段或柔性段足够短的情况下,刚性液晶基元在主链周围形成一鳞片状外壳(甲壳),并迫使主链采取伸直构象,主链运动自由受限,表现出较高的链刚性,有较大的构象保持长度,并能产生刚性半刚性链液晶高分子特有的条带织构;柔性间隔段越短,液晶基元产生的甲壳效应越强,分子链的伸直程度和刚性越大,液晶相热稳定性也越高。这些结果说明,甲壳型液晶高分子虽然在化学结构上属侧链型液晶高分子,它们的性质却更接近刚性链或半刚性链主链型液晶高分子。

1

液晶高分子是能够以液晶相态存在的高分子量物质。液晶相是刚性棒状分子的固有(但并非专有)属性,其结构特点是既有一定程度的液相位置无序,又有一定程度的晶相取向有序。将这种位置无序性和取向有序性结合到高分子体系中,可以赋予高分子材料新的优秀品质,比如特别高的拉伸强度和拉伸模量,或者优秀的铁电性质和非线性光学性质等等。在众多的液晶高分子中,已经实现大规模或较大规模工业生产的有美国杜邦公司开发成功的 Kevlar 纤维, Hoechst-Celanese 公司的 Vectra 树脂和 Vectran 纤维, Amoco 公司的 Xydar, Sumitomo 公司的 Ekonol 纤维等。液晶高分子纤维的拉伸性质显著高于普通高分子材料如尼龙和涤纶等,乃至可与钢丝和碳纤维比美。如果再考虑到液晶高分子比重较轻,它们在某些应用领域则更有优势。因此,美国化学科学机会调查委员会在所编的“化学中的机会”一书中写道:“…液晶化学最突出的前沿是把液晶知识用于聚合过程。…这样的聚合物将有明显的物理的及光学的性能。其实这种办法也正是生产高抗张强度纤维所用过的办法。高抗张强度纤维还由于抗张强度-重量间的比值很大,可以代替钢铁,应用范围大至飞机骨架材料,小至防弹背心都行。”美国国家材料顾问委员会(National Materials Advisory Board)在1990年提交的研究报告中也指出:“液晶高分子是一块科学的沃土,需要精心耕耘。液晶高分子的研究成果不仅将对包括聚合物的机械性质和光学性质在内的大量科学问题发生影响,更为重要的是,它将使人们对普通高分子及其制造技术有更加深入而透彻的认识。”

由于液晶高分子以及高分子液晶在理论和实际上的重要意义,液晶高分子研究已遍及各发达国家。我国也开展了相当数目的研究课题并已取得许多有国际影响的成果,其中大多数

本文于1993年12月20日收到。

本文工作得到国家自然科学基金资助。

得到了国家自然科学基金的资助。我本人的研究小组在该领域取得的成绩主要包括如下几方面：最先系统地研究了液晶高分子的取代基效应，有关论文得到广泛引用；提出利用共聚合可以将单向性(亚稳态)液晶高分子转变为双向性(稳态)液晶高分子、明确提出提高分子量可以使单向性液晶高分子转变为双向性液晶高分子，这些原理多次被其他学者采用并都获得成功；设计了新型的二维液晶基元并合成了含这种结构的液晶高分子；最先发现热致液晶高分子向列相的高阶向错；推断并证实某美国学者早年合成的一个高分子化合物也是液晶高分子，从而将人工合成热致液晶高分子的历史提前到了50年代初期；首次发现不含末端取代但含有横向取代的棒状分子也可能是液晶分子；提出了“甲壳型”液晶高分子和刚性链侧链型液晶高分子概念。这些成果都产生了较好的国际影响。本文着重介绍“甲壳型”液晶高分子这个新科学概念的提出以及有关研究工作的新进展。

2

在我们提出“甲壳型”液晶高分子之前，液晶高分子可大致分为两大类型，即刚性链或半刚性链的主链型液晶高分子和柔性链侧链型液晶高分子。主链型液晶高分子中也有一些属柔性链的，但侧链液晶高分子则都是柔性链的。这两类高分子都包含被称为液晶基元的结构成分(通常为刚性长棒状结构)。液晶基元位于主链之中者叫做主链型液晶高分子，位于侧链上者即为侧链型液晶高分子。除分子链刚性的区别外，这两大类高分子还各有其它一些特点：这两种性质不同的高分子的制备反应不同，主链型高分子经过缩合聚合制造而成，侧链液晶高分子则大都是通过单体(一般为液晶基元取代的烯类单体)的链式聚合或高分子反应制造的。一般说来，烯类单体的链式聚合容易产生高分子量产物，分子量分布和分子链的立体结构也有可能得到控制；利用缩合聚合制备高分子量产物则比较困难，分子量分布和链立构也难以控制。同样重要的是，用刚性链或半刚性链的主链型液晶高分子可以方便地制出高强度高模量材料(上述Kevlar, Vectra等等都是成功的实例)，而且分子量越高往往强度和模量也越高；相反地，柔性链侧链型液晶高分子则很难制出高强度高模量材料，但在电光响应等物理性质方面享有优势(某些主链型高分子也有很好的非线性光学性质)。这种情况可概括为如下两条路径：

链式聚合(易高分子量)——侧链型液晶高分子——柔性链——电光响应等物理功能材料(不强调或不必高分子量)

缩合聚合(难高分子量)——主链型液晶高分子——刚性或半刚性链——高强度高模量材料(通常要求分子量尽可能高)

事实上，这也正是多年来人们所遵循的两条基本研究思路。基于对这种状况的认识，我对自己提出了这样一个问题：能否用制备侧链液晶高分子的链式聚合反应制出刚性或半刚性链液晶高分子并从而获得高强度高模量材料？更一般地，能否用链式聚合方法制得具有性质与主链型液晶高分子相似的侧链型液晶高分子？

为了回答这个问题，首先必须根据现有知识对液晶高分子的分子结构与性质的关系进行科学分析，在此基础上作出必要的推测或猜想，最后用实验验证。

根据高分子化学和液晶高分子分类学，链式聚合只能产生液晶基元位于侧链上的侧链型液晶高分子。又根据德国科学家Finkelmann等人^[4]最先提出并且已被广泛接受的“柔性间隔段去耦理论”：在侧链型高分子中，主链的无规热运动倾向于破坏生成液晶相所要求的液晶

基元择优取向;为了赋予侧链型高分子以液晶性质,必须设法缓和或者完全解除主链的无规热运动对侧链液晶基元有序取向的干扰。在主链与侧链液晶基元之间插入足够长的柔性链段被证明十分有效。该理论在液晶高分子发展进程中具有里程碑的意义。在此之前,人们虽然进行了大量的分子设计和合成工作,但总是事倍功半,得到液晶高分子的时候少,得到非液晶高分子的时候多,即使得到了液晶高分子,也往往不知其所以然。这种情况困扰了液晶高分子学界十多年,直到该理论提出,人们方才茅塞顿开。

其实,Finkelmann等采用的是一种在冲突双方之间建立缓冲带以回避矛盾的办法。这种做法充分照顾了主链的无规热运动,主链固有的柔性基本上不受损害。这样的侧链型液晶高分子因而是柔性链的。

然而,笔者以为,Finkelmann等人采取上述回避矛盾的办法从某种意义上说也是有些出于无奈。传统上侧链液晶高分子是通过液晶基元的尾部将它们连接到高分子主链之上的(可称之为尾接型侧链液晶高分子)。由于连接部位离液晶基元质心较远,主链热运动对液晶基元取向产生的破坏性力矩较大,这就要求在两者间插入柔性间隔段,以离间两者的相互作用,在维持主链热运动自由的同时照顾液晶基元的取向排列。这样的侧链型高分子具有液晶性,但分子主链却是柔性的。

3

那么,有没有不使用柔性间隔段实现侧链型高分子液晶化的办法呢?

基于对上述主链—液晶基元连接部位与运动力矩的思考,作者做了这样的推想:如果通过液晶基元的质心或尽可能靠近质心的部位(腰部)与主链相接,主链热运动对液晶基元所产生的作用力矩应当较小。如果这种猜想正确,在液晶基元与主链之间不引入柔性间隔段也有可能得到液晶性高分子。如果这样的猜想又是正确的,那么这种侧链型液晶高分子的分子链应该采取伸直链构象并有较大刚性。这是因为体积庞大的刚性棒状液晶基元拥挤在分子主链周围的有限空间内从而迫使高分子主链采取尽可能伸直的构象,主链的运动自由受到严重限制,势必导致链的柔性下降刚性增强。比如,要在主链上每隔0.25 nm的距离(并且不经过任何柔性间隔成分)安置一个刚性的(即不易发生形变的)长度为2 nm(一般如此,也可能更长)的液晶基元以构成一个高分子链,液晶基元在主链周围的拥挤程度当可想而知。

为了证明上述设想,我们首先设计并合成了以双(对甲氧基苯甲酰)氧亚苯为液晶基元(长度约2.2 nm)、以聚丙烯酸酯为主链,液晶基元与主链间以酯基相连但不含更长间隔成分的腰接型高分子。经热台偏光显微镜和示差扫描量热法研究发现,这种高分子的确能够生成稳定的液晶相。基于这种高分子独特的链结构,我们同时提出了它的“甲壳”模型^[10,11](均属国家自然科学基金资助项目成果),称之为“甲壳型液晶高分子”即“Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymers”(MJLCP)。

从化学结构看,“MJLCP”属侧链型液晶高分子,其液晶基元位于侧链中;与尾接型高分子不同的是,它的液晶基元是通过其腰部与主链相接的。因为没有借助柔性间隔段,液晶基元在主链周围密度很大,形成了一个类似于用刚性鳞片编织而成的外壳。从堆积效果考虑,液晶基元间按平行方式取向并且按某种螺旋的方式绕着主链排布是有利的。由于液晶基元体积很大,数目很多,它们间的空间排斥作用使得将它们维系在一起的主链尽可能伸得很直而不再采取

柔性链的无规线团构象；在允许的情况下，主链的走向还应尽量与液晶基元的取向方向一致。

在取得了初步成功的基础上，我们又设计并合成出一系列新的以聚双（对甲氧基苯甲酰）氧苯乙烯为代表的腰接型侧链高分子^[12,13]。在这一系列高分子中，液晶基元只通过一个化学键与主链相连，从而达到了连接方式的极限（因为无论如何要有一个化学键才能实现连接）。这一系列高分子也都是液晶高分子，它们都能生成非常稳定的液晶相。至此，我们已经证明，如果采用腰接方式，即使不用“柔性间隔段去耦合”也能成功的合成液晶高分子。（Finkelmann 等人这个时期也合成了几个腰接型侧链液晶高分子。不过，也许是囿于他自己的“柔性链段去耦合”理论吧，他在这些聚合物中还是采用了很长的柔性间隔段。）

4

“甲壳型液晶高分子”的设想正式公诸于众后，立即引起了法国物理学家 F. Hardouin 和高分子化学家 P. Keller^[3]及其他液晶高分子科学工作者的注意。化学家和物理学家的精诚合作不仅使他们很快就合成出又一系列新的腰接型液晶高分子，而且还用中子散射方法研究了液晶基元的取向和分子主链的构象。他们的结论是：棒状液晶基元和分子主链倾向于采取一致的平行取向；链较伸直，其构象不同于尾接型侧链液晶高分子，而与刚性较大的主链型液晶高分子相似，即在平行于实验磁场方向上的尺寸明显大于垂直方向的尺寸，两者之比大于等于 4，而尾接型侧链液晶高分子的这个比值通常小于 1。据此，他们郑重声明，是他们最先用实验证实了 MJLCP 这个“甲壳”结构模型。接着，他们又对柔性间隔段与“甲壳效应(Jacket effect)”强弱的关系进行了研究。显然，在液晶基元与主链之间引入柔性间隔成分可以增大液晶基元的活动空间，降低拥挤程度，减弱对主链运动的限制。柔性间隔段越长，这种限制便越弱。他们的研究证明了这一观点。他们发现，分子链在与实验磁场方向平行和垂直两个方向上的尺寸的比值随柔性链段的加长而下降（在其实例中，柔性间隔段中碳原子数由四个增至六个，该尺寸比值由 6.0 降至 4.5），说明主链受液晶基元影响而发生的伸长程度有所下降。与此同时，液晶相热稳定性也明显下降（液晶相清亮点温度由 116℃ 降至 105℃）。这些结果都从甲壳效应强弱的角度得到了满意的解释。

英国科学家、皇家学会会员 G. W. Gray 等人^[3]也对甲壳型液晶高分子产生了兴趣。他们研究了液晶基元的连接位置偏离质心的影响。发现将连接位置从液晶基元的腰部转移到肩部后，高分子的液晶相热稳定性明显下降。这是因为，与连接位置为腰部的高分子相比较，肩部连接位置离液晶基元质心稍远，主链热运动对液晶基元产生的作用力矩较高，如前所述，这对液晶相的热稳定性有不利影响。他们同样发现分子链的甲壳结构与柔性间隔段的长度有关，柔性链段过长势必引起甲壳结构的崩塌。Gray 等同时指出，腰接型液晶高分子区别于尾接型侧链液晶高分子的另一特点是它的液晶相以向列相为主而很少生成近晶相（H. Leube 等于 1991 年曾报道含很长柔性间隔段的某些腰接型高分子能够生成近晶-A 相。这是迄今发现有近晶液晶相的腰接型液晶高分子的唯一代表。Leube 的高分子柔性间隔段很长，甲壳结构可能已不复存在^[6]）。

英国科学家 A. S. Cherodian 等人^[2]利用 X-射线衍射和红外二向色性技术深入研究了腰接型侧链液晶高分子的结构。发现经外磁场取向的样品其 X-射线衍射图赤道线上在相当于 0.45 nm 间距的角度有弥散的散射斑点，这说明液晶基元的取向倾向于与外磁场或分子链

长轴方向平行。虽然这些高分子的液晶相都是向列型的,高度取向样品小角度 X-射线衍射图上可以分辨出两组弥散的对称斑点,它们偏离子午线一个角度,说明存在短程近晶-C 相有序性。Cherodian 等认为,这些结果也都可以从“甲壳模型”得到解释。此外,红外二向色性研究结果也证明液晶基元倾向于沿高分子主链取向。他们的全部研究结果,包括对溶液中高分子链构象的研究,都为甲壳模型提供了进一步的证明。其他如美国 C. Pugh 和 R. Schrock^[7]以及德国 F. Bormuth 和 W. Haase^[1]等人的工作也都为甲壳模型提供了佐证。

刚性和半刚性的主链型液晶高分子与柔性链侧链型液晶高分子的又一个区别是,前者能够而后者不能产生“条带织构”。如果甲壳型液晶高分子的性质与主链型液晶高分子相似,也有较大的链刚性,它们应该也有产生条带织构的可能。中国科学院化学研究所徐懋研究员领导的小组用热台偏光显微镜最先证实了这个猜想^[9],这也是侧链型液晶高分子产生条带织构的首次发现。

为了进一步定量的描述甲壳型侧链液晶高分子的链刚性,我们^[8]最近用小角激光光散射和黏度法研究了一个典型的甲壳型液晶高分子“聚-2,5-双(对甲氧基苯甲酰)氧苯乙烯”的稀溶液性质。发现它在四氢呋喃溶剂中的构象保持长度约等于 12 nm,大大高于包括尾接型侧链液晶高分子在内的柔性高分子链的构象保持长度(1—5 nm),而与刚性较大的主链型液晶高分子(热致液晶聚芳酯 6—17 nm)相似。构象保持长度越长,分子链越刚硬。

5

基于上述中、法、英、德、美等五国学者利用示差扫描量热法、热台偏光显微镜中子散射、X-射线衍射、小角激光光散射以及黏度法等技术得到的研究成果,我们可以得到如下结论:(1)通过刚性棒状液晶基元的腰部与分子主链相接可以得到腰接型侧链液晶高分子;(2)在这种新型高分子系统中,主链热运动对液晶基元产生的作用力矩和干扰较小,即使不在液晶基元与主链间插入柔性链段也能产生液晶相;(3)液晶相以向列相为特征,缺乏近晶相所要求的远程层状结构序;(4)柔性间隔段的存在对液晶性质有影响,在没有柔性段或柔性段足够短的情况下,刚性液晶基元在主链周围形成一鳞片状外壳,并迫使主链采取伸直构象,主链运动自由受限,表现出较高的分子链刚性,有较大的构象保持长度并能产生刚性半刚性链液晶高分子所特有的条带织构;(5)柔性间隔段越短,液晶基元产生的甲壳效应越强,分子链的伸直程度和刚性越大,液晶相的热稳定性也越高。这些结果说明,甲壳型液晶高分子虽然在化学结构上属侧链型液晶高分子,他们的性质却更加接近刚性链或半刚性链的主链型液晶高分子。至此,我们的有关推测和猜想得到了证实。因此,我们可以在前面提到的两路径的基础上贡献一条新的路径:

链式聚合(易高分子量)——侧链型液晶高分子——刚性或半刚性链……高强度高模量材料(?)

这条路径将原来分立的两条路径关联一起,采用第一条路径的高分子合成方法获得了第二条路径高分子的某些特性,这无疑具有一定的科学意义。但是,这条路径只完成了一半,能否走完它的后半,即能否利用甲壳型侧链液晶高分子制出高强度高模量材料,还有待进一步的努力。

致谢 本文部分工作得到国家教委和国家高技术“863”计划的资助。特别感谢我的恩师冯新德教授、钱元人教授以及 R. W. Lenz 教授对我的教育、支持和鼓励。

参考文献

- [1] F. J. Bormuth and W. Haase, *Liq. Cryst.*, 3 (1988), p. 881.
- [2] A. S. Cherodjan, N. J. Hughes, R. M. Richardson, M. S. Lee and G. W. Gray, *Liquid Crystals*, 14 (1993), p. 1667.
- [3] G. W. Gray, J. S. Hill and D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 197(1991), p. 43.
- [4] H. Finkelmann, H. Ringsdorf and H. J. Wendorff, *Makromol. Chem.*, 179 (1978), p. 273.
- [5] F. Hardouin, S. Mery, M. F. Achard, L. Noirez and P. Keller, *J. Phys. II*, 1 (1991), p. 511.
- [6] H. F. Leube and H. Finkelmann, *Makromol. Chem.*, 192 (1991), p. 1317.
- [7] C. Pugh and R. R. Schrock, *Polym. Prepr.*, 34-1 (1993), p. 180.
- [8] X. Wan, F. Zhang, P. Wu, D. Zhang, X. Feng and Qi-Feng Zhou, Solution Properties of a Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer, to be published.
- [9] G. Xu, W. Wu, M. Xu and Q. F. Zhou, China-UK Bilateral Conf. on Polymer Science, Beijing, 1992, p. 24.
- [10] Q. F. Zhou, H. M. Li and X. D. Feng, *Macromolecules*, 20 (1987), p. 233.
- [11] Q. F. Zhou, H. M. Li and X. D. Feng, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 155(1988), p. 73.
- [12] Q. F. Zhou, X. L. Zhu and Z. Q. Wen, *Macromolecules*, 22 (1989), p. 49.
- [13] Q. F. Zhou, X. H. Wan, X. L. Zhu, F. Zhang and X. D. Feng, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 231 (1993), p. 107.

PROGRESS IN THE STUDY OF “MESOGEN-JACKETED LIQUID CRYSTAL POLYMERS”

Zhou Qifeng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract

Main polymer chains may be connected with rod-like mesogenic units via their waist positions to build a new type of liquid crystal polymers. Because of this waist attachment, thermal motions of the main chain will have less interference in the organization of mesogenic units than it would have if the attachment is at one of the ends as is the case in conventional side-chain type liquid crystal polymers. Flexible spacers usually used in side-chain polymers are thus not as necessary for the formation of a liquid crystal phase of these new polymers, although the presence and nature of spacers do have significance on properties of the polymers and their mesophase. Without or with only short enough spacers the rigid mesogenic units would form a jacket about each main chain which is thus forced to take extended conformation of less motional freedom and becomes more rigid. These “mesogen-Jacketed liquid crystal polymers”, though of the side-chain type, thus would show properties of main-chain type liquid crystal polymers of rigid or semirigid chains. Evidences in support of these ideas have been provided by structural and morphological solution property studies. The progress in the study of “mesogen-jacketed liquid crystal polymers” is reviewed.