

侧链液晶高分子研究进展

李 英 王月欣 龙敬伟 张留成*

(河北工业大学材料科学与工程学院 天津 300130)

摘 要 总结了侧链液晶高分子(Side Chain Liquid Crystal Polymer, 简称 SCLCP)的合成方法, 对液晶高分子的加聚、缩聚和接枝反应特点进行了论述, 重点介绍了新型侧链液晶聚合物的研究进展及性能。新型侧链液晶聚合物包括 SCLCP 配合物、刚性侧链液晶聚合物、手性 SCLCP 以及液晶离聚物, 简单阐述了基于 SCLCP 的新型材料的应用前景。

关键词 液晶 液晶高分子 侧链液晶高分子 合成

Research and Development of Side Chain Liquid Crystal Polymer

Li Ying, Wang Yuexin, Long Jingwei, Zhang Liucheng*

(School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract The synthesis of side chain liquid crystal polymer was reviewed. The properties of addition polymerization, condensation polymerization and graft polymerization were discussed. The development and properties of new type side chain liquid crystal polymer was mainly introduced, including SCLCP complex, Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer, chiral SCLCP and ionic polymer. The applications of new type materials based on SCLCP were also shown.

Key words Liquid crystal, Liquid crystalline polymer, Side chain liquid crystal polymer, Synthesis

液晶高分子是在一定条件下能以液晶相态存在的高分子,其发现历史可以追溯到 20 世纪 30 年代^[1]。与其它高分子材料相比,液晶高分子有液晶相所特有的取向序和位置序;与普通低分子液晶化合物相比,液晶高分子又具有高分子化合物的结构和功能特性,如具有高分子量等。高分子化合物的功能特性和液晶相序的有机结合赋予了液晶高分子以鲜明的个性和特色,以高强度、高模量、低热膨胀率、耐辐射和化学药品腐蚀等优异性能开辟了特种高分子材料的新领域。在机械、电子、航空航天等领域的应用已崭露头角,目前正向生命科学、信息科学、环境科学蔓延渗透,并将波及其它科技领域。液晶高分子的研究进入了高潮,已成为国际上的一个重要热点。

侧链液晶高分子正是在这种研究热潮中开发出来的一类新型功能高分子材料。它在光、电、热、磁等物理因素的作用下显示各向异性,在电光材料、非线性光学材料等方面具有潜在的应用前景,因此引起人们的极大兴趣^[2]。本文主要介绍侧链液晶高分子的研究进展及其发展前景。

李 英 女, 33 岁, 博士生, 现从事液晶高分子研究。*联系人

2003-05-24 收稿, 2003-11-04 接受

1 侧链液晶高分子

侧链液晶高分子(SCLCP)是液晶基元位于高分子侧链的一类液晶高分子,该类液晶高分子的主链与液晶基元侧链相互独立,并将体现在液晶基元上的有序液晶性与体现在主链上的高分子无序性有机地统一在侧链液晶高分子中。侧链液晶高分子可按不同的方法分类。按照形成液晶的方法,可分为热致侧链液晶高分子、溶致侧链液晶高分子;按液晶的形态可分为近晶型、向列型、胆甾型等;从主链的化学特征看,主链可分为碳链、元素有机链和杂链;主要选用的侧链有席夫碱、偶氮苯、氧化偶氮苯、芳香酯、联苯、环己烷、二氧六环、胆甾体等。

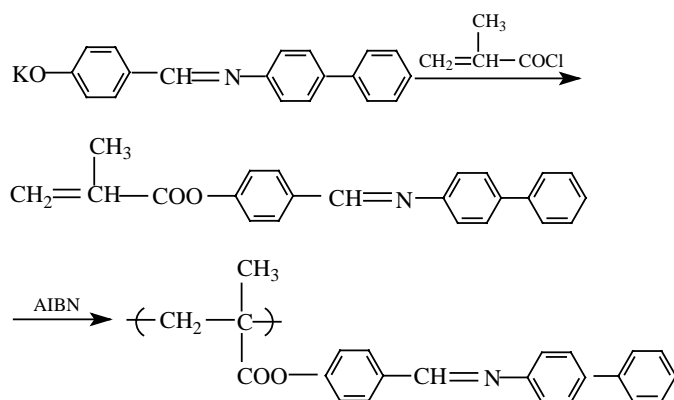
侧链液晶高分子尽管各种各样,但都有共同的结构特征:即由主链、柔性间隔基、刚性介晶基元及端基四部分组成。各部分对能否形成液晶、液晶态的种类及相变温度均有影响。可以通过选择四部分的不同组合,对 SCLCP 的种类和性能进行设计。近年来的研究主要集中在改变分子结构,以得到性能各异的侧链液晶高分子,满足不同的需要。

2 侧链液晶高分子的合成方法

侧链液晶高分子的合成方法可分为加聚、缩聚、接枝反应(又称聚合物改性)^[3]。其中,加聚、接枝反应两种方法最为常见。

2.1 加聚反应

利用含有刚性介晶基元同时又含有双键的单体进行加聚反应是制备侧链液晶高分子的最简便的方法。按反应机理又可分为三类:自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合。丙烯酸酯类侧链液晶高分子通常由含刚性介晶基元和双键的丙烯酸酯单体在引发剂作用下通过自由基聚合或与普通的丙烯酸酯进行自由基共聚反应制得。液晶单体由刚性的有机醇(酚)与丙烯酰氯经酰化反应合成。邹友思等^[4]通过该路线合成了一种新型的侧链液晶高分子:

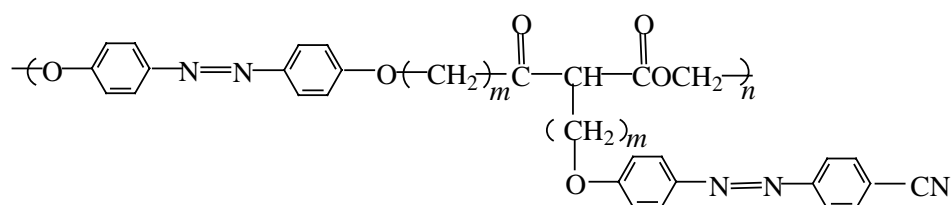


该类聚合物也可以通过基团转移聚合获得^[5]。基团转移聚合作为一种新的加聚方式,为丙烯酸酯类极性单体在室温下的控制聚合开辟了新的途径。

2.2 缩聚反应

采用缩聚反应制备侧链型液晶聚合物的单体必须既含有介晶基元又具备能参与反应的双官能基团。由于这一类单体品种很少,所以较少采用。利用这种方法可以制备在聚合物主链中含有杂原子如硅、氧、氮的杂链液晶聚合物,还可制得主链上和侧链上都含有介晶基元的混合结

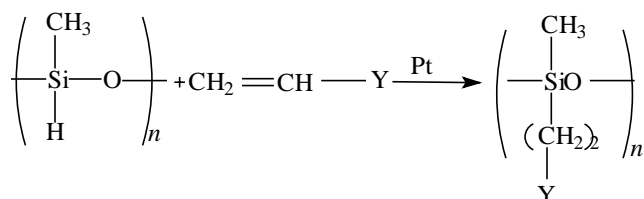
构的液晶高分子，如：



Subramaniam 等^[6]采用单体液晶与二氯硅烷进行硅氢化反应，然后再缩合的方法，制备了聚甲基硅氧烷侧链液晶，打破了仅用接枝反应制备该类聚合物液晶的局限，丰富了聚甲基硅氧烷侧链液晶的合成方法。

2.3 聚合物接枝反应

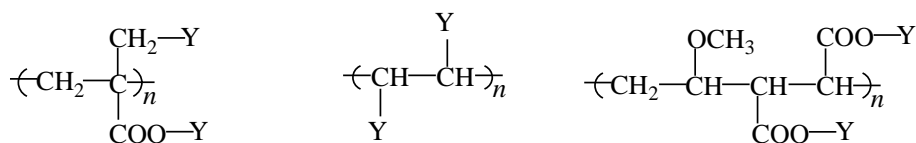
参与接枝反应的聚合物主链中应有可接枝点即有活性基团，作为侧链的分子则必须是带有能与主链官能团反应的介晶基元，这种反应也称为聚合物改性。典型的聚合物改性是聚硅氧烷和烯类介晶单体反应，以铂为催化剂制备聚甲基硅氧烷类侧链液晶高分子：



—Y 代表 $\text{---C}_6\text{H}_4\text{---X---C}_6\text{H}_4\text{---}$ ，其中 X 可以是 ---COO--- 或 ---CONH---

葛树琴等^[7]首先合成了对烯丙氧基苯甲酸和对氰基苯酚酯单体，将单体接枝到聚甲基硅氧烷上得到目标产物。用 IR、¹H NMR 及热台偏光显微镜等方法对单体和聚合物进行了结构表征和液晶行为分析，证明单体和聚合物均呈现近晶液晶相，为特殊功能材料提供了原料。

和前两种反应相比聚合物接枝反应有以下优点：(1)用已知的高分子作起始物合成液晶，所得到的侧链液晶高分子的结构、聚合度是已知的；(2)可以合成其它方法不易实现的含有特殊结构的非典型液晶高分子^[8]。如下列侧链液晶高分子用加聚的方法难以实现，但可用接枝法制备：



其中—Y 代表 $(\text{CH}_2)_n\text{COO---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---OC}_m\text{H}_{2m-1}$

3 新型侧链液晶高分子的结构形式及特性

3.1 SCLCP 配合物

近几年，随着人们研究的深入和领域的拓宽，工作集中于利用非共价键的分子相互作用，以分子间相互作用为基础通过分子识别和自组装过程，将小分子液晶基元引入高分子中，形成具有超分子结构的侧链液晶高分子，为侧链液晶高分子的研究提供了一个制备具有超分子结构

的 SCLCP 配合物的新手段^[9]。配合物中的液晶基元是在非共价键力作用下,通过一个分子识别,自组装过程引入到主链上而形成的有序的超分子结构,其非共价键力有如下几类。

3.1.1 氢键 氢键由于其稳定性和方向性,是 SCLCP 中最重要的一种组装方式。邢佩祥等^[10]合成了一种通过分子间氢键自组装的侧链液晶聚马来酸单酯,通过 DSC、偏光显微镜以及 X 衍射分析表明该聚合物液晶相为双分子层排列的近晶相,并揭示出分子间氢键的自组装有利于分子有序排列。Kato 等^[11]利用含苯甲酸的聚合物与含液晶基元的取代吡啶间的单一及两个氢键作用形成 SCLCP 的配合物。解孝林等^[12]曾采用催化-原位乙酰化法,使苯乙烯-马来酸酐无规共聚物与对羟基苯甲酸在熔融状态发生反应,合成了具有分子间氢键的刚性长侧链液晶高分子。最近报道的一种带有对位联苯撑结构侧链液晶基元的烯丙酸酯单体(A)与丙烯酸单体共聚所制得的液晶凝胶,在很宽的单体配比范围内均可呈现近晶液晶相,即使单体 A 含量低至 7(mol)%,当温度提高到 155 时,也可呈现液晶态,这和 A 链接中的侧链液晶基元与丙烯酸链接形成氢键密切相关。晏华等^[13]将自组装概念引入 Flory-Huggins 格子理论,导出定向混合的氢键诱导侧链液晶高分子体系在各向同性相的混合自由能和各组分的化学势,由 Maier-Suape 平均场理论给出在向列相的混合自由能和各组分的化学势,建立了氢键诱导侧链液晶高分子的分子理论模型。

3.1.2 电子给体与电子受体的作用 存在于极性基团和非极性基团之间的这种作用,不仅会诱导液晶态,而且能增加不同类型分子的相容性。Kosaka 等^[14]报道了这类 SCLCP 的共混物和配合物,其中作为电子给体的聚合物是含呋唑的聚丙烯酸,电子受体为含硝基偶氮苯的小分子,同时又用硝基苊偶氮盐与含呋唑结构的聚合物制备了 SCLCP 的配合物。范广宇等^[15]以 4, 4'-二羟基联苯、4-硝基苯胺和二溴己烷等为原料合成了单体甲基丙烯酸[5-(4'-甲氧基联苯-4-氧基)戊基]酯(M5MPP), 4-硝基偶氮苯基甲基-2-甲基丙烯酸酯基乙胺(MMEANB),并完成了单体的聚合和共聚,得到了含有非线性光学(NLO)活性基团的侧链液晶高分子,对其结构进行了表征,证实了分子间吸电子与给电子基团相互作用有利于提高液晶高分子热稳定性,共聚物(M5MPP/MMEANB)具有较宽的液晶相温度范围。

3.1.3 离子间相互作用 Ujiie 等^[16]用具有液晶性的叔胺小分子与聚(乙烯磺酸盐)制成了 SCLCP 配合物,这种配合物在很宽的温度范围内具有双向近晶相。Bazuin 等^[17]在用不具有液晶性的季铵盐与聚丙烯酸,由离子间相互作用形成的 SCLCP 的配合物的研究中发现,只有聚丙烯酸与叔胺,聚乙烯磺酸盐与季铵盐才有液晶性。

3.1.4 偶极诱导 这类液晶高分子中,没有棒状等典型液晶基元,但其侧链分子中有极性基团或双亲性结构,通过偶极作用,侧链排列成有序结构。Tal'rete 等^[18]利用聚丙烯酸与叔酰胺合成的双亲性聚合物具有液晶性。

3.2 刚性侧链液晶聚合物

刚性侧链液晶聚合物(甲壳型液晶高分子, Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymer, 简称 MJLCP)是 1987 年由周其凤等^[19]提出的。MJLCP 概括了一类新的液晶高分子,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接,并且主链与刚性液晶基元之间不要求连接基团或间隔基,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,将这类高分子称为刚性侧链型液晶高分子。

周其凤^[20]合成的 MJLCP 包括 PVHQE 系列、PVPDA 系列、PVTAE 系列(V 代表乙烯基, HQ 代表对苯二酚, E 代表酯, PDA 代表对苯二胺及其酰胺, TA 代表对苯二甲酸等分子的标志性结构成分)都是采用自由基溶液聚合的方法制备的。MJLCP 的 T_g 一般均高于 PS、PMMA 和 PET 等的 T_g , 液晶相的热稳定性都很高, 其液晶相经剪切取向后能形成条带织构, 而通常意义上的侧链液晶高分子不生成条带织构。这充分说明甲壳型液晶高分子虽然与侧链型液晶高分子相似, 都以液晶基元为侧基, 但在链刚性和液晶相热稳定性上却完全不同于普通侧链型液晶高分子而与刚性主链型液晶高分子相似; 甲壳型液晶高分子还沟通了侧链型和主链型两类液晶高分子的联系, 对深入阐明液晶性质的分子结构基础具有重要意义。此外, 由于刚性主链型液晶高分子都是通过缩合聚合制得的, 不仅对单体的配比有更严格的要求, 而且难以控制产物的分子量分布; 而甲壳型液晶高分子可以通过烯类单体的链式聚合实现, 因而比较容易得到高分子量, 并有可能通过选择聚合手段使产物的分子量和分子量分布都得到控制。因此, 甲壳型液晶高分子的研究具有重要意义。

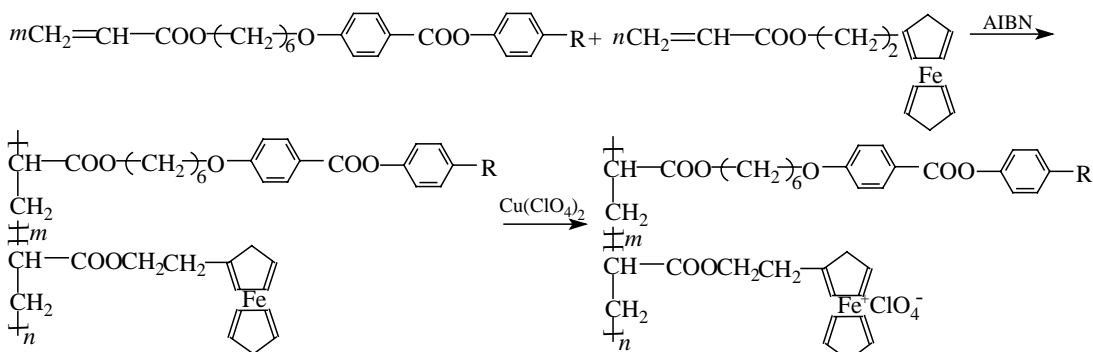
3.3 手性 SCLCP

在 SCLCP 的介晶基元中引入手性基团后, 由于分子中的横向偶极矩和末端基团中的不对称碳原子存在, 分子出现自发扭曲, 构成近晶相中分子空间呈螺旋排列, 产生自发极化, 而具有铁电性。这种聚合物具有快速响应及双稳性, 相变温度范围宽, 在光电功能材料和非线性光学材料方面有广泛的应用前景^[21]。

具有反铁电性的手性 SCLCP, 与小分子铁电性液晶分子相比, 其相变温度范围宽, 响应时间低; 但 SCLCP 的自发极化率 P_s 与小分子的差不多, 而且排列方式也相同。宋文辉等^[22]合成了一种含 11 个亚甲基柔性间隔链的聚甲基丙烯酸酯的手性侧链液晶高分子, 研究了其相态织构和弛豫行为, 偏光显微镜观察这种侧链液晶高分子冻结取向液晶态薄膜时, 可观察到与剪切方向垂直的明暗相间的条带织构、红外二向色性的结果表明, 取向态中侧链上的介晶基元倾向于与剪切方向垂直排列, 取向和非取向膜的 X 射线衍射揭示, 这种液晶高分子具有反铁电性。

3.4 液晶离聚物

液晶离聚物一方面具有液晶高分子的特征, 另一方面又是一种离子型聚合物。到目前为止, 这方面的报道仅停留在合成和简单的表征工作上。Wiesemann 等^[23]以含介晶基元和二茂铁结构的共聚单体共聚后, 再通过氧化还原反应在聚合物链上引入离子, 从而获得了一种阳离子侧链热致性液晶:



有报道表明^[24], 在改善材料的力学性能, 改变聚合物的结晶性, 利用离聚物共混体系中一

些特殊作用,改善体系的相容性等方面,离子型聚合物都有其研究应用前景。因此,对于既有液晶特征又含有离子基团的液晶高聚物而言,在众多研究领域都有发展空间。

4 基于 SCLCP 的新型材料

4.1 SCLCP 弹性体

液晶弹性体将机械性能和光学性能同液晶行为结合在一起,引起了人们的极大兴趣,已经成为研究相当详尽的有序网络。这种材料是 SCLCP 通过交联反应形成 SCLCP 网络,它既有液晶分子的有序性,又是弹性体^[25,26]。按照主链结构的不同,侧链液晶弹性体大致分为四类:(1)丙烯酸酯类侧链液晶弹性体,这是数量最多、研究较深入的一类;(2)硅氧烷类侧链液晶弹性体;(3)取代乙烯类侧链弹性体;(4)丙烯酰胺类侧链液晶弹性体,这类高分子的主链是聚丙烯酰胺,目前文献报道较少,但同前三类相比,其形成近晶相的能力最强^[27]。

4.2 液晶互穿网络

互穿聚合物网络(IPN)是两种或两种以上的交联聚合物相互贯穿形成的交织聚合物,每一种聚合物必须在另一种聚合物直接存在下进行聚合或交联。液晶高分子互穿网络是由 IPN 概念延伸的新型材料。合成互穿网络材料可以获得一些新的性能,这是共混所达不到的。Zhao 等^[28]用侧链含苯甲酰氧基甲基苯和苯甲酰氧基甲基氰基苯的两种丙烯酸弹性体,以两端含碳碳双键的物质作交联剂,形成了 IPN,实验证明相分离得到了改善。

目前,对于利用分子设计方法进行 SCLCP 合成这一领域的研究工作十分活跃,但仍局限于实验室中,向实际应用转化过程中所面临的问题还有待进一步解决。合成具有新功能的 SCLCP 或通过改性扬长避短,以适应某种特定情况下的使用,应是 SCLCP 研究发展的方向;另外,在不影响各自性能的前提下,利用共混或共聚制备多功能材料,使液晶性和其他功能材料的性能互为补充,可以发掘新的应用领域。

参考文献

- [1] H Kelker, Farbwerke A G Hoechst. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1973, 21(1-2): 1~48.
- [2] V P Shibaev, N A Plat, Y S Freidzon. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, 17, 1655~1659.
- [3] 赵文元, 王亦军 编. 功能高分子材料化学. 北京: 化学工业出版社, 1996: 126.
- [4] 邹友思, 姚青青, 戴李宗 等. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(4): 36~40.
- [5] O W Webster, W R Hertler, D Y Sogah et al. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105(17): 5706~5708.
- [6] G Subramaniam. Macromol., 1990, 23(3): 693~697.
- [7] 葛树琴, 刘红波, 任亚林. 合成化学, 2001, 9(4): 334~336.
- [8] T Kato, H Kihara, S Ujiie. Macromol., 1996, 29(27): 8734~8739.
- [9] S Malik, P K Dhal, R A Mashelkar. Macromol., 1995, 28(7): 2159~2164.
- [10] 邢佩祥, 赵英英, 汤心颐 等. 高等学校化学学报, 1994, 15(8): 1248~1249.
- [11] T Kato, M Nakano, T Moteki. Macromol., 1995, 28(26): 887~892.
- [12] 解孝林, 李伯耿, 潘祖仁. 高等学校化学学报, 1999, 20(3): 489~491.
- [13] 晏 华, 李伯耿. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1756~1761.
- [14] Y Kosaka, T Uryu. J. Polymer. Sci., 1995, 33: 2221~2226.
- [15] 范广宇, 赵晓光, 周恩乐 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 307~311.
- [16] S Ujiie, K Iimurau. Macromol., 1992, 25(12): 3174~3178.
- [17] C G Bazuin, A Tork. Macromol., 1995, 28(26): 8877~8880.
- [18] R V Tal'reze, S A Attard, F E Karasz. Macromol., 1995, 28: 8689~8693.
- [19] 周其凤. 高分子通报, 1991, (3): 160~161.

- [20] 周其凤. 高分子通报, 1999, (3): 54~61.
- [21] X Meng, A Natansohn, C Barrett. Macromol., 1996, 29: 946~952.
- [22] 宋文辉, 陈寿羲. 高分子学报, 1999, (1): 80~86.
- [23] A Wiesemann, R Zentel. Polymer, 1992, 33(24): 5315~5320.
- [24] Xinya Lu, R A Weiss. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1996, 34(10): 1795~1806.
- [25] R A Hikmet, J M Lub. J. Appl. Phys., 1995, 77(12): 6234~6238.
- [26] R A Hikmet, J M Lub. J. Appl. Phys., 1996, 79(10): 8098~8105.
- [27] B Gallot. Liquid Crystals, 1995, 19(4): 501~509.
- [28] Y Zhao, G X Yuan. Macromol., 1996, 29: 1067~1069.