

聚{11-[(4'-正庚氧基-4-联苯基)羰基]氧-1-十一炔}的 相结构与相转变*

余振强^{1,2**} 刘嘉浩¹ 朱才镇² 陈尔强^{1**} LAM Jacky Wing Yip³ 唐本忠³

(¹北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京 100871)

(²深圳大学化学与化工学院 深圳市功能高分子重点实验室 深圳 518060)

(³香港科技大学化学系 香港九龙)

摘 要 采用示差扫描量热法(DSC)、一维(1D)、二维(2D)广角X-射线衍射(WAXD)和偏光显微镜(PLM)等研究手段对聚{11-[(4'-正庚氧基-4-联苯基)羰基]氧-1-十一炔}(PA-9,7)的本体相转变和相结构进行研究,并采用分子动力学方法对相结构进行模拟.结果表明,样品的相转变为近晶B相(SmB)↔近晶A相(SmA)↔各向同性态(Iso).在近晶B相中,侧链在层状结构中排列成具有六次对称性的准长程有序结构.

关键词 聚炔,液晶,相结构,相转变 X-射线衍射

液晶高分子的相结构和相转变的研究是高分子凝聚态物理研究中的一个重要课题.液晶基元或位于高分子主链或高分子侧链,分别形成主链型液晶高分子和侧链型液晶高分子^[1,2].传统的侧链液晶高分子是液晶基元通过一定长度的柔性间隔基连接到柔性高分子主链上,具有“柔性主链+柔性间隔基+液晶基元+尾链”的结构特点.在这种主链柔性的侧链液晶高分子中,柔性间隔基可以使侧链上的液晶基元与主链实现动力学去耦合^[3],因此液晶基元可以在主链周围较为自由地排列;同时,柔性主链也可以稳定液晶基元的排列.这种综合效应导致主链柔性的侧链液晶高分子形成的液晶相结构主要由侧链液晶基元的性质决定,多数是常见的近晶A(SmA)相或者近晶C(SmC)相^[1,2,4].当侧链液晶基元连接到聚乙炔的共轭刚性主链上时,形成的侧链液晶聚炔不但具有新颖的分子结构,而且在分子电子学和光电器件等方面具有潜在应用^[5,6].液晶基元与共轭刚性主链间通过较短的间隔基连接时,侧链与主链耦合形成片状的刚性主链高分子,在此基础上可以形成高阶有序近晶相结构^[7,8].当液晶基元通过较长间隔基与刚性主链连接时,刚性主链使侧链液晶基元之间的排列受限,最终形成的液晶相结构与含较短间隔基的侧链液晶聚炔或主链柔

性侧链液晶高分子的相结构存在较大差别.聚{11-[(4'-正庚氧基-4-联苯基)羰基]氧-1-十一炔}(PA-9,7,如图1所示)为含有较长间隔基的侧链液晶聚炔分子,李杲等^[9]曾经采用电子衍射的方法对该样品形成的SmB相结构进行了表征,本文以PA-9,7为研究对象,采用热分析、广角X-射线衍射、偏光显微镜和分子动力学模拟等研究手段对样品进行研究,重点考察样品的相转变与相结构.

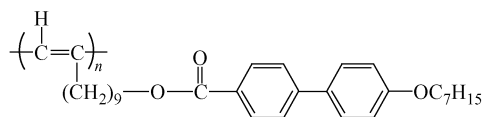


Fig. 1 Chemical structure of PA-9,7

1 实验部分

研究中所采用的样品PA-9,7的合成及表征已经报道^[10].在优化的聚合条件下,用六氯化钨-四苯基锡($\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$)为催化剂聚合单体,得到以反式-顺式(*trans-cisoidal*)为主要构型的取代聚乙炔分子.经过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测得其反式构型含量占80%以上. GPC测得分子量为 4.1×10^4 ,分子量分布系数为2.21.

样品的热转变行为研究所用的仪器为

* 2009-10-16 收稿,2009-12-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 20129001)、广东省自然科学基金(基金号 8451806001001759)和深圳大学青年基金(基金号 200824)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zqyu@szu.edu.cn; eqchen@pku.edu.cn

Perkin-Elmer Pyris I 型示差扫描量热仪(DSC),升降温过程由机械制冷装置程序控制,实验在氮气氛围下进行.温度及热焓用标准样品苯甲酸和铟标定.为减小实验误差,实验中尽量选用质量尽可能相近的参比坩埚和样品坩埚.实验中读取的相转变温度为 10 K/min 降温过程中的数据.一维广角 X-射线衍射(1D-WAXD)实验所用的仪器为 Philips X'pert Pro 型衍射仪.射线源为 3 kW 的陶瓷 X-射线管(Cu K α 线,波长为 0.154 nm),操作电压和电流分别为 40 kV、40 mA,探测器为超能正比探测器 X'celerator,程序温度由 Paar Physica TCU 100 型温度控制单元控制.二维广角 X-射线衍射(2D-WAXD)实验所用仪器为 Bruker D8 Discover 型衍射仪,探测器为二维探测器 GADDS.在 1D 和 2D WAXD 实验中,衍射角度分别用山嵛酸银(Silver Behenate)标样($2\theta < 10^\circ$)和硅标样($2\theta > 10^\circ$)标定.背景散射从样品衍射中扣除.样品的液晶织构观察采用 Leica DML 型偏光显微镜(PLM),偏光织构图片用 CCD(Leica DC100)收集.实验中直接将少量固体样品放置在洁净的载玻片上,在样品上加盖一层盖玻片,然后通过 TP94 型 Linkam 热台加热到各向同性态后以 0.5 K/min 的速率降温,观察降温过程中液晶相的生成.

2 结果与讨论

2.1 PA-9,7 的热力学转变

图 2 是样品 PA-9,7 在消除热历史之后所测得的 DSC 结果.实验中,先记录降温曲线,随后记录升温曲线,所用变温速率分别为 20、10 和 5 K/min.可以看出,在降温 and 升温过程中样品都存在两个转变,分别以转变 I 和转变 II 表示,其中转变 I 的转变温区较窄,转变温度为 70°C ;而转变 II 的转变温区很宽,转变峰峰顶位置温度位于 118°C .这种热转变过程中的宽峰可能是样品较宽的分子量分布引起的.在不同升降温速率过程中,PA-9,7 的相转变温度没有明显的升降温速率依赖性,且降温与升温过程的相转变温度没有明显的过冷度,表明 PA-9,7 的热转变具有液晶相转变的特征.相转变 II 为一很宽的转变,这可能是聚合物较宽的分子量分布引起,也可能是在高温区间含有较复杂的相转变过程.

2.2 PA-9,7 的相结构表征

转变 II 是一个转变温度区间很宽的转变峰,

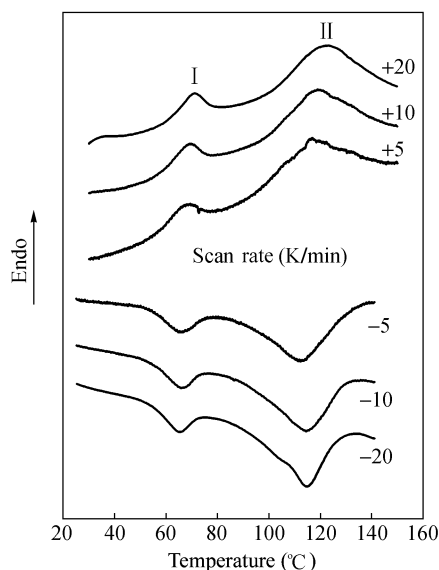


Fig. 2 DSC cooling and subsequent heating traces of PA-9,7 at a rate of 20, 10 and 5 K/min

这可能是样品在该温度范围内具有两个或多个转变温度相近的转变峰重叠引起的.这种热转变过程中细微的变化可以通过样品在不同温度下的 X-射线衍射图谱的微小差别进行讨论.

我们采用 1D-WAXD 实验进行表征了样品在升降温过程中的相转变及相应的相结构.在液晶高分子的 WAXD 图谱中,一般在广角区域 $2\theta = 20^\circ$ 左右存在一个较为弥散的散射峰,表明在 0.5 nm 左右的空间尺度上高分子没有位置有序结构.但与完全无序的各向同性态相比,具有向列相(N)或近晶 A(SmA)或近晶 C(SmC)相结构的样品在该 2θ 角区域的散射峰要相对较窄一些.而当形成近晶 B(SmB)相时,可以观察到尖锐的衍射峰,该峰对应于 SmB 中液晶基元具有六次对称性的排列.近晶相的样品在低角区域会给出衍射峰,通常对应于近晶相的层面间距,一般为纳米尺度.

图 3(a),3(b)分别是 PA-9,7 在消除热历史之后的第一次降温过程中低角和高角区域的 1D-WAXD 图谱.当样品处于较高温度时,低角度处没有衍射峰,高角度处出现一个弥散的散射峰,此时样品处于各向同性态.温度降低至 125°C 时,低角 2θ 为 2.7° 、 5.3° 和 7.9° 处出现强度极弱的 3 个衍射峰(分别以 1、2 和 3 表示),按 Bragg 方程计算,这 3 个衍射峰对应的面间距 d 值分别为 $d_1 = 3.31\text{ nm}$ 、 $d_2 = 1.68\text{ nm}$ 和 $d_3 = 1.12\text{ nm}$,很明显,在误差范围内有 $d_1 = 2d_2 = 3d_3$,这说明样品分子排列成层状相结构.若假设分子侧链中间隔基和

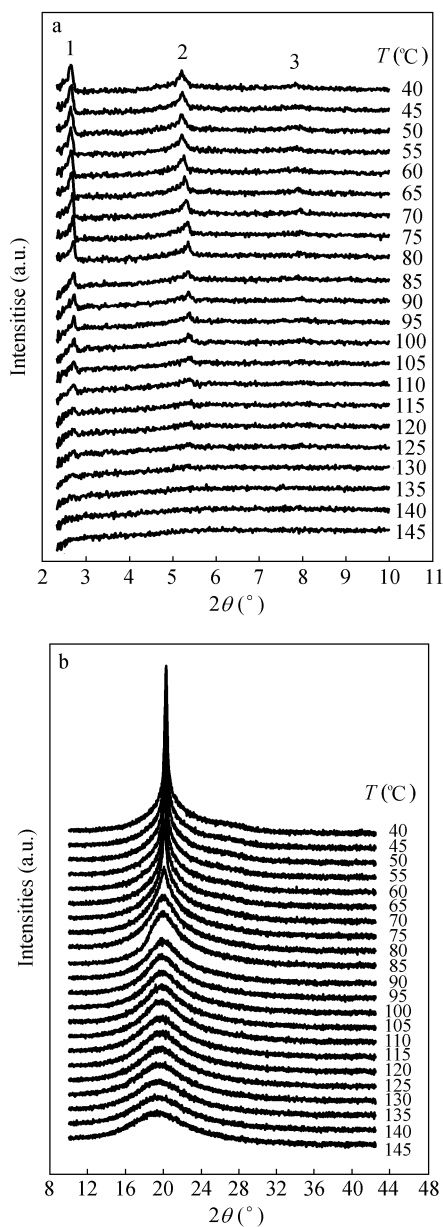


Fig. 3 Sets of 1D-WAXD powder patterns in the low 2θ region (a) and in the high 2θ region (b) obtained during the cooling process of PA-9,7 as-cast film

烷基尾链均采取全反式构象,经计算可得 PA-9,7 分子侧链长度为 3.4 nm,从而可知样品分子在降温至 125℃时形成了近晶相结构.此时,高角处的弥散散射峰虽然没有明显变化,但从其散射峰的半峰宽(FWHM)随温度的变化关系(如图 4a 所示)可以看出,在温度低于 125℃时出现一不连续的变化,FWHM 突然变小,这表明样品进入了 SmA 相.样品广角区域散射峰所对应的面间距随温度的变化关系(见图 4b)可以进一步表明样品发生的相转变.当样品从各向同性态降温至

125℃时,广角散射峰所对应的面间距发生突变,其膨胀系数从 $3.0 \times 10^{-4} \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 降低至 $1.9 \times 10^{-4} \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$,预示着新的液晶相的产生,即从各向同性态转变为 SmA 相.随着温度继续降低至 75℃,低角区域的衍射峰强度增大,峰位置没有明显变化,但从图 4(a)可以看出高角度区域的散射峰的 FWHM 出现很大的突变,从 80℃ 时的 4° 左右突然降低至 60℃ 时的 0.5° 左右.广角处出现这种尖锐的衍射峰,表明在近晶相层内液晶基元排列具有准长程有序,并形成具有高次对称性的相结构,此时样品已经由 SmA 相转变为 SmB 相.要进一步确定样品此时的相结构,必须在样品经取向之

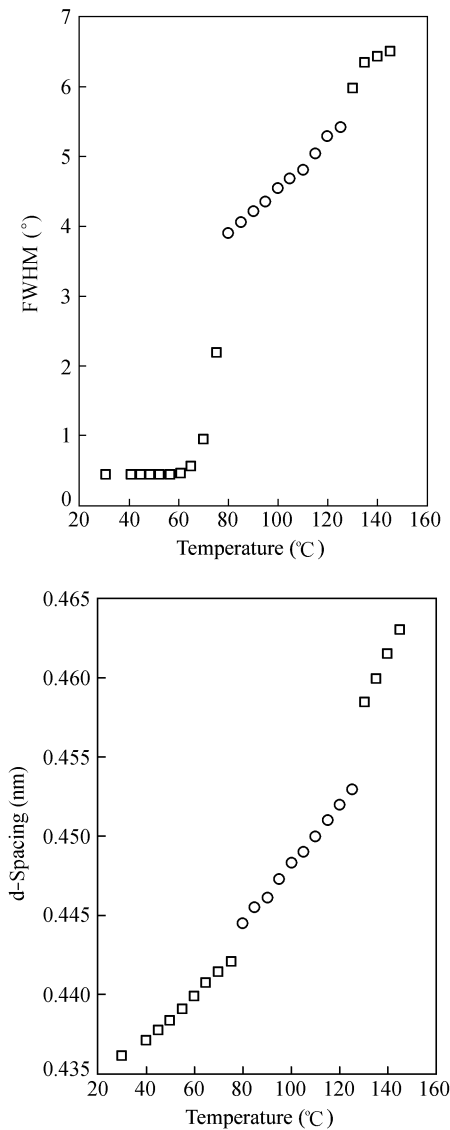


Fig. 4 The temperature dependence of the full width at half maximum (FWHM) (a) and d -spacing (b) of the scattering halo at high angle region

后做 2D-WAXD 实验.

图 5(b)、5(c) 所示是 PA-9,7 在稍低于各向同性态温度时经外力剪切取向之后淬冷到室温时得到的 2D-WAXD 图谱及其广角处衍射环沿方位角的积分曲线. 实验过程中, X-射线垂直于样品剪切方向, 如图 5(a) 中的 X-ray perpendicular 所示.

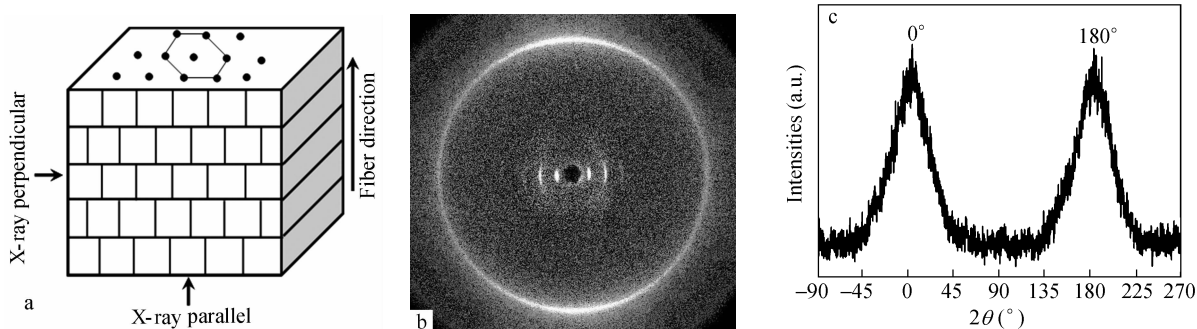


Fig. 5 The schematic of 2D-WAXD of the sheared sample (a) and the 2D-WAXD fiber pattern of PA-9,7 with the X-ray incident beam is perpendicular to the shear direction at room temperature (b) and the azimuthal integral of the scattering halo (c)

为了进一步研究层状结构内部侧链液晶基元之间的排列, 我们将 X-射线平行于样品剪切方向进行 2D 衍射实验, 如图 5(a) 中的 X-ray parallel 所示. 图 6(a) 是该实验中得到的衍射花样. 在低角度区域没有观察到相应的衍射, 仅广角区域 $2\theta = 20.5^\circ$ 出现裂分为 6 个均匀分布的衍射弧, 图 6(b) 给出了图 6(a) 中高角处衍射弧沿方位角的积分曲线. 这表明样品分子在层状结构内部形成了亚纳米尺度的有序结构, 侧链在层状结构内部排列成具有六次对称性的结构, 此时样品相结构为 SmB 相^[11, 12].

为了进一步对 PA-9,7 的相结构和相转变行为进行考察, 采用 PLM 观察了样品从各向同性态以 0.1 K/min 降温过程中液晶结构的发育. 图 7(a) 所示粒状织构为样品从各向同性态降温至 110°C 时的 PLM 织构图, 此时样品处于 SmA 相; 当继续降低温度至 85°C 时, 样品的织构图为焦锥织构, 显示样品从 SmA 相转变为 SmB 相.

2.3 PA-9,7 相结构模型的计算机模拟

为了更为直观的理解样品的 SmB 相结构, 我们采用分子动力学的方法模拟样品处于 SmB 相时侧链在近晶相层内的排列情况. 图 8 给出了 PA-9,7 在形成 SmB 相时沿层状结构法线方向的模型结构俯视图. 样品在 SmB 相时, 侧链在聚炔主链两侧平行排列形成层状结构; 在层状结构内部, 侧链排列成具有六次对称性的结构.

结果显示, 在低角区域赤道线方向出现 3 对衍射弧, 衍射弧所应的晶面间距比之为 $6:3:2$, 而广角区域在 $2\theta = 20.5^\circ$ 位置显示一个很窄的衍射环, 该衍射环沿子午线方向强度明显增强, 表明样品此时处于 SmB 相或其他高级有序近晶相, 且侧链液晶基元与层状结构平面相垂直.

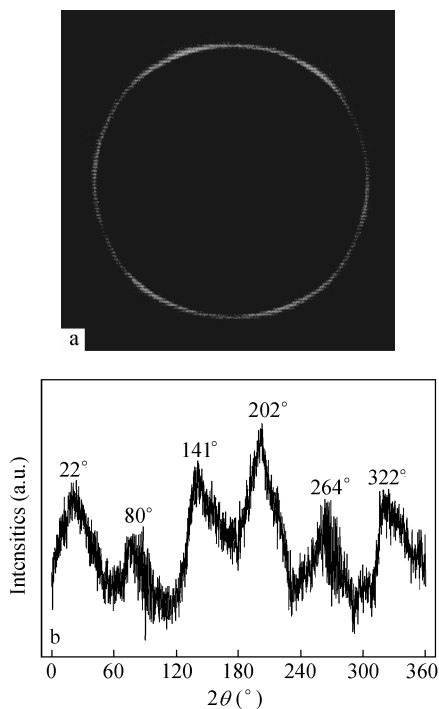


Fig. 6 2D-WAXD fiber pattern of PA-9,7 with the X-ray parallel to the shear direction (a) and the azimuthal integral (b)

聚炔刚性主链对侧链液晶基元之间的排列一般具有阻碍作用, 但较长的柔性间隔基可以减小刚性主链对侧链液晶基元的影响, 使侧链液晶基元之间的排列受刚性聚炔主链的影响相对较小. 因此, 样品在降温过程中能够形成具有较高有序

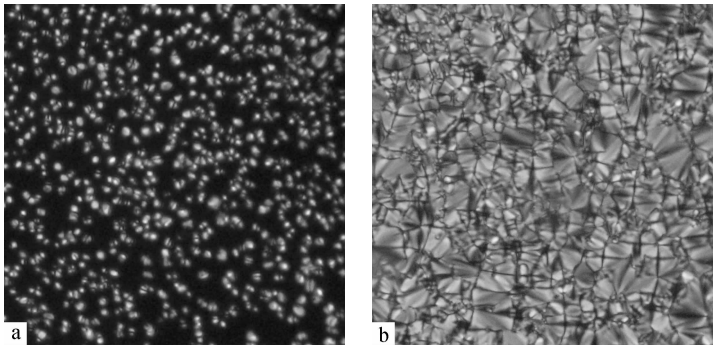


Fig. 7 Liquid crystal testures of PA-9,7 observed on cooling at a cooling rate of 0.1 K/min from the isotropic phase to (a) 110°C and (b) 85°C (80 μm × 80 μm)

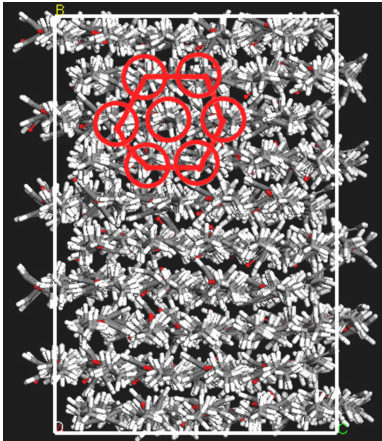


Fig. 8 The simulated smectic B phase viewing along the normal direction

性的 SmB 相.

3 结论

具有较长间隔基的侧链液晶聚炔——聚{11-[(4'正庚氧基-4-联苯基)羰基]氧-1-十一炔}在升温和降温过程中均能形成液晶相,为双向性液晶高分子,相结构转变过程为 SmB ↔ SmA ↔ Iso. 在 SmB 相中,由于具有较长间隔基,液晶基元可以在刚性主链两侧较为自由的排列,从而导致侧链在近晶相的层内排列成具有六次对称性的准长程有序的结构.

REFERENCES

1 Donald A M, Windle A H. Liquid Crystalline Polymers. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 3 ~ 7
2 McArdle C B. Side-Chain Liquid Crystal Polymer. Blackie: Glasgow, 1989. 4 ~ 6
3 Finkelmann H, Happ M, Portugall M, Ringsdorf H. Makromol Chem, 1978, 179: 2541 ~ 2544
4 Wang X J, Zhou Q F. Liquid Crystalline Polymers. Singapore: World Scientific, 2004. 88 ~ 92
5 Lam J W Y, Tang B Z. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 2607 ~ 2629
6 Liu J Z, Lam J W Y, Tang B Z. Chem Rev, 2009, 109: 5799 ~ 5867
7 Liu K P, Yu Z Q, Chen E Q. Macromol Chem Phys, 2009, 210: 708 ~ 716
8 Ye C, Xu G Q, Yu Z Q, Lam J W Y, Jang J H, Peng H L, Tu Y F, Liu Z F, Jeong K U, Cheng S Z D, Chen E Q, Tang B Z. J Am Chem Soc, 2005, 127: 7668 ~ 7669
9 Geng J X, Zhao X G, Zhou E L, Li G, Lam J W Y, Tang B Z. Mol Cryst Liq Cryst, 2003, 399: 17 ~ 28
10 Lam J W Y, Kong X X, Dong Y P, Cheuk K K L, Xu K T, Tang B Z. Macromolecules, 2000, 33: 5027 ~ 5040
11 Chai C P, Zhu X Q, Wang P, Ren M Q, Chen X F, Xu Y D, Fan X H, Ye C, Chen E Q, Zhou Q F. Macromolecules, 2007, 40: 9361 ~ 9370
12 Xu Y D, Yang Q, Shen Z H, Chen X F, Fan X H, Zhou Q F. Macromolecules, 2009, 42: 2542 ~ 2550

PHASE TRANSITIONS AND STRUCTURES OF POLY(11- $\{[(4'\text{-HEPTOXY-4-BIPHENYLYL})\text{CARBONYL}]\text{OXY}\}$ -1-UNDECYNE)

YU Zhenqiang^{1,2}, LIU Jiahao¹, ZHU Caizhen², CHEN Erqiang¹,

LAM Jacky Wing Yip³, TANG Benzong³

(¹ Department of Polymer Science and Engineering and the Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of the Ministry of Education,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering and Shenzhen Key Laboratory of Functional Polymer,
Shenzhen University, Shenzhen 518060)

(³ Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology, Kowloon, Hong Kong)

Abstract A side chain liquid crystalline (LC) polyacetylene with long spacers, namely, poly(11- $\{[(4'\text{-heptoxy-4-biphenyl})\text{carbonyl}]\text{oxy}\}$ -1-undecyne) (PA-9,7), with high *trans* configuration was synthesized and the phase structures and transition behaviors were studied using differential scanning calorimetry (DSC), one- and two-dimensional (1D and 2D) wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and polarized light microscopy (PLM). The molecular packing was simulated by Materials Studio (Accelrys) and the energy was minimized using Smart Minimizer incorporated in the Discover Molecular Simulation Program. The long spacer of PA-9,7 decouples the side chain mesogen and the rigid polyacetylene backbone and results in the formation of smectic phases, but not the frustrated highly ordered smectic phase of its cousin with short spacer. DSC and 1D WAXD results showed that the sample possesses two LC phases. Based on structural results obtained from 2D WAXD experiments on oriented sample, the phase structures of PA-9,7 were determined to be smectic B phase (SmB) below 70°C, smectic A phase (SmA) in the temperature ranges 70 ~ 118°C, and isotropic phase (Iso) higher than 118°C. For the SmB phase, the side chains can pack into the pseudo-long range order with hexagonal symmetry within the smectic layers. The LC phase transition of PA-9,7 follows the sequence of SmB $\leftrightarrow$ SmA $\leftrightarrow$ Iso.

Keywords Polyacetylene, Liquid crystal, Phase structure, Phase transition, X-ray diffraction