

·研究简报·

甲壳型液晶高分子的一种非寻常热致液晶行为*

于振宁 宛新华** 涂慧琳 陈小芳 周其凤**

(北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 甲壳型液晶高分子, 热致性液晶, 聚[2,5-双(4'-正己氧基苯氧羰基)苯乙烯]

根据液晶相的稳定性, 热致性液晶有双向性和单向性之分. 前者在升温和降温过程中都能形成液晶, 而后者只能在降温过程中形成液晶. 原因是单向性液晶的液晶相不稳定, 清亮点 T_i 低于熔点 T_m . 升温时, 样品熔融后直接进入各向同性的熔体; 降温时, 由于结晶过程的过冷, 冷结晶温度 T_c 低于 T_i , 样品先从各向同性态进入液晶态, 然后才结晶. 一般情况下, 如果液晶化合物自身是非晶的, 所形成的有序结构不会由于冷却而遭到破坏.

最近, 我们在研究分子量和液晶基元末端长度对甲壳型液晶高分子液晶性影响的时候发现, 聚[2,5-双(4'-正己氧基苯氧羰基)苯乙烯]

(PHPCS)在较高温度下形成的液晶相会随着温度的降低而消失. 据我们所知, 这是非晶聚合物液晶相因降温而破坏的第一个例子. 本文报道的是用热台偏光显微镜(POM)、差示扫描量热仪(DSC)和广角X射线衍射仪(WAXD)等对这一非寻常热致液晶现象研究的初步结果.

1 聚合物的合成

PHPCS用4,4,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物调控的“活性”自由基聚合反应制备(图1), 详细步骤请参见文献[1]、[2]. 尽管单体分子上取代基的空阻较大, 但聚合反应还是可以比较容易地进行. 聚合物的分子量由单体和引发剂的摩尔比以及单体转化率决定.

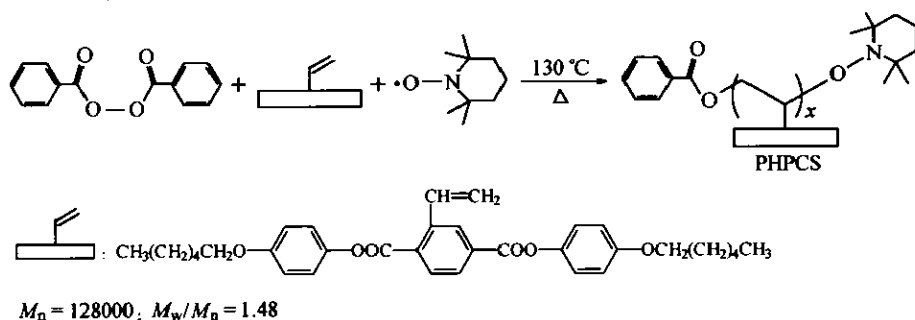


Fig. 1 TEMPO-mediated “living” free radical polymerization of 2,5-bis[(4'-hexyloxy-phenyl)oxycarbonyl]styrene

2 仪器及测试

聚合物分子量和分子量分布用 Waters 410 凝胶渗透色谱仪测定, 单分散聚苯乙烯为标样, THF 为淋洗液, 流速为 1 mL/min. 液晶织构在带 Leitz 热台的 Leitz Laborlux 12 Pol 偏光显微镜上观察. 玻璃化温度(T_g)和其它相转变温度在 TA DSC Q100 差示扫描量热仪上测定, 升降温速度都是

20 K/min, 氮气氛, 取第一次降温和第二次升温的结果. 变温粉末 X 射线衍射实验在 Philips X'pert X 射线衍射仪上进行, 氮气氛, 以 2 K/min 升降温, 在预定的温度恒温扫描.

3 结果

聚合物 PHPCS 为白色粉末, 表征前用溶解沉淀的方法提纯两次, 然后真空干燥备用. PHPCS 具

* 2002-10-09 收稿, 2002-11-19 修编; 国家自然科学基金(基金号 29992590-4 和 20274001)、教育部高等学校博士学科点专项基金(基金号 99000136)和教育部优秀青年教师教学与科研奖励基金资助项目; ** 通讯联系人

有较好的热稳定性, 氮气氛下失重 5% 的温度为 300℃. 图 2(a) 是 PHPCS 的升温 DSC 曲线. PHPCS 的玻璃化转变温度约为 103.3℃, 在 204.7℃ 有一小吸热峰. 降温时(图 2b), 在 179.8℃ 出现一小的放热峰, 玻璃化温度约为 92.6℃. 吸热峰和放热峰对应的 ΔH 都很小, 分别为 0.48 kJ/mol 和 0.32 kJ/mol. 不仅小于结晶或熔融过程中热焓的变化, 而且小于向列相、近晶 A 或近晶 C 相液晶与向各向同性熔体之间转变的热焓变化^[3-5], 介于超分子结构之间转变的热焓变化范围^[4-6]. 这些事实表明升温 and 降温 DSC 曲线上的吸热和放热峰可能与 PHPCS 分子间的弱相互作用有关, 如蛋白质的“螺旋-线团(Helix-coil)”转变或嵌段高分子的聚集或解离^[6,7].

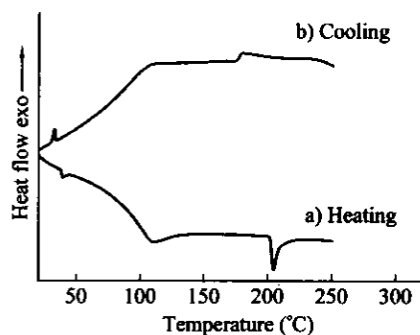


Fig. 2 DSC curves of PHPCS on (a) heating and (b) cooling scans at a rate of 20 K/min

热台正交偏光显微镜观察, PHPCS 在室温没有双折射. 以 5 K/min 的速度升温, 样品在 120℃ 开始软化流动, 但仍没有出现双折射. 一直到 202℃ 才有双折射出现, 并逐渐变强. 继续升温到 300℃ 双折射不消失. 图 3 是 PHPCS 在 270℃ 时的偏光显微镜照片. 以同样的速度从 300℃ 缓慢降温, 190℃ 之前液晶结构无明显变化. 但是, 当温度降到 190℃ 以下时, 双折射逐渐减弱, 在 185℃ 已基本观察不到明显的双折射. 继续降温, 无明显变化. 将同一样品重新升、降温, 观察到的现象相似. 在锥光下观察, 无论是升温还是降温过程, 样品在 185℃ 以下都不呈现液晶结构, 排除了形成假各向同性结构或垂面结构的可能, 表明 PHPCS 的确进入各向同性相.

为了了解升降温过程中 PHPCS 聚集态结构的变化, 我们进行了变温 X-ray 衍射实验. 图 4 是 PHPCS 粉末样品在 80℃ 的广角 X-ray 衍射图. 在 $2\theta = 20.03^\circ$ 处有一弥散的衍射峰, 对应的晶面距

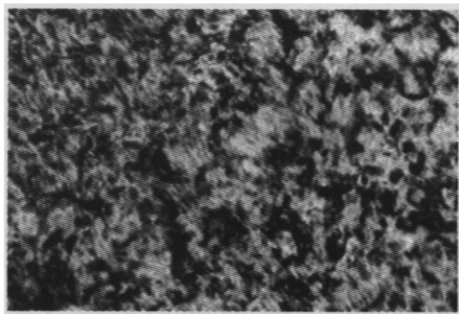


Fig. 3 Polarized optical micrographs of PHPCS at 270℃ with a magnification of 200

是 0.49 nm, 其峰高和位置不随温度改变而明显变化, 表明在所研究的温度范围内, PHPCS 没有形成长程有序的晶体^[8]. 此外, 在 $2\theta = 3.53^\circ$ 处还有一个弥散的衍射峰, 对应的晶面距是 2.78 nm. 图 5 显示的是该衍射峰随温度变化的情况. 升温时, 195℃ 以下, 该峰的形状和高度同样没有明显的变化, 说明在这个温度范围只有超分子尺度上的短程有序结构存在. 但到了 195℃, 该峰的右侧出现一个新的衍射峰, 峰顶对应的 2θ 值为 4.41° , 晶面距为 2.22 nm. 温度升高, 该峰变得越来越. 降温时, 该峰的强度随着温度的降低而降低, 在 185℃ 完全消失. 广角 X-射线研究结果与 POM 和 DSC 观察的结果一致, PHPCS 在高温是各向异性熔体, 而在低温有序结构消失.

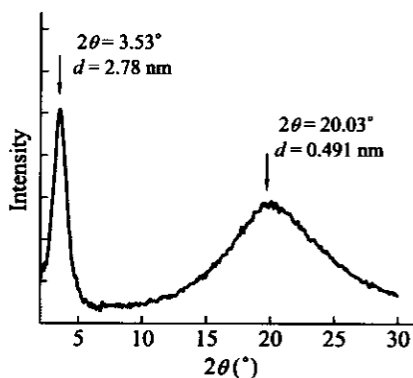


Fig. 4 Powder wide-angle X-ray diffractions of the polymer PHPCS at 80℃

从 POM、DSC 和 WAXD 研究结果可以看出, 与常见的热致性液晶高分子相比, PHPCS 的热致液晶行为有三个明显的特点: 一是升温过程中, 双折射不是在 T_g 以上立即出现, 而是要在远高于 T_g 的温度才能出现, 即先形成各向同性熔体, 再形成各向异性熔体; 二是降温过程中, 在进入玻璃态之前, 液晶双折射已经消失, 即降温破坏了在较

高温形成的有序结构;三是液晶相形成和消失对应的 ΔH 都很小,并且从各向同性熔体进入液晶相吸热,而从液晶相进入各向同性相放热,与常见的相变过程相反。

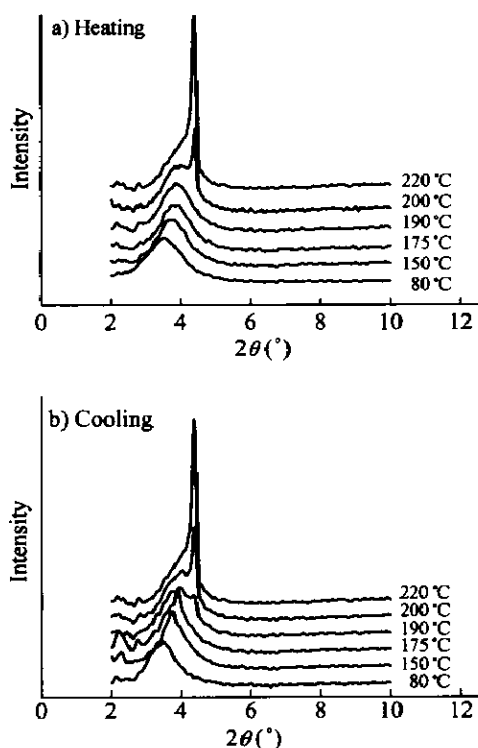


Fig. 5 Powder wide-angle X-ray diffractions of the polymer PHPCS at different temperature

PHPCS 的这一非寻常热致液晶行为应该与其独特的分子构造有关. PHPCS 的主链可视为取代的聚乙烯, 每间隔一个亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 横挂一个对苯二甲酸二(4-正己氧基苯基)酯液晶基元. 主链重复单元和侧基的长度分别为 0.25 和 3.25 nm. 已有的研究表明, 由于庞大侧基的空间位阻作用, 如此构造的甲壳型液晶高分子主链倾向于采取伸展构象, 从而表现出许多主链型

液晶高分子的性质^[9,10]. 最近, 我们用螺旋选择性自由基聚合反应合成了具有单向螺旋主链的光学活性聚{2,5-二[4'-(S)-(2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯}^[11], 表明甲壳型液晶高分子采取的伸展构象实际上是螺旋构象. 正象溶剂极性会影响高分子的构象一样, 温度也可以影响高分子构象. 因此, PHPCS 热致液晶相形成和消失的主要原因可能是升、降温过程中螺旋结构的改变.

我们认为 PHPCS 在良溶剂中具有螺旋构象, 沉淀过程中, 为了达到热力学稳定状态, 分子构象会做相应调整. 沉淀样品中 PHPCS 主链可能仍然保持螺旋结构, 也可能变为无规线团结构, 但侧基有一定程度的有序排列. 如果是前一种情况, 升温 DSC 曲线上吸热峰对应的是 PHPCS 分子从螺距直径比小的螺旋构象向螺距直径比大的螺旋构象转变, 或者是螺旋构象向伸直链构象的转变, 这和蛋白质分子 α 螺旋结构或 DNA 双螺旋结构的熔融有一定程度的相似^[7]. 由于这种转变不是真正的相转变, ΔH 一般很小. 采取螺距直径比大的构象或伸直链构象的分子比采取螺旋构象的分子具有更大的长径比, 因而更易于有序排列. 降温时, 螺旋结构重新形成, 液晶相消失, 同时伴随着微弱的放热. 如果是后一种情况, 升温 DSC 曲线上吸热峰对应的是 PHPCS 分子从无规线团构象向螺旋构象的转变. 螺旋结构的形成首先要破坏液晶侧基的某种有序排列, 这是一个吸热相变过程, 但无规线团向螺旋的转变对应的是放热转变. 两者相抵, 总的 ΔH 也可以很小. 这与具有螺旋构象的 RNA 等天然高分子形成液晶相的情形相似^[12].

应该指出的是以上解释仅仅是建立在现有实验结果的基础上, 至于哪种更符合真实情况有待进一步的深入研究.

REFERENCES

- 1 Zhang D, Liu Y, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 1999, 32: 5183 ~ 5185
- 2 Wan X H, Tu Y F, Zhang D, Zhou Q F. *Polymer International*, 2000, 49: 243 ~ 247
- 3 Wunderlich B, Grebowicz J. *Adv Polym Sci*, 1984, 60/61: 1 ~ 59
- 4 Keller A, Cheng S Z D. *Polymer*, 1998, 39: 4461 ~ 4487
- 5 Chen W, Wunderlich B. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 283 ~ 311
- 6 Ungar G, Feijoo J L, Percec V, Tound R. *Macromolecules*, 1991, 24: 953 ~ 957
- 7 Grosberg A Y, Khokhlov A R. *Giant Molecules-Here, There and Everywhere*. San Diego: Academic Press, 1997. 54 ~ 60
- 8 Tu H L, Wan X H, Liu Y X, Chen X F, Zhang D, Zhou Q F, Shen Z H, Ge J J, Jin S, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 2000, 33: 6315 ~ 6320
- 9 Mi Q D(糜七定), Wan X H(宛新华), Zhou Q F(周其凤). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2000, (2): 253 ~ 256
- 10 Wan X H, Tu H L, Tu Y F, Zhang D, Zhou Q F. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17: 189 ~ 192
- 11 Yu Z N, Wan X H, Zhang H, Chen X F, Zhou Q F. *Chemical communications*, 2003, 974 ~ 975
- 12 Zhou Qifeng(周其凤), Wang Xinjiu(王新久). *Liquid Crystal Polymers(液晶高分子)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1994. 237 ~ 238

A NOVEL THERMOTROPIC BEHAVIOR OF A MESOGEN-JACKETED LIQUID CRYSTAL POLYMER

YU Zhenning, WAN Xinhua, TU Huilin, CHEN Xiaofang, ZHOU Qifeng

(Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A mesogen-jacketed liquid crystal polymer, poly { 2, 5-bis [(4'-hexyloxyphenyl) oxycarbonyl] styrene } (PHPCS), with number-averaged molecular weight of 1.28×10^5 and polydispersity of 1.48 was prepared via 2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyloxy mediated free radical polymerization. The thermotropic behavior was studied by a combination of differential scanning calorimetry, thermogravimetry, polarized optical microscope and wide-angle X-ray diffraction. PHPCS was not crystalline over the entire temperature region studied. On heating, PHPCS first became an isotropic melt at glass transition temperature (T_g) and then a mesophase at temperatures much higher than T_g . On subsequent cooling, the formed ordered phase disappeared above T_g . Contrary to theoretical predictions and previous experimental observations, the transition from isotropic melt to liquid crystalline phase was an endothermic process and the order-disorder transition took place with concurrence of heat release.

Key words Mesogen-jacketed liquid crystal polymers, Thermotropic liquid crystal, Poly { 2, 5-bis [(4'-hexyloxyphenyl) oxycarbonyl] styrene }