

一种手性甲壳型液晶高分子的稀溶液行为及链刚性*

支俊格 刘安华 朱志国 吕晓村 范星河 陈小芳 宛新华** 周其凤

(北京大学化学与分子工程学院 高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 用激光光散射和粘度法研究了一系列窄分子量分布的新的手性甲壳型液晶聚合物 P-1 ~ P-6 的溶液行为及其链刚性. 研究发现四氢呋喃是聚合物 P-1 ~ P-6 的良溶剂. 在四氢呋喃溶液中, 聚合物 P-1 ~ P-6 的特性粘数 $[\eta]$ 和均方根旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 对重均分子量 $\overline{M}_w$ 的依赖关系分别是 $[\eta] = (2.75 \pm 0.05) \times 10^{-3} \overline{M}_w^{0.78 \pm 0.02}$ 和 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = (1.53 \pm 0.04) \times 10^{-2} \overline{M}_w^{0.60 \pm 0.01}$. 按照 Yamakawa-Fujii-Yoshizaki 蠕虫状圆筒模型的粘度理论和 Bohdanecky-Bushin 表达式, 求得聚合物的单位围长摩尔质量 $M_L = (29.8 \pm 1.0) \times 10^2 \text{ nm}$, 构象保持长度 $q = (15.4 \pm 3.0) \text{ nm}$. q 和 MHS 方程指数 α 的值说明这类在结构上属于侧链型液晶高分子的聚合物在良溶剂四氢呋喃中呈现比较伸展的刚性链构象, 其链刚性与半刚性主链液晶高分子的相似.

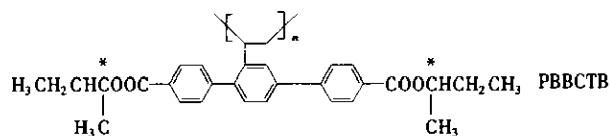
关键词 特性粘数, 构象保持长度, 链刚性, 溶液性质

甲壳型液晶高分子 (mesogen-Jacketed liquid crystal polymer) 是指液晶基元不通过柔性间隔基、以腰接的方式直接连接到主链上的一类侧链型液晶高分子^[1]. 由于刚性、大体积液晶基元的密集排列, 大分子主链被迫采取伸展构象, 以使主链周围能有足够的空间, 因而这类液晶高分子具有主链型液晶高分子的某些形态特征与性能^[2]. 最近, 我们采用自由基聚合的方法合成了一类侧基是横挂对三联苯的光学活性甲壳型液晶高分子聚(4,4'-二(仲丁氧羰基)-2'-乙炔基对三联苯) (PBBCTB), 通过比较单体与聚合物在旋光性、圆二色光谱等方面的区别, 初步认为聚合物在溶液中采取的是某一方向为主的螺旋构象. 螺旋结构是一种刚性结构, 相应聚合物应具有伸展的链构象. 由静态和动态激光光散射可以得到重均分子量 $\overline{M}_w$ 、均方根旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ 、第二维里系数 A_2 及流体力学半径 R_h 等重要的分子参数, 它们与特性粘数 $[\eta]$ 的结合是研究高聚物稀溶液性质、分子链刚性及分子链构象的有效手段^[3-6]. 本文通过激光光散射技术以及粘度法研究了这种新的含有横挂对三联苯侧基的光学活性甲壳型液晶高分子 PBBCTB 的稀溶液行为, 探讨了聚合物在溶液中的分子链构象及其链刚性.

1 实验部分

1.1 样品的制备

聚(4,4'-二(仲丁氧羰基)-2'-乙炔基对三联苯)的合成将另文报道. 将聚合物 PBBCTB 溶于四氢呋喃 (THF) 中 (溶液浓度 0.7 g/dL), 恒温 30℃, 向聚合物溶液中滴加甲醇, 直至溶液变浑浊, 然后升温到 50℃, 使溶液变澄清, 恒温 30 min 后降温, 静置 48 h. 倾出上清液, 剩下的凝胶状固体用 THF 溶解, 甲醇沉淀即得分级样品. 重复以上操作, 共得到 6 个分级样品 P-1 ~ P-6 (表 1). 所有样品的 5% 热失重对应的温度 $T_{5\%}$ 都在 330℃ 以上, 表明聚合物 P-1 ~ P-6 都具有较好的热稳定性; 所有样品的比旋光度 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 大于 +600°, 说明聚合物 P-1 ~ P-6 具有较高的旋光活性.



1.2 粘度的测定

采用乌氏粘度计测定聚合物样品在 THF 溶液 (25 ± 0.05)℃ 中的粘度. 由逐步稀释法, 按照 Huggins 式, 用不同浓度聚合物溶液的比浓粘度 η_{sp}/c 对浓度 c 作图, 外推 $c = 0$ 求得特性粘数 $[\eta]$.

* 2004-08-17 收稿, 2004-10-11 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20274001, 20134010)、国家杰出青年科学基金 (基金号 20325415)、教育部科学技术研究重点项目 (项目号 01001) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xhwan@pku.edu.cn

1.3 凝胶渗透色谱(GPC)

采用 Water-2410 型凝胶渗透色谱仪,单分散聚苯乙烯为标样,流动相为 THF,流速 1 mL/min,进样量 50 μ L,测定温度(柱温)35 $^{\circ}$ C.聚合物 P-1 ~ P-6 的数均分子量及其分子量分布见表 1.

Table 1 Properties of the polymers obtained by fractionation precipitation

Sample	$M_n \times 10^{-4}^a$ ($g \cdot mol^{-1}$)	PDI ^a	$[\eta]$ ($mL \cdot g^{-1}$)	$[\alpha]_{303}^{25}$ ($^{\circ}$)	$[\alpha]_{365}^{25}$ ($^{\circ}$)	$T_{3\pi}^b$ ($^{\circ}C$)
P-1	—	1.09	457.97	+595.1	+51.3	332.92
P-2	27.7	1.15	113.99	+623.8	+51.5	331.84
P-3	22.0	1.19	59.26	+641.7	+58.2	332.51
P-4	20.6	1.18	48.64	+645.1	+59.2	331.35
P-5	12.8	1.17	32.93	+643.5	+57.5	329.50
P-6	7.1	1.15	20.42	+621.3	+52.2	329.97

^aMeasured by GPC with monodisperse polystyrene as standards;

^bThe temperature of 5% weight loss

1.4 光散射(LS)

采用 ALV/DLS/SLS-5022F 散射仪,He-Ne 激光光源,波长 632.8 nm,25 $^{\circ}$ C 下测定 30 $^{\circ}$ ~ 150 $^{\circ}$ 的散射光强度,5 $^{\circ}$ 间隔.溶剂是色谱纯 THF,所配制的聚合物溶液用孔径为 0.45 μ m (Millipore LCR) 的微孔过滤器直接过滤到光散射标准管中.在上述条件下,聚合物样品的折光指数增量(dn/dc)为 0.189 $cm^3 g^{-1}$.

在静态光散射中,高分子溶液的散射光强,即

Table 2 Results of light scattering (LS) and intrinsic viscosity

Sample	PDI ^a	$[\eta]$ ($mL \cdot g^{-1}$)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}^b$ ($g \cdot mol^{-1}$)	$A_2 \times 10^4$ ($mol \cdot cm^3 \cdot g^{-2}$)	$\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ (nm)	R_h (nm)	ρ^c
P-1	1.09	457.97	511.0	1.20	127.1	67.1	1.89
P-2	1.15	113.99	73.7	1.56	45.4	23.4	1.94
P-3	1.19	59.26	36.6	1.78	26.2	14.2	1.85
P-4	1.18	48.64	28.2	1.98	23.2	12.5	1.86
P-5	1.17	32.93	17.1	2.37	17.4	9.0	1.93
P-6	1.15	20.42	9.3	2.71	12.7	6.5	1.95

^aMeasured by GPC with monodisperse polystyrene as standards; ^bResults of LS; ^c $\rho = \langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} / R_h$

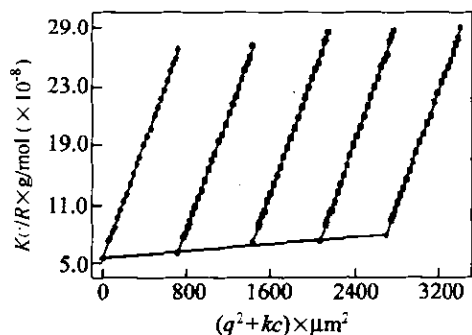


Fig. 1 A typical Zimm plot of P-1 in THF

均方根旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ 和重均分子量 $\bar{M}_w$ 之间有如下依赖关系: $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} = K \bar{M}_w^{\alpha_g}$, 指数

瑞利比 $R(\theta)$ 和高分子溶质的重均分子量 $\bar{M}_w$ 、均方根旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ 及第二维里系数 A_2 的关系为:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_g^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) + \dots \right] + 2A_2c \quad (1)$$

式中光学常数 $K = 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0)^4$, 其中 N_A 、 dn/dc 、 n 、 λ_0 分别为 Avogadro 常数、折光指数增量、溶剂折光指数、入射光在真空中的波长, c 为溶液浓度, θ 为散射角. 根据(1)式, 采用 Zimm 作图, 可求得 $\bar{M}_w$ 、 $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ 、 A_2 .

由动态光散射的方法, 根据 Einstein-Stokes 方程计算求得流体学半径 R_h .

2 结果与讨论

2.1 聚合物的溶液行为

由静态光散射方法, 以甲苯作参比标准, 测定不同浓度的样品在 30 ~ 150 $^{\circ}$ 范围内光散射强度及其角度依赖性数据, 由式(1), 采用 Zimm 作图, 求得聚合物 P-1 ~ P-6 的 $\bar{M}_w$ 、 $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ 、 A_2 的值, 结果列于表 2. 图 1 给出聚合物 P-1 的 Zimm 图.

α_g 是评价溶剂与聚合物分子间相互作用强弱的一个常用判据. 一般 $\alpha_g = 0.5$ 对应于 θ 溶剂, α_g 大于 0.6 则是良溶剂^[6,7]. 图 2 是聚合物在 THF 中的 $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ 与 $\bar{M}_w$ 的对数依赖关系, 根据相应直线的斜率和截距可得 $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} = (1.53 \pm 0.04) \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.60 \pm 0.01}$, 指数 $\alpha_g = 0.6$ 说明 THF 是聚合物 P-1 ~ P-6 的良溶剂. 另外, 由表 2 中的数据可知, 聚合物 P-1 ~ P-6 在 THF 中的第二维里系数 A_2 在 $1.20 \times 10^{-4} \sim 2.71 \times 10^{-4} mol \cdot cm^3 \cdot g^{-2}$ 之间, 进一步说明 THF 是 P-1 ~ P-6 的良溶剂^[4,6,8].

图 3 是聚合物 P-1 ~ P-6 在 THF 中的 η_{sp}/c 对浓度 c/c^* (c^* 是溶液的原始浓度) 的变化曲线, 将

浓度外推到 $c = 0$ 得到各聚合物样品的特性粘度 $[\eta]$, 结果见表 2.

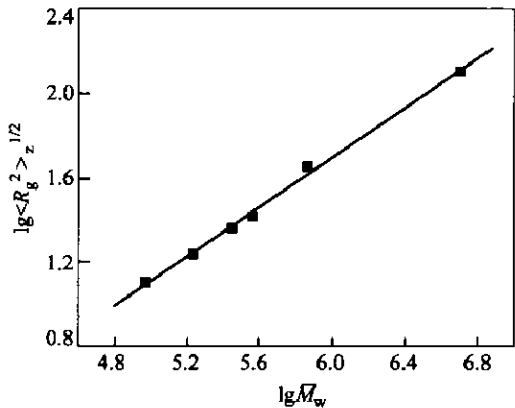


Fig. 2 lg-lg plot of radius of gyration versus $\bar{M}_w$ for P-1 ~ P-6

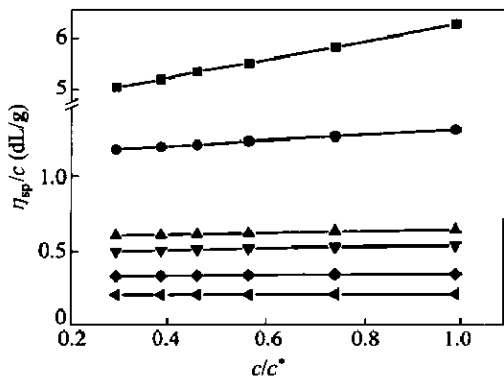


Fig. 3 Huggins plots of η_{sp}/c and c/c^* in THF
 ■ P-1; ● P-2; ▲ P-3; ▼ P-4; ◆ P-5; ◀ P-6

聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 和分子量之 $\bar{M}_w$ 之间的关系符合 Mark-Houwink-Sakurada (MHS) 方程: $[\eta] = k \bar{M}_w^\alpha$, 其中指数 α 被认为是一个与高分子链形状有关的系数^[9], 一般在 0.5 ~ 2.0 之间变化, α 值越大则分子链的刚性越大. 图 4 是聚合物 P-1 ~ P-6 的 $[\eta]$ 与 $\bar{M}_w$ 的对数依赖关系, 通过直线的截距和斜率可得 $[\eta] = (2.75 \pm 0.05) \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.78 \pm 0.02}$, 分子量的指数 $\alpha = 0.78$, 与另一种甲壳型液晶高分子聚(2,5-二(4-甲氧基苯氧基)苯乙烯)(PBMBS)在相同条件下的指数 α 的值相近 ($\alpha = 0.82$), 说明聚合物 PBBCTB 与 PBMBS 的高分子链在 THF 稀溶液中具有类似的分子构象, 都是以比较伸展的蠕虫链构象存在^[6].

2.2 链的刚性及分子参数

将动态光散射和静态光散射结合可以得到一个重要的参数——散射粒子的根均方旋转半径与流体力学半径的比值 $\rho = \langle R_g^2 \rangle^{1/2} / R_h$ ^[10,11]. 当散射粒子是一个密度均匀的非渗透 (non-draining)

的球体时, $\rho \approx 0.774$; 当散射粒子是一疏松连接的高支化的链和缔合物时, $\rho \approx 1.0$; 当散射粒子是线性的柔性随机 Gauss 线团时, $\rho \approx 1.5$; 对于扩张的刚性链, $\rho \approx 2.0$. 通常考察散射粒子的 ρ 参数可以从中获得有关散射粒子的构象信息. 表 2 给出聚合物 P-1 ~ P-6 的 ρ 参数值, 所有样品的 ρ 参数值在 1.85 ~ 1.95 之间, 高于一般柔性 Gauss 线团的 ρ 值, 接近于扩张刚性链的 ρ 参数值 2.0, 说明聚合物 P-1 ~ P-6 在 THF 溶液中应该以伸展的 比较刚性的链构象存在, 而不是采取随机的柔性线团的链构象形式存在.

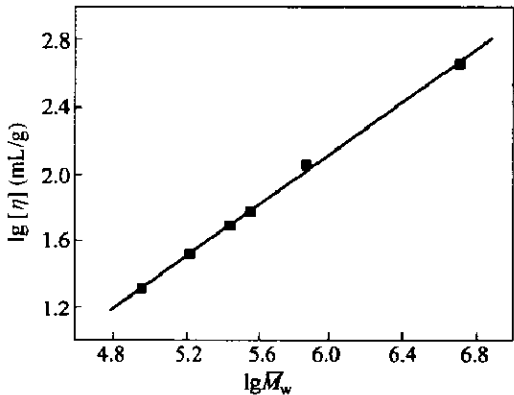


Fig. 4 lg-lg plot of $[\eta]$ versus $\bar{M}_w$ for P-1 ~ P-6 in THF

根据 Kratky-Pord 理论^[12], 构象保持长度 q 是反映聚合物链刚性的一个重要参数, q 值越小则链越柔顺. 对于 Gauss 链, $q \approx 1 \text{ nm}$; 对于半刚性的高分子链而言, $1 \text{ nm} < q < 10 \text{ nm}$; 对于刚性的聚合物一般都具有比较高的构象保持长度 ($q > 10 \text{ nm}$); 对于在溶液中以螺旋链构象存在的聚合物, q 则更高, 如一种 β (1 $\rightarrow$ 3)-D-葡聚糖^[13] 在 0.5 mol/L 的 NaCl 水溶液中分子链以三螺旋构象存在, 其构象保持长度 $q = (120 \pm 10) \text{ nm}$.

Bohdanecky^[14] 和 Bushin^[15] 先后证明了 Yamakawa-Fujii-Yoshizaki 无扰蠕虫状模型^[16] 的粘度理论可以近似地表示为:

$$(\bar{M}_w^2 / [\eta])^{1/3} = A_\eta + B_\eta \cdot \bar{M}_w^{1/2} \tag{2}$$

$$A_\eta = A_0 \Phi_0^{-1/3} M_L \tag{3}$$

$$B_\eta = B_0 \Phi_0^{-1/3} (2q / M_L)^{-1/2} \tag{4}$$

$$A_0 = 0.64 - 0.53 \lg(d / 2q)$$

$$B_0 = 1.00 - 0.367 \lg(d / 2q)$$

其中, M_L 为单位围长的摩尔质量, q 是构象保持长度, d 是蠕虫链直径, Φ_0 是流体力学常数, 对于刚性链, $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $2q$ 是 Kuhn 链段长, A_0 、 B_0 均是与链的直径 d 相关的函数^[6,13], 一

般 B_0 随 d 的变化很小,取 $B_0 = 1.05$.

图 5 是聚合物样品在 THF 中的 $(\overline{M}_w^2/[\eta])^{1/3}$ 对 $\overline{M}_w^{1/2}$ 的依赖关系,其直线的斜率和截距分别是 1.56 和 $325.7 \text{ g}^{1/3} \cdot \text{cm}^{-1}$,利用这一结果,根据式 (3)、(4) 及文献 [14] 的方法,求得 $M_L = (29.8 \pm 1.0) \times 10^2 \text{ nm}$, $q = (15.4 \pm 3.0) \text{ nm}$, $d = (3.2 \pm 0.5) \text{ nm}$. q 值明显高于柔性 Gauss 链的 $q \approx 1 \text{ nm}$ 的值,接近于文献报道的一种甲壳型液晶高分子 PBMBS 的 q 值 ($11.5 \text{ nm} < q < 13.5 \text{ nm}$)^[6] 和一般典型的刚性聚合物聚异腈酸酯 ($q = 20 \sim 43 \text{ nm}$) 和芳香族聚酰胺 ($q = 20 \sim 50 \text{ nm}$) 的值^[17],但与在溶液中能形成完善的螺旋结构的聚(*n*-己基-(*S*)-2-甲基丁基硅烷)和聚(*n*-癸基-(*S*)-2-甲基丁基硅烷)^[18] 相比,聚合物 PBBCTB 的 q 值明显偏低,由此可以认为,聚合物 PBBCTB 与 PBMBS 相似,在四氢呋喃稀溶液中以伸展的刚性链构象存在.从分子结构来看,PBBCTB 与一般的侧链型液晶高分子不同,它把作为液晶基元的对三联苯侧基以腰接的方式直接连接在柔性的聚苯乙烯主链上,

侧基中的对三联苯及与之以酯键相连接的手性碳原子使侧基的体积大、刚性强,它的主链周围空间的密集排列迫使高分子主链在溶液中采取伸展的链构象,并呈现出刚性链的特征.

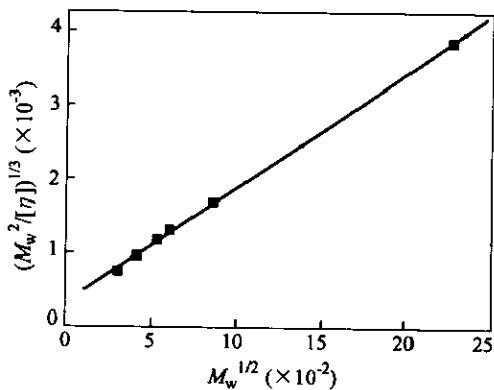


Fig. 5 Bohdanecky plot of P-1 ~ P-6 in THF at 25 °C

以上的结果再一次说明,这种与一般的侧链型液晶高分子不同的甲壳型液晶高分子,在溶液中的分子链刚性更接近于主链型液晶高分子^[2,6].

REFERENCES

- 1 Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20: 233 ~ 239
- 2 Zhou Q F, Wan X H, Zhu X L, Zhang F, Feng X D. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 231: 107 ~ 112
- 3 Tomoko N, Libin W, Takahiro S, Akio T, Michiya F. *Macromolecules*, 2001, 34: 7899 ~ 7904
- 4 Zhang Lina (张俐娜), Xue Qi (薛奇), Mo Zhishen (莫志深), Jin Xigao (金熹高). *Study Methods for Polymer Physics in Latter-Days* (高分子物理近代研究方法) [M]. Wuhan (武汉): Press of Wuhan University (武汉大学出版社), 2003. 11 ~ 63
- 5 Chen Jinghua (陈敬华), Zhang Lina (张俐娜), Yu Dengshou (余登寿), Zhu Rongping (朱荣萍). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2000, 21: 961 ~ 964
- 6 Wan X H, Zhang F, Wu P Q, Zhang D, Feng X D, Zhou Q F. *Macromol Symp*, 1995, 96: 207 ~ 218
- 7 Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca NY: Cornell University Press, 1953. 67 ~ 68
- 8 Kamijo M, Abe F, Yamakawa H, Yashiyuki E, Hiromi Y. *Macromolecules*, 1995, 28: 4159 ~ 4166
- 9 Mu Di (穆笛), Yu Liwei (俞利为), Chen Liang (陈亮), Shen Qing (沈青). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2003, (6): 789 ~ 792
- 10 Zhang Zhenkun (张珍昆), Zuo Ju (左渠), Zhang Lingyun (张凌云), An Yingli (安英丽), Chen Yu (陈瑜), He Binglin (何炳林), Dan Yi (淡宜), Wang Qi (王琪). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2003, (4): 500 ~ 504
- 11 Yamakawa H. *Modern Theory of Polymer Solution*. NY: Harper and Roe, 1971. 56 ~ 71
- 12 Kratky O, Porod G. *Red. Trav Chim Pays-Bas*, 1949, 68: 1106 ~ 1114
- 13 Zhang L N, Zhang X F, Zhou Q. *Polymer J.*, 2001, 33: 317 ~ 321
- 14 Bohdanecky M. *Macromolecules*, 1983, 16: 1483 ~ 1492
- 15 Bushin S V, Tsvetov V N, Lysenko E B. *Vysokomel Svedin Ser*, 1981, A23: 2494 ~ 25302
- 16 Yamakawa H, Fujii M. *Macromolecules*, 1974, 7: 128 ~ 135
- 17 Sato T, Teramoto A. *Adv Polym Sci*, 1996, 126: 85 ~ 90
- 18 Sato T, Terao K, Teramoto A, Fujiki M. *Polymer*, 2003, 44: 5477 ~ 5495

DILUTE SOLUTION BEHAVIOR AND CHAIN-STIFFNESS OF A CHIRAL MESOGEN-JACKETED LIQUID CRYSTAL POLYMER

ZHI Junge, LIU Anhua, ZHU Zhiguo, LÜ Xiaocun, FAN Xinghe,

CHEN Xiaofang, WAN Xinhua, ZHOU Qifeng

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

Abstract A series of optically active mesogen-jacketed liquid crystal polymers with narrow polydispersities (P-1 ~ P-6) were studied by a combination of static and dynamic laser light scattering techniques and viscosity measurements in THF at 25 °C. It is found that THF is a good solvent for the polymers studied. The dependences of the intrinsic viscosity $[\eta]$ and root mean-square radius of gyration $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ of the polymers on weight-average molecular weight $\overline{M}_w$ are $[\eta] = (2.75 \pm 0.05) \times 10^{-3} \overline{M}_w^{0.78 \pm 0.02}$ and $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} = (1.53 \pm 0.04) \times 10^{-2} \overline{M}_w^{0.60 \pm 0.01}$, respectively, in THF at 25 °C. According to Bohdanecky-Bushin's method based on Yamakawa-Fujii-Yoshizaki's theory for worm-like chain cylinders, the molar mass per unit contour length M_L and the persistence length q were estimated to be $(29.8 \pm 1.0) \times 10^2$ nm and (15.4 ± 3.0) nm, respectively. The values of the exponent α of Mark-Houwink-Sakurada equation and q indicate that these liquid crystal polymers of the side-chain type have an extended conformation in dilute solutions as most main-chain liquid crystal polymers.

Key words Intrinsic viscosity, Persistence length, Chain stiffness, Solution behavior