



侧基甲壳效应和甲壳型液晶高分子

陈小芳, 沈志豪, 陈尔强*, 宛新华, 范星河, 周其凤*

高分子化学与物理教育部重点实验室; 北京分子科学国家实验室; 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

*通讯作者, E-mail: eqchen@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn

收稿日期: 2012-02-02; 接受日期: 2012-03-06; 网络版发表日期: 2012-04-16

doi: 10.1360/032012-61

摘要 侧链液晶高分子体系里, 液晶基元可以通过尾接或腰接的方式与主链相连. 一般认为, 在液晶基元与主链间插入一段长度合适的“柔性间隔基”可有效实现主、侧链间的动力学去耦合, 从而有利于侧基液晶基元之间的有序排列. 作为一类特殊的腰接型侧链液晶高分子, 甲壳型液晶高分子中体积较大的侧基(如棒状液晶基元)通过非常短的间隔基或仅通过一个碳-碳键直接横挂至主链上, 这导致了强烈的甲壳效应, 使得主链被迫伸展. 因此, 可从与“柔性间隔基”完全不同的角度出发, 充分利用主链和侧基间的偶合作用, 设计甲壳型液晶高分子. 本文综述了腰接型侧链液晶高分子中的侧基甲壳效应、甲壳型液晶高分子中由主链与侧基相互作用所导致的特殊构象以及液晶相结构. 研究表明, 侧基甲壳效应在调控甲壳型液晶高分子的形状、尺寸以及螺旋结构等方面有重要作用. 甲壳型液晶高分子可作为刚-柔嵌段共聚物的刚性链段, 也可作为主/侧链结合型液晶高分子的主链部分参与到多层次分级超分子有序结构的构筑之中.

关键词

腰接型侧链液晶高分子
甲壳型液晶高分子
侧基甲壳效应
超分子液晶相

1 引言

液晶是物质的一种相态. 液晶材料的性质不仅与分子结构有关, 而且与其具体的液晶态结构有关, 因此对液晶体系进行分子设计时, 需要考虑到化学与物理方面的各种影响因素. 在液晶高分子领域, 最初的分子设计理念源于对液晶小分子的认识. 人们将小分子液晶稍加修饰做为具有液晶性质的构筑单元(我们称之为液晶基元), 并以不同的方式将其引入聚合物中, 从而获得液晶高分子. 根据液晶基元在分子链上连接方式的不同(图 1), 大致可将液晶高分子分为主链型、侧链型液晶高分子以及两种类型的组合.

在侧链液晶高分子的研究中发现, 主链的运动会在一定程度上干扰甚至破坏侧链上液晶基元的有

序排列, 导致不一定出现液晶相. 为解决这一问题, 上个世纪 70 年代末, Finkelmann 和 Ringsdorf 等提出了“柔性去偶效应”(decoupling effect)^[1], 认为在侧链液晶基元与主链之间插入足够长的柔性间隔基可有效减弱主链与侧链之间的相互干扰, 有助于侧链液晶基元的有序排列, 从而使其液晶相容易出现. 这类含柔性间隔基的侧链液晶高分子能够同时具有小分子液晶的性质和聚合物的可加工性. 在这一概念提出之后, 大部分的侧链型液晶高分子的分子结构都被设计成由主链、柔性间隔基和液晶基元组成(图 1). 棒状液晶基元与主链连接方式可以是尾接型, 也可以是腰接型.

在我们的第一篇关于腰接型液晶高分子的研究论文里, 我们提出了不同的观念^[2, 3], 认为柔性间隔基并不是侧链液晶高分子形成液晶相的必需条件.

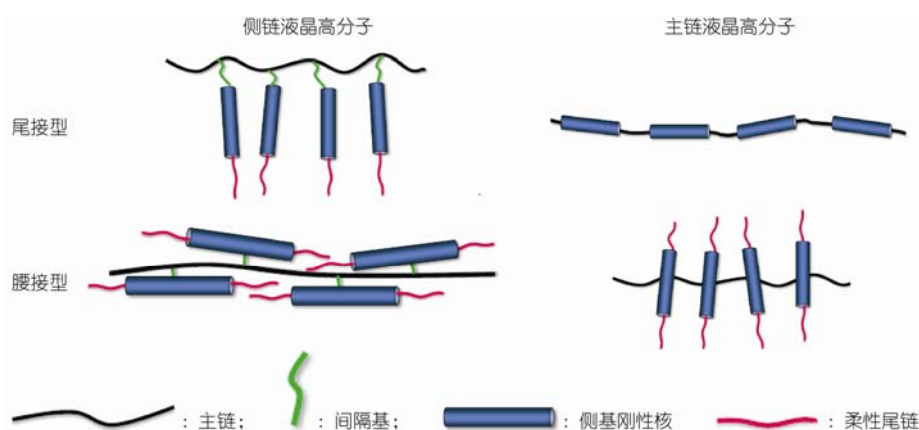


图 1 液晶高分子结构示意图

当间隔基很短(聚合物 **1**)甚至只有一个共价键长度(聚合物 **2**)时(图 2), 聚合物仍然保持稳定的液晶态性质. 此后, 我们对这类液晶高分子进行了详细研究. 在分子设计上, 主链通常具有柔性, 而每个重复单元所带的侧基则多为刚性液晶基元, 侧基经由一个非常短的间隔基或一个碳-碳键以横挂的方式与主链的每个重复单元相连. 可以想象, 主链外围高密度的刚性侧基所导致的空阻作用会使主链被迫采取伸展构象. 我们将这类高分子形象地称为“甲壳型液晶高分子”(mesogen-jacketed liquid crystalline polymer)^[4]. 与柔性去偶概念恰好相反, 我们设计的体系中, 侧基与主链紧密耦合在一起, 侧基对主链的“甲壳效应”(jacketing effect)会使这类侧链液晶高分子表现出刚性链的性质, 因此甲壳型液晶高分子又可称为“刚性侧链液晶高分子”. 甲壳型液晶高分子概念的提出, 促使大家重新审视高分子体系主链与侧链之间的相互作用. 人们通过小角中子散射(SANS)、核磁共振、红外光谱等手段对不同分子结构的腰接型侧链液晶高分子体系进行了详细研究, 发现侧基对主链的确存在甲壳效应, 并且这种甲壳效应受到间隔基长短、主链刚性、接枝密度以及侧基形状与尺寸等结构因素的影响.

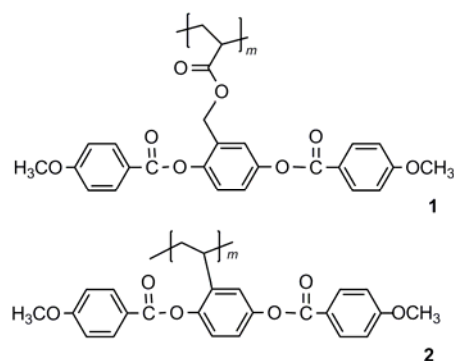
基于甲壳型液晶高分子的结构模型, 可以通过改变侧基的结构来构筑新型的刚性链高分子. 与柔性链高分子相比, 刚性链通常具有一定的分子形状持久性^[5], 关于其构象、聚集态行为的研究也受到人们的长期关注. 一般刚性链的可控合成比较困难, 这也是制约刚性链深入研究的主要原因之一. 而甲壳型液晶高分子这类刚性侧链型聚合物却可以通过普

通的链式聚合来制备, 并且易通过活性聚合方法来控制其分子量和分子量分布, 这为刚性链的结构与性能的深入研究提供了很好的模型体系.

本文中, 我们将从侧基甲壳效应对聚合物分子形状以及聚合物的聚集态行为的影响入手, 介绍甲壳型液晶高分子的近期研究进展.

2 腰接型侧链液晶高分子体系的甲壳效应

腰接型侧链液晶高分子的侧基一般以横挂的方式引入. 以由 3 个苯环构成的棒状液晶基元为例, 通常在中间的苯环通过邻位或间位取代基与主链相连, 使液晶基元横挂在主链外围. 侧基对主链的甲壳效应会在多方面体现出来, 其中最为重要的是对聚合物主链构象的影响. SANS 是研究液晶高分子在不同相态下链构象的最为重要的一种方法. 将氘代的与未氘代的液晶高分子混合, 并在磁场取向下进行

图 2 早期设计的甲壳型液晶高分子 **1** 和 **2** 的化学结构

SANS 实验, 从所得散射信号可计算单链的形状因子, 由之可推断出链构象的信息^[6].

若将聚合物链的回转半径看作由垂直磁场和平行磁场两部分构成的话, 可将其回转半径公式写成: $R_g^2 = R_{||}^2 + 2R_{\perp}^2$ (其中 R_g 为高分子链的回转半径, $R_{||}$ 和 $R_{\perp}$ 分别为平行和垂直磁场方向上的链回转半径). 在各向同性相时, $R_{||} = R_{\perp}$, 聚合物呈普通无规线团构象; 当处于液晶态时, 聚合物受到磁场作用后会表现出各向异性, 其主要方式有两种, $R_{||}/R_{\perp} < 1$ (扁平状) 或 $R_{||}/R_{\perp} > 1$ (拉伸状). 对于尾接型侧链液晶高分子, 当其处于向列相时, 整个聚合物链常常表现出轻微的扁平状构象, 当其进入近晶 A 相后, 扁平形状将得到增强.

2.1 主链

侧链液晶高分子主链的柔性和立构规整性等因素在液晶相形成时起了非常重要的作用. 在腰接型侧链液晶高分子中, 常见的主链有柔性较大的聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚硅氧烷、聚降冰片烯、聚环氧丁烷、聚苯乙烯, 以及(半)刚性的聚炔、多肽链等^[4].

在已报道的体系里, 腰接型液晶高分子多表现出向列相液晶结构. SANS 研究发现, 当腰接的液晶基元与主链间的柔性间隔基较短($n < 6$)时, 其在向列相时的形状各向异性 $R_{||}/R_{\perp}$ 在 4~6 的范围内, 与主链型向列相液晶高分子接近. 无论是对含氘代侧基尾链的聚硅氧烷体系, 还是对含氘代主链的聚丙烯酸酯类体系(图 3), 经磁场取向后, SANS 都观察到侧基液晶基元与主链均沿磁场方向平行取向, 主链的构象被强烈拉伸而接近棒状, 形成如图 4 所示的取向结构^[6, 7]. 其他聚合物的二维 X 射线衍射(XRD)研究结果与 SANS 的结果一致. 这些研究结果对我们之前提出的甲壳型液晶高分子的概念提供了很好的支持.

2.2 柔性间隔基

侧链液晶高分子体系中, 柔性间隔基的化学结构通常是烷基链. SANS 研究表明, 增加柔性间隔基长度将大大降低聚合物处于向列相时的主链各向异性. 以图 3 中 $PA_{n,m,m}$ 为例, 对 $m = 4$ 的样品而言, 当 $n = 4$ 时, $R_{||}/R_{\perp} = 6$, 聚合物表现出明显的甲壳效应, 有明显的各向异性; 而当 $n = 11$ 时, $R_{||}/R_{\perp} = 1$, 即此时聚合物接近普通无规线团的构象, 甲壳效应消失.

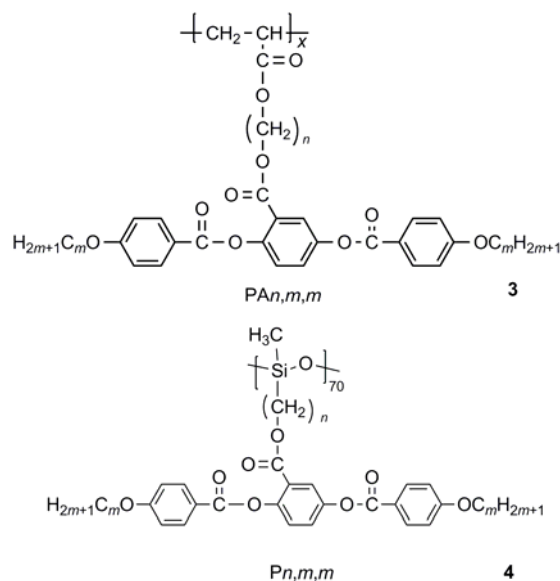


图 3 腰接型聚丙烯酸酯 $PA_{n,m,m}$ 和聚硅氧烷 $P_{n,m,m}$

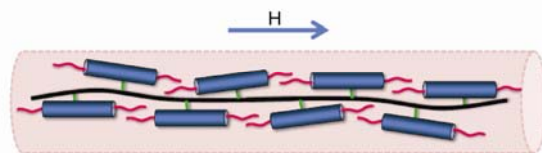


图 4 腰接型侧链液晶高分子在磁场下取向示意图

聚硅氧烷 $P_{n,m,m}$ 体系(图 3)中, 当柔性间隔基较长时(如 $n = 10$), 聚合物升温至玻璃化温度以上会先出现近晶 C 相, 此时, $R_{||}/R_{\perp} = 0.5$, 聚合物链呈扁平状; 继续升温进入向列相后, $R_{||}/R_{\perp} = 1.2$, 充分显现出不同的液晶态下, 聚合物链可表现出不同的链构象.

2.3 侧基的影响

腰接型侧链液晶高分子的侧基结构一般由刚性核和柔性尾链构成. 刚性核主要为棒状液晶基元, 通常由 3 个苯环通过一些桥键对位连接而成. 柔性尾链主要为烷基链, 此外, 还有寡聚氧乙烯链以及硅氧烷、氟碳链等.

SANS 研究发现, 柔性尾链的长度会在一定程度上影响聚合物链的各向异性. 对 $PA_{4,m,m}$ 系列来说, 当 $m = 8$ 时, $R_{||}/R_{\perp} = 2.1$; 而 $m = 4$ 时, $R_{||}/R_{\perp} = 5$, 意味着柔性尾链长度增加, 聚合物链的各向异性减弱. 不过总体看来, 侧基柔性尾链的长度对甲壳效应的影响没有间隔基的影响那么明显^[8].

改变围绕在主链周围的侧基的密度, 也可以调

节刚性侧基对主链的甲壳效应. 对腰接型共聚硅氧烷体系的 SANS 研究表明, 当侧基含量减少至 55% 时, $R_{\parallel}/R_{\perp}$ 从均聚物时的 4 降低至 2.7, 不过此时分子链仍为伸长状; 当侧基的数量减少至 30% 后, $R_{\parallel}/R_{\perp} = 1$, 甲壳效应消失.

研究发现, 刚性棒状液晶基元横挂到聚合物主链上后, 侧基绕其长轴方向的旋转受到抑制, 此时的液晶基元更像“长片状”, 聚合物可表现出双轴光学性质^[9, 10]. 若在侧基上引入偶氮类基团, 则可利用紫外光照射使偶氮苯发生顺反异构, 从而引起聚合物从向列相向各向同性相转变, 液晶相态的改变也反映出聚合物链形状的改变, 可以利用此性质来构筑光致形变材料^[11, 12].

3 甲壳型液晶高分子的分子设计与侧基甲壳效应

从上述介绍中我们可以看到, 柔性间隔基的长短在调节甲壳效应的大小方面发挥了重要作用, 随间隔基的长度减小, 侧基对主链的甲壳效应增加. 我们在进行甲壳型液晶高分子的分子设计时将间隔基的长度减小至只有一个共价键, 即在侧基甲壳效应最大的状态下来系统研究侧基与主链之间的相互关系. 在侧基的设计上, 我们考虑了侧基的刚性、形状、极性等影响因素, 设计并合成了百余种结构不同的甲壳型液晶高分子.

3.1 柱状分子的形成

3.1.1 棒状侧基

与其他腰接型液晶高分子类似, 棒状液晶基元也是甲壳型液晶高分子体系经常采用的液晶基元结构, 其中包括对苯二酚类⁽⁵⁾^[3]、对苯二胺类⁽⁶⁾、对苯二甲酸类⁽⁷⁾、三联苯类⁽⁸⁾以及二联苯类⁽⁹⁾液晶基元等^[13~17](图 5). 除了对苯环的连接方式进行变化外, 还可以在刚棒两端的尾链修饰不同长度的烷氧基链(包括直链烷烃和手性支链烷烃链)、寡聚氧乙烯链^[18]以及一些极性的基团, 如氰基、硝基等.

我们系统研究了刚性棒以及尾链端基对甲壳型液晶高分子性质的影响. 大部分甲壳型液晶高分子具有热致液晶的性质, 但是与传统的腰接型液晶高分子相比, 其液晶相出现后非常稳定, 一直加热至分解温度都检测不到液晶相向各向同性态转变的温度. 在早期研究中我们已认识到甲壳型液晶高分子具有刚性高分子的特点, 深入考察其相态行为可知这一特殊类型高分子的单链多数为柱状. 这可用聚乙烯基对苯二甲酸-2,5-二甲氧基苯酚酯(PMPCS)为例做一介绍.

在对 PMPCS 进行深入研究时发现^[19, 20], 只有当其分子量足够高时, 液晶相才会出现; 且分子量在 $1.0 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^4$ g/mol 之间以及分子量大于 1.6×10^4 g/mol 的样品的液晶相结构也有所差别. 在液晶态下, 拉伸或剪切极易使 PMPCS 沿电场方向取向. 当 X 射线垂直于取向方向入射时, 在二维 XRD 谱图上出现

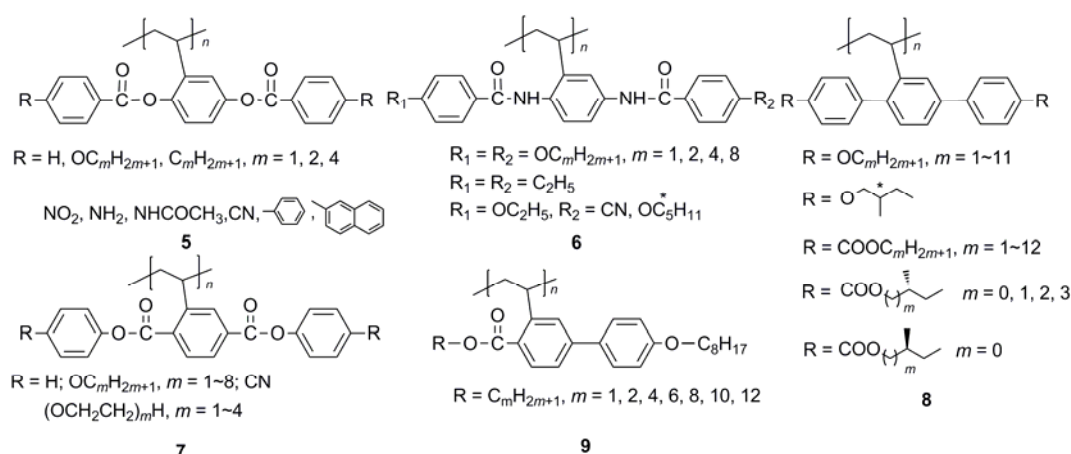


图 5 含棒状液晶基元的甲壳型液晶高分子

低角度的一对衍射以及广角度一对散射弧, 两者成正交关系, 类似于近晶 A 相液晶的衍射图案. 计算低角衍射峰对应的面间距 d 后发现, 该值明显小于侧基的长度 l , 这与液晶基元形成近晶 A 相时 $d \approx l$ 的关系不符. 同时, 从低角和广角处衍射弧裂分的情况, 可排除样品形成近晶 C 相的可能性. 进一步研究发现, 对于分子量大于 1.6×10^4 g/mol 的聚合物样品, 若 X 射线沿剪切方向入射, 可以观察到低角衍射裂分成六瓣, 具有明确的六次对称性. 结合二维 XRD 和原位变温 XRD 的研究结果, 我们认为 PMPCS 形成了超分子柱状液晶相. 在这个液晶相态中, 整根聚合物链作为一个大的柱状液晶基元参与了液晶相结构的构筑, 柱子之间互相平行排列. 值得注意的是, 侧基本身的液晶性在这里没有体现. 它们围绕在主链周围形成刚性壳, 迫使主链拉伸, 因此侧基是与主链一起构筑成一个半刚性的超分子柱子. 这是甲壳型液晶高分子与普通的腰接型液晶高分子十分不同的地方. 从低角衍射数据可计算得到甲壳型液晶高分子链柱的直径, 其大小和侧基的尺寸以及侧基与主链的夹角相关, 对 PMPCS 而言, 该夹角约为 52° . 考虑到 PMPCS 的分子排列尚不具备真正的长程有序性, 我们认为当分子量大于 1.6×10^4 g/mol 时, PMPCS 形成六方柱状向列(Φ_{NH})相. 而对分子量在 1.0×10^4 到

1.6×10^4 g/mol 之间的样品, X 射线沿剪切方向入射观察不到低角衍射弧具有六次对称性的列分, 其所形成的应是柱状向列相(Φ_N).

在乙烯基三联苯类的聚合物 **8** 及其他体系中, 我们也观察到了类似的超分子柱状液晶相结构^[21]. 就此而言, 这类侧基为棒状液晶基元的甲壳型液晶高分子完全不同于传统的侧链型液晶高分子, 后者所形成的液晶态主要是由体系中液晶基元之间的有序排列决定的. 而在甲壳型液晶高分子中, 侧基和主链强烈偶合在一起构成半刚性的高分子链柱, 若链柱之间彼此平行排列, 则导致柱状液晶相的产生. 这与液晶性的刚性链高分子更为相似.

实验发现, 若通过共聚方法在 PMPCS 链上引入一些非液晶的重复单元, 如苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)结构时, 少量单体的引入会大大降低侧基的甲壳效应, 当非液晶单体的含量大于 15% 时, 共聚物没有液晶性^[22]. 若将 PMPCS 变成超支化结构, 仅出现 Φ_N 相, 并且其形成液晶相的临界分子量也比线型 PMPCS 的高^[23], 这意味着超支化的结构不利于甲壳型液晶高分子链的有序排列. 另一方面, 对于以 PMPCS 为臂的多臂星型聚合物来说, 其液晶性质似乎得以增强^[24-26]. 研究以 POSS 为核、PMPCS 为臂的八臂星型甲壳型液晶高分子^[26]时发现, 当其 GPC

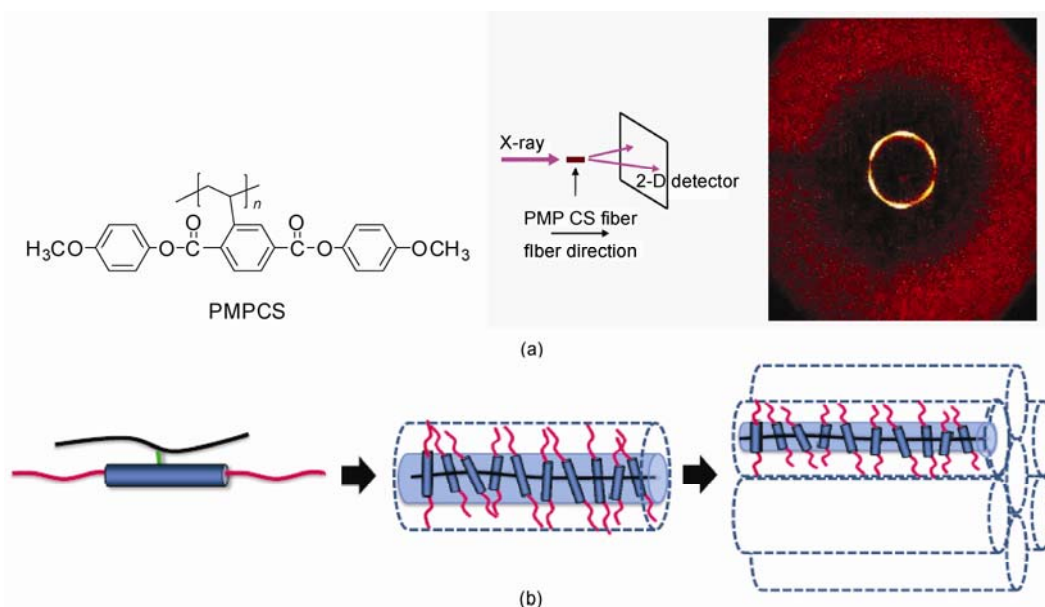


图 6 (a)PMPCS 形成 Φ_{NH} 液晶相的二维 XRD; (b)柱状甲壳型液晶高分子的形成及柱状液晶相堆积模型

分子量大于 4.48×10^4 g/mol 时, 星型 PMPCS 具有 Φ_{HN} 相, 而此时 PMPCS 臂的 GPC 分子量为 0.74×10^4 g/mol, 还未达到线型 PMPCS 出现液晶态的临界分子量, 这意味着对于这类具有超分子结构的棒状液晶高分子来说, 星型结构的引入有利于聚合物链与链之间的排列, 使液晶相更容易出现. 对于尾接型侧链液晶高分子, 其星型和线型聚合物的液晶行为无明显区别. 因此, 甲壳型液晶高分子的液晶相形成机制与一般的侧链液晶高分子不同.

3.1.2 柔性侧基

在液晶高分子体系中, 液晶性的侧基一直被认为是非常重要的构筑单元, 因此我们的前期研究主要针对含刚性棒状侧基的体系. 然而我们也注意到, 就聚合物 **7** 系列而言, 当 $R = H$ 时单体并不具有液晶性, 但聚合所得产物仍然具有甲壳型液晶高分子的性质. 当将聚合物 **7** 的侧基中两侧的苯环换成半刚性的环烷烃结构(图 7, 聚合物 **10**)时^[27, 28], 同样可以观察到液晶相. 进一步减小侧基的体积和刚性, 可得到聚乙烯基对苯二甲酸二烷基酯(聚合物 **11** 和 **12**)^[29-32]. 实验表明, 虽然这类聚合物的侧基不含刚性液晶基元, 但具有甲壳型液晶高分子的主要特点, 即具有稳定的液晶相, 具有剪切诱导的条带织构, 液晶性质具有分子量依赖性等. 若将两端的柔性烷基链“连接”起来形成一个环形的侧基结构(聚合物 **13**), 这类高分子同样形成稳定的柱状液晶相, 并且其在溶液中的持久长度在 40 nm 左右, 表现出典型的刚性链性质^[33].

以非液晶基元作为侧基可构筑甲壳型液晶高分子, 进一步说明我们可以充分利用普遍存在的侧基甲壳效应. 这类液晶高分子同样具有柱状液晶相结构, 通常能表现出六方柱状(Φ_{H})液晶相的性质, 具有垂直柱轴方向的长程有序性. 我们发现, 柔性侧基的长度对液晶相的形成有重要影响: 聚合物 **12** 中, 当 $m < 3$ 时, 聚合物不具有液晶性质; 当 m 为 3~6 之间时, 聚合物在玻璃化温度以上可进入 Φ_{H} 相, 高分子链采取较伸展的不规则螺旋构象, 整体上呈柱状, 柱中心为主链部分, 外围为侧基的柔性尾链; 当柔性尾链长度增加至 $m = 8$ 和 10 时, 聚合物 **12** 的液晶性质减弱; 当 $m = 12$ 时, 样品为无定形. 在该类聚合物中, 所形成的超分子柱子的直径与柔性侧基的长度有关. 由此可看出, 在这样一个简单的聚合物体系中,

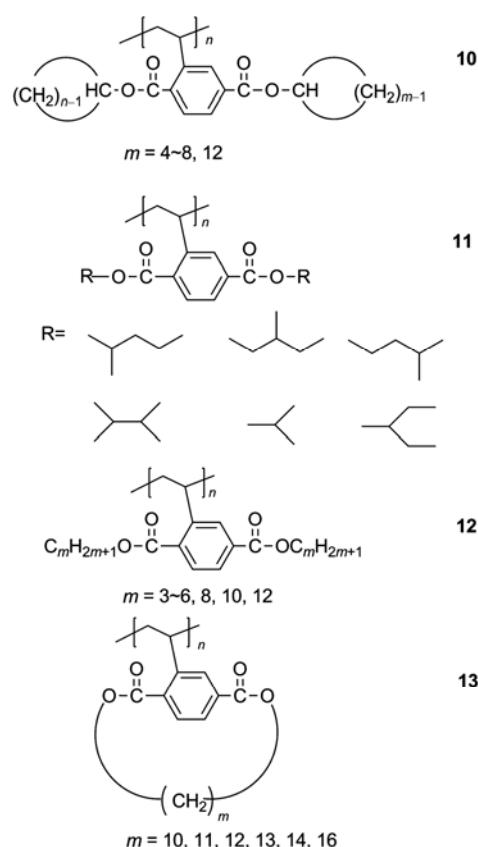


图 7 含柔性侧基的甲壳型液晶高分子的化学结构举例

仅通过改变柔性侧基的尾链长度, 即可实现聚合物相态从无序到有序, 再到无序的转变.

将两个不同类型的甲壳型液晶单体, 乙烯基对苯二甲酸-2,5-二甲氧基苯酚酯(MPCS)和乙烯基对苯二甲酸二丁酯(BCS)进行共聚, 可以发现在所有比例下, 所得到的无规共聚物均具有液晶性^[34]. 当 MPCS 的投料摩尔含量 $M_{\text{MPCS}} > 0.5$ 时, 共聚物具有 Φ_{HN} 相, 其低角衍射峰对应的 d 值为 1.58 nm; 当 $M_{\text{BCS}} > 0.9$ 时, 共聚物具有 Φ_{H} 相; 当 $0.1 < M_{\text{MPCS}} < 0.5$ 时, 共聚物具有 Φ_{HN} 相, 此时测得的 d 值与共聚中共聚单体的组成相关.

将两种柔性侧基长度不同的乙烯基对苯二甲酸二烷基酯单体进行共聚后, 所得到的共聚物的液晶性质也非常有趣. 当共聚单体的柔性侧基相差一个亚甲基时, 相应的共聚物在不同的比例范围内均具有液晶性; 当共聚单体的柔性侧基相差两个亚甲基时, 只有当其中一个单体含量较高时, 聚合物才表现出与此单体对应的均聚物类似的液晶性, 而两个单

体含量相当时, 共聚物液晶性消失. 当其中一个单体对应的聚合物不具有液晶性时, 相应共聚物只有在液晶单体的投料摩尔含量大于 76% 时, 才表现出液晶性^[35].

从柔性非液晶基元对主链的甲壳效应的研究结果可看出, 在甲壳型液晶高分子体系里, 侧基的液晶性质不是必须的, 若将液晶基元的刚性减弱, 以柔性侧基取代的话, 所设计的目标聚合物同样具有稳定的液晶相. 这也为我们在侧基结构的设计上开拓了更为宽广的思路.

3.1.3 弯曲形侧基的甲壳效应

我们进一步设计合成了含弯曲形侧基的甲壳型液晶高分子. 研究发现^[36], 将棒状侧基的一端取代基从 2 位转移至 3 位, 形成间位取代的弯曲侧基(图 8, 聚合物 14)后, 侧基对主链的甲壳效应减弱, 液晶性质不稳定, 只有在长时间的退火和取向后, 聚合物 14 才能形成长方柱状相(Φ_R). 若侧基两端各增加一个苯环, 聚合物 16 重新具有稳定的液晶性质, 其所形成的相态结构与侧基尾端的烷基链长度有很大的关系. 当 $m = 8$ 和 10 时, 出现 Φ_R 相; 当 $m = 14$ 和 16 时, 则出现 Φ_H 相; 而当 $m = 12$ 时, 聚合物在一定条件下退火后, 可以从 Φ_R 逐渐转变到 Φ_H 相. 不同对称性的柱状堆积结构的产生可能源于这些大分子柱子表面性质的不同. 由于空间位阻的作用, 横挂的侧基倾向于与聚合物主链相垂直, 侧基两端的柔性脂肪链则处于柱子的表面, 形成一层柔性的外壳. 随着脂肪链长度的增加, 外壳的厚度也随之增加, 柔软的外壳有利于聚合物柱子之间的排列变得更为规整.

由于大侧基的存在, 图 8 中所示的聚合物形成的柱状液晶相的柱子尺寸在 3~4 nm 范围内, 大于图 5 和图 7 所示的甲壳型液晶高分子, 这也意味着我们可以通过引入弯曲形侧基来获得具有较大直径的柱状分子. 在此基础上, 我们可对柱子的性质进行更为复杂和精确的调控, 改变柱子内部和外围的化学组成可以得到不同性质的核壳结构. 聚合物 15^[37]中, 苯环的连接基团由常见的酯键变成噁二唑结构后, 所得到的聚合物均出现 Φ_H 相.

3.1.4 非寻常液晶行为

甲壳型液晶高分子不仅可形成不同于经典侧链液晶高分子的超分子液晶结构, 更为有趣的是这类

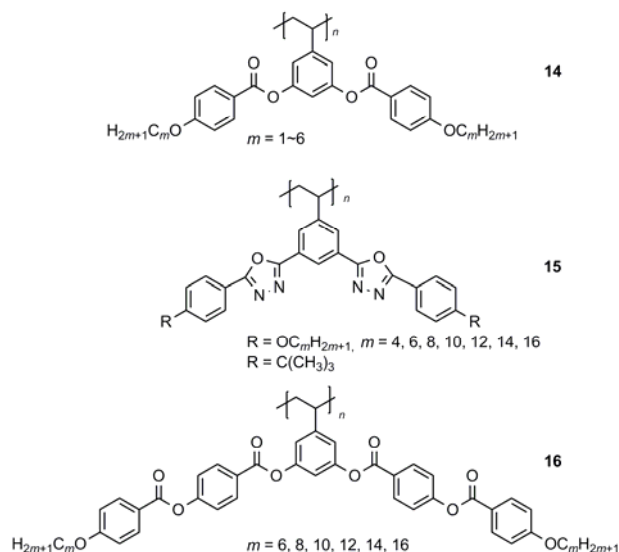


图 8 含弯曲形侧基的甲壳型液晶高分子的化学结构

液晶高分子在变温过程中还会出现一些特殊的相转变行为. 在大部分甲壳型液晶高分子体系中, 用热分析(DSC)方法几乎观察不到其从液晶态到各向同性态的转变温度. 但是我们发现有些甲壳型液晶聚合物, 如聚合物体系 7 中侧基尾链为丁氧基(PBPCS)或己氧基的样品^[38~40], 在升温至玻璃化温度以上后会先出现一个吸热峰, 与此相对应的却是样品从各向同性态进入液晶态, 进一步升高温度时这一液晶态一直保持. 而在降温过程中, 可观察到一个放热峰, 此时聚合物会从液晶态转变成到各向同性态. 上述过程是可逆的, 表明 PBPCS 等的液晶相在高温稳定, 而其各向同性态则在低温稳定, 具有所谓“相重入”行为. 这与普通液晶高分子的液晶相行为完全相反. 虽然并不是所有甲壳型液晶高分子都出现这么明显的非寻常液晶相行为, 但是我们注意到大部分样品的 XRD 数据显示其衍射峰的强度在降温过程中会有所降低, 这意味着液晶相有序程度随着温度的降低而减弱.

甲壳型液晶高分子的非寻常液晶现象意味着其液晶相发育过程具有特殊性. 值得注意的是, 从 DSC 实验可看到, 升温过程中 PBPCS 从各向同性相进入液晶相时出现吸热峰, 而降温过程中液晶相转变为各向同性态则出现放热峰. 因此, 形成液晶相是一个熵增过程, 意味着甲壳型液晶高分子的液晶相的形成是一个熵驱动的过程.

采用二维 FT-IR 方法原位研究 PMPCS 液晶相发育过程时, 我们发现主链和侧链均参与了液晶相的形成, 在液晶相发育之前, 侧链构象对温度的响应快于主链; 液晶相发育后, 主链有更快的温度响应^[41, 42]. 聚乙烯基对苯二甲酸二丁酯(PDBVT)在升温形成 Φ_H 相的过程中, 酯键首先开始响应, 随后是柔性侧基, 最后是苯环和主链的响应^[43]. 通过比较不同分子量 PDBVT 的液晶相发育过程, 并分析不同的构象异构体(图 9)在液晶相发育过程的变化, 发现 *S-cis-1* 和 *S-trans-2* 构象在柱状相中存在, 而 *S-cis-2* 构象易在无定形态出现^[44].

3.2 片状分子的形成

侧基的横挂方式使多数腰接型液晶高分子容易出现向列相, 而近晶相液晶仅在少量体系中出现^[46-48]. 例如, 在具有长柔性间隔基的聚硅氧烷体系, 侧基为氟取代的苯炔类对称型液晶基元, 以及侧基的两端引入不相容的硅氧烷链或是氟碳链等基团的聚合物体系.

在甲壳型液晶高分子体系, 采用传统的三苯酯结构或三联苯结构, 或是采用弯曲型侧基, 通常易得到超分子柱状液晶相. 但若将棒状侧基中位于中间的苯环换成联苯结构, 得到的聚合物 **17** 和 **18**(图 10)则可形成层状结构, 层的厚度与侧基的长度比较接近^[45, 46]. 以 PBP2VBP(聚合物 **17**, $m = 4$)为例, 对样品进行剪切或拉伸可使聚合物链沿力场方向取向. 二维 XRD 可见, 样品给出近晶 A 相的衍射图案, 平行排列的侧基的长轴方向垂直于近晶相的层面(图 11). 由于主链与侧基之间没有足够长的柔性间隔基, 我们推测伸展的主链需穿插在层内, 这种排列方式是

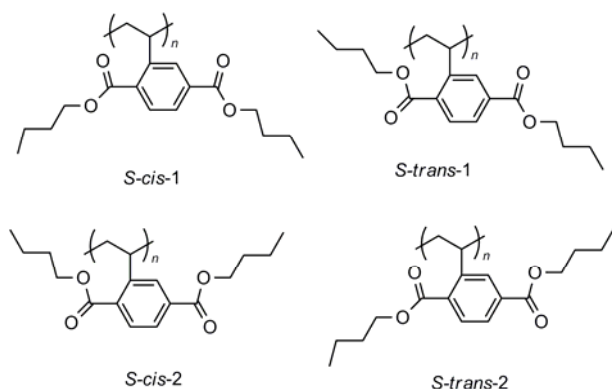


图 9 PDBVT 的四种构象异构体

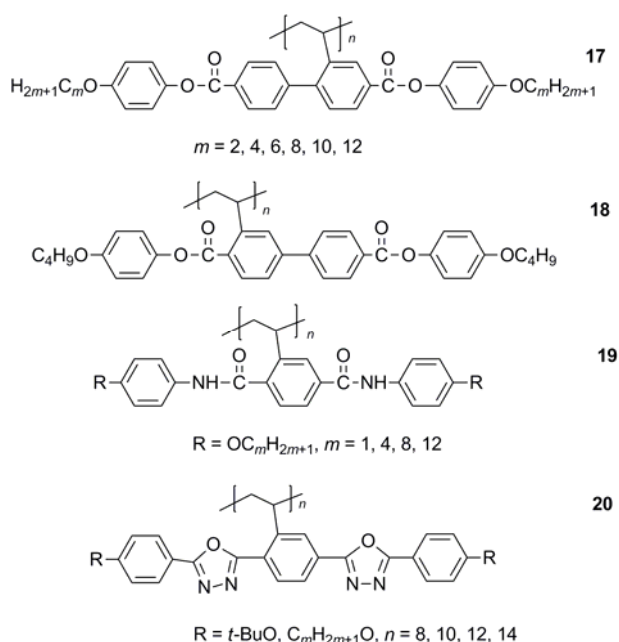


图 10 可形成层状液晶相的甲壳型液晶高分子的化学结构

比较特殊的. 若酯键基团被酰胺键或噁二唑基团代替, 侧基的刚性增加, 所得到的聚合物 **19** 和 **20** 同样表现出近晶相结构^[47-49]. 这类聚合物体系中侧基的甲壳效应体现在侧基间相互作用克服了主链的干扰, 侧基可彼此平行排列. 从化学结构分析, 整个聚合物链在液晶态中更像是片状的.

在近晶相聚合物里, 柔性尾链的性质也会进一步影响到聚合物的相态, 如聚合物 **17** 的柔性尾链的长度 $n > 6$ 时, 体系出现近晶 C 相结构^[46]. 在聚合物 **19** 和 **20** 中还发现, 当 $n = 1$ 时, 聚合物 **19** 是柱状向列相液晶结构; R 为叔丁氧基时, 聚合物 **20** 也是柱状向列相液晶结构, 即尾链长度较短时比较容易形成柱状液晶相, 尾链较长时会倾向形成近晶相液晶. 在小分子液晶里, 柔性尾链的增加有利于近晶相液晶的形成和稳定; 在上述甲壳型液晶高分子体系中, 同样出现了类似的变化规律.

3.3 螺旋聚合物的形成

在合成高分子中, 常见的光学活性螺旋聚合物包括聚甲基丙烯酸三苯甲酯及其类似物、聚异氰酸酯、聚异腈化合物、聚三氯乙醛、聚硅烷、 π 共轭低聚物和高分子. 不难看出, 这些螺旋聚合物或是具有刚性主链结构, 或是具有较大侧基等结构特点.

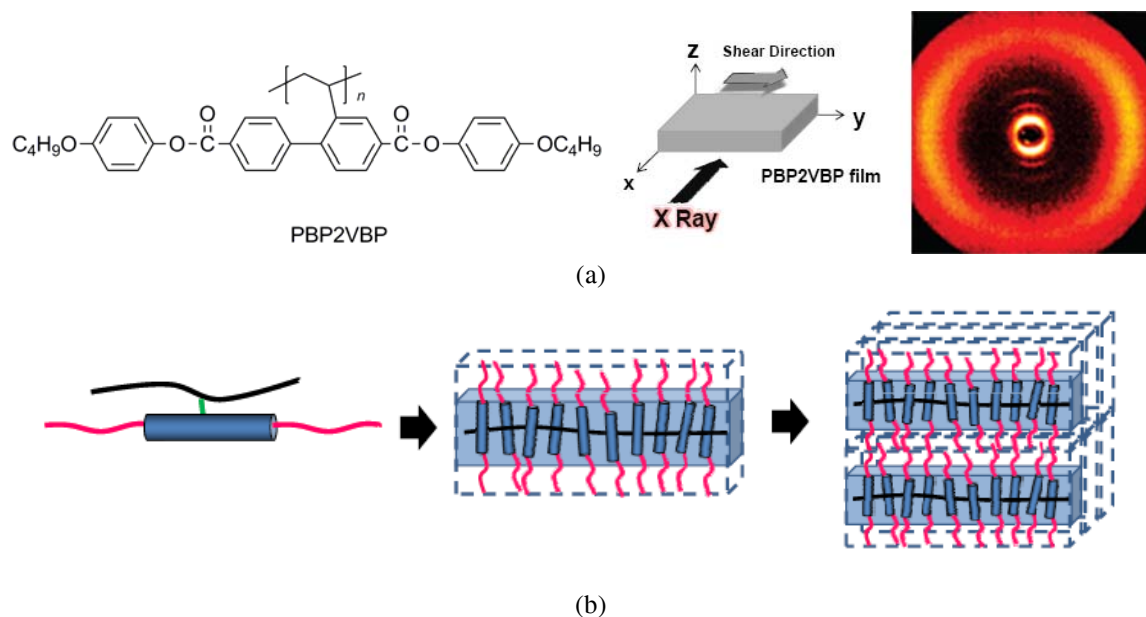


图 11 (a) PBP2VBP 的结构式及形成的层状液晶相的二维 XRD; (b) 片状甲壳型液晶高分子的形成及层状液晶相堆积模型

在甲壳型液晶高分子体系, 一个有趣的问题是, 刚性侧基对主链的作用是否会影响到聚合物链的螺旋性质. 在乙烯基三联苯体系, 将侧基的两端柔性尾链用手性取代基取代后可得到手性的 2,5-二(4'-(S)-甲基丁氧基苯基)苯乙烯(MBPS)单体, 该单体的旋光方向与相应聚合物 PMBPS 的旋光方向相反. 将侧基上的手性取代基切除后的聚合物以及进一步甲基化的聚合物仍具有较高的比旋光度, 表明该含有三联苯侧基的聚合物具有某一旋向过量的螺旋主链, 通过螺旋选择性自由基聚合可以实现手性信息从侧基到主链的传递^[50]. 研究不同分子量的 PMBPS 的旋光性质发现, 随着分子量增加, 聚合物的旋光值从与单体接近的正旋光值逐渐翻转至负值; 当其聚合度大于 53 后, 旋光值趋于稳定, 而这个临界聚合度与聚合物出现液晶相的聚合度一致, 意味着稳定螺旋构象的形成有利于刚性链互相排列成柱状液晶相^[21]. 将 MBPS 与 St 进行共聚, 发现当 MBPS 含量超过 90% 后, 稳定螺旋链与柱状液晶相同时形成.

4 基于甲壳型液晶高分子的多层次分级组装结构

4.1 刚柔液晶嵌段共聚物

嵌段共聚物具有丰富的自组装行为. 以 AB 二嵌

段共聚物为例, 由于 A、B 两段的不相容性, AB 二嵌段共聚物会形成不同的微相分离结构, 如球状相、柱状相以及层状相等热力学稳定结构以及穿孔层状相、波动层状相等亚稳态结构等^[51, 52], 微相分离的周期性尺度一般在 10~100 nm 之间. 当嵌段共聚物含有一段液晶高分子, 液晶段将在嵌段共聚物微相分离结构的框架内, 形成周期性尺度在 1~5 nm 左右液晶态有序结构. 因此, 液晶嵌段共聚物中可实现多层次有序结构的自组装, 从而有望得到“结构中包含结构”的纳米材料^[53, 54].

当液晶段采用共轭聚合物和螺旋高分子等刚性链时, 可得到刚-柔液晶嵌段共聚物, 易形成以刚性段的液晶或结晶性主导的强相分离体系, 并得到丰富的层状微相分离结构^[55~57]. Segalman 等人^[57~60]在刚性链外围修饰柔性烷基链侧基来减弱刚棒之间的强相互作用, 得到了具有弱相分离性质的刚-柔嵌段共聚物, 并观察到嵌段共聚物从层状相转变为向列相、再继续升温进入各向同性态的热力学转变过程.

甲壳型液晶高分子作为一类具有刚性链性质的液晶高分子, 可以和其他高分子结合, 构筑刚-柔液晶嵌段共聚物(图 12). 甲壳型液晶高分子链形成的刚棒具有很好的结构可调节性, 如刚棒直径可由侧基的大小和形状来控制, 刚棒长度可由聚合度大小来决定, 刚棒表面的性质可由侧基两端的柔性尾链来

调节等. 因此以甲壳型液晶高分子做为刚棒构筑单元具有结构和形状的可控性, 有利于深入研究刚-柔嵌段共聚物的结构与性能的关系^[61~71].

我们发现, 基于甲壳型液晶高分子的刚-柔嵌段共聚物表现出一些特殊的自组装结构. 以 PS-*b*-PMPCS(图 12)为例, 当 PS-*b*-PMPCS 两段含量对称时, 体系可形成层状微相分离结构, PMPCS 链在层内垂直于相分离界面, 彼此平行排列, 并且每层液晶层内包含双层 PMPCS. 如果将 PMPCS 看成棒状液晶基元的话, 该嵌段共聚物形成类似双层近晶 A 相的结

构^[72]. 随着 PS 含量的增加, 嵌段共聚物仍然保持层状结构, 但是多余的 PS 会穿透到 PMPCS 液晶层中, 且穿透到 PMPCS 层的 PS 畴区具有四方阵列分布, 形成四方穿孔(TPL)结构, 这不同于一般在柔性嵌段共聚物中观察到的六方穿孔(HPL)结构. 在分子量的 PS-*b*-PMPCS 样品里, 通过添加 PS 均聚物来逐渐增加体系中 PS 段的体积百分含量, 也可发现随着 PS 含量的增加, 原本仅出现不规则穿孔结构的体系会逐渐形成规整的四方穿孔结构^[73].

对称的 PS-*b*-PTBOS^[74]也可形成规整的层状微相分离结构(图 12). PTBOS 段在层内互相平行堆积为六方柱状相, 形成 Φ_H -in-Lam 的多层次结构. 对于高 PTBOS 含量的不对称体系, PS 段形成球形微区分散在 PTBOS 连续相中, 弯曲的界面影响到刚棒的平行堆积, 使得 PTBOS 段的液晶有序性降低, 由六方柱状相变为柱状向列相, 形成 Φ_N -in-sphere 的结构. 对于高 PS 含量的不对称体系, 层状微相分离结构仍然保持, 但液晶层的连续性被 PS 层打破, 形成 Φ_H -in-PL 的结构, 柔性段 PS 链的横向排斥引起了液晶刚棒之间存在展曲力, 使液晶刚棒产生弯曲, PTBOS 段的液晶相有序性随之降低, 由六方柱状相变为柱状向列相. 在体系中掺入了少量 PS 齐聚物, 可消除这种展曲力, 当掺入的 PS 含量到 20%时, PTBOS 段重新回到六方柱状相.

与传统的刚-柔嵌段共聚物体系类似, 在已报道的含甲壳型液晶高分子的嵌段共聚物体系, 层状微相分离结构依然比较容易在较宽的刚-柔链段体积比范围内出现. 对 PCL-*b*-PMPCS 体系(图 12), 溶液浇铸的嵌段共聚物膜中 PMPCS 处于无定形态, 加热至 120 °C 液晶相开始发育时, 会伴随着层状相长周期的突然增加, 发生层状相-层状相的转变^[75]. 而当 PMPCS 在层内形成柱状液晶相后, 受限在另一层内的 PCL 的结晶速度加快, 结晶的折叠长度变长. 在其他甲壳型液晶嵌段共聚物中也可观察到类似现象. 如当 PiBMA-*b*-PiPCS(图 12)中的 PiPCS 段进入六方柱状液晶相后, 微相分离层的厚度增加. 当 PiPCS 含量增加后, 会形成以 PiBMA 段为柱子的六方柱状微相分离结构, 但是随着 PiPCS 段加热后进入柱状液晶相, 微相分离结构会随之转变成层状相^[76].

我们初步研究了含甲壳型液晶高分子的三嵌段共聚物以及刚-刚二嵌段共聚物. 在以柔性段为中间

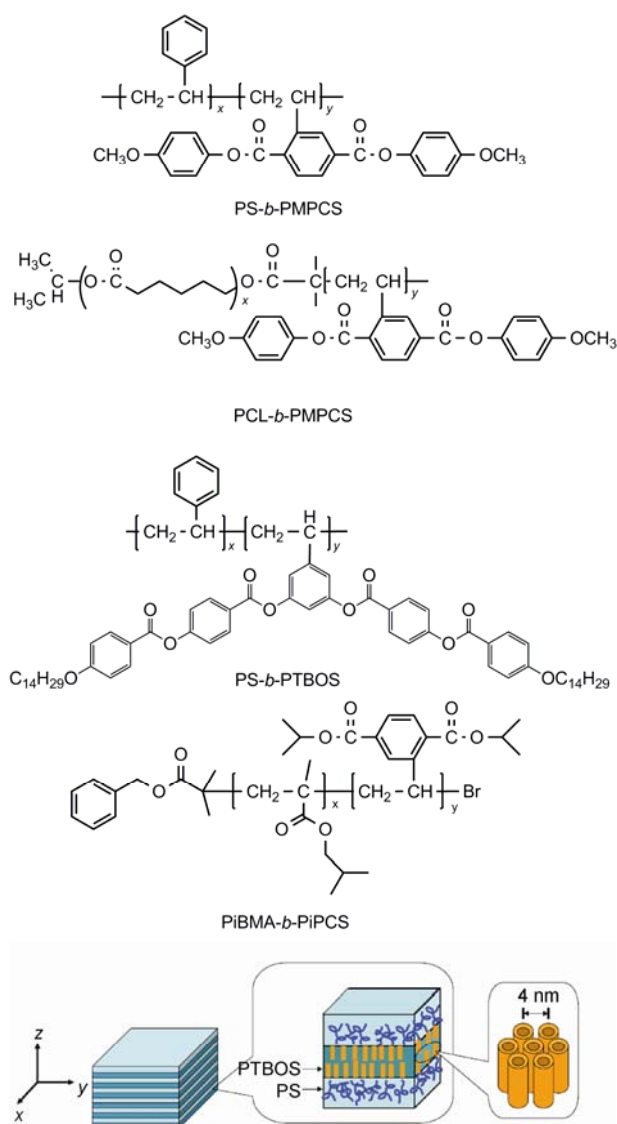


图 12 含甲壳型液晶高分子的嵌段共聚物的化学结构以及 PS-*b*-PTBOS 形成多层次组装结构示意图

段的 ABA 型三嵌段共聚物体系中^[70, 77], 当 PMPCS 段的含量较高时, 会形成以 PMPCS 为连续相、柔性段为不连续相的六方柱状微相分离结构, 即使在 PMPCS 的液晶相形成后, 柱状微相分离结构仍然比较稳定. 虽然此时形成的弯曲界面不利于柱状分子链的平行堆积, PMPCS 段仍然能够形成柱状液晶相. 在 PMPCS 与另一种刚性链聚谷氨酸苄酯(PBLG)构筑的二嵌段共聚物体系中, 两种刚性段分别在各自的微相分离区域形成柱状向列相以及六方柱状相, 当 PBLG 含量较高时, 可形成 PMPCS 为柱, PBLG 为连续相的柱状微相分离结构^[78].

从上述例子可以看出, 影响刚柔嵌段共聚物自组装结构的因素除了体积分数、聚合度以及 Flory 相互作用参数外, 刚棒的液晶性也是一个重要的影响因素. 设计合适结构的刚-柔或刚-刚嵌段共聚物体系, 将会给我们提供很好的探索刚棒液晶性与嵌段共聚物相分离之间在自组装过程中竞争与共存关系的研究对象.

4.2 主/侧链结合型液晶高分子

甲壳型液晶高分子可以作为刚性链来构筑新的液晶嵌段共聚物, 得到多级组装的有序结构, 并且其特殊的液晶性质在调控组装结构方面发挥了独特的作用. 另一方面, 若以甲壳型液晶高分子链做为“主链”, 在其周围连接液晶基元, 则可以形成新的主/侧链结合型液晶高分子. 通过调控“主链”与侧链之间的相互作用, 即有可能得到另一种复杂的多级组装结构(图 13).

如前所提, 不含液晶基元的聚乙烯基对苯二甲酸二烷基酯可形成超分子柱状液晶相结构. 将其作为“主链”液晶高分子, 在烷基尾链末端继续接入联苯或偶氮苯液晶基元, 则可得到如图 13 所示的两种主/侧链结合型液晶高分子^[79, 80]. 通过一维和二维 XRD 研究发现, 这类聚合物可形成两级液晶相结构. 在聚合物 **21** 中, 主链形成长 5.54 nm, 宽 2.15 nm 的长方柱状相, 在这个框架内, 主链周围的侧基液晶基元排列形成近晶 E 相, 并且联苯的长轴与主链垂直. 液晶侧基接入后, 主链排列对称性从六方堆积变成长方堆积, 意味着侧基液晶基元之间的有序排列影响到了主链平行排列的对称性. 聚合物 **22** 中, 主链仍然形成长方柱状相, 受限在其中的偶氮苯液晶基元形成近晶 B 相. 在升温过程中, 这两类聚合物的侧

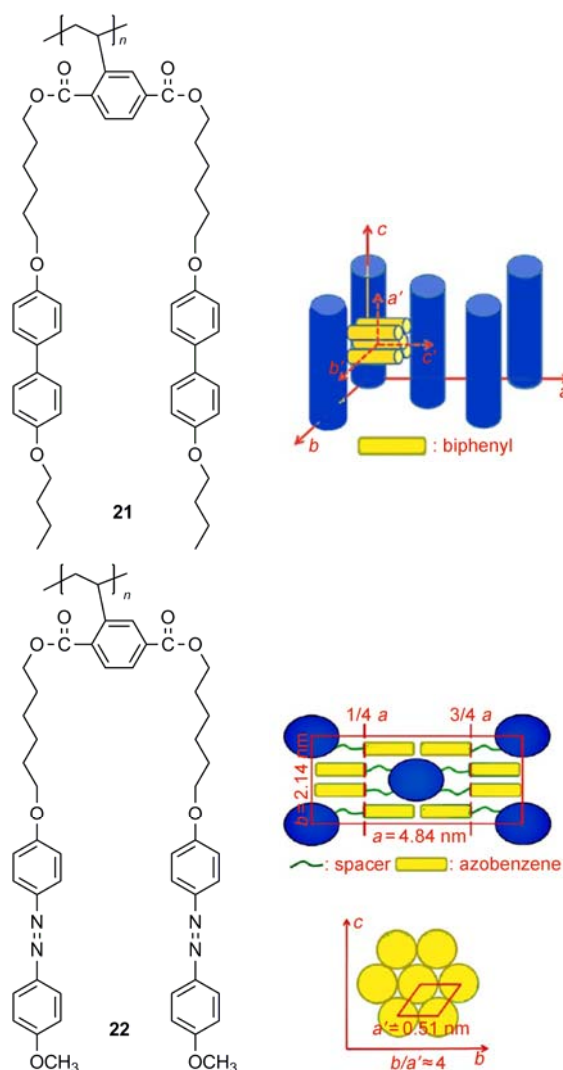


图 13 以甲壳型液晶高分子为主链的主侧链型液晶高分子 **21** 和 **22** 及其对应的液晶态组装结构示意图

基会发生近晶 E(或近晶 B 相)-近晶 A 相-各向同性相的转变. 用紫外光照射聚合物 **22** 后, 虽然偶氮苯发生反式向顺式异构体的转变, 但聚合物的液晶相没有消失, 意味着主链的液晶性仍然保持. 这也进一步提示我们, 虽然侧基中部与主链直接相连的对苯二甲酸酯单元并不太大, 但它足以赋予足够的甲壳效应, 导致具有柱状构象的主链的形成.

5 总结与展望

在液晶高分子的理性设计与合成中, Finkelmann 和 Ringsdorf 提出了“柔性间隔基去偶”的观念, 认为

在主链与侧链液晶基元之间插入足够长的柔性间隔基可以避免主链运动对侧基有序排列的干扰,从而使侧链液晶高分子的液晶性能可以充分体现出来.我们从另一角度出发,强调侧基与主链的偶合作用,即利用侧基甲壳效应,通过系统改变侧基的结构来调控侧基与主链以及侧基与侧基之间的相互关系,从而设计出具有不同持久形状的刚性侧链液晶高分子.当主链对侧基的作用比较大时,侧基倾向于围绕在主链周围,整个聚合物链具有柱状分子构象,并且能相互平行排列,形成柱状液晶相.当侧基之间的相互作用较强,能够克服主链对侧基排列的干扰后,侧基之间彼此平行排列,聚合物链很可能呈片状构象,此时聚合物易形成层状液晶相.而侧基与主链之间的强相互作用,还有利于侧基手性信号的传递和放大,有利于得到稳定的螺旋聚合物,其螺旋性质与其

液晶相的形成有着紧密联系.

事实上,在功能性高分子的分子工程方面,有很多问题与侧基与主链之间的“偶合”(couple)或“去偶合”(decouple)作用有关系.我们观察到甲壳型液晶高分子具有“相重入”的非寻常液晶行为,其柱状液晶相的形成是一个熵致有序过程.无疑,当被迫伸展时主链的构象熵在下降,因此熵致有序必然与侧基熵的最大化相关.这使得我们需要进一步深入思考高分子主链与侧链的相互关系,思考侧基甲壳效应的本质.我们可以把甲壳型液晶高分子作为构筑新的功能性高分子的一个结构单元,并设法通过其特殊的多尺度有序结构的调控来得到聚合物功能的优化.通过对这类聚合物的深入系统研究,将有助于我们更加了解其化学结构、凝聚态结构与性能之间的关系,为发展新颖的功能材料提供很好的理论基础.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20634010, 21174003, 20628405, 20990232)资助,特此致谢.

参考文献

- 1 Finkelmann H, Ringsdorf H, Wendorff JH. Model considerations and examples of enantiotropic liquid crystalline polymers. *Polyreactions in ordered systems. Die Makromol Chem*, 1978, 179: 273–276
- 2 Zhou QF, Li HM, Feng XD. Synthesis of liquid-crystalline polyacrylates with laterally substituted mesogens. *Macromolecules*, 1987, 20: 233–234
- 3 Zhou QF, Zhu XL, Wen ZQ. Liquid-crystalline side-chain polymers without flexible spacer. *Macromolecules*, 1989, 22: 491–493
- 4 Chen XF, Shen ZH, Wan XH, Fan XH, Chen EQ, Ma YG, Zhou QF. Mesogen-jacketed liquid crystalline polymers. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3072–3101
- 5 Ballauff M. Stiff-chain polymers-structure, phase-behavior, and properties. *Angew Chem Int Ed*, 1989, 28: 253–267
- 6 Cotton JP, Hardouin F. Chain conformation of liquid-crystalline polymers studied by small-angle neutron scattering. *Prog Polym Sci*, 1997, 22: 795–828
- 7 Hardouin F, Mery S, Achard MF, Noirez L, Keller P. Evidence for a jacketed nematic polymer. *J Phys II*, 1991, 1: 511–520
- 8 Lecommandoux S, Noirez L, Richard H, Achard MF, Strazielle C, Hardouin F. Effect of the spacer and aliphatic tail length on the conformation of "side-on fixed" liquid crystal polyacrylates: "SANS" experiments. *J Phys II*, 1996, 6: 225–234
- 9 Hessel F, Finkelmann H. A new class of liquid-crystal side-chain polymers-mesogenic groups laterally attached to the polymer backbone. *Polym Bull*, 1985, 14: 375–378
- 10 Hessel F, Finkelmann H. Optical biaxiality of nematic lc-side chain polymers with laterally attached mesogenic groups. *Polym Bull*, 1986, 15: 349–352
- 11 Li MH, Auroy P, Keller P. An azobenzene-containing side-on liquid crystal polymer. *Liq Cryst*, 2000, 2: 1497–1502
- 12 Li MH, Keller P, Li B, Wang XG, Brunet M. Light-driven side-on nematic elastomer actuators. *Adv Mater*, 2003, 15: 569–572
- 13 Zhang D, Liu YX, Wan XH, Zhou QF. Synthesis and characterization of a new series of "mesogen-jacketed liquid crystal polymers" based on the newly synthesized vinylterephthalic acid. *Macromolecules*, 1999, 32: 5183–5185
- 14 Liu YX, Zhang D, Wan XH, Zhou QF. Synthesis of a novel "mesogen-jacketed liquid crystal polymer" based on vinylterephthalic acid. *Chinese J Polym Sci*, 1998, 16: 283–288
- 15 Zhang D, Zhou QF, Ma YG, Wan XH, Feng XD. Mesogen-jacketed liquid crystal polymers with mesogens of aromatic amide structure. *Polym Adv Technol*, 1997, 8: 227–233

- 16 Yu ZN, Tu HL, Wan XH, Chen XF, Zhou QF. Synthesis and characterization of mesogen-jacketed liquid-crystal polymers based on 2,5-bis(4'-alkoxyphenyl)styrene. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 1454–1464
- 17 Zhang LY, Wu HL, Shen ZH, Fan XH, Zhou QF. Synthesis and properties of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers containing biphenyl mesogen with asymmetric substitutions. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 3207–3217
- 18 Liang XC, Chen XF, Li CY, Shen ZH, Fan XH, Zhou QF. Mesogen-jacketed liquid crystalline polymers substituted with oligo(oxyethylene) as peripheral chain. *Polymer*, 2010, 51: 3693–3705
- 19 Zhang H, Yu Z, Wan X, Zhou QF, Woo EM. Effects of molecular weight on liquid-crystalline behavior of a mesogen-jacketed liquid crystal polymer synthesized by atom transfer radical polymerization. *Polymer*, 2002, 43: 2357–2361
- 20 Ye C, Zhang HL, Huang Y, Chen EQ, Lu YL, Shen DY, Wan XH, Shen ZH, Cheng SZD, Zhou QF. Molecular weight dependence of phase structures and transitions of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers based on 2-vinylterephthalic acids. *Macromolecules*, 2004, 37: 7188–7196
- 21 Liu AH, Zhi J, Cui JX, Wan XH, Zhou QF. Thermotropic and chiroptical properties of poly{(+) -2,5-bis[4-((S)-2-methylbutoxy)phenyl]styrene} and its random copolymer with polystyrene. *Macromolecules*, 2007, 40: 8233–8243
- 22 Zhao YF, Yi Y, Fan XH, Chen XF, Wan XH, Zhou QF. Copolymers of 2,5-bis[(4-methoxyphenyl)oxycarbonyl]styrene with styrene and methyl methacrylate: Synthesis, monomer reactivity ratios, thermal properties, and liquid crystalline behavior. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2666–2674
- 23 Mei X, Liu AH, Cui JX, Wan XH, Zhou QF. Synthesis and characterization of branched mesogen-jacketed liquid crystal polymers based on 2,5-bis[(4'-methoxyphenyl)oxycarbonyl]styrene and 4-chloromethylstyrene. *Macromolecules*, 2008, 41: 1264–1272
- 24 Wang XZ, Zhang HL, Zhong GQ, Wang XY. Synthesis and characterization of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymer. *Polymer*, 2004, 45: 3637–3642
- 25 Wang XZ, Zhang HL, Shi DC, Chen JF, Wang XY, Zhou QF. Synthesis of a novel star liquid crystal polymer using trifunctional initiator via atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 933–940
- 26 Pan QW, Gao LC, Chen XF, Fan XH, Zhou QF. Star mesogen-jacketed liquid crystalline polymers with silsesquioxane core: Synthesis and characterization. *Macromolecules*, 2007, 40: 4887–4894
- 27 Tu HL, Zhang D, Wan XH, Chen XF, Liu YX, Zhang HL, Zhou QF. Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer with flexible dicyclopentyl terephthalate as side group. *Macromol Rap Commun*, 1999, 20: 549–551
- 28 Zhang D, Liu YX, Wan XH, Zhou QF. Synthesis of a new side-chain type liquid crystal polymer poly[dicyclohexyl vinylterephthalate]. *Macromolecules*, 1999, 32: 4494–4496
- 29 Tu HL, Wan XH, Liu YX, Chen XF, Zhang D, Zhou QF, Shen ZH, Ge JJ, Jin S, Cheng SZD. Self-assembly-induced supramolecular hexagonal columnar liquid crystalline phase using laterally attached nonmesogenic templates. *Macromolecules*, 2000, 33: 6315–6320
- 30 Guan Y, Chen XF, Shen ZH, Wan XH, Zhou QF. Structure-property relationship of thermotropic liquid-crystalline vinyl polymers containing no traditional mesogen. *Polymer*, 2009, 50: 936–944
- 31 Yin XY, Chen EQ, Wan XH, Zhou QF. Synthesis and characterization of newly designed poly[di(alkyl) vinylterephthalate]s. *Chin J Polym Sci*, 2003, 21: 9–14
- 32 Yin XY, Ye C, Ma X, Chen EQ, Qi XY, Duan XF, Wan XH, Cheng SZD, Zhou QF. Manipulating supramolecular self-assembly via tailoring pendant group size of linear vinyl polymers. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6854–6855
- 33 Mei X, Chu Y, Cui JX, Shen ZH, Wan XH. Steric interaction between flexible main chain and nonmesogenic cyclic pendants leading to thermotropic liquid crystalline property. *Macromolecules*, 2010, 43: 8942–8949
- 34 Tang H, Zhu ZG, Wan XH, Chen XF, Zhou QF. Tailoring thermotropic liquid crystalline properties of random copolymers based on vinyl monomers with laterally attached mesogenic and nonmesogenic substituents via no spacer. *Macromolecules*, 2006, 39: 6887–6897
- 35 Tang H, Cao HQ, Zhu ZG, Wan XH, Chen XF, Zhou QF. Synthesis and mesophase behaviors of 2,5-disubstituted styrene-based random copolymers: Effect of difference in side-group length on liquid crystallinity. *Polymer*, 2007, 48: 4252–4263
- 36 Chen XF, Tenneti KK, Li CY, Bai YW, Zhou R, Wan XH, Fan XH, Zhou QF. Design, synthesis, and characterization of bent-core mesogen-jacketed liquid crystalline polymers. *Macromolecules*, 2006, 39: 517–527
- 37 Xu YD, Yang Q, Shen ZH, Chen XF, Fan XH, Zhou QF. Effects of mesogenic shape and flexibility on the phase structures of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers with bent side groups containing 1,3,4-oxadiazole. *Macromolecules*, 2009, 42: 2542–2550
- 38 Zhao YF, Fan XH, Wan XH, Chen XF, Yi Y, Wang LS, Dong X, Zhou QF. Unusual phase behavior of a mesogen-jacketed liquid crystalline

- polymer synthesized by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 2006, 39: 948–956
- 39 赵永峰, 范星河, 陈小芳, 宛新华, 周其凤. 甲壳型液晶高分子的独特液晶行为. *中国科学 B 辑: 化学*, 2006, 49: 116–125
- 40 于振宁, 宛新华, 涂慧琳, 陈小芳, 周其凤. 甲壳型液晶高分子的一种非寻常热致液晶行为. *高分子学报*, 2003, 1: 430–433
- 41 Shen Y, Chen EQ, Ye C, Zhang HL, Wu PY, Noda I, Zhou QF. Liquid-crystalline phase development of a mesogen-jacketed polymer–Application of two-dimensional infrared correlation analysis. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6089–6095
- 42 孙胜童, 汤慧, 吴培仪. 液晶聚合物材料的红外光谱表征. *化学进展*, 2009, 21: 182–199
- 43 Sun S, Tang H, Wu P, Wan X. Supramolecular self-assembly nature of a novel thermotropic liquid crystalline polymer containing no conventional mesogens. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 9861–9870
- 44 Sun S, Tang H, Wu P. Interpretation of carbonyl band splitting phenomenon of a novel thermotropic liquid crystalline polymer without conventional mesogens: Combination method of spectral analysis and molecular simulation. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 3439–3448
- 45 Chen S, Gao LC, Zhao XD, Chen XF, Fan XH, Xie PY, Zhou QF. Synthesis and properties of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers with asymmetry mesogenic core. *Macromolecules*, 2007, 40: 5718–5725
- 46 Chen S, Zhang LY, Gao LC, Chen XF, Fan XH, Shen Z, Zhou QF. Influence of alkoxy tail length and unbalanced mesogenic core on phase behavior of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 505–514
- 47 柴春鹏, 王婧, 范星河, 陈小芳, 周其凤. 含 1,3,4-噁二唑甲壳型液晶聚合物的合成与表征. *高分子学报*, 2006, (3), 532–535
- 48 Chai CP, Zhu XQ, Wang P, Ren MQ, Chen XF, Xu YD, Fan XH, Ye C, Chen EQ, Zhou QF. Synthesis and phase structures of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers containing 1,3,4-oxadiazole based side chains. *Macromolecules* 2007, 40: 9361–9370
- 49 Cheng YH, Chen WP, Shen Z, Fan XH, Zhu MF, Zhou QF. Influences of hydrogen bonding and peripheral chain length on mesophase structures of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers with amide side-chain linkages. *Macromolecules*, 2011, 44: 1429–1437
- 50 Yu ZN, Wan XH, Zhang HL, Chen XF, Zhou QF. A free radical initiated optically active vinyl polymer with memory of chirality after removal of the inducing stereogenic center. *Chem Commun*, 2003, (8): 974–975
- 51 Bates FS, Fredrickson GH. Block copolymer thermodynamics: Theory and experiment. *Ann Rev Phys Chem*, 1990, 41: 525–557
- 52 Hamley IW. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford: Oxford University Press, 1998
- 53 Walther M, Finkelmann H. Structure formation of liquid crystalline block copolymers. *Prog Polym Sci*, 1996, 21: 951
- 54 Mao G, Ober CK. Block copolymers containing liquid crystalline segments. *Acta Polymerica*, 1997, 48: 405–422
- 55 Chen JT, Thomas EL, Ober CK, Mao GP. Self-assembled smectic phases in rod-coil block copolymers. *Science*, 1996, 273: 343–346
- 56 Lee M, Cho BK, Zin WC. Supramolecular structures from rod-coil block copolymers. *Chem Rev*, 2001, 101: 3869–3892
- 57 Olsen BD, Segalman RA. Self-assembly of rod-coil block copolymers. *Mater Sci Eng R*, 2008, 62: 37–66
- 58 Olsen BD, Segalman RA. Structure and thermodynamics of weakly segregated rod-coil block copolymers. *Macromolecules*, 2005, 38: 10127–10137
- 59 Olsen BD, Segalman RA. Phase transitions in asymmetric rod-coil block copolymers. *Macromolecules*, 2006, 39: 7078–7083
- 60 Olsen BD, Shah M, Ganesan V, Segalman RA. Universalization of the phase diagram for a model rod-coil diblock copolymer. *Macromolecules*, 2008, 41: 6809–6817
- 61 Wan XH, Tu YF, Zhang D, Zhou QF. “Living” free radical synthesis of novel rodcoil diblock copolymers with polystyrene and mesogen-jacketed liquid crystal polymer segments. *Chin J Polym Sci*, 1998, 16: 377–380
- 62 Tu YF, Wan XH, Zhang D, Zhou QF, Wu C. Self-assembled nanostructure of a novel coil-rod diblock copolymer in dilute solution. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10201–10205
- 63 Wan XH, Tu YF, Zhang D, Zhou QF. Nitroxide-mediated 'living' free radical synthesis of novel rod-coil diblock copolymers with polystyrene and mesogen-jacketed liquid-crystal polymer segments. *Polym Int*, 2000, 49: 243–247
- 64 Zhang HL, Tu YF, Wan XH, Zhou QF, Woo EM. Atom-transfer radical polymerization to synthesize novel liquid crystalline diblock copolymers with polystyrene and mesogen-jacketed liquid crystal polymer segments. *J Polym Res-Taiwan*, 2002, 9: 11–15
- 65 Tu YF, Wan XH, Zhang HL, Fan XH, Chen XF, Zhou QF, Chau KC. Self-assembled nanostructures of rod-coil diblock copolymers with different rod lengths. *Macromolecules*, 2003, 36: 6565–6569
- 66 Tu YF, Wan XH, Zhang HL, Fan XH, Lu DN, Chen XF, Zhou QF. Self-assembly of rod-coil diblock copolymers–Influence of the rod length. *Chinese J Polym Sci*, 2003, 21: 569–573
- 67 Yi Y, Wan XH, Fan XH, Dong R, Zhou QF. Synthesis of a novel hybrid liquid-crystalline rod-coil diblock copolymer. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 1799–1806

- 68 Yi Y, Fan XH, Wan XH, Li L, Zhao N, Chen XF, Xu J, Zhou QF. ABA type triblock copolymer based on mesogen-jacketed liquid crystalline polymer: Design, synthesis, and potential as thermoplastic elastomer. *Macromolecules*, 2004, 37: 7610–7618
- 69 Gao LC, Fan XH, Shen ZH, Chen XF, Zhou QF. Jacketed polymers: Contolled synthesis of mesogen-jacketed polymers and block copolymers. *J Polym Sci, Part A: Polym. Chem.* 2009, 47: 319–330
- 70 Gao LC, Yao JH, Shen Z, Wu YX, Chen XF, Fan XH, Zhou QF. Self-assembly of rod-coil-rod triblock copolymer and homopolymer blends. *Macromolecules*, 2009, 42: 1047–1050
- 71 Tu Y.F, Graham MJ, Vanhorn RM, Chen EQ, Fan XH, Chen XF, Zhou QF, Wan XH, Harris F.W, Cheng SZD. Controlled organization of self-assembled rod-coil block copolymer micelles. *Polymer*, 2009, 50: 5170–5174
- 72 Li CY, Tenneti KK, Zhang D, Zhang HL, Wan XH, Chen EQ, Zhou QF, Carlos AO, Igos S, Hsiao BS. Hierarchical assembly of a series of rod-coil block copolymers: Supramolecular LC phase in nanoenviroment. *Macromolecules*, 2004, 37: 2854–2860
- 73 Tenneti KK, Chen XF, Li CY, Tu YF, Wan XH, Zhou QF, Sics I, Hsiao BS. Perforated layer structures in liquid crystalline rod-coil block copolymers. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15481–15490
- 74 Tenneti KK, Chen XF, Li CY, Wan XH, Fan XH, Zhou QF, Rong LX, Hsiao BS. Competition between liquid crystallinity and block copolymer self-assembly in core-shell rod-coil block copolymers. *Soft Matter*, 2008, 4: 458–461
- 75 Liu XB, Zhao YF, Chen EQ, Ye C, Shen ZH, Fan XH, Cheng SZD, Zhou QF. Lamella-to-lamella transition and effect of coil-stretching on crystallization in a rod-coil diblock copolymer containing poly(epsilon-caprolactone). *Macromolecules*, 2008, 41: 5223–5229
- 76 Guan Y, Chen XF, Ma HY, Shen ZH, Wan XH. Order-order transition induced by mesophase formation in a novel type of diblock copolymers based on poly(isobutyl methacrylate) and poly[2,5-di(isopropoxyloxycarbonyl)styrene]. *Soft Matter*, 2010, 6: 922–927
- 77 Gao LC, Zhang CL, Liu X, Fan XH, Wu YX, Chen XF, Shen ZH, Zhou QF. ABA type liquid crystalline triblock copolymers by combination of living cationic polymerizaition and ATRP: Synthesis and self-assembly. *Soft Matter*, 2008, 4: 1230–1236
- 78 Zhou QH, Zheng JK, Shen ZH, Fan XH, Chen XF, Zhou QF. Synthesis and hierarchical self-assembly of rod rod block copolymers via click chemistry between mesogen-jacketed liquid crystalline polymers and helical polypeptides. *Macromolecules*, 2010, 43: 5637–5646
- 79 Xie HL, Jie CK, Yu ZQ, Liu XB, Zhang HL, Shen ZH, Chen EQ, Zhou QF. Hierarchical supramolecular ordering with biaxial orientation of a combined main-chain/side-chain liquid-crystalline polymer obtained from radical polymerization of 2-vinylterephthalate. *J Am Chem. Soc*, 2010, 132: 8071–8080
- 80 Xie HL, Wang SJ, Zhong GQ, Liu YX, Zhang HL, Chen EQ. Combined main-chain/side-chain liquid crystalline polymer with main-chain on the basis of “jacketing” effect and side-chain containng azobenzene groups. *Macromolecules*, 2011, 44: 7600–7609

Side-chain jacketing effect and mesogen-jacketed liquid crystalline polymers

CHEN XiaoFang, SHEN ZhiHao, CHEN ErQiang^{*}, WAN XinHua, FAN XingHe, ZHOU QiFeng^{*}

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

^{*}Corresponding author (email: eqchen@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn)

Abstract: Side-chain liquid crystalline polymers (LCPs) with the mesogens either terminally or laterally attached to the backbone are usually synthesized based on the concept of “flexible spacer”. The insertion of spacers with reasonable lengths between the backbone and mesogens can effectively decouple dynamics of backbone and mesogen, and thus facilitate ordered packing of side-chains. In contrast to that, the molecular design of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers (MJLCPs), which belong to the catalog of laterally attached side-chain LCP, attempts to take the advantage of the coupling of side-chain and backbone. At the chemical structure level, the feature MJLCP is that the relatively bulky side-groups such as calamitic mesogens are linked to the backbone through a very short linkage or even a single carbon-carbon band. This arrangement of side-chains can cause significant “jacketing” effect, forcing the backbone to well extend. In this review, we discuss the “jacketing” effect, the special chain conformations of MJLCP due to the “jacketing” effect, and also the liquid crystalline phase structures of MJLCP. We demonstrate that the shape and dimension of MJLCP can be tuned upon using the “jacketing” effect. Furthermore, MJLCP can be used as rod-like component in block copolymers and also as main-chain part in combined main-chain/side-chain LCPs, which can render interesting hierarchical supramolecular orderings.

Keywords: laterally attached side-chain liquid crystal polymer, mesogen-jacketed liquid crystalline polymer, side-chain jacketing effect, supramolecular liquid crystalline phase