

# 液晶性树状高分子\*

赵雅青 董炎明\*\* 李 俊 黄剑莹 郑钦健 陈小君

(厦门大学材料科学与工程系 厦门 361005)

**摘 要** 对树状高分子进行功能化,使之成为具有特定性能的新型材料是目前很热门的课题,树状液晶就是其中之一。树状高分子长径比很小,似乎难以形成液晶态,但人们已发现多种树状液晶分子,几乎囊括了所有在其他高分子中出现过的液晶相。本文按液晶相分类,介绍树状液晶高分子的研究进展。

**关键词** 树枝状高分子 超支化高分子 液晶

**中图分类号:** O631.1; O753+.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2005)05-0868-08

## Liquid Crystal Dendritic Polymers

Zhao Yaqing Dong Yanming\*\* Li Jun Huang Jianying Zheng Qinjian Chen Xiaojun

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Dendritic polymers including dendrimers and hyperbranched polymers are novel class of synthesized polymers. They have received more and more research interest from materials scientists because of their unique structure characteristics and applications. They are functionalized to given properties, such as liquid crystallinity according to the small length to diameter ratio. Dendrimers display a treelike architecture and are not expected to display liquid crystallinity. But several research groups focused on the self-organization of dendrimers and hyperbranched polymers in liquid crystalline phase and reported many types of liquid crystals, which covered almost all the liquid crystalline phase reported in other polymers. The recent advance in liquid crystal dendritic polymer based on the different types of liquid crystal phases is reviewed in this paper.

**Key words** dendrimers; hyperbranched polymers; liquid crystals

### 一、引 言

树状高分子包括树枝状高分子(dendrimer polymers)和超支化高分子(hyperbranched polymers)。它是一类新型的高分子,与普通高分子相比,树状高分子同样具有结构重复单元,分子量同样可以达到上万的程度。但是,树状高分子合成时,能够在分子水平上设计和控制分子的大小、形状、结构,因此一般是高度对称和单分散性的。树枝状高分子的合成包括发散法和收敛法以及发散-收敛相结合的方法<sup>[1,2]</sup>。发散法是支化点直接与分子中心相连接,通过支化反应使小分子不断地往大分子上连接,从而

形成树状高分子。收敛法则是相反的过程,从分子末端基团向内逐步反应建立分子骨架,最终与该分子反应构成完整的树枝状高分子。树枝状高分子是分子量严格单分散的。而超支化高分子是用 $AB_2$ 型单体一步聚合而生成的聚合物<sup>[3]</sup>,其制备相对容易<sup>[4]</sup>,结构与树状高分子类似,但其分枝结构是不完美的,整个分子并不完全对称,且分子量分布比较宽。树状高分子具有低粘度、低熔点、优良的溶解性等独特的性能,而且其分子体积、形状和功能基团可在分子水平上精确控制,所以受到科学界和工业界的普遍关注。

形成液晶相的介晶元最适宜的结构是棒状或碟

收稿:2004年9月,收修改稿:2004年11月

\*国家自然科学基金(No. 20374041)、福建省自然科学基金(E0310002)和福建省重点科技项目(No. 2004J006)资助

\*\*通讯联系人 e-mail: ymdong@xmu.edu.cn

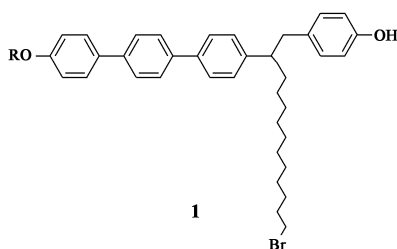
状,这样它们可以排列在同一个方向上。根据液晶的经典 Flory 理论,生产稳定液晶态的刚棒状分子,其长径比应大于 6.4,而树枝状分子的结构为球形径向分布,长径比为 1,失去取向有序,似乎难以形成液晶态。但从 1990 年代初起人们陆续发现树状液晶分子,已报道的树状液晶分子包括了向列型、近晶型、立方型和胆甾型热致液晶,甚至还有立方相,有的形成溶致液晶,几乎囊括了所有在其他分子中出现过的液晶相。它们独特的自组装方式引起人们了广泛的兴趣。

本文按液晶相分类,从化学结构出发,分析树枝状分子是如何形成各种液晶相的。

## 二、向列型树枝状液晶

### 1. 超支化聚酯

Percec 等人<sup>[5]</sup>发现了首例向列相超支化热致液晶。该反应是在相转移催化剂的作用下,由 AB<sub>2</sub> 型的单体 10-溴-1-(4-羟基-4'-联苯)-2-(4-羟基)癸烷聚合而成,羟端基用 1-溴己烷或 1-溴辛烷烷基化成聚酯。聚合物经 DSC(差示扫描量热法)和偏光显微镜表征,为向列相液晶,聚合物由于构象异构,而形成棒状的介晶基元。这种合成方法对后来众多超支化聚合物的合成提供了很好的思路。后来,该作者又系统研究了介晶基元和柔性链对液晶相稳定的作用,从而提出了使液晶相在一个宽的温度范围存在的最适合的结构<sup>[6]</sup>。发现液晶相温度范围最宽的超支化聚合物其 AB<sub>2</sub> 型单体为 **1**,且末端柔性链 X 为  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 。



张海良等<sup>[7]</sup>合成了不同联苯类液晶基元,对超支化聚羟甲基醚进行改性。改性超支化聚羟甲基醚表现出液晶性,为向列型液晶,不同联苯类液晶基元对改性超支化聚羟甲基醚液晶性有较大的影响。

### 2. 超支化聚酯

Jin 的小组<sup>[8,9]</sup>合成了超支化芳香聚酯,为向列相液晶。超支化的芳香聚酯若全部由刚性单元组成则不能形成液晶相,必须在介晶基元之间引入柔性

链,使刚性基团能够自由地排布,以形成刚棒状或是碟状等的介晶基元,才能形成液晶相。对聚合物作热分析时发现:若聚合物端基为羧基,则能形成热致液晶;若将端基全部酯化,则不能形成液晶。这是因为所有羧基都是连结在芳环上的,这样的氢键力能产生足够长和刚性的棒状结构来稳定液晶构象,而酯基不能提供这样的氢键力。

曹胜光等<sup>[10,11]</sup>也合成了向列相的超支化液晶聚酯,液晶区宽为 51.2 。

### 3. 树状聚醚/聚酯

Percec 等<sup>[12]</sup>报道了用收敛法合成树枝状聚醚/聚酯,其单体是 13-羟基-1-(4-羟基苯基)-2-(4-羟基-4-对三联苯)-十三烷和溴代烷烃。端基为  $-\text{OH}$  的产物,其第一代和第二代发现向列相结构,第三代和第四代产物在结晶相出现之前出现了向列相和近晶相的液晶相。可以看出随着代数的增加,形成液晶相的比例增加,结晶相的比例减少,相转变温度也有所提高。

Bao 等<sup>[13]</sup>合成了树状聚醚,其树状中心为聚苯乙烯撑,锥形单体为 3,4,5-三烷氧基苯醚,得到向列相液晶。

### 4. 碳硅烷树枝状液晶

张其震等用发散法合成的以四碳硅烷为核心,周边为己氧基偶氮苯介晶基元<sup>[14-16]</sup>或丁氧基偶氮苯介晶基元<sup>[17,18]</sup>的树状碳硅烷液晶,其一至三代树状分子均为向列相。其中含丁氧基偶氮苯的一代<sup>[19]</sup>、二代<sup>[20]</sup>和含己氧基偶氮苯的一代<sup>[15]</sup>树枝状高分子分别观察到向错强度  $S = +2, +3/2$  的稳定高强向错现象,这是在树枝状高分子中首次观察到高强向错。另外含 4-丁氧基偶氮苯的一代<sup>[18]</sup>、二代<sup>[21]</sup>和含 4-己氧基偶氮苯的一代<sup>[22]</sup>树状分子,其光致变色速率是含同一偶氮基元的光致变色液晶聚硅氧烷的  $10^7$  倍。因此在光电信息存储、光放大、光计算、分子开关等方面有应用前景。此外,张其震等还用发散法合成了以季戊四醇<sup>[23]</sup>或肌醇<sup>[24]</sup>为核的含硅碳的树枝状高分子也显示向列相。

## 三、近晶型树枝状液晶

### 1. 树状聚醚/聚酯

除了在上文中提到过 Percec 等用收敛法合成树枝状聚醚/聚酯可以得到近晶型液晶产物<sup>[12]</sup>外, Hult 等<sup>[25,26]</sup>合成了树状聚芳酯,介晶基元是苯甲酸酯取代联苯或硝基取代联苯,接在树状化合物的端基官能团上,得到的树状液晶能形成 SmA\* (手性近晶 A

相)和  $SmC^*$  (手性近晶 C 相),且具有铁电性,后者还具有非线性光学性质。

## 2. 碳硅烷树枝状液晶

张其震等合成的液晶碳硅烷树枝状化合物,介晶基元为 4-硝基偶氮苯或 4-(2-甲基丁氧基)联苯,间隔基为 6 个亚甲基。通过 DSC、偏光显微镜和 X 射线衍射的分析,两者均出现近晶型液晶,前者还出现向列相,而后者出现胆甾相<sup>[27,28]</sup>。其中,周边含 12 个或 36 个吸电性端基 4-硝基偶氮苯介晶基元的一、二代树状碳硅烷,是首次报道出现  $S_E$  相的液晶树状物<sup>[29,30]</sup>。此外,张其震等<sup>[31]</sup>还合成了以季戊四醇为核,以 12 个硝基偶氮苯为端基的含硅碳树枝状高分子,也显示  $S_E$  相。

Frey 等<sup>[32]</sup>合成了树枝状聚碳硅烷,含 36 个功能性端基,介晶基元为 1-氰基 4-丁氧基联苯,在 17—128 的温度范围内呈近晶 A 相。

Shibaev 等<sup>[33]</sup>合成了第一到第五代树状甲基取代聚碳硅烷,介晶基元为氰基联苯。其中第一至第四代均为层状结构,形成近晶 A 和近晶 C 相,第五代化合物则存在两种层次的自组装,不仅形成近晶相的层状结构,而且形成超分子柱状结构。作者还用原子力显微镜研究了第五代化合物从单个大分子层到数微米厚度的微观结构<sup>[34]</sup>。在不同底物上观察到了单分子层上的矩形和六边形结构。

## 3. 聚丙烯亚胺树枝状化合物

Meijer 等<sup>[35]</sup>报道了将介晶基元接在聚丙烯亚胺的分子周围而形成树枝状大分子(图 1,  $R_1$ ),分支单元为末端带氰基联苯的长链烷氧基,以酰胺键与树状中心的聚丙烯亚胺相连。其热行为与间隔基团长度有关,5 个亚甲基重复单元时为  $g S_A I$ ,10 个重复单元则为  $K S_A I$ 。液晶相温度范围则随树状分子代数的增加而变宽。

Yonetake 等<sup>[36]</sup>报道了结构同为聚丙烯亚胺的树状分子,但其分支以 C—N 键与树状中心相连(图 1,  $R_2$ )。偏光显微镜下的焦锥扇形结构证明了化合物是近晶型液晶,液晶相的温度范围随着树枝状化合物代数的增加和柔性间隔基长度的增加而变宽。

Meijer 等<sup>[37]</sup>还将  $\pi$  键共轭的聚苯乙烯撑低聚物接在聚丙烯亚胺的树状分子的外围分支上,同样得到近晶型液晶。

Serrano 等<sup>[38]</sup>也报道过聚丙烯亚胺树枝状化合物,当末端连接的是单根脂肪链时,化合物呈近晶 A 相或近晶 C 相。

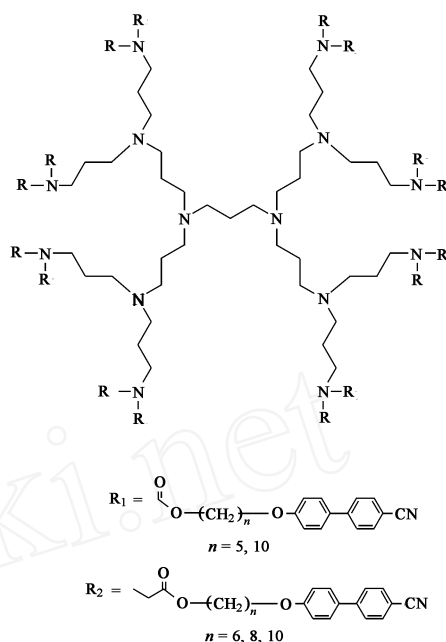


图 1 末端氰基联苯修饰的聚丙烯亚胺树枝状化合物

Fig. 1 Cyanobiphenyl-functionalized poly(propylene imine) dendrimers

## 4. 聚酰胺-胺树状化合物

Serrano 等合成了 PAMAM 树枝状化合物,当其外围的每一个介晶基元上只连接一根脂肪链时,化合物倾向于平行面的排列,所以得到近晶 A 和近晶 C 型液晶。然而当其介晶基元上连接 2 或 3 根脂肪链时,化合物以放射状排列,形成柱状的构象(Col<sub>H</sub>)<sup>[38-41]</sup>。与接着相同的介晶基元的聚丙烯亚胺相比,聚酰胺由于其氢键作用,分子刚性大,所以液晶相温度范围更宽,  $T_c$  更高。

其他合成过近晶相树状液晶的课题组还有: Deschenaux 等<sup>[42]</sup>报道了含富勒烯和二茂铁的树状化合物。

## 四、柱状六方相液晶

### 1. 氟化作用对树枝状化合物自组装的影响

Percec 等<sup>[43]</sup>设计、合成了 3,4,5-三烷氧基苯醚树状化合物,树状中心为乙氧基并且包含端羟基时得到的化合物 12-AG  $n$ EO-OH,对其烷基进行氟化时,产生了稳定的  $h$  相。同样在树状中心为冠醚以及树状中心为若干烷氧基长链的树枝状化合物上,在其锥形嵌段的烷基上经过氟化作用,化合物也表现出了热致六方柱状液晶相<sup>[44,45]</sup>。氟化后产生的氢键作用,使锥形树状单体单元更易自组装成超分子柱状结构,而形成  $h$  相。他们还用电子显微镜

的方法给出超分子结构确定的构象,证实了先前由X射线衍射实验提出的假设模型<sup>[46]</sup>。另外,Ringsdorf等人<sup>[47]</sup>报道了氟烷基化碟状分子对产生 $h$ 相的稳定性的影响。

## 2. 树枝状聚苯醚

Percec等设计、合成了以 $AB_2$ 型树状单体3,4-二苯醚、3,5-二苯醚以及 $AB_3$ 型单体3,4,5-三苯醚为重复单元的树枝状聚醚。这些树枝状化合物嵌段为以下形状:锥形、双锥形、半碟形、碟形、圆锥形、半球形和球形。其中3,4二取代系列的化合物单分子嵌段自组装为锥形,其超分子结构为球形,形成三维的立方格子 $Pm\bar{3}n$ ;而3,5二取代系列的化合物单分子嵌段自组装为碟形结构,其超分子结构为圆柱形,形成二维的柱状六方格子 $p6mm$ <sup>[48]</sup>。

## 3. 聚合物接上树状中心得到的 $h$ 相

3,4,5-三(6-烷氧基-2-萘基)苯甲酸和3,4,5-三(4-(4'-十二烷氧基苯)氧基)苯甲酸以及它们的-羟基酯都是 $h$ 相树枝状液晶。它们相应的甲基丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯,即在树枝状化合物中心接上长的柔性链段,经DSC、偏光显微镜及XRD表征,也是 $h$ 相树枝状液晶<sup>[49]</sup>。

## 4. 3,4,5-三烷基取代苯甲酸盐

3,4,5-三烷基取代苯甲酸盐(碱金属盐)低温下自组装成二维的柱状六方格子,高温时自组装为球形超分子结构,形成三维的立方格子<sup>[50]</sup>。

## 5. 超分子和大分子混合物共组装为新的 $h$ 相超格子

3,4,5-三取代苯甲酰胺,当苯环上为烷氧基取代时是 $h$ 相,当其中一个烷氧基换为聚甲基丙烯酸酯时为向列相。有趣的是,两种化合物混合在一起时产生了新的 $h$ 相,新六方相格子的尺寸是原来的两倍<sup>[51]</sup>。

其他合成过柱状六方液晶相树枝状化合物的课题组还有Lehn课题组,合成了树枝状4,5-二(烷氧基)邻苯二甲酰肼<sup>[52]</sup>。

Meier课题组<sup>[53]</sup>合成的聚二苯乙烯树状化合物,在刚性的中心结构外围接上直链烷基。其第一、二代树状分子得到柱状六方相。该化合物良好的光化学、光物理性能以及荧光猝灭性能使其在材料科学中占一席之地,可以应用在光阻材料、光学分子开关、非线性光学材料以及多种光电器件上<sup>[54]</sup>。

Lee课题组<sup>[55]</sup>研究的无规线团-刚棒-无规线团ABC三嵌段聚酯,当软段聚氧乙烯的聚合度较高时,

会出现柱状六方液晶相。

Donnio等<sup>[56]</sup>将2-烷氧基-二苯乙烯酯与3-氨基丙基-丁二胺反应,合成了刚性液晶基元作为树状大分子的骨架而区别于其他中心相对柔性的树状大分子,其分支的合成则结合了收敛-发散的方法。所得到的这种8个分支的树状分子为柱状六方相。

## 五、柱状四方相液晶

### 1. 3,4,5-三烷基取代苯甲酸盐

3,4,5-三烷基取代苯甲酸盐当碱金属为钠时,低温下自组装为矩形圆柱 $c2mm$ 格子,这是首次在树枝状液晶分子中发现 $c2mm$ 格子<sup>[50]</sup>。

### 2. 3,4,5-三烷氧基取代苯醚树状化合物

Percec等<sup>[57]</sup>合成的3,4,5-三烷氧基苯醚树状化合物,烷基末端氟化,然后对树状中心进行不同推电子和吸电子基团的取代,当该基团为吸电子基时,超分子结构自组装为 $c2mm$ 的中心柱状四方结构;而带推电子基的树状结构与带吸电子基树状结构的聚合物混合时,这样既带推电子基又带吸电子基的复杂结构自组装为 $p2mm$ 的简单柱状四方结构。

他们<sup>[58]</sup>合成的3,4,5-三烷氧基苯甲酰胺树状分子自组装为柱状六方相结构,将其中一个分支取代上甲基丙烯酸酯结构单元并聚合。该聚合物为不完善的四圆柱束超分子结构,自组装为柱状向列相液晶。将上述树状分子及树状聚合物按不同比例混合时,聚合物为主,树状分子为客,这种主-客复合体是完善的四圆柱束超分子结构,形成长程的六边形有序,自组装成不同形态的柱状四方格子 $rs,rc$ 。

### 3. 树状卟啉化合物

Kimura等<sup>[59]</sup>合成了树状卟啉化合物,经XRD证明为柱状四方结构( $Col_r$ )。亚苯基刚性树状结构作为介晶基元,堆砌形成柱状结构。

## 六、立方相液晶

### 1. 树枝状聚苯醚

Percec等<sup>[60]</sup>在1997年报道了3,4,5-三苯醚为重复单元的树枝状超分子化合物(3,4,5-(3,4,5) <sup>$\pi$</sup> ) $12Gr-X$ ,其单体单元第二、三代为锥形,第四代为半球形,能自组装为热致立方相液晶 $Pm\bar{3}n$ 。由于空间位阻,第五代化合物不能合成。这是第一个球形超分子树枝状化合物自组装为 $Pm\bar{3}n$ 立方相格子的例子。产物的纯度和结构由薄层色谱、高效液相色谱、核磁共振、元素分析、MALDI-TOF-MS(基质辅

助激光解吸电离飞行时间质谱)等共同证明;DSC 和大角 X 射线衍射、小角 X 射线散射证明了化合物的液晶性及其立方相格子(图 2)。

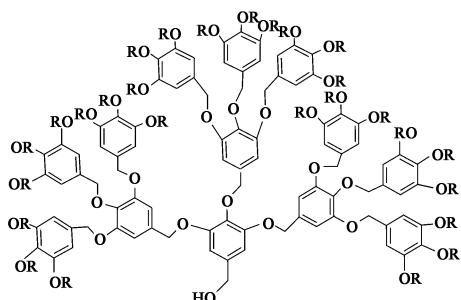


图 2 3,4,5-*r*-12GB-AGCH<sub>2</sub>OH 球形超分子树枝状化合物  
Fig.2 Spherical supramolecular dendrimer 3,4,5-*r*-12GB-AG  
CH<sub>2</sub>OH

而对于(3,4-(3,4,5)<sup>*r*</sup>)12G<sub>*n*</sub>X,第一代只是结晶<sup>[61]</sup>,第二、三、四、五代分别由 23、10、3 和 1 个单体单元自组装成一个球形,均形成  $Pm\bar{3}n$  立方相液晶<sup>[62]</sup>。

Godard 等<sup>[63]</sup>在原子论的基础上经由分子动力学模拟,研究了球状结构可能的堆积机制,提出了最合适的“各向异性机理”。该机理在有利于焓减小的“碟状堆积”和有利于熵增大的“各向同性球状堆积”中找一个平衡点,来解释相变发生在不同的温度。另外,不同格子在不同密度时自由能是完全一致的,说明首选的格子不是由堆积过程决定的。

## 2. 树枝状聚乙烯亚胺

侧链含 3,4,5-三十二烷氧基-苯甲酰基树枝状结构的聚乙烯亚胺(聚合度为 20),经 DSC、TOPM(热台偏光显微镜)证明为热致液晶;从 SAXS 出现的若干有规则的点,经计算为体心立方晶格,空间群为  $Im\bar{3}m$ ,且得到了晶胞参数<sup>[64]</sup>。TEM、ED(电子衍射)和 EDM(电子密度图像)也确证了该化合物的体心立方格子类型。由电子衍射得到的晶格参数与由 XRD 计算得到的参数一致<sup>[65]</sup>。DSC、XRD、ED、TEM 和 EDM 等的联合分析证明了超分子微树枝状结构自组装产生了“反向胶束”状结构,聚合物主链和苯甲酰侧基聚集成球状,这样的球位于体心立方晶胞的各个角落和中心处,而长链烷基放射状地连续填充在  $Im\bar{3}m$  立方格子中。

## 3. 树状聚丙烯亚胺

聚丙烯亚胺树状物端基用十二烷基脲取代得到了热致体心立方相  $Ia\bar{3}d$  液晶<sup>[66]</sup>。其结构是 24 个几乎球形的、多阳离子的树状实体排列在轴上,组成

回旋的骨架,而脂肪链穿插在每个最小表面的两边。这样的结构才能解释第四和第五代的树状化合物,其立方晶胞尺寸几乎相同,该尺寸随温度升高而升高。这种结构是第一次报道。

## 七、四方相液晶

Percec 等<sup>[67]</sup>合成的(4-3,4,5-(3,5)<sup>2</sup>)12GB-COOH,其热行为为  $g\text{ Col}_h\text{ Cub }Pm\bar{3}n\text{ Tet}P4_2/mmm\text{ I}$ ,首次在树状大分子中发现四方相的  $P4_2/mmm$  格子。与立方相  $Pm\bar{3}n$ 、 $Im\bar{3}m$  一样, $P4_2/mmm$  是由球状超分子结构自组装的 3 维结构格子。

## 八、胆甾相树状液晶

### 1. 胆甾液晶超支化聚酰胺

Ringsdorf 等<sup>[68]</sup>合成了由联苯-对羟基苯甲酸为介晶基元、癸烷为间隔柔性链组成的超支化聚酯。然后在端基酯化上手性基团 3,4-二(2-甲基丁醇)苯甲酰氯,得到热致胆甾液晶聚酯。

### 2. 碳硅烷树状化合物

张其震等<sup>[69]</sup>以树状分子为配体,以二价铯离子为核,合成首例液晶树状分子配合物,这也是报道的首例胆甾液晶树状物。

他们还在介晶基元为 4-(2-甲基丁氧基)联苯的碳硅烷树状分子中发现胆甾液晶相<sup>[28]</sup>。

### 3. 倍半氧硅树枝状化合物

Godby 等<sup>[70]</sup>合成了倍半氧硅烷树枝状化合物,八倍半氧硅烷为合成树枝状化合物提供了一个很好的中心化合物。加以官能化,成为含有手性基元的十六乙烯基树状化合物,再连接上介晶基元芳香酯,得到的树状化合物具有手性向列相。

### 4. 聚芳香乙炔树状化合物

Percec 等<sup>[71]</sup>合成了聚 2-乙炔基-9-取代咪唑和聚 3-乙炔基-9-取代咪唑。当取代基为 3,4,5-三烷氧基苯醚时,聚合物 poly(2ECz) 出现纹影织构,为向列相液晶;当取代基为 3,4,5-三(S)-(2-甲基丁氧基)苯醚时,聚合物 poly(2ECz<sup>\*</sup>) 出现平面织构,为手性向列相液晶;其共聚物 poly(2ECz<sup>\*</sup>-co-2ECz) 也是手性向列相液晶。

### 5. “两相”树状超分子液晶

Saez 等<sup>[72]</sup>合成了既能出现手性向列相,又能出现近晶相的“两相”树状液晶。他们的分子设计是在中心分隔基团的两边,分别连上会出现手性向列相的带手性中心的介晶基元和将出现近晶相的非手性

介晶单元。最终合成的多种树状化合物随着温度的提高会依次出现近晶相、胆甾相,最后才进入各向同性的液态。

### 九、树状液晶高分子的自组装

树状液晶分子自组装成液晶的过程,是将以下两个对立的趋势结合在一起:(1)结构不对称的单元,这种单元将优先于各向异性地排列(热焓增大);(2)柔性的树枝状结构,这些分支趋于放射性各向同性排列,导致假球状形态(熵增大)。介晶的本质因此而高度依赖于焓/熵平衡、不同构成块的大小和化学不相容程度、介晶单元的结构和在树状物中的位置。

有关树状液晶高分子自组装机理的研究工作集中在五倍子酸、羧酸酯、冠醚以及分子外围长的烷基链等方面。氢键作用是树状大分子自组装的动力之一,含冠醚的树状分子要考虑金属络合的作用;外围带上相应官能团时,还要考虑憎水和憎氟的作用。

树状分子由于外围取代度的不同,而形成了不同的形态(包括楔形和圆锥形),于是形成圆柱或球状的聚集态结构。而这个超分子聚集态结构结合成更大的结构时,圆柱形超分子结构形成柱状六方相,球形超分子结构形成立方相,如图 3 所示。因而决定超分子树枝状化合物形状和尺寸的唯一参数是树状分子锥形的角度  $\Delta$ <sup>[73]</sup>。这个几何特征决定这些分子是否能自组装成球形或圆柱形,同时决定球形或圆柱形的尺寸大小和液晶相的转变,而这个参数

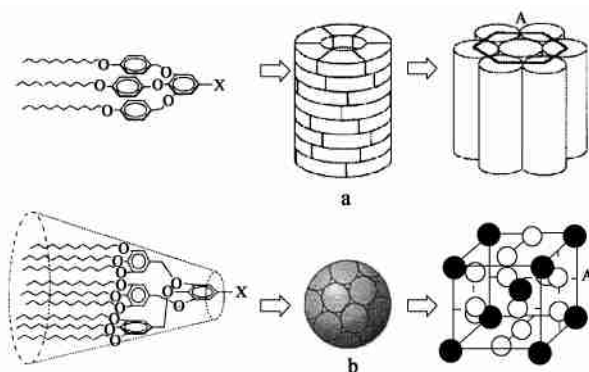


图 3 (a) 树状分子自组装为圆柱形超分子结构,形成柱状六方液晶相;(b) 树状分子自组装为球形超分子结构,形成立方液晶相

Fig. 3 (a) Self-assembly of dendrons into a supramolecular cylindrical dendrimer and the columnar hexagonal LC supramolecular assembly; (b) Self-assembly of dendrons into a spherical supramolecular dendrimer and the cubic LC supramolecular assembly

是由化学结构设计和温度共同控制的。

#### 1. 聚合度的改变对液晶相的影响

将 12G2-AG<sup>[60]</sup> 反应连接上苯乙烯和甲基丙烯酸,聚合得到 12G2-AG-PS 和 12G2-AG-PMA<sup>[74]</sup>。当聚合物的聚合度较小 ( $DP = 5$ ) 时,12G2-AG-PS 和 12G2-AG-PMA 分别有 20 和 15 个连接在聚合物主链上的树枝状单体自组装成球形,最终形成立方相液晶;当聚合度较大时,两个连接在聚合物主链上的树枝状单体自组装成圆柱形的薄片,形成  $h$  相,聚合物主链则采取几乎完全伸直的构象,穿过圆柱体的中心。

#### 2. 树枝状化合物代数对液晶相的影响

3,4,5-三取代苯醚的树枝状化合物<sup>[75,76]</sup>,第一代和第二代树枝状化合物(4-3,4,5)12G1-X 和(4-(3,4,5)<sup>2</sup>)12G2-X 的树状单体扇形角度 分别为  $90^\circ$  和  $180^\circ$ ,分别自组装成四分之一和二分之一圆柱形碟状薄片,形成  $p6mm$  的  $h$  相;第三代和第四代(4-(3,4,5)<sup>3</sup>)12G3-X 和(4-(3,4,5)<sup>4</sup>)12G4-X,树状单体圆锥形角度 分别为  $60^\circ$  和  $180^\circ$ ,分别自组装为六分之一和二分之一一个球形,而形成  $pm\bar{3}n$  的立方相液晶。

二取代苯醚也有类似的结构<sup>[77]</sup>。第二、三、四代化合物(3,4-3,5)12G2-X,(3,4-(3,5)<sup>2</sup>)12G3-X 和(3,4-(3,5)<sup>3</sup>)12G4-X,树状单体分别自组装为四分之一、三分之一和一个圆柱形的碟状薄片,形成  $p6mm$  的  $h$  相;第五代树状单体自组装为五分之一一个球形,形成  $Pm\bar{3}n$  的立方相液晶。

#### 3. 树枝状分子中心官能团不同对液晶相的影响

在二取代和三取代苯醚的树枝状化合物中,Percec 等<sup>[48]</sup>发现将中心官能团酯基换为羧基,液晶相发生变化。例如(3,4-(3,5)<sup>3</sup>)12G4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 酯基换为羧基(3,4-(3,5)<sup>3</sup>)12G4-COOH,原来  $p6mm$  的  $h$  相重新自组装为  $Im\bar{3}n$  的立方相液晶;而(4-3,4,5-3,5)12G2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 转变为(4-3,4,5-3,5)12G2-COOH,原来  $p6mm$  的  $h$  相重新自组装为  $Im\bar{3}m$  的立方相液晶。

#### 4. 树枝状分子末端官能团不同对液晶相的影响

Techierske 等<sup>[78]</sup>合成的季戊四醇四苯酯类树枝状分子,当端基氟化程度不同,得到的液晶相不同:当取代一个位置的 F,为近晶相液晶;取代两个位置的 F,得柱状六方相液晶;取代三个位置的 F,得到立方相液晶。

Percec 等<sup>[79]</sup>合成的(3,4,5)<sup>2</sup>12G2-CO<sub>2</sub>Me 为立方

相液晶,然而将末端基团氟化,  $(3,4,5)^2 12F8G2-CO_2Me$  为柱状六方相液晶。

### 5. 温度对液晶相的影响

同样是二、三取代的苯醚树枝状化合物,某些化合物在温度变化时也会发生液晶相的转变<sup>[48]</sup>。例如  $(4-3,4,5-3,5) 12G2-CH_2OH$ ,在 87 °C 时是  $p6mm$  的  $h_c$  相,温度升高到 92 °C,液晶相转变为  $Pm\bar{3}n$  的立方相;而对于  $(4-3,4,5-(3,5)^2) 12G3-COOH$ ,137 °C 为  $p6mm$  的  $h_c$  相,同样温度升到 155 °C 时,液晶相转变为  $Pm\bar{3}n$  的立方相。

## 十、结 语

树状聚合物展示了清晰的结构,可以控制分支的数目。这种结构形式产生了实际上是单分散的系统,端基数目因此可以更好地控制,从而得到更精确的结构。而且树枝状液晶聚合物的出现有望解决作为结构材料使用的主链型液晶聚合物在非取向方向上力学强度差的缺点,它具有单一的分子量,可望进行分子水平的控制,实现液晶高分子的“分子工程”。树状高分子液晶已经成了高分子液晶家族中的一个新成员,正引起液晶学术界越来越多的兴趣和重视。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. *Polym. J.*, 1985, 17: 117—132
- [ 2 ] Hawker C J, Frechet J M J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 7638—7647
- [ 3 ] Kim Y H, Webster O W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 4592—4593
- [ 4 ] 韩巧荣(Han Q R), 夏海平(Xia H P), 丁马太(Ding M T). *化学通报(Chemistry)*, 2004, 2: 104—116
- [ 5 ] Percec V, Kawasumi M. *Macromolecules*, 1992, 25: 3843—3850
- [ 6 ] Percec V, Chu P, Kawasumi M. *Macromolecules*, 1994, 27: 4441—4453
- [ 7 ] 贺小华(He X H), 张海良(Zhang H L), 王霞瑜(Wang X Y). *湘潭大学自然科学学报(Natural Science Journal of Xiangtan University)*, 2002, 24(1): 41—44
- [ 8 ] Hahn S W, Yun Y K, Jin J I. *Macromolecules*, 1998, 31: 6417—6425
- [ 9 ] Choi S H, Lee N H, Cha S W, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 2138—2147
- [ 10 ] 曹胜光(Weng S G), 翁家宝(Weng J B), 林雪芳(Lin X F). *液晶与显示(Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays)*, 2002, 17(5): 353—357
- [ 11 ] 曹胜光(Cao S G), 翁家宝(Weng J B), 董炎明(Dong Y M). *厦门大学学报(自然科学版)(Journal of Xiamen University (Nature Science))*, 2000, 39(sup1.): 83—84
- [ 12 ] Percec V, Chu P, Ungar G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117: 11441—11454
- [ 13 ] Bao Z, Amundson K R, Lovinger A J. *Macromolecules*, 1998, 31: 8647—8649
- [ 14 ] 张其震(Zhang Q Z), 刘建强(Liu J Q), 殷晓颖(Yin X Y)等. *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2003, 24(9): 1704—1707
- [ 15 ] 张其震(Zhang Q Z), 刘建强(Liu J Q), 殷晓颖(Yin X Y)等. *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2003, 24(10): 1887—1891
- [ 16 ] 张其震(Zhang Q Z), 殷晓颖(Yin X Y), 王大庆(Wang D Q)等. *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2004, 25(1): 170—173
- [ 17 ] 张其震(Zhang Q Z), 殷晓颖(Yin X Y), 王大庆(Wang D Q)等. *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2003, 61(4): 619—624
- [ 18 ] 张其震(Zhang Q Z), 刘建强(Liu J Q), 殷晓颖(Yin X Y)等. *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2003, 61(7): 1108—1113
- [ 19 ] 张其震(Zhang Q Z), 刘建强(Liu J Q), 殷晓颖(Yin X Y)等. *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2002, 60(12): 2232—2237
- [ 20 ] 张其震(Zhang Q Z), 刘建强(Liu J Q), 殷晓颖(Yin X Y)等. *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2003, 61(3): 416—421
- [ 21 ] 张其震(Zhang Q Z), 刘建强(Liu J Q), 张静智(Zhang J Z). *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2004, 62(3): 317—323
- [ 22 ] 张其震(Zhang Q Z), 刘建强(Liu J Q), 殷晓颖(Yin X Y)等. *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2004, 25(7): 1368—1372
- [ 23 ] 唐新魏(Tang X W), 张其震(Zhang Q Z), 周其凤(Zhou Q F). *现代化工(Modern Chemical Industry)*, 2004, 24(5): 31—33
- [ 24 ] 于志军(Yu Z J), 张其震(Zhang Q Z), 周其凤(Zhou Q F). *现代化工(Modern Chemical Industry)*, 2003, 23(3): 28—30
- [ 25 ] Busson P, Iher H, Hult A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 9070—9071
- [ 26 ] Busson P, Ortegren J, Ihre H, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 1663—1671
- [ 27 ] 张其震(Zhang Q Z), 孙继润(Sun J R), 崔利(Cui L)等. *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1997, 18(1): 158—159
- [ 28 ] 张其震(Zhang Q Z), 孙继润(Sun J R), 王大庆(Wang D Q)等. *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1998, 19(7): 1175—1177
- [ 29 ] 张其震(Zhang Q Z), 盛昕(Sheng X), 殷晓颖(Yin X Y)等. *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2003, 61(9): 1478—1483
- [ 30 ] 张其震(Zhang Q Z), 盛昕(Sheng X), 殷晓颖(Yin X Y)等. *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2004, 25(5): 988—990
- [ 31 ] Tang X D, Zhang Q Z, Li A X, et al. *Chinese J. Chem.*, 2004, 22(9), 1034—1038
- [ 32 ] Frey H, Lorenz K, Holter D, et al. *Polym. Prepr.*, 1996, 37: 758—759
- [ 33 ] Ponomarenko S A, Boiko N I, Shibaev V P, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 5549—5558

- [34] Bonomarenko S A, Boiko N I, Shibaev V P. *Langmuir*, 2000, 16: 5487—5493
- [35] Bears M W P L, Sontjens S H M, Fischer H M, et al. *Chem. Eur. J.*, 1998, 4: 2456—2466
- [36] Yonetake K, Masuko T. *Macromolecules*, 1999, 32: 6578—6586
- [37] PrecupBlaga F S, Schenning A P H J, Meijer E W. *Macromolecules*, 2003, 36: 565—572
- [38] Marcos M, Omenat A, Serrano J L. *C. R. Chimie*, 2003, 6: 947—957
- [39] Barbera J, Marcos M, Serrano J L. *Chem. Eur. J.*, 1999, 5: 1834—1840
- [40] Marcos M, Gmenez R, Serrano J L, et al. *Chem. Eur. J.*, 2001, 7: 1006—1013
- [41] Donnio B, Barbera J, Gmenez R, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 370—381
- [42] Dardel B, Deschenaux R, Even M, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 5193—5198
- [43] Percec V, Schlueter D, Kwon Y K, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 8807—8818
- [44] Percec V, Johansson G, Ungar G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 9855—9866
- [45] Johansson G, Percec V, Ungar G, et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 646—660
- [46] Hudson S D, Jung H T, Percec V, et al. *Science*, 1997, 278: 449—452
- [47] Dahn U, Erdelen C, Ringsdorf H, et al. *Liq. Cryst.*, 1995, 19: 759—764
- [48] Percec V, Cho W D, Ungar G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 1302—1315
- [49] Percec V, Schlueter D, Ungar G, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 1745—1762
- [50] Percec V, Holerca M N, Uchida S, et al. *Chem. Eur. J.*, 2002, 8: 1106—1117
- [51] Percec V, Ahn C H, Bera T K, et al. *Chem. Eur. J.*, 1999, 5: 1070—1083
- [52] Suarez M, Lehn J M, Zimmerman S C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 9526—9535
- [53] Meier H, Lehmann M, Kolb U. *Chem. Eur. J.*, 2000, 6: 2462—2469
- [54] Lehmann M, Fischbach I, Spiess H W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 772—784
- [55] Lee M, Lee D W, Cho B K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 13258—13259
- [56] Gehringer L, Guilon D, Donnio B. *Macromolecules*, 2003, 36: 5593—5601
- [57] Percec V, Godde M, Bera T K, et al. *Nature*, 2002, 419: 384—387
- [58] Percec V, Bera T K, Godde M, et al. *Chem. Eur. J.*, 2003, 9: 921—935
- [59] Kimura M, Saito Y, Ohta K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 5274—5275
- [60] Balagurusamy V S K, Ungar G, Percec V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 1539—1555
- [61] Percec V, Ahn C H, Cho W D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 8619—8631
- [62] Percec V, Cho W D, Moller M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 4249—4250
- [63] Li Y, Lin S T, Goddard W A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 1872—1885
- [64] Yearley D J P, Ungar G, Percec V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 1684—1689
- [65] Duan H, Hudson S D, Ungar G, et al. *Chem. Eur. J.*, 2001, 7: 4134—4141
- [66] Tsiourvas D, Stathopoulou K, Sideratou Z, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 1746—1750
- [67] Ungar G, Liu Y, Zeng X, et al. *Science*, 2003, 299: 1208—1211
- [68] Bauer S, Fischer H, Ringsdorf H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, 32: 1589—1591
- [69] 张其震 (Zhang Q Z), 孙继润 (Sun J R), 王大庆 (Wang D Q) 等. *高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1998, 19(5): 827—829
- [70] Saez I M, Godby J W, Richardson R M. *Chem. Eur. J.*, 2001, 7: 2758—2764
- [71] Percec V, Obata M, Redick J G, et al. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2002, 40: 3509—3533
- [72] Saez I M, Godby J W. *Chem. Eur. J.*, 2003, 9: 4869—4877
- [73] Ungar G, Percec V, Holerca M N, et al. *Chem. Eur. J.*, 2000, 6: 1258—1266
- [74] Percec V, Ahn C H, Ungar G, et al. *Nature*, 1998, 391: 161—164
- [75] Percec V, Cho W D, Mosier P E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 11061—11070
- [76] Percec V, Cho W D, Ungar G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 10273—10281
- [77] Percec V, Cho W D, Ungar G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 1598—1602
- [78] Cheng X H, Diele S, Tschierske C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 592—595
- [79] Percec V, Godde M, Johansson G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42: 4338—4342