

液晶聚合物材料的红外光谱表征^{*}

孙胜童 汤 慧 武培怡^{**}

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

摘 要 红外光谱以高选择性、无破坏性以及高超的分辨和实时跟踪能力成为从分子水平研究液晶聚合物的重要分析手段,而偏振二向色技术、时间分辨步扫描技术和二维相关分析技术的发展进一步提高了红外光谱分析复杂液晶聚合物的能力。本文介绍了传统傅里叶变换红外光谱及各种新型光谱分析技术(主要是二维相关技术)对液晶聚合物材料表征的研究进展,特别是对于液晶聚合物分子氢键、共聚和共混物相容性以及外场(温度、电场、光场、应力场)作用下液晶分子取向等的研究,并分别进行了具体的应用实例分析。

关键词 液晶聚合物 偏振红外光谱 时间分辨红外光谱 二维相关红外光谱 外场扰动 液晶取向
中图分类号: O631.6; O657.33; O753+.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)01-0182-18

FT-IR Characterization of Liquid Crystalline Polymers

Sun Shengtong Tang Hui Wu Peiyi^{**}

(The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Infrared spectroscopy (IR) is a well-established nondestructive method for highly selective identification and real-time tracing of LCPs chemical species. Additionally, the development of polarized IR, time-resolved IR and two-dimensional correlation IR gives more information about LCPs. In this review, current progress in characterization of LCPs by traditional FT-IR and novel spectra analysis technologies (mainly two-dimensional correlation analysis) is presented, especially in the investigation of hydrogen-bonds in LCPs, compatibility of liquid crystalline copolymers and blends, and orientation behaviors upon different perturbations (temperature, electric field, light, strain). Concrete examples in each case are also presented here helping illustrate the applications of different infrared spectral analysis methods.

Key words liquid crystalline polymers (LCPs); polarized infrared spectroscopy; time-resolved infrared spectroscopy; two-dimensional correlation infrared spectroscopy; perturbation; liquid crystalline orientation

Contents

1 Introduction

1.1 Liquid crystalline polymers

1.2 Infrared spectroscopy (IR) and two-dimensional correlation infrared spectroscopy (2DIR)

2 FT-IR characterization of liquid crystalline polymers

2.1 IR and 2DIR studies on hydrogen-bonds in LCPs

2.2 IR studies on the compatibility of liquid crystalline copolymers and blends

2.3 IR and 2DIR studies on the structure variation of LCPs upon different perturbations

3 Concluding remarks

1 背景介绍

1.1 液晶聚合物

收稿: 2008 年 4 月, 收修改稿: 2008 年 5 月

* 国家杰出青年基金项目 (No. 20425415)、国家自然科学基金项目 (No. 20490220, 20573022, 20774022)、国家重点基础研究专项经费 (No. 2005CB623800)、上海市科委学科带头人项目 (No. 07XD14002) 和教育部博士点基金项目 (No. 20050246010) 资助

** 通讯联系人 e-mail: peiyiwu@fudan.edu.cn

所谓液晶指的是这样一类物质,它在受热熔融或溶剂溶解后,虽然失去固态物质的刚性,获得液态物质的流动性,但仍然部分保持着晶态物质分子的有序排列,从而在物理性质上呈现各向异性,形成一种兼有晶体和液体部分性质的过渡态,称为液晶态^[1]。液晶首先由奥地利植物学家 Friedrich Reinitzer^[2]于 1888 年发现,而后德国物理学家 Otto Lehmann^[3]采用热台偏光显微镜进行了观测并正式提出了“液晶”这一名称。

液晶聚合物是在一定条件下以液晶相态存在的高聚物。与其他聚合物相比,它拥有液晶相所特有的分子取向序和位置序;与小分子液晶相比,它又有高分子量的特性,这导致液晶聚合物表现出优异的各向异性以及加工方便和分子设计的灵活性。液晶聚合物按结构大致分为主链型和侧链型两类,前者通常用作高强高模材料,后者主要用作光电响应等物理功能材料^[4]。按形成条件来分液晶聚合物与小分子液晶相同也可为热致型和溶致型。热致液晶聚合物由液晶聚合物本体形成,温度是诱导液晶相形成的主要原因。而溶致液晶聚合物通常由两性聚合物分子所组成的溶液形成,除温度外,浓度也是诱导液晶相形成的重要因素^[5]。

近年来对液晶聚合物的研究日益深入,液晶聚合物在生物膜、超分子组装、平板显示、高强纤维、信息存储以及纳米材料模板合成等领域得到了广泛的应用。同时,液晶聚合物的表征方法也在不断地丰富和完善,如较为常用的示差扫描量热分析(DSC)、偏光显微镜(POM)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)、小角中子散射(SANS)等均被用于液晶相的形成和微观结构的改变等机理的研究。

在众多的表征方法之中,红外光谱作为一种重要而多样化的表征手段,除了对液晶聚合物的结构进行表征外,还可用于研究分子内和分子间氢键、液晶相的发育机理、共混物和共聚物的相容性以及外场作用下的液晶取向等。

1.2 红外光谱及二维相关红外光谱

1800 年,赫胥尔将太阳光通过棱镜分解为彩色光带,并用温度计测量各光带的热量从而发现了红外光的存在。20 世纪人们逐渐了解了官能团的特征红外吸收频率。20 世纪 50 年代初期,商用红外光谱仪问世。1970 年傅立叶变换红外光谱仪的出现,使得红外光谱得到更为广泛的应用。

红外光谱是一种灵敏度较高且具有高选择性和

非破坏性的研究方法,特别是指纹区可以区分各种振动形式甚至异构体的存在,光谱频率对于分子成键和几何结构的改变也非常敏感,因此可以提供液晶分子结构、构象和链段运动等非常重要的信息^[6]。

通过红外光谱对液晶聚合物体系在温度、应力等条件变化下的光谱信号进行实时监控,然后对所得结果进行相关分析就得到了二维相关红外光谱。

二维相关光谱首先由 Noda^[7-10]于 1986 年提出,它用来研究外界扰动(时间、温度、压力、浓度、电磁场效应等)下不同结构基团的光谱变化^[11]。由于不同基团对外界扰动的响应不同,二维相关光谱通过将谱峰在二维尺度上进行延展,对隐藏在常用一维谱峰下不明显的峰数目和峰位置进行了更好的区分。此外,二维相关光谱特别引人关注的是它可以辨识出在可控特定外界条件扰动下各基团的运动顺序,从而广泛用于研究分子内和分子间的结构或构象变化^[6]。

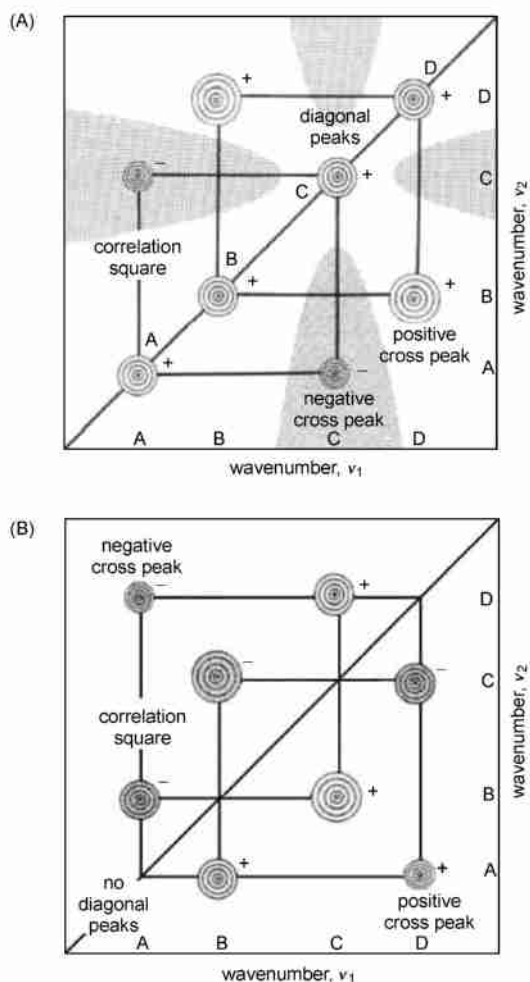


图 1 二维同步(A)及异步(B)相关光谱的框架图^[12]

Fig. 1 Schematic contour map of synchronous (A) and asynchronous (B) 2D correlation spectrum^[12]

二维相关红外光谱(2DIR)由同步谱和异步谱组成,如图1所示。同步谱是关于主对角线对称的。位于主对角线上的峰称为自动峰,自动峰总是正峰,它的强度大小代表了该处吸收峰对于微扰的敏感程度。主对角线之外的峰称为交叉峰,交叉峰可正可负,它的出现表明官能团之间存在对外扰的协同响应。交叉峰为正表示两个官能团的峰强度随外扰的变化而升高或降低的方向相同,反之亦然。

异步谱是关于主对角线反对称的,它没有自动峰,只在对角线之外存在交叉峰,代表了官能团之间是否存在强的化学作用、直接相连或成对现象。异步谱交叉峰也有正负之分,它的符号可以用来判断亚分子基团的运动次序。简单说来,对于两个吸收峰 $\nu_1 > \nu_2$,如果同步谱与异步谱符号相同则波数较大的 ν_1 先运动,符号相反则波数较小的 ν_2 先运动^[12,13]。

近来有很多将2DIR用于研究液晶体系的报道,如用于研究铁电液晶和反铁电液晶^[14-17],以及液晶寡聚物和高聚物^[18-21]。同时,许多与之相关的新概念和扰动方法相继被提出,二维分析技术也扩展到了近红外光谱(NIR)、拉曼光谱(Raman)、凝胶渗透色谱(GPC)和荧光光谱等领域,发展成为广义二维相关分析技术。

本文通过实例分析就近年来IR及2DIR用于液晶聚合物体系的研究进展进行了相关综述。

2 液晶聚合物体系的红外光谱表征

2.1 IR及2DIR用于研究液晶聚合物体系中的氢键组成

红外光谱是研究液晶聚合物体系中氢键的常用方法,这是因为红外光谱对氢键的相互作用非常敏感,谱带的频率通常随着氢键作用的强弱而发生相应的位移。

Shibaev等^[22]制备了对氨基酸水溶液存在颜色响应的手性胆甾型高分子共聚物膜(共聚物单体和氨基酸如图2所示),并通过IR研究了该高分子膜在氨基酸溶液中的氢键情况。

氢键对化学环境极其敏感,在氨基酸水溶液的作用下该共聚物高分子中本身存在的氢键极易被离子键所取代,从而引起胆甾相螺距的改变,最终导致颜色的变化。这类通过非化学作用便实现了光学响应的体系有望在生物感应器的设计中得到应用。

图3为高分子膜在精氨酸水溶液处理前后的红外光谱。在处理前,光谱中存在 $2850-2980\text{cm}^{-1}$ 的

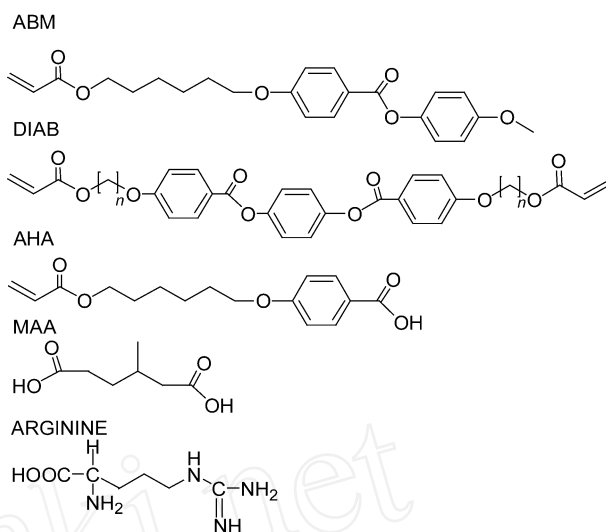


图2 用于合成胆甾液晶高分子的共聚单体(DIAB $n=6$)和氨基酸化学结构^[22]

Fig. 2 Chemical structure of the monomers used to synthesize CLC polymer (in DIAB $n=6$) and amino acid^[22]

CH_2 伸缩振动峰和 2600 及 2740cm^{-1} 所对应的与 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键二聚体的OH伸缩振动峰。精氨酸溶液处理后,出现 3360 和 3174cm^{-1} 两个新吸收峰,对应NH的伸缩振动。 2260 和 2740cm^{-1} 处峰强度大幅减小,表明基体中OH和 $\text{C}=\text{O}$ 所形成的氢键发生断裂。在 $1800-1400\text{cm}^{-1}$ 区域,原本存在 1740cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 的强吸收峰和 1600cm^{-1} 处苯环的吸收峰,处理后形成 $1600-1660\text{cm}^{-1}$ 的光谱重叠区域,经分析应为NH的弯曲振动及已反应COOH的吸收峰。IR很好地证明了该液晶高分子膜被精氨酸溶液处理后精氨酸在聚合物中扩散所引起的残留^[22]。

Zhang等^[23]采用IR研究了向列型热致液晶聚酯酰胺HNATA中的氢键作用,并通过与无氢键存在的HNATH对比考查了氢键对其机械性能的影响。HNATA与HNATH的共聚组分比例如表1所示。

表1 液晶共聚物组成(HNA:羟基萘甲酸;TA:对苯二甲酸;AM:氨基苯酚;HQ:对苯二酚)^[23]

Table 1 The composition of the liquid crystalline copolymer studied (HNA: hydroxy-naphthoic acid, TA: terephthalic acid, AM: aminophenol, HQ: hydroquinone)^[23]

materials	mole percentage composition (%)			
	HNA	TA	AM	HQ
HNATA	60	20	20	
HNATH	60	20		20

图4为室温下 $2600-3600\text{cm}^{-1}$ 区域HNATA和HNATH伸缩振动区域的红外谱图,其中 3069cm^{-1}

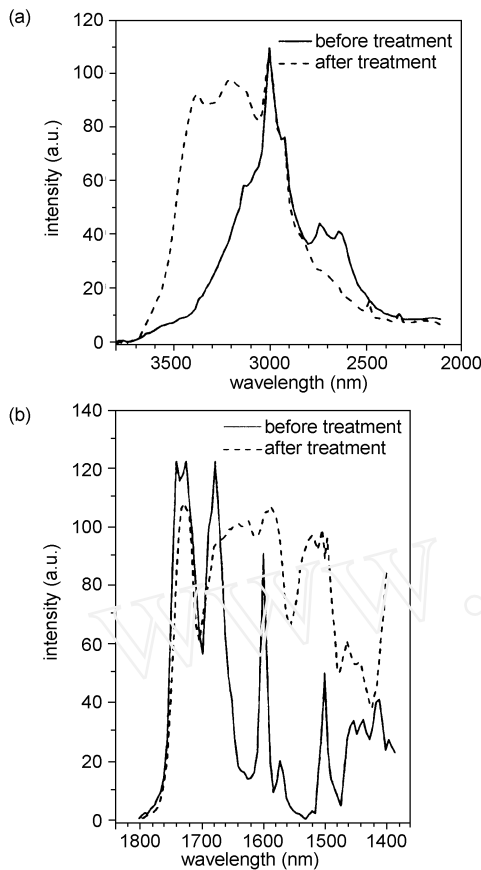


图 3 高分子膜在 10% 的精氨酸水溶液中处理前 (a) 后 (b) 的红外光谱 ($3\ 800\text{--}2\ 000\text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 800\text{--}1\ 400\text{cm}^{-1}$)^[22]

Fig. 3 IR spectra ($3\ 800\text{--}2\ 000\text{cm}^{-1}$ and $1\ 800\text{--}1\ 400\text{cm}^{-1}$) of polymer films before (a) and after (b) treatment in a 10% water solution of arginine^[22]

为 C—H 伸缩振动, $3\ 370\text{cm}^{-1}$ 为 HNATA 中 NH 伸缩振动, HNATH 中 $3\ 454\text{cm}^{-1}$ 为酯键 C=O 伸缩振动的一级倍频, 说明在 HNATA 中同样存在这样的峰, 不过被 NH 的峰所部分掩盖。

考查 HNATA 在 NH 区域的峰随温度和压力的变化得到图 5 和图 6。从图中可以看出, 随温度升高, NH 伸缩振动峰变宽, 说明了 HNATA 中 NH 所形成氢键的存在。而应力变化并没有引起 NH 伸缩振动峰形的变化, 说明 150 °C 下 NH 伸缩振动峰对应力变化并不敏感。红外光谱的变化表明向液晶聚酯中引入有限数量的氨基并不能对拉伸性能产生很大的影响^[23]。

IR 光谱对于氢键的存在具有很好的分辨能力, 但氢键的存在情况通常较为复杂, 仅利用 1DIR 并不能对体系中的所有氢键进行很好的归属和区分, 而 2DIR 恰好弥补了这方面的不足。甲壳素是一种天

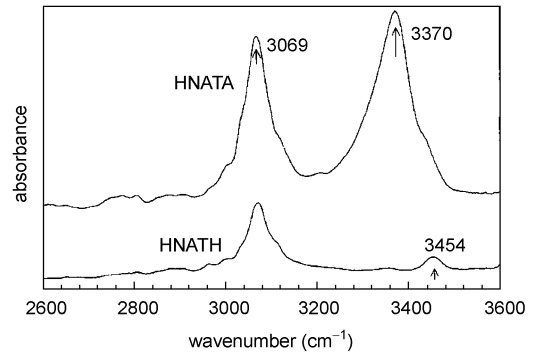


图 4 室温下 HNATA 和 HNATH 在 $2\ 600\text{--}3\ 600\text{cm}^{-1}$ 区域的红外光谱^[23]

Fig. 4 Infrared spectra of HNATA and HNATH in the range of $2\ 600\text{--}3\ 600\text{cm}^{-1}$ taken at room temperature^[23]

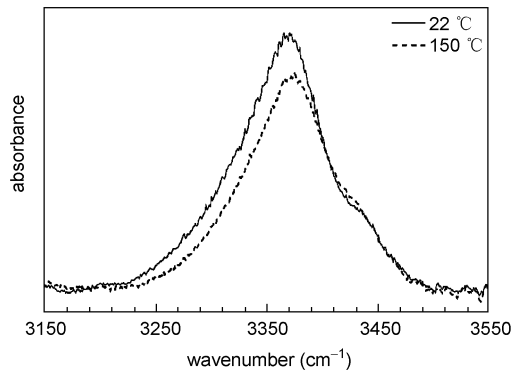


图 5 温度对于 HNATA 中 N—H 伸缩振动峰的影响^[23]

Fig. 5 The effect of temperature of the N—H stretching vibration band of HNATA^[23]

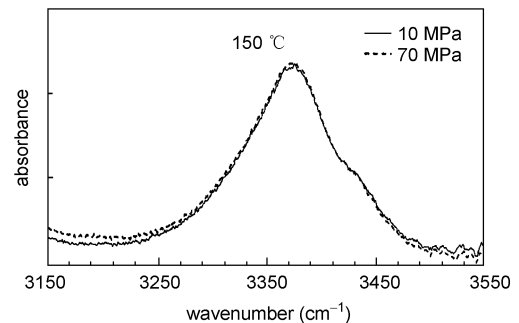


图 6 压力对于 HNATA 中 N—H 伸缩振动峰的影响^[23]

Fig. 6 The effect of stress on the N—H stretching vibration band of HNATA^[23]

然溶致液晶高分子, 酸解后的甲壳素在一定浓度下表现为一种胆甾相的结构序, 因而具有较为独特的光学各向异性。但由于甲壳素的天然惰性及难溶性, 要实现对其的合理利用就需要充分了解其结构方面的信息, 主要是氢键的结合种类及对温度

等条件的响应情况。目前已有文献通过 XRD^[24-28]和 IR^[27,29-31]对甲壳素结构进行了研究,提出了甲壳素内存在的氢键种类为:C(3)OH 与 O(5) 分子内氢键,C(6)OH 与下一个 C(6)OH 分子间氢键以及 C(6)OH 与 C=O 分子内氢键,所有的 C=O 同时与下一个单元的 NH 产生氢键键合^[32]。甲壳素结构式如图 7 所示。

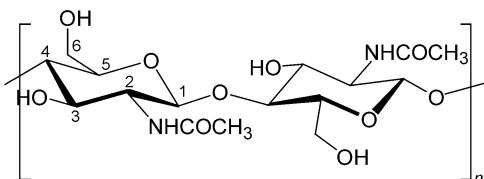


图 7 甲壳素的化学结构
Fig. 7 Structure of chitin

Yamaguchi 等^[33]采用 2DIR 对甲壳素分子内的氢键情况进行了进一步的研究,考查了升温过程中各氢键的运动次序。他们所研究的样品为手动剪切取向后的液晶甲壳素膜。图 8 为升温过程(20—180 °C)中样品的 1DIR 谱图,各谱峰随温度变化情况已在图中表明。

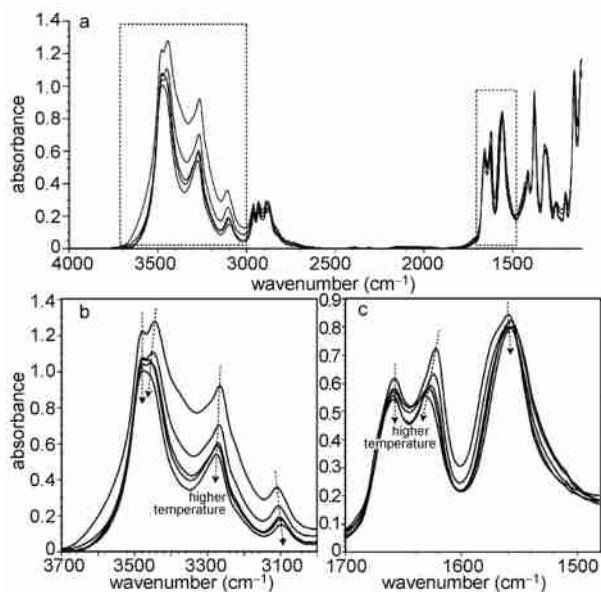


图 8 甲壳素在 4 000—1 110cm⁻¹ (a)、3 700—3 000cm⁻¹ (b)、1 700—1 480cm⁻¹ (c) 区域随温度(20—180 °C)变化的红外谱图^[33]

Fig. 8 Temperature-dependent FT-IR spectra (20—180 °C) of chitin in the 4 000—1 110 cm⁻¹ (a), 3 700—3 000 cm⁻¹ (b), and 1 700—1 480 cm⁻¹ (c) region^[33]

图 9 所示为 3 265 和 3 108cm⁻¹ (NH 伸缩振动)及 1 656 和 1 622cm⁻¹ (C=O 伸缩振动) 处峰强度随温度的变化。在 40—120 °C 之间,各峰强度都随温

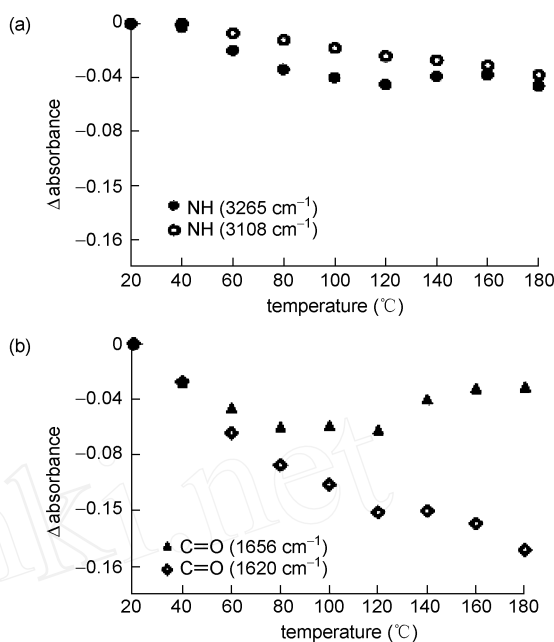


图 9 (a) 3 265、3 108cm⁻¹ (b) 1 656、1 620cm⁻¹ 处峰吸光度随温度的变化^[33]

Fig. 9 Absorbance variations (A(T) - A(20 °C)) at 3 265 and 3 108cm⁻¹ (a), 1 656 and 1 620 cm⁻¹ (b)^[33]

度升高而降低。而 120 °C 以上,峰强发生较大变化,可能是连接基的旋转或者主链的运动所致。为了研究各部分的变化情况,他们分别在上述两个温度范围内进行了二维相关分析。

图 10 为 40—120 °C 范围内 3 700—3 000cm⁻¹ 区域的二维同步相关谱图。从同步谱图可以看到两个

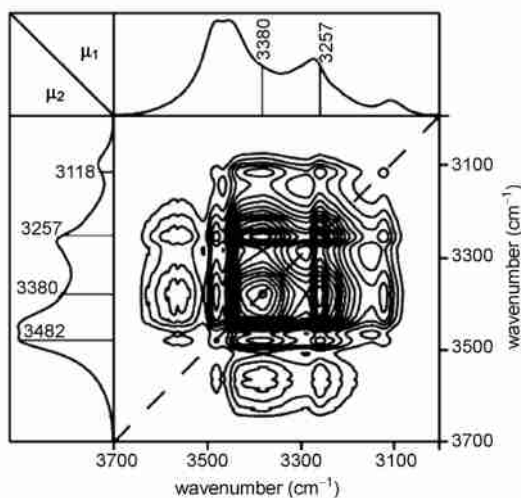


图 10 40—120 °C 下 3 700—3 000cm⁻¹ 区域二维同步相关谱图^[33]

Fig. 10 Synchronous 2D correlation spectrum in the 3 700—3 000cm⁻¹ region (40—120 °C)^[33]

主要的自动峰位于 ($3\ 380, 3\ 380\text{cm}^{-1}$) 和 ($3\ 257, 3\ 257\text{cm}^{-1}$), 表明 OH 与 NH 伸缩振动对温度变化较为敏感。 ($3\ 380, 3\ 257\text{cm}^{-1}$) 及 ($3\ 380, 3\ 118\text{cm}^{-1}$) 处正的交叉峰说明两个基团间有着很强的协同效应。因而可以推测, $3\ 380\text{cm}^{-1}$ 可能来自于与酰胺基团的 C=O 形成氢键的 C(6)OH。另外, $3\ 380\text{cm}^{-1}$ 与 OH 区域的 $3\ 482\text{cm}^{-1}$ 也成正相关, 表明 $3\ 380$ 对应的 C(6)OH 同时与下一个结构单元的 C(6)OH 形成了氢键, 即双氢键, $3\ 482\text{cm}^{-1}$ 对应于单氢键的 C(6)OH。这与 Minke 和 Blackwell^[25] 提出来的结构模型相吻合。

图 11 为 $40-120$ 、 $3\ 700-3\ 000\text{cm}^{-1}$ 区域内的二维异步相关谱图。 $3\ 380\text{cm}^{-1}$ 处的峰被分成了 $3\ 380\text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 421\text{cm}^{-1}$ 两个峰。 $3\ 421\text{cm}^{-1}$ 与 $3\ 257$ 、 $3\ 380$ 和 $3\ 428\text{cm}^{-1}$ 有着很大的异步相关性, 即与 C(6)OH 和 NH 相关性很小或者没有, 因而可以推断 $3\ 421\text{cm}^{-1}$ 应当归属为与环上 O(5) 形成分子内氢键的 C(3)OH 的伸缩振动。

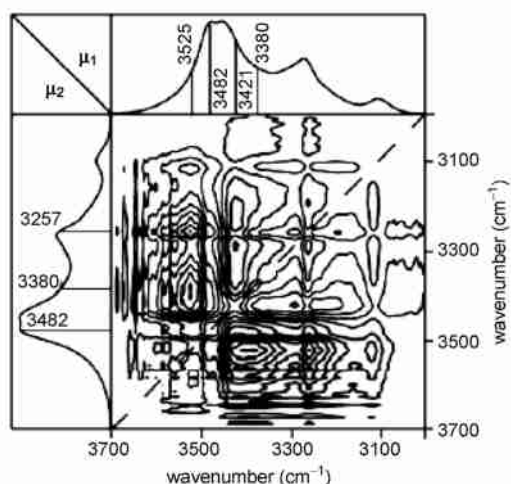


图 11 $40-120$ 下 $3\ 700-3\ 000\text{cm}^{-1}$ 区域二维异步相关谱图^[33]

Fig. 11 Asynchronous 2D correlation spectrum in the $3\ 700-3\ 000\text{cm}^{-1}$ region ($40-120$)^[33]

根据 2DIR 的 Noda 规则, 可以从同步谱和异步谱的符号来判断 $40-120$ 范围内随温度升高各氢键的运动先后顺序为 $3\ 525$ $3\ 482$ $3\ 380$ $3\ 421$, 对应的基团的运动先后顺序为分子间氢键 [C(6)OH...O(6)]、协同作用的分子内氢键 [C(6)OH...O=C]、分子内 [C(3)OH...O(5)]。

同理对 $120-180$ 的二维相关分析结果对应于分子内和分子间氢键的断裂过程。此外, 他们还对 NH 区域进行了自相关以及 OH 和 NH 区域的相关分析, 很好地区分了各种氢键, 并进一步验证了 OH

区域得到的结果^[33]。

从上述研究可以看出, 2DIR 将谱峰在第二维上进行扩展, 极大地提高了红外光谱的分辨能力, 可以区分常用 1DIR 所不能辨识的氢键类型, 并验证 XRD 等其他分析方法的結果。

2.2 IR 用于研究液晶共聚物和共混物的相容性

近年来工业上常利用热塑性塑料和液晶聚合物共混来制备具有优异性能的新材料, 但大部分的热塑性塑料与液晶聚合物相容性很差, 需要添加增溶剂。增溶剂通常为具有与共混组分相同结构的嵌段或接枝共聚物, 而 IR 光谱可以用来研究该增溶剂中各共聚组分的相容性。

Sek 等^[34] 研究了用作增溶剂的聚丙烯酸 (PPAA) 功能化的聚丙烯与液晶聚酯 (SBH) (癸二酸 + 二羟基联苯 + 羟基苯甲酸) 的接枝共聚物的相容性。为了便于研究, 他们同时与它们的共混物作比较, 并分别采用甲苯、二甲苯进行分级, 如图 12 所示。

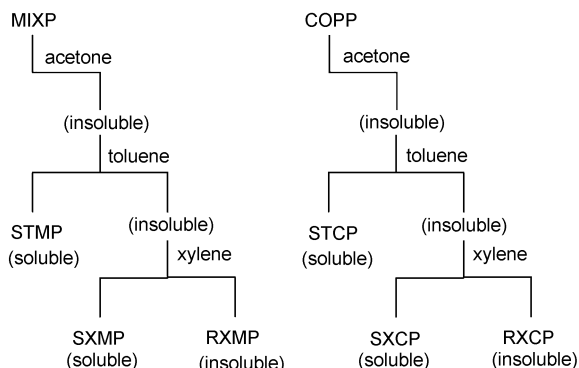


图 12 PPAA 与 SBH 共聚物 (COPP) 和共混物 (MIXP) 的分级示意图^[34]

Fig. 12 The extraction sketch map of copolymers (COPP) and mixtures (MIXP) of PPAA with SBH^[34]

图 13 为各组分的 FTIR 图谱, 其中 50 和 70 代表 PPAA 的百分含量。从谱图中可以看出, 在 COPP 和 MIXP 中都可以看到 PPAA 和 SBH 的特征峰, 而主要的不同在于对应于酯键和羧酸的 C=O 吸收峰 ($1\ 740\text{cm}^{-1}$)。COPP70 比 COPP50 含有更多未反应的自由羧酸, 这是因为 COPP70 中含有更多的 PPAA。对比 MIXP 和 COPP 可以发现, MIXP 的 C=O 峰更宽, 而且比 COPP 多了 $1\ 690\text{cm}^{-1}$ 的峰, 可归属为形成氢键的酯键 C=O 振动吸收峰。说明在 MIXP 中含有更多的氢键, 来自于 SBH 的酯键 C=O 和 PPAA 羧酸上的 OH。MIXP70 中 $1\ 690\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰和 $1\ 740\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰均较 MIXP50 大, 对应形成氢

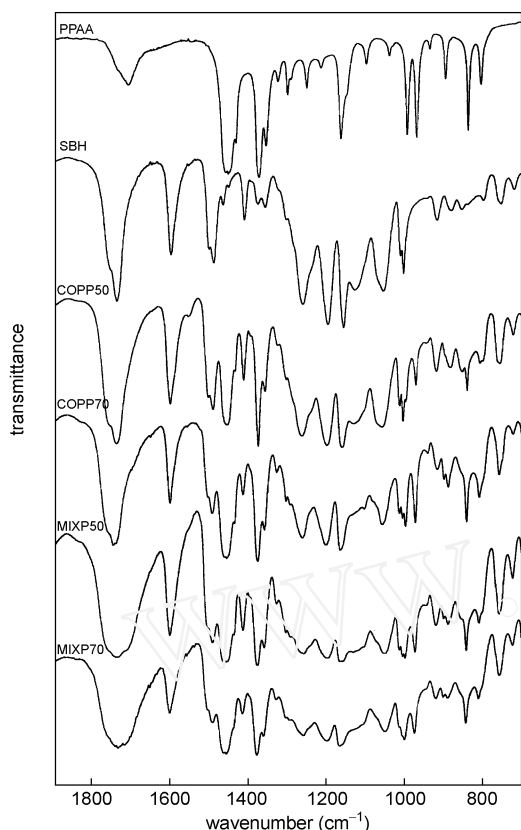


图 13 共混和共聚产物的 FTIR 光谱^[34]

Fig. 13 FTIR spectra of mixing and copolymerization reaction products^[34]

键的羧酸 C=O 吸收峰 (1710cm^{-1}) 较 MIXP50 小, 说明 MIXP70 中有更多的酯键参与了氢键的形成。

为了确定各分级组分中 SBH 和 PPAA 的相对含量, 他们对 COPP50 和 MIXP50 的谱图进行了二次微分 (图 14、15)。在对应于苯环骨架振动的 1600cm^{-1} 处 SBH 有最大值, 而 PPAA 为 0; 对应于 CH_2 和 CH_3 的 973cm^{-1} 处 PPAA 达到最大值, 而 SBH

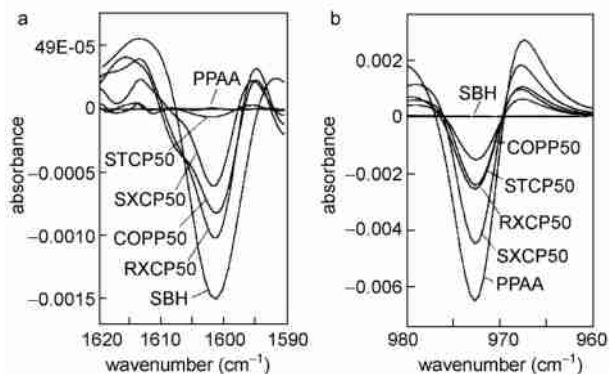


图 14 COPP50 和相应分级组分的二次微分曲线^[34]

Fig. 14 The second derivative spectra of COPP50 and its fractionation products^[34]

为 0。因而他们采用“基线到峰”技术确定了各组分中 SBH 和 PPAA 的含量。经计算发现, 共聚物分级组分的溶解性取决于 SBH 接枝到 PPAA 上的数量, 而共混物的分级组分几乎为纯的共混成分, 少量残留可能来自于共混物中氢键的存在和 SBH 单体聚合形成短链的寡聚物^[34]。

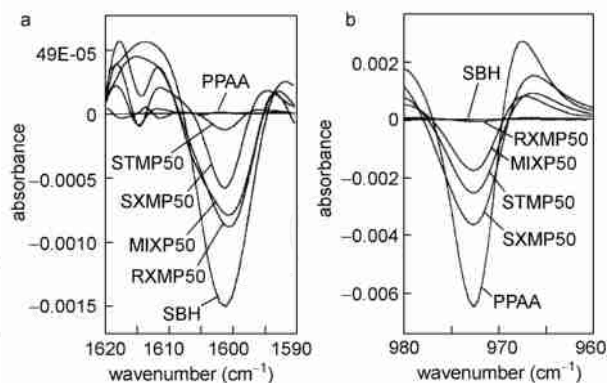


图 15 MIXP50 和相应分级组分的二次微分曲线^[34]

Fig. 15 The second derivative spectra of MIXP50 and its fractionation products^[34]

目前尚未有 2DIR 研究液晶共聚物和共混物的相容性的报道, 可能的原因在于共聚物和共混物的组分比较复杂, 造成外加变量下各组分的响应互相叠加而加大了红外谱图的分析难度。如果能够找到合适的独立变化的吸收峰, 二维相关分析技术有可能揭示更多关于共聚物和共混物相容性的信息。

2.3 IR 及 2DIR 用于研究外场作用下液晶聚合物的结构变化

2.3.1 IR 及 2DIR 用于研究温度场作用下液晶聚合物的相转变行为

IR 是研究液晶聚合物温度诱导相转变行为的重要表征方法。液晶聚合物的相转变是内部液晶基元取向改变的结果, 因而对于相转变行为的研究通常需要从基本的结构单元入手。IR 恰好提供了研究基本结构单元基团振动的手段, 同时 2DIR 可以提供基团运动次序的信息, 因而近年来将 IR 引入液晶聚合物相转变的研究越来越引起研究人员的关注, 同时对液晶聚合物相转变机理的研究也提供了新的课题。

甲壳型液晶聚合物是周其凤教授在 1987 年首先提出并研究的一类具有刚性链性质的侧链型液晶聚合物^[35]。区别于其他类型的侧链型液晶聚合物, 其液晶基元和主链间的间隔基很短或以共价键直接相连。独特的连接方式使得大体积且高密度的侧基

与主链共同形成超分子“圆柱体”结构,聚合物所表现出的液晶性正是来源于上述超分子“液晶基元”的有序排列。甲壳型液晶聚合物的重要特点是可以利用侧链型液晶高分子的合成方法得到具有主链型液晶高分子性质的聚合物,进而用于高性能材料的开发。因而其新型结构聚合物的合成、液晶相结构的研究以及潜在的应用研究从概念提出伊始就一直受到广泛关注^[36-45]。相对而言,对聚合物相转变过程中分子运动过程的研究还很有限。

本课题组 Shen 等^[20]利用 2DIR 对甲壳型液晶聚合物液晶相的发展机理进行了探讨。研究分子为聚(乙烯基对苯二甲酸二对甲氧基苯酯)(PMPCS),结构式如图 16 所示。

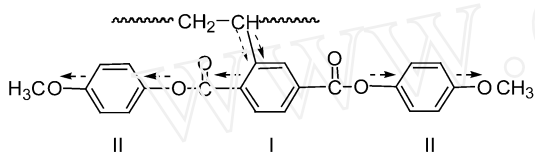


图 16 PMPCS 的化学结构(箭头代表在 140—220 范围内 PMPCS 功能团谱峰强度的变化次序)^[20]

Fig. 16 Chemical structure of PMPCS (arrowheads indicate the sequence of changes in spectral intensities of the functionalities in PMPCS in the temperature range 140—220 °C)^[20]

图 17 是 PMPCS 的 FTIR 图谱,对 PMPCS 的几个特征峰 3 004、2 835、1 732 cm^{-1} 作相应的吸收强度随温度变化的曲线如图 18 所示。所有峰强度均随温度上升而下降,下降最快的温度约在 120—160 以后峰强度逐渐趋于平缓,表明液晶相转变的温度在 120—160。他们把光谱变化区域分为 80—140 及 140—220,分别对两段温度进行二维相关分析。

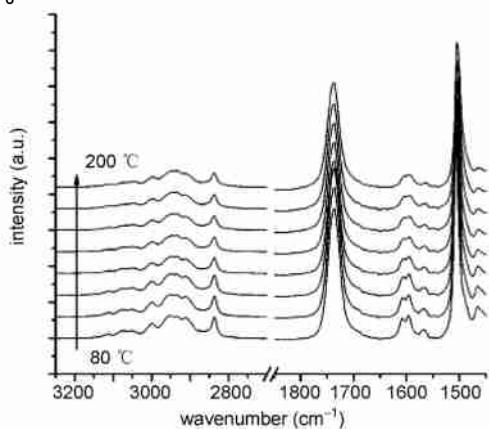


图 17 PMPCS 在 3 250—1 450 cm^{-1} 区域的 FTIR 图谱^[20]

Fig. 17 FTIR spectra of PMPCS in the range of 3 250—1 450 cm^{-1} ^[20]

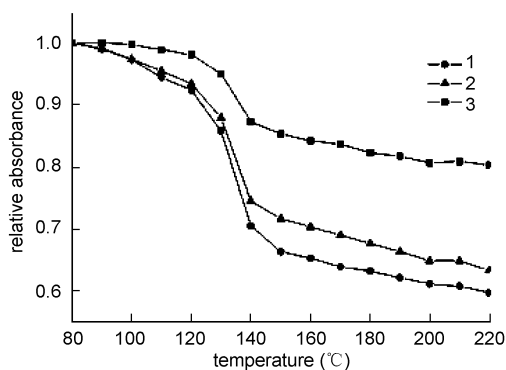


图 18 PMPCS 在 (1) 1 732、(2) 2 835、(3) 3 004 cm^{-1} 处谱峰相对强度随温度的变化曲线^[20]

Fig. 18 Temperature dependence of the relative absorbance of three typical bands centering around (1) 1 732, (2) 2 835, and (3) 3 004 cm^{-1} in PMPCS^[20]

140—220 范围内 CH 伸缩振动区 (3 150—2 800 cm^{-1}) 的同步谱和异步谱如图 19 所示。同步谱中的 3 个自动峰 (2 835、2 910、2 958 cm^{-1}) 表明这几处峰对温度扰动有很大的敏感性。8 个正峰 (2 910/2 835、2 935/2 835、2 958/2 835、3 004/2 835、3 080/2 835、3 004/2 910、3 004/2 958、2 958/2 910 cm^{-1}) 表明这些峰随温度上升峰强度同步降低,而在 2 820、2 985、3 032 与 2 835、2 910 cm^{-1} 交叉峰为负值,表明前面 3 个峰的强度随温度升高而升高。根据 Noda 规则可以判断出 2 935 cm^{-1} (裂分为 2 925 和 2 942 cm^{-1} 两个峰) 强度变化比其他峰都要早,而 2 985 cm^{-1} 处强度变化最晚。

同样地,对其他光谱区域进行类似的相关分析,最终得到了 140—220 范围内 PMPCS 的各基团代表峰的强度变化前后顺序为: 2 935 cm^{-1} —3 080 cm^{-1} —1 732 cm^{-1} —1 508 cm^{-1} —3 032 cm^{-1} —2 985 cm^{-1} , 对应于相应基团的运动顺序为 —CH₂— 苯环 C=O 苯环 苯环上 CH OCH₃ 上 CH₃, 相应的直观表示如图 16 中箭头所示,说明在 140—220 范围内,主链较侧链有着更快的温度响应。

80—140 的相关分析结果显示同步谱与 140—220 相似,而异步谱相反,说明在这个温度区域,PMPCS 的主链较之侧链有着延迟的温度响应。

因而他们根据分析结果推测了 PMPCS 液晶相的形成机理。尽管液晶基元在侧基上,但主链和侧链一样对液晶相的形成有着贡献:在 80—140 范围内,侧链对温度的响应较快,因为它有更大的自由度;在 140—220 范围内,主链有着更快的温度响

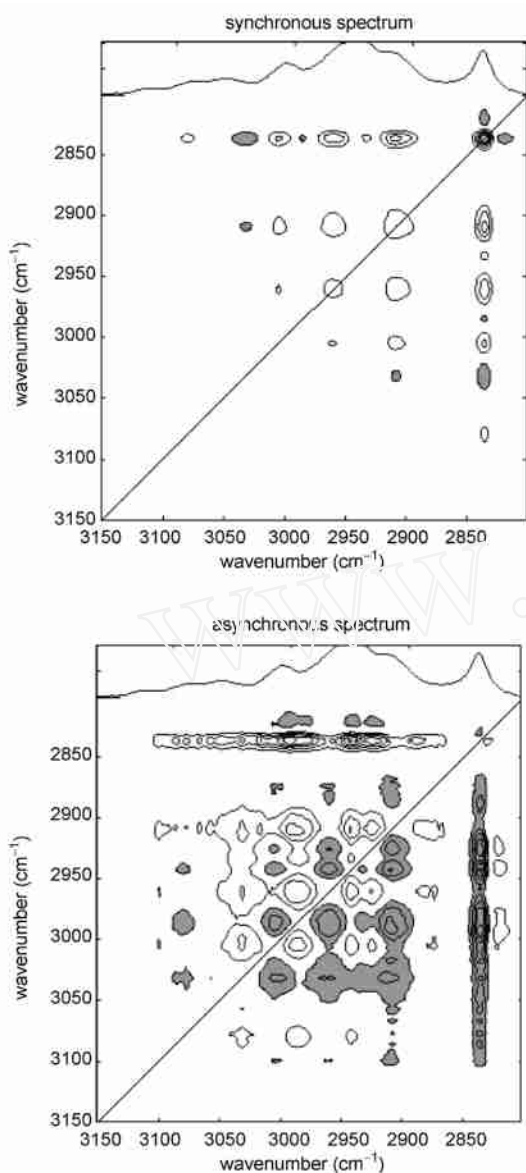


图 19 140—220 下 3 150—2 800 cm^{-1} 区域 PMPCS 的二维同步相关图和异步相关图^[20]

Fig. 19 Two-dimensional synchronous and asynchronous correlation spectra of PMPCS in the 3 150—2 800 cm^{-1} region, at the temperature range of 140—220 ^[20]

应,这是由于主链获得了足够的能量且主链链段间是柔性的^[20]。

Popescu 等^[6]合成了一种端基功能化的聚酰胺胺(PAMAM)的三代树枝状液晶分子,如图 20 所示。分子中存在着两种相反的趋势:一是熵驱动的趋于各向同性的球形分布的树枝分子本体;二是焓驱动的趋于各向异性的末端液晶基团,并且由于两者的不相容性,该树枝分子会发生微相分离,可近似认为是一种嵌段共聚物。他们采用两种不同的液晶基元进行功能化,使得整个分子呈现出玻璃态、柱状相、

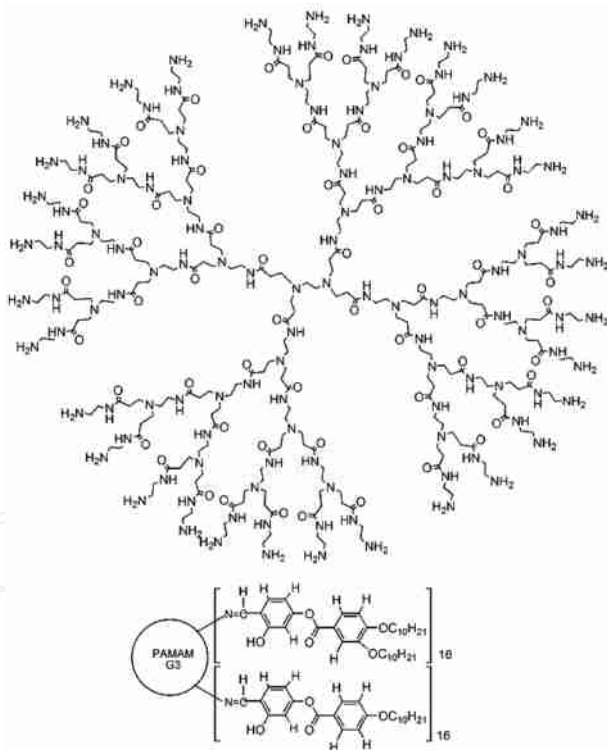


图 20 PAMAM 树枝状分子的结构^[6]

Fig. 20 Structure of the PAMAM dendrimer^[6]

近晶相和各向同性相之间的多重相变过程。

他们采用 IR 及 2DIR 仔细研究了树枝分子多重相变过程的发展机理,很好地区分了液晶基元中异构体的存在,揭示了树枝本体内氢键对相变过程的影响机制,分辨出了各个基团的运动顺序。他们还发现了一种 DSC 未检测到的相转变过程,即由树枝状本体分子从扁长特征的柱状相向扁圆特征的层状相之间的转变。该工作采用 IR 及 2DIR 的手段分析了较为复杂的液晶聚合物的相变过程,是 2DIR 对液晶聚合物液晶相发展机理研究的较为典型的应用,非常值得液晶工作者和光谱工作者借鉴,但由于本文篇幅有限,在此不多做赘述。

2.3.2 IR 及 2DIR 用于研究电场作用下液晶聚合物的链段运动

电场作用下发生变化的液晶高分子通常为存在介电各向异性^[46]的向列型液晶聚合物或铁电液晶聚合物,它们在液晶显示及光学信息存储方面有着广泛应用。由于介电各向异性主要来自于液晶基元,因而在外电场作用下液晶分子的刚性和柔性部分便会产生不同的响应。但一直以来对液晶分子的链段运动的研究都普遍认为,液晶分子作为一个刚性的单元整体取向,液晶基元和柔性基团并没有任何不同的取向行为^[47—49]。

传统的红外分析方法难以监控变化非常快的光谱强度变化,步扫描时间分辨光谱^[50-52]的出现使液晶链段运动的跟踪研究得以实现。但是采用 1DIR 光谱分析液晶链段运动的次序也产生了很大的分歧。对小分子液晶如 5CB 来说,有的研究认为烷基链较液晶基元先运动,而有的研究结果刚好相反。对于铁电液晶高分子来说,有研究表明液晶基元、连接基和一部分主链都参与了取向,但这与 2D 相关分析的结果也不完全一致。

鉴于以上分歧, Czarnecki M A、Okretic S 和 Siesler H W 分别采用时间分辨 IR 和 2DIR 研究了 6CPB、7CPB 以及侧链为 6CPB 的向列型液晶高分子 (NLCP) (结构式如图 21 所示) 在温度、电场及取向作用下的链段运动,并推测出符合 F-R 去偶合理论^[53,54]的典型侧链型液晶高分子的基团运动模式。

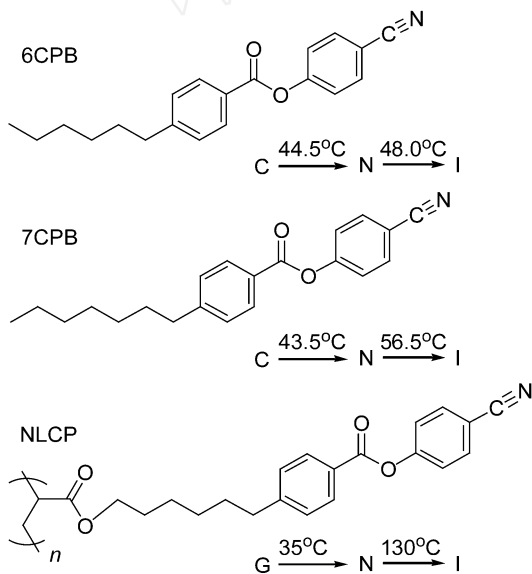


图 21 6CPB、7CPB 和 NLCP 的结构及相转变温度^[55]

Fig. 21 Chemical structures and transitions temperatures of 6CPB, 7CPB, and NLCP^[55]

对样品分别施以电场并测定 $(C=C)_{ar}$ (1515cm^{-1}) 和 $(C\equiv N)$ (2235cm^{-1}) 处的松弛时间,用公式 (1) 进行归一化。以 NLCP 为例,分别用 A_n 和 $\ln A_n$ 对时间作图,如图 22 所示。

$$A_n = (A - A(t)) / (A - A_0) \quad (1)$$

从图中可以看出,松弛过程 A_n 呈单指数衰减,而 $\ln A_n$ 呈线性下降,因而可以根据 $A_n = e^{-t}$ 计算特征速率常数。由于取向过程曲线形式较为复杂,数值也不固定,为了便于比较,均取前 20 张时间分辨的谱图进行计算。计算结果列于表 2 和表 3 中。

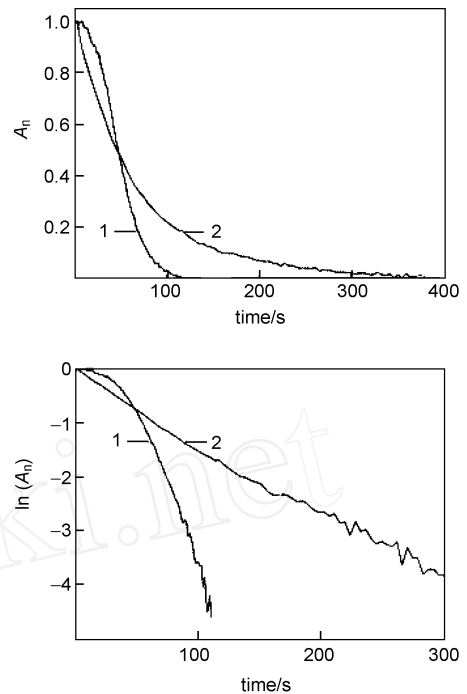


图 22 预取向的 NLCP 80 下 $(C\equiv N)$ (2235cm^{-1}) 在 (1) 取向过程和 (2) 松弛过程中 A_n (上) 与 $\ln(A_n)$ (下) 与时间曲线图^[55]

Fig. 22 A_n (top) and $\ln(A_n)$ (bottom) plots of prealigned NLCP at 80 taken during the orientation (1) and the relaxation (2) for the $(C\equiv N)$ band (2235cm^{-1})^[55]

表 2 对于未取向的 NLCP 在 110 下 4 个选取峰外电场强度对取向时间的影响^[55]

Table 2 Effect of field strength on the orientation times (NLCP at 110 for four selected bands (no prealignment))^[55]

voltage [V]	$(C=C)_{ar1}$	$(C=C)_{ar2}$	$(C\equiv N)$	$as(CH_2)$
10	4.0	4.7	3.8	4.3
15	2.4	2.6	2.0	2.4
20	0.48	0.52	0.49	0.51

比较表中数据可以发现,预取向和无预取向的 6CPB 和 7CPB 均有相同的值,而预取向的 NLCP 较无预取向的 NLCP 响应快 3 倍;不考虑取向,6CPB 和 7CPB 的值相似,6CPB 稍小一点,可能是由于较小的转动惯量;对于 6CPB 和 7CPB,观察不到液晶基元和间隔基之间任何有规律的变化,说明 6CPB 和 7CPB 分子作为一个刚性单元共同取向,而对于 NLCP,由于与间隔基谱峰重叠,找不到合适的峰位置来监控主链。由于间隔基链较主链长,而 $as(CH_2)$ 与液晶基元值相似,只能说明液晶基元与间隔基以相似速率取向,而不能得出任何有关主链运动的信息;对 NLCP 而言,值随温度和电场强

度的增加而降低。

表 3 6CPB、7CPB 和 NLCP 4 个选取峰的松弛时间 (s); P, 预取向; NP, 无预取向; n, 不确定^[55]

Table 3 Relaxation times (s) of 6CPB, 7CPB, and NLCP for four selected bands; P, prealignment; NP, no prealignment; n, not determined^[55]

sample	T [°C]	units	(C=C) _{ar1}	(C=C) _{ar2}	(C-N)	_{as} (CH ₂)
6CPB, P	35-45	ms	3.9	4.1	4.0	3.9
6CPB, NP	37-47	ms	4.0	4.1	4.1	4.1
7CPB, P	46-50	ms	4.4	4.1	4.3	4.5
7CPB, NP	39-48	ms	4.4	4.1	4.3	4.5
NLCP, P	80	s	98	96	100	n
	100	s	29	27	34	33
	120	s	6.0	6.1	7.5	8.6
NLCP, NP	80	s	303	286	341	384
	100	s	100	95	99	98
	120	s	9.3	9.7	11.8	11.9

为了进一步得到关于液晶基元和主链的信息,他们对时间分辨的红外光谱进行了二维相关分析。6CPB 和 7CPB 的同步谱基本相似,光谱的主要特征峰之间都有很清晰的相关,液晶基元不同基团之间的相关表明液晶基元作为一个刚棒共同取向,而液晶基元和烷基链的基团之间也有很清晰的取向。同时异步谱上观察不到明显的相关峰,说明 6CPB 和 7CPB 的液晶基元和柔性烷基链作为一个刚性单元整体取向,与前面分析结果相同。对于 NLCP 而言,不同液晶基元的特征峰之间也有着清晰的相关,液晶基元和间隔基之间的相关峰同样存在,但没有 6CPB 和 7CPB 明显。异步谱上仍然没有明显的相关峰,因而他们认为液晶基元和间隔基同步取向,但间隔基强度变化较弱。由于间隔基将主链与液晶基元分隔开,若主链参与取向,则与液晶基元存在一定的相位差,那么异步谱上应该存在清晰的相关峰,但事实并非如此,因而他们推断 NLCP 的主链并不参与取向。

考察 6CPB、7CPB 和 NLCP 的同步谱沿对角线处切割得到的能谱,发现 6CPB、7CPB 的能谱与静态平均谱基本相同,而 NLCP 存在较大的差异(图 23), (C-N) (2 235cm⁻¹) 和 _{as}(CH₂) (2 867-2 949 cm⁻¹) 强度发生变化。能谱中 _{as}(CH₂) 强度有一个较为明显的降低,说明 NLCP 中的烷基链较 6CPB 和 7CPB 严重受阻,表明只有与液晶基元直接相连的一部分间隔基参与了取向过程。由于被间隔基隔开,主链不参与取向。图 24 为 NLCP 在电场作用下的链段取向示意图。比较 NLCP 在不同温度和取向下的

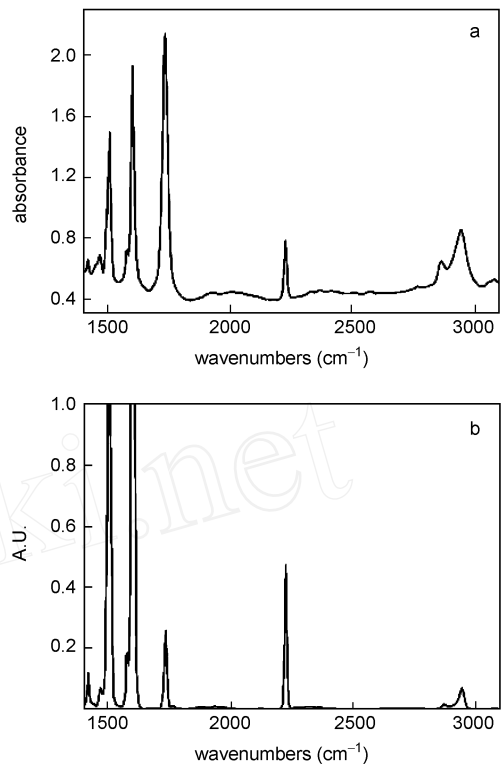


图 23 预取向 NLCP 在 100 °C 下的平均谱 (a) 和能谱 (b)^[55]

Fig. 23 Average spectrum (a) and a power spectrum (b) of prealigned NLCP at 100 °C^[55]

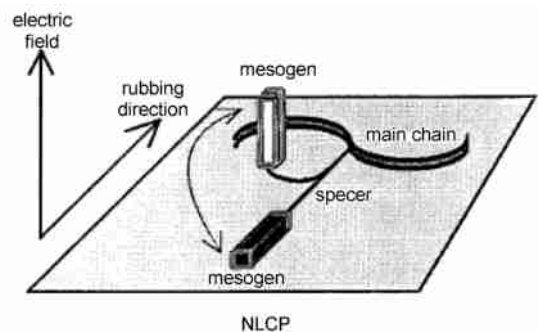


图 24 电场作用下 NLCP 链段运动的示意图^[55]

Fig. 24 Schematic representation of the segmental motions of NLCP during application of an electric field^[55]

的能谱也可以得到与前述一致的结论。

根据结果他们推测符合 F-R 去偶合理论的典型侧链型液晶高分子在电场作用下都满足这样的取向过程,即只有液晶基元和一小部分的间隔基参与取向运动,其他部分的间隔基和主链并不参与这一过程。可以预测,从小分子的统一取向到高分子的部分取向转变,应当存在一个“临界链长度”,还需要更多的实验事实来验证。另外,在 NLCP 的能谱上可

以观察到这样一个现象,即 (C=O) 的强度较平均谱有着明显的下降,这在铁电液晶的研究中也有报道^[56-58]。在本篇文献中作者尚不能给出合理的解释。

但稍后该作者采用同样的方法研究了另外一种铁电液晶高分子(HLCP)的取向过程^[59],如图 25 所示。研究结果证实了前面所提出的关于侧链型液晶高分子取向运动过程的推测,并通过比较该铁电液晶高分子液晶基元中两种不同 C=O 在能谱上强度改变的不同对上面提出的反常现象进行了解释。他们认为,液晶基元上两个亚苯基之间的 C=O 对于不同结构单元而言是等同的,因而在相关时强度被削弱更甚,但一端靠近亚苯基的 C=O 由于手性基团的存在,不同结构单元之间便有了构象的差异,因而相关分析时强度被削弱要轻一些。

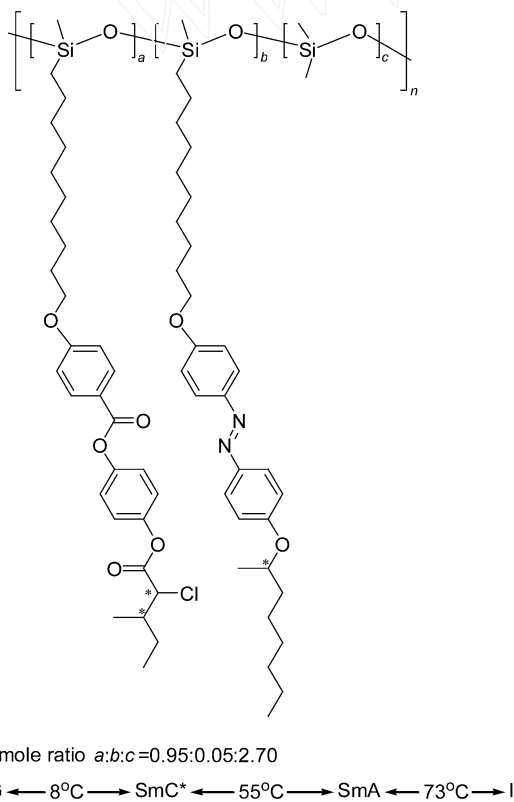


图 25 HLCP 的结构和相转变温度^[59]

Fig. 25 Structure, composition and transition temperatures of the investigated HLCP^[59]

Merenga 等^[60]采用时间分辨 FTIR 研究了一类铁电液晶高分子和聚苯乙烯 (PS) 的二嵌段共聚物在电场作用下的取向行为,如图 26 所示。两个共聚组分发生了微相分离,他们采用偏振 IR 研究了它们电场下各自的取向,发现 PS 是无规取向的,而铁电液晶的链段呈有序相,电场作用下取向角度发生连续变

化。同时,当温度升高时铁电液晶链段取向更快,尤其是当加热到 PS 的 T_g 以上。这可以解释为 PS 受热发生软化而使液晶链段运动自由度增加。此外,他们还发现,当温度升高至液晶链段清亮点温度以上 30min 后,降温时液晶相的取向排列完全可以回复,在偏振 IR 中表现为二向色比的值可重现。他们认为这是因为 PS 充当了液晶链段取向的骨架支持作用,从而使铁电液晶的取向信息得以保持,即产生了记忆效应。

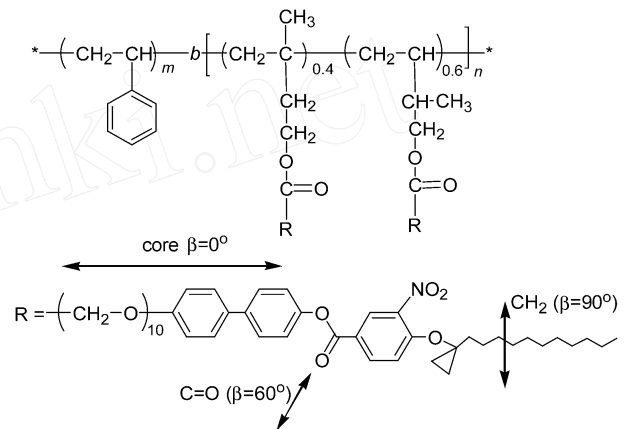


图 26 嵌段共聚物的分子结构,粗的双箭头代表对应于分子基团的红外谱峰转动力矩的方向^[60]

Fig. 26 Molecular structure of the block copolymers. The thick double-headed lines indicate the direction of the transition moment of the IR bands for the corresponding molecular moieties^[60]

从上述研究结果可以看出,研究电场作用下液晶聚合物的链段运动,需要 IR 进行 ms 级的实时监控,而时间分辨 IR 可以满足这样的要求。2DIR 以一定温度和电场下的时间作为扰动变量进行相关分析,可以辨识取向或松弛过程中链段的运动次序,为此类液晶聚合物电场下的取向过程提供了更多的结构信息。

2.3.3 IR 用于研究光场作用下液晶聚合物的取向过程

在光场作用下发生分子取向的通常为光致变色的液晶高分子,最为典型的是 Wendorff 于 1987 年首先提出用作光学信息存储材料的侧链含有偶氮苯基团的液晶高分子^[61-65]。当线性偏振光照射这类液晶高分子时,侧链上的偶氮苯基团发生反式-顺式异构化;当温度升高后,又发生顺式-反式异构化;经过反式-顺式-反式的循环后,偶氮苯与偏振光的电矢量垂直,而临近的液晶基元通过与偶氮苯基团的偶

合作用也发生了取向,在液晶清亮点温度下该取向非常稳定,从而完成了信息的存储过程^[66]。

Wu 等^[66]通过偏振 IR 研究了光照下该类偶氮苯基团的取向过程,所研究分子的结构如图 27 所示。

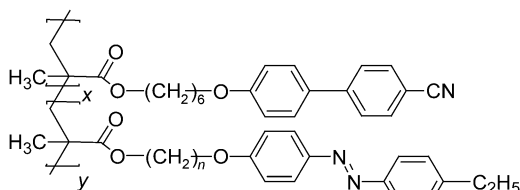


图 27 含偶氮苯基团的高分子液晶结构^[66]

Fig. 27 Structure of polymer liquid crystals with azobenzene groups^[66]

图 28 为光照射后得到的偏振红外谱图,2 225、1 604和1 495 cm^{-1} 分别归属为 CN 的伸缩振动和苯环的骨架振动。当偏振光谱平行于入射光偏振方向时,CN 和苯环的吸收峰最小,而垂直于入射光偏振方向时其吸收峰最大,表明偶氮苯和腈基联苯液晶基元都发生了取向,而分子长轴应当与入射光偏振方向垂直。另外,1 730 cm^{-1} 处的 C=O 并没有随方向改变而发生强度变化,说明 C=O 并没有被诱导取向。由于 C=O 直接与主链相连,因而可以推断主链也未参与取向。这个结论与上面从外电场作用下的侧链型液晶高分子得出的取向机理相似。图 29 是含偶氮苯的液晶高分子的光诱导取向过程示意图。

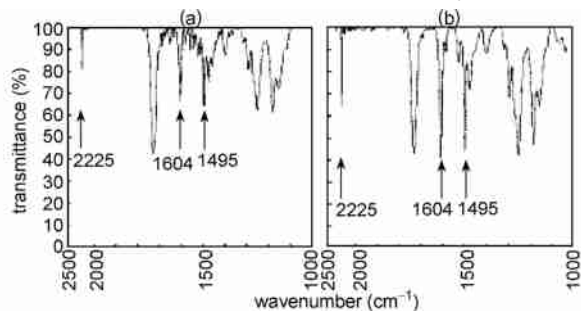


图 28 366nm 线性偏振光 95° 下照射 30min 后得到的偏振谱图。谱图在室温下测得 (a) 平行 (b) 垂直于入射光的偏振方向^[66]

Fig. 28 Polarized IR spectra after irradiation with 366nm linearly polarized light at 95° for 30min. Spectrum was measured at room temperature with polarized IR beam parallel to (a) and perpendicular to (b) the polarization of the irradiation light^[66]

从这个例子可以看出,如果能够找到合适的特征基团,即使不经过二维相关分析,对一维偏振 IR

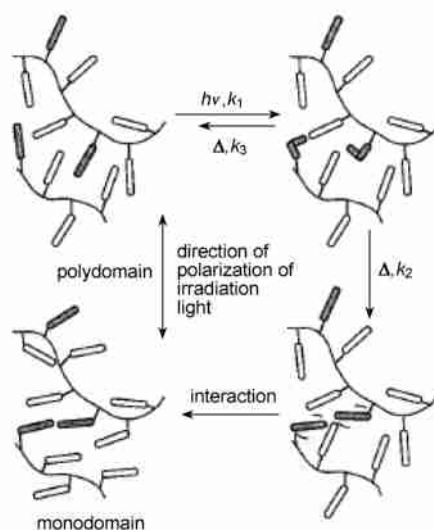


图 29 液晶高分子光诱导取向示意图^[66]

Fig. 29 Illustration for the mechanism of photoinduced alignment in polymer liquid crystals^[66]

分析也可得出分子结构取向过程的有效信息。

2.3.4 IR 及 2DIR 用于研究应力场作用下液晶聚合物的分子取向

用于研究应力场作用下分子取向最多的一类液晶聚合物是液晶弹性体。利用红外光谱研究的液晶弹性体可以是液晶交联体系^[67-69]或存在微相分离的液晶嵌段共聚物^[70-72],它们都是良好的机械-光学转换的载体。利用 IR 对特征基团的跟踪,可以很好地辨别应力场作用下液晶弹性体分子取向的过程。

Nair 等^[73]通过 IR 研究了一类聚氨酯侧链型液晶高分子在应力场下的粘弹行为,分子结构式如图 30 所示。由于分子中含有低 T_g 的硅氧烷柔性链段,该嵌段共聚物是目前仅有的一种室温下仍处于液晶态的弹性体。这类材料的硬段部分可产生物理交联网络,将外界的应力转移到液晶相,改变液晶相的排列,从而表现为光学性质的改变。其另外一个重要用途是可以作为粘弹性的阻尼体系。原则上这类嵌段液晶热塑性弹性体分子的各个部分在外界应力作用下会表现出不同的响应频率。

聚合物分子中 C-N 为液晶基元端基,可用来跟踪外界应力作用下液晶基元的调整运动。C=O 为硬段上的基团,可以用来直接跟踪硬段的运动并间接跟踪软段的运动行为。图 31 为动态二向色谱得到的谱图,从图中可以对 C-N 和 C=O 峰进行初步的归属。正交谱中 C-N 峰区域,低波数的 2 224 cm^{-1} 归属近晶层片内的液晶基元,而高波数的 2 229 cm^{-1} 归属存在于软段内和不在近晶层片内的

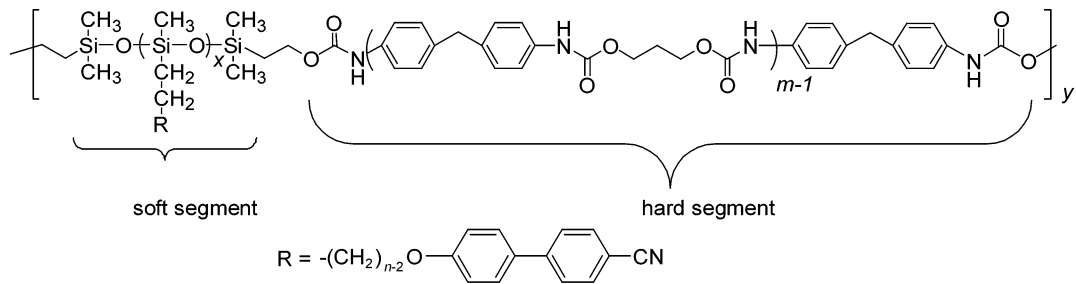


图 30 侧链型液晶高分子的结构^[73]

Fig. 30 Structure of the side chain liquid crystalline polymer^[73]

液晶基元。C=O 区域, 1701 cm^{-1} 为参与硬段内氢键的羰基, 1716 cm^{-1} 为轻度无序可能参与软段与硬段界面处氢键的羰基; 1730 cm^{-1} 为存在于软段基体内的孤立硬段中未参与形成氢键的羰基, 可以用来跟踪软段的运动。

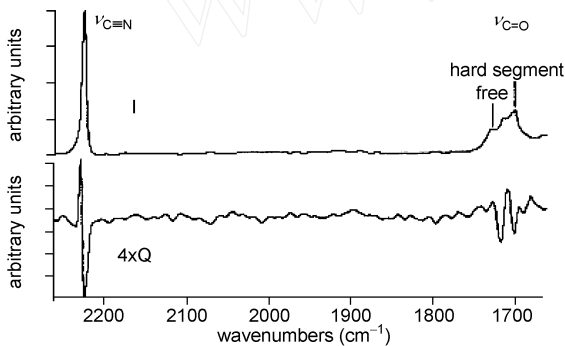


图 31 侧链型液晶高分子聚酯动态 FTIR 的同相谱图和异相谱图^[73]

Fig. 31 In-phase and 90° out-of-phase dynamic FTIR spectra of the side-chain liquid crystalline polyurethane^[73]

为了考察各基团对外界应力的响应情况, 他们^[74] 曾经进行了相应的动态流变实验, 图 32 和图 33 为各基团峰强度随相角变化的立体图和切面图 (C=O 的立体图未画出)。理想弹性曲线为一正弦曲线, 而理想粘性存在 90° 的延迟相位。各个峰实际松弛变化曲线中所有的曲线相对于理想弹性响应均有一个延迟相位。曲线可大致分为两组: 一组为自由硬段和自由液晶基元, 它们有着同样的响应速率, 表现出明确的粘弹性; 另一组是参与形成氢键的硬段和近晶层片内的液晶基元。硬段区的响应有着 90° 的相位差, 表现为理想粘性。

他们进一步对动态 IR 的结果进行了 2D 相关分析, 如图 34、35 所示。同步谱上 2225 和 1705 cm^{-1} 强的自动峰表明 CN 和 CO 红外信号对外界应力有着很强的响应。根据 Noda 规则, 自由液晶基元 (2229 cm^{-1}) 强度变化先于近晶层片内的有序液晶

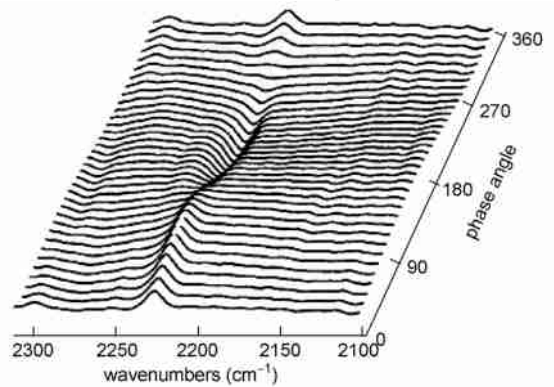


图 32 CN 峰强度随波数和相角变化的函数^[74]

Fig. 32 CN band as a function of wavenumber and phase angle^[74]

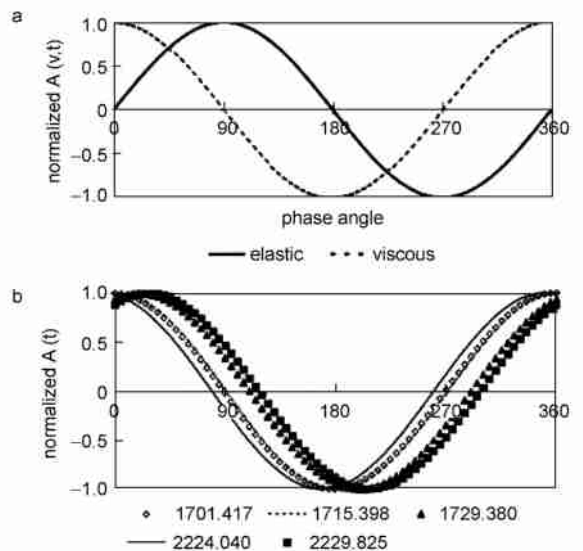


图 33 (a) 理想弹性和理想粘性的响应曲线; (b) 聚氨酯的动态红外响应^[74]

Fig. 33 (a) Perfectly elastic and perfectly viscous response curves; (b) dynamic infrared response of polyurethane^[74]

基元 (2224 cm^{-1})。CO 峰的异步谱中分辨出 4 个峰 (1702、1710、1718、1728 cm^{-1}), 分别归属于硬段中

参与氢键的羰基,硬段和软段界面处轻度无序的羰基(1710 和 1718cm^{-1})以及软段中的自由羰基。而 1710cm^{-1} 和 1718cm^{-1} 的不同是动态 IR 所没有区分出来的。判断运动顺序的结果是 1702cm^{-1} (硬段中参与成键的羰基)先于轻度成键的羰基(1710 、 1718cm^{-1})发生强度变化。

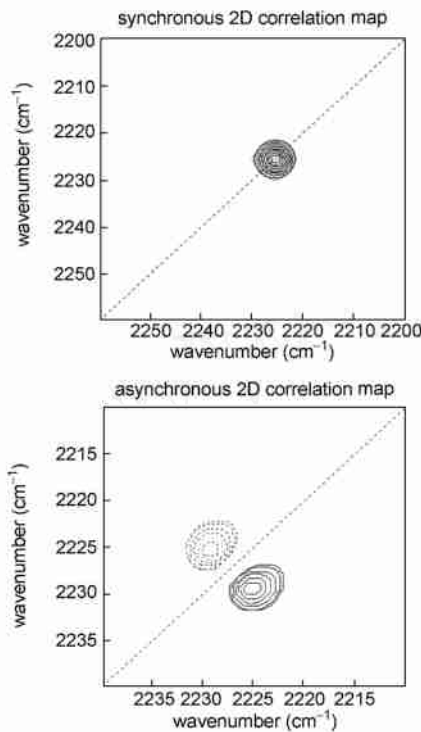


图 34 CN 区域的同步谱和异步谱^[73]

Fig. 34 Synchronous and asynchronous correlation maps of the CN region^[73]

因此,可以判断在应力场作用下,硬段首先发生取向,而后通过软段将取向转移到了液晶基元部分。2DIR 不仅很好地区分出了动态 IR 不能辨别的峰形,而且对基团运动次序的判断结果很好地验证了该液晶弹性体分子中外界应力作用的传递过程。这个取向过程与他们之前的工作中通过测定二向色比和有序参数推测出的机理^[75]相吻合。不同应力作用下各链段的取向过程示意图如图 36 所示。

Li 等^[76]通过时间分辨的偏振 IR 考察了另一类交联型液晶弹性体在应力作用下的取向行为,结构如图 37 所示。对该弹性体分子沿预取向方向平行拉伸,不同基团间的平均取向和有序参数几乎不受影响,但如果垂直预取向方向拉伸,则存在一个极限伸长率 ϵ_c :当 $\epsilon < \epsilon_c$ 时,平均取向和有序参数不发生变化;而当 $\epsilon > \epsilon_c$ 时,所有基团的平均取向和有序参数急剧下降。

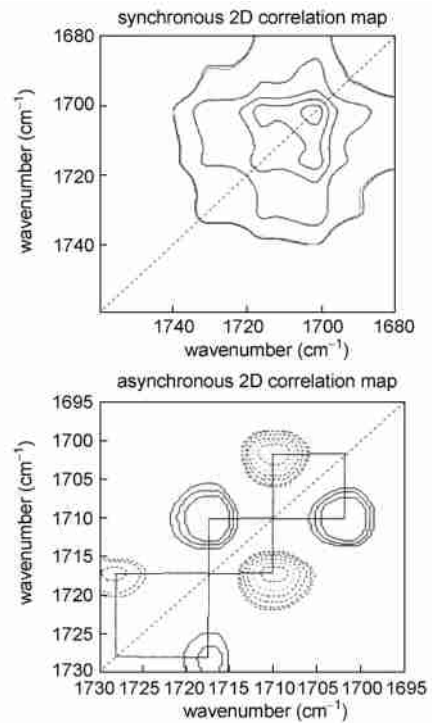


图 35 CO 区域的同步谱和异步谱^[73]

Fig. 35 Synchronous and asynchronous correlation maps of the CO region^[73]

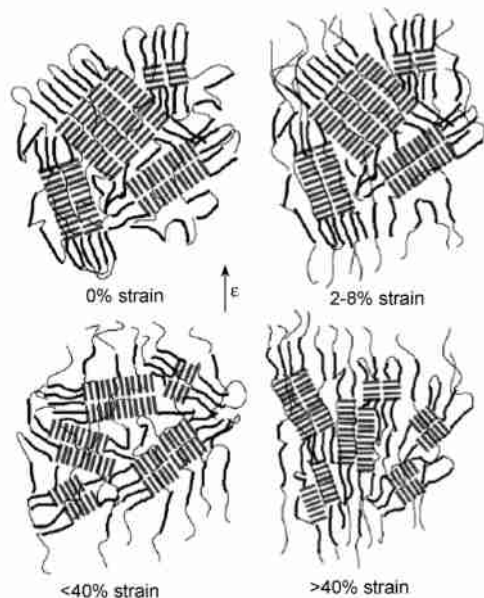


图 36 应力作用下硬段和近晶层片的协同变形模型^[75]

Fig. 36 Proposed model of cooperative deformation of hard segments and smectic layers as a function of strain^[75]

Yu 等^[77]通过偏振 IR 考察了一类可光诱导形变的含偶氮苯的交联型液晶弹性体摩擦诱导下的取向行为,结构式和偏振谱如图 38、39 所示。偏振谱图中 1601 和 1502cm^{-1} 归属于苯环的骨架振动,

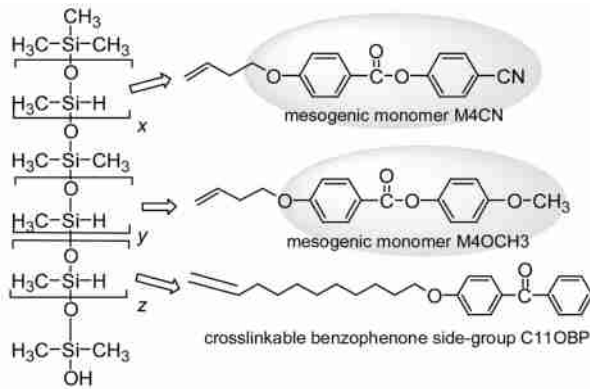


图 37 向列型液晶弹性体的化学结构^[76]

Fig. 37 The chemical structures of compounds used for the synthesis of the NLCEs^[76]

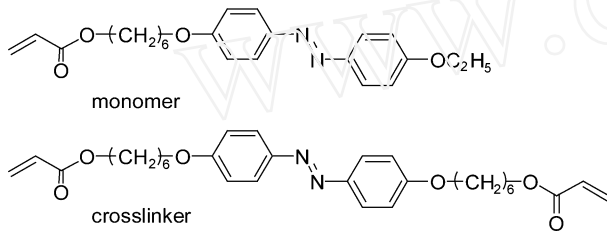


图 38 液晶单体和交联分子的结构^[77]

Fig. 38 Structures of the LC monomer and cross-linker^[77]

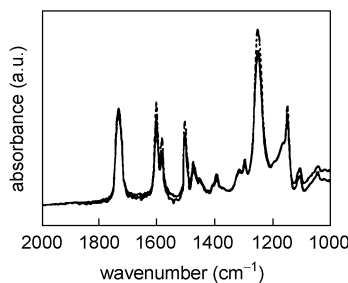


图 39 室温下测得的 PA50D50 的偏振 IR 谱图:平行于摩擦方向 (...),垂直于摩擦方向 (→)^[77]

Fig. 39 Polarized IR spectra of PA50D50 measured at room temperature with the IR beam polarized parallel (...) and perpendicular (→) to the rubbing direction^[77]

1 252cm⁻¹归属于液晶基元特征醚键的伸缩振动。当偏振 IR 平行于摩擦方向时,苯环和醚键吸收峰达到最大值,而垂直摩擦方向时有最小值,说明偶氮苯基团倾向于平行摩擦方向取向。1 732cm⁻¹处为与聚合物主链之间相连的 C=O 吸收峰,并没有表现出二向色性,说明该聚合物的主链是无规取向的。这与前面电场和光场作用下侧链型液晶高分子的取向机理相同,进一步验证了 Czarnecki 等提出的关于符合 F-R 去偶合理论的典型侧链型液晶高分子取向

理论。

除了对于液晶弹性体在应力场中的取向进行研究外,还有学者将 IR 用于研究聚酰亚胺 (PIs) 在摩擦诱导下的表明取向机理。对 PI 液晶层片进行表面取向的唯一方法就是采用柔软织物进行摩擦取向。这个过程可以产生细微织构并使靠近摩擦表面的液晶分子以一有限的取向角有序排列。

Chae 等分别在 *J. Phys. Chem. B*^[18] 和 *Langmuir*^[19] 上发表了对如图 40 所示的毛刷状 PIs 进行了表面摩擦取向机理的研究结果。他们采用偏振 IR 研究了侧毛基团上烷氧基链的长度不同的毛刷状分子在摩擦作用下的分子取向排列,发现它的分子主链沿着摩擦取向,芳香基-脂肪基的“侧毛”垂直摩擦取向。2DIR 分析结果表明摩擦过程对主链上 PDA 基团的影响大于对侧毛上苯氧基团的影响。PI 分子受摩擦取向的顺序为:PDA 苯环(主链) 亚胺环(主链) 苯氧环(侧毛基团) 亚胺 C—N 键 正丁基(侧毛端基)。

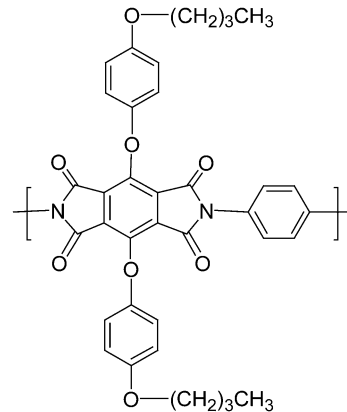


图 40 含有 4-丁氧基苯基侧毛基团的毛刷状分子的化学结构^[18]

Fig. 40 Chemical structure of a fully rodlike polyimide containing 4-*n*-butoxyphenyloxy bristles^[18]

液晶弹性体及其他在应力场下发生链段取向的液晶聚合物的分子取向机理较为复杂,普通的研究方法无法排除各基团之间的相互干扰,而 IR 及 2DIR 却能够很好地跟踪各链段的运动和取向情况,揭示了应力作用对于液晶基元取向排列的影响机制,对于该类分子的设计提供了理论上的依据,目前仍然是 IR 和 2DIR 研究比较热门的领域。

3 结语

近年来液晶聚合物的种类愈来愈多,而研究较为集中的是将液晶聚合物与其他单体进行共聚和共

混,或者对液晶聚合物进行合理的分子设计以实现功能化。但组分的复杂性也给液晶聚合物的研究带来了分析上的困难,传统的 DSC、XRD、POM 等检测手段虽然都能在一定程度上对液晶聚合物的结构和液晶性质进行表征,但由于无法跟踪更为微观的基团变化而使液晶聚合物的内部取向机理的研究受到限制。

红外光谱以其对分子结构的高分辨本领和实时跟踪能力在液晶聚合物的研究中显得尤为重要,加上近年来偏振二向色技术、时间分辨步扫描技术及二维相关分析技术等的发展,进一步提高了红外光谱的分辨率,并能够跟踪极短时间内发生的基团运动变化过程,对于液晶聚合物的分子结构、相转变、基团取向等机理的研究也使人们对于液晶有了更为深刻的理解。但红外光谱仍存在固有的局限性,如制样过程中存在的样品厚度限制及切片所带来的取向等问题,以及谱图中信息较复杂也给分析带来了一定的困难。二维相关光谱技术毕竟是一种数学方法,通过二维相关分析所得到的结果并不一定完全与实测方法的结果相吻合,要求我们在分析谱图过程中进行有目的的选择和判断。

总的来说,近年来红外光谱技术对液晶聚合物的研究取得了较为深入的发展,目前仍然为光谱分析研究中较为活跃的课题之一,相信将来会有更多的研究人员投入到这一领域中来。

参 考 文 献

- [1] 何曼君 (He M J), 陈维孝 (Chen W X), 董西侠 (Dong X X). 高分子物理 (Polymer Physics). 上海: 复旦大学出版社 (Shanghai: Fudan University Press), 2000. 102—103
- [2] Reinitzer F. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 1888, 9: 421—441
- [3] Lehmann O. Molekularphysik. W. Engelmann, 1888
- [4] Zhou Q F, Wang X J. Liquid Crystalline Polymers. Beijing: Science Press, 1994
- [5] Hamley I W. Introduction to Soft Matter——Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2000. 268
- [6] Popescu M C, Filip D, Vasile C, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 14198—14211
- [7] Noda I. Bull. Am. Phys. Soc., 1986, 31: 520—522
- [8] Noda I. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111: 8116—8118
- [9] Noda I. Applied Spectroscopy, 1990, 44: 550—561
- [10] Noda I. Applied Spectroscopy, 1993, 47: 1329—1336
- [11] Noda I. Journal of Molecular Structure, 2006, 799: 2—15
- [12] 沈怡 (Shen Y), 彭云 (Peng Y), 武培怡 (Wu P Y) 等. 化学进展 (Progress in Chemistry), 2005, 17: 499—513
- [13] 王琪 (Wang Q), 胡鑫尧 (Hu X Y). 光谱学与光谱分析 (Spectroscopy and Spectra Analysis), 2000, 20: 175—179
- [14] Cheng J, Cheng Y, Ruan W, et al. Journal of Chemical Physics, 2005, 122: art. no. 214913
- [15] Cheng Y, Wang X, Cheng J, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61: 905—911
- [16] Zhao J, Jiang J, Yoshihara T, et al. Applied Spectroscopy, 2003, 57: 1063—1069
- [17] Zhao J, Tatani K, Ozaki Y. Appl. Spectrosc., 2005, 59: 620—629
- [18] Chae B, Lee S W, Lee B, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 11911—11916
- [19] Chae B, Lee S W, Lee B, et al. Langmuir, 2003, 19: 9459—9465
- [20] Shen Y, Chen E, Ye C, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 6089—6095
- [21] Wu C C, Gu Q C, Chen S X, et al. Acta Polymerica Sinica, 2004, 518—522
- [22] Shibaev P V, Chiappetta D, Sanford R L, et al. Macromolecules, 2006, 39: 3986—3992
- [23] Zhang H, Davies G R, Green D I, et al. Polymer, 1996, 37: 5817—5824
- [24] Darmon S E, Rudall K M. Discussions of the Faraday Society, 1950, 9: 251—260
- [25] Minke R A M, Blackwell J. Journal of Molecular Biology, 1959, 120: 167—181
- [26] Lotmar W, Picken L E. R. Experimenta, 1950, 6: 58
- [27] Carlstrom D. J. Biophys. Biochem. Cytol., 1957, 3: 66—72
- [28] Gardner K H. Blackwell J. Biopolymers, 1975, 14: 1581—1595
- [29] Pearson F G, Marchessault R H, Liang C Y. J. Polym. Sci., 1960, 63: 101—116
- [30] Nageshwar P J, Ramakrishnan C. Indian J. Pure Appl. Phys., 1972, 10: 501—505
- [31] Abdul-Haleem M, Parker K D Z. Naturforsch, 1976, 31c: 383—388
- [32] Roberts G A F. Chitin Chemistry. London: The Macmillan Press Ltd, 1992. 1—49
- [33] Yamaguchi Y, Nge T T, Takemura A, et al. Biomacromolecules, 2005, 6: 1941—1947
- [34] Sek D, Kaczmarczyk B. Polymer, 1998, 39: 3327—3333
- [35] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. Macromolecules, 1987, 20: 233—239
- [36] Gao L, Pan Q, Chen X, et al. Macromolecules, 2007, 40: 9205—9207
- [37] Cao H Q, Lin W R, Liu A H, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2007, 28: 1883—1888
- [38] Tu H L, Zhang D, Wan X H, et al. Macromolecular Rapid Communications, 1999, 20: 549—551
- [39] Hvilsted S, Andruzzi F, Kulinna C, et al. Macromolecules, 1995, 28: 2172—2183
- [40] Kato T, Frechet J M J. Macromolecules, 1989, 22: 3818—3819
- [41] Tang H, Zhu Z, Wan X, et al. Macromolecules, 2006, 39: 6887—

- 6897
- [42] Tu H, Wan X, Liu Y, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 6315—6320
- [43] Wan X H, Tu H L, Liu Y X, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2003, 21: 21—27
- [44] Yin X Y, Ye C, Ma X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 6854—6855
- [45] Zhang D, Liu Y, Wan X, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 4494—4496
- [46] De Gennes P G, Prost J. *Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1993
- [47] Connes J, Connes P. *J. Opt. Soc. Am.*, 1966, 56: 896—910
- [48] Murphy R E, Cook E H, Sakai H. *J. Opt. Soc. Am.*, 1975, 65: 600—604
- [49] Blinow L M. *Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals*. Chichester: Wiley Interscience, 1983
- [50] Michaelin K H. *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43: 185—190
- [51] Palmer R A, Manning C J, Rzepiela J A, et al. *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43: 193—195
- [52] Uhmann W, Becker A, Taran C, et al. *Appl. Spectrosc.*, 1991, 45: 390—397
- [53] Finkelmann H, Ringsdorf H, Wendorff H J. *Makromol. Chem.*, 1978, 179: 273—276
- [54] Finkelmann H, Rehage G. *Adv. Polymer Sci.*, 1984, 60: 61—99
- [55] Czarnecki M A, Okretic S, Siesler H W. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 374—380
- [56] Masutani K, Yokota A, Furukawa Y, et al. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47: 1370—1375
- [57] Czarnecki M A, Katayama N, Satoh M, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1995, 99: 14101—14107
- [58] Czarnecki M A, Katayama N, Ozaki Y, et al. *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47: 1382—1385
- [59] Czarnecki M A, Okretic S, Siesler H W, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 1998, 18: 17—23
- [60] Merenga A, Shilov S V, Kremer F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 9008—9012
- [61] Eich M, Wendorff J H, Reck B, et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, 8: 59—63
- [62] Eich M, Wendorff J H. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, 8: 467—471
- [63] Wiesner U, Antonietti M, Boeffel C, et al. *Makromol. Chem.*, 1990, 191: 2133—2149
- [64] Wiesner U, Reynolds N, Boeffel C, et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 1991, 12: 457—464
- [65] Wu Y L, Demachi Y, Tsutsumi O, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 349—354
- [66] Wu Y L, Demachi Y, Tsutsumi O, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 1104—1108
- [67] Davis F J. *Journal of Materials Chemistry*, 1993, 3: 551—562
- [68] Finkelmann H, Kock J, Rehage G. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1981, 2: 317—322
- [69] Brehmer M, Zentel R. *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195: 1891—1904
- [70] Yuan G X, Zhao Y. *Polymer*, 1997, 38: 119—125
- [71] Adams J, Gronski W. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1989, 10: 553—557
- [72] Mao G, Wang J, Ober C K, et al. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 1538—1545
- [73] Gregoriou V G, Rodman S E, Nair B R, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 11108—11113
- [74] Nair B R, Gregoriou V G, Hammond P T. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 7874—7880
- [75] Nair B R, Gregoriou V G, Hammond P T. *Polymer*, 2000, 41: 2961—2970
- [76] Li J, Tammer M, Kremer F, et al. *European Physical Journal E: Soft Matter*, 2005, 17: 423—428
- [77] Yu Y, Nakano M, Shishido A, et al. *Chem. Mater.*, 2004, 16: 1637—1643