

高分子液晶态弹性体的研究进展

李 新 贵

(天津纺织工学院膜分离工程研究所, 天津)

摘要 较系统地论述了高分子液晶态弹性体的合成、结构、液晶性质、热弹性性质、光弹性性质、粘弹性性质和液体扩散性能, 指出高分子液晶态弹性体是显示多种特异性能的高性能高分子材料。

关键词 液晶态弹性体、合成、结构、性质

高分子液晶态弹性体既显示类似橡胶及聚氨酯弹性体的优良弹性^[1], 又显示类似液晶聚氨酯的热致液晶性^[2~4], 因此正引起众多高分子科研工作者的重视。

侧链液晶高聚物和主链液晶高聚物与适当交联剂交联, 均可形成高分子液晶态弹性体^[1,5], 侧链液晶高聚物的主链柔性使侧链高分子液晶态弹性体的液晶转变温度较低, 主链液晶高聚物的主链刚性使主链高分子液晶态弹性体的液晶转变温度较高。玻璃化转变温度以上, 液晶态弹性体链节的自由运动使介晶基团自动进行各向异性排列, 建立液晶有序, 实际上液晶态弹性体可看成高粘度的有序液体^[3]。液晶态特征的存在将使液晶弹性体熔体具有良好的流动性及流动稳定性, 易于直接加工成具有液晶有序的弹性体制品, 这种液晶态弹性体制品可望显示较高强度、模量和热稳定性。

交联线性高聚物成网络可阻止宏观Brown运动, 使粘性熔体成为弹性体, 可是微观Brown运动并不受影响, 链节运动几乎是完全自由的, 与链节相连的介晶基团仍然可赋予整个交联高聚物体系液晶特性, 从而获得弹性液晶网络。所以交联的液晶高聚物兼具液晶性质与橡胶弹性^[6], 这种容液晶性及弹性于一体的特殊弹性体可能在高技术领域发挥特殊作用^[7]。显然对高分子液晶态

弹性体的合成、结构与性能之间的关系的研究具有重要意义^[8]。

一、高分子液晶态弹性体的合成

高分子液晶态弹性体按介晶基团所处的链结构位置可分为侧链高分子液晶态弹性体、主链高分子液晶态弹性体和复合侧链及主链高分子液晶态弹性体三类。其合成方法简述如下。

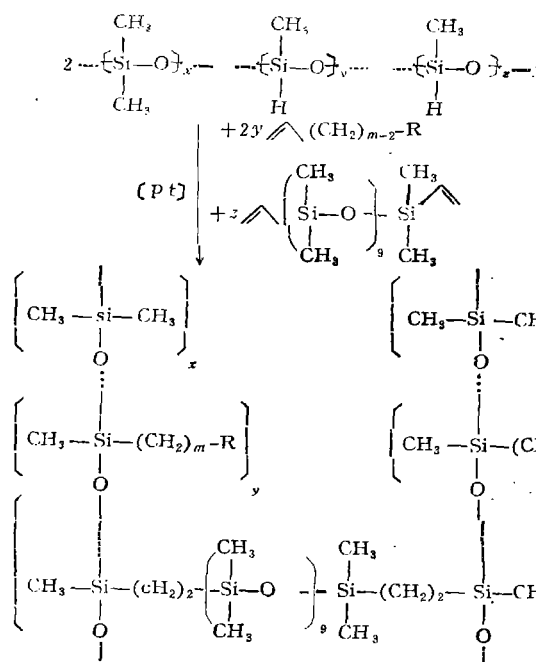
1. 侧链高分子液晶态弹性体的合成

Zentel等首次将含侧链羟基的侧链液晶高聚物与多元异氰酸酯类交联剂交联^[5], 制得了侧链高分子液晶态弹性体。但目前较广泛应用及较成熟的方法是, 铂催化剂存在下, 以含乙烯末端基的芳香族酯为介晶单元, 含活性乙烯端基的短链聚二甲硅氧烷为交联剂, 与很柔顺的聚甲基硅氧烷通过一步加成反应制得侧链高分子液晶态弹性体^[2,6,9]。反应式如图1所示:

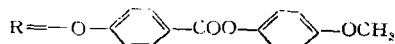
2. 主链高分子液晶态弹性体的合成

有机铂催化剂存在下, 含乙烯侧基的主链液晶高聚物与短链聚硅氧烷交联可得主链高分子液晶态弹性体^[5]。

3. 复合侧链及主链高分子液晶态弹性体的合成



对表1中的聚合物1~9:



对表1中的聚合物10:

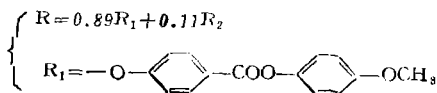


图1 侧链高分子液晶态弹性体的合成反应式

将主链上含介晶基团且侧链上同时含介晶基团和乙烯基的二种液晶高聚物进行交联^[5],可制得复合侧链及主链高分子液晶态弹性体。

到目前为止,对主链高分子液晶态弹性体和复合侧链及主链高分子液晶态弹性体的研究较缺乏,但对侧链高分子液晶态弹性体已有不少理论研究报道。下面仅就侧链高分子液晶态弹性体的结构与性质作一较全面的介绍。

二、侧链高分子液晶态弹性体的结构

1. 光学结构

当变形轴与偏振平面夹角 $\delta = \frac{\pi}{2}$ (垂

直位置)和 $\delta = \frac{\pi}{4}$ (对角线位置)时^[6],柔性间隔长度 $m=3$ 的侧链高分子液晶态弹性体的光轴体系特性的相互影响类型见图2^[8]。

$\delta = \frac{\pi}{2}$ 时的黑十字交叉线很类似于具

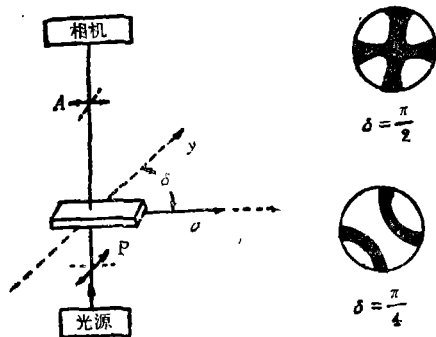


图2 拉伸液晶弹性体($m=3$)的锥光偏振显微图

有平行于入射光线光轴的单轴晶体现象;从 $\delta = \frac{\pi}{2}$ 旋转到 $\delta = \frac{\pi}{4}$ 时,交叉线分裂成两条双曲线,这是双轴体系的特征,因单轴体系的黑十字形不随旋转显微台变化。一光轴由介晶基团的各向异性液晶态引起,另一光轴由网络链的各向异性取向引起。液晶态光轴垂直样品的变形轴,表明介晶基团垂直由应力光学测定指出的变形轴。

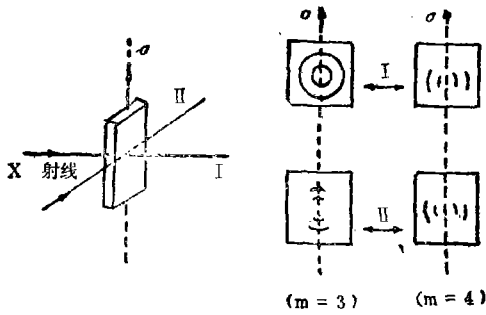


图 3 拉伸侧链高分子液晶态弹性体的 X射线衍射图(拉伸轴为 σ)

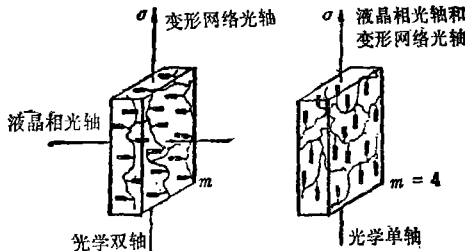


图 4 侧链高分子液晶态弹性体的结构模型(拉伸轴为 σ)

2. 液晶态结构

$m = 3$ 的侧链高分子液晶态弹性体在位置 I 的 X 射线衍射图类似于低分子向列液晶图(图 3)^[6], 如果入射线平行于液晶光轴, X 射线图形类似于各向同性相或无序的向列液晶图, $d = 0.458\text{nm}$ 处的长衍射弧是短程位置有序的贡献^[11]。位置 II 时, 各向同性态的衍射图与位置 I 的相同, 但向列液晶态衍射图的子午线反射消失。这也提示介晶侧链垂直变形轴取向, 此时入射 X 射线与向列液晶光轴垂直。 $m = 4$ 的液晶态弹性体, 在各向同性态的 X 射线衍射图与 $m = 3$ 的相同; 在向列液晶态, 位置 I 与 II 的 X 射线衍射图相同, 均显示赤道反射, 表明向列液晶光轴与变形轴平行。

因此设想侧链高分子液晶态弹性体的结构模型如图 4^[12]。 $m = 3$ 的液晶态弹性体的变形液晶网络是光学双轴的, 液晶光轴垂直

于各向异性变形的网络光轴, 网络光轴与变形轴相同, 这种一致取向的原因尚不清楚。 $m = 4$ 的液晶态弹性体是光学单轴的, 液晶光轴平行于网络光轴。为什么增加一个亚甲基会导致如此大的取向变化呢? 假定所有侧链均取反式构象, 则主要由于联接介晶基团和主链的柔性间隔产生的奇偶效应。

三、侧链高分子液晶态弹性体的性质

1. 热致液晶性质

10 种典型侧链高分子液晶态弹性体(网络结构见图 1) 的相变参数列于表 1。

表 1 高分子液晶弹性体的分子网络结构及相变参数

弹性体 编号	网络结构参数 $x/y/z/m$	相变温度 (K)	焓变 $\Delta H(\text{J/g})$	热容变化 $\langle \Delta C_p \rangle_{T_g}$ (J/g·K)
1	0/108/12/3	g 273 n 335 i	n 0.82 i	0.35
2	0/108/12/4	g 274 n 312 i		
3	60/54/6/3	g 264 n 285 i	n 0.74 i	0.28
4	60/51/9/3	g 266 n 286 i	n 0.60 i	0.28
5	60/48/12/3	g 263 n 283 i	n 0.40 i	0.25
6	60/48/12/4	g 258 s 305 i	s 0.71 i	0.27
7	60/48/12/6	g 253 s 332 i	s 0.95 i	0.24
8	5/83/12/3	g 285 n 332 i		
9	5/83/12/4	g 275 n 313 i		
10	60/48/12/3	g 261 cn 308 i		

g-玻璃化转变; (c) n-(胆甾)向列液晶; s-近晶液晶; i-各向同性。

弹性体 1~5 和 8~9 仅呈现向列液晶态, 改变交联剂不影响弹性体的相变。如弹性体 3~5, 缩短线性聚硅氧烷中没有反应能力的二硅氧烷链节和增加介晶基团数量, 不影响弹性体的液晶态, 仅使相变温度上升; 比较弹性体 5、6 和 7 发现, 当 m 从 3 加大到 4 以上时, 将使弹性体从向列液晶态转变成近晶液晶态; 比较弹性体 2、6 和 9 发现, 缩短二硅氧烷链节和增加介晶基团数量, 使 $m = 4$

的弹性体从近晶液晶态转变成向列液晶态,也将提高相变温度。表1指出加入少量胆甾共聚单体,将使弹性体呈现胆甾向列液晶态。

2. 热弹性性质

侧链高分子液晶态弹性体的热弹性性质与 m 密切相关^[6]。恒定应力下 $m=3$ 的弹性体的典型热弹行为见图5a, 恒定弹性体长度时的热弹行为见图5b。当温度高于 T_i 许多时, 液晶态弹性体的性能类似于普通弹性体的性能; 在 T_i 附近, 液晶态弹性体的热弹行为发生戏剧性变化。

略高于 T_i 时, 拉伸弹性体使统计链节和介晶基团呈现各向异性分布, 固定样品长度后冷却到 T_i 以下, 介晶基团就发生各向异性有序化, 因网络已产生单轴变形, 介晶基团将发生宏观取向, 产生宏观有序液晶。

在 T_i 时, 弹性体的回复力减小甚至为负值, 高温下弹性体承受的张力会变成压力。发现把高温下伸长着的弹性体冷至 T_i 时, 弹性体会发生弯曲。这是一种令人惊奇的特殊热弹行为, 可能介晶基团有序化所致。

略低于 T_i 及恒定应力时, 加热及冷却弹性体使其长度增加显示滞后效应; 液晶态时的弹性体长度增加是连续的。低于 T_i 时除去作用力, 弹性体不能回复到初始状态, 保持一定伸长率, 这主要由于介晶基团的各向异性有序化使网络保持着一定各向异性。

恒定 $m=3$ 的弹性体长度时降低温度, 弹性体所受名义应力 σ^* 快速减小, 弹性体仅发生很小的伸长后, σ^* 即趋近于零。虽然 $m=4$ 的弹性体在液晶态的 σ^* 起初也随温度下降而减小^[6], 但达到极小值后却随温度下降而加大, 温度低于 T_g 后, σ^* 迅速加大, 这可能由于弹性体的冻结所引起。总之, $m=3$ 的弹性体具有负 L 温度系数(正 σ^* 系数), $m=4$ 的弹性体具有正 L 温度系数(负 σ^* 系数), 仅在 T_i 附近, $m=3$ 和 $m=4$ 的液晶态弹性体显示类似热弹行为。

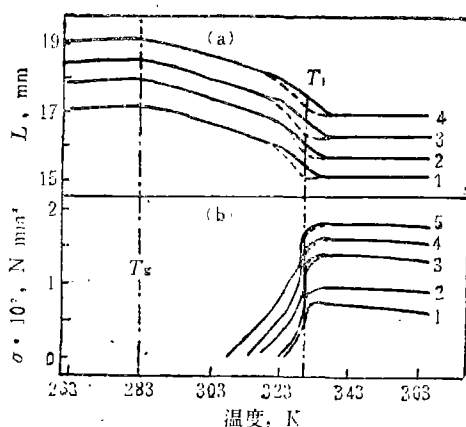


图5(a) 恒定压力 σ 下弹性体长度 L 的温度依赖性

(1. $\sigma=0$; 2. $\sigma=0.058\text{N}$; 3. $\sigma=0.121\text{N}$; 4. $\sigma=0.183\text{N}$)

(b) 恒定弹性体长度 L 时名义应力 σ^* 的温度依赖性

($L_D=15.3\text{mm}$; 1. $L=15.74\text{mm}$; 2. $L=15.96\text{mm}$; 3. $L=16.24\text{mm}$; 4. $L=16.44\text{mm}$; 5. $L=16.60\text{mm}$)

3. 光弹性性质

侧链高分子液晶态弹性体的光弹性性质也与 m 相关^[6]。 $m=3$ 和 $m=4$ 的两种弹性体于各向同性态时的典型应力光学特征见图6(C 为应力光学系数, 被定义为取向双折射 Δn 与真应力 σ 之商^[13])。高温下液晶态弹性体显示典型橡胶弹性行为^[6], 即具有恒定 Δn 或 CT 值, 与Kuhn理论一致^[13]。但在 T_i 附近如 T_i 以上20K时, CT 值具有明显的温度依赖性。两种弹性体的 $CT-T$ 曲线形状类似, 但 C 具有相反符号。X射线研究表明, 负 CT 值意味着介晶基团沿着垂直于统计链节方向(应变方向)取向, $\Delta n=n_{||}-n_{\perp}$ 为负值; 正 CT 值意味着介晶基团平行于链方向取向。在 T_i 附近, 温度改变使液晶弹性体的 CT 值发生戏剧性变化, 这与理论有偏差, 可能由于介晶基团的预转变效应导致了部分取向, 如由于在各向同性相态里形成了预向列族。

光弹性性质表明的一个重要事实是, 液晶态弹性体一旦发生变形, 要使其恢复到完全各向同性态是不可能的, 甚至较高温热处理

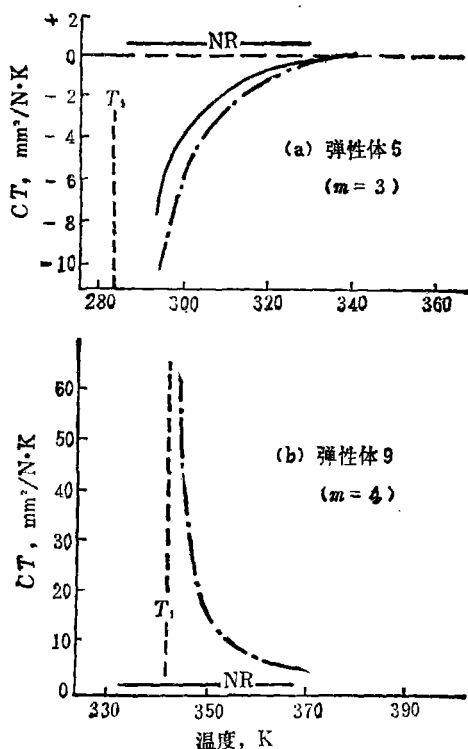


图 6 单轴压缩和伸长时 CT 的温度依赖性
—压缩; ---拉伸 (NR天然橡胶)

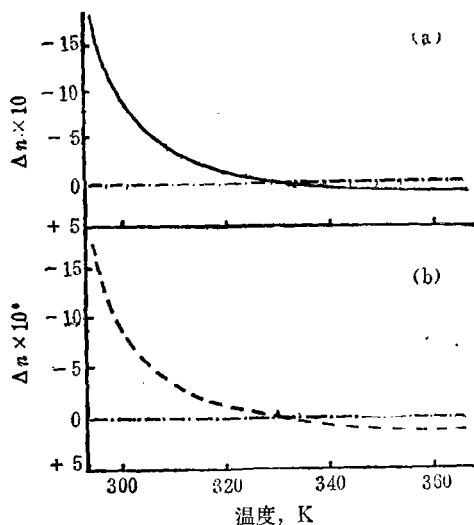


图 7 (a) $m=3$ 的液晶弹性体的双折射 Δn 与温度的关系曲线 (—恒定应力数据, $0.84 < \lambda < 0.87$);
(b) 在360K下热处理三天后无负荷样品的双折射 (---恒定应变数据, $\lambda=0.86$)

后, 仍可保持一定择优取向, 因为样品已发生了不可回复应变。图7a反映了 Δn 与温度的关系, 显然这里有一种对普通橡胶并不典型的相当强的温度依赖性, 这同样由于液晶基团发生的预转变所引起。

把变形样品在未承受负荷情况下于高温环境中放置数天, 其 Δn 是温度的函数 (图7b), 而不是零。也发现两种 $\Delta n-T$ 关系曲线形状相同, 只是无负荷样品的 Δn 绝对值低二个数量级, 指出样品并未回复到各向同性态。

高分子液晶态弹性体的 Δn 与 σ^* 之间呈现良好线性关系^[9], 仅在 T_g 附近略微偏离直线, 此时较小的温度变化可引起较大的 Δn 变化, Gleim指出 $m=3$ 和 $m=4$ 的弹性体中的介晶基团将具有不同的取向机理^[6]。

4. 粘弹性质

侧链高分子液晶态弹性体的典型粘弹谱见图8和表2^[14]。在120~130K发生 β 松弛, 255K附近发生玻璃化转变, 300K附近发生液晶相到各向同性相的转变, 该相变发生在玻璃化转变的尾部, 此时发生了 G' 和 G'' 的跳跃, 表明液晶相到各向同性相的转变是一级序态转变。加大 m 使 T_g 略微下降, 却使 T_i 明显上升, 这样液晶存在的温度范围从20K加宽到80K。 T_g 下降的原因是, 加大 m 使弹性体主链与介晶基团运动的相互影响减弱, 如果主链与介晶基团完全独立, T_g 应相当低。同时加大 m 有利于介晶基团规整排列, 所以 T_i 上升。

加大 m 使 T_i 时的 $\frac{\Delta G'}{G'}$ 和 $\frac{\Delta G''}{G''}$ 迅速减小,

$m=3$ 的弹性体呈向列态, $m=4$ 和 $m=6$ 的弹性体呈近晶态, 近晶态的有序度较高, 故其 G' 和 G'' 较大。在 $10^{-3} \sim 10^0$ Hz之间, G' 和 G'' 显示频率依赖性, T_i 附近的模量温度曲线形状似乎是类似的。可见侧链高分子液晶态弹性体的粘弹性质主要取决于主链。

5. 液体扩散性能

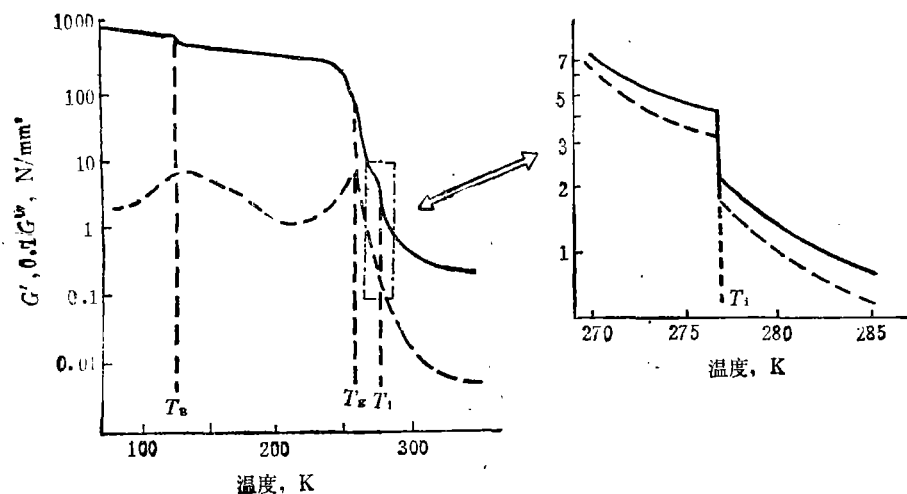


图 8 储存模量 G' (—)和损耗模量 G'' (---)的温度依赖性(0.5Hz, $m=3$)

表 2 侧链高分子液晶态弹性体的
粘弹性质

柔性链节 长度	转变温度(K)		T_g 时的模量变化	
m	T_g	T_i	$\Delta G'/G'$	$\Delta G''/G''$
3	259	277	0.55	0.50
4	255	302	0.10	0.11
6	253	335	0.08	0.09

Loth等研究表明^[7], 侧链高分子液晶态弹性体比液晶功能膜具有更高的渗透药物(如水杨酸)能力, 药物在液晶态中的扩散活化能比在非液晶态中的要大得多, 非液晶态中的扩散活化能随介晶基团含量减小而减小。药物在液晶态中的溶解性比在非液晶态中的要大得多, 其饱和溶解度也随介晶基团含量的减小而减小。Loth还指出^[7], 只要交联度不超过25mol%, 那么交联度对液体扩散性能——最终对药物释放速率的影响较小。总之侧链高分子液晶态弹性体有希望用于制备性能特异的医用功能膜。

四、结 束 语

高分子液晶态弹性体作为一种具有多种特异性能的, 可望在高技术领域发挥较大作用的高性能高分子材料, 已受到国外众多高分子科研工作者的重视, 但在国内至今未见有关高分子液晶态弹性体的研究报道。如果要在高性能高分子材料方面赶超国际先进水平, 那么必须大力发展高性能高分子材料, 积极研究和开发高分子液晶态弹性体。

致谢: 感谢中国纺织大学孙桐教授和天津纺织工学院杨薄臣教授的亲切指导与帮助!

参 考 文 献

- [1] Shibaev, V. P. and Plate, N. A., *Polym. Sci., USSR*, 1978, 19, 1065.
- [2] Finkelmann, H., Ringsdorf, H. and Wendorff, J. H., *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 273.
- [3] Rehage, G. and Bunsenges, Ber., *Phys. Chem.*, 1977, 81, 969.
- [4] 孙桐、李新贵、周征龙、武秀阁, 精细高分子

(下转第5页)

- 1983(6), 470.
- [79] 李文瑞、徐岱, 高分子通讯, 1983(1), 31.
- [80] 赵祥麟、金纪林, 高分子通讯, 1986(4), 270.
- [81] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, 高分子通讯, 1983(7), 81.
- [82] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, 科学通报, 1983, 28(4), 175.
- [83] 方清、郑平, 高分子学报, 1987(5), 388.
- [84] 丘坤元、李叶, 高分子学报, 1987(5), 321.
- [85] 俞义忠、徐信、李惠林, 高分子学报, 1987(4), 292.
- [86] 周培元、谢世泉, 高分子通讯, 1986(2), 102.
- [87] 黎中权、蒋硕健、冯新德, 高等学校化学学报, 1983, 1(6), 782.
- [88] 蒋硕健、郝文章、刘保健、冯新德, 高等学校化学学报, 1984, 5(4), 579.
- [89] 韩孝族、张伯兰、张兆漠、张喜田、柳树海, 高分子学报, 1987(3), 166.
- [90] 韩孝族、陈思之, 高分子通讯, 1985(6), 435.
- [91] 张万喜、庄国庆、孙家珍, 高分子通讯, 1986(5), 337.
3. 离子聚合
- [92] 蒋硕健、赵红蓉、李又欣、冯新德, 高等学校化学学报, 1986, 7(6), 554.
- [93] 李又欣、蒋硕健、冯新德, 高等学校化学学报, 1987, 8(10), 912.
- [94] 郭少华、周克俭、高英、应圣康, 高分子学报, 1988(2), 155.
- [95] 余万能、赵善康、曾繁漆、刘解奎, 高分子通讯, 1983(4), 299.
- [96] 曹维孝、李秀艳、冯新德, 科学通报, 1986, 31(12), 959.
- [97] W. X. Cao, G. F. Lin, X. Y. Li, X. D. Feng, *Polymer Bulletin*, 1988, 20, 117.
- [98] 张鸿志、张玉林、冯新德, 高分子通讯, 1982(1), 74.
- [99] 张鸿志、董嘉杨、王彦乐、曾宪森、冯新德, 高分子通讯, 1985(4), 258.
- [100] 张鸿志、冯建荣、冯新德, 高分子通讯, 1986(5), 384.
- [101] 张鸿志、董利民、冯新德, 高分子通讯, 1985(5), 397.
- [102] 张鸿志、孟宪胜、冯新德, 高分子通讯, 1985(6), 467.
- [103] 张鸿志、孟宪胜、冯新德, 高等学校化学学报, 1985, 6(6), 660.
- [104] 张鸿志、冯建荣、张书杰、冯新德, 高分子通讯, 1987(6), 470.
- [105] 张鸿志、冯新德, 高分子通讯, 1988(1), 67.

(上接第45页)

- 学术论文报告会预印集, 广州, 1986, 12, 321.
- [5] Zentel, R. and Reckert, G., *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 1915.
- [6] Gleim, W. and Finkelmann, H., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 1429.
- [7] Loth, H. and Eusehen, A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1988, 9, 35.
- [8] Finkelmann, H., Kock, H. J. and Rehage, G., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1981, 2, 317.
- [9] Finkelmann, H., Benthack, H. and Rehage, G., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 1983, 80, 163.
- [10] Hartshorne, N. H. and Stuart, A., "Crystals and the Polarizing Microscope," E. Arnold Publ. Ltd., London, 1970.
- [11] Wendorff, J. H., Finkelmann, H. and Ringsdorf, H., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1978, 63, 245.
- [12] Finkelmann, H., Kock, H. J., Gleim, W. and Rehage, G., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1984, 5, 287.
- [13] Kuhn, W. Grun, G., *Kolloid-z*, 1942, 101, 248.
- [14] Oppermann, W., Braatz, K., Finkelmann, H., Gleim, W., Kock, H. J. and Rehage, G., *Rheologica Acta*, 1982, 21, 423.

Advances in Polymeric Liquid-Crystalline Elastomers

Li Xingui

(Institute of Membrane Separation Engineering,
Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin)

Summary Synthesis, structure, liquid-crystallinity, thermoelasticity, photoelasticity, viscoelasticity and permeability of polymeric liquid-crystalline elastomers are systematically reviewed. It is suggested that polymeric liquid-crystalline elastomers are high performance polymers which exhibit several particular properties.

Key words Liquid-crystalline elastomer, synthesis, structure, property