

液晶离聚物*

何汉宏** 梁伯润 王庆瑞

(中国纺织大学材料科学与工程学院, 上海, 200051)

提要 液晶离聚物是一种兼具液晶高分子和离聚物结构特征的新型聚合物。本文根据有关文献就其分类、合成、表征作了简要的综述, 并对其研究发展前景进行了必要的讨论。

关键词 液晶, 离聚物, 液晶离聚物, 合成, 表征

引言

高分子科学的发展及其对人类生活广泛而深刻的影响, 一方面得益于人们在这一学科各个领域孜孜不倦的探究, 另一方面也应归功于人们对这一学科的研究领域的不断拓宽和开创。自 80 年代中期以来, 一种新型的聚合物——液晶离聚物(Liquid Crystalline Ionomer, 简称 LCI), 正悄然引起一些学者的研究兴趣, 有关此类聚合物的合成与表征也陆续有所报道。本文将就此类聚合物的分类、合成与表征作一简要综述, 并对其发展趋势进行必要的讨论。

1 液晶离聚物的分类

所谓液晶离聚物, 顾名思义, 其一方面具有液晶高分子的特征, 另一方面又是一种离子型聚合物。因此, 对此类聚合物的分类, 既可以先以液晶高分子的分类^[1~3]为基础, 再根据离聚物结构特征的不同来进行; 又可以先依据离聚物的分类标准^[4,5], 再以液晶高分子结构特征的不同来进一步划分。本文仅以后一种方法对现有报道的液晶离聚物作一简要分类。

液晶聚合物的分类方法较多, 从液晶形成的条件分, 可将其分为热致性和溶致性两种。从结构的角分, 可将其分为主链型和侧链型两类。这两种方法又互有交叉。根据液晶织态结构特征的不同, 又可将液晶高分子分为向列型、近晶型和胆甾型 3 类。另一方面, 从目前离聚物

的结构来看, 根据其高分子链上以共价键连接的离子基团的不同, 可分为阳离子型和阴离子型两大类, 其中, 阴离子型的离聚物所含的离子基团多以羧基和磺酸基为常见。

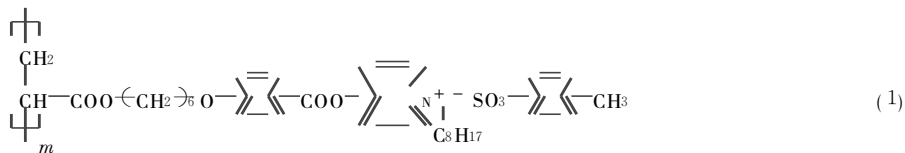
综合液晶高分子和离子型聚合物的分类方法, 对液晶离聚物进行如下的分类。首先, 根据液晶离聚物高分子链上连接的离子基团的不同将其分为阳离子型和阴离子型两大类, 再根据介晶单元在链上所处位置的不同进一步将每一大类划分为主链型和侧链型两类, 然后, 根据液晶形成条件的不同对其进行热致性和溶致性的区分。当然, 根据液晶特征的不同, 又可细分为向列型、近晶型和胆甾型等。如结构为式 1 的液晶离聚物^[6]就是一种阳离子侧链型热致性液晶。将它在一定温度区间内置于偏光显微镜下观察, 发现其呈现向列型液晶的特征。又如式 2 所示的液晶离聚物^[7], 是一种阴离子主链型溶致性液晶。



何汉宏 男, 汉族, 安徽省安庆市岳西县人。1993 年本科毕业于中国纺织大学应用化学专业, 1993 年至 1995 年于中国纺织大学化纤专业攻读硕士课程, 1995 年春免试提前攻读同专业博士学位至今。主要从事离聚物及液晶离聚物的基础和应用研究工作, 并已有数篇相关论文发表。

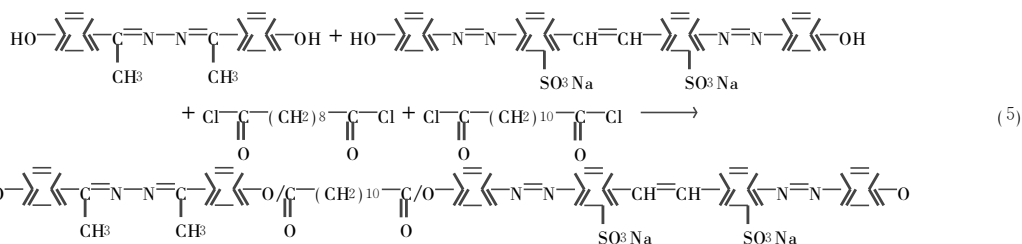
* 国家自然科学基金资助项目

** 联系人。



这是以含介晶单元和二茂铁结构的共聚单体共聚后,再通过氧化还原反应在分子链上引入离子,从而获得了一种阳离子侧链型热致性液晶。类似的还有通过共聚后先在分子链

上引入羧基,再以碱中和酸生成羧酸盐,从而在分子链上生成离子基团,获得液晶离聚物^[10]。
例 3^[11]:



上述反应过程是通过界面聚合的方式将介晶单元和磺酸钠基团引入到分子链上,获得了阴离子主链型的热致性液晶离聚物。文献[7]中合成的阴离子主链型溶致性液晶离聚物则是通过溶液聚合的方法获得的。

从以上几例中可以看出,获得液晶离聚物的途径因产物类型的不同、离子引入方式的不同而各有差异。但总的说来,只要是使分子链上既引入了介晶单元又连接有离子基团的方法,都有可能不失为合成液晶离聚物的有效手段。因此,可以相信,随着这方面研究的进一步开展,更多的获得液晶离聚物的合成方法也会随之出现。

3 液晶离聚物的表征

3.1 液晶特征的表征

在目前有关液晶离聚物的报道中,对其液晶行为的表征的方法最常见的是采用偏光显微镜观察^[6~9]。液晶高分子结构上的各向异性使其在液态下通过偏光显微镜可观察到彩色条纹状的织态结构,而且对于向列性、近晶型和胆甾型3种不同的液晶、观察到的织态结构特征也有所区别^[2]。如在文献[8]的报道中,将合成的液晶离聚物置于热台偏光显微镜下,在不同的温度区间里,可分别观察到反映近晶型液晶特征的扇形织构和反映向列型液晶特征的纹理织构。

其次,差示扫描量热法(DSC)在对液晶态的研究中也较为常用^[6,9~11]。如文献[11]中通过研究合成的液晶离聚物的DSC升温 and 降温图谱,分别得到了该向列型液晶的晶态-液晶态和液晶态-各向同性态的转变温度和液晶相所处的温度区间,而且发现,转变温度和温度区间随引入的离子基团含量的不同而发生变化。但是,与偏光显微镜观察法不同的是,并非所有有关液晶离聚物的DSC图谱都能清楚地反映出液晶相的存在,这一方面可能是由于液晶相转变热焓值较小^[2],另一方面则可能是高聚物的动态热效应被宽化的结果^[6]。

此外,其它的一些方法如X光衍射法也被用于液晶态的表征,特别是测定近晶型液晶的各种相结构。如文献[8]中就通过X光衍射法测定了不同离子含量的液晶离聚物的近晶型液晶态中分子的层间距,发现离子的存在使分子的层间距稍有增大,但并未破坏近晶型液晶的层状结构。

3.2 离子基团的表征

对于离聚物中离子基团的表征,已有多种方法见诸报道^[12,13],如离子交换后酸碱滴定、染料吸收法、元素分析法、红外分析法、原子吸收光谱法、火焰光度法等。但是,在有关液晶离聚物的合成与表征的文献中,却未有太多的方法得以应用,对于聚合物中离子基团定性和定量的表征,似乎仍有较多的工作有待开展。尽管

如此,在这方面已有一些初步的研究。如文献[10]中就利用红外光谱对液晶离聚物中 COO^- 的存在进行了定性的表征, Lin 和 Salamone 分别在文献[6]和[7]中通过元素分析法对聚合物中离子基团进行了定量的分析;而文献[11]则根据合成的液晶离聚物中的离子基团所连接的共聚单元对一定波长的紫外光的吸收,利用紫外分光光度法对该离子基团进行了定量的表征。

3.3 其他性质的表征

在对液晶离聚物的其他性质的表征工作中,一些常用的聚合物表征方法或多或少地得到运用。如对聚合物热性质的研究中,多采用 DSC 法和 TGA 法。一些研究表明,对于由自由基聚合获得的液晶离聚物,其 T_g 随引入的离子含量的增加而升高^[6,10],这是离子基团的相互作用限制了高分子链运动的结果;而对于通过缩聚方法获得的液晶离聚物^[11],离子基团的引入反而降低了聚合物的 T_g ,这是因为尽管离子的相互作用可使聚合物的 T_g 上升,但同时也在聚合过程中限制了分子量的提高,两方面作用的结果使聚合物表现出的 T_g 反而随离子含量的增加呈下降的趋势。另外,通过 TGA 法对合成的液晶离聚物的研究表明^[6,11],聚合物的热失重曲线随其所含离子含量的不同而表现出一定的差异。有关液晶离聚物的溶液性质^[11]、压电性^[9,14]、动态力学行为^[15]等也都有所报道。

4 液晶离聚物的展望

正如前文所提及的,有关液晶离聚物的合成与表征本身就是一个有待更广和更深研究的课题。到目前为止,这方面的研究报道仅停留在合成和简单的表征工作上。因此,怎样在聚合物结构中既引入介晶单元,又使其连接上一定含量的离子基团,应该会引起更多的研究兴趣。随着这方面工作的进一步开展,液晶离聚物的合成方法必将会更为丰富,此类聚合物的表征也必将会更为细致。

我们知道,原位复合^[16]是有关液晶聚合物的一个重要课题。人们发现,采用与高分子液晶共混的方法可显著改善聚合物的加工性能,共混物中存在的微纤结构使共混物的力学性能得以提高。有文献^[3]指出,高分子液晶共混物在电学、电子、化学、航空和自动化工业等领域都可以有所应用。同时,一些报道表明,在改善材料的力学性能,改变聚合物的结晶性,利用离聚物共混体系中一些特殊作用,改善体系的相容性^[5,17~20]等方面,离子型聚合物都有其研究应用前景。因此,对于既具有液晶特征又含离子基团的液晶离聚物而言,不仅在与上述二者相同的众多研究领域中有大量的工作有待开展,而且可以想见,还有一些新的交叉课题也会随这一新型聚合物的不断发展而引起人们的兴趣和关注。

5 参考文献

- 1 张其锦·液晶聚合物导论·合肥:中国科技大学出版社,1990,15~18
- 2 Brostow W·Polymer,1990,31:979~995
- 3 梁伯润,颜德岳·高分子材料科学与工程,1990,6(3):1~5
- 4 Ibidapo T A·Polym Eng Sci,1988,28(22):1473~1476
- 5 汪军,何嘉松·化学通报,1994,6:6~9
- 6 Cuilian Lin, Blumstein A·Polym·Prepr,1992,33(2):118~119
- 7 Salamone J C, Li C K, Clough S B·Polym Prepr,1988,29(1):273~274
- 8 Seiji UJIE, Yutaka TANAKA, Kazuyoshi IIMURA·Chem Lett,1991:1037~1040
- 9 Wiesemann A, Zentel R·Polymer,1992,33(24):5315~5320
- 10 Huanli Lei, Yue Zhao·Polym Bull,1993,31:645~649
- 11 Taoyan Zhang, Weiss R A·J Polym Sci:Part A:Polym Chem,1992,30:91~97
- 12 Pilati F, Manaresi P, Ruperto M G, et al·Polymer,1993,34(11):2413~2421
- 13 Ostrowaska J, Ostrowaska-Gumkowska B, Rybinska D, et al·Acta Polym,1985,36(12):691~694
- 14 Roche P, Yue Zhao·Macromolecules,1995,28:2819~2824

(下转第 69 页)

41

Hsiue G H, Wen J S, Hsu C S· Polym Bull, 1993, 30, 141~148

42

Cabrera I, Krongauz V, Ringsdorf H· Angew Chem Int Ed Engl, 1987, 26, 1178~1180

43

张其震, 王艳, 侯建安, 等 . 高等学校化学学报, 1994, 15 (8) : 1240~1243

44

张其震, 王艳, 侯建安, 等 . 高等学校化学学报, 1994, 15 (10) : 1563~1566

45

张其震, 张静智, 王艳 . 高分子学报, 1996, 1, 121~125

46

Speier J L· in: Homogenous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals· Academic Press, New York (Advances in Organometallic Chemistry) , 1979, Vol. 17, 407~445

47

Imrie C T, Karasz F E, Attard G S· Macromolecules, 1994, 27, 1578~1581

48

Crivello J V, Deptolla M, Ringsdorf H· Liq Cryst, 1988, 3, 235~240

49

Braun Q, Hem R P, Arnold N· Makromol Chem, Rapid Commun, 1987, 8, 359~363

Advance in Photochromic Liquid Crystalline Polymers for Reversible Optical Information Storage

Zhang Huiqi, Li Chenxi, Huang Wenqiang, He Binglin
(*The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Summary Photochromic liquid crystalline polymers have been the subject of intensive research in recent years due to their great potential application in reversible optical information storage. This paper systematically reviews their progress, optical recording mechanisms, and possible applications.

Key words Photochromic liquid crystalline polymers, Reversible optical information storage

(上接第 80 页)

15

Zentel R· Polymer, 1992, 33(19) : 4040~4046

16

Kiss G· Polym Eng Sci, 1987, 27(6) : 410~423

17

Lundberg R D· US Pat, 4480063. 1984

18

Weiss R A, Rajagopalan P, Brack H P, et al· J Polym Sci: Part B: polym Phys, 1995, 33, 495~503

19

Xinya Lu, Weiss R A· J Polym Sci: Part B: polym Phys, 1996, 34, 1795~1806

20

周春林, 张中权, 江明· 高分子学报, 1994, 4, 463~469

Liquid Crystalline Ionomer

He Hanhong, Liang Bourn, Wang Qingrui
(*College of Material Science & Engineering, China Textile University, Shanghai 200051*)

Summary Liquid crystalline ionomer(LCI) is a new kind of polymer which has the structure characteristics of both liquid crystalline polymers and ionomers. Based on the papers reported on this subject, the classification, the synthesis and the characterization of LCI were briefly reviewed in this article. A perspective on the developments of LCI was also given.

Key words Liquid Crystal, Ionomer, Liquid crystalline ionomer, Synthesis, Characterization