

# 液晶离聚物——分子设计与热性能<sup>\*</sup>

从越华<sup>1</sup>, 张宝砚<sup>1\* \*</sup>, 王宏光<sup>1</sup>, 封文娟<sup>2</sup>

(1. 东北大学化学系, 沈阳, 110006; 2. 盘锦乙烯工业公司塑料应用研究所, 盘锦, 124001)

**摘要:**综述了液晶离聚物的分子设计与液晶热性能的关系, 一般主链液晶, 离子在链中浓度增加, 玻璃化温度( $T_g$ )和熔点( $T_m$ )下降; 离子在端基, 对 $T_g$ 和 $T_m$ 影响不大; 离子对侧链液晶的影响, 取决于主链的柔顺性和离子在链中的位置等。一般情况下, 无论对主链还是侧链液晶离聚物, 随着离子在链中浓度增加, 液晶相向各向同性液体转化温度( $T_i$ )降低。

**关键词:**液晶离聚物; 分子设计; 热性能

由于液晶离聚物[LCIs]具有液晶高分子和离聚物的双重性能, 使学术界对它的理论研究具有浓厚的兴趣, 随着有机/无机杂化材料的深入研究与发展, 液晶离聚物在共混材料<sup>[1]</sup>、杂化材料方面的作用也越来越重要, 本课题组长期从事液晶离聚物的研究, 就有关它的分子设计, 离子对 $T_g$ 和 $T_m$ 、 $T_i$ 等的影响做初步综述。

自 1988 年 Salamone 等<sup>[2]</sup>做了首次带有磺酸基的主链液晶的简单报道后, Zhang Bao Yan 和 Weiss<sup>[3~5]</sup>、Ujiie Seiji<sup>[6,7]</sup>等又相继做了主链液晶离聚物[MLCIs]和侧链液晶离聚物[SLCIs]的报道。从分子结构来看, 一般 MLCIs 包括液晶基元(mesogenic unit)、柔性间隔基(flexible space)和离子基元(ionic unit)三部分; SLCIs 由主链(main chain)、液晶基元、柔性间隔基和离子基元四部分组成。只要选择不同的液晶基元、离子基元、柔性间隔基等, 就能设计不同性质的液晶。

## 1 MLCIs 的分子设计与热性能

对于 MLCIs 的分子设计, 除考虑介晶单体的性能、柔性间隔基、离子的种类外, 还要考虑离子在链中的浓度、离子所在位置等对液晶性能的影响。离子在液晶高分子中所在的位置有以下几种: 一是主链带有悬链离子, 二是离子在分子链的端基, 三是阳离子(或阴离子)在主链与对应离子构成配合形式<sup>[8]</sup>。离子所在位置不同, 对热性能的影响也不相同, 下面就带磺酸基团的液晶高分子中离子对液晶离聚物的热性能的影响给予讨论。

### 1.1 玻璃化温度( $T_g$ )

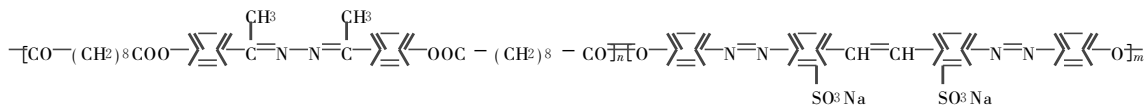
在离聚物中, 例如磺化聚苯乙烯<sup>[9]</sup>, 离子引入聚苯乙烯, 随着磺酸基团在链中浓度增加,  $T_g$ 呈上升趋势, 见图 1。这是由于离子的交联作用约束了主链骨架的运动。而在液晶离聚物中, 由于介晶基团的存在, 问题就较为复杂。

离子以悬链方式连接在液晶主链上, 例如:

**作者简介:**张宝砚 教授, 博士生导师, 东北大学化学系主任。一直从事高聚物的合成、表征与应用的研究。从 1990 年起, 主要从事液晶离聚物的研究, 本课题组已合成 4 个系列的主链液晶离聚物和 9 个系列的侧链液晶离聚物, 并在共混材料、杂化材料、超滤膜材料方面获得初步应用。先后发表有关液晶离聚物方面的论文 30 多篇;

\* 国家自然科学基金项目资助课题;

\* \* 联系人。



随着离子浓度增加,  $T_g$  呈下降趋势, 见图 2, 由 27°C (不带离子基团) 下降至 13°C (离子浓度为 1%, 重量百分数)。一方面离子的交联作用使  $T_g$  升高, 另一方面带有离子基团的单体取代了对  $T_g$  贡献非常大的刚性介晶基元, 使  $T_g$  下降, 两者作用结果总的趋势是使  $T_g$  降低。刚性基团对  $T_g$  的贡献在对苯二甲酰氯对  $T_g$  的作用一例中也给予了很好的说明, 在上述液晶离聚物中, 以 10% 摩尔的对苯二甲酰氯取代癸二酰氯,  $T_g$  升高几十度。当离子在链中浓度很小时 (0.28%, 重量百分数) 时,  $T_g$  略上升, 由 27°C 升为 28°C, 这是由于介晶刚性基元减少的不多, 它还起主要作用, 又有离子的轻微交联,  $T_g$  反而略有上升。这体现了离子在液晶离聚物和离聚物中作用的不同, 一般离子浓度增加, 使离聚物的  $T_g$  升高, 液晶离聚物的  $T_g$  下降。

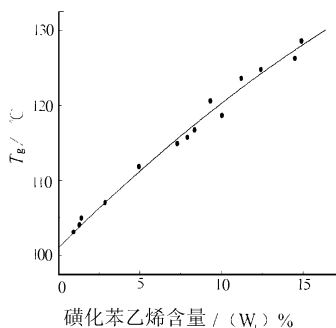


图 1  $T_g$  与碘化聚苯乙烯中碘化苯乙烯重量百分数关系

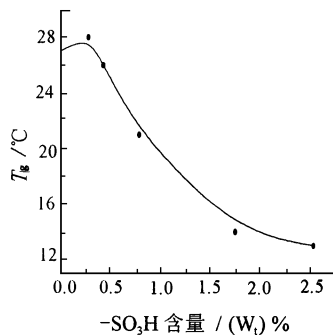


图 2  $T_g$  与主链液晶离聚物中磺酸基团重量百分含量的关系

对于端基带离子的液晶高分子 (telechelic liquid crystalline ionomers), 与不带离子的 LCPs (液晶高分子) 相比, 离子的存在几乎不影响  $T_g$ , 文献[4]中带磺酸基离子与不带磺酸基离子的  $T_g$  均为 29°C, 端基有离子和没有离子对端基链段的运动的影响相差不大, 主链其它基元起主导作用。

## 1.2 熔点 ( $T_m$ ) 和液晶相向各向同性液体转化温度 ( $T_i$ )

$T_m$  和  $T_i$  都涉及到大分子链的运动, 从熔融熵  $\Delta S$  考虑, 熵增加, 熔点降低。带磺酸基的单体引入主链液晶高分子 (MLCP) 悬链以后, 链间距离增加, 原液晶链结构的规整性下降, 对液晶高分子贡献大的介晶基元减少, 分子运动相对于不带离子的 MLCP 的自由增大, 一般随着离子浓度增加,  $T_m$  ( $T_i$ ) 呈下降趋势,  $\Delta H$  值也由高变低, 图 3 是与文献[3]中有相同介晶基元, 对苯二甲酰氯和癸二酰氯的摩尔比为 1:9 取代上式柔性链部分的液晶高分子。从图中看到, 曲线先下降较多, 然后趋于平缓, 在偏光显微镜下观察, 液晶性能逐渐消失, 因此在 LCIs 设计中, 应考虑离子加入量对液晶性能的影响。

端基带离子的 MLCP 中, 离子对  $T_m$  ( $T_i$ ) 的影响不大,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  基本维持不变, 只不过离子基团起封端作用, 对分子量有影响, 随离子加入量增加, 分子量下降, 在分子设计时应加以考虑。

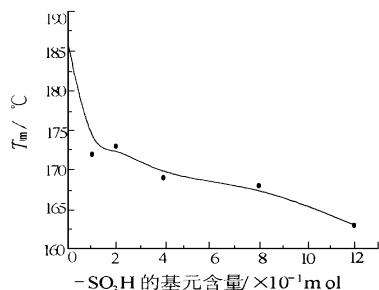


图 3  $T_m$  与液晶高分子中带有磺酸基团的基元摩尔分数的关系

## 2 SLCIs 的分子设计与热性能

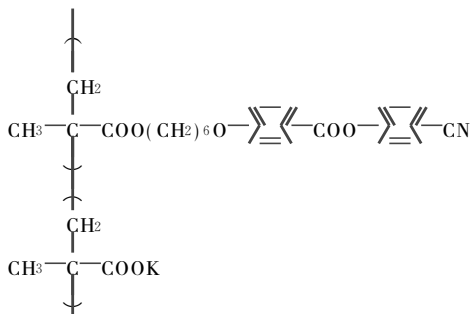
侧链液晶离聚物的分子设计,首先应考虑液晶性能。目前 SLCIs 的主链多为柔性高分子链,如聚醚、聚丙烯酸、聚硅氧烷类等,侧链多为带柔性链的介晶基团、离子基团。实验证明,介晶基元和主链的摩尔比达到一定的量,才能显示液晶性能。随着离子基团在 SLCIs 中增加,液晶性能逐渐消失。SLCIs 的制备,包括以下两方面内容,一是通过分子间氢键获得液晶配合物<sup>[10~14]</sup>;二是先合成一端带双键的液晶单体和离子单体,然后用共聚等手段实现高分子化;此外还可以利用高分子反应方法,利用高分子侧基的基团与液晶小分子和离子小分子发生反应,多采用加成和消去的方法来实现高分子液晶化的。离子基团的引入,一方面减少了液晶基元的用量,另一方面赋予了液晶高分子离聚物性能,比单纯引入不含液晶基元的非离子单体代替液晶基元更好,因为 SLCI 还具有增容剂作用;第三方面 SLCI 与 MLCI 不同,经分子设计,离子引入可以得到更宽的中介相,为应用打下了基础。从所得的共聚物来看,引入离子后的共聚物为热致变液晶,一般不改变液晶相的类型,下面就离子位于侧链端基情况的液晶高分子予以讨论。

### 2.1 $T_g$

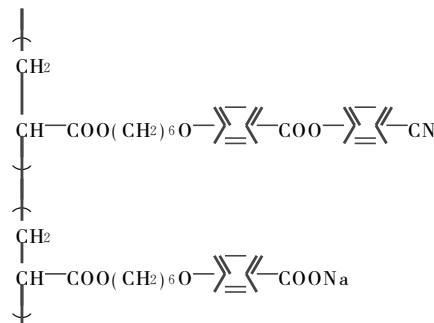
离子基团引入侧链液晶高分子(SLCP)后,相对于不带离子的 SLCP,  $T_g$  的变化有三种情况:通常  $T_g$  有所升高,且随离子浓度的增加而升高<sup>[5,15]</sup>;二是  $T_g$  略有升高,变化不大,离子浓度增加,  $T_g$  值升高也较小<sup>[16]</sup>;三是离子进入侧链,  $T_g$  有所下降,随离子浓度增加而降低<sup>[17]</sup>,下面就这几种情况分别予以讨论。

一般来说,主链越柔顺,离子基团引入后相比没有离子的 SLCP,  $T_g$  呈上升趋势,或略有上升,作者合成的系列以聚硅氧烷为主链的侧链液晶离聚物,一般符合这种实验结果,而且随离子浓度增大,  $T_g$  呈升高趋势,这是由于离子的交联作用而引起的,交联点越多,链段运动越不自由。二是离子的交联限制了主链的运动,主链越柔顺,作用越明显。即使是丙烯酸为主链的侧链液晶离聚物,一般离子的引入也使  $T_g$  升高,且随离子浓度增大而升高,见图 4 曲线 1。

对如下结构的侧链液晶高分子,介晶基元相同,只是主链略不同,负离子均为  $-\text{COO}^-$ ,式(1)中  $-\text{COO}^-$  与主链间无柔性间隔基;式(2)中  $-\text{COO}^-$  与主链有柔性间隔基;但是两式的  $T_g$  的变化规律却不同,(1)式离子引入  $T_g$  升高,且随离子浓度增加  $T_g$  继续升高,式(2)  $T_g$  随离子引入而有所下降,且随离子浓度增加而  $T_g$  进一步下降,见图 5 曲线 1。对于这两式  $T_g$  变化相矛盾情况,作者本身也没有给予解释,目前我们也没有找到确切的解释,可能与离子和主链间是否有柔性间隔基有关。



(1)



(2)

### 2.2 $T_i$

侧链液晶高分子一般没有熔点( $T_m$ ),中介相的温度区间一般是  $T_g \sim T_i$  或  $T_g \sim T_d$ (热分解温

度) 之间, 多数液晶高分子, 引入少量离子后, 相对不带离子的相同结构的 SLCP 中介相拓宽。例如 Ujiie Seiji 和 Zhang 等报道的 SLCI 的  $T_i$  分别由  $128^{\circ}\text{C}$  升至  $171^{\circ}\text{C}$  和  $42^{\circ}\text{C}$  升为  $92^{\circ}\text{C}$ , 分别拓宽了  $43^{\circ}\text{C}$  和  $50^{\circ}\text{C}$ ; Zhao Yue 等报道的带  $-\text{COO}^-$  的主链为丙烯酸 SLCI 相对不带  $-\text{COO}^-$  的 SLCP 分别由  $113^{\circ}\text{C}$  下降到  $111^{\circ}\text{C}$  和  $122^{\circ}\text{C}$  下降至  $106^{\circ}\text{C}$ , 分别下降  $2^{\circ}\text{C}$  和  $16^{\circ}\text{C}$ , 下降的幅度不大, 当离子浓度进一步增大,  $T_i$  都呈下降趋势, 见图 4、5 中的曲线 2。作者认为这与主链柔顺性、离子种类、介晶基团的结构及位置都有关系。对离子在侧链端基的 SLCI, 主链越柔顺,  $T_i$  升高的幅度越大(如  $-\text{Si}-\text{O}-$  链)。如文献[5]中, 当带  $-\text{SO}_3\text{H}$  离子基元和液晶基元摩尔比为  $1:7$  时, 相对没有离子基元的液晶高分子  $T_i$  分别为  $91.6^{\circ}\text{C}$  和  $42.2^{\circ}\text{C}$ , 升高了近  $50^{\circ}\text{C}$ 。对一个柔性主链, 一旦有离子间的交联作用, 主链运动受到限制, 柔性迅速下降, 大分子运动不自由,  $T_i$  大幅度升高, 对于以丙烯酸类为主链的 SLCI, 引入离子后主链运动虽受到限制, 但由于柔性差,  $T_i$  变化不明显。不论什么主链, 随离子浓度增加,  $T_i$  反而下降, 这是因为带介晶基团的刚性侧基和带离子基团的侧基都对  $T_i$  有贡献, 在刚性基团减少不多的情况下, 离子交联使  $T_i$  升高, 当离子浓度增加, 两者竞争结果  $T_i$  反而下降。若获得较宽的中介相, 引入离子是一个好办法, 但是离子浓度必须控制在较低的浓度范围, 在分子设计时, 应予以考虑。

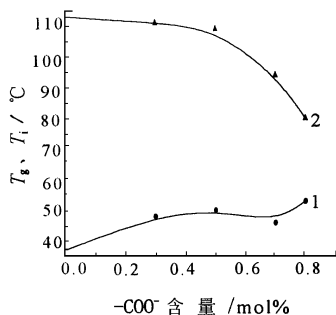


图 4  $T_g$ 、 $T_i$  与  $-\text{COO}^-$  的摩尔分数的关系

1— $T_g$  与  $-\text{COO}^-$  的摩尔分数的关系;

2— $T_i$  与  $-\text{COO}^-$  的摩尔分数的关系

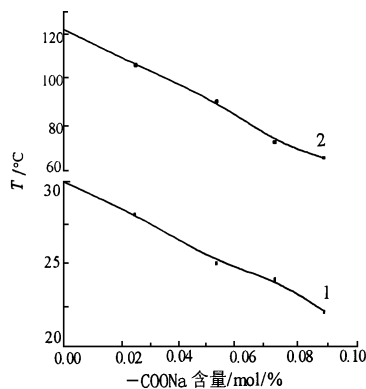


图 5  $T_g$ 、 $T_i$  与  $-\text{COONa}$  的摩尔分数的关系

1— $T_g$  与  $-\text{COONa}$  的摩尔分数的关系;

2— $T_i$  与  $-\text{COONa}$  的摩尔分数的关系

若离子在侧基并和对映的离子形成离子对, 相当于又在侧基引入了一个刚性基团,  $T_g$  和  $T_i$  都比没有离子时增加, 且随离子对浓度增加,  $T_g$  和  $T_i$  也增高, 中介相明显拓宽。

总之, 无论对主链和侧链液晶离聚物, 随离子在链中浓度增加,  $T_i$  (或  $T_m$ ) 都呈下降趋势。对于侧链液晶高分子, 引入离子相对不带离子的液晶高分子, 特别是柔性大的主链,  $T_i$  升高的较多, 这对于液晶高分子获得较宽的中介相区间提供了一个分子设计方法。离子在高分子液晶中对  $T_g$  的影响较复杂, 不同的链结构,  $T_g$  也不同。

## 参考文献:

[1] Yuan G X, Zhao Y. Polymer, 1995, 36(14): 2725~2732.

[2] Salamone J C, Li C K, Clough S B, et al. Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem), 1988, 29(1): 273~274.

[3] Zhang B Y, Weiss R A. J. of Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1992, 30, 91~97.

- [4] Zhang B Y, Weiss R A · J Polym Sci:Part A :Polym Chem, 1992, 30 :989~996.
- [5] Zhang B Y, San M G, Shao B · J Appl Polym Sci, 1998, 68 :1555~1561.
- [6] Ujiie Seiji, Tanaka Yutaka, Kazuyoshi Iimura, et al · Chem Lett, 1991, 1037~1040.
- [7] 夏和生, 张宝砚, 赵国君等 · 合成树脂及塑料, 1998, 15( 4) :19~21, 36.
- [8] Wallace R A · J Polym Sci, Part A -2, 1971, 9 :1325.
- [9] Ujiie Seiji, Kazuyoshi Iimura · Macromolecules, 1992, 25 :3174~3178.
- [10] Takashi Kato, Hideyuki Kihara, Toshiyuki Uryu, et al · Macromolecules, 1992, 25 :6836~6841.
- [11] Hiroji Fukui, Mitsuo Sawamoto, Toshinobu Higashimura · J of Polym Sci Part A, 1993, 31 :1531~1542.
- [12] Malik S, Pradeep K Dhal, Mashelkar R A · Macromolecules, 1995, 28 :2159~2164.
- [13] Takashi Kato, Jean M J Frechet · Macromolecules, 1989, 22 :3819~3821.
- [14] Amadeus Wiesemann, Rudolf Zentel · Polym, 1992, 33( 24) :5315.
- [15] Huan L L, Zhao Y · Polym Bulletin, 1993, 31 :645~649.
- [16] Zhao Y, Huan L L · Macromolecules, 1994, 27 :4525~4529.
- [17] Jegal J G, Blumstein A · J Polym Sci:Part A :Polmer Chem, 1995, 33 :2673~2680.

## Liquid Crystalline Ionomers( I) Molecular Design and Thermal Properties

CONG Yue-hua<sup>1</sup>, ZHANG Bao-yan<sup>1</sup>, WANG Hong-guang<sup>1</sup>, FENG Wen-juan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> · Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang, 110006, China;

<sup>2</sup> · Institute of Plastic Applied of Ethene Industry Company in Panjin, Panjin 124001, China)

**Abstract:** In this paper, the relationship of molecular design and thermal properties of liquid crystalline ionomer was summarized. Usually, the existence of ionic groups in the terminal of main-chain liquid crystalline ionomers almost did not influence the  $T_g$  and  $T_m$  of the polymers.  $T_g$  and  $T_m$  decreased with increasing ionic concentration in the main-chain liquid crystalline ionomers. The influence of ions in the side-chain liquid crystalline ionomers depended on the flexibility of main chain and the ionic position in the polymer chain et al. Generally, The  $T_i$  decreased with increasing ionic concentration in the chain for both main-chain and side-chain liquid crystalline ionomers.

**Key words:** Liquid crystalline ionomer; Molecular design; Thermal property