

液晶离聚物——液晶行为的研究

张宝砚^{*},王宏光,丛越华,刘鲁梅
(东北大学化学系,沈阳 110006)

摘要:综述了液晶离聚物中离子的种类、位置、在链中浓度对液晶性能的影响。无论是主链还是侧链液晶离聚物,离子的种类、位置对中介区间的宽度有影响,但对中介相类型基本没有影响。当离子浓度增大到一定值时,液晶性能消失。

关键词:液晶离聚物;介晶区间;介晶类型

在上篇文章中作者讨论了液晶离聚物的分子设计与热性能^[1],本文讨论在液晶离聚物中离子的种类、位置、在链中浓度对液晶性能的影响。

1 主链液晶离聚物

离子在主链液晶离聚物[MLCI]中主要以三种形式存在:离子在液晶高分子的端基;离子在高分子主链上与对应离子形成离子对存在于主链中^[2];离子悬挂在主链上,以悬链形式存在于主链中^[3,4]。就以上三种形式讨论如下。

1.1 离子在主链液晶离聚物[MLCI]的端基

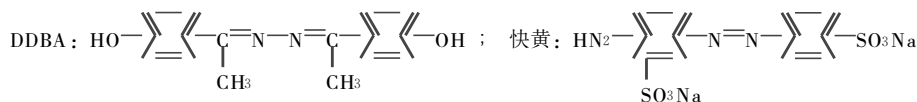
无论是何种离子存在于 MLCI 的端基,对液晶中介相的类型影响都不大,即使是磺酸离子^[5],也未见有液晶中介相类型改变的报道。若引入离子后分子量相对主链液晶高分子 MLCP 变化不大,中介相存在的温度区间也基本变化不大,例如参考文献[5]中,离子引入前后,中介相区间基本不变,为 91℃~92℃,都属于向列型液晶,见表 1。这主要是由于离子仅在链的端基,在链中的浓度很低,液晶中介相的类型基本由主链的介晶基元和间隔基决定。但是离子在端基的 MLCI 在聚合物共混中不仅起到增容剂的作用^[6],还能降低共混物熔融粘度,在 PA 1010 和 PP 的共混中,加入少量的端基具有磺酸离子的主链液晶[1%(wt)左右],就起到了增容剂和降低熔融粘度的双重作用,具有较大的应用价值。

表 1 端基带磺酸离子液晶高分子的聚合投料比、中介区间和介晶类型

投料比/mol				介晶区间/℃	介晶类型
DDBA	快黄	癸二酰氯	十二碳酰氯	第二次升温	
1.00	0	0.50	0.50	92	向列(线型)
0.90	0.100	0.50	0.50	91	向列
0.919	0.081	0.50	0.50	92	向列(十字型)
0.958	0.042	0.50	0.50	92	向列

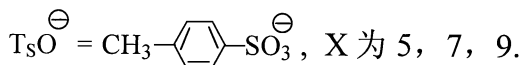
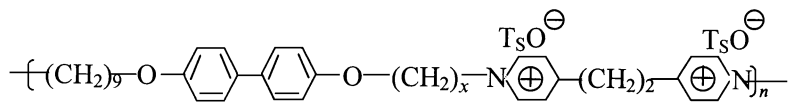
作者简介:张宝砚 教授,博士生导师。一直从事高聚物的合成、表征与应用的研究。从 1990 年起,主要从事液晶离聚物的研究。先后发表有关液晶离聚物方面的相关论文 30 多篇;

^{*} 通讯联系人。



1.2 离子以离子对形式存在于主链

这类离子对常常以季铵盐形式存在于主链, 负离子以配位形式存在^[2](如下式), 离子对对液晶中介相的类型影响不大, 但通常使介晶区间加宽。



1.3 离子位于 MLCI 的悬链

相对于前两种离子在液晶的位置而言, 它对液晶的中介相影响最显著^[3]。在上篇文章中已经提到, 随着离子在链中浓度增加, 介晶区间逐渐变窄, 见表 2, 离子在链中浓度达到一定值, 液晶性能消失, 但是液晶类型相对没有离子的 MLCI 也没有明显改变, 例如图 1 中的 a 和 b, 虽然它们都属于向列液晶, 但是有的是向列线型, 有的是向列球晶型, 对于溶致液晶状况也如此, 参考文献[3]中带 12%(mol) $-\text{SO}_3\text{H}$ 和不含离子的液晶高分子在浓硫酸中的偏光照片, 能看到微小的差别, 但是都为柳叶状的织构, 作者也认为它们均为溶致向列液晶(见图 2 中的 a、b)。

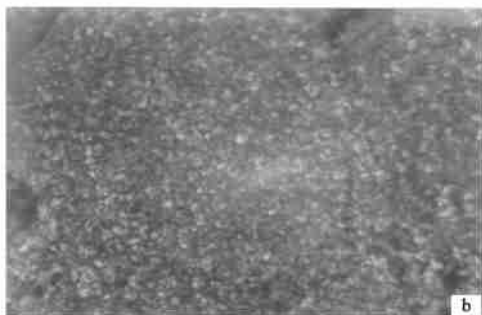
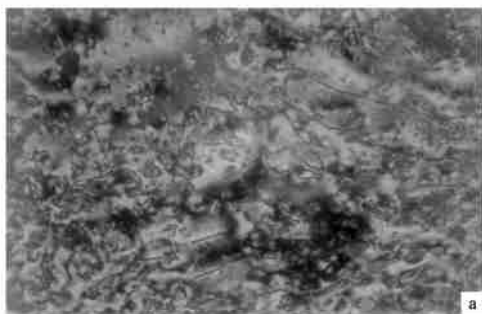


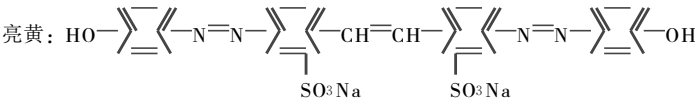
图 1 主链液晶(a) 和其端基带磺酸离子的主链液晶(b) 的偏光照片



图 2 主链液晶高聚物(a) 和其悬链带磺酸离子的主链液晶高聚物(b) 在浓硫酸中的偏光照片

表 2 磺酸离子悬链于主链的液晶离聚物的聚合投料比、中介区间和介晶类型

DDBA	投料比/mol			介晶区间/℃	介晶类型
	亮黄	癸二酰氯	十二碳酰氯	第二次升温	
1.00	0	0.50	0.50	92	向列
0.92	2.54	0.50	0.50	78	向列

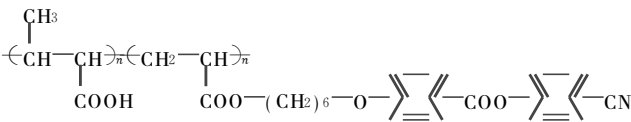


2 侧链液晶离聚物

侧链液晶离聚物[SLCI]的侧链通常由液晶基元和离子基元组成。液晶类型通常由液晶基元决定,离子的引入对液晶的中介区间、类型有什么影响是理论上与应用上都十分关注的研究课题。离子在离子基元中的位置通常有离子位于离子基元的端基^[7,8],离子以离子对存在于侧链上^[9,10],离子在主链上,介晶基元以侧链形式悬挂在离子上等几种形式存在。

2.1 离子基团存在于侧链的末端

2.1.1 离子基团为羧酸基团 当把羧酸基团(或羧酸根)引入侧基(如下式),相对于不带羧基的侧链液晶高分子(SLCP),羧酸基团使介晶中介区间变窄^[12],中介类型不变,但是羧酸基团的离子特



性表现的不充分,必须用碱中和变成盐的形式才能表现羧酸盐离子的特性,对于一定浓度的羧酸基团侧链,随着中和度的增加,中介区间逐渐变窄,例如,在参考文献[13]中,中和度为零时,液晶区间为 92℃,中和度为 0.025 和 0.090 时,中介区间分别为 78℃和 33℃(见表 3),ΔH_{cl}的变化也由大到小,说明液晶性能随离子在链中浓度的增加而减弱,最终消失。由此看出,非介晶性能的离子侧基在链中浓度增加,导致介晶性能下降。

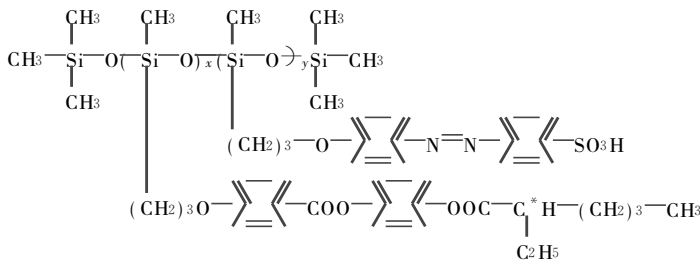
表 3 带羧基的侧链液晶的液晶性能

样品	介晶区间/℃	ΔH _{cl} /J·g ⁻¹	介晶类型
PBA	92	0.92	向列
PBA-0.025Na	78	0.90	向列
PBA-0.053Na	65	0.78	向列
PBA-0.073Na	48	0.77	向列
PBA-0.090Na	33	0.75	向列

2.1.2 离子基团为磺酸基团

磺酸基团在侧链的 SLCI,相对于不带磺酸基团的 SLCI 中介区间加宽(如下式,磺酸基团在环氧烷主链的侧基),与羧酸根离子基团位于侧基的 SLCI 相比,随着磺酸基离子在链中浓度增加,介

晶区间变宽或变化不大^[8], 这个结果与带羧酸根的 SLCI 的变化规律相反(见表 4) 。这是由于磺酸基团表现了较强离子特点, 少量离子引入后, 链间不仅存在范德华力, 而且也存在少量的离子间引力, 轻微的交联, 使中介区间相对不带离子的 SLCP 有较大的提高。随着带离子侧基在链中浓度增加, 空间位阻和离子间引力同时增加, 对羧酸基团, 离子作用不强, 空间位阻占主导地位, 离子浓度增加, 相当于中介基团在链中浓度减少, 中介区间变窄; 对磺酸基团, 离子引力占主导地位, 中介区间不但不变窄, 有的反而变宽。中介相类型基本不随离子引入而变化, 例如下列高聚物中, 含有离子和不含离子的液晶高分子, 都存在小角 X 射线散射(SAXS) , 尽管角度有变化, 但是变化不大(见表 5) 。但是无论是羧基, 还是磺酸基, 它们都是非介晶基元, 浓度增加, 导致介晶基元比例减少, 对液晶性能贡献减少, 离子浓度大到一定比例, 势必液晶性能消失, 实验也证实了这一点。



从图 4 曲线可见,分子量相差很大,由聚合度 3~1300,但对介晶区间的宽度影响不大,均为近晶中介相类型。由此看出,中介区间及热稳定性主要取决于铵盐离子形成的离子键。LCPEI 的近晶层间距是 2.96nm ($2\theta=2.98^\circ$)。介晶侧链长度为 2.1nm ,而柔性链部分的介晶基元长度为 1.14nm ,可能是介晶基元彼此搭接在一起,形成近晶 C 或近晶 A 的结果。

参考文献:

- [1] 丛越华,张宝砚,王宏光等. 高分子通报, 2000, 1: 61~65.
- [2] Jegal J G, Blumstein A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33, 2673~2680.
- [3] Zhang B Y, Weiss R A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30, 91~97.
- [4] Salamone J C, Li C K, Clough S B, et al. Polym Prepr, 1988, 29(1), 273~274.
- [5] Zhang B Y, Weiss R A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30, 989~996.
- [6] Fitzgerald J J, Weiss R A. J of Macromolecular Sci Rev Chem Phys, 1988, C28(1): 99~185.
- [7] Yuan G X, Zhao Y. Polymer, 1995, 36(14): 2725~2732.
- [8] Zhang B Y, Guo S M, Shao B. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1555~1561.
- [9] Bazuin C C, Tork A. Olym Prepr, 1996, 37(1): 776~777.
- [10] Bazuin C C, Tork A. Macromolecules, 1995, 28(26): 8877~8880.
- [11] Ujije Seiji, Kazuyoshi Iimura. Chem Lett, 1990, 995~998.
- [12] 夏和生,张宝砚,等. 合成树脂及塑料, 1998, 15(4): 9~21.
- [13] Zhao Y, Huang L L. Macromolecules, 1994, 27(16): 4525~4529.
- [14] Ujije Seiji, Yutaka Tanaka, Kazuyoshi Iimura. Chem Lett, 1991, 1037~1040.

Liquid Crystalline Ionomers—Study on Liquid Crystalline Properties

ZHANG Bao-yan, WANG Hong-guang, CONG Yue-hua, LIU Lu-mei

(Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang, 110006, Chian)

Abstract: In this paper, the influence of ionic kind, position and concentration in the polymer chains on liquid crystalline properties was summarized. The kind and position of ions influence liquid crystal range for both main-chain and side-chain liquid crystalline ionomers, but the type of mesogenic phase hardly be changed. The liquid crystalline properties disappear with ionic concentration increase to a value for the different liquid crystalline ionomers.

Key words: Liquid crystalline ionomer; Liquid crystalline range; Type of mesogenic phase