

液晶离聚物的合成

佟 斌^{1,2}, 臧宝岭¹, 戴荣继³, 张宝砚^{1*}

(1. 东北大学化学系, 沈阳 110004;

2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

3. 北京理工大学生命科学与技术学院, 北京 100081)

摘要: 由于液晶离聚物需要在液晶聚合物中引入离子基团, 因此造成了合成上的困难, 有关液晶离聚物的合成还处于探索阶段。本文综述了液晶离聚物的合成方法, 并描述了这些方法所获得的液晶离聚物的规律性的液晶行为。

关键词: 液晶离聚物; 液晶; 合成方法

前言

在液晶聚合物的研究中, 人们发现由于分子的取向有序使分子链间的相互作用力减弱, 导致液晶聚合物的横向性能如抗张强度、拉伸强度和模量等性能降低。在与其它聚合物共混时, 两聚合物间的粘接力很差, 经常产生相分离。解决上述问题的方法之一就是在液晶聚合物中引入离子基团, 形成液晶离聚物。通过离子的相互作用使液晶高分子链间的相互作用增强, 从而改善液晶聚合物的横向性能, 增加液晶高分子与其它聚合物的相容性。这种兼具液晶高分子和离聚物双重性能的聚合物叫液晶离聚物。自 1988 年 Salamone 等^[1]首次合成了带有磺酸基的液晶离聚物以来, 有关液晶离聚物的研究引起世界各国研究者的浓厚兴趣, 其应用领域已经从高分子共混体系的增容作用^[2~4], 发展到其他如导电性、磁性、光电性等特殊功能性液晶离聚物的开发^[5~7]。

由于液晶离聚物中既需要在聚合物中引入介晶基团, 又要引入离子基团, 因此在合成上具有一定的难度, 与较成熟的高分子液晶的合成相差甚远。目前有关液晶离聚物的研究还处于初步的探索阶段, 期待研究出更多的合成路线和新型的液晶离聚物, 以满足不同性能的液晶离聚物的需求。本文综述了液晶离聚物的合成方法, 并对合成的液晶离聚物的液晶性质进行了总结性描述。液晶离聚物的合成方法概括起来可以分成如下的九类合成方法。

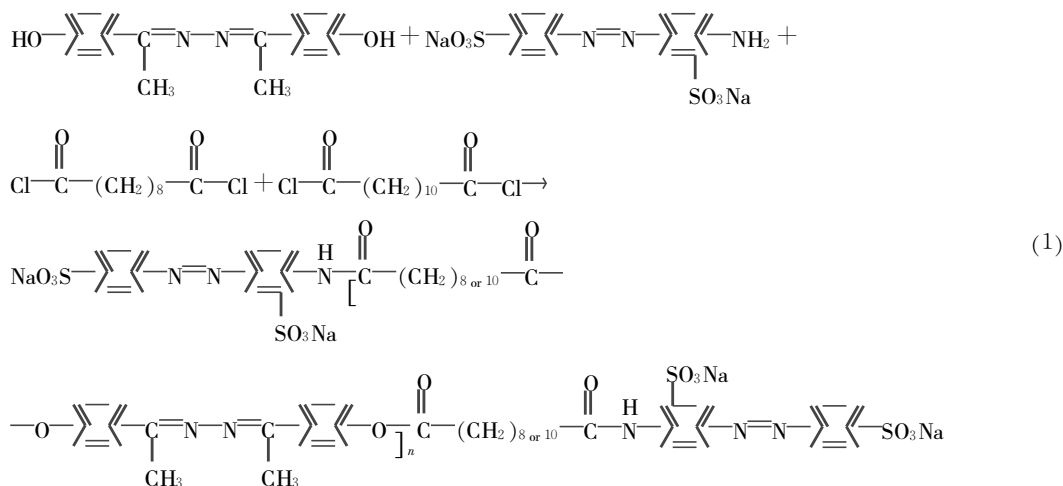
1 带有介晶基团的介晶单体与含离子基团的单体共聚合

这是最常用的合成液晶离聚物的方法。对于主链液晶高分子, 如果含离子基团的单体只有单个反应活性基团, 则离子基团处于主链的两端, 如文献[8]所报道, 反应过程如式 1 所示。

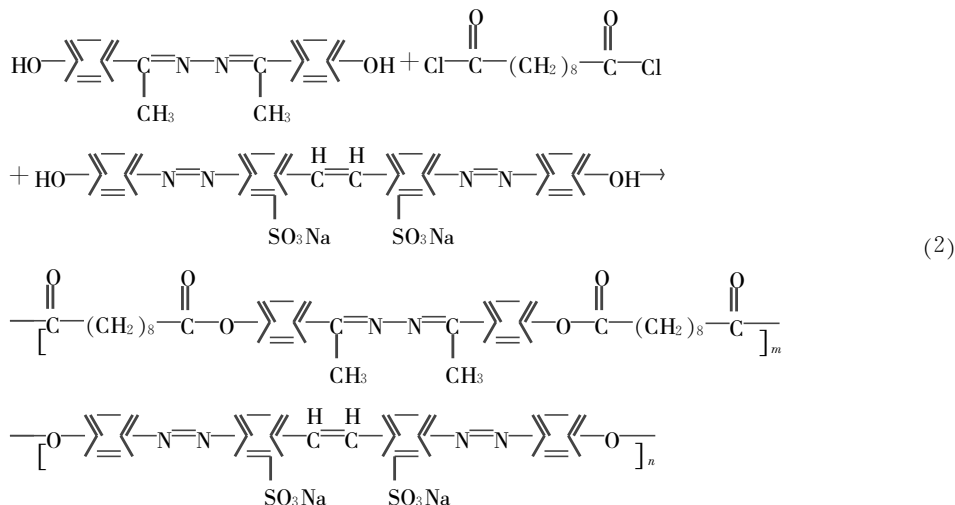
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29874007)

作者简介: 佟斌(1967—), 讲师, 博士生, 主要从事液晶离聚物的研究;

* 通讯联系人。

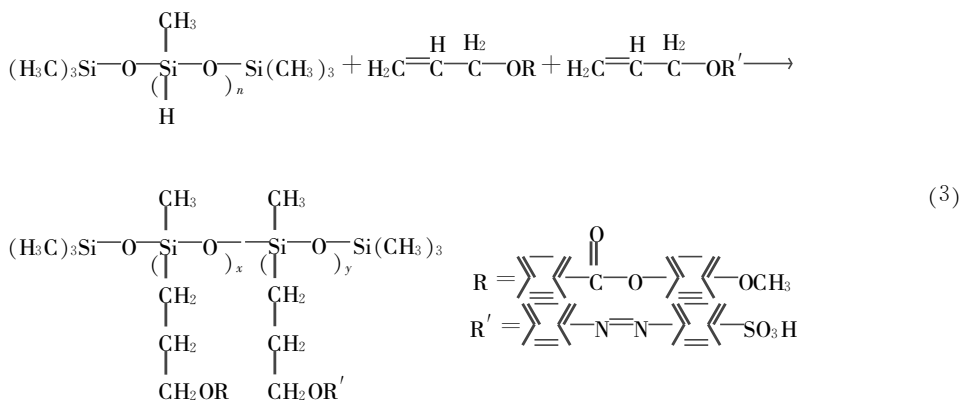


这个反应是通过界面缩聚反应完成的。研究表明,由于离子单体处于链的末端,在聚合物中的浓度很低。对液晶高分子的性质,如玻璃化温度或熔点、清亮点、介晶区间以及液晶中介相的类型影响都不大。如果离子单体具有双反应活性基团,那么离子基团处于链的中间位置,直接镶嵌在液晶高分子主链上,如文献[9]所报道,反应过程如式2所示。



该反应也是通过界面缩聚完成的。与前者相比,这类离聚物中离子单体的浓度显著增加。研究表明,随着离子单体浓度的增加,介晶区间逐渐变窄,当其浓度达到一定值后液晶性能消失,但离子单体浓度的改变对液晶类型影响不大。

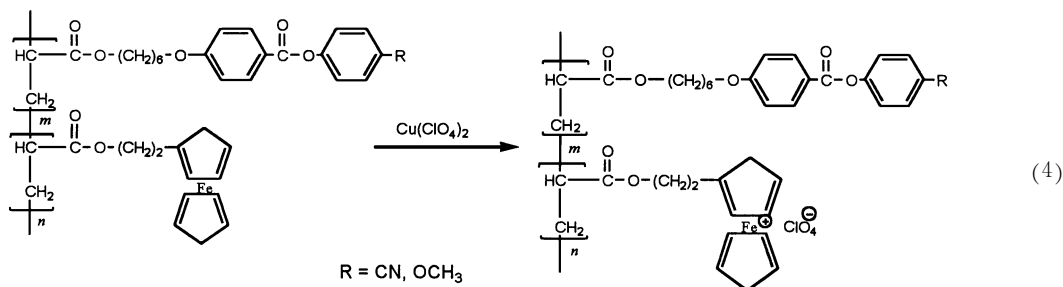
侧链液晶离聚物也可以通过高分子反应制备。张宝砚等^[10]以4-烯丙氧基偶氮苯磺酸为离子单体,4-烯丙氧基苯甲醛-4'-甲氧基苯基酯为液晶单体,通过聚硅氧烷接枝反应得到侧链液晶离聚物。反应过程如式3所示。



文献[5, 11]也是利用该方法在侧链中引入离子基团。这类液晶离聚物的共同特点是离子浓度低于一定值时,共聚物保持液晶特性。当离子浓度高于特定浓度时,共聚物液晶性能消失。

2 氧化还原法

Wiesemann 等^[12]以液晶单体与含有二茂铁结构的单体共聚,再通过二茂铁的氧化反应在液晶高分子中引入离子形成液晶离聚物,氧化反应如式 4 所示。



该反应是可逆的,而且氧化态与还原态的聚合物都具有液晶特性,氧化态的液晶离聚物还能形成软凝胶。

3 中和反应

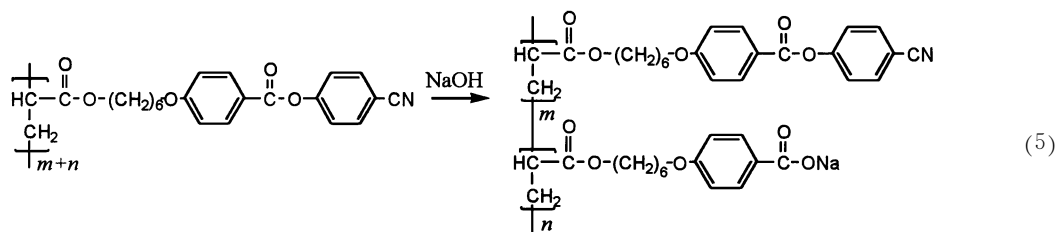
Zhao 等^[13, 14]首先采用中和反应合成侧链液晶离聚物。这种方法是用甲基丙烯酸酯类液晶单体与甲基丙烯酸进行自由基共聚合,再将共聚物与碱发生中和反应生成相应的羧酸盐,从而在液晶高分子中引入离子基团。

通过中和反应可以获得含有金属离子的聚合物,由于它们具有特殊性质,如导电性、磁活性和催化活性等,已经日益引起研究者的兴趣。Barmatov 等^[6, 15]合成了含有二价金属离子 Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 的液晶离聚物。

4 水解反应

Zhao 等^[16]对侧链含有酯基的液晶高分子在碱性条件下进行水解,得到液晶离聚物,反应过程

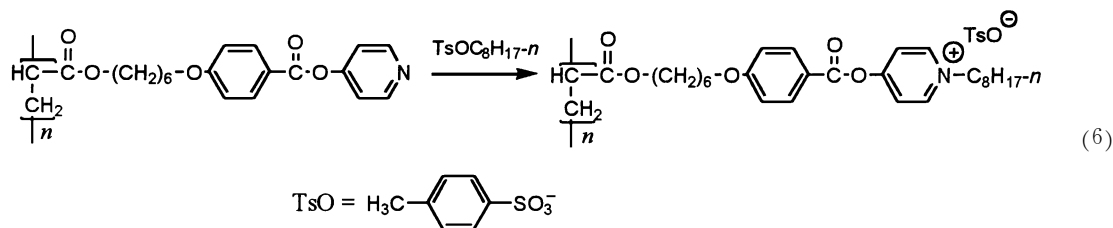
如式 5 所示。



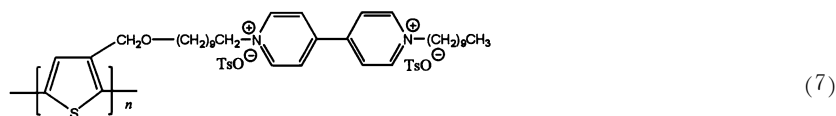
在文章中报道的条件下, 只是侧链尾端的酯基发生水解, 生成离子。与主链相连的酯基没有发生水解。

5 吡啶基团的季铵盐化反应

Blumstein^[17]将侧链含有吡啶基团的液晶高分子进行季铵盐化反应, 得到热致液晶离聚物, 为向列相液晶, 反应过程如式 6 所示。

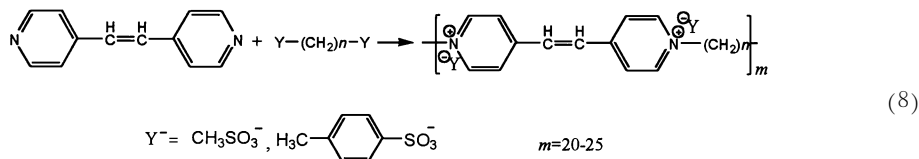


Kijima^[7]采用类似的方法合成了液晶离聚物, 所不同的是这种方法先进行季铵盐化反应, 再进行聚合, 得到的液晶离聚物的结构式如式 7 所示。



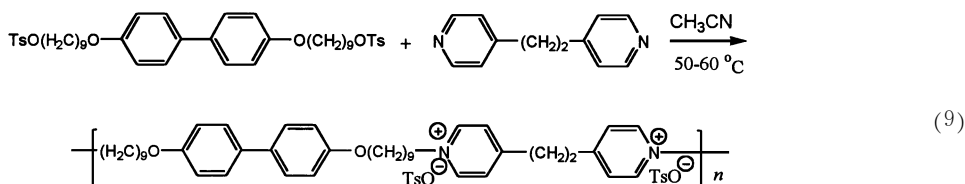
6 吡啶基团季铵化和聚合反应同时进行

Bulmstein 等^[18, 19]通过该方法合成两类主链阳离子型液晶离聚的, 其反应过程如式 8 所示。



这类液晶离聚物具有良好的液晶性能。

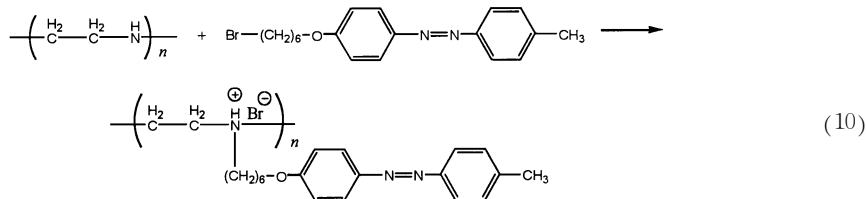
另一类反应过程见式 9。



该聚合物具有热致/溶致介晶性。

7 胺类聚合物的季铵化反应

这是日本的 Ujje 等^[20,21]开发的合成液晶离聚物的方法。它是通过聚亚乙基胺与含有溴的液晶单体进行季铵盐化反应得到主链含有离子基团的液晶离聚物,合成方法如式 10 所示。

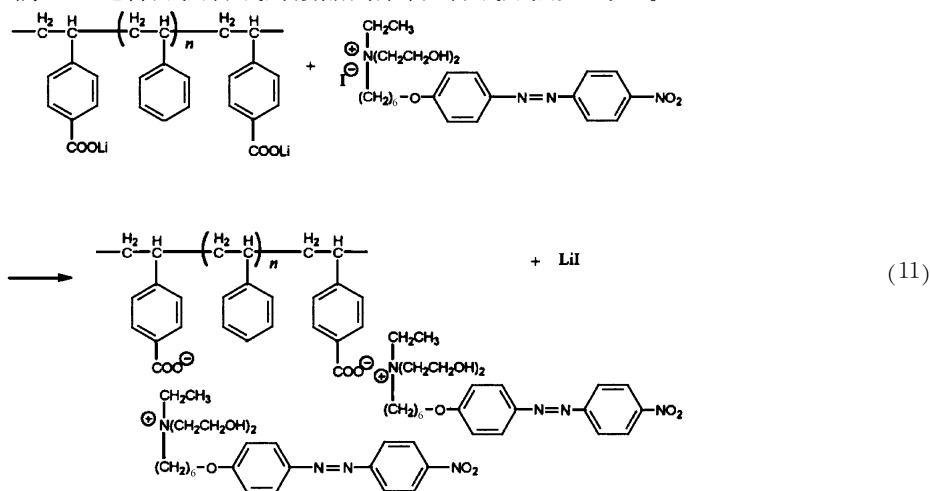


研究表明:当聚合度为 3~1300 时,其介晶范围和液晶类型没有明显变化,并且铵盐中的离子键对近晶相液晶的形成以及液晶的热稳定性起决定作用。

8 通过离子键形成液晶离聚物

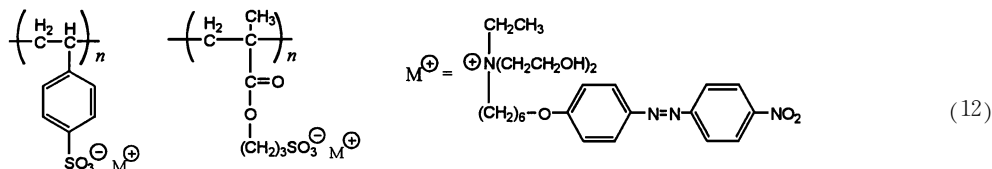
这是液晶离聚物合成技术上的突破,它一改以前的通过共价键的连接方式,而是通过非共价键(离子键,氢键,络合等)将液晶单体与聚合物连接起来。这是目前在液晶聚合物的合成与设计上的一个崭新的概念,该方法的优势在于液晶离聚物的液晶相的形成是靠小分子液晶单体形成的,这样就可以选择简单的商业上可提供的聚合物做母体,根据设计需要选择合适的小分子液晶引入介晶相。这无疑为功能性液晶离聚物的合成提供了简捷、快速和低成本的合成途径。

Gohy^[22]报道了他们通过这种方法合成的液晶离聚物,合成方法见式 11。

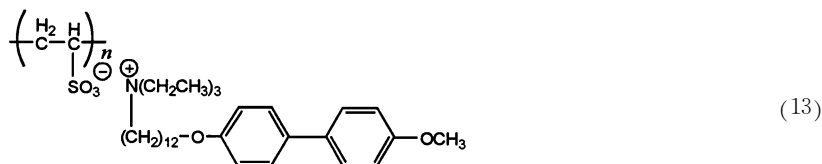


得到的离子封端的半远螯聚合物,液晶相为近晶型。

目前关于这方面的文献报道还很少,还有另外两篇,一篇是 Ujiie^[23] 合成了式 12 结构的液晶离聚物:

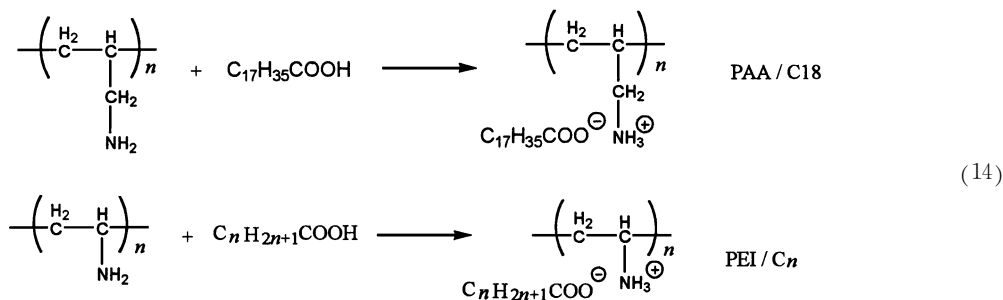


另一篇是 Bazuin 等^[24] 合成了式 13 结构的液晶离聚物:



9 没有液晶基元的液晶离聚物

这是到目前为止合成的唯一的没有液晶基元而产生液晶相的离聚物,是 Ujiie^[25] 报道的,反应如式 14 所示。



PAA/C18 为近晶相液晶(PAA 为聚丙烯胺,C18 为硬脂酸)。

PEI/Cn(PEI 为聚乙烯胺,Cn 为短链烷基羧酸),当 $n > 5$ 时,离聚物均具有液晶性。

研究表明,由于离子的相互作用,导致烷基链的有序排列,从而形成液晶离聚物,而且离子的相互作用导致液晶相的稳定存在。

从以上综述可以看到有关液晶离聚物的合成还有许多途径有待人们去发掘和探索,在这个领域还有许多未知的东西。随着研究的不断深入,将会出现更多的合成方法和更多的新型液晶离聚物。

参考文献:

- [1] Salamone J C, Li C K, Clough S B, et al. Polym Prepr, 1988, 29(1): 273~274.
- [2] Zhao Y, Yuan G X, Roche P. Polymer, 1999, 40: 3025~3031.
- [3] 张爱玲, 张宝砚, 封文娟, 等. 东北大学学报(自然科学版), 2002, 23(2): 199~202.
- [4] 杨胜林, 梁伯润. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 86~89.

- [5] Wang Y F, Chen T M, Kitamura Masaya, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34, 449~460.
- [6] Barnatov E B, Pebalk D A, Barnatova M V, et al. Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 3953~3959.
- [7] Kijima M, Setoh K, Shirakawa H. Chem Lett, 2000, 936~937.
- [8] Zhang B Y, Weiss R A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30, 989~996.
- [9] Zhang B Y, Weiss R A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30, 91~97.
- [10] Zhang B Y, Guo S M, Shao B. J Appl Polym Sci, 1998, 68, 1555~1561.
- [11] Hu J S, Zhang B Y, Feng Z L, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 80, 2335~2340.
- [12] Wiesemann A, Zental R. Polymer, 1992, 33(24), 5315~5320.
- [13] Lei H L, Zhao Y. Polymer Bulletin, 1993, 31, 645~649.
- [14] Yuan G X, Zhao Y. Polymer, 1995, 36(14), 2725~2732.
- [15] Barnatov E B, Pebalk D A, Barnatova M V, et al. Polymer, 2002, 43, 2875~2880.
- [16] Zhao Y, Lei H L. Macromolecules, 1994, 27, 4525~4529.
- [17] Lin C L, Blumstein A. Polym Prepr, 1992, 33, 118~119.
- [18] Blumstein A, Cheng P W, Subramanyam S D, et al. Makromol Chem. Rapid Commun, 1992, 13, 67~74.
- [19] Jegal J G, Blumstein A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33, 2673~2680.
- [20] Ujiie S, Imura K. Chem Lett, 1990, 995~998.
- [21] Ujiie S, Imura K. Chem Lett, 1991, 1969~1972.
- [22] Gohy J F, Jerome R. Prog Polym Sci, 2001, 26, 1061~1099.
- [23] Ujiie S, Imura K. Chem Lett, 1991, 411~414.
- [24] Bazuin C G, Tork A. Macromolecules, 1995, 28, 8877~8880.
- [25] Ujiie S, Takagi S, Sato M. High Perform Polym, 1998, 10, 139~146.

The Synthetic Methods of Liquid Crystalline Ionomers

TONG Bin^{1,2}, ZANG Bao-ling¹, DAI Rong-Ji³, ZHANG Bao-yan¹

(1. Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. School of Life Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Because liquid crystalline ionomers contain both mesogenic group and ionic group, it is difficult to synthesize liquid crystalline ionomers. Now researchers are trying to find new synthetic methods to provide more liquid crystalline ionomers to satisfy the different needs. In this paper, the synthetic methods of liquid crystalline ionomers were reviewed.

Key words: Liquid crystalline ionomer; Liquid crystal; Synthetic method