

含季铵离子液晶聚合物

杜秉光¹, 王国强¹, 张宝砚^{*1}, 张爱玲², 王 威¹

(1. 东北大学分子科学与工程中心, 沈阳 110004;

2. 沈阳工业大学化学与环境系, 沈阳 110023)

摘要:详细讨论了带有铵离子的液晶聚合物的合成与性能, 以及铵离子对聚合物液晶性能的影响。研究表明, 液晶相温度的增加是由铵离子在聚合物链中浓度的增加而引起的。

关键词:液晶; 聚合物; 合成; 性能; 铵离子

引言

在上世纪 60 年代, 液晶在光电显示技术中得到应用, 大大刺激了液晶技术在世界范围内的发展, 是液晶材料研究与应用的里程碑。出于探索 and 实际应用的需求, 人们就想到把小分子液晶高分子化, 在 1923 年 Vorländer 就意识到存在着大分子液晶, Bawden 和 Pirie 在 1937 年发现烟草溶液存在液晶, 证实了聚合物液晶存在于自然界, 首次合成的是溶致液晶聚合物 Poly(*r*-benzyl-L-glutamate), 之后 Flory 提出了液晶相的分子结构模型和几何构型, 根据该分子模型, 1965 年 Dupont 公司成功地合成了溶致液晶, 商品名 Kevlar。自液晶发现的一百多年, 迄今已成为庞大的家族, 有几万种不同的液晶及液晶聚合物。液晶离聚物是指在分子链中含有羧基、磺酸基和铵离子的一类液晶聚合物, 20 世纪未发展较为迅速, 其中含铵基的液晶聚合物是离聚物优秀家族中的一员, 它在材料的自组装、超分子液晶领域起着重要的作用。下面从几个方面介绍该类液晶离聚物。

1 含铵离子的主链液晶离聚物

相对含磺酸基离子的液晶离聚物, 含有 N^+ 结构的液晶离聚物报道较多, 液晶离聚物的主链中有 N^+ 的情况通常有两种, 一种是 N^+ 在主链, 但是主链没有液晶基元, 而是靠侧链带有阴离子的液晶基元组装成液晶离聚物, 这种情况尽管 N^+ 在主链, 也把它归为侧链液晶离聚物; 另一种情况是主链含有 N^+ , 同时主链又有液晶基元, 我们把这类液晶归为主链含 N^+ 的主链液晶离聚物^[1~6], 在本节中, 不包括主链含有铵盐的自组装材料。

在合成中常用 $\equiv N^+$ 形式与阴离子 X^- (卤素)、 $-COO^-$ 和 $-SO_3^-$ 形成离子对, 例如在文献 2 中, Jegal 和 Blumstein 合成了主链带季铵离子的液晶聚合物, 见图 1^[2]。

聚合反应的季铵化作用是由单体在干燥的乙腈中, 在 55℃ 搅拌下反应 72h 得到, 产品为白色粉末, 产物能较快溶解在无水乙醇和其它的极性溶剂中。 T_m 为 166.2℃, 液晶区间从 166.2℃ 至 225.0℃, 表现为近晶 A 和 C 相(S_A 和 S_C), 此外有的聚合物还表现了溶致液晶性能。

类似的聚合物有文献 6 中报道的紫罗碱液晶离聚物, 季铵化反应也在乙腈中完成。反应温度为 82℃, 反应 120h, 在室温时反应产物沉淀出来。该产物在极性有机溶剂中表现出溶致液晶性能, 例如在甲醇、乙醇、乙烯醇、二乙烯醇、甘油和苄醇中表现出溶致层状液晶相。临界浓度可低至 5%(wt) 和高达 20%(wt)~40%(wt), 取决于溶剂的极性 & 聚合物的结构。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29874007)、高等学校博士学科点专项科研基金(20030145008);

作者简介:杜秉光, 博士生, 主要从事液晶离聚物的研究;

* 通讯联系人。

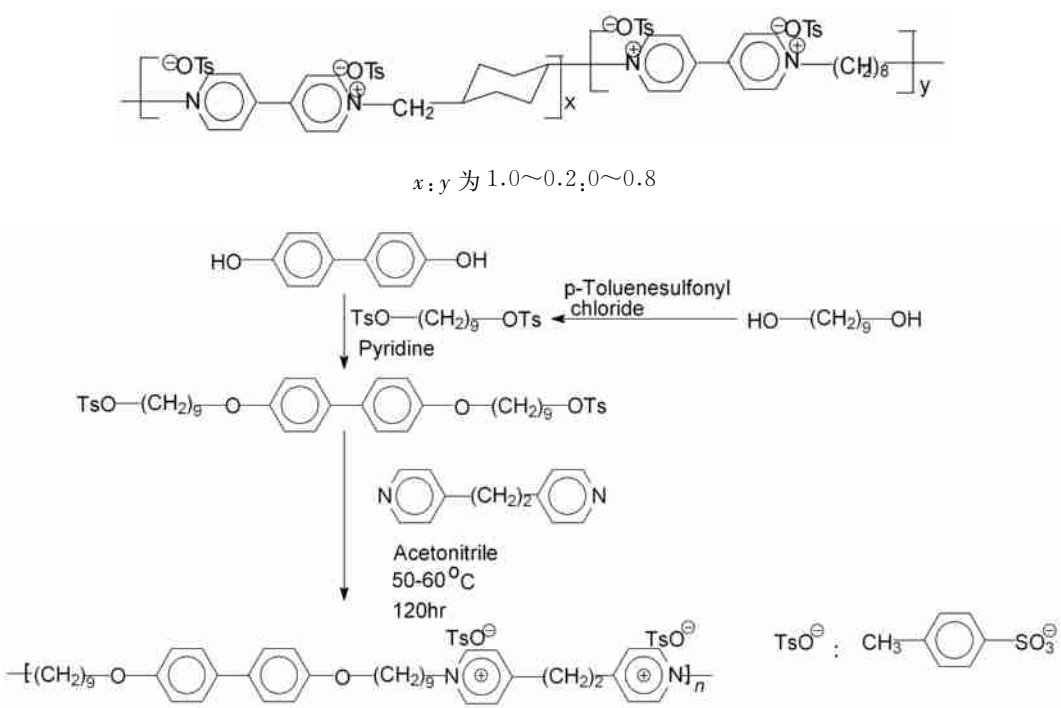


图 1 1,2-二[4-吡啶(4,4'-二壬氧基)二苯基]-对甲基苯磺酸盐的合成路线^[2]
Figure 1 Synthetic scheme of the formation of poly(1,2-bis[4-pyridinium(4,4'-bisnonaneoxy) biphenyl]ethane⁻*p*-toluene⁻sulfonate)

2 含季铵离子的侧链液晶离聚物

含铵离子的侧链液晶离聚物的报道远多于含铵离子的主链的液晶离聚物^[7~20], 在这里介绍的含 N⁺ 的液晶离聚物不包括含有 N⁺ 的超分子液晶。它有两部分内容, 一是 N⁺ 在侧链, 液晶基元也在侧链; 另一部分是 N⁺ 虽在主链, 但是液晶基元在侧链。

2.1 铵离子在主链液晶基元在侧链的液晶离聚物

这部分的文献较少, 主要是日本的 Ujiie 及其合作者研究报道了三种液晶单体, 其分子式(见图 2^[7])和相转变温度(见表 1^[7])如下:

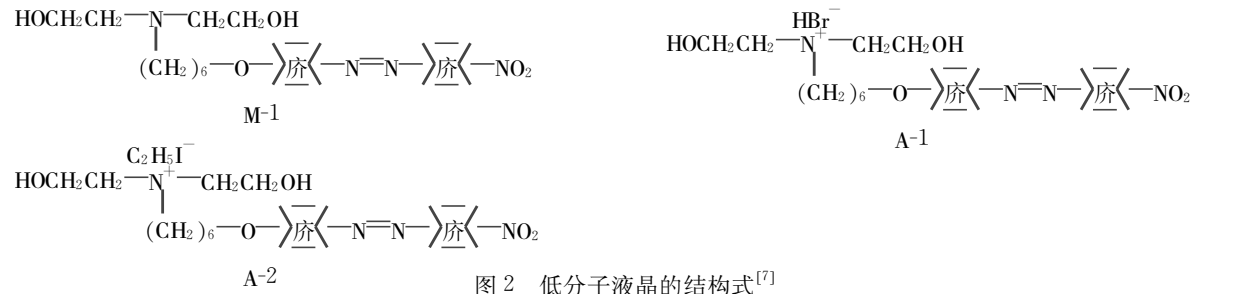


图 2 低分子液晶的结构式^[7]
Figure 2 Structures of low-mass liquid crystals

表 1 低分子液晶的相转变温度^[7]
Table 1 Phase transition temperatures of low-mass model liquid crystals

sample		Phase transition temp ^(a) /°C				SR ^(b) /°C
M-1	K	61.2	S	119.8	I	58.6
A-1	K	56.9	S	207.0	I	150.1
A-2	K	40.5	S	170.2	I	129.1

(a) K: 固相, S: 近晶相, I: 各向同性相; (b) 液晶相温度区间。

聚合后得到液晶离聚物

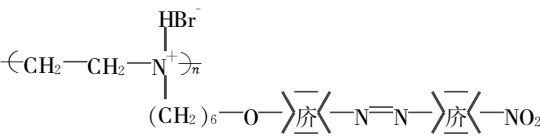


表 2 带有铵离子基团的聚乙胺液晶相转变温度^[7]

Table 2 Phase transition temperatures of liquid crystalline polyethylenimins with ammonium ion moiety

<i>n</i> ^(a)		Phase transition temp ^(b) /°C			
6	G	48.0	S	210.0	I
1300	G	55.0	S	210.0	I

(a) *n*:聚合度;(b) G:玻璃化温度,S:近晶相,I:各向同性相。

表 2^[7]列出了不同聚合度时的聚乙胺相转变温度,从表 2 可见,尽管聚合度变化很大,但清亮点几乎不变化。而只对玻璃化转变温度有影响,说明离子的相互作用在液晶的链段运动中起重要作用。作者还合成了另外一个液晶单体^[8,9],在非离子化聚合得 NI-LCP,表现为向列相液晶聚合物;溴化后为 LCPEI-M-Br,表现为近晶相液晶聚合物,两种聚合物,一种有离子,一种没有离子。数据列入表 3^[8]。

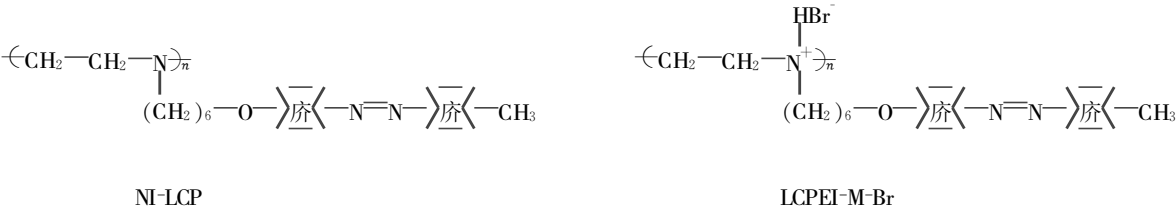


表 3 低分子量液晶的相转变温度^[8]

Table 3 Phase transition temperatures of low-mass model liquid crystals

sample	M _n	Phase transition temp / °C						LC temp range/°C
LCPEI-M-Br	6000	G	37.1	SmX	80.0	SmA	146.0	I 109.0
NI-LCP	5000	G	10.0	N	87.2	I		77.2

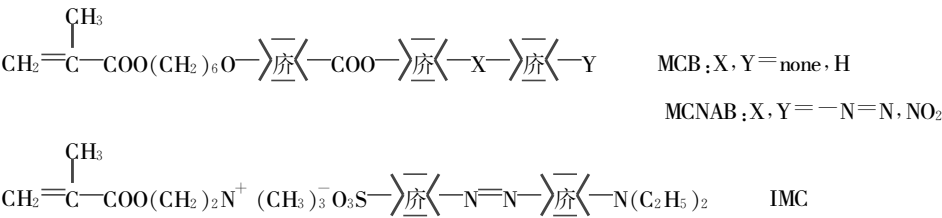
G:玻璃态, SmX 未确定近晶相,SmA:近晶 A 相,N:向列相,I:各向同性相。

从表 3 看出,NI-LCP 离子化后由向列相转变成近晶相,即分子排列趋向整齐,且液晶相区间也明显加宽了 30℃。作者以图 3 的方式解释了为什么相同的液晶基元,主链的结构也相同,仅仅由于离子化作用,其液晶织构和液晶区间不同。作者认为离子化处理后由于铵离子和负离子间的库仑力的相互作用自发地取向形成方向一致的结构,以三明治形式整齐排列,见图 3^[8]。

2.2 铵离子和液晶基元都在侧链的液晶离聚物

这类液晶离聚物报道较多^[9~20],其中分两个主要方面,一是碳链为主链,二是硅氧烷类为主链,以硅氧烷为主链的国内报道较多。

2.2.1 碳链为主链的侧链带铵基的液晶离聚物 Ujie 等主要报道了甲基丙烯酸为主链的侧链带 N⁺ 的液晶离聚物,它以两种不同类型的液晶单体共聚,得到如下液晶离聚物^[10]。



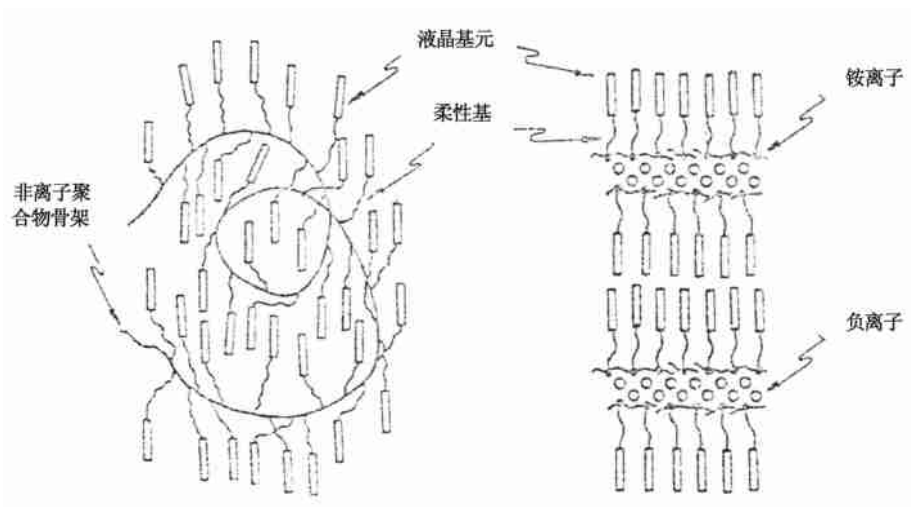


图 3 分子取向图示

(a) NI-LCP 的向列相排列, (b) LCPEI-M-Br 的近晶相排列^[8]

Figure 3 Schematic illustrations of molecular orientations

(a)nematic orientation of NI-LCP; (b)smectic orientation of LCPEI-M-Br

表 4 含离子基团的液晶共聚物的相转变温度^[10]

Table 4 Phase transition temperatures of liquid-crystalline copolymers containing ionic group

Sample	$n^{(a)}$		Phase transition temperatures ^(b) /°C						LC range	Texture
P[MCB-(IMC) _n]	0	G	53.7	S	110.2	N	128.2	I	74.5	fan-like and schlieren
	0.1	G	81.0	S	150.2	N	171.2	I	90.2	fan-like and schlieren
	0.3	G	89.5	S	178.5	N	212.3	I	122.8	
	0.5	G	98.9	M	240.0	D			-	
P[MCNAB-(IMC) _n]	0	G	45.0	S			300.0	I	255.0	fan-like and sanded
	0.3	G	75.0	S			-(c)	I	-	
	0.5	G	100.0	S			-(c)	I	-	

(a) 非液晶丙烯酸共聚单体的摩尔分数; (b) G; 玻璃化转变, S; 近晶相, N; 向列相, I; 各向同性相, M; 未确定液晶相, D; 热分解温度; (c) 由于热分解各向同性温度没测到。

表 4^[10]列出了相转变与离子基团的关系, 从中可见, 无论是 P[MCNAB-(IMC)_n] 还是 P[MCB-(IMC)_n] 系列, 玻璃化转变温度 (T_g) 都是随着带 N^+ 离子单体 IMC 的增加而升高; 而液晶相向各向同性转变的温度 (T_i) 在第一个系列中也随 IMC 的增加而提高, 由于热分解在第二个系列没有观察到 T_i 的变化规律。

少量引入与 N^+ 对应负离子基团, 提升了聚合物液晶相的热稳定性。例如 0.1mol 的 IMC 时, 相对不含磺酸基铵盐离子对的液晶聚合物 (IMC 摩尔分数为 0), T_g 和 T_i 提升的幅度都较大, 图 4^[10], P[MCB-(IMC)_n] 系列 T_g 和 T_i 分别为 27.3°C 和 40.0°C。

在文献 11 中 Yuichiro 等报道了含 N^+ 丙烯酸类单体液晶聚合物所得到的不同碳原子数的链的情况。

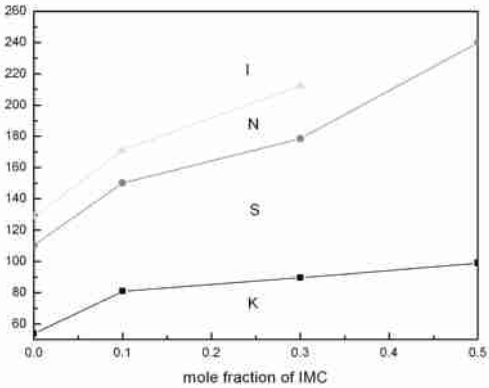
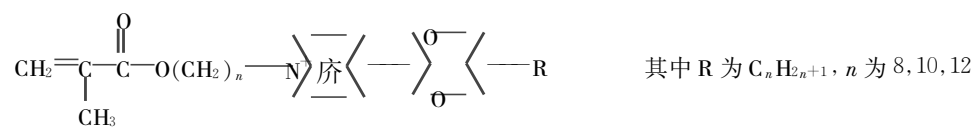


图 4 相转变温度与 IMC 摩尔分数的关系^[10]

Figure 4 Phase transition of P[MCB-(IMC)_n] depending on mole fraction of IMC



在文献 12 中, Lin 和 Blumstein 报道了带有吡啶环的液晶基元的侧链液晶聚合物, 合成路线如下(见图 5^[12]):

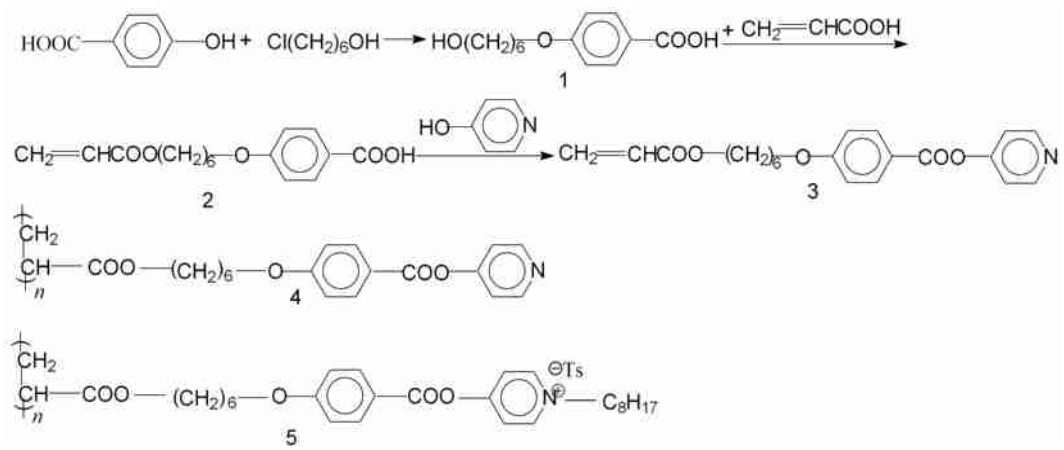


图 5 聚合物的合成路线^[12]
Figure 5 Synthetic scheme of the polymer

聚合物 4 是由自由基聚合反应而获得, 引发剂为 AIBN, 溶剂是甲苯。单体 2 为向列相, 92℃~108℃, 单体 3 为近晶相, 48℃~61℃, 聚合物 4 在 98℃时观察到了典型的马赛克结构(S 相), 13℃玻璃化转变, 180℃时进入各向同性相后随即分解。聚合物 5 是聚合物 4 和过量辛基甲苯磺酸盐在干燥过的乙腈中, 于 50℃下反应 72h, 在反应中沉淀出来, 经丙酮和乙酮反复洗、干燥而得, DSC 测得 T_g 为 44℃。

文献 13, Kijima 采用了先把单体季铵盐化, 然后类似的聚合方法得到的液晶离聚物结构如下(见图 6^[13]):

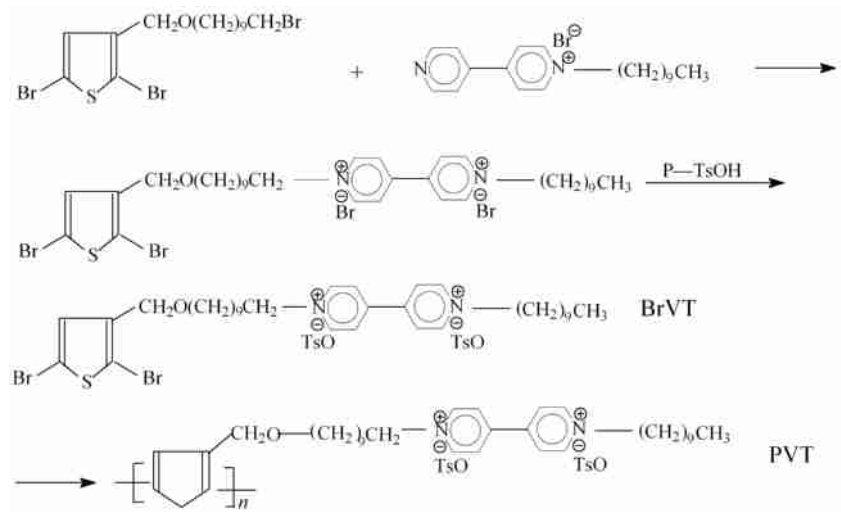


图 6 聚合物(PVT)的合成路线^[13]
Figure 6 Synthetic scheme of the polymer PVT

聚合物的合成是由单体 BrVT 脱卤缩聚而得。在镍催化剂作用下, 在二甲基甲酰胺中 70℃反应 12h, 产物用水和醚反复提纯几次得到褐色固体。发现 BrVT 呈扇型结构, 为近晶 SA 相, 层间距 2.7nm。PVT 在第一次冷却时于 160℃出现多边形结构, 在 125℃呈现管状结构, 继续降温至 90℃时呈现条带结构, 尽

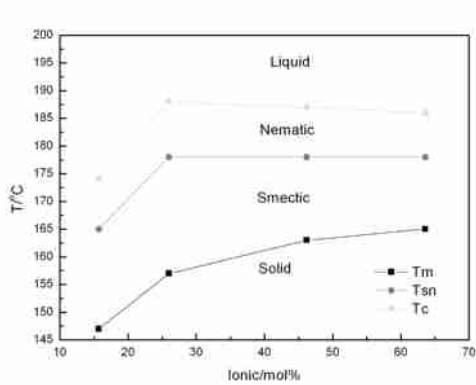


图 8 液晶聚合物 PAM₄-1—PAM₄-4 的相图^[15]
Figure 8 Phase diagrams of the liquid crystalline polymers PAM₄-1—PAM₄-4

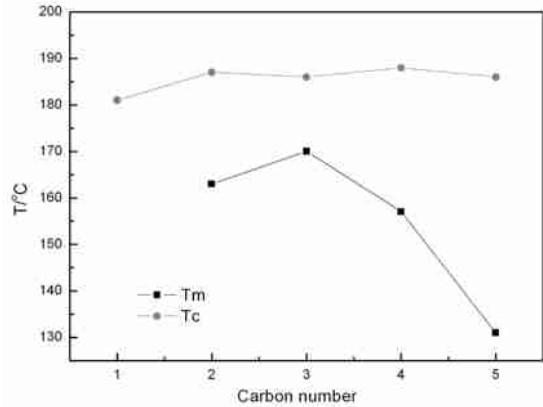


图 9 PAM₁-2—PAM₅-2 的相转变温度与碳链数量的关系^[15]
Figure 9 Phase transition temperatures of ionomers PAM₁-2—PAM₅-2 versus alkoxy carbon number

综上所述,由于铵离子的极性相对较弱,液晶态的形成主要是靠液晶基元,通常 N⁺ 的引入不会改变液晶态的类型,对液晶性能的影响不大,但是铵离子的引入,使液晶相拓宽。铵离子在主链,液晶基元在侧链,部分液晶相类型有所改变。这类液晶聚合物相对来说,研究的已较为全面,它的最主要应用是在液晶材料及其它材料,特别是带有阴离子聚合物的自组装方面,是超分子材料的重要材料之一,它以铵离子的增容作用和液晶基元的微纤增强作用使材料的性能大大提高,同时又由于液晶基元的高度取向性较大降低加工温度,因此作为新型高分子助剂将在高强度、高性能复合材料中具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] Merta J, Stenius P, Piirtinen E. J Dispersion Science and Technology, 1999, 20(18-2): 677~697.
[2] Jegal J G, Blumstein A. Polym Prep, 1992, 33, 120~121.
[3] Pispas S, Hadjichristidis N. Macromolecules, 2000, 33, 6396~6401.
[4] Salamone J C, Li C K, Clough S B. Polym Prep, 1998, 29, 273~274.
[5] Gohy J F, Jérôme R, et al. Macromol Chem Phys, 1998, 199, 1791~1799.
[6] Bhowmik P K, Molla A H, et al. Macromolecules, 1998, 31, 621~630.
[7] Ronbunshu K. 高分子论文集, 1991, 48(11): 719~724.
[8] Ujiie S, Imura K. Polym J, 1993, 25(4): 347~354.
[9] Ujiie S, Imura K. Chem Lett, 1991, 1969~1972.
[10] Ujiie S, Tanaka Y, Imura K. Chem Lett, 1991, 1037~1040.
[11] Yuichiro H, Yoshiharu K, et al. Liq Cryst, 2000, 27(10): 1393~1397.
[12] Lin C, Blumstein A. Polym Prep, 1992, 33, 118~119.
[13] Kijima M, Setoh K, Shirakawa H. Chem Lett, 2000, 936~937.
[14] Ujiie S, Shunsuke T, Moriyuki S. High Performance Polymers, 1998, 10(1): 139~146.
[15] Tong B, Yu Y, Dai R G, Zhang B Y, et al. Liq Cryst, 2004, 31(4): 509~518.
[16] Burillo G, Bucio E, Cervera E, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 972~978.
[17] Fuller J, Breda A C, Carlin R T. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 67~70.
[18] Tong B, Zhang B Y, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 2879~2886.
[19] Al-Salah H A. Acta Polym, 1998, 49: 465~470.
[20] 佟斌,臧宝岭,戴荣继,张宝砚. 高分子通报, 2003, 5: 57~63.

The Liquid Crystalline Polymers Containing Ammonium Ion

DU Bing-guang¹, WANG Guo-qiang¹, ZHANG Bao-yan^{*1},
ZHANG Ai-ling², WANG Wei¹

(1. Center for Molecular Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China

2. Shenyang University of Technology, Chemistry and Environment Department, Shenyang 110023, China)

Abstract: The synthesis, liquid crystal properties of the liquid crystalline polymers containing ammonium ion and the influence of the ammonium ion on the liquid crystal properties of the polymers were discussed in detail. It indicated that the increase in the phase temperature of the polymers was most likely due to the increase in the content of the ammonium ion of the polymers.

Key words: Liquid crystal; Polymer; Synthesis; Property; Ammonium ion

(上接第 44 页)

- [9] Hirschler M M. Heat Release in Fire. Babrauskas V and Grayson S J. Heat Release and Fire Hazard. London: Elsevier, 1992; 357.
- [10] Hirschler M M. J Fire Sci, 1991, 9; 183.
- [11] Petrella R V. J Fire Sci, 1994, 12; 14.
- [12] 张吉军. 模糊系统与数学, 2000, 14(2); 80.
- [13] 陈晓剑, 梁梁. 系统评价方法及其应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
- [14] John R. Hall Jr. Fire Technology, Fourth Quarter, 1996; 351.

Integrated Assessing Fire Hazard of Polymer Based on Data of Cone Calorimeter

SHU Zhong-Jun, XU Xiao-Nan, YANG Shou-Sheng, WANG Yong

(Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Academy, Langfang, 065000, China)

Abstract: There are four novel combustion behavior indexes, which are the fire growth index (FGI), the total heat release amount index (THRI_{6min}), the total smoke release amount index (TSPI_{6min}), and the toxicity product index (ToxPI), of polymer have been deduced from data of cone calorimeter in this paper. The fire hazard of sixteen kinds of commercial plastics has been assessed by means of the four indexes. The assessment results showed that the fire hazard of polymers could be identified easy by the FGI and the ToxPI. The integrated assessment of fire hazard of polymer, in basis of AHP, could be provided a guide to flammability retardant design of polymer.

Key words: Polymer; Cone Calorimeter; Fire Hazard Assessment; Combustion Behavior; AHP