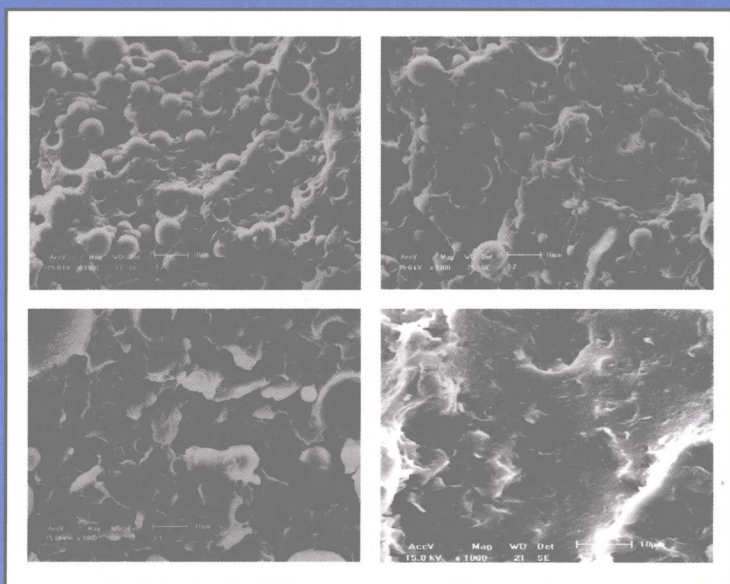


21 世纪科学版化学专著系列

液晶离聚物

张宝砚 著

CH



科学出版社

21 世纪科学版化学专著系列

液晶离聚物

张宝砚 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍了近 20 年来阳离子液晶离聚物和阴离子液晶离聚物的研究成果和最新进展。包括液晶离聚物的合成、表征方法,不同离子类型及浓度与液晶性能的关系,液晶离聚物在非共价键配合物、聚合物的共混与复合材料中的应用。全书共分 6 章:绪论、含磺酸基的液晶离聚物、含羧基的液晶离聚物、含铵基的液晶离聚物、非共价键配合物、含液晶离聚物的共混体系及其复合材料。

本书适合于液晶科学、高分子材料科学与工程等领域的科研工作者使用,也可以作为高等院校高年级学生及研究生的教材或参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

液晶离聚物 / 张宝砚著. —北京:科学出版社, 2009

(21 世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-023830-6

I. 液… II. 张… III. 液晶-研究 IV. O753

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 210789 号

责任编辑:黄 海 / 责任校对:鲁 素

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009 年 1 月第一次印刷 印张:9 3/4 插页:4

印数:1—2 000 字数:189 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

前 言

液晶离聚物是指带有离子的液晶聚合物,它具有液晶的取向序和位置序、离子的增容性和配位性等特点,兼具高分子、液晶和离子的性质。液晶离聚物既可以作为新型的高分子材料单独使用,也可以作为非共价键配合物、聚合物共混物和复合材料的新型助剂,还将在压电、光变、导电材料等领域发挥重要作用。

对液晶离聚物的研究起步于 20 世纪 90 年代前后,美国、日本、中国、欧洲等国家和地区的科学家先后进行了合成研究。日本的学者对铵基液晶离聚物的研究做了较多报道;羧基液晶离聚物报道较早,研究较深入;由于磺酸基极性较强,合成难度较大,研究始于 1988 年,而深入研究是在 20 世纪 90 年代。在含磺酸基的侧链离聚物的制备与共混研究方面,我国学者做出了突出贡献。

本书的写作始于 2002 年,目的是介绍液晶离聚物这一新的科研领域。鉴于有些数据尚不完善,表征方法尚需探索,理论研究也不够深入,因此迟迟未能定稿。目前,尽管研究仍在进行,我们愿意将已有的成果与大家共享,期待这一新的领域在广大同仁的共同努力下发展得更快、更好。

全书共分 6 章,在第 1 章绪论中,主要介绍了液晶离聚物的分类等基本概念和液晶离聚物的发展史。第 2 章为含磺酸基的液晶离聚物,创新内容多,介绍了典型的主链液晶离聚物和侧链液晶离聚物的合成,详细讨论了热性能及离子对液晶区间和性能等的影响。第 3 章为含羧基的液晶离聚物,主要讨论羧基及其盐对液晶离聚物性能的影响。第 4 章为铵基液晶离聚物,讨论了分子设计与合成、液晶性能与铵基在链中所处位置的关系等。第 5 章为非共价键配合物,讨论了通过不同配位分子及不同配位形式形成的非共价键配合物和超分子液晶。第 6 章为含液晶离聚物的共混体系及其复合材料,重点讨论了科学界关注的极性与非极性聚合物的界面增容问题及不同类型液晶离聚物对共混体系及复合材料性能的改善,展示了液晶离聚物的重要作用和应用前景。

本书参考了国内外的诸多文献,其中国内学者的工作,特别是作者所在课题组的工作占较大的比重。本书编写过程中得到了课题组老师的很多帮助,李凤红、徐新宇、王建华、席曼等博士生做了大量工作;在陈寿羲研究员和殷敬华研究员等专家的大力推荐及科学出版社的大力帮助下,本书才得以出版,在此一并致谢。

由于液晶离聚物研究尚处于发展阶段,加之作者水平有限,在内容和文字处理上的不当之处,敬请广大读者不吝指正。

目 录

前言

第 1 章 绪论	(1)
1.1 液晶离聚物的发展史	(1)
1.2 液晶离聚物的分类	(4)
1.3 液晶离聚物的表征手段	(7)
1.4 液晶离聚物的应用	(13)
参考文献	(15)
第 2 章 含磺酸基的液晶离聚物	(19)
2.1 含磺酸基的主链液晶离聚物	(19)
2.2 含磺酸基的侧链液晶离聚物	(34)
2.3 含磺酸基的离子液晶弹性体	(44)
参考文献	(54)
第 3 章 含羧基的液晶离聚物	(56)
3.1 含羧基的主链液晶离聚物	(56)
3.2 含羧基的侧链液晶离聚物	(58)
参考文献	(67)
第 4 章 含铵基的液晶离聚物	(68)
4.1 含铵基的主链液晶离聚物	(68)
4.2 含铵基的侧链液晶离聚物	(71)
参考文献	(81)
第 5 章 非共价键配合物	(83)
5.1 氢键自组装的超分子液晶聚合物	(84)
5.2 离子键超分子液晶配合物	(97)
5.3 金属转移配位聚合物液晶	(100)
5.4 电子转移和其他类型的给-受体液晶高分子配合物	(104)
参考文献	(108)
第 6 章 含液晶离聚物的共混体系及其复合材料	(111)
6.1 离聚物共混体系研究的历史和现状	(112)
6.2 含液晶离聚物的共混体系	(118)
6.3 含液晶聚合物和离聚物的高分子复合材料	(139)
参考文献	(147)

第 1 章 绪 论

1.1 液晶离聚物的发展史

液晶离子型聚合物(liquid crystalline ionomer; LCI, 简称液晶离聚物)是一类带有离子,并具有液晶性质的聚合物。它兼有聚合液晶和离聚物的优良性能,也是一类新型聚合物表面活性剂。它是在液晶聚合物和离聚物的基础上发展起来的。因此,在讨论液晶离聚物之前让我们简要介绍一下液晶聚合物和离聚物的发展过程与现状。

液晶(liquid crystal)是 1888 年奥地利植物学家 Reinitzer^[1]在观察胆甾醇苯甲酸酯时首次发现的。固态胆甾醇苯甲酸酯在 145.5 °C 熔化成浑浊的液体,继续加热到 178.5 °C 变成透明的液体。随后德国著名物理学家 Lehmann^[2]对一系列有机化合物进行了系统研究,发现许多有机化合物具有与胆甾醇苯甲酸酯类似的性质。他指出,浑浊的云雾状液体中间相既具有液体的流动性,又具有类似晶体的结构,取名液态晶体,创造了“液晶”这个名词。液晶是在一定温度下其性质介于各向同性的液体和完全有序的晶体之间的一种类似晶体且取向有序的物质,它缺少晶体的位置序。由于两位科学家的卓越贡献,Reinitzer 和 Lehmann 被称为“液晶科学之父”。

在 20 世纪的前 30 年,德国和法国的科学家对液晶的发展做了主要贡献。20 世纪 20 年代初,Vorländer 等^[3]开展了系统的合成工作,对许多新合成的液晶化合物的研究表明,液晶分子结构呈线型。另一名早期的杰出研究者 Friedel^[4]对液晶织构的研究做出了卓越贡献,在 1922 年解释了液晶织构的分子排列。他把介于晶体和各向同性之间的液体称作中间相或中介相,液晶按结构类型分为三类:第一类为向列型(nematic),第二类为胆甾型(cholesteric),第三类为近晶型(smectic),但是他把胆甾型也归属于向列型。1949 年,Onsager^[5]指出在长棒状分子中分子排斥力占优势。在 20 世纪 60 年代后,van der Waals 理论在液晶理论中得到发展。

20 世纪 60 年代,液晶在光电显示技术中得到应用,这大大刺激了液晶技术在世界范围内的发展,是液晶材料应用与研究的里程碑。

1923 年 Vorländer 就意识到存在着液晶聚合物^[3,6]。Bawden 和 Pirie^[7]于 1937 年发现烟草溶液中存在液晶,证实了液晶聚合物存在于自然界中。首次合成的是溶致液晶聚合物^[4,5,7] poly(r-benzyl-L-glutamate)。此后,Flory^[8]提出了液晶

相的分子结构模型和几何构型(anisotropy, rigidity, linearity, planarity)。根据该分子模型,1965年DuPont公司成功地合成了溶致液晶,商品名为Kevlar。到了20世纪70年代,多种具有良好性能的液晶聚合物被合成出来。热致变的主链液晶聚合物具有很高的机械性能,无论在研究领域还是工业领域,在过去的30年中都取得了迅速进展。经过一百多年的发展历程,迄今为止液晶已发展成为庞大的家族,有几万种不同的液晶及液晶聚合物。

离聚物是一类大分子链上带有不大于15%(摩尔分数)的可离子化基团的高分子材料,多以乙烯、苯乙烯、丁二烯、丙烯酸酯类的聚合物及聚氨酯等为骨架链,所包含的离子基团主要为羧基和磺酸基,阳离子为 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cs^+ 等。

早在20世纪50年代,Coodrich就首先获得了具有良好抗张强度的丁二烯-丙烯酸酯-丙烯酸弹性共聚体类离聚物。1952年,DuPont公司通过氯磺化聚乙烯,并用各种金属氧化物对其进行适当的处理,获得了一类基于离子相互作用和非共价键交联的、具有商业应用价值的弹性体,商品名为Hypalon。20世纪60年代中期,DuPont公司又生产出用钠或锌离子部分中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚体,商品名为Surlny。这些材料与传统的聚乙烯相比,具有更好的透明性和抗张强度。

根据离聚物中的离子基团引入方式的不同,通常将离聚物的制备方法分为两种:一是共聚合,即把含有可离子化官能团(如羧基)的单体与其他单体共聚合;二是将聚合物分子直接官能团化,即用化学方法使非离子聚合物改性成为部分离子化的高分子材料,此法多用于制备含磺酸基的离聚物。

磺酸离聚物是一类在大分子链上带有磺酸基团的聚合物。早在20世纪60年代初,美国GE公司已研制出以磺化聚苯乙烯为质子交换膜的PEMFC,但由于其在电化学条件下稳定性差等原因而遭摒弃。后来为提高磺化聚苯乙烯类聚合物的稳定性,加拿大Ballard公司^[9]对磺化的聚苯乙烯离子交换膜进行了改进,用三氟苯乙烯与烷基取代的三氟苯乙烯共聚制得共聚物,再经磺化得到系列膜,但它的确切化学组成和本征性能未见公开报道。近年来美国用丙烯酸丁酯-苯乙烯磺酸钠盐或钾盐在无乳化剂条件下制成磺酸型离聚物乳液。

离聚物以其独特的性质可广泛应用于:①塑料工业中的分散剂、偶联剂、加工助剂^[10]和增容剂^[11];②胶黏剂和涂料^[12];③环保材料;④导电材料^[13]。近年来,随着离聚物合成技术的发展,对离聚物的研究不断深入,应用范围也不断扩大,在阳离子染料、酸性染料、液晶离聚物、特殊膜、增强材料、记忆性材料、体育用品、抗菌材料、生物药剂等各个方面都有广泛的应用。离聚物是一种理论价值和应用价值都很高的高分子材料。随着人们对离聚物的认识日趋深入,必将开辟出更多的与其特点相适应的新的应用领域。

在聚合物共混物的研究中发现,液晶聚合物中液晶刚性基元的存在,在共混体系中起到了微纤增强作用,同时大大改善了加工性能、降低了加工温度和熔体黏度。由于光滑的刚棒液晶基元,使其横向性能较差,导致界面分离,于是人们想到把离聚物作为增容剂与其共混,以解决相分离问题;有人尝试把离聚物、液晶聚合物和其他聚合物共混,虽然取得一定的效果^[8],但往往是三元或四元共混,各组分在性能上差别通常较大,给工艺路线的设计、操作以及成本上带来一定的负面影响。因此有人提出在液晶中增加极性基团,改善其横向性能。其中解决方案之一就是在液晶聚合物中引入离子基团,如磺酸基、羧基、铵基等,使其既具有离聚物的特性,又具有液晶聚合物的特性,把离聚物的性能和液晶聚合物的优秀性能合二为一。

含磺酸基团的液晶离聚物的首次简要报道于1988年,美国科学家 Salamone^[14]报道了主链带有悬链磺酸离子的液晶离聚物。由于强极性的磺酸离子基团与极性很弱的液晶基团共聚较难,特别是侧链带磺酸离子的与液晶基团共聚难度更大,因而相关报道较少。继1992年对主链带有悬链磺酸离子和端基带有磺酸离子的液晶聚合物的详细报道之后^[15,16],1993年意大利学者 Pilati 等也对主链带有悬链的磺酸基团的液晶聚合物做了报道^[17]。随后,我国学者对含有磺酸基的液晶离聚物^[18~25]做了更为深入的研究,发现含离子的液晶聚合物通常是溶致液晶,但多数为非水溶性的,通常只溶于有机溶剂或强酸。但也有有的液晶离聚物既能表现出热致变性能,又能表现出溶致性^[19]。最近又相继有关于含有一 SO_3^- 的液晶单体^[26~28]、非液晶交联剂和液晶交联剂的报道,并制备出含一 SO_3^- 的离子交联液晶弹性体^[26,27]。我们也相继报道了制备难度较大的侧链液晶离聚物。另外,Paßmann 于1998年发表了含有磷酸盐和磺酸盐的主链液晶离聚物^[29]。德国科学家 Zentel 等于1992年报道了具有氧化-还原特性的二茂铁类的铁电液晶离聚物^[30]。Zhao 等将含有苯甲酸基元及其钠盐的侧链无规共聚物共混,自组装成网络聚合物^[31]。

1910年德国化学家 Vorländer 曾对含有短链的羧酸盐热致小分子液晶进行了研究。1992年以后, Plesko 和 Philips 等对含有羧基的热致液晶做了系列报道^[32,33], Zhao 及其合作者对含有羧酸盐的液晶聚合物也做了较多的研究报道^[31,34,35]。由于羧酸离子特性表现得不明显,因此,必须采用中和的方法使其成为羧酸盐类才能表现出离子性能,含羧酸的液晶常用于自组装,例如,含氢键的自组装体系、超分子体系^[36,37]。

1991年,日本的 Ujiie 等在化学快报上报导了侧链带有铵离子的液晶离聚物^[38]。随后, Al-Salah^[39]、Kijima^[40]、Tong^[41,42]等对带有铵离子的主链、侧链液晶离聚物做了详细报道,丰富了该领域的研究内容。带有铵基的液晶离聚物主要用

于超分子液晶等领域。

磺酸基液晶离聚物的共混研究始于 2002 年^[43,44],我们把主链和侧链液晶离聚物用于极性和非极性聚合物共混体系中。结果表明,该方法在某种程度上解决了极性聚合物与非极性聚合物共混中出现的较严重的相分离问题,简化了生产工艺,起到增容、增强双重作用,同时又降低了加工温度。作为一种新型高分子材料,在材料领域离聚物展示了诱人的应用前景。

1.2 液晶离聚物的分类

为便于理解,本书在对液晶离聚物的分类予以叙述之前,就常见的液晶分类简述如下。

1.2.1 液晶的分类

液晶可以按不同的方式进行分类。

(1) 按相对分子质量大小可以分为:小分子液晶(LCM)和液晶聚合物(LCP)。

(2) 按来源可以分为:天然液晶和合成液晶。

(3) 按液晶形成条件可分为:溶致液晶和热致液晶。

(4) 对于液晶聚合物而言,根据液晶基元所在的位置可分为:

主链型液晶聚合物:液晶基元在聚合物的主链(MLCP);

侧链型液晶聚合物:液晶基元在聚合物的侧链(SLCP);

网络液晶(LCN):指交联的热致液晶聚合物,可以分为弹性体液晶(LCE),即交联后,具有弹性;当交联密度足够大时,弹性消失,称为液晶热固体。

(5) 按液晶相的形态可以分为:向列相(nematic)、近晶相(smectic)和胆甾相(cholesteric)等常见类型,它们分别用 N、S、Ch 表示,也常用 N* 代表胆甾相;上标“*”代表相应的手性,例如, S* 即代表手性近晶 C 相。目前已发现 20 多种不同的液晶相,除常见的向列相、胆甾相外,近晶相已从 A 相发展到十几种不同的相态。最近英国的 Dierking 对液晶的织构做了较深入的论述^[45],下面根据国际液晶学会(ILCS)和国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐的热致液晶常用的表示方法叙述如下:

①向列相:向列相用 N 表示,手性向列相为 N*。向列相液晶的分子呈棒状,分子的长径比大于 4,分子质心没有长程有序性,其长轴互相平行,但不排列成层,如图 1-1a 所示。向列相的典型结构特征是没有分层结构,有序状态完全是由组成分子的长轴选择某一方向为优先方向排列而形成的,只在分子长轴方向上保持相互平行或近于平行,分子间短程相互作用微弱,向列相液晶分子的排列和运动比较自由,对外力相当敏感,其中分子的自由度较大,属于有序程度较低的介晶态。

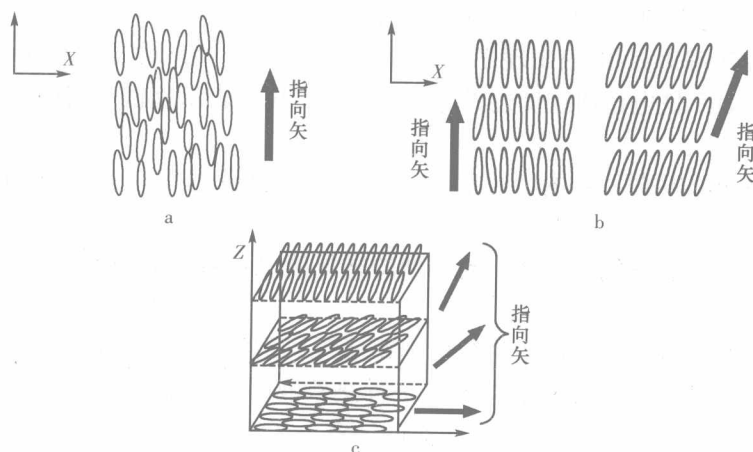


图 1-1 三种常见的液晶的示意图

a. 向列相; b. 近晶相; c. 胆甾相

②近晶相:以 S 表示,手性近晶相为 S^* 。近晶态的结构是一种分层结构,即分子排列成层,而且层内分子长轴垂直于层面,或与层面成倾斜排列;在每一层中,分子并肩排列,造成每一层的厚度接近分子的长度,如图 1-1b 所示。分子排列整齐,具有二维有序,分子质心位置在层内无序,可以自由平移,各层之间的距离可以变动,分子可以前后、左右滑动,但不能上下层之间移动。大多数近晶态的层状结构间距是相等的,但也有一些是两层较近,形成双层结构。目前已经发现八种近晶相(S_A 至 S_H)和三种扭转的近晶相(S_C^* 、 S_P^* 、 S_H^*),最近还发现 S_I 相。所有这些近晶态的共同特点是:近晶态为有序性最高的一种介晶态;近晶态为一种层状结构,使用 X 射线法可测其层状厚度;近晶态结构的每层并非晶体,而是二维流体;近晶态层状结构的层间滑动很容易,使得整个体系呈现流体性质。

③胆甾相:胆甾相液晶名称首先来源于它们多是在胆甾醇的衍生物中观察到的,但事实上,非胆甾族化合物也能形成这种液晶相。研究发现,胆甾相液晶分子呈扁平状且排列成层,每一层中分子的排列与向列相相同,其分子长轴平行于层平面,不同层的分子长轴方向稍有变化。同时,每一层中也只是一维有序,如同向列相结构。相邻两层分子,其长轴彼此有一轻微的扭角,多层分子的排列方向逐渐扭转成螺旋线,形成一个沿层的法线方向排列的螺旋状结构,如图 1-1c 所示。当不同层的分子长轴排列沿螺旋方向经历 360° 的变化后,又回到初始取向,这个周期性的层间距称为胆甾相液晶的螺距。

胆甾相液晶实际上是向列相液晶的一种畸变状态,因为胆甾相层内的分子长轴彼此也是平行取向,仅仅是从这一层到另一层时的均一择优取向旋转一个固定

角度,层层叠起来,就形成螺旋排列的结构。

④扭曲纹理边界相(仅出现于手性物质中):TGBA*表示扭曲纹理边界近晶A相;TGBC*表示铁电扭曲纹理边界近晶C相;TGBC_A*表示反铁电扭曲纹理边界近晶C相。

⑤其他相:还有一些相,立方D相(CubD)和最近发现的香蕉相(banana phase)等。

图1-1的示意图代表三种不同类型的常见液晶,详细的讨论将出现在以后各章节。

(6)在热致液晶和溶致液晶系统中都能观察到液晶态的多晶性,即一种液晶可能存在一种以上的液晶相态,例如,一种热致液晶随温度升高可能出现近晶-向列相,也有的液晶分子存在几种不同的近晶相。

液晶不仅在长棒状分子中观察到,而且在盘形、碗形、杯状、环状等形态的分子中也都能观察到,在此不详细叙述。

1.2.2 离子液晶的分类

在液晶的分类基础上,通常我们按下列形式对离子液晶进行分类^[47]。

(1)按相对分子质量的大小:分为小分子离子液晶和聚合物离子液晶(液晶离聚物)^[26]。

(2)根据离子的种类:分为阴离子型液晶聚合物、阳离子型液晶聚合物和双亲离子液晶聚合物。阴离子可为 SO_3^- 、 COO^- 、 PO_4^{3-} ;阳离子可为 $\equiv\text{N}^+$ 和金属离子,如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和贵金属离子;双亲离子液晶,即在同一个液晶中既具有阴离子也具有阳离子,例如,阳离子为 $\equiv\text{N}^+$,阴离子为磺酸基。离子对构成的液晶多由不同液晶之间的氢键和离子键等形成,由于离子对之间没有共价键,也称为非共价键液晶,例如,带有不同异性离子的羧酸的液晶聚合物和带有吡啶基团的液晶聚合物的相互作用获得氢键液晶配合物;而带有磺酸的液晶聚合物和带有碱性氨基部分的液晶聚合物相互作用,即离子交换获得离子键配合物。

1.2.3 液晶离聚物的分类

(1)按来源可以分为:天然液晶离聚物和人工合成液晶离聚物,例如,存在于细胞膜中的双亲性液晶可认为是天然液晶离聚物;人工合成的磺酸基、羧基和铵基的液晶离聚物等。

(2)根据液晶基元所在的位置分类为:主链液晶离聚物(MLCI),液晶基元在聚合物的主链,例如,主链的悬链上和端基带有离子的液晶聚合物称为主链液晶离聚物;侧链液晶离聚物(SLCI),液晶基元在离聚物的侧链,通常离子也在侧链,如

果离子在主链,液晶基元在侧链,也称为侧链液晶离聚物;离子网络液晶,是指交联的液晶离聚物,可以分为离子液晶弹性体,即交联后,具有弹性;当交联密度足够大时,弹性消失,称为离子液晶热固体。

(3) 按离聚物的液晶形态可以分为:向列液晶离聚物、近晶液晶离聚物和胆甾液晶离聚物等。

(4) 按液晶离聚物形成条件可分为:溶致液晶离聚物和热致液晶离聚物。

溶致液晶由液晶和溶剂组成,可以是两种,也可以是多种组分混合而成的热力学稳定体系。常见的溶致液晶系统是双极性物质和水,但非双极性物质和水也能产生液晶结构。在溶致液晶中,常见的溶致液晶有片状、立方、六角结构。例如,纯净肥皂相,片状结构的分子排列成双层膜,非极性部分不溶于水,分子的极性部分溶于水,双层膜互相平行,由一层水隔开,即分子的极性头固定在水中,非极性的长尾部分在水外形成的有序结构使体系稳定。溶致液晶离聚物也由溶剂及液晶离聚物组成,天然的纤维,如羧甲基、乙基纤维素等,很容易形成溶致液晶离聚物。而合成的液晶离聚物形成溶致液晶离聚物的较少,其原因在于液晶聚合物的刚棒状分子决定了它不易溶于溶剂,因为当液晶聚合物中混入相对分子质量较低的溶剂组分时,熵值增加很小,很难形成溶致液晶。即使液晶聚合物聚合度较低,也会导致溶解性较低或不溶。增加液晶聚合物溶解性能的方法之一,是降低链的刚性,在骨架中引入柔性结构、增大链和链间的距离、减少链间的作用,以提高柔性,从而改进液晶聚合物的溶解性;增加液晶聚合物溶解性能的方法之二,是在聚合物中引入离子基团,但事实表明将离子引入链中,其溶解性的改善是有局限性的,例如,极性很强的磺酸基的主链液晶^[19],既是热致液晶,也是溶致液晶,在浓硫酸中呈向列型。液晶离聚物的溶致液晶形式通常是在有机溶剂或强酸中出现。根据目前所知,还没有对液晶聚合物和液晶离聚物溶解过程的溶液性能与结构的关系进行过系统报道,因此液晶离聚物的溶液性能是一个非常具有研究价值的领域。

热致液晶通常是指随温度变化而在某一温度区间呈现出的液晶态,离子类型、离子在链中的浓度和离子所在的位置均对液晶区间产生影响,具体内容将在以下各章节中予以讨论。

1.3 液晶离聚物的表征手段

液晶离聚物的研究重点是它的液晶行为、离子的类型和离子的浓度等因素对液晶性能,如对聚合度、热性能、溶液性能、光、电、磁等性能的影响。其表征手段主要是红外光谱、紫外光谱、荧光光谱、X 射线衍射、小角中子散射(SANS)、小角 X 射线散射(SAXS)、电子自旋(顺磁)共振(ESR)、核磁共振(NMR)、电镜等。我们

引入了新的表征方法——三维红外图像系统,对含离子的聚合物共混体系和复合材料进行了表征。

1.3.1 液晶离聚物的液晶性能的表征

1. 液晶离聚物的热性能

液晶高分子可以分为非晶高分子、半晶高分子和结晶高分子三大类,有几个重要参数的定义和聚合物是相同的,介绍如下。

玻璃化转变温度(T_g):是聚合物的玻璃态与高弹态之间的转变,是链段运动的冻结与解冻的临界状态。玻璃化转变是聚合物中非晶成分的行为^[50],由于液晶聚合物几乎都有非晶成分,因此 T_g 在液晶聚合物中普遍存在。

熔点(T_m):高分子结晶的熔融过程同小分子结晶的熔融过程本质上相同,都是热力学的一级相转变过程。通常我们把所有结晶最后消失的温度定义为完善的晶体的真正热力学熔点^[51]。

清亮点(T_i):表示液晶态向各向同性态之间的转变温度^[52]。

热分解温度(T_d):在本书中通常用聚合物热失重达到 5% 时的温度表示,也可以根据不同的聚合物和不同的需求来表达。

对于非晶态液晶聚合物,通常液晶相存在于玻璃化温度(T_g)以上。玻璃化转变是与液晶态直接相关的转变,液晶态在玻璃化转变温度 T_g 和清亮点 T_i 之间,有的液晶态是在 T_g 以上直至热分解温度。多数侧链液晶高分子的液晶态在玻璃化转变温度 T_g 和清亮点 T_i 之间,但也有的液晶聚合物没有观察到清亮点,可以观察到液晶态至分解温度才消失,对于这类液晶聚合物,液晶区间在 T_g 和分解温度之间。对于结晶态液晶聚合物直接与液晶相发生关系的是晶体的熔融和解取向过程,通常与 T_m 和 T_i 有关,这类液晶高分子主要为主链液晶。半晶态液晶高分子,有的同时存在着 T_g 、 T_m 和 T_i ,它们的液晶相区间取决于具体实例的情况。液晶离聚物和液晶聚合物一样,它们的热性能主要用示差扫描量热仪(DSC)、热失重分析仪(TG)、动态机械分析仪(DMA)和偏光显微镜(POM)等仪器综合表征才能决定液晶区间,这部分内容将分散在各章中进行介绍。

2. 液晶织构

液晶的织构千变万化,随着人们对液晶研究的进一步深入,将发现更多的液晶类型,更多的千姿百态的液晶织构形态。讨论离子液晶聚合物织构之前,首先应对液晶织构的产生、织构类型和外界的影响因素做以简单介绍。

1) 织构的产生

织构是液晶体中缺陷集合的产物。所谓缺陷,可以是物质的,也可以是取向状

态方面的。在液晶中,位错与向错就是液晶中的缺陷,不同的向错和位错会产生不同的织构,关于缺陷的产生在本书中不予详述。

位错 是由分子链的碎片或杂质在液晶分子排列时影响其规整性而产生的,如相邻分子层之间的滑动、增加或移去一层或多层分子,主要是液晶分子或液晶基元排列中的平移缺陷。

向错 多指取向状态的局部缺陷。外力的作用使液晶在取向时偏离了正常的方向。

旋错 是向错的一种或几种共同作用产生的,它与手性液晶的螺旋结构有关。

一个理想结构的完全均匀样品即单畴液晶体,只能给出单一色调而无织构可言。液晶的位错、向错和旋错都会产生特征织构。液晶织构是液晶体结构的光学表现。在样品的实际观察中,样品厚薄的差异、异物的引入、表面性质的不均匀等都能导致位错和向错,而产生不同的织构。液晶聚合物拥有与小分子液晶相同的拓扑稳定相缺陷,使它们具有相同的结构特性,但是它们又与小分子不同,液晶聚合物的结构、链的极性、刚性、相对分子质量较大及其多分散性等因素,都使液晶聚合物存在的缺陷比小分子复杂。由于液晶聚合物具有高黏性,因此研究人员提出了“平衡织构”的概念。但是,平衡织构在观察温度下很久才能达到,通常观察的织构是指它在液晶态下观察到的非平衡织构。液晶聚合物的具体性质还与它们的分子构型有关,而分子的构型取决于能量因素和物理条件,对小分子液晶和结晶液晶聚合物而言,液晶态出现在熔点和清亮点之间,聚合物有时很难形成小分子液晶那样“标准”的特定织构,所以,聚合物液晶织构类型的确定需要借助多种方法表征的综合结果^[40,53~57]。比如,近晶态焦锥织构是近晶态液晶体内部层状结构的反应;胆甾相层线织构是胆甾相各分子层指向矢成螺旋状有序排列的结果。表 1-1 中列出了常见的不同液晶相的织构形态。液晶离聚物和液晶聚合物的表征方法基本相同。在研究中发现,离子通常不改变原有液晶聚合物的织构类型,但会对液晶区间产生一定影响。

表 1-1 常见的不同液晶相的织构形态

液晶类型		光学织构			
向列相		丝状	球粒	纹影	假性各向同性
胆甾相		指纹	平面	焦锥	油丝
近晶相	A	焦锥	扇形、多边形	阶粒织构	假性各向同性
	B	镶嵌	假象、畸形焦锥	阶粒织构	假性各向同性
	C	扇形	层线	大理石纹状	纹影

2) 常见的液晶织构

(1) 向列相液晶织构。常见的向列相液晶织构有丝状(threaded)织构、球粒(droplet)织构和纹影(schlieren)织构。

丝状织构是向列型液晶态向错的一个重要表现形式,它是向列相液晶所特有的一种织构。它的特点是在液晶熔体中出现一些细丝,并且这些细丝可以在熔体中游动,随着温度的变化,常常伴有旧丝的消逝和新丝的产生。

球粒织构一般出现在降温过程中,当向列相样品从各向同性相降至液晶化温度时,视野中有很小的球状粒子出现,并且许多球状粒子中包含交叉的黑十字,恰好与上下偏振方向相对应。

纹影织构出现在较薄的样品中,通常降温过程中生成的纹影织构更清晰。它的特点是在一个消光黑点周围有几条黑刷子。消光黑点可以是点畸变的反映,也可以是垂直于样品平面的“线向错”的结果。黑刷子区域的液晶指向矢与偏振片的方向垂直。纹影织构中的黑刷子的数目 n 与向错的强度 m 有关, $m=n/4$, 并且规定黑刷子的转动方向与偏振片一致时取正值,反之取负值。向列相的 m 可以为 $\pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \pm 5/2$ 。

(2) 近晶相液晶织构。近晶相种类很多,其有序性各异,形成的织构也各不相同。由于对近晶相的认识还在深入和发展中,随着时间的推移,对近晶相织构的认识和归纳还要不断修正。尽管近晶相种类很多,但常见的液晶高分子则只有近晶 A 相、近晶 C 相(包括手性近晶 C 相)和近晶 B 相。近晶相液晶常见的织构有:焦锥(focalconic)织构、扇形(fan-shaped)织构、纹影(schlieren)织构和层线(lined)织构。

焦锥织构常出现在近晶 A 相(S_A)和 C 相(S_C)液晶中。常见的焦锥织构有简单焦锥织构(simple focal conic)和变形焦锥(deformed focal conic)织构,后者是焦锥发育不全或畸变的结果。较完善的焦锥通常以扇形出现,称为扇形织构(fan-shaped);不很完善的焦锥织构常被称为破碎焦锥(broken focal conic)或破碎扇形(broken fan-shaped)织构。焦锥织构中常见的取向缺陷是以焦锥的关系而成对存在的一个椭圆和一支双曲线,该双曲线穿过该椭圆的一个焦点,而椭圆也穿过该双曲线的焦点。双曲线缺陷容易在扇形织构中观察到,而椭圆缺陷则更易出现在多边形(polygonal)织构中。但在焦锥织构的形成过程中可能会遇到很多的阻碍,结果是畸形者居多。

在近晶 C 相液晶中,纹影织构是比较典型的一种。由前面的讨论可知,纹影织构中的黑刷子数目与向错的强度有关系,根据 Nehring-Saupe 理论,近晶相的纹影织构只有强度为整数值的向错点,即向错强度 m 只能取整数,黑刷子数只能是 4 的整数倍。

层线织构一般出现在手性液晶高分子中,如手性近晶C相。手性碳原子使整个分子呈现出螺旋结构,而层线织构则是手性分子指向矢沿螺旋轴作规律性扭转排列的结果。层线织构的层线间距相当于螺旋结构中的半螺距,如果层线之间的间距很小,通常观察不到层线织构,看到的通常都是焦锥织构。

(3) 胆甾相液晶织构。胆甾相织构与手性近晶相织构有许多相似之处。常见的胆甾相织构有平面(planar)织构、油丝(oily streak)织构、焦锥(focal conic)织构、Grandjean织构和指纹(finger print)织构。

胆甾相的层线织构与手性近晶相的层线织构相同,都是因分子指向矢沿螺旋轴作规律性扭转排列的结果。

油丝织构常出现在一些天然的生物液晶大分子的溶液中,但在热致液晶中也有油丝织构。从微观角度分析,油丝织构是由许多细小焦锥组成的链状双折射区。要想得到油丝织构,液晶薄膜要略薄一些,并且要均匀。

指纹织构是胆甾相液晶的特有的一种织构,它是层线织构发育受阻时的表现。指纹织构中每两条纹路之间的距离与胆甾相液晶的半螺距相当。胆甾相液晶的指纹织构在小分子中或是在有外力场的作用时都能观察到,在高分子中指纹织构的报道较少。

蓝相是处于胆甾相和各向同性相之间的热力学稳定相,是少数胆甾相液晶存在的特有织构。它是由于胆甾液晶选择反射圆偏振光或伴随的异常旋光弥散引起的。因在发现时为蓝色,所以延续下来称为蓝相,目前蓝相已有多种色彩,有其特殊的光学性能。小分子蓝相的区间较窄,单种小分子蓝相的液晶区间仅为 1°C 左右。目前不同小分子混合物的蓝相最宽已达到 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$,聚合物蓝相在 $5\sim 300^{\circ}\text{C}$ 不等^[58]。

胆甾液晶可以旋转 $18\,000^{\circ}/\text{mm}$,即 $50\text{r}/\text{mm}$,是目前发现的最强的旋光物质。胆甾液晶对光是有选择反射的,它只能反射一定波长范围内的光,当白光照射时,一部分光透过,一部分光反射,而且透过光和反射光之间的颜色存在互补关系(二光叠加为白色),一般物质没有这种性质。胆甾液晶对光波的选择反射与螺距有密切关系,描述最大反射波长 $\lambda_{\max}$ 与螺距(P)、折射率(n)、入射角(θ_1)和反射角(θ_2)之间关系的 Bragg 方程如下:

$$\lambda_{\max} = n \cdot P \cos \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta_1}{n} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta_2}{n} \right) \right]$$

从方程可以看到,当从不同方向照射能看到不同的颜色。

此外,螺距还随温度的变化而变化。表现在反射光的颜色不同,螺距随温度升高而减小,因此颜色向蓝移,随温度升高,由红→黄→绿→蓝→紫至无色,但是只有少数胆甾液晶在可见光区显示色彩;螺距随热力学温度变化可用经验公式表示

$P = P_0 \cdot b / (T - T_0)$ (P_0 、 b 、 T_0 为与材料有关的常数), $P < 0$ 左旋, $P > 0$ 右旋。此外, 化学物质的渗入、机械力的作用、电场、磁场等都对螺距产生影响。人们正在利用这些性能, 使胆甾液晶、向列液晶等在显示、光学等领域发挥越来越重要的作用。

3) 热致液晶的织构多样性

当热致液晶由固相向各向同性相变化时, 有的要经过 2 个或 2 个以上的中介相, 固体(结晶)-近晶 B、C、A-向列(或胆甾)-各向同性等多种不同的变化。

4) 液晶离聚物的织构

多数液晶离聚物表现出热致液晶性能, 特别是相对分子质量较高的聚合物。离子的类型和浓度都会对液晶离聚物的织构产生一定影响。当离子浓度较低时, 与原聚合物液晶的织构差别较小, 当离子浓度较高时, 对织构影响较大, 甚至液晶相消失。其原因是, 离子基元通常没有液晶性能, 在共聚物中, 离子浓度增加, 相当于非液晶基元增加, 液晶基元浓度降低。当离子浓度足够大时, 聚合物的液晶性必然消失。更重要的是, 离子会对液晶序有干扰作用, 两种原因都对液晶性能有影响。此外, 离子在链中的位置等也对液晶性能产生影响, 但总的结果是离子基本不影响原有液晶聚合物的织构类型, 只影响液晶区间。

1.3.2 X 射线分析

当 X 射线照射到试样上, 如果试样内部存在纳米尺寸的密度不均匀区(2~100 nm)时, 则会在入射 X 射线束周围的 $2^\circ \sim 5^\circ$ 的小角度范围内出现散射 X 射线, 这种现象称为小角 X 射线散射(small angle X-ray scattering, 缩写为 SAXS)。小角 X 射线峰的出现是多数近晶相晶体的重要判据之一。在小角有时也能发现离子聚集峰的存在, 这取决于离子类型和离子浓度。在广角区, 这种表征对确定液晶聚合物的液晶类型也具有重要意义。通常, 向列型液晶离聚物和近晶型液晶离聚物在广角区 20° 左右有峰; 胆甾型液晶离聚物, 包括蓝相液晶离聚物多数在广角区 17° 左右有峰, 而有些胆甾液晶在广角区 20° 左右有峰。

1.3.3 离子的光谱表征

离子的表征主要采用红外光谱法(IR)、核磁(NMR)、紫外(UV)、荧光(XRF)等手段。离子的聚集态还可以采用新的表征手段, 如三维红外图像系统, 是目前比较先进的表征方法, 将在第 6 章加以详细介绍。

不同的离子有不同的红外特征吸收峰, 相同的离子连接不同的液晶基元、柔性链及其他离子时均会产生位移, 应根据具体情况分析离子特征峰所在位置。如用 UV 光谱和 IR 光谱表征带有不同浓度的磺酸离子离聚物时, 磺酸离子浓度增加, UV 吸收峰和 IR 吸收峰也发生位移。液晶离聚物的羧酸基团之间聚集, 形成的氢