

高级液晶聚合物材料工程

李新贵 黄美荣 编著

华东师范大学出版社

2000年·上海

图书在版编目 (CIP) 数据

高级液晶聚合物材料工程/李新贵, 黄美荣编著. 上海: 华东师范大学出版社, 2000.11

ISBN 7-5617-2293-1

I. 高... II. ①李... ②黄... III. 液晶-高聚物-工程材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 49813 号

特约编辑 丁是玲

封面设计 高山

高级液晶聚合物材料工程

李新贵、黄美荣编著

华东师范大学出版社出版发行

(上海中山北路 3663 号 邮政编码 200062)

新华书店上海发行所经销

华东师范大学印刷厂印刷

开本 890×1240 1/32 印张 15.5 字数 440 千字

2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

印数 001—1,000 本

ISBN 7-5617-2293-1/N·099

定价 29.00 元

前 言

高级液晶聚合物材料科学与工程是液晶科学、聚合物科学与材料科学三门学科相互交叉渗透形成的一门新型学科,是近期研究得较活跃、发展得较快且令人瞩目的领域之一。虽有题为《高分子液晶》与《液晶高分子》的书籍出版,但是它们或是会议论文集,或是不同作者所写章节的汇编,或是论述重点并未集中在高级材料工程方面。本书比较全面地论述液晶聚合物材料科学与工程的基础理论、特定技术与专门的实验技巧,着重介绍一些典型的高技术、高性能与高效益液晶聚合物材料,力求使读者从基础角度纵观高级液晶聚合物材料科学与工程的全貌,进而引导读者到高级液晶聚合物材料工程领域的最前沿,以期推动高性能材料理论的深入与发展。

本书共分九章:第一章和第二章为液晶聚合物材料总论;第三章到第九章为各种特定的高级液晶聚合物材料分论。总论描述了高级液晶聚合物材料科学与工程的整体概貌,指明了未来研究与发展方向。该总论不仅对需要熟悉液晶聚合物材料科学与工程的读者有益,而且可作为需要深入研究者的首选读物,更可对分论起引导作用。分论比较全面系统地描述了国内外文献报道较多的 30 大类特定液晶聚合物材料的合成、表征、加工、结构、性能与应用。尤其是液晶性的聚酰胺,杂环聚合物,聚酯和沥青基碳材料等由于研究得比较全面和深入,并有工业化产品问世,因此对这四大类材料花费了较多的笔墨。第九章论述了 24 类新型或特殊的液晶聚合物材料。显然分论可供液晶聚合物材料的研究者与开发者参考。另外,本书还给出了一些典型的成功实例,三个附录和较多的最新参考文献,以便感兴趣的读者进一步查阅。

本书的初稿曾作为高分子材料专业的大学生与研究生教材试用,前后花费了约 10 年的时间结合最新的国内外研究成果不断进行

修改、补充和完善。

十几年来,作者一直从事液晶聚合物的研究,希望这些有助于作者完整准确地领会与评述文献资料并预测发展趋势。但是限于水平,谬误不当之处在所难免,深望读者不吝指正!

衷心感谢上海市教育学术图书出版基金对本书出版的鼎力资助。本书中的部分研究成果得到了国家自然科学基金(编号 59003462 和 29804008)、教育部高等学校骨干教师计划基金与上海市青年科技启明星计划基金(编号 98QE14027)的联合资助。在编写过程中,作者得到了科技部国家重点基础研究发展规划(973)项目首席科学家、聚合物分子工程教育部重点实验室主任、复旦大学博士生导师杨玉良教授的大力支持与热情鼓励,在此谨致以诚挚的谢意。

李新贵 黄美荣

1999 年春于上海

第一章 引 论

1.1 液晶发展史

自从 1854 年液晶问世以来,液晶获得了十分惊人的发展和重要而广泛的应用,液晶科学已成为化学、材料科学和物理学三门学科之间的交叉学科。回顾整个历史过程,液晶(特指低分子液晶)与液晶高分子(LCP)的发展可划分为四个时期:

第一时期(1854~1933 年):液晶的发现与液晶科学的萌芽;

第二时期(1934~1970 年):液晶的发展与 LCP 的发现;

第三时期(1971~1980 年):液晶的工业化与 LCP 的飞速发展;

第四时期(1981 年至今):高性能液晶及 LCP 的工业化与深入研究。

1.1.1 液晶的发现^[1~4]

液晶的发现可以追溯到 1854 年,当时 Virchow 发现,脑组织的酒精水溶液会形成髓磷脂形;1859 年,Mattenheimer 指出该物质为溶致液晶。1866 年 Neubauer 发现油酸也可以显示溶致液晶性。1875 年,Berthelet 等发现胆甾醇化合物随温度显示特殊的颜色变化,可以说这是最早发现的热致液晶现象。现在一般认为,热致液晶是在 1888 年由 Reinitzer 发现的,当时他观察到胆甾醇苯甲酸酯晶体在 145.5℃时会熔融成混浊粘稠的液体,在 178.5℃时则变成清亮透明的液体,而且这种变化过程是可逆的。1889 年,Lehmann 发现许多有机物亦可熔融成混浊的显示双折射特征的液体,这些混浊液体不仅具有普通液体的机械性质如流动性,而且具有普通晶体的光学性质如各向异性。于是 Lehmann 把兼具流动性和各向异性的液体——液

态的晶体称为液晶。

20 世纪初期,人们又合成出了许多新型液晶化合物,提出了液晶分子应具备的各向异性几何条件,创立了液晶态结构理论,揭示了液晶态性质,并对液晶相态进行了划时代的分类:近晶型、向列型和胆甾型。总之液晶发现初期提供了许多可资借鉴的第一手资料,不过,该时期对液晶的研究只是罗列现象,缺乏有机联系,而且对液晶材料的应用前景毫无认识。

1.1.2 液晶的发展与 LCP 的发现^[4~7]

1934 至 1956 年间,液晶研究进展缓慢。直到 1957 年,Brown 等发表了基于 500 余篇文献的综述论文,对以往的液晶研究成就进行了系统归纳与整理,从此揭开了液晶发展史的新篇章。1962 年,Gray 发表了《液晶分子结构与性质》专著。1966 年,《分子晶体与液晶》杂志创刊。1967 年,Porter 等主编了《有序流体与液晶》论著。与此同时,Ferguson 开创了液晶应用研究,创制了胆甾液晶温度计,发现了向列液晶的奇异光电效应。这些成就不仅系统总结了液晶理论,促进了液晶科学的发展,而且大大加速了液晶应用研究步伐,奠定了当代新型液晶工业的基础。

随着液晶研究的发展,LCP 应运而生。表 1.1 列出了 LCP 发展的重要事件。可见,早期的 LCP 研究仅局限于天然或生物高分子,对合成 LCP 的研究可能始于 1960 年,最引人注目的合成 LCP 当属芳香族聚酰胺,特别是它的液晶纺丝技术的发明及其高强高模纤维的问世,大大刺激了 LCP 的发展与工业化,激励人们发现或发明了许多 LCP 及其加工技术,并揭示出了 LCP 的典型结构与特异性能,为液晶高分子这门新学科的诞生奠定了基础。

表 1.1 LCP 发展大事记

年 份	发现发明者	发现发明事件
1937	Bawden 等	烟草 Mosaic 病毒的溶致液晶性
1949	Onsager	LCP 的分子理论

(续表 1.1)

年 份	发现发明者	发现发明事件
1950	Elliott 等	多肽的溶致液晶性
1956	Robinson	多肽溶液的胆甾液晶相
1956	Flory	预言刚性棒状高分子形成液晶态的可能性
1960	Taylor	熔融沥青的双折射特征
1960	Skoulios 等	聚苯乙烯嵌段共聚物的溶致液晶性
1961	Robinson	脱氧核糖核酸的溶致液晶性
1962	Spencer	核糖核酸的溶致液晶性
1965	Brooks 等	熔融沥青的向列液晶相
1966	Niegisch	聚对二亚甲基苯撑的热致液晶性
1966	Kwolek	芳香族聚酰胺的溶致液晶性
1968	Kwolek	芳香族聚酰胺溶液液晶纺丝技术
1970	DuPont	Kevlar 纤维的小规模工业化
1970	Singer	沥青熔体液晶纺丝制碳纤维技术
1972	Cottis 等	Xydar 聚酯的热致液晶性
1972	Kuhfuss 等	X7G 聚酯的热致液晶性
1973	Carborundum	Xydar 聚酯熔体液晶注模技术
1973	Preston	X500 聚酰胺酰肼溶液液晶纺丝技术
1974	Kuhfuss 等	X7G 聚酯熔体液晶纺丝技术与注模技术
1974	Freidzon 等	侧链 LCP 的合成
1975	Morgan	芳香族聚甲亚胺熔体液晶纺丝技术
1975	Beatty 等	聚二乙基硅氧烷熔体的液晶有序
1976	Werbowsky 等	纤维素衍生物的溶致液晶性
1976	Cottis 等	Xydar 聚酯熔体液晶纺丝技术
1976	Desper 等	聚磷腈的热致液晶性
1977	Calundann	Vectra 聚酯的热致液晶性
1977	Hartzler	聚对苯二甲酰肼的溶致液晶性
1977	Panar 等	纤维素衍生物溶液液晶态成形加工技术
1978	Schaeffgen	聚反式环己烷二甲酸氯代氢醌酯的热致液晶性
1979	Berry	聚对苯撑苯并二噻唑溶液液晶纺丝技术
1979	Aharoni	聚异氰酸酯的液晶性
1979	Payet	聚对苯二甲酸苯基氢醌酯熔体液晶纺丝技术
1979	Calundann	Vectra 聚酯熔体液晶纺丝技术
1980	Jackson 等	聚酰胺酯熔体液晶注模技术

1.1.3 液晶的工业化生产与 LCP 的发展^[5~8]

进入 70 年代以来,液晶的工业化生产进程显著加快。Schadt 等发现的液晶扭曲电光效应,以及液晶分子取向所需的极低驱动功率等,使液晶广泛应用于当代重要技术领域。如环境监测、无损探伤、微波测定、医疗卫生、温度测定、信息显示、石英手表、彩色电视及电脑显示器等。

高性能热致 LCP 的大量涌现与广泛研究是 70 年代 LCP 飞速发展的标志,也是继溶致液晶聚酰胺之后液晶研究领域中的又一巨大成就。正如表 1.1 所示,在 1971 年至 1980 年间,人们合成出了许多具有实用价值的 LCP,发明了各种 LCP 的成型加工新技术。这些成果无疑进一步丰富和发展了 LCP 的内容,奠定了 LCP 理论与工业化基础,致使近年来的 LCP 研究与开发更加蒸蒸日上、方兴未艾。

1.1.4 LCP 的工业化生产与深入研究^[7~9]

80 年代以来,LCP 进入了前所未有的蓬勃发展时期,其显著标志是世界各大公司都在竞相致力于 LCP 材料的开发与工业化生产。DuPont 和 Union Carbide 公司在 1981 年分别实现了 Kevlar 和液晶沥青碳纤维的大规模工业化,Dartco 公司率先在 1984 年投产了热致 Xydar 自增强塑料,Celanese 公司于 1985 年推出了易加工 Vectra 系列产品,1986 年,Eastman、BASF、Akzo、住友化学、尤尼契卡和三菱化成相继开发了低成本 X7G、Ultrax、Twaron、Ekonol、Rodrun 和 Novaccurate 六种产品。不久 ICI、日本石油化学、出光石油化学、上野制药和东丽也声称生产出了 Victrex、FC-RC、出光 LCP、UENOLCP 和 HA-HB 五种 LCP 产品。不仅如此,LCP 在弹性体、功能膜、共混物与复合材料和电光材料的开发、疾病诊断与治疗及生命科学等研究领域,也取得了重大进展。LCP 材料的工业化生产与广泛应用正在掀起传统材料工业的一场革命。

在近十几年里,科学家们不仅纷纷致力于 LCP 的深入研究,而且相互之间的学术交流与合作也日益频繁。第一届国际 LCP 会议于 1981 年在意大利召开,此后每隔两年召开一次国际性会议。我国在

上海、郑州、济南和长春分别召开了四次全国 LCP 会议,1994 年首次在我国召开了国际 LCP 会议,这些会议充分反映了 LCP 研究状况与水平,起到了继往开来的重要历史作用。

1.2 什么是液晶^[1~3]

物质一般以气态、液态或固态存在于自然界,这三种状态也称为气相、液相或固相。处在不同相态的物质具有不同的物理特征。一般,液体具有高流动性,其中的分子能够在整个体积中自由移动,而不是固定在某一位置。液体的某处小区域中分子的堆砌状态与另一区域中分子的堆砌状态可以完全不同。因此认为液体分子的位置不具有长程有序,但由于分子之间的相互作用,在一定范围内的相邻小区中分子的堆砌状态仍然有一定的相似性。这就是说,液体分子的位置虽无长程有序,却有短程有序。一般,液体的物理性质是各向同性的,即没有方向上的差别。

固体则不然,它具有固定的形状。构成固体的分子或原子在固体中具有规则排列的特征,形成所谓晶体点阵,整块晶体可以由晶体点阵沿空间三个不同方向重复堆砌而成。因此,晶体中的分子或原子具有位置长程有序,而且这种有序性还具有各向异性的特点。因为晶体点阵结构在不同方向并不相同,导致晶体不同方向上的物理性质也不同。这种各向异性是晶体与一般液体之间的一个很大差别。

如果物质分子的几何形状具有各向异性,如长棒状或扁平盘状,具体而言就是对位苯环或联苯环或三联苯环结构,或其他保持线状刚性的取代稠环和杂环结构,那么除去分子的位置外,它们彼此的排列方向也将影响物质的物理性质。在较低的温度下,由具有明显各向异性几何形状分子构成的固态物质,不但分子要具备有序性以形成晶体点阵,而且分子的排列取向也必然要有一定的有序性。当逐渐升温到一定温度时,分子的位置有序或取向有序之一必然先被破坏,将出现两种情况:一种是物质先失去位置有序形成液体,但仍然保持取向有序;另一种是先失去取向有序而保留位置有序。后一类物质在固相阶段称为塑晶;前一类物质可形成取向有序的、各向异性的液

体,即液晶。被称为液晶的物质并非总是处于液晶相,只有在一定的条件下才显示液晶相,并表现出液晶所特有的性能。当液晶物质进入液晶相态时,在某个区域内分子都倾向于按某一方式有序排列,而且其中的分子质心可以作长程移动,因而保持着普通液体的流动性。另外,液晶分子的这种有序排列具有不同的程度和不同的方式,因而有不同的液晶相。当温度升高到一定程度时,液晶相的这一有序排列将遭到破坏而成为各向同性液体,发生这一转变时的温度称为清亮点。

可见,液晶物质在熔融过程中并不是直接从固态进入各向同性的液态,而是要经过一个取向有序的中介相态,正因为如此,曾有人建议把“液晶”命名为“介晶”或“仲晶”。但目前使用较多的还是“液晶”这一名词。然而,无论人们给予这类物质什么样的名称,它的本质总归可理解为“位置无序晶体”或“取向有序液体”。

总之,液晶是一种介于固态和液态的中间状态,即三维有序的空间结晶结构和各向同性的均质熔融结构之间的一种过渡状态。它既具有类似于晶体的各向异性,如光学、力学、介电、热导、电导、磁化的各向异性,又具有类似于液体的流动性和连续性,这样的取向有序液体或位置无序晶体就是液晶。

1.3 液晶指向矢^[2]

液晶分子排列的近程方向被称为液晶指向矢,它可看成是长棒状液晶分子的长轴方向,或扁盘状液晶分子的短轴方向,即液晶的光轴方向。对宏观体积的液晶,液晶指向矢代表液晶分子的择优取向。如近晶液晶的指向矢代表分子层的法线方向或与法线方向有一夹角;向列液晶的指向矢代表分子取向方向,与位置无关;胆甾液晶的指向矢是位置的函数。这三类液晶用一个指向矢即可标识,而扁盘状分子液晶要用两个指向矢来标识,一个指向矢垂直于层面,且对应于长棒状分子液晶的指向矢,另一个指向矢平行于盘状分子的长轴方向。

一般,液晶中各处的指向矢并不相同,即使在平衡态也是如此。但其指向矢可以通过外界条件而人为控制,这正是液晶广泛用于显示器的原因。在显示器中,总是把薄层液晶注入基片之间,对基片进

行特殊处理可使液晶指向矢与基片平行、垂直或倾斜排列,对液晶施加电磁场,也可使液晶指向矢发生一致取向。当各处的液晶指向矢偏离平衡态方向时,则认为液晶发生了形变,此时液晶内部将产生抵抗形变的回复力(转矩),液晶形变有三类:展曲、扭曲与弯曲。

1.4 液晶的分类^[1~2]

按分子量的大小液晶可分为低分子液晶和高分子液晶这两大类。按形成液晶的物理条件,液晶又可分为热致液晶、溶致液晶、压致液晶和流致液晶这四大类。这四类液晶体系都表现为多形性,即可能存在一种以上的液晶相态结构。因此按液晶相态结构特征又可分为向列、近晶、胆甾和柱状相液晶这四大类。

以上关于液晶的分类不可绝对化,例如有些物质只有在一定的浓度和一定的温度范围内才显示液晶相,这种特例就很难简单地按照上面所说的情形加以归类了。

1.5 液晶相织构^[1,3]

1.5.1 向列相织构

向列相织构液晶由长径比很大的棒状分子组成,它具有取向有序,但其分子质心无长程有序。分子不排列成层,能上下、左右、前后滑动,也能绕对称轴旋转,但只能在分子长轴方向上保持相互平行或近于平行,分子间短程作用微弱,属范德华力。向列液晶分子长轴彼此相互平行的自发取向过程使其呈现高度双折射,其双折射总大于零。

正是由于向列液晶分子的取向有序,使其局部区域的分子趋于沿同一方向排列,两个不同排列取向区的交界处,在偏光显微镜视场中显示纹影或丝状条纹,因此液晶物理学把向列相称为“丝状相”。

向列液晶大块样品肉眼看来是浑浊的,厚于 0.1mm 的向列液晶膜在偏光显微镜中呈现线状错位现象。

如果向列液晶分子长轴与盖玻片表面呈现完全垂直取向排列,

则可获得假各向同性织构,这种织构在偏光显微镜视场中呈黑色,此时若能使上下盖玻片发生相对位移,视场即出现闪光,表明垂直取向已被破坏。

1.5.2 近晶相织构

近晶相液晶一般由棒状或条状分子组成,分子排列成层,层内分子长轴相互平行,其方向可以垂直于层面,或与层面成倾斜排列,其排列规整性接近晶体,具有二维有序。但其分子质心位置在层内无序,可以自由平移而有流动性。然而近晶液晶分子不能在上下层之间移动,因而其粘度要比向列液晶大。近晶层厚度属于自由分子长度的序列或倍数,层间的吸引力与分子间作用力都较微弱,因此各层之间易于相互滑移。

按层内分子排布情况,可将近晶相液晶细分为 A、B、C 等九种。近晶 A 型中各层分子的取向方向与层面垂直,层内分子可随意排列,所以也称近晶 A 为无结构近晶液晶。

近晶 B 型具有很好的分子层,层中分子有序排列,如排列成六角面心形状,故又称为有结构近晶液晶。近晶 B 型的 X 射线图像呈现两个亮环,而在偏光显微镜视场中通常呈现扇形织构。

近晶 C 型的分子轴一致倾斜,层与层之间的空间远小于分子的长度,倾斜角可以依赖于温度。

1.5.3 胆甾相织构

胆甾液晶分子呈扁平形状,分子排列成层,层内分子常以向列态织构方式相互平行排列,分子长轴平行于层平面,各分子层又按周期扭转或螺旋方式上下叠在一起,使相邻各层分子取向方向之间形成一定夹角。很明显,如果胆甾相液晶中相邻分子层的取向夹角为 0° 或 180° ,那就变成了向列相液晶。胆甾相实际上是向列相的一种畸变状态。在局部范围内,向列液晶与胆甾液晶结构很相似,但在较大范围内,胆甾液晶各层的指向矢呈螺旋形旋转,其螺距对温度很敏感,当螺旋空间周期相当于光波长时,将有较强的布拉格衍射出现,如果光波长在光谱区的可见光区域内,那么胆甾液晶就呈现肉眼可

见的绚丽色彩,因此胆甾液晶可用作可见光衍射光栅。胆甾液晶在偏光显微镜视场中通常呈现规则的条纹或指纹织构。

在胆甾液晶中加入消旋向列液晶或非液晶旋光物质,能将胆甾态转变为向列态。以适当比例的左旋与右旋胆甾液晶相混合,由于左右旋的相互抵消可形成向列液晶。电场和磁场也可使胆甾相转变成向列相。反之,在向列液晶中加入旋光物质,也会形成胆甾液晶。这些都说明了胆甾相与向列相的结构关系。

1.5.4 柱状相织构

上面所述的三种织构均为经典的、常见的三种液晶织构。近年来,人们又发现了一种新的液晶织构,即柱状相织构。目前已知两种分子可以形成柱状相,一种是双亲分子,另一种是含有长侧链的盘状分子。在这两种情况下,柱状相均以胶束结构形式存在,这种胶束通常呈现等边六边形的柱状外形结构。柱状相液晶是高度粘性的,在偏光显微镜下并不呈现明显的织构,但剪切后可出现条带织构。

1.6 液晶聚合物^[6~10]

液晶聚合物即为那些能够呈现液晶态的高分子化合物。它可定义为在一定的条件下(溶剂、温度或压力)能自发形成各向异性的溶液或熔体的高聚物。高分子液晶中最常见的两种类型为主链型高分子液晶和侧链型高分子液晶,前者的液晶基团(刚性链节部分)位于大分子主链上,后者则位于侧链上。目前已获实际应用的高分子液晶多为主链型,其中既有溶致性的、又有热致性的。最为典型的代表当属液晶聚酰胺和液晶聚酯这两大类高聚物。

低分子化合物所以能形成液晶相,是因为它具有刚性棒状结构,从这一点来看,人们也许会认为由刚性单体连结而成的刚性高分子链必然也能形成液晶相。事实却不然,因为把许多刚性棒状低分子单体连接成全刚性的高分子链以后,得到的经常是难以加工的、熔融温度很高的(甚至高于分解温度)和可溶性很低的高聚物,因而难以形成液晶相。正是因为这种难熔难溶性,才使早期的高分子液晶的研究

局限于溶致性的生物高分子液晶。

然而已有两种方法改善刚性大分子链高聚物的难熔难溶性。一是使用强极性的复合溶剂,并施以一定的温度使其溶解;另一种方法就是在刚性的大分子链中引入适当比例的柔性链段或刚性弯折链段,使其链刚性得以适当降低,从而易于加热熔融。事实已经证明,第一种方法可获得溶致性高分子液晶,并可通过特殊的液晶纺丝技术加工成力学性能优异的纤维和薄膜材料,其中 Kevlar 纤维及 PBT、PBO 和 ABPBO 纤维就是最为突出的代表。同样,第二种方法可获得热致性高分子液晶,这类高分子液晶可在传统的熔融加工设备上加工成型,不仅可获得力学性能优异的纤维与薄膜制品,而且还可获得片、板、棒及各种特殊形状的塑料成型品。在热致性高分子液晶中,最为突出的代表是 Vectra, Xydar, Ekonol 和 X7G 等共聚酯。

尽管高分子液晶的发展不过 40 多年的历史,然而由于它的特殊性能,使其在众多领域获得了广泛的应用。目前,主链高分子液晶主要用于制造高强度高模量耐热性纤维、自增强塑料及复合材料;侧链高分子液晶主要用于储存热、电和光等信息的功能材料,以及用于高效分离的色谱固定相和功能膜等高级材料。目前高分子液晶的研究与开发已成为高分子材料科学中的一个新的学科领域,并日益受到各国的广泛重视。

参考文献

- [1] 王良御,廖松生. 液晶化学. 北京:科学出版社,1988.
- [2] 谢毓章. 液晶物理学. 北京:科学出版社,1988.
- [3] 吴熙载,何海平. 液晶与生物结构. 北京:科学出版社,1983.
- [4] Brown GH, Shaw WG. The Mesomorphic State Liquid Crystals. Chem Rev, 1958, 58: 1049~1057
- [5] Gray GW. Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals. New York: Academic Press, 1962.
- [6] 周其凤,王新久. 液晶高分子. 北京:科学出版社,1994.
- [7] 李新贵,黄美荣. 液晶高聚物的历史与进展. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(4): 1~8
- [8] 李新贵,杨溥臣. 液晶膜制备及液体分离研究进展. 水处理技术,1991, 17

(1) : 13~23

[9] Watanabe J. Liquid crystalline polymers as high performance materials.
Kobunshi, 1987, 36(2) : 110~113

[10] 杨玉良, 骆德莘, 陆建明. 刚棒和柔性链段交替共聚物液晶态的分子理论.
第二次全国高分子液晶态学术会议预印集. 郑州, 1989, 124~125

第二章 液晶聚合物材料工程基础

2.1 分类方法^[1]

液晶聚合物(LCP)材料的历史不过几十年,但其发展极为迅速。目前已知的 LCP 材料已相当繁多,而且还在不断涌现新品种。为更好地研究与利用 LCP,很有必要将其进行合理分类。目前尚无既简单、全面又精细的分类方法。笔者试图从以下几方面进行 LCP 的分类:

2.1.1 按照液晶态的形成条件分类

按照此方法,可将 LCP 分为溶致液晶、热致液晶、兼具溶致与热致液晶、压致液晶和流致液晶共五类,详见图 2-1。

所谓溶致液晶就是由溶剂破坏固态结晶晶格而形成的液晶。显然这种液晶体系含有两种或两种以上组份,其中一种便是溶剂。并且这种液晶体系仅在一定浓度范围内才出现液晶相。最普通且著名的溶致液晶聚合物是聚对苯二甲酰对苯二胺,它的溶剂是浓硫酸。

由加热破坏固态结晶晶格而形成的液晶称为热致液晶。换句话说,它是指单组份物质在一定温度范围内出现液晶相的物质。著名的热致 LCP 有 PHB/HNA、PHB/BP/TPA 和 PHB/PET 共聚酯。

而既能在溶剂作用下形成液晶相,又能在无溶剂存在下仅在一定的温度范围内显示液晶相的聚合物,可称为兼具溶致与热致的 LCP。这类 LCP 的典型代表是纤维素衍生物,如 HPC、THC 和 APC 等。

压致液晶是指压力升高到某一值后才能形成液晶态的某些聚合

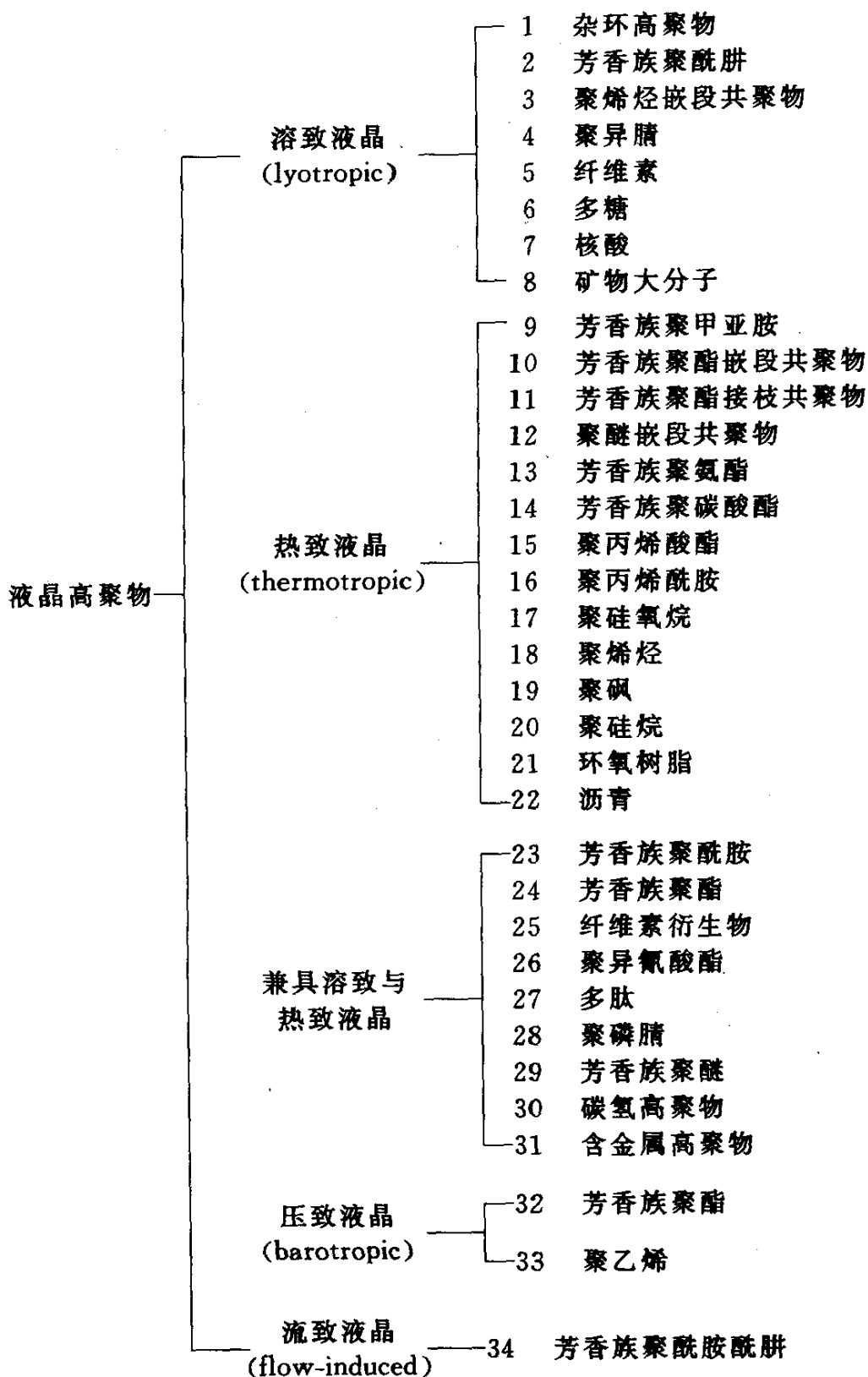


图 2-1 液晶高聚物一览与分类

物,这类聚合物在常压下可以不显示液晶行为,因为它们的分子链刚性及轴比都不很大,有的甚至是柔性链。如对乙氧基苯甲酸在一般条