

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.004

联苯型液晶聚氨酯制备及性能

孙莹璐^{1,2}, 谢昊圃^{1,2}, 田新欣^{1,2}, 盛德鲲¹, 刘向东¹, 杨宇明^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高性能合成橡胶及其复合材料重点实验室, 长春 130022; 2. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要: 采用一步简单的有机反应合成液晶中间体 4,4-双(6-羟基己氧基)联苯(BP6), 并将其与六亚甲基二异氰酸酯和聚四氢呋喃二醇预聚, 最后将预聚体与 1,1,1-三(羟甲基)丙烷发生交联反应, 制备了一种热固性液晶聚氨酯弹性体(LCPUR)。通过傅里叶变换红外光谱、X射线衍射、X射线小角散射等手段对热固性 LCPUR 的结构进行表征, 随后分别用万能试验机和热重分析仪对其力学性能和热稳定性进行表征。结果表明, 热固性 LCPUR 已经成功合成。通过改变液晶相的含量可以调控聚氨酯(PUR)的微相分离程度和力学性能。当液晶中间体 BP6 的添加量为 20% 时, 热固性 LCPUR 的力学性能最好, 断裂强度高达 30.06 MPa, 是纯 PUR 的 2.67 倍; 断裂伸长率为 1685%, 是纯 PUR 的 1.58 倍。过量的 BP6 虽然会导致力学性能下降, 但会提高 LCPUR 材料的拉伸弹性模量。联苯型液晶中间体的引入是自增强 PUR 的有效手段。

关键词: 热固性聚氨酯; 联苯型液晶; 自增强; 微相分离; 力学性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0018-05

Preparation and Properties of Biphenyl Liquid Crystal Polyurethane

Sun Yinglu^{1,2}, Xie Haopu^{1,2}, Tian Xinxin^{1,2}, Sheng Dekun¹, Liu Xiangdong¹, Yang Yuming^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of High-Performance Synthetic Rubber and its Composite Materials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A facile organic reaction is used to synthesize the liquid crystal intermediate 4,4-bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl (BP6). The thermosetting liquid crystal polyurethane elastomers(LCPUR) were prepared with hexamethylene diisocyanate, polytetrahydrofuran glycol and BP6, finally cross-linked by 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane. The structures of LCPUR were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray small-angle scattering, and then the mechanical properties and thermal stability of LCPUR were characterized by a universal testing machine and thermogravimetric analyzer. The results show that LCPUR have been successfully synthesized. The micro phase separation and mechanical properties of polyurethanes(PUR) can be adjusted by changing the content of BP6. When the addition amount of the liquid crystal intermediate BP6 is 20%, the mechanical property of LCPUR is the maximum. The breaking strength is as high as 30.06 MPa, which is 2.67 times that of PUR and the breaking elongation is 1685%, which is 1.58 times that of PUR. Excessive BP6 cause a decrease in mechanical properties, but the tensile elastic modulus of LCPUR material is still increased. It is an effective way to strengthen PUR in situ by introduction of biphenyl liquid crystal intermediates.

Keywords: thermosetting polyurethane; biphenyl liquid crystal; self-reinforcement; micro phase separation; mechanical property

聚氨酯(PUR)是全球第五大塑料,2016年全球年产量为1800万t,预计2021年将超过2600万t^[1-3]。PUR弹性体是软段和硬段相结合的多嵌段共聚物,所以其结构具有多样性并且设计性强。硬段

是由二异氰酸酯与扩链剂或者交联剂反应得到的,赋予了PUR一定的刚性;而柔软区域归属于大分子量的柔性二醇,赋予了PUR一定的弹性。相分离是PUR结构的一大特点^[4-5],微相分离结构使得PUR

基金项目: 中国科学院战略重点研究计划项目(XDA17040521)

通信作者: 杨宇明,研究员,博士生导师,主要从事高分子复合材料的表面与界面研究

收稿日期: 2021-07-05

引用格式: 孙莹璐,谢昊圃,田新欣,等. 联苯型液晶聚氨酯的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(9):18-22.

Sun Yinglu, Xie Haopu, Tian Xinxin, et al. Preparation and properties of biphenyl liquid crystal polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9): 18-22.

的硬段可以有效提供增强作用,以提高 PUR 的力学性能。所以通过巧妙的分子结构的设计,可以调控 PUR 的微相分离,从而调控 PUR 的力学性能,达到使用条件。

液晶高分子,特别是热致型主链液晶高分子,其特点是在外力作用下容易发生分子链取向,并且在取向方向上呈现出高拉伸强度和高模量,特别适合做高性能工程材料^[6]。PUR 中的氨基甲酸酯具有聚酯和聚酰胺的结构特点,使得 PUR 同时兼具聚酯和聚酰胺的性质。独特的化学结构使得液晶 PUR 在光电显示器件、信息存储传递、原位复合增强以及形状记忆材料等的发展具有很大潜力^[7-12]。联苯型液晶化合物,因其化学结构多作为热致相液晶中间体来制备形状记忆材料,进一步提高聚合物的热稳定性和力学性能。Pan Lulu 等^[13]以 4,4'-双(6-羟基己氧基)联苯(BP6)作为液晶段,制备了一系列交联 PUR 与剑麻纤维的形状记忆复合材料。BP6 在网络中可促进软段聚己内酯(PCL)结晶,进一步提高了材料的力学性能和形状固定率。Yang Rong 等^[14]将 BP6 引入到聚酯体系中,由于 π - π 堆积作用,处于侧链的联苯结构赋予聚合物优异耐热性和力学性能。

笔者以 4,4'-双(6-羟基己氧基)联苯(BP6)作为增强 PUR 的液晶中间体,并将其与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和聚四氢呋喃二醇(PTMG)预聚,最后将预聚体与 1,1,1-三(羟甲基)丙烷(TMP)发生交联反应,制备了一系列 BP6 含量不同的热固性 LCPUR 弹性体。BP6 分子中联苯的刚性结构可以有效地提高材料的力学强度,同时对位的柔性基也保证材料具有一定的断裂伸长率。通过改变 BP6 的含量来调控 PUR 的相分离度,从而调节 LCPUR 的力学性能,达到了很好的自增强效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-对羟基联苯:98%,萨恩化学技术有限公司;

6-氯-1-己醇:98%,萨恩化学技术有限公司;

无水乙醇:分析纯,萨恩化学技术有限公司;

氢氧化钠:分析纯,西陇科学股份有限公司;

正丁醇:分析纯,北京化工厂;

HDI:99%,阿拉丁试剂公司;

PTMG:数均分子量 1 000,使用前 120℃真空

干燥 2 h,阿拉丁试剂公司;

TMP:98%,阿拉丁试剂公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):95%,麦克林试剂公司;

无水 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):99.8%,萨恩化学技术有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Bruker Vertex 70 型,德国布鲁克公司;

核磁共振氢谱(¹H-NMR)仪:BRUKER AVANCE 型,400 cm⁻¹,德国布鲁克公司;

电子万能试验机:Instron1211 型,英国英斯特朗有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA7 型,美国珀金埃尔默公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D8 Advance 型,德国布鲁克公司;

小角 X 射线散射(SAXS)仪:Nanostar-U 型,德国布鲁克公司。

1.3 BP6 和 LCPUR 的制备

(1) BP6 的制备。

根据文献[14]的制备方法,将 4 g 的氢氧化钠溶于 50 mL 的无水乙醇中,倒入三口烧瓶中充分溶解。升温至 50℃,在氩气气氛下冷凝回流。将 13.66 g 6-氯-1-己醇和 9.31 g 4,4'-对羟基联苯混合,充分溶解在 100 g 无水乙醇中。将混合溶液缓慢滴入反应瓶中。温度升至 90℃,冷凝回流反应 24 h。将反应后的样品充分冷却,并倒入冷的蒸馏水中,充分搅拌、过滤。对滤饼进行两次重结晶后放入 100℃鼓风烘箱充分干燥,得到目标产物 BP6,产率为 66%,外观为白色粉末,研磨备用。图 1 为 BP6 的合成路线。

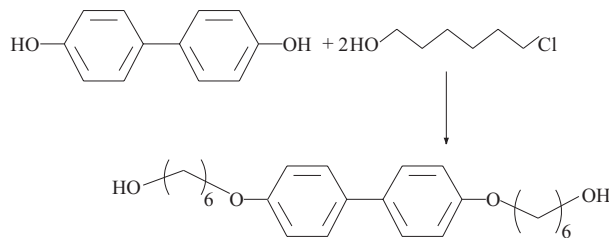


图 1 BP6 的合成路线

(2) LCPUR 的制备。

将液晶中间体 BP6 在 110℃鼓风烘箱中充分干燥 2 h 备用。称取 1.68 g HDI (10 mmol)、0.08 g

催化剂 DTBDL 与 15 mL 的无水 DMF 加入反应瓶中。将 0.39 g 的液晶中间体 BP6 与 4 g 的 PTMG 混合加入 20 mL 的无水 DMF 微微加热溶解混合。趁热滴入反应瓶中,在氩气气氛下 70℃ 反应 3 h。得到 LCPUR 预聚体。通过甲苯-二正丁胺滴定法计算体系中异氰酸酯的剩余量,定量加入交联剂 TMP,室温下交联反应 5 min,倒入准备好的聚四氟乙烯模具中,放入 45℃ 的恒温烘箱中固化 24 h。以同样的方法,分别制备 BP6 含量为 20%,30%,40% 的 LCPUR 弹性体。分别编号为 LCPUR1, LCPUR2, LCPUR3, LCPUR4。不含 BP6 的 PUR 作为参照组。图 2 为 LCPUR 的合成路线。

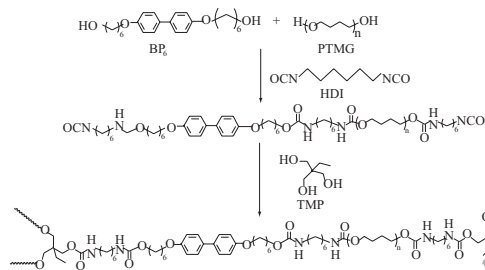


图 2 LCPUR 的合成路线

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 测试: 采用全反射模式,波数为 500 ~ 4000 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} 。

$^1\text{H-NMR}$ 测试: 以氘代二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂,以四甲基硅烷 (TMS) 为内标。取 5 mg 中间体 BP6,溶解于氘代 DMSO 中,用 $^1\text{H-NMR}$ 仪测试。

拉伸性能按照 GB/T 1040.1-2006 的标准将样品裁成标距段长 20 mm,宽 4 mm 状的哑铃型样条,每组样品不少于五个。拉伸速率为 20 mm/min。

XRD 测试: 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线靶,在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 范围内扫描,扫描步长为 0.02° ,每步停留时间为 0.5 s。

SAXS 测试: 扫描范围为 $0 \sim 2^\circ$,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线靶,扫描步长为 0.02° ,每步停留时间为 0.5 s。

TG 分析: N_2 气氛,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $40 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 BP6 的结构与性能表征

(1) FTIR 分析。

图 3 为 BP6 的 FTIR 谱图,波长在 3300 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动; $2930, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 处分别为亚甲基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。 $1611,$

1500 cm^{-1} 两处的峰为苯环上 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动引起的; 1250 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰; 819 cm^{-1} 处为苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰。

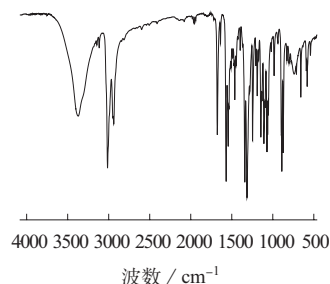


图 3 BP6 的 FTIR 谱图

(2) $^1\text{H-NMR}$ 分析。

图 4 为 BP6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。以下是 BP6 的化学位移 σ 归属 7.5-7.49 (h, 4H, Ar-Ar), 6.98-6.96 (g, 4H, Ar-O), 4.33 (2H, $-\text{OH}$), 3.98 (f, 4H, Ar-O- CH_2), 3.42-3.37 (a, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 2.5 (DMSO 的溶剂峰), 1.72-1.68 (b, 4H, Ar-O- CH_2-CH_2), 1.48-1.35 [c, d, e, 12H, Ar-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$], 证明目标产物已经合成。

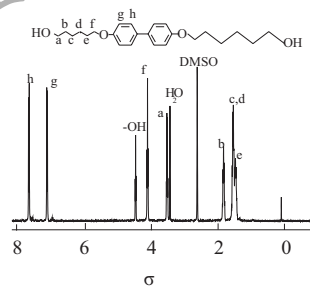


图 4 BP6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

(3) TG 分析

图 5 为 BP6 的 TG 谱图。如图 5 所示,液晶中间体具有良好的热稳定性。在 300°C 之前样品几乎不发生降解。在 $322 \sim 352^\circ\text{C}$ 之间,主要原因是柔性碳链的断裂和苯环发生降解, 352°C 之后固体粉末完全降解。

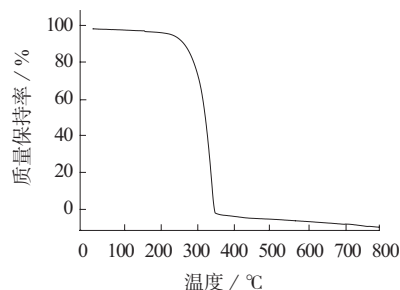


图 5 BP6 的 TG 谱图

(4) XRD 分析。

图 6 为液晶中间体 BP6 的 XRD 图。由图 6 可知,

样品在 20° , 22° , 26° 的范围内呈现出明显的近晶相衍射峰^[6]。这说明中间体 BP6 具有近晶相的有序结构,是一类具有高结晶度的近晶型液晶聚合物。

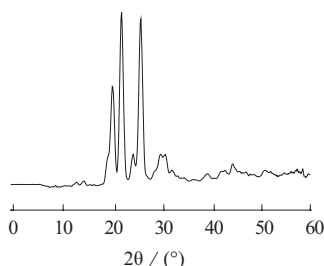


图6 BP6的XRD谱图

2.2 LCPUR 的表征

(1) FTIR 分析。

图7为PUR及LCPUR的FTIR谱图。由图7可知,随着BP6的加入, 3060 cm^{-1} 处出现了联苯上的C—H的伸缩振动,且吸收峰的强度明显增大。同时在 $1680\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基峰发生了明显的分离, 1680 cm^{-1} 处是氢键缔合的羰基峰, 1720 cm^{-1} 处为自由的羰基峰。可见, BP6的引入促进了PUR中的氢键作用。 770 cm^{-1} 和 650 cm^{-1} 左右的峰分别是苯环上H的弯曲振动峰和联苯骨架的变形振动峰。 2260 cm^{-1} 处没有出现—NCO的特征吸收峰,证明反应完全,产物合成成功^[15-16]。

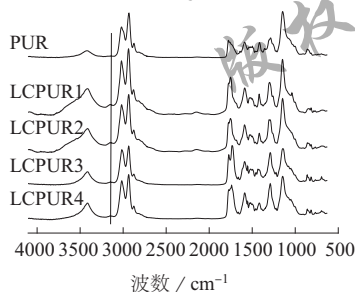


图7 PUR及LCPUR的FTIR谱图

(2) LCPUR 的耐热性。

利用TG分析仪对LCPUR进行耐热性分析,结果如图8所示。由图8可知,材料在 300°C 以前可以保持一定的稳定性。由于LCPUR1中液晶中

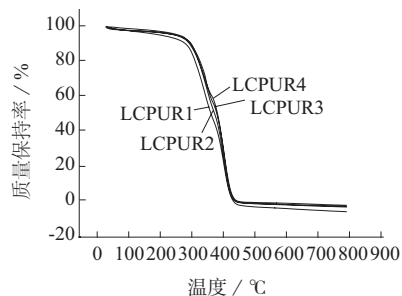


图8 LCPUR的TG谱图

间体的含量不多,所以较早发生失重,耐热性最差。随着BP6的加入,材料出现了分段分解,证明LCPUR的相分离程度变大,同时联苯的结构增强了PUR的分解,提高了材料的热稳定性。

(3) LCPUR 的结晶性。

聚合物的结晶性对材料力学性能影响很大。图9为PUR及LCPUR的XRD谱图。由图9可知, LCPUR1中液晶的特征峰不明显,随着BP6含量增大,在 19.3° , 22.5° , 26° 处出现了液晶近晶相的衍射峰。热固性PUR由于其较大交联密度不存在结晶。

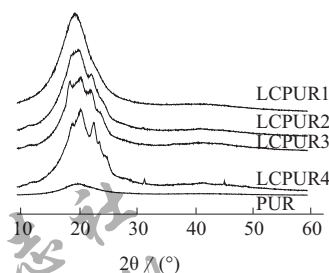


图9 PUR及LCPUR的XRD谱图

(4) LCPUR 的相分离。

用SAXS仪来研究PUR弹性体的微相分离现象已成为现在常用研究手段。图10为LCPUR的SAXS谱图。SAXS一维图中, LCPUR2, LCPUR3, LCPUR4的散射矢量(q_{max} 值)分别出现在 0.35 , 0.41 , 0.50 nm^{-1} 处,其对应相间距分别为 18.2 , 15.4 , 12.7 nm 。BP6的增加促使了PUR相分离程度,其中LCPUR2的微相分离程度最大。随着液晶相含量增加,可能发生了分子内聚集,导致层间距离减小。LCPUR1有出现显著的散射峰,可能是微相离形成的长周期的分布较宽的原因。

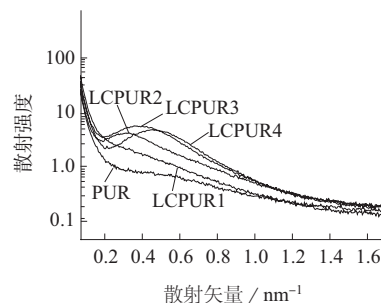


图10 LCPUR的SAXS谱图

(5) 力学性能。

对LCPUR的力学性能进行了表征,结果见表1。从表1可见,液晶中间体的引入明显地提升了PUR材料的力学性能。随着BP6含量的增加,材料的最大拉伸强度和断裂伸长率都是先增大后减小的趋势。力学强度并不随着液晶相的增多而不断增加。

液晶含量添加到 20% 以下,随着 BP6 的增加,可以使 PUR 网络的相分离程度变大,同时提高 PUR 的拉伸强度和断裂伸长率。LCPUR2 的力学性能最好,拉伸强度高达 30.06 MPa,是 PUR 的 2.67 倍;断裂伸长率为 1685%,是 PUR 的 1.58 倍。但当 BP6 的添加量过大,相分离度会减弱,PTMG 的含量降低也限制了材料的断裂伸长率。研究还发现,随着 BP6 含量的增加,材料的拉伸弹性模量不断增加,是联苯的刚性骨架增多和液晶近晶排列导致的。

表 1 PUR 及 LCPUR 的力学性能

项目	PUR	LCPUR1	LCPUR2	LCPUR3	LCPUR4
拉伸强度 / MPa	11.25	20.16	30.06	26.82	20.32
断裂伸长率 / %	1068	1428	1685	1491	1491
拉伸弹性模量 / MPa	4.04	6.53	8.35	8.46	9.58

3 结论

(1) FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 结果表明,成功合成了一种联苯型液晶中间体 BP6。XRD 和 TG 的结果显示,BP6 是一种近晶型液晶且具有良好的耐热性。

(2) FTIR 和 XRD 结果表明,成功将液晶相 BP6 引入到交联 PUR 内,制备了一系列的 LCPUR 弹性体。随着液晶含量的增加,材料的结晶度增大。SAXS 表明,液晶的含量会影响 PUR 的相分离程度,其中 LCPUR2 的微相分离度最大。液晶含量过高会破坏微相分离。

(3) 力学性能测试发现,加入一定量液晶中间体可明显提高 PUR 力学性能,当 BP6 含量为 20% 时,PUR 弹性体的最大拉伸强度高达 30.06 MPa,是纯 PUR 的 2.67 倍;断裂伸长率为 1685%,是纯 PUR 的 1.58 倍。过量的 BP6 虽然会导致力学性能下降,但会提高材料拉伸弹性模量。因而,联苯型液晶中间体的引入是自增强 PUR 的有效手段。

参考文献

- [1] Engels H W, Pirkel H G, Albers R, et al. Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges[J]. *Angewandte Chemie International edition in English*, 2013, 52(36): 9422–9441.
- [2] Akindoyo J O, Beg M D, Suriati G, et al. Polyurethane types, synthesis and applications—a review[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(115): 114453–114482.
- [3] Joseph T M, Pallikkunnel M L, Mahapatra D K, et al. Polyurethane-epoxy composites—recent developments and future perspectives[J]. *ACS Symposium Series*, 2021, 9: 257–280.
- [4] 赵春娥, 郭文鹤. 聚氨酯微相分离热力学与动力学研究简述[J]. *聚氨酯工业*, 2017, 32(2): 5–7.
- [5] Zhao Chune, Guo Wenhe. Brief introduction of thermodynamics and kinetics of polyurethane microphase separation[J]. *Polyurethane Industry*, 2017, 32(2): 5–7.
- [6] Yao Hongbin, Ge Jin, Wang Changfeng, et al. Pressure sensors: a flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. *Advanced Materials*, 2013, 46: 6691–6691.
- [7] 庞林林, 高丽君, 孙全文, 等. 主链型液晶聚氨酯的合成及性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(6): 15–20.
- [8] Pang Linlin, Gao Lijun, Sun Quanwen, et al. Synthesis and properties of main-chain liquid crystal polyurethanes[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(6): 15–20.
- [9] Xin Haobo, Zhang Yunfeng, Xing Zheng. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystalline polyurethanes[J]. *Front Chem China*, 2006, 1(4): 479–483.
- [10] Shen Wenbo, Du Bin, Liu Jiaoshi, et al. A facile preparation of liquid crystalline polyurethane for light-responsive actuator film with self-healing performance[J]. *Materials chemistry frontiers*, 2021, 5: 3192–3200.
- [11] Li Maoqin, Song Fei, Chen Li, et al. Flexible material based on poly(lactic acid) and liquid crystal with multiscale memory effects[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7): 3820–3829.
- [12] Han Junlong, Lin Shaopeng, Ji Shibo, et al. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy containing rigid rods in side chain[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(5): 3298–3307.
- [13] 魏稳涛, 宋文生, 李迪, 等. 液晶聚氨酯研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2014, 12(2): 29–35.
- [14] Wei Wentao, Song Wensheng, Li Di, et al. Research progress of liquid crystal polyurethane[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(2): 29–35.
- [15] Morooka T, Ohsedo C, Kato R, et al. Structure-regulated tough elastomer of liquid crystalline inorganic nanosheets/polyurethane nanocomposite[J]. *Materials Advances*, 2021(2): 1035–1042.
- [16] Pan Lulu, Ban Jianfeng, Ren Li, et al. The influence of liquid crystals on the properties of sisal fibre polyurethanes with multi-scale memory effects[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(7): 3111–3118.
- [17] Yang Rong, Chen Li, Ruan Chao, et al. Chain folding in main-chain liquid crystalline polyesters: from $\pi-\pi$ stacking toward shape memory[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(30): 6155–6163.
- [18] Dhara M, Giri N, Rao B N, et al. Effect of segmental compatibility imposed over metal based polybutadiene polyurethane[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 122(109380): 1–11.
- [19] Yang Yilin, Lu Xun, Wang Weiwei. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. *Materials & Design*, 2017, 127: 30–36.