

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.003

液晶聚氨酯纳米阵列的制备

高丽君,孙全文,李炳辉,周立明,崔静,方少明

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要:采用 4,4'-二羟基联苯和 6-氯-1-己醇为原料合成液晶中间体 BHHBP6,再将其与异佛尔酮二异氰酸酯反应,制备出具有液晶结构的聚氨酯,最后通过多孔氧化铝模板熔融法,利用不同模板孔径制成不同直径的纳米阵列。采用核磁共振波谱仪、傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、偏光显微镜、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对材料的结构、形貌和性能进行了表征。结果发现液晶基元 BHHBP6 的熔点和清亮点分别在 96.92℃和 174.98℃,相转变区间较宽;由 BHHBP6 制备的聚氨酯具有热致液晶性;熔融法制备的液晶聚氨酯纳米阵列表面光滑、尺寸均一。

关键词:液晶聚氨酯;熔融法;氧化铝模板;纳米阵列

中图分类号: O633.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0011-05

Preparation of Liquid Crystal Polyurethane Nanoarrays

Gao Lijun, Sun Quanwen, Li Binghui, Zhou Liming, Cui Jing, Fang Shaoming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science,

School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : First, the mesogenic unit BHHBP6 was synthesized with 4,4'-dihydroxybiphenyl and 6-chloro-1-hexanol. Then the liquid crystal polyurethane was prepared by the reaction of BHHBP6 with isophorone diisocyanate. Finally, liquid crystal polyurethane nanoarrays with different diameters were synthesized by the porous anodized aluminum oxide membrane as template. The structure, morphology and properties of the materials were characterized by nuclear magnetic resonance spectrometer, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, polarized optical microscopy, scanning electron microscope and transmission electron microscopy. The results show that the melting point and clearing point of the mesogenic unit BHHBP6 are 96.92℃ and 174.98℃, respectively, and the phase transition interval is wide. The polyurethane prepared by BHHBP6 has thermotropic liquid crystallinity, and the liquid crystal polyurethane nanoarrays prepared by melting method have smooth surface and uniform size.

Keywords : liquid crystal polyurethane ; melting method ; anodized aluminum oxide template ; nanoarrays

液晶高分子 (LCP) 材料是指具有液晶特性的一类高分子材料,作为一种功能高分子材料其在近些年得到了广泛研究, LCP 材料具有液体的流动性和晶体的光学性能等性质^[1-3]。自 20 世纪 80 年代日本科学家 K. Limura 和 N. Koide 等^[4]第一次成功合成液晶聚氨酯 (LCPU) 以来, LCPU 逐渐成为人们研究的重点。

聚氨酯具有较高的熔点,且结晶能力强,这是

因为聚氨酯中的氨酯基团的影响,使其形成氢键的能力加强,从而使 LCPU 具有优异的耐热性及力学性能,又因为其具有聚酯和聚酰胺结构的优点,表现出其它聚合物材料没有的性能和发展前景^[5-8]。

一维聚合物纳米结构具有新颖和有趣的特性^[9-11],适用于制造广泛应用的纳米级器件,如能量存储或化学传感器^[12]、光电器件^[13]、生物医学应用^[14]和超疏水表面^[15],此外,一维纳米结构可以研究电

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21671178,21571159),河南省基础与前沿技术研究项目 (162300410033)

通讯作者: 方少明,博士,教授,主要从事功能聚合物材料研究 E-mail: mingfang@zzuli.edu.cn

收稿日期: 2019-03-05

引用格式: 高丽君,孙全文,李炳辉,等. 液晶聚氨酯纳米阵列的制备 [J]. 工程塑料应用,2019,47(5):11-15.

Gao Lijun, Sun Quanwen, Li Binghui, et al. Preparation of liquid crystal polyurethane nanoarrays[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):11-15.

学、热学和机械性质对尺寸的依赖性^[16]。因此,一维聚合物纳米结构引起了相当大的关注,其中模板法有助于制造具有较高纵横比的纳米结构。

当聚合物被限制在纳米级孔隙中时,聚合物的分子链行为受到影响。对于结晶性聚合物,主要是晶体的成核和晶体的生长过程^[17-18];对于无定形聚合物,则是影响无序链的构象,与模板壁相互作用的关系,导致位于界面处的链各向异性构象^[19-20]。但是研究 LCPU 在纳米或数十纳米尺度范围内的受限行为较少。

笔者首先通过 4,4'-二羟基联苯和 6-氯-1-己醇反应合成两端带有活性端基的液晶中间体 BHHBP6,再将其与异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 反应制备了 LCPU,最后通过多孔氧化铝模板熔融法将 LCPU 制成不同尺寸的纳米阵列。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二羟基联苯:化学纯,上海安耐吉化学有限公司;

6-氯-1-己醇:化学纯,上海安耐吉化学有限公司;

IPDI:工业品,上海和氏璧化工有限公司;

二月桂酸二丁基锡 (DBTL):分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

正己基三甲氧基硅烷:分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

阳极氧化铝 (AAO) 模板:精密级,合肥普元纳米科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF):分析纯,天津市富余精细化工有限公司;

无水乙醇 (EtOH):分析纯,天津市富余精细化工有限公司;

氢氧化钠 (NaOH):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

氘代二甲基亚砜 (DMSO):分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

核磁共振仪 (NMR):DPX-400 型,德国 Bruker 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:TEMSOR27 型,德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:Q100 型,美国 TA 公司;

偏光显微镜 (POM):XPF-500C 型,上海蔡康光学仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM):JSM-7001F 型,日本 JEOL 公司;

透射电子显微镜 (TEM):JEOL JEM-2100 (UHR) 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 中间体 BHHBP6 的合成。

中间体的合成参照文献 [4,21] 方法合成。在 N₂ 保护下,在 250 mL 三口烧瓶中加入 NaOH 和 EtOH,升温至 50℃,再加入 4,4'-二羟基联苯 / 6-氯-1-己醇的 50 mL EtOH 的混合溶液,其物质的量比为 1 : 2,缓慢加到烧瓶中,滴加完将温度升至 90℃,恒温反应 24 h,得到中间体 BHHBP6,产率为 63.48%。合成过程如图 1 所示。

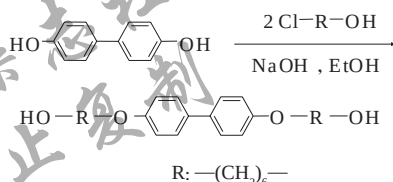


图 1 中间体 BHHBP6 的合成过程

(2) LCPU 的合成。

在 N₂ 保护下,向 100 mL 的三口烧瓶中加入称量好的中间体 BHHBP6 和 DMF,缓慢升温到 65℃,待中间体完全溶于 DMF 中后,开始缓慢滴加含有 IPDI 的 DMF 溶液,控制中间体与二异氰酸酯的物质的量比为 1 : 1,溶液滴加完毕后,将温度升至 90℃,滴加 1.4 mmol 的二月桂酸二丁基锡。继续反应 24 h,得到 LCPU,其产率为 82.63%。合成过程如图 2 所示。

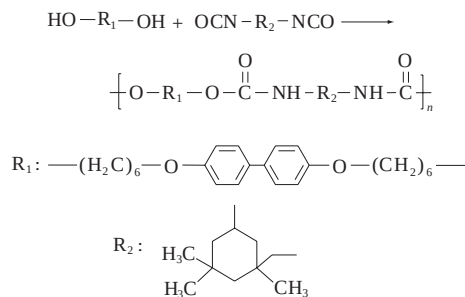


图 2 LCPU 的合成过程

(3) AAO 模板的表面处理。

①将模板用丙酮超声处理除去表面油脂,然后用无水乙醇超声清洗,最后干燥。

②与①同样的方法去除油脂后,用表面活性剂处理,用正己基三甲氧基硅烷/无水乙醇的混合溶液(质量分数 5%)超声,再用无水乙醇超声处理后干燥。

(4) 纳米阵列的制备。

将制得的 LCPU 粉末均匀铺在处理过的 AAO 模板上,在 N_2 保护下升温到 150°C 左右,在该温度下静置 6 h,再缓慢降温。用 NaOH 溶液去除模板,再用蒸馏水清洗干净,干燥后得 LCPU 纳米阵列。

1.4 性能测试与结构表征

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 测试:取 5 mg 的中间体 BHHBP6 溶入试剂 DMSO 中,用核磁共振仪进行测试;

FTIR 测试:加入少许样品置于 KBr 粉末中,待样品研磨均匀后压片进行测试,波数 $600 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$,波谱分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 16 次;

DSC 测试:取 5 mg 样品置于铝坩埚中,在氮气氛围下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温 and 降温速率进行测试;

POM 分析:将样品放置在载玻片,压片法制样后观察;

SEM 分析:在加速电压 $0.5 \sim 30\text{ kV}$ 下观察样品形貌;

TEM 分析:将 LCPU 纳米阵列分散于水中,然后滴在铜网上,待铜网干燥后用 TEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 中间体 BHHBP6 的结构与性能

(1) 核磁谱图分析。

中间体 BHHBP6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3 所示。在 $\delta=7$ 和 $\delta=7.5$ 处都有两重峰,是苯环上 H 的化学位移,在 $\delta=3.5$ 和 $\delta=4$ 处有三重峰,是两个甲氧基上的氢的化学位移。实际测试得到化学位移和信号峰

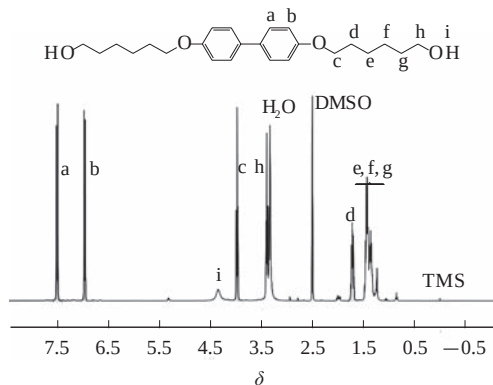


图 3 BHHBP6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

的积分面积,与理想产物的特征峰相符合,表明此中间体纯度较高。

(2) DSC 曲线分析。

图 4 为 BHHBP6 的 DSC 曲线。由图 4 可看出,在升温过程中,具有两个明显的吸收峰, 96.92°C 处对应的是中间体 BHHBP6 的熔融温度 (T_m); 174.98°C 处对应的是中间体 BHHBP6 的清亮点 (T_i),在降温过程中也具有两个明显的放热峰。在这两个温度之间,中间体呈现液晶态,且两温度的区间较宽。

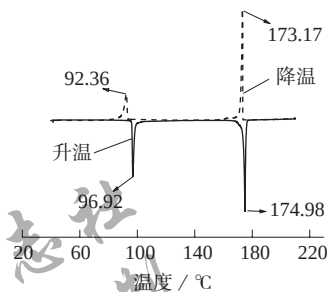
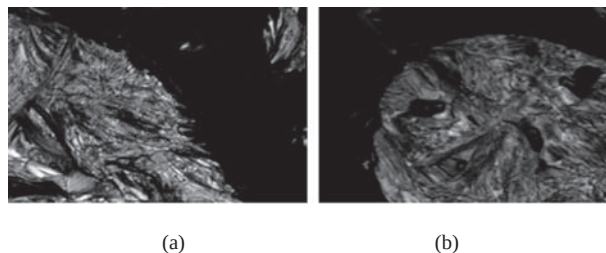


图 4 BHHBP6 的 DSC 曲线

(3) POM 照片分析。

图 5 是两个不同温度下的中间体 BHHBP6 的 POM 照片,放大倍数为 100 倍。通过观察,发现其液晶态的温度区间与 DSC 测得的温度区间基本相同,从而更加确定合成的中间体 BHHBP6 具有液晶性,且该中间体的液晶属于近晶型的马赛克液晶结构。



a— 117°C ; b— 170°C

图 5 不同温度下 BHHBP6 的 POM 照片

2.2 LCPU 的结构与性能分析

(1) 红外光谱分析。

图 6 为 LCPU 的红外光谱图。如图 6 所示, 3339 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 键的伸缩振动吸收峰,在 1712 cm^{-1} 处是羰基的伸缩振动吸收峰,且在 2260 cm^{-1} 没有明显的异氰酸根的伸缩振动吸收峰,说明产物中基本没有异氰酸根存在,因此反应完全。

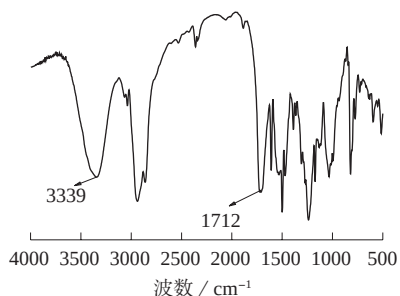


图6 LCPU的红外光谱图

(2) DSC 曲线分析。

图7为LCPU的DSC曲线。由图7可看出,在升温过程中具有两个峰,分别对应的温度为112.65℃和117.04℃,在112.65℃是LCPU由固态变为液态,此温度为该LCPU的 T_m ;温度到达117.04℃时出现第二次相变,此温度对应着该LCPU的 T_i ,进而得出LCPU在112.65~117.04℃之间具有液晶相。降温阶段也具有两个放热峰,此峰对应温度在105.93℃和98.85℃。

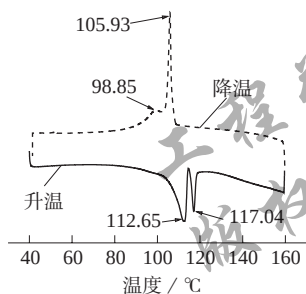


图7 LCPU的DSC曲线

(3) POM 分析。

图8为不同温度下LCPU的POM照片。由图8可看出,温度上升到118℃后,完全成为各向同性的液态,失去了晶体的光学性质;当温度降到107℃时,晶体的光学性质重新出现,同时具有液体的流动性,因此其符合液晶的性质,且其温度与DSC表征的温度也基本一致,表明合成了LCPU。

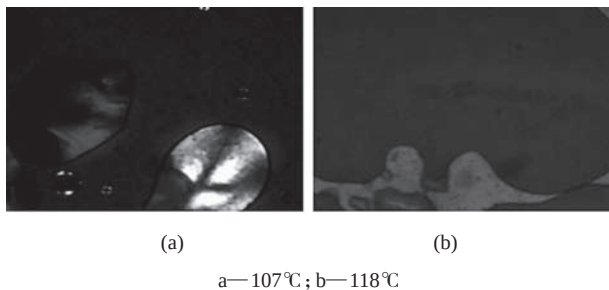
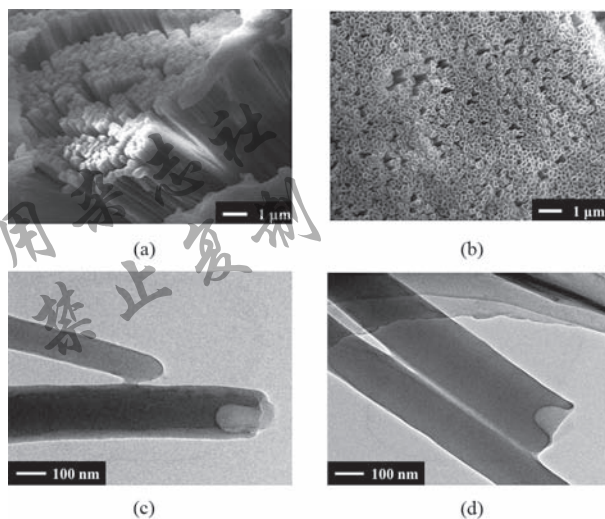


图8 不同温度下LCPU的POM照片

2.3 纳米阵列的表征与分析

(1) 表面活性剂对纳米阵列的影响。

采用有无表面活性剂的方法处理AAO模板制备纳米阵列, AAO模板的孔径均为200~300 nm, SEM和TEM照片如图9所示。对于无表面活性剂处理的模板制备的纳米阵列,可以看出纳米阵列直径均匀,相对于用表面活性剂处理的模板制备的纳米阵列没有本质性的区别。在TEM照片中,可以看出两者都只是在纳米阵列的末端带有管状凹槽,管状结构不是贯穿的。通过分析,出现这种状况的原因可能是IPDI与BHHP6合成的LCPU是结晶性的聚合物,在熔融冷却后收缩比较大造成的。

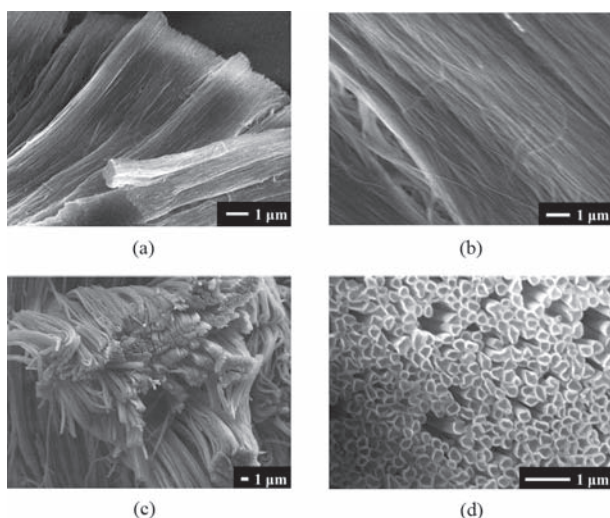


a—SEM照片,无表面活性剂处理;b—SEM照片,表面活性剂处理;
c—TEM照片,无表面活性剂处理;d—TEM照片,表面活性剂处理

图9 不同模板处理法制备的纳米阵列照片

(2) 不同孔径的模板对纳米阵列的影响。

实验过程中采用不同孔径的AAO模板制备了纳米阵列,图10是不同孔径模板时纳米阵列的SEM照片。图10a用的AAO模板孔径为20~30 nm,可以看到,纳米线的分散性不是很好;图10b用的AAO模板孔径为80~100 nm,明显看出其纳米线分散性较图10a好;图10c采用的是孔径为160~200 nm的模板,合成的纳米阵列直立性差;图10d采用了孔径为200~300 nm的模板制备的纳米阵列,从表面看具有一定的管状结构,但经过后续的TEM表征证实只是纳米阵列的末端具有管状结构,其合成的还是以纳米线为主的纳米阵列。综上所述,IPDI与BHHP6合成的LCPU通过常压熔融法能够制备纳米阵列,且制备的纳米阵列表面比较光滑,分布也相对均匀。



a—20~30 nm; b—80~100 nm;
c—160~200 nm; d—200~300 nm

图10 不同模板孔径制备的纳米阵列的SEM照片

3 结论

以4,4'-二羟基联苯和6-氯-1-己醇合成的中间体BHHP6具有优异的液晶性,其熔点和清亮点分别为96.92℃和174.98℃,且相转变区间范围宽。将IPDI与中间体BHHP6反应制备LCPU,并采用AAO模板熔融法制备了不同直径的纳米阵列,该纳米阵列表面光滑,尺寸均一。

参考文献

- [1] 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.
Wei Wentao, Song Wensheng, Li Di, et al. Research progress of liquid crystal polyurethane[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014, 12(2):29-35.
- [2] 姚义.液晶高分子材料的研究与开发应用[J].塑料科技,2015,43(4):58-62.
Yao Yi. Research and application on liquid crystal polymer materials[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(4):58-62.
- [3] Kato T, Uchida J, Ichikawa T, et al. Functional liquid crystals towards the next generation of materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(16):4355-4371.
- [4] Iimura K, Koide N, Tanabe H, et al. Syntheses of thermotropic liquid crystalline polymers. 2. polyurethanes[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1981, 182(10):2569-2575.
- [5] Stenhouse P J, Valles E M, Kantor S W, et al. Thermal and rheological properties of a liquid-crystalline polyurethane[J]. Macromolecules, 1989, 22(3):1467-1473.
- [6] Li M Q, Song F, Chen L, et al. Flexible material based on poly(lactic acid) and liquid crystal with multishape memory effects[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7):3820-3829.
- [7] Ujiie S, Watanabe T, Shimada G, et al. Liquid-crystalline behavior

of reactive main-chain polyurethanes[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2017, 647(1):223-227.

- [8] Chen S J, Yuan H M, Ge Z C, et al. Insights into liquid-crystalline shape-memory polyurethane composites based on an amorphous reversible phase and hexadecyloxybenzoic acid[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2:1041-1049.
- [9] Li X, Wang Y, Song G, et al. Fabrication of patterned polystyrene nanotube arrays in an anodic aluminum oxide template by photolithography and the multiwetting mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(36):12227-12230.
- [10] Joo J, Park K T, Kim B H, et al. Conducting polymer nanotube and nanowire synthesized by using nanoporous template:synthesis, characteristics, and applications[J]. Synthetic Metals, 2003, 135(135):7-9.
- [11] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A, et al. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates[J]. Science, 2002, 296:1997.
- [12] Tran H D, Li D, Kaner R B. One-dimensional conducting polymer nanostructures:bulk synthesis and applications[J]. Advanced Materials, 2009, 21:1487-1499.
- [13] Zhao Y S, Fu H, Peng A, et al. Construction and optoelectronic properties of organic one-dimensional nanostructures[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(3):409-418.
- [14] Sun Y J, Dong W B, Wang H Y, et al. Template synthesis of PMAA@chitosan hollow nanorods for docetaxel delivery[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(8):2489-2495.
- [15] Lee Y, Park S H, Kim K B, et al. Fabrication of hierarchical structures on a polymer surface to mimic natural superhydrophobic surfaces[J]. Advanced Materials, 2007, 19(17):2330-2335.
- [16] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. One-dimensional nanostructures:Synthesis, characterization, and applications[J]. Advanced Materials, 2003, 15(5):353-389.
- [17] Michell R M, Blaszczyk I, Mijangos C, et al. Confined crystallization of polymers within anodic aluminum oxide templates[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2014, 52(18):1179-1194.
- [18] Wu H, Higaki Y, Takahara A. Molecular self-assembly of one-dimensional polymer nanostructures in nanopores of anodic alumina oxide templates[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 77:95-117.
- [19] Sussman D M, Tung W S, Winey K I, et al. Entanglement reduction and anisotropic chain and primitive path conformations in polymer melts under thin film and cylindrical confinement[J]. Macromolecules, 2014, 47(18):6462-6472.
- [20] Mijangos C, Hernández R, Martín J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 54-55:148-182.
- [21] Steinhart M, Senz S, Wehrspohn, R B, et al. Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls[J]. Macromolecules, 2003, 36(10):3646-3651.