

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.004

主链型液晶聚氨酯的合成及性能研究^{*}

庞林林¹,高丽君¹,孙全文¹,刘强¹,周立明¹,于海峰²,方少明¹

(1. 郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002; 2. 北京大学工学院,液晶与微纳复合材料实验室,北京 100871)

摘要:以4,4'-二羟基联苯与6-氯-1-己醇为原料,合成一种具有液晶性的中间体4,4'-双(6-羟己氧基)联苯(BHHBP),再分别与1,6-己二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯反应合成了五种结构不同的主链型液晶聚氨酯(PUR)。用核磁共振波谱仪、傅立叶变换红外光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热分析仪、偏光显微镜和X射线衍射仪等表征了中间体BHHBP以及所合成的PUR的结构与性能,并详细探讨了PUR的结构对材料热性能和液晶性能的影响。

关键词:主链液晶;聚氨酯;相转变

中图分类号:TQ323.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)06-0015-06

Synthesis and Properties of Main-Chain Liquid Crystal Polyurethanes

Pang Linlin¹, Gao Lijun¹, Sun Quanwen¹, Liu Qiang¹, Zhou Liming¹, Yu Haifeng², Fang Shaoming¹

(1. Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. College of Engineering, Peking University, Liquid Crystal and Micro-Nano Composite Materials Lab, Beijing 100871, China)

Abstract: The liquid crystal intermediate (BHHBP) was prepared by 4,4'-dihydroxydiphenyl and 6-chloro-1-hexanol. Five types of main-chain liquid crystalline polyurethanes with different chemical structures were synthesized by the obtained BHHBP, reacting with 1,6-diisocyanate hexane, 2,4-toluene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate and xylene diisocyanate, respectively. The chemical structures and properties of BHHBP and the polyurethanes were characterized by nuclear magnetic resonance spectrometer, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, polarized optical microscopy and X-ray diffraction. Furthermore, the influence of the structure of polyurethanes on thermal properties and liquid crystal behaviors was discussed in detail.

Keywords: main-chain liquid crystal; polyurethane; phase transition

近年来,具有高强度、高模量的主链型液晶高分子在热塑性自增强材料和原位复合材料领域的研究和应用引起了科研工作者的极大关注^[1]。聚氨酯(PUR)是由多元醇与二异氰酸酯和低分子扩链剂等通过逐步聚合反应合成的一类具有氨基甲酸酯结构单元的聚合物,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。PUR独特的结构特点为设计、合成新型的液晶聚合物材料提供了可能。相关研究表明,新型的具有液晶性能的PUR材料不仅在纺丝、涂料、反应注射成型和弹性体等领域有较好的应用前景,同时也由于其具有高分子材料的可塑性、黏弹性、易加工性以及液晶材料的光电性能和刺激响应特性,使得它在数据存储材料、形状记忆材料、光电显示材料等领域呈现出巨大的应用潜力^[2-18]。

笔者通过分子结构设计,在合成含联苯基

团的二元醇中间体4,4'-双(6-羟己氧基)联苯(BHHBP)的基础上,分别选用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)和异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)等五种不同结构的二异氰酸酯与BHHBP进行溶液聚合反应,合成了系列具有不同分子链结构的主链型液晶PUR材料。分析比较了二异氰酸酯的结构对所合成的PUR分子链的柔顺性以及结晶性能的影响,并进一步研究了分子链的柔顺性对主链型液晶PUR的液晶行为及其热力学相转变性能的影响。

^{*} 国家自然科学基金应急管理项目(21441003),河南省科技开放合作项目(142106000050),河南省基础与前沿技术研究项目(132300410182)

联系人:方少明,博士,教授,主要从事功能聚合物材料研究

收稿日期:2016-04-16

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二羟基联苯 (DOD): 工业品, 上海晶纯生化科技股份有限公司;

6-氯-1-己醇: 分析纯, 上海安耐吉化学有限公司;

HDI: 分析纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司;

TDI: 分析纯, 格雷西亚化学技术有限公司;

IPDI: 工业品, 上海和氏璧化工有限公司;

MDI: 分析纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司;

XDI: 分析纯, 天津希恩思生化科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc): 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司;

氢氧化钠 (NaOH): 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司;

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;

氮气: 高纯, 郑州市供气公司。

1.2 主要设备及仪器

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

综合热分析仪: Diamond TG/DTA 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司;

核磁共振仪: DPX-400 型, 德国 Bruker 公司;

偏光显微镜 (POM): Axio Scope A1 型, 德国蔡司公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204 型, 德国 Bruker 公司。

1.3 试样制备

(1) 联苯类二元醇中间体 BHHBP 的合成。

联苯类二元醇中间体 BHHBP 的合成参考文献 [19] 的方法进行。在两个分别装有温度计和冷凝回流装置的 250 mL 三口烧瓶中加入 4.0 g (0.1 mol) NaOH 和 20 mL 乙醇做溶剂, 通入适量的氮气后密封实验装置, 缓慢升温至 50℃, 然后按 6-氯-1-己醇 / DOD 物质的量比为 2 : 1 准确称量相应试剂,

与 50 mL 乙醇充分混合后, 将混合液置入恒压滴液漏斗中, 缓慢滴加到三口烧瓶中, 1 h 滴加完毕后, 继续回流冷凝反应 1 h, 再升温至 90℃, 恒温反应 24 h 即得目标产物, 记作 BHHBP。

(2) 不同结构 PUR 的合成。

控制原料 BHHBP 的—OH 与二异氰酸酯的—NCO 物质的量比为 1 : 1。在装有温度计和回流冷凝装置的 100 mL 三口烧瓶中加入含有计量的 BHHBP 的 DMF 溶液, 通入氮气, 升温并磁力搅拌, 加热至 60℃后, 缓慢滴加含有计量二异氰酸酯的 DMF 溶液, 滴加完毕后升温至 90℃, 按总量的 3‰ 滴加二月桂酸二丁基锡, 恒温反应 24 h。添加 HDI, MDI, TDI, XDI, IPDI 所合成的 PUR 分别命名为 PUR1, PUR2, PUR3, PUR4, PUR5, 其产率分别为 80.15%, 80.77%, 83.54%, 87.04%, 86.71%。PUR 的合成路线如图 1 所示。

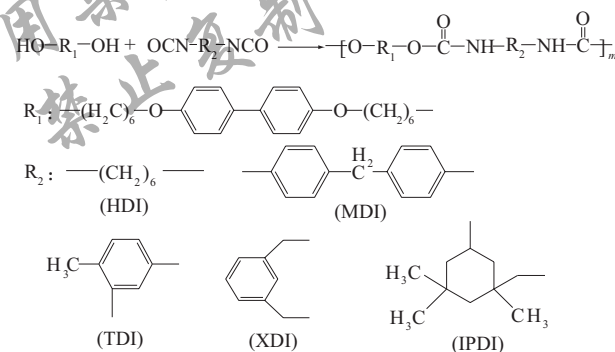


图 1 不同结构 PUR 的合成路线示意图

1.4 性能测试

核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 测试: 取 5 mg 的中间体 BHHBP, 用核磁共振仪测试进行分析;

FTIR 测试: 加入少许样品置于 KBr 粉末中, 待样品研磨至均匀后压片进行测试;

热重 (TG) 分析: 取 5 mg 样品放置在坩埚中, 在氮气氛围中以 10℃ / min 的升温速率升至 900℃ 进行分析;

DSC 测试: 取 5 mg 样品置于氧化铝样品锅中; 在氮气氛围下, 以 10℃ / min 的升温 and 降温速率进行测试;

XRD 测试: 操作电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 采用 CuKα 射线靶, 在 3°~60° 范围内扫描, 扫描步长为 0.02°, 每步停留时间为 0.5 s;

液晶结构分析: 采用 POM 观察, 放置载玻片, 压片法制样。

2 结果与讨论

2.1 中间体 BHHBP 的结构与性能表征

(1) ^1H -NMR 分析。

以氘代二甲基亚砜 (DMSO) 为溶剂对合成的联苯类二元醇中间体 BHHBP 进行 ^1H -NMR 测试分析,结果如图 2 所示。

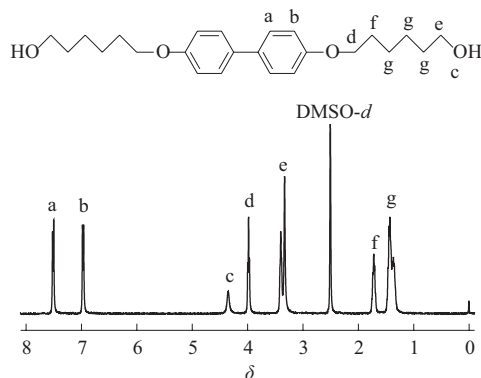


图 2 中间体 BHHBP 的 ^1H -NMR 谱图

由图 2 可以看出,在 $\delta=7.5$ 和 7.0 处出现的质子峰是苯环上氢原子的化学位移;在 $\delta=4.4$ 处是化合物末端羟基 ($-\text{OH}$) 上氢原子的化学位移; $\delta=4.0$ 的质子峰归属于与苯环相连的甲氧基质子峰 ($-\text{OCH}_2$); 各官能团的位移峰都准确无误,说明合成了准确且纯净的中间体 BHHBP,可以作为下一步实验的原料使用。

(2) FTIR 分析。

图 3 为中间体 BHHBP 和原料 DOD 的 FTIR 谱图。从图中可以看出,与原料 DOD 相比,中间体 BHHBP 分别在 2938 cm^{-1} 和 2863 cm^{-1} 处出现了强吸收峰,这分别归属为 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,表明 6-氯-1-己醇与 DOD 发生了化学反应,从而在体系中引入了一 CH_2 基团。图中在 1605 cm^{-1} 和 1497 cm^{-1} 处的吸收峰归属为苯环骨架的伸缩振动峰,说明原料 DOD 中的联苯基团结构在反应过程中并没有发生改变。综合 ^1H -NMR 谱图分析,可以推断出所合成

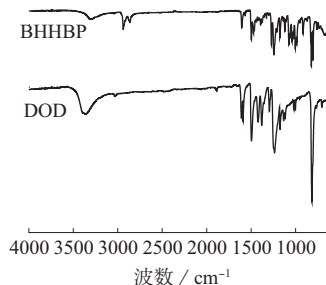


图 3 中间体 BHHBP 和原料 DOD 的 FTIR 谱图

的 BHHBP 是目标产物。

(3) XRD 分析。

图 4 为中间体 BHHBP 的 XRD 谱图。由图 4 可知,中间体 BHHBP 具有尖锐的衍射峰,尤其在小角度 (小于 5°) 范围内呈现出明显的近晶相衍射峰。这说明中间体 BHHBP 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。

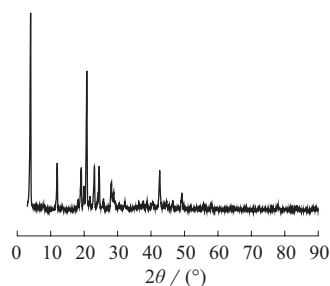


图 4 中间体 BHHBP 的 XRD 谱图

(4) 热性能分析。

中间体 BHHBP 的 TG 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,中间体 BHHBP 的热分解温度在 300°C 以上, 250°C 之前几乎没有失重。说明中间体具有良好的稳定性,在 TG 曲线上的两个台阶分别是由柔性链段和联苯基中苯环断裂而引起的降解。

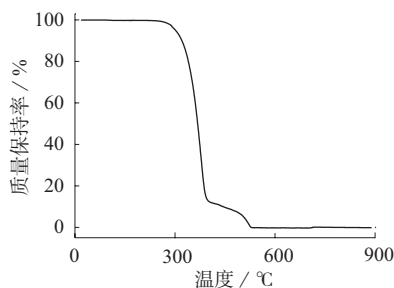


图 5 中间体 BHHBP 的 TG 曲线

(5) DSC 分析。

中间体 BHHBP 的 DSC 曲线如图 6 所示。由图 6 可知,在 DSC 升温过程中,中间体 BHHBP 在 97°C 和 174°C 处出现两个很尖锐的吸热峰,分别为 BHHBP 的结晶熔融温度 (T_m) 和液晶相向各向同性

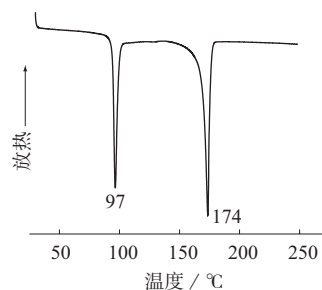
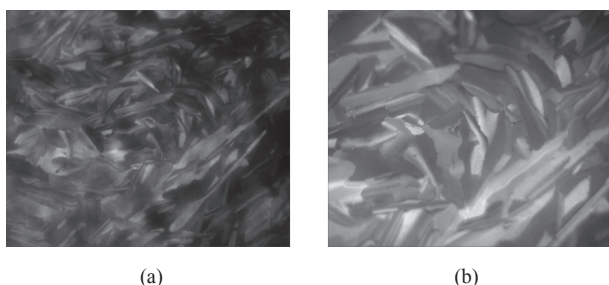


图 6 中间体 BHHBP 的 DSC 曲线

的转变温度(清亮点, T_i),其液晶相变区间为 97 ~ 174℃。

(6) POM 表征。

用 POM 观察中间体 BHHBP 在 160℃ 下的液晶行为,结果见图 7。从图 7 可以观察到,中间体 BHHBP 在 160℃ 下表现出了良好的液晶性,具有明显的液晶织构。



(a) (b)
a—放大 100 倍; b—放大 200 倍

图 7 中间体 BHHBP 的 POM 照片

2.2 液晶 PUR 的性能

(1) XRD 表征。

为进一步探讨所合成的五种不同分子链结构的 PUR 的液晶结构及性能,分别对其进行 XRD 测试,结果见图 8。五种 PUR 在 $2\theta=20^\circ$ 处都出现了明显的衍射峰,表明在常温下这五种 PUR 均有一定的结晶性。经计算分析,五种 PUR 的结晶度如表 1 所示。

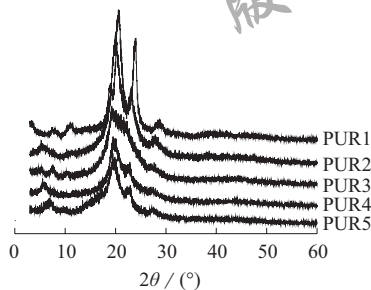


图 8 五种 PUR 的 XRD 曲线

表 1 五种 PUR 的结晶度

聚氨酯类型	非结晶峰面积	结晶峰面积	结晶度 / %
PUR1	306.84	1 795.41	85.40
PUR2	289.22	1 771.44	85.96
PUR3	456.59	1 144.45	71.48
PUR4	868.52	2 574.70	74.78
PUR5	325.58	1 281.44	79.74

综合图 8、表 1 可以看出, PUR1 和 PUR2 的结晶度比较高,是由于其合成的分子链段结构比较规整,没有侧链结构,分子链段容易在空间形成规整排列;且因为在 PUR1 分子链段中相邻氨酯键间隔的亚甲基数目比 PUR2 的多,这使得 PUR1 的 XRD

曲线呈现较为尖锐的衍射峰。PUR3 和 PUR4 的结晶度较低,是由于合成液晶 PUR 所用的二异氰酸酯(TDI, XDI) 单体结构不对称, TDI 与 XDI 相比,同样是苯环的间位取代, TDI 还有一个甲基的邻位取代,这就大大破坏所合成液晶 PUR 分子链段的结构规整度,而 XDI 在间位取代的同时,还有一个较柔顺的亚甲基结构,所以 PUR4 的 XRD 曲线也有较尖锐的峰。PUR5 的结晶度比 PUR4 高,这是由于二异氰酸酯(IPDI) 的脂环结构比 XDI 的苯环结构柔顺;同时 IPDI 中取代基的数目比较多, PUR5 的分子链段中相邻氨酯键间隔的亚基数目相对较少,因而 PUR5 具有同 PUR4 相似的 XRD 衍射峰。

(2) TG 分析。

图 9 为五种 PUR 的 TG 曲线。从图 9 可以看出,五种 PUR 的热分解温度均在 250℃ 以上, 250℃ 之前几乎没有失重, PUR1, PUR2, PUR3, PUR4, PUR5 的最大热失重速率温度分别为 329, 332, 277, 320, 301℃, 几乎都在 465℃ 左右降解完全,这表明合成出的 PUR 具有非常好的热稳定性。

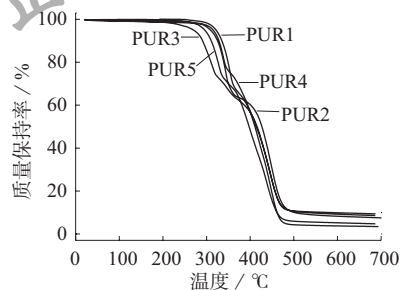
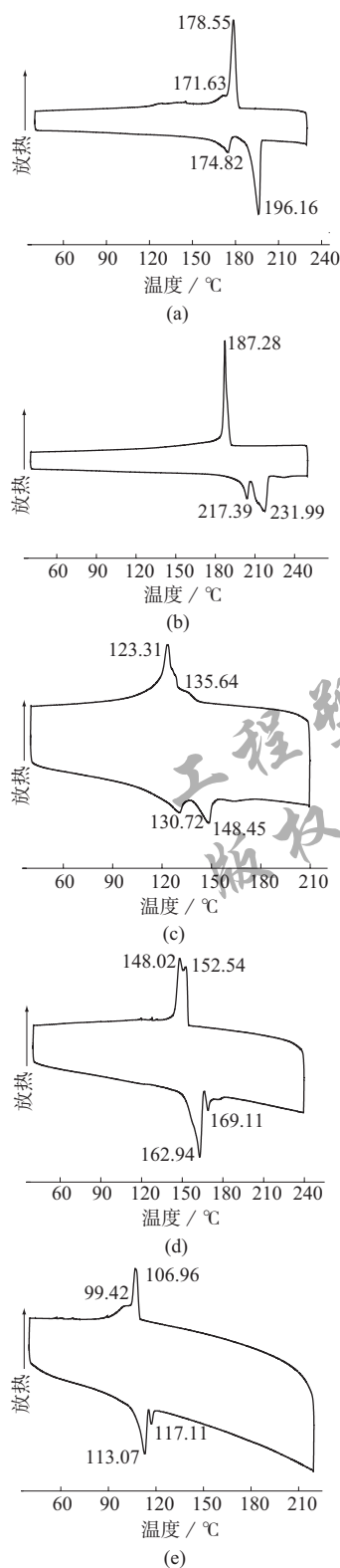


图 9 五种 PUR 的 TG 曲线

五种 PUR 在 TG 曲线上均出现两个台阶,说明液晶 PUR 分两次分解,第一阶段的降解是氨酯链上的氨酯键断裂引起的;第二阶段的降解是分子链上的 C—C 键断裂引起的。PUR 的分解主要与氨酯键的断裂有关,由于这五种异氰酸酯单体的结构不同,导致具有两个苯环基团较对称的 MDI 合成的 PUR2 链中两个相邻氨酯键长度较长,所以其热分解温度较高。而具有一个苯环基团的 TDI,由于其结构不对称性,合成的 PUR3 链中两个相邻氨酯键长度较短,其热分解温度比同样不对称的 IPDI 所合成的 PUR5 低。总的来说,不对称性会降低 PUR 的热降解温度,同样,在相同长度的分子链中氨酯键的含量越多,体系的热稳定性越差,热分解温度就越低。

(3) DSC 分析。

图 10 为五种 PUR 的 DSC 谱图。由图 10 可知,在升温过程中,五组 DSC 曲线均表现出两个吸热峰,分别为熔点 T_m 和清亮点 T_i 。



a—PUR1 ; b—PUR2 ; c—PUR3 ; d—PUR4 ; e—PUR5

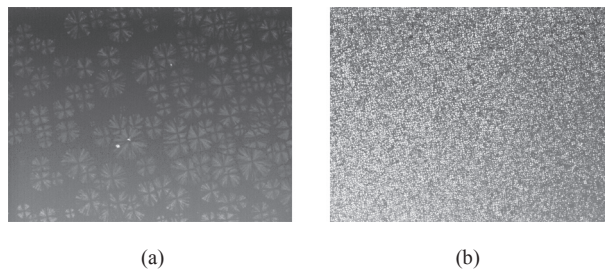
图 10 五种 PUR 的 DSC 曲线

所合成的五种 PUR 的液晶温度区间分别为: 174 ~ 196 °C (PUR1), 217 ~ 231 °C (PUR2), 130 ~ 148 °C (PUR3), 162 ~ 169 °C (PUR4) 和 113 ~ 117 °C (PUR5)。

PUR2 比 PUR1 的液晶温度高,是因为在分子结构较为对称的情况下,由于含有六亚甲基的 HDI 单体的分子结构比具有两个苯环基团的 MDI 单体的分子结构更柔顺。PUR3 的液晶温度比 PUR1 和 PUR2 低,是因为合成 PUR3 所用的 TDI 单体的分子结构在苯环上引入一个不完全对称的亚甲基基团,从而降低所合成 PUR3 形成氢键的量。同理, PUR4 的液晶温度比 PUR1 和 PUR2 低,也是因为合成所用的 XDI 单体的分子结构在苯环上是间位取代,破坏其对称型。而 PUR5 的液晶温度比其他 PUR 都要低,是因为在合成 PUR5 所用的 IPDI 单体的分子结构中在环己烷处引入一个亚甲基和较多的甲基,从而使分子间的空间位阻大,破坏其对称型,减少分子链形成氢键的量。

(4) 液晶 PUR 的液晶性能研究。

用 POM 观察 PUR 的液晶性能 (以 PUR4 和 PUR5 为例),选取 200 倍下的照片如图 11 所示。对于 PUR4(图 11a),当温度升高时,样品逐渐熔融,并开始出现大面积的流动,升高温度至 180 °C 时出现黑场,保温一段时间,当缓慢降温至 166 °C 时,出现了明显的液晶织构。综合 DSC 测试与 166 °C 下的 POM 照片,可以推断所合成的 PUR4 具有较好的液晶性能。对于 PUR5(图 11b),当温度升高时,样品逐渐熔融,并开始出现大面积的流动,升高温度至 125 °C 时出现黑场,保温一段时间,当缓慢降温至 117 °C 时,出现了明显的液晶织构。综合 DSC 测试与 117 °C 下的 POM 照片,可以推断所合成的 PUR5 具有较好的液晶性能。



a—PUR4, 166 °C; b—PUR5, 117 °C

图 11 PUR 的 POM 照片

3 结论

设计合成了一类具有优异液晶性能的联苯类

二元醇中间体 BHHBP,在此基础上合成了 5 种不同结构的主链型液晶 PUR,并详细研究了 PUR 分子链结构对液晶性能的影响。研究表明,液晶 PUR 主链结构的对称性越差,则形成液晶的温度区间越窄;PUR 链段中的柔性链段比例越高,形成液晶的温度区间也越窄。上述分子链结构与液晶性能间的作用规律,有望为设计合成新型的主链型液晶 PUR 材料提供实验依据和理论基础。

参考文献

- [1] 张军瑞,戴子林,涂伟萍,等.高性能透明聚氨酯的研究进展[J].材料导报,2013,27(9):91-94.
Zhang Junrui, Dai Zilin, Tu Weiping, et al. Advances in high-performance transparent polyurethane[J]. Materials Review, 2013, 27(9):91-94.
- [2] 阿力普,沙吾题.物理学前沿之一——液晶物理[J].新疆大学学报,2000,19(4):72-75.
A Lipu, Sha Wuti. Frontier physics——Liquid crystal physics[J]. Journal of Xinjiang University, 2000, 19(4):72-75.
- [3] 耿涛,蔡红.液晶高分子研究进展[J].宿州师专学报,2003,18(1):82-88.
Geng Tao, Cai Hong. Advances in liquid crystal polymer[J]. Journal of Suzhou Normal University, 2003, 18(1):82-88.
- [4] 于志军,李天铎.液晶高分子及其应用[J].山东轻工业学院学报,2001,15(3):57-60.
Yu Zhijun, Li Tianduo. Liquid crystal polymer and its application [J]. Journal of Shandong Institute of Light Industry, 2001, 15(3):57-60.
- [5] Chen Sheng, Ling Aihua, Zhang Hailiang. Synthesis and phase behaviors of side-chain liquid-crystalline polymers containing azobenzene mesogen with the different length alkyl tail[J]. J Polym Sci Part A:Pol Chem, 2013, 51(13):2 759-2 776.
- [6] 韦春,谭松庭,王勇等.热致性液晶聚氨酯的合成研究[J].聚氨酯工业,2001,16(3):13-16.
Wei Chun, Tan Songting, Wang Yong. Synthesis of thermotropic liquid polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2001, 16(3):13-16.
- [7] Yu Haifeng, Tomiki I. Photocontrollable liquid-crystalline actuators [J]. Adv Mater, 2011, 23(19):2 149-2 180.
- [8] Yu Haifeng. Photoresponsive liquid crystalline block copolymers from photonics to nanotechnology[J]. Prog Polym Sci, 2014, 39(4):781-815.
- [9] 李增俊,沈冬.含偶氮基团的不对称弯曲型液晶分子的合成及其光谱特性[J].液晶与显示,2011,26(3):274-280.
Li Zengjun, Shen Dong. Synthesis and spectral properties of azo group containing asymmetric bent type liquid crystal molecules[J]. Liquid Crystals and Displays, 2011, 26(3):274-280.
- [10] Karim M R, Sheikh M R K, Yahya R. Thermal, optical and electrochemical study of side chain liquid crystalline polymers bearing azo-benzothiazole chromophore in the mesogen[J]. J Polym Res, 2013, 20(10):259-265.
- [11] Yoshino B T, Kondo M, Mamiya J, et al. Three-dimensional photomobility of crosslinked azobenzene liquid-crystalline polymer fibers[J]. Adv Mater, 2010, 22(12):1 361-1 363.
- [12] 林丽,王春燕.光致形变液晶高分子材料研究进展[J].科技传播,2012(19):156-157.
Lin Li, Wang Chunyan. Advances in liquid crystal polymer light-induced deformation[J]. Public Communication of Science & Technology, 2012(19):156-157.
- [13] 郭海成.纳米结构液晶取向膜[J].液晶与显示,2012,27(1):1-7.
Guo Haicheng. Nanostructured liquid crystal alignment film[J]. Liquid Crystals and Displays, 2012, 27(1):1-7.
- [14] Zhang Xiping, Zhang Jian, Sun Yujian, et al. Erasable thin-film optical diode based on a photo responsive liquid crystal polymer[J]. Nanoscale, 2014(6):3 854-3 860.
- [15] Lv Juana, Wang Weiru, Xu Jixiang, et al. Photoinduced bending behavior of cross-linked azobenzene liquid-crystalline polymer films with a poly(oxyethylene) backbone[J]. Macromol Rapid Commun, 2014, 35(14):1 266-1 272.
- [16] 于海峰,姜鸿胄,连彦青,等.新型聚氨酯基液晶光定向层材料的合成与性能研究[J].高分子学报,2003(1):133-138.
Yu Haideng, Jiang Hongzhou, Lian Yanqing, et al. Synthesis and characterization of novel polyurethane-based liquid crystal alignment layer material[J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(1):133-138.
- [17] 张惠珍,苏恺,李秀错.侧链液晶高分子合成方法进展[J].河北化工,2001(2):16-18.
Zhang Huizhen, Su Kai, Li Xiucuo. Side-chain liquid crystal polymer synthesis method progress[J]. Hebei Chemical, 2001(2):16-18.
- [18] Xin Haobo, Zhang Yunfeng, Xing Zheng. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystalline polyurethanes[J]. Front Chem China, 2006, 1(4):479-483.
- [19] Hsu T F, Lee Y D. Properties of thermoplastic polyurethane elastomers containing liquid crystalline chain extender:(I) Synthesis and properties of hard segments[J]. Polymer, 1999, 40:577-587.