

· 研究简报 ·

固体变温核磁共振碳谱研究主链型热致液晶

聚醚聚氨酯弹性体*

陈 群 杨 光 王源身

(华东师范大学分析测试中心 上海 200062)

余 学 海

(南京大学高分子系 南京 210008)

黑子弘道 安藤勋

(日本东京工业大学高分子工学科)

关键词 主链型热致液晶聚氨酯弹性体, 固体变温高分辨核磁共振碳谱

主链型聚氨酯热致液晶弹性体(LCPUE)是一种新型高分子材料, 由于它具有良好的应用和开发前景, 近年来受到广泛的关注和重视. LCPUE 一般的结构包括聚醚软段、二异氰酸酯类硬段以及具有液晶性的联苯醚三部分. 关于此类高分子的合成、表征以及力学性能的研究已有很多报道^[1~5], 但对此类材料的聚集态结构、分子运动、相互作用以及液晶相的形成机制等问题的系统研究却只是刚刚开始. 在本文中, 我们将通过采用固体变温高分辨碳谱的方法对硬段为 HDI 及 HB6, 软段为聚四氢呋喃的 LCPUE 在液晶转变温度之上的聚集态结构及分子运动等问题进行研究.

本文研究的样品是由聚四氢呋喃预聚体(PTMO)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)及 4,4'-二羟己氧基联苯(HB6)按 1:3:2 的比例用两步法聚合而成的主链型聚氨酯热致液晶聚合物(结构式 1), 其中 PTMO 部分的数均分子量为 685, 样品被命名为 HDI-HB6-685^[5]. 样品的熔融温度(T_m)为 121 °C, 从液晶态到各向同性相的转变温度(T_i)为 172 °C.

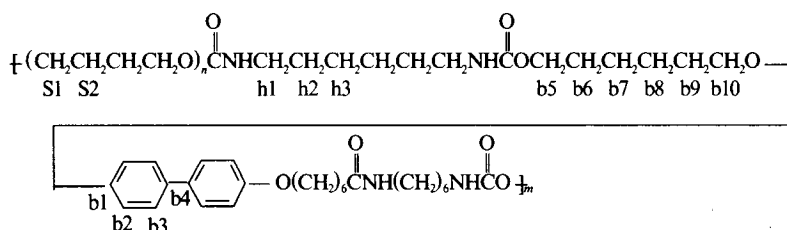


Chart 1

本文的固体变温高分辨核磁共振实验是在 JEOL-GSX270(270MHz) 核磁共振谱仪(配备有 Doty 变温探头)上进行的, 碳谱的共振频率为 67.4MHz, 魔角旋转(MAS)转速为 45KHz, ¹H 去偶场约为 55KHz, 化学位移以固体金刚烷的高场信号($\delta=29.5$)为

* 1995-11-27 收稿; 1996-03-25 修回; 国家教委留学归国人员科研资助费项目

标准确定. 所涉及的实验方法包括 ^{13}C CP / MAS (交叉极化加魔角旋转) 和 ^{13}C PST / MAS (脉冲饱和转移加魔角旋转)^[6], 为了抑制 ^{13}C CP / MAS 谱图中的旋转边带, 使用了边带抑制技术 TOSS. 在本文中的某些高温实验中, 样品实际上已部分处在熔融态, 但由于采用的核磁技术与固态时相同, 所以文中仍沿用了固体核磁这种说法.

图 1a 是样品室温下的 ^{13}C CP / MAS 谱, 结合溶液碳谱, 我们对该谱图进行了归属, 结果如图所示(参照结构式 1,2), 其中 s1' 代表 PTMO 中最靠近硬段的邻氧亚甲基. 在对谱图进行分析的过程中, 通过与 HB6 单体的溶液 ^{13}C 谱比较, 我们发现样品的 HB6 部分中有一定的如结构式 2 所示的结构存在, 这可能是单体纯化不够或是聚合过程中存在有副反应所致.

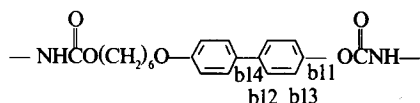


Chart 2

图 1b 是样品室温下的 ^{13}C PST / MAS 谱, ^{13}C PST / MAS 方法与 CP / MAS 方法比较, 两者的差别主要在于, CP / MAS 谱中突出体系中分子运动较困难的部分, 而 PST / MAS 方法通过选取合适的采样等待时间, 所得到的谱图中可以强调体系中分子运动较容易的部分的信号, 而抑制体系中运动性较差的部分的信号. 与图 1a 比较可见, 被归属为 HDI 以及 HB6 的信号在图 1b 中被明显抑制. 这说明样品中软硬段的运动能力有明显的区别, 换言之即软硬段间有较好的相分离. 在图 1a 中被归属为 b6 与 b9 碳的信号存在裂分, 其中较为低场的峰表现为较高场的峰的一个肩膀, 在图 1b 中则只能观察到较高场的峰. 这一结果说明, 样品中存在结晶的 HB6 及非晶的 HB6, 其中较低

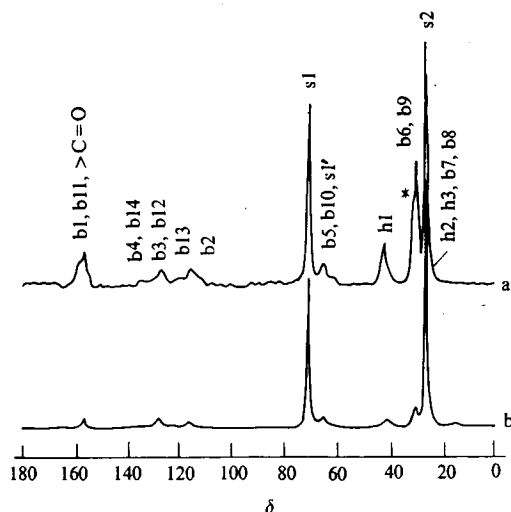


Fig.1 ^{13}C -NMR spectra of HDI-HB6-685 at room-temperature

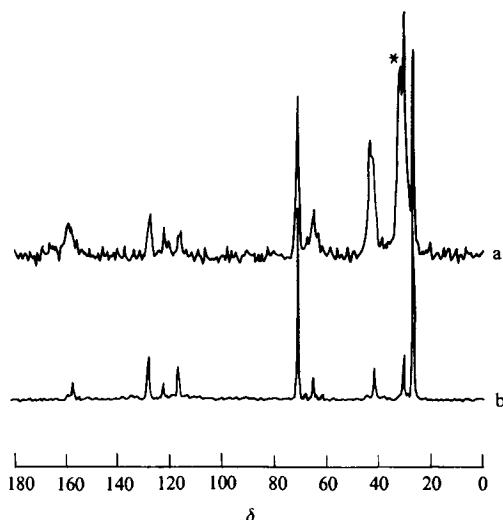


Fig.2 ^{13}C -NMR spectra of HDI-HB6-685 at 130 °C

(a) ^{13}C CP / MAS spectrum and (b) ^{13}C PST / MAS spectrum (a) ^{13}C CP / MAS spectrum, (b) ^{13}C PST / MAS spectrum

场的峰对应于处在结晶态的 HB6(打*的峰), 而较高场的峰则对应于非晶态的 HB6 部分, VanderHart 等人曾在类似体系的固体碳谱中观察到同样的结果^[7].

从室温起开始升温直至 130 °C, 在此过程中, 我们测量了多个温度下的 ^{13}C CP / MAS 谱, 图 2a 是样品 130 °C 时的 ^{13}C CP / MAS 谱. 因为 130 °C 这个温度已经高于样品的 T_m , 而低于样品的 T_i , 所以此时样品已处在液晶态的温度范围之内, 样品已经熔融并具有了流动性. 但根据 MacKnight^[2] 等人的结果, LCPUE 样品的液晶态只有通过将样品从各向同性相快速冷却的过程中才可能被观察到, 而我们的实际实验过程是一升温过程, 所以 130 °C 下样品并非处在液晶态.

在图 2a 中可以发现在室温下被归属为结晶峰的信号在 130 °C 的谱中依然存在(*峰), 这一结果说明当实验温度超过样品的熔融温度, 并且样品已经具有流动性的情况下, 样品中仍然有结晶的硬段结构存在. 关于这一点, 可以用以下的实验事实从不同的侧面进一步给予证明: 1. 一般认为交叉极化只有在固态情况下, 即分子运动困难而偶极相互作用较强时才较为有效, 但在 130 °C 的 CP / MAS 谱中, 我们仍可观察到较强的硬段信号, 这说明样品中至少有部分硬段的分子运动能力较差, 从而使得碳氢间仍有较强的偶极相互作用; 2. 由于样品中相当部分的硬段在常温下处在结晶状态, 如果当温度升高至熔融态时结晶完全被破坏的话, 与硬段相对应的各峰的化学位移应该发生较大的变化, 然而比较图 1a 与图 2a 可以发现, 与硬段相对应的信号的化学位移无明显的变化, 这说明 130 °C 时样品中仍有部分结晶的硬段存在; 3. 图 2b 是 130 °C 时样品的 ^{13}C PST / MAS 谱. 比较图 2a,b 可以发现, 与硬段相对应的信号在 CP / MAS 谱中及 PST / MAS 谱中的线宽有明显的差别, 在 PST / MAS 谱中软、硬段信号的线宽都已经接近液体碳谱, 这说明样品中软段及部分的硬段已经处在各向同性状态, 但在 CP / MAS 谱中, 硬段的线宽尽管相对于室温下已有所窄化, 但比起液体谱的线宽仍宽出许多, 这意味着在 130 °C 时, 样品中除了软段及部分硬段已经处在各向同性态之外, 仍有相当部分的硬段其聚集态类似于固态.

以上四方面的结果都证明了在升温过程中, 当实验温度落在样品的 T_m 与 T_i 之间时, 样品的硬段有相当部分仍处在结晶状态, 这部分硬段可能以一些小的硬段微畴的形式存在, 而处在各向同性态的软、硬段则保证了样品具有了一定的流动性. 我们认为产生这种现象的原因可能是 LCPUE 样品中硬段与硬段间存在有较强的相互作用, 当样品的温度高于 T_m 而低于 T_i 时, 这种相互作用不能被完全破坏, 从而使得一部分的硬段能够以规整排列的方式存在于已经具有流动性的样品之中.

如前所述, MacKnight 等人曾发现在升温过程中无法观察到 LCPUE 样品从固态到液晶态的转变, 只有将样品从各向同性相快速冷却时才可能观察到样品的液晶相, 这一点后来又被其他研究者所证明, 并已被认为是 LCPUE 样品的共性. 但对于这一现象, 至今仍无分子水平的解释. 我们认为本文的实验结果可用于解释这一现象. 因为既然 LCPUE 样品从固态升温 T_m 之上时, 部分硬段仍保持着固态时的规整排列状态, 硬段间的相互作用仍然很强, 这种状况必然会阻碍液晶相的形成; 反之如果从各向同性相迅速降温的话, 硬段链段来不及形成固态时那样的规整排列, 样品就有可能形成相对于固态来说有序性较差的液晶态.

值得指出的是用高分辨核磁共振技术研究熔融态下高分子的结构及动力学行为至今仍很少, 本文的工作说明固体核磁共振中的一些技术如 ^{13}C CP / MAS、 ^{13}C PST / MAS 等与变温技术的结合, 可以成为从分子水平上研究熔融态下高分子材料微观结构与分子运动的有效手段。

参 考 文 献

- [1] Stenhouse P J, Valles E M, Kantor S W, et al. *Macromolecules*, 1989, **22**: 1467
- [2] Papadimitrakopoulos F, Hsu S L, MacKnight W J. *Macromolecules*, 1992, **25**: 4671
- [3] Mormann W, Brahm M. *Macromolecules*, 1991, **24**: 1096
- [4] Tang W, Farris R J, MacKnight W J, et al. *Macromolecules*, 1994, **27**: 2814
- [5] He X, Jia X, Yu X. *J Appl Polym Sci*, 1994, **54**: 207
- [6] Chen Q, Yamada T, Kurosu H, et al. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1992, **30**: 591
- [7] Pérez E, Maugan M M, VanderHart D L. *Macromolecules*, 1993, **26**: 5852

SOLID-STATE HIGH-RESOLUTION VARIABLE-TEMPERATURE ^{13}C NMR STUDY ON HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE BASED MAIN-CHAIN LIQUID-CRYSTALLINE ELASTOMER

CHEN Qun, YANG Guang, WANG Yuanshen

(Analytical Center, East China Normal University, Shanghai 200062)

YU Xuehai

(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing 210008)

KUROSU Hiromichi, ANDO Isao

(Department of Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, JAPAN)

Abstract A main-chain liquid crystalline polyurethane elastomer (LCPUE) based on biphenyl mesogenic diol(HB6), poly(tetramethylene oxide)(PTMO), and hexamethylene diisocyanate (HDI) was studied by solid-state high-resolution variable-temperature ^{13}C NMR spectroscopy from room-temperature to $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. It was revealed that in the heating process, even when temperature exceeds the melting-point of the sample, there still exist hard-segment micelles with ordered packing structure. This finding is applicable to explain the phenomenon that the liquid-crystalline phase does not appear in the heating process of LCPUE.

Key words Liquid-crystalline polyurethane elastomer, Solid-state high-resolution variable temperature ^{13}C -NMR spectroscopy