

主链型液晶聚硅氧烷聚氨酯的合成及性质*

何向东 贾叙东 丁霞 余学海**

(南京大学化学系 南京 210093)

摘 要 合成了主链型联苯类及氧化偶氮苯类液晶聚硅氧烷聚氨酯弹性体, 采用红外光谱, 示差扫描量热, 动态粘弹谱及带热台偏光显微镜等方法对聚合物进行了表征, 讨论了它们的结构与性能. 研究结果表明, 这一系列多嵌段聚氨酯多数是向列型的液晶高分子聚合物, 液晶相的形成同嵌段聚氨酯样品的软硬段相互作用有着密切的联系.

关键词 液晶弹性体, 嵌段聚氨酯, 聚硅氧烷, 相分离, 向列型

液晶高分子材料的开发已成为近年来研究热点之一^[1,2]. 对于液晶聚氨酯的研究也引起了人们的兴趣^[3,4]. 前文我们报道了采用液晶小分子扩链剂与二异氰酸酯、聚醚齐聚物, 合成了一系列主链型液晶热塑性弹性体, 并研究了结构与性能的关系^[5]. 虽然有关液晶性弹性体先前已有报道^[6,7], 但一般均限于化学交联型的, 最常见的是交联型液晶硅橡胶^[8]. 二甲硅氧烷具有较广泛的使用温度, 良好的热和氧化稳定性、耐冲击、良好的松弛性能, 与多数有机化合物不相容性, 电绝缘性. 聚硅氧烷的低表面能赋予材料疏水的表面, 其低毒和生理惰性又常被作为生物材料. 由于聚硅氧烷的以上特性, 因而以其引入主链的液晶聚合物将显示出比其他液晶聚合物突出的优点. 我们曾对聚硅氧烷聚氨酯进行系统的研究^[9~11]. 本文采用液晶性的小分子扩链剂与二异氰酸酯及氨基封端的聚硅氧烷齐聚物(ATPS)反应, 合成了多嵌段的液晶聚硅氧烷聚氨酯弹性体, 其显示出热致性液晶行为. 这种兼具液晶性质与橡胶弹性的特殊弹性体可望具有优良的成膜性能, 可制成各种液晶膜, 特别是用于性能特异的功能膜, 本文利用联苯型液晶扩链剂 $\text{HB}[(\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH})]$ 及氧化偶氮苯型液晶扩链剂 HA_6 与不同的二异氰酸酯(MDI, HDI, TDI), 聚硅氧烷按不同的软硬段比例合成了一系列液晶聚氨酯弹性体. 用示差扫描量热法(DSC), 带热台偏光显微镜, 红外光谱, 动态粘弹谱(DMA)等手段对所合成的样品的力学性能和液晶性质进行了表征和分析.

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI): 烟台合成革厂产品, 纯度 99.9%, 减压蒸馏收集 170℃/0.40×10⁵Pa 馏份. 1,6-己二异氰酸酯(HDI), 2,4/2,6-甲苯二异氰酸酯(80/20)(TDI): ALDRICH CHEMICAL COMPANY INC. 产品. N,N-二甲基乙酰胺(DMAC), N,N-二甲基甲酰胺(DMF): A.R. 上海试剂三厂产品, 0.5nm 分子

* 1993-06-18 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

2 结果和讨论

2.1 液晶聚氨酯弹性体的合成

由于 ATPS 的溶度参数与硬段相相差较大, 软硬段相分离程度增大. 因此, 在合成的含聚硅氧烷软段的聚氨酯样品中, 溶剂的选择尤为重要, 多采用复合溶剂, 保持清亮的溶液, 才能获得较为满意的分子量. 在聚合反应的第一步, 由于 ATPS 在 DMF 中溶解性不好, 可在 DMF 中加少量的四氢呋喃以增加其溶解度. 在滴加扩链剂时, 由于扩链剂常温下在 DMF 中溶解度较小, 故须加热使之完全溶解, 并且滴加过程中需不断加热以防析出. 由于合成的聚合物是呈多分散分布状, 在扩链剂加入之前溶液中往往会存在游离的 RDI, 以至扩链剂加入后会有纯的硬段生成物, 这就为保持溶液清亮造成了一定的困难. 因此, 在实验过程中需要不断地调整复合溶剂的比例, 以获得较满意的结果.

含 TDI 系列的聚氨酯样品, 由于所用的 TDI 为混合的同分异构体, 产品的粘度较低, 这在以前也曾有过类似报道^[14].

表 1 列出二步法合成的一系列聚氨酯样, 一般都能获得较高的产率和分子量. 聚合物的特性粘度在 0.1 ~ 0.4 之间, 其中以 MDI 为硬段的样品粘度较其它样品大.

Tab.1 Properties of liquid crystalline polyurethanes

No.	Sample code	ATPS molecular Weight	RDI	ATPS:RDI:HPn	Yield (%)	$[\eta]$ (dl /g)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_i (°C)	ΔT (°C)
1	AMB-6-57*	680	MDI	1:2:1	70	0.41	-118	209	240	31
2	AMB-6-69	680	MDI	1:3:2	48	0.32	—	211	250	39
3	AHB-6-51	680	HDI	1:2:1	78	0.10	—	150	164	14
4	ATB-6-52	680	TDI	1:2:1	65	0.10	-94	107	163	56
5	ATB-6-66	680	TDI	1:3:2	64	0.11	-111	100	165	65
6	ATB-12-51	1260	TDI	1:3:2	52	0.10	—	133	218	85
7	ATB-23-35	2390	TDI	1:3:2	40	0.12	-117	222	250	28
8	ATA-6-53	680	TDI	1:2:1	45	0.10	-110	142	219	77
9	TA	—	TDI	0:1:1	62	0.16	—	85	134	49

* A refers to ATPS, M to MDI, B to HB₆ (A to HA₆), 6 to 680 of ATPS molecular weight, and 57 to hard segment content (%)

2.2 红外光谱分析

样品的典型红外光谱在 3320cm⁻¹ 的吸收峰为典型的氢键结合的 NH 基团伸缩振动峰. 在 1645cm⁻¹ 附近有 C=O 峰. 随着刚性基团的引入, 使得氢键作用下降. 自由的 C=O 增多, 故 1730cm⁻¹ 附近吸收峰变大. 1600cm⁻¹, 1500cm⁻¹ 附近有苯环的骨架伸缩振动, 1250cm⁻¹ 附近的峰为苯醚 =C—O 伸缩振动与 N=N → O 振动的迭加. 1240cm⁻¹ 附近吸收峰是与苯环相连的 —C=O 伸缩振动峰. 在 1020 ~ 1090cm⁻¹ 处有硅氧键 —Si—O—Si— 伸缩振动. 837cm⁻¹ 为对取代苯环上 C—H 弯曲振动. 730cm⁻¹

处为链长大于4的 $(-\text{CH}_2)_n$ 的伸缩振动谱带。

由以上分析说明合成的样品结构完全符合我们预先的设计。

2.3 光学织构分析

我们曾观察到聚醚为软段的聚氨酯样品有典型的丝状向列型液晶织构^[9]。聚硅氧烷软段的聚合物样品的液晶光学织构照片,其特征织构虽不很典型,但仍可确定为向列型液晶织构。由于氧化偶氮苯类化合物本身是一种橙黄色染料,样品在偏光显微镜下,可以看到彩色(橙-绿色为主)的光学图像。图1是这种聚合物样品的光学织构照片,表现为向列型液晶的丝状结构。

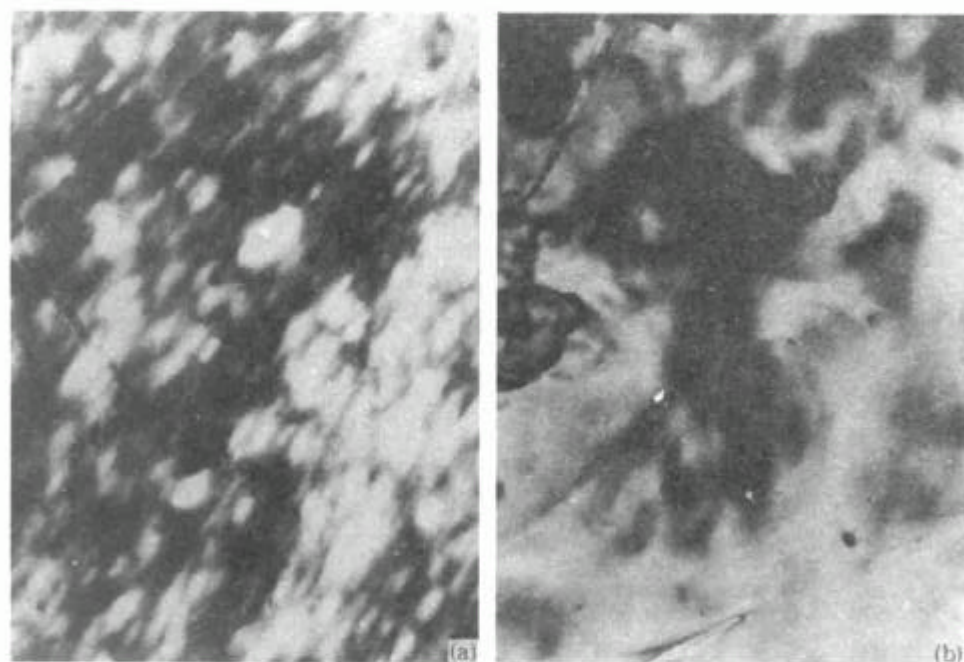


Fig.1 Texture of the nematic phase

a. ATA-6-53, $T=176\text{ }^{\circ}\text{C}$; b. ATB-6-66, $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.4 热分析

由DSC得到的结果列于表1。由于多嵌段聚氨酯热行为比较复杂,在DSC图中可能出现多个转变峰,分别对应聚氨酯样品的短程有序峰,长程有序峰,结晶熔融峰和液晶相到各向同性液体转变峰,所以只凭DSC谱图很难判断各个峰的归属,必须同时结合热台偏光显微镜的观察。

由DSC曲线可得,含HDI,MDI样品有较高的液晶转变温度,而含TDI样品液晶转变温度较低,且由液晶态向各向同性液体转变温度 T_i 是: $P_{MDI} > P_{HDI} > P_{TDI}$ 。这是因为TDI系列硬段有序程度低于HDI,MDI,样品中软硬段相容性好,聚硅氧烷软段易进入硬

段,降低液晶相区的有序性及稳定性,使 T_i 降低,如图 2. 在存放过程中结晶引起聚集体形成,在多嵌段聚氨酯样品的 DSC 中,结晶熔融峰前的吸收峰为样品的近程有序峰.

比较样品 ATB-6-66 和样品 ATB-12-51, ATB-23-35 三样品的 T_i , 可得随着软段分子量的增加, T_i 随之增加. 这是因为随着软段分子量的增加,软硬段相容性变差,相分离程度增大,液晶相区的有序性和稳定性提高,高温转变点 (T_m , T_i) 上升. 图中虚线是样品典型的冷却曲线. 均证明液晶相的存在.

结合偏光显微镜观察可知,聚硅氧烷软段分子量太大,液晶现象较不明显,这可能是因为当软段链节过长,硬段的相对含量减少,它们和 DSC 的结果是一致的.

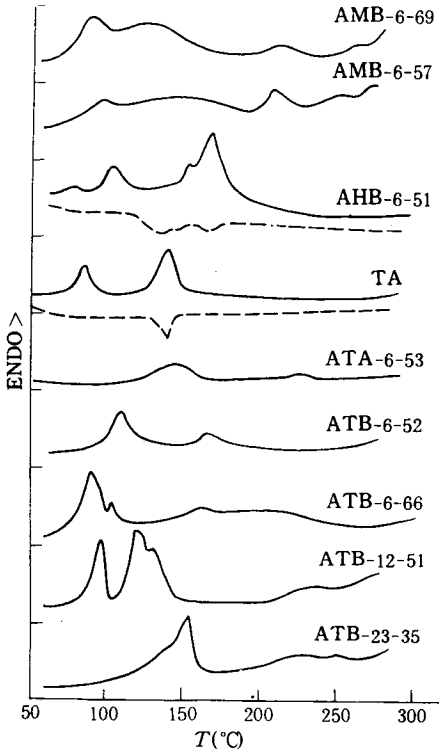


Fig.2 DSC traces of polyurethanes at heating 20K /min

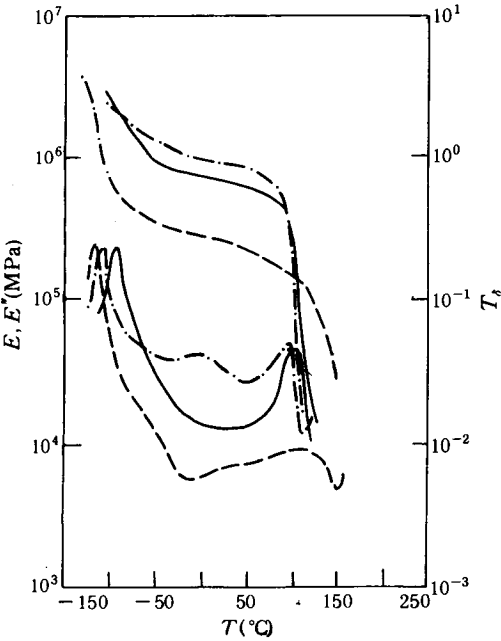


Fig.3 Dynamic mechanical spectrum of polyurethane at heating 20K /min
—— ATB-23-35; - - - ATB-6-66; - · - ATB-6-52

Tab.2 Dynamic mechanical thermal analysis

Sample Code	T_g (°C)	T_i (°C)	Plateau (°C)	ΔT (°C)	T_{END} (°C)
ATB-6-52	-94.5	-13	-36 ~ 75	111	118.2
ATB-6-66	-111.1	-8	-25 ~ 67	92	113
ATB-23-35	-116.5	—	-75 ~ 100	175	159

2.5 动力学分析

比较软段分子量不同的一系列样品如图 3, 可以看出随着软段分子量的增加, 平台

模量下降一个数量级, 且 T_g 向低温移动, 这是因为随着软段分子的增长, 硬段的浓度有所下降, 使得相分离程度增加. 比较不同软硬段比例的聚合物样品的DMA 谱图(ATB-6-52 和ATB-6-66) 可以看出, 随着软段比例的减少, T_g 峰向高温移动, 峰形变宽. 样品出现的模量平台在室温区以上要高出 1~2 个数量级. 这说明体系有一定的相容性, 且随着硬段含量的增加, 相容性变好.

参 考 文 献

- [1] Butzbach G D, Wendorff J H, Zimmermann H J. *Polymer*, 1986, **27**: 1337
- [2] Grebowicz J, Wunderlich B, *J Polym Phys Ed*, 1983, **21**: 141
- [3] Tanaka M, Nakaya T. *Polym Prepr Jpn*, 1984, **33**: 215
- [4] Tanaka M, Nakaya T. *Makromol Chem*, 1988, **189**: 771
- [5] 何向东, 余学海. 高分子学术论文报告会预印集. 长春, 1992, 907
- [6] Zentel R, Benalia M. *Makromol Chem*, 1987, **188**: 665
- [7] Hessel F, Herr R P, Finkelmann H. *Makromol Chem*, 1987, **188**: 1597
- [8] Finkelmann H, Koch H J, Rehage G. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1981, **2**: 317
- [9] Yu Xuehai, M R Nagarajan. *J Polym Sci, Part B*, 1985, **23**: 2319
- [10] Yu Xuehai, S L Cooper. *J Polym Sci, Part B*, 1986, **24**: 2681
- [11] Li C, Yu Xuehai. *J Polym Sci, Part B*, 1988, **26**: 315
- [12] Zentel K. *Makromol Chem*, 1988, **189**: 797
- [13] Ringsdorf H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1993, **6**: 291
- [14] Tanaka M, Nakaya T. *Kobunshi Ronbunshu*, 1986, **43**(5): 311

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MAIN CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYSILOXANE POLYURETHANE

HE Xiangdong, JIA Xudong, DING Xia, YU Xuehai

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Two series of mainchain liquid crystalline polysiloxane polyurethane elastomers (that is biphenyl type and azoxybenzene type) were synthesized. The structure and properties of these polymers were characterized by FT-IR, DSC, DMA and polarization microscope. Our study concluded that most of these polyurethane samples exhibited nematic thermotropic liquid crystal character. The liquid crystal properties had strong relations with the interaction between the hard and soft segments of the block polyurethane.

Key words Liquid crystalline elastomer, Block polyurethane, Phase separation, Nematic