

液晶聚氨酯的研究进展

连彦青 李明琦 刘德山

(清华大学化学工程系高分子研究所, 北京, 100084)

提要 概括了液晶聚氨酯的研究及发展状况, 总结了液晶聚氨酯的合成、性能和影响因素, 并简单介绍了作者的工作内容, 提出了液晶聚氨酯的发展趋势。

关键词 液晶聚氨酯, 液晶相, 合成, 取代效应, 氢键效应

近年来, 随着高强高模纤维以及各种功能材料的迅速发展, 液晶高分子的合成及性能引起人们越来越多的关注^[1~5]。

液晶高分子的发展与材料的发展息息相关。聚酯和聚酰胺是常见的性能优良、用途广泛的高分子材料, 而液晶聚酯和液晶聚酰胺分别是热致和溶致液晶的主要代表, 80年代以来, 他们的工业化与广泛的应用正在引起传统材料工业的革命。聚氨酯也是一种用途广泛的材料, 从40年代开始得到人们的重视和研究, 它是由二异氰酸酯和二醇反应得到的。通过选择原料可合成不同形式的聚氨酯, 如硬泡沫、软泡沫、树脂和弹性体。它们可以是模塑料、薄膜、纤维和涂料。

液晶聚氨酯一般为热致性液晶, 而生成热致液晶的一个重要条件是生成液晶的温度必须低于聚合物的分解温度。由于聚氨酯的熔点高而各向同性化温度相对低^[44]、高温热稳定性差^[6,7]、易结晶等特点, 使其较难形成稳定的热致液晶。故长期以来, 人们对液晶聚氨酯的研究进行得很少。

但是, 氨酯的结构($\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$)包括酰胺结构和酯的结构, 从化学结构的角度可推测液晶聚氨酯应兼具液晶聚酯和液晶聚酰胺的优点^[8,9]。近年来, 随着主链型液晶高分子作为高强度、高模量的热塑性自增强材料和原位复合材料的研究和应用的迅速兴起, 把两者的优势有机的结合起来的液晶聚氨酯的研究工作

也有很大发展, 显示了更广阔的前景, 为液晶聚合物的发展开辟了一个崭新的天地。

新型的聚氨酯材料除在纺丝、自增强复合材料、反应注射成型、弹性体、涂料等领域内有越来越快的发展外, 由于它的液晶性能, 使其在诸如形状记忆、光电显示材料、数据存储材料等领域也越来越广泛地应用, 这些方面的文章、专利报道也越来越多^[10~13]。因此, 从80年代起, 液晶聚氨酯(LCPU)的研究开始活跃起来。自1981年Iimura等人^[10]第一次成功的合成LCPU后, 已有一系列LCPU问世, 对它们的结构和性能也已作出了一些研究和表征工作。

1 液晶聚氨酯的研究动向

按链结构分, 液晶聚氨酯可分为主链型液晶聚氨酯、侧链型液晶聚氨酯和液晶聚氨酯弹性体。

1.1 主链型液晶聚氨酯的研究动向

从合成主链型液晶聚氨酯的方法来考虑主要可分为5类: (1) 具有介晶基团的二醇作为核



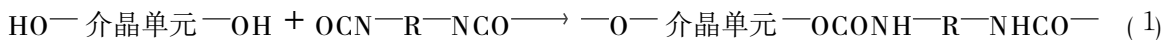
连彦青 1970年9月出生于山西省, 1988年考入清华大学化学工程系高分子材料与化工专业攻读学士学位, 1993毕业后经免试推荐入清华大学化学工程系高分子材料专业直读博士学位, 师从周其庠教授、刘德山教授, 从事液晶聚氨酯方面的

研究。

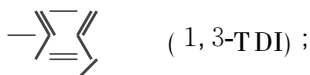
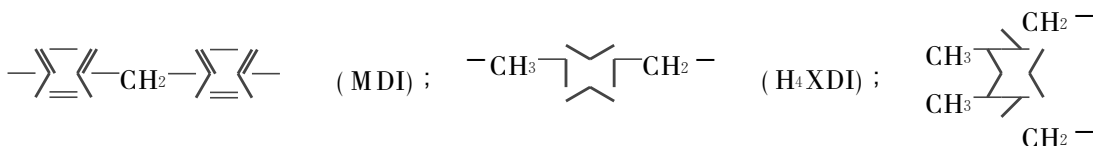
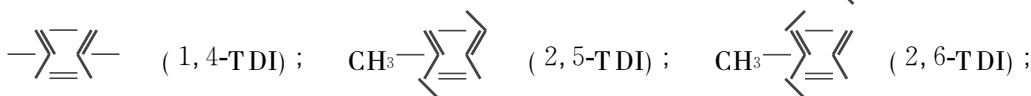
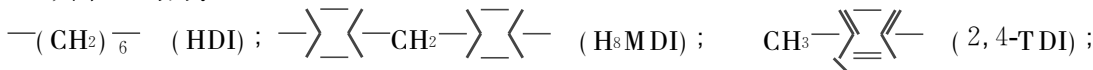
心单元与二异氰酸酯的溶液聚合^[15~32]; (2) 缩聚方法, 这是由 Kricheldorf 和 Awe 等人用二级胺和二氯甲酸酯通过类似于聚碳酸酯合成的界面缩聚的方法合成^[33~35]; (3) 主要由 Sato 及其合作者应用的二醇与苯酚封端的二异氰酸酯熔融缩聚方法^[36~38]; (4) 氨基甲酰氯与介晶二醇的界面缩聚方法^[39~40]; (5) $\alpha\omega$ 烷基二醇与具有液晶性的二异氰酸酯的溶液聚合^[10,41~47]。

研究证明, 异氰酸酯基与羟基的反应更易实现, 而有介晶基团的二醇比介晶二异氰酸酯更易于得到并且对合成液晶聚氨酯更有效, 因此, 第一条路线以容易实现并有重要的工业应用价值而在文献报道中使用最多, 故着重介绍这一内容。

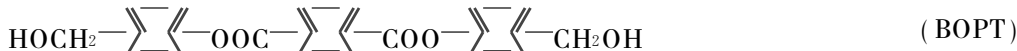
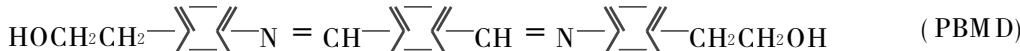
合成路线及相应单体的英文缩写如反应式 (1) 所示:



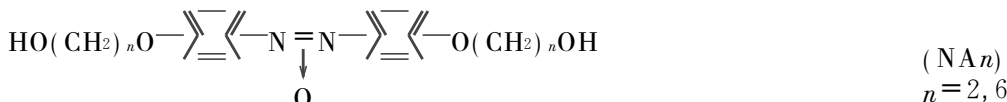
其中 R 可为:



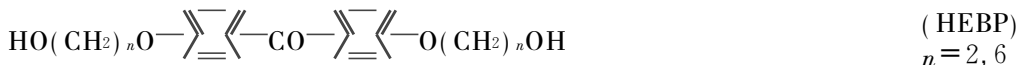
相应的介晶二醇 HO-介晶单元-OH 为:



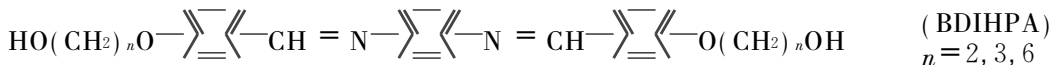
$m=2, 3, 4, 5, 6, 8, 11$



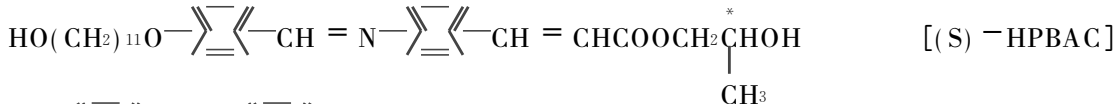
$n=2, 6$

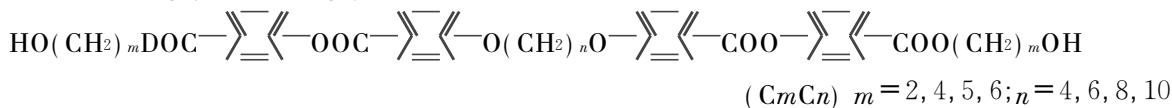


$n=2, 6$



$n=2, 3, 6$

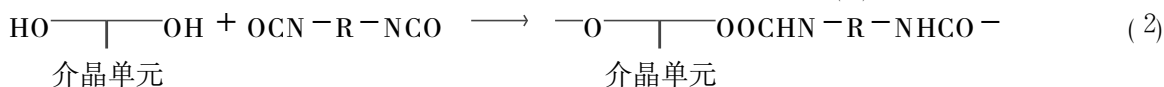




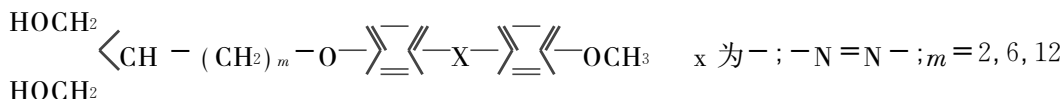
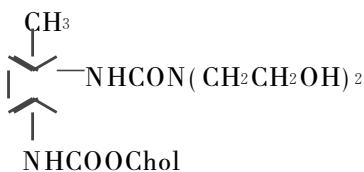
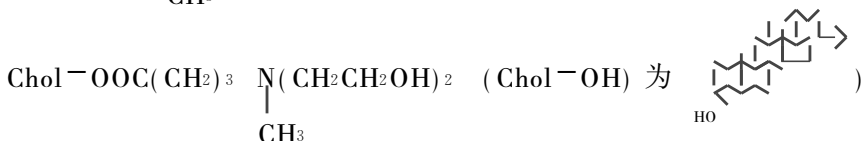
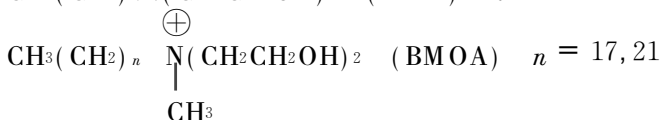
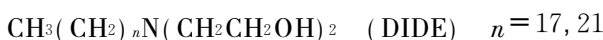
1.2 侧链液晶聚氨酯的研究动向

相比于主链液晶聚氨酯 MLCPU, 侧链液

晶聚氨酯 SLCPU 的研究较少, 已得到报道的合成路线如反应式(2)所示^[48~52]:

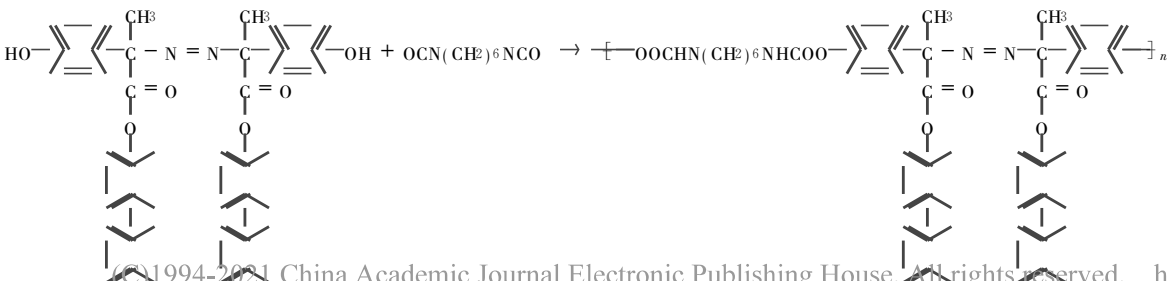


其中含介晶单元的二醇为:

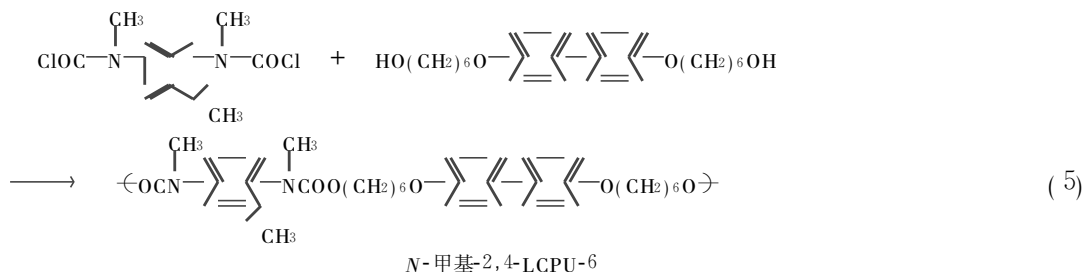


OCN-R-NCO 同反应式(1)中的二异氰酸酯。

度的 Harides 还通过共聚研究了在主链和侧链上都有介晶基元的液晶聚氨酯 (CLCPU)^[30] (反应式 3)。

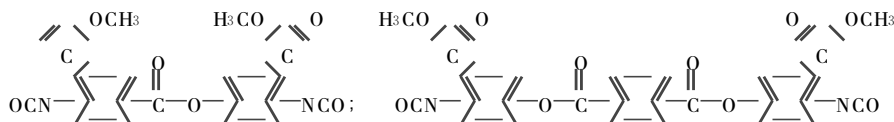


式 5), 以消除氢键对聚合物性能的影响。研究表明, 氢键的存在与否对样品形态并不重要, 即



Mormann 还合成了能够形成分子内氢键以抑制

分子间氢键从而避免结晶的二异氰酸酯^[66]:



合成的 PU 尽管熔点显著降低, 但并未表现出液晶性。Lee^[22]和 Sugiyama^[28]也认为氢键不仅影响熔点, 对于液晶相的出现也是有作用的。因而不能单独靠破坏氢键来期望得到很好的液晶性能。此外, Kazuo Sugiyama^[28,32]等人的研究也发现, 氢键在近晶型 TLCP 中对于液晶相的出现也起着重要的作用。

1.4.4 分子量及其他 分子量也是影响熔点的转变温度的一个重要因素。一般转变温度随分子量的增加而升高^[10,11,47]。Chiellmi 对 C_mC_n (见反应式 1)/HDI 研究则发现增加分子量对 T_m 和 T_i 影响较小, 而对结晶温度 T_c 则影响很大, 从而在很大程度上影响了液晶相的介晶范围^[31]。

此外, 退火及冷却速度也对 LCPU 介晶相的出现有很大影响。一般来说, 长时间较高温度的退火会导致介晶相转变为热力学更稳定的结晶相, 不利于液晶相的出现。在低冷却速度下, 两阶段的放热过程(各向同性相到介晶相及介晶相到结晶相)会被相对强的单阶段过程所代替, 不利于介晶相的形成, 因此高冷却速度也是得到介晶相所必须的^[20]。

1.5 液晶聚氨酯的结构和性能的研究

在合成了各种 LCPU 后, 人们利用 DSC、

对于相转变熵变的影响不大, 它对各种转变温度的影响是通过焓效应来实现的。

WAXD、IR、¹³C-NMR、振动光谱及偏光显微镜等各种方法对其结构和性能进行了一系列的研究, 包括形态与结构、热行为、相行为、动力学及流变学等, 为进一步研究和应用创造了条件。

Papadimitrakopoulos 等人对 2,4-LCPU-6 (2,4-TDI/BP₆) 和 2,6-LCPU-6 (2,6-TDI/BP₆) 的结构和性能进行了一系列的表征^[14,15,62]。结果表明, 2,4-LCPU-6 中由于苯环上不对称取代的甲基的阻碍, 使得苯环邻、对位两个氨基基的构象不同, 因此它们与苯环的共轭情况不同, 导致在同一相区内出现了两种不同的氢键结构。此外, 链间隔中心碳原子间出现了 γ 旁式效应, 有利于增加介晶相的相对稳定性。

与 2,4-LCPU-6 不同, 2,6-LCPU-6 中由于邻位取代的 TDI 环产生了主链扭结, 导致分子链形成了曲折的“Z”形结构^[27], ¹³C-NMR 谱研究说明其结晶结构的柔性间隔中没有旁式构象, 近晶型液层厚度则比完全伸展长度收缩了很多。

对 2,4-LCPU-6 和 2,6-LCPU-6 的相行为和热行为的研究发现, 其各向同性温度比熔融温度低 60°C ~ 70°C^[20], 因此表现出单变致晶的性质。

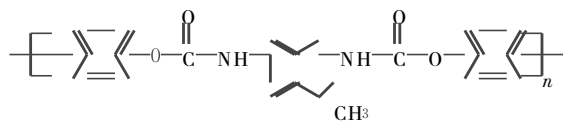
2,4-LCPU-6 和 2,6-LCPU-6 的结晶态可以表征为具有两种宏观结晶形态^[16,20]: 从熔体冷却得到的球状结晶和从介晶相结晶得到的螺

旋线结晶。Papadimitrakopoulous 认为,熔体结晶中得到的球状晶体中大分子链取向排列,显示出较完善的折叠链构象,而介晶相结晶则更容易产生局部有序,因此易于产生伸展链微晶。对于高分子量的样品,在熔体冷却过程中,由于介晶相结晶速度相对于熔体结晶快,因此尽管各向同性温度远小于熔融温度,仍可部分形成介晶相,产生螺线形结晶,并以此籽晶迅速发展为球形的熔体结晶。

2 笔者的研究工作

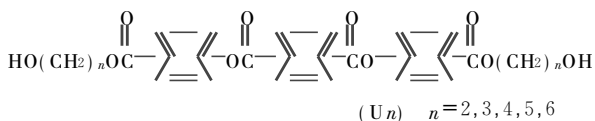
笔者对液晶聚氨酯的合成研究主要包括以下几方面。

(1) 以联苯二酚为介晶单体,与 2,4-TDI 和丁二醇聚合含



结构的向列型液晶聚氨酯,并有较宽的液晶温度区间。

(2) 利用新的合成方法合成介晶二醇单体



分别与 2,4-TDI 和 MDI 反应得到两个系列的向列型液晶聚氨酯,并进一步研究了其结构与性能。

(3) 合成单体 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, 并与脂肪族二醇和 2,4-TDI 或 MDI 共聚合得到两个系列的三元芳脂族液晶共聚氨酯,用¹H-NMR 研究液晶聚氨酯的序列结构与性能及各单体的活性比。

(4) 基于高分子的分子工程学理论,设计并实现了由具有氨基基团的以酚羟基封端的单体出发,在聚合过程中形成液晶基元而得到 LCPUs 的分子设计新方法。

3 液晶聚氨酯的发展趋势

聚氨酯液晶的研究历史不长,目前仍主要集中于合成和性质方面的研究。今后在合成方面的研究主要集中在三个方面。

(1) 合成新的具有更优越高强高模性能的 LCPUs;

(2) 合成新型 LCPUs 弹性体,研究结构与性能的关系;

(3) 合成带有官能团的官能化 LCPUs。

4 参考文献

- 1 第一届全国高分子液晶学术会议论文集,上海,1987 年
- 2 周其庠·化工进展,1985,19(4):8
- 3 周其凤·化工进展,1985,19(4):18
- 4 Chapoy L L·Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers·New York:Elsevier Applied Science Publisher, 1985
- 5 Bordeaux·International Conference liquid Crystal Polymers·France,1987,July
- 6 Dyer E,Hammond R J·J Polym Sci Part A,1964;2:1
- 7 Yang W P,Macosko C W,Welling H S T·Polym,1986,27:1235
- 8 Tanaka M,Nakaya T·Adv Ureth Sci Tech,1993,12:1
- 9 Tanaka M, Nakaya T·International Progress in Urethanes,1993,6:62
- 10 Iimura·Makromol Chem,1981,182:2569~2575
- 11 Stenhouse P J,Valles E M·Macromol,1989,22:1467~1473
- 12 Tanaka M·Makromol Chem,1986,187:2345~2350
- 13 Tanaka M,Nakaya T·J Macromol Sci,Chem,1987,A24(7):777~785
- 14 Pallack S K,Shen D Y·Macromol,1989,22:551~557
- 15 Shen D Y,Pollack S K·Macromol,1989,22:2564~2569
- 16 Smyth G,Valles E M,et al·Macromol,1990,23:3389~3398
- 17 Pallack S K,Smyth G,et al·Macromol,1992,25:2381~2390
- 18 Pallack S K,Smyth G·Polym Prepr,1989,30(2):517~518
- 19 Kothandaraman H,Sultannasar A·J Macromol Sci, Pure Chem,1994,A31(3):339~350
- 20 Papadimitrakopoulos F,Hsu Shaw L,et al·Macromol,1992,25:4671~4681

- 21 Papadimitrakopoulos F, Eiji Sawa, et al · Macromol, 1992, 25, 4682~4691
- 22 Lee J B, Takashi Kato, et al · Macromol, 1993, 26, 4989~4994
- 23 何向东, 贾叙东, 丁霞等 · 高分子学报, 1996, 3, 304~309
- 24 Jia X D, He X D, Yu X H · J Applied Polym Sci, 1996, 62, 465~471
- 25 Furukawa M, Yoshinori O, Higashi H · IRC'95, Kobe, Japan, 1995, October
- 26 Yukio O, Shinji I, Hiroshi O, et al · IRC'95, Kobe, Japan, 1995, October
- 27 Tang Jeh C, Chang Teh C · Eur Polym J, 1994, 30, 1059~1064
- 28 Kazuo S, Kohei S, Koichi K · Polym J, 1993, 25(1), 103~108
- 29 Chidade M T, Boadado J C M, et al · Liquid Crystals, 1993, 13(2), 295~300
- 30 Haridas H R, Radhahrishnan G · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33(6), 901~913
- 31 Angeloni A S, Laus M, Chielli E, et al · Eur Polym J, 1995, 31(3), 253~258
- 32 Chiellini E, Galli G, Trusendi S · Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 243, 135~147
- 33 Kricheldorf H R · Macromol · Chem, Rapid Commun 1988, 9, 681~686
- 34 Kricheldorf H R, Awe J · Makromol Chem 1989, 190, 2597~2608
- 35 Kricheldorf H R, Awe J · Makromol Chem, 1989, 190, 2579~2595
- 36 Sato M, Komatsu F, Takeno N, et al · Makromol Chem, Rapid Commun, 1991, 12, 167~172
- 37 Sato M, Hirata T, Takeno N, et al · Makromol Chem, 1991, 192, 1139~1145
- 38 Sato M, Yanahara M, Kobayashi T, et al · Makromol chem, 1992, 193, 991~999
- 39 Papadimitrakopoulos F, Kantor S W, Mcknight W J · Am Chem Soc, Polym Div, Prep, 1990, 31(1), 486
- 40 Trusendi S · Thesis University of Pisa, 1992
- 41 Mormann W, Brahm M · Makromol Chem, 1989, 190, 631~642
- 42 Mormann W · Polym Prepr, 1989, 30(1), 291~292
- 43 Mormann W, Benadda S, Brahm M · Makromol Chem phys, 1995, 196, 543~552
- 44 Mormann W, Brahm M, Benadda S · Integration of Fundamental Polymer Science and Technology, London, 1991, 5, 219~224
- 45 Mormann W, Brahm M · Polym, 1993, 34(1), 187~194
- 46 Mormann W, Baharifur A · Polym Bulletin, 1990, 24, 413~419
- 47 Mormann W, Brahm M · Macromol, 1991, 24, 1096~1101
- 48 Tanaka M, Nakaya T · Makromol Chem, 1988, 189, 771~776
- 49 Tanaka M, Nakaya T · Makromol Chem, 1989, 190, 3067~3072
- 50 Tanaka M, Nakaya T · J Macromol Sci-Chem, 1989, A26(12), 1655~1660
- 51 Akiyama E, Koide N · Liquid Crystals, 1993, 14(6), 1645~1654
- 52 Koide N, Akiyama M E, Mihara T · Mol Cryst Liq, Cryst, 1994, 254, 283~297
- 53 Szczepaniak B, Frisch K C, Penczek P, et al · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31, 3231
- 54 Penczek P, Frisch K C, Szczepaniak B, et al · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31, 3223
- 55 Tang W M, Farris B J, Macknight W J · Macromol, 1994, 27, 2814~2819
- 56 Wedler W, Tang W M, Winter H H, et al · Macromol, 1995, 28, 512~516
- 57 He X D, Jia X D, Yu X H · J Applied Polym Sci, 1994, 54(2), 207~218
- 58 Sun S J, Hsu K Y, Chang T C · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33(5), 787~796
- 59 Mix R, Gahde J, Goering H, et al · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34, 33~44
- 60 Sun S J, Chang T C · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34, 771~779
- 61 Szczepaniak B, Penczek P, Wolinska-Grabczyk A, et al · Cellular Polymers III Conference Coventry, 1995, April
- 62 Tang W M, Macknight W J, Hsu S L · Macromol, 1995, 28, 4284~4289
- 63 Willner L, He B F, Bram M, Kasfeld R · Intergration of Fundamental Polymer Science and Technology, 4, 220~224
- 64 Benrashid B, Nelson G L · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32, 1847~1865
- 65 Papadimitrakopoulos E, Kantor S W, Macknight W J · Polym Prepr, 1990, 31(1), 486~487
- 66 Mormann W, Rohwer H, Brahm B · Polym Prepr, 1993, 34(2), 741~742

Research and Development of Liquid Crystalline Polyurethanes

Lian Yanqing, Li Mingqi, Liu Deshan

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Summary The research and development of liquid crystalline polyurethanes were reviewed, the synthesis, properties and influences of liquid crystalline polyurethanes were concluded, then author's works was introduced and the development tendencies of liquid crystalline were advanced.

Key words Liquid crystalline polyurethane, Liquid crystal, Synthesis, Substitute effect, H-bond effect

世界高分子大会中的几个学术闪光点

第 37 届国际高分子学术讨论会 (Marco '98) 于 7 月 12~17 日在澳大利亚黄金海岸召开。按 IUPAC Macromolecular Division 的决定, 从本届起, 国际高分子界的这一传统学术盛会又被冠以 "世界高分子大会" (World Polymer Congress) 的名称。本届大会学术报告精彩纷呈。作为参加者, 只能听到其中一小部分, 现就印象最深的几个, 作简要介绍。

美国 Illinois 大学的 S. Stupp 有关自组织超高分子膜的报告引起强烈反响。报告综述通过分子设计、合成和组装技术将含有疏水、亲水、功能、可聚合等特性的部分化学结合、分子间结合, 组装为各种复杂但高度规整结构的薄膜材料, 其结构还可通过其后的聚合反应予以固定。作成了两表面分别具有疏水性和亲水性的带状膜, 具有非线性光学和压电特性。近来又将具有光发射、离子电导和电子给体特性的部分组装为有序膜。难能可贵的是, 这类高度规整化和功能化的组装膜的分子结构并不十分复杂, 其成功全在于分子设计之巧妙和组装技术的应用 (Science 276, 384 (1997))。在组装膜方面, 芬兰 Helsinki 大学和荷兰 Groningen 大学合作的成果也十分引人注目。J. Ruokolainen 报告说, 将嵌段共聚物 PS-b-P4VP (聚乙烯基吡啶) 和带羟端基的碳氢长链混合并加入甲基磺酸, 后者通过氢键及质子转移将碳氢长链与 P4VP 嵌段连接起来。如此, 构成了 "结构中有结构" (Structure-in-structure) 的材料, 即 PS 和 P4VP 构成尺寸在 500nm 的层状结构, 而在 P4VP 相内又有与层方向相垂直的碳氢长链构成的小层状 (4nm) 结构, 形成温度敏感的电子电导聚合物新材料 (Science 280, 557 (1998))。

聚电解质、智能凝胶等也是比较集中的主题之一。除俄国 A. Khokhlov 的大会报告外, 英国 Sussex 大学 S. Armes 等工作颇有新意。众所周知, 聚甲基丙烯酰胺类高分子在改变温度或 pH 值时会产生疏水-亲水转变。他们利用基团转移聚合制得一系列不同结构的聚丙烯酰胺的嵌段共聚物。两嵌段物溶于水, 但 N 上的取代基不同 (例 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{Me})_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})_2$)。当升高温度时, 疏水性高的嵌段会聚集而另一嵌段保持溶解, 这是很少数的全用水溶性聚合物形成的胶束结构的例子。

最后, 在高分子合成方面, 活性自由基聚合无疑为最大热点。澳大利亚 E. Rizzardo 的大会报告有一定轰动效应。他报告说, 在一般自由基聚合体系中加入双硫酯类化合物, 通过 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) 机理, 可对多种单体 (包括含有功能基的) 实施活性自由基聚合, 制得不同化学构造的均聚物、嵌段聚合物等。

(江 明)