

PTMG 型热塑性聚氨酯弹性体的变温红外研究

王婉婉¹ 陈红祥^{1,2,*} 赵 丹¹ 代巧丽¹ 周 瑜¹

(1.武汉科技大学化学与化工学院,武汉 430081;

2.湖北师范大学污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室,黄石 435002)

摘 要 以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、1,4-丁二醇(BDO)为原料,无催化剂条件下制备了热塑性聚氨酯,通过红外光谱(FT-IR)、核磁共振谱(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)等方法表征了其结构。通过变温红外光谱研究了温度对聚氨酯中氨基甲酸酯及氢键的影响,结果发现,当温度升高时氢键开始解离,而温度降低时氢键又发生重组;当温度升高到 130℃ 及以上时,氨基甲酸酯有极少量解离,温度降低时又重新形成氨基甲酸酯。热重分析结果表明,热塑性聚氨酯样品热稳定性较好。

关键词 热塑性聚氨酯,氢键,氨基甲酸酯,动态可逆性

Study on variable-temperature IR of PTMG-based thermoplastic polyurethane elastomer

Wang Wanwan¹ Chen Hongxiang^{1,2} Zhao Dan¹ Dai Qiaoli¹ Zhou Yu¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering,Wuhan University of Science and Technology,Wuhan 430081;2.Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis & Reuse Technology (Hubei Normal University),Huangshi 435002)

Abstract Thermoplastic polyurethanes were prepared with diphenylmethane diisocyanate (MDI), polytetramethylene ether glycol (PTMG) and 1,4-butanediol (BDO) without catalysts. Their structures were characterized by fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR),nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and gel permeation chromatography (GPC). The effect of temperature on the urethane and hydrogen bonding in polyurethane was studied by variable-temperature infrared spectroscopy.It was found that hydrogen bonding begins to dissociate with increasing temperature, while the new hydrogen bonding reformed with decreasing temperature, and carbamate dissociates very little with temperature rising to 130℃ and above,while carbamate reformed with decreasing temperature.Thermogravimetric analysis results showed that the thermoplastic polyurethane samples had good thermal stability.

Key words thermoplastic polyurethane,hydrogen bonding,carbamate,dynamic reversibility

聚氨酯是由二异氰酸酯与聚合物二元醇、醇类扩链剂等发生逐步聚合形成的具有氨基甲酸酯重复单元的硬软嵌段型大分子,它作为弹性体广泛应用于智能材料研究^[1-3]。

由于聚氨酯硬段中氨基甲酸酯基团存在氢质子供体,同时也存在羰基氧质子受体,另外,软段中酯羰基或醚键氧也能作为质子受体,因此可形成硬段-硬段间氢键和硬段-软段间氢键。Yilgör 等^[4-5]通过量子力学方法研究了聚氨酯中的氢键,确定了氢键化 N—H 和 C=O 的吸收峰位置。Senich 等^[6]通

过红外光谱研究发现,硬段中 N—H 和 C=O 伸缩振动吸收峰由于氢键缔合而移向低波数,且随温度变化呈现不同特点。Tao 等^[7]和 Meuse 等^[8]通过 FT-IR 研究发现聚氨酯的微相分离行为与氢键类型和氢键化程度相关。Lin 等^[9]通过 FT-IR 研究了热致液晶中氢键化羰基吸收峰特点。上述研究表明,可通过聚氨酯 FT-IR 中 N—H 和 C=O 吸收峰位置及强度的改变来研究氢键随温度的变化,从而揭示其构性关系,但从动态可逆性角度去研究氢键的变化还有待深入。另外,聚氨酯中氨基甲酸酯在催

基金项目:污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室(湖北师范大学)资助项目(PA20170103)

作者简介:王婉婉(1992-),女,硕士研究生,主要从事智能聚氨酯材料研究。

联系人:陈红祥(1974-),男,教授,主要从事高分子材料研究。

剂存在条件下表现出动态的特点^[10],但未见通过变温红外研究无催化剂条件下其动态可逆性的相关报道。

本实验采用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、1,4-丁二醇(BDO)制备热塑性聚氨酯,通过变温 FT-IR 研究温度对聚氨酯氢键和氨基甲酸酯的影响,揭示二者的动态可逆性。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

PTMG1000($M_n=1000$),旭川化学(苏州)有限公司;PTMG2000($M_n=2000$),三菱化学株式会社;PTMG3000($M_n=3000$),韩国 PTG 公司;MDI,锦湖三井化学公司;BDO、甲苯、异丙醇和二正丁胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(Vertex 70 型),德国 Bruker 公司;核磁共振仪(NMR, 600MHz DD2 型),美国 Agilent 公司;Waters-高效液相色谱(HPLC,2690D 型)系统,美国 Waters 公司;同步热分析仪(STA449F3 型),德国 Netzsch 公司。

1.2 PTMG 型热塑性聚氨酯弹性体的制备

采用两步法制备硬段含量为 30% 的聚氨酯弹性体:向烧瓶中加入适量的 PTMG,120℃ 下真空脱水 2h;然后加入计量的 MDI,采用氮气保护,60℃ 反应 3h 直至异氰酸酯(NCO)达到设定含量,即得到聚氨酯预聚体;然后根据 NCO 含量,向预聚体中加入 BDO,60℃ 反应后迅速浇注至准备好的模具中;硫化后脱模,然后 100℃ 再硫化 10h,即得到 PTMG 型热塑性聚氨酯弹性体。其他试样通过改变 PTMG 分子量,依据相似制备方法而得。PTMG 分子量为 1000、2000、3000 时所得试样依次命名为 PU-1、PU-2、PU-3。

1.3 测试仪器和方法

在 Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪上进行 FT-IR 测试。衰减全反射测试扫描范围 4000~600 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} 。透射测试扫描范围 4000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} 。由 Agilent 600MHz DD2 核磁共振仪测定样品的 NMR 谱图,溶剂为氘代二甲基甲酰胺,内标物为四甲基硅烷。样品的分子量及其分布通过 Waters-2690D HPLC 系统测定,采用 Waters-Shodex 345K 柱,Waters-2410 折光指数分析仪, N,N -二甲基甲酰胺为溶剂,流速 0.3 mL/min ,单分散聚苯乙烯作标样。使用 STA449F3 型同步热

分析仪测定样品热稳定性,氮气氛围,从室温升温至 600℃,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯的结构

PTMG 型热塑性聚氨酯中存在氨基甲酸酯和醚氧基团,可形成硬段-硬段间氢键和硬段-软段间氢键。PU 样品的 FT-IR 谱图见图 1。从图中可以看出,氢键化缔合作用使得 $\text{C}=\text{O}$ 分裂成两个吸收峰,1732 cm^{-1} 处归属于自由 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,1708 cm^{-1} 处归属于氢键化 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰;谱图中没有出现 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰,说明 MDI 中的 $-\text{NCO}$ 与 PTMG 和 BDO 中的 $-\text{OH}$ 已完全反应生成了氨基甲酸酯基团。PU-1 样品的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱图如图 2 所示。图 2(a)中 9.4ppm 归属于氨基甲酸酯中亚氨基氢质子的化学位移,图 2(b)中 154ppm 归属于氨基甲酸酯羰基碳的化学位移。通过凝胶渗透色谱测得的 PU 分子量及其分布见表 1。以上结果说明,MDI 与 PTMG、BDO 反应生成了热塑性聚氨酯。

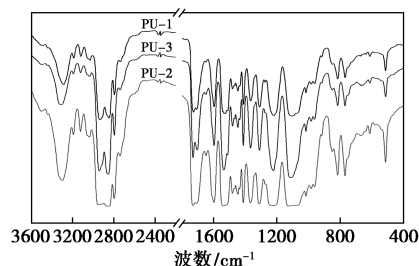


图 1 PU 样品的 FT-IR 谱图

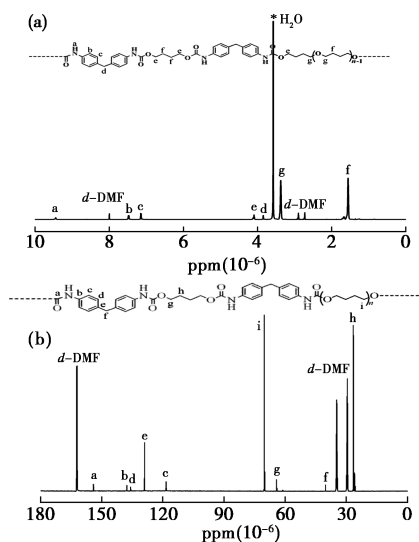


图 2 PU-1 样品的 ^1H -NMR (a) 和 ^{13}C -NMR (b) 谱图

表 1 PU 样品的编号、组成、分子量及其分布

编号	$M_n(\text{PTMG})/$ Da	$m_{\text{PTMG}}/$ g	$m_{\text{MDI}}/$ g	$m_{\text{BDO}}/$ g	$M_n(\text{PU})/$ kDa	多分散 指数
PU-1	1000	70	26.7	3.3	31.0	3.20
PU-2	2000	70	24.4	5.6	31.8	4.41
PU-3	3000	70	23.6	6.4	29.1	4.89

2.2 聚氨酯中氨基甲酸酯的动态可逆性

为了探讨聚氨酯中氨基甲酸酯的动态可逆性,

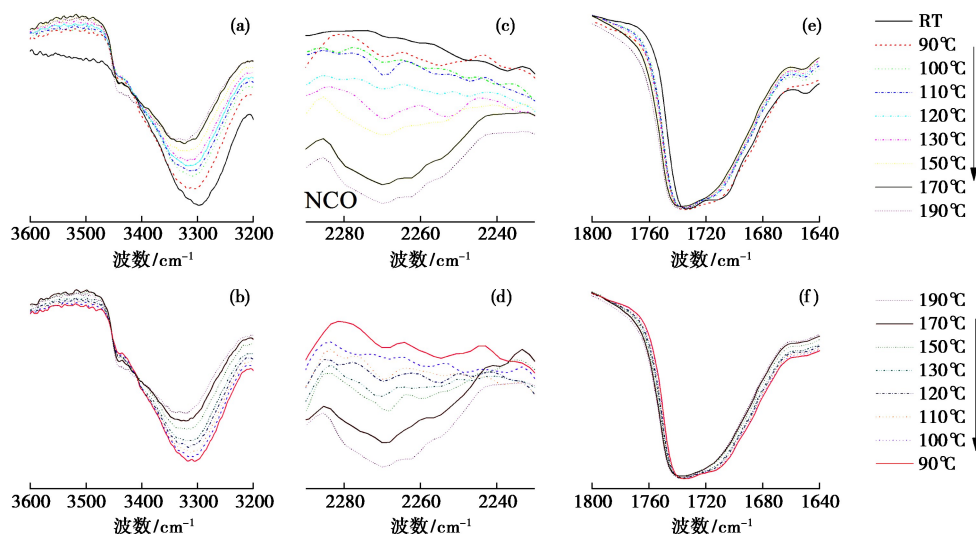


图 3 聚氨酯升温(a、c、e)和降温(b、d、f)过程中吸收峰的变化图

为了定量研究氨基甲酸酯基的解离平衡,以 2942cm^{-1} 处 CH_2 的伸缩振动吸收峰作为内标,不同温度下 NCO 的归一化吸光度见表 2。与 MDI、PTMG、BDO 的混合物(质量比 = 26.7:70.0:3.3)中 NCO 的吸光度相比,可得 PU-1 样品不同温度下 NCO 的归一化浓度,从而计算出氨基甲酸酯解离的程度(见表 2)。由于该反应近似恒容反应,以上归一化浓度近似于平衡浓度,故依据该浓度通过式(1)可以计算不同温度下的平衡常数 K ,通过 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,其斜率乘以气体摩尔常数可得解离吸热为 65.2kJ/mol ,与文献值相近^[11]。

$$K = [\text{OH}][\text{NCO}]/[\text{NHCOO}] \quad (1)$$

式中, K 为平衡常数, M ; $[\text{OH}]$ 为羟基的浓度, M ; $[\text{NCO}]$ 为异氰酸酯的浓度, M ; $[\text{NHCOO}]$ 为氨基甲酸酯的浓度, M 。

由上述分析可以看出,氨基甲酸酯分解为吸热反应,因此升高温度有利于聚氨酯样品中氨基甲酸酯的解离,形成异氰酸酯基团和羟基,而且随着温度继续升高,解离程度进一步增大,故 NCO 和 OH 基团的吸收峰强度逐渐增大;降低温度则有利于异氰

通过衰减全反射红外记录了 PU-1 升温 and 降温过程中的 FT-IR 谱图,将其局部放大可得到图 3,由(a)和(c)可知,由室温升至 190°C 过程中, 3443 和 2270cm^{-1} 处吸收峰逐渐增大,它们分别归属于异氰酸酯、羟基的伸缩振动。从图(b)和(d)中可以看出,随着温度降低, 2270 和 3443cm^{-1} 处吸收峰逐渐减小直至消失。由以上现象推断,聚氨酯在加热过程中存在氨基甲酸酯基的解离平衡,而相邻的氨基甲酸酯间则容易发生可逆交换。

表 2 PU-1 中异氰酸酯的归一化吸收峰及氨基甲酸酯的解离程度

温度/ $^\circ\text{C}$	归一化吸收峰面积	解离程度/%	平衡常数/ 10^{-5}M
110	0.057	0.042	0.038
130	0.093	0.068	0.100
150	0.126	0.093	0.190
170	0.213	0.160	0.530
190	0.346	0.250	1.410

酸酯和羟基的反应,故随着温度降低,NCO 和 OH 基团的吸收峰强度逐渐减小直至消失。

由表 2 可见, 130°C 及以上温度时聚氨酯中存在氨基甲酸酯解离平衡,但解离的程度非常有限。通

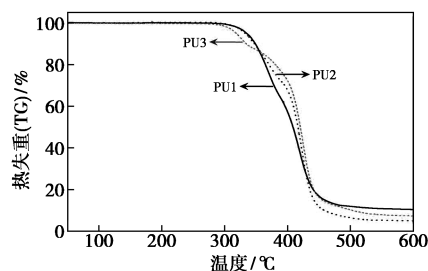


图 4 聚氨酯样品的热重分析曲线

过热重分析曲线(图4)发现,PU-1、PU-2和PU-3的热分解温度均高于300℃,具有较好的热稳定性。因此,130~190℃范围内聚氨酯仍处于固体状态,而其中氨基甲酸酯基团则表现出了动态可逆性。

2.3 聚氨酯中氢键的动态可逆性

样品升温 and 降温过程中的 FT-IR 谱图反映了聚氨酯中氢键的解离平衡(图3)。由图3(e)和(f)可以看出,随着温度的升高,氢键化 C=O 相对于自由 C=O 的伸缩振动吸收峰逐渐减弱;而在降温过程中,氢键化 C=O 相对于自由 C=O 的伸缩振动吸收峰逐渐增强。

为了定量说明氢键化程度的变化,通过 origin 8.0 软件对 C=O 吸收峰进行 Gauss 分峰拟合并计算各峰的面积,再以 2942cm⁻¹ 处的 CH₂ 吸收峰为内标,然后通过公式(2)计算氢键化指数(R)^[12]。

$$R_{\text{C=O}} = \frac{1}{1 + \gamma_{\text{C=O}} A_{\text{free,C=O}} / A_{\text{bond,C=O}}} \quad (2)$$

式中, $A_{\text{free,C=O}}$ 和 $A_{\text{bond,C=O}}$ 分别表示自由 C=O 和氢键化 C=O 的吸光度,单位为 1; γ 为氢键化 C=O 与自由 C=O 的摩尔消光系数比,单位为 1。

不同温度下,氨基甲酸酯 C=O 吸收峰归一化后所得到的氢键化指数见图5。这说明升高至一定的温度,样品本身的氢键会发生断裂,降温后重新组合形成新的氢键,即存在氢键的解离平衡。

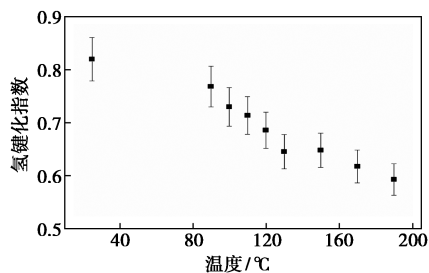


图5 不同温度下聚氨酯中氨基甲酸酯基团的氢键化指数

3 结论

无催化剂条件下,当温度升高至130℃及以上时,聚氨酯中氨基甲酸酯存在着解离,但解离程度小;而温度降低时解离出的NCO与羟基又重新结合成氨基甲酸酯基团,这有助于相邻的氨基甲酸酯发生交换反应。聚氨酯中氢键也随温度升高而解离,温度降低而重组。因此,聚氨酯中氨基甲酸酯和氢键均具有动态可逆性,为其在智能材料领域的应用提供了可能。

参考文献

- [1] Kim S M, Jeon H, Shin S H, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1705145.
- [2] Zheng N, Hou J, Xu Y, et al. Catalyst-free thermoset polyurethane with permanent shape reconfigurability and highly tunable triple-shape memory performance[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6(4): 326-330.
- [3] Matsukizono H, Endo T. Re-workable polyhydroxyurethane films with reversible acetal networks obtained from multifunctional six-membered cyclic carbonates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3): 884-887.
- [4] Yilgör E, Yilgör İ, Yurtsever E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds[J]. *Polymer*, 2002, 43(24): 6551-6559.
- [5] Yilgör E, Yurtsever E, Yilgör İ. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. II. Spectroscopic, thermal and crystallization behavior of polyether blends with 1,3-dimethylurea and a model urethane compound[J]. *Polymer*, 2002, 43(24): 6561-6568.
- [6] Senich G A, MacKnight W J. Fourier transform infrared thermal analysis of a segmented polyurethane[J]. *Macromolecules*, 1980, 13(1): 106-110.
- [7] Tao H J, Meuse C W, Yang X, et al. A spectroscopic analysis of phase separation behavior of polyurethane in restricted geometry: chain rigidity effects[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(24): 7146-7151.
- [8] Meuse C W, Yang X, Yang D, et al. Spectroscopic analysis of ordering and phase-separation behavior of model polyurethanes in a restricted geometry[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(2): 925-932.
- [9] Lin C K, Kuo J F, Chen C Y, et al. Investigation of bifurcated hydrogen bonds within the thermotropic liquid crystalline polyurethanes[J]. *Polymer*, 2012, 53(1): 254-258.
- [10] Zheng N, Fang Z, Zou W, et al. Thermoset shape-memory polyurethane with intrinsic plasticity enabled by transcarbamoylation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(38): 11421-11425.
- [11] Ferrillo R G, Arendt V D, Granzow A H. DSC study of the polyurethane formation from poly(ethylene adipate) and toluene diisocyanate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28(7): 2281-2289.
- [12] Teo L S, Chen C Y, Kuo J F. Fourier transform infrared spectroscopy study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane-urea)s[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(6): 1793-1799.

收稿日期:2018-04-01

修稿日期:2018-05-16