

主链含四重氢键基元聚氨酯的合成与性能*

冯志成 朱 博 姚洪喜 王铭钧 杨晓慧**

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 合成了一种新型含有 UPy(2-ureido-4[1H]-pyrimidone)基团的二羟基化合物,以此二羟基化合物作扩链剂,通过与聚氨酯预聚体进行的扩链反应,制备了一系列主链含 UPy 的聚氨酯(PU-UPy)。傅里叶红外光谱(FTIR)、氢核磁共振(¹H-NMR)等测试结果表明,在聚氨酯主链中确实含有 UPy 链段。同时,热性能及力学性能测试表明,聚氨酯中的 UPy 二聚体会集聚而形成微晶,熔点在 60℃ 附近。在聚氨酯主链中引入 UPy,能大幅提高聚氨酯的力学性能,调整软段的分子量,以及在主链中 UPy 含量可改变聚氨酯弹性体的断裂伸长率和抗张强度。

关键词 UPy, 四重氢键, 超分子化学, 聚氨酯, 扩链剂

近年来,在超分子化学的基础上,通过非共价键制备超分子聚合物得到了越来越多的关注。超分子聚合物的最大特点是连接不同组分的非共价键可以在适当的条件下解离和重组,是一个可逆的过程。而氢键有着方向性,选择性和可逆性,使其成为超分子聚合物中最常用的非共价键连接。Sijbesma 等在 1997 年首先发现了 UPy(2-ureido-4[1H]-pyrimidone)体系^[1]可以通过很强的四重氢键而形成自互补的二聚($K_{\text{dim}} > 6 \times 10^7 \text{ mol/L}^{-1}$, CHCl_3),因其制备方法简单而得到了广泛的应用。从目前研究工作来看,主要集中在以 UPy 官能团作为低聚物的端基进行改性^[2~10],依靠端基 UPy 的二聚来形成直链的超分子聚合物。这种聚合物有着普通聚合物一样的机械性能,而其 UPy 四重氢键可以通过升温^[3]及强极性溶剂^[11]等方式破坏,从而给予这类超分子聚合物优越的加工性能。另一方面,通常的交联化合物一旦形成,就是不可逆的,同时由于交联网络的限制,材料的断裂伸长率也会大幅的下降。而若将 2 个以上的 UPy 官能团引入聚合物的侧链^[12~17]或者主链中^[18~21],可以得到以 UPy 二聚体为物理交联点可逆的超分子交联网络,可在保持聚合物弹性的同时,也提高了其机械强度。

聚氨酯(PU)材料具有原料易得、结构可设计等优点,本文选用聚氨酯作为基体聚合物,合成了一种新型的带有 UPy 官能团的二醇化合物,用这种二醇作为聚氨酯扩链剂,合成了主链上含有

UPy 链段的新型结构的聚氨酯,并考察了不同软段分子量对其性能的影响,为设计和研发新型的高机械性能材料提供了一个方向。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚四氢呋喃二醇(PTMG)购自 Dupont 公司($M_n = 650, 1000, 1400, 2000$);六亚甲基二异氰酸酯(HDI)购自 BASF 公司; α -乙酰丁内酯购自阿拉丁试剂公司; N,N' -羰基二咪唑(CDI),叔丁基二甲基氯硅烷(TBDMSCl)购自上海景颜化工科技有限公司;1,4-丁二醇(BDO),咪唑,碳酸胍,乙醇胺,乙醇, N,N' -二甲基甲酰胺(DMF),冰醋酸,丙酮,氯仿,二丁基二月桂酸锡(DBTL)均购自国药集团化学试剂有限公司。PTMG, BDO 在使用前于 110℃ 真空除水 3 h 以上;氯仿用 0.4 nm 分子筛除水 1 周以上;DMF 加入氢化钙回流后,减压蒸馏,加入 4Å 分子筛保存。

傅里叶红外光谱(FTIR)分析采用美国 Paragon 1000 型红外光谱仪,扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} ;核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析采用美国 Varian 公司 MERCURYplus 400 型核磁共振光谱仪(400 Hz),温度 20℃,采用 DMSO- d_6 和 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标;GPC 测试采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Series 200 型凝胶渗透色谱仪,流动相为 DMF,样品浓度 2 mg/mL,PS 标样。

热失重(TGA)分析采用美国 TA 公司

* 2011-07-06 收稿,2011-09-19 修稿;湖北省自然科学基金(基金号 2000J043)资助项目; ** 通讯联系人,E-mail: xh_yang@sjtu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11185

Q5000IR 型热重分析仪,从 40℃ 升温至 700℃,氮气气氛,升温速率 20 K/min; 示差扫描量热 (DSC) 测试采用美国 TA 公司的 Q2000 型调制型示差扫描量热仪,所有样品 5~10 mg 在消除热历史后,在干燥器中放置 1 个月. 再在 N₂ 氛围下以 10 K/min 从 -80℃ 扫描到 160℃,此为第一次扫描结果. 然后恒温 3 min,再以 10 K/min 从 160℃ 降温至 -80℃. 恒温 3 min,在 N₂ 氛围下以 10 K/min 从 -80℃ 扫描到 160℃,此为第二次扫描结

果.

拉伸性能测试采用英国 Instron 公司的 Instron 4465 型电子万能试验机,试样长 20 mm,宽 4 mm,厚约 1.0 mm,拉伸速率 50 mm/min,室温.

1.2 实验过程

1.2.1 含 UPy 扩链剂的合成

通过五步反应合成含 UPy 扩链剂,其合成路线如图 1 所示.

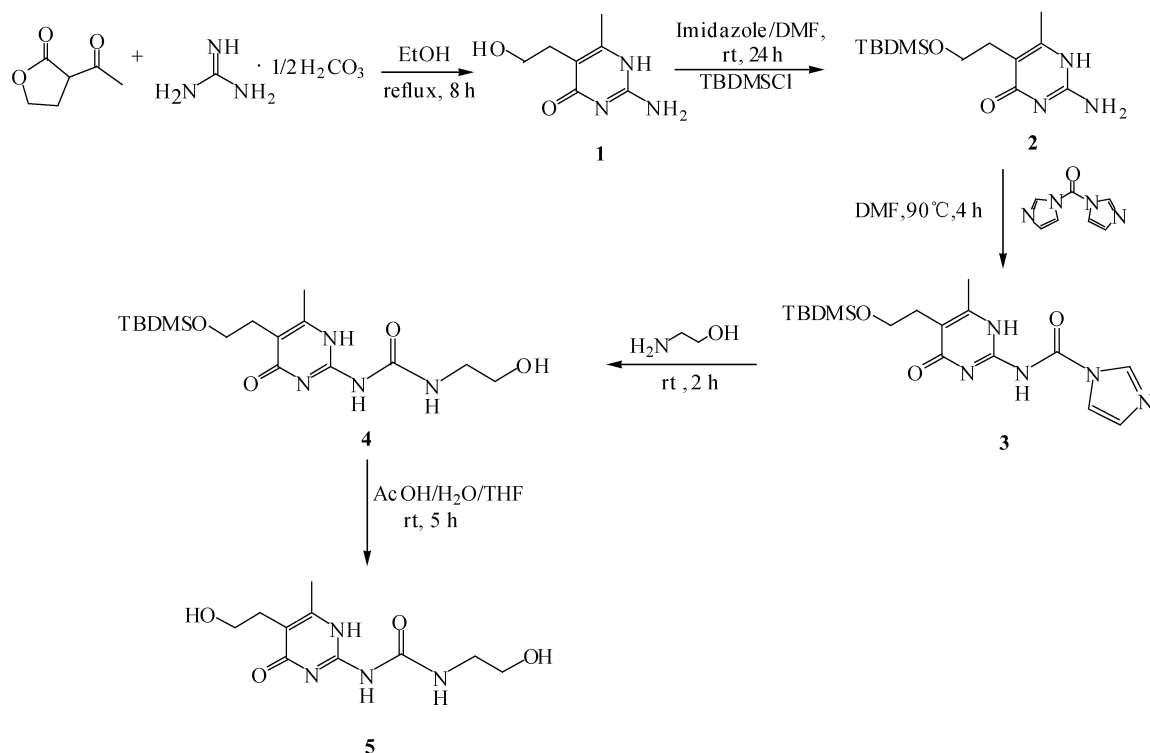


Fig. 1 Synthesis route of PU-UPy chain extender

化合物 1 的合成参照文献[22]取碳酸脒 (0.58 mol), α -乙酰丁内酯 (0.51 mol) 于 1 L 圆底烧瓶中,加入乙醇 500 mL,三乙胺 150 mL,回流 8 h,体系呈浅黄色悬浮液. 反应结束后冷却至室温抽滤,用乙醇洗涤固体产物,真空干燥,得白色固体,64.3 g,产率 65.2%. 其核磁归属 ¹H-NMR (400 Hz, DMSO-d₆): 10.86 (—NH—C(NH₂)=N—); 6.36 (—NH—C(NH₂)=N—); 4.49 (—CH₂—CH₂—OH); 3.34 (—CH₂—CH₂—OH); 2.42 (—CH₂—CH₂—OH); 2.04 (—CO—C(CH₂—CH₂—OH)=C(CH₃)—)

化合物 2 的合成是取化合物 1 (0.30 mol), 咪唑 (0.72 mol), 叔丁基二甲基氯硅烷 (0.36 mol) 于 1 L 圆底烧瓶中,加入 DMF 610 mL,氮气保护下室温悬浮反应 24 h. 抽滤反应产物,再依次用少

量 DMF,大量水和丙酮洗涤. 真空干燥,得白色固体 69.1 g,产率 81.2%. 其核磁归属 ¹H-NMR (400Hz, DMSO-d₆): 10.66 (—NH—C(NH₂)=N—); 6.24 (—NH—C(NH₂)=N—); 3.53 (—CH₂—CH₂—O—); 2.45 (—CH₂—CH₂—O—); 2.04 (—CO—C(CH₂—CH₂—O—)=C(CH₃)—); 0.82 (—O—Si(CH₃)₂—C(CH₃)₃); 0.0 (—O—Si(CH₃)₂—C(CH₃)₃)

化合物 3 的合成是取化合物 2 (0.24 mol), N,N'-羰基二咪唑 (0.36 mol) 于 1 L 圆底烧瓶中,加入 DMF 480 mL,于氮气保护下 90℃ 反应 4 h,悬浮液随着反应的进行逐渐变为棕色溶液. 反应结束后,冷却至室温,有部分产物析出,往体系中加入 1.5 L 丙酮作为沉淀剂,过夜. 抽滤产物,再用丙酮洗涤. 30℃ 真空干燥,得白色针状晶体

79.9 g, 产率 88.1%. 其核磁归属 $^1\text{H-NMR}$ (400 Hz, CDCl_3): 13.50 ($-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}-)=\text{N}-$); 12.21 ($-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}-\text{CO}-)=\text{N}-$); 8.86 ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CH}=\text{N}-$); 7.64 ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-$); 7.04 ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-$); 3.79 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 2.69 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 2.47 ($-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 0.86 ($-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.01 ($-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

化合物 4 的合成是取化合物 3 (0.19 mol), 乙醇胺 (0.29 mol) 于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 THF 300 mL, 体系在约 10 min 后变为无色透明溶液, 室温下反应持续 2 h. 用旋转蒸发器浓缩反应产物, 加入 400 mL 蒸馏水沉淀, 抽滤, 水洗, 于 70℃ 真空干燥, 得白色固体 63.6 g, 产率 83.7%. 其核磁归属 $^1\text{H-NMR}$ (400 Hz, $\text{DMSO}-d_6$): 11.57 ($-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}-)=\text{N}-$); 9.60 ($-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}-\text{CO}-)=\text{N}-$); 7.41 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 4.78 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.59 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 3.44 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.18 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 2.52 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 2.18 ($-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 0.81 ($-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.0 ($-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

化合物 5 (UPy 扩链剂) 的合成是取化合物 4 (0.034 mol) 于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 THF 25 mL, 蒸馏水 25 mL, 醋酸 65 mL, 室温反应 5 h. 体系先变为无色透明溶液, 约 1 h 后有白色沉淀析出. 反应结束后抽滤, 依次用大量水和少量乙醇洗涤. 真空干燥, 得白色固体产物 7.47 g, 产率 85.0%. 此即为两端含有羟基的 UPy 扩链剂, 其核磁谱图如

其核磁归属 $^1\text{H-NMR}$ (400 Hz, $\text{DMSO}-d_6$): 11.45 ($-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}-)=\text{N}-$); 9.54 ($-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}-\text{CO}-)=\text{N}-$); 7.48 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 4.79 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 4.55 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.44 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 3.18 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 2.49 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 2.15 ($-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)-$);

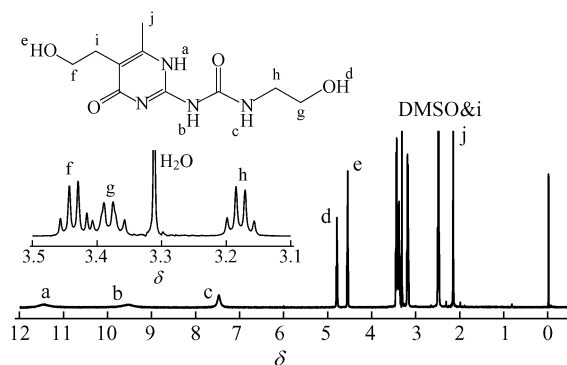


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of UPy chain extender (compound 5)

1.2.2 主链含 UPy 聚氨酯 (PU-UPy) 的合成

用 DMF 作溶剂, 摩尔比为 2:1 的 HDI 和 PTMG, 催化剂 DBTL (0.1%) 在 N_2 保护下 80℃ 反应 3 h 左右. 取样用甲苯-二正丁胺法测定体系中 NCO 基团含量, 然后将 UPy 扩链剂按 NCO/OH 物质的量比 1:1 进行投料, 补加 DMF, 0.1% 的 DBTL, 80℃, N_2 保护下进行扩链反应, 以红外 2270 cm^{-1} 处 NCO 吸收峰消失为反应终点. 待产物冷却, 在搅拌下将溶液慢慢倒入 500 mL 甲醇中沉淀得到产物, 真空干燥.

采用同样方法选用不同分子量 PTMG ($M_n = 650, 1000, 1400, 2000$) 作为软段合成了 4 种在主链含 UPy 的聚氨酯, 分别记为 PU-UPy650、PU-UPy1000、PU-UPy1400、PU-UPy2000. 合成示意图如图 3.

1.2.3 主链含 UPy 聚氨酯薄膜的制备

UPy 在氯仿中有很高的自聚常数, 为达到理想的自组装效果, 本文选用氯仿作为成膜溶剂.

取 10 g 左右 PU-UPy 溶于 200 mL 氯仿, 室温机械搅拌 12 h 使其充分溶解, 溶液黏度非常大, 这也暗示了 UPy 基团两两自聚交联网络的形成. 将溶液倒在四氟乙烯盘中, 盖上带孔玻璃盖, 于通风橱中挥发走大部分溶剂, 50℃ 真空干燥除去剩余溶剂, 即得聚氨酯膜.

2 结果与讨论

2.1 主链含 UPy 聚氨酯的结构表征

取 PU-UPy1400 为代表, 进行红外以及核磁测试, 对主链含 UPy 的聚氨酯结构进行表征.

图 4 为主链含 UPy 聚氨酯以及 UPy 扩链剂的红外谱图对比.

从扩链剂的红外谱图中可以看出 3100 ~ 3500 cm^{-1} 之间有一系列的吸收峰, 对应于化合物

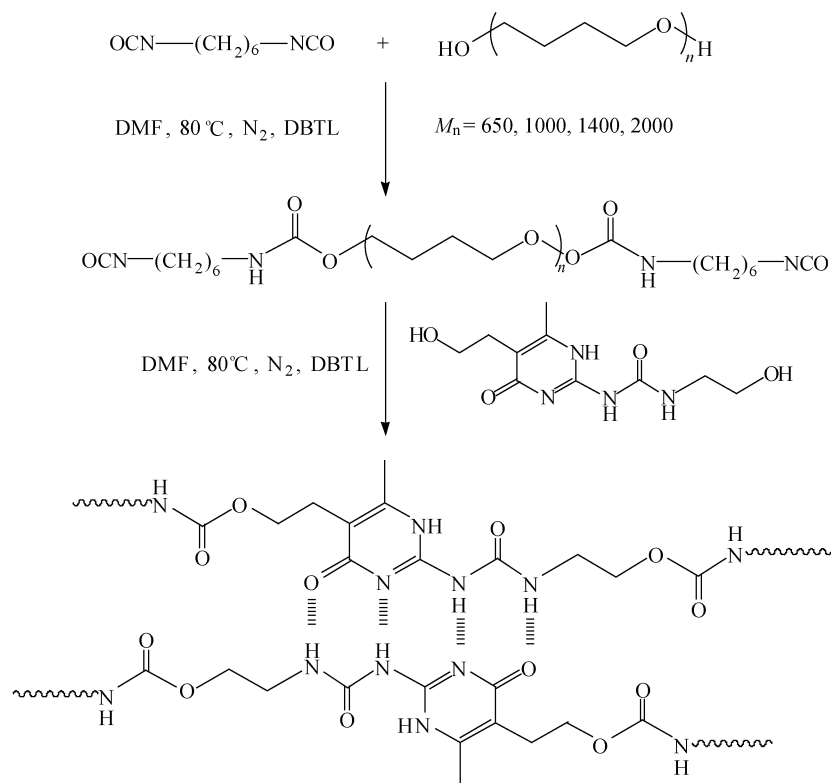


Fig. 3 Synthesis route of PU-UPy

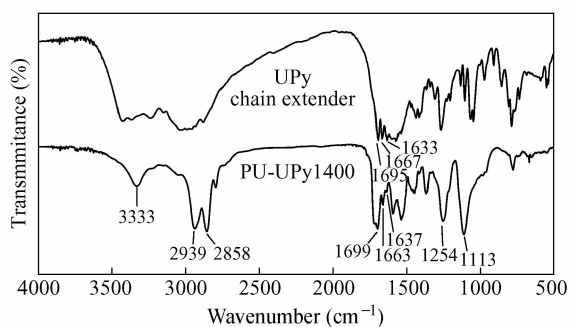


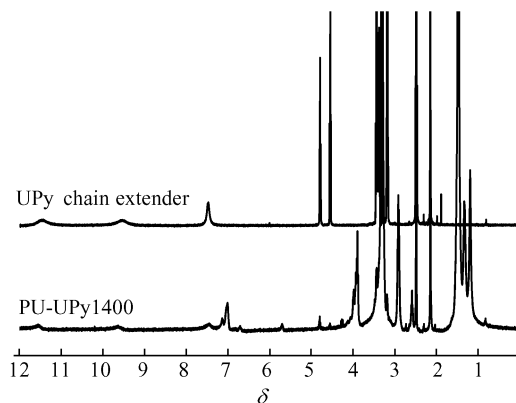
Fig. 4 FTIR spectra of UPy chain extender and PU-UPy1400

中一系列的活泼氢(两个羟基一个脲基一个环上NH),而1695, 1667 cm^{-1} 则是化合物**5**中非氢键化与氢键化的脲羰基的吸收峰,1633 cm^{-1} 则是异嘧啶酮环上羰基的吸收峰。

而从聚氨酯的红外谱图中可以看出,3333 cm^{-1} 的吸收峰是新生成的聚氨酯中氨基甲酸酯NH的吸收峰;2939, 2858 cm^{-1} 的吸收峰是PTMG软段上—CH₂—的不对称和对称伸缩振动峰;1699, 1663 cm^{-1} 是氨酯键以及UPy基团脲基上羰基的吸收峰,1637 cm^{-1} 是UPy基团异嘧啶酮羰基的吸收峰,这与扩链剂羰基部分的红外可以对应,1254 cm^{-1} 对应的是氨酯键N—CO—O的不对称伸缩振动,1113 cm^{-1} 是PTMG软段上C—O—C

的不对称伸缩振动。

图5将PU-UPy1400与UPy扩链剂的核磁谱图进行对比,可以看出,其在 $\delta = 11.55, 9.62$ 以及7.45有着与UPy扩链剂一致的UPy官能团上3种活泼氢的化学位移,而在 $\delta = 7.11$ 和7.01新出现的化学位移对应于聚氨酯中氨基甲酸酯键中的NH, $\delta = 3.98$ 及3.89新出现的化学位移对应于酯亚甲基—COOCH₂的化学位移,同时,原先 $\delta = 4.79, 4.55$ 处羟基化学位移的消失也证明了反应的进行。

Fig. 5 ¹H-NMR spectra of PU-UPy1400 and UPy chain extender

红外分析与核磁分析都表明,通过 UPy 扩链剂上羟基与预聚体中 NCO 的反应,已制得了主链含 UPy 聚氨酯(PU-UPy).

2.2 主链含 UPy 聚氨酯的分子量及其分布

用不同分子量 PTMG 作为聚氨酯软段制备的 4 种 PU-UPy,通过 GPC 测定其分子量,结果如表 1 所示.

Table 1 Molecular weight of PU-UPy

	PU-UPy650	PU-UPy1000	PU-UPy1400	PU-UPy2000
M_n	22700	19100	20600	17800
PDI	2.27	2.05	1.97	2.02

从表 1 可以看出,这一系列 4 种聚氨酯的分子量比较接近(18000 ~ 22000),分子量分布也都在 2 左右. 由于这一体系都是按 UPy 扩链剂: 预聚体摩尔比为 1:1 进行的反应,所以随着软段 PTMG 分子量的逐渐变大,预聚体的分子量也变大,所以在聚氨酯分子量比较接近的情况下,平均每条分子链上含 UPy 官能团的数目随着所用 PTMG 分子量的增加而减少.

2.3 主链含 UPy 聚氨酯的热失重分析

图 6,图 7 及表 2 分别是 PU-UPy 的热失重分析.

主链含 UPy 聚氨酯的热失重曲线与普通的聚氨酯分为硬段软段 2 个失重段有所不同,由于 UPy 结构的不耐温性,PU-UPy 系列都有 3 个主要失重段. 其中第 1 个失重段峰值 $T_{\max 1}$ 在 265℃ 左右,应该主要是 UPy 结构中的脲基以及聚氨酯中氨基酯基的开始分解,这同文献[23] UPy 在 244℃ 左右开始分解的结论相一致. 第 2 个失重段峰值 $T_{\max 2}$ 在 355℃ 左右,应是 UPy 基团中异胞嘧啶环的分解,而第 3 个失重段峰值 $T_{\max 3}$ 在 425℃ 左右,

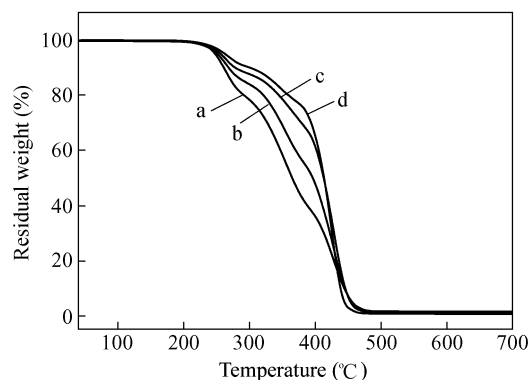


Fig. 6 TGA curves of PU-UPy: (a) PU-UPy650, (b) PU-UPy1000, (c) PU-UPy1400 and (d) PU-UPy2000

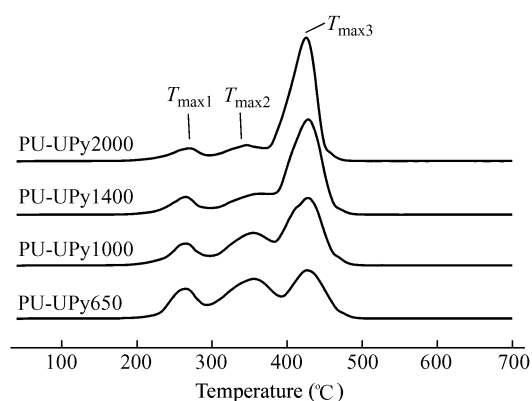


Fig. 7 DTA curves of PU-UPy

这个则对应于软段 PTMG 的分解. DTA 曲线中随着所用软段 PTMG 分子量的增加,UPy 和 HDI 质量分数减少(如表 3 所示), $T_{\max 1}$ 和 $T_{\max 2}$ 的峰减小,而 $T_{\max 3}$ 峰增加也验证了这一结论.

2.4 主链含 UPy 聚氨酯的 DSC 分析

先将所制得的 4 种 PU-UPy 加热到 160℃ 以上,以消除热历史. UPy 的二聚是热可逆的,消除

Table 2 TGA and DTA data of PU-UPy

	PU-UPy650	PU-UPy1000	PU-UPy1400	PU-UPy2000
5% Weight loss (°C)	248	251	256	262
10% Weight loss (°C)	261	268	278	299
50% Weight loss (°C)	365	396	412	413
$T_{\max 1}$ (°C)	264	265	265	270
$T_{\max 2}$ (°C)	356	355	360	348
$T_{\max 3}$ (°C)	427	428	428	425

Table 3 Component weight fraction in PU-UPy

	PU-UPy650	PU-UPy1000	PU-UPy1400	PU-UPy2000
UPy chain extender	20.6%	16.1%	12.8%	9.8%
HDI	27.1%	21.1%	16.9%	13.0%
PTMG	52.3%	62.8%	70.3%	77.2%

热历史的过程是会破坏体系中原有的 UPy 的二聚形成的物理交联点. 并且由于 UPy 官能团限制在聚合物的主链中, 所以将消除完热历史的样品在干燥器中放置 1 个月, 使 UPy 二聚有充分的时间, 然后再将样品进行 DSC 测试, 其结果如图 8、图 9 所示.

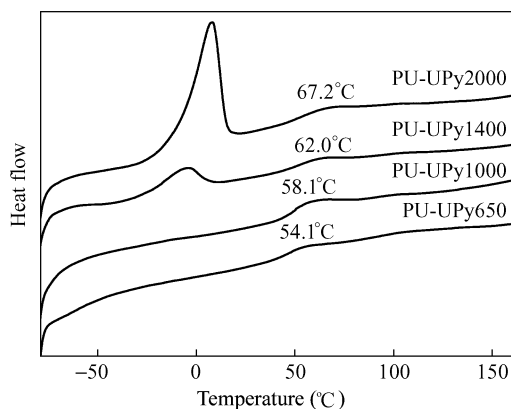


Fig. 8 DSC curves of PU-UPy (1st run)

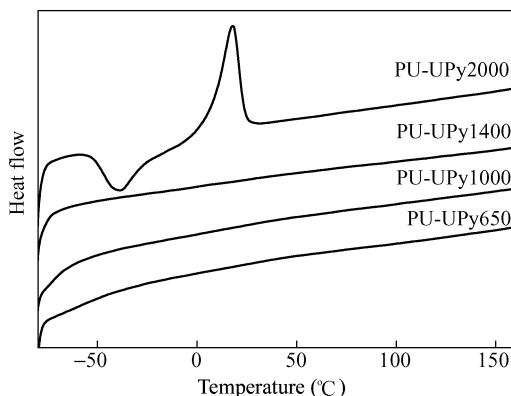


Fig. 9 DSC curves of PU-UPy (2nd run)

图 8 是样品在放置 1 个月后第一次扫描的 DSC 曲线, 可以看到在 60°C 附近, 4 种主链含 UPy 聚氨酯都有一个吸热峰, 这是 UPy 的二聚体^[6], 通过 π - π 相互作用, 以及 UPy 基团附近的氨酯键的氢键的引导作用, 进行横向集聚形成的微晶 (见图 10). 这种微晶的熔点随着软段分子量的增加而增加, 因为软段分子量增加, 聚合物柔顺性增加, 在室温条件下, 主链上的 UPy 官能团更易活动, 易形成二聚体的几率也增加. 同时, 主链柔顺性增加会使得形成的二聚体也易通过前面所述的 π - π 相互作用和氨酯键氢键引导作用进行集聚形成更完善的晶区, 从而熔点升高.

而在 DSC 曲线的较低温段, PU-UPy2000 和 PU-UPy1400 都有一个明显的熔融峰, 而 PU-

UPy1000 和 PU-UPy650 则没有. 这是软段 PTMG 的熔融峰, PU-UPy2000 和 PU-UPy1400 中 PTMG 分子链较长, 所以会在聚氨酯中有一定程度的结晶, 而 PU-UPy1000 和 PU-UPy650 则因为分子链较短而不会结晶.

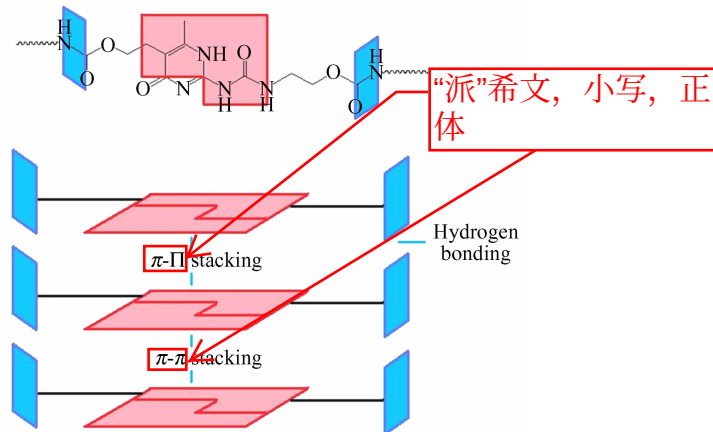


Fig. 10 Schematic drawing of UPy microcrystal

图 9 是主链含 UPy 聚氨酯在第一次扫描后, 以 10 K/min 的速度降温至 -80°C, 然后再升温的第二次扫描结果. 从图中可以看到, 所有样品的 UPy 晶区的熔融峰都没有出现, 这是因为虽然 UPy 的二聚以及晶区的形成是热可逆的, 但是打乱后使 UPy 二聚再进一步集聚形成微晶, 由于主链含 UPy 聚氨酯本体黏度大, 分子链相互作用强, 链段运动很慢, 这个过程会很长, 所以二次扫描中观察不到 UPy 晶区的熔融峰, 只有 PU-UPy2000 在 -40°C 左右有个 PTMG 的冷结晶放热峰.

2.5 主链含 UPy 聚氨酯的力学性能

图 11 是 4 种主链含 UPy 聚氨酯的应力应变曲线, 其具体数据如表 4 所示. 如选用 PTMG ($M_n = 1400$) 和 HDI 而以 1,4-丁二醇 (BDO) 作为扩链剂制备聚氨酯 ($M_n = 20000$ 左右) 作为参照, 其断

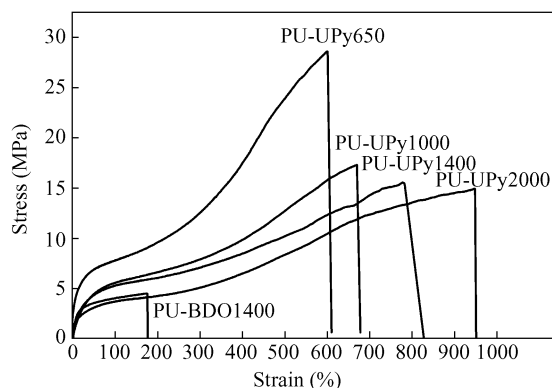


Fig. 11 Stress-Strain curves of PU-UPy

裂伸长率和断裂强度都要低许多,说明 UPy 官能团的引入可以大大提高聚氨酯的力学性能. 主链含 UPy 聚氨酯随着所用软段分子量的增加,断裂强度逐渐减小,而断裂伸长率逐渐增大. 这是因为 PTMG 中有很多的醚键,随着软段分子量的增加,聚合物柔顺性就越好,所以断裂伸长率越大. 而这 4 种含 UPy 聚氨酯的分子量接近,随着软段分子量增加,则平均每条主链上的 UPy 官能团个数减少,如此体系中 UPy 二聚体以及微晶区间也会减

少. 因为 UPy 缔合相当于物理交联,破坏 UPy 之间的四重氢键,以及 UPy 之间的 π - π 相互作用需要吸收额外的能量,所以软段分子量小,强度变大(选用伸长率为 500% 时作比较),特别是选用分子量为 650 的 PTMG 作为软段的合成的分子量仅为 23000 的 UPy650 的断裂强度更是达到了 28.6 MPa. 而主链含 UPy 聚氨酯的弹性主要是由 PTMG 柔性软段所决定的,软段分子量越大,其弹性就越大.

Table 4 Tensile testing data of PU-UPy

	PU-UPy650	PU-UPy1000	PU-UPy1400	PU-UPy2000	PU-BDO1400
Strain(%)	600	670	781	949	167
Stress (MPa)	28. 6	17. 3	15. 5	14. 9	4. 8
Stress-500% (MPa)	24. 0	12. 8	10. 2	8. 4	—

同时,还可以看出这 4 种主链含 UPy 聚氨酯的拉伸曲线呈现典型的 S 型拉伸曲线,这是因为主链含 UPy 聚氨酯在拉伸的过程中,那些未形成二聚体的单个的 UPy 官能团,受到定向外力的作用重新规整的排列所导致的,在拉伸的后期所有四种主链含 UPy 聚氨酯都出现了应力发白的现象,这亦对材料的强度做出了贡献,且随着 UPy 在主链中含量的上升,这种现象就愈明显,如图 12 所示.

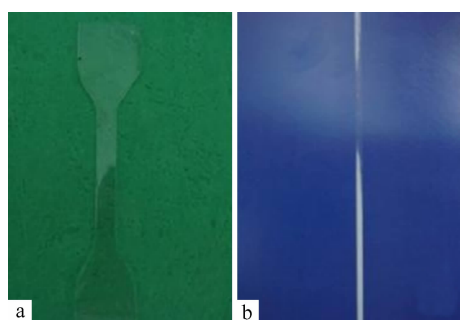


Fig. 12 Picture of UPy650 tensile testing sample
(a) before testing and (b) 500% strain

3 结论

通过五步合成步骤制得了一种新型的含有 UPy 基团的二羟基化合物. 并以此二羟基化合物作为扩链剂,对用 HDI 作为硬段,不同分子量的 PTMG 作为软段的聚氨酯预聚体进行了扩链反应,制备出了一系列主链含 UPy 链段的新型结构的聚氨酯弹性体. FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 以及 GPC 测试表明,UPy 官能团被成功地引入到聚氨酯中. 以 TGA 测试对主链含 UPy 的聚氨酯的热分解性能进行了表征. 而 DSC 测试表明在主链含 UPy 的聚氨酯中,有 UPy 二聚体集聚的微晶存在,其熔点在 60°C 附近,并随着软段分子量增加而升高,这个微晶形成的过程是比较缓慢的. 拉伸测试表明在聚氨酯主链中引入 UPy 基团,能大幅提高聚氨酯的力学性能,随着软段分子量的增大,主链中 UPy 含量降低,聚氨酯强度会下降,但断裂伸长率会提高.

REFERENCES

- 1 Sijbesma R P, Beijer F H, Brunsveld L, Folmer B J B, Hirschberg J H K, Lange R F M, Lowe J K L, Meijer E W. Science, 1997, 278: 1601 ~ 1604
- 2 Folmer B J B, Sijbesma R P, Versteegen R M, van der Rijt J A J, Meijer E W. Adv Mater, 2000, 12: 874 ~ 878
- 3 Yamauchi K, Kanomata A, Inoue T, Long T E. Macromolecules, 2004, 37: 3519 ~ 3522
- 4 Yamauchi K, Lizotte J R, Hercules D M, Vergne M J, Long T E. J Am Chem Soc, 2002, 124: 8599 ~ 8604
- 5 Kautz H, van Beek D J M, Sijbesma R P, Meijer E W. Macromolecules, 2006, 39: 4265 ~ 4267
- 6 Botterhuis N E, van Beek D J M, van Gemert G M L, Bosman A W, Sijbesma R P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46: 3877 ~ 3885
- 7 van Beek D J M, Gillissen M A J, van As B A C, Palmans A R A, Sijbesma R P. Macromolecules, 2007, 40: 6340 ~ 6348
- 8 van Beek D J M, Spiering A J H, Peters G W M, Nijenhuis K, Sijbesma R P. Macromolecules, 2007, 40: 8464 ~ 8475

- 9 Folmer B J B, Cavini E, Sijbesma R P, Meijer E W. *Chem Commun*, 1998, 1847 ~ 1848
- 10 Tang Liming(唐黎明), Wang Yu(王宇), Qiu Yipeng(邱义鹏), Guan Shiyu(关士友). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2009, (1): 93 ~ 96
- 11 Celiz A D, Scherman O A. *Macromolecules*, 2008, 41: 4115 ~ 4119
- 12 Yamauchi K, Lizotte J R, Long T E. *Macromolecules*, 2003, 36: 1083 ~ 1088
- 13 Li J H, Viveros J A, Wrue M H, Anthamatten M. *Adv Mater*, 2007, 19: 2851 ~ 2855
- 14 Zhu Y, Hu J L, Liu Y J. *Eur Phys J E*, 2009, 28: 3 ~ 10
- 15 Foster E J, Berda E B, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6964 ~ 6966
- 16 Berda E B, Foster E J, Meijer E W. *Macromolecules*, 2010, 43: 1430 ~ 1437
- 17 Cao Y, Wang Y, Li B T, Wang Y, Tang L M. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(6): 764 ~ 774
- 18 Söntjens S H M, Renken R A E, van Gemert G M L, Engels T A P, Bosman A W, Janssen H M, Govaert L E, Baaijens F P T. *Macromolecules*, 2008, 41: 5703 ~ 5708
- 19 Guan Z B, Roland J T, Bai J Z, Ma S X, McIntire T M, Nguyen M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2058 ~ 2065
- 20 Kushner A M, Gabuchian V, Johnson E G, Guan Z B. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 14110 ~ 14111
- 21 Kushner A M, Vossler J D, Williams G A, Guan Z B. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8766 ~ 8768
- 22 Gangjee A, Yu J M, McGuire J J, Cody V, Galitsky N, Kisliuk R L, Queener S F. *J Med Chem*, 2000, 43: 3837 ~ 3851
- 23 Gordon A, Martin B. *Mat Scie Eng C*, 2001, 18: 45 ~ 49

SYNTHESIS AND PERFORMANCE OF POLYURETHANE WITH QUADRUPLE HYDROGEN BOND UNITS

Zhi-cheng Feng, Bo Zhu, Hong-xi Yao, Ming-jun Wang, Xiao-hui Yang

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240*)

Abstract A new kind of supramolecular polymer can be obtained through hydrogen bond interactions of UPy (2-ureido-4[1H]-pyrimidone) units. So it is a new method of polymer modification. Inspired by this, a new kind of polyurethane with UPy units in the main chain was designed. A novel polyurethane chain extender containing UPy units was synthesized through five steps. UPy units were introduced into the main chain of the polyurethane through reacting OH groups with the NCO groups in the prepolymer. The structure was characterized by FTIR and ¹H-NMR. The thermal testing results showed that the UPy units aggregated to form microcrystals which melted around 60°C in the polyurethane. The polyurethane with UPy units in the main chain showed greatly improved mechanical performances compared to the non-UPy counterpart in the tensile testing. The breaking strength was up to 28.6, 17.3, 15.5, 14.9 MPa by using PTMG650, 1000, 1400, 2000 as the soft segment. UPy content in the PU can be adjusted through changing the molecular weight of the soft segment to get PU elastomers with proper performance.

Keywords UPy, Quadruple hydrogen bond, Supramolecular chemistry, Polyurethane, Chain extender