

聚醚氨酯红外 N—H 伸缩振动谱带分析*

王盈康 李玄

(北京大学化学系,北京) (中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

通过快速淬火实验,直接观察到聚醚氨酯中由硬段 N—H 基与软段—O—形成氢键的 N—H 伸缩振动谱带位于约 3295cm^{-1} ,低于与硬段本身 C=O 形成氢键的 N—H 伸缩振动谱带(约 3330cm^{-1})。这两种氢键键连的 N—H 伸缩振动谱带的位置从聚醚氨酯-四氢呋喃溶液的红外光谱得到证实。在此基础上讨论了三种聚醚氨酯试样的红外光谱中 N—H 伸缩振动谱带的差异。

关键词 聚醚氨酯、多嵌段共聚物、微相分离、红外光谱、氢键

对于聚醚氨酯,硬段的 N—H 基可与硬段微区中硬段本身的 C=O 形成氢键,也可与软段介质中软段的一 O—形成氢键。前者代表微相分离;后者则代表微相混合。因为 N—H⋯—O—的氢键表示存在着硬段与软段相混合的分散相^[1]。N—H 和 C=O 伸缩振动的位置和强度对于所形成的氢键的强度和特性是极为敏感的^[2,3]。一般说来,非氢键的 N—H 伸缩振动位于 3450cm^{-1} ,而氢键的 N—H 伸缩振动位于 3320cm^{-1} 左右,其准确位置取决于氢键强度即其距离、几何形状与电子云分布。硬段的 N—H 和硬段本身的 C=O 可以形成氢键(在硬段微区或界面相),也可以和软段的一 O—形成氢键;而聚醚氨酯中 3450cm^{-1} 的非氢键的 N—H 伸缩振动谱带极弱说明硬段中绝大部分 N—H 基都是氢键键连的(虽然前者的吸光系数也比后者小得多^[6])。这两种氢键的比例表示微相分离/微相混合的程度。由于两种氢键强度的差异,它们应位于不同的频率。然而,形成氢键后, N—H 伸缩振动谱带变宽,而且由于 N—H 伸缩振动的基频与酰胺基振动合频的 Fermi 共振相互作用^[4,5]在较低的波数处存在着,通常观察到的 N—H 伸缩振动都是一个较宽的谱带。在聚醚氨酯中,对应于和 C=O 及—O—所形成的不同强度氢键的不同频率的 N—H 伸缩振动未曾直接地观察到^[6,7]。Coleman 等在升高温度时测定了 N—H 伸缩振动谱带的变化。虽然升高温度时体系中硬段与软段的微相混合增加^[8],但由于 N—H⋯O=C 和 N—H⋯—O—氢键在升温时都发生解离,仍然无法直接观察到两种氢键 N—H 伸缩振动谱带的差别。因此,文献中普遍应用酰胺-I 谱带而不是 N—H 伸缩振动谱带来分析聚醚氨酯的微相分离。

本工作根据在升温时,聚醚氨酯的微相混合程度增加^[8],采用将聚醚氨酯的硬段微区

* 1987 年 8 月 1 日收到。

“熔融”的办法破坏大多数硬段本身的 $N-H \cdots O=C$ 氢键而获得硬/软段混合的 $N-H \cdots O-H$ 氢键;然后迅速淬火,将高温时微相混合的状态“冻结”,而高温时解离的 $N-H \cdots O-H$ 氢键在室温以下又重新形成,因而成功地在室温下直接观察到了与软段的一 $O-H$ 形成氢键的 $N-H$ 伸缩振动谱带。此结果从聚醚氨酯-四氢呋喃 (THF) 溶液的红外光谱上也得到了证实。

实 验 部 分

本工作采用的聚醚氨酯试样,是由溶液一步法或两步法聚合得到的(见表1)^[9,10];硬段为 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和扩联剂丁二醇 (BD), 软段为聚四氢呋喃 (PTMO), 其分子量为 1000。

表 1 溶液法合成聚醚氨酯试样的化学组成

样 品	MDI/BD/PTMO	MDI (wt%)	硬段重量百分数	硬段中平均 MDI 单元数
PU ₁ 两步法	2/1/1	30	0.35	2
PU ₂ 一步法	2/1/1	30	0.35	2
PU ₃ 两步法	5/4/1	48	0.60	5

红外光谱是在 IBM-98 和 Bruker-113V FTIR 仪上获得的。分辨率为 2cm^{-1} 并用 200 次扫描以获得满意的信噪比。

一般聚醚氨酯试样系将聚醚氨酯 PU₁, PU₂ 或 PU₃ 的 DMF 溶液滴在 KBr 片上,缓慢蒸发后在真空烘箱中室温干燥,然后升温至 40°C 继续干燥两星期。淬火实验用的聚醚氨酯系将其 DMF 溶液滴在氯化银圆片,在真空烘箱中 40°C 干燥两星期后将涂有样品薄膜的氯化银片置于特定设计制作的样品架上,利用该样品架与温度控制装置可对样品进行升温及用液氮快速淬火(可在 20 秒内将试样从 120°C 淬火至 -70°C),测量温度范围为 $-100-200^\circ\text{C}$,温度波动可控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内。

配制重量百分浓度约为 0.7% 的聚醚氨酯 PU₂ 的 THF 溶液,以获得该溶液的谱图。

结 果 与 讨 论

图 1 是表 1 中三个聚醚氨酯试样的 $N-H$ 伸缩振动谱,其中 3450cm^{-1} 处的非氢键键连的 $N-H$ 谱带极弱,表明几乎全部 $N-H$ 基都与 $C=O$ (硬段)或 $-O-$ (软段)形成氢键。当然,还应注意到,未形成氢键键连的 $N-H$ 伸缩振动谱带比氢键键连 $N-H$ 伸缩振动谱带的吸光系数小很多;而且氢键键连的 $N-H$ 伸缩振动谱带的吸光系数与频率有密切关系^[6],所以非氢键键连的 $N-H$ 谱带的定量观察是较难的。对于两步溶液聚合的试样,硬段含量较高的 PU₃ (含硬段 60wt%) 的氢键键连的 $N-H$ 伸缩振动谱图(图 1c)比硬段含量较低的 PU₁ (35wt%) (图 1a) 窄,并位于较高频率处。而硬段含量与 PU₁ 相同,但溶液一步法聚合得到的 PU₂,其氢键键连 $N-H$ 伸缩振动谱带(图 1b)却与 PU₃ 相似而与 PU₁ 不同。从酰胺-I 谱带分析可知,PU₁ 比 PU₂ 及 PU₃ 的硬段微相混合程度较高^[22];因而 PU₁ 的 $N-H$ (硬段)与 $-O-$ (软段)形成氢键的比例较 PU₂ 及 PU₃ 高。因此,似乎可以说,与醚键的氧原子形成氢键的 $N-H$ 伸缩振动比与羰基的氧原子形成氢键

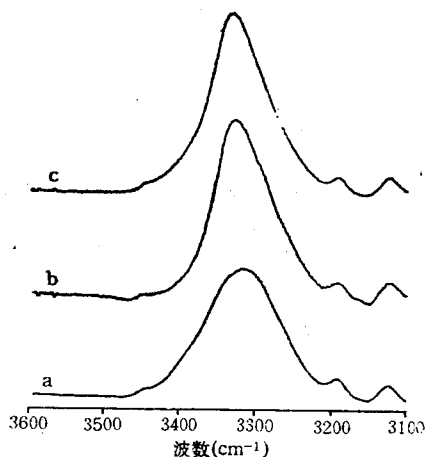


图1 聚醚氨酯 PU₁(a)、PU₂(b) 和 PU₃(c) 的 N—H 伸缩振动谱带

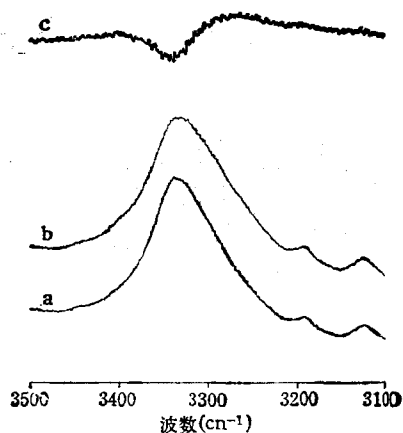


图2 不同热历史的聚醚氨酯 PU₃ 的 N—H 伸缩振动谱带及其差减谱带

的 N—H 伸缩振动频率位于较低频率处。这三个试样的氢键键连的 N—H 伸缩振动谱带形状和频率的差异正是由 N—H···O—氢键和 N—H···O=C 氢键的比例的差异造成的。

已经知道,聚醚氨酯在升温时,软/硬段的微相混合程度增加^[8],也即 N—H 和 —O— 形成氢键的机会增加而与 C=O 形成氢键的机会下降。如果很快冷却,这种增加微相混合的状态可暂时被冻结起来,然后随着时间的延长,又逐渐恢复至原来微相分离的程度。图 2 是 PU₃ 在加热前, 25℃ 时的 N—H 伸缩振动谱带(图 2a); 试样加热至 180℃, 并保持 10 分钟,然后在空气中较快冷却至 25℃ 时的 N—H 伸缩振动谱带(图 2b) 以及它们的差示光谱(图 2c, 等于图 2b 减图 2a)。由差示光谱可见,聚醚氨酯在增加软/硬段微相混合时,其氢键键连的 N—H 伸缩振动谱带向低频处移动,也表明了与 —O— 氢键键连的 N—H 伸缩振动谱带位于与 C=O 氢键键连的 N—H 伸缩振动谱带的低频一侧,与图 1 的结果是一致的。

为了更直接观察和比较与 —O— 及 C=O 形成氢键的 N—H 伸缩振动谱带的差异,将试样 PU₂ 在氯化银圆片上制成薄膜,升温至试样呈现较高程度的微相混合后,迅速用液氮将氯化银淬火至 -40℃,并用沸腾的液氮气体保持在 -40℃。在此温度时,软、硬段均无足够的能量运动以恢复微相分离;因此,高温时获得的微相混合状态便被“冻结”起来。在升高温度使链段获得足够的能量运动后,微相分离才再发生。为了排除温度变化对观察 N—H 伸缩振动谱带位置所带来的影响,将淬火后的试样迅速升温并恒定在某一特定温度。在此温度时,软段获得足够的热运动能量可以发展微相分离;但温度又不能太高,以便观察相分离过程随时间的发展。显然,此温度与体系中软段的玻璃化温度密切相关。从我们以前的实验得知,聚醚氨酯体系微相分离过程主要在 0—50℃ 之间发展^[13],因此我们选择在 10℃ 观察聚醚氨酯体系微相分离程度随时间的变化。图 3 为 PU₂ 从 170℃ 淬火至 -40℃ 后迅速升温并保持在 10℃,观察酰胺-I 谱带(图 3A)和 N—H 伸缩振动谱带(图 3B) 随时间的变化。由于 PU₂ 的熔点较高,但又要防止热降解,因此只升温至

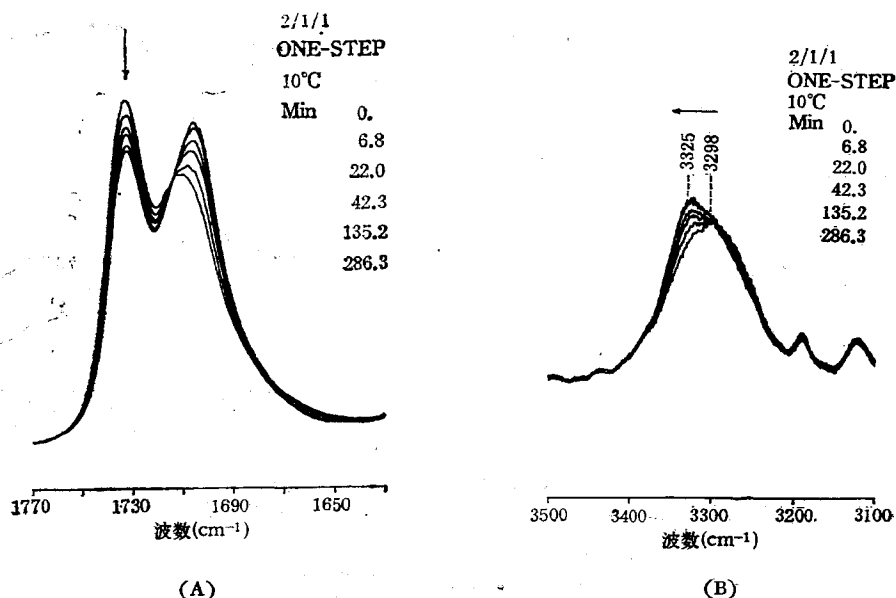


图3 聚醚氨酯 PU_2 从高温淬火后在 10°C 时红外谱带随时间的变化(箭头表示时间延长的方向)

(A) 酰胺-I 谱带 (B) N—H 伸缩振动谱带

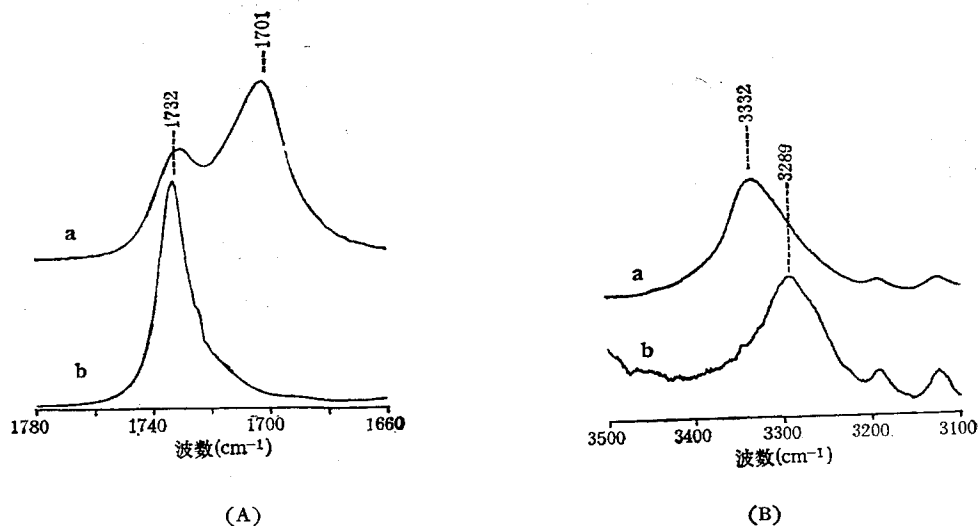


图4 聚醚氨酯 PU_2 薄膜(a)和 THF 溶液(b)的红外谱图

(A) 酰胺-I 谱带 (B) N—H 伸缩振动谱带

170°C 。从图 3A 可见,由 170°C 迅速淬火至 -40°C 然后迅速升温至 10°C 后立即扫描的酰胺-I 谱带中, 1702cm^{-1} 组分仍有相当的比例。说明 170°C 时, PU_2 还保持了相当程度的微相分离而没有较充分地混合。但是,从图 3A 仍然清楚可见,恒定在 10°C 时,随时间的延长, 1732cm^{-1} 组分逐渐下降,而 1702cm^{-1} 组分则相应上升。说明体系的微相分离随时间而发展。因此,随着时间的延长, $\text{N—H}\cdots\text{O—}$ 氢键也应逐渐减少,而 $\text{N—H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 氢键则相应增加。与此相应,图 3B 中 N—H 伸缩振动谱带也从 3298cm^{-1} 逐渐位

移至 3325cm^{-1} 处。这就充分说明: 在聚醚氨酯中与软段醚键—O—形成氢键的 N—H 伸缩振动谱带的频率确实比与硬段本身的 C=O 形成氢键的 N—H 伸缩振动谱带的频率低, 两者相差约 30cm^{-1} 。

将聚醚氨酯溶于 THF 中, 配成约 0.7% (重量百分浓度) 的溶液。此时, 硬段上的 N—H 基几乎全部和溶剂 THF 分子中的醚键—O—形成氢键。图 4A 中 a 是 PU_2 薄膜的酰胺-I 谱带, 呈现 1732cm^{-1} 和 1701cm^{-1} 两个组分, 而且后者比前者强得多, 说明相当大部分羰基是和 N—H 氢键键连的; b 是 0.7% PU_2 -THF 溶液的酰胺-I 谱带, 只呈现 1732cm^{-1} 组分。因此, 在 THF 溶液中, 聚醚氨酯的几乎全部硬段的 C=O 都是非氢键键连的, 没有 N—H 基和 C=O 形成氢键。由于是较稀的溶液, 硬段中的 N—H 基几乎都只和 THF 中的一 O—形成氢键。图 4(B) 是 PU_2 薄膜 (a) 及 PU_2 -THF 溶液 (b) 的 N—H 伸缩振动谱带。由图 4B 可见, 氢键键连的 N—H 伸缩振动谱带从薄膜的 3330cm^{-1} 位移至溶液的 3290cm^{-1} , 也即在薄膜中主要与硬段本身的 C=O 形成氢键的 N—H 伸缩振动谱带在溶于 THF 后消失了, 这些 N—H 基的伸缩振动谱带因在 THF 溶液中形成 N—H $\cdots$ O—(THF) 氢键而出现在较低的频率处。

参 考 文 献

- [1] Yokoyama, T., Adv. Urethane Sci. Tech., Vol. 6 Frisch, K. C. Reegen, S. L. Eds., 1975.
- [2] Tsubomura, H., J. Chem. Physics, 1956, 24, 927.
- [3] Pimental, G. C., McClellan, A. L., "The Hydrogen Bond" Freeman, W. H. and Co., San Francisco, Calif., 1960, pp. 136—40.
- [4] Suzuki, S., Iwashita, Y., Shimanouchi, T., Tsuboi, T., Biopolymers, 1966, 4, 337.
- [5] Moore, W. H., Krimm, S., Biopolymers, 1976, 15, 2439.
- [6] Coleman, M. M., Lee, K. H., Skrovanek, D. J., Painter, P. C., Macromolecules, 1986, 19, 2149.
- [7] Skrovanek, D. J., Howe, S. E., Painter, P. C., Coleman, M. M., Macromolecules, 1985, 18, 1676.
- [8] Wilkes, G. L., Emerson, J. A., J. Appl. Phys., 1976, 47, 4261.
- [9] Samuel, S. L., Wilkes, G. L., J. Polym. Sci., 1971, 11, 369.
- [10] 黄祖琇, 冯新德, 科学通报, 1982, 12, 725.
- [11] Christenson, C. P., Harthcock, M. A., Meadows, M. D., Spell, H. L., Howard, W. L., Creswick, M. W., Guerra, R. E., Turner, R. B., J. Polym. Sci., 1986, 24, 1401.
- [12] 王盈康等, 全国高分子学术论文报告会预印集, 1987, 武汉, P771.
- [13] Lee, H. S., Wang Y. K., Hsu, S. L., Macromolecules, 1987, 20, 2089.

ANALYSIS OF N—H STRETCHING VIBRATION IN INFRARED SPECTRA OF POLYETHER-POLYURETHANE

WANG Yingkang

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing*)

LI Xuan

(*Chemistry Institute, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

N-H stretching regions of Infrared spectra of polyether urethane polymers prepared by a two-step or one-step polymerization reaction have been compared and their differences indicate the existence of differences in the frequency and the amount of N—H...—O— and N—H...O=C hydrogen bonding formed. Quenching to Lower temperature to retain the degree of phase mixing at the elevated temperature, N—H stretching vibration at 3295 cm^{-1} which is hydrogen bonded with —O— of soft segments and the vibration hydrogen bonded with C=O of hard segments at 3330 cm^{-1} have been directly observed. The frequency at 3295 cm^{-1} of N—H stretching vibration hydrogen bonded with —O— has been confirmed by the spectrum of polyether urethane dissolved in THF solvent.

Key words Polyether-polyurethane, Segmented Copolymer, Microphase separation, Infrared Spectroscopy, Hydrogen Bond