

聚醚氨酯的红外酰胺 I. 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)

HSU, S. L.

(美国麻省大学聚合物科学与工程系)

摘 要

通过对聚醚氨酯红外光谱酰胺-I谱带的二级微商及傅里埃自解卷积处理, 发现了位于 1715cm^{-1} 的新组分并可归属于无序的相间界面。应用差减光谱及曲线拟合对热处理试样的光谱谱带进行分析表明聚醚氨酯的加热/冷却过程是与可逆的无序/有序化过程及微相混合/分离过程有关的。新发现的 1715cm^{-1} 组分强度的变化与无序/有序化过程是一致的。

关键词 聚醚氨酯、多嵌段共聚物、微相分离、形态、红外光谱、自解卷积、曲线拟合、差减光谱

聚醚氨酯热塑弹性体的最重要的结构与形态特征是其硬段与软段的微相分离^[1,2]。在这类材料中,包含着结晶或非晶组成的硬段微区、软段微区以及尚无严格定义与表征的界面区。聚醚氨酯中微区的尺寸、形态以及微相分离的程度是由硬段、软段的化学组成、比例、聚合方法及热历史等因素决定的,并对材料的最终性能存在着关键的影响^[3-6]。因此,表征微相分离的程度是研究聚醚氨酯的结构-性能关系的主要课题之一。在表征聚醚氨酯微相分离程度的方法中,小角 X-光散射 (SAXS) 和振动光谱是最重要的两种。在红外光谱表征聚醚氨酯的研究中,一向以与 N-H 氢键键连的羰基伸缩振动谱带面积在全部羰基伸缩振动谱带面积中的比例来衡量微相分离程度^[7-10]。然而,这种分析并不能完全反映微相分离,特别是界面区的特征。氢键强度对于基团间相对距离、角度、电子云密度及其分布等很敏感,因而必然影响氢键键连的羰基伸缩振动谱带的位置而谱带中各组分所代表的结构信息又经常由于各组分的重叠和谱带变宽而失去。

本工作采用二级微商 (Second Derivative)、傅里埃自解卷积 (Fourier Self-Deconvolution) 等技术分析聚醚氨酯的羰基伸缩振动谱带,发现了位于 1715cm^{-1} 的新组分;并通过差减光谱与谱带的曲线拟合,寻找该谱带各组分在热处理时的变化规律及相互关系;讨论了我们发现的 1715cm^{-1} 谱带与聚醚氨酯微相分离及形态之间的关系。

实 验 部 分

聚醚氨酯试样系由一般溶液两步法和一步法聚合而得^[11,12]。硬段为 4,4'-二苯基甲

* 1987年7月17日收到。

烷二异氰酸酯 (MDI) 和扩联剂丁二醇 (BD); 软段为聚四氢呋喃 (PTMO), 分子量为 1000。各试样化学组成如表 1 所示。配制各试样的约 2% (重量) DMF 溶液并浇铸成膜, 室温干燥后在 40℃ 真空烘箱中两星期。广角 X-衍射 (WAXD) 系采用理学电机旋转铜靶 X-衍射仪, 其所用试样薄膜厚度约为 0.2mm。红外光谱所用试样的厚度控制在其羰基伸缩振动谱带的吸光度适合 Beer-Lambert 定律范围。试样加热至预定温度 (150℃), 保持 10 分钟以达到热平衡立即淬灭至室温。红外光谱由 IBM-98 付里埃变换真空式红外光谱仪获得。采用 2cm^{-1} 分辨率并用 200 次扫描以获得满意的信噪比。所获得的谱图转换到 IBM9000 型计算机上进行二级微商。付里埃自解卷积、差减光谱及曲线拟合等处理。

表 1 试样的化学组成

试 样	MDI/BD/ PTMO	MDI(wt%)	硬段重量分数	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

二级微商谱带是用来帮助解释吸收谱带轮廓并发现谱带中重叠组分的一种方法^[13,14]。在二级微商光谱中, 原来吸收谱带的极大值变为极小值, 二级微商光谱可以准确地表示谱带的频率位置。

付里埃自解卷积也是有助于解释谱图的一种方法^[15,16]。应用此方法, 可以从实验得到的变宽谱带中分离出原来形状的谱带, 从而有效地提高实验的分辨率。实验光谱可写成:

$$E(\tilde{\nu}) = G(\tilde{\nu}) * E'(\tilde{\nu}) \quad (1)$$

式中, $E(\tilde{\nu})$ 为实验测定所得光谱, $E'(\tilde{\nu})$ 为解卷积后的真实光谱, $G(\tilde{\nu})$ 为描述吸收峰形状的函数。实验上解卷积过程是对实验得到的干涉图进行 Fourier 变换处理

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} E(\tilde{\nu}) \exp(-i2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\tilde{\nu}) \exp(-i2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} E'(\tilde{\nu}) \exp(-i2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2)$$

或

$$I(x) = F^{-1}\{[G(\tilde{\nu})] \cdot I'(x)\}$$

式中 F^{-1} 为反付里埃变换, 因此, 与解卷积谱图对应的干涉图为

$$I'(x) = \frac{1}{F^{-1}[G(\tilde{\nu})]} \cdot I(x) \quad (3)$$

通常采用 Lorentzian 函数描述吸收峰形状

$$E_0(\tilde{\nu}) = \frac{\sigma/\pi}{\sigma^2 + \tilde{\nu}^2} \quad (4)$$

$E_0(\tilde{\nu})$ 称为吸收峰 $E(\tilde{\nu})$ 的本征峰形函数, 2σ 为峰的半高宽。除 2σ 外, 在自解卷积中还要选定分辨率增益系数 (K)。

在曲线拟合中, 除了吸收谱带的斜率和截距外, 每个组分都采用了四个参数: 位置

(频率)、半高宽、强度与峰形 (Lorentzian/Gaussian) 进行拟合。然而,在研究试样淬火后微相分离程度随时间变化的实验中,各组分的位置、半高宽和峰形一旦选定便基本上不再变动,只改变强度这一参数,以得到较合理的结果。拟合后的曲线与拟合前曲线的面积相比,其误差小于 5×10^{-3} 。

结 果 与 讨 论

WAXD 和 DSC 的结果表明,试样 PU_1 是非晶的, PU_2 和 PU_3 有相当的结晶度。 PU_3 和 PU_1 都是两步法制备的, PU_3 的硬段含量较 PU_1 多, 平均硬段长度也较 PU_1 长,因而有较高的结晶度。 PU_2 虽然和 PU_1 具有相同的化学组成,但一步法聚合比两步法聚合的聚氨酯,含有较少的单个 MDI 单元的硬段却含有较多的较长硬段^[6],因而呈现较高的结晶度。

对于聚醚氨酯,除了硬段微区和软段基质外,还应考虑界面区的存在。界面的存在,已由小角 X 散射实验所证实^[2]。然而,如前所述,过去红外光谱实验不能对这种模型进行表征。

我们对聚醚氨酯的红外光谱的羰基伸缩振动区域进行了处理,代表性结果如图 1 所示。图 1a 是未经处理的 PU_2 的羰基伸缩振动谱图,只呈现 1732 和 1702 cm^{-1} 两个组分。1732 cm^{-1} 的谱带属于未氢键键连的羰基伸缩振动,1702 cm^{-1} 谱带则属于氢键键连的羰基伸缩振动。但从谱带的二级微商(图 1b)及付里埃自解卷积(图 1c)明显可见,将尾部的几个小组分(约占总积分面积的 5%)扣除后,该谱带是由三个,而不是两个主要组分组成的。此三个组分的频率为 1732、1715 和 1702 cm^{-1} 。结晶

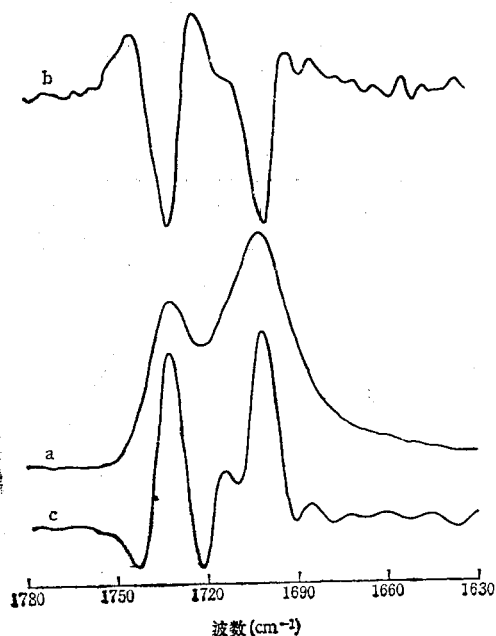


图 1 聚醚氨酯 C=O 伸缩振动谱带及其二级微商和自解卷积谱带

试样 PU_3 的羰基伸缩振动谱带也同样由这三个组分组成。对于非晶的试样 PU_1 ,三个组分的频率则分别为 1732、1715 和 1705 cm^{-1} 。这三个组分频率的差异,反映了与羟基形成氢键的强度。1702 或 1705 cm^{-1} 组分可归属为结晶或非晶硬段微区中的氢键键连的伸缩振动^[7-10]。可以认为,在硬段微区中,无论结晶或非晶,硬段排列具有一定程度的有序性。1715 cm^{-1} 组分为界面区中无序的硬段形成的氢键键连羰基伸缩振动,由于界面区中氢键较硬段微区内氢键弱(或距离远),因此,其 C=O 伸缩振动的力常数比后者强,而位于较高频率。由于硬段中几乎全部 NH 基可形成氢键,1732 cm^{-1} 组分可归属于分散在软段基质中或软段富集的界面区中硬段的非氢键键连 C=O 的伸缩振动。最近, Coleman 等报道了通过二级微商及曲线拟合,观察到了脂肪族聚氨酯硬段的 C=O 伸缩振动谱带是由三个组分组成的^[8]。

为了进一步弄清羰基伸缩振动新组分的性质,对这三种聚醚氨酯试样进行了热处理,并研究淬火后光谱随时间变化。不久前,Macosko 等指出^[27],对于 MDI/BD 为硬段的

聚氨酯,其 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 基在 170℃ 以上的熔体状态中是不稳定的。其主要降解产物

是由 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 基变成的游离的异氰酸酯 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$)。由于 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的红外吸收谱带 (2270cm^{-1}) 是很强的谱带,可以用来检验微量的降解。我们对三个聚醚氨酯试样在各种温度处理后的红外光谱进行研究表明: 非晶的 PU_1 在 170℃ 以上发生热降解,而结晶的 PU_2 和 PU_3 , 直至 200℃, 也无明显的降解。然而,为了防止试样降解,热处理仍限于 150℃, 真空中热处理 10 分钟后迅速冷却至室温。

图 2a 为试样 PU_2 在热处理前的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带 (25℃ 测量), b 为试样在 150℃, 真空中热处理 10 分钟后迅速冷却至室温 (25℃) 时所得 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带。c 为差减光谱 b-a。由差减光谱可见,聚醚氨酯试样在加热时有序区的氢键键连的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动组分 (1702cm^{-1}) 减少,而有序区的氢键键连的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动组分 (1715cm^{-1}) 增加,未氢键键连的游离的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动组分 (1732cm^{-1}) 也同时增加。这说明当聚醚氨酯加热时,硬段微区受到破坏,体系的无序程度和界面区增加;同时,分散在软段基质中的硬段分子链段即相混合程度也增加。这两个过程都是可逆的: 一个无序/有序过程,另一个是微相混合/分离过程。前者可从 $1715\text{cm}^{-1}/1702\text{cm}^{-1}$ 两组分相对强度的变化来表征,而后者则可从 $1702\text{cm}^{-1}/1732\text{cm}^{-1}$ 相对强度的变化来表征。

试样 PU_1 的硬段含量和 PU_2 相同,但系溶液两步法聚合所得,具有比较均一的硬段长度。与 PU_2 不同, PU_1 是非晶的,其氢键键连羰基伸缩振动位于 1705cm^{-1} 处。图 3 中虚线是 PU_1 在加热前的酰胺-I 谱带, A 是 PU_1 加热至 150℃ 并保持 10 分钟后淬

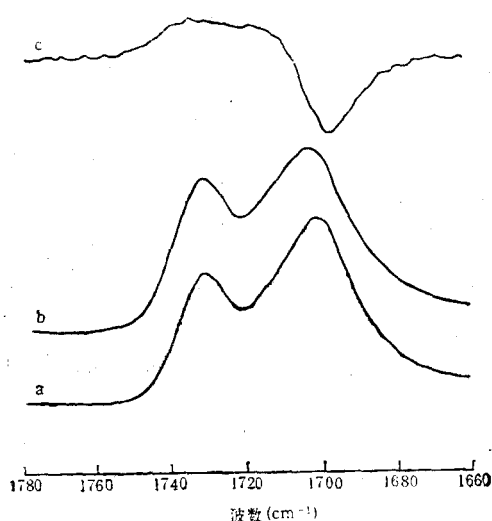


图 2 热处理前后的 PU_2 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带及其差减谱带

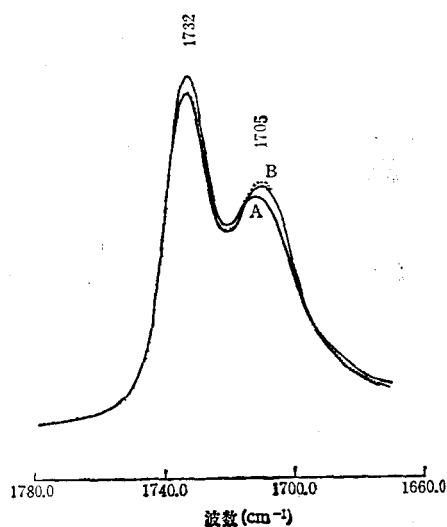


图 3 不同热史的 PU_1 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带
 热处理前试样; — 从 150℃ 淬火后;
 (A) 5min; (B) 17h.

火至室温 5 分钟后的酰胺-I 谱带。可以看到受热后, 1732cm^{-1} 谱带增强, 1705cm^{-1} 谱带减弱而且向高频移动。受热后非氢键键连的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动组分增加而氢键键连组分减少说明软硬相混合程度的增加。在室温继续放置 17 小时后的酰胺-I 谱带为 B, 基本上又与受热前谱带(虚线)重合, 说明 PU_1 在受热/冷却时

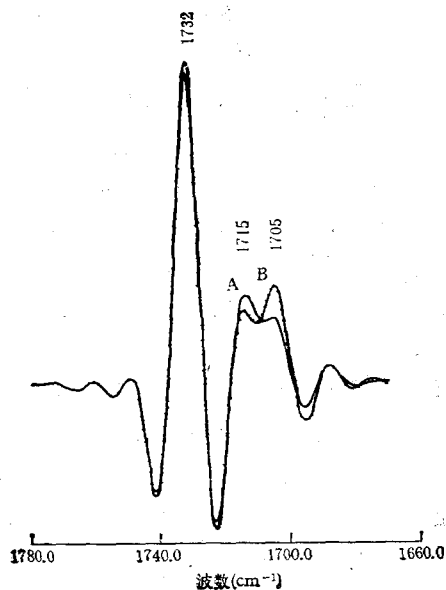


图 4 不同热史的 PU_1 的自解卷积 $\text{C}=\text{O}$ 谱带
热处理前试样; ——从 150°C 淬火后
 (A) 5min; (B) 17h.

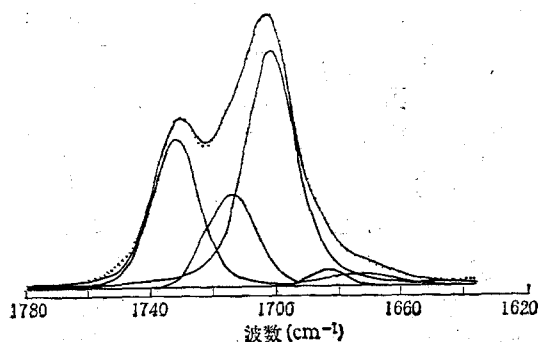


图 5 曲线拟合前后的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带

相混合增加/相分离发展的过程是可逆的。氢键键连组分 (1705cm^{-1}) 位置的移动(相混合时移向高频, 相分离时移向低频)可表示波数介于 1732 和 1705cm^{-1} 之间的中间组分强度的变化(受热时增强, 冷却时降低)趋势是和 1732cm^{-1} 组分一致的。但从图 3 的谱图来看, 此中间组分强度的变化是不明显的。然而, 经过付里埃自解卷积处理后, 与相分离程度及形态有关的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带的这三个组分在热处理过程中的变化变得很清楚。图 4 是图 3 的各条谱带经付里埃自解卷积处理后的结果。从图 4 可清楚地看到: 加热并淬火后立即观察时(谱带 A), 1705cm^{-1} 组分减弱, 1732 和 1715cm^{-1} 组分增强。这说明加热促进了相的混合及无序化。但继续长时间放置后, 相分离发展及有序程度逐渐恢复至受热前状况, 因而在谱带 B 中 1732 和 1715cm^{-1} 组分强度下降并恢复至受热前的强度, 同时 1705cm^{-1} 组分的强度上升并恢复至原来状态。

为了研究微相混合/分离过程及无序/有序过程, 必须先准确测定 1702 、 1715 和 1732cm^{-1} 诸组的相对强度。因此, 采用前述曲线拟合方对整个 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带进行定量分析。图 5 中虚线为拟合前的谱图, 实线为拟合后的谱图。三个聚醚氨酯试样在热处理中 1702 、 1715 和 1732cm^{-1} 组分谱带的面积变化列于表 2。

由表 2 可见, 新发现的 1715cm^{-1} 组分虽然是氢键键连的, 但在热处理时, 其变化与非氢键键连的 1732cm^{-1} 组分一致而与强氢键键连的 1702 (或 1705cm^{-1}) 组分相反。当聚醚氨酯加热时, 结构的无序程度和体系的相混合程度增加, 因而 1715 与 1732cm^{-1} 谱带强度增加而 1702 (或 1705cm^{-1}) 谱带强度减少。然而, 当试样在某一温度下放置时, 随着时间的增长, 结构的有序程度逐渐恢复, 而且相分离程度增加, 因而 1702 (或 1705cm^{-1}) 谱

表 2 热史对酰胺-I 谱带各组分吸光强度的影响

MDI/BD/PTMO	热 史	吸光度*(相对面积)		
		1732 (cm^{-1})	1715 (cm^{-1})	1702(5) (cm^{-1})
2/1/1 两步法	加热前	12.805	4.259	10.355
	加热至 150°C, 10min 后淬火至 25°C, 放置 5(min)	13.406	4.792	8.969
	放置 17(hrs)	13.078	4.534	9.560
2/1/1 一步法	加热前	4.715	2.033	9.109
	加热至 150°C, 10min 后淬火至 25°C, 放置 5(min)	5.362	2.568	8.308
	放置 16(hrs)	4.959	2.164	8.925
5/4/1 两步法	加热前	9.745	6.075	17.703
	加热至 150°C, 10min 后, 淬火至 25°C, 放置 5(min)	9.748	6.331	17.500
	放置 16(hrs)	9.592	6.201	17.819

* C=O 伸缩振动谱带总强度经由 CH_2 伸缩振动谱带的积分强度归一化。

带强度随着 1715 和 1732cm^{-1} 谱带强度下降而增加。而且, 1715 和 1732cm^{-1} 谱带强度下降的总和与 1702 (或 1705) cm^{-1} 谱带增加的数值是很接近的。说明这三条谱带的消光系数是大约相同的。

参 考 文 献

- [1] Cooper, S. L. and Tobolsky, A. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1966**, 10, 1837.
- [2] Koberstein, J. T. and Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Phys.*, **1983**, 21, 1439.
- [3] Seymour, R. W. and Cooper, S. L., *Rubber Chem. Technol.*, **1974**, 47, 19.
- [4] Seymour, R. W., Allegrezza, A. E. Jr. and Cooper, S. L., *Macromolecules*, **1973**, 6(6), 897.
- [5] Van Bogart, J. W. C., Lilaonitkul, A. and Cooper, S. L., in "Multiphase Polymers" *Advances in Chemistry Series*, No. 176, Cooper, S. L. and Estes, G. M. Eds., American Chemical Society, Washington D. C., **1979**, pp. 1.
- [6] Miller, J. A., Lin, S. B., Hwang, K. K. S., Wu, K. S., Gibson, P. E. and Cooper, S. L., *Macromolecules*, **1985**, 18, 32.
- [7] Lin, S. B., Hwang, K. S., Tsay, S. Y. and Cooper, S. L., *Colloid and Polymer Sci.*, **1985**, 263, 128.
- [8] Coleman, M. M., Lee, K. H., Skrovanek, D. J. and Painter, P. C., *Macromolecules*, **1986**, 19, 2149.
- [9] Seymour, R. W. and Cooper, S. L., *Macromolecules*, **1973**, 6, 48.
- [10] MacKnight, W. J. and Yang, M. J., *J. Polym. Sci., Part C*, **1973**, 42, 817.
- [11] Layman, D. J., *Polym. Sci.*, **1960**, 45, 49.
- [12] 黄祖秀、冯新德, 科学通报(英文版), **1983**, 5, 632.
- [13] Maddams, W. F. and Tooke, P. B., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1982**, A17, 951.
- [14] Maddams, W. F. and Southon, M. J., *Spectrochim Acta*, **1982**, 38A, 459.
- [15] Yang, N. J. and Griffiths, P. R., *SPIE*, **1981**, 289, 263.
- [16] Kanppinen, J. K., Moffatt, D. J., Mantsch, H. H. and Cameron, D. G., *Appl. Spectrosc.*, **1981**, 35, 271.

ANALYSIS OF AMIDE I REGION IN INFRARED SPECTRA OF POLYETHER-POLYURETHANE

WANG Yingkang

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

LI Xuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

HSU, S. L.

(Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, MA, U. S. A.)

ABSTRACT

Using secondary derivative spectroscopy and Fourier self-deconvolution techniques, the resolution of overlapping different carbonyl stretching components has been enhanced and a new carbonyl stretching component at 1715 cm^{-1} has been found. Spectra subtraction and curve fitting have been used to follow the changes in intensity of these three components in Amide I region of polyurethanes during thermal treatments. The change in intensity of the newly found 1715 cm^{-1} component as a result of thermal treatment is quite similar to the behavior of the free carbonyl stretching component (1730 cm^{-1}) and generally opposite in behavior to the strongly hydrogen bonded one ($1702\text{--}1705\text{ cm}^{-1}$) and therefore, can be assigned to disordered interphase region.

Key words Polyether-polyurethane, Segmented copolymer, Microphase separation