

变温红外光谱研究多嵌段聚氨酯 脂脬的微相分离行为*

罗 宁 王得宁 应圣康

(华东理工大学材料科学研究所 上海 200237)

摘 要 用傅里叶变换红外光谱方法研究了热处理对由聚环氧丙烷聚醚多元醇、3,5-二乙基甲苯二胺和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯组成的多嵌段聚氨酯脬(SPUU)的微相分离行为的影响。从室温逐步升温到310℃的过程中,氨基甲酸酯键(UT)之间形成的氢键大量解离,而脬键(UA)之间形成的、具有平面状双分叉结构的氢键在130~200℃范围却大量生成;从310℃缓慢冷却到室温后,部分游离的UT重新形成氢键,而硬段之间形成的UA氢键的含量又有所增加。结果表明:高温热处理可以有效地提高SPUU的微相分离程度。

关键词 多嵌段聚氨酯脬, 微相分离, 红外光谱, 氢键, 反应注射成型

随着反应注射成型(RIM)技术的发展,由聚环氧丙烷聚醚多元醇(PPO)、3,5-二乙基甲苯二胺(DETDA)和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)组成的多嵌段聚氨酯脬(SPUU),以其优异的力学性能和较高的耐温性能而得到迅速发展,现已成为汽车用RIM聚氨酯弹性体的主要化学体系,并日益引起国内外研究者的注意^[1~3]。

用红外光谱研究二元醇扩链的多嵌段聚氨酯氢键化和微相分离随温度变化的关系曾有广泛报道,通常得到的结论为^[4~5]:随着热处理温度的升高,氨基酯键(UT)的氢键化程度下降,微相分离程度也相应地降低。文献^[6,7]归属了SPUU中游离和氢键化脬羰基谱带的位置,有的研究者^[3,8]进一步表征了SPUU的氢键化程度。但总的来说,用红外光谱研究SPUU的氢键化和微相分离还很不深入。

本文应用傅里叶变换红外(FTIR)光谱,通过红外变温实验,考察了热处理对SPUU的氢键化和微相分离的影响,为探索RIM SPUU的形态形成和控制奠定理论基础。

1 实验部分

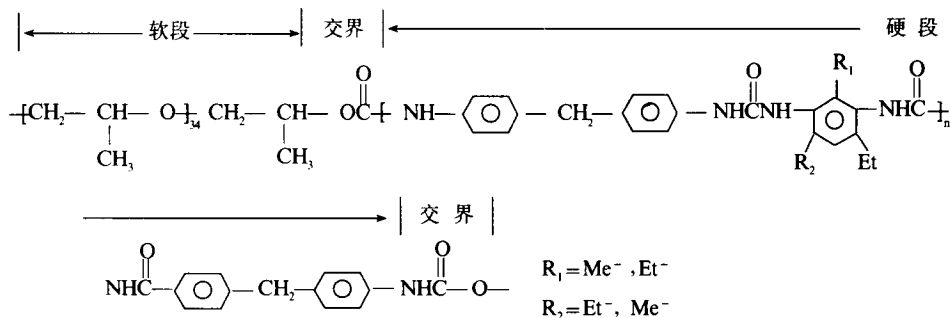
1.1 原料及SPUU样品的合成

聚环氧乙烷封端聚环氧丙烷聚醚多元醇(PPO)和DETDA同文献[3]。DETDA和PPO均在60℃下搅拌,真空脱水12h后使用。MDI,纯度>99.6%,工业品,烟台合成革总厂生产。

二月桂酸二丁基锡(DBTDL),Kosmos 19,德国Goldsmidt A. G. 生产。N,N-二甲基甲酰胺(DMF),化学试剂。用0.4nm分子筛干燥一周,再减压蒸馏后使用。

* 1994-5-10收稿;1994-08-19修回;国家自然科学基金资助重点项目研究课题

本实验采用溶液一步法合成 SPUU 样品. 将 1.0844g MDI 溶于 15ml DMF 中, 机械搅拌, 油浴保持 60 °C. 将等当量的 PPO 和 DETDA 按适当的摩尔比混合, 并与 $1.0 \times 10^{-3} \text{g (Cat)} / \text{g (PPO)}$ 浓度的 DBTDL 一起溶于 15ml DMF 后, 再用针筒迅速注入 MDI 的 DMF 溶液. 反应约 20min 后, 添加 10ml DMF 使溶液浓度达到 10%, 继续反应 4h. 本实验合成的 SPUU 样品具有软、硬段交替的多嵌段的结构特征, 软段和硬段的化学结构示意如下:



样品的硬段含量为 30%.

1.2 FTIR 光谱测试

将浓度为 5% 的 SPUU / DMF 溶液直接滴在 KBr 盐片上, 使之在 10min 内成膜, 然后在 60 °C 真空烘箱中干燥一周. 样品夹在两块 KBr 盐片中用自制红外样品池加热, 样品温度用康铜热电偶测定. 用上海医用仪表厂生产的 WMNK402 型数字控制仪控制样品池温度, 精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$. 使用美国 Nicolet 5DXC FTIR 光谱仪, 在 4cm^{-1} 分辨率、扫描 200 次累加平均的条件下, 从室温到 310 °C 每间隔 20 或 30 °C 测定 SPUU 样品的红外光谱.

2 结果与讨论

在 RIM 聚氨酯的结构研究中通常采用溶液两步法聚合的样品作为模型化合物^[3].

SPUU 在 10%DMF 溶液中的聚合是均相的.

在溶液一步法的聚合过程中软段生成和硬段生成反应同时存在并相互竞争, 这就相于在理想混合、且相分离不影响反应动力学条件下的一个极限 RIM 过程. 这也正是本文选用溶液一步法制备样品的原因.

本实验采用的热处理方式为: 由室温逐步升温到 310 °C, 升温过程中每间隔 20 或 30 °C 恒温 20min 达到热平衡后, 记录此时的 FTIR 光谱, 然后从 310 °C 缓慢冷却到室温. 可以设想, 在这样的过程中 SPUU 可能经历的结构变化有: (1) UT、UA 氢键的解离或重组; (2) 硬段的玻璃化转变; (3) 硬段微区的

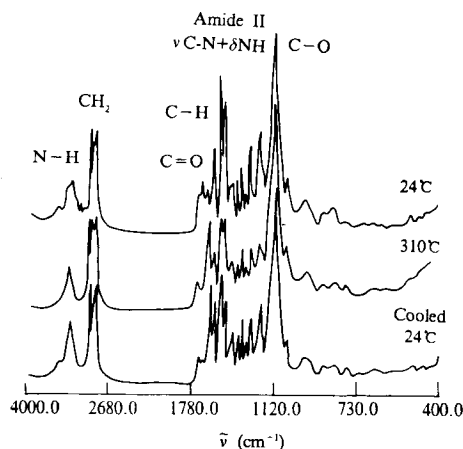


Fig.1 IR spectra of a SPUU sample based on PPO, DETDA, and MDI at different temperature

解体; (4) 软、硬段之间的混合; (5) 热降解。DETDA-MDI 硬段在 347°C 熔融, 在 $360\text{--}370^{\circ}\text{C}$ 时热分解^[9]。Yang^[10] 最近指出, 聚氨酯中的 UT 在 170°C 以上降解成游离的异氰酸酯基团(NCO)和羟基, UT 的微量降解可以用 NCO 的红外吸收谱带(2270cm^{-1})来检验, 但脲键的存在使材料的耐温性大幅度提高。在本文的热处理条件下, SPUU 的红外谱图中(图 1) N-H、C=O 和 Amide II 谱带发生变化, 没有观察到 NCO 谱带的生成, 说明随着热处理温度的升高, 红外光谱检测到的主要是软、硬段之间氢键的解离或重组过程。

由图 2a 可见, 随着温度的升高, 最强的 NH 吸收谱带由 3270cm^{-1} 转变为 3289cm^{-1} , 同时 NH 区中的一些肩峰也逐渐消失; 但缓冷后这些肩峰又重新出现, 说明样品中的氢键已进行了重新分配。SPUU 有两种质子给予体: UT 的 NH 基团和 UA 的 NH 基团, 三种质子接受体: UT 的 C=O、UA 的 C=O 和醚键。从理论上讲, 通过分析 NH 谱带应该可以得到完整的氢键化信息, 但由于 NH 区谱带重叠得十分严重, 谱带中各峰位的性质又还未系统地归属, 因此尚很难对图 2a 进行详细地分析。

室温下, 1730cm^{-1} 和 1706cm^{-1} 分别为游离氨酯 C=O 和氢键化氨酯 C=O 的伸缩振动谱带^[4,5]; 1637cm^{-1} 为在硬段微晶中存在的、具有平状双分叉结构的氢键化脲 C=O

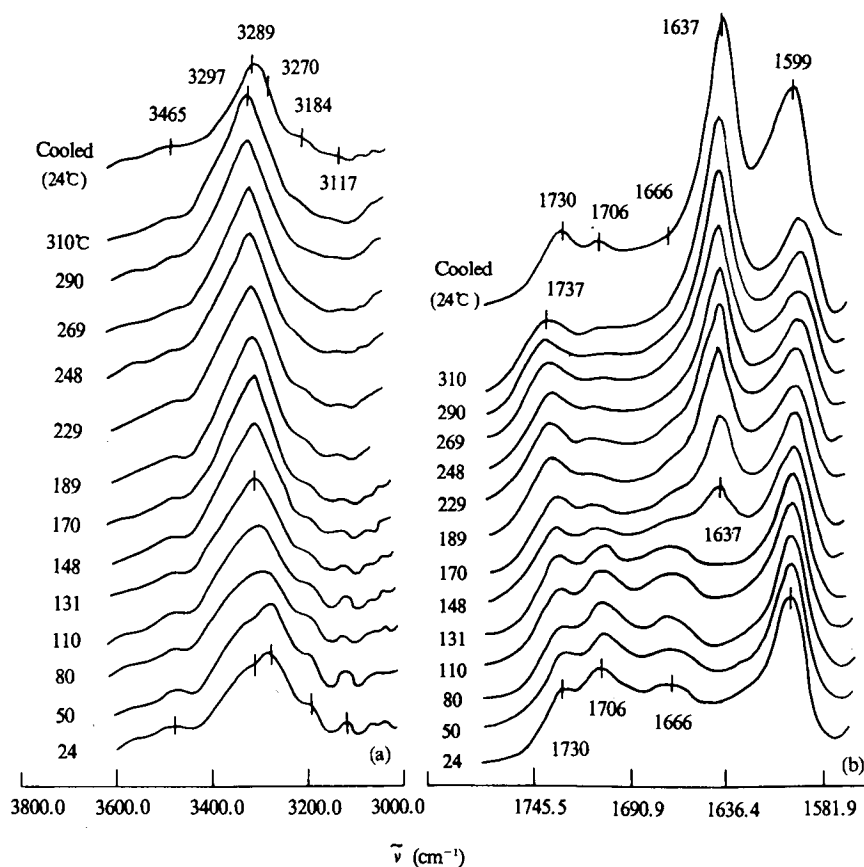


Fig.2 IR spectra of a SPUU sample, in N-H region (a) and C=O region (b), recorded as a function of increasing temperature from 24 up to 310°C

伸缩振动谱带^[9,11], 归属于一种有序程度较高的 UA 氢键结构; 1666cm^{-1} 为不完全氢键化脲 $\text{C}=\text{O}$ 谱带. 因为 UA 仅存在于硬段而 UT 主要存在于软段中, 所以对于化学组成一定的样品, 氢键化脲 $\text{C}=\text{O}$ 和游离氨酯 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动谱带越强, 则表明 SPUU 的微相分离程度越高, 反之, 则微相分离程度越低. 由图 2b 可见, 在 130°C 以下 $\text{C}=\text{O}$ 区的变化不大, 尤其是观察不到明显的氢键化脲 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带, 说明此时样品的微相分离程度较低; 在 130°C 以上, 游离氨酯 $\text{C}=\text{O}$ 和氢键化脲 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带显著增强, 同时伴随有氢键化氨酯 $\text{C}=\text{O}$ 谱带和不完全氢键化脲 $\text{C}=\text{O}$ 谱带的明显减弱, 说明高温下样品的微相分离程度较高.

定义游离 UT 的百分数 X_f^{UT} 和氢键化 UA 的百分数 X_b^{UA} 如下:

$$X_f^{\text{UT}} = \frac{\alpha A_f^{\text{UT}}}{A_b^{\text{UT}} + \alpha A_f^{\text{UT}}}, \quad X_b^{\text{UA}} = \frac{A_b^{\text{UA}}}{A_b^{\text{UA}} + \beta A_{\text{dis}}^{\text{UA}}}$$

式中 $\alpha=1.71$ ^[5], 为游离氨酯 $\text{C}=\text{O}$ 与氢键化氨酯 $\text{C}=\text{O}$ 谱带摩尔吸光系数的比值; 假设 $\beta=1.0$, 为游离脲 $\text{C}=\text{O}$ 与氢键化脲 $\text{C}=\text{O}$ 谱带摩尔吸光系数的比值. 下标 f 、 b 、和 dis 分别表示游离、氢键化和不完全氢键化. A 表示各子谱带的面积, 系由计算机按高斯-洛仑兹加合函数进行曲线拟合得到的. 随着温度的升高, UT 氢键在约 $75 \sim 230^\circ\text{C}$ 快速解离, 230°C 以后继续升温, 游离 UT 百分数基本不变(图 3), 这与文献^[4,5]报道的结果一致. 结构有序的脲氢键在 $130 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间迅速生成(图 4), 样品的相分离程度显著提高, 但继续升温, X_b^{UA} 则保持在 82% 基本不变. 将样品缓慢冷却到室温后发现氢键化氨酯 $\text{C}=\text{O}$ 谱带又重新出现(图 2b, 24°C cooled), 与此同时 X_b^{UA} 增加到了 87%. 由于在缓慢冷却过程中, 软段可以充分运动, 较短的硬段也有足够的能力从软相基底中分离, 微相分离更加完全, 因此 X_{UA} 又有所上升; 在整个热处理过程中 UT 氢键表现出可逆解离的特征, 重新形成的 UT 氢键可能主要是位于软硬段交界处.

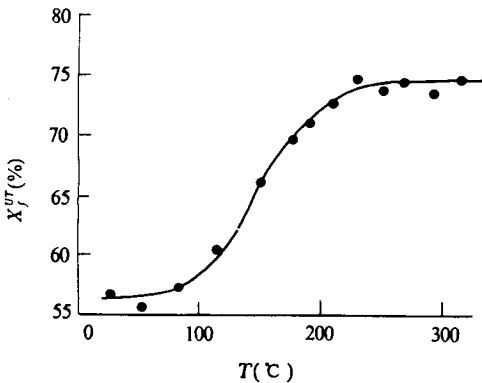


Fig.3 Free UT percent as a function of increasing temperature from 24 to 310°C

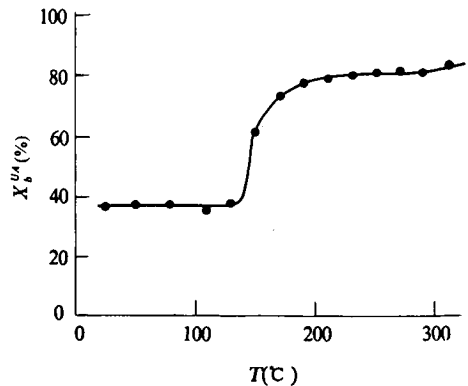


Fig.4 Ordered UA percent as a function of increasing temperature from 24 to 310°C

Born^[11]曾指出, 形成氢键的两个 UA 羰基原子之间的距离(0.463nm)比相应的两个 UT 羰基原子之间的距离(0.510nm)要短; 一些研究者^[13, 6, 7]也都曾注意到由于 UA 氢键化在 $\text{C}=\text{O}$ 区中造成的谱带位移($55 \sim 68\text{cm}^{-1}$)比 UT 氢键化造成的谱带位移($25 \sim 28\text{cm}^{-1}$)

要大得多; UA 结晶的熔点也要比 UT 的高得多^[3,7]。以上这些实验结果都表明 UA 形成氢键的能力和强度和要比 UT 的强得多, 这也正是本文分析的一个重要前提。从化学计量来看, 在本文研究的样品中醚键与 UT 和 UA 的摩尔比为 34:1:1.5, 即平均每个 NH 周围包围着 8.5 个醚键。因此可以设想, 在 DMF 溶液中软段和硬段达到了良好的混合, 制膜过程中溶液快速挥发, 硬段中的 NH 与醚键形成氢键, UA 的 C=O 则不完全氢键化, 这种在软、硬段之间形成的氢键“冻结”了此时微相分离程度较低的形态; 130℃ 以后, 软、硬段之间的氢键解离, UA 的氢键由不完全结构向有序结构转变, SPUU 的微相分离程度随之升高。需要进一步说明的是, Lee^[4]曾经研究了由 PPO、MDI 和 1,4-丁二醇组成的聚氨酯, 他将样品从高温淬火至 -40℃、再逐步升温至 110℃, 在 -40~70℃ 范围内发现随着热处理温度的升高、样品中氢键化 UT 羰基的浓度增加、微相分离程度增加。考虑到 UT 氢键的强度较低, Lee 的结果可以被理解为低温下聚氨酯硬链段的运动能力被“冻结”, 高温下再逐步“解冻”。

DSC 研究已经表明 RIM SPUU 硬段之间强烈的氢键作用造成了此类材料非平衡的形态。本研究的结果进一步表明, SPUU 中硬链段的运动能力在常温下既被 UA 的氢键“冻结”, 在较高温度下热处理, 样品的微相分离程度提高, 这是 UA 氢键本身热力学和动力学性质共同作用的结果。

致 谢 美国 Ethyl 公司提供了 DETDA, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] Ryan A J, Stanford J L, Still R H. *Plast Rub Process Appl*, 1990, 13(2):99
- [2] 罗 宁, 王得宁, 应圣康, 等. 高等学校化学学报, 1994, 15(7): 1076
- [3] XIU Yu-Ying, ZHANG Zhi-Ping, WANG De-Ning, et al. *Polymer*, 1992, 33(6): 1335
- [4] Lee H S, Wang Y K, Hsu S L. *Macromol*. 1987, 20: 2089
- [5] Coleman M M, Lee K H, Skrovanek D J, et al. *Macromol.*, 1986, 19: 2149
- [6] Sung C S P, Smith T W, Sung NH. *Macromol*, 1980, 13: 117
- [7] Ishihara H, Kimura I, Saito K. et al. *J Macromol Sci-Phys*, 1974, B10(4): 591
- [8] Yamamoto T, Shibayama M, Nomura S. *Polym J*, 1989, 21(11): 895
- [9] 罗 宁, 王得宁, 应圣康. 高等学校化学学报, 1995, 16(6): 986
- [10] Yang W P. Ph D Thesis of the University of Minnesota, 1989
- [11] Born L, Hespe H. *Colloid Polym Sci*, 1985, 263: 335

MICROPHASE SEPARATION STUDY OF A SEGMENTED POLY (URETHANE UREA) COPOLYMER BY IN-SITU FTIR

LUO Ning, WANG Dening, YING Shengkang

(Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Effect of heat treatment on the microphase separation of a segmented poly (urethane urea) (SPUU) copolymer based on poly (propylene oxide) diol, 3,5-dithyltoluene diamine and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate has been studied by means of fourier transform infrared spectroscopy. From room temperature up to 310 °C, the hydrogen bonds between urethane linkages were dissociated gradually and the hydrogen bonds between urea linkages with the bifuracted structure were formed rapidly between 130 ~ 200 °C. A part of free urethane linkages formed hydrogen bonds again when the copolymer was annealed from 310 °C down to room temperature, meanwhile urea hydrogen bonds between hard segments formed continually. The result suggests that the extent of microphase separation of the SPUU copolymer can be increased efficiently with the help of heat treatment between 130 ~ 200 °C.

Key words Poly (urethane urea), Microphase separation, Infrared spectroscopy, Hydrogen bond