

聚硅氧烷聚脲多嵌段共聚物中氢键的研究*

陈 雷 余学海 杨昌正

(南京大学化学化工学院 南京 210008)

摘 要 采用多种手段研究了聚硅氧烷与聚脲嵌段共聚物中所存在的各类氢键, 特别探讨在聚硅氧烷软段中引入极性氰丙基对体系成氢键能力的影响和两相间相互作用力的情况。结果表明, 在软段分子中引入极性氰丙基有利于增加聚硅氧烷分子与聚脲链段的相互作用, 这一相间作用力使两相间界面层厚度随着硬段分子量的增加而加宽, 并发现在聚硅氧烷聚脲嵌段共聚物中硬段的聚集形态随溶液浓度改变变化不大, 其中氢键随着温度升高而下降。

关键词 聚硅氧烷, 聚脲, 嵌段共聚物, 氢键

聚硅氧烷聚脲多嵌段共聚物作为一类重要的热塑性弹性体自问世以来已受到生物医学、电子工业等部门的广泛关注^[1,2]。作为热塑性弹性体, 其中氢键的相互作用对材料中物理交联点的形成、微观形态结构、两相分离程度以及力学性能等均有较大影响。关于聚醚或聚酯聚氨酯聚脲等嵌段共聚物中的氢键相互作用已有报道^[3,4]。但对聚硅氧烷聚氨酯聚脲体系中的氢键研究较少。过去对聚二甲基硅氧烷聚脲体系的研究结果表明^[5], 该体系缺乏相间作用力, 呈完全微相分离态, 导致这类材料力学性能不理想。针对这一问题作者曾在聚硅氧烷软段中分别引入氯甲基^[6]、氰乙基^[7]以及脲键^[8]等极性基团, 通过加强软硬段间的相互作用来提高两相相容性, 并增强这类材料的力学性能。本文分别采用含氰丙基聚硅氧烷和聚二甲基硅氧烷制备了聚硅氧烷聚脲多嵌段共聚物, 通过 FT-IR、NMR 等手段研究了所制备样品中各类氢键的形成及其影响的因素。嵌段共聚物中氢键相互作用对材料微相分离和力学性能有重要影响。

1 实验部分

1.1 共聚物的合成

采用传统的两步法合成聚硅氧烷聚脲, 即先将胺丙基封端的聚氰丙基甲基硅氧烷低聚物溶于 N, N'-二甲基乙酰胺 (DMAC) (聚二甲基硅氧烷用四氢呋喃溶解), 在氮气保护下滴加入 4, 4'-二异氰酸酯二苯甲烷的 DMAC 溶液, 50℃ 反应 0.5h, 再缓慢滴加乙二胺扩链剂, 反应 4h 结束。具体步骤参阅文献[9]。合成产物列于表 1。

1.2 实验仪器

傅立叶变换红外光谱采用 Nicolet SX-170 FT-IR, 样品在盐片上成膜后作常规透射光谱。波数为 4000 ~ 400 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹。

* 1993-02-08 收稿; 国家自然科学基金资助课题

Tab.1 Composition of the samples

Sample code	Hard segment content (wt%)	MW of polysiloxane
PSPU-3-15	14.2	3437
PCSPU-2-29 ^a	28.8	2330
PCSPU-2-29 ^{a*}	29.2	2190
PCSPU-3-7	6.8	3674
PCSPU-3-15	16.8	3674
PCSPU-3-28	28.1	3674
PCSPU-6-28	27.7	6276
PCSPU-9-28	27.5	9033

a. soft segment is polycyanoethylmethylsiloxane

a*. $\text{CH}_3 / \text{C}_3\text{H}_6\text{CN} = 13$

PSPU: Polydimethylsiloxane

PCSPU: Polycyanopropylmethylsiloxane ($\text{CH}_3 / \text{C}_3\text{H}_6\text{CN} = 5$)

NMR 实验在 Bruker MSL-300 谱仪上完成, ^1H -NMR 的共振频率为 300.13 MHz, ^{13}C -NMR 的共振频率为 75.47 MHz. 所用溶剂为 Merck 公司的氘代四氢呋喃 (THF-d₈) 和 Aldrich 公司的氘代 N, N'-二甲基甲酰胺 (DMF-d₇), 氘代度均为 99% 以上. 所有实验均在室温下完成. 为了对 ^1H -NMR 谱图上的某些峰进行定量, 采用的循环时间为 8s.

2 结果与讨论

首先, 通过 FT-IR 研究了聚硅氧烷软段分子和聚脲硬段分子量对体系中 $\text{C}=\text{O}$ 和 NH 成氢键能力的影响.

图 1 显示聚二甲基硅氧烷聚脲 (PSPU-3-15) 中 NH 主要以氢键缔合的形式存在, 在 $3400 \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 只有一个很小的肩峰. 相应的在羰基吸收区域也只有 1649cm^{-1} 波数有吸收, 1695cm^{-1} 处的自由羰基峰完全消失. 上述体系中聚二甲基硅氧烷由于无质子接受及给予体故它与聚脲硬段间不可能形成氢键, 该体系氢键集中于硬段微区, 无相间相互作用.

而在软段引入极性氰丙基后则可发现, PCSPU-3-15 试样中的 NH 和 CNH 两振动吸收峰分别位于 3312cm^{-1} 、 1548cm^{-1} 均低于 PSPU-3-15 中的 3327cm^{-1} 和 1553cm^{-1} , 这一现象表明氰基的引入使体系成氢键能力加强, 所增加的氢键来自于软段分子与聚脲硬段间的相互作用. 通过研究氰基在聚硅氧烷聚氨酯共聚物中及其在聚硅氧烷预聚体中的波数差异^[7]证实氰基上 N 作为质子接受体可与聚氨酯中的 NH 形成氢键. 当硬段分子量增加时, (见样品 PCSPU-3-28) NH 、 CNH 和 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰位置均移向高波数 (Fig.1). 而一般聚醚聚氨酯随硬段分子量的增加 $\text{C}=\text{O}$ 氢键度基本不变只有 NH 键合度略有下降^[10], 说明聚硅氧烷软段中的氰基成氢键能力可能甚至高于聚四氢呋喃聚酯^[7]. SAXS 研究表明本文 PCSPU 体系在硬段分子量增加时两相界面层厚度也随之加

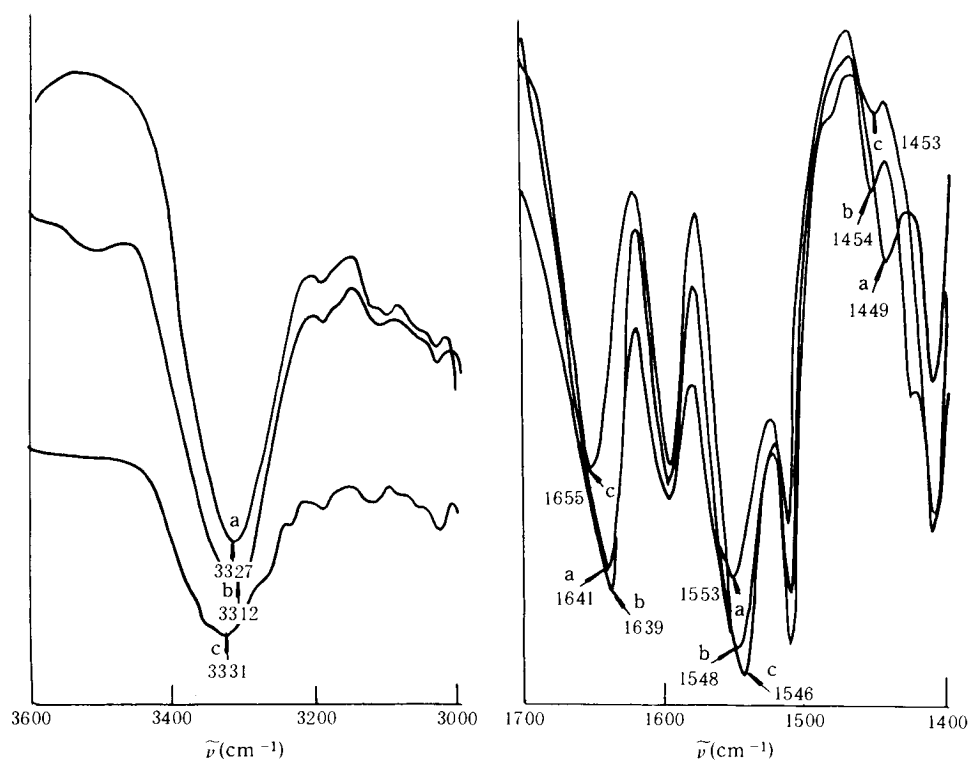
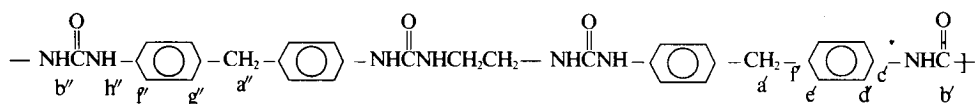
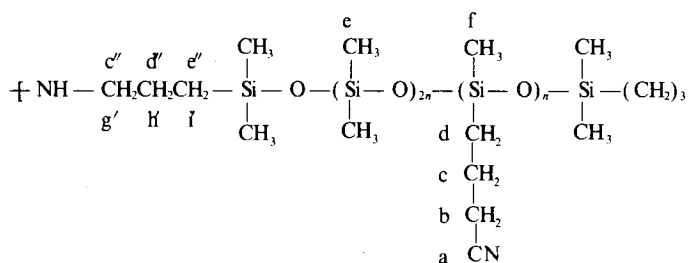


Fig.1 FT-IR spectra of the samples

a: PSPU-3-15 b: PCSPU-3-15 c: PCSPU-3-28

Chemical Shifts (δ): ^{13}C -NMR: a: 119.73; b: 19.60; c: 19.52; d: 16.45; e: 0.505; f: -1.22; g: 39.73; h: 155.3; i: 138.61; j: 128.36;

k: 117.65; l: 134.1; m: 42.13; n: 23.71; o: 14.71;

 ^1H -NMR: d': 3.84; e': 2.63; f': 3.21; g': 1.60; h': 0.58; i': 7.35; j': 7.02; k': 4.5~8.00

Scheme 1

宽^[7,11], 在界面区域内 $C=O$ 与 NH 缔合减弱, 代之以 CN 与 NH 的氢键作用, 而 CN 成氢键能力低于 $C=O$, 所以整个硬段微区氢键度随硬段分子量的增加而下降。

其次, 利用 $^{13}C-NMR$ 可了解氰基的引入对聚脲硬段中碳原子的影响, $^{13}C-NMR$ 的化学位移 δ 值一般在 $0 \sim 200$ 之间, 提供的信息更多^[10], 可弥补 $FT-IR$ 的不足。

预聚体及共聚物的 ^{13}C 谱图归属列于 Scheme 1 中。预聚体中胺基与异氰酸酯的共聚反应导致与 NH 邻近的 C 化学位移移向高场。虽然 $C=O$ 是吸电子基团, 但它与苯环的共轭效应使由屏蔽作用引起的化学位移大于由吸电子效应产生的化学位移。

聚硅氧烷聚脲共聚物在 THF 中的 ^{13}C 谱如图 2 所示, 从中不难发现在聚硅氧烷软段引进氰基后聚脲硬段中 $C=O$ 和苯环上的碳原子其 $\delta=155.30$ 、 138.61 以及 134.10 的三处谱线在低场方向各有一肩峰, 这从另一角度证实了脲链中 NH 可与聚硅氧烷软段中的 CN 产生氢键作用。

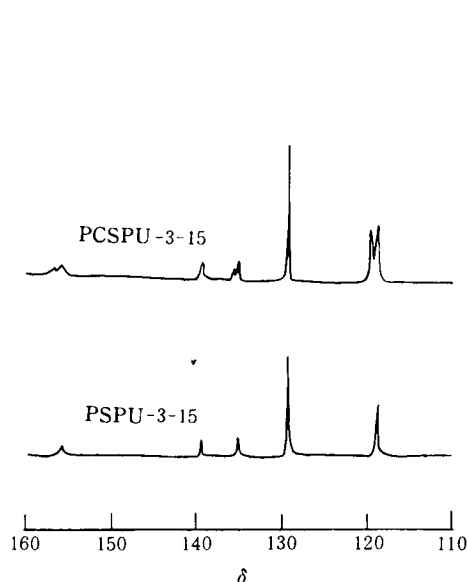


Fig.2 $^{13}C-NMR$ spectra of the blockcopolymers

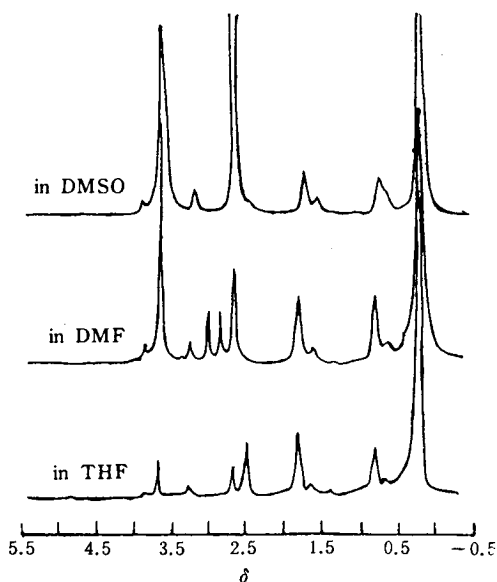


Fig.3 ^1H-NMR spectra of PCSPU-3-15 in different solvents

下面进一步利用 ^1H 谱研究聚硅氧烷聚脲多嵌段共聚物中氢键受溶液浓度和温度变化的影响。

图 3 显示了在不同溶剂中得到的聚合物的 ^1H-NMR 谱。由于 THF 极性较弱对聚脲分子的溶解力差, 硬段间氢键作用力强、聚集紧密, 造成由它所配溶液得到的谱图在低场的谱峰很宽, 分辨率差。而在聚脲硬段的良溶剂 DMF 和 DMSO 中, 硬段分子能被有效溶解所以由上述溶剂得到的谱图在低场部分的峰均相应较窄、分辨率也高。其中用 DMF 为溶剂得到的谱图最佳, 图中溶剂峰的化学位移表明 DMF 中的 NH 并没有参与氢键的形成而且 DMF 本身也没有自聚现象, 与文献 [12, 13] 一致。所以以下的讨论主要针对 DMF 溶液体系。

图 4 中位于低场的五个峰中, $\delta=6.291$ 和 6.161 处的质子基本不成氢键, 它们不随硬段微区结构的变化而改变. 而另外三个 NH 质子峰是成氢键峰, 其中 $\delta=8.611$ 峰为与扩链剂 EDA 相邻的酰胺质子, $\delta=8.397, 6.61$ 处则为与软段聚硅氧烷相链的酰胺质子峰. 谱峰分解表明 PCSPU-3-15 中 NH 成氢键比例为 64%, 高于相应的 PSPU-3-15 中的 57%, 这一结果与红外光谱结果一致, 再一次证实了软、硬段相间氢键作用力的存在. 同时增加软、硬段分子量时共聚物中氰基和 NH 数目增多, 加之在这一过程中共聚物的界面层厚度趋于增加^[12], 有利于 CN 与 NH 的相互作用, 所以当两相分子量继续增长达到某一数值时, 如 PCSPU-9-28, 其脲链中 NH 在 $\delta=8.611$ 处的谱峰出现分裂 (图 4).



Fig.4 ^1H -NMR spectra of different samples

1: PCSPU-9-28; 2: PCSPU-6-28;

3: PCSPU-3-28 4: PCSPU-3-15 5: PCSPU-3-7

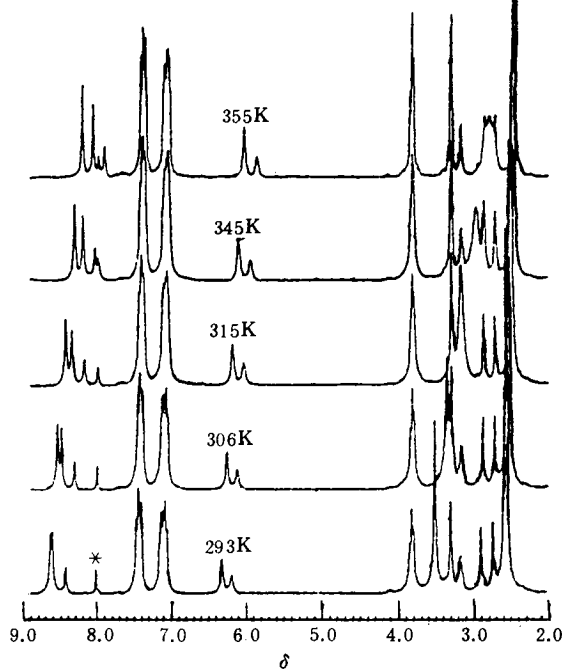


Fig.5 ^1H -NMR spectra of PCSPU-6-28 at different temperatures

不同浓度溶液中各类氢键的变化表明, 当溶液浓度增加时谱峰的半峰宽均有所增

加, 但硬段质子的峰位基本不变, 溶液浓度对各峰的相对值影响很小. 可以认为本文所研究试样在浓溶液中氢键聚集区更紧密, 其聚集状态受溶液浓度影响不大.

上述成氢键质子谱峰随温度的增加有较大位移, 非活泼质子的化学位移随温度变化不大. 成氢键质子峰在高温时向低频方向移动, 但各种氢键的相对含量均保持不变. 说明在图 5 的温度范围内除了聚脲硬段中脲链上 NH 质子的氢键作用随温度升高有较大减弱外, 整个硬段并未发生热转变.

体系硬段中和相间氢键作用力的强弱直接影响到体系中物理交联点的形成及相分离程度. 动态力学分析显示, 氰丙基侧基的引入使软、硬段间相互作用加强, 两相相容性增加. 氰基的引入也使材料的杨氏模量和力学性能有较大提高, 如氰基含量较高 PCSPU-2-28^a 的断裂伸长和抗张强度分别为 256 % 和 6.65 MPa, 均高于 PCSPU-2-28^{*a} 的 175 % 和 4.42 MPa^[11].

致 谢 本文 NMR 实验得到华东师范大学分析中心王源身教授、陆兴军同志的协助并进行了有益的讨论, 在此深表感谢.

参 考 文 献

- [1] Yilgor I, Riffle J S, Wilkes G L. *et al. Polym Bull*, 1982, **8**: 535
- [2] Schneider N S, Mattor W. *Polym Engr Sci*, 1979, **19**: 1122
- [3] Abouzahr S, Wilkes G, Ophir Z. *Polymer*, 1982, **23**: 1077
- [4] Speckhard T A, Cooper S L. *Rubber Chem Tech*, 1986, **59**: 405
- [5] Yu X H, Nagarajan M R, Grasel T G, *et al. J Polym Sci B: Polym Phys*, 1985, **23**: 2319
- [6] Yu X H, Nagarajan M R, Gibson P E. *et al. J Polym Sci B: polym phys*, 1986, **24**: 2681
- [7] Li C, Yu X H, Speckhard T A, Cooper S L. *J Polym Sci B: Polym phys*, 1988, **26**: 315
- [8] Yang C Z, Li C, Cooper S L. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1991, **29**: 75
- [9] 陈 雷, 余学海. 功能高分子学报, 1991, **4**(1): 19
- [10] 刘 树. 合成橡胶工业, 1991, **14**(3): 220
- [11] 陈 雷, 朱育平, 余学海等. 高分子材料科学与工程. 1992, **8**(1): 45
- [12] 薛 毅, 杜有如. 化学学报, 1988, **46**: 78
- [13] 薛 毅, 杜有如. 科学通报, 1987, 1394

STUDIES ON THE HYDROGEN-BOND IN THE POLYSILOXANE-POLYUREA BLOCK COPOLYMERS

CHEN Lei, YU Xuehai, YANG Changzheng

(*Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Abstract A series of polyurea block copolymers based on either aminopropyl terminated cyano-containing polysiloxane or polydimethylsiloxane soft segments was synthesized. The hard segments consisted of 4,4'-methylenediphenylene diisocyanate chain extended with ethylenediamine. The hydrogen bond and the morphology of these block copolymers were studied by FT-IR, NMR and DMA. These materials exhibited microphase separation of the hard and soft segments, and the microdomains may change greatly in different systems due to the difference of the hydrogen-bond in these block copolymers. The hydrogen-bond in the cyano-containing polysiloxane-polyurea block copolymers was not only in the hard segment domains but also in the interphase between the soft and hard segments; attaching polar cyano side groups along the polysiloxane chains promoted phase mixing in comparison with polydimethylsiloxane-based polyurethanes. The hydrogen-bond between the soft and the hard segments increased with the increase of the thickness of the interphase. The observation also showed that the hydrogen-bond in the block copolymers was affected by the concentration and the temperature of the solution.

Key words polysiloxane, polyurea, Blockcopolymers, H-bond