

梯度固化聚氨酯脲中氢键的红外光谱分析

赵培仲¹, 文庆珍¹, 王源升², 朱金华¹, 花兴艳¹

1. 海军工程大学理学院化学与材料系, 湖北 武汉 430033
2. 海军工程大学训练部, 湖北 武汉 430033

摘要 聚氨酯脲弹性体中的氢键可以反映其内部的微相分离状态, 并对材料的宏观性能有着比较重要的影响。通过梯度固化的方法制得了微相分离程度沿厚度方向梯度渐变的聚氨酯脲弹性体。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 研究了梯度聚氨酯脲弹性体中的氢键, 分析了羰基、亚氨基以及醚氧键的氢键, 对弹性体的微相分离程度进行了表征。结果表明, 羰基区的氢键化程度随固化温度的升高而升高, 表明微相分离程度的逐渐升高。醚氧键氢键化程度随固化温度改变有差异, 亚氨基的氢键化程度在交联较低的试样中随固化温度的升高而升高, 在交联程度较高的试样中则相反。脲羰基形成的三维氢键的强度比醚氧键形成的氢键强。氢键化醚氧键的振动吸收大约位于 $1\ 076\ \text{cm}^{-1}$ 。

关键词 氢键; 红外光谱; 聚氨酯; 梯度; 固化温度; 微相分离

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)03-0551-04

引言

聚氨酯脲弹性体中存在的大量氢键显著地影响弹性体的形态和性能。氢键主要存在质子供体亚氨基 (NH) 和质子受体氨基羰基、脲羰基、聚酯的酯羰基以及醚氧键之间。所以氢键可能在硬段和硬段之间, 也可能在硬段和软段之间。前者利于微相分离, 后者则相反^[1-6]。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 广泛应用于聚氨酯的氢键和微相分离研究中^[7-15]。

目前文献中关于梯度固化聚氨酯脲弹性体的报道还很少。本文利用 FTIR 对试样中的氢键进行了分析, 研究了其随固化温度的变化。这对研究开发连续梯度渐变结构的聚氨酯脲有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原料和预聚物的合成

主要原料和预聚物的合成参考文献[16], 不同的是预聚物的 NCO = 5.3%。

1.2 试样的制备

控制模具两端温度分别为 90 和 40。预聚物和 MOCA 按比例混合均匀除气后, 浇注到模具。梯度固化 2 h 后, 放入 110 的烘箱中, 继续固化 4 h, 缓冷至室温脱模。NH₂/

NCO 分别选择 0.85 和 0.7, 制得试样 G1 和 G2。

1.3 FTIR 测试

测试采用 NICOLET 5700 FTIR 仪, 用 Omni-Sampler 附件做反射光谱, 分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描 32 次。截取试样时, 沿高温到低温方向进行, 依次标记为 H, M, L。

2 结果与讨论

2.1 羰基区的红外光谱分析

试样的羰基区主要有 $1\ 725$ 和 $1\ 643\ \text{cm}^{-1}$ 两个吸收峰。后者是形成三维氢键的脲羰基^[17]。而前者, 有的认为是不完全氢键化氨基羰基^[18], 有的则认为是游离氨基羰基^[8]。

如图 1 和图 2 所示, 随固化温度的升高, G1 中氢键化脲羰基的吸收逐渐增强, 说明硬段和硬段之间三维氢键的浓度逐渐增加, 微相分离程度逐渐增大。从差减图谱可清楚地看到, 随固化温度的升高, $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 处 (对应游离氨基羰基^[5, 8, 18]) 的吸收逐渐减弱, $1\ 718\ \text{cm}^{-1}$ 处 (对应氢键化氨基羰基^[5, 8, 18]) 则增强, 这也表明微相分离程度逐渐增大。但氨基羰基的这一变化在原始图谱中看不出来, 表明 $1\ 725\ \text{cm}^{-1}$ 是游离和氢键化氨基羰基振动吸收的叠加。

如图 3(b) 和图 4(b), 随固化温度的升高, 氢键化氨基羰基和脲羰基逐渐增多, 游离氨基羰基逐渐减少, 说明 G2 中微相分离程度相应地梯度增大。和 G1 一样, G2 的微相分离

收稿日期: 2006-11-20, 修订日期: 2007-02-26

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2005037200) 和国防预研基金资助

作者简介: 赵培仲, 1978 年生, 海军工程大学理学院化学与材料系博士 e-mail: zpgraduate@163.com

程度也从低温侧向高温侧沿厚度方向逐渐升高。

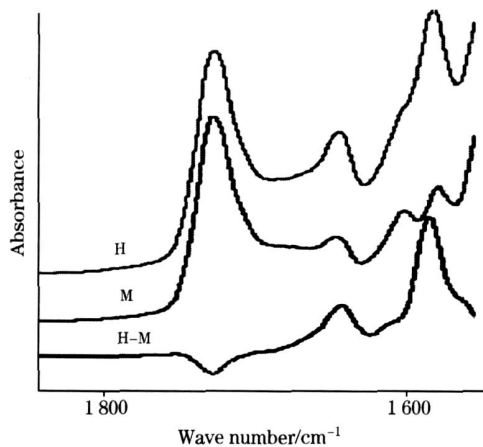


Fig. 1 FTIR(H, M) and subtracting spectra (H-M) in carbonyl region of sample G1

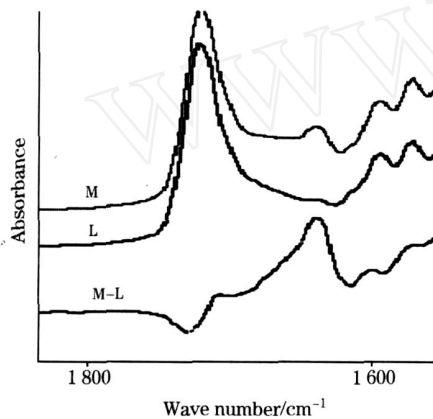


Fig. 2 FTIR(M, L) and subtracting spectra (M-L) in carbonyl region of sample G1

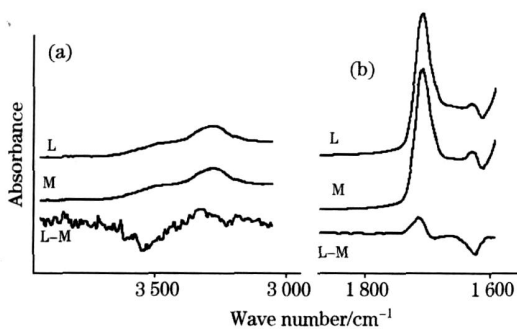


Fig. 3 FTIR (M, L) and subtracting spectra (L-M) in NH (a) and carbonyl (b) region of sample G2

2.2 NH区的红外光谱分析

NH的氢键有三种可能,即和氨基羰基,脲羰基以及醚键形成氢键。前两者属于硬段和硬段之间的氢键,代表相分离,后者属于软段和硬段之间的氢键,代表相混合。

G1和G2的谱图中,NH区明显存在氢键化(3297~3315 cm⁻¹)和游离(3500 cm⁻¹附近)两个峰。通常氢键化的

NH比游离的消光系数大,可用 $X = 1 / (1 + 3.46A_f / A_b)$ 估计NH的氢键化程度^[19],结果如表1所示。式中 A_b 、 A_f 分别表示氢键化和游离NH吸收峰的面积。

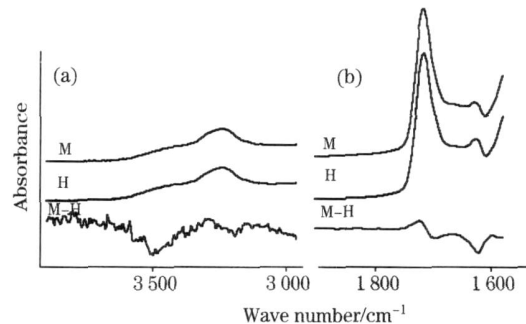


Fig. 4 FTIR (M, H) and subtracting spectra (M-H) in NH (a) and carbonyl (b) region of sample G2

Table 1 Percentage of hydrogen bonded NH of sample G1 and G2

Position in thickness direction	Sample G1/ %	Sample G2/ %
H	85.4	65.9
M	78.3	75.7
L	68.4	78.3

从图5可以看出,G1中随着固化温度的升高,氢键化NH的振动吸收增强,同时向低频方向移动,说明氢键的强度也在不断增强。

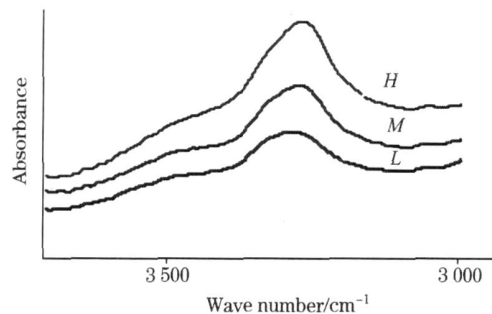


Fig. 5 FTIR in NH region of sample G1

NH和醚氧键形成的氢键比和羰基形成的氢键的伸缩振动频率低^[5,8],醚氧键和NH之间氢键的形成或增强会使氢键化NH的吸收峰向低频移动。但通过对羰基振动谱带的分析,可确认随固化温度的升高,试样微相分离程度逐渐增大。所以,G1中氢键化NH的频移不是醚氧键氢键化的结果。NH吸收峰的频移,和游离氨基羰基的减少及三维氢键脲羰基吸收峰的增强相对应,因此,可以认为NH吸收峰的频移是形成三维氢键的脲羰基逐渐增多的结果。在三维氢键中,一个脲羰基同时和两个NH相互作用,形成了稳定的平面六元环结构^[7],氢键强度增大,导致频移发生。根据差减图谱,三维氢键中NH的振动吸收在3286 cm⁻¹附近。

从表1以及图3(a)和图4(a)中差减谱带可知,G2中NH的氢键化程度随固化温度的升高呈下降的趋势,和G1的相反。同时,氢键化的羰基数目却逐渐减少。造成这种现

象的原因只能是软段中的醚氧键和NH形成了氢键,并超过了由于羰基导致的氢键的减少。这说明了相容性随固化温度的降低而改善,印证了羰基区的分析。

从图3(a)和图4(a)中的差减谱带发现,氢键化NH的振动吸收的增加发生在 3344 cm^{-1} 附近,同时在 3256 cm^{-1} (对应脲羰基形成的三维氢键)附近则略有减弱。这似乎表明,相对NH基和脲羰基形成的三维氢键,和醚氧键所形成氢键的吸收峰位于较高的频率,和文献中的相反,但文献中所述是不含脲键的聚氨酯中的情况^[8,9]。在聚氨酯中,NH基和醚氧键形成氢键后,其吸收峰大约向低频移动 $120\sim 140\text{ cm}^{-1}$ ^[8]。本文研究试样中游离NH基的吸收峰位于 3500 cm^{-1} 附近,和醚氧键形成氢键后频移到 3344 cm^{-1} ,基本符合文献中的规律。所以可以认为所研究试样中NH和醚氧键形成氢键的伸缩振动发生在 3344 cm^{-1} 附近。

2.3 醚键区的分析

醚键的伸缩振动位于 1110 cm^{-1} 处。在此谱区范围内,酰胺谱带的存在以及分子构象的变化,使得醚键区的分析比较复杂^[9],氢键化醚氧键的吸收谱带还需要进一步确认^[6]。图6(a)和图6(b)分别是试样G1和G2低温醚键的原始图谱及其二阶导数谱。二阶导数谱中,在 1076 和 1052 cm^{-1} 处存在明显的振动吸收。根据前面的分析可以确认G2中存在氢键化的醚氧键,因此可以认为 1076 cm^{-1} 归属于氢键化的醚氧键, 1052 cm^{-1} 则归属于氨基烷氧基的伸缩振动。G1中也存在醚氧键和NH形成的氢键。但由于 NH_2/NCO 比值的差别,其交联度比G2小,利于微相分离。所以,G1中醚氧键和NH形成氢键的比例比G2小。

2.4 微相分离程度梯度的形成机理探讨

聚氨酯脲中硬段和软段属于热力学不相容的两相,其内部通常都存在一定程度的微相分离。微相分离伴随着固化反

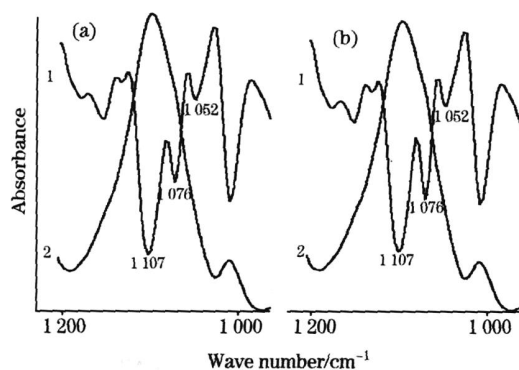


Fig 6 FTIR and the second derivative spectra in ether region of sample G1(a) and G2(b)

应的进行而进行,固化反应动力学将会对微相分离产生重要的影响。固化温度是影响固化反应动力学的重要因素,所以改变固化温度将会对聚氨酯的微相分离产生影响。文献[20,21]报道,随固化反应温度的升高,微相分离程度降低,和本文的结果相反,这可能和所研究的体系有关。

在本文所制备的预聚物中存在游离的TDI小分子,固化反应开始时,固化剂首先和这些游离的小分子反应,然后再和大分子的二异氰酸酯反应^[22]。在温度较高的区域,固化剂MOCA和游离TDI的反应很剧烈,会在很短的时间内生成较多的聚脲,而聚脲分子之间很容易形成强的氢键,从而形成微区。这些微区的形成使得微相分离程度比较高。在温度较低的区域,聚脲的生成相对缓和,形成微区较难或微区尺寸很小,微相分离程度较低。

微相分离是影响聚氨酯性能的关键因素,微相分离程度的梯度渐变将预示着材料相关性能的梯度渐变,因此,梯度固化的方法可以用来制备梯度聚氨酯弹性体。

参 考 文 献

- [1] Furukawa M, Mitsui Y, Fukumaru T, et al. *Polymer*, 2005, 46: 10817.
- [2] Velankar S, Cooper S L. *Macromolecules*, 2000, 33(2): 382.
- [3] Yilgor I, Yilgor E, Guler I G, et al. *Polymer*, 2006, 47: 4105.
- [4] Chu B, Gao T, Li Y, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(21): 5724.
- [5] Tan H, Guo M, Du R, et al. *Polymer*, 2004, 45: 1647.
- [6] WANG Ying-kang, LI Xuan(王盈康, 李 玄). *Acta Sinica Polymerica*(高分子学报), 1989, (5): 513.
- [7] GUO Xiao-zhan, WANG Zhu, ZHANG Guo-bao, et al(郭晓战, 王 著, 张国宝, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 169.
- [8] Seymour R W, Estes G M, Cooper S L. *Macromolecules*, 1970, 3(5): 579.
- [9] Yang W P, CHEN Zhur-sheng, Macosko C W(Yang W P, 陈竹生, Macosko C W). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 1992, 8(6): 84.
- [10] LUO Ning, WANG De-ning, YING Sheng-kang(罗 宁, 王得宁, 应圣康). *Acta Sinica Polymerica*(高分子学报), 1996, (4): 423.
- [11] LI Zai-feng, ZHANG Tian-lin, XU Chun-ming(李再峰, 张田林, 徐春明). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2004, 24(19): 1066.
- [12] Lee H S, Wang Y K, Hsu S L. *Macromolecules*, 1987, 20(9): 2089.
- [13] WANG Ying-kang, LI Xuan(王盈康, 李 玄). *Acta Sinica Polymerica*(高分子学报), 1989, (3): 322.
- [14] Coleman M M, Lee K H, Skrovanek D J, et al. *Macromolecules*, 1986, 19(8): 2149.
- [15] Paik Sung C S, Smith T W, Sung N H. *Macromolecules*, 1980, 13(1): 117.
- [16] ZHAO Pei-zhong, HUA Xing-yan, ZHU Jin-hua, et al(赵培仲, 花兴艳, 朱金华, 等). *China Elastomerics*(弹性体), 2005, 15(2): 37.

- [17] LUO Ning, WANG De-ning, YING Sheng-kang(罗 宁, 王得宁, 应圣康). Polymer Bulletin(高分子通报), 1998, (3): 73.
- [18] LI Zai-feng, XU Chun-ming, YIN Shu-mei, et al(李再峰, 徐春明, 殷树梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 774.
- [19] XIU Yu-ying, LUO Zhong-yu, WANG De-ning, et al(修玉英, 罗钟瑜, 王得宁, 等). Journal of South China University of Technology (Natural Science)(华南理工大学学报·自然科学版), 1997, 25(18): 44.
- [20] FU Xian-shu, CHENG Fa, LI Hour-ping, et al(付贤树, 程 发, 李厚萍, 等). Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程), 2005, 22(4): 267.
- [21] Furukawa M, Hamada Y, Kojio K. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2003, 41: 2355.
- [22] CHENG Shi-yuan, LI Jian-zong, CHEN Qing-yuan(程时远, 李建宗, 陈清元). Polymer Bulletin(高分子通报), 1994, (1): 37.

Analysis of Hydrogen Bondings in Polyurethane Urea Cured in Graded Temperature Field by FTIR

ZHAO Pei-zhong¹, WEN Qing-zhen¹, WANG Yuan-sheng², ZHU Jin-hua¹, HUA Xing-yan¹

1. Department of Chemistry and Materials, College of Science, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China

2. Administrative Office of Training, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China

Abstract Hydrogen bondings in polyurethane urea elastomer, which reflect the microphase separation, have an important effect on the properties of the elastomer. The polyurethane urea elastomers, whose degree of microphase separation changed gradually, were prepared in the graded temperature field. Hydrogen bondings in them were investigated by FTIR technology. The discussions about C=O, NH, and —O— stretching vibration spectra were given. The percentage of hydrogen bonded carbonyl groups increases with the increase in the curing temperature in the thickness direction, which indicates the increase in the degree of microphase separation in it. The degree of hydrogen bonded ether oxygen atoms exhibits obvious difference in polyurethane urea with different crosslinking degree. It is this difference that leads to a contrast changing trend of the percentage of hydrogen bonded NH in different samples. Three-dimensional hydrogen bonding between urea carbonyl and NH is stronger than the hydrogen bonding between ether oxygen atoms and NH. The stretching vibration of hydrogen bonded ether group is at about $1\ 076\ \text{cm}^{-1}$.

Keywords Hydrogen bonding; FTIR; Polyurethane; Gradient; Curing temperature; Microphase separation

(Received Nov. 20, 2006; accepted Feb. 26, 2007)