

红外光谱法分析水对醚基聚氨酯分子结构的影响

刘 智¹, 刘新海², 赵 莹², 孙贤育¹, 翁诗甫¹, 徐端夫², 吴瑾光^{1*}

1. 北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871

2. 中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080

摘 要 以线型醚基聚氨酯为研究对象, 应用 FTIR 及减法光谱技术考察了水分子与聚氨酯体系中极性基团的作用, 给出水分子与羰基结合的直接证据, 并进一步指出了水分子的结合对醚键、酰胺结构以及碳氢链结构造成的影响。这一结果表明, FTIR 光谱法可以成为研究高分子体系的水化机理的重要手段。

主题词 聚氨酯; 水化作用; FTIR; 减法光谱

中图分类号: O631.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)01-0033-04

引 言

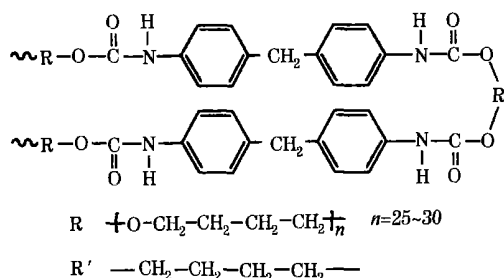
水对于高分子体系的分子结构及其稳定性有很大的影响, 因此研究高分子材料的水化机理对于理解高分子材料结构和性能之间的关系有着重要的意义。但是一方面水分子以多种吸附形式存在于高分子体系中, 另一方面水分子在高分子体系中存在方式也不尽相同, 因此很难从分子水平对其进行解释。前人在这方面作了很多工作, 特别是应用量热, NMR 等方法对高分子体系中水的结构进行研究^[1,2], 但是水分子吸附引起高分子结构变化的报道却极少, 特别是对于低吸水量的高分子体系。

作为一种重要的高分子材料, 聚氨酯材料以优异的力学性能及其结构特性, 在各个领域都得到了广泛的应用。其中醚基聚氨酯 (polyether urethane, PUE) 更以其高伸长模量和耐水解等特性受到广泛关注。PUE 分子链段中含有氨基甲酸酯、醚基等大量的极性基团, 但只能吸附少量的水分子 (量热分析结果表明本研究体系 PUE 含水量约为 0.62 % 重量比), 应用常规方法很难进行表征。作为检测分子结构变化灵敏准确的有效探针, 分子光谱可反映出分子水平的结构信息, 可以为这方面的研究提供了有力的手段。本文中我们以线型 PUE 作为研究对象, 应用 FTIR 光谱及减法光谱法, 就水在 PUE 中的吸附从分子水平进行了较深入的分析。

1 实 验

线型 PUE 的制备: 实验所测量的 PUE 应用 AB 组分法制备^[3], 反应在 DMF 中进行以分子量为 2000 的聚四氢呋喃

(PTMG) 作为软链段与 4,4'-二苯基二异腈酸酯 (MDI) 反应制得 A 组分, 以扩链剂 1,4-丁二醇 (BDO) 作为 B 组分, 反应液经 G4 玻璃砂漏斗过滤, 制得的高分子溶液中固体含量约为 30 %, 反应见 Scheme 1,



Scheme 1 Reaction formula

红外样品的制备: 采用铸膜法, 以 ZnSe 盐片为基底, 于红外灯下烘干溶剂。被测样品于 110 °C 真空烘箱真空干燥 24 h 后, 取出置于空气中, 测量样品不同放置时间的红外光谱。同一样品置于含水称量瓶中, 瓶中水面低于 ZnSe 晶片高度, 密封后于 40 °C 烘箱内放置 24 h, 测量 PUE 样品膜的红外光谱。

实验所得的中红外光谱数据由美国 Nicolet 公司的 Magna 750 Series 型傅里叶变换红外光谱仪测得, 4 cm⁻¹ 分辨率, 扫描 32 次。

2 结果与讨论

2.1 谱峰的归属

表 1 列出了对 PUE 红外光谱中主要吸收谱带的初步归

收稿日期: 2005-01-06, 修订日期: 2005-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(50203001, 30371604), 教育部博士点基金资助

作者简介: 刘 智, 1972 年生, 北京大学化学与分子工程学院博士后

*通讯联系人

属。对应于 PUE 中重要的结构单元氨基甲酸酯, 其红外光谱中在 $1\ 700 \sim 1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 位置存在一中等强度的吸收谱带, 部分文献将该谱带统一指认为 PUE 的酰胺带^[4,5]。但一方面该谱带中高频区的吸收峰 ($1\ 732\ \text{cm}^{-1}$) 的吸收频率远高于一般意义上的酰胺带, 另一方面在稀土-PUE 体系中此峰的强度和峰位都不随稀土离子的引入而发生变化^[3], 这与酰胺

结构中羰基和金属离子作用后吸收谱带产生比较明显位移的不同, 而与酯结构中羰基不易水化、不易参与配位的特点相近。应用简化结构下的简正分析我们认为, $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 的谱峰反映了氨基甲酸酯中酯羰基的结构特征, 而 $1\ 705\ \text{cm}^{-1}$ 的谱峰反映了氨基甲酸酯中酰胺羰基的结构特征, 类似于普通意义上的酰胺带。

Table 1 Main IR vibration bands of PUE

峰位/ cm^{-1}	振动归属	峰强	峰位/ cm^{-1}	振动归属	峰强
$3\ 400 \sim 3\ 600$	水	弱	$1\ 600 \sim 1\ 580$	苯环骨架振动	弱
$3\ 330 \sim 3\ 300$	酰胺 A 带伸缩振动	弱	$1\ 540 \sim 1\ 530$	酰胺带	中等
$3\ 200 \sim 3\ 100$	酰胺 B 带伸缩振动	弱	$1\ 500 \sim 1\ 450$	苯环骨架振动, 碳氢变角振动等	弱
$2\ 945 \sim 2\ 935$	亚甲基反对称伸缩振动	强	$1\ 315 \sim 1\ 310$	酰胺, 碳氢变角振动等	弱
$2\ 860 \sim 2\ 850$	亚甲基对称伸缩振动	强	$1\ 225 \sim 1\ 220$	酯基中 C—O—C, C—O 伸缩振动	中等
$1\ 735 \sim 1\ 730$	酯羰基伸缩振动	中等	$1\ 115 \sim 1\ 080$	醚基中 C—O—C, C—O 伸缩振动	强
$1\ 708 \sim 1\ 703$	酰胺羰基伸缩振动	中等			

2.2 谱图分析

经干燥处理过的 PUE 样品红外光谱中观察不到水的变角振动, 说明含水量低。随着样品在空气中放置时间的延长, PUE 样品红外光谱中代表水变角振动的吸收谱带强度明显增强, 其中心吸收位于 $\sim 1\ 640\ \text{cm}^{-1}$, 相应水伸缩振动的吸收谱带 ($3\ 500\ \text{cm}^{-1}$) 发生相同规律变化, 表明放置过程中, PUE 体系内吸附了一定量水。量热分析结果显示该样品中的含水量约为 $0.62\ \%$ 。按照理论计算实验所用 PUE 体系的重复单元分子量约为 $2\ 600$, 即平均每个重复单元中对应不到 1 个水分子, 而每个 PUE 重复单元内含有 4 个羰基, 所以并不是所有的羰基都有水化的条件。如此少量的水很难用一般的方法进行研究, 而红外光谱和减法光谱运算为研究高分子体系的水化机理提供了有效的手段, 它不仅可方便地表征出体系中水分子的存在, 同时还能进一步说明水分子的存在对高分子结构的影响。

对比经干燥处理过的 PUE 样品与饱和水蒸汽处理过的 PUE 样品的光谱, 可发现代表酯羰基结构 ($1\ 732\ \text{cm}^{-1}$) 和酰胺羰基结构 ($1\ 705\ \text{cm}^{-1}$) 伸缩振动的吸收峰谱带强度比有一定变化, 同时代表酰胺羰基结构 ($1\ 705\ \text{cm}^{-1}$) 的谱带峰型也产生了改变。为了进一步说明水对 PUE 体系分子结构的影响, 以真空烘箱干燥处理过的 PUE 样品的光谱作为参考光谱, 得到饱和和吸附水的 PUE 样品的减法光谱, 不同波段的红外谱图分别如图 1~图 3 所示。通过减法光谱运算, 我们还发现水化 PUE 中酰胺结构、醚基结构和碳氢链结构的变化。

2.2.1 水分子对 PUE 体系羰基结构的影响

通常酰胺羰基比较容易水化, 水化后酰胺的红外吸收谱带吸光度有所增加, 所产生的水化羰基结构的吸收谱带向低频移动。对应 PUE 体系减法光谱的运算结果, 在 $1\ 699\ \text{cm}^{-1}$ 出现 1 个新的吸收峰, 与原有酰胺结构 ($1\ 700\ \text{cm}^{-1}$) 相比, 水化后酰胺结构羰基的红外吸收谱带发生了 $5\ \text{cm}^{-1}$ 左右的红移, 如图 1 所示。而酯羰基只能产生微弱的水化, 因此对应的减法光谱运算结果中只在 $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 的位置出现了倒峰。减法光谱的结果表明水分子进入 PUE 体系后, 氨基甲酸

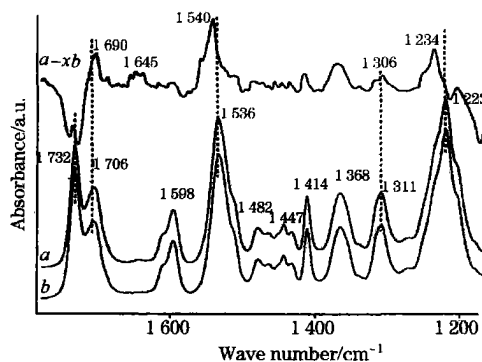


Fig. 1 FTIR spectra of PU system at different areas

a, PU performed with saturated water vapor;
b, PU performed with vacuum oven; a - xb, subtraction

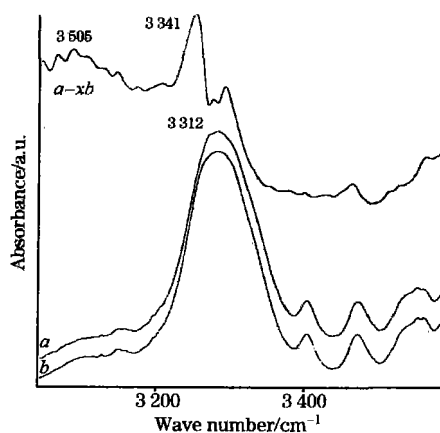


Fig. 2 FTIR spectra of PU system at different areas

a, PU performed with saturated water vapor;
b, PU performed with vacuum oven; a - xb subtraction

酯的结构的变化。如前所述氨基甲酸酯中包含酰胺羰基和酯羰基两种成分, 其结构的变化在减法光谱运算结果中得到直

接的体现。

与新的酰胺结构相对应,通过减法运算所得光谱中酰胺带和带的也得到尖锐的正的吸收峰,中心吸收位置分别位于 $1\,540$ 和 $1\,306\text{ cm}^{-1}$ 。这些变化应该这是由于水分子与羰基产生缔合形成氢键后,电子云发生一定转移,羰基中氧的电负性降低,碳氧键变长。而酰胺中的胺基有可能与水分子中的氧形成一定的氢键结构,造成氮氢键变短的结果。因此在减法光谱运算结果中,在代表酰胺中氮氢键伸缩振动的酰胺 A 带 ($3\,312\text{ cm}^{-1}$) 高频区位置得正的吸收峰,中心位置位于 $3\,341\text{ cm}^{-1}$,如图 2 所示。而同样是由于新的酰胺结构的生成,代表氨基甲酸酯中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动 ($1\,222\text{ cm}^{-1}$) 的吸收谱带通过减法运算,在原谱带高频 ($1\,234\text{ cm}^{-1}$) 位置得到尖锐的正峰,代表水分子缔合后羰基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键强度的加强。

以上红外光谱中与羰基相关的谱带变化反应出水分子进入 PUE 体系中,造成氨基甲酸酯结构的改变,形成新的酰胺结构。水分子主要与酰胺结构羰基产生了相互作用,在谱图中表现为水化酰胺羰基的结构产生,同时也与酯羰基产生微弱的缔合,在谱图中表现为反应酯羰基结构谱带的减弱。

2.2.2 水对醚基结构及亚甲基结构的影响

水分子的缔合造成醚基光谱的改变,如图 3 中右图所示,通过减法运算得到的 PUE 光谱中对应于醚基伸缩振动的吸收谱带在原吸收位置有一很尖锐的吸收峰。通过简正分析,我们认为这是由于 PUE 体系内部分醚基与水分子缔合形成氢键^[6,7],导致相应谱带吸收强度的增强。而正是由于醚键与水分子的缔合作用,造成了与之相连的碳氢链取向发生变化,造成碳链结构的重排,如图 3 中左图所示。经过减法运算得到吸收峰中心位置分别位于 $2\,853$ 和 $2\,938\text{ cm}^{-1}$ 的

位置,是正方向上 2 个尖锐的吸收峰,分别对应于代表亚甲基对称伸缩振动的谱带 ($2\,857\text{ cm}^{-1}$) 和反对称伸缩振动的谱带 ($2\,941\text{ cm}^{-1}$)。减法光谱所得谱带出现在原谱带的低频位置,表明受水化的影响与极性基团相连的部分亚甲基构型及取向的改变。

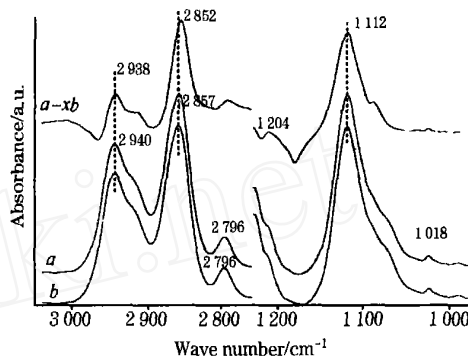


Fig. 3 FTIR spectra of PU system at different areas

a, PU performed with saturated water vapor;

b, PU performed with vacuum oven; a - xb subtraction

3 结 论

本文对 PUE 红外光谱进行减法运算处理,定性指出了水分子进入到 PUE 体系后与羰基发生缔合,产生了新的特征吸收。同时水分子的缔合对 PUE 整体的分子结构产生影响,造成部分碳氢链结构的变化。减法光谱的处理为我们研究水分子在分子体系中的作用提供了一种简单、直接的分析手段,由此可直观地了解水分子与分子体系中基团的成键情况以及对分子链结构的影响。

参 考 文 献

- [1] ZHAO Xiao-dong, SUN Ping-chuan, MA Jian-biao (赵晓东, 孙平川, 马建标). Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附), 2003, 17(5): 324.
- [2] Matthew L Clarke, Wang Jie, Chen Zhan. Anal. Chem., 2003, 75: 3275.
- [3] LIU Zhi, LIU Xin-hai, CAO Chi-cheng, SUN Xian-yu, WENG Shi-fu, et al (刘智, 刘新海, 曹赤诚, 孙贤育, 翁诗甫, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 536.
- [4] Brunette C M, Hsu S L, MacKnight W J. Macromolecules, 1982, 15: 71.
- [5] Zharkov V V, Strikovsky A G, Verteletskaya T E. Polymer, 1993, 34(5): 938.
- [6] WU Jin-guang, SHI Nai, GAO Hong-cheng, et al (吴瑾光, 施 霏, 高宏成, 等). Science in China, Series B (中国科学, B 辑), 1983, 13(12): 1071.
- [7] LIU Wen-tian, LI Yan, SHI Nai, WU Jin-guang, WANG Xi-zhen, et al (刘文天, 李彦, 施 霏, 吴瑾光, 王秀珍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1995, 15(3): 31.

FTIR Spectroscopic Studies of Hydration Effect on the Molecular Structure of Polyether Urethane

LIU Zhi¹, LIU Xin-hai², ZHAO Ying², SUN Xian-yu¹, WENG Shi-fu¹, XU Duan-fu², WU Jin-guang^{1*}

1. The State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract The interaction between water molecules and the polar groups in linear polyether urethane was studied by FTIR and subtraction spectroscopy technique. Direct proofs of the combining of water molecule and carbonyl group were obtained. The reorganizations of the ether linkage, carbamate, and carbon-hydrogen chain after hydration were also observed. These results suggest that the FTIR and subtraction spectroscopy technique could be a useful tool to investigate the hydration mechanism of polymer materials.

Keywords Polyurethane; Hydration; FTIR; Subtraction spectroscopy

(Received Jan. 6, 2005; accepted Apr. 20, 2005)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》2006 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发刊，大 16 开，192 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 30.00 元，全年 360 元；国内邮发代码 82-68，国外发行代码 M905。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CSCI，SCI，AA，CA，EI，PKJ，MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。

《光谱学与光谱分析》的主管单位为中国科协，主办单位为中国光学学会，承办单位为钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学。《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号，《光谱学与光谱分析》期刊社。

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070，62182998

电子信箱：chnghxygpfx@vip.sina.com