

• 研究论文 •

氨基甲酸酯基/脲键对混合 TDI 聚酯-聚氨酯 树脂羰基氢键作用的影响

赵玉梅¹, 张博², 刘美琴¹, 石红翠^{2*}

(1. 山西铁道职业技术学院, 太原 030013; 2. 山西省应用化学研究所(有限公司), 涂装高分子功能材料
山西省重点实验室, 太原 030027)

摘要:以聚己二酸-2-甲基-2,4-戊二醇酯二醇(XCP-2000PM)为软段,以2,4-2,6混合甲苯二异氰酸酯(TDI, T-80)、异佛尔酮二胺(IPDA)和乙二醇(EG)、1,2-丙二醇(PG)、1,4-丁二醇(BDO)、新戊二醇(NPG)为硬段,制备了系列具有不同氨基甲酸酯基/脲键的聚酯型聚氨酯树脂,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究在总硬段含量不变的情况下,酯羰基、氨基甲酸酯基/脲键、混合甲苯二异氰酸酯结构对羰基氢键的影响。结果表明,在聚酯多元醇酯羰基的作用下,聚酯型聚氨酯树脂的氨酯羰基与酯羰基区红外光谱存在6个吸收峰,聚酯多元醇结构中的内部酯羰基不形成氢键,外部酯羰基部分形成氢键,氢键化程度随着小分子二元醇扩链比例的提高由5%升至9%。在硬段含量为20%时,聚酯型聚氨酯树脂以游离氨酯羰基与酯羰基为主,二者之和在60%左右。在2,4-2,6混合甲苯二异氰酸酯不对称结构的影响下,随着氨基甲酸酯基/脲键的增大,氨酯羰基与脲羰基的氢键化程度降低,游离氨酯羰基、酯羰基与脲羰基增多,微相分离程度减弱,软硬段混合程度增强;总体上脲羰基的氢键化程度所占比例较小,一般在6%左右;而P-PU在扩链比例为0.25时,氨酯羰基的氢键化程度较大,而后减小。

关键词:聚酯聚氨酯; 混合甲苯二异氰酸酯; 氨基甲酸酯基/脲键; 羰基; 氢键

Effect of Urethane/Urea on Carbonyl Hydrogen Bonding of Polyester-Polyurethane Resin with Mixed TDI

ZHAO Yu-mei¹, ZHANG Bo², LIU Mei-qin¹, SHI Hong-cui^{2*}

(1. Shanxi Railway Vocational and Technical College, Taiyuan 030013, China;
2. Shanxi Key Laboratory of Coating Polymer Functional Materials, Shanxi Institute of Applied
Chemistry (Co., Ltd.), Taiyuan 030027, China)

Abstract: A series of different urethane/urea polyester polyurethanes (polyester-PU) with various diols were synthesized by poly(2-methyl-2,4-pentadiol adipate) diol as soft segment, 2,4-2,6 mixed toluene diisocyanate (TDI T-80), isophorone diamine (IPDA), glycol (EG), 1,2-propylene glycol (PG), 1,4-butanediol (BDO) and neopentyl glycol as hard segment. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to investigate the effect of ester carbonyl, carbamate/urea linkages, and mixed toluene diisocyanate structures on carbonyl hydro-

收稿: 2022-08-15; 修回: 2022-09-20

基金项目: 山西省教育科学“十四五”规划 2022 年度课题 (GH-220230), 山西省重点研发计划 (高新领域) 项目 (201903D121113), 山西省科技重大专项项目 (20181101012)

作者简介: 赵玉梅 (1986-), 女, 讲师, 硕士研究生, 从事高职化工类专业教学、高分子材料改性等研究工作。

E-mail: zhaoyunjie@126.com

* 通讯联系人: 石红翠 (1973-), 女, 正高级工程师, 主要从事高分子功能材料合成改性及应用工作。

E-mail: soniashe@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.009

gen bonding under the constant total hard segment content. The results showed that in the role of polyester polyol ester carbonyl group, there are six absorption peaks in the infrared spectra of urethane carbonyl and ester carbonyl region of polyester polyurethane resin. —C=O_{int} not formed hydrogen bonds, and —C=O_{ext} part formed hydrogen bonds, the degree of —C=O_{ext} hydrogen bond increases from 5% to 9% with the increase of the chain extension ratio of small molecule diol. When the hard segment content of polyester polyurethane resin was about 20%, free urethane carbonyl and ester carbonyl were mainly 60%. With the increase of urethane/urea, under the combined influence of the asymmetric structure of 2,4-TDI, the degree of H-bonded urethane carbonyl and urea carbonyl in the polyester-PU decreased, free urethane carbonyl, ester carbonyl and urea carbonyl increased, which indicated that the microphase separation of the polyester-PU was weakened, the mixing of soft and hard segments was enhanced. The degree of H-bonded urea carbonyl overall was a small proportion 6%. P was 0.25, the degree of H-bonded urethane carbonyl in P-PU was larger, and then decreased.

Keywords: Polyester-polyurethane; Mixed toluene diisocyanate; Ratio of urethane/urea; Carbonyl; Hydrogen bond

聚氨酯树脂通常是由软段与硬段组成的嵌段共聚物。聚氨酯树脂中含有大量可以形成氢键的基团,如羰基、胺基、醚键等,氢键化显著影响聚氨酯的形态和应用性能^[1]。氢键基团根据聚氨酯树脂软段结构的不同而有所不同,对软段结构为聚醚多元醇的聚氨酯,氢键基团为质子给体氨基键(氨基 —NH)、脲胺基(脲 —NH)与质子接受体氨基羰基、脲羰基及软段的醚键,其中氨基 —NH 、脲 —NH 与氨基羰基、脲羰基之间的氢键为硬段链与硬段链之间的氢键,而氨基 —NH 、脲 —NH 与软段的醚键之间的氢键为硬段链与软段链之间形成的氢键,前者形成微相分离,而后者表征硬段与软段的相容程度。聚醚型聚氨酯树脂的应用广泛,使聚醚型聚氨酯树脂的氢键研究相对较多,Luo等^[2]研究了以聚醚多元醇(PPG)为软段的聚醚型聚脲聚氨酯热处理过程中的氢键变化,表明由于聚氨酯结构内部氨基羰基、醚键、脲键的作用,使聚醚型聚氨酯内部氢键复杂多样,同时表明不完善化脲羰基在 130 °C 以下强劲不分解,而完善化脲羰基在 130~220 °C 快速形成,而酯羰基的氢键在热退火过程中解缔,而在温度冷却至室温后部分再次形成。Kozlova 等^[3]研究了不同类型、不同分子量的聚醚多元醇(PPG、PTMEG)聚氨酯的氢键,结果表明,玻璃化转变温度与硬段的长度与类型相关。Mattia^[4]探讨了模型聚氨酯、聚脲与聚醚多元醇混合过程中氨基 —NH 、脲 —NH 与醚键的氢键类型。Tan^[5]、罗宁^[6]对聚醚型聚氨酯的研究表明,完善化与不完善化通常情况下为硬段与硬段之间的氢键,完善化一般形成长程有序结构,不完善一般为短程有序结构。罗宁等^[1]对聚醚型聚氨酯的氢键化谱带进行了归属与定量分

析。还有其他大量的研究集中在聚醚型聚氨酯的氢键作用^[7~10]。相对于聚醚型聚氨酯,聚酯型聚氨酯结构中氢键作用的研究如下,如 Boyarchuk^[11]研究了 2,4-TDI 与聚己二酸乙二醇酯二元醇合成的聚氨酯氢键作用,研究中仅报道了游离 —NH 出现在 3450 cm^{-1} ,而对羰基的研究鲜有数据报道;Xiu^[12]探讨了 PPO-PU、PBA-PU 中 —NH 的氢键作用,而对 PBA-PU 羰基的氢键作用,仅指出氨基羰基与酯羰基在 1720 cm^{-1} 相互重合掩盖,脲羰基的氢键出现在 1658 cm^{-1} ;Zhang^[13]研究了结构中含有超支化 HB-20 的聚酯型聚氨酯弹性体的氢键作用,提出了聚酯多元醇的酯羰基、HB-20 的酯羰基、氨基羰基的三种氢键的复杂作用,重点对 HB-20/酯羰基的氢键作用做了较为详细的研究,指出 HB-20 的引入加强了氢键作用。Seymour^[14]研究了 PTMEG、PBA 与 MDI、BDO 制备的 PTMEG-PU、PBA-PU 氢键热稳定性,研究中仅报道了 —NH 在不同温度下的氢键作用,鲜见对羰基氢键作用的报道。Yen^[15,16]研究了含有酯羰基小分子二元醇与 2,4-TDI 反应制备的聚酯型聚氨酯液晶材料的羰基氢键作用,并对羰基氢键作用进行了归属。从上述研究可看出,相对于聚醚型聚氨酯氢键作用的研究,聚酯型聚氨酯的氢键作用相对较少,集中于 —NH 的研究,对羰基的氢键作用详细研究相对更少。本文主要考察以聚酯多元醇为软段的聚酯型聚氨酯羰基的氢键行为,具体为:以聚酯多元醇与 2,4-2,6 混合甲苯二异氰酸酯为主要原料,采用小分子二元醇与二元胺分步扩链,使结构中同时含有氨基甲酸酯基与脲键,此时实验试制的聚酯型聚氨酯内部羰基不仅包含氨基羰基、酯羰基与

脲羰基,还包含氨酯—NH、脲—NH。采用 FI-IR 分析手段,研究在总硬段含量不变的情况下,氨基甲酸酯基与脲键的含量改变及混合甲苯二异氰酸酯结构对羰基氢键的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚己二酸-2-甲基-2,4 戊二醇酯二醇(XCP-2000PM)($M_n=2000$),工业级,旭川化学(苏州)有限公司;2,4-2,6 混合甲苯二异氰酸酯(TDI, T-80),德国拜耳公司;异佛尔酮二胺(IPDA),工业级,德国巴斯夫;二正丁胺,工业级,美国空气化工公司;乙二醇(EG)、1,2-丙二醇(PG)、1,4-丁二醇(BDO)、新戊二醇(NPG),以上为分析纯;乙酸乙酯,工业级,山东金沂蒙集团有限公司;异丙醇,工业级,锦州石化公司。二月桂酸二丁基锡,化学纯,天津威晨化学试剂科贸有限公司。上述原料使用前未精制。

1.2 聚氨酯树脂(PU)的制备

将 XCP-2000PM 加入装有电动搅拌器和温度计的 500 mL 四口烧瓶中,在 110 ℃经真空泵脱水 2 h,降温至 60 ℃,在高速搅拌的同时,加入计量的 TDI 及适量溶剂,升温至 70 ℃反应,当 NCO 含量达到理论值时,加入计量的不同种类的小分子二元醇及适量溶剂继续反应,当 NCO 含量达到理论值时,降温至 40 ℃以下,加入计量的 IPDA 和适量乙酸乙酯,于 30~40 ℃进行扩链,与此同时通过加入分子量调节剂二丁胺控制分子量,反应 4~5 h 后,加入酯、醇类混合溶剂调节固含量为 25%,得到聚氨酯树脂。试验制备的系列聚氨酯树脂的分子量基本保持恒定,其组成见表 1。采用乙二醇标记为 E-PU;采用 1,2-丙二醇标记为 P-PU;采用 1,4-丁二醇,标记为 B-PU;采用新戊二醇,标记为 N-PU。

1.3 试样制备

将实验试制的聚酯型聚氨酯树脂倒入聚四氟乙烯模具中,室温自然条件下干燥 7 天,再放入烘箱 45 ℃干燥 2 天,取出自然降温至室温,得到胶膜试样,以备后续使用。

1.4 分析测试

红外光谱分析:采用美国热电公司的 Nicolet AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分别对胶膜试样进行红外光谱测试,测试范围在

表 1 聚氨酯树脂组成

Table 1 The polyurethane compositions

试样	PM/TDI/X-OH* molar ratio	Hard segment	
		Urethane mole frac. in HS	Urea mole frac. in HS
E-1	1/2/0.1	0.54	0.46
E-2	1/2/0.25	0.62	0.38
E-3	1/2/0.45	0.72	0.28
P-1	1/2/0.1	0.54	0.46
P-2	1/2/0.25	0.62	0.38
P-3	1/2/0.45	0.72	0.28
B-1	1/2/0.1	0.54	0.46
B-2	1/2/0.25	0.62	0.38
B-3	1/2/0.45	0.72	0.28
N-1	1/2/0.1	0.54	0.46
N-2	1/2/0.25	0.62	0.38
N-3	1/2/0.45	0.72	0.28

X-OH* 为小分子二元醇种类的代号。

400~4000 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,分辨率 2 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 氢键分配

实验试制的聚酯型聚氨酯树脂,其软硬段结构如图 1 所示。从图 1 可以看出,软段结构为己二酸-2-甲基-2,4 戊二醇酯二元醇,其结构中的酯羰基包含两种,一种为己二酸与 2-甲基-2,4 戊二醇循环结构的内部酯羰基($-\text{C}=\text{O}_{\text{int}}$),一种为己二酸与 2-甲基-2,4 戊二醇的外部酯羰基($-\text{C}=\text{O}_{\text{ext}}$)。硬段结构包含混合 TDI、小分子二元醇、小分子二元胺,及反应生成的氨基甲酸酯基与脲键。其中氨酯羰基($-\text{C}=\text{O}_{\text{UA}}$)所处微观结构相对复杂,一种为聚酯多元醇与 TDI 形成的,处于软段相与硬段相的界面,一种为小分子二元醇与 TDI 形成的,处于硬段内部。这样氨酯羰基的氢键作用,一种可能为软硬段相间的氢键,一种为硬段与硬段间的氢键。脲键($-\text{C}=\text{O}_{\text{U}}$)为小分子二元胺与 TDI 形成,处于硬段相内部。TDI 的复杂结构,使氨酯羰基与脲键有对称结构与不对称结构。复杂的软硬段结构,必然带来复杂的氢键作用。

图 2 为实验试制的由不同种类小分子二元醇扩链的聚酯型聚氨酯树脂的红外光谱图。从红外光谱图中可以看出,3500~3200 cm^{-1} 、1800~1600 cm^{-1} 、1530~1300 cm^{-1} 处有明显改变,这些改变与氨酯羰

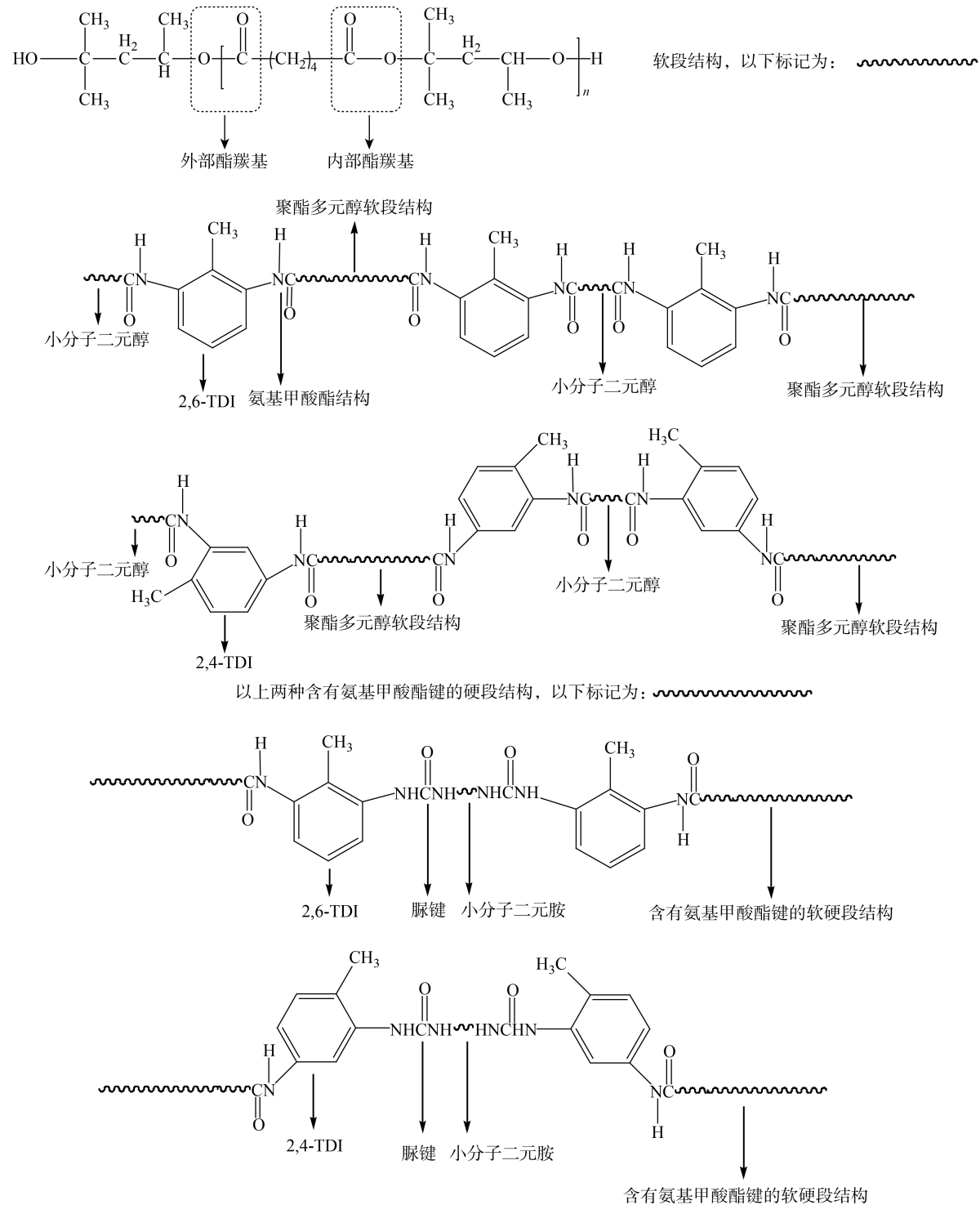


图 1 实验试制的聚酯型聚氨酯软硬段结构

Figure 1 Soft and hard segment structure of polyester polyurethane

基、脲羰基的氢键作用有关。尤其 1800~1600 cm⁻¹ 出现一个宽而强的吸收峰，为氨酯羰基与酯羰基的重合吸收峰。

从图 1、2 中可以看出，实验试制的聚酯型聚氨酯树脂羰基所处微观环境复杂多样，其氢键作

用也可能复杂多样。除了 Luo^[2] 在研究中提到的 3 个原因外，酯羰基与氨酯羰基两个吸收峰相互重合掩盖，进一步增加了聚酯型聚氨酯羰基氢键的分析难度^[15]。实验试制的聚酯型聚氨酯结构中氢键作用可能有以下 8 种：—C = O_{int} 与脲

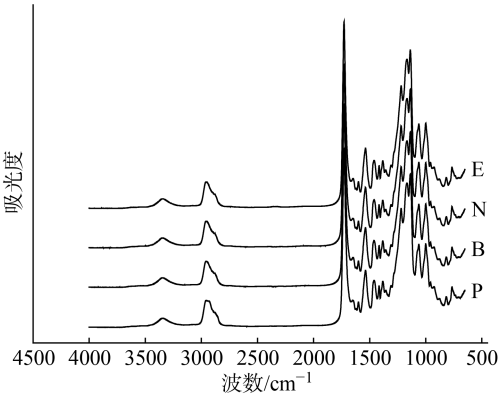


图 2 不同小分子二元醇扩链的聚酯型聚氨酯树脂红外光谱图

Figure 2 The FTIR spectra of polyester polyurethane resin with different small molecule diols

—NH、—C = O_{int} 与氨酯—NH、—C = O_{ext} 与脲—NH、—C = O_{ext} 与氨酯—NH、—C = O_{UA} 与脲—NH、—C = O_{UA} 与氨酯—NH、—C = O_U 与脲—NH、—C = O_U 与氨酯—NH。其中前 4 种为软段与硬段之间的相互作用,表现为软硬段混合,微相分离减弱;后 4 种为硬段与硬段之间的相互作用,微相分离程度增大。

Yen^[15]制备了分子结构中仅含氨基甲酸酯基的模型物质,与分子结构内部或外部含酯羰基的模型小分子酯类物质混合,发现模型小分子酯类物质内部酯羰基不能形成氢键,外部酯羰基部分形成氢键。进一步制备酯羰基在内部或外部的小分子二元醇与 2,4-TDI 反应合成聚氨酯,研究聚合物中羰基氢键作用,结果与模型物质氢键作用上述基本一致。Yen^[16]在上述研究基础上制备结构中同时含有内部酯羰基和外部酯的小分子二元醇,与 2,4-TDI 反应,制备了不同结构的聚酯型聚氨酯液晶材料,并与 4 种模型二元醇混合,研究聚酯型聚氨酯结构中羰基的氢键作用,并对氢键进行了归属。研究结果再一次表明,内部酯羰基由

于空间效应,不能与氨酯—NH 形成氢键,全部为游离状态,外部酯羰基部分形成氢键,部分游离。综合其以往研究结果,Yen 等将聚酯型聚氨酯树脂的羰基吸收峰归属为 6 类,结果见表 2。

表 2 聚酯型聚氨酯红外光谱图中羰基区的吸收峰归属
Table 2 Assignment of absorption bands in carbonyl region of FTIR spectra for poyurethaneureas

峰归属	波数/cm ⁻¹
自由内部酯羰基	1740~1735
自由氨酯羰基	1736~1728
自由外部酯羰基	1725~1722
不完善化氨酯羰基	1718~1714
氢键化外部酯羰基	1710~1706
完善化氨酯羰基	1702~1692

实验条件下所试制聚酯型聚氨酯树脂羰基区、胺基区红外光谱如图 3(a)~3(d)所示。从红外光谱图中看出,随着小分子二元醇比例的增大,氨酯羰基与酯羰基区的吸收峰逐渐增强,而脲羰基区的吸收峰逐渐减弱,胺基区的吸收峰也逐步减弱。

从前人的研究可知,实验试制的聚酯型聚氨酯树脂氢键作用复杂多样,本研究重点对羰基区(1800~1600 cm⁻¹)氨酯羰基、酯羰基、脲羰基区红外光谱研究分析,采用傅里叶去卷积后红外光谱高斯拟合分峰,进行氢键作用分析。游离内部酯羰基(X_{F,int})、游离外部酯羰基(X_{F,ext})、氢键化外部酯羰基(X_{B,ext})、游离氨酯羰基(X_{F,UA})、不完善氨酯羰基(X_{D,UA})、完善氨酯羰基(X_{O,UA})、游离脲羰基(X_{F,U})、不完善脲羰基(X_{D,U})、完善脲羰基(X_{D,U})、氢键化氨酯羰基(X_{H,UA})、氢键化脲羰基(X_{H,U})分别定义为:

$$\begin{aligned} X_{F,UA} &= \frac{\sum \text{Area}(UA, \text{Free})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free}) \text{Area}(F, \text{int}) + \text{Area}(F, \text{ext}) + \text{Area}(B, \text{ext})]} \\ X_{D,UA} &= \frac{\sum \text{Area}(UA, \text{Disorder})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free}) \text{Area}(F, \text{int}) + \text{Area}(F, \text{ext}) + \text{Area}(B, \text{ext})]} \\ X_{O,UA} &= \frac{\sum \text{Area}(UA, \text{Order})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free}) + \text{Area}(F, \text{int}) + \text{Area}(F, \text{ext}) + \text{Area}(B, \text{ext})]} \\ X_{F,U} &= \frac{\sum \text{Area}(U, \text{Free})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free}) \text{Area}(F, \text{int}) + \text{Area}(F, \text{ext}) + \text{Area}(B, \text{ext})]} \\ X_{D,U} &= \frac{\sum \text{Area}(U, \text{Disorder})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free}) + \text{Area}(F, \text{int}) + \text{Area}(F, \text{ext}) + \text{Area}(B, \text{ext})]} \\ X_{O,U} &= \frac{\sum \text{Area}(U, \text{Order})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free}) + \text{Area}(F, \text{int}) + \text{Area}(F, \text{ext}) + \text{Area}(B, \text{ext})]} \end{aligned}$$

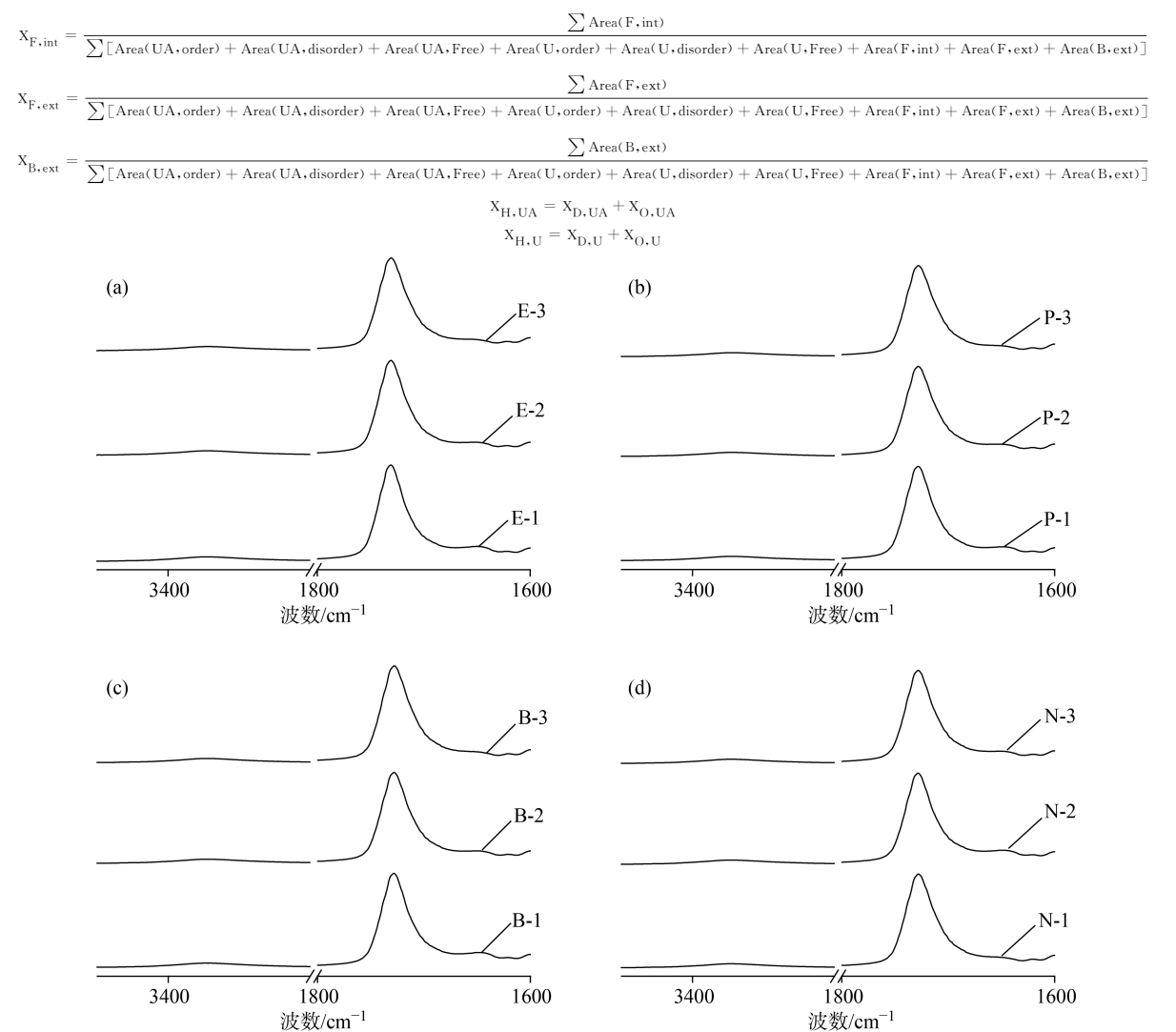


图3 不同小分子二元醇扩链的聚酯型聚氨酯羰基区、胺基区红外光谱图: (a) E-PU, (b) P-PU, (c) B-PU, (d) N-PU

Figure 3 Carbonyl absorption and amidine absorption in the FTIR spectra of polyester polyurethane resin with different small molecule diols: (a) E-PU, (b) P-PU, (c) B-PU, (d) N-PU

其中 Area(UA, Order)、Area(UA, Disorder)、Area(UA, Free)代表完善氨酯羰基、不完善氨酯羰基和游离的氨酯羰基峰面积, Area(U, Ordered)、Area(U, Disordered)、Area(U, Free)代表完善脲羰基、不完善脲羰基和游离的脲羰基峰面积。Area(F, int)、Area(F, ext)、Area(B, ext)代表游离内部酯羰基、游离外部酯羰基、氢键化外部酯羰基峰面积。

2.2 氨酯羰基与酯羰基区的红外光谱分析

实验试制的聚酯型聚氨酯树脂的氨酯羰基与酯羰基区(1690~1740 cm⁻¹)氢键作用见表3。从表3中可以看出,实验试制的聚酯型聚氨酯树脂的氨酯羰基与酯羰基区(1690~1740 cm⁻¹)存在

软硬段游离和氢键化羰基吸收峰6个,同时氨酯羰基与酯羰基均存在不同程度的氢键作用,与文献Yen^[15,16]的研究结果基本一致。但实验研究结果与文献[17~19]结果不一致。文献[17,18]研究认为氨酯羰基和酯羰基主要为非氢键化吸收,氢键化的氨酯羰基和酯羰基贡献很小。文献[19]研究认为氨酯羰基与酯羰基区的吸收峰为软硬段游离和氢键化羰基峰等四个峰。这可能主要是因为文献[17~19]研究的聚氨酯结构和制备方法与本实验的差异造成的。如文献[17,18]研究的聚氨酯为PBA/MDI/ED且摩尔比例为1/2/1~1/4/3的聚酯型聚脲聚氨酯弹性体,体系结构中无小分子二元醇扩链,氨基甲酸酯基仅在软硬段相间,

无 MDI/diol 硬段间氨基甲酸酯基;而扩链小分子为二元胺,随着二元胺扩链比例增大,脲键长度增大且含量增多,硬段脲键与脲键直接相连接,脲键之间相对作用较强。而实验试制的聚氨酯结构为 PM/TDI/X-OH/IPDI 且比例为 1/2/0.1/0.92~1/2/0.45/0.67,随着小分子二元醇扩链比例的提高,硬段间的氨酯羰基增多,脲键含量降低,因而氨酯羰基的氢键作用相对较强。

从表 3 还可以看出,实验所用的聚酯多元醇结构中含有的外部酯羰基部分形成氢键,内部酯羰基不参与氢键,酯羰基确实出现了两种游离吸收峰。这得到了文献^[15,16,20~22]的证实。文献^[15,16]研究的模型聚酯型聚氨酯或聚酯多元醇^[20~22],其聚酯二元醇为含有苯环的二元醇,内部酯羰基两侧完全为苯环,由于苯环的空间位阻效应,致使内部酯羰基无法形成氢键。本研究所用聚酯二元醇为聚己二酸-2-甲基-2,4 戊二醇酯二醇,其结构见图 2,内部酯羰基的两侧均含有两个侧甲基,类似苯环的作用,侧甲基的空间位阻使实验所试制的聚酯型聚氨酯树脂的内部酯羰基无法参与氢键作用。同时外部酯羰基以游离为主,外部酯羰基的氢键化程度不强,在 8%左右,可能为软段外部酯羰基与软硬段相界面的氨酯—NH 之间形成氢

键^[17,18]。游离内部酯羰基与游离外部酯羰基所占比例较大,随着小分子二元醇比例增大而小幅度增长,基本在 30%左右。

通常情况下,随着小分子扩链剂的加入,硬段结构长度增长,硬段含量增大,硬段与硬段聚集,硬段间相互作用增强,当硬段含量为 30 wt%左右,往往会产生硬段相聚集,聚氨酯结构中软硬段间不相容性增强,微相分离程度增大^[23,24],而从表 3 中没能发现此规律。相反从表 3 看出,随着小分子二元醇扩链比例的增大,聚酯型聚氨酯氨酯结构中氨基甲酸酯基增多,E-PU、B-PU、N-PU 聚氨酯的氨酯羰基的氢键化程度逐步降低,而游离氨酯羰基与游离酯羰基逐步增大,软硬段混合程度逐步增大;当小分子丙二醇 P 扩链比例为 0.25 时,P-PU 的氨酯羰基氢键作用相对最大,随后随着氨基甲酸酯基的增多而降低,微相分离先增大后减小。

这可能主要是因为,文献较多研究的为硬段与硬段的反应模型聚氨酯^[25~27],或 R 值大于 2 的聚氨酯结构,如 Barikani^[28~30]研究了 PCL/Diisocyanate/CE 为 1/2.6/1,Sheth^[31]、Das^[32]研究无小分子扩链剂时聚氨酯的性能。上述所研究的聚氨酯结构中硬段与硬段直接相连接,硬段长度较大,软硬段不相容增加,微相分离程度增加。

表 3 氨酯羰基与酯羰基的红外拟合结果

Table 3 The FTIR curve-fitting results of urethane carbonyl and ester carbonyl stretching region

试样	游离 氨酯 羰基/ cm ⁻¹	不完善 化氨酯 羰基/ cm ⁻¹	完善化 氨酯 羰基/ cm ⁻¹	游离 外部 酯羰基/ cm ⁻¹	氢键化 外部 酯羰基/ cm ⁻¹	游离 内部 酯羰基/ cm ⁻¹	游离 氨酯羰基 所占 比例/%	氢键化 氨酯羰基 所占比例 /%	氢键化 酯羰基 所占 比例/%	游离 酯羰基 所占 比例/%
E-1	1733	1720	1698	1725	1710	1735	32.74	19.98	6.13	29.45
E-2	1734	1721	1699	1727	1711	1739	34.72	15.64	5.68	30.88
E-3	1734	1718	1699	1726	1711	1737	36.28	9.97	8.7	33.03
P-1	1733	1715	1701	1725	1711	1739	36.17	12.9	6.13	29.74
P-2	1733	1714	1701	1725	1712	1737	33.74	19.39	5.68	29.73
P-3	1733	1717	1701	1724	1710	1734	37.15	9.54	8.86	30.77
B-1	1733	1718	1697	1728	1708	1734	35.08	23.21	6.13	24.32
B-2	1732	1715	1698	1725	1710	1741	40.12	19.51	5.23	25.63
B-3	1732	1715	1696	1724	1708	1738	44.32	11.4	8.86	27.16
N-1	1734	1716	1696	1727	1706	1735	36.71	21.51	6.13	26.93
N-2	1733	1717	1697	1725	1710	1735	37.51	15.16	5.98	30.23
N-3	1731	1715	1699	1725	1710	1736	39.85	9.28	8.86	33.35

二异氰酸酯结构对聚氨酯的氢键与性能有一定影响。Yen^[15,16]研究了 2,6-TDI、2,4-TDI 形成的模型化合物中氨酯羰基的氢键作用,对称结构的 2,6-TDI 的氢键作用强于不对称结构的 2,4-TDI。同时 Sheth^[31]、Das^[32]研究了 *p*-PDI、MDI、CHDI (*trans*-1,4)、HMDI 和 TDI(T-80) 不同二异氰酸酯结构对聚氨酯性能的影响,结果发现结构对称、结晶性强的二异氰酸酯所制备的聚氨酯微相分离程度较大。Sung^[33]研究了 TDI/BDO/polyether 比例为 2/1/1 到 6/5/1,结果表明,结构对称的 2,6-TDI 的氨酯羰基与氨酯—NH 氢键化作用较强,随着 BDO 比例增大,硬段长度增加,聚氨酯结晶性增强,而结构不对称的 2,4-TDI 的氨酯羰基氢键作用相对较弱。

实验试制的聚酯型聚氨酯结构为 PM/TDI/X-OH/IPDA, 比例为 1/2/0.1/0.92~1/2/0.45/0.67,总硬段含量基本保持 20% 不变,结构中含有软段聚酯多元醇及小分子醇扩链剂与小分子胺扩链剂,与上述文献研究的聚氨酯结构有较大差异性。同时实验试制的聚酯型聚氨酯每一个小分子二元醇与—NCO 反应,势必增加一个链接 TDI/PM/TDI/X-OH/TDI/PM/TDI,即硬段间的氨基甲酸酯基包含在软段结构中,无 TDI/X-OH/TDI/X-OH/TDI 或 TDI/IPDA/TDI/IPDA/TDI 这样的硬段与硬段的直接。因而氨酯羰基的氢键化成与上述文献表现有所不一致。

实验试制聚氨酯树脂所用二异氰酸酯为 2,4-2,6 混合甲苯二异氰酸酯(TDI, T-80), 2,4-TDI/2,6-TDI 为 80/20。随着小分子二元醇比例的增加,结构中 2,4-TDI 预聚体与 2,6-TDI 预聚体哪个优先生产,与二者的反应活性密切相关。根据前人的反应动力学研究^[34~36],由于甲基的空间位阻,2-NCO 的反应活化能高于 4-NCO,4-NCO 反应速率比 2-NCO 高,当 4-NCO 完全反应后,2-NCO 方才参加反应。由前人研究可知,实验试制聚氨酯树脂过程中,2,4-NCO 优先参加反应,因此第一步 PM/TDI 预聚体中,不对称的 2,4-TDI/PM/2,4-TDI 为主导,但不排除 4-NCO、6-NCO 与同一个聚酯二元醇的羟基反应^[37]。可能的预聚体结构如图 4 所示。

由图 4 可以看出,当 2,4-TDI 中 4-NCO 与 PM-OH 羟基反应后,其余下 2-NCO 的空间位阻明显大于 2,6-TDI 的余下的 2-NCO。因此本文研

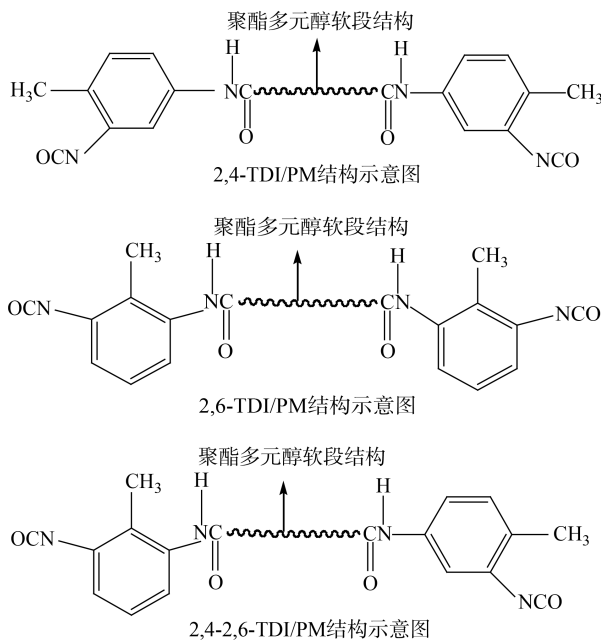


图 4 2,4-2,6 混合 TDI 与 PM 反应结构示意图

Figure 4 2,4-2,6 mixed TDI and PM reaction structure diagram

究者认为,随着小分子二元醇加入,优先与 2,6-TDI 反应,形成结构对称的预聚体。随着小分子二元醇比例从 0.1 增加至 0.45,2,4-TDI 中余下的 2-NCO 逐步参与反应,不对称结构 2,4-TDI 预聚体所占比例逐步增大。

根据上述研究结果可知,在实验试制的聚酯型聚氨酯总硬段含量基本不变的情况下,其特殊的软硬段包含结构 TDI/PM/TDI/X-OH/TDI/PM/TDI 及二异氰酸酯结构的共同影响下,随着小分子二元醇扩链比例的增加,氨酯羰基的氢键化程度逐步减小,游离氨酯羰基增多,游离氨酯羰基所占比例大于氢键化的氨酯羰基,聚氨酯树脂微相分离程度较弱,软硬段混合程度增强。而 P-PU 的规律有所不同,当 P-0.25 时,P-PU 氨酯羰基氢键化程度相对较大,值得进一步研究。

2.3 脲羰基区的红外光谱分析

实验试制的聚酯型聚氨酯树脂的脲羰基区(1600~1690 cm⁻¹)氢键作用见表 4。由表 4 可以看出,实验试制的聚酯型聚氨酯游离脲键与氢键化脲键所占比例均较小,可能是因为实验试制的聚氨酯硬段比例为 20%,由表 1 可知,脲键占硬段的摩尔比例相对较小。由前面氨酯羰基的氢键化程度分析可知,实验试制的脲键结构无 TDI/IPDA/TDI/IPDA/TDI 硬段与硬段的直接连接,而

表 4 氨基酯羰基与酯羰基的红外拟合结果

Table 4 The FTIR curve-fitting results of urea carbonyl stretching region

试样	游离脲羰基/ cm ⁻¹	不完善化脲羰基/ cm ⁻¹	完善化脲羰基/ cm ⁻¹	游离脲羰基所占 比例/%	氢键化脲羰基所占 比例/%
E-1	1678	1652	1640	6.13	5.27
E-2	1683	1655/1666	1634/1643	5.85	6.91
E-3	1677/1690	1652/1662	1638/1644	7.51	4.47
P-1	1673/1686	1652/1662	1634/1643	6	9.02
P-2	1683	1652/1668	1632/1641	5.21	6.06
P-3	1675/1689	1664	1638/1647	7.6	6.06
B-1	1673/1685	1669	1640/1650	5.03	6.18
B-2	1682	1658/1668	1635/1647	3.4	6.1
B-3	1678	1651/1661	1643	4.24	3.98
N-1	1675	1653/1661	1645	2.68	5.97
N-2	1676/1686	1650	1631/1646	5.76	5.31
N-3	1685	1654/1667	1631/1642	6.28	2.33

为如下示的软硬段连接,脲键包含在软硬段之间, 致使脲键的氢键化程度不高。



由表 4 还可以看出,随着小分子二元醇扩链比例的增加,脲键的氢键化程度小幅度逐渐减小,而游离脲键小幅度逐步增大。

3 结 论

(1)实验试制的聚酯型聚氨酯的氨基酯羰基与酯羰基区出现 6 个吸收峰,聚酯多元醇结构内部的酯羰基不形成氢键,而外部羰基部分形成氢键,氢键化程度相对较小。随着二元醇比例增大,外部酯羰基氢键化程度小幅度增长,由 5%增加至 9%左右,游离酯羰基所占比例基本保持在 30%左右。

(2)在实验试制的聚氨酯 TDI/PM/TDI/X-OH/TDI/PM/TDI 特殊的软硬段包含结构及二异氰酸酯结构的共同影响下,随着小分子二元醇扩链比例的增加,氨基酯羰基的氢键化程度逐步减少,游离氨基酯羰基增多,游离氨基酯羰基所占比较大,聚酯型聚氨酯树脂的微相分离程度减弱,软硬段混合程度增强。

参考文献:

[1] 罗宁,王得宁,应圣康. 聚氨酯红外光谱氢键化谱带的归属与定量分析. 合成橡胶工业, **1995**, 18 (4), 200-203.

[2] Luo,N.; Wang, D. N.; Ying, S. K. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer. *Macromolecules*, **1997**, 30(15), 4405-4409.

[3] Kozlova, T. V.; Naimark, N. I.; Zharkov, V. V. Distribution of urethane groups by the type of hydrogen bond produced in linear poly(ether) urethanes. *Polymer Science U. S. S. R.*, **1975**, 17 (6), 1466-1471.

[4] Mattia, J.; Painter, P. A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol). *Macromolecules*, **2007**, 40 (5), 1546-1554.

[5] Tan, C.; Tirri, T.; Wilen, C. E. Investigation on the influence of chain extenders on the performance of one-component moisture-curable polyurethane adhesives. *Polymers*, **2017**, 9(5), 184-202.

[6] 罗宁,王得宁,应圣康. 聚酯型聚氨酯脲的氢键研究. 高分子通报, **1998**, (3), 37-43.

[7] Miller, J. A.; Lin, S. B.; Hwang, K. K. S.; Wu, K. S.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: effects of hard segment length distribution. *Macromolecules*, **1985**, 18(1), 32-44.

[8] Coleman, M. M.; Skrovanek, D. J.; Hu, J. B.;

- Painter, P. C. Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends. *Macromolecules*, **1988**, 21(1), 59-65.
- [9] Wang, C. B.; Cooper, S. L. Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas. *Macromolecules*, **1983**, 16(5), 775-786.
- [10] Goddard, R. J.; Cooper, S. L. Polyurethane cationomers with pendant trimethylammonium groups 2. investigation of the microphase separation transition. *Macromolecules*, **1995**, 28(5), 1401-1406.
- [11] Boyarchuk, Y. M.; Rappoport, L. Y.; Nikitin, V. N.; Apukhtina, N. P. A study of hydrogen bonding in urethane elastomers by infrared spectroscopy. *Polymer Science U. S. S. R.*, **1965**, 7(5), 859-867.
- [12] Xiu, Y. Y.; Zhang, Z. P.; Wang, D. N.; Ying, S. K.; Li, J. X. Hydrogen bonding and crystallization behaviour of segmented polyurethaneurea; effects of hard segment concentration. *Polymer*, **1992**, 33(6), 1335-1338.
- [13] Zhang, J.; Hu, C. P. Synthesis, characterization and mechanical properties of polyester-based aliphatic polyurethane elastomers containing hyperbranched polyester segments. *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44(11), 3708-3714.
- [14] Seymour, R. W.; Cooper, S. L. Thermal analysis of polyurethane block polymers. *Macromolecules*, **1973**, 6(1), 48-53.
- [15] Yen, F. S.; Hong, J. L. Hydrogen-bond interactions between ester and urethane linkages in small model compounds and polyurethanes. *Macromolecules*, **1997**, 30(25), 7927-7938.
- [16] Yen, F. S.; Lin, L. L.; Hong, J. L. Hydrogen-bond interactions between urethane-urethane and urethane-ester linkages in a liquid crystalline poly(ester-urethane). *Macromolecules*, **1999**, 32(9), 3068-3079.
- [17] 郭晓战, 王著, 张国宝, 赵根锁, 赵文献. 嵌段聚酯型聚脲氨酯硬段微区中氢键化的红外光谱研究. *光谱学与光谱分析*, **2001**, 21(2), 169-172.
- [18] 郭晓战, 王著, 张国宝, 赵根锁, 赵文献. 嵌段聚酯型聚脲氨酯弹性体的红外光谱研究. *光谱学与光谱分析*, **2001**, 21(3), 320-323.
- [19] Aranguren, M. I.; Williams, R. J. J. Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate. *Polymer*, **1986**, 27(3), 425-430.
- [20] Lai, L. L.; Wang, C. H.; Hsieh, W. P.; Lin, H. C. Synthesis and characterization of liquid crystalline molecules containing the quinoline unit. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 287(1), 177-181.
- [21] Galbiati, E.; Zerbi, G.; Benedetti, E.; Chiellini, E. Structural changes through phase transitions in liquid-crystal polymers: 1. A spectroscopic study of polyesters. *Polymer*, **1991**, 32(9), 1555-1565.
- [22] Galbiati, E.; Zoppo, M. D.; Tieghi, G.; Zerbi, G. Dipole-dipole interactions in simple esters and in liquid-crystal polyesters. *Polymer*, **1993**, 34(9), 1806-1810.
- [23] Desper, C. R.; Schneider, N. S.; Jasinski, J. P.; Lin, J. S. Deformation of microphase structures in segmented polyurethanes. *Macromolecules*, **1985**, 18(12), 2755-2761.
- [24] Versteegen, R. M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Properties and morphology of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments. *Macromolecules*, **2006**, 39(2), 772-783.
- [25] Blackwell, J.; Gardner, K. Structure of the hard segments in polyurethane elastomers. *Polymer*, **1979**, 20, 13-17.
- [26] Blackwell, J.; Nagarajan, M. R.; Hoitink, T. B. Structure of polyurethane elastomers. X-ray diffraction and conformational analysis of MDI-propandiol and MDI-ethylene glycol hard segments. *Polymer*, **1981**, 22(11), 1534-1539.
- [27] Blackwell, J.; Nagarajan, M. R.; Hoitink, T. B. Structure of polyurethane elastomers: effect of chain extender length on the structure of MDI/diol hard segments. *Polymer*, **1982**, 23(7), 950-956.
- [28] Barikani, M.; Hepburn, C. The relative thermal stability of polyurethane elastomers; 2. Influence of polyol-diisocyanate molar block ratios with a single and mixed diisocyanate system. *Cell. Polym.*, **1987**, 6(1), 29-36.
- [29] Barikani, M.; Hepburn, C. The relative thermal stability of polyurethane elastomers: effect of diisocyanate structure. *Cell. Polym.*, **1987**, 6(2), 47-67.
- [30] Barikani, M.; Hepburn, C. The relative thermal stability of polyurethane elastomers: effect of diisocyanate structure. *Cell. Polym.*, **1987**, 6(3), 41-54.
- [31] Sheth, J. P.; Klinedinst, D. B.; Wilkes, G. L.; Yilgor, I.; Yilgor, E. Role of chain symmetry and

- hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments. *Polymer*, **2005**, 46 (18), 7317-7322.
- [32] Das, S.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Inci, B.; Tezgel, O.; Beyer, F. L.; Wilkes, G. L. Structure-property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: effect of soft segment molecular weight. *Polymer*, **2007**, 48 (1), 290-301.
- [33] Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. Temperature dependence of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes. *Macromolecules*, **1977**, 10(2), 452-458.
- [34] Ajithkumar, S.; Kansara, S. S.; Patel, N. K. Kinetics of castor oil based polyol-toluene diisocyanate reactions. *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34(9), 1273-1276.
- [35] 雷鸣, 黄洪, 何勇, 张心亚, 殷代武. TDI-TMP 合成反应动力学研究. *涂料工业*, **2011**, 41(6), 22-24.
- [36] Ephraim, S.; Woodward, A. E.; Mesrobian, R. B. Kinetic studies of the reaction of phenyl isocyanate with alcohols in various solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80(6), 1326-1328.
- [37] Krol, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Prog. Mater. Sci.*, **2007**, 52(6), 915-1015.