

醚/酯共聚型聚氨酯弹性体的 化学组成研究

张国宝 赵根锁 孙定一 王 颖

(河南化学研究所, 郑州, 450053)

摘 要 用红外光谱和凝胶色谱联用技术研究了软段为聚酯和聚醚的混合型聚氨酯弹性体的化学组成, 提出其化学组成为嵌段共聚高分子材料, 而非共混型高分子材料, 并用核磁共振和粘弹谱进行了验证。

关键词 醚酯混合型聚氨酯; 红外光谱; GPC 法; 核磁共振

中图分类号 O631.13

0 引言

热塑性聚氨酯弹性体是一种线型嵌段共聚物, 这种材料的分子主链内含有交替变换着的软、硬段重复单元。软段通常是低分子量的聚醚或聚酯(600—3000), 硬段由二异氰酸酯和小分子二醇或二胺扩链而成。其结构可表示为:



这里 UG 代表硬段 ———— 代表软段。

依据软段性质的不同, 聚氨酯可分为聚酯型聚氨酯(ES-TPU)、聚醚型聚氨酯(ET-TPU) 和醚/酯混合型聚氨酯(TS-TPU)。后者是将聚醚、聚酯、扩链剂和二异氰酸酯等原料放在一个反应器内使其发生反应的产物。

由于聚醚和聚酯结构不同, 其反应活性和条件也不完全一致。在醚/酯型聚氨酯反应体系中, 其最终产物可能是 ET-TPU 和 ES-TPU 的混和物, 也可能发生共聚反应, 生成共聚型高分子化合物。到目前为止, 对这类共聚产物的化学组成还没人作深入的研究。

凝胶渗透色谱法(GPC) 能将聚氨酯类高分子材料按分子量大小进行分离, 同时, 不同结构与类型的材料其流出时间也不相同^[1]。而在同一反应体系中, 由于聚醚、聚酯反应活性的差别, 其产物 ET-TPU 和 ES-TPU 的分子量不一样, 再加上两种产物结构上的不同, 用 GPC 法可以比较容易地分离。收集分离后的各个部分, 测定其红外吸收光谱图, 即可判定它们的化学组成。

根据上述原理, 我们对以丁二醇、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚醚、聚酯等原料合成的混合型聚氨酯弹性体进行了研究, 证明反应产物是一个共聚型的高分子化合物。

收稿日期: 1997-07-08

第一作者: 男 1962 年生 硕士 副研究员

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 实验部分

1.1 原材料

- (1) 丁二醇、分析纯
- (2) 二苯甲烷二异氰酸酯(MDI) 工业品,用前蒸馏。
- (3) 聚丁二醇醚。
- (4) 聚己二酸丁二醇酯。

实验用的 TS-TPU 样品由实验室合成

1.2 GPC 的分离和收集

仪器:美国 Waters 公司 ALC/GPC244 型液体色谱仪。

柱子: μ styragel $10^5, 10^3, 500\text{\AA}$

鉴定器:示差折光 RI/8X

纸速:10mm/min

溶剂流速:2ml/min

流动相:THF A·R

样品浓度:0.1-0.4%(w/v)

进样量:150 μ L

将样品溶于 THF(四氢呋喃),用 0.45 μ 过滤膜的样品净化装置过滤,按上述条件进行 GPC 分离,其图型如图 1。

根据图 1 上各峰的时间,转动仪器的流出液选择旋钮,按下面时间分别进行收集:

- 收集时间
- GPC-Ⅰ峰:8'15"~11'15"
- Ⅰ₍₁₎:8'15"~9'15"
- Ⅰ₍₂₎:9'15"~10'15"
- Ⅰ₍₃₎:10'15"~11'15"
- GPC-Ⅱ峰:14'35"~15'05"
- GPC-Ⅲ峰:15'10"~15'55"

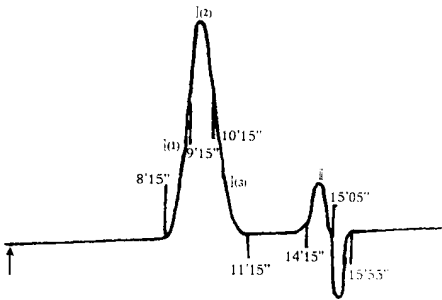


图 1 TS-TPU 的 GPC 分离图

仪器:光栅型红外光谱仪

制样方法:仪器所配用的 KBr 压片模具内径为 16mm,需约 300mg KBr 粉末,2~3mg 样品。而 GPC 每次只能收集 60~100 μ g 样品,远不能满足要求,为此,采用下述制样方法。

称取约 40mg KBr 粉末,使其和 1.5~3ml 样品收集液混合(一般收集 2~3 次)。红外灯下使 THF 挥发,然后真空干燥 30min 以除去残留的 THF。在 $\varnothing 16\text{mm}$ 的 KBr 压片模内放一圆纸片,纸片中央开一 $2\times 14\text{mm}$ 的长方形小孔,然后将充分研磨的 KBr 粉末放在小方孔内进行压片。将制好的 KBr 片连同纸片一起放在样品架上,置于光源的聚集处。调整好参比光速,即可进行红外光谱测定。

2 结果与讨论

图 2(a、b、c、d) 分别是常量法测得的 TS-TPU 图及经 GPC 分离后(见图 1) 的 I₍₁₎ I₍₂₎ I₍₃₎ 的红外光谱图, 将此四个光谱图对比, 可看到它们完全一致。各主要吸收峰和用常量法测定的 TS-TPU 的红外光谱一样。说明经 GPC 分离后, 色谱图上 I 大峰为 TS-TPU, 此峰三等份分割收集到的组份也都是 TS-TPU, 它们的化学组成是相同的。

在醚/酯型聚氨酯的红外吸收光谱中, 1120mm⁻¹处的吸集峰是分子中醚段-C-O-C 基团的振动吸收峰, 此峰的强度可以代表醚的含量。为了消除 KBr 压片制样时样品用量不一致的问题, 可选用 1540mm⁻¹处 ν_{R-N-C} 峰为内标峰, 用基线法测出 1120cm⁻¹、1540cm⁻¹两峰的光密度比值(用 A₁₁₂₀/A₁₅₄₀ 表示), 此值可以代表弹性体中醚段的相对含量^[2,3,4]。

将不同比例的 TS-TPU 用 GPC 进行分离, 收集高分子峰 GPC-I 的流份, 用基线法计算各个光谱图的 A₁₁₂₀/A₁₅₄₀ 的值, 数据见表 1。

将 A₁₁₂₀/A₁₅₄₀ 对弹性体中醚的百分含量作图得一直线(见图 3) 。我们曾用薄膜法测定过醚酯比例不同的 TS-TPU 的 IR 图。其 A₁₁₂₀/A₁₅₄₀ 和分子中聚醚链段百分含量之间也呈线性关系, (图 4) 。此二图相似, 说明各种醚/酯比的 TS-TPU 经 GPC 分离后, 其化学组成和分离前一样。

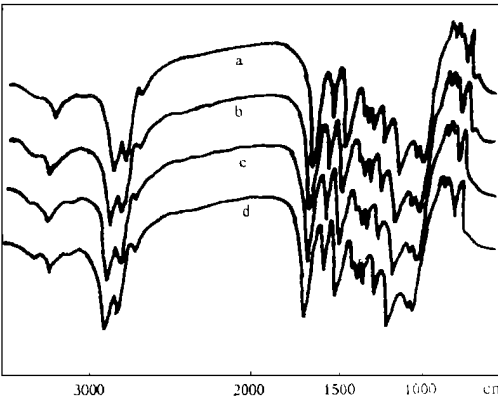


图 2 TS-TPU 的 IR 图(a) 及期 GPC-I₍₁₎ (b)、I₍₂₎(c)、I₍₃₎(d) 的 IR 图

表 1 各光谱图的 A₁₁₂₀/A₁₅₄₀ 的值

样品号	聚醚/聚酯	GPC-I 峰的 A ₁₁₂₀ /A ₁₅₄₀
1	90 : 10	1.4195
2	80 : 20	1.1761
3	70 : 30	1.0741
4	50 : 50	0.9081
5	20 : 80	0.3928

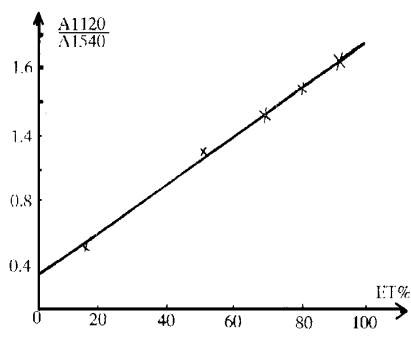


图 3 TS-TPU 的 GPC-Ⅰ 峰的 IR 图中 A 1120/A 1540 和聚醚含量的关系

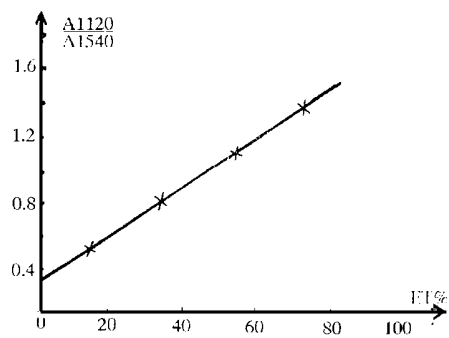


图 4 涂薄膜测定的 TS-TPU 的 IR 图中 A 1120/A 1540 与聚醚含量的关系

我们也计算了几个 TS-TPU 样品经 GPC 分离后, GPC-Ⅰ₍₁₎ Ⅰ₍₂₎ Ⅰ₍₃₎ 三个流份的红外光谱图的 A 1120/A 1540, 结果见表 2。

表 2 不同比例下的 GPC-Ⅰ₍₁₎、Ⅰ₍₂₎、Ⅰ₍₃₎ 和 GPC-Ⅰ 的 1120/A 1540 的值

样品号	聚醚/酯	A 1120/A 1540			
		Ⅰ ₍₁₎	Ⅰ ₍₂₎	Ⅰ ₍₃₎	Ⅰ
1	50 : 50	0.88	0.92	0.84	0.91
2	90 : 10	1.37	1.51	1.35	1.41
3	80 : 20	1.23	1.10	1.25	1.18

由表 2 看到, 对同一种比例的 TS-TPU 来说, GPC-Ⅰ₍₁₎ Ⅰ₍₂₎ Ⅰ₍₃₎ 和 GPC-Ⅰ 的红外光谱的 A 1120/A 1540 值基本一致。这说明, 样品经 GPC 分离后, 各部分的组成是均匀的, 没有发现单独的 ET-TPU 和 ES-TPU。

图 5(a、b) 分别是 GPC-Ⅱ、Ⅲ 的红外光谱图, 二者基本一致。分析其特征谱带, 可判定其既不是聚氨酯弹性体, 也不是聚醚、聚酯、异氰酸酯等单体链段的吸收峰。分析市售 AR 级 THF 的残留物的红外光谱(见图 5), 发现其吸收峰十分相似, 说明 GPC-Ⅱ、Ⅲ 峰是 THF 的杂质峰。其具体成份有待进一步研究。

为了验证我们的结论, 对 GPC 分离的 TS-TPU 作为核磁共振分析。

按照嵌段共聚原理, 形成的 TS-TPU 中应含有十种不同环境的氢: a、b、c、d、e、f、g、h、i、j。含有十二种不同环境的碳: a'、b'、c'、d'、e'、f'、g'、h'、i'、j'、k'、l'、m'。具体结构与归属表示如下:

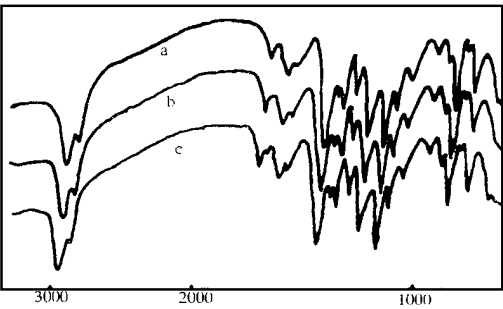


图 5 GPC-Ⅱ(a)、Ⅲ(b) 的 IR 谱图及 THF 残留物的 IR 谱(c)

表 4 TS-TPU 的¹³C-NMR 测定数据

碳类别	a ′	b ′	c ′	d ′	e ′	f ′	g ′	j ′	i ′	j ′	k ′	l ′	m ′
文献值(ppm)	24	25	26	33	40.1	63	69	118	128	135.1	137	153	172.4
实测值(ppm)	23.76	24.9	26	33	40	63	69.1	118	128.2	135.2	137	153	172.5

3 结论

在醚/酯混合型聚氨酯反应体系中,所发生的反应为共聚反应,生成物为共聚型高分子化合物,而非两者的混合物。

参 考 文 献

1 Waters Associates:quality Assurance of urethane(美国 Waters 公司提供参考资料)
2 Ester·C·M etal·Macromolecules· 1971· p452
3 Tanake·T·etal J· Polym·Sci Part A 16·1968·p2153
4 Ishihara·H etal J·macromol·Sci·phys B10(4) ·1974·p691-618
5 Suzuki·H·Ploym·lette 8·1970·p767
6 Chokki·H·etal·Macromol chem·1972·p153-189
7 赵天增·核磁共振碳谱:河南科学出版社·p215·1993

Studies on The Chemical Component of
Ether/Ester Polyurethane

Zhang Guobao Zhao Gensuo Sun Dingyi Wang Ying
(Henan Institute of Chemistry ,Zheng Zhou ,450003)

Abstract In this paper,the IR spectra and GPC method are used to study the chemical component of ester/ether polyurethane· Is is found that the component of this material is segment-copolymer and not mixed-polymer·This conclusion is supported by the results of NMR and its viso-elastic behavior·

Keywords ether/ester polyurethane;IR spectra; GPC method;NMR