

聚氨酯的 FTIR 光谱与热分析研究

江 治¹, 袁开军¹, 李疏芬^{1*}, 周允基²

1. 中国科学技术大学化学物理系, 安徽 合肥 230026
2. 香港理工大学屋宇设备工程系, 香港

摘 要 采用原位傅里叶变换红外光谱法, 研究了聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯在空气气氛中从室温到 400 °C 之间的热解反应, 实时考察了其在不同温度条件下分解残留物的基团特性。利用热分析技术考察了它们在不同气氛下从室温到 700 °C 之间的热解反应。探讨了在有氧条件下的热解反应机理。结果表明聚酯型聚氨酯在空气中存在硬段和软段先后分解的两个阶段, 而聚醚型聚氨酯则是硬段与软段同时分解。热分解结果也显示, 硬段相同的聚氨酯, 聚酯型聚氨酯的起始失重温度高于聚醚型聚氨酯, 显示聚酯型的热稳定性强于聚醚型。同时聚氨酯在空气中的起始失重温度比在氮气中提前, 说明氧气的存在能促进聚氨酯主链上 C—C 和 C—O 键的断裂。

主题词 聚酯型聚氨酯; 聚醚型聚氨酯; 原位红外光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)04-0624-05

引 言

聚氨酯弹性体又称为聚氨酯橡胶, 它属于特种合成橡胶, 是一类在分子链中含有较多氨基甲酸酯基团—NH—COO—的弹性聚合物材料。聚氨酯弹性体是一种 $[-AB-]_n$ 嵌段聚合物, A 为软段, 由低聚物多元醇柔性长链构成; B 为硬段, 由二异氰酸酯及扩链剂构成。硬段和软段交替排列, 形成重复结构单元。由于聚氨酯弹性体的应用极为广泛, 因此它的热分解特性日益重要。近几年来, 许多工作者对改性聚氨酯泡沫塑料的热分解研究较多^[1-8], 采用不同的改性方法及不同的实验分析, 得到的热分解机理差别较大。本文首次同时对两种不含添加剂的纯聚氨酯弹性体, 采用原位红外光谱和热重分析相结合的方法, 以期得到详细的热分解机理, 并比较两者之间的异同点。

1 实验部分

1.1 样品制备

聚氨酯弹性体种类繁多, 不同的原料和不同的制备方法所得到的材料性能有很大差别。本研究采用两类应用相当广泛的纯聚氨酯作样品, 它们是由下列原材料制备而成。

聚酯型聚氨酯: 聚酯多元醇 PE-3500 (数均分子量为

3 500)200 g; 三羟甲基丙烷 10 g; 甲基丙二醇 10 g; TDI-80 (2,4-甲苯二异氰酸酯占 80%)40 g; 二月桂酸二丁基锡 0.1 g。

聚醚型聚氨酯: 聚醚多元醇 PE-1000 (数均分子量为 1 000)200 g; 三羟甲基丙烷 20 g; 甲基丙二醇 10 g; TDI-80 (2,4-甲苯二异氰酸酯占 80%)50 g; 二月桂酸二丁基锡 0.1 g。

采用浇注法, 在常温下合成。由合肥安科精细化工厂提供。

1.2 仪器与实验方法

FTIR 分析实验在 MAGNA-IR 750 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 光谱范围为 4 000~400 cm^{-1} , 最高分辨率为 0.1 cm^{-1} 。对两种样品在空气气氛下随升温同步检测红外光谱, β (升温速率)为 2 °C·min⁻¹, 升温范围为 20~400 °C。

热重分析(TG)实验在 Pyris-1 型热分析仪上进行, 对聚醚型聚氨酯样品, β 为 10 °C·min⁻¹; 对聚酯型聚氨酯样品, 选用四种升温速率, β 分别为 5, 10, 15, 20 °C·min⁻¹。两类聚氨酯的升温范围均为 20~700 °C, 气氛分别为氮气和空气, 流量为 30 mL·min⁻¹。每次样品用量约为 10 mg。

2 结果与分析

2.1 FTIR 光谱分析与热分解机理

收稿日期: 2005-06-29, 修订日期: 2005-09-20

基金项目: 香港研究资助局(B-Q 669)资助项目

作者简介: 江 治, 1977 年生, 中国科学技术大学化学物理系博士研究生 * 通讯联系人

两种样品是由软段和硬段交替排列而成，它们的硬段部分相同，都是由 TDI-80(甲苯二异氰酸酯)和三羟甲基丙烷，甲基丙二醇反应而成，包括有含 N—H 和苯环的典型基团，如脲基，氨基甲酸酯基，脲基甲酸酯和缩二脲等；它们的软段不同，聚酯型含有重复的酯基结构，聚醚型则含有重复的醚基结构。

图 1 中(a)和(b)分别为聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯空气中常温下的 IR 谱图。由图 1(a)可见，聚酯型聚氨酯有如下特征峰^[9]：3 337.7 cm⁻¹的宽峰是硬段 N—H 伸缩振动，

2 872.8~2 972.8 cm⁻¹的几个强峰是饱和 C—H 伸缩振动，1 735.2 cm⁻¹的窄强峰是 C=O 伸缩振动，1 453.5~1 619.3 cm⁻¹的几个中强峰是苯环上 C=C 伸缩振动，1 103.8 cm⁻¹的窄强峰是 C—O 伸缩振动，1 221.9 cm⁻¹的窄强峰是 C—C 伸缩振动，767.6~929.0 cm⁻¹的弱峰是多取代苯环上 C—H 振动。由图 1(b)可见，聚醚型聚氨酯的特征峰与聚酯型相似，不同处为 1 070.0, 1 171.1, 1 218.9 cm⁻¹的强峰为醚基 C—O—C 伸缩振动。

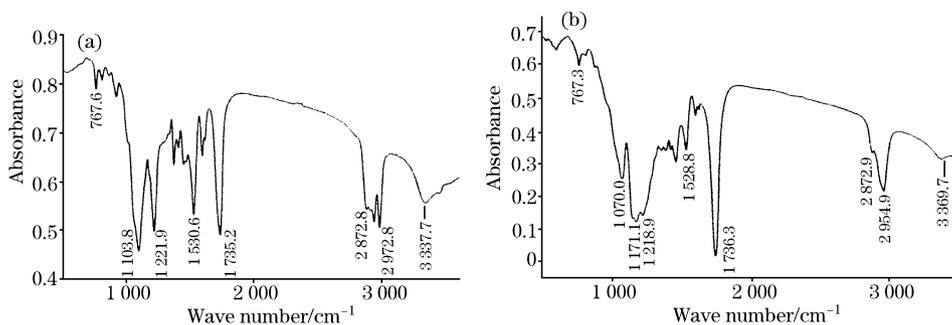


Fig. 1 FTIR spectra of polyester- and polyether- polyurethane at 20 °C

(a): Polyester-polyurethane; (b): Polyether-polyurethane

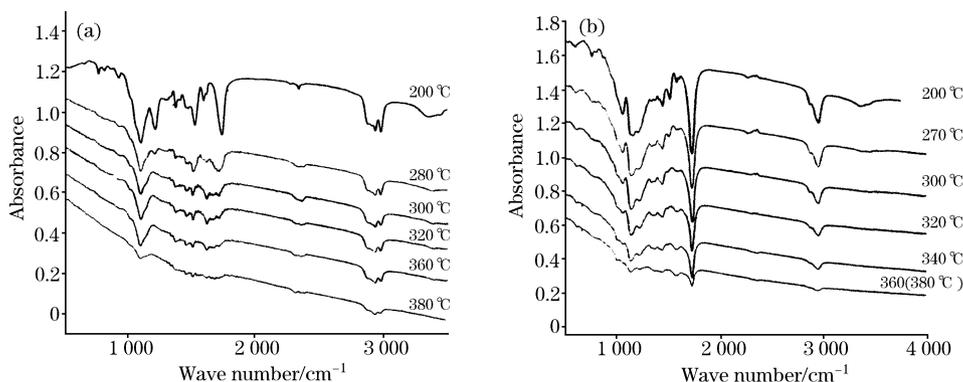
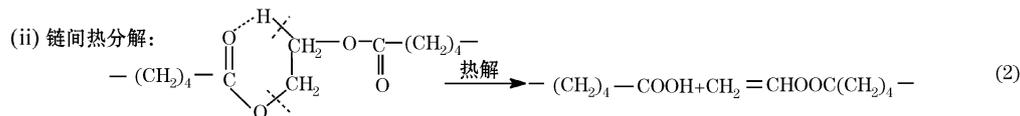
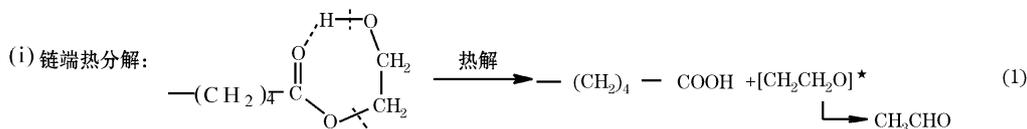


Fig. 2 FTIR spectra of polyester-(a) and polyether-(b) polyurethane at different temperature($\beta=2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

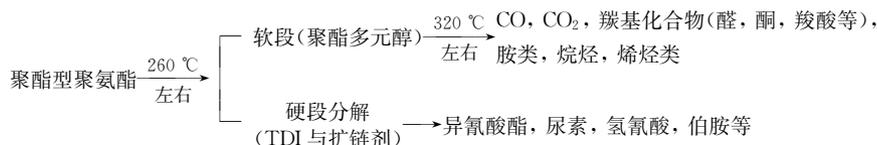
(a): Polyester-polyurethane; (b): Polyether-polyurethane

图 2(a)和(b)分别是聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯在热分解过程中的 IR 谱图。由图 2(a)可见，200~280 °C 之间，3 337.7 cm⁻¹(NH)，760~890 cm⁻¹(苯环取代)的峰很快消失，1 735.2 cm⁻¹(C=O)的峰明显减弱，主要对应着硬段的典型基团的分解，分解产物为异氰酸酯、醇、仲胺等。

280~380 °C 之间，1 103.8 cm⁻¹(C—O)，1 221.9 cm⁻¹(C—C)，1 735.2 cm⁻¹(酯基中的 C=O)逐渐减弱并消失。主要对应着聚酯型聚氨酯的聚酯多元醇的热分解。聚酯型聚氨酯的聚酯热分解可产生于链端和链间^[10]。反应式见式(1)，(2)。



整个热分解过程中, $2\ 800\sim 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 300\sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$) 逐渐减弱, 至 $380\ ^\circ\text{C}$ 消失, 表明样品分解完成。

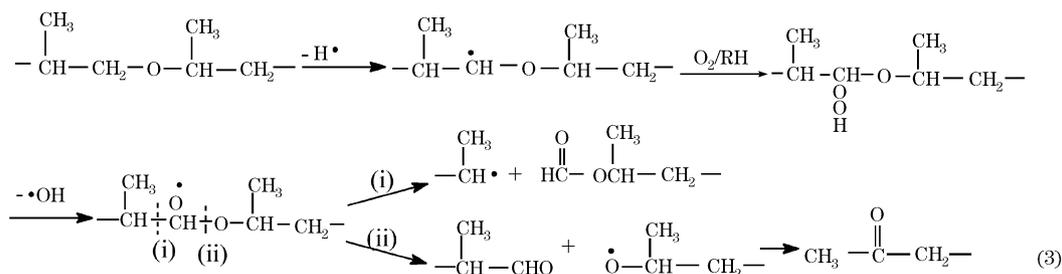


也就是说, 随着温度升高, 先是聚酯型聚氨酯的硬段分解, 至温度达到 $320\ ^\circ\text{C}$, 软段开始分解, 直到 $380\ ^\circ\text{C}$, 样品分解完成。

对于聚醚型聚氨酯的热分解可见图 2(b)。200~270 $^\circ\text{C}$ 之间, $3\ 369.7\ \text{cm}^{-1}$ (NH), $760\sim 880\ \text{cm}^{-1}$ (苯环取代) 的峰迅速减弱, 表明硬段正在分解, 与聚酯型不同的是 $1\ 736.3$

因此聚酯型聚氨酯的热分解过程可表示为如下式,

cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 峰在整个热分解过程中减弱得非常缓慢, 应该由于热分解过程中有 $\text{C}=\text{O}$ 的生成。关于软段聚醚热氧化分解过程中 $\text{C}=\text{O}$ 的生成, 可以从反应式(3)中得到解释^[11]。这说明了在该温度范围, 聚醚型聚氨酯软段聚醚同时也在大量分解。



2.2 热分析结果与热稳定性

图 3(a)和(b)分别示出了聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯在空气中的热重(TG)及其微商(DTG)曲线。由图 3(a)可见, 聚酯型聚氨酯起始失重温度约为 $262\ ^\circ\text{C}$, 存在三个失重阶段。第一个阶段温度范围为 $262\sim 352\ ^\circ\text{C}$, 第二个阶段温度范围为 $352\sim 468\ ^\circ\text{C}$, 第三个阶段温度范围为 $468\sim 576\ ^\circ\text{C}$ 。由图 3(b)可见, 聚醚型聚氨酯起始失重温度约为 $245\ ^\circ\text{C}$, 存在

两个失重阶段。第一个阶段温度范围为 $245\sim 364\ ^\circ\text{C}$, 第二个阶段从 $364\ ^\circ\text{C}$ 至 $600\ ^\circ\text{C}$ 左右结束。可以看到在 $200\sim 420\ ^\circ\text{C}$ 之间聚酯型聚氨酯有两个热分解峰, 而聚醚型聚氨酯只有一个不对称的热分解峰, 这与 FTIR 谱图图 2 符合得较好, 进一步证实了以上热分解机理的推断, 即聚酯型聚氨酯是硬段和软段先后分解, 而聚醚型聚氨酯是硬段和软段同时分解。

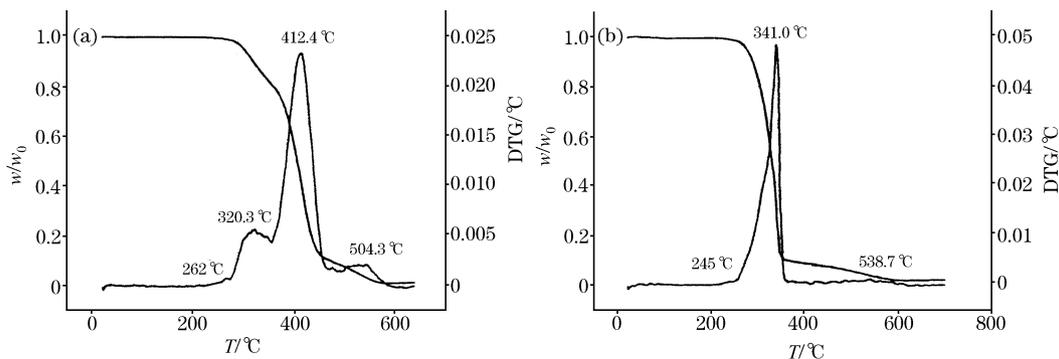


Fig. 3 TG and DTG curves of polyester and polyether polyurethane under air ($\beta=10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

(a): Polyester-polyurethane; (b): Polyether-polyurethane

图 3 比图 2 中相应阶段分解温度有所提高, 这是因为图 3 中的升温速率比图 2 大。在热分析过程中, 试样的升温是靠介质-试样容器-试样进行热的传递, 在炉子和试样之间形成温差, 并在试样内部也形成温度梯度, 这个非平衡的过程会随着升温速率的提高而加剧, 即温差随升温速率的提高而增大, 所以聚氨酯的 TG 曲线向高温推移。

两种样品在空气中最后阶段的热分解温度非常高, 来自前面阶段的分解碎片大部分已经开始燃烧, 因此在红外光谱中无法检测到热重分析中最后阶段的热分解过程。

两种样品的起始失重温度列于表 1。从表中可以看出在空气中聚酯型聚氨酯的起始失重温度比聚醚型高 $16.8\ ^\circ\text{C}$, 说明聚酯型聚氨酯的热稳定性强于聚醚型聚氨酯。由于两种聚氨酯硬段相同, 软段不同。因此, 不同软段能影响聚氨酯的热稳定性。从结构上看, 聚酯型聚氨酯软段中聚酯多元醇的羰基上的氧原子易与硬段中氨基甲酸酯基中的氢形成氢键, 软段和硬段之间作用增强, 从而热稳定性强于聚醚型。我们还作了两种样品在氮气中的热重实验。热重(TG)和微商热重(DTG)曲线如图 4 所示。由此可以知道聚酯型聚氨酯

的起始失重温度约为 264.9 °C, 存在两个失重阶段, 其中第一阶段有两个小峰, 具体热解机理需作进一步的实验分析。聚醚型聚氨酯的起始失重温度约为 258.2 °C, 存在两个失重

阶段。虽然氮气中聚酯型聚氨酯的起始失重温度比聚醚型只高了 6.7 °C, 但仍然是聚酯型比聚醚型稳定些。

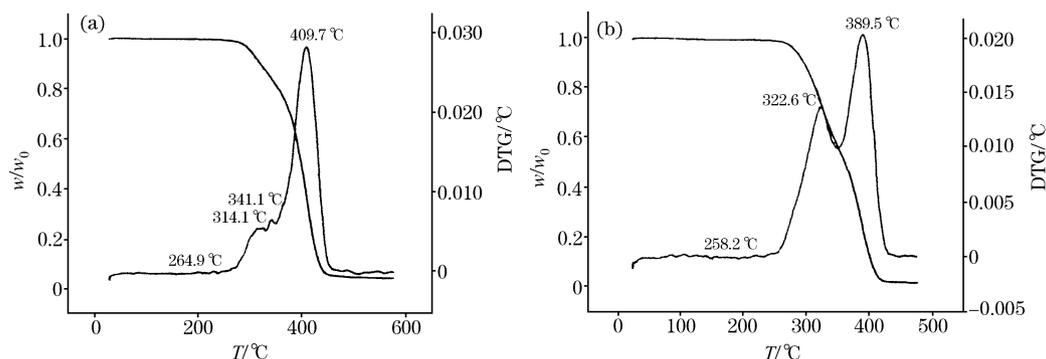


Fig. 4 TG and DTG curves of polyester-(a) and polyether-(b) polyurethane under N_2 ($\beta=10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
(a): Polyester-polyurethane; (b): Polyether-polyurethane

从表 1 中我们还可以看到聚醚型聚氨酯在空气中的起始失重温度比在氮气中提前了 13 °C, 而聚酯型聚氨酯只提前了约 3 °C, 这说明氧气的存在对聚醚的热分解有较大影响, 氧气促进了聚醚主链上 C—C 和 C—O 键等的断裂。

Table 1 The onset decomposition temperature of polyurethane ($\beta=10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Polyether polyurethane		Polyester polyurethane	
air	N_2	air	N_2
245.2 °C	258.2 °C	262.0 °C	264.9 °C

3 结束语

对两类较纯聚氨酯的热性能的充分了解, 有助于合成性

能更优越的聚合物材料。由以上分析可知, 聚酯型聚氨酯在空气中存在硬段和软段先后分解的两个阶段, 而聚醚型聚氨酯则是硬段与软段同时分解。此外相同硬段的聚氨酯, 聚酯型比聚醚型的热稳定性强, 在氧气存在的情况下, 聚醚型聚氨酯的热稳定性进一步下降。因此, 应用于高温环境的聚氨酯材料, 应选用聚酯型多元醇和刚性强的 MDI(4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯)作为合成原料。此外添加抗氧剂如酚类^[11]可有效地改善聚氨酯弹性体的热老化问题, 提高其热分解温度。因为酚类与聚合物热氧化所生成的过氧化物自由基作用, 能转变成活性较低的苯氧自由基, 然后它再和其他过氧化物自由基进一步反应, 生成热稳定性强的环己二烯酮过氧化物产物, 可阻止聚氨酯的进一步热氧化。

参 考 文 献

- [1] Duquesne S, Bras M L, Bourbigot S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74: 493.
- [2] Branca C, Blasi C D, Casu A. *Thermochimica Acta*, 2003, 399: 127.
- [3] Yoshitake N, Furugawa M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, 33: 269.
- [4] Dosanjh S S, Pagni P J, Fernandez-Pello A C. *Combustion and Flame*, 1987, 68: 131.
- [5] Esperanza M M, Garcia A N, Font R, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 52: 151.
- [6] Font R, Fullana A, Caballero J A, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 63: 58.
- [7] MA Shi-an, CHENG Shi-yuan, LI Jian-zong(马世安, 程时远, 李建宗). *Journal of Hubei University(湖北大学学报)*, 1994, 16: 69.
- [8] Bilbao R, Mastral J F, Ceamanos J, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996, 37: 69.
- [9] WU Jin-guang(吴瑾光). *The Modern Technique and Application of FTIR (I)(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用·上卷)*. Beijing: The Publishing Company of Science and Technology Documentation(北京: 科学技术文献出版社), 1994.
- [10] FANG Yu-sheng, ZHU Lü-min(方禹生, 朱吕民). *Polyurethane foams(聚氨酯泡沫塑料)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化工出版社), 1994.
- [11] LIU Liang-bing(刘凉冰). *Polyurethane Industry(聚氨酯工业)*, 2001, 16:2.

Study of FTIR Spectra and Thermal Analysis of Polyurethane

JIANG Zhi¹, YUAN Kai-jun¹, LI Shu-fen^{1*}, CHOW W K²

1. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Department of Building Services Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China

Abstract The thermal behavior of polyester-polyurethane and polyether-polyurethane in air atmosphere was investigated by using FTIR analysis in the temperature range from 20 to 400 °C. The thermal degradation behaviors of polyester-polyurethane and polyether-polyurethane in different atmospheres were investigated by using thermogravimetry analysis(TG) in the temperature range from 20 to 700 °C. The FTIR results together with the TG investigations showed that polyester-polyurethane has two degradation steps in air, but polyether-polyurethane has only one degradation step. The thermal analysis results also showed that the onset degradation temperature of polyether-polyurethane is lower than that of polyester-polyurethane, suggesting that the thermal stability of polyester-polyurethane is higher than polyether-polyurethane, and the onset degradation temperature of polyurethane in air is lower than that in nitrogen, suggesting that the presence of oxygen affects significantly the break of the polymeric chains.

Keywords Polyether-polyurethane; Polyester-polyurethane; *In situ* infrared spectrum

(Received Jun. 29, 2005; accepted Sep. 20, 2005)

* Corresponding author