

新型可溶性聚氨酯酰亚胺嵌段共聚物的合成

刘瑾* 李真 孟宪君

(安徽建筑工业学院材料与化学工程学院 合肥 230022)

摘 要 经4步反应合成了新型含羧基结构的聚酯型可溶性聚氨酯酰亚胺嵌段共聚物。运用三羟甲基丙烷(TMP)与邻苯二甲酸酐按摩尔比1:1通过高压溶剂热反应生成新型邻苯二甲酸单三羟甲基丙烷酯,再与1,6-己二酸按摩尔比6:5反应生成双羟基封端、数均分子量为2 192的聚酯二元醇。将此聚酯二元醇分别与2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)按摩尔比1:2进行异氰酸酯(NCO)封端,制得NCO封端的PU预聚体,该预聚体与均苯四甲酸酐(PMDA)按摩尔比1:1,在60℃下经48 h扩链和亚胺化反应,产物经傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)及¹H NMR表征和溶解性测试,表明成功制得2种可溶性聚氨酯酰亚胺嵌段共聚物。

关键词 聚氨酯酰亚胺,多嵌段共聚物,合成,可溶性

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)10-1172-05

聚氨酯酰亚胺(Polyurethane-imide 简称PUI)是分子链上既含有聚氨酯软、硬段结构又含有酰亚胺结构的一类新型多嵌段共聚物^[1]。早在100多年前就已发现酐与异氰酸酯反应生成酰亚胺这一结果,上个世纪60年代,法国的Rhone-Poulenc公司用*N,N*-二羟乙基均苯二酰亚胺与二异氰酸酯合成了一种聚氨酯纤维,发现其软化温度可达200℃^[2],在上世纪80年代中期,Shinde利用异氰酸酯和酸酐的快速反应,首次将酰亚胺杂环结构引入了线型聚氨酯主链上,合成出了一类新型嵌段共聚物聚氨酯酰亚胺,提高了聚氨酯(PU)的耐热性和综合性能。多年来提高PUI加工和可溶性能研究一直成为该领域国内外研究的热点,如合成链结构中存在较大空间位阻含新戊二醇链节的PUI^[3],合成含硅的PUI^[4]以及含氟的PUI^[5]等。这些方法虽然能改善PUI的溶解和加工性能,但是单体合成复杂,成本高,较难以应用推广。本文首次采用高效和简便的溶剂热法一步合成邻苯二甲酸单三羟甲基丙烷酯,并利用上述半酯成功合成出含有羧基结构的聚酯二元醇,利用这种新型的含羧基的新型聚酯二元醇,探索合成出了具有良好溶解性的聚氨酯酰亚胺。开辟了一种新的可溶聚氨酯酰亚胺的合成方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WQF-300型FTIR光谱仪(北京瑞利分析仪器公司),扫描范围4 000~500 cm⁻¹,32次扫描,分辨率1 cm⁻¹,所有样品均为KBr晶片上涂膜除溶剂后测试;在Bruker Avance 400型核磁共振谱仪(瑞士, Bruker公司),测试温度为300 K,氢谱扫描次数16次,扫描宽度为8 kHz,PUI样品以TMS为内标,DMSO-d₆为溶剂,溶液浓度0.06~0.08 g/mL。1,6-己二酸、邻苯二甲酸酐、吡啶、丁酮、二甲苯均为分析纯试剂;三羟甲基丙烷、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)均为工业品,用前经纯化处理;均苯四甲酸酐(PMDA),化学纯,用前经真空升华处理;丁酮,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)均分析纯试剂,用前经4A分子筛干燥24 h后蒸馏提纯。

1.2 实验方法

1.2.1 酸值(Av)计算 参照文献[6]方法,酸值为每克样品中酸性成分(羧基)所消耗NaOH的质量(mg)。其数值可经实验由下式计算得出。

2006-11-22 收稿,2007-02-10 修回

安徽省教育厅自然科学基金资助课题(2003kj015zd),安徽省高校拔尖人才经费资助项目

通讯联系人:刘瑾,男,教授,博士;E-mail:liujin@aia.edu.cn;研究方向:功能高分子材料

$$A_v = 40 \cdot c \cdot (V_s - V_0)/m$$

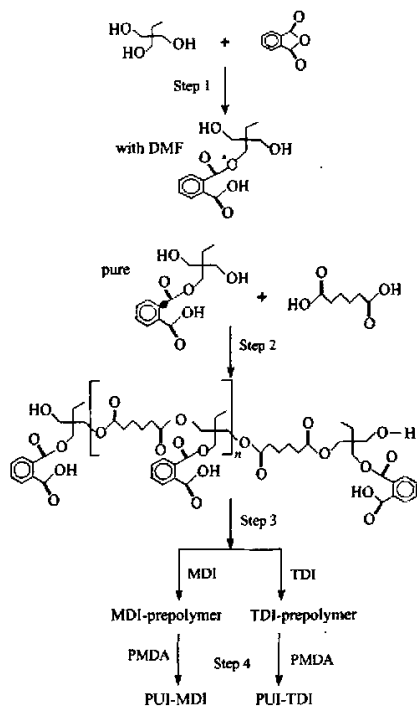
式中, c 为滴定用 NaOH 溶液浓度 (mol/L); V_s 为样品耗碱液量 (mL); V_0 为空白耗碱液量 (mL); m 为测定用样品质量 (mg)。

1.2.2 羟值 (I_{OH}) 计算 以中和 1 g 样品中羟基酰化时所耗用酸, 所需 NaOH 的质量 (mg)。其数值可经实验由下式计算得出。

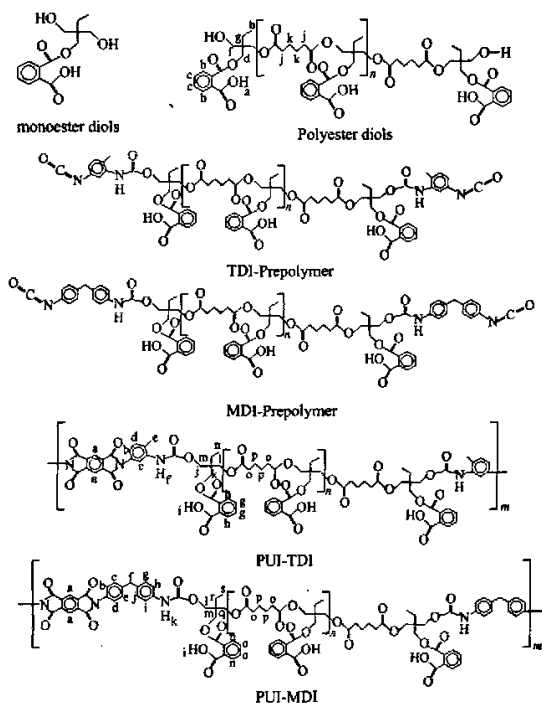
$$I_{\text{OH}} = 40 \cdot c \cdot (V_0 - V_s)/m$$

式中, 40 为 NaOH 物质的量; c 为滴定用 NaOH 溶液浓度 (mol/L); V_s 为样品耗碱液量 (mL); V_0 为空白耗碱液量 (mL); m 为测定用样品质量 (mg) (样品量的估计公式 $m = 40 \times 3/\text{估计羟值}$)。

新型可溶性聚氨酯酰亚胺嵌段共聚物的合成实验具体分 4 个过程见 Scheme 1。主要中间体的化学结构特征见 Scheme 2。



Scheme 1 Synthesis process of the soluble polyurethane-imide



Scheme 2 Chemical structures of the soluble polyurethane-imides and the intermediate products

1.3 化合物的合成和表征

1.3.1 邻苯二甲酸单三羟甲基丙烷酯的合成 准确称量三羟甲基丙烷 (TMP) 与邻苯二甲酸酐按摩尔比 1:1 投料至高压反应釜中, 在 65 °C 下抽真空 2 h。在高压反应釜中加入定量 DMF, 通 N₂ 气封闭, 在 120 °C 温度下反应 4 h。然后取 0.500 0 ~ 1.000 0 g 产物用 NaOH 标准溶液滴定, 计算实际酸值 (扣除 DMF 后的理论酸值: 144.4 mg NaOH/g), 直至与理论值相等或相近。减压蒸馏除去溶剂 DMF。邻苯二甲酸单三羟甲基丙烷酯的 FTIR 表征见图 1, 1 725 cm⁻¹ 处有强烈的酯羰基吸收峰, 1 450 ~ 1 600 cm⁻¹ 处的苯环碳碳双键的面内振动吸收峰。在 2 860 ~ 2 960 cm⁻¹ 处为甲基和亚甲基的吸收峰, 而出现在 2 639, 2 530 cm⁻¹ 等附近的系列连续小峰, 表明了羧羟基的存在。

1.3.2 聚酯二元醇制备及其分子量的推定 将自制的邻苯二甲酸单三羟甲基丙烷酯与 1,6-己二酸按摩尔比为 6:5 加入到三颈瓶中, 80 °C 缓慢搅拌至溶化为透明状。升温至 110 ~ 120 °C, 6 h。加高纯 N₂ 气保护, 升温至 200 °C, 适当加快搅拌速度, 观察反应物性状, 避免出现胶凝。根据反应配比计算, 该反应

初的理论酸值 264.0 mg NaOH/g, 按理论上完全反应的酸值应为 106.9 mg NaOH/g, 而反应后的实测酸值为 121.9 mg NaOH/g, 这里可以根据完全反应的酸值与反应后的实测酸值之差 (15.00 mg NaOH/g) 推定所合成的含羧基结构的羟基封端聚酯反应时有总投料量约 8% 的己二酸未参加反应。同时, 测定羟值时酰化的羟基与测定酸值时消耗的羧基互不干扰, 据此, 可由 $I_{-\text{OH}} = 121.9 + 40 \cdot c \cdot (V_0 - V_s) / m$, 求出聚酯羟值 $I_{-\text{OH}} = 36.50$ mg NaOH/g, 并根据 $M_n = 2 \times 40 \times 1\,000 / I_{-\text{OH}}$ 公式, 计算出含羧基聚酯二元醇的数均分子量为 2 192。

1.3.3 异氰酸酯封端反应与可溶性聚氨酯酰亚胺的合成 将上述所得的聚酯二元醇均分 2 份, 溶于适量丁酮, 60 °C 缓慢搅拌。聚酯二元醇与甲苯二异氰酸酯 (TDI) 及二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 按摩尔比 1:2 投料, 反应 3 h 后将事先溶于 DMF 的 PMDA (预聚体与 PMDA 的摩尔比为 1:1) 加入, 温度控制在 60 °C 反应, 定时取样, 红外跟踪测定游离—NCO 基团, 若无游离—NCO 基团, 即可停止反应。从图 2 两幅红外谱图可以看出, 随反应时间不断推进, —NCO (2 270 cm^{-1}) 基团振动吸收谱带逐渐消失, 表明反应趋于完全。将上述产物继续在 60 °C 反应 48 h, 红外跟踪特征酰亚胺基团吸收峰出现, 酰亚胺碳基的伸缩振动吸收大约出现在 1 780, 1 720 cm^{-1} (酰亚胺-I), 1 380 cm^{-1} (酰亚胺-II), 1 120 cm^{-1} (酰亚胺-III) 和 720 cm^{-1} (酰亚胺-IV) (见图 3), 表明合成出聚氨酯酰亚胺。

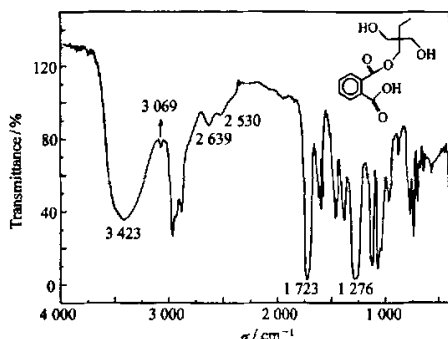


图 1 邻苯二甲酸单三羟甲基丙烷酯的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectrum of the phthalic carboxyl monoester diols

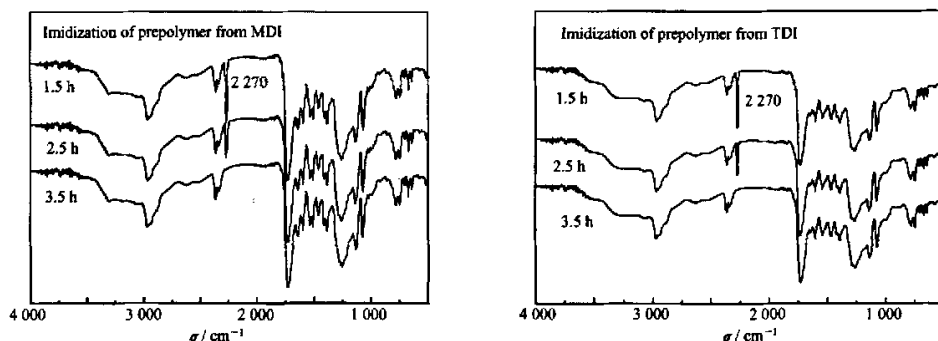


图 2 聚氨酯酰亚胺预聚体不同亚胺化时间的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of (a) PUI from MDI and (b) PUI from TDI

2 结果与讨论

目标产物经 FTIR 表征 (图 3) 显示在 3 299 cm^{-1} 为 NH 的特征谱带, 1 200 ~ 1 300 cm^{-1} 为 NH 变形伸缩振动峰。在 720 ~ 750 cm^{-1} 和 1 782 cm^{-1} 出现的峰表明酰亚胺基团的存在^[7]。1 728 cm^{-1} 的峰表明羧基的存在, 1 450 ~ 1 600 cm^{-1} 多重谱带较为集中和明显, 表明主链中苯环的存在, 进一步证明聚酯结构成功引入主链中。

^1H NMR (400 MHz) 分析进一步证明了各个中间产物的结构与目标分子结构对应的一致性, 含聚酯二元醇的 ^1H NMR 与 Scheme 2 中含羧基聚酯二元醇不同 H 的结构环境相对应, δ 7 ~ 8 归为邻苯二甲酸单酯苯环 b, c 位置 H 的化学位移, δ 4.29/4.04 归属为 TMP 结构链段中与酯氧基相联的仲碳上 d 位置 H 的化学位移, δ 3.56/3.31 归属为 TMP 结构链段 f 位置 H 的化学位移, δ 4.13/3.88 归属为 TMP 结构链段 i 位置 H 的化学位移, δ 4.78 归属为 TMP 结构链段羟基 H 位置 e 的化学位移, δ 1.25/0.9 归属为 TMP 结构链段 g, h 位置 H 的化学位移, δ 2.3/1.6 归属为己二酸结构中—(CH₂)₄—链段 j, k 位置 H 的

化学位移。

从 MDI-PUI 的 ^1H NMR 与 Scheme 2 中 MDI-PUI 的结构特征对照解析表明, δ 9.86 归属为 MDI-PUI 聚合物主链中氨基甲酸酯链段中 N—H 位置 k 上 H 的化学位移, δ 7.0 ~ 8.5 归为 MDI-PUI 聚合物主链上 PMDA 和 MDI 以及侧链邻苯二甲酸单酯上芳环 a、b、c、d、e、g、h、i、j、n、o 位置上 H 化学位移的交互叠加, δ 3.96 归属为 MDI-PUI 聚合物主链上 MDI 结构中亚甲基 f 位置上 H 的化学位移, δ 4.13/3.88 归属为 MDI-PUI 聚合物主链上 TMP 结构链段中与酯氧基相联的仲碳上 l、q 位置 H 的化学位移, δ 4.29/4.04 的峰归属为 m 位置 H 的化学位移, δ 1.25/0.9 的峰归属为 r、s 位置 H 的化学位移, δ 2.3/1.6 的峰归属为归属为主链上己二酸结构中 $-(\text{CH}_2)_4$ —链段 t、u 位置 H 的化学位移。

同理, TDI-PUI 的 ^1H NMR 与 Scheme 2 中 TDI-PUI 的结构特征对照分析表明, δ 13.29 的峰归属为 TDI-PUI 聚合物结构侧链邻苯二甲酸单羧基 i 位置 H 的化学位移, δ 9.86 峰归属为 TDI-PUI 聚合物主链氨基甲酸酯链段中 N—H 位置 f 上 H 的化学位移, δ 7.0 ~ 8.5 归属为 TDI-PUI 聚合物主链上 PMDA 和 TDI 以及侧链邻苯二甲酸单酯上芳环 a、b、c、d、g、h 位置上 H 的化学位移, δ 4.13/3.88 的峰归属为 TDI-PUI 聚合物主链上 TMP 结构链段中与酯氧基相联的仲碳上 j、l 位置 H 的化学位移, δ 1.25/0.9 的峰归属为 m、n 位置 H 的化学位移, δ 4.29/4.04 的峰归属为 k 位置 H 的化学位移, δ 2.12 的峰归属为 TDI 芳环上甲基 e 位置 H 的化学位移, δ 2.3/1.6 的峰归属为主链上己二酸结构中 $-(\text{CH}_2)_4$ —链段 o、p 位置 H 的化学位移。以上分析中重要的结构链段其 H 原子的化学位移和文献^[8]报道一致, 由于羧基的活泼氢化学位移受选用的溶剂及其浓度影响很大, 在本文测定中其化学位移峰不太明显, 但结合 FTIR 光谱可表明羧基在各分子链中的存在。综上结构解析可以确定已成功将含羧基的聚酯、氨酯、酰亚胺结构基团引入 PUI 的主链中, 合成出了预期的目标产物。最终产物的溶解性测试见表 1。表中测试结果表明, 在非质子性溶剂如 DMF、DMSO 以及极性溶剂丁酮中溶解性很好, 其溶解性能与含氟 PUI 相当^[5]。

表 1 聚氨酯酰亚胺的溶解性能

Table 1 Solubility of the PUIs

Solvent	Solubility			
	PUI from TDI		PUI from MDI	
	Room Temp.	Heating Ultrasonic	Room Temp.	Heating Ultrasonic
DMF	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+
Butanone	+	+	+	+
Acetone	p	p	-	-
Cyclohexanone	p	p	s	s
Cyclohexane	-	-	-	-
Ethylene chloride	s	s	-	-
Chloroform	s	s	s	s
Tetrahydrofuran	p	p	p	p
Pyridine	p	p	p	p

+: soluble at room temperature; -: insoluble; p: partial soluble; s: swell.

综上所述研究表明, 由苯酐和 TMP 为起始经 4 步反应, 合成出了新型含羧基结构的聚酯型可溶性聚氨酯酰亚胺嵌段共聚物。

参 考 文 献

- 1 LIU Jin(刘瑾). Doctoral Dissertation([博士论文]). Hefei(合肥): University of Science and Technology of China(中

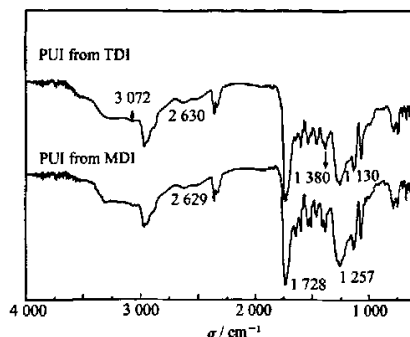


图 3 MDI 和 TDI 基聚氨酯酰亚胺的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of different PUI

- 国科学技术大学), 2002
- 2 SHI Chang-Xu(师昌绪), LI Heng-De(李恒德), ZHOU Lian(周廉). Handbook of Materials Science and Engineering (材料科学与工程手册) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003, 8: 78
 - 3 Mishra A K, Chattopadhyay D K, Sreedhar B, Raju K V S N. *Prog Org Coatings* [J], 2006, 55(3): 231
 - 4 DeligÄÄz H, YalcÄÄnyuva T, ÄÄzgÄÄmÄÄs S. *Eur Polym J* [J], 2005, 41(4): 771
 - 5 Tsutomu T, Koichi U, Kazuto I. *Polymer* [J], 2005, 46: 11 225
 - 6 LI Shao-Xiong(李绍雄), LIU Yi-Jun(刘益军). Adhesive of Polyurethanes(聚氨酯胶粘剂) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998: 392
 - 7 Chattopadhyay D K, Mishra A K, Sreedhar B, Raju K V S N. *Polym Deg and Stab* [J], 2006, 91: 1 837
 - 8 Yeganeh H, Barikani M, Khodabadi F N. *Iran Polym J* [J], 2000, 9(4): 249

Synthesis of Novel Soluble Polyester-urethane-imide Block Copolymers

LIU Jin*, LI Zhen, MENG Xian-Jun

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Institute of Construction Technology, Hefei 230022)

Abstract The novel soluble polyester-urethane-imide block copolymers containing carboxyl structure were synthesized successfully by four steps of synthesis reaction. Phthalic carboxyl monoester diols (PCMD) were synthesized by the high-pressure solvent-heat reaction of 1, 1, 1-trimethylolpropane (TMP) with phthalic anhydride (PA) at a molar ratio of 1:1. Then the hydroxyl-terminated polyester with phthalic carboxyl (M_n ca. 2 192) was prepared by the condensation reaction of monomer PCMD and hexanedioic acid at a molar ratio of 6:5. The NCO-terminated polyurethane prepolymers were formed from the reaction of polyester diols with phthalic carboxyl and tolylene-2, 4-Diisocyanate (TDI) or with methylenedi-*p*-phenyl diisocyanate (MDI) at a molar ratio of 1:2, respectively. Finally, the soluble polyurethane-imide block copolymers were synthesized by the chain extending reaction and imidization of the PU prepolymer with 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic dianhydride (PMDA) at a molar ratio of 1:1 and 60 °C for 48 h. The reaction processes were controlled by titration analysis and traced by FT-IR. The in-process products and the polyester-urethane-imide block copolymers were characterized by ¹H NMR and FTIR. The solubility of the products was tested.

Keywords polyurethane-imide, multi block copolymer, synthesis, solubility