

文章编号:1673-1689(2009)05-0652-04

绿色合成法制备聚氨酯/TiO₂杂化材料

王珊, 郑敏燕, 郭金婵, 曹蕾, 杨光

(咸阳师范学院 化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 采用无毒、无害的绿色方法合成聚氨酯, 通过掺杂法制备出一种新型的聚氨酯/纳米 TiO₂ 杂化材料。利用傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)、差示扫描量热分析方法(DSC)分别对聚氨酯/纳米 TiO₂ 杂化前后的结构进行表征。通过循环伏安法检测表明此材料有良好的电化学稳定性及可逆性。通过荧光技术证明其光学性。为利用荧光技术研究杂化材料的结构及结构与性能的关系。

关键词: 聚氨酯; 纳米 TiO₂; 荧光性

中图分类号: O 633.14

文献标识码: A

Green Synthesize the Hybrid Composite of Polyurethane/ TiO₂

WANG Shan, ZHENG Min-yan, GUO Jin-chan, CAO Lei, YANG Guang

(School of Chemical and Chemical Engineering, Xianyang Normal College, Xianyang 712000, China)

Abstract: The manuscript reported a novel polyurethane/nano-TiO₂ hybrid composite was prepared by directly mixing them together, it has been proven to a pollution free method for polyurethane synthesise. Then the physical and chemical and structural characterization were compared through Fourier Transform Infrared spectroscopy(FTIR), and Differential Scanning Calorimetry (DSC), and the result of DSC confirmed that the heat stability of the component was improved. The electrochemical properties are examined by Cyclic Voltammetry(CV), It also exhibits quite repeatable properties, better electrochemical stability and electroactivity in alkalinescence. Furthermore, this nano-hybrid component exhibited optical properties by fluorescence spectroscopy.

Key words: polyurethane, nano-TiO₂, fluorescence

早在 1849 年德国化学家伍尔兹(Wurtz)就用硫酸烷基酯与氰酸钾进行复分解反应制得脂肪族异氰酸酯。1850 年德国化学家霍夫曼(Hofman)用二苯基草酰胺合成了芳香族异氰酸酯,但直至 1937 年德国化学家奥托·拜尔(Otto Bayer)才利用异氰酸酯与多元醇化合物发生加聚反应制成聚氨酯树

脂^[1~4]。聚氨酯(PU)是主链上含有大量氨基甲酸酯基团(—NHCOO—),又称氨基键的一类嵌段型聚氨基甲酸酯(Polyurethane)高聚物的简称,因其广泛应用于医药、体育、航天等领域,是世界上发展最快的合成材料之一。但是用于制备聚氨酯的原料异氰酸酯具有很强的毒性,因此,选择一种无毒

收稿日期:2008-11-25

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划资助项目(08JK482);咸阳师范学院专项基金项目(08XSYK109, 08XSYK109)。

作者简介:王珊(1977-),女,陕西周至人,讲师,主要从事高分子合成研究。Email:shanwang2005@163.com

的方法合成聚氨酯对现在的合成技术具有很大的促进作用。

近年来人们发现利用纳米材料表面的活性羟基与聚氨酯大分子中的氨基基能形成交联结构,可以改善聚氨酯材料性能,克服单一高分子材料性能缺陷。由于杂化材料各组分之间“取长补短”和“协同作用”,极大地弥补了单一材料的缺点,能产生单一材料所不具有的新性能^[5]。

聚氨酯/纳米 TiO₂ 的杂化材料在力学性能、热学性能等方面与普通聚氨酯相比更为优越,独特的两相结构对聚氨酯材料性能的影响,引起了国内外许多高分子研究者的关注,并对其进行大量深入的研究与探讨^[6-8]。

作者用绿色无污染的方法合成聚氨酯,然后通过掺杂纳米 TiO₂ 制备聚氨酯/纳米 TiO₂ 杂化材料。通过红外、DSC、荧光技术等手段对产物进行表征,证明其具有良好的热稳定性、电化学性及光学性。

1 材料与方法

1.1 药品试剂与仪器设备

碳酸二甲酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;1,6-己二胺:分析纯,国药集团化学试剂

有限公司产品;乙二醇:分析纯,洛阳市化学试剂厂产品;环氧树脂,分析纯,兰州蓝星树脂有限责任公司产品;氮气:分析纯,天津化学试剂六厂三分厂产品;纳米 TiO₂:分析纯,天津化学试剂六厂三分厂产品;无水乙醇:分析纯,洛阳市化学试剂厂产品;四氢呋喃:分析纯,天津市百世化工有限公司产品。

红外光谱仪:Nexus 670, Nicolet 公司产品;差示扫描热量仪:USATAMDSC-2901,美国 TA 公司产品;循环伏安仪:Model 283,日本 SHIMADZU 公司产品;JJ-1 精密增力电动搅拌器:常州国华电子有限公司产品;KQ5200DE 数控超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司产品;真空干燥器,巩义市予华仪器有限责任公司产品;MH-500 电热恒温水浴槽,天津市泰斯特仪器有限公司产品。

1.2 聚氨酯的制备

6-氨基-1-六亚甲基氨基甲酸甲酯制备:称取 11.6 g 的 1,6-己二胺置于 250 mL 的四口烧瓶中,加入 41.3 mL 的液体碳酸二甲酯,并加入甲醇钠。在常温常压条件下,搅拌升温使温度保持在 60~70 ℃。8 h 基本完全反应,停止反应。将反应后白色液体经冷却、过滤、干燥,得到白色的固体粉末状物。合成反应过程见图 1。

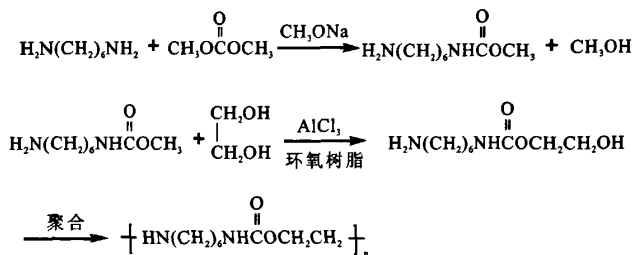


图 1 合成聚氨酯的过程

Fig. 1 Synthesize of polyurethane

聚氨酯的合成:首先将上述得到的产物称取 10.875 g 放入 250 mL 的三颈烧瓶中并加入 3.5 mL 的乙二醇,在 AlCl₃ 和环氧树脂的催化作用下,通入 N₂ 同时搅拌升温,使温度保持 160 ℃ 范围左右,酯交换反应进行后完成反应。将反应后的白色粘稠状液体趁热倒出,冷却后为白色玻璃状固体。经红外光谱仪检测此物即为聚氨酯^[5]。

1.3 聚氨酯/纳米 TiO₂ 杂化物的制备

将 0.1 g 聚氨酯溶于四氢呋喃中,静置、搅拌使其完全溶解。

利用乙醇作分散剂:分别称取 1、3、5、7、9、10、11、13、15 mg 的纳米 TiO₂ 纳米颗粒加入到 1 mL 的

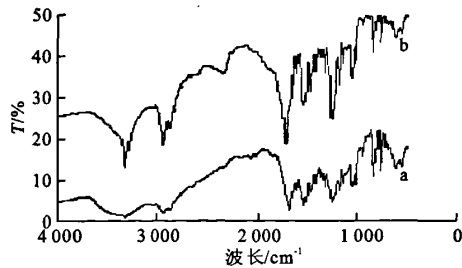
无水乙醇中,利用超声波振荡 5 min 制成均匀分散体系,再将这种混合溶液于某一特定时刻加入搅拌的聚氨酯溶液中,使纳米颗粒体积分数分别为 1%、3%、5%、7%、9%、10%、11%、13%、15%。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱图

在图 2 中,聚氨酯的羟基因氢键作用其伸缩振动吸收峰在 3 336 cm⁻¹ 附近出现宽峰;2 929 cm⁻¹ 附近的峰是 -CH₂ 的 C-H 伸缩振动引起的;1 689 cm⁻¹ 处的酰胺基带的吸收峰较强;且红外光谱图在

1 535 cm^{-1} 处有较强的氨基吸收峰;1 530 cm^{-1} 处为N-H的变形振动;1 261 cm^{-1} 附近:氨基甲酸酯 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ 的C-O伸缩振动;而1 180 cm^{-1} 附近:C-O-C伸缩振动的吸收谱带。



a. 聚氨酯/TiO₂ 红外图; b. 聚氨酯红外图

图2 聚氨酯和聚氨酯/纳米TiO₂红外图

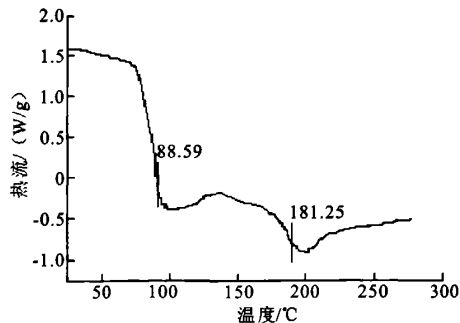
Fig. 2 FTIR spectra of PU/TiO₂ (a) and PU(b)

将纯聚氨酯与聚氨酯/纳米TiO₂杂化物红外图谱比较后发现:聚氨酯典型的几处峰仍存在;在700 cm^{-1} 附近出现宽谱,这是纳米TiO₂的特征吸收峰,对应的是Ti-O键的伸缩振动吸收和弯曲振动吸收;在2 500 cm^{-1} 消失的峰,即为纳米TiO₂与聚氨酯相互作用的结果。其实质为聚氨酯分子中的氨基键与纳米TiO₂表面的羟基发生化学反应。

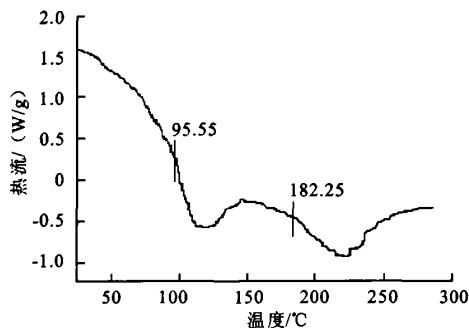
2.2 DSC分析

DSC是表征嵌段共聚物微相分离行为的一个重要手段,可以敏锐捕捉软硬段的玻璃化转变温度。如图3所示,聚氨酯的两相基本上保持着各自的嵌段高聚物的嵌段结构,具体反映在各自的玻璃化转变温度 T_g 和熔点。图3(a)软段 T_g 是88.59 $^{\circ}\text{C}$,熔点在181.25 $^{\circ}\text{C}$ 附近。另外,聚氨酯有一个宽的放热峰是由于聚氨酯硬段结晶体的原因。这意味硬段开始在硬段微区排列促使结晶,同时软段混合物在软段的 T_g 之上已经完全流动。这样,随温度的升高聚氨酯已经发生了一个从非晶态到晶态的结构变化。

图3(b)为聚氨酯/纳米TiO₂杂化物的DSC图。杂化物的玻璃化转变温度 T_g 是95.55 $^{\circ}\text{C}$,熔点是182.25 $^{\circ}\text{C}$ 。杂化后纳米TiO₂粒子在基体中实际起到交联点的作用:一方面其表面有利于链段的缠结,形成物理交联;另一方面,纳米粒子作为填充粒子与聚合物基体间形成良好的界面结合。随纳米颗粒含量增加,交联密度加大, T_g 有上升的趋势。结晶峰位置的变化是由于纳米TiO₂使高分子规整排列受阻,使结晶过程持续加长,导致结晶峰变宽;由于链段的运动受到限制,因此在较高温度下才能实现结晶。



(a) 聚氨酯的DSC



(b) 聚氨酯/纳米TiO₂的DSC

图3 差示扫描量热图

Fig. 3 DSC of PU(a) and PU/TiO₂ (b)

2.3 循环伏安图

电化学稳定性是反映导电聚合物性能的一个重要参数。聚氨酯是一类电活性聚合物。将pH=11左右的 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 缓冲溶液盛于电解池中,加入一定体积的聚氨酯稀释溶液,将电极浸入上述溶液,于0.3 V到-0.25 V电位区间内测聚氨酯的循环伏安曲线,扫描速率为100 mV/s。

如图4所示。从聚氨酯的循环伏安曲线可以看出有一对氧化还原峰,其峰电位差很小。表明聚氨酯的导电性能优良,用聚氨酯作电极具有良好的电化学可逆性。

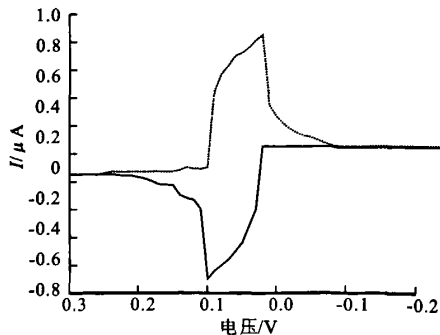


图4 聚氨酯的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of PU/TiO₂

2.4 荧光性能研究

2.4.1 TiO₂和聚氨酯/纳米 TiO₂杂化材料的荧光光谱图 纳米材料通常表现出许多奇特的物理及化学特性,以光学性能尤为重要。图5为纳米 TiO₂粒子和聚氨酯/纳米 TiO₂杂化物的荧光光谱图。由图可知,纳米 TiO₂与聚氨酯/纳米 TiO₂杂化物的最大发射波长在 404.0 nm。波长未发生转移,杂化材料所体现的应为纳米 TiO₂的光学性能。

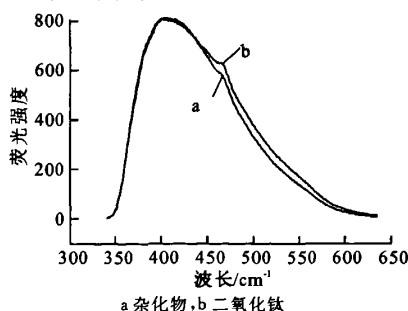


Fig. 5 Fluorescence spectra of PU/TiO₂ (a) and TiO₂ (b)

2.4.2 TiO₂纳米颗粒质量分数对杂化物的影响

由图6可见:随着纳米 TiO₂质量分数增加,其荧光强度先增加,至 TiO₂质量分数达到 7%时荧光强度达到最高;当 TiO₂质量分数超过 7%时,由于荧光淬灭效应,荧光强度又依次减弱^[9]。与此同时 TiO₂颗粒尺寸变大,成为聚集状态,使聚合物更易交联,

也不利于 TiO₂光学性能的表现,因此杂化物表现出荧光强度逐渐减弱。文献表明:当杂化材料中 TiO₂质量分数达到 7% 时其力学等其他性能也达到最大值^[9],这也提供了以荧光技术研究杂化材料性能的依据。

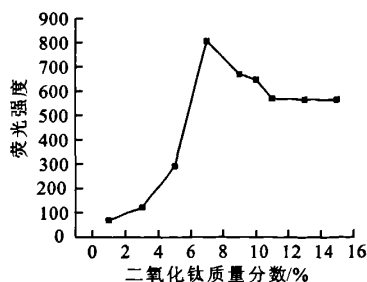


图6 不同 TiO₂ 质量分数的杂化物荧光强度

Fig. 6 Fluorescence spectra of PU/TiO₂ in different content of TiO₂

3 结 语

采用绿色无污染的方法合成聚氨酯。通过直接共混制备聚氨酯/纳米 TiO₂杂化材料,纳米 TiO₂表面的羟基与聚氨酯分子中的氨基基发生作用。利用荧光技术研究杂化材料的结构与性能,探索出荧光技术检测杂化聚氨酯性能的新途径、新方法。通过红外、DSC、荧光技术等手段对产物进行表征,证明其具有良好的热稳定性、电化学性和光学性。

参考文献(References):

- [1] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/claynano composites[J]. *Polymer*, 2000, 41: 1345—1353.
- [2] Yao K J, Song M, Hourston D J. Polymer/layeredclay nanocomposites Polyurethane nanocomposites[J]. *Polymer*, 2002, 43: 1435—1543.
- [3] Baral D, De P P, Nando G B. Thermal characterization of micafilled thermoplastic polyurethane composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65(1): 47—56.
- [4] 徐国财, 张立德. 纳米杂化材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] Chen J, Zhou Y M, Nan Q L, et al. Synthesis, characterization and infrared emissivity study of polyurethane/TiO₂ nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253, 9154—9158.
- [6] Hepburn C. Polyurethane Elastomers[M]. London: Sci Pub, 1982.
- [7] Dieterich D, Grlgat E, Habn W. Chemistry and Physical-Chemical Principles of polyurethane Chemistry in polyurethane Handbook[M]. Ed Munich Hanser Pbulishers, 1985.
- [8] Oertel G. Poyurethane Handbook[M]. New York: Hanser Gardner Publications, 1994.
- [9] Chen S, Zhu J, Shen Y F, Hu C H, Synthesis of Nanocrystal-polymer transparent hybrids via polyurethane matrix grafted onto functionalized CdS nanocrystals[J]. *Langmuir*, 2007, 23, 850—854.

(责任编辑: 朱明)