

引用格式:孔正阳,应郭彬,胡晗,等. 聚氨酯硬段堆叠结构的再发现:类结晶行为[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020,47(2):81-88.

KONG ZhengYang, YING WuBin, HU Han, et al. Rediscovery of the associated structure of polyurethane hard segments: crystallization-like behavior[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(2): 81-88.

聚氨酯硬段堆叠结构的再发现:类结晶行为

孔正阳^{1,2} 应郭彬² 胡 晗² 王 凯² 尹静波¹ 张若愚^{2*}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要: 利用傅里叶变换红外技术(FT-IR)首先阐明了本文工作中的聚氨酯氢键缔合程度或微相分离程度与热历史无关,只与样品所处温度有关。其次,利用差示扫描量热法(DSC)探究了升降温过程中出现的热效应,发现热效应所对应的硬段缔合结构与聚合物结晶行为非常相似,例如有缔合核存在下的快速生长、硬段较多时的快速生长、等温退火后生成特定的缔合结构等。综合以上实验结果可以发现,这些缔合结构的行为非常类似于高分子晶体。但与传统观点不同的是,微相分离与这些潜在的类结晶行为是两个独立的过程。

关键词: 聚氨酯; 微相分离; 硬段; 缔合; 硬相区

中图分类号: O631.1+3 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.02.012

引 言

热塑性聚氨酯弹性体是一类用途广泛的高分子材料,具有耐磨、耐热、耐腐蚀的优点以及较好的形变回复能力,它的这种优异性能与其化学结构和物理形貌有着紧密的联系^[1]。热塑性聚氨酯是一种嵌段线性聚合物,通常由二异氰酸酯和低分子二醇组成的硬段相与寡聚物二醇组成的软段相构成。Bonart 等^[2-3]最先使用“硬段”和“软段”来描述聚氨酯结构,并用小角 X 射线衍射技术证实了硬相区的存在。Cooper 等^[4]首先提出聚氨酯弹性体的微相分离是由硬段相和软段相的热力学不相容性造成。由于氨基甲酸酯基的强极性和氢键作用,硬段分子聚集结合在一起形成硬相区,并成为物理交联点,而软段相作为基质提供弹性^[5-6]。Schneider 等^[7]提出了一个更符合事实的

微相分离结构模型,即微相分离是不完全的,除了软相区和硬链段堆叠形成的硬相区外还存在软、硬段混合的相区。除了氢键和微相分离造成的复杂形貌,结晶也有可能对最终的结构造成影响^[8]。因此,很多研究者也用差示扫描量热法(DSC)对聚氨酯进行结构研究,如 Koberstein 等^[9]与 Ryan 等^[10]认为在 DSC 升温曲线中的 3 个吸热峰分别为硬段微晶的熔融峰、微相分离转变温度峰以及退火相关的峰。然而到目前为止,关于聚氨酯中的精细结构,依然没有清晰的物理图像。以往描述聚氨酯微相分离的平均场和涨落理论都缺乏对聚氨酯硬相区结构的详细描述。鉴于氨酯硬相区的精细结构往往是在一定热历史中形成的^[11],因此 DSC 可以用来研究和分析这些精细结构的演变规律。

本文在前期研究结果^[12]的基础上,利用 DSC 升降温实验中出现的吸热及放热峰,对聚氨酯在升降温过程中的结构演变进行探讨,特别讨论了聚氨酯硬相区中硬段堆叠的规律与方式。采用 3 种硬段含量逐步增加的巴斯夫(BASF)工业样品 1170A、1180A 和 1190A,以 DSC 为主要表征方式结合多种测试手段来研究硬相区的形成及解离的变化规律。

收稿日期: 2019-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(51773218/11775195); 中国科学院青年创新促进会(2018338); 浙江省重点研究发展计划(2018C03G3220872)

第一作者: 女,1994 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: zhangruoyou@nimte.ac.cn

1 实验部分

1.1 实验原料

3 种颗粒形式的聚氨酯样品 1170A、1180A、1190A 均购买自德国 BASF 公司。本文中使用的样品都经历了两种不同的热历史:第一种为热压样品(as pressed),即将 3 种样品 1170A、1180A、1190A 分别用平板硫化机在 180 ℃、185 ℃、190 ℃ 下热压,然后在冰水中淬火;第二种为热处理样品(annealed),即在热压样品的基础上于 Linkam LTS420 热台 135 ℃ 条件下退火 1 h,然后用冰水对其进行淬火处理,其热历史如图 1 所示。

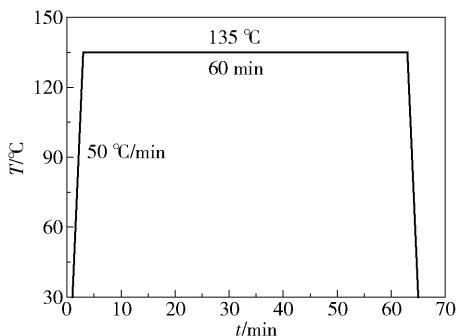


图 1 热处理样品的热历史程序

Fig. 1 Thermal history of the thermally annealed sample

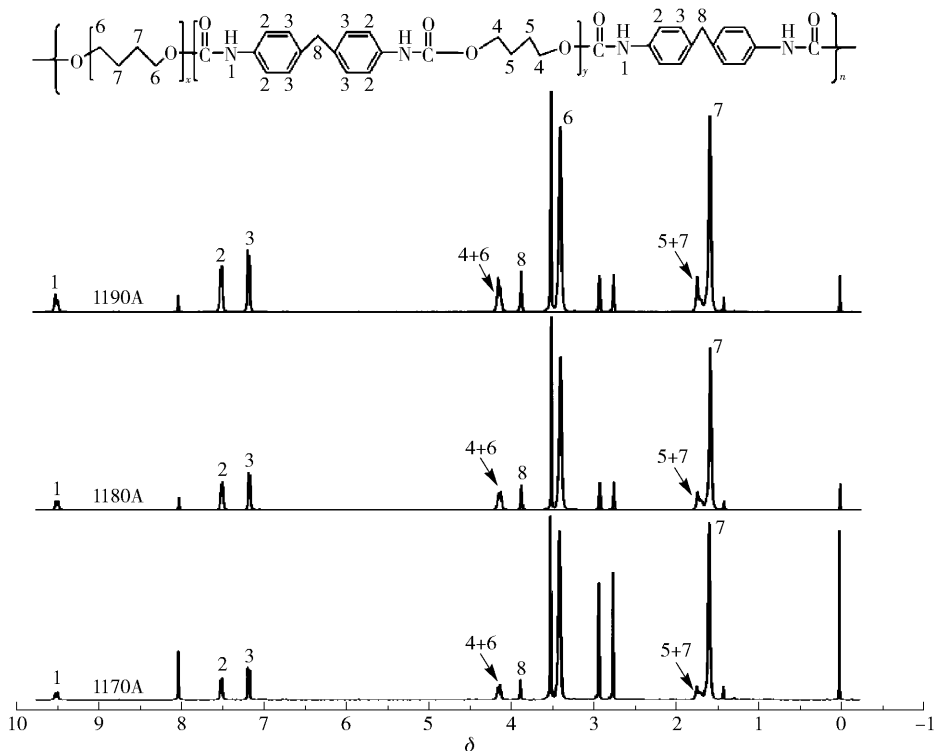


图 2 聚氨酯的¹H NMR 谱图

Fig. 2 ¹H NMR spectra of three TPU samples

1.2 测试与表征

1.2.1 核磁共振测试

使用德国 Bruker 公司的 AVANCE III 400MHz 型核磁共振氢谱仪(¹H NMR)测试样品的核磁氢谱,条件为 400.23 MHz, 25 ℃, 溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

1.2.2 XRD 测试

X 射线衍射(XRD)测试在德国 Bruker 公司的 AXS D8 Advance X 射线衍射仪上进行,X 射线波长 1.541 Å, 2θ 角范围 5°~45°, 扫描速度 5(°)/min。

1.2.3 红外光谱表征

使用美国 Agilent 公司的 Cary660 + 620 型显微红外光谱仪进行红外光谱的表征,扫描范围 500 ~ 4000 cm⁻¹。

1.2.4 差示扫描量热表征

使用德国耐驰公司的 DSC 214 型差示扫描量热仪进行热分析,样品质量为 5 ~ 10 mg。实验中所有的温度扫描速率均为 10 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 核磁谱图分析

图 2 展示了 1170A、1180A 及 1190A 3 种聚氨酯样品的¹H NMR 谱图。由图可知,本文使用的聚

氨酯样品组成为二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚四氢呋喃二醇(PTMG)和 1,4-丁二醇(BDO)。通过图 2 可以定性分析每个单体的质子峰^[13]:MDI 中的芳族质子位于 $\delta = 7 \sim 7.5$ 处,MDI 中的亚甲基质子位于 $\delta = 3.9$ 处,BDO 中的亚甲基质子位于 $\delta = 1.7$ 和 4.1 处,PTMG 中的亚甲基质子位于 $\delta = 1.6$ 和 3.4 处。此外,N,N-二甲基甲酰胺中的质子位于 $\delta = 2.7 \sim 2.9$ 和 8.0 处。由于分布在 MDI 附近的 PTMG 的一些氢原子的化学环境与 BDO 中的氢原子相同,导致部分 PTMG 的核磁峰与 BDO 重合,即 $\delta = 1.7$ 和 4.1 两个位置均包含 BDO 和 PTMG 的信息。因此只可以计算图 2 中“4 + 6”与“5 + 7”的比例,即只能算出 MDI 与 PTMG + BDO 的质量分数比。计算结果如表 1 所示,1170A、1180A 与 1190A 中 MDI 的质量分数分别为 23.4%、27.7% 和 33.5%。

表 1 利用¹H NMR 结果计算的聚氨酯的化学组成

Table 1 ¹H NMR analysis of TPU composition

TPU	相对分子量/(g·mol ⁻¹)		MDI 质量 分数/%
	MDI	PTMG + BDO *	
1170A	250.26	817.2	23.4
1180A	250.26	651.6	27.7
1190A	250.26	495.9	33.5

* 根据核磁数据计算。

2.2 聚氨酯的晶型结构

对热处理前后的 1170A、1180A 及 1190A 样品进行 XRD 测试,结果如图 3(a)、(b)所示。显然,无论是否经过热处理,这些聚氨酯样品都没有出现明显的衍射峰,只有无定型结构的鼓包。该结果说明这 3 个样品无法结晶,或者结晶非常微弱^[10]。以往的研究也发现,在低硬段含量的聚氨酯中硬段很难结晶^[14-15]。

2.3 聚氨酯的氢键缔合程度

为了研究热历史对聚氨酯微观结构的影响,利用红外测试方法研究了压板淬冷、压板淬冷后在 135℃或 170℃退火并降回室温的聚氨酯的氢键缔合程度(即微相分离程度)^[16-17]。如图 4 所示,羰基的特征伸缩振动区(1 650 ~ 1 760 cm⁻¹)可以分解为自由羰基的伸缩振动峰(1 730 cm⁻¹)和形成氢键羰基的伸缩振动峰(1 700 cm⁻¹)。通过计算分峰处理后得到的两个峰的面积比可得出氢键缔合度^[18-19],计算结果如表 2 所示。可以看出,对于拥有不同热历史的同一个样品,在室温下测得的氢键

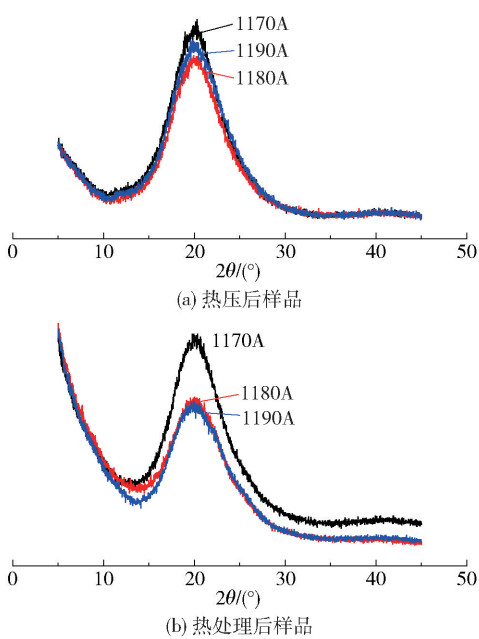


图 3 聚氨酯的 XRD 测试曲线

Fig. 3 XRD patterns of as-pressed samples and thermally annealed samples

缔合度十分接近。该实验结果表明,氢键的缔合度与样品当前所处的温度密切相关,而与其之前所经历的热历史相关性较弱。此外实验结果还表明这些样品中的氢键缔合非常迅速,因为只有这样,样品才能在经历了不同的热处理过程后得到相近的氢键缔合度。这也跟本课题组之前的研究结果相符合^[11]。事实上,这些实验结果与传统结果并不相同^[16,20]。在传统实验中,通过时间分辨红外可以观察到聚氨酯体系随时间逐渐变化的微相分离程度。也就是表明,在传统结果中氢键缔合的过程是比较缓慢的。因此,在传统的淬火实验和降温实验中是可以观察到同一样品在室温下的不同氢键缔合度的,因为氢键缔合程度会在一定程度上被冻结。本文的实验结果拓宽了对聚氨酯的认识,也再次确认了之前我们发现的现象^[12]。

同时我们也注意到,不同热历史的同一样品在室温下测得的微相分离程度略有差异。这种差异也说明即便是再快的氢键缔合速度也是有一定的时间依赖性的。聚氨酯在高温下的氢键缔合程度较低,不同的淬火或退火过程中的细微过程差异导致了微相分离程度的微小不同^[21-22]。

2.4 聚氨酯的热分析结果

作为常见的热分析手段,DSC 也被用来研究氢键的缔合与解离以及微相分离的发生,从而可以从

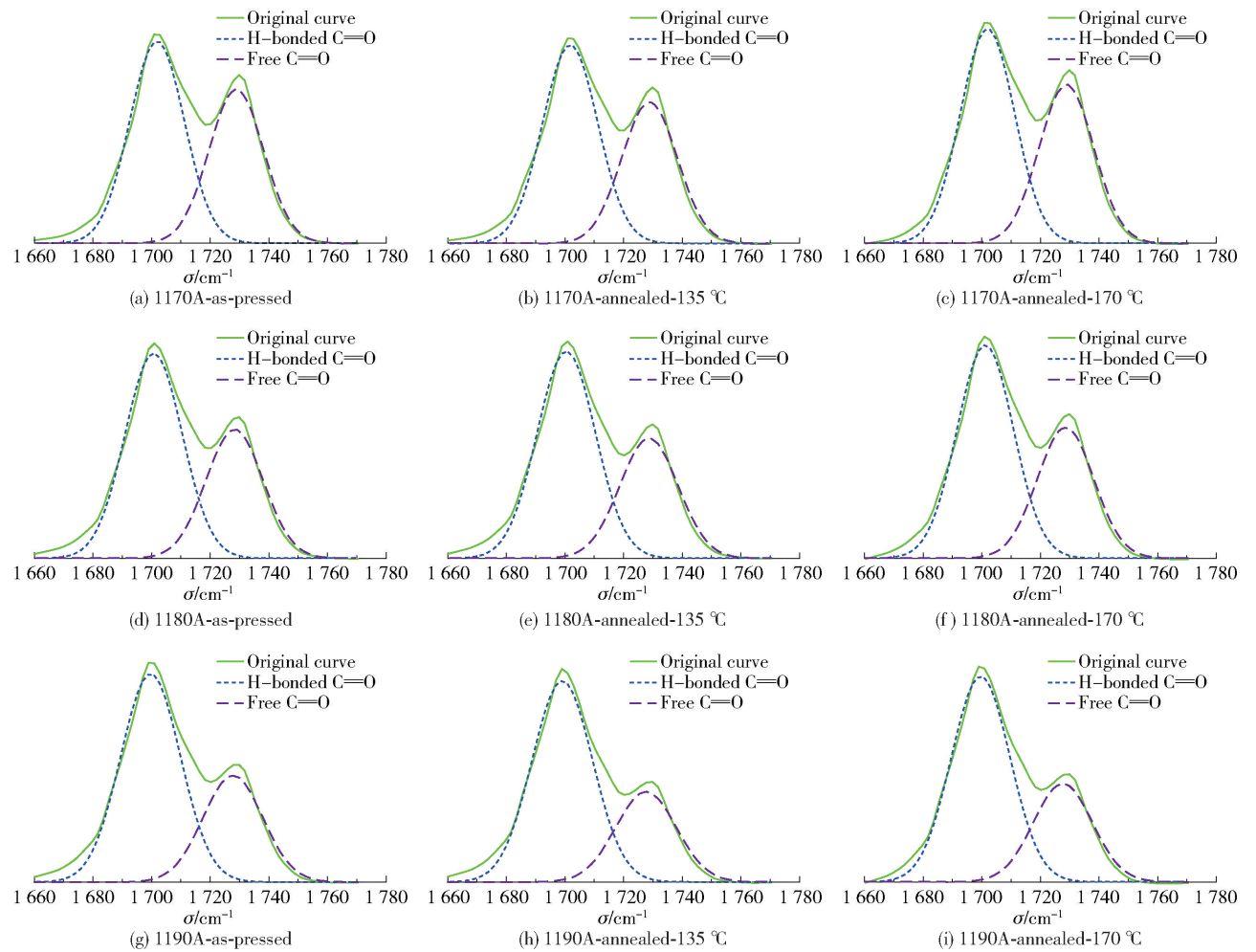


图 4 3 种聚氨酯样品在羰基(C=O)吸收区域的红外分峰拟合结果

Fig. 4 Infrared spectra peak fitting results in the carbonyl absorption region for polyurethane samples

表 2 聚氨酯红外测试的氢键缔合度

Table 2 The degree of hydrogen bond association of TPUs

热处理过程	氢键缔合度/%		
	1170A	1180A	1190A
annealed-135 °C	58.3	63.3	69.1
annealed-170 °C	57.6	62.0	67.7
as pressed	56.8	61.3	66.1

热效应的角度去探索一些红外无法看到的实验现象。这里我们设计了两种不同的 DSC 实验,第一种实验中的样品为热压样品,而第二种实验中的样品为热处理样品。对两种 DSC 实验都进行 3 次温度扫描:第一次为 60~220 °C 的升温扫描,并在 220 °C 保温 3 min 消除热历史,第二次为 220~-60 °C 的降温扫描,第三次为 -60~220 °C 的二次升温扫描。这几个温度扫描的实验目的各不相同。第一次的升温扫描能很好地反映热历史对氢键缔合(硬相区)

状态的影响。在经过高温消除热历史后,第二次的降温扫描能反映均相聚聚氨酯在降温过程中氢键的缔合行为。而第三次的升温扫描则能对降温扫描过程中形成的氢键缔合(硬相区)的解离进行分析。鉴于聚氨酯的复杂结构,这里仅讨论主要的吸热和放热峰,以抓住最主要的结构进行分析。

从图 5(a)、(c)、(e)和表 3 中可以看到,这 3 个样品在第一次升温过程中有两个主要的吸热峰。第一个吸热峰的峰值 T_1 都集中在 53 °C 附近,而第二个吸热峰的峰值 T_2 则随着样品中的硬段含量的增加从 148.4 °C 升高到 170.0 °C。可以确定的是, T_1 对应的结构是在快速淬火和室温等温过程中形成的,并且 3 种样品中都形成了尺寸较小、结构比较杂乱和相似的硬相区,因此 3 种样品中的小尺寸硬相区的分解温度都比较接近。由于在淬火中仅能形成较小的硬相区,因此 T_2 对应的是升温过程中出现的二次结构。这些二次形成的硬相区结构具有较大的尺寸

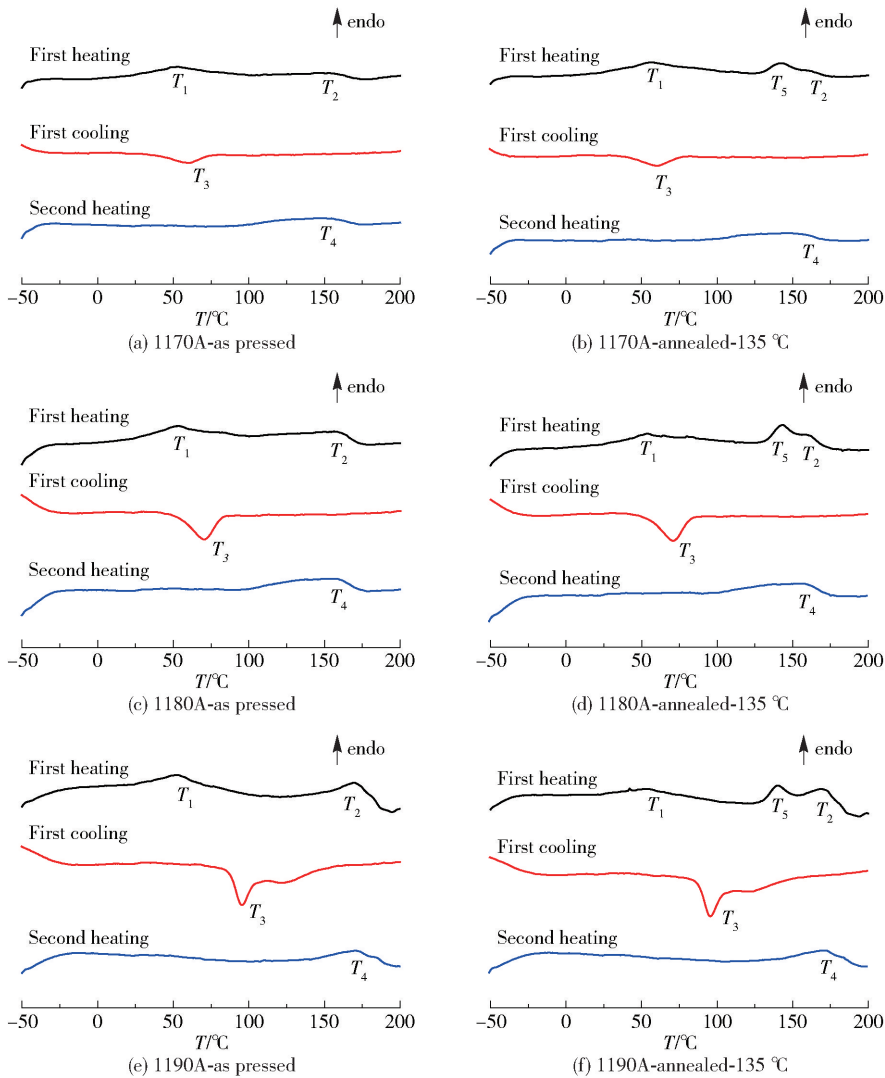


图 5 聚氨酯样品 DSC 测试结果

Fig. 5 DSC results for TPU samples

和较好的规整度,对应着较高的解离温度^[23]。这种现象类似于非等温快速结晶与升温过程中的重结晶。在降温过程中,3 种样品都出现了一个主要放热峰 T_3 ,这是降温过程中由于硬段形成硬相区放热而形成的。此外,随着硬段含量增加, T_3 对应的温度也越来越高。相应地,在二次升温中,越高的 T_3 所对应的分解温度 T_4 也越高。这种现象类似于可结晶组分增加后,结晶与熔融温度都随之升高^[24]。

另一方面,在经历了 135 °C 的退火后,以上的吸热熔融温度出现了一些变化,一次升温中的主要熔融峰也变成了 3 个,且新出现了一个中间温度的熔融峰 T_5 。对于 T_1 ,1170A、1180A 及 1190A 这 3 个样品的变化不多。对于 T_2 , 1170A 和 1180A 略有升高,1190 A 基本保持不变。新出现的 T_5 转变在 3 种样品中的差别不是很大。此外还发现, T_5 对应的温

度总是在退火温度(135 °C)与 T_2 之间。基于以上讨论可认为,在 135 °C 退火中形成了一些新的硬相区结构,并且对应于 T_5 的转变温度。而 T_2 依然对应于在二次升温过程中小尺寸相区合并后的大尺寸结构。

表 3 聚氨酯样品的 DSC 测试结果

Table 3 DSC analysis of TPU samples

样品	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$
1170A-as pressed	53. 6	148. 4	60. 3	148. 2	—
1180A-as pressed	53. 9	155. 8	70. 7	155. 0	—
1190A-as pressed	52. 6	170. 0	95. 3	170. 5	—
1170A-annealed	56. 8	151. 4	59. 6	149. 2	142. 4
1180A-annealed	53. 7	158. 1	70. 9	155. 1	143. 2
1190A-annealed	54. 4	169. 8	95. 6	170. 7	140. 6

为了进一步探究硬段缔合结构的形成规律,针对样品 1180A 进行循环变温扫描 DSC 实验,实验程序如图 6(a)和(b)所示。在保持变温速率均为 20℃/min 的条件下,不断改变最高等温温度。图 6(a)中以 10℃为步长,从 180℃逐步升高至 250℃;而图 6(b)中则是以 10℃为步长,从 250℃逐步降低至 180℃。这里重点关注降温中硬段结构集中形成的温度范围内的放热峰峰值 T_c ,而不再关注升温中形成的二次结构。表 4 记录了各降温过程中的 T_c ,可以发现,在图 6(c)的温度结果中,当最高温度为 180℃和 190℃时, T_c 均为 130.4℃,显著高于其他扫描过程中出现的 T_c 。这种现象表明,在最高温度为 180℃和 190℃时似乎并不能完全消除硬段缔合结构,并且这些残留的硬相区能够在较高温度下诱发相

区的生长,出现转变温度 T_c 。而图 6(d)的扫描结果由于是从 250℃的高温逐步降低得到,硬相区结构已经被完全消除, T_c 保持在 55.8~50.6℃。此外需要注意的是,图 6(c)中的 $T_{c,8}$ 与图 6(d)中的 $T_{c,1}$ 的最高热历史消除温度都是 250℃,但是图 6(c)中的 $T_{c,8}$ 略高于图 6(d)中的 $T_{c,1}$ 。也需要注意到,图 6(c)和 6(d)中的转变温度都在逐步降低,这说明这种硬段缔合结构在缺少足够数量的“原始硬相区”的存在下,很难进行大量生长,而硬段缔合结构即使在 250℃的高温下,也很难在短时间内被完全清除。这种现象也跟结晶非常类似,结晶过程的第一步是成核,然后才能开始生长。从图 6 的结果来看,1180A 样品中硬相区的出现(成核)是需要克服一定能垒的,这也跟结晶中的成核非常类似。

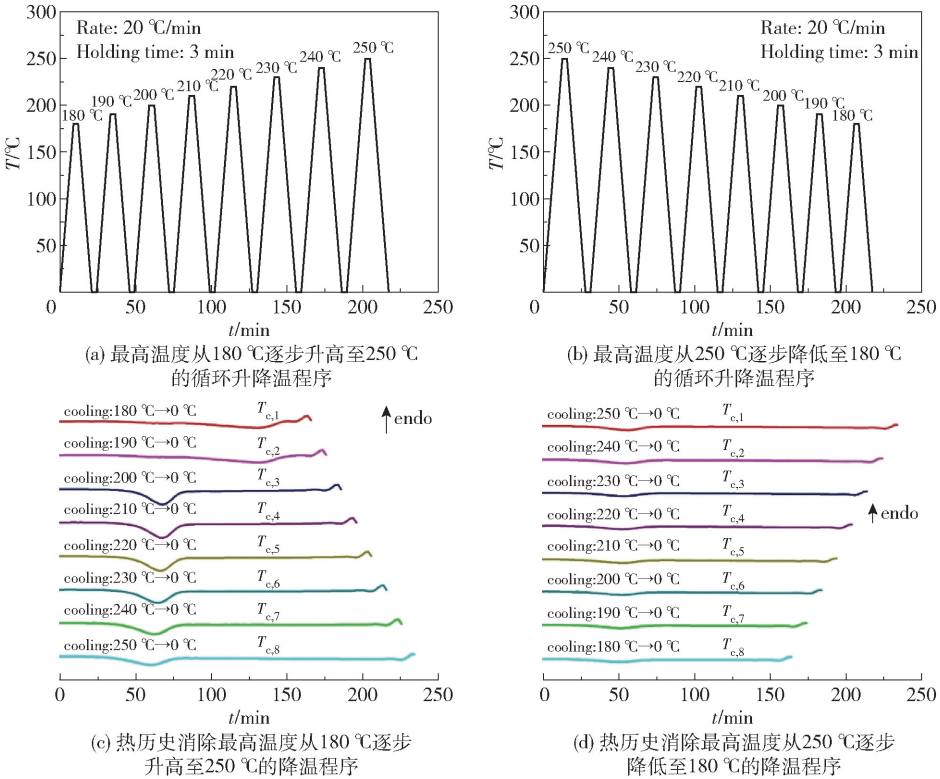


图 6 聚氨酯样品 1180A 的 DSC 测试结果
Fig. 6 DSC results for polyurethane sample 1180A

表 4 1180A 在循环升/降温中的 DSC 测试结果

Table 4 DSC analysis of sample 1180A in cyclic temperature scanning

升/降温程序	$T_{c,1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c,2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c,3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c,4}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c,5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c,6}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c,7}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c,8}/^{\circ}\text{C}$
180 °C → 250 °C	130.4	130.4	67.9	67.7	66.3	64.9	62.5	60.4
250 °C → 180 °C	55.8	54.6	53.2	53.2	52.4	51.4	51.4	50.6

以上 DSC 实验结果初步表明了聚氨酯吸热、放热峰的演变规律与结晶行为非常类似,这些吸、放热峰所对应的结构有着结晶中成核与生长的类似行为,它们的重整过程也与片晶的重排规律相似。同

时,硬段含量越高,形成的硬段缔合结构越稳定,要破坏这些结构的温度也越高^[11]。尽管在XRD的实验结果中没有显示明确的结晶信息,但是本文工作的结果暗示了这些聚氨酯样品中存在结晶结构的可能性。由于聚氨酯中氢键和微相分离的存在,聚氨酯中可能存在的结晶行为会受到这两个过程的影响,导致所形成的晶体结构可能并不完善。

3 结论

(1) 在利用XRD方法对1170A、1180A及1190A这3个样品进行测试的衍射曲线中,没有发现明显的结晶结构。有意思的是,FT-IR的结果表明,不管样品经历了怎样的热处理过程,只要最终温度相同,其氢键缔合度即微相分离程度就非常接近。这样的结果表明,氢键缔合度受温度的影响非常强烈,而与热历史相关性较弱,因此也与是否会发生结晶相关性较弱。也即,微相分离与结晶的发生是相对独立的过程。

(2) DSC实验结果表明,硬段含量越高的聚氨酯越容易在高温下生成硬段缔合结构,而等温退火过程可以产生具有特征熔点的硬段缔合结构。淬火过程中生成的不同微小尺寸的硬段缔合结构都较为类似,并具有相近的熔融破坏温度。此外,在有“核”的情况下,这些硬段缔合结构的形成会更加容易。

以上结果说明,即使XRD谱图中没有明显的结晶衍射峰,这些聚氨酯材料依然显示了类似于结晶的行为。这样的结论并不支持之前一部分学者认为的DSC的吸放热峰是由氢键缔合和解离引起的结果。在未来的工作中,探索聚氨酯中与微相分离无关的潜在结晶过程是一项非常有意义的工作,一方面是因为微相分离和结晶在聚氨酯中并没有被清晰地加以区分,另一方面是结晶如何在微相区中出现尚未有过相关研究。

参考文献:

[1] YILGÖR I, YILGÖR E, WILKES G L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review [J]. *Polymer*, 2015, 58: A1-A36.

[2] BONART R. X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1968, 2(1): 115-138.

[3] BONART R, MORBITZER L, HENTZE G. X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in urethane elastomers. II. Butanediol as chain extender [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1969, 3(2): 337-356.

[4] COOPER S L, TOBOLSKY A V. Properties of linear elastomeric polyurethanes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10(12): 1837-1844.

[5] TSOU A H, NORMAN A I, LU Y L, et al. Sequence distribution and elastic properties of propylene-based elastomers [J]. *Polymer*, 2017, 111: 115-122.

[6] NOZAKI S, HIRAI T, HIGAKI Y, et al. Effect of chain architecture of polyol with secondary hydroxyl group on aggregation structure and mechanical properties of polyurethane elastomer [J]. *Polymer*, 2017, 116: 423-428.

[7] SUNG C S P, SCHNEIDER N S. Infrared studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 1975, 8(1): 68-73.

[8] MICHELL R M, MUGICA A, ZUBITUR M, et al. Self-nucleation of crystalline phases within homopolymers, polymer blends, copolymers, and nanocomposites [M] // AURIEMMA F, ALFONSO G, DE ROSA C, ed. *Polymer crystallization I. Advances in polymer science*. Cham: Springer, 2015: 215-256.

[9] KOBERSTEIN J T, RUSSELL T P. Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers [J]. *Macromolecules*, 1986, 19(3): 714-720.

[10] RYAN A J, MACOSKO C W, BRAS W. Order-disorder transition in a block copolyurethane [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(23): 6277-6283.

[11] BALKO J, FERNÁNDEZ-D'ARLAS B, PÖSELT E, et al. Clarifying the origin of multiple melting of segmented thermoplastic polyurethanes by fast scanning calorimetry [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(19): 7672-7680.

[12] KONG Z Y, TIAN Q, ZHANG R Y, et al. Reexamination of the microphase separation in MDI and PTMG based polyurethane: fast and continuous association/dissociation processes of hydrogen bonding [J]. *Polymer*, 2019, 185: 121943.

[13] 艾青松, 许冬梅, 方心灵, 等. 利用红外光谱和核磁共振氢谱分析聚氨酯弹性体的原料及配比 [J]. *塑料科技*, 2016, 44(1): 39-43.

AI Q S, XU D M, FANG X L, et al. Analysis on formula raw materials and their proportions of polyurethane elastomer by IR and ¹H-NMR [J]. *Plastics Science and Technology (China)*, 2016, 44(1): 39-43. (in Chinese)

- [14] KWEI T K. Phase separation in segmented polyurethanes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(8): 2891–2899.
- [15] KOERNER H, KELLEY J J, VAIA R A. Transient microstructure of low hard segment thermoplastic polyurethane under uniaxial deformation [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4709–4716.
- [16] LEE H S, WANG Y K, MACKNIGHT W J, et al. Spectroscopic analysis of phase-separation kinetics in model polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 1988, 21(1): 270–273.
- [17] ZHANG L S, SHAMS S S, WEI Y P, et al. Origin of highly recoverable shape memory polyurethanes (SMPUs) with non-planar ring structures: a single molecule force spectroscopy investigation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 20010–20016.
- [18] XU W, ZHANG R Y, LIU W, et al. A multiscale investigation on the mechanism of shape recovery for IPDI to PPDI hard segment substitution in polyurethane [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(16): 5931–5944.
- [19] GUO Y Q, ZHANG R Y, XIAO Q, et al. Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: effect of chain extender [J]. *Polymer*, 2018, 138: 242–254.
- [20] LEE H S, HSU S L. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 1989, 22(3): 1100–1105.
- [21] COLEMAN M M, LEE K H, SKROVANEK D J, et al. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane [J]. *Macromolecules*, 1986, 19(8): 2149–2157.
- [22] YILDIRIM E, YURTSEVER M, YILGÖR E, et al. Temperature-dependent changes in the hydrogen bonded hard segment network and microphase morphology in a model polyurethane: experimental and simulation studies [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2018, 56(2): 182–192.
- [23] CHEN T K, SHIEH T S, CHUI J Y. Studies on the first DSC endotherm of polyurethane hard segment based on 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(4): 1312–1320.
- [24] FERNÁNDEZ-D'ARLAS B, BALKO J, BAUMANN R P, et al. Tailoring the morphology and melting points of segmented thermoplastic polyurethanes by self-nucleation [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(20): 7952–7964.

Rediscovery of the associated structure of polyurethane hard segments: crystallization-like behavior

KONG ZhengYang^{1,2} YING WuBin² HU Han² WANG Kai² YIN JingBo¹ ZHANG RuoYu^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444;

2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Hydrogen bond association, microphase separation, and crystallization in polyurethane have not previously been clearly distinguished and explained. This work uses FT-IR spectroscopy to confirm that the degree of hydrogen bonding in polyurethane and the degree of microphase separation are independent of the thermal history and only related to the temperature at which the sample was treated. Using the DSC method, the thermal effects appearing during the heating and cooling process were then explored. It was found that the hard segment associated structure corresponding to the thermal effect is very similar to the crystallization behavior of the polymer, as shown, for example, by the rapid growth in the number of associated cores, the rapid growth in the number of hard segments, and the formation of a specific associated structure after isothermal annealing. Combining these experimental results shows that the behavior of these associated structures is very similar to polymer crystals, and that microphase separation and potential crystallization are two separate processes.

Key words: polyurethane; microphase separation; hard segment; association; hard domain