合成树脂及塑料，2009，26(3)：17
CHINA SYNTHETIC RESIN AND PLASTICS

扩链剂改性对聚脲凝胶时间和力学性能的影响

宋　蔚[1]　邓　宇[2]　郝敬梅[2]

(1. 天津理工大学自动化学院，天津，300191；2. 天津科技大学化工学院，天津，300222)

摘　要： 以己二胺、间苯二胺为原料，在冰乙酸和磷酸存在下一步合成位阻型扩链剂二乙酰己二胺、二乙酰间苯二胺。用红外光谱、高分辨质谱、氮含量测定和核磁共振氢谱确定了合成产物的化学结构；将它们与端氨基聚醚和4,4′-二苯甲烷二异氰酸酯通过二步溶液法合成新型聚脲，考察了二胺扩链剂改性对合成聚脲活性的影响。当用改性扩链剂代替原扩链剂合成聚脲时，凝胶时间延长；且能显著提高聚脲的力学性能，2种聚脲的撕裂强度分别由13.3 kN/m和23.36 kN/m增加到50.14 kN/m^{-1}和113.88 kN/m。

关键词： 聚脲　扩链剂　凝胶时间　力学性能

中图分类号： TQ 323.8　　**文献标识码：** B　　**文章编号：** 1002-1396(2009)03-0017-05

聚脲反应的实质是半预聚物与端氨基聚醚及胺类扩链剂的反应。由于端氨基聚醚反应活性很高以及N原子的碱性，所以该反应不需要催化剂就能在极短的时间内固化成型。芳香族异氰酸酯同常规的端氨基聚醚和液体胺类扩链剂的反应速率极快，通常凝胶时间小于3~5 s，它的高反应活性使在喷涂过程中很难得到光滑的涂层表面效果[1,2]。胺与异氰酸酯反应生成脲，反应活性除受异氰酸酯的结构影响外，还受胺结构的影响[3]。分析聚脲化学反应原理发现，活泼氢化合物与异氰酸酯的反应速率主要取决于活泼氢化合物分子中亲核中心的电子云密度和空间位阻效应。有文献[4]报道对伯胺扩链剂氰乙基化改性成仲胺以降低反应活性，但降低程度不大。异氰酸酯同各种活泼氢化合物的相对反应活性以酰胺基最小[5]。为进一步降低反应活性，本工作采用酰基化方法改性二胺扩链剂，合成了全新的位阻型酰胺扩链剂，确定了合成产物的化学结构，并将它和端氨基聚醚、4,4′-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)通过二步溶液法合成新型聚脲。研究了改性二胺类扩链剂对合成聚脲凝胶时间和力学性能的影响。

1　实验部分

1.1　主要原料

MDI半预聚物，精制，烟台万华聚氨酯股份有限公司生产；端氨基聚醚，D2000，工业级，使用前在100 ℃下真空干燥3 h，扬州晨化科技集团有限公司生产；*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)，分析纯，天津永大光明试剂开发中心生产；1,6-己二胺(HAD)，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司生产；间苯二胺(m-PDA)，分析纯，天津市光复精细化工研究所生产；磷酸、冰乙酸，均为分析纯，天津市北方天医化学试剂厂生产。

1.2　扩链剂改性与表征

在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中，加入一定量的HAD或m-PDA以及催化剂H_3PO_4，将计量的冰乙酸用滴液漏斗滴加，控制温度在80 ℃以下。滴加完毕后加热回流一段时间，然后蒸馏收集反应产生的水(以理论出水量为基准)。期间反应物变成黄色(对m-PDA是黑色)有黏性的乳胶状液体。回流结束，冷却结晶，过滤，洗涤，最后在120 ℃下真空干燥至恒重，彻底去除残留的乙酸，最后得到白色、黑色固体产物，称重并计算产率[5]。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析：将合成产物与KBr按质量比1∶100放入研钵研细、压片，最后用北京瑞利分析仪器公司生产的WQF-510型傅里叶变换红外光谱仪测试。分辨率为4 cm^{-1}，扫描32次，扫描范围为400~4 000 cm^{-1}。

高分辨质谱分析：采用美国Varian公司生产的Varian 7.0T型傅里叶变换离子回旋共振质谱

收稿日期： 2008-12-26；**修回日期：** 2009-03-04。

作者简介： 宋蔚，女，1963年生，副教授，主要从事高分子材料与化学工程研究工作。联系电话：13502028322；E-mail: sw6301@sina.com。

基金项目： 国家自然科学基金资助项目(20676105)。

万方数据

仪,离子源为电喷雾电离源。

氮含量的测定:称取1.1~1.2 g所制试样,置于干燥过的消化管中,依次加入$CuSO_4$ 0.8 g,K_2SO_4 7 g,浓度为98%的浓硫酸13 mL,在电炉上进行消化;反应至消化管中的物质变成绿色为止。关闭电源,并将消化管取出,待其冷却后加入75 mL蒸馏水,再放入FOSS TECATOR型定氮仪中,加碱,启动定氮仪,通过蒸馏装置释放出氨气并收集到25 mL、4%的硼酸溶液中,最后用盐酸标准溶液滴定吸收液由绿色至浅紫色,根据所消耗的盐酸标准溶液的体积计算出试样的氮含量。

核磁共振氢谱分析:采用美国Varian公司生产的Varian inova 500M型核磁共振仪,以氘代水为溶剂,采用ϕ5 mm管,谱宽为11.99 kHz,驰豫延迟时间为3 s。

熔点测定:采用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的FP900型梅特勒-托利多熔点仪。

1.3 聚脲的合成与表征

将MDI半预聚物溶解在DMF(质量分数为40%)中,加入计量扩链剂的DMF溶液(质量分数为25%),室温下搅拌均匀,然后在50~60 ℃下挥发溶剂并继续反应24~36 h,最后在80 ℃(1 h)、110 ℃(3 h)下挥发溶剂并继续反应至恒重,得到聚脲试样[7]。所有聚脲试样的NCO指数均为1.05。将聚脲试样溶解在DMF中(质量分数为1%),涂此溶液在KBr盐片上,干燥。制样为液膜,进行FTIR分析。

凝胶时间测定:先称扩链剂、D2000和DMF,然后将上述溶液用热水浴加热,在25 ℃放置8 h以上,最后加MDI半预聚物。其中MDI、D2000与扩链剂的质量比为1.05∶0.39∶0.61。立刻搅拌计时,至混合物不再流动的时间即为凝胶时间[8]。

力学性能测试:拉伸性能按GB/T 528—1998测试;撕裂强度按GB/T 529—1999裁成直角形标准试样测试,拉伸速率均为50 mm/min。

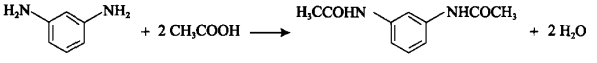
2 结果与讨论

2.1 扩链剂的定性分析

HAD与乙酸的反应见式(1),产率为94%。

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow CH_3CONH(CH_2)_6NHCOCH_3 + 2H_2O \quad (1)$$

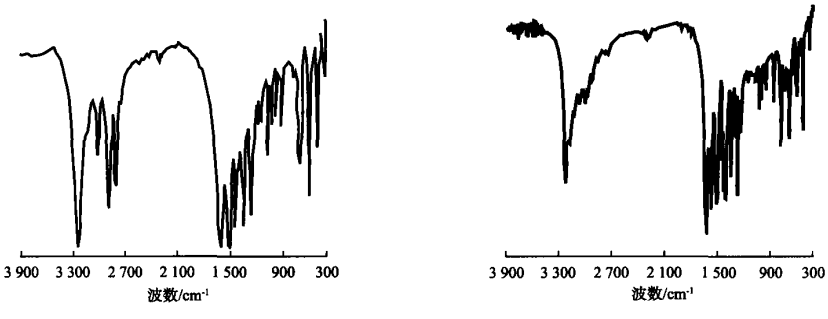
m-PDA与乙酸的反应见式(2),产率为74%。



(2)

2.1.1 FTIR分析

从图1看出,图1a中波数为1 631 cm^{-1}和图1b中波数为1 654 cm^{-1}处有很强的吸收峰,对应C═O的伸缩振动,为酰胺Ⅰ带;图1a中波数为3 303 cm^{-1}和图1b中波数为3 293 cm^{-1}处为游离的N—H的伸缩振动,3 066和3 074 cm^{-1}为形成氢键而缔合的N—H的伸缩振动,均成单峰,说明为仲酰胺;1 535和1 533 cm^{-1}为N—H的弯曲振动,强度大,即酰胺Ⅱ带;1 284和1 257 cm^{-1}为C—N的伸缩振动,即酰胺Ⅲ带。根据这些特征峰的存在,证明试样具有仲酰胺的特征结构,合成产物符合预期的化学结构。



a HAD改性后 b m-PDA改性后

图1 己二胺和间苯二胺改性后的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of MHAD and Mm-PDA

2.1.2 高分辨质谱分析

HAD改性产物的分子式为$C_{10}H_{20}N_2O_2$ $(M+Na)^+$,理论值223.141 7,发现值223.142 3。算出合成产物相对分子质量200,为二乙酰己二胺(MHAD)。

万方数据

m-PDA 改性产物的分子式为 $C_{10}H_{12}N_2O_2$ $(M+Na)^+$，理论值 215.079 1，发现值 215.078 6。算出合成产物相对分子质量 192，为二乙酰间苯二胺(Mm-PDA)。测得 MHAD 的氮含量为 13.86% 和 14.47%，与高分辨质谱给出分子式的氮含量理论值 14% 和 14.58% 接近。

2.1.3 核磁共振氢谱分析

由图 2 中 MHAD 谱线看出，HAD 酰基化改性后的质子共振吸收峰均出现在化学位移(δ)为 1.13，1.29，2.96 处，为原 HAD 碳上的氢吸收峰；在 δ 为 1.78 处为乙酰基上 2 个甲基氢的吸收峰；—NH—的活泼氢峰与氘代水(D_2O)峰在 δ 为 4.65 处重叠。核磁共振氢谱分析进一步证明，HAD 酰基化改性产物为 MHAD。由图 2 中 Mm-PDA 谱线看出，间苯二胺酰基化改性后的质子共振吸收峰均出现。在 δ 为 1.96 处为乙酰基上 2 个甲基氢的吸收峰，在 δ 为 7.01，7.16，7.36 处为苯环上的氢吸收峰，—NH—的活泼氢峰与 D_2O 峰在 δ 为 4.65 处重叠。核磁共振氢谱分析证明，m-PDA 酰基化改性产物为 Mm-PDA。

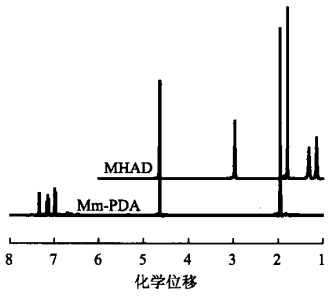


图 2　MHAD 和 Mm-PDA 的核磁共振氢谱

Fig. 2　^{1}H-NMR spectrum of MHAD and Mm-PDA

2.1.4 熔点测定

由表 1 看出，改性后的扩链剂熔程比较稳定，变化幅度不大，可以认为所合成的物质纯度较高。

表 1　MHAD 和 Mm-PDA 的熔程

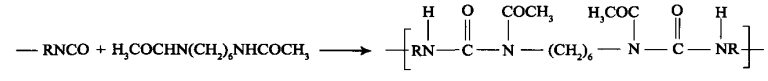
Tab. 1　Melting ranges of diacetyl hexamethylene diamine and diacetyl m-phenylenediamine

胺酸摩尔比	MHAD			Mm-PDA		
	反应温度/℃	反应时间/h	熔程/℃	反应温度/℃	反应时间/h	熔程/℃
2.5	130	4	123~125	110	4	190~194
2.5	140	5	123~125	120	5	192~195
2.5	150	6	124~127	130	6	195~197
3.0	130	5	125~127	110	5	196~197
3.0	140	6	125~127	120	6	193~196
3.0	150	4	126~128	130	4	192~194
3.5	130	6	127~128	110	6	194~197
3.5	140	4	124~126	120	4	195~196
3.5	150	5	126~128	130	5	196~198

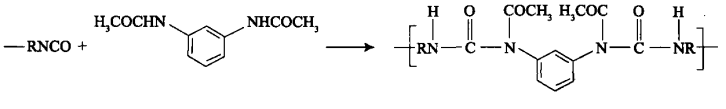
当扩链剂分别为 HAD，MHAD，mPDA，Mm-PDA 时，它们对应的凝胶时间分别是，11，52，21，85 s。

2.2　聚脲的性能表征

MHAD 与—RNCO 的反应见式(3)；Mm-PDA 与—RNCO 的反应见式(4)。



(3)



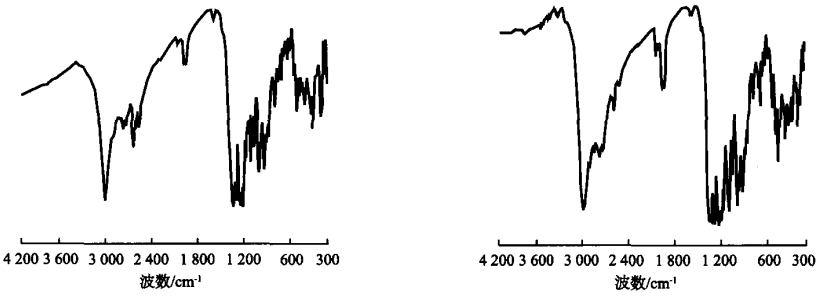
(4)

2.2.1 FTIR 分析

由图 3 看出，在 3 340 cm^{-1} 附近均没有游离的—NH—吸收峰，位于 3 300 cm^{-1} 处的一个强的宽谱带是氢键化 N—H 的伸缩振动吸收，从这点上看，合成的 2 种新聚脲体系中的—NH—基团几乎都缔合形成了氢键[9,10]。而出现在约 2 920 cm^{-1} 处的谱带是脂肪族的 C—H 的伸缩振动峰，在 1 650 cm^{-1} 处对应脲羰基的吸收峰，在 1 512 cm^{-1} 处的谱带是 HN—CO—NH 的特征峰。1 512 cm^{-1} 处存在的特征峰，可以断定合成的新型扩链剂

万方数据

与—RNCO发生了反应。根据这些特征峰断定试样具有聚脲的特征结构[11,12]。



a MHAD b Mm-PDA

图3 用MHAD和Mm-PDA合成聚脲的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of polyurea synthesized with MHAD and Mm-PDA

2.2.2 合成的扩链剂对凝胶时间的影响

扩链剂的种类不同，其活性也有很大区别，选择适当的扩链剂可以控制凝胶时间。本体系采用二胺类扩链剂。一般来说，如果扩链剂的胺基接在吸电子基团上，其易产生活性H^+，这一类扩链剂就相对活泼；如果胺基接在给电子基团上则对胺基上H^+的稳定性有利，会减弱二胺类扩链剂的活性。扩链剂的活性与整个二胺的分子结构及空间位阻等也有一定的关系。

扩链剂酰基化改性后延长了凝胶时间，可降低聚脲的反应速率。胺类的化学性质与氮原子上未共用电子对有关。由于这对未共用电子，胺具有亲核性能。活泼氢化合物的亲核中心攻击异氰酸酯的正碳离子而引起反应，反应在比较活泼的—N═C═上进行，活泼氢化合物中的氢原子转移到—NCO基中的N原子上。改性前胺基上的H^+活性很大，而改性后的新扩链剂结构上一方面2个—$COCH_3$取代了原结构上的2个活泼H原子，本身活性降低；另一方面2个—$COCH_3$的存在产生较大空间位阻效应，且—$COCH_3$为给电子基团，也使反应活性降低，从而延长了反应时间。

2.2.3 力学性能分析

从表2看出，改性前扩链聚脲的拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率等力学性能均低于改性后扩链的聚脲。改性前反应活性大，与单体、低聚体的反应速率快，很容易结晶形成沉淀而终止反应。改性后扩链剂结构上以—$COCH_3$取代了活泼的H原子，活性降低的同时，又增加了位阻效应，就会阻碍聚合物链的相互靠近和规则排列，提高了有序度，因而不易结晶，使其力学性能较高。

表2 力学性能测定结果

Tab. 2 The results of mechanical properties

扩链剂	拉伸强度/MPa	断裂伸长率,%	撕裂强度/(kN·m⁻¹)	定伸应力/MPa		硬度(D)
				100%	300%	
HAD	4.08	66.99	13.30	4.07	4.07	59
MHAD	9.40	70.44	50.14	9.40	9.40	68
m-PDA	7.90	129.78	23.36	7.85	7.85	69
Mm-PDA	45.79	209.26	113.88	35.60	39.98	78

用酰基化方法改性二胺扩链剂可降低合成聚脲的反应活性，且能显著提高合成聚脲的力学性能。故改性后的二元位阻型酰胺扩链剂是一类新型合成聚脲的扩链剂，有利于实施喷涂成型工艺。

3 结论

a)通过酰基化方法将HAD、m-PDA改性得到MHAD和Mm-PDA，并确定了合成产物的结构。合成的新型扩链剂熔程稳定，纯度较高。

b)改性扩链剂本身活性较低，还有较大空间位阻效应，因此，凝胶时间延长，合成聚脲的反应速率降低；且聚脲的力学性能显著提高。

4 参考文献

[1] Zhang Qiang, Zhang Peipei, Jiao Qingze. Synthesis and charac-

万方数据

terization of microcapsules with chlorpyrifos cores and polyurea walls[J]. Chem Res Chinese U, 2006, 22(3): 379-382.

[2] 浦鸿汀, 刘泰, 汤正龙, 等. 聚脲的合成与应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7): 1-5.

[3] 陈旭东, 刘林, 汪加胜. 喷涂聚脲弹性体的凝胶时间研究[J]. 弹性体, 2005, 15(5): 15-18.

[4] 杨娟, 王贵友, 胡春圃. 改性二胺合成新型脂肪族聚脲弹性体[J]. 华东理工大学学报, 2003, 29(5): 480-483.

[5] 傅明源, 孙酣景. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 20-21.

[6] 邓宁, 荆琪. 微波诱导催化合成四乙酰乙二胺的初步研究[J]. 皮革化工, 2003, 20(2): 26-30.

[7] 李雪莲, 陈大俊. 芳香族聚脲的合成与表征[J]. 化学世界, 2005(5): 273-276.

[8] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 76-77.

[9] 刘俭仔, 潘肇琦, 皋云. 硬段含量对嵌段聚脲结构与性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2006, 32(10): 1187-1191.

[10] Chen Lei, Yu Xuehai, Yang Changzheng. Novel sulphonated polysiloxane polyerea-urethane ionomers[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 1996, 13(4): 295-303.

[11] 罗宁, 王得宁, 应圣康. 聚醚型聚氨酯脲的氢键研究[J]. 高分子通报, 1998(3): 37-43.

[12] 赵培仲, 文庆珍, 王源升, 等. 梯度固化聚氨酯脲中氢键的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(3): 551-554.

(编辑: 王　蕾)

Influence of modification of diamine chain extenders on the gel time and mechanical properties of polyurea

Song Wei[1], *DenYu*[2], *Hao Jingmei*[2]

(1. School of Automation, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China;

2. School of Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222,China)

Abstract

Two sterically hindered chain extenders, diacetyl hexamethylene diamine and diacetyl m-phenylenediamine, were prepared from hexamethylene diamine and m-phenylenediamine, respectively, in the presence of acetic acid and phosphoric acid. Chemical structures of the chain extenders were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), high resolution mass spectrometry (MS), determination of the nitrogen content and hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR). Novel polyurea were synthesized in two-step method using 4,4-diphenylmethane diisocyanate with the above chain extenders and the effect of the chain extenders on the activity of reaction were investigated. The gel time is prolonged and the mechanical properties are remarkably improved with the tear strength from 13.3 to 50.14 kN/m and from 23.36 to 113.88 kN/m, respectively.

Key Words: polyurea; chain extender; gel time; mechanical property

量符号说明

正确使用法定量及其单位是对科技期刊标准化、规范化的要求。本刊采用标准、规范的量符号。这里列出常用的几种。

文字表述	量符号	举　列
物质的量	n	$n(O_2)$=1 表示 O_2 的物质的量为 1
		$n(O_2)/n(H_2)$=2∶1 表示 O_2 与 H_2 的物质的量比为 2∶1
质量	m	$m(H_2)/m(O_2)$=2∶1 表示 H_2 与 O_2 的质量比为 2∶1
体积	v	$v(H_2)/v(O_2)$=2∶1 表示 H_2 与 O_2 的体积比为 2∶1
摩尔分数	x 或 y	O_2 的摩尔分数为 80% 可表示为 $x(O_2)$=80% 或 $y(O_2)$=80%
质量分数	w	O_2 的质量分数为 80% 可表示为 $w(O_2)$=80%
体积分数	φ	O_2 的体积分数为 80% 可表示为 $\varphi(O_2)$=80%

万方数据