

• 研究论文 •

扩链剂对脂肪族聚氨酯脲和聚脲弹性体结构与性能的影响

杨娟 王贵友* 胡春圃

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘要 用异佛尔酮二胺(IPDA)、乙二胺(EDA)和己二胺(HDA)三种扩链剂合成了不同结构的脂肪族聚氨酯脲和聚脲,并考察了扩链剂对聚氨酯脲和聚脲形态结构与性能的影响. 研究表明,与EDA和HDA扩链的聚氨酯脲和聚脲相比,IPDA扩链的聚氨酯脲和聚脲中脲羰基的氢键化程度较低,软段和硬段间的相混合格度较好;同时它们具有更好的拉伸强度、硬度和撕裂强度,但断裂伸长率较低. EDA和HDA扩链的聚氨酯脲和聚脲相比,两者性能相差不大. 聚氨酯脲的脲羰基较完善氢键化程度以及整个氢键化程度都比聚脲的要低,同时聚氨酯脲的吸水率也较低.

关键词 脂肪族聚氨酯脲; 脂肪族聚脲; 形态; 氢键; 力学性能

Effect of Chain Extenders on Structures and Properties of Aliphatic Polyurethaneureas and Polyureas

YANG, Juan WANG, Gui-You* HU, Chun-Pu

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A series of aliphatic polyurethaneureas (PUUs) and polyureas (PUAs) with various chain extenders were prepared. The influence of chain extenders on morphology and properties of these polyurethaneureas and polyureas was studied. The PUUs and PUAs synthesized with isophorone diamine (IPDA) showed lower degree of hydrogen bonding for the urea carbonyl groups existed in the system as well as better miscibility between soft and hard segments, compared to those prepared with ethylenediamine (EDA) or hexanediamine (HDA) as chain extenders. The tensile strength, hardness and tear strength of PUUs and PUAs prepared with IPDA were higher than those synthesized with EDA or HDA, but the PUUs and PUAs prepared with IPDA had lower elongation at break. There was little discrepancy in the properties of PUUs or PUAs extended with EDA and HDA. The degree of ordered hydrogen bonding for the urea carbonyl groups existed in PUUs was lower than that in PUAs prepared with the same chain extender, and PUUs also had lower water absorption content compared to PUAs prepared with the same chain extender.

Keywords aliphatic polyurethaneureas; aliphatic polyureas; morphology; hydrogen bonding; mechanical property

聚脲材料一般是由高活性端氨基聚醚和多元胺扩链剂与多异氰酸酯反应制备而成,而氨基与NCO基团间的反应速度很快,使得聚脲难于成型加工. 20世纪90年代初出现的反应喷涂成型技术使反应速度极快的聚脲体系得以发展和应用^[1,2],研究的重点在于喷涂成型

工艺和材料的力学性能,较少研究聚脲的结构与性能的关系. 陈竹生^[3]报道了由溶液法合成芳香族聚脲,并研究了它们的结构与性能; Lin等^[4]用端氨基聚醚和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)合成了不含硬段的脂肪族聚脲,并研究了它们的表面电阻与结构的关系. 不用氨基封端的

* E-mail: guiyouwang@ecust.edu.cn; Tel.: 021-64252271.

Received December 14, 2005; revised March 28, 2006; accepted April 26, 2006.

上海市科委(No. 035211043)资助项目.

聚醚多元醇合成的聚氨酯脲由于成本较低, 具有很大的应用前景. 迄今为止, 已有大量对芳香族聚氨酯脲的结构与性能的报道^[5-8]. Wang等^[9]研究了PEG/HMDI/EDA脂肪族聚氨酯脲体系中加入LiClO₄前后结构与性能的变化; Wen等^[10]则报道了加入LiClO₄后水溶性的脂肪族聚氨酯脲的内部相结构的变化. 而真正以喷涂成型工艺为背景的脂肪族PPG/IPDI扩链剂的体系聚氨酯脲的微观结构与性能的关系少有报道. 由于脂肪族聚氨酯脲和聚脲还具有良好的低温性能^[11], 故研究适用于反应喷涂成型脂肪族聚氨酯脲和聚脲的结构与性能间的关系均具有重要意义. 本文用端氨基聚醚或聚氧化丙烯二元醇和不同扩链剂与IPDI反应, 合成了不同结构的脂肪族聚氨酯脲和聚脲, 研究了不同结构的扩链剂对聚氨酯脲和聚脲微观结构与力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料及精制

二官能度的聚氧化丙烯二醇(GE220)由高化三厂提供, 羟值为56 mg KOH/g, 使用前110 °C下真空干燥3 h. 两官能度的端氨基聚氧化丙烯(Jeffamine D2000)由Huntsman公司提供, 数均分子量为2000, 使用前在100 °C下真空干燥3 h. IPDI和异佛尔酮二胺(IPDA)由德国Degussa-Hüls公司生产, IPDA用NaOH干燥24 h后减压蒸馏, 收集130~131 °C/666 Pa的馏分. 无水乙二胺(EDA)为上海化学试剂公司产品, 分析纯, 使用前用NaOH干燥24 h后常压蒸馏, 收集116~117 °C的馏分. 己二胺(HDA)为上海化学试剂公司产品, 化学纯, 使用前在80~90 °C之间真空脱水. 二甲基甲酰胺(DMF)为上海菲达工贸有限公司产品, 化学纯, 使用前用无水硫酸镁干燥24 h后减压蒸馏, 收集54~55 °C/1333 Pa的馏分, 然后用0.4 nm分子筛干燥备用.

1.2 聚氨酯脲和聚脲的合成

将GE220和IPDI混合后, 滴加催化剂二丁基二月桂酸锡(其含量为 1.0×10^{-4} g/g GE220)后缓慢升温至85 °C下反应, 直至体系的NCO含量达到理论值, 得到端NCO基预聚物, 其NCO含量按照ASTM D2572-80测定. 将端NCO预聚物溶解在DMF溶剂中(质量分数为40%), 加入计量的质量分数为25%的扩链剂的DMF溶液, 然后在室温下搅拌均匀后倒入聚四氟乙烯模具中, 在50~60 °C下挥发溶剂并继续反应24~36 h. 最后在0.1 MPa真空度和80 °C/1 h, 110 °C/3 h条件下挥发溶剂并继续反应至恒重, 得到厚度为1 mm左右的聚氨酯脲试样.

将Jeffamine D2000室温滴加到IPDI中后, 缓慢升

温至85 °C下反应, 直至体系的NCO含量达到理论值, 得到端NCO基预聚物, 其NCO含量按照ASTM D2572-80测定. 将端NCO预聚物溶解在DMF溶剂中(质量分数为40%), 加入计量的质量分数为25%的扩链剂的DMF溶液, 然后在室温下搅拌均匀后倒入聚四氟乙烯模具中, 后续反应工艺与条件同聚氨酯脲, 得到厚度为1 mm左右的聚脲试样.

分别合成了IPDA, EDA, HDA三种不同扩链剂扩链的聚氨酯脲和聚脲试样, 它们的化学组成均为: IPDI: GE220(或Jeffamine D2000): 扩链剂=1.05: 0.39: 0.61(物质的量比).

1.3 试样的表征

FTIR: 将小块聚氨酯脲或聚脲试样溶解在DMF中(质量分数为10%左右), 将此溶液涂在KBr盐片上干燥后用Nicolet 5DXC FTIR仪测定其红外光谱. 测试条件为: TGS检测器, 4 cm⁻¹分辨率, 扫描32次.

DSC测试: 称取5~10 mg聚氨酯脲或聚脲试样, 用TA Modulated DSC2910差示扫描量热仪, 在-120~300 °C范围内氮气气氛下进行扫描测试, 升温速率为20 °C/min.

力学性能测试: 将聚氨酯脲或聚脲试样按照GB1690-82裁成标准试样, 用岛津AG-2000A材料力学测定仪在25 °C下进行测试, 拉伸速率为50 mm/min. 聚氨酯脲和聚脲的硬度按照ASTM D2240-85用LX-A型邵氏橡胶硬度计进行测试. 测定撕裂强度时先按照ASTM D624-81裁成C型标准试样, 然后用岛津AG-2000A材料力学测定仪在25 °C下进行测试, 拉伸速率为500 mm/min.

聚氨酯脲或聚脲试样吸水性根据GB1034-86测定.

2 结果与讨论

2.1 形态与结构

图1列出了不同扩链剂合成的聚氨酯脲和聚脲的DSC曲线, DSC扫描结果列于表1中. 所有聚氨酯脲和聚脲的DSC图谱中均在-54~-50 °C区域内出现二级转折, 以及在150~250 °C之间出现吸热峰(T_m), 前者为聚氨酯脲或聚脲中软段相的玻璃化转变温度(T_g), 后者可能与聚氨酯脲或聚脲硬段微区中某种有序结构的解离有关^[12]. 从表1可看出, IPDA扩链聚氨酯脲和聚脲的 T_g 值均要高于EDA和HDA扩链的聚氨酯脲和聚脲, 说明它们软段相和硬段相的混合程度要比EDA和HDA扩链的聚氨酯脲和聚脲要好. 表1同时指出, IPDA扩链聚氨酯脲和聚脲的 T_m 值高于EDA和HDA扩链的聚氨酯脲和聚脲的 T_m 值, 但吸热峰的热焓值(ΔH_m)较低. 前者

可能归因于 IPDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲中硬段刚性较好, 导致其有较高的 T_m 值; 后者可能是因为 EDA 和 HDA 分子结构比较对称, 从而使它们形成的硬段容易规整地折叠在一起, 形成更加好的有序结构, 导致 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲有较高的 ΔH_m 值以及较差的软段和硬段相混合程度. 从表 1 也可看出, IPDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲的 T_g 范围也要宽于 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲, 由于软段相的 T_g 范围是和体系中相界面的宽窄成正比^[3], 所以 DSC 扫描结果表明, IPDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲的相界面要比 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲要宽, 即说明它们软段和硬段的相混合程度要比 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲要好. 从以上的分析可看出, 不同扩链剂对聚氨酯脲和聚脲的影响是类似的.

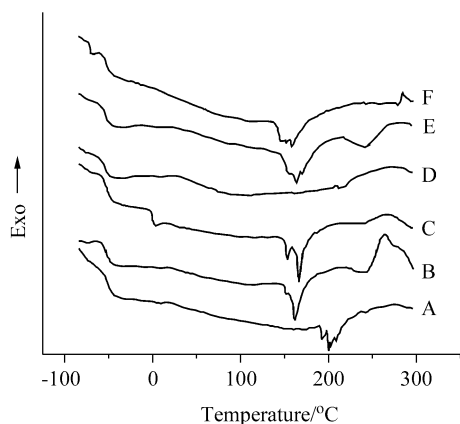


图 1 不同扩链剂合成的聚氨酯脲和聚脲的 DSC 扫描曲线
Figure 1 DSC curves of polyurethaneureas and polyureas prepared with different chain extenders
Polyurethaneureas: (A) IPDA; (B) EDA; (C) HDA. Polyureas: (D) IPDA; (E) EDA; (F) HDA

表 1 不同扩链剂合成的聚氨酯脲和聚脲的 DSC 扫描结果
Table 1 DSC scan results of polyurethaneureas and polyureas prepared with different chain extenders

	Chain extender	$T_g/^\circ\text{C}$	Temperature range of $T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
Polyurethaneureas	IPDA	-50.2	10.3	193.2	8.8
	EDA	-51.5	9.9	152.7	11.2
	HDA	-51.8	9.1	153.3	12.9
Polyureas	IPDA	-52.8	9.6	212.6	1.7
	EDA	-53.1	8.4	154.6	19.6
	HDA	-53.0	8.1	153.3	12.2

在聚氨酯脲和聚脲体系中 NH 和羰基或醚键会形成氢键, 特别是硬段中的 NH 和羰基间形成氢键的强弱直接影响到体系中硬段的有序结构, 因此我们用 FTIR 考察了扩链剂对聚氨酯脲和聚脲氢键的影响. 为了定量研

究氢键化程度, 着重研究羰基区域的 FTIR 谱图, 如图 2 和图 3 所示. 可以观察到在聚氨酯脲和聚脲的羰基区分别在 $1630\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 和 $1630\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ 中存在多重谱带. 将图 2 和图 3 中的羰基区进行自解卷集后得到 5~6 个峰^[13], 对应于氨基羰基或脲羰基形成氢键的不同状态^[8,10,14], 如表 2 所示.

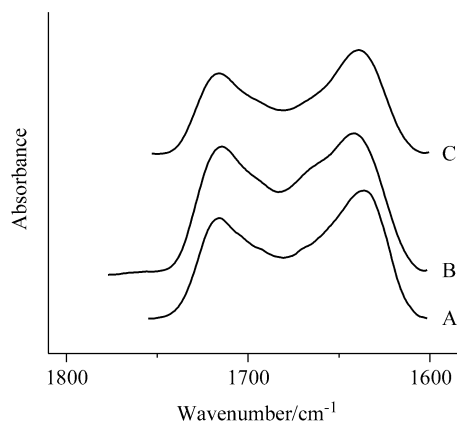


图 2 不同扩链剂合成的聚氨酯脲羰基区的 FTIR 谱图
Figure 2 FTIR spectra of carbonyl region for polyurethaneureas prepared with different chain extenders
(A) IPDA; (B) EDA; (C) HDA

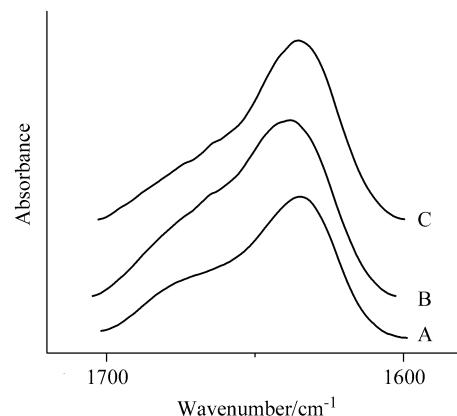


图 3 不同扩链剂合成的聚脲羰基区的 FTIR 谱图
Figure 3 FTIR spectra of carbonyl region for polyureas prepared with different chain extenders
(A) IPDA; (B) EDA; (C) HDA

表 2 聚氨酯脲和聚脲中羰基区吸收峰的归属
Table 2 Assignment of absorption bands in carbonyl region of FTIR spectra for polyurethaneureas and polyureas

Wavenumber/ cm^{-1}	Assignment
1630~1640	Ordered I hydrogen bonding of urea carbonyl
1640~1650	Ordered II hydrogen bonding of urea carbonyl
1650~1660	Disordered hydrogen bonding of urea carbonyl
1660~1670	Disordered hydrogen bonding of urea carbonyl
1670~1690	Free urea carbonyl
1690~1700	Ordered hydrogen bonding of urethane carbonyl
1700~1720	Disordered hydrogen bonding of urethane carbonyl

用最小二乘法对上述羰基区曲线进行拟合分峰(见图 4), 分峰的结果分别列于表 3 和表 4 中. 表 3 和表 4 中脲羰基的较完善氢键化程度(X_o^{UA})和较不完善氢键化程度(X_{diso}^{UA})以及总的氢键化程度(X_b^{UA}), 定义为:

$$X_o^{UA} = \frac{\sum \text{Area(ordered)}}{\sum [\text{Area(ordered)} + \text{Area(disordered)} + \text{Area(free)}]}$$

$$X_{diso}^{UA} = \frac{\sum \text{Area(disordered)}}{\sum [\text{Area(ordered)} + \text{Area(disordered)} + \text{Area(free)}]}$$

$$X_b^{UA} = X_o^{UA} + X_{diso}^{UA}$$

其中 Area(ordered), Area(disordered), Area(free) 分别代表较完善氢键化程度, 较不完善氢键化程度和游离的脲羰基的峰面积.

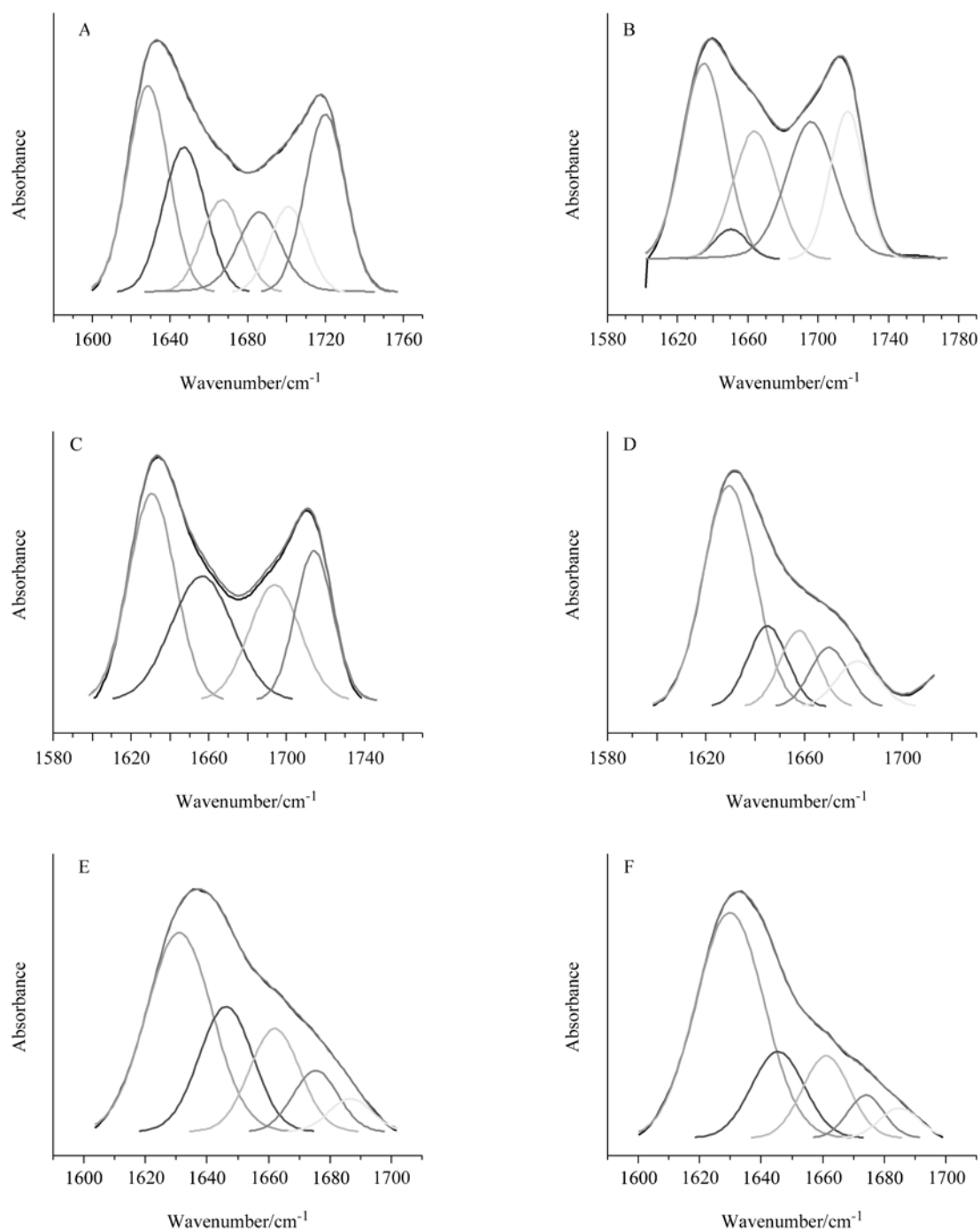


图 4 聚氨酯脲和聚脲羰基区的 FTIR 谱图的最小二乘法拟合曲线

Figure 4 FTIR spectra of carbonyl region for polyurethaneureas and polyureas by least square curve fitting
Polyurethaneureas: (A) IPDA; (B) EDA; (C) HDA. Polyureas: (D) IPDA; (E) EDA; (F) HDA. black line: original result; color line: fitting

表 3 聚氨酯脲的 FTIR 谱图最小二乘法拟合结果
Table 3 FTIR analysis of polyurethaneureas by least square-curve fitting

Chain extender	Wavenumber/cm ⁻¹						X _o ^{UA} /%	X _{diso} ^{UA} /%	X _b ^{UA} /%
	Urea				Urethane				
	Ordered I	Disordered	Disordered	Free	Ordered	Disordered			
IPDA	1631	1650	1668	1685	1699	1717			
EDA	1637	1653	1667	—	1700	1719			
HDA	1637	—	1667	—	1694	1716			
	Percentage/%								
IPDA	30.2	18.5	9.4	9.3	11.2	21.4	44.8	41.4	86.2
EDA	32.4	1.7	25.5	—	21.0	19.4	54.4	45.6	100
HDA	38.3	—	21.4	—	18.2	22.1	64.2	35.8	100

表 4 聚脲的 FTIR 谱图最小二乘法拟合结果
Table 4 FTIR analysis of polyureas by least square-curve fitting

Chain extender	Wavenumber/cm ⁻¹					X _o ^{UA} /%	X _{diso} ^{UA} /%	X _b ^{UA} /%
	Ordered I	Ordered II	Disordered	Free	Free			
	IPDA	1632	1647	1661	1676			
EDA	1633	1647	1663	1677	1689			
HDA	1632	1645	1662	1678	1691			
	Percentage/%							
IPDA	50.7	19.4	15.3	8.6	6.0	70.1	15.3	85.4
EDA	43.0	25.0	18.9	9.6	3.5	78.0	18.9	96.9
HDA	50.3	23.2	15.6	8.4	2.5	73.5	15.6	89.1

由表 3 可看出, 在聚氨酯脲体系中观察不到游离的氨基羰基, 表明所有聚氨酯脲体系中氨基甲酸酯上的羰基已全部形成氢键. 结合表 3 和表 4 发现, IPDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲的脲羰基较完善氢键化程度以及脲羰基整个氢键化程度都比 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲的要低, 说明 IPDA 扩链的聚氨酯脲的软段和硬段相混合程度比较好, 故在 DSC 图中 IPDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲具有较高的 T_g 值, 且它们硬段的有序化程度低于 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲.

同时通过比较表 3 和表 4, 可知聚氨酯脲中的较完善氢键化的脲羰基含量比聚脲低, 而较不完善氢键化的

脲羰基的含量较高; 较完善氢键化脲羰基含量和分子间作用力有关, 说明聚脲分子间的作用力要高于聚氨酯脲.

2.2 力学性能

表 5 列出了不同扩链剂扩链的聚氨酯脲和聚脲的力学性能, 发现 IPDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲的拉伸强度、撕裂强度、硬度、100%定伸应力和 300%定伸应力明显高于 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲, 而断裂伸长率和扯断永久变形性能则略有下降. 前面分析已知, IPDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲中软段和硬段相混合

表 5 不同扩链剂合成的聚氨酯脲和聚脲的力学性能
Table 5 Mechanical properties of polyurethaneureas and polyureas with different chain extenders

Chain extender	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Tear strength/ (kN·m ⁻¹)	Shore A hardness	Modulus at 100% extension/MPa	Modulus at 300% extension/MPa	Residual elongation/%	
Polyurethaneureas	IPDA	45.6	800	55.5	74	4.1	7.9	6
	EDA	15.1	1066	24.0	54	1.2	2.4	3
	HDA	10.1	1000	20.2	48	1.0	1.9	3
Polyureas	IPDA	18.1	700	55.8	79	4.5	7.6	27
	EDA	10.8	1033	31.7	55	1.5	2.9	13
	HDA	9.2	867	25.4	59	1.1	2.4	18

程度比较好, IPDA-IPDI 组成的硬段对软段有较好的增强作用. 此外与 EDA 和 HDA 扩链剂相比, IPDA 扩链剂是一种环状结构, 其组成的硬段刚性较好, 因此它扩链的聚氨酯脲和聚脲具有较高的拉伸强度、撕裂强度和硬度等. EDA 和 HDA 由于比较柔软, 使分子链容易折叠, 这样在受到外力拉伸时, 能产生很大的形变, 外力拆除后, 分子易于运动恢复到原状, 故 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲有较高的断裂伸长率以及较低的扯断永久变形. 由前面 FTIR 分析可知聚脲分子间的作用力要高于聚氨酯脲, 而撕裂强度是和分子间的作用力成正比的, 故观察到聚氨酯脲的撕裂强度要低于聚脲.

2.3 吸水性

表 6 列出了不同扩链剂合成的聚氨酯脲和聚脲的吸水性. 由表 6 可看出 IPDA 合成的聚氨酯脲和聚脲的吸水率明显低于 EDA 和 HDA 扩链的聚氨酯脲和聚脲. 这可能也是由 IPDA 的刚性所致. 同时由表 6 也可看出, 聚氨酯脲的吸水率要低于同样扩链剂合成的聚脲. 聚脲中仅含有脲基团, 而聚氨酯脲中不仅有脲键还含有氨基酯基团, 而脲基团由于含有两个 NH, 可以和水形成氢键的几率比仅含有一个 NH 的氨基酯基团的几率高了一倍

表 6 不同扩链剂合成的聚氨酯脲和聚脲的吸水率

Table 6 Water absorption content of polyurethaneureas and polyureas prepared with different chain extenders

Sample	Chain extender	Water absorption content/%
Polyurethaneureas	IPDA	2.99
	EDA	6.24
	HDA	4.15
Polyureas	IPDA	3.48
	EDA	6.83
	HDA	4.09

(如图 5 所示), 导致聚脲的亲水性高于聚氨酯脲, Lin 等^[4]也观察到类似的结果.

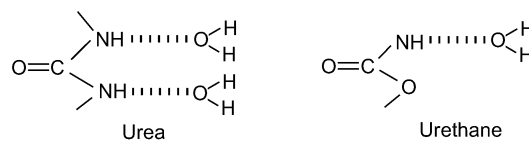


图 5 脲键和氨基酯键的亲水性

Figure 5 Hydrophilicity of urea and urethane linkages

References

- Primeaux II, D. J.; Grigsby, R. A. Jr.; Rice, D. M. *US 5124426*, **1992** [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 51642].
- Primeaux II, D. J. *US 5266671*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 185136].
- Chen, Z.-S. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1990**, 26 (in Chinese). (陈竹生, 高分子材料科学与工程, **1990**, 26.)
- Lin, J. J.; Jan, J. Z.; Tseng, F. P. *Polym. J.* **2001**, 33, 248.
- Nissen, D.; Markovs, R. A. *J. Elastomers Plast.* **1983**, 15, 96.
- Sung, C. S. P.; Smith, T. W. *Macromolecules* **1980**, 13, 117.
- Sakurai, S.; Okamoto, Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 1716.
- Marcos-Fernandez, A.; Lozano, A. E.; Gonzalez, L.; Rodriguez, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 3584.
- Wang, H. L.; Kao, H. M.; Digar, M.; Wen, T. C. *Macromolecules* **2001**, 34, 529.
- Wen, T. C.; Wu, M. S. *Macromolecules* **1999**, 32, 2712.
- Primeaux II, D. J. *J. Elastomers Plast.* **1992**, 24, 323.
- Seymour, R. W.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1973**, 6, 48.
- Harthcock, M. A. *Polymer* **1989**, 30, 1234.
- Luo, N.; Wang, D. N.; Ying, S. K. *Polymer* **1996**, 37, 3045.

(A0512144 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)