

异氰酸酯指数对潜固化型 单组分聚脲性能的影响

王娜¹, 王洁文², 蔡冠宇¹, 张化哲¹, 张均¹, 李炳奇³, 姜志国^{1*}

(1.北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2.中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101;
3.中国水利水电科学研究院, 北京 100038)

摘要:以聚四氢呋喃二醇、甲苯二异氰酸酯和噁唑烷潜固化剂为原料制备单组分聚脲。并通过 FT-IR、热失重、吸水率、力学性能、硬度、表干时间和实干时间等表征手段研究了异氰酸酯指数(R 值)对单组分聚脲结构与性能的影响。结果表明,随着 R 值的增加,单组分聚脲的耐热性能、表干时间、实干时间和硬度逐渐增加,吸水率先降低后增加,力学性能先增加后降低。当 R 值为 0.95 时,单组分聚脲的综合性能达到最优。

关键词:异氰酸酯指数;单组分;聚脲;潜固化;噁唑烷

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0141-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.030

Influences of isocyanate index on properties of latent curing single-component polyurea

WANG Na¹, WANG Jie-wen², CAI Guan-yu¹, ZHANG Hua-zhe¹, ZHANG Jun¹,
LI Bing-qi³, JIANG Zhi-guo^{1*}

(1.College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029, China; 2.Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China;
3.China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract:One-component polyurea is synthesized by using polyoxytetramethylene glycol, toluene diisocyanate and oxazolidine latent curing agent as raw materials. The effects of isocyanate index (R value) on the structure and performance of this one-component polyurea are evaluated through FT-IR, thermogravimetric analysis, water absorption, mechanical properties, hardness, surface drying time and dry time. It is shown that as R value increases, the heat resistance, surface drying time, drying time and hardness of this one-component polyurea increase gradually, while its water absorption rate declines at first and increases then, its mechanical property increases at first and declines then. One-component polyurea shows the best overall performance when R value is 0.95.

Key words:isocyanate index; single-component; polyurea; latent curing; oxazolidine

聚脲是大分子主链上含有脲键(—NHCONH—)的一类特殊的聚氨酯^[1-2],其具有较高的耐磨性、良好的防渗效果、较低的吸水率及优异的力学性能等,在水利工程方面应用广泛^[3-5]。传统的单组分聚脲的成膜机理是湿固化,在涂膜过程中极易产生气泡,影响单组分聚脲的性能。而潜固化型单组分聚脲可以克服这一缺点,其成膜机理是潜固化剂先于异氰酸酯(NCO)与空气中的水反应生成氨基,氨基再与预聚体的 NCO 基团反应固化,不仅有效地减少了气泡的生成,而且固化速度加快,避免了涂膜过程中的

挂流现象,是工程应用前景更为广阔的一种防水防腐材料^[6-7]。

潜固化型单组分聚脲主要是由多元醇、异氰酸酯和潜固化剂通过逐步加成聚合而得到的聚合物^[8],其中多元醇和潜固化剂提供活泼氢,异氰酸酯提供异氰酸根。NCO 基团与羟基摩尔数之比称为 R 值,聚脲的 R 值一般为 0.9~1.4 之间, R 值过大或过小都会影响聚脲的性能^[9],而有关 R 值对潜固化型单组分聚脲性能影响的研究报道相对较少。笔者以聚四氢呋喃二醇、甲苯二异氰酸酯和

收稿日期:2019-05-17;修回日期:2019-09-09

作者简介:王娜(1993-),女,硕士研究生,主要从事聚氨酯、聚脲材料的研究,1009713710@qq.com;姜志国(1965-),男,博士,副教授,主要从事聚氨酯基功能高分子材料应用开发与研究,通讯联系人,jiangking@vip.sina.com。

噤啞烷潜固化剂为主要原料,通过改变潜固化剂的用量调节 R 值,制备出不同 R 值的潜固化型单组分聚脲,同时考察了 R 值对潜固化型单组分聚脲表干时间、实干时间、力学性能、吸水率和耐热性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲苯二异氰酸酯(TDI),工业级,巴斯夫股份公司生产;聚四氢呋喃二醇(PTMG, $M_n = 1\ 000$),工业级,日本三菱重工业有限公司生产;潜固化剂(BHD-17H4,噤啞烷类, $f=4$),北京北化工程技术有限公司生产;流平剂(BHD-17X47),分析纯,北京北化工程技术有限公司生产;消泡剂(BHD-17L25),分析纯,北京北化工程技术有限公司生产;二月桂酸二丁基锡,化学纯,天津市光复精细化工研究所生产。

1.2 实验仪器

Nicolet 8700 型红外光谱仪,美国尼高力公司生产;TGA/DSC 同步热分析仪,梅特勒托利多集团生产;电子天平(FA2204),上海浦春计量仪器有限公司生产;智能控温加热套,(ZNHW-1000),北京中仪泓瑞科技发展有限公司生产;精密增力电动搅拌机(JJ-1),江苏金坛荣华仪器有限公司生产;水含量测试仪(WS-2),山东淄博三泵科森有限公司生产;循环水式多用真空泵(SHB-III),郑州长城科工贸有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9023A),上海一恒科技有限公司生产;邵氏硬度计(LX-A),乐清市艾德堡仪器有限公司生产;材料万能试验机(XWW-20A),承德金建检测设备有限公司生产。

1.3 样品制备

1.3.1 潜固化型单组分聚脲的制备

定量称取 PTMG,加入三口烧瓶,在搅拌机搅拌下缓慢加热至 $110\sim 120^\circ\text{C}$,在真空度为 $-0.095\ \text{MPa}$ 以下脱水 2 h,测试其水的质量分数,当水的质量分数小于 0.05% 停止脱水,降温至 50°C ,匀速搅拌并加入 TDI,升温,保持温度 85°C 反应 3 h,定量加入潜固化剂、流平剂和消泡剂,快速搅拌并真空脱泡 40 min 后出料,密封保存。NCO 质量分数为 6%。

1.3.2 潜固化型单组分聚脲膜的制备

将制备的潜固化型单组分聚脲均匀地涂刷在四氟板上,膜厚控制在 1 mm 左右,表干后于温度为

70°C 的烘箱中放置 24 h,取出,在室温熟化 7 d 测定其性能。硬段质量分数如表 1 所示。

表 1 单组分聚脲的硬段质量分数

编号	1	2	3	4	5
R 值	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10
硬段质量分数/%	45	44	43	42	41

1.4 性能测试

红外测试扫描范围 $4\ 000\sim 550\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次。

热重分析采用 TGA/DSC 同步热分析仪, N_2 氛围,测试温度为 $100\sim 600^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

表干时间参照 GB/T 3446—2009 所述的指触法进行测定,10 min 观察 1 次,记录聚脲从开始涂膜到涂表面不粘手的时间,即为表干时间;实干时间,30 min 观察 1 次,记录聚脲从开始涂膜到能够从模具上完整取下所用的时间。

拉伸强度、断裂伸长率参照 GB/T 16777—2008,利用材料万能试验机进行测试,试验速度为 $50\ \text{mm}/\text{min}$,测试温度为 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

硬度参照 GB/T 23446—2009,利用邵氏硬度计在 $(24\pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下进行测试。

吸水率参照 GB/T 23446—2009,室温条件下将样品在蒸馏水中浸泡 7 d,通过计算得到样品吸水率:

$$W = [(M_2 - M_1)/M_1] \times 100\% \quad (1)$$

其中: W 为吸水率,%; M_1 为浸泡前样品质量, g; M_2 为浸泡后样品质量, g。

2 实验结果与讨论

2.1 表干时间和实干时间

潜固化单组分聚脲的表干时间与实干时间需要与施工工艺性能相匹配,潜固化型单组分聚脲的涂膜情况、表干时间和实干时间如表 2 所示。

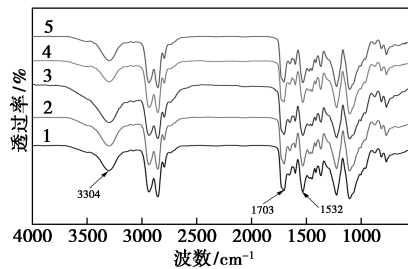
表 2 潜固化型单组分聚脲的表干时间和实干时间

编号	涂膜情况	表干时间/h	实干时间/h
1	表面光滑密实	1.9	14
2	表面光滑密实	2.2	16
3	表面光滑密实	2.4	17
4	表面光滑密实	2.8	19
5	有少量气泡	3.5	26

从表1、表2可以看出,当 R 值为0.9~1.05时,聚脲涂膜表面光滑密实;当 R 值大于1.05时,涂膜表面出现少量气泡,这是因为 R 值增加,潜固化剂用量减少,部分异氰酸根与空气中的水直接发生反应,在此过程中有 CO_2 生成,因此涂膜有少量气泡^[10]。随着 R 值的增加,潜固化型单组分聚脲的表干时间和实干时间逐渐增加。 R 值增加,潜固化剂用量减少,反应速度减慢,因此表干时间和实干时间增加。

2.2 FT-TR 分析

不同 R 值的潜固化型单组分聚脲合成的单组分聚脲的FT-IR图如图1所示。



1— $R=0.90$;2— $R=0.95$;3— $R=1.00$;4— $R=1.05$;5— $R=1.10$

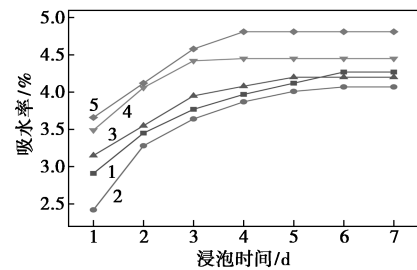
图1 潜固化型单组分聚脲的FT-IR谱图

从图1中可以看出,5种不同 R 值的潜固化型单组分聚脲的吸收峰位置基本一致。在 $2\ 280\sim 2\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 范围内,没有明显的 $-\text{NCO}$ 伸缩振动产生的特征吸收峰,表明 NCO 基团已完全反应。 $3\ 304\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{NH}$ 的伸缩振动峰, $1\ 703\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1\ 532\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰,表明合成了聚脲。此外, $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰位置可以表征聚脲氢键化程度。没有被氢键化的 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 分别处于 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 670\ \text{cm}^{-1}$ ^[11],而从图1中可以看出,这两个位置的吸收峰发生偏移,表明 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 被氢键化。

2.3 吸水率

在水利工程中应用的潜固化型单组分聚脲材料的耐水性能直接影响材料使用寿命和工程平稳运行。测定了潜固化型单组分聚脲7d的吸水率,实验结果如图2所示。

从图2中可以看出,随着时间的推移,5种潜固化型单组分聚脲材料的吸水率开始逐渐增加,到第6d基本稳定。随着潜固化型单组分聚脲 R 值增加,吸水率先降低后增加,当 R 值为0.95时,潜固化型单组分聚脲的吸水率最低,此时的吸水率为4.07%。吸水率与聚合物的交联度有关,交联度越



1— $R=0.90$;2— $R=0.95$;3— $R=1.00$;4— $R=1.05$;5— $R=1.10$

图2 潜固化型单组分聚脲的吸水率

大,分子排列越紧密,水分子较难进入聚合物内部,吸水率低^[12]。当 R 值为1时,预聚物中 NCO 基团与哌啶烷中氨基和羟基的当量比为1:1,当 R 值 >1 时,随着 R 值增加,潜固化剂用量减少,潜固化型单组分聚脲交联度逐渐降低,因此吸水率逐渐增加。当 R 值为0.95时,潜固化型单组分聚脲的交联程度达到最大,此时吸水率达到最低。当 R 值 <0.95 时,此时的潜固化剂过量,部分潜固化剂与水反应后无法与 NCO 基团反应,残留在潜固化型单组分聚脲分子中,影响潜固化型单组分聚脲的吸水率,吸水率增加。

2.4 力学性能和硬度

力学性能是衡量潜固化型单组分聚脲使用性能的重要指标,硬度决定潜固化型单组分聚脲的应用场合, R 值对潜固化型单组分聚脲的力学性能和硬度有重要的影响,5种不同 R 值的潜固化型单组分聚脲的力学性能和硬度如表3所示。

表3 潜固化型单组分聚脲的力学性能和硬度

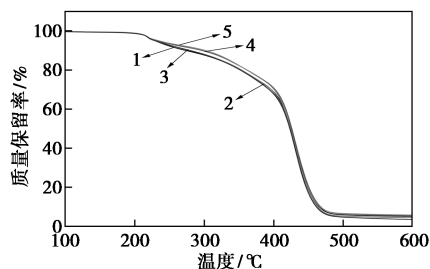
编号	1	2	3	4	5
拉伸强度/MPa	18.85	25.25	21.93	21.05	18.94
断裂伸长率/%	180	233	207	186	143
硬度/邵A	81	79	78	73	69

从表3中可以看出,随着 R 值的增加,单组分聚脲拉伸强度和断裂伸率先增加后降低,硬度逐渐降低。当 R 值为0.95时,拉伸强度和断裂伸长率达到最大值;当 R 值大于1时,随着 R 值的降低,加入潜固化剂质量分数增加,聚脲的交联程度和分子质量增加,导致拉伸强度和断裂伸长率增加;当 R 值为0.95~1时,潜固化剂过量,使异氰酸酯更充分的与羟基和氨基反应,交联程度和分子质量逐渐增大。但当 R 值为0.90时,体系的潜固化剂过多,部分潜固化剂与空气中的水反应生成氨基后,无法与

异氰酸根反应,此时聚脲中有部分残留的小分子起增塑作用,影响聚脲的力学性能,拉伸强度和断裂伸长率降低^[13]。随着 R 值的增加,聚脲硬段质量分数降低,因此硬度降低。

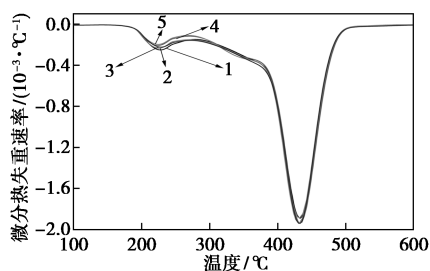
2.5 耐热性能

利用热重分析仪对潜固化型单组分聚脲膜进行热重分析,5 种不同 R 值的潜固化型单组分聚脲的 TG 曲线和 DTG 曲线分别如图 3 和图 4 所示。



1— $R=0.90$; 2— $R=0.95$; 3— $R=1.00$; 4— $R=1.05$; 5— $R=1.10$

图 3 潜固化型单组分聚脲膜的 TG 曲线



1— $R=0.90$; 2— $R=0.95$; 3— $R=1.00$; 4— $R=1.05$; 5— $R=1.10$

图 4 潜固化型单组分聚脲膜的 DTG 曲线

由图 3 和图 4 中可以看出,5 种潜固化型单组分聚脲膜的 TG 曲线和 DTG 曲线走势基本一致,但热分解速率有一定的差别。5 种潜固化型单组分聚脲的初始分解温度都为 230°C,当温度高于 230°C 时,5 种潜固化型单组分聚脲的热分解速率产生差异,热分解速率随着 R 值的增加而逐渐减小。但当达到最大热分解速率时,5 种不同 R 值的潜固化型单组分聚脲的分解温度基本一致,都在 320°C 左右。潜固化型单组分聚脲膜的热分解过程分 2 个阶段:第 1 阶段在 230~270°C,主要是聚脲分子链中脲键、氨基甲酸酯和残留的潜固化剂小分子的分解;第 2 阶段在 380~500°C,主要是聚脲分子中软段 PTMG 的分解^[14]。当温度高于 500°C 后,潜固化型单组分聚脲的质量基本不变,且 5 种潜固化型单组分聚脲的最终质量保留率差别不大,约为 5%。

3 结论

通过改变潜固化型单组分聚脲潜固化剂的加入量制备出 5 种不同 R 值的潜固化型单组分聚脲。并通过性能表征及分析得到以下结论:

(1)随着 R 值的增加,潜固化型单组分聚脲的表干时间、实干时间和硬度逐渐增加,吸水率先降低后增加,拉伸强度和断裂伸长率先增加后降低。耐热性能也呈现增加的趋势,但变化较小。

(2)当 R 值为 0.95 时,潜固化型单组分聚脲的综合性能达到最优,此时潜固化型单组分聚脲的表干时间为 2.2 h,实干时间为 16 h,吸水率为 4.07%,拉伸强度为 25.25 MPa,断裂伸长率为 233%,邵 A 硬度为 79。

参考文献

- [1] 余建平, Durot L. 单组分无溶剂聚氨酯和单组分聚脲[J]. 新型建筑材料, 2008, 35(9): 49-53.
- [2] 李雪莲, 陈大俊. 芳香族聚脲的合成与表征[J]. 化学世界, 2005, 46(5): 273-276.
- [3] 余建平. 聚脲材料及其相关问题探讨[J]. 中国建筑防水, 2011, (20): 4-6.
- [4] 廖有为. 单组分聚氨酯(脲)弹性体涂层研制及其表面保护性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2011.
- [5] 张荣. 新型材料 SK 单组分聚脲在引大渡槽中的应用[J]. 农业科技与信息, 2017, (22): 116-118.
- [6] 张萍, 高峻, 雷景新. 聚氨酯潜固化剂的固化机理及应用[J]. 塑料科技, 2005, (6): 45-47.
- [7] 陈红, 谭春斌, 高峻, 等. 多官能度噁唑烷的合成及其改性聚氨酯材料[J]. 高分子学报, 2011, 4(11): 1465-1471.
- [8] 黄微波, 李宝军, 吕平. 聚脲和聚氨酯(脲)的对比研究[J]. 新型建筑材料, 2011, 38(2): 50-52.
- [9] 张文程, 马文石. 硅烷封端聚脲的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(11): 38-43.
- [10] 蒋禹旭, 成煦, 伍燕, 等. 微量水对聚氨酯预聚体结构与溶解性的影响研究[J]. 功能材料, 2013, 44(11): 1538-1542.
- [11] Kojio K, Mitsui Y, Furukawa M J P. Synthesis and properties of highly hydrophilic polyurethane based on diisocyanate with ether group[J]. Polymer, 2009, 50(15): 3693-3697.
- [12] 王鹏, 刘波, 张成斌, 等. HMDI 型吸水膨胀聚氨酯弹性体的研制[J]. 化工新型材料, 2017, (4): 236-238.
- [13] 刘洋子健. 耐水解热塑性聚氨酯的合成与研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [14] 王珩, 史明, 张杨, 等. 含氟丙烯酸改性水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(4): 30-33. ■