

MDI 型聚脲的制备及其性能研究

宋奇奇, 李先科, 付蕊, 赛华征*, 郝燕

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014000)

摘要: 聚脲具有优异的防水性、防腐性以及耐磨性等, 广泛应用于建筑、交通、化工、电子等领域。采用预聚法合成了异氰酸酯, 并确定了最佳反应温度为 85°C、最佳反应时间为 3 h。在氨基化合物的制备过程中, 探究了不同胺类扩链剂用量对聚脲凝胶时间的影响。将异氰酸酯、氨基化合物混合后制备出聚脲材料, 并利用红外光谱、热重和浸润性测试对其进行表征分析。结果表明, 成功合成了具有优异耐热稳定性和疏水性的聚脲材料。

关键词: 聚脲; 预聚法; NCO 含量; 耐热稳定性

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0110-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.022

Preparation and properties of MDI type polyurea

SONG Qi-qi, LI Xian-ke, FU Rui, SAI Hua-zheng*, HAO Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014000, China)

Abstract: Polyurea has excellent water resistance, corrosion resistance and wear resistance, and is widely used in construction, transportation, chemical industry, electronics and other fields. Isocyanate is synthesized via pre-polymerization method, and it is determined that the optimum reaction temperature is 85°C and the optimum reaction time is 3 h. During the preparation of amino compounds, the effects of different amine chain extenders on the gel time of polyurea are investigated. Polyurea material is prepared by mixing isocyanate and amino compounds, and characterized by means of infrared spectrum, thermogravimetric and wettability test. It is indicated that polyurea material with excellent heat stability and hydrophobicity is successfully synthesized.

Key words: polyurea; pre-polymerization; NCO content; heat resistance stability

聚脲是由异氰酸酯与氨基化合物反应得到的一种有机高分子, 广泛应用于建筑、交通、化工、电子等领域^[1]。

在聚脲的制备过程中, 异氰酸酯和氨基化合物的合成是重中之重。异氰酸酯可以是脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯等各种类型。其中, 异氰酸酯组分可以是异氰酸酯单体、异氰酸酯衍生物, 也可以是预聚体或半预聚体等^[2]。通常将异氰酸酯基(NCO)质量分数低于 12% 的叫做预聚物, NCO 质量分数在 12%~15% 之间的叫做半预聚物^[3-4]。聚脲反应的实质是半预聚物和氨基化合物的反应。其中半预聚物主要是由异氰酸酯基团和羟基基团反应生成的氨基甲酸酯^[5]。预聚反应结束后进行下一步反应即扩链。扩链反应是半预聚物与端氨基扩链剂之间进行反应生成脲基基团, 然后形成脲基化合物, 即聚脲^[6]。

在本文中, 首先通过查阅文献确定 A 组分和 B

组分的合成原料以及用量比例。其次, 探究了在 A 组分的合成过程中反应时间、反应温度对 NCO 基团含量的影响以及反应温度对体系黏度的影响, 从而确定了 A 组分制备过程中的最佳反应时间和温度。在 B 组分的制备过程中探究了不同胺类扩链剂用量对聚脲凝胶时间的影响。最后, 将实验制备的 A 组分和 B 组分等体积混合进行傅里叶红外光谱、热重以及浸润性分析, 从而确定成功制备出了具有优异热稳定性和疏水性的聚脲材料。在 A、B 组分以及聚脲材料成功合成的基础上, 利用 A、B 组分通过溶胶-凝胶法来制备聚脲气凝胶材料, 进一步扩大聚脲材料的应用范围。

1 实验部分

1.1 实验试剂和设备

MDI-50, 万华化学集团股份有限公司生产; PPG-4000 和 PPG-3000, 江苏省海安石油化工厂生

收稿日期: 2023-04-10; 修回日期: 2023-07-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(52164013); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划(NJYT22072)

作者简介: 宋奇奇(1996-), 女, 硕士生, 研究方向为聚脲及其复合气凝胶材料, songqqiaa@163.com; 赛华征(1990-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为气凝胶材料, 通讯联系人, saihuazheng@163.com。

产;D-2000和T-5000,济宁百川化工有限公司生产;MDBA和DETDA-80,山东帆航化工有限公司生产;KBM-603,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司生产;二正丁胺、溴甲酚绿、甲苯、异丙醇,成都市科隆化学品有限公司生产。所有实验药品均为分析纯,无需提纯直接使用。

设备:电子分析天平(ME204),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101OTP),鼓风干燥箱(ZRD-A5110A),旋转黏度计(DNJ-8S),移液管(50 mL),酸式滴定管(50 mL),傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum 3),热重分析仪(STA449F3),视频光学接触角测量仪(SZ-CAMC31)。

1.2 材料合成与制备

首先,将集热式恒温加热磁力搅拌器(油浴锅)打开升温至65℃,然后将45份(质量分数)PPG-4000和55份(质量分数)的MDI-50准确称量后加入到清洗干净并且烘干没有液体存在的三颈烧瓶中,最后用铁架台固定好三颈圆底烧瓶,检查好装置的气密性后在氮气的气氛中加热搅拌(120 r/min)3 h得到异氰酸酯。

制备氨基化合物的实验原料有端氨基聚醚(D-2000)、端氨基聚醚(T-5000)、二乙基甲苯二胺(DETDA-80)、4,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷(MDBA)、硅烷偶联剂(KBM-603)和聚丙二醇3000(PPG-3000)。将上述6种原料按照各自所占比例准确称量后放入到清洗干净且烘干的三颈圆底烧瓶中。用铁架台固定好三颈圆底烧瓶并检查好气密性后,在氮气的气氛中以1 200 r/min的转速搅拌30 min后得到氨基化合物。为了分析不同胺类扩链剂的用量对凝胶时间的影响,在遵循单一变量的原则下,将胺类扩链剂DETDA-80和MDBA的质量比设定为2:3、1:1、1.6:1、5:2,在上述条件下合成的氨基化合物分别记为B₁、B₂、B₃、B₄。

1.3 材料表征

1.3.1 NCO值的测定

采用甲苯-二正丁胺法测定体系的NCO含量。

(1) 测试原理

利用异氰酸酯基团与过量的二正丁胺反应产生脲,再用盐酸滴定过量的二正丁胺来定量计算异氰酸酯基团的含量^[7]。



(2) 标准溶液的配制

溴甲酚绿指示剂:0.1 g 溴甲酚绿溶于 100 mL

体积分数为20%的乙醇中。

0.1 mol/L 二正丁胺-甲苯溶液:将 12.9 g 二正丁胺溶于甲苯中,移入 1000 mL 容量瓶中,用甲苯稀释至刻度并充分摇匀。

(3) 实验过程

准确称取 1.000 0 g 样品于干燥锥形瓶中,加入 25 mL 甲苯溶解样品,然后准确加入 25.00 mL 二正丁胺-甲苯溶液,加塞密闭后充分振荡,静置 15 min;随后加入异丙醇 100 mL 和 5 滴溴甲酚绿指示剂,用 0.1 mol/L HCl 标准溶液滴定至终点(由蓝至黄)^[8]。同时进行空白实验。

(4) 异氰酸酯(NCO)质量分数计算

$$W_{NCO}/\% = [(V_0 - V) \times C \times 4.202]/m \quad (1)$$

式中: V_0 为空白耗用 HCl 标准溶液的体积, mL; V 为试样耗用 HCl 标准溶液的体积, mL; C 为 HCl 标准溶液的浓度, mol/L; m 为试样的质量, g。

1.3.2 凝胶时间

先将相同体积的异氰酸酯、氨基化合物组分分别稀释相同的倍数,然后再将稀释后的异氰酸酯、氨基化合物混合。将异氰酸酯、氨基化合物组分从混合开始到混合液体倾斜 45°不再流动时的时间记作凝胶时间。

1.3.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

利用德国布鲁克生产的 VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪对实验样品进行测试,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.4 热重分析(TGA)

利用德国耐驰公司生产的 STA449F3 型热重分析测试仪对实验样品进行测试。首先称取大约 8 mg 左右的样品,然后将样品置于陶瓷锅中,在 30~800℃ 的温度范围内、常压下以 10℃/min 的速度加热。

1.3.5 浸润性测试

利用德国德菲公司生产的 OCA20 接触角测量系统测量样品的表面润湿性,样品均进行 5 次以上的重复测试,取多次测试的平均值,误差均在 $\pm 1^\circ$ 以内。

2 结果与讨论

2.1 反应时间与 NCO 质量分数的关系

异氰酸酯制备过程中,NCO 质量分数与反应时间的关系如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在异氰酸酯的合成过程中,异氰酸酯与二元醇之间的反应

与反应时间密切相关。反应之前 MDI-50 中 NCO 质量分数为 25% 左右, 当反应时间为 1 h, 此时体系中的 NCO 质量分数还处在一个较高的数值, 大约为 17% 左右, 说明体系中 PPG-4000 与 MDI-50 没有反应完全, 体系中还剩余较多的羟基。将反应时间从 1 h 延长到 2.5 h, 体系中的 NCO 质量分数一直在缓慢地降低, 说明体系中 PPG-4000 与 MDI-50 一直在持续不断地反应, 羟基并没有反应完全; 当反应时间为 3 h 时, NCO 质量分数已经基本达到预先设计的终点值 (15%), 表明体系中的羟基已经被异氰酸酯基消耗殆尽, 生成了半预聚体^[9]; 继续延长反应时间到 3.5 h 时, 体系中的 NCO 质量分数与 3 h 时并没有明显差别, 说明在 A 组分的制备过程中反应 3 h 就可以达到预先设定的终点值。继续延长反应时间会造成能源的浪费和不必要的耗时, 甚至可能发生一些副反应, 进而对整个反应结果产生影响。因此, 在异氰酸酯组分的制备过程中, 在确保能获得理论的 NCO 质量分数的情况下将最佳反应时间确定为 3 h。

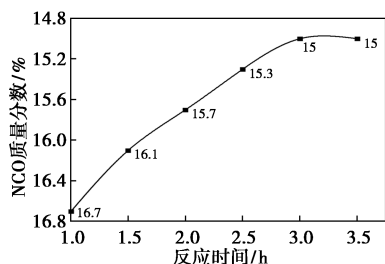


图 1 NCO 质量分数与反应时间的关系

2.2 反应温度与 NCO 质量分数的关系

在异氰酸酯组分的合成过程中, 遵循单一变量的原则, 将反应时间设定为 3 h, 仅改变反应温度, 通过测定相同反应时间、不同反应温度下 NCO 质量分数来确定最佳反应时间, 如图 2 所示。

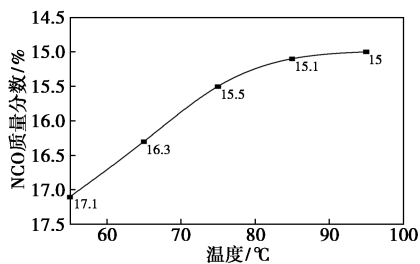


图 2 NCO 质量分数与反应温度的关系

从图 2 中可以看出, 当反应温度为 55°C 时, 体系中的 NCO 质量分数为 17.1%, 比设计的理论值要大, 说明 MDI-50 与 PPG-4000 没有反应完全^[10]。

随着反应温度的升高, 体系中的 NCO 质量分数也在逐渐降低。当反应温度为 85°C 时, 体系中 NCO 质量分数降低到 15.1%, 说明 MDI-50 与 PPG-4000 几乎反应完全, 体系中几乎不残留未反应的单体。继续升高温度, 体系中的 NCO 质量分数几乎没有变化, 因此, 在异氰酸酯制备过程中, 在确保能获得理论的 NCO 值的情况下将最佳反应温度确定为 85°C。

2.3 反应温度对预聚体黏度的影响

聚合反应过程中不同的反应温度使得预聚体的结构组成也各不相同, 不同的预聚体结构也会对体系的黏度产生影响。相同反应时间下, 反应温度对体系黏度的影响如图 3 所示。

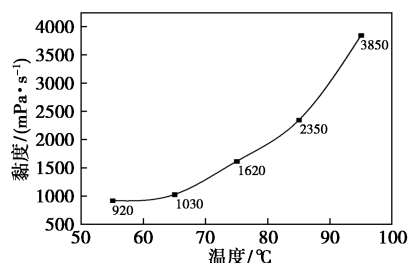


图 3 反应温度对体系黏度的影响

从图 3 中可以看出, 在保持反应时间相同的情况下, 体系的黏度随着反应温度的升高而增加。55~65°C 之间体系黏度有增加但不明显, 这是因为反应温度相对来说不是很高, 体系的聚合反应速率处在一个相对较慢的状态, 体系中的单体没有充分反应, 分子质量增加不显著, 所以体系的黏度增加不明显。然而从 65~85°C 之间体系黏度增长较快, 这是因为温度较高, 聚合反应速度较快, 体系中的单体逐步反应生成了多聚体, 分子质量增加, 所以黏度增加较快。当温度从 85~95°C 时, 体系黏度增长十分剧烈, 原因是反应温度过高, 体系中发生了一系列的副反应, 其中主要是氨基甲酸酯的支化反应, 使体系的黏度剧烈的增加。体系黏度过高会对后续的使用造成不利影响。

2.4 不同胺类扩链剂用量对凝胶时间的影响

量取相同体积的 B₁、B₂、B₃、B₄ 组分稀释后与同样体积和稀释倍数的异氰酸酯组分混合, 将混合液体分别记为聚脲 1、聚脲 2、聚脲 3、聚脲 4。记录下混合液体的凝胶时间, 结果如表 1 所示。

表 1 不同胺类扩链剂比例聚脲湿凝胶的凝胶时间

序号	聚脲 1	聚脲 2	聚脲 3	聚脲 4
凝胶时间/s	240	200	130	70

从表1中可以看出,聚脲1~聚脲4样品的凝胶时间逐渐缩短。而这4组样品中DETDA-80的质量分数增加以及在扩链剂体系中所占的比例逐渐增大。这是由于扩链剂DETDA-80中含有仲胺基团(NH_2),能与NCO基团快速反应。所以,氨基化合物组分中DETDA-80的量越多,与异氰酸酯组分反应越快,凝胶时间越短。此外,另一种扩链剂MDBA分子中含有强空间位阻结构,可以有效地降低反应速度,增加聚脲异氰酸酯、氨基化合物组分的凝胶时间^[11-14]。因此,通过上述分析可以得出在氨基化合物组分的制备过程中,体系中扩链剂对凝胶时间有着十分重要的影响。扩链剂DETDA-80所占比例越大凝胶时间越短,另一种扩链剂MDBA所占比例越大,则会降低反应速率,增加凝胶时间。通过调节体系中2种扩链剂的用量和配比能够控制凝胶时间,获得理想的气凝胶样品。

2.5 傅里叶红外光谱分析

聚脲的傅里叶红外光谱图如图4所示。

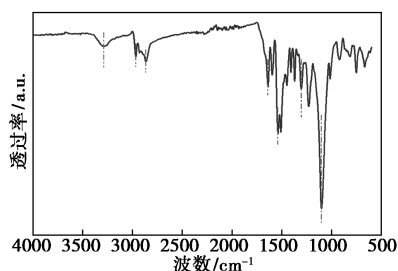


图4 聚脲的傅里叶红外光谱图

从图4中可以看出,1103 cm^{-1} 处出现对应软段C—O—C的吸收峰^[15],1305 cm^{-1} 处是叔胺基的伸缩振动峰,证明MDBA中的仲胺转化成叔胺生成了脲基^[7]。1540 cm^{-1} 处出现归属于脲基上N—H的弯曲振动^[16-17]。1641 cm^{-1} 出现了脲羰基的伸缩振动峰^[18-21]。2865 cm^{-1} 和3288 cm^{-1} 处出现了属于N—H的伸缩振动峰。红外谱图分析结果证明了聚脲的成功合成。

2.6 热稳定性分析

聚脲的热重分析结果如图5所示。从图5中可以看出,聚脲的失重主要分为30~50℃和250~500℃两个阶段。30~50℃区间内聚脲发生失重主要是因为样品中含有少量没有挥发完全的溶剂所致。样品在250℃左右开始出现明显的失重,说明聚脲样品开始热降解。大约在400℃左右出现了进一步的降解,说明聚脲样品出现了碳化^[22]。良好的热稳定性主要取决于聚脲分子中基团的耐热性,在

聚脲的热分解过程中,先是氨基甲酸酯开始分解,然后是脲基的分解。结果表明,制备的聚脲样品具有较好的耐热稳定性,可以在250℃的高温下使用。

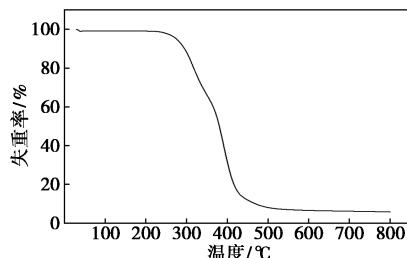


图5 聚脲的热重图

2.7 浸润性分析

为了验证聚脲气凝胶是否疏水,对聚脲气凝胶进行了接触角测试,结果如图6所示。从图6中可以看出,利用异氰酸酯、氨基化合物组分制备的聚脲样品具有优异的疏水性,其与水滴的接触角可以达到130.2°,这是因为聚脲大分子中聚脲的化学性质十分稳定,因此,聚脲可以被用作防水材料。

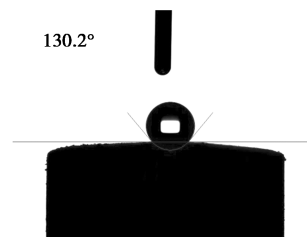


图6 聚脲的接触角

3 结论

成功地制备出了聚脲异氰酸酯、氨基化合物组分,在遵循单一变量的原则下,研究了在异氰酸酯组分制备过程中反应时间、反应温度对NCO质量分数的影响以及反应温度对体系黏度的影响。通过分析实验数据将制备异氰酸酯组分的最佳反应时间确定为3h,最佳反应温度确定为85℃。

此外,在氨基化合物组分的制备过程中还研究了不同胺类扩链剂质量分数对聚脲凝胶时间的影响。扩链剂DETDA-80分子中含有仲胺基基团(NH_2),能与A组分中的NCO基团迅速反应;而扩链剂MDBA分子中含有较强的空间位阻,能有限地降低反应速率,延长凝胶时间。通过调控2种扩链剂用量比例可以得到合适的凝胶时间,有利于获得性能优异的气凝胶样品。最后,通过傅里叶红外光谱和热重分析以及浸润性分析,证实合成了具有优异热稳定性和疏水性的聚脲材料。

参考文献

- [1] Renz H, Bruchmann B. Pathways targeting solvent-free PUR coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 43(1-3):32-40.
- [2] 李国栋. 聚脲弹性体的合成及其耐磨性能的改进[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.
- [3] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术-聚脲化学反应原理[J]. *上海涂料*, 2006, (4):29-33.
- [4] 郭国吉, 陈彩英, 王向明, 等. 聚脲弹性体防护材料的研究进展[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(6):1-20.
- [5] 卢春江, 郭辉, 蒋林志, 等. 抗冲击型聚脲弹性体涂层的合成及性能表征[J]. *西南科技大学学报*, 2021, 36(3):19-24.
- [6] 翟文, 陈强, 甄建军, 等. 喷涂聚脲弹性体技术及其在军事领域的应用[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(10):28-32.
- [7] 张青松. 固废微粉/聚氨酯复合材料制备及组织和力学性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [8] 李翠红, 梁伦建, 嵇安然, 等. 增强尼龙用改性聚氨酯玻璃纤维成膜剂的合成[J]. *玻璃纤维*, 2021, 299(3):26-29.
- [9] 张彪. 水性聚氨酯-聚脲的合成研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2019.
- [10] 刘克硕. 多元异氰酸酯基预聚体及聚氨酯工艺性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2019.
- [11] 刘宗瑜, 宋蔚, 郝敬梅, 等. 改性二胺扩链剂对合成聚脲性质的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2009, 27(3):397-399, 402.
- [12] 陈竹生, 王文华, 郭旭然, 等. 不同扩链剂嵌段聚脲合成及性质的研究[J]. *烟台大学学报*, 1992, (Z1):70-75.
- [13] 窦国庆. 新型扩链剂和封端剂对聚脲性能的影响[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
- [14] 窦国庆, 吕兆萍, 王瑞海, 等. 新型二胺扩链剂对合成聚脲机械性能的影响[J]. *化学研究*, 2013, 24(1):4-6.
- [15] 王新春, 郑天亮. 封端聚醚胺单组分聚脲树脂的研究[J]. *新技术新工艺*, 2010, 275(11):67-69.
- [16] 宋蔚, 郝敬梅, 邓宇. 扩链剂间苯二胺酰基化改性对聚脲性能的影响[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2009, 36(2):68-72.
- [17] 高颖. 多孔功能离子聚脲材料的合成、表征及应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [18] Pangon A, Dillon G, Runt J. Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers[J]. *Polymer*, 2014, 55:1837-1844.
- [19] Garrett J T, Xu R, Cho J, Runt J. Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FT-IR spectroscopy and phase transitions[J]. *Polymer*, 2003, 44:2711-2719.
- [20] Zhou Q, Cao L, Li Q, *et al.* Investigation of the curing process of spray polyurea elastomer by FT-IR, DSC and DMA[J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125:3695-3701.
- [21] He Y, Zhang X Y, Runt J. The role of diisocyanate structure on microphase separation of solution polymerized polyureas[J]. *Polymer*, 2014, 55:906-913.
- [22] 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. ■
- [9] Chang Z, Xu J, Zhang X. Recent progress in electrocatalyst for Li-O₂ batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23):1700875.
- [10] McCloskey B D, Speidel A, Scheffler R, *et al.* Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O₂ batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(8):997-1001.
- [11] Wang D, Mu X, He P, *et al.* Materials for advanced Li-O₂ batteries: Explorations, challenges and prospects[J]. *Materials Today*, 2019, 26:87-99.
- [12] Wang H, Wang X, Li M, *et al.* Porous Materials applied in nonaqueous Li-O₂ batteries: status and perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44):2002559.
- [13] Er D, Li J, Naguib M, *et al.* Ti₃C₂ MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14):11173-11179.
- [14] Bao W, Shuck C E, Zhang W, *et al.* Boosting performance of Na-S batteries using sulfur-doped Ti₃C₂T_x MXene nanosheets with a strong affinity to sodium polysulfides [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10):11500-11509.
- [15] Wei D, Liu Y, Wang Y, *et al.* Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5):1752-1758.
- [16] Yu L, Fan Z, Shao Y, *et al.* Versatile n-doped MXene ink for printed electrochemical energy storage application [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(34):1901839.
- [17] Bao W, Liu L, Wang C, *et al.* Facile synthesis of crumpled nitrogen-doped MXene nanosheets as a new sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13):1702485.
- [18] Sing K S W, Williams R T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2004, 22(10):773-782.
- [19] Fan X, Huang Y, Wang H, *et al.* Efficacious nitrogen introduction into MoS₂ as bifunctional electrocatalysts for long-life Li-O₂ batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 369:137653.
- [20] Shui J, Du F, Xue C, *et al.* Vertically aligned n-doped coral-like carbon fiber arrays as efficient air electrodes for high-performance non aqueous Li-O₂ batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3):3015-3022.
- [21] Zhao R, Di H, Hui X, *et al.* Self-assembled Ti₃C₂ MXene and n-rich porous carbon hybrids as superior anodes for high-performance potassium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1):246-257. ■

(上接第 109 页)