

科研与开发

不同硬段含量聚天冬氨酸酯聚脲结构和性能研究

吕平^{1,2}, 陈国华¹, 黄微波^{2,3}

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 3. 海洋化工研究院, 山东 青岛 266071)

摘要:通过聚天冬氨酸酯、端氨基聚醚与脂肪族异氰酸酯六亚甲基二异氰酸酯三聚体/预聚物反应, 合成了纯硬段聚脲和不同硬段含量的聚脲, 并考察了硬段含量对聚脲的结构形态、动态力学性质和力学性质的影响。硬段含量为 73% ~ 50% 的聚脲呈现微相分离的形态, 随着硬段含量降低, 软段和硬段相的混合程度提高, 脲基的氢键化程度增加, NH 基氢键键长增加, 硬段玻璃化转变温度 T_{gh} 降低, 软段玻璃化转变温度 T_{gs} 的变化幅度较小, 微相分离程度降低。材料的拉伸强度、模量和硬度随着硬段增加而提高, 弹性则随之降低。

关键词:脂肪族聚脲; 聚天冬氨酸酯; 力学性质

中图分类号: TQ323.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0028-04

Research on morphology and properties of polyaspartic ester polyurea with different hard segment contents

LU Ping^{1,2}, CHEN Guo-hua¹, HUANG Wei-bo^{1,3}

(1. Department of Chemistry and Chemical Technology, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. School of Civil Engineering, Qingdao Polytechnic University, Qingdao 266033, China;

3. Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: Pure hard segment polyaspartic esters (PAEs) polyurea and several segmented PAEs polyureas with different hard segment contents were prepared from synthesized PAEs, amine terminated polyoxypropylene and aliphatic polyisocyanates 1, 6'-hexamethylene diisocyanate (HDI)/prepolymer. The morphology, dynamic mechanical properties and mechanical properties of the polyureas were studied. Polyureas containing 73% - 50% of hard segment exhibited some microphase-separated morphology. The polyureas with less hard segment contents showed a better compatibility between soft and hard segments, a higher degree of hydrogen-bonded urea carbonyl, a longer bond length of hydrogen bonded amidogen, a lower glass transition temperature regions of hard segment T_{gh} , and a higher degree of microphase separation in the system, but a little change of the glass transition temperature regions of soft segment T_{gs} . The tensile strength, modulus and hardness of polyurea specimens were enhanced with the increasing of the hard segment content, however the elasticity was decreased.

Key words: aliphatic polyurea; polyaspartic ester; mechanical properties

聚天冬氨酸酯 (PAEs) 聚脲是继芳香族聚脲和常规脂肪族聚脲之后出现的低活性、慢反应型脂肪族聚脲。受空间位阻效应的影响, PAEs 与异氰酸酯 (NCO) 组分的反应速度大大减缓, 可控制在几分钟到几十分钟范围内, 解决了以往聚脲反应速度过快造成的涂层成型复杂、性能降低的问题^[1-2]。目前的研究集中于 PAEs 聚脲的合成^[3-4], 较少涉及结构

与性能的关系。由于 PAEs 聚脲是具有优异耐候性和耐化学腐蚀性的涂层材料, 在腐蚀防护等领域具有广阔的应用前景, 因此研究慢反应型 PAEs 聚脲的结构与性能之间的关系具有重要意义。笔者用自制 PAEs 与脂肪族异氰酸酯六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 三聚体反应, 合成了纯硬段聚脲, 并用 PAEs、端氨基聚醚 (Jeffamine D2000) 与 HDI 预聚物反应, 合

收稿日期: 2006-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50373009)

作者简介: 吕平 (1964-), 女, 博士生, 教授; 陈国华 (1938-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事资源与环境保护方面的研究, 通讯联系人, 0532-82032223, ghChen@ouc.edu.cn。

成了不同硬段含量的聚脲。进一步采用差示扫描量热法(DSC)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和动态热机械分析(DMA)研究了硬段含量与聚脲的结构形态、动态力学性质和力学性质的关系。

1 实验部分

1.1 原料

PAEs为自制,相对数均分子质量(M_n)为750; Jeffamine D2000, M_n 为2060, Huntsman公司,使用前在60℃真空干燥8h; HDI三聚体, DESMODUR N3390, M_n 为630, NCO含量为19.8%, 德国Bayer公司,使用前分子筛脱水,减压蒸馏; 聚四亚甲基二醇(PTMG), PTMG-1000, M_n 为1010, 美国Du Pont公司,使用前130℃真空干燥4h。

1.2 聚脲合成

纯硬段聚脲合成将另文报道。采用预聚物法合成不同硬段含量(指质量分数,下同)的聚脲。预聚物合成:将0.228 mol PTMG-1000加到1 mol HDI三聚体中,120℃保温3h。按照ASTM D2572-80测得预聚物NCO含量10.1%。不同硬段含量的聚脲合成:将计量的PAEs、预聚物和D2000在40℃混合,迅速搅拌均匀,成型及养护方法与纯硬段聚脲相同。合成的4种聚脲的化学组成列于表1。聚脲的硬段含量(HS)指PAEs和HDI三聚体在体系中的质量

分数。

表1 纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的化学组成

试样	$n(\text{聚天冬氨酸酯}):n(\text{HDI三聚体或预聚物}):n(\text{D2000})$	硬段含量/%
HS100	1.00:1.05 ^① :0	100
HS73	1.00:1.05 ^② :0	73
HS60	0.90:1.05:0.10	60
HS50	0.85:1.05:0.15	50

注:①采用HDI三聚体;②采用HD三聚体与PTMG-1000预聚物,NCO含量10.1%。

1.3 结构与性能测试

IRProstige-21 FT-IR仪,日本岛津公司,分辨率 0.5 cm^{-1} ,扫描64次;DSC 204差示扫描量热仪,Netzsch公司, N_2 气氛,测试温度范围-100~250℃,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;DMA 242型动态黏弹谱仪,Netzsch公司,工作频率1 Hz,升温速率3 K/min,测试温度范围-100~100℃;RGL-204型微机控制电子万能试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司,测试温度25℃,拉伸速率 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构形态

2.1.1 DSC分析

图1列出了纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的

(上接第17页)

- [7] 梁逵,李兵红,刘国标,等.煤基碳纳米材料的研究进展[J].电子元件与材料,2005,24(3):63-65.
- [8] 王茂章,李峰.由煤或焦炭制备纳米碳质材料的新进展[J].新型炭材料,2005,20(1):71-82.
- [9] 邱介山,韩红梅,周颖,等.由二种烟煤制备碳纳米管的探索性研究[J].新型炭材料,2001,16(4):1-6.
- [10] Qiu J S, Zhang F, Zhou Y, et al. Carbon nanomaterials from eleven caking coals[J]. Fuel, 2002, 81(11/12): 1509-1514.
- [11] Wilson M A, Patney H K, Kalman J. New developments in the formation of nanotubes from coal[J]. Fuel, 2002, 81(1): 5-14.
- [12] 田亚峻,谢克昌,樊友三.用煤合成碳纳米管新方法[J].高等学校化学学报,2001,22(9):1456-1458.
- [13] 张引枝,郑经堂,王茂章.多孔炭材料在催化领域中的应用[J].石油化工,1996,25(6):438-447.
- [14] 郭彦文,秦英月,吕永康,等.煤在新型炭材料制备中的应用[J].煤炭转化,2005,28(3):93-95.
- [15] 李宝华,李开喜,吕春祥,等.煤基炭材料用作锂离子电池负极[J].宁夏大学学报:自然科学版,2001,22(2):229-230.
- [16] 杨明莉,徐龙君,鲜学福.煤基炭素活性材料的研究进展[J].煤炭转化,2003,26(1):27-31.
- [17] 任楠,夏建超,董安钢,等.煤基活性炭制备工艺及表面性质的研究进展[J].洁净煤技术,2001,7(2):46-50.
- [18] 方智利.磷酸活化褐煤制备活性炭的研究[D].昆明:昆明理工大学,2002.
- [19] 张文辉,李书荣,陈鹏,等.太西无烟煤镜质组、丝质组制备活性炭试验研究[J].新型炭材料,2000,15(2):61-64.
- [20] 梅建庭,白雪莲,齐磊.煤沥青制备高性能活性炭[J].炭素,2000(1):12-14.
- [21] 何月德,刘洪波,张红波.煤基活性炭用作双电层电容器电极材料[J].电源技术,2003,27(3):311-314.
- [22] 周安宁,郭树才,葛岭梅. HDPE与神府煤共混物材料的相容性研究[J].煤炭学报,1998,23(1):71-75.
- [23] 汪晓芹,廖晓兰,周安宁,等.煤/聚苯胺导电复合材料导电性能的研究[J].煤炭转化,2002,25(3):70-74.
- [24] 王国利,周安宁,葛岭梅,等.煤基聚乙烯/蒙脱土复合材料的阻燃特性[J].高分子材料科学与工程,2005,21(1):164-167.
- [25] 卢建军,赵彦生,鲍卫仁,等.超细煤粉填充高分子绝缘材料[J].煤炭学报,2005,30(2):229-232.
- [26] 卢建军,谢克昌.煤基高分子复合材料研究现状及发展趋势[J].化工进展,2003,22(12):1265-1268.
- [27] 邓宇强,葛岭梅,周安宁,等.煤基聚苯胺防腐性能及其机理的研究[J].材料保护,2005,38(2):11-15. ■

DSC 曲线, DSC 扫描结果列于表 2。纯硬段聚脲的 DSC 图谱, 在 30℃ 附近的转变对应着硬段玻璃化转变温度 (T_{gh}), 高温部分未测得结晶熔化吸收峰 (T_m)。不同硬段含量聚脲的 DSC 图谱, 除了在 30℃ 附近的主转变外, 还在 -40℃ 附近出现了二级转变, 分别对应着 T_{gs} 和 T_{gs} , 这说明不同硬段含量的聚脲呈现一定的微相分离形态。此外样品在高温部分 220℃ 附近的吸热峰对应于 T_m 。

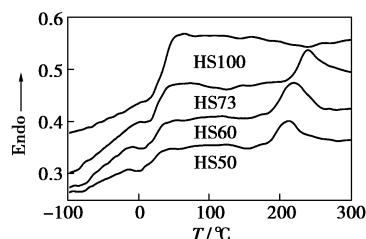


图 1 纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的 DSC 曲线

表 2 纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的 DSC 扫描结果

样品	$T_{gs}/^{\circ}\text{C}$	$T_{gh}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
HS100	—	33.2	—	—
HS73	-49.8	28.5	77.4	238.4
HS60	-51.1	23.0	74.1	219.1
SH50	-51.5	19.6	71.1	211.2

从表 2 可以看出, 合成的不同硬段含量聚脲均具有较低的 T_{gs} (-49.8 ~ -51.5℃)。随着硬段含量降低, T_{gs} 逐渐降低, 但变化幅度不大。尽管不同硬段含量聚脲的 T_{gs} 均低于纯软段 PTMG-1000 ($T_g = -72^{\circ}\text{C}$) 和 D2000 ($T_g = -63.5^{\circ}\text{C}$) 的 T_g , 表明软段相中已溶入部分硬段相, 但是由于软段相的分子质量较高, 因此即使有部分硬段相溶入软段相中, 对整个长的软链段分子运动能力影响也不大, 即硬段对软段的锚固效应不明显。从表 2 还可以看出, T_{gh} 随着硬段含量减小逐渐降低。这是由于随着硬段含量减小, 硬段微区聚集能力减弱和微区混合效应增强造成的。表 2 同时指出, 软、硬段玻璃化转变温度之差由 74.4℃ 降低为 71.1℃, 表明聚脲的微相分离程度随着硬段含量减少而降低。此外聚脲的 T_m 随着硬段含量减少而降低。

不同硬段含量聚脲的微相分离程度与其反应活性有关。聚脲中 PAEs 硬段为脂肪族仲胺, D2000 软段为伯胺, 硬段含量低而软段含量高的聚脲的反应活性较高, 形成的硬段相来不及排序就聚集成夹带一定量软段相的硬段相。硬段含量越低而软段含量

越高, 固化反应越快, 夹带的软段相越多, 因此软段和硬段相的混合程度越高, 相分离程度越低。

2.1.2 FT-IR 分析

氢键化是聚氨酯及聚脲材料最显著的结构特征之一^[2,5], 特别在硬段含量较高的聚脲中, NH 基和脲羰基间形成的氢键在很大程度上决定了硬段的结构, 从而影响聚脲的结构形态和力学性质。图 2 是纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的 FT-IR 谱图。

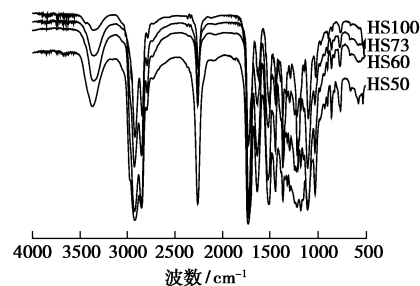


图 2 纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的红外光谱曲线

在 NH 基区 3 350 ~ 3 370 cm^{-1} 的吸收谱带是氢键化 N—H 伸缩振动特征谱带, 而 3 440 cm^{-1} 的游离 N—H 振动吸收几乎可以忽略不计^[5], 这表明 4 种样品中 NH 基几乎完全被氢键化了。其中样品 HS100 氢键化 NH 基位于 3 350 cm^{-1} , 吸收谱带频率移动 $\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$; HS73 和 HS60 的氢键化 NH 基位于 3 356 cm^{-1} , 吸收谱带频率移动 $\Delta\nu = 94 \text{ cm}^{-1}$; HS50 氢键化 NH 基位于 3 373 cm^{-1} , $\Delta\nu = 77 \text{ cm}^{-1}$ 。根据文献[6]计算 HS100 的 NH 基氢键键长 303 pm, HS73 和 HS60 NH 基的氢键键长 304 pm, 而 HS50 的为 307 pm。聚脲 NH 基氢键键长随着硬段含量减少而增加表明了随着硬段含量减少 NH 基氢键作用减弱。

FT-IR 谱图的脲羰基区包含着多重谱带。对该区解卷积后得到 3 ~ 4 个吸收峰, 各吸收峰的归属和氢键化程度见表 3。1 623 ~ 1 647 cm^{-1} 吸收峰归属于氢键化脲羰基峰, 1 653 ~ 1 659 cm^{-1} 吸收峰归属于不完善的氢键化脲羰基峰, 1 698 ~ 1 700 cm^{-1} 吸收峰归属于游离的脲羰基峰^[7-8]。通过计算脲羰基总氢键化程度 X_{hua} 、完善氢键化 (ordered hydrogen bonding) 程度 X_o 和不完善氢键化 (disordered hydrogen bonding) 程度 X_{diso} , 发现纯硬段聚脲脲羰基的总氢键化程度和完善氢键化脲羰基含量最高, 分别为 82.7% 和 69.3%, 不完善氢键化脲羰基含量最低, 为 13.4%, 故纯硬段聚脲结构有序化程度最高。不同硬段含量聚脲随着硬段含量的降低, 脲羰基总氢键

化程度由 78.0% 降到 72.3%, 其中长程有序脲羰基 ($1\ 630 \sim 1\ 647\ \text{cm}^{-1}$) 含量由 59.0% 降到 50.7%, 短程有序脲羰基 ($1\ 657 \sim 1\ 659\ \text{cm}^{-1}$) 含量由 19.0% 增至 21.6%。

上述研究表明, 随着硬段含量降低, NH 基氢键键长增加, 脲羰基氢键化程度降低, 导致硬段间的聚集能力减弱, 硬段结构的有序度降低。DSC 试验反映出聚脲的微相分离程度和 T_m 随着硬段含量下降而降低。

2.2 动态力学性质

图 3 是纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的 DMA 曲线。由储能模量 $E'-T$ 关系图, 即图 3(a) 可看出, 纯硬段聚脲的低、高温 E' 均较高, 这是由于纯硬段聚脲硬段含量高, 分子间相互作用强造成的。当温度低于 -10°C 时, 纯硬段聚脲的 E' 基本保持不变, 说明在较低的下纯硬段聚脲处于玻璃态; 当温度超过 -10°C 以后, 其 E' 缓慢下降, 说明纯硬段聚脲局部开始运动。而不同硬段含量聚脲的 E' 从 -70°C 开始下降, 表明较低温度下不同硬段含量聚脲分子中的软段已开始运动。不同硬段含量聚脲在 -30°C 和 70°C 的 E' 及其比值 $E'(-30^\circ\text{C})/E'(70^\circ\text{C})$ 列于表 3, 其中 $E'(-30^\circ\text{C})/E'(70^\circ\text{C})$ 可以用来表征温度敏感性以及微相分离程度。可见不同硬段含量聚脲的 $E'(-30^\circ\text{C})/E'(70^\circ\text{C})$ 比值较小, 为 2.28 ~ 3.79, 说明聚脲的温度敏感性较小; 而且硬段含量高的聚脲模量比值较小, 说明微相分离程度较高^[9]。

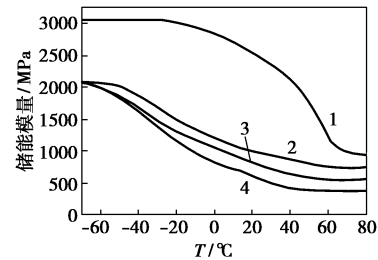
表 3 不同硬段含量聚脲在不同温度下的储能模量

试样	储能模量 E' /MPa		$E'(-30^\circ\text{C})/E'(70^\circ\text{C})$
	-30°C	70°C	
HS73	1709.8	748.3	2.28
HS60	1484.3	567.6	2.62
HS50	1423.4	376.5	3.79

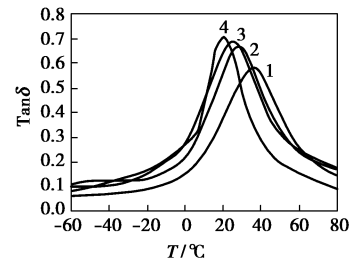
从 $E'-T$ 曲线还可以看出, 化学交联使平台模量扩展到高温区。平台模量随着硬段含量增加而提高, 约为 $400 \sim 900\ \text{MPa}$ 。较高的模量和较低的温度敏感性为 PAEs 聚脲材料的应用奠定了良好的基础。

由 $\tan\delta-T$ 关系图图 3(b) 可看出, 纯硬段聚脲在 34.9°C 有 1 个很强的力学损耗峰, 对应于纯硬段 T_{gh} 。硬段含量为 73%、60%、50% 的聚脲除了有一个强力学损耗峰 (T_{gh}) 外, 在 -50°C 附近均出了肩峰 (T_{gs}), 进一步表明不同硬段含量聚脲内部存在两相

分离的微观结构。硬段含量为 73%、60%、50% 的聚脲的 T_{gh} 分别为 28.5°C 、 24.8°C 、 20.5°C , 随着硬段含量减少, T_{gh} 逐渐向低温区偏移, $\tan\delta$ 峰略变窄; T_{gs} 分别为 -48.5°C 、 -50.7°C 、 -51.2°C , 也逐渐向低温区偏移, 但变化幅度较小; ΔT_g 分别为 77.0°C 、 75.5°C 、 71.7°C , 表明硬段含量降低, 不利于微相分离。这些结果与前面的 DSC 分析一致。



(a) 储能模量 (E')



(b) $\tan\delta$

1—HS100; 2—HS73; 3—HS60; 4—HS50

图 3 纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的 DMA 曲线

2.3 力学性质

本文合成的纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲均为弹性体材料, 其力学性质列于表 3、表 4。

表 4 纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的力学性质

试样	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/MPa	邵氏 A 硬度
HS100	48.3	66	1740	> 98
HS73	32.1	212	566	81
HS60	29.3	281	482	75
HS50	25.8	430	458	54

其中纯硬段聚脲为高强度、高模量和高硬度的弹性体材料; 随着硬段含量降低, 硬段对软段的增强作用减弱, 故拉伸强度、杨氏模量和邵氏 A 硬度降低, 弹性指标伸长率则提高。硬段含量为 50% 的聚脲则是具有一定强度和较高弹性的软橡胶材料。

总之, 通过改变聚脲的硬段含量, 可以大幅度地改变 PAEs 聚脲的结构形态, 制备不同性能的弹性体涂层材料。

(下转第 33 页)

