

不同硬段含量脂肪族聚脲的结构与性能研究*

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 通过端氨基聚醚、异佛尔酮二异氰酸酯和异佛尔酮二胺反应,合成了一系列不同硬段含量的脂肪族聚脲,并用 DSC 和 FTIR 等考察了硬段含量对聚脲的微观结构与力学性能的影响.研究表明,聚脲呈现部分微观分相的形态,随硬段含量增加,聚脲中软段和硬段间的相容性提高,脲基的氢键化程度增加,但软段的玻璃化转变温度变化不大;此外,材料的拉伸强度、撕裂强度和硬度等也随着硬段含量的增加而显著提高.
关键词 脂肪族聚脲,形态,氢键,力学性能

合成聚脲时一般使用高活性端氨基聚醚,不需要使用催化剂,因为形成聚脲的聚合反应速度很快,使聚脲难于成型加工.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得以发展和应用^[1-5],研究的重点在于喷涂成型工艺和材料的力学性能,较少涉及聚脲的结构与性能的关系.陈竹生^[6]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^[7]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.由于脂肪族聚脲具有独特的抗紫外线性能以及良好的低温性能^[8-12],因此研究适用于反应喷涂成型脂肪族聚脲的结构与性能间的关系具有重要意义.本文用端氨基聚醚和 IPDI,通过二步溶液法合成了不同硬段含量的脂肪族聚脲,进一步研究了硬段含量对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

两官能度的端氨基聚环氧丙烷(Jeffamine D2000)由 Huntsman 公司提供,数均分子量为 2000,使用前在 100℃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℃/666MPa 的馏分.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℃/

1333 MPa 的馏分,然后用 0.4 nm 分子筛干燥备用.

1.2 聚脲的合成

将 Jeffamine D2000 室温滴加到 IPDI 中后,缓慢升温至 85℃下反应,直至体系的 NCO 含量达到计算值(Jeffamine D2000 两端被 NCO 封闭反应测得的 NCO 含量,和下一步加入的 IPDA 的所有氨基与 NCO 反应所需的 NCO 量的总和),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(质量浓度为 40%),加入计量的质量浓度为 25% 的 IPDA/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℃下挥发溶剂并继续反应 24 ~ 36 h.最后在 0.1 MPa 真空度和 80℃/1 h,110℃/3 h 条件下挥发溶剂并继续反应至恒重,得到厚度为 1 mm 左右的聚脲试样.分别合成了 4 种不同硬段含量的聚脲试样,它们的化学组成列于表 1.聚脲的硬段含量(H.S.)基于 IPDI 和 IPDA 在体系中所占的质量百分比,所有试样的 NCO 指数均为 1.05.

Table 1 Chemical compositions of polyureas with different hard segment contents

Sample	Jeffamine D2000:IPDI:IPDA	H.S.(%)
	(molar ratio)	
P-20	0.60:1.05:0.40	20
P-30	0.39:1.05:0.61	30
P-40	0.27:1.05:0.73	40
P-50	0.19:1.05:0.81	50

* 2002-11-08 收稿,2003-01-23 修稿;上海市青年科技启明星资助项目(项目号 01QE14015)和上海市重点学科建设项目资助;

** 通讯联系人

1.3 试样的表征

1.3.1 DSC 测试 称取 5 ~ 10mg 样品,用 TA Modulated DSC2910 差示扫描量热仪,在 - 120 ~ 300℃范围内氮气气氛下进行扫描测试,升温速率为 20 K/min.

1.3.2 FTIR 将小块聚脲试样溶解在 DMF 中(质量浓度为 10%左右),将此溶液涂在 KBr 盐片上干燥成膜,然后用 Nicolet 5DXC FTIR 仪测定.测试条件为 TGS 检测器,4cm⁻¹分辨率,扫描 32 次.

1.3.3 力学性能测试 将聚脲试样按照 GB1690-82 裁成标准试样,用岛津 AG-2000A 材料力学测定仪在 25℃下进行测试,拉伸速率为 50 mm/min.

1.3.4 硬度 按照 ASTM D2240-85 用 LX-A 型邵氏橡胶硬度计进行测试.

1.3.5 撕裂强度 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℃下进行测试,拉伸速率为 500 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 结构形态

图 1 列出了 Jeffamine D2000 和不同硬段含量聚脲的 DSC 曲线,DSC 扫描结果列于表 2.所有聚脲的 DSC 图谱均在 - 52℃附近出现二级转折,以及在 170 ~ 240℃之间出现吸热峰(*T_m*),前者为聚脲中软段相的玻璃化转变温度(*T_g*),后者可能与聚脲硬段微区中某种有序结构的解离有关.从表 2 可以明显看出,不同硬段含量的聚脲软段相的 *T_g* 变化不大,即硬段含量对 *T_g* 影响不大;然而,聚脲软段相的 *T_g* 范围(二级转折峰的起始温度与终止温度的差值 Δ*T_g*)随着硬段含量的增加

而显著变宽.由于聚脲软段相的 *T_g* 范围的宽窄和聚脲的相界面的宽窄成正比^[6],所以 DSC 扫描结果表明,聚脲中软硬段的相界面随硬段含量的增加而不断变宽,即软段相和硬段相混合程度提高.

虽然聚脲试样中硬段含量增加后,软段相的 *T_g* 变化不大,但单位质量聚脲在 *T_g* 处的热容变化(Δ*C_p*)却有很大的区别,如表 3 所示.Pascault 等^[13,14]曾用 *SR_g* 来表征聚氨酯和聚氨酯脲嵌段共聚物中软段相的相分离率,*SR_g* 定义为(Δ*C_p*/*W_s*)/Δ*C_p*^{*},其中 Δ*C_p*^{*} 是单位质量纯软段在 *T_g* 处的热容变化,Δ*C_p* 是单位质量共聚物在 *T_g* 处的热容变化,*W_s* 为共聚物中软段相的质量分数.*SR_g* 值越大说明共聚物体系中的软段相的相分离率越大,按此计算出的 *SR_g* 值列于表 3.由表 3 可见,随硬段含量增加,聚脲的 *SR_g* 值变小,说明软段相的相分离率逐渐降低;换言之,有越来越多的硬段进入到软段相之中,即软段相与硬段相混合程度提高,与前述 *T_g* 范围的变宽结果一致.表 2 同时指出,40%硬段含量的聚脲基本观察不到吸热峰,其它样品的 *T_m* 随着硬段含量增加而提高,但吸热峰的热焓(Δ*H_m*)呈现不规则变化,出现反常现象.对于硬段含量为 20%和 30%的样品,随着硬段含量的提高,硬段间形成较强的氢键,导致 *T_m* 升高,然而聚脲体系中软段相和硬段相混合程度增加,可能会导致 Δ*H_m* 的下降.硬段含量为 40%的聚脲中未观察到吸热峰,可能与试样在此组成时硬段相从分散相向连续相转变等因素有关,有待于进一步研究.硬段含量为 50%的聚脲中可能出现双相连续的形态,故 *T_m* 和 Δ*H_m* 都有所增加.

Table 2 DSC scan results for Jeffamine D2000 and polyureas with different hard segment contents

Sample	<i>T_g</i> (°C)	Δ <i>T_g</i> (°C)	<i>T_m</i> (°C)	Δ <i>H_m</i> (J/g)
Jeffamine D2000	- 64.5	5.9	-	
P-B20	- 52.4	9.0	171.4	7.6
P-30	- 52.8	9.6	212.6	1.7
P-40	- 52.1	11.2	-	-
P-50	- 51.6	13.4	236.3	3.7

众所周知,聚脲中 NH 和脲羰基或醚键会形成氢键,特别是硬段中的 NH 和脲羰基间形成氢键的强弱直接影响到聚脲中硬段的有序结构,因此我们用 FTIR 考察了不同硬段含量的聚脲中的氢键化程度.图 2 列出了不同硬段含量的聚脲的 FTIR 谱图,在 3340cm⁻¹ 附近均出现很强的吸收

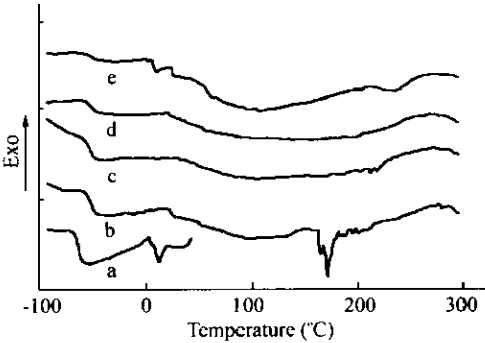


Fig. 1 DSC curves for Jeffamine D2000 and polyureas with different hard segment contents
a) Jeffamine D2000; b) P-20; c) P-30; d) P-40; e) P-50

Table 3 ΔC_p and SR_s values for Jeffamine D2000 and polyureas with different hard segment contents

Sample	ΔC_p (J/g/°C)	SR_s (%)
Jeffamine D2000	0.590	
P-20	0.405	85.8
P-30	0.326	78.8
P-40	0.193	54.5
P-50	0.135	45.9

峰,它们是典型的氢键化的 NH 的伸缩振动峰,说明 NH 的氢键化程度比较强.为了定量研究氢键化程度,我们着重考察了羰基区域的 FTIR 谱图,如图 3 所示.图 3 显示出,在聚脲的羰基区域($1630 \sim 1690\text{cm}^{-1}$)存在多重谱带,为了进一步明确羰基区的各峰的峰位,用自解卷集对谱图进行处理后^[15],得到 5~6 个峰(图 4),其归属如表 4 所示^[16~18].用最小二乘法对上述羰基区曲线进行拟合分峰,分峰的结果列于表 5.表 5 中脲羰基较完善的氢键化程度($X_{\text{ordered}}^{\text{UA}}$)和较不完善的氢键化程度($X_{\text{disordered}}^{\text{UA}}$)以及总的氢键化程度(X_{b}^{UA}),定义如下:

$$X_{\text{ordered}}^{\text{XU}} = \frac{\sum \text{Area}(\text{ordered})}{\text{Total area}}$$
$$X_{\text{disordered}}^{\text{UA}} = \frac{\sum \text{Area}(\text{disordered})}{\text{Total area}}$$
$$X_{\text{b}}^{\text{UA}} = X_{\text{ordered}}^{\text{UA}} + X_{\text{disordered}}^{\text{UA}}$$

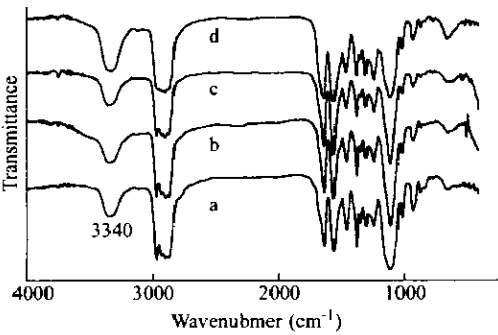


Fig. 2 Infrared spectra of polyureas with different hard segment contents
a) P-20; b) P-30; c) P-40; d) P-50

表 5 表明,虽然随硬段含量的增加,聚脲中脲羰基总的氢键化程度不断增加,但其中较完善的氢键化程度与较不完善的氢键化程度有较大差异.40% 硬段含量的聚脲的较完善氢键化的脲羰

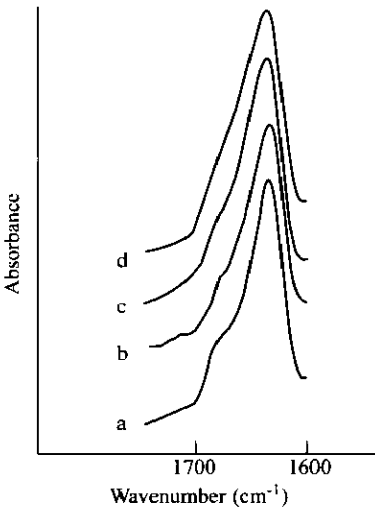


Fig. 3 Infrared spectra of carbonyl region for polyureas with different hard segment contents
a) P-20; b) P-30; c) P-40; d) P-50

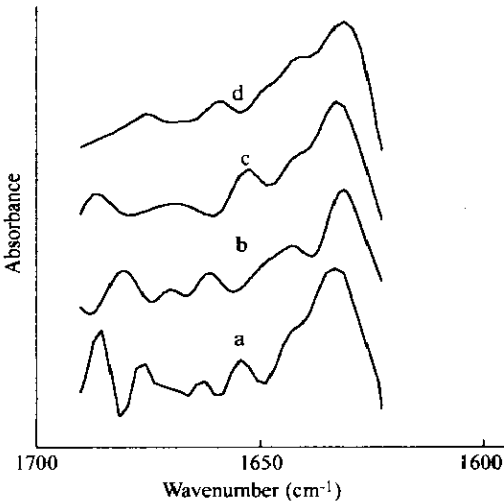


Fig. 4 Fourier self-deconvolution trace of carbonyl region for polyureas with different hard segment contents
a) P-20; b) P-30; c) P-40; d) P-50

Table 4 Assignment of absorption band in carbonyl region of FTIR spectra for polyureas

Wavenumber(cm^{-1})	Assignment
1630 – 1640	Ordered I hydrogen bonding
1640 – 1650	Ordered II hydrogen bonding
1650 – 1660	Disordered hydrogen bonding
1660 – 1670	Disordered hydrogen bonding
1670 – 1680	Free
1680 – 1690	Free

Table 5 FTIR analysis of polyureas by least square-curve fitting															
Sample	Wavenumber(cm^{-1})						Percentage(%)						$X_{\text{ordered}}^{\text{UA}}$	$X_{\text{disordered}}^{\text{UA}}$	X_{b}^{UA}
	Ordered	Ordered	Disordered	Disordered	Free	Free							(%)	(%)	(%)
	I	II	I	II	I	II									
P-20	1633	1647	1654	1661	1672	1686	47.7	17.5	6.1	7.8	9.1	11.8	64.2	13.9	79.1
P-30	1632	1647	-	1661	1676	1684	50.7	19.4	-	15.3	8.6	6.0	70.1	15.3	85.4
P-40	1634	1643	1652	1666	-	1683	51.3	2.9	19.8	14.6	-	11.4	54.2	34.4	88.6
P-50	1632	1644	1653	1663	1678	-	47.8	14.7	11.3	17.3	8.9	-	62.5	28.6	91.1

Table 6 Mechanical properties of polyureas with different hard segment contents								
Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break(%)	Tear strength (kN/m)	Shore A Hardness	Modulus at 100% extension(MPa)	Modulus at 300% extension(MPa)	Residual elongation(%)	
P-20	6.1	1111	23.0	54	0.8	1.8	40	
P-30	18.1	700	55.8	79	4.5	7.6	27	
P-40	30.4	600	89.2	87	9.5	15	87	
P-50	36.7	419	98.2	92	14.5	23.8	120	

基的含量最低,而较不完善氢键化的脲羰基的含量最高,故 DSC 扫描时未观察到吸热峰.硬段含量为 50% 的聚脲由于 $X_{\text{ordered}}^{\text{UA}}$ 增加,而 $X_{\text{disordered}}^{\text{UA}}$ 下降,总的 X_{b}^{UA} 又提高,故 ΔH_{m} 上升(见表 2).

2.2 力学性能

表 6 列出了不同硬段含量的聚脲的力学性能,其中拉伸强度、硬度、100% 和 300% 定伸应力

均随着硬段含量的增加而提高,而试样的断裂伸长率下降.前已述及,聚脲中的硬段与软段呈现部分微观分相的形态,故硬段对软段有较明显的增强作用.表 6 同时指出,试样的撕裂强度也随硬段含量的增加而显著提高.由于撕裂强度与大分子链间作用力有关,这一实验现象与 FTIR 观察到的聚脲中的氢键结果相吻合.

REFERENCES

1 Primeaux II D J, Grigsby J R A, Rice D M. US patent, 5124426. 1992-06-23
2 Primeaux II D J. US patent, 5266671. 1993-11-30
3 Zimmerman R L, Primeaux D J. US patent, 5218005. 1993-06-08
4 Zimmerman R L, Primeaux D J. US patent, 5189075. 1993-02-23
5 Primeaux II D J. Proc 32nd, SPI Annu Tech/Mark Conf, San Francisco: 1989. 126 ~ 130
6 Cheng Z S(陈竹生). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1990, (3): 26 ~ 31
7 Lin J J, Jan J Z, Tseng F P. Polym J, 2001, 33(3): 248 ~ 254
8 Primeaux II D J. US patent, 5162388. 1992-11-10
9 Primeaux II D J. US patent, 5480955. 1996-01-02
10 Primeaux II D J. US patent, 5504181. 1996-04-02
11 Primeaux II D J, Zimmerman R L. US patent, 5616677. 1997-04-01
12 Primeaux II D J. J Elastomers Plast, 1992, 24(4): 323 ~ 336
13 Camberlin Y, Pascault J P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1983, 21(2): 415 ~ 423
14 Wagener K B, Matayabas J G. Macromolecules, 1991, 24(2): 618 ~ 619
15 Harthcock M A. Polymer, 1989, 30: 1234 ~ 1242
16 Marcos-Fernandez A, Lozano A E, Gonzalez L, Rodriguez A. Macromolecules, 1997, 30(12): 3584 ~ 3592
17 Luo N(罗宁), Wang D N(王得宁), Ying S K(应圣康). Polymer Bulletin(高分子通报), 1998, (3): 37 ~ 43
18 Luo N, Wang D N, Ying S K. Polymer, 1996, 37(14): 3045 ~ 3047

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALIPHATIC POLYUREA WITH DIFFERENT HARD SEGMENT CONTENTS

YANG Juan, WANG Guiyou, HU Chunpu

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

Abstract A series of aliphatic polyureas with different hard segment contents were synthesized by the reaction of isophorone diisocyanate with Jeffamine D2000 and isophorone diamine as chain extender in solution. The effect of hard segment contents on the morphology and mechanical properties for these polyureas was studied by using DSC and FTIR *etc*. The experimental results showed that the polyureas exhibited a partial phase separated morphology. The polyurea with higher hard segment contents showed a better compatibility between the soft and hard segments, and a higher degree of hydrogen bonding for the urea carbonyl groups existed in the system, but the values of T_g for the soft segment regions almost did not depend on the hard segment content. The tensile strength, hardness and shear strength of polyurea specimens were enhanced greatly with increasing the hard segment content.

Key words Aliphatic polyurea, Morphology, Hydrogen bonding, Mechanical properties