

扩链剂间苯二胺酰基化改性对聚脲性能的影响

宋 蔚¹ 郝敬梅² 邓 宇²

(1. 天津理工大学 自动化学院, 天津 300191; 2. 天津科技大学 化工学院, 天津 300222)

摘要: 用酰基化方法对二胺扩链剂间苯二胺进行了改性以解决聚脲反应高活性存在的问题。实验以间苯二胺为原料,在冰乙酸和磷酸条件下一步合成新型位阻型酰胺扩链剂二乙酰间苯二胺。并用红外光谱和核磁共振氢谱分析,对其结构进行了表征,确定了合成产物的化学结构。用改性前后的不同扩链剂与端氨基聚醚和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)通过二步溶液法合成聚脲,考察扩链剂酰基化改性对聚脲性能的影响。当用改性扩链剂代替原扩链剂合成聚脲时,其凝胶时间大大延长(从 13 s 延长至 1 min 5 s),且显示出较高的拉伸强度和断裂伸长率(分别由 30.4 MPa 和 13.9% 增加到 35.7 MPa 和 21.1%)。

关键词: 扩链剂; 酰基化; 聚脲; 凝胶时间

中图分类号: TQ316.3

引 言

聚脲是由异氰酸酯封端的预聚物与氨基化合物组份反应生成的高聚物。该反应由于引入了高活性端氨基聚醚和二胺扩链剂,不需要催化剂,反应速度极快^[1]。它的高反应活性使得在喷涂过程中很难得到光滑的涂层表面效果^[2]。胺与异氰酸酯反应生成脲,反应活性除受异氰酸酯的结构影响外,还主要受胺结构的影响。文献[3]曾报导对伯胺扩链剂氰乙基化改性成仲胺的方法降低反应活性,但降低程度不大。异氰酸酯同各种活泼氢化物的相对反应活性以酰胺基最小^[4]。为进一步降低反应活性,本文采用酰基化方法对二胺扩链剂间苯二胺进行改性,合成了全新的位阻型酰胺扩链剂二乙酰间苯二胺,并将它们与端氨基聚醚和 MDI 通过二步溶液法合成新型聚脲,研究改性的位阻型酰胺类扩链剂对合成聚脲性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)半预聚物,精制产品,烟台万华聚氨酯股份有限公司;端氨基聚醚

(D2000),工业级,扬州晨化科技集团有限公司,使用前在 100 °C 下真空干燥 3 h; N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津永大光明试剂开发中心;间苯二胺(*m*-PDA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;磷酸、冰乙酸,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂。

1.2 扩链剂酰基化改性与表征

1.2.1 二乙酰间苯二胺的合成

在装有搅拌器和 200 °C 温度计的 250 mL 的四口瓶中,先融化 *m*-PDA,然后控制温度在 80 °C 以下,在 30 min 内滴加完冰乙酸和磷酸的混合物。滴加完毕后加热回流,并控制温度。蒸馏出反应产生的水,再回流。反应结束,移出反应物,放置一段时间,洗涤,抽滤,充分干燥后,称重并计算产率。

1.2.2 红外光谱表征

将合成产物与 KBr 按质量比 1:100 放入研钵研细,然后压片,最后用 WQF-510 FT-IR 仪测红外光谱。测试条件:TGS 检测器,4 cm⁻¹分辨率,扫描 32 次,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。

1.2.3 核磁共振氢谱分析

采用 Varian Inova 500 MHz 核磁共振仪,以氘代水为溶剂,采用 $\Phi 5$ mm 样品管,谱宽为 11.99 kHz,65.536 K 数据点,驰豫延迟时间为 3 s。

1.3 聚脲的合成与表征

将 MDI 半预聚物溶解在 DMF 中($\omega = 0.4\%$),加入计量扩链剂的 DMF 溶液($\omega = 0.25\%$),并在室温下搅拌均匀,然后在 50~60 °C 下挥发溶剂并继

收稿日期: 2008-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(20676105)

第一作者: 女,1963 年生,副教授

E-mail: sw6301@sina.com

续反应 24~36 h, 最后在 80 °C /1 h、110 °C /3 h 条件下挥发溶剂并继续反应至恒重, 得到了分别用 *m*-PDA 和二乙酰间苯二胺扩链的聚脲试样^[5]。所有聚脲试样的 NCO 指数均为 1.05。

1.3.1 合成聚脲红外光谱表征

将小块聚脲试样溶解在 DMF 中 ($w = 0.01\%$), 将此溶液涂在 KBr 盐片上, 干燥后测红外光谱, 测试条件同前。

1.3.2 热分析

称取 15~20 mg 样品, 采用 NETZSCH DSC 204 差示扫描量热仪, 在 -120 °C 至 300 °C 范围内氮气氛下进行扫描测试, 升温速率为 10 °C /min。

1.3.3 凝胶时间测定

先称扩链剂, D2000, DMF, 然后将上述溶液用热水浴加热, 在 25 °C 放置 8 h 以上, 最后加 MDI 半预聚物, 立刻搅拌计时, 至混合物不再流动的时间即为凝胶时间^[4]。

1.3.4 力学性能

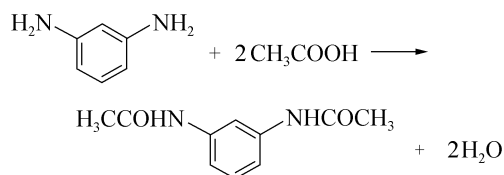
合成聚脲后, 将其液体产物平缓倒进预制玻璃板上, 冷却后, 放入烘箱, 烘制 4~6 h 后, 将制得的聚脲产品制成哑铃形状(国标规定), 用微机控制电子万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司)测定其拉伸强度。实验条件: 橡胶拉伸 GB/T 528—1998, 拉伸速率为 50 mm/min, 23 °C 下测定。

2 结果与讨论

2.1 扩链剂的定性分析

2.1.1 *m*-PDA 与醋酸的酰化反应

合成二乙酰间苯二胺的实验得出最优化的主要反应条件为醋酸和间苯二胺的物质的量比为 3.5:1, 反应温度为 130 °C, 反应时间为 6 h, 反应产率在 74% 左右。反应式如下



2.1.2 红外光谱

图 1 是产物的红外光谱图, 在 1654 cm^{-1} 左右处有很强的吸收峰, 对应 C=O 的伸缩振动为酰胺 I 带; 3293 cm^{-1} 为游离的 N—H 的伸缩振动, 3074

cm^{-1} 为形成氢键而缔合的 N—H 的伸缩振动, 均成单峰, 说明为仲酰胺; 1533 cm^{-1} 为 N—H 的弯曲振动, 强度大, 即酰胺 II 带; 1257 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动, 即酰胺 III 带。根据这些特征峰的存在, 证明样品具有仲酰胺的特征结构。

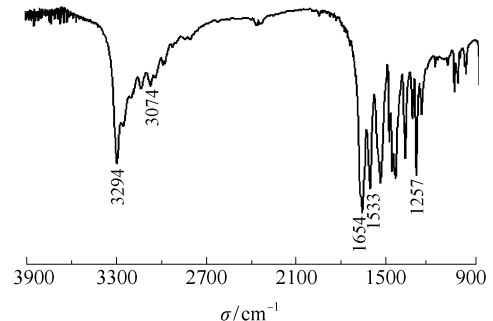


图 1 二乙酰间苯二胺红外谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of diacetyl *m*-phenylenediamine

2.1.3 核磁共振氢谱

图 2 为间苯二胺改性后的 ^1H 核磁共振谱图。

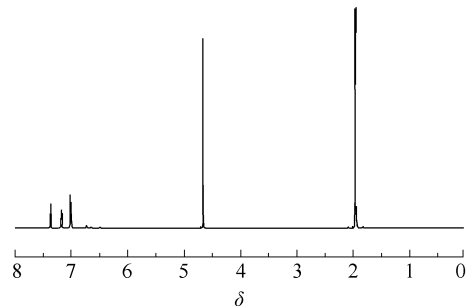
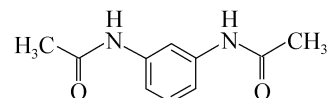


图 2 间苯二胺改性后的 ^1H 核磁共振谱图

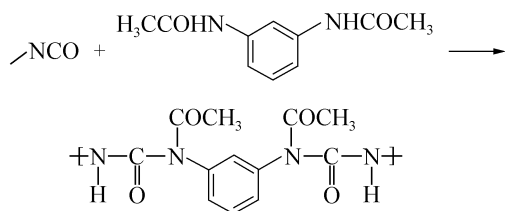
Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of diacetyl *m*-phenylenediamine

从图 2 可以看出间苯二胺酰基化改性后的质子共振吸收峰均出现。在化学位移 $\delta = 1.96$ 处 (s, 6H), 为乙酰基上两个甲基氢的吸收峰, 在 $\delta = 7.01$ 处 (m, 2H), $\delta = 7.16$ 处 (m, 1H), $\delta = 7.36$ 处 (s, 1H), 为苯环上的氢吸收峰, —NH— 的活泼氢峰与 D_2O 峰在 $\delta = 4.65$ 处重叠。 ^1H 核磁共振谱图分析的结果进一步证明, 间苯二胺酰基化改性产物为二乙酰间苯二胺, 其化学结构为



2.2 聚脲的性能表征

二乙酰间苯二胺与—RNCO 的反应如下



2.2.1 红外分析

图 3 是 *m*-PDA 反应生成芳香族聚脲的红外光谱图, 在 1650 cm^{-1} 处对应脲羰基的吸收峰; 而在 1512 cm^{-1} 处的谱带是 $\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}$ 的特征峰。根据这些特征峰的存在, 样品具有芳香族聚脲的特征结构^[6]。图 4 是二乙酰间苯二胺合成聚脲的红外光谱图, 在 1512 cm^{-1} 处的谱带出现了 $\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}$ 的特征峰, 所以可以断定新型扩链剂扩链生成了聚脲。

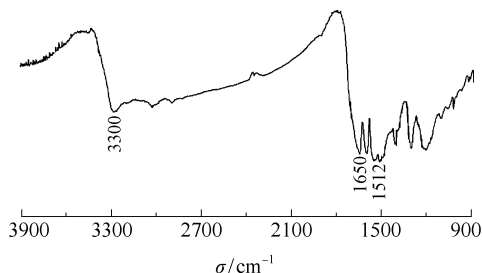


图 3 用间苯二胺合成聚脲的红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectrum of polyurea prepared with *m*-phenylenediamine

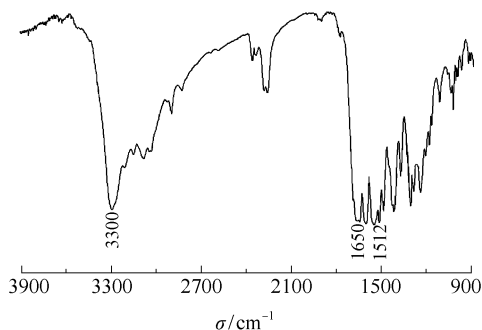


图 4 用二乙酰间苯二胺合成聚脲的红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectrum of polyurea prepared with diacetyl *m*-phenylenediamine

氢键是分子内质子给予体和质子接受体之间的静电作用力。在聚脲样品中存在多种质子给予体和质子接受体, 其中脲中的 $\text{N}-\text{H}$ 为质子给予体, 而分子中的脲羰基 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 或 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}-$ 以及醚氧基 $-\text{O}-$ 为质子接受体, 它们之间相互作用形成氢键。从图 3 和 4 中可以看到位于 3300 cm^{-1} 处的一个强的宽谱带, 此峰是氢键化 $\text{N}-$

H 的伸缩振动吸收^[6-7], 说明在两个聚脲体系中, 脲羰基上的 NH 很容易形成氢键。在脲 $\text{C}=\text{O}$ 吸收区 ($1630\sim 1690\text{ cm}^{-1}$), 观察到 1650 cm^{-1} 附近氢键缔合的羰基伸缩振动峰。

由于聚脲的氢键化程度强弱直接影响到其微观结构和力学性能, 因而要定量分析氢键化程度。 $\text{N}-\text{H}$ 区最完整地反映了聚脲中氢键的类型, 是氢键化分析最理想的谱区^[8]。但这个谱区中存在顺反异构造成的多重谱带、泛频谱带等难以分辨。与 $\text{N}-\text{H}$ 区相比, 羰基区要简单的多, 因此这里着重研究羰基吸收峰区域的谱图。在聚脲的羰基区域 ($1630\sim 1690\text{ cm}^{-1}$) 存在多重谱带, 对应于脲羰基形成氢键的不同状态^[9]。将图 5 中的脲羰基区进行自解卷积后得到 5~6 个峰, 用最小二乘法对羰基区曲线进行拟合分峰, 分峰的结果见表 1。

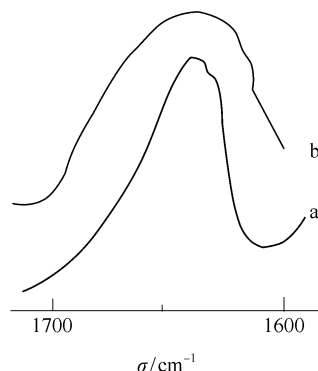


图 5 间苯二胺(a)、二乙酰间苯二胺(b)扩链的聚脲羰基区红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of the carbonyl region for polyureas prepared with *m*-phenylenediamine(a) and diacetyl *m*-phenylenediamine(b)

表 1 聚脲的 FT-IR 羰基区峰的归属与分析结果

Table 1 Assignment of absorption bands in carbonyl region and FT-IR analysis of polyureas by least square-curve fitting

氢键类型	σ/cm^{-1}		$\omega/\%$	
	<i>m</i> -PDA	二乙酰间苯二胺	<i>m</i> -PDA	二乙酰间苯二胺
Ordered-I	1633	1628	49.8	51.3
Ordered-II	1647	1643	16.7	8.7
Disordered	—	1654	—	19.8
Free	1661	1663	18.3	7.8
	1678	1676	9.4	6.4
	1683	1684	5.8	6.0
X_o^{UA}			64.2	54.2
$X_{\text{diso}}^{\text{UA}}$			13.9	20.4
X_b^{UA}			78.1	74.6

表 1 结果指出,二乙酰间苯二胺扩链的聚脲具有较低的氢键化程度,其中较不完善氢键化的脲羰基的含量高于 *m*-PDA 扩链的聚脲,而较完善氢键化的脲羰基的含量较低,说明二乙酰间苯二胺扩链的聚脲软段和硬段的相混合程度比较好。

2.2.2 热分析

DSC 扫描结果见图 6,新扩链剂二乙酰间苯二胺,在结构上两个—COCH₃ 取代了原结构上的活泼 H 原子,扩链的聚脲 $T_{g(\text{mid})} = -33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高于间苯二胺扩链的聚脲 $T_{g(\text{mid})} = -52.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。高分子的构象重排来源于分子内的主链单键的内旋转^[10],当主链上引入空间位阻大的取代基,链上可发生内旋转的单键比例相对减少,使 T_g 升高。从 T_g 的变化范围看, ΔT_g 由 8.5 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 13.5 $^{\circ}\text{C}$ 。说明在二乙酰间苯二胺扩链的聚脲中软硬段的相界面变宽,即软段和硬段的相混合程度较高,和 T_g 向较高温方向位移的结果一致^[9],也与 FT-IR 测得的羰基较完善氢键化程度降低的结果吻合。

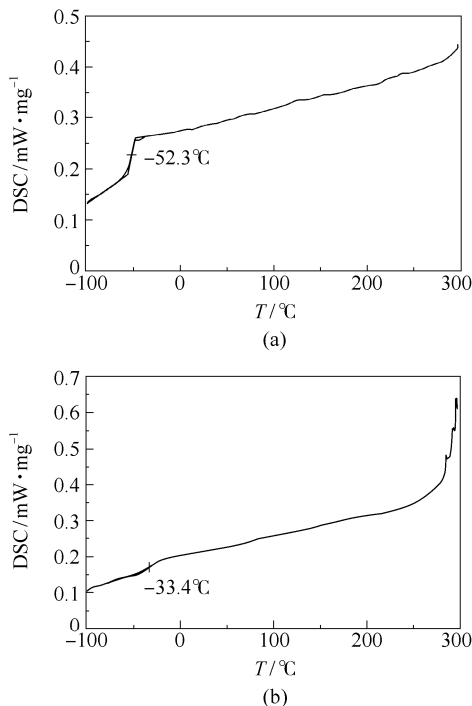


图 6 间苯二胺(a)、二乙酰间苯二胺(b)扩链聚脲的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves for polyurea prepared with *m*-phenylenediamine(a) and diacetyl *m*-phenylenediamine(b)

2.2.3 对凝胶时间的影响

扩链剂的种类不同,其活性也有很大区别,扩链剂的活性与整个二胺的分子结构等因素有一定的

关系,选择适当的扩链剂可以控制凝胶时间。

按照物质的量比计算药品用量,在相同条件下测试凝胶时间。当 $n(\text{MDI 半}):n(\text{D2000}):n(\text{扩链剂}) = 1.05:0.39:0.61$ 时,*m*-PDA 扩链聚脲体系的凝胶时间为 13 s,而用二乙酰间苯二胺扩链的聚脲凝胶时间为 1 min 5 s。上述结果表明,在 *m*-PDA 中,虽然苯环存在一定的位阻效应,但苯环具有吸电子的共轭作用,胺基上的 H⁺ 活性还是很大,而改性的新扩链剂二乙酰间苯二胺,在结构上两个—COCH₃ 取代了原结构上的 2 个活泼 H 原子,本身活性降低,再有 2 个—COCH₃ 的存在产生较大空间位阻效应,也使反应活性降低,从而延长了反应时间。

2.2.4 力学性能分析

表 2 列出了用两种扩链剂制备的聚脲力学性能,其中断裂强度差异不大,但二乙酰间苯二胺扩链的聚脲的拉伸强度和断裂伸长率要高于 *m*-PDA 扩链的聚脲。二乙酰间苯二胺扩链的聚脲具有较低的氢键化程度,聚脲中软段和硬段的相混合程度较高,导致其具有较高的拉伸强度和断裂伸长率。

表 2 力学性能测定结果

Table 2 Mechanical properties

扩链剂	拉伸强度/MPa	断裂强度/MPa	断裂伸长/%
<i>m</i> -PDA	30.4	69.2	13.9
二乙酰间苯二胺	35.7	68.8	21.1

由以上分析可知,用二乙酰间苯二胺代替 *m*-PDA 可大大降低合成聚脲的反应速率,且不显著降低合成聚脲的力学性能,故是一类新型的合成聚脲的二元位阻型酰胺扩链剂。

3 结论

(1) 通过酰基化方法将 *m*-PDA 与冰乙酸反应生成了新型位阻型酰胺扩链剂,对产品进行红外、核磁共振氢谱分析,断定产物就是二乙酰间苯二胺。

(2) 将位阻型酰胺扩链剂二乙酰间苯二胺代替 *m*-PDA 合成的聚脲,反应活性降低,从而延长了凝胶时间,扩链的聚脲软段和硬段的相容性好,显示出较高的拉伸强度和断裂伸长率。

参考文献:

- [1] 浦鸿汀,刘泰,杨正龙,等. 聚脲的合成与应用[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(7):1-5.
- [2] 陈旭东,刘林,汪加胜. 喷涂聚脲弹性体的凝胶时间研

- 究[J]. 弹性体, 2005, 15(5): 15-18.
- [3] 杨娟, 王贵友, 胡春圃. 改性二胺合成新型脂肪族聚脲弹性体[J]. 华东理工大学学报, 2003, 29(5): 480-483.
- [4] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 76-77.
- [5] 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.
- [6] 刘俭仔, 潘肇琦, 皋云. 硬段含量对嵌段聚脲结构与性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2006, 32(10): 1187-1191.
- [7] Chen L, Yu X H, Yang C Z. Novel sulphonated polysiloxane polyurea-urethane ionomers [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 1996, 14(4): 295-303.
- [8] 张俐娜, 薛奇, 莫志深, 等. 高分子物理近代研究方法[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2006: 103-105.
- [9] 罗宁, 王得宁, 应圣康. 聚醚型聚氨酯脲的氢键研究[J]. 高分子通报, 1998(3): 37-43.
- [10] 刘凤崎, 汤心颐. 高分子物理[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 187-196.

Influence of the acetylating chain extender *m*-phenylenediamine on the properties of polyurea

SONG Wei¹ HAO JingMei² DENG Yu²

(1. School of Automation, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191;

2. School of Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Amine chain extenders have been modified by acetylation in order to decrease their activity in the synthesis of polyurea. A new chain extender, *N,N'*-diacetyl *m*-phenylenediamine was obtained by acetylation of *m*-phenylenediamine with acetic acid and phosphoric acid, and characterized by FTIR and ¹H-NMR spectroscopies. Polyurea was synthesized using 4,4'-diphenyl diisocyanate and amine-terminated poly (oxypropylene) with two different chain extenders. The effects of the different chain extenders on the characteristics of the polyurea were studied. The gel time was prolonged (from 13 s to 1 min 5 s) when the new chain extenders were used to synthesize polyurea, and the tensile strength and residual elongation were also greatly increased (from 30.4 MPa and 13.9% to 35.7 MPa and 21.1%, respectively).

Key words: chain extender; acetylation; polyurea; gel time