

# 聚脲的制备及性能研究

房 鑫<sup>1</sup> 徐英男<sup>2</sup> 侯传金<sup>1</sup> 刘彦军<sup>1\*</sup>

(1.大连工业大学轻工与化学工程学院,大连 116034;

2.大连氟瑞普新材料有限公司,大连 116000)

**摘 要** 利用异氰酸酯和聚醚氨通过快速混合生成聚脲,具有工艺环保、性能稳定的优点。考察了聚醚氨种类和聚醚氨配比对聚脲固化速度和性能的影响,并对黏度和力学性能进行测试。通过红外光谱、扫描电镜、热重和电化学工作站(EIS、Tafel)等方法对聚脲形貌结构进行表征和对耐腐蚀性能进行测试。结果表明:当以聚醚氨(重均分子量 $M_w=2000$ )、聚醚多元胺( $M_w=5000$ )、环氧树脂固化剂( $M_w=400$ )、二乙基甲苯二胺( $M_w=100$ )和 $N,N$ -二烷基氨基二胺( $M_w=6200$ )为原料、质量比为 $2.6:1.4:2:1.8:2.2$ 时得到的聚脲固化速度最快、热稳定性良好、成膜连续外观光亮、硬度大于邵氏硬度 50D、拉伸强度大于 20MPa、断裂伸长率大于 245%、撕裂强度大于 20/(kN·m)、涂覆聚脲的板具有优良的耐腐蚀性。

**关键词** 聚脲,快速固化,异氰酸酯,聚醚氨

## Preparation and performance characterization of polyurea

Fang Xin<sup>1</sup> Xu Yingnan<sup>2</sup> Hou Chuanjin<sup>1</sup> Liu Yanjun<sup>1</sup>

(1.School of Light Industry and Chemical Engineering,Dalian Polytechnic University,  
Dalian 116034;2.Research and Development Department,Dalian Fluripu New Material Co.,Ltd.,  
Dalian 116000)

**Abstract** Using isocyanate and polyurethane to produce polyurethane by rapid mixing has the advantages of environmental protection and stable performance.The effects of the type of polyurethane and the ratio of polyurethane on curing speed and properties of polyurethane,as well as the determination of viscosity and mechanical properties were investigated.The morphological structure and corrosion resistance of polyurea were tested by FT-IR,SEM,TGA,electrochemical workstation (EIS,Tafel).The results showed that,When polyether ammonia ( $M_w=2000$ ),polyether polyamine ( $M_w=5000$ ),epoxy resin curing agent ( $M_w=400$ ),diethyl toluene diamine ( $M_w=100$ ), $N,N$ -dialkyl methyl diamine ( $M_w=6200$ ) used as raw materials,the curing speed of polyurea obtained by the mass ratio of  $2.6:1.4:2:1.8:2.2$  was the fastest,the thermal stability was good,film forming continuous appearance was bright,the hardness was greater than shaoshi 50D,the tensile strength was greater than 20MPa,breaking elongation was greater than 245%,and tearing strength was greater than 20/(kN·m).The plate coated with polyurea had excellent corrosion resistance.

**Key words** polyurea,rapid curing,isocyanate,polyether ammonia

聚脲(PUA)是国外近 20 年来兴起的一种新型环保材料<sup>[1-5]</sup>。是由异氰酸酯(A 组分)与氨基化合物(B 组分)在 8s~2min 内迅速反应生成的一类化合物<sup>[6-9]</sup>。异氰酸酯(A 组分)可由单体、聚合物、异氰酸酯的衍生物、预聚物和半预聚物来充当;氨基化合物(B 组分)可为芳香族和脂肪族两类端氨基聚

醚<sup>[10-14]</sup>。聚脲的生成有固化速度快,操作工艺简单,可方便地在立面、曲面喷涂十几毫米而不流挂且不受施工温度和湿度影响的优势<sup>[15-19]</sup>,以及优异的拉伸强度、伸长率、柔韧性、耐磨性、抗冲击性和防腐性等理化性能,在高速耐磨设备、桥梁防护、隧道防水、管道防腐和海洋防腐等领域获得越来越广泛的

基金项目:国家自然科学基金(21403022);辽宁省高等学校基本科研项目(2017J027)

作者简介:房鑫(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子精细化学品的合成与应用。

联系人:刘彦军(1965-),男,教授。

应用<sup>[20-22]</sup>。

本课题组所制备的聚脲弹性体涂层可在-45~120℃下长期使用,固化速度快、强度高、耐热性可达200℃(能承受180℃短时间热冲击),具有耐候性、耐老化性好,优异的物理性能以及良好的防腐功能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

4,4-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI,化学纯),上海优量化工科技有限公司;聚丙二醇(PPG,重均分子量 $M_w=2000$ ,分析纯)、环氧树脂固化剂( $M_w=400$ ,化学纯),南通新宝源化工有限公司;二乙基甲苯二胺(DETDA, $M_w=100$ ,分析纯),江苏维科特瑞化工有限公司;聚醚氨( $M_w=2000$ ,分析纯),济南万多鑫化工有限公司;聚醚多元胺( $M_w=5000$ ,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司; $N,N$ -二烷基氨基二胺( $M_w=6200$ ,分析纯),天津市光复精细化工研究所;乙酸乙酯、无水乙醇,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水、脱脂剂,自制。

### 1.2 聚脲的合成与制备

#### 1.2.1 异氰酸酯(A组分)的制备

取140g聚丙二醇(重均分子量 $M_w=2000$ )于干燥的三口烧瓶中,升温至120℃真空脱水4h,然后降温至40℃后,向其中投入与聚丙二醇质量比为14:1的4,4-二苯甲烷二异氰酸酯,氮气保护下充分搅拌加热至120℃,反应4h。反应时间结束后,待体系降至45℃时收集,即得异氰酸酯(A组分)。

#### 1.2.2 氨基化合物(B组分)的制备

取26g聚醚氨( $M_w=2000$ )于干燥的三口烧瓶中,向其中投入与聚醚氨( $M_w=2000$ )质量比为2.6:1.4:2:1.8:2.2的聚醚多元胺( $M_w=5000$ )、环氧树脂固化剂( $M_w=400$ )、二乙基甲苯二胺( $M_w=100$ )、 $N,N$ -二烷基氨基二胺( $M_w=6200$ ),充分搅拌加热至85℃,反应1h即得氨基化合物(B组分)。

#### 1.2.3 基材表面的处理

本实验设计以JIS G3302—94镀锌板为基板,将镀锌板在脱脂剂中常温超声清洗30min后,取出用去离子水反复冲洗3次,75℃干燥后备用。

#### 1.2.4 聚脲的制备

本实验喷涂设备采用高压无气喷涂机(H20/35型,美国GUSMER公司)以及喷枪(GX-7型,美国GUSMER公司)进行快速喷涂基板成膜制备聚脲试样。具体如下:将异氰酸酯(A组分)、氨基化合物

(B组分)分别注入A组分(ISO)、B组分(RES)物料储槽中,之后加热至70℃,选定喷枪压力80kPa,调设定A、B物料输出的体积比为1:1,进行喷涂,基板形成一层约为2mm的聚脲薄膜。

### 1.3 表征与测试

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum Two型,北京恒奥德科技有限公司)对镀锌板表面喷涂成膜的聚脲进行表征;利用热重分析仪(TG, TG-STD A型,大连中汇达仪器公司)对镀锌板表面喷涂成膜的聚脲进行结构分析;采用扫描电子显微镜(SEM, SM-6490LV型,日本JEOL公司)分析镀锌板表面喷涂成膜的聚脲形貌,加速电压15kV。

通过电化学实验测试评价喷涂聚脲后镀锌板的抗腐蚀性能,使用电化学工作站(CHI660D型)进行室温测试,采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为喷涂聚脲的镀锌基板,腐蚀介质为3.5%(质量分数)NaCl水溶液, Tafel极化曲线的动电位扫描速度为0.001V/s; EIS交流阻抗的测试频率范围为0.1~10<sup>6</sup>Hz,测试暴露面积约1cm<sup>2</sup>,所得数据由Versa Studio、Oring-in 8等软件进行处理。

将聚脲样品由分析天平称量后在磨耗仪(JM-IV型,济南泰昌仪器有限公司)上做负重1000g,转速为70r/min的摩擦测试,记录测试前后的质量差,考察聚脲样品的耐摩擦性;采用电子万能试验机(CMT4204型,深圳市新三思材料检测有限公司)对聚脲样品进行力学性能测定,5kN传器,拉伸速度为500mm/min,试样长120mm、宽4mm、厚2mm左右,夹距为20mm;拉伸强度及断裂伸长率按GB/T 528—1998进行测定;撕裂强度按GB/T 529—1999进行测定;邵氏硬度按GB/T 531—1992,采用邵氏硬度计(LX-D型,上海六菱仪器厂)进行测定;以上数据均取5次测试的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图1为聚脲样品的FT-IR谱图。由图可知,2930和2877cm<sup>-1</sup>处出现脂肪族C—H伸缩振动;1728cm<sup>-1</sup>处出现C=C和C=O共轭的C=O伸缩振动,表明有酯基产生;酯基的吸收峰在1657和1150cm<sup>-1</sup>处出现脂肪醚(C—O—C)键的伸缩振动,从而证明发生了酯化反应;伯氨的N—H变形振动位于1542cm<sup>-1</sup>,伯氨的C—N伸缩振动位于

$1016\text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha, \beta$  烯酸酯基的吸收峰位于  $1728\text{cm}^{-1}$ 。因此,反应得到的聚脲具有较强的耐磨性、耐化学性和高弹性。聚脲内部各分子间以强有力的共价键结合。

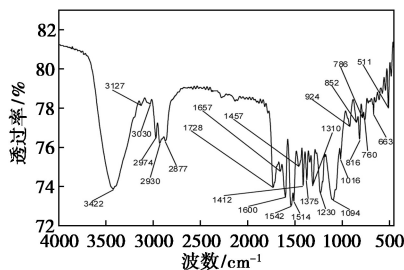


图1 聚脲样品的 FT-IR 谱图

## 2.2 TG 分析

对聚脲样品进行 TG 分析,结果见图 2。

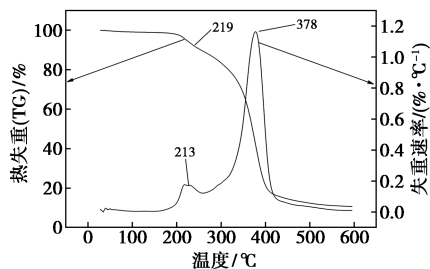


图2 聚脲样品的 TG 曲线图

由图可知,  $172\sim 218^{\circ}\text{C}$  时,有  $0.5\%$  的质量损失,这是由少量水分挥发造成的;在  $218\sim 258^{\circ}\text{C}$  之间,聚脲样品的质量损失较少,质量损失  $0.8\%$  时的温度为  $285^{\circ}\text{C}$ ,说明聚脲样品在  $150^{\circ}\text{C}$  固化后仍然保持性能稳定且可以耐  $285^{\circ}\text{C}$  的高温;  $342\sim 532^{\circ}\text{C}$  时,热失重曲线陡然下降,质量损失达到最大,主要是由于聚脲分子骨架断裂造成的。因此,制备的聚脲具有良好的热稳定性。

## 2.3 SEM 分析

图 3 为喷涂聚脲薄膜前后镀锌板的 SEM 图。由图可知,喷涂前镀锌板表面比较凹凸不平且不光滑,而喷涂后镀锌板表面形成一层均匀连续致密的膜。

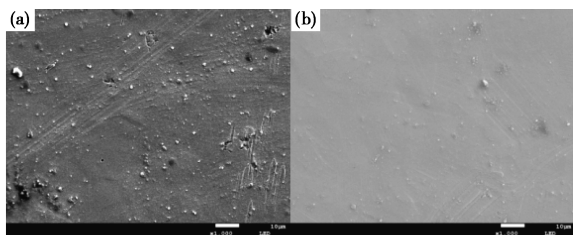


图3 喷涂聚脲薄膜前后镀锌板的 SEM 图( $\times 1000$ )

[(a)喷涂前;(b)喷涂后]

## 2.4 电化学分析

喷涂聚脲薄膜前后镀锌板的 Tafel 曲线见图 4。由图可知,喷涂前样品的腐蚀电流最大,自腐蚀电位最低为  $-0.69\text{V}$ ;喷涂后样品的腐蚀电流最小,自腐蚀电位最高为  $-0.64\text{V}$ 。说明涂覆聚脲的镀锌板自腐蚀电位高,防腐性能好。

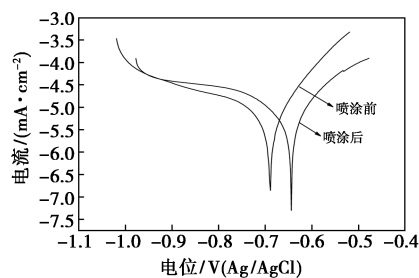


图4 喷涂聚脲薄膜前后镀锌板的 Tafel 曲线图

喷涂聚脲薄膜前后镀锌板的 EIS 图见图 5。由图可知,喷涂前样品的半径远远小于喷涂后。交流阻抗的半径越大,说明防腐性能越好,因此涂覆了聚脲的镀锌板防腐性能远远优于空白镀锌板。

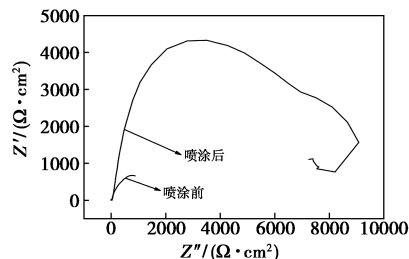


图5 涂聚脲薄膜前后镀锌板的 EIS 图

## 2.5 耐磨擦性分析

聚脲的耐磨擦性能测试结果见表 1。由表可知,聚脲样品在不同摩擦次数下的损失质量都极少,表明本实验生产的聚脲分子结构稳定,具备了较高的摩擦性能,具有较好的耐磨擦性。

表1 聚脲的耐磨擦性能

摩擦次数	500	1000	1500	2000	2500	3000
损耗质量/g	0.0125	0.0236	0.0389	0.0476	0.0496	0.0552

## 2.6 力学性能分析

聚脲的力学性能测试结果见表 2。由表可知,聚脲样品的拉伸强度均大于  $20\text{MPa}$ ,撕裂强度都大于  $70\text{kN/m}$ ,硬度均大于  $50\text{D}$ ,断裂伸长率也都大于  $245\%$ ;说明本实验研究的聚脲具有较好的抗冲击、抗撕裂性能和硬度。

表 2 聚脲的力学性能

编号	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	撕裂强度/ (kN·m <sup>-1</sup> )	邵氏硬度/ D
1	24	248	75	50
2	24	245	72	55
3	23	250	75	52
4	25	247	73	50
5	26	252	74	51

### 3 结论

实验研究发现:聚醚氨:聚醚多元胺:环氧树脂固化剂:二乙基甲苯二胺:*N,N*-二烷基甲基二胺=2.6:1.4:2:1.8:2.2时,得到的聚脲固化速度最快,耐温性、耐腐蚀性良好,且成膜外观光亮、细腻,测得硬度大于 50D,拉伸强度大于 20MPa,断裂伸长率大于 245%,撕裂强度大于 70kN/m。

### 参考文献

- [1] Li Lei, Zhang Aijuan, Yu Jianhui, et al. One-step preparation of hierarchically porous polyureas: simultaneous foaming and hyper-crosslinking[J]. *Polymer*, 2017, 108: 332-338.
- [2] Li N, Ye G, Wang X G. Hollow microspheres of amphiphilic azo homopolymers self-assembly and photoinduced deformation behavior[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(16): 4757-4759.
- [3] 张燕, 邓智平, 刘朝辉, 等. 喷涂聚脲弹性体在军事永久工程防腐中的应用[J]. *表面技术*, 2012, (4): 110-112.
- [4] Sui Yaguang, Zhang Dezhi, Tang Shiyang, et al. Theoretical analysis of a reactive reinforcement method for cylindrical explosion-containment vessels[J]. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 2015, 137(1): 6-11.
- [5] Shukla P G, Jagtap S B, Biradar S C, et al. Preparation and characterization of microcapsules containing industrially important reactive water-soluble polyamine[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2016, 294(12): 2039-2050.
- [6] Huang T C, Yeh L C, Lai G H, et al. Electroactive polyurea/CNT composite-based electrode for detection of vitamin C[J]. *Express Polymer Letters*, 2016, 10(6): 450-461.
- [7] Wazarkar K, Kathalewar M, Sabnis A. High performance polyurea coatings based on cardanol[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 106: 96-110.
- [8] Hannes Alex, Patrick Loos, Todor Baramov, et al. Polymer

encapsulated cobalt based catalysts (Co EnCatTM) for selective continuous hydrogenation of 1-iodo-4-nitrobenzene[J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(16): 3210-3217.

- [9] 林鹏, 孟令辉, 黄玉东, 等. 聚脲多孔材料的制备及性能研究[J]. *化学与粘合*, 2016(6): 402-404, 423.
- [10] 胡兴兰, 刘会成, 王新征. 无溶剂聚脲涂料的设计与研究[J]. *涂料工业*, 2015, 45(10): 21-24.
- [11] 陆少锋, 申天伟, 宋庆文, 等. 柔性聚脲壳体微胶囊相变材料的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(8): 75-77.
- [12] Shen Zujian, Geng Fei, Fan Xinxin, et al. Effect of preparation process on elevated temperature tribological properties of composite polyurea grease[J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2016, 68(5): 611-616.
- [13] Lu Shaofeng, Shen Tianwei, Xing Jianwei, et al. Preparation, characterization, and thermal stability of double-composition shell microencapsulated phase change material by interfacial polymerization[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(10): 2061-2067.
- [14] Grujicic M, Ramaswami S, Snipes J S, et al. Experimental and computational investigations of the potential improvement in helmet blast-protection through the use of a polyurea-based external coating[J]. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, 2016, 12(1): 33-72.
- [15] 贾海艳. 高速铁路桥面聚脲防水层的病害分析与防治[J]. *四川建材*, 2016, 42(2): 192-194.
- [16] 陈聪, 徐铁凡. 聚脲防水涂层在大型沉管工程中的应用[J]. *中国港湾建设*, 2016, 36(7): 18-20.
- [17] 王娜, 叶梦醒, 王廖阳, 等. 聚脲涂饰剂在棉织物中的应用[J]. *印染*, 2017(18): 28-30.
- [18] 夏宏伟, 魏宇宸. 聚脲在水工混凝土表面修补施工中的应用[J]. *黑龙江水利科技*, 2018, 46(4): 198-200.
- [19] Mott P H, Giller C B, Fragiadakis D, et al. Deformation of polyurea: where does the energy go? [J]. *Polymer*, 2016, 105(10): 227-233.
- [20] Samulionis V, Svirskas Š, Banys J, et al. Ultrasonic and dielectric studies of polyurea elastomer composites with inorganic nanoparticles[J]. *Ferroelectrics*, 2015, 479(1): 67-75.
- [21] Ichiura H, Yamamoto K, Ohtani Y. Polyurea films prepared by interfacial polymerization on a paper surface: sustained release of *N,N*-diethyl-3-methylbenzamide[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(10): 2621-2632.
- [22] 张姚, 赵迪, 焦鑫, 等. 以聚脲为囊壁薄荷素油微胶囊的制备及表征[J]. *高分子学报*, 2016(1): 46-52.

收稿日期: 2018-08-26

修稿日期: 2018-10-19