

异氰酸酯对潜固化单组分聚脲性能的影响

王 娜¹ 李炳奇² 陈 芝¹ 宋禹泉¹ 张 均¹ 姜志国^{1*}

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029;2.中国水利水电科学研究院,北京 100038)

摘 要 采用甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、液化二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)制备单组分聚脲。通过红外光谱(FT-IR)、耐热性能、吸水率力学性能、表干时间和实干时间等测试,研究了异氰酸酯种类对单组分聚脲结构与性能的影响。结果表明:液化 MDI 型和 TDI 型单组分聚脲耐热性能较好,固化速度较快;HMDI 型和 IPDI 型单组分聚脲的力学性能较好,吸水率较低。

关键词 异氰酸酯,单组分,聚脲,潜固化,噁唑烷

中图分类号 TQ323.8

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0181-03

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.041

Influences of isocyanate on property of latent curing one-component polyurea

Wang Na¹ Li Bingqi² Chen Zhi¹ Song Yvquan¹ Zhang Jun¹ Jiang Zhiguo¹

(1.College of Materials Science and Engineering,Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;2.China Institute of Water Resources and Hydropower Research,Beijing 100038)

Abstract Four kinds of one-component polyurea were prepared with toluene diisocyanate (TDI), dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI),liquefied diphenylmethane diisocyanate (MDI) and isophorone diisocyanate (IPDI).The effect of isocyanate types on the structure and performance of one-component polyurea was evaluated through infrared spectroscopy, surface drying time, drying time, mechanical properties, water absorption, and thermogravimetric analysis test.The results showed that one-component polyurea based on liquefied MDI and TDI had better heat resistance and faster curing speed;one-component polyurea based on HMDI and IPDI had better mechanical properties and lower water absorption rate.

Key words isocyanate,one-component,polyurea,latent curing,oxazolidine

单组分聚脲具有施工简便、易操作的优点,且具有较高的耐磨性、良好的防渗效果、较低的吸水率及优异的力学性能,在建筑和水利工程的防水防渗方面应用广泛^[1-2]。

传统的单组分聚脲的成膜机理是湿固化,但在反应过程中有 CO₂ 生成,涂膜过程中极易产生气泡,影响单组分聚脲性能^[3-4]。潜固化单组分聚脲的成膜机理是潜固化剂先于 NCO 与空气中的水反应生成氨基,氨基再与预聚体的 NCO 基团反应固化,能够有效避免气泡的产生,是工程应用前景更为广阔的一种防水防渗材料^[5]。影响潜固化单组分聚脲性能的因素有很多,如异氰酸酯结构、硬段含量、NCO 含量等。异氰酸酯是制备聚脲和聚氨酯的主要原料,其化学结构对材料的结构性能有着重要的影响^[6],然而有关异氰酸酯类型对潜固化单组分聚

脲的研究报道相对较少。

本研究分别以甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、液化二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段,聚四氢呋喃二醇(PTMG)为软段,噁唑烷为潜固化剂,采用预聚体法制备了 4 种异氰酸酯型单组分聚脲,并讨论了异氰酸酯种类对其固化时间、力学性能、吸水率和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

甲苯二异氰酸酯(TDI,工业级),巴斯夫股份公司;二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI,工业级)、液化二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,工业级),烟台万华有限公司;异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业级),德

作者简介:王娜(1993-),女,硕士研究生,主要从事聚脲材料的研究。

联系人:姜志国(1965-),男,博士,副教授,主要从事聚氨酯基功能高分子材料研究与应用开发,研究领域涉及隔热、导热、阻燃、导电、阻尼、减震、隔音降噪、透光和极限环境适用材料。

国拜耳公司;聚四氢呋喃二醇(PTMG,数均分子量 $M_n=1000$,工业级),三菱重工有限公司;潜固化剂(BHD-17H4,噁唑烷类, $f=4$)、流平剂(BHD-17X47)、消泡剂(BHD-17L25),均为工业级,北京北化工程技术有限公司。

红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 8700 型),美国尼高力公司;同步热分析仪(TG/DTG, TGA/DSC-1 型),梅特勒托利多集团;电子天平(FA2204 型),上海浦春计量仪器有限公司;水含量测试仪(WS-2 型),山东淄博三泵科森有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-III 型),郑州长城科工贸有限公司;邵氏硬度计(LX-A 型),乐清市艾德堡仪器有限公司;材料万能试验机(XWW-20A 型),承德金建检测设备有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 单组分聚脲的制备

定量称量 PTMG1000,加入三口烧瓶,在搅拌下加热至 $110\sim 120^\circ\text{C}$,在真空度为 -0.095MPa 以下脱水,测试水分小于 0.05% 时停止脱水,降温至 50°C ,匀速搅拌并加入定量异氰酸酯,升温至 85°C 反应 3h 后,定量加入潜固化剂、流平剂和消泡剂,真空脱泡 40min 后出料,得到单组分聚脲,密封保存。4 种不同异氰酸酯型的单组分聚脲 NCO 含量为 6% ,R 值为 1。

1.2.2 单组分聚脲膜的制备

将单组分聚脲均匀涂刷在聚四氟乙烯板上,膜厚控制在 1mm 左右,实干后放入 70°C 的烘箱 24h。

1.3 结构与性能测试

FT-IR 测试扫描范围 $4500\sim 300\text{cm}^{-1}$,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描次数为 32 次;TG 分析条件: N_2 氛围,测试温度为 $30\sim 700^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;拉伸强度、断裂伸长率参照 GB/T 16777—2008 标准进行测试,拉伸速度 $50\text{mm}/\text{min}$,温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$;硬度参照 GB/T 23446—2009 标准,测试温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$;吸水率参照 GB/T 23446—2009,室温条件下将样品在蒸馏水中浸泡 7d,通过称重浸泡前后样品质量计算得到样品吸水率;表干时间参照 GB/T 23446—2009 标准,采用指触法,10min 观察一次,记录聚脲从开始涂膜到不流动的时间,即为表干时间,实干时间为每 30min 观察一次,记录聚脲从开始涂膜到能够从模具上完整取下所用的时间。

2 结果与讨论

2.1 表干时间和实干时间分析

表干时间和实干时间是衡量单组分聚脲施工工

艺的重要指标,由不同异氰酸酯制备的单组分聚脲的涂膜情况、表干时间和实干时间见表 1。

表 1 单组分聚脲的表干时间和实干时间

异氰酸酯种类	TDI	HMDI	MDI	IPDI
涂膜情况	表面光滑 密实	表面光滑 密实	表面有 大量气泡	表面光滑 密实
表干时间/min	140	150	120	180
实干时间/min	1020	1140	900	1440

由表 1 可见,由 MDI 制备的单组分聚脲涂膜的表面有大量气泡产生,而其他 3 种异氰酸酯制备的单组分聚脲膜表面光滑密实,MDI 的反应活性较大,单组分聚脲与空气接触后,部分 NCO 直接与空气中的水反应生成脲键和 CO_2 气体,因而涂膜产生气泡。涂膜后,固化速度与异氰酸酯中的 NCO 基团与羟基和氨基的反应活性有关,异氰酸酯的反应活性越大,固化速度越快,表干时间和实干时间越短。从单组分聚脲涂膜的表干时间和实干时间可以看出,异氰酸酯的活性大小顺序为 $\text{MDI}>\text{TDI}>\text{HMDI}>\text{IPDI}$ 。

2.2 FT-IR 分析

图 1 为 4 种不同异氰酸酯型单组分聚脲固化后的 FT-IR 谱图。由图可见,在 $2280\sim 2240\text{cm}^{-1}$ 范围内,没有明显的 NCO 基团伸缩振动产生的特征吸收峰,表明 NCO 基团已反应。此外, 3300cm^{-1} 、 1703cm^{-1} 、 1532cm^{-1} 和 1104cm^{-1} 分别对应于聚脲的 N—H、C=O、C—N 和 C—O—C 伸缩振动峰,表明合成了聚脲。

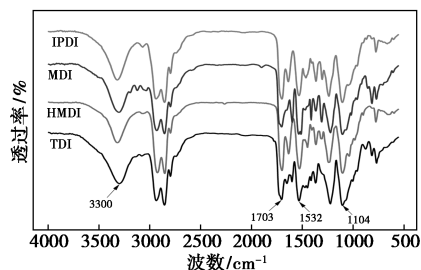


图 1 4 种不同异氰酸酯型单组分聚脲固化后的 FT-IR 谱图

此外, N—H 和 C=O 吸收峰位置可以表征聚脲的氢键化程度。没有被氢键化的 N—H 和 C=O 分别处于 3320cm^{-1} 和 1670cm^{-1} 处,从图中还可以看出,这两个位置的吸收峰发生偏移,表明 N—H 和 C=O 被氢键化。氢键化程度越高,波数偏移越多,分子间作用力越强^[7-8]。

2.3 力学性能分析

力学性能是衡量单组分使用性能的重要指标,不同异氰酸酯制备的单组分聚脲膜的拉伸强度、断裂伸长率和硬度见表 2。

表 2 单组分聚脲膜的力学性能

异氰酸酯种类	TDI	HMDI	MDI	IPDI
拉伸强度/MPa	21.93	25.43	12.31	22.93
断裂伸长率/%	233	175	275	250
硬度/邵 A	78	85	87	80

从表 2 可以看出,4 种不同异氰酸酯型单组分聚脲的力学性能具有一定的差异,拉伸强度大小顺序为 HMDI 型>IPDI 型>TDI 型>MDI;断裂伸长率大小顺序为 MDI 型>IPDI 型>TDI 型>HMDI 型;而硬度大小顺序为 MDI 型>HMDI 型>IPDI 型>TDI 型。

这是因为在制备过程中由 MDI 制得的单组分聚脲膜产生了大量气泡,对拉伸强度和断裂伸长率的测定有一定的影响。HMDI 结构规整,含有两个对称的六元环,减小了氨基甲酸酯和脲键中氨基的空间位阻,易形成氢键,且六元环结构提高了聚脲分子链的刚性,因而拉伸强度和硬度较高。IPDI 分子结构对称性差,单组分聚脲分子链由于氨基与甲基空间位阻作用,导致拉伸强度和硬度较小,但其柔性较好,断裂伸长率较高。而 TDI 虽然分子中含有苯环,但其分子量较小,硬段含量相比最低,导致拉伸强度和硬度较低。

2.4 吸水率分析

为研究异氰酸酯种类对单组分聚脲吸水率的影响,本实验测定了 4 种异氰酸酯型单组分聚脲 7d 的吸水率,结果见图 2。

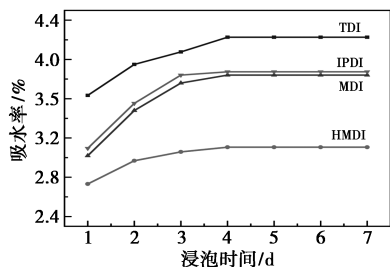


图 2 异氰酸酯种类对单组分聚脲吸水率的影响

由图可见,随着时间的推移,4 种异氰酸酯合成的单组分聚脲材料的吸水率开始逐渐增加,到第 4d 基本稳定。从整体来看,HMDI 型单组分聚脲的吸水率较低,其次是 MDI 型和 IPDI 型,TDI 型吸水率较高。吸水率与聚合物的交联度与分子的排列方式

有关,交联度越大,分子排列越紧密,水分子较难进入聚合物内部,吸水率低^[9]。在本实验中合成单组分聚脲的 R 值和 NCO 含量一定,4 种异氰酸酯型单组分聚脲的交联度无差别。由于 HMDI 结构规整,分子结构排列紧密,水分子难以进入聚脲分子内部,故吸水率低。

2.5 TG/DTG 分析

4 种异氰酸酯型单组分聚脲膜的 TG/DTG 曲线见图 3。表 3 为单组分聚脲膜的热降解温度,其中 $T_{x\%}$ 为膜热失重 $x\%$ 时的温度。

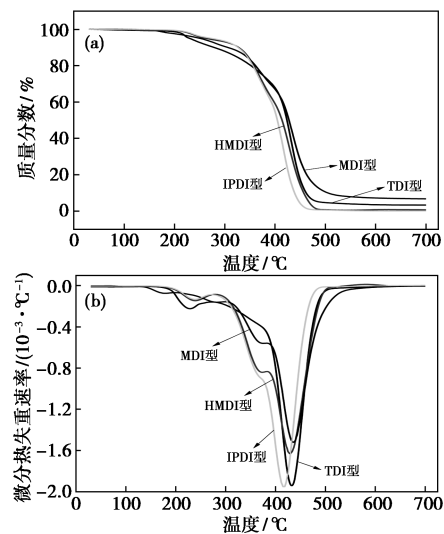


图 3 4 种异氰酸酯型单组分聚脲膜的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

表 3 4 种异氰酸酯型单组分聚脲膜的热降解温度

异氰酸酯种类	TDI	HMDI	MDI	IPDI
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	230	261	251	273
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	421	413	427	404
残碳率/%	5	0.7	7	0.3

由图可见,TDI 型和 MDI 型单组分聚脲的 TG/DTG 曲线趋势基本一致,而 HMDI 型和 IPDI 型的 TG/DTG 曲线趋势基本一致。4 种异氰酸酯型单组分聚脲膜的热分解过程都有两个阶段:第一阶段出现在 170~240℃,主要是聚脲分子链中硬段的分解;第二阶段出现在 410~440℃,主要是软段的分解^[10]。由表 3 可以看出,单组分聚脲膜失重为 5%时的温度:IPDI 型>HMDI 型>MDI 型>TDI 型,而失重为 50%时,MDI 型>TDI 型>HMDI 型>IPDI 型,但从残炭率来看,MDI 型>TDI 型>HMDI 型>IPDI 型,相比之下,MDI 型和 TDI 型单组分聚脲的耐热性能较佳。

(下转第 187 页)