

新材料与新技术

# PMMA-PU 复合聚氨酯弹性体的制备与性能研究

陆 琛<sup>1,2</sup> 陈 浩<sup>2</sup> 王玲芳<sup>2</sup> 王路明<sup>2\*</sup>

(1.常州大学石油化工学院,常州 213164;2.盐城工学院材料科学与工程学院,盐城 224051)

**摘 要** 采用聚四氢呋喃(PTMG)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)预聚,通过甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)封端,成功制备丙烯酸酯基为端基的聚氨酯预聚体(PUA)。以 PUA 低聚物作为基础树脂,与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体共混进行自由基聚合,得到一系列聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)改性的聚氨酯(PU)复合材料。利用傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜以及力学性能测试等方法对材料结构与性能进行了表征和测试。结果表明,复合材料中 PU 与 PMMA 存在一定的相分离,且相分离程度随 MMA 用量的增加而加剧;PMMA-PU 复合材料的拉伸强度随 MMA 用量的增加而增大,断裂伸长率随 MMA 添加量的增加而降低。

**关键词** 甲基丙烯酸甲酯,聚氨酯,力学性能

## Preparation and property of PMMA-PU composite polyurethane elastomer

Lu Chen<sup>1,2</sup> Chen Hao<sup>2</sup> Wang Lingfang<sup>2</sup> Wang Luming<sup>2</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;  
2.School of Materials Engineering,Yancheng Institute of Technology,Yancheng 224051)

**Abstract** Polyurethane prepolymers terminated with acrylates (PUA) were synthesized from the reaction between the prepolymers prepared by diisocyanate(IPDI) with poly-tetrahydrofuran(PTMG) and functional agent 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). PUA was served as the base resin. A series of crosslinked composites were synthesized by free radical polymerization of PUA prepolymers with methy methacrylate (MMA). The afforded PMMA-PU composites were characterized by FT-IR, XRD, SEM and mechanical measurements. Results showed that there existed phase separation in PMMA-PU composites and thus phase separations was increased with MMA contents increasing. The tensile strength of PMMA-PU increased with MMA contents increasing, while the elongation at break decreasing.

**Key words** methy methacrylate, polyurethane, mechanical property

聚氨酯(PU)是指分子链中有重复氨基甲酸酯(—NHCOO—)结构的聚合物,其结构由软段和硬段嵌段而成<sup>[1]</sup>。PU 具有优异的附着力、耐磨性、高弹性等特点<sup>[2]</sup>,因此被广泛应用于涂料、胶粘剂及弹性体等领域<sup>[3-5]</sup>。但是 PU 存在耐水性差和耐候性不佳等问题<sup>[6]</sup>,为了扩大应用范围,需对其进行改性。丙烯酸酯类就是改性方法之一。丙烯酸酯类具有成本低、出色的耐水性能和机械性能等优点<sup>[7]</sup>,但柔韧性、耐磨性、耐化学品性能差<sup>[8]</sup>。研究表明<sup>[9]</sup>,将丙烯酸酯类用于 PU 改性,能够克服各自缺点,使两者优势互补,达到明显改善材料性能的目的<sup>[10]</sup>。

本研究以聚四氢呋喃(PTMG,相对分子质量 1000,记作 PTMG1000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、

甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)及 1,4-丁二醇(BDO)为原料,采用先预聚后封端的方法制备丙烯酸酯基为端基的聚氨酯预聚体(PUA),将 PUA 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体共混后进行自由基共聚合,研究 MMA 添加量对 PU 弹性体结构与性能的影响。实验设计从 MMA 的添加量、HEMA 封端剂用量以及 BDO 扩链剂的加入比例等方面考虑,设计合成了几种不同配方的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-PU 复合弹性材料,并对所得复合材料的结构与性能进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

MMA、HEMA,均为分析纯,减压蒸馏后使用,

基金项目:国家自然科学基金(21504076)

作者简介:陆琛(1992-),男,硕士研究生,研究方向为改性聚氨酯材料。

联系人:王路明(1962-),男,教授,研究方向为功能材料。

上海阿拉丁化学试剂有限公司; PTMG1000, 工业级, 济宁华凯树脂有限公司; IPDI, 工业级, 德国拜耳公司; BDO, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 二月桂酸二丁基锡(DBTL), 分析纯, 天津大茂化学试剂厂; 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 上海阿拉丁化学试剂有限公司。

## 1.2 PUA 的制备

将 PTMG1000 加入装有搅拌器、温度计的三颈烧瓶中, 加热到 120℃, 真空脱水 2h。将脱水后的 PTMG1000 降温至 85℃, 加入 IPDI, 氮气保护下搅拌反应 3.5h 制备 PU 预聚体。降温至 60℃, 向 PU 预聚体中加入 BDO、HEMA 和 0.1% 催化剂 DBTDL, 保温反应 1h, 成功制备丙烯酸酯基为端基的 PUA。

将一定质量 MMA 单体加入到上述制备的 PUA 中, 然后加入引发剂 AIBN, 缓慢升温至 75℃ 左右聚合 2h, 脱气后倒入已预热的聚四氟乙烯模具中, 放置于真空干燥箱 60℃ 固化 12h, 再升温至 120℃ 继续固化 6h, 自然冷却至室温脱模, 即得 PMMA-PU 复合弹性体材料, 制备复合材料的反应物用量见表 1。

表 1 制备 PMMA-PU 复合弹性体材料的反应物用量

| 样品<br>编号 | IPDI/<br>g | PTMG1000/<br>g | HEMA/<br>g | MMA/<br>g | BDO/<br>g |
|----------|------------|----------------|------------|-----------|-----------|
| PU1      | 8.9        | 20             | 5.2        | 0         | 0         |
| PU2      | 8.9        | 20             | 0          | 0         | 1.80      |
| PU3      | 8.9        | 20             | 5.2        | 5.0       | 0         |
| PU4      | 8.9        | 20             | 5.2        | 7.5       | 0         |
| PU5      | 8.9        | 20             | 5.2        | 10.0      | 0         |
| PU6      | 8.9        | 20             | 3.9        | 5.0       | 0.45      |
| PU7      | 8.9        | 20             | 3.9        | 7.5       | 0.45      |
| PU8      | 8.9        | 20             | 3.9        | 10.0      | 0.45      |

## 1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-avator 370 型, 美国 Nicolet 公司)对样品结构进行表征, 采用衰减全反射(ATR)技术测试样品。

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert<sup>3</sup> Powder 型, 荷兰 PANalytical 公司)测定聚合物的特征衍射峰, 扫描范围 10~80°, 扫描速率 4(°)/min。

聚合物表面形貌用扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 450 型, 美国 FEI 公司)进行表征, 样品经液氮脆断, 真空喷金后观察。

使用电子式万能试验机(CMT6104 型, 美国 MTS 公司), 按 GB/T 13022—1991 测试 PU 拉伸

强度, 考察含 MMA 的 PU 复合材料的力学性能。测试条件: 温度 20℃, 夹持器移动速度为 10mm/min, 样品测定 6 次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 1 为 3 个样品的 FT-IR 谱图。从 PUA 的谱图中(见曲线 b)可以看出, 2270cm<sup>-1</sup> 处吸收峰消失, 说明预聚体中 NCO 基团已完全参与反应, 并显示出 PU 的特征吸收峰; 在 3361.70cm<sup>-1</sup> 和 1530.55cm<sup>-1</sup> 处出现氨基甲酸酯中 N—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 1726.09cm<sup>-1</sup> 处为氨基酯基中 C=O 的伸缩振动吸收峰。在 1636.08cm<sup>-1</sup> 处出现 C=C 的伸缩振动特征吸收峰, 表明 HEMA 成功封端制得 PUA。从 PMMA 改性的 PU 谱图中(见曲线 c)可以看出, 1060cm<sup>-1</sup> 附近的 C—O 吸收峰比预聚体的吸收峰增强且变宽, 而 C=C 的吸收峰消失, 说明 MMA 与 HEMA 端基参与反应。与纯 PU 谱图(见曲线 a)相比, MMA 的引入并没有破坏 PU 的主体结构, 表明成功制备 PMMA-PU 复合材料。

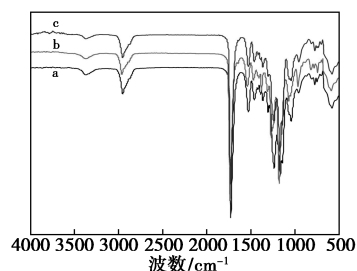


图 1 样品的 FT-IR 谱图

[(a)纯 PU 样品; (b)PUA 样品; (c)PMMA 改性的 PU 样品]

### 2.2 SEM 分析

图 2 为 PMMA-PU 复合材料的 SEM 图。为进一步研究聚合物的结构与组成, 对 PMMA-PU 复合材料脆断面形貌进行了分析。结果表明, 制备的复合材料出现梯度分布现象。这一现象是 MMA 单体的自由基共聚相对速率较慢导致的。MMA 与 PUA 的共混物是均相透明的分散溶液, 而在

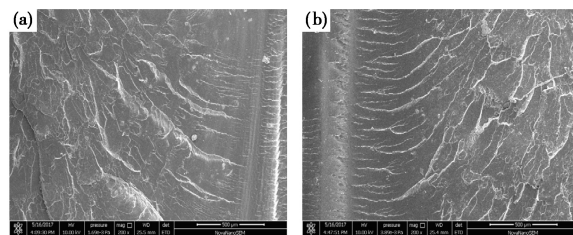


图 2 PMMA-PU 复合材料的 SEM 图

[(a)PU7 样品脆断面形貌; (b)PU8 样品脆断面形貌]

PMMA-PU 复合材料逐渐成型的过程中,由于 MMA 自由基聚合速率较慢且密度较小,导致 PUA 与 MMA 单体有一定的浓度梯度,因而使复合材料出现梯度分布现象。

### 2.3 XRD 分析

图 3 为 PMMA-PU 复合材料的 XRD 谱图。从图可见,PU2 样品在衍射角  $2\theta=22^\circ$  左右时出现宽峰,说明 PU 中存在有序排列结构<sup>[11]</sup>。但随着 HEMA 和 MMA 的加入,PU1 和 PU4 样品在衍射角  $2\theta=25^\circ$  左右时,出现新的衍射峰<sup>[12]</sup>且 PU 衍射峰有左移趋势,说明 HEMA 和 MMA 与 PU 链节存在相互作用。随着 MMA 用量的增加,PU 与 PMMA 的结晶衍射峰均减弱,说明材料脆性增强。BDO 扩链剂的引入使得体系中部分 PU 相对分子质量分布不均一,HEMA 官能化后再与 MMA 自由基共聚,使体系的不规整性增强,导致复合材料结晶度进一步降低。因此,PU8 样品只出现一个馒头峰。

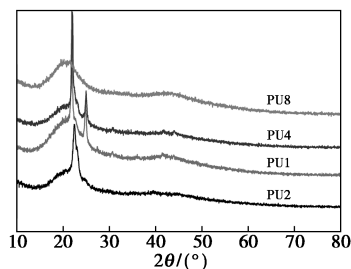


图 3 PMMA-PU 复合材料的 XRD 谱图

### 2.4 力学性能

表 2 为 PMMA-PU 复合材料的力学性能,可以看出复合材料的拉伸强度及断裂伸长率受 MMA 添加量的影响而发生明显改变。MMA 的加入可以提高 PU 交联密度,随着 MMA 用量的增加,PU 交联密度增大,PU 链上硬段增加,复合材料拉伸强度增大,同时断裂伸长率显著下降。这一规律在不使用或使用 BDO 扩链的几组样品中均体现出来。但 MMA 用量超过一定范围会造成复合材料相分离,材料的拉伸强度下降,说明 MMA 加入量不宜过高(MMA 与 PUA 质量比  $<20\%$ )。而加入适量的 BDO 能改善复合材料的性能,提高断裂伸长率,材料拉伸强度亦随 MMA 单体用量的增加而提高。与未加入 BDO 的样品相比,复合材料拉伸强度总体上呈现下降的趋势。与单纯仅与聚醚多元醇预聚

表 2 PMMA-PU 复合材料的力学性能

| 项目       | PU1  | PU2   | PU3  | PU4  | PU5  | PU6  | PU7  | PU8  |
|----------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 拉伸强度/MPa | 10.8 | 8.5   | 12.7 | 14.8 | 13.6 | 8.6  | 9.7  | 11.1 |
| 断裂伸长率/%  | 79.2 | 514.6 | 78.4 | 50.3 | 34.2 | 95.3 | 78.4 | 50.3 |

再经 BDO 扩链的样品相比,PMMA-PU 复合材料拉伸强度提高,而断裂伸长率则显著下降,MMA 用量的增加会相对提高复合材料拉伸强度,同时降低断裂伸长率。

### 3 结论

加入 MMA 可以提高 PU 拉伸强度,降低其断裂伸长率。在此基础上加入适量的 BDO 调节软段和硬段的比例,能改善 PMMA-PU 复合材料断裂伸长率小的问题。但 MMA 的过多添加又会增加相分离程度,影响复合材料的力学性能。

### 参考文献

- [1] 张培林,张淑琴.聚氨酯材料手册[M].北京:化学工业出版社,2002:1.
- [2] Yi T, Ma G, Hou C, et al. Polyurethane-acrylic hybrid emulsions with high acrylic/polyurethane ratios: synthesis, characterization, and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(8): 44488-44497.
- [3] Hirose M, Kadowaki F, Zhou J. The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane hybrid aqueous emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(1/2): 157-169.
- [4] Tonelli C, Ajroldi G, Turturro A, et al. Synthesis methods of fluorinated polyurethanes. 1. Effects on thermal and dynamic-mechanical behaviours[J]. Polymer, 2001, 42(13): 5589-5598.
- [5] Chai S L, Tan H M. Structure and property characterization of nanograde core-shell polyurethane/polyacrylate composite emulsion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(6): 3499-3504.
- [6] Llorente O, Fernández-Berridi M J, González A, et al. Study of the crosslinking process of waterborne UV curable polyurethane acrylates[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 99: 437-442.
- [7] Zhao M, Li H, Wen L, et al. Synthesis and characterization of fluorine-containing polyurethane-acrylate core-shell emulsion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(17): 43357-43363.
- [8] 周明吉, 矫庆泽, 赵芸. 水性聚氨酯的改性研究进展[J]. 现代化工, 2011, 31(z2): 36-39.
- [9] Koukiotis C G, Karabela M M, Sideridou I D. Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(1): 106-115.
- [10] 孙仪琳, 陈柏祥, 马立翔, 等. 聚氨酯-聚甲基丙烯酸丁酯共聚体水分散体的制备及性能研究[J]. 高分子学报, 2015, (6): 624-632.
- [11] 田立颖. 热塑性聚氨酯弹性体的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [12] 张晓光, 罗国强, 熊远禄, 等. 纳米 Ag/PMMA 复合薄膜的原位法制备及性能研究[J]. 功能材料, 2011, 5(42): 799-802.

收稿日期: 2017-06-13

修稿日期: 2018-06-01