

FTIR 研究交联聚氨酯脲弹性体的结构对动态性能的影响*

李再峰^{1,2**} 徐春明³

(¹青岛科技大学化学与分子工程学院 青岛 266042) (²橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛科技大学 青岛 266042)

(³石油大学重质油国家重点实验室 北京 102249)

摘要 用傅立叶变换红外光谱法(FTIR)研究交换 PUU 的结构指出,化学交联键的存在使得氢键化的 NH 吸收位置向高波数方向移动,同时羰基区内完全有序的氢键化脲羰基(1642 cm^{-1})吸收较弱,完全有序的氨酯羰基(1693 cm^{-1})吸收谱带观察不到.随着温度的升高,氢键化的 NH 吸收强度逐渐减弱,谱带吸收位置向高波数方向移动.FTIR 结果揭示了交联 PUU 弹性体内部微相混合程度较线性 PUU 的高,交联 PUU 弹性体的回弹性在同温度下小于线性 PUU 的回弹性,随温度的升高,交联 PUU 弹性体极性键间的氢键化作用较易破坏,分子的柔顺性增加较快,交联 PUU 的回弹性增加幅度较大.交联密度越大,回弹性越小,压缩生热越大.硬段含量越高,材料的生热现象越严重.扩链剂的用量增加,对交联 PUU 的回弹性和压缩生热影响不大,但它显著地改善了 PUU 的疲劳性能.

关键词 PUU, FTIR, 结构, 动态性能

聚氨酯(PU)弹性体的结构与(静态)性能的研究多集中于线性聚氨酯弹性体^[1-4].闵素芝^[5]对线性聚氨酯(PU)弹性体的结构与性能的关系综述指出,聚氨酯(PU)弹性体的软段种类和分子量是影响其低温性能的主要因素,当软段分子量相同时聚酯型 PU 的软段玻璃化转变温度比聚醚型 PU 的高 30℃.软段的分子量越高,其玻璃化转变温度越低.硬段的浓度主要影响橡胶平台区模量和耐热性能,且橡胶平台区模量随硬段的浓度增加而提高.当采用二胺扩链剂替代二元醇后,生成的聚氨酯脲(PUU)弹性体的力学性能和热稳定性得到了很大的改善^[6].文献[7]报道了以 DETDA 为扩链剂的聚脲/聚氨酯脲(PUA/PUU)的结构与性能,用溶液(DMF)两步法制备了 4,4'-二异氰酸酯二苯基甲烷(MDI)基的线性聚氨酯脲(PUU)试样,借助 SEM 研究了线性 PUU 的形态与性能的关系.软段分子量增加,相分离程度增加,聚醚型 PUU 弹性体比聚酯型 PUU 具有更好的相分离程度.我们用 FTIR 详细研究了 3,5-二甲硫基-2,4/2,6-二氨基甲苯(DMTDA)新型二胺扩链剂制备交联 PUU 固化过程的反应动力学、形态、力学性能的变化^[8,9];变温 FTIR 对 PUU 的形态及性能的影响^[10];化学交联网络对 PUU 的形态及性能的

影响^[11].本论文在过去的工作基础上详细开展了交联 PUU 弹性体的结构与动态性能关系的研究,旨在探讨交联 PUU 在动态环境下使用的可能性.

1 实验部分

1.1 原料

聚四氢呋喃醚(PTMG-1000), $M_n = 1000$, 羟值 $P(\text{KOH}) = 111.2 \text{ mg/g}$, 德国 BASF 公司生产.三羟甲基丙烷(TMP, 实验试剂), 上海化工厂; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 2,4/2,6 摩尔比为 80/20, 日本东洋株式会社生产; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 2,4/2,6-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯(DMTDA)自制.

1.2 预聚物 A 组分的合成

将 PTMG-1000 和一定量的化学交联剂 TMP 在三口烧瓶内 80℃ 下混合均匀,真空度 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下脱水处理 1 h,然后在 60℃ 下加入过量的 TDI,待温度不再上升时,用外部热源维持在 80℃ 下反应 3 h,脱气得 NCO 封端的预聚体 A 组分.

1.3 PUU 回弹片和压缩生热柱的制备

将真空处理过的 PTMG-1000 50 g、TMP 2.25 g、TDI 39.25 g 在 80℃ 下反应 2.5 h,冷却后作为 A 组分.将扩链剂 DMTDA 16.0 g、聚四氢呋喃醚 50 g 和少量 DBTDL 0.0518 g 混合均匀后,脱

* 2004-04-19 收稿,2004-06-23 修稿;石油大学重质油国家重点实验室开放基金(基金号 2003-04)、教育部留学人员回国基金(基金号 2003-406)和山东省中青年科学家奖励基金(基金号 2004BS04020)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:lizfenghd@126.com

气处理 1 h 作为 B 组分. A 组分和 B 组分质量比 1 : 1 混合均匀后, 浇入回弹片和压缩生热柱的模具内, 在 100℃ 和 9 MPa 的平板压力下固化成型, 1 h 后从模具中取出. 最后在 100℃ 的烘箱内继续保温 8 h 后取出, 室温下放置 1 周后进行动态性能测试. 通过改变三羟甲基丙烷的用量, 采用类似操作可以得到不同交联密度的 PUU 弹性体.

1.4 压缩生热的测定

按照 GB/T1687-93, 将待测压缩生热柱, 用 GB25-II 型压缩疲劳试验机(上海化工机械四厂)测定交联 PUU 弹性体在压缩屈挠实验中的升温情况.

1.5 回弹性的测定

按照 GBT1681-91 方法将回弹片用 CJ-6A 型落球式回弹试验机(上海化工机械实验厂), 测试交联 PUU 的回弹性.

1.6 拉伸疲劳

按照 HG4836-82 标准测试聚氨酯脲的拉伸疲劳强度. 仪器型号 PI-140, 北京化工机械实验厂,

拉伸次数 300 r/min.

2 结果与讨论

2.1 交联 PUU 弹性体与线性 PUU 的结构分析

图 1 线性 PUU 氢键化的 NH 的吸收出现在 3280 cm^{-1} , 而交联 PUC 弹性体氢键化的 NH 的吸收出现在 3290 cm^{-1} , 高出约 10 个波数, 在羰基振动区, 线性 PUU 可以观察到有序的氢键化的氨酯键吸收 (1693 cm^{-1}) 和有序的氢键化脲键的吸收 (1642 cm^{-1}), 但是在交联 PUU 的谱图中, 不能观测到 1693 cm^{-1} 和 1642 cm^{-1} 的谱带吸收. 所以, 化学交联键的存在使得线性 PUU 内部氢键化官能团和硬段区的有序规正度遭到破坏, 氢键化作用减弱, 出现了上述的红外现象. 在 PUU 弹性体内, 大量的 NH 基团、羰基和醚键氧原子都有孤对电子, 很容易进入氢原子的 1s 轨道, 容易形成 N—H \cdots O 和 N—H \cdots N 两种类型的氢键, 它们之间可以形成 5 种不同的氢键类型^[12], 如下所示.

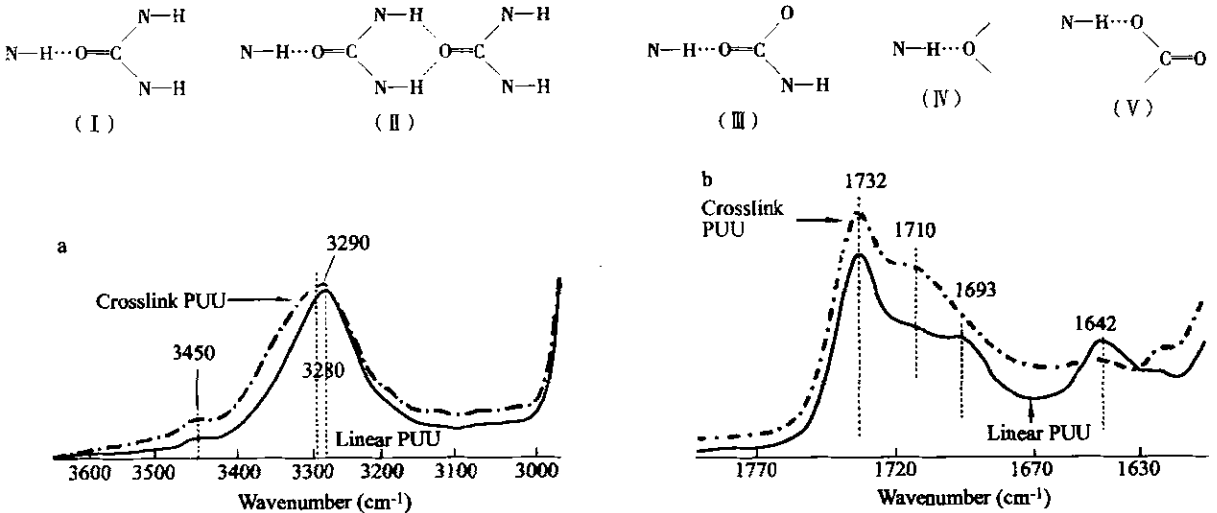


Fig. 1 FTIR spectra of the crosslinked PUU elastomer

2.2 交联 PUU 弹性体的回弹性

2.2.1 交联密度 弹性体的回弹性和分子内链段的构象数有关, 构象数越多, 熵弹性越大. 线性 PUU 弹性体内没有化学交联键的存在, 软段内链段的构象数比较多, 其回弹性也就较高. 线性 PUU 弹性体内一旦引入大量的化学交联键, 软段

内链段的活动性就会因大量交联点的存在使其构象数减少, 因而回弹性降低, 且随着交联密度的增大, 回弹性越来越低, 其变化规律如图 2 所示. 文中理论交联密度 (C_d) 的计算方法参照文献^[13]提出的方法即

$$C_d = \frac{\left[\frac{W_1}{M_1}(f_1 - 2) + \frac{W_2}{M_2}(f_2 - 2) + \cdots + \frac{W_n}{M_n}(f_n - 2) + \frac{W'_n}{M'_n}(f'_n - 2) \right]}{(W_1 + W_2 + \cdots + W_n + W'_n)} \times 1000$$

本文有 4 种组分, 分别以 W_1, W_2, W_3, W_4 表示

实验配方中 PTMG、TMP、DMTDA、TDI 的质量; $f_1,$

f_2, f_3, f_4 分别为实验配方中 PTMG、TMP、DMTDA、TDI 的官能度; M_1, M_2, M_3, M_4 分别为实验配方中 PTMG、TMP、DMTDA、TDI 的相对分子质量, 代入上述通式, 可以计算出不同的理论交联密度。

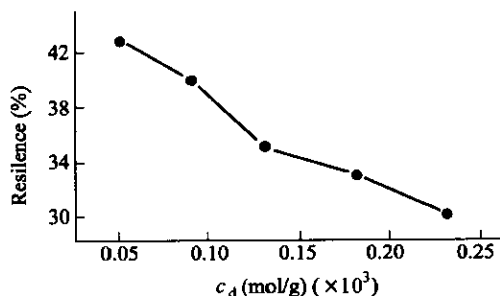


Fig. 2 Effect of crosslinked density on the resilience of PUU elastomer

2.2.2 DMTDA 的用量 交联 PUU 弹性体的制备中, 当扩链剂(DMTDA)的扩链系数大于 1.0 时, 不利于分子量、熵的增加. 因而回弹性随扩链系数的增大变化不明显, 扩链系数的改变对材料的回弹性影响几乎为一条直线见图 3.

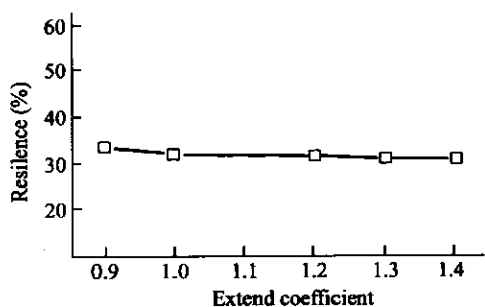


Fig. 3 Effect of extend coefficient (molar ratio of NH_2 to the residual NCO) on the resilience of PUU elastomer

尽管扩链系数对回弹性影响不大, 但对 PUU 弹性体的耐疲劳、耐龟裂性能影响却非常大. 扩链剂的系数在 0.95 时, 制备的 PUU 弹性体内部因 NCO 基团的浓度稍过量, 在反应过程中增加了缩二脲基和脲基甲酸酯的化学交联键, 再加上硬段区的物理交联作用, 交联网络密度太大, 硬度较高, 动态耐疲劳性能较差. 随着扩链系数的增大, 动态耐疲劳性能提高很快, 见表 1. 显然提高扩链剂的用量, 可以降低 PUU 的硬度, 提高其耐疲劳性能.

2.2.3 温度 线性高分子材料的分子间没有化学交联键的存在, 相分离程度较高, 线性高分子主链上链段的构象数目很大, 分子间一旦有化学交联键存在, 交联 PUU 弹性体的软段区内的链段

的构象数目随之减小, 所以在同一温度下线性 PUU 的回弹性高于交联 PUU 的回弹性. 随着温度的升高, NH 和软段区内醚键 O 原子形成的无序的弱氢键化束缚的链段很容易被破坏, 其构象数增加非常快, 回弹性增加也较线性 PUU 来的快 (见图 4). 分子中“游离”的 NH 的吸收逐渐增加, 谱带位置在 3446 cm^{-1} 保持不变. 氢键化的 NH 官能团的吸收减少较快, 其吸收谱带位置 (25°C , 3280 cm^{-1}) 向高波数 (170°C , 3295 cm^{-1}) 方向移动. 图 5 中 FTIR 的结果很好地解释了温度对 PUU 回弹性影响的实验结果.

Table 1 Effect of extender molar ratio to the NCO group on fatigue resistance of the PUU

Molar ratio of NH_2 to NCO	0.9	1.0	1.2	1.28	1.30
Flexible fatigue (time)	250	500	7500	55000	195000*
Hardness (shore A)	89	87	84	82	80
Instant strength after					10.1*
Experiment (MPa)					

NCO% = 3.51, TMP wt% = 4.32

* After 195,000 times, the sample was not broken, and its strength was 10.1 MPa.

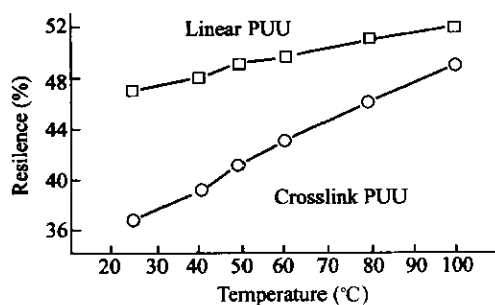


Fig. 4 Content of temperature on the resilience of the PUU elastomer

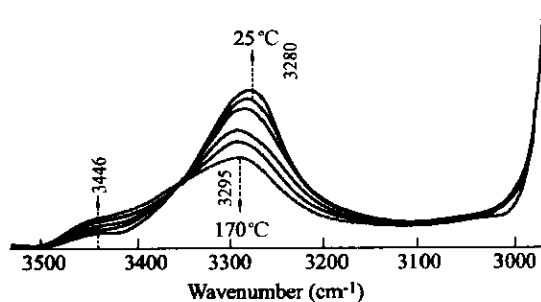


Fig. 5 Effect of temperature on the FTIR spectra for the crosslinked PUU elastomer

2.3 交联 PUU 弹性体的压缩生热的研究

交联 PUU 弹性体内部结构仍为软段相和硬段相微区相分离的状态. 常温下硬段相区由氢键化引起的物理交联作用使得分子的柔顺性较差,

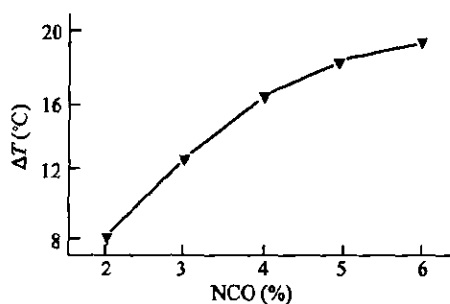


Fig. 6 Effect of content of hard segment on the heat buildup of the PUU elastomer

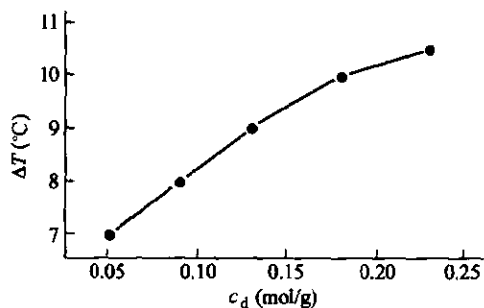


Fig. 7 Effect of crosslink density on the heat buildup of PUU elastomer

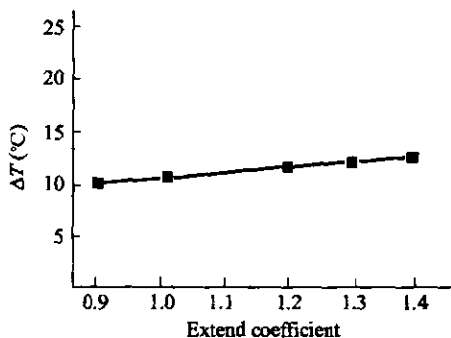


Fig. 8 Effect of extender coefficient on the heat build up of the PUU elastomer

当材料受力时,应力-应变的行为不能按原路径返回,存在着较强的滞后现象,PUU弹性体的生热

现象较为严重.论文从交联密度、硬段的重量百分含量及扩链系数的变化,分别研究了它们对交联PUU弹性体的压缩生热的影响.从试验结果来看,硬段重量百分含量和交联密度对链段自由运动的影响最为显著,应变随应力的变化存在严重的滞后现象,材料内部生热现象较为严重.由于化学交联键使得硬段微区内的规整度降低,微相混合程度增加^[11],因此化学交联引起的生热现象没有象硬段重量百分含量的变化来得严重,其影响规律见图6和图7.在交联密度、硬段重量百分含量不变的情况下,扩链系数不是影响交联PUU弹性体生热的主要因素见图8.

REFERENCES

- Camargo R E, Macosko C W, Tirrell M, Wellinghoff S T. *J Polymer*, 1985, 26: 1145 - 1154
- Camargo R E, Macosko C W, Tirrell M, Wellinghoff S T. *J Poly Eng and Sci*, 1982, 22(11): 719 - 728
- Chen Zhusheng(陈竹生). *Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1992, (6): 11 - 14
- Gao Y, Xiu Y N, Pan Z Q, Wang D N, Hu C P, Ying S K. *J Applied Polymer Science*, 1994, 53(1): 23 - 29
- Min Shuzhi(闵素芝). *Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1991, 14(4): 294 - 298
- Hsu T L, Lee L J. *J Polym Eng Sci Mid-Aug*, 1988, 28(15): 955 - 963
- Xiu Y Y, Wang D N, Hu C P, Ying S K, Li J X. *J Applied Polymer Science*, 1993, 48(5): 867 - 869
- Li Zaifeng(李再峰), Xu Chunming(徐春明), Yin Shumei(殷树梅), Wen Lirong(文丽荣). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(5): 774 - 778
- Li Zaifeng(李再峰), Zhang Tong(张彤), Niu Shuyan(牛淑妍), Xu Chunming(徐春明). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(6): 1107 - 1110
- Li Zaifeng(李再峰), Yang Guanghua(杨光华), Li Dehe(李德和), Xin Haobo(辛浩波). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2000, 20(3): 318 - 322
- Li Z F, Yang C H, Xu C M. *J Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2004, 42(5): 1126 - 1133
- Priester R D, McClusky J R, Cortelek D I, Carleton P S, Porter J R. *J Reinforced Plastics and Composites*, 1994, 13: 68 - 86
- Chen Guojun(陈国钧). *J Polyurethane and Elastomer(聚氨酯及其弹性体)*, 1997, (1): 13 - 17

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE STRUCTURE ON THE DYNAMIC PROPERTIES FOR CROSSLINKED PUU ELASTOMERS BY FTIR

LI Zaifeng^{1,2}, XU Chunming³

(¹ College of the Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(² Key Laboratory of Rubber-Plastics Qingdao University of Science and Technology, Ministry of Education, Qingdao 266042)

(³ State Key Laboratory of Heavy oil, University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract Investigation of structure for crosslinked PUU by FTIR showed that the band site for hydrogen bonded NH groups shifted to high wavenumbers, the absorbance of the band of carbonyl for ordered urea link at 1642 cm^{-1} was weaker than that of linear PUU, and the absorbance for the ordered urethane carbonyl wasn't observed in the spectrum for the crosslinked PUU, because of the presence of crosslinks. It was also observed that with the increase of temperature, the absorbance of hydrogen bonded NH group decreased, while its band site shifted to higher wavenumbers. The FTIR results revealed that the mixed degree of the micro hard phase was higher than that of linear PUU, the resilience of the crosslinked PUU was lower than that of the linear PUU, and with the increase of temperature, the hydrogen bond among the polar groups was easily destroyed, and the flexibility of the soft segment increased, and the enhance of the resilience for the crosslinked PUU was higher than that of the linear PUU. The higher the crosslink density, the lower the resilience of the PUU, and the heat buildup became strong with the increase of crosslink density and the hard segment content. However, the change of the extender molar ratio hardly affected the resilience and the heat buildup, but it did improve the flexible fatigue properties of the PUU elastomers significantly.

Key words PUU, FTIR, Structure, Dynamic properties