

微波改性二胺合成新型芳香族聚脲弹性体

宋蔚¹ 郝敬梅² 邓宇² 甘灰炉²

¹ (天津理工大学自动化学院 天津 300191)

² (天津科技大学材料科学与化学工程学院 天津 300457)

摘要 利用微波加热诱导反应合成了一种新型的酰胺扩链剂(DAED)。将EDA和DAED分别与4,4'-二苯基二异氰酸酯反应,制备芳香族聚脲弹性体。与EDA扩链剂合成聚脲相比,由DAED合成聚脲的反应速率大大降低。研究表明,DAED是制备喷涂聚脲的新型扩链剂。

关键词 酰胺扩链剂(DAED),微波辐射,芳香族聚脲,酰胺

中图分类号 TQ226.31, TQ323.8, TQ334.1

喷涂聚脲弹性体(Spray polyurea elastomer, SPUA)是国外近10多年来为适应环保需求而研制开发的一种新型绿色材料^[1-5]。SPUA技术是将聚脲的优异性能和快速喷涂、现场固化的施工技术等有机的地结合在一起,使其在工程应用中显示出无可比拟的优越性。聚脲材料一般是由高活性端氨基聚醚和多元胺扩链剂与多异氰酸酯反应制备而成,不需要使用催化剂,因为氨基与NCO基团间的反应速度很快。然而,在一些场合,速度太快会产生一些意想不到的表面缺陷甚至是不连续的涂层。为了克服上述缺点,可以对伯胺扩链剂进行改性,以降低其与异氰酸酯的反应速率。伯胺改性的方法有:胺扩链剂的氰乙基化,与丙烯酸酯类加成,胺扩链剂的酮亚胺化,与马来酸酯类的加成以及烷基化等^[6]。本文采用酰基化的方法,使脂肪族伯胺扩链剂乙二胺与冰乙酸反应生成酰胺,然后将它和4,4'-二苯基二异氰酸酯通过二步溶液法合成聚脲,并研究了该酰胺对聚脲的凝胶时间的影响。

1 实验材料和方法

1.1 药品及仪器

冰乙酸、硫酸、磷酸(分析纯,天津市四通化工厂);无水乙二胺(EDA)、无水氯化铝(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心);1,6-己二胺(HDA)(化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司);间苯二胺(m-PDA)(分析纯,天津市光复精细化工研究所);N,N'-二烷基甲基二胺(Wandalink 6200)(烟台万华聚氨酯股份有限公司);4,4'-二苯基甲烷

二异氰酸酯(MDI)(工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司);MDI半预聚物(NCO%=15.38,北京科聚化工新材料有限公司);端氨基聚氧化丙烯醚(Jeffamine D-2000)(官能度为2, $M_n=2000$, 扬州晨化科技集团有限公司,后文中以D-2000表示);N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯,天津市永大化学试剂开发中心产品)。

格兰仕WP800T型家用微波炉;D-8401型多功能搅拌器(天津市华兴科学仪器厂);X-4型数显显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);WQF-510 FTIR仪(北京瑞利分析仪器公司)。

1.2 酰胺扩链剂的合成与表征

在带有搅拌、温度计、滴液漏斗的三口烧瓶中加入一定量的冰乙酸,催化剂 $AlCl_3$ 少许,将计量的乙二胺(EDA)用滴液漏斗滴加,控制滴速使温度在80℃以下。在乙二胺全部滴加完,将溶液趁热倾入磨口烧瓶中,在微波炉里加热回流一段时间,然后蒸馏收集反应产生的水(以理论出水量为基准),冷却结晶,得产物二乙酰乙二胺(DAED,粗产品)。然后将结晶过滤、洗涤,最后在120℃下真空干燥至恒重,彻底去除残留的乙酸。

DAED的结构用WQF-510 FTIR仪测定;同时用X-4型数显显微熔点测定仪测定其熔点。

1.3 聚脲的合成与表征

将MDI(4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯)溶解在DMF(N,N'-二甲基甲酰胺)中($\omega=0.4$),加入计量

国家自然科学基金(20676105)资助

第一作者:宋蔚,女,1963年1月出生,1996年于天津大学获硕士学位

收稿日期:初稿 2008-03-13,修回 2008-10-07

的 EDA 或 DAED 的 DMF 溶液 ($\omega=0.25$), 并在室温下搅拌均匀, 然后在 50~60℃ 下挥发溶剂并继续反应 24~36h, 最后在 80℃/1h、110℃/3h 条件下挥发溶剂并继续反应至恒重, 得到聚脲试样。分别用 EDA 和 DAED 扩链合成了聚脲试样, 所有聚脲试样的 NCO 指数均为 1.05。将小块聚脲试样溶解在 DMF 中 ($\omega=0.01$), 将此溶液涂在 KBr 盐片上, 干燥后用 WQF-510 FTIR 测红外光谱。

1.4 凝胶时间的判断

实验前, 需将待测样品在室温下放置 8 h 以上。实验时, 称取 D-2000 和扩链剂共大约 50 g, 放于 250 mL 一次性塑料杯中, 按—NCO/—NH=1.05 用减量法称取适量 MDI 半预聚物加入上述塑料杯中, 用调刀迅速搅拌混合物, 在搅拌时即开始计时, 至混合物不再流动时的时间即为凝胶时间。它们的化学组成为 MDI 半预聚物:D-2000: 扩链剂=1.05:0.39:0.61(摩尔比)。

2 结果和讨论

根据前人的实验结果, 本文选择原料的比例为 $n(\text{乙二胺}):n(\text{乙酸})=1:2.5$ 。

2.1 微波功率对二乙酰乙二胺合成反应的影响

在回流加热时间固定为 10 min 的情况下, 微波功率与产率的关系如图 1 所示。

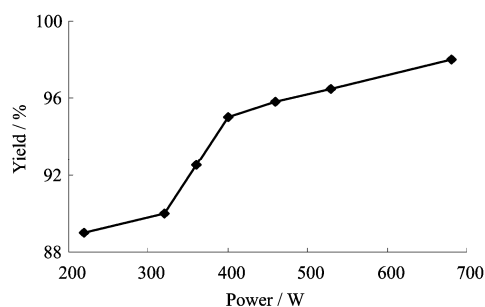


Fig.1 Effect of microwave irradiation power on the yield of DAED

根据图 1 可以看出, 微波的功率(200~700W)对反应的影响很大, 随着功率的增高, 产品产率也逐渐上升, 而且, 低功率时产率的上升比高功率时快。

经过对试验过程中的现象观察得知, 功率较低时反应温度低, 反应不够充分, 因而产物中还含有部分的乙酸。随着微波功率的增加, 反应越来越完全, 产物中酸含量越来越少, 且 DAED 的产率不断增加, 其结晶的颜色也越来越好, 由淡黄色逐渐变

浅、变白, 呈针状, 故功率高一点比较好。在 680 W 时, 结晶为浅白色针状, 效果相当好; 而功率高于 680 W 时, 料液中部分原料呈白雾涌出, 反应剧烈, 故 680 W 为最佳。

2.2 辐射时间对二乙酰乙二胺合成反应的影响

在其他条件不变的情况下选择微波功率 680W, 进行辐射时间对 DAED 产率影响的试验, 结果见表 1。

Table 1 Effect of reaction time on the yield of DAED

Reaction time /min	Yield /%
4	80.31
6	88.67
8	93.60
10	99.45

从表 1 可以看出, 随着反应时间的延长, 产率有一定增加, 增加的趋势也很明显, 但时间过长, 原料容易蒸出, 影响产率, 而 10 min 产率已达到 99.45%, 故反应时间可控制在 10 min 之内。

2.3 二乙酰乙二胺合成反应的正交实验

大量的单因素实验结果表明: 影响反应的因素主要有: 微波功率、反应时间、催化剂等, 故实验安排了如下 3 因素 3 水平 $L_9(3^4)$ 的正交实验, 结果见表 2。

Table 2 Orthogonal design result of the DAED

No.	A Microwave power /W	B Reaction time /min	C Catalyst	D Yield /%
1	320	4	AlCl ₃	98.61
2	320	6	H ₃ PO ₄	85.28
3	320	8	H ₂ SO ₄	84.72
4	528	4	H ₃ PO ₄	85.56
5	528	6	H ₂ SO ₄	93.33
6	528	8	AlCl ₃	96.39
7	680	4	H ₂ SO ₄	88.89
8	680	6	AlCl ₃	92.50
9	680	8	H ₃ PO ₄	95.00
I	268.61	273.06	287.5	
II	275.28	271.11	265.84	
III	276.39	276.11	266.94	
K ₁	89.54	91.02	95.83	
K ₂	91.76	90.37	88.61	
K ₃	92.13	92.04	88.98	
R	2.76	1.67	7.22	

由表 2 的极差可看出: 时间对产品及产率影响不大, 而催化剂的影响最为明显, 其影响顺序为 C>A>B。最佳条件为: 功率 680 W, 时间 8 min, 催化剂 AlCl₃。

此外, 还进行了二乙酰乙二胺最佳合成条件的再现实验, 结果见表 3。

Table 3 Experimental reproduction of the DAED synthesized under optimal conditions

No.	Yield /%	Product melting range / $^{\circ}\text{C}$	Product appearance
1	96.80	171~172	Light yellow needle crystal
2	94.70	171~172	White needle crystal
3	97.53	171~172	Light yellow needle crystal

由表 3 可看出, 所选最佳条件比较稳定, 3 次的再现实验产率基本在 96% 附近, 产品熔程符合文献要求^[7]。

2.4 二乙酰乙二胺的红外光谱分析

为了证实反应的确生成 DAED, 首先用 FTIR 进行表征, 图 2 是 DAED 的红外光谱图谱。可以看

到, 在 1652 cm^{-1} 左右处有很强的吸收峰, 对应 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 即酰胺 I 带; 在 3292 cm^{-1} 处的谱带是游离的 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动, 3087 cm^{-1} 处的谱带是形成氢键而缔合的 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动, 均成单峰, 说明为仲酰胺; 1556 cm^{-1} 处的谱带是 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动, 强度大, 非常特征, 即酰胺 II 带; 1289 cm^{-1} 处的谱带是 $\text{C}-\text{N}$ 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, 合成产物符合预期的化学结构。同时测得二乙酰乙二胺(DAED)熔程为 $171\sim 172^{\circ}\text{C}$, 符合文献^[7]要求。所有这些结果都说明已经成功地合成了 DAED。

2.5 二乙酰乙二胺扩链的聚脲红外光谱分析

图 3 是用 DAED 扩链的聚脲的红外光谱图谱。可以看到, 在 3296 cm^{-1} 左右处有很强的吸收峰,

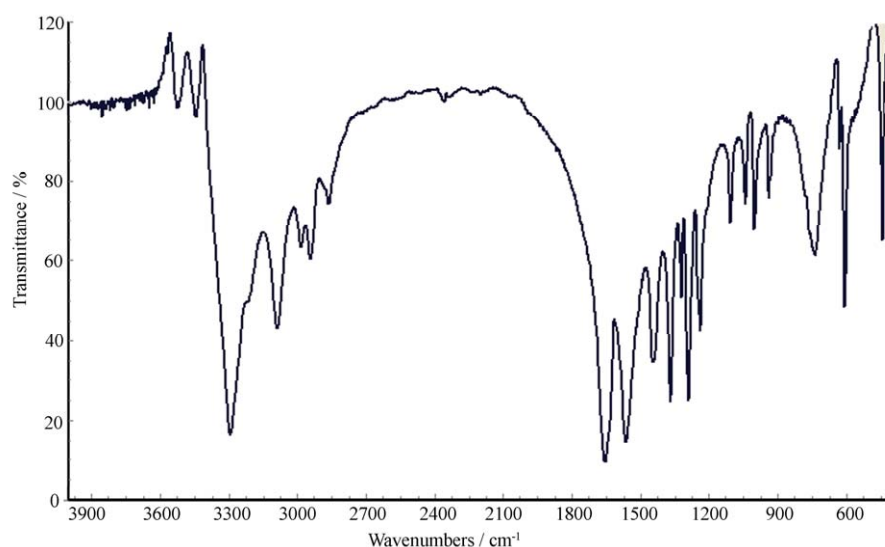


Fig. 2 FTIR spectra of DAED

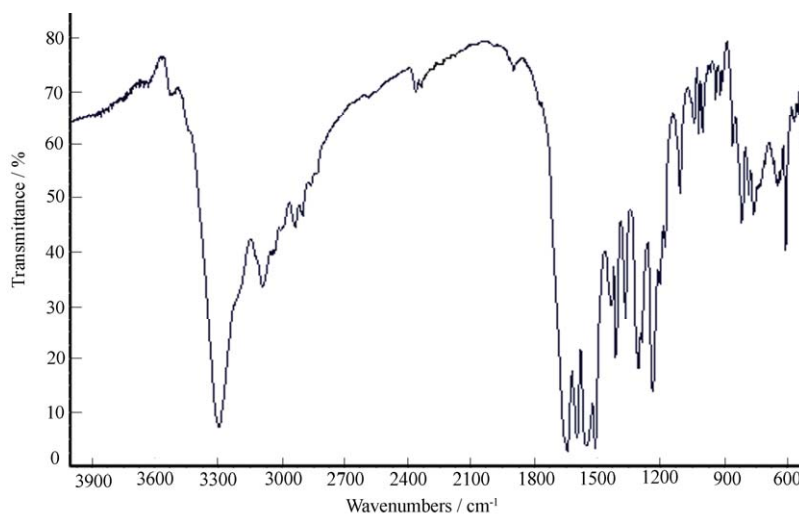


Fig. 3 FTIR spectra of the polyurea synthesized with DAED

对应 N-H 的伸缩振动; 在 3087 cm^{-1} 和 3032 cm^{-1} 处的谱带是芳香族的 C-H 的伸缩振动峰, 而出现在 2935 cm^{-1} 处的谱带是脂肪族的 C-H 的伸缩振动峰。 1597 cm^{-1} 处的谱带是苯环上 C=C 的伸缩振动峰。在 1643 cm^{-1} 处对应脲羰基的吸收峰; 而在 1512 cm^{-1} 处的谱带是 HN-CO-NH 的特征峰。根据这些特征峰的存在, 证明样品具有聚脲的特征结构。

2.6 DAED 与其他种类扩链剂对凝胶时间影响的比较

扩链剂的种类不同, 其活性也有很大区别, 选择适当的扩链剂可以控制它的凝胶时间。本体系采用的是二胺类扩链剂, 一般来说如果扩链剂的胺基接在吸电子基团上, 则其容易给出活性 H^+ , 这一类扩链剂就相对活泼; 如果胺基接在富电子基团上则对胺基上 H^+ 的稳定性有利, 因此会减弱二胺类扩链剂的活性。扩链剂的活性与整个二胺的分子结构及空间位阻等因素也有一定的关系。

其它条件相同的情况下分别以 EDA、DAED、HDA、m-PDA 和 Wandalink 6200 为扩链剂测定其凝胶时间, 结果见表 4。

Table 4 Effect of different chain extenders on gelation time

No.	Chain extender	Gelation time/s
1	EDA	3.5
2	DAED	6.9
3	HAD	4.6
4	m-PDA	4.5
5	Wandalink 6200	7.4

Note: Chemical composition was MDI quasi-prepolymer: D-2000: chain extender=1.05: 0.39:0.61(molar ratio)

表 4 表明 EDA 的活性最高, 这可能是由于 EDA 的分子结构简单, 虽然乙基是一个给电子基团, 但是相对于 m-PDA 与 HDA, EDA 的空间位阻效应小。而 HDA 与 m-PDA 的活性接近, 这可能是由于正己基的给电子效应、同时具有较强的位阻效应的缘故, 而在 m-PDA 中, 虽然有苯环存在其位阻效应较大, 但同时苯环具有吸电子共轭作用, 使胺基上的 H^+ 活性增大, 所以结果是它们的活性接近。DAED 则是酰胺类扩链剂, 且乙基和乙酰基均是给电子基团, 所以它的活性较低。Wandalink 6200 是常用的典型的位阻型仲胺类扩链剂。

同时, 表 4 表明在相同条件下 EDA 形成聚脲的凝胶时间为 3.5 s, 而 DAED 形成聚脲的凝胶时间

为 6.9 s, 说明后者可大幅降低形成聚脲的反应速率, 有利于喷涂成型工艺的实施, 而且与 Wandalink 6200 的活性接近, 是一种新型的形成聚脲的胺扩链剂。

2.7 微波诱导反应机理

关于微波加速有机反应的原因, 目前学术界有两种观点: (1)微波用于化学反应的频率 2450 MHz 属于非电离辐射, 在与分子的化学键发生共振时不可能引起化学键断裂, 也不能使分子激发到更高的转动或振动能级。微波对化学反应的加速主要归结为对极性有机物的选择加热, 即微波的致热效应。Jahngen^[8]研究了微波作用下 ATP 水解反应, 得出的结论是微波加热与传统的加热方式对反应的影响基本一致, 反应动力学无明显差别。对 2,4,6-三甲基苯甲酸与异丙醇酯化反应动力学研究表明, 2,4,6-三甲基苯甲酸的酯化速度与加热方式无关; (2)微波对化学反应作用是非常复杂的, 一方面反应物分子吸收了微波能量, 提高了分子运动速度, 致使分子运动杂乱无章, 导致熵的增加, 另一方面微波对极性分子的作用, 迫使其按照电磁场作用方式运动, 每秒变化 2.45×10^9 次, 导致了熵的减小。因此, 微波对化学反应的作用机理是不能仅用微波致热效应来描述的。微波除了具有热效应以外, 还存在一种不是由温度引起的非热效应。微波作用下的有机反应, 改变了反应动力学, 降低了反应活化能。

乙二胺是胺类化合物, 其酰化是发生在氨基氮原子上的亲电取代反应。酰化剂中酰基的碳原子上带有部分正电荷, 能与氨基氮原子上的未共用电子对相互作用, 形成过渡态配合物, 最后转化成酰胺。历程如图 4。

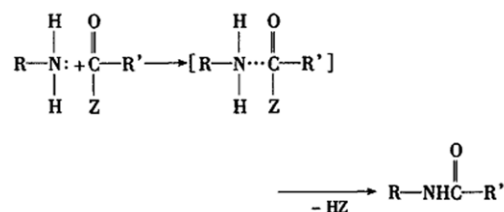


Fig. 4 The course of acylation reaction

此类酰化反应的难易与胺类化合物和酰化剂的反应活性, 以及空间效应有密切关系。氨基氮原子上的电子云密度越大, 空间阻碍愈小, 则反应活性愈强。

DAED 的合成反应中, 酰化剂冰乙酸是极性分子。微波诱导使冰乙酸中带有正电荷的羰基碳原子

的振动加强,从而增强了它与氨基氮原子未共用电子对的相互作用,加快了反应速率。同时,由于冰乙酸是较弱的酰化剂,所以该反应是可逆反应,因此微波诱导在促使反应向正方向进行的同时也加快了反方向反应的进行。因此,产率不是随着功率的增加持续上升,而是有一个极值。由上述正交实验结果看出,最佳功率为 680 W。

3 结论

(1) 微波对 DAED 的合成效果明显,反应时间仅为几分钟,与传统的加热方法(一般需要 3~4 h)相比^[7],时间大大缩短,而且产率高,产品结晶好,所以,微波用于 DAED 的合成是可行的,有一定节能减排效益。

(2) DAED 较佳的实验条件:功率 680 W,时间 8 min,催化剂 AlCl_3 。重复实验结果表明:产率基本稳定在 96% 左右。

(3) FTIR 分析及熔点测定结果表明合成产物符合预期的化学结构,熔程基本稳定在 $171^\circ\text{C} \sim 172^\circ\text{C}$,色泽较好。由此可见,该方法在技术上是可行的。

(4) FTIR 分析表明以 DAED 扩链的聚脲样品符合预期的化学结构。

(5) 以 DAED 扩链的聚脲能显著延长聚脲的凝胶时间。

参考文献

- 1 Primeaux D J. Spray polyurea versatile high performance elastomer for the polyurethane industry in: Polyurethanes 89, Proceedings of the SPI 32nd annual technical / marketing conference [C]. San Francisco, 1989. 26
- 2 Primeaux D J. High Solid Coatings, 1994, **15**: 2-6
- 3 Primeaux D J. Polyurea spray technology in commercial applications. 60 years of polyurethanes: International symposium and exhibition [C], 1997
- 4 Ahmad B, Hassan H, Amir A I. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, **42**(9): 2106
- 5 黄微波, 王宝柱, 陈酒姜, 等. 聚氨酯工业, 2002, **17**(3): 6-9
HUANG Weibo, WANG Baozhu, CHEN Jiujiang, *et al.* Polyurethane Ind, 2002, **17**(3):6-9
- 6 杨娟, 王贵友, 胡春圃. 华东理工大学学报, 2003, **29**(5): 480-488
YANG Juan, WANG Guiyou, HU Chunpu. J East China Univ Sci Technol, 2003, **29**(5): 480-488
- 7 邓宇, 王克中, 姚宝书. 日用化学工业, 1997, **27**(6): 44-45
DENG Yu, WANG Kezhong, YAO Baoshu. China Surfactant Deterg Cosmet, 1997, **27**(6): 44-45
- 8 Jahngen J H. Am Chem Soc, 1988, **16**: 36-39

Novel aromatic polyurea elastomer synthesized with a microwave-modified diamine

SONG Wei¹ HAO Jingmei² DENG Yu² GAN Huilu²

¹(Automation College of Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China)

²(Material Science and Chemical Engineering College of Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT A new type of chain extender for amide, named diacetyl ethylenediamine (DAED), was synthesized using microwave heating-induced reaction. Aromatic polyureas were synthesized through the reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate with ethylenediamine (EDA) and DAED, respectively. The reaction rate was much lower when using DAED as chain extender than that of using EDA as chain extender. All these results indicate that DAED is an effective chain extender for preparation of spray polyurea system.

KEYWORDS Diacetyl ethylenediamine (DAED), Microwave radiation, Aromatic polyurea, Amide

CLC TQ226.31, TQ323.8, TQ334.1