

聚脲弹性体抗冲击的研究进展

杨芷欣 向一夫 姜宛彤 张琳琳 张洪涛 房美琦

沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳

摘 要 | 人们对现代涂层材料的兴趣日益浓厚, 研究的目标是复杂的涂层以及在制造过程中改变其特征和性能的可能性, 聚脲 (PU) 就是研究热点之一。聚脲的合成需要通过异氰酸酯单体/预聚物和多胺的反应进行步长聚合, 每一组分至少具有两种功能。广泛的优异性能, 如耐久性和对大气、化学和生物因素的高抗性, 使这种聚合物成为实际应用的杰出选择。聚脲是一种特殊的材料, 因为它们既包含刚性部分, 这是由于二异氰酸酯的使用和氢点的形成, 也包含柔性部分, 这是由于多胺的化学结构。本文综述了聚脲的分类、微观结构与宏观性能关系及其在各个方面的应用。

关键词 | 聚脲; 异氰酸酯; 耐久性

Copyright © 2024 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



1 介绍

从工业涂料开始发展, 聚脲被人们熟知。喷涂聚脲弹性体 (SPUA) 这种新型技术在反应注射成型技术 (RIM) 的基础上发展而来, 1991年, 这项革新技术已在北美实现了商业化应用, 并以其卓越的表现赢得了赞誉。关于SPUA, 这是一种通过异氰酸酯与氨基化合物反应而合成的高性能弹性体材料。它巧妙地融

作者简介: 杨芷欣, 沈阳理工大学环境与化学工程学院在读研究生, 研究方向: 材料化工安全工程。

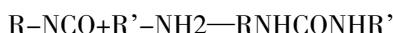
文章引用: 杨芷欣, 向一夫, 姜宛彤, 等. 聚脲弹性体抗冲击的研究进展 [J]. 环境与资源, 2024, 6 (3): 42-52.

<https://doi.org/10.35534/er.0603005>

合了涂料、塑料的长处，同时还具备玻璃钢与橡胶的特性。其理化性能卓越，得到广泛应用。

聚脲反应机理的过程可以分为三个步骤。首先，是异氰酸酯与胺类化合物发生加成反应，形成尿素基团。其次，尿素基团与异氰酸酯的 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团发生缩合反应，形成了聚脲。最后，聚脲分子中的 $-\text{NH}-$ 基团与异氰酸酯的 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团发生加成反应，形成了尿素基团。

聚脲反应方程式如下：



2 聚脲弹性体

根据其化学构成，聚脲材料主要可划分为芳香族、脂肪族以及聚天冬氨酸酯三大类别。

2.1 芳香族聚脲

芳香族聚脲，作为第一代聚脲，它主要由A、B两大组分精心配制而成。在A组分的构成中，采用了芳香族异氰酸酯与羟基聚醚进行反应，合成出具有优异性能的半预聚体。这种半预聚体不仅继承了芳香族异氰酸酯的高强度与稳定性，同时通过与羟基聚醚的结合，赋予了其更出色的柔韧性与耐久性。至于B组分，则是由端氨基聚醚、芳香扩链剂以及其他的助剂共同组成的树脂组分。这一组分的设计旨在与A组分形成完美的互补与协同，进一步提升芳香族聚脲的整体性能。端氨基聚醚的加入增强了材料的粘附力与抗老化性能；而芳香扩链剂则有效提升了材料的分子链长度与交联密度，从而显著提高了其机械强度与耐热性。芳香族聚脲具有凝胶时间短及受环境影响较小等优点，所以越来越多的学者对其展开了研究。

Gao等^[1]以4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、间苯二胺（MPD）和聚氧丙二胺（D2000）为单体，研究了混合对所制共聚脲序列结构的影响。结果表明，增强混合能显著降低扩散的阻碍效应，促进MDI与D2000的反应，改变合成共聚脲的序列结构。特里帕西（Tripathi）等^[2]研究了增加扩链剂长度

对聚脲材料性能的影响。发现用低分子脂肪族扩链剂（PU230Ar-63）代替少量DETDA的聚脲涂层具有最佳的力学性能。贾汗（Jahan）等^[3]用腰果酚合成预聚树脂，然后与不同wt%（10，15，20和25）的甲苯二异氰酸酯（TDI）反应研究表明，ACPUrea3涂层的性能优于其他同类涂层，而20%的TDI是耐用、耐热（>250℃）、和化学稳定涂层所需的最佳用量。

然而，芳香族聚脲不能抗紫外线耐老化，不适合在户外使用，而且反应速度快，迅速固化，导致施工难度和整体材料的附着力不够。

2.2 脂肪族聚脲

在脂肪族聚脲的研制过程中，A组分的形成依托于脂肪族二异氰酸酯与端氨基聚醚经过预聚反应的精细配合，而B组分则是由具有不同分子链长的聚醚和胺基扩链剂组成。这种材料相较于芳香族聚脲而言，在耐老化性能上展现出了更加卓越的表现，尤其是在苛刻的室外环境中，其独有的优势尤为突出。

Laxmi等^[4]通过甲苯二异氰酸酯（TDI）（作为单体）和水的原位无溶剂沉淀聚合，更环保地合成聚脲（GPUa）。将二价锰[Mn(II)]离子掺入GPUa中，形成Mn(II)-GPUa，增强其适用性。结果表明Mn(II)-GPUa对生态友好、热稳定性好。瓦杂卡（Wazarkar）等^[5]使用多种不同结构的胺，如六亚乙二胺（HMDA）、异佛罗酮二胺（IPDA）、二氨基二苯甲烷（DDM），以及杰弗明D-400和T-403等，将这些固化剂与基于HDI和IPDI的封闭聚异氰酸酯混合，得到聚脲涂层。结果证明IPDI涂层的热稳定性均高于HDI涂层。Riehle等^[6]研究了硬段含量和二异氰酸酯结构对软质聚二甲基硅氧烷（PDMS）基聚氨酯弹性体（psu）透明度和力学性能的影响。发现不同PSU共聚物的YM值差异很大，这取决于二异氰酸酯的对称性。最柔软的弹性体是基于非对称IPDI的弹性体。

2.3 聚天冬氨酸酯聚脲

1990年，ZWIENERZ在探究溶剂型聚氨酯涂料过程中，首次揭示了聚天门冬氨酸酯的潜力，认定其为一种反应型稀释剂，它与脂肪族六亚甲基二异氰酸酯（HDI）三聚体发生反应，生成天冬氨酸酯聚脲，该材料最大的特点在于其

优异的耐候性。此外，天冬聚脲展现出缓慢的反应活性与表面干燥速度，这一特性极大提升了其在工程领域的应用价值，引起了广大学者和工程技术人员的关注。

度柔 (Dural) 等^[7]利用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和核磁共振光谱 (C和H) 对生物基多异氰酸酯以及无溶剂和无催化剂PAEs衍生的聚天冬氨酸酯涂层进行了结构表征。结果表明，该涂层配方在室温下具有较好的工作时间。钟摆硬度和接触角测试表明，在不缩短工作时间的情况下，添加SiO₂和TiO₂颗粒可获得具有疏水性的硬质涂层。Li等^[8]采用六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 三聚体对多壁碳纳米管 (MWCNTs) 进行共价功能化，制备了功能化多壁碳纳米管增强聚脲复合材料 (hit-MWCNTs/PAEP)。测试了hdditmwcnts /PAEP复合材料的拉伸性能，揭示了其增强机理。结果表明，与纯多壁碳纳米管 (P-MWCNTs) 相比，hdditmwcnts在基体中分散均匀，润湿性和界面性能均有较大改善。Wang等^[9]基于聚二甲基硅氧烷，制备了硅改性聚脲IPN。所制备的涂层具有较低的表面能和表面弹性模量，还具有优异的耐磨性。

3 微观结构与宏观性能

聚脲是一种弹性体共聚物，其中链之间存在强氢键会形成纳米复合物状微观结构，在柔顺/软矩阵内随机分布的离散硬域。硬段由脲键和苯环或其他官能团等组成，不易改变构象。而软段则以分子链上的聚醚构成，由于极性较小因此分布毫无规则，多以盘曲状态呈现。硬段的玻璃化转变温度高于环境温度，赋予聚脲强度和硬度；而软段玻璃化转变温度低于环境温度，因此软段赋予聚脲高弹性和柔韧性^[10]。软硬段的物理化学性能在很大程度上由其化学结构决定。

3.1 软硬段

3.1.1 化学配比 硬段含量

在聚脲弹性体材料的合成进程中，关键步骤是异氰酸酯与多元醇的化学链接以构建聚合物。所谓的硬段含量，即体系中异氰酸酯和扩链剂的质量比例，

其可通过精细调控异氰酸酯与端氨基聚醚，以及端氨基聚醚与扩链剂之间的配比得以调整。值得注意的是，在软硬结构维持恒定的前提下，硬段含量对最终聚氨酯脲的性能具有显著决定性作用。

Shen等^[11]用聚醚胺（PEA）、氨基硫脲和二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯（HMDI），并通过调节氨基硫脲和HMDI的比例合成了六种硬段含量不同的聚脲。结果发现，随着PU中硬链段含量的增加，硬链段域中无序和有序氢键含量分别减少和增加，PU体系中的分子间作用力增加，导致链迁移率和氢键交换率降低，从而使PU的强度上升。Huang等^[12]以聚氧化丙二醇为软链段，聚亚甲基聚苯异氰酸酯和4,4'-亚甲基双（2-氯苯胺）为硬链段，制备了一系列室温快速固化聚氨酯粘合剂。研究了硬链段含量对PU粘合剂的微相结构的影响。结构表征表明，硬段含量越高，机械性能越好，使用寿命越短。此外，当硬段保持不变时，使用2000g/mol聚氧化丙二醇的PU基聚合物混凝土达到最佳力学性能。Hu等^[13]以双酚A（BPA）二碳酸酯和二胺封端的聚二甲基硅氧烷（PDMS）为原料，合成了聚二甲基硅氧烷基分段聚羟基氨基甲酸酯（PHU）。硬链段含量为20–25wt%时，2500g/mol PDMS衍生的热塑性弹性体表现出准橡胶状平台区，拉伸储能模量在1–10 MPa范围内，并且在断裂应变值可能超过1000%的拉伸试验中没有屈服点。在硬链段含量为40–50 wt%的情况下，在25%~40%应变的拉伸试验中具有屈服点。

3.1.2 异氰酸酯结构

异氰酸酯的对称性也是影响聚脲微观结构的重要因素之一。

萨米（Sami）等^[14]利用量子力学计算研究了基于对称1,4-亚苯基二异氰酸酯（PPDI）和扭曲1,3-亚苯基二异氰酸酯（MPDI）的模型氨基甲酸酯和尿素化合物之间长程或周期性氢键相互作用的性质。结果表明，由于双齿氢键，最稳定的PPDI和基于MPDI的尿素二聚体之间的氢键能显著高于氨基甲酸乙酯的氢键能。由于其对称性，PPDI能够形成具有长程有序的良好堆叠的氢键结构，基于MPDI的聚氨酯具有最不有序的氢键硬链段相。DPD形态图像可以看到自组织硬段的均匀性。而由于硬段之间更强的氢键相互作用，更密集的硬段促进了晶畴的形成。克莱恩迪恩斯特（Klinedinst）等^[15]使用高度对称的pPDI作为二

异氰酸酯, 并使用1, 4-丁二醇作为扩链剂合成, 形成了非常明显的微相分离结构, 发现pPDI二异氰酸酯的对称性对形成有序的硬畴有影响。He等^[16]用三种不同对称性的MDI、2, 4-TDI和2, 6-TDI分别与相同的分子量为1000g/mol的低聚聚醚胺合成聚脲。研究了二异氰酸酯对称性对相分离形态、氢键行为和分子动力学的影响。在AFM图像中, 2, 6-TDI聚合物的硬畴似乎是连续的, 而2, 4-TDI和MDI聚合物中硬畴的持续长度逐渐减小, 并且随着硬段对称性的减小, 出现的硬畴越来越少。

3.1.3 软段种类和链长

聚脲的微观结构和理化特性受其软段类型显著影响, 特别是软硬段的兼容性以及这个过程对性能的影响, 其关键因素是溶解参数的多样性。这种多样性导致不同软段与硬段之间的热力学相容性变异, 进而影响整体材料的热力学稳定性。同时, 软段结构的差异性决定了它们与硬段脲基间的相互作用力也不尽相同, 包括偶极相互作用和氢键等次级力, 这些作用力的不同, 进一步影响了软段的流动性, 对材料的综合性能产生影响。Huang等^[12]使用PU粘合剂制备了一系列快速固化PC, 研究软链段分子量对PU粘合剂的结构和强度的影响。进行了一系列结构表征, 结果表明, 软链段的迁移率受到硬域和软域之间氢键相互作用的限制。较大的软链段分子量有效地增强了氢键和微相分离。Iqbal等^[17]通过市售MDI预聚物与聚环氧丙烷基胺反应制备的。通过准静态与动态条件下的实验研究, 探究了延长软段对聚脲力学特性的作用。研究发现, 软段长度的提升使得聚脲的延展性得到显著增强, 但相应地, 其拉伸强度表现出下降趋势。布格柔武(Bugrov)等^[18]采用分步生长聚合法合成了一系列分子量为530或2000g/mol的聚己内酯二醇基多嵌段聚氨酯脲以及不同长度和结构的硬链段, 发现分段大分子的柔性由其中“软”链部分和“硬”链部分的比例决定, PCL段长度的增加导致玻璃化转变温度的降低。

3.2 氢键

氢键作用是喷涂聚脲微结构的另一典型特征, 对材料的微相分离形态以及强度、热性能等性能指标具有深刻影响。

Zheng等^[19]比较了三种具有不同粗粒化程度的模型来研究氢键在聚脲中的作用,突出了氢键提供的尿素基团之间的强各向异性相互作用。通过比较传统的CG模型和CGU模型,我们发现氢键导致尿素基团的首尾排列,并显著减缓了硬段动力学。Lv等^[20]将异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与二氨基偶氮苯(DAAB)和氨基封端的聚乙二醇(D2000)进行加聚,制备主链聚脲弹性体。结果发现脲基之间的氢键可以增强聚脲弹性体的自修复能力,有序的氢键在聚脲的最大峰值强度中起着重要作用。

聚脲弹性体优异的微观结构,赋予了它出众的宏观性能。然而,这也带来了其动态力学行为的复杂性。已有深入研究指出,聚脲材料的应力-应变关系展现出显著的非线性大变形特性,且表现出明显的温度依赖、应变速率响应以及压力敏感效应。

AMIRKHIZI等^[21]介绍了聚脲在宽应变速率和温度范围内的粘弹性性能的系统研究结果,包括对材料响应的高压影响。发现由于压力下降而导致的剪切刚度损失可直接归因于聚脲中粘弹性松弛的压力敏感性。格如吉塞斯(Grujicic)等^[22]发现聚脲在冲击条件下的力学响应是测试温度(或更准确地说是测试温度与玻璃化转变温度之差)的一个相当敏感的函数。

4 展望

本文阐述了聚脲弹性体的分类、微观结构和应用等方面的研究进展,重点讨论了聚脲弹性体微观结构与宏观性能之间的关系。列举了一些已经取得进展的研究,目前国外的研究已经较为完善,但由于聚脲材料合成方法较多,研究方法不同,且国内的研究还不够深入,目前还没有比较完善的体系。因此,未来的研究应该明确微观和宏观之间的关系,进行深入定性和定量研究。也可结合仿真模拟与实验探究相结合,相辅相成。

参考文献

- [1] Zhangcheng Gao, Lianfang Feng, Xueping Gu, et al. Effect of mixing on the sequence structure of molecular chain and properties of copolyurea [J]. Journal

- of Applied Polymer Science, 2022 (139) : e52254.
- [2] Manorama Tripathi, Surekha Parthasarathy, Prasun Kumar Roy. Spray processable polyurea formulations: Effect of chain extender length on material properties of polyurea coatings [J] . Journal of Applied Polymer Science, 2020 (137) : 48573.
- [3] Afroz Jahan, Shumaila Masood, Fahmina Zafar, et al. Ambient-cured cardanol-derived polyurea coatings for anti-corrosive and anti-bacterial applications [J] . Progress in Organic Coatings. 2023 (182) : 107638.
- [4] Laxmi, Adnan Shahzaib, Manawwer Alam, et al. Development of nanostructured green divalent manganese-coordinated polyurea [J] . Journal of Applied Polymer Science, 2022 (139) : e52993.
- [5] Kunal Wazarkar, Mukesh Kathalewar, Anagha Sabnis. High performance polyurea coatings based on cardanol [J] . Progress in Organic Coatings, 2017 (106) : 96–110.
- [6] Natascha Riehle, Kiriaki Athanasopulu, Larysa Kutuzova, et al. Influence of Hard Segment Content and Diisocyanate Structure on the Transparency and Mechanical Properties of Poly (dimethylsiloxane) –Based Urea Elastomers for Biomedical Applications [J] . Polymer, 2021 (13) : 212.
- [7] Sevilay Dural S, Şebnem Camadanlı, Nilhan Kayaman Apohan. Improving the mechanical, thermal and surface properties of polyaspartic ester bio-based polyurea coatings by incorporating silica and titania [J] . Materials Today Communications, 2024 (38) : 107654.
- [8] Xiaotun Li, Haitao Wang, Zhongwei Zhang, et al. Effect of covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with HDI trimer on mechanical properties of polyaspartate polyurea [J] . Materials Research Express, 2021 (8) : 075011.
- [9] Hongxia Wang, Rongrong Chen, Dalei Song, et al. Silicone-modified polyurea-interpenetrating polymer network fouling release coatings with excellent

- wear resistance property tailored to regulations [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 653, January 2024, 653 (Part A) : 971–980.
- [10] Erol Yildirim, Mine Yurtsever. The role of diisocyanate and soft segment on the intersegmental interactions in urethane and urea based segmented copolymers: A DFT study [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014 (1035) : 28–38.
- [11] Zhihua Shen, Jialiang Chen, Gefei Li, et al. Mechanically robust self-repairing polyurea elastomers: The roles of hard segment content and ordered/disordered hydrogen-bonding arrays [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 181 (5) : 111657.
- [12] Hao Huang, Hao Pang, Jianheng Huang, et al. Influence of hard segment content and soft segment length on the microphase structure and mechanical performance of polyurethane-based polymer concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2021 (284) : 122388.
- [13] Sumeng Hu, Xi Chen, John M, et al. Isocyanate-free, thermoplastic polyhydroxyurethane elastomers designed for cold temperatures: Influence of PDMS soft-segment chain length and hard-segment content [J]. *Polymer*, 2022, 256 (21) : 125251.
- [14] Selim Sami, Erol Yildirim, Mine Yurtsever, et al. Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study [J]. *Polymer*, 2014, 55 (18) : 4563–4576.
- [15] Derek B, Klinedinst, Iskender Yilgör, et al. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1, 4–butanediol and PTMO soft segments [J]. *Polymer*, 2012, 53 (23) : 5358–5366.
- [16] Yong He, Xinya Zhang, James Runt. The role of diisocyanate structure on microphase separation of solution polymerized polyureas [J]. *Polymer*, 2014

- (55) : 906–913.
- [17] Nahid Iqbal, Manorama Tripathi, Surekha Parthasarathy, et al. Tuning the properties of segmented polyurea by regulating soft–segment length [J] . Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (21) : 46284.
- [18] Alexander N, Bugrov, Yulia E, et al. Domain Structure, Thermal and Mechanical Properties of Polycaprolactone–Based Multiblock Polyurethane–Ureas under Control of Hard and Soft Segment Lengths [J] . Polymer, 2022 (14) : 4145.
- [19] Tianze Zheng, Yao Zhang, Jiaxin Shi, et al. Revealing the role of hydrogen bonding [J] . Molecular Simulation, 2021 (47) : 15, 1258–1272.
- [20] Xinhai Lv, Hongye Yan, Zhenbang Wang, et al. Effects of hydrogen bonding on photo–responsive behavior of healable azobenzene–containing polyurea elastomers [J] . Optical Materials, 2023 (139) : 113755.
- [21] A V Amirkhiz, J Isaacs, J McGee, et al. An experimentally–based viscoelastic constitutive model for polyurea, including pressure and temperature effects [J] . Philosophical Magazine, 2006 (86) : 36, 5847–5866.
- [22] M Grujicic, B Pandurangan, T He, et al. Computational investigation of impact energy absorption capability of polyurea coatings via deformation–induced glass transition [J] . Materials Science and Engineering: A, 2010, 527 (29/30) : 7741–7751.

Research Progress on Impact Resistance of Polyurea Elastomers

Yang Zhixin Xiang Yifu Jiang Wantong Zhang Linlin
Zhang Hongtao Fang Meiqi

*School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong
University, Shenyang Liaoning*

Abstract: Polyurea (PU) is one of the research hotspots with a growing interest in modern coating materials, with the goal of research being complex coatings and the possibility of changing their characteristics and properties during the manufacturing process. The synthesis of polyureas requires step-sized polymerization by the reaction of isocyanate monomers/prepolymers and polyamines, with each component having at least two functions. A wide range of excellent properties, such as durability and high resistance to atmospheric, chemical and biological factors, make this polymer an excellent choice for practical applications. Polyureas are a special material because they contain both a rigid part, which is due to the use of diisocyanates and the formation of hydrogen spots, and a flexible part, which is due to the chemical structure of polyamines. In this paper, the classification, microstructure and macroscopic properties of polyurea and its application in various aspects are reviewed.

Key words: Polyurea; Isocyanate; Durability