

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.002

2,4-二甲基咪唑封闭聚氨酯制备及性能

吴琼,彭进,邹文俊,宋旭东,苗写

(河南工业大学材料科学与工程学院,郑州 450000)

摘要:以聚酯二元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯为原料,首先合成聚氨酯(PUR)预聚体,然后以 2,4-二甲基咪唑为封闭剂,在催化剂二月桂酸二丁基锡的催化下,制得封闭型聚氨酯(BPUR)。利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪和差示扫描量热(DSC)仪分别检测封闭结果和解封温度,并对 BPUR 进行基本性能检测,比较固化剂种类、固化温度、封闭率对 BPUR 拉伸性能的影响。FTIR 谱图显示,2,4-二甲基咪唑对合成的 PUR 预聚体封闭成功,DSC 曲线显示,BPUR 的解封温度为 100.7℃,BPUR 的储存稳定性良好,常温下暴露在空气中可以存放 60 天以上,基本满足工业存储和生产操作应用。扫描电子显微镜照片显示,BPUR 表面无气泡,固化后的 BPUR 可以有效避免气泡对拉伸性能的影响,拉伸性能优于未封闭的 PUR,以二甲硫基甲苯二胺为固化剂,封闭率为 60% 时,BPUR 在 140℃ 固化 8 h 后的拉伸强度最高,达 34.98 MPa。

关键词:2,4-二甲基咪唑;聚氨酯;预聚体;封闭;固化剂;拉伸性能

中图分类号:TQ322.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)09-0007-06

Preparation and Properties of 2,4-dimethylimidazole Blocked Polyurethane

Wu Qiong, Peng Jin, Zou Wenjun, Song Xudong, Miao Xie

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China)

Abstract : Using polyester diol and diphenylmethane diisocyanate as raw materials, a polyurethane (PUR) prepolymer was first synthesized, and then 2,4-dimethylimidazole was used as a blocking agent to produce a blocked polyurethane (BPUR) under the catalyst of dibutyltin dilaurate. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to analysis the blocking result and the unsealing temperature, respectively, and the basic properties of the BPUR were tested. The effects of the type of curing agent, curing temperature and blocking rate on the tensile properties of BPUR were compared. The FTIR spectrum shows that 2,4-dimethylimidazole successfully blocks the synthesized PUR prepolymer. The DSC curve shows that the unsealing temperature of BPUR is 100.7℃, and the storage stability of BPUR is good. The BPUR can be stored for more than 60 days when exposed to the air and basically suitable for industrial storage and production operations. Scanning electron microscope photo shows that no bubbles on the surface of BPUR, the cured BPUR can effectively avoid the influence of bubbles on tensile properties. The tensile properties of BPUR are better than unblocked PUR. The dimethylthiotoluenediamine is used as curing agent, BPUR with a closure rate of 60% has the highest tensile strength after curing at 140℃ for 8 h, reaching 34.98 MPa.

Keywords : 2,4-dimethylimidazole ; polyurethane ; prepolymer ; blocking ; hardener ; tensile property

聚氨酯(PUR)可以广泛应用于涂料、塑料、橡胶、皮革、纺织和胶粘剂等众多领域^[1-6]。但由于 PUR 中异氰酸酯基化学性质比较活泼,常温下易与空气中的水发生反应,且与胺类固化剂反应速度快,在一定程度上限制了 PUR 的储存,且生产应用中可

操作时间短^[7]。封闭剂可以作为异氰酸酯基反应的“开关”,利用温度条件管控异氰酸酯基的封闭与解封,便于 PUR 的存储和生产应用。

封闭剂的种类主要有:肪类、醇类、酚类、咪唑类、吡唑类、胺类等^[8-12]。研究人员在封闭剂的选择

基金项目:郑洛新国家自主创新示范区创新引领型产业集群专项课题(181200212000)

通讯作者:彭进,教授,主要研究方向为树脂结合剂改性 E-mail: jin_peng@haut.edu.cn

收稿日期:2020-06-12

引用格式:吴琼,彭进,邹文俊,等. 2,4-二甲基咪唑封闭聚氨酯制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(9): 7-12.

Wu Qiong, Peng Jin, Zou Wenjun, et al. Preparation and properties of 2,4-dimethylimidazole blocked polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 7-12.

上做了大量工作,在确保材料性能稳定的条件下降低其解封温度。研究人员多利用封闭剂对异氰酸酯单体进行封闭,导致扩链的效果较差,材料稳定性差。近几年,研究人员开始采用先合成 PUR 预聚体再封闭的方法,以确保 PUR 的高分子量和良好的稳定性,但存在解封温度较高、封闭剂毒性较大、产品性能不佳等缺点^[13-16]。笔者选用 2,4-二甲基咪唑作为封闭剂,先合成 PUR 预聚体,再对其进行封闭,制备出的 BPUR 具有解封温度低、毒性小、力学性能优良、储存时间长等优点,通过调节封闭率可以满足工业生产的不同需求,为 BPUR 的工业应用提供参考。

笔者选择具有含氮五元环结构的 2,4-二甲基咪唑作为封闭剂,目的在于解封过程中使 2,4-二甲基咪唑中氨基上的氮原子处于中间五元环的位置来促进解封闭,降低解封温度。在催化剂二月桂酸二丁基锡 (DBTL) 的催化下,2,4-二甲基咪唑封闭 PUR 预聚体,制得封闭型聚氨酯 (BPUR),利用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪和差示扫描量热 (DSC) 仪检测其封闭情况和解封温度,并探究固化剂、固化温度、封闭率等因素对 BPUR 性能的影响,利用 SEM 观察其微观结构。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚酯二元醇:工业级,山东华诚高科试剂有限公司;

二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI):工业级,德国拜耳公司;

2,4-二甲基咪唑、DBTL、二甲硫基甲苯二胺 (DMTDA):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

丙酮:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

二甲基硅油:工业级,常州龙城有机硅有限公司;

3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA):工业级,苏州市湘园特种精细化工有限公司;

3-氯-3'-乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (液态 MOCA):工业级,张家港雅瑞化工有限公司。

1.2 主要设备与仪器

电动搅拌器:JJ-1 型,常州翔天实验仪器厂;

真空干燥箱:DZF-6021 型,郑州南北仪器设备有限公司;

FTIR 仪:IR Prestige-21 型,日本岛津仪器公司;

DSC 仪:DSC200F3 型,德国 Netzsch 公司;

电子式万能试验机:WDW-50 型,济南永科试验仪器有限公司;

旋转黏度计:NDJ-5S 型,上海羽通仪器仪表厂;

凝胶化时间测试仪:GT-3 型,山东桑泽仪器仪表有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6700F 型,日本电子株式会社。

1.3 BPUR 试样的制备

将聚酯二元醇置于四口烧瓶中,搅拌升温至 120℃ 真空脱水 2 h,然后自然降温至 60℃ 解除真空。按照 MDI:聚酯二元醇=1.02:1(物质的量之比)的比例加入 MDI,快速搅拌至温度稳定后,升温至 85℃ 反应 3 h,脱泡后得到 PUR 预聚体。

在装有电动搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗和冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中,加入 100 g PUR 预聚体、13.7 g 2,4-二甲基咪唑(溶于 110 g 丙酮),通氮气保护。在室温下反应 1 h 后,利用甲苯-二正丁胺法检测异氰酸酯基的含量,待异氰酸酯基含量为零时,升高温度至 60℃,除去丙酮后即得到 BPUR。

封闭反应过程如下:

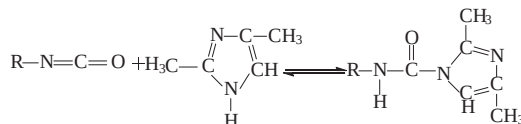


图 1 2,4-二甲基咪唑封闭异氰酸酯

将制得的不同封闭率的 BPUR 按照异氰酸酯基:氨基=1:1(物质的量之比)的比例,分别与 DMTDA,MOCA 和液态 MOCA 三种不同的固化剂混合均匀,加入质量分数 1% 的甲基硅油、质量分数 5% 的 DBTL 搅拌均匀,然后倒入模具中,在真空干燥箱中固化 8 h,以烘箱温度为变量进行对照实验,固化温度分别为 90,100,110,120,130,140,150℃,制得试样。

1.4 表征和测试

(1) FTIR 分析。

利用压片机将溴化钾制成薄片,经过干燥处理后滴加 BPUR,使用 FTIR 仪扫描测试,扫描范围 400~4000 cm⁻¹。

(2) DSC 分析。

将内含 10 mg 试样的陶瓷坩埚置于 DSC 仪中,

升温速率为 10 K/min,氩气保护。

(3) 黏度测试。

将试样放置于容器中,使用旋转黏度计测量其黏度,选用 4 号转子,转速为 60 r/min,每个试样测量三次,取平均值。

(4) 存储稳定性测试。

将试样暴露在空气中,室温下观察其表面变化,将开始放置至观察到表面有结皮现象定为存储稳定时间。

(5) 拉伸性能测试。

参照 GB/T 528-2009 测试,将长度为 7.5 mm、厚度为 2 mm 的哑铃型试样置于电子式万能试验机上,拉伸速率为 500 mm/min。

(6) 封闭率测试。

参照 GB/T 12009.4-2016 中异氰酸酯基含量的测定方法,利用方法 A——甲苯/二正丁胺和盐酸标准滴定溶液法测定异氰酸酯基的含量。封闭率的计算公式为:

$$\text{封闭率} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_1 ——封闭前异氰酸酯基含量;

w_2 ——封闭后异氰酸酯基含量。

(7) 凝胶时间测定。

将 BPUR 和固化剂混合均匀后置于容器中,将凝胶化时间测试仪的联杆置于试样中央,调节高度,测定凝胶时间。

(8) SEM 分析。

裁剪拉伸测试试样,对断面进行喷金处理,置于 SEM 样品仓内,观察其拉伸断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

2,4-二甲基咪唑封闭 PUR 预聚体前后的 FTIR 谱图如图 2 所示。

由图 2 可看出,位于 3442 cm^{-1} 和 3350 cm^{-1} 处的两个特征峰是 —NH_2 的伸缩振动峰,位于

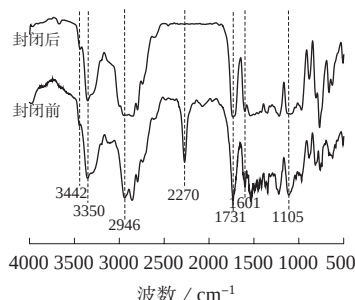


图 2 PUR 预聚体封闭前后的 FTIR 谱图

2946 cm^{-1} 处的特征峰是饱和 C—H 的伸缩振动峰,位于 2270 cm^{-1} 处的特征峰是异氰酸酯基的特征吸收峰,位于 1731 cm^{-1} 处的特征峰是氨基甲酸酯键中羰基 (C=O) 的伸缩振动峰,位于 1601 cm^{-1} 处的特征峰是苯环 C=C 骨架的振动峰,位于 1105 cm^{-1} 处的特征峰是醚键 (C—O—C) 的伸缩振动峰。这些特征峰说明合成的 PUR 预聚体中含有氨基甲酸酯键和异氰酸酯基, PUR 预聚体合成成功。对比封闭后的 PUR 预聚体和未封闭的 PUR 预聚体的 FTIR 图谱发现,封闭后的 PUR 预聚体在 2270 cm^{-1} 处左右的异氰酸酯基特征吸收峰消失,说明 2,4-二甲基咪唑成功对 PUR 预聚体进行了封闭,此时由于异氰酸酯基的氧原子电负性最大,吸引含活性氢化物的 2,4-二甲基咪唑中的亲核中心进攻异氰酸酯基的碳原子,2,4-二甲基咪唑封闭异氰酸酯基, BPUR 制备成功。

2.2 DSC 分析

利用 DSC 可以检测 BPUR 的解封温度,从而确定 BPUR 固化所需的温度区间, BPUR 的 DSC 曲线如图 3 所示。

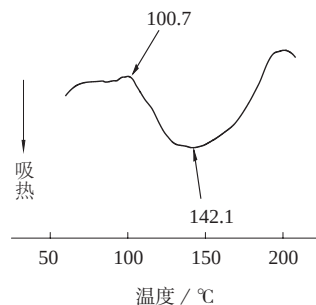


图 3 BPUR 的 DSC 曲线

BPUR 的解封是一个吸热的过程,2,4-二甲基咪唑中氨基上的氮原子处于中间的五元环的位置,有利于解封的进行。从图 3 可以看出:从 100.7°C 到 197°C 有一个宽的吸热峰, 142.1°C 时达到峰值。研究人员一般将开始出现吸热峰的温度定为解封温度,即 BPUR 的解封温度为 100.7°C ,吸热峰的大小代表解封反应的速率,即 142.1°C 时解封反应最快,随着解封的不断进行, BPUR 在 197°C 时吸热峰消失,说明 BPUR 已解封完全。

2.3 BPUR 的基本性能

PUR 预聚体封闭前后的基本性能参数列于表 1。

从表 1 可以看出,合成的 PUR 预聚体为无色透明液体,经 2,4-二甲基咪唑封闭后为乳白色液体。

表1 PUR预聚体封闭前后的基本性能参数

项目	未封闭 PUR 预聚体	封闭型 PUR 预聚体
外观	无色透明	乳白色
pH 值	6	6
黏度/(mPa·s)	7 309	7 899
25℃存储稳定性/d	< 1	> 60

PUR 预聚体封闭前后的 pH 值不变,其值均为 6,而黏度由 7 309 mPa·s 升高至 7 899 mPa·s,升高了 590 mPa·s。这主要是因为合成的 PUR 预聚体中含有部分游离的异氰酸酯基团,经过封闭剂封闭后,游离的异氰酸酯基团消失,同时 PUR 预聚体分子链两端引入了封闭剂,分子量增加,导致黏度的增大。封闭后的 PUR 预聚体储存稳定性良好,常温下暴露在空气中可以存放 60 d 以上,基本满足工业存储和生产操作应用。

2.4 固化剂对 BPUR 拉伸性能的影响

按照异氰酸酯基:氨基=1:1(物质的量之比)的比例加入 DMTDA, MOCA 和液态 MOCA 三种不同的固化剂,在 140℃ 条件下试样固化 8 h 后的拉伸性能测试结果如图 4 所示。

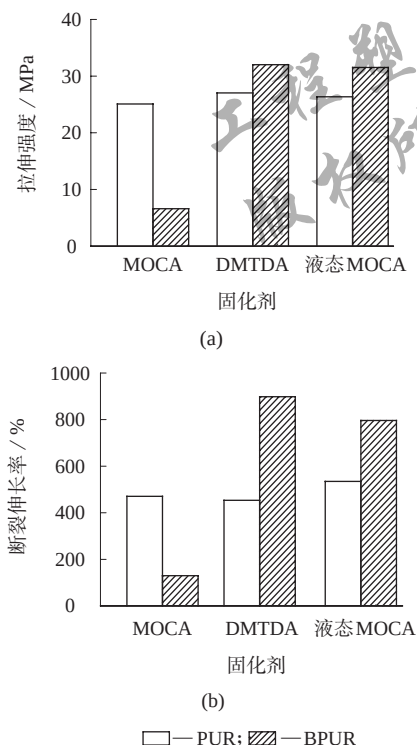


图4 不同固化剂下 BPUR 的拉伸性能

由图 4 可以看出,使用 MOCA 作为固化剂时, PUR 的拉伸强度为 25.08 MPa,断裂伸长率为 470.57%; BPUR 的拉伸强度为 6.60 MPa,断裂伸长率为 130%,相比于 PUR 的拉伸强度和断裂伸长

率,分别下降了 73.68% 和 72.37%。使用 DMTDA 和液态 MOCA 分别作为固化剂时, PUR 的拉伸强度分别为 27.03 MPa 和 26.35 MPa,断裂伸长率分别为 453.50% 和 534.64%; BPUR 的拉伸强度分别为 32.02 MPa 和 31.52 MPa,断裂伸长率分别为 898.30% 和 796.32%,相比于 PUR,其拉伸强度分别提高了 18.46% 和 19.62%,断裂伸长率分别提高了 98.08% 和 48.95%。这是由于 MOCA 常温下为淡黄色粉末,使用时需要加热熔化,熔化后的 MOCA 不能及时与异氰酸酯基反应而冷却,混合不均匀,当 BPUR 固化时逐步释放出的异氰酸酯基开始与 MOCA 反应,体系黏度增大,阻碍了 MOCA 的流动,反应不能充分进行。DMTDA 和液态 MOCA 常温下同为液体,可以很好地与 BPUR 混合均匀并降低体系黏度,固化前可以利用真空装置去除体系内的气泡。升高温度后 BPUR 解封,异氰酸酯基与 DMTDA、液态 MOCA 中的氨基反应,由于存在位阻效应, DMTDA 中氨基邻位的甲硫基、液态 MOCA 中氨基邻位的氯取代基都使得氨基的活性降低,但 DMTDA 中氨基的对位存在给电子取代基,它通过苯环使得氨基的碱性增强,容易失去质子,导致 DMTDA 的反应活性高于液态 MOCA,相同条件下反应更充分,拉伸性能更高。

2.5 固化温度对 BPUR 拉伸性能的影响

以 DMTDA 为固化剂,不同固化温度条件下试样固化 8 h 后的拉伸性能测试结果如图 5 所示。

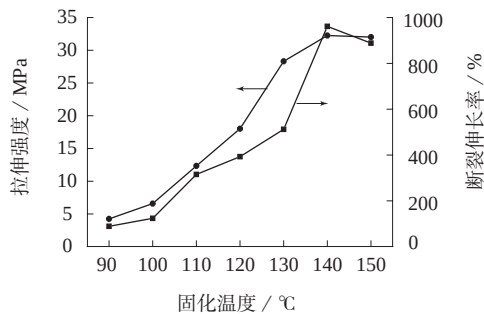


图5 不同固化温度下 BPUR 的拉伸性能

从图 5 可以看出, BPUR 的拉伸强度和断裂伸长率随着固化温度的升高而不断增大,呈逐渐上升并趋于稳定趋势。当固化温度达到 140℃ 时, BPUR 的拉伸强度达到最大值,为 32.25 MPa,同时断裂伸长率也达到最大值,为 961.5%; 当固化温度达到 150℃ 时,拉伸强度和断裂伸长率略微下降。固化温度对 PUR 分子的形态结构有一定的影响,进而影响到其拉伸强度和断裂伸长率。BPUR 的解

封速率随着温度的升高而增大,在 90℃ 开始解封并与 DMTDA 产生交联固化,在解封温度较低的情况下,BPUR 未能完全解封,导致其反应基团没有完全反应,同时链段的微观布朗运动被抑制,反应率停留在低水平,进而导致其拉伸性能差。随着固化温度的升高,BPUR 的解封速率增大,反应基团有机会完全反应,基团和链节排列有序,线型分子链产生少量的支化和交联,拉伸性能增大,而过高的温度(超过 140℃)时异氰酸酯基团与氨基甲酸酯或脲键反应,产生交联键,所生成的氨基甲酸酯、脲基甲酸酯或缩二脲不稳定,可能会分解,导致拉伸性能下降。

2.6 封闭率对 BPUR 的影响

以 DMTDA 为固化剂,分别测试封闭率为 10%~100% 时 BPUR 常温下的凝胶时间,以及 140℃ 条件下试样固化 8 h 后的拉伸强度,测试结果如图 6 所示。

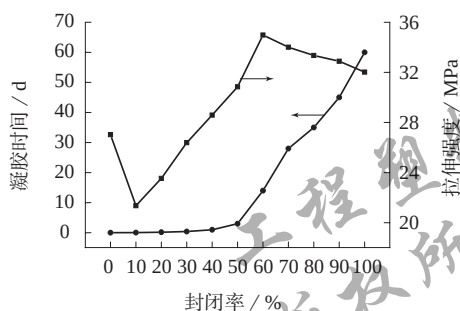


图6 不同封闭率下 BPUR 的拉伸强度和凝胶时间

由图6可以看出,随着封闭率的增加,BPUR 常温下的凝胶时间逐渐延长,未封闭的 PUR 预聚体凝胶时间为 30 min,封闭完全的 BPUR 常温下的凝胶时间可达 60 d 以上,提高了 2880 倍。未封闭的 PUR 预聚体的拉伸强度为 27.03 MPa,随着封闭率的增加,BPUR 的拉伸强度呈现先减小后增大,然后再减小的趋势,封闭率为 60% 时拉伸强度达到最大值,为 34.98 MPa,比未封闭的预聚体拉伸强度提高了 29.4%。未封闭的 PUR 预聚体中异氰酸酯基与氨基快速反应,体系黏度过大导致内部气泡脱除困难,影响拉伸强度。随着封闭率的增加,2,4-二甲基咪唑与预聚体中的异氰酸酯基反应,BPUR 中异氰酸酯基含量降低,与氨基反应速度放缓,当封闭率高于 50% 时,凝胶时间大幅提升,真空处理可以有效消除 BPUR 内部的微小气泡,降低其对拉伸强度的影响。然而 BPUR 固化时不能完全释放 2,4-二甲基咪唑,同时释放出的 2,4-二甲基咪唑作为小分子物质,影响拉伸强度。封闭率为 60% 时,既消除

了气泡的影响,又未添加过量的小分子,拉伸强度最高。封闭率高于 60% 时,消除了气泡的影响,但高封闭率导致解封反应困难,BPUR 固化时不能完全解封,且释放出过多的 2,4-二甲基咪唑影响其拉伸强度。

2.7 SEM 分析

对拉伸性能测试中以 DMTDA 为固化剂、140℃ 真空条件下固化 8 h 后的 PUR 和 BPUR 试样断面进行 SEM 观察,放大 1000 倍的 SEM 照片如图 7 所示。

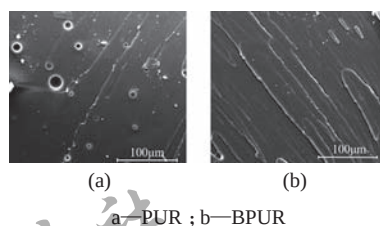


图7 PUR 和 BPUR 拉伸断面的 SEM 照片

由图7可以看出,PUR 和 BPUR 的断面上都有一系列的台阶,大致沿裂纹拓展的方向排列,且台阶的“样式”十分相似,符合河流花样的特征,属于脆性断裂。这些台阶主要呈抛物线状,主要是由于材料中裂纹尖端前面的高应力场导致小孔的形核和扩展,主裂纹前端和不断扩展的小孔之间的相互作用产生了这些抛物线形状的花样。PUR 的台阶间距大于 BPUR 的台阶间距,说明其微观结构比较粗糙。PUR 存在明显的气泡,而 BPUR 无气泡,这主要是由于 PUR 凝胶时间短,体系黏度快速增大导致气泡无法排除,进而影响其力学性能。

3 结论

(1) FTIR 分析表明,2270 cm^{-1} 左右的异氰酸酯基团特征吸收峰消失,2,4-二甲基咪唑成功对 PUR 预聚体进行了封闭,BPUR 制备成功。DSC 测得 BPUR 的解封温度为 100.7℃,具有较低的解封温度。

(2) BPUR 外观呈乳白色,黏度为 7899 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,封储存稳定性良好,常温下暴露在空气中可存放 60 d 以上,基本满足工业存储和生产操作应用。

(3) 固化后的 BPUR 可以有效避免气泡对其拉伸性能的影响,使用常温下为液态的 DMTDA 和液态 MOCA 作为固化剂时,BPUR 的拉伸性能优于未封闭的 PUR。以 DMTDA 为固化剂,封闭率为 60% 时,BPUR 在 140℃ 固化 8 h 后的拉伸强度达到最大值,为 34.98 MPa。

参考文献

- [1] 刘帅,马兴元. 封闭型无溶剂聚氨酯的研究进展[J]. 材料导报, 2019,33(23):3892-3899.
Liu Shuai, Ma Xingyuan. Research progress of blocked solvent-free polyurethane[J]. Materials Reports, 2019, 33(23):3892-3899.
- [2] 杨舒逸,金怀洋,高山俊,等. 热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018,46(6):138-142.
Yang Shuyi, Jin Huaiyang, Gao Shanjun, et al. Research progress on modification of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):138-142.
- [3] 韩学琴. 封闭型水性聚氨酯及其在纺织中的应用[J]. 山东纺织科技, 2018,59(6):51-56.
Han Xueqin. Blocked waterborne polyurethane and its application in textiles[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2018, 59(6):51-56.
- [4] Yin Qin, Wang Xiaomei, Chen Jinghong, et al. Synthesis of blocked waterborne polyurethane with 3,5-dimethylpyrazole for industrial application in digital inkjet printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(29):doi:10.1002/app.47765.
- [5] 王静. 浸渍纸用封闭型水性聚氨酯浸渍液的制备及其应用研究[D]. 北京:北京林业大学, 2018.
Wang Jing. Preparation and application of blocked aqueous polyurethane impregnating solution for impregnated paper[D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2018.
- [6] Park J, Im D, Jin Y, et al. Synthesis and properties of eco-friendly coatings using waterborne polyaspartic and blocked isocyanate[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2019, 688(1):1-6.
- [7] Wicks D A, Wicks Jr Z W. Blocked isocyanates III:Part A.Mechanisms and chemistry[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 36(3):148-172.
- [8] 韦军,蒋乙峰. 咪唑系水性封闭型聚异氰酸酯交联剂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2):160-163.
Wei Jun, Jiang Yifeng. Preparation and properties of imidazole-type waterborne blocked polyisocyanate crosslinkers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(2):160-163.
- [9] Pilch-Pitera B, Byczyński Ł. Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101:240-244.
- [10] 王静,张娜,于志明,等. 封闭型异氰酸酯的解封动力学研究[J]. 热固性树脂, 2019, 34(3):11-17.
Wang Jing, Zhang Na, Yu Zhiming, et al. Study on the deblocking kinetics of blocked isocyanate[J]. Thermosetting Resin, 2019, 34(3):11-17.
- [11] 陈渭,强西怀,陈苗苗. 亚硫酸氢钠封闭 DMPA-IPDI 预聚体助铬鞣性能的研究[J]. 中国皮革, 2017, 46(6):35-42.
Chen Wei, Qiang Xihuai, Chen Miaomiao. Study on chrome tanning aided properties of DMPA-IPDI prepolymer blocked by sodium bisulfite[J]. China Leather, 2017, 46(6):35-42.
- [12] 郭森. 封闭型异氰酸酯及封闭型水性聚氨酯的合成、表征与性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2016.
Guo Sen. Study on synthesis, characterization and properties of blocked isocyanate and blocked waterborne polyurethane[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2016.
- [13] 冯皓,郑化,李单,等. 封闭聚氨酯的制备及其对聚丙烯酸酯的改性[J]. 华中师范大学学报:自然科学版, 2019, 53(4):516-523.
Feng Hao, Zheng Hua, Li Dan, et al. Study on blocked polyurethane and its chemical modification of polyacrylate[J]. Journal of Central China Normal University:Natural Sciences, 2019, 53(4):516-523.
- [14] 刘旭东,温勇,张文艺,等. 响应面法研究苯酚封闭聚氨酯预聚体[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(6):5-8.
Liu Xudong, Wen Yong, Zhang Wenyi, et al. Study of phenol-blocked polyurethane prepolymers by response surface methodology[J]. Polyurethane Industry, 2018, 33(6):5-8.
- [15] 裴须强. 基于异氰酸酯封闭反应的热塑性聚氨酯的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
Pei Xuqiang. Synthesize thermoplastic polyurethane based on isocyanate blocked reaction and study its properties[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [16] 蒋军,崔举庆,那斌,等. 封闭型聚氨酯预聚体共混改性 MUF 树脂特性研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2016, 36(3):106-110.
Jiang Jun, Cui Juqing, Na Bin, et al. Study on properties of modified MUF with blocked polyurethane prepolymer addition[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2016, 36(3):106-110.
- [16] 杨帅,敖玉辉,肖凌寒. 聚丙烯/碳纤维/氮化硼导热绝缘复合材料的制备[J]. 塑料工业, 2017, 45(12):129-132.
Yang Shuai, Ao Yuhui, Xiao Linghan. Preparation and properties of thermally conductive and electrically insulating polypropylene/carbon fiber/boron nitride composites[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(12):129-132.

(上接第6页)