

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.005

耐高温丙烯酸酯类聚氨酯材料的制备与性能研究^{*}

周立明,杨彩霞,高丽君,方少明,商爱莲

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要:以不同物质的量之比的 1,3-丁二醇和邻苯二甲酸酐(PA)合成了苯酞聚酯二元醇,然后用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)对自制的苯酞聚酯二元醇进行了表征,结果表明 1,3-丁二醇和 PA 反应完全,两者合成的产物与预期结构相符。用自制的苯酞聚酯二元醇、甲基丙烯酸-β-羟乙酯、异佛尔酮-二异氰酸酯制备了耐高温丙烯酸酯类聚氨酯(PUR)材料。用热重(TG)、动态热机械分析(DMA)等方法对制备的丙烯酸酯类 PUR 材料热稳定性和耐热性能进行了研究。结果表明,制备的丙烯酸酯类 PUR 材料的热分解温度均在 230℃以上,其储能模量、损耗模量、玻璃化转变温度(T_g)均比由聚丙二元醇 400(PPG 400)制得的丙烯酸酯类 PUR 高;随着苯酞聚酯二元醇中 PA 含量的增加,合成的丙烯酸酯类 PUR 的 T_g 有所降低。当 1,3-丁二醇与 PA 物质的量之比为 2:1 时,制备的耐高温丙烯酸酯类 PUR 的 T_g 比由 PPG 400 制备的 PUR 高 30℃以上。

关键词:聚酯二元醇;丙烯酸酯类聚氨酯;耐高温性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0021-04

Preparation and Properties of Poly(urethane-methacrylate) Materials with High Temperature Resistance

Zhou Liming, Yang Caixia, Gao Lijun, Fang Shaoming, Shang Ailian

(Zhengzhou University of Light Industry, State Laboratory of Surface & Interface Science Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : A series of polyester polyols were synthesized by using 1,3-butanediol and phthalic anhydride (PA) with different molar ratios. The structures of the polyester polyols were investigated by ¹H-NMR and FTIR. The results show that the structures of the synthetical products are consistent with the expected structure of polyester polyols. Then the poly(urethane-methacrylate) materials with high temperature resistance were successfully prepared by 2-hydroxyethyl methacrylate, isophorone diisocyanate and the obtained polyester polyols. The properties of the prepared materials were confirmed by dynamic mechanical analysis and thermogravimetric analysis. The results show that the thermal decomposition temperatures of the prepared materials are all above 230℃. Furthermore, the storage modulus, loss modulus and glass transition temperature (T_g) of the prepared materials are higher than those of the poly(urethane-methacrylate) materials prepared with PPG 400. T_g of the material prepared with the polyester polyols is decreased slightly with the increase of PA content in polyester polyols. When the molar ratio of the 1,3-butanediol and PA is 2:1, T_g of the material prepared with the polyester polyols is higher about 30℃ than that of the materials prepared with PPG 400.

Keywords : polyester diol ; poly(urethane-methacrylate) ; high temperature resistance

聚氨酯甲酸酯简称聚氨酯(PUR),是分子结构中含有重复氨基甲酸酯基(—NHCOO—)的高分子材料的总称。PUR 发展至今已有 60 多年的历史,具有耐磨、耐油、耐低温、耐撕裂、耐化学药品腐蚀、耐射线辐射,与其它材质粘接性好等优异性能,更重要的是,其有较好的光学性能,因此在涂料、高级粘合剂、装饰材料等众多领域有着广泛的应用^[1-3]。并且因其独特的加工性能,可以制成泡沫塑料、橡胶、合成纤维、合成皮革、防水灌浆材料、铺装材料等多种产品,被广泛应用于国民经济的各个部门^[4-9]。

由于 PUR 基材耐热性能较差,在一定程度上限制了它在某些领域的应用。如何在提高 PUR 耐热

性能的同时,保证其综合性能不下降或不发生改变,是多年来人们对 PUR 性能研究的一个难点。PUR 是一种软段和硬段相间的嵌段聚合物^[10],通过对分子链进行设计,在 PUR 软段上引入耐高温的刚性基团可制备出耐高温的 PUR 材料。

笔者采用不同配比的 1,3-丁二醇和邻苯二甲酸酐(PA)制备了苯酞聚酯二元醇,在此基础上合成

^{*} 国家自然科学基金项目(21271159),河南省基础与前沿技术研究项目(112300410143,132300410182),郑州轻工业学院博士基金项目(2011BSJJ003)

联系人:方少明,博士,教授,主要从事功能材料的研究

收稿日期:2014-05-12

了耐高温丙烯酸酯类 PUR, 由于苯酐聚酯二元醇的引入, 使其软段上的刚性基团含量增加, 从而使合成的 PUR 具有较好的耐热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA、偶氮二异丁腈 (AIBN): 分析纯, 天津市福晨化学试剂有限公司;

1,3- 丁二醇: 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司;

聚丙二元醇: PPG 400, 广东隆博科化有限公司;

异佛尔酮 - 二异氰酸酯 (IPDI): 化学纯, 上海和氏璧化工有限公司;

甲基丙烯酸 - β - 羟乙酯 (HEMA): 分析纯, 天津市化学试剂研究所;

二月桂酸二丁基锡 (DBTL): 分析纯, 中国远航试剂厂;

钛酸四正丁酯: 分析纯, 上海化学试剂公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: TENSOR 27 型, 德国 Bruker 公司;

核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 仪: AV 300 型, 德国 Bruker 公司;

热重分析 (TG) 仪: Diamond TG/DTA 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: Q800 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) 苯酐聚酯二元醇的合成。

苯酐聚酯二元醇的合成主要基于苯酐与醇的液相催化反应。二元醇中的羟基 ($-\text{OH}$) 和邻苯二甲酸酐发生酯化反应生成苯酐聚酯二元醇。

将一定量的 1,3- 丁二醇和 PA 加入到三口烧瓶中, 再滴加质量分数为 3% 的钛酸四正丁酯, 通入 N_2 , 升温并磁力搅拌; 5 min 后升温至 130°C , 待原料完全溶解后再升温至 160°C (升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{h}$); 加快搅拌及加大 N_2 流速, 恒温 5 h 后, 停止通 N_2 , 真空脱水 2 h, 之后通入 N_2 继续反应 5 h, 再真空脱水, 如此循环, 总反应时间在 24 h 后降温至 100°C 出料, 制得苯酐聚酯二元醇。将由 1,3- 丁二醇和 PA 物质的量之比为 2:1 和 3:2 制得的苯酐聚酯二元醇分别记为聚酯二醇 1 和聚酯二醇 2, 其合成反应式如图 1 和图 2 所示。

(2) 丙烯酸酯类 PUR 的合成。

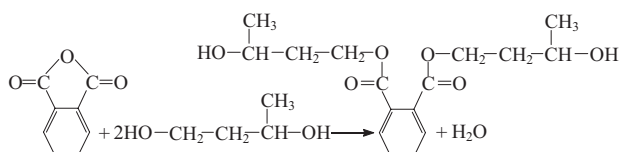


图 1 聚酯二醇 1 的合成反应式

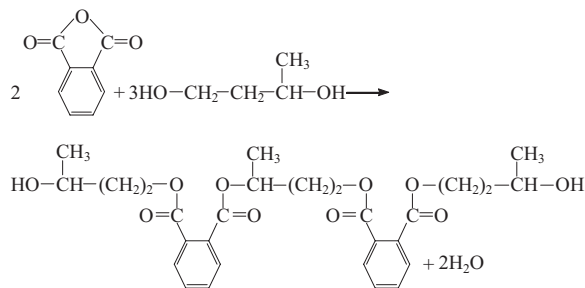


图 2 聚酯二醇 2 的合成反应式

丙烯酸酯类 PUR 大分子单体的合成, 主要利用 IPDI 中的 2 个 $-\text{NCO}$ 反应活性的不同^[11], 通过对反应体系的配比、反应温度、反应时间的严格控制等措施, 来实现其与聚酯二元醇和 HEMA 的反应, 从而生产丙烯酸酯类 PUR 大分子单体。

在 250 mL 的三口瓶中加入 0.1 mol IPDI, 0.05 mol 自制苯酐聚酯二元醇和 0.5% 的 DBTL, 20°C 恒温搅拌 30 min, 再加入 0.97 mmol AIBN 和 0.1 mol HEMA, 升温至 25°C , 并恒温搅拌 40 min; 真空抽气泡, 然后倒入模具中。将模具放入烘箱中以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 从 40°C 升到 70°C 并恒温 24 h, 即制得丙烯酸酯类 PUR 材料。将由聚酯二醇 1 和聚酯二醇 2 制得的丙烯酸酯类 PUR 分别记为 PUR1 和 PUR2。同时将在相同工艺条件下由 PPG 400 制备的丙烯酸酯类 PUR 记为 PUR3。

1.4 性能测试

FTIR 测试: 将试样涂在 KBr 片上, 然后在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱;

^1H -NMR 测试: 用氘代二甲基亚砜作溶剂进行测试;

TG 测试: N_2 气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试范围为 $30\sim 550^\circ\text{C}$;

DMA 测试: 单悬臂梁模式, 拉伸频率为 1 Hz, 升温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围 $30\sim 150^\circ\text{C}$, 试样尺寸为 $35\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 苯酐聚酯二元醇结构分析

(1) FTIR 分析。

图 3 是 PA、苯酐聚酯二元醇的 FTIR 谱图。在图 3 中, 曲线 1 在 1850 和 1763 cm^{-1} 处是 PA 中酸酐的较强的双吸收峰; 在曲线 2 和曲线 3 中, 羰基 (

—C=O) 的吸收峰右移到 1722 cm^{-1} 左右,且由双峰变为单峰,其峰为强峰,而在 $1740\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 内无峰。这说明 PA 与 1,3-丁二醇反应生成了酯且反应彻底。

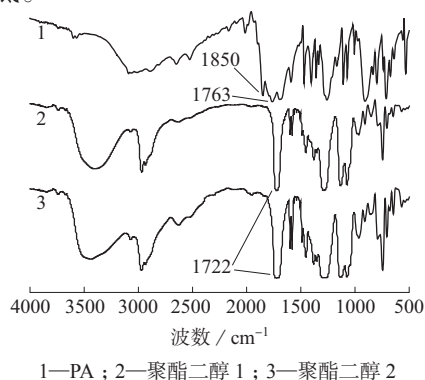


图3 PA 和苯酐聚酯二元醇的 FTIR 谱图

(2) ^1H -NMR 分析。

图4为聚酯二醇1的 ^1H -NMR谱图。图4中化学位移 δ 分别为4.42,1.68,3.40和1.45处的峰对应聚酯二醇1上1~4位的H。另外,聚酯二醇2与聚酯二醇1的结构相似,只是分子量不同,其 ^1H -NMR分析的结果与聚酯二醇1的相似,故综合FTIR和 ^1H -NMR分析,可以认为合成出的产物与预期产物结构相符。

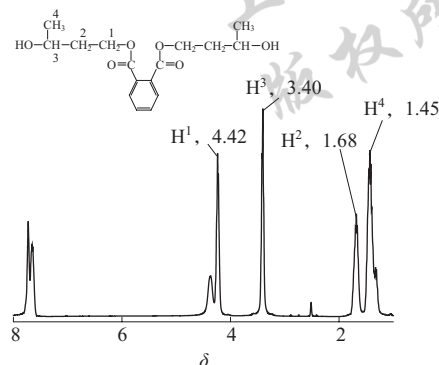


图4 聚酯二醇1的 ^1H -NMR谱图

2.2 丙烯酸酯类 PUR 的 TG 分析

不同的聚酯二元醇合成的丙烯酸酯类 PUR 的 TG 曲线如图5所示。

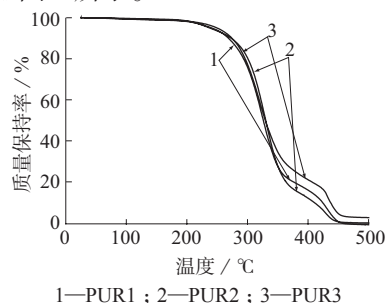
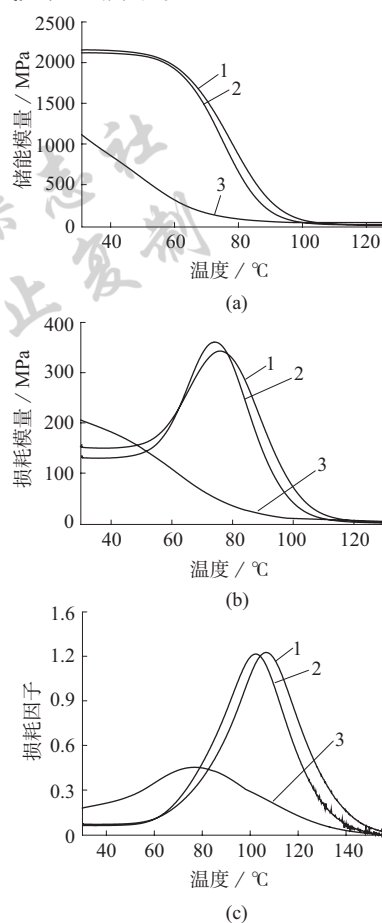


图5 丙烯酸酯类 PUR 的 TG 曲线

从图5可以看出,以自制苯酐聚酯二元醇与 PPG 400 合成的 PUR 的 TG 曲线非常相似,热分解温度均在 230°C 以上, 230°C 之前几乎没有失重。在 TG 曲线上出现了两个台阶,这说明了该丙烯酸酯类 PUR 材料是分两步分解的:第一步降解是氨酯键上的 C—O 键断裂而引起的分解;第二步是分子链上的 C—C 键断裂而引起的分解。另外,3种 PUR 的热稳定性相差不大,说明苯酐聚酯二元醇的加入不影响丙烯酸酯类 PUR 的热稳定性。

2.3 丙烯酸酯类 PUR 的 DMA 分析

不同的聚酯二元醇合成的丙烯酸酯类 PUR 的 DMA 曲线如图6所示。



1—PUR1 ; 2—PUR2 ; 3—PUR3
a—储能模量; b—损耗模量; c—损耗因子

图6 丙烯酸酯类 PUR 的 DMA 曲线

从图6可以看出,用苯酐聚酯二元醇制备的 PUR 的储能模量、损耗模量、玻璃化转变温度(T_g)(以损耗因子的峰值作为 T_g)均比由 PPG 400 合成的 PUR 的要高,其中由聚酯二醇1制备的丙烯酸酯类 PUR 的 T_g 比由 PPG 400 制备的丙烯酸酯类 PUR 高 30°C ,这是因为苯酐聚酯二元醇中的苯环作为刚

性基团减弱了软段中柔性链段的运动能力。另外,随苯酐聚酯二元醇中 PA 的含量增加,制备的丙烯酸酯类 PUR 的 T_g 反而有所降低,这是由于苯酐聚酯二元醇中 PA 的含量升高,虽然使软段中苯环的数量增加,但更大幅度地提高了软段中柔性链段的长度,从而从总体上提高了 PUR 分子链段的运动能力,使其 T_g 有所降低。

3 结论

(1) 1,3- 丁二醇和 PA 反应完全,生成了苯酐聚酯二元醇,其结构与预期结构相符。

(2) 由自制的苯酐聚酯二元醇所合成的丙烯酸酯类 PUR 的热分解温度均在 230℃ 以上,且其储能模量、损耗模量、玻璃化转变温度均比由 PPG 400 制得的丙烯酸酯类 PUR 的高。

(3) 随着苯酐聚酯二元醇中 PA 含量的增加,所合成的 PUR 的 T_g 有所降低。当 1,3- 丁二醇与 PA 物质的量之比为 2:1 时,制备的耐高温丙烯酸酯类 PUR 的 T_g 比由 PPG 400 制备的 PUR 高 30℃。

参考文献

- [1] 方少明,高丽君,周立明,等. 聚氨酯丙烯酸酯大单体及其聚合物合成与表征[J]. 现代塑料加工应用,2005,17(4):1-3.
Fang Shaoming, Gao Lijun, Zhou Liming, et al. Synthesis and characterization of polyurethane-methacrylate macromonomer and its copolymer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(4):1-3.
- [2] Park S H, Chung I D, Hartwig A, et al. Hydrolytic stability and physical properties of waterborne polyurethane based on hydrolytically stable polyol[J]. Colloids and Surfaces A:Physico-chemical Engineering Aspects, 2007, 305(1-3):126-131.
- [3] Fan Quli, Fang Jianglin, Chen Qingmin, et al. Synthesis and properties of polyurethane modify with aminoethylaminopropyl poly(dimethyl siloxane)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74:2 552-2 558.
- [4] Stelian V. Polyurethane coatings for corrosive protection[J]. Materials Plastics, 2005, 42(4):293-296.
- [5] Chen C P, Dai S A, Chang H L, et al. Polyurethane elastomers through multi-hydrogen-bonded association of dendritic structure[J]. Polymer, 2005, 46(25):11 849-11 857.
- [6] Melnig V, Apostu M O, Tura V, et al. Optimization of polyurethane membranes morphology and structure studies[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 267(1-2):58-67.
- [7] Xue Feng, Shi Yusheng, Huang Shuhuai. Synthesis and performance of transparent casting polyurethane resin[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2005, 20(2):24-28.
- [8] Heimo L, Stefan A. Polyurethanes(PU)[J]. Kunststoffe, Plast Europe, 2002, 92(10):53-56.
- [9] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:240-270.
Li Shaoxiong, Liu Yijun. The polyurethane resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2002:240-270.
- [10] Desai S, Thakore I M, Sarawade B D, et al. Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(5):1 200-1 210.
- [11] Petrović Z S, Zavargo Z, Flynn J H, et al. Thermal degradation of segmented polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52(6):1 087-1 095.

我国亟需完善再生塑料造粒机行业标准

再生塑料造粒机作业涉及国民经济的广泛领域,它不仅是大批工农业产品不可或缺的基本生产环节,再生塑料造粒机也是我国的耗能大户。从政府层面,要建立与完善塑料造粒机设备的综合评价准则与行业标准,建立宏观调控与市场调节机制,加快塑料造粒机技术的更新换代。

在应用最广的各类常规塑料造粒设备中,有 3/4 以上是热风塑料造粒机,这类塑料造粒机对环境的污染非常严重,对于塑料造粒机系统燃煤炉的改造已成为亟待解决的重要课题。提高塑料造粒机过程的能源利用效率和防治对环境的污染是相辅相成的。减少 1 亿 t 标煤的能源消耗,在我国即可减少 6 400 万 t 以上 CO₂ 和 SO₂ 的排放,其环保效益十分显著。

随着塑料再生颗粒行业的发展,对塑料造粒机的需求和技术要求也在不断提高,塑料造粒机行业应该不断地提高技术水平,提高自身的优势。

目前一方面我国废旧塑料回收利用率不高,废旧塑料回收厂不多,特别是分布不均,大多地方几乎空白,另一方面我国近几年来工业发展迅速,市场繁荣,大型的塑料市场已有数十个,废旧塑料颗粒一直供不应求,价格一涨再涨,因此废旧塑料颗粒处理将成为未来的发展热点,作为主要处理机器的再生塑料造粒机将拥有广大的客户群体。

由于创办再生塑料颗粒厂风险较小,投资规模大小均可,进入门槛也较低,既可从一条生产线起步,也可同时购进多套设备规模生产。但是再生塑料领域的利润较高,因此,未来将有更多的工厂建立,这对于再生塑料造粒设备商而言,无疑又是巨大的商业机遇。

在探索塑料造粒机技术的新型发展道路时,必须对能效、环保以及产品的质量进行综合考虑,以求得全面、协调和可持续地发展。要实施高效与绿色塑料造粒机的发展战略,首先要走资源节约型发展道路,变单一粗放型塑料造粒机为组合、智能型塑料造粒机。
(慧聪塑料网)