双键单封端聚氨酯丙烯酸酯大分子单体的合成及表征

夏宇正,龙登莲,石淑先,焦书科
(北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚醚二元醇(PEG)为单体、(甲基)丙烯酸羟乙酯和正丁醇为共封端剂,合成了以双键单封端为主的聚氨酯丙烯酸酯大分子单体。考察了反应条件的影响,对聚氨酯大分子单体进行了表征。结果表明反应温度越高、催化剂用量越大、封端剂的羟基活性越强,预聚反应和封端反应所需时间越短;聚氨酯大分子单体中双键含量随 IPDI 与 PEG 摩尔比的增加而增加。

关键词:大分子单体;聚氨酯-丙烯酸酯;合成;单封端
中图分类号:TQ317 **文献标识码**:A **文章编号**:0253 - 4320(2009)05 - 0046 - 04

Synthesis and characterization of mono-capped polyurethane-acrylate macromonomer with a vinyl group

XIA Yu-zheng, *LONG Deng-lian*, *SHI Shu-xian*, *JIAO Shu-ke*
(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Mono-capped polyurethane-acrylate macromonomer with vinyl group is synthesized by the reaction between isophorone diisocyanate (IPDI) and polyethylene glycol (PEG), followed by end-capping with β-hydroxy ethyl acrylate and n-butanol in the presence of dibutytin dihurate as catalyst. The structure of macromonomer is characterized and the influences from reaction conditions are studied. The results show that the reaction time can be reduced with the increase of catalyst dosage, reaction temperature and reactivity of hydroxyl in the end chain termination agent, and the content of double bond of the macromonomer is increased with the increase of molar ratio of IPDI and PEG.

Key words: macromonomer; polyurethane-acrylate; synthesis; mono capped double bond

丙烯酸酯共聚物广泛用于涂料、黏合剂及纺织皮革整理等领域[1-3],但是当丙烯酸酯共聚物乳液用于皮革或织物软整理时,却存在低温柔性不好,或冷脆热黏,或柔性够但牢度(黏结力)急剧下降的问题。为改善丙烯酸酯共聚物作为皮革或织物软整理涂层的低温柔性和附着力,目前多采用聚氨酯与高分子质量的丙烯酸酯共聚物乳液共混的方法,但若直接使用水性聚氨酯或水性聚氨酯乳液共混,会导致织物涂层耐水性的降低;若直接将油性聚氨酯乳化,则必须先用溶剂将聚氨酯溶解,乳化混合后再脱除溶剂,不仅工艺难度高,而且增加了挥发性有机物(VOC)释放量[4-5]。笔者设计了一种双键单封端的聚氨酯丙烯酸酯大分子单体,通过其与丙烯酸酯的乳液共聚制备聚氨酯接枝的丙烯酸酯共聚乳液,为其在皮革及织物整理上的应用奠定基础。双键双封端或多封端的聚氨酯大分子单体的制备相对简单[6-9],而制备双键单封端的聚氨酯大分子单体的难度较大。笔者以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚醚二醇为原料、丙烯酸羟乙酯和正丁醇为共封端剂、二月桂酸二丁基锡为催化剂,根据 IPDI 中 2 个—NCO 基团的活性及两种封端剂活性的不同,通过控制 2 种封端剂的用量,制备了以双键单封端为主的聚氨酯丙烯酸酯大分子单体。

1 实验部分

1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯,工业级,德国 Bayer 公司;聚醚二醇(PEG),进口分装,广东汕头西陇化工厂;丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),工业级,北京东方化工厂;正丁醇、4-甲氧基酚(MEHQ)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、石油醚(沸点 30 ~ 60℃),均为分析纯;二月桂酸二丁基锡

收稿日期:2009 - 01 - 22
作者简介:夏宇正(1962 -),男,博士,副教授,主要从事高分子材料合成与应用方面的研究,010 - 64444904,xiayz@mail.buct.edu.cn;石淑先(1971 -),女,博士,副研究员,主要从事生物环境材料的制备与应用方面的研究,通讯联系人,010 - 64442634,shisx@mail.buct.edu.cn。

(DBTDL),化学纯。

1.2　异氰酸酯基封端的聚氨酯预聚体的合成

在装有搅拌器、冷凝管、氮气管的三颈瓶中加入计量的二异氰酸酯、聚醚二元醇及催化剂,常温搅拌,恒温后缓慢升温至预定温度,保温反应。每隔一段时间测定异氰酸酯基团的含量,进而确定反应终点,直至端异氰酸酯基(NCO)含量达到理论值。

1.3　双键单封端的聚氨酯丙烯酸酯大分子单体的合成

在上述聚氨酯预聚体的反应体系中加入占体系质量10%左右的乙酸丁酯溶剂,待温度降至50℃以下,加入与聚氨酯预聚体等摩尔的HEA、1.2倍于聚氨酯预聚体摩尔量的正丁醇封端剂,升温到58~60℃,保温反应至NCO基含量接近零。将制得的聚氨酯大分子单体用适量的乙酸乙酯溶解、石油醚中沉淀进行纯化,溶解-沉淀重复3次以上,在55℃真空干燥,保存备用。

1.4　测定与表征

体系中异氰酸酯基团含量采用二正丁胺法测定[10]。聚氨酯丙烯酸酯大分子单体中的双键含量采用碘值法测定[10]。聚氨酯预聚物或聚氨酯大分子单体使用德国BRUKER OPTICS公司TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱测试(溴化钾);聚氨酯大分子单体用$CDCl_3$溶解,在德国BRUKER OPTICS公司AV600超导核磁共振谱仪上进行核磁共振氢谱(^1H-NMR)测试。

2　结果与讨论

2.1　双键单封端聚氨酯大分子单体的分子设计

双键单封端聚氨酯大分子单体的制备分2步进行。第一步是以过量IPDI和PEG进行齐聚反应制备两端为异氰酸酯基的聚氨酯预聚物;第二步是加入正丁醇和(甲基)丙烯酸羟乙酯进行共封端反应制备目标产物。IPDI分子结构中的一个—NCO基与亚甲基相连(伯异氰酸酯基),另一个—NCO基与环相连(仲脂环异氰酸酯基),因伯异氰酸酯基被β-位置上的甲基取代物环己烷环和它的相邻的甲基有效地保护起来,故仲脂环异氰酸酯基的活性大于伯异氰酸酯基的活性[11]。当改变催化剂或反应温度,2个NCO基团的反应活性差异程度会有显著的加大。采用二月桂酸二丁基锡为催化剂,较低的反应温度将使2个NCO基团的反应活性差异更大,PEG绝大部分与IPDI中的仲—NCO反应,与伯—NCO反应量较少。

在第二步封端反应中,在聚氨酯预聚体的体系中同时加入正丁醇和丙烯酸羟乙酯。正丁醇中—OH的反应活性要稍高于丙烯酸羟乙酯中—OH的反应活性,聚氨酯大分子单体的一端绝大部分将会是正丁醇封端。而聚氨酯大分子单体的另一端将由丙烯酸羟乙酯封端。为最大限度减少双键双封端的聚氨酯大分子单体的生成,避免在后续乳液聚合中产生结构凝胶,在加入共封端剂时,丙烯酸羟乙酯的量控制与聚氨酯预聚物等摩尔,而正丁醇的量稍高于丙烯酸羟乙酯的量,但是这势必又会得到少量双端都是正丁醇封端的聚氨酯。这种聚氨酯产物虽然没有双键可与后续的丙烯酸酯单体进行乳液接枝共聚,但是可以将其作为一种与丙烯酸酯共聚物乳液共混的聚氨酯,同样可以提高丙烯酸酯共聚物在皮革涂饰剂或织物整理剂的性能。

(上接第45页)

3　结语

以丁二酸和丁二醇为原料,采用溶液与熔融结合法合成了端羟基聚丁二酸丁二醇酯,用TDI对其封端,合成了线性遥爪型纸张增强剂TDI-PBS。考察了聚合物TDI-PBS对纸张强度性能的增强效果,结果表明采用浸渍法、PBS相对分子质量7 500左右、TDI-PBS溶液质量分数12%、熟化温度100℃、熟化时间60 min时聚合物对纸张的综合作用效果最为显著。TDI-PBS能使纸张的干强度达到原纸干强的135.46%,湿干强比达到22.93%(达到原纸干强的31.06%),耐破度达到原纸的2倍,撕裂度也有一定改善。TDI-PBS的增干湿强效果明显优于TDI。

参考文献

[1] 王志杰,李佩燚.聚氨酯化对纸张性能的影响及其机理[J].纸和造纸,2006,25(1):48-52.

[2] 顾瑞军,谢益明,伍红,等.TD I-PEG线性遥爪聚合物改善纸张物理性能的研究[J].造纸科学与技术,2001,20(1):31-33.

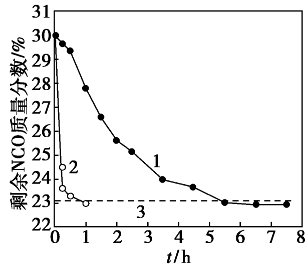
[3] Yang Jing, Tian Weisheng, Li Qiaoba, *et al*. Novel biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-cyclic carbonate)s bearing functionalizable carbonate building blocks[J]. Biomacromolecules, 2004, 5:2258-2268.

[4] Cao Amin, Okamura T, Ishiguro C, *et al*. Studies on syntheses and physical characterization of biodegradable aliphatic poly(butylenes succinate-co-caprolactone)s[J]. Polymer, 2002, 43:671-679.

[5] 张昌辉,张敏,赵霞.溶液熔融相结合法合成聚丁二酸丁二醇酯[J].现代化工,2008,28(10):54-56.■

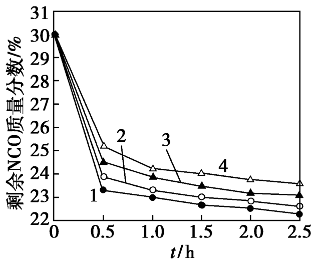
2.2 反应条件对预聚反应进行程度的影响

研究了 IPDI 和 PEG 摩尔比为 4∶1 时,催化剂 DBTDL 及反应温度对预聚反应进行程度的影响,结果如图 1 和图 2 所示。预聚反应进行的程度可以通过体系中剩余的异氰酸酯基含量来表征。



1—无催化剂;2—0.10%的 DBTDL;3—理论异氰酸酯基含量

图 1 催化剂对预聚反应进行程度的影响



1—80℃;2—70℃;3—60℃;4—50℃

图 2 反应温度对预聚反应进行程度的影响

图 1 中虚线代表预聚反应到达终点时理论异氰酸酯的 23.1%(质量分数),其余为不加催化剂或催化剂质量分数为 0.1%时在 80℃下发生预聚反应过程中剩余 NCO 的质量分数与反应时间的关系。催化剂存在下预聚反应非常快,在 60 min 内预聚反应即可达到终点;而不使用催化剂时,预聚反应在前 2 h 反应较为剧烈,但随后预聚反应速度逐渐减慢,反应接近终点时需 5.5 h;表明 DBTDL 催化剂对 IPDI 和 PEG 的预聚反应具有明显的催化作用。

图 2 是 IPDI 与 PEG 的摩尔比 4∶1、催化剂 DBTDL 质量分数 0.1%时,不同预聚反应温度对预聚反应进行程度的影响。考虑到另一 NCO 基团会因温度升高而活性增加,且 DBTDL 在 40～60℃具有很好的催化效果,故选择 60℃左右进行预聚反应较为适宜。

2.3 反应条件对聚氨酯预聚体封端反应的影响

利用封端剂的—OH 对聚氨酯预聚体的 NCO 进行封端反应时,随着封端反应时间的延长,体系中的—NCO 含量逐渐减少,直至封端完全时体系中 NCO 的质量分数接近于零。表 1 是 IPDI 与 PEG 的摩尔比 4∶1 制备的聚氨酯预聚体与不同封端剂进行封端反应时,封端剂的种类及配伍、催化剂 DBTDL 用量、封端温度、封端反应时间对封端反应进程的影响,结果说明这些条件对封端反应影响较大,通过控制不同反应条件,可以制备不同的封端产物。

表 1 反应条件对聚氨酯预聚体封端反应的影响

封端剂种类	DBTDL 质量分数/%	反应温度/℃	剩余 NCO 质量分数/%							
			10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	120 min	300 min	390 min
正丁醇	0.1	60	1.0	0.4	0.0	—	—	—	—	—
HEA	0.1	60	1.9	1.1	0.6	0.0	—	—	—	—
正丁醇/HEA	0.1	60	1.2	0.7	0.5	0.0	—	—	—	—
正丁醇/HEA	0.05	60	2.5	1.8	1.4	0.7	0.0	—	—	—
正丁醇/HEA	0.1	50	2.8	2.4	2.0	0.3	0.0	—	—	—
正丁醇/HEA	0.1	40	4.5	3.4	2.9	0.9	0.7	—	0.6	0.0
正丁醇/HEMA	0.1	60	2.0	1.7	1.6	0.9	0.6	0.2	0.0	—

2.4 单体配比对聚氨酯丙烯酸酯大分子单体双键含量的影响

笔者以正丁醇和 HEA 为共封端剂,在预聚反应温度和封端反应温度 60℃、催化剂 DBTDL 质量分数 0.1%时制备了 IPDI 与 PEG 不同摩尔比的聚氨酯大分子单体,并测定了聚氨酯丙烯酸酯大分子单体中的双键含量(质量分数),结果如表 2 所示。

表 2 不同 IPDI 与 PEG 配比对聚氨酯大分子单体双键含量的影响

n_{IPDI}/n_{PEG}	实际双键含量/%	理论双键含量/%	实际双键含量/理论双键含量/%
2∶1	1.7	2.7	63.0
3∶1	2.5	3.6	69.4
4∶1	3.0	4.2	71.4
5∶1	3.4	4.6	73.9

聚氨酯大分子单体中双键含量随 IPDI 与 PEG 的摩尔比的增加而增加,而且实际双键含量与理论双键含量的比值也逐渐增大,但均未达到 100%。因为 IPDI 与 PEG 的摩尔比越大,聚氨酯预聚体分子质量越低,端异氰酸酯基的含量越高,当用封端剂进行封端反应后,聚氨酯大分子单体中 C ═C 双键含量越大。虽然封端反应过程中加入了适量的溶剂,但是聚氨酯预聚体分子质量越高,端异氰酸酯基团被预聚体大分子链段包围的可能性越大,与封端剂的羟基的碰撞几率降低,造成实际双键含量与理论双键含量的比值减小。而且由于正丁醇的摩尔比 HEA 多 0.2 倍,正丁醇的封端反应活性又大于 HEA 的封端反应活性,如果正丁醇完全反应,则只能有 80%的 HEA 与聚氨酯预聚体发生封端反应,这也是造成实际双键含量与理论双键含量的比值不能达到 100%的原因。如果按照 80%的 HEA 与聚氨酯预聚体发生封端反应计算,则当 IPDI 与 PEG 的摩尔比为 5:1 时,计算的实际双键含量与理论双键含量的比值 73.9%则增加到 92.4%,其他比例的实际双键含量与理论双键含量的比值也将相应增加。将制备的聚氨酯丙烯酸酯大分子单体用于后续的丙烯酸酯乳液共聚,所得共聚物乳液的凝胶含量接近于零,进一步证明了所制得的目标产物是以双键单封端为主的聚氨酯大分子单体。为了便于表征,笔者用 4-甲氧基酚(MEHQ)与 HEA 作共封端剂制备了端基带甲氧基苯基和丙烯酸酯基的聚氨酯大分子单体。图谱分析结果表明聚氨酯预聚体中的端 NCO 基团封端反应完全,聚氨酯大分子单体中既有苯环端基,又有 HEA 作封端剂带入的丙烯酸酯基。

3 结语

以异佛尔酮二异氰酸酯及聚醚二醇为原料、二丁基二月桂酸锡为催化剂、正丁醇与丙烯酸羟乙酯为共封端剂,成功制备了以双键单封端为主的聚氨酯大分子单体。DBTDL 对 IPDI 和 PEG 的预聚反应和聚氨酯预聚体的封端反应具有明显的催化作用;而且反应温度越高,到达反应终点的时间越短;聚氨酯大分子单体中双键含量随 IPDI 与 PEG 的摩尔比的增加而增加。

参考文献

[1] Zhu Xiaoli, Jiang Xubao, Zhang Zhiguo, *et al*. Influence of ingredients in water-based polyurethane-acrylic hybrid latexes on latex properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62(3): 251 – 257.

[2] Baron A, Rodriguez-Hernandez J, Ibarboure E, *et al*. Adhesives based on polyurethane graft multiblock copolymers: Tack, rheology and first morphological analysis[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29(1): 1 – 8.

[3] Moayed S H, Fatemi S, Pourmahdian S. Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(4): 312 – 319.

[4] 郭平胜,卢秀萍.阴离子型水性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液的合成与性能研究[J].中国皮革,2007,36(3):53 – 56.

[5] 王军兰,龚金南,虞卫星.聚氨酯、有机硅改性丙烯酸酯乳液的合成及应用[J].印染助剂,2002,19(5):39 – 40.

[6] Lee Kangseok, Shim Sang Eun, Jung Hyejun, *et al*. Synthesis and characterization of polyurethane-derived telechelic macromonomer cross-linkable stabilizer (TMCS)[J]. Macromolecules, 2005, 38: 2686 – 2690.

[7] Deng Xianghua, Liu Fang, Luo Yuanfang, *et al*. Preparation, characterization and application of polymeric diols with comb-branched structure and their nanocomposites containing montmorillonites [J]. European Polymer Journal, 2007, 43: 704 – 714.

[8] Mequanint K, Sanderson R, Pasch H. Phosphated polyurethane – acrylic dispersions: Synthesis, rheological properties and wetting behaviour[J]. Polymer, 2002, 43: 5341 – 5346.

[9] 方少明,周立明,陈志军,等.新型两亲性聚氨酯丙烯酸酯大分子单体的合成机性能研究[J].精细石油化工,2005,(3):26 – 29.

[10] 董炎明.高分子材料实用剖析技术[M].北京:中国石化出版社,1997.

[11] 陈志明,尹辉军.UV 固化脂族聚氨酯丙烯酸酯合成动力学研究[J].涂料工业,2004,34(4):15 – 17.■

空气产品公司将为正泰太阳能提供大宗气体和特种气体

空气化工产品公司日前宣布,已经与浙江正泰太阳能科技有限公司(以下简称正泰太阳能)签订气体供应合同,为其位于杭州滨江区的薄膜光伏工厂提供大宗气体和特种气体。

空气产品公司将为正泰太阳能提供氢气、氮气以及氩气和硅烷、三氟化氮和混合气体等特种气体。

正泰太阳能是正泰集团的子公司,正泰集团是中国低压电能传输和配送装置的生产商,而正泰太阳能则主要致力于光伏产品的制造,其晶体硅和薄膜光伏在 2010 年的年产能预计将超过 300 MW。

空气产品公司驻台湾的全球电子部副总裁兼总经理 Corning Painter 先生表示:“空气产品公司非常荣幸能够成为正泰太阳能的气体供应商,希望凭借我们在光伏应用领域的专长助力正泰太阳能尽快实现 2010 年薄膜光伏产能达到 210 MW 的目标。光伏发电平价上网是光伏行业的关键,空气产品公司将继续以创新的技术和产品,以及领先的设备解决方案帮助客户降低单位发电成本。”

正泰太阳能的薄膜模块能够把太阳能直接转化成电能,其生产方式与薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)的生产方式类似。而作为薄膜晶体管液晶显示器行业的领先供应商,空气产品公司是正泰太阳能的理想供应商。

随着可再生能源和高效率需求的持续上升,空气产品公司将凭借其专业技术和丰富的项目经验支持这些发展中的行业,其中包括为实现更清洁的运输燃料大规模提供氢气、氢经济的研发工作、氢燃料汽车和基础建设、领先的天然气液化技术、以及光伏产业对气体和服务日益增长的需求等。(常东升)