

端异氰酸酯基聚氨酯预聚体的合成与表征

王学川^{1,3}, 卢先博^{2,3}, 强涛涛¹, 郑 鄂¹

(1. 陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学轻化工助剂教育部重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚乙二醇 2000(PEG2000)为单体,在二月桂酸二丁基锡(DBTDL)的催化作用下,通过逐步聚合反应合成了 NCO 封端的聚氨酯预聚体(PPU)。通过单因素实验分析法优化出了 PPU 合成条件:反应温度 70℃, w (DBTDL) = 0.75% (以 IPDI 和 PEG2000 的总质量计),反应时间为 1.5 h。利用 FT-IR、¹H-NMR 等方法对单体和 PPU 的分子结构进行了表征,通过综合热分析测试了 PPU 的热分解温度 T_g 为 268.2℃。

关键词: 聚氨酯预聚体;合成;表征

中图分类号: TQ323.8; TQ433.432

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0048-03

Synthesis and characterization of isocyanate-terminated polyurethane prepolymer

WANG Xue-chuan^{1,3}, LU Xian-bo^{2,3}, QIANG Tao-tao², ZHENG Dan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science Technology, Xi'an 710021, China;

3. Key Laboratory of Aids Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, the Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The isocyanate-terminated polyurethane prepolymer(PPU) is synthesized by step-growth polymerization using isophorone diisocyanate(IPDI) with polyethylene glycol ($M_w = 2000$) as the monomers, and dibutyltin dilaurate(DBTDL) is used as the catalyst. The appropriate reaction conditions are optimized by single factor experiments for the PPU, which are as follows; the reaction temperature of 70℃, the quantity of catalyst as 0.75% of the materials, and the reaction time of 1.5 hours. The molecular structures of the monomers and PPU are characterized and analyzed by FT-IR, ¹H-NMR, and the thermal properties of PPU are characterized and analyzed by TGA, which shows the thermal decomposition temperature is 268.2℃.

Key words: polyurethane prepolymer; synthesis; characterization

聚氨酯是由多异氰酸酯和聚醚或聚酯多元醇在一定条件下反应所形成的高分子聚合物。聚氨酯的预聚体是多异氰酸酯和多元醇控制一定比例反应而得的可反应性半成品,由于多异氰酸酯和多元醇种类繁多,反应配比各异,可制成各种规格的预聚体。聚氨酯预聚体广泛地应用于聚氨酯胶粘剂、涂料、弹性体、泡沫和纤维等领域^[1]。按照末端基团的反应特性,聚氨酯预聚体可分为端异氰酸酯基预聚体、端羟基预聚体、含封闭基团预聚体,以及含其他基团如端硅烷基、端丙烯酸烷基酯的聚氨酯预聚体。最常用的聚氨酯预聚体是端 NCO 聚氨酯预聚体。端 NCO 基的预聚体制备的一般方法是:先脱除低聚物多元醇(聚醚多元醇或聚酯多元醇等)所含的少量水分,然后在氮气的氛围下边搅拌边将低聚物多元醇滴加到过量的多异氰酸酯中,并及时移走反应产生的热量,使反应温度控制在一定限度以内。有时根

据反应的需要可添加适当溶剂以调节体系的黏度,添加催化剂以控制预聚反应的速度^[2]。带有 NCO 端基的预聚体有时被称为改性多异氰酸酯,具有较高的反应特性,易受水分等的影响,贮存期较短。笔者制得一种—NCO 封端的聚氨酯预聚体(PPU),对合成过程中的各步反应条件进行了优化,表征了单体和聚氨酯预聚体的分子结构,并研究了预聚体的热性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

端羟基超支化聚合物(HPAE),自制;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇 2000(PEG2000,脱水使用),为化学纯;丙酮、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、吡啶、二正丁胺、邻苯二甲酸酐、氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6),均为分析纯。

收稿日期:2009-07-20

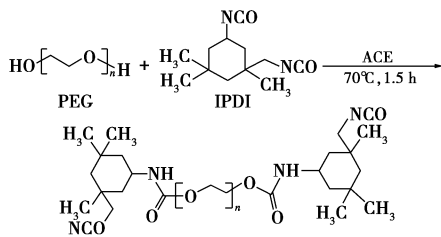
基金项目:国家自然科学基金项目(20676075);博士点基金项目(20060708002);陕西科技大学研究生创新基金

作者简介:王学川(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事绿色皮革化学品和清洁技术研究与教学,029-86168257, wangxc@sust.edu.cn。

1.2 实验步骤

将 PEG2000 置于装有搅拌器、温度计的 500 mL 三口烧瓶中加热,当物料大部分熔化后开动搅拌,升温并抽真空,在 105 ~ 110℃、真空度 0.08 MPa 条件下脱水 2 h,然后冷却至 50℃以下,放入干燥的容器内密闭保存备用。

在通有氮气的 250 mL 四口烧瓶中加入一定比例的 IPDI 和 PEG2000,加入少量 DBTDL 为催化剂,以丙酮为溶剂,在 70℃下反应至 NCO 含量达到理论值时停止加热,得到一种无色透明油状物。反应式如图 1 所示。



PEG 相对分子质量有:400,600,800,1 000,2 000,4 000

图 1 PPU 的合成路线图

1.3 测量及分析

异氰酸酯基团含量的测定参见文献[3];羟值的测定参见文献[4]。红外光谱(FT-IR)用尼高力仪器公司的 Avatar 360E.S.P. FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测定。核磁共振氢谱(¹H-NMR)用日本电子公司 JEOL AL-300 型核磁共振谱仪;综合热分析在 Netzsch STA 409 PC/PG 上测定。

2 结果与讨论

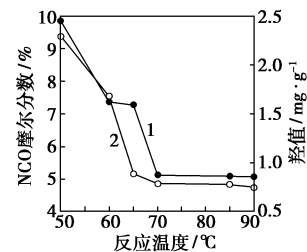
2.1 PPU 合成条件的优化

异氰酸酯与含羟基化合物的反应是属于逐步聚合反应,因此得到预定-NCO 含量的 PU 预聚体,必须严格控制单体的投料比,为保证 PU 预聚体中有足够的 NCO 基团与 HPAE 反应,本实验 IPDI 与 PEG2000 的摩尔比为 2.52:1,理论 PU 预聚体中 NCO 质量分数为 5%。PEG2000 在常温下是固态,须加热至一定温度才能溶解,而 IPDI 在过高温度下会发生自聚反应,因此在选择加料方式的时候要避免两者的直接混合,而采用滴加的方式,因此采用 IPDI 滴入 PEG2000 的加料方式。

由于-NCO 基团的活性高,它在 100℃以上可与氨基甲酸酯反应,形成脲基甲酸酯,所以预聚体的反应温度一般控制在 100℃以下,以免造成胶凝。另一方面,由于 IPDI 的化学活性较芳香族异氰酸酯

低,为了使 IPDI 充分反应,反应温度应保持在 60℃以上^[5]。

按照单体的摩尔比 $n(\text{IPDI}) : n(\text{PEG2000}) = 2.52 : 1$,分别在 50、60、65、70、80、90℃下反应 2 h,并测定各自产物中的-NCO 含量,得出图 2 的结果。随着温度的上升,IPDI 与 PEG2000 的反应越完全,PU 预聚体的分子质量也就越大,从而使预聚体中-NCO 含量下降,同时反应体系的羟值也越来越低,在 70~90℃之间维持了平衡量。在 70℃时体系的羟值已经接近 0,而 NCO 含量也接近理论值。故采用温度 70℃为宜。



1—NCO 含量;2—羟值

图 2 反应温度对反应的影响

关于反应时间的影响,笔者以 $n(\text{IPDI}) : n(\text{PEG2000}) = 2.52 : 1$,在 70℃分别反应 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h,通过二正丁胺法跟踪反应过程中-NCO 随时间的变化,结果如图 3。随着反应时间的延长,IPDI 与 PEG2000 的本体聚合速度很快,尤其是在 1.0 h 内-NCO 含量的下降很快,1.5~2.0 h 内反应趋于平衡。这主要是由于反应初期,预聚体的黏度相对较小,预聚体与单体分子的扩散速度相对较快,反应较为剧烈,故-NCO 含量急剧降低。随着反应时间的延长,反应程度的提高,预聚体的分子质量也将变大,分子运动的速率大为降低,加之单体数量的减少,致使反应速率下降,-NCO 含量变化缓慢。综上可知当反应时间为 1.5 h 时,-NCO 含量已经基本与理论值符合。此时若继续延长反应时间,不但增加能耗,而且会导致 IPDI 间的副反应,造成-NCO 含量降低,因此 1.5 h 为最适反应时间。

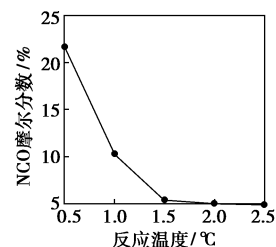
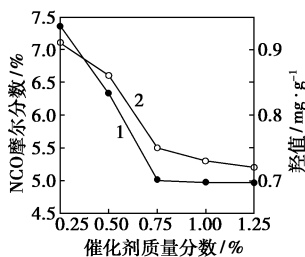


图 3 反应时间对反应的影响

另外,还在 70℃下反应 1.5~2.0 h 考察了催化剂用量对 PU 预聚体合成的影响,结果见图 4 所示。随着催化剂用量的增加,—NCO 含量及羟值都是不断降低的,并且二者最终都接近理论值,这说明催化剂对异氰酸酯与羟基反应的催进作用是有效的。这种催进作用不是持续性的,当催化剂用量大于单体质量总和的 0.75% 时,—NCO 含量及羟值变化相当小。综上,选用 0.75% 为催化剂的最佳用量。



1—NCO 含量;2—羟值

图 4 催化剂用量对反应的影响

2.2 仪器分析结果

图 5 为 IPDI、PEG-2000、PPU-2000 的红外谱图。

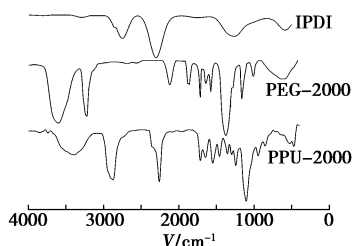


图 5 IPDI、PEG-2000、PPU-2000 的红外光谱图

PEG-2000 红外光谱中 3 600 cm^{-1} 附近出现的 O—H 峰在 PPU-2000 中已经消失,而在 PPU-2000 光谱的 3 330 cm^{-1} 左右处出现了 1 个吸收峰(羟基与异氰酸酯基反应生成了 N—H 峰),且在 2 268 cm^{-1} 左右处还出现了 1 个强峰(异氰酸酯基—NCO 特征峰),1 730 cm^{-1} 左右处氨基酯键中羰基特征峰基本没有变化,1 500 cm^{-1} 附近为仲酰胺键 N—H 的面内弯曲振动,1 100 cm^{-1} 左右是醚键 C—O—C 伸缩振动峰。可见预聚体中只含氨基甲酸酯键和—NCO 而无羟基,说明 IPDI 已与 PEG2000 中的羟基发生反应,又因 IPDI 中 2 个—NCO 集团反应活性相差将近 10 倍,且在制备过程中 IPDI 过量,因而主要产物是—NCO 封端的 PPU。

图 6 为与 $\text{DMSO}-d_6$ 进行了氢交换的 PPU-2000 的核磁谱图, $\delta = 0.87$ 处多重峰来自单体 IPDI 中的— CH_3 ;3.51 处双重峰来自 PEG2000 中的— CH_2 —;2.5 处多重峰来自 IPDI 中六元环相连的— CH_2 —;在 7.10 处有一较弱的双峰,为 IPDI 与 PEG2000 反应产

生的 N—H 的特征峰。

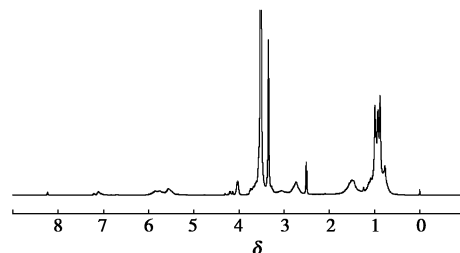
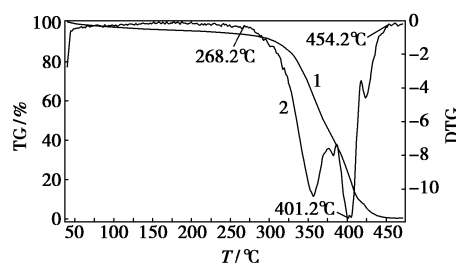


图 6 PPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

聚氨酯的软段在高温下短时间不会很快被氧化和发生降解,但硬段的耐热性影响聚氨酯的耐温性。硬段中可能出现由异氰酸酯反应形成的几种化学键,其热稳定性顺序如下:异氰脲酸酯 > 脲 > 氨基甲酸酯 > 缩二脲 > 脲基甲酸酯,其中最稳定的异氰脲酸酯在 270℃ 左右才开始分解。氨基酯键的热稳定随着邻近氧原子碳原子上取代基的增加及异氰酸酯反应性的增加或立体位阻的增加而降低。并且氨基酯键两侧的芳香族或脂肪族基团对氨基酯键的热分解性也有影响^[6]。由图 7 所示,PPU 在 250℃ 之前没有明显的质量损失,之前的质量损失主要是由于 PPU 样品中少量的溶剂挥发造成的。直到加热到 268.2℃ 时,样品的分解速率才明显变大,故分解的起始温度为 268.2℃。在 340℃ 以后,样品迅速失重 80% 左右;在 454.2℃ 时,失重完毕,最后 PPU 残留量为 0.73%。这说明 PPU 具有良好的稳定性,因为在 PPU 中存在热稳定性较好的氨基甲酸酯键,且邻近氧原子碳原子上无取代基。



1—TG;2—DTG

图 7 PPU 的热重分析图

3 结语

实验制备出了聚氨酯预聚体 PPU。采用 IPDI 滴入 PEG2000 的加料方式,以丙酮作溶剂, $n(\text{IPDI}) : n(\text{PEG2000}) = 2.52 : 1$, $w(\text{DBTDL}) = 0.75\%$ (以 IPDI 和 PEG2000 的总质量计),预聚温度为 70℃,反应时间为 1.5 h 合成 PPU。PPU 的热分解温度为 268.2℃,热稳定性良好。

(下转第 52 页)

1.2 主要试剂与仪器

四氢呋喃(THF),经金属钾回流干燥脱水,常压蒸馏;胆固醇,生化试剂,天津英博生化试剂公司;其他试剂为化学纯或者分析纯,未经处理直接使用。

Bruker 300 MHz 核磁共振仪,四甲基硅烷为内标;Olympus BX51 偏光显微镜;Linkam THMS 600 热台;Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描热量仪。

1.3 反应步骤

4-(4'-硝基偶氮)苯酚(1)合成参考文献[8]。丁二酸胆固醇单脂对醛基苯脂(4)的合成参考文献[9-11]。

1.3.1 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3)

将 1.214 g(5 mmol)4-(4'-硝基偶氮)苯酚(1), 0.712 g(5.2 mmol)溴代正丁烷溶于 30 mL 丁酮中,加入 2.76 g 碳酸钾后加热回流 12 h,冷却,倾倒在 100 mL 的水中,将沉淀过滤干燥得到产物 4-硝基-4'-正丁氧基偶氮苯(2)不需要进一步提纯,直接用于下一步反应。取 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2.160 g(9 mmol)溶于 30 mL 热的水和乙醇(水/乙醇体积比 1:1),加热搅拌至溶解后加入到 0.897 g(3 mmol)(2)的热乙醇(60 mL)溶液中,搅拌回流 6 h,将反应混合物倾入 100 mL 的冰水中,过滤干燥,用乙醇重结晶,得到 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺,产率 78%。核磁共振氢谱 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 7.83(2H, d), 7.76(2H, d), 6.97(2H, d), 6.73(2H, d), 4.01(2H, s), 4.03(2H, t), 1.82(2H, m), 1.76(2H, m), 0.97(3H, m)。

1.3.2 目标化合物的合成

0.269 g(1 mmol) 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3)与 0.591 g(1 mmol)丁二酸胆固醇单脂对醛基苯酯(4)溶于 30 mL 无水乙醇中,加入约 10 mg 催化量的对甲基苯磺酸,回流反应 4 h,趁热过滤,再用热乙醇洗涤数次。得到橘红色的固体 0.61 g,产率 72%。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 8.52(1H, s), 8.02(2H, d), 7.94(2H, d), 7.86(2H, d), 7.37(2H, d), 7.27(2H, d), 7.01(2H, d), 5.38(1H, t), 4.65(1H, m), 4.06(2H, m), 2.9(2H, t), 2.75(2H, t), 2.36~0.68(50H, broad)。

(上接第 50 页)

参考文献

- [1] Gunter O. Polyurethane Handbook[M]. New York: Hanser Publishers, 1985.
[2] 吴存雷. 聚氨酯预聚体技术及应用[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(3): 1-4.

2 结构与讨论

2.1 目标化合物的合成

参照文献[7]合成 4-(4'-硝基偶氮)苯酚(1), 然后与溴代正丁烷在碱性条件下发生醚化反应, 得到 4-硝基-4'-正丁氧基偶氮苯(2), 该化合物分子中的硝基在硫化钠的水和乙醇溶液中被还原为氨基, 得到 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3), 核磁共振氢谱证明化合物(3)化学结构正确。丁二酸胆固醇单脂对醛基苯酯(4)已经被该实验室课题组合成^[11]。等摩尔的丁二酸胆固醇单脂对醛基苯酯(4)和 4-(4'-正丁氧基偶氮)苯胺(3)在酸性条件缩合成目标产物胆固醇基双液晶基元化合物(5)。核磁共振目标化合物的分子结构是正确的。

2.2 目标化合物的液晶性能

很多胆固醇基液晶化合物胆甾相结构的螺距与可见光的波长处于同一个数量级, 大约为几百纳米, 因此呈现鲜艳的颜色变化^[11-12]。但本文合成的化合物样品在加热和冷却过程中并未出现胆甾类液晶所特有的颜色变化, 可能是由于化合物中存在偶氮苯其本身呈现黄色掩盖了胆甾相鲜艳的颜色变化。用带有热台的偏光显微镜(POM)对目标化合物(5)观察, 当加热 152℃ 时样品开始融化并出现液晶相织构, 图 2 是在 238.5℃ 产物的偏光显微镜照片, 为典型的胆甾油丝织构, 当温度升高到 305℃ 时, 油丝织构开始向各向同性转变, 同时伴有样品的分解。

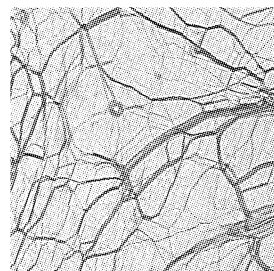


图 2 双液晶基元化合物的偏光显微镜照片
(加热过程, 238.5℃)

用差示扫描热量仪(DSC)对目标产物进行测试, 在升温过程中 151℃ 出现吸热峰, 代表的是从
(下转第 54 页)

- [3] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析实验室, 2007, 26(8): 73-76.
[4] 李伟文. 浅析羟值的测定及其影响因素[J]. 苏州丝绸工学院学报, 1997, 17(5): 27-30.
[5] 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: 41-48. ■