

# MDI-50型单组份热固化聚氨酯涂料的封端合成与解封特性研究

杨坤<sup>1</sup>, 姚亮<sup>2</sup>, 王宏斌<sup>2</sup>, 李万捷<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024,  
2. 太原路邦科技有限公司, 山西 太原 030024)

**摘要:**以聚醚多元醇、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-50)、苯酚、2,2'-二氯-3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等为主要原料合成了单组分热固化聚氨酯弹性涂料,考察了封端过程中温度、时间、催化剂质量分数对封端反应的影响,利用差示扫描量热法研究了涂料的解封温度,红外光谱法对封端结果进行表征,对所得涂膜各项性能进行了测试。结果表明,封端过程中反应温度为80℃,反应时间为6 h,催化剂质量分数为0.35%时,封端效果较为理想,封端率达90%左右,封端反应较为完全,预聚体解封温度从120℃开始,约180℃完全解封,所得涂膜各项性能优异,是一种具有良好性能的单组份热固化涂料。

**关键词:**聚氨酯;单组份涂料;封端;热固化特性;解封

**中图分类号:**TQ632.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)06-0129-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.031

## Blocking and deblocking reactions of MDI-50 type one-component heat-cured polyurethane coating

YANG Kun<sup>1</sup>, YAO Liang<sup>2</sup>, WANG Hong-bin<sup>2</sup>, LI Wan-jie<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;  
2. Taiyuan Lubang Science and Technology Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** A series of one component heat-cured polyurethane coatings are synthesized with polyether polyols, methylene diphenyl diisocyanate, phenol and 2,2'-dichloro-3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl-methane as raw materials. The effect of blocking temperature, blocking reaction time and dosage of catalyst on the blocking reaction is investigated. The unblocking temperature is studied with DSC. The properties of coating are also tested. The structure of terminated prepolymer is characterized by FT-IR. The results show that the blocking rate can reach 90% under the following conditions: 80℃ of blocking temperature, 6 h of blocking time and 0.35% mass fraction of catalyst. The deblocking temperature is from 120℃ to 180℃. All the properties of the film is excellent, indicating that MDI-50 type polyurethane is a good one-component heat-cured coating.

**Key words:** polyurethane; one component coating; blocking; heat-cured; deblocking

聚氨酯弹性涂料的涂膜外观优美,具有防水性、耐磨性、耐腐蚀性、耐候性、柔韧性等良好性能<sup>[1-4]</sup>;另外,聚氨酯涂料可与聚酯、聚醚、环氧树脂和丙烯酸树脂等多种材料配合使用,以满足各种不同的需要<sup>[5]</sup>,在交通、建筑、家用电器、仪器仪表、木器家具、皮革制品、金属及塑料制品、纺织品、纸张涂层等多个领域得到了广泛的应用<sup>[6-7]</sup>。

MDI-50是2,4'-MDI和4,4'-MDI质量分数各占约50%的混合物,其挥发性低,对人体危害较其他异氰酸酯化合物小,另外,其价格相对便宜,具有较好的经济效益。从结构上看,他既有4,4'-MDI分子结构的对称性,使分子链之间容易敛集,又有2,4'-MDI分子结构的不对称性以及空间位阻效应,能赋予制品良好的柔韧性和伸长率,因此其弹性、耐磨性、伸长率比其他异氰酸酯产品优异<sup>[8-9]</sup>。单组分聚氨酯涂料省去了施工前的配料工序,不会发生计量差错,使用操作简便,应用广泛<sup>[10-12]</sup>。目前应用的单组分聚氨酯涂料多为常温固化,存在固化速度慢的问题,因此,满足不了工业连续化涂覆操作要

求。也有报导在高温下固化聚氨酯烘烤漆,但多为添加其他树脂对聚氨酯进行改性或封闭异氰酸酯单体产物的固化,目前对于预聚体封端型单组分聚氨酯涂料相关研究较少,尤其是以MDI-50作为原料和新型2,2'-二氯-3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷为扩链剂的研究未见报导。

笔者以不同相对分子质量的聚醚多元醇、MDI-50为原料合成聚氨酯预聚体,并选用苯酚作为封端剂对其进行封端,MDI-50为原料挥发性和毒性相对较小,新型2,2'-二氯-3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷扩链合成了一种单组分热固化聚氨酯涂料,该涂料固化速度快,漆膜具有较高的强度、弹性和柔韧性,应用温度范围宽,适用于金属板材及漆包线的高温快速连续化涂层作业等。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料及仪器

聚醚多元醇(N204、N210),工业级,天津石化公司第三分厂生产;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-

50),工业级,太原南星集团生产;苯酚,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;二月桂酸二丁基锡,化学纯,天津市瑞金特化学品有限公司生产;2,2'-二氯-3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,工业级,吴江汇丰科技股份有限公司生产。

差示扫描量热仪,Q2100型,美国(TA)公司生产;微相差热天平,WCT22型,北京光学仪器厂生产;红外光谱仪,FTIR-8400s型,Rigaku生产。

## 1.2 涂料的制备与解封固化

### 1.2.1 预聚体的合成

将一定量的聚醚多元醇或其混合物加入反应器中,加热升温至120~130℃,搅拌下抽真空脱水2h,真空度保持在0.08~0.09 MPa,放置使其温度降到40℃左右,然后加入计量好的MDI-50,升温至80℃左右反应2~3h。放置24h后测定预聚体中游离NCO质量分数,NCO质量分数采用二正定胺法测定。

### 1.2.2 预聚体的封端及涂料的制备

向预聚体中加入一定量的溶剂,搅拌均匀后加入计算好的封端剂苯酚和催化剂二月桂酸二丁基锡溶液,在一定温度下保温反应6h。

向封端预聚体中加入计量好的扩链剂2,2'-二氯-3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷溶液,加入流平剂、消泡剂等助剂充分搅拌使其混合均匀,即得单组份聚氨酯涂料。

### 1.2.3 解封与涂膜的形成

将所得涂料于160~190℃加热一定时间后,氨基甲酸酯基团断裂,NCO基团与扩链剂交联反应,溶剂挥发后固化形成涂膜。

## 1.3 性能测试

DSC测试: $N_2$ 气氛,流量为35 mL/min,升温速率为5℃/min,温度范围为-80℃~300℃;FT-IR分析:分辨率为4  $cm^{-1}$ ,扫描次数为36次,波数范围为500~4000  $cm^{-1}$ ;涂膜柔韧性、耐冲击性、附着力、硬度、黏度按GB/T 1731-32-93、1720-79、1730-93、1723-93中所规定的方法测定;耐酸性测试:用5%盐酸溶液于23℃浸泡5d。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对封端率的影响

温度是影响封端反应的重要因素,不同温度下封端反应的速率差别很大,其他条件相同的情况下,温度对封端率的影响如图1所示。

由图1可以看出,从70℃到80℃,NCO基团封端率随之有所提高,但80℃到90℃封端率有所下降,原因是从70℃到80℃随着反应温度的提高,分

子运动加快,碰撞几率增加,从而反应速率加快,但随着温度从80℃到90℃,由于封端反应是可逆的,温度升高,发生逆反应,从而NCO基团重新出现。

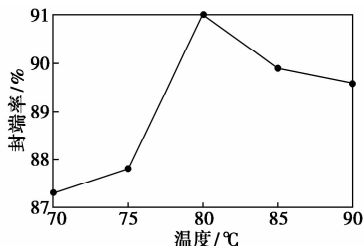


图1 温度对封端率的影响

### 2.2 封端时间对封端率的影响

研究封端反应所需时间可以选择准确的反应时间,提高生产效率,封端时间对封端率的影响如图2所示。

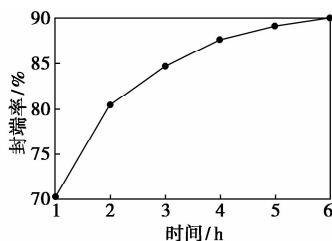


图2 封端时间对封端率的影响

由图2可以看出,随着时间的增加,封端率逐渐增大,当封端时间为6h时,封端率达到90%,达到对于储存稳定性的要求。

### 2.3 催化剂质量分数对封端率的影响

催化剂可以明显缩短反应时间,提高生产效率,催化剂质量分数(催化剂质量占预聚体与苯酚质量比)对封端率的影响如图3所示。

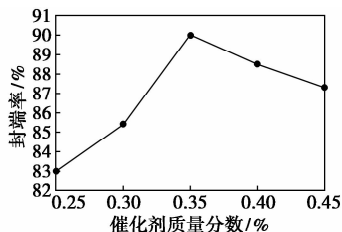
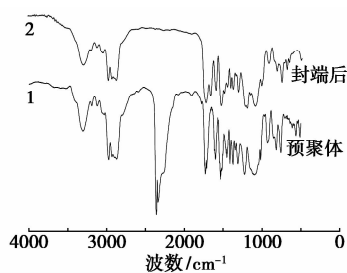


图3 催化剂质量分数对封端率的影响

由图3可以看出,催化剂质量分数从0.25%~0.35%,封端率逐渐升高;催化剂质量分数从0.35%~0.45%,封端反应的封端率有所降低,原因是随着封端反应的进行,催化剂在催化封端反应的同时催化了封端过程中的一些副反应或该封端反应的逆反应的发生,从而导致封端率降低。

### 2.4 预聚体封端前后红外分析

预聚体封端前后NCO基团质量分数在体系中有明显变化,预聚体封端前后的红外谱图如图4所示。



1—预聚体封端前;2—预聚体封端后

图4 封端前后红外图谱对照

由图4可以看出,聚氨酯预聚体在 $2275\text{ cm}^{-1}$ 处出现—NCO的吸收峰,在 $1725\text{ cm}^{-1}$ 处出现氨基甲酸酯中的—C=O的伸缩振动吸收峰, $1534\text{ cm}^{-1}$ 是酰胺—N—H键的面外弯曲振动吸收峰,且在 $3300\text{ cm}^{-1}$ 处出现—N—H伸缩振动吸收峰,表明已合成了聚氨酯预聚体。封端后,在 $3290\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动峰吸收峰是苯酚中酚羟基与—N—H重合作用的结果,在 $2275\text{ cm}^{-1}$ 附近没有明显的异氰酸酯基的吸收峰,是相对较平缓的曲线。可见,预聚体中游离的异氰酸酯基被较好的封端。即有效地保护了预聚体中的游离的—NCO基团,使其不与潮湿的空气反应,待到解封固化使用时,有较高的异氰酸酯基的质量分数。

## 2.5 解封温度的确定

利用DSC法对解封温度进行研究,结果如图5所示。

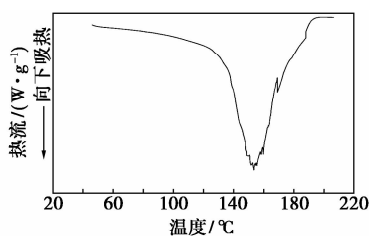


图5 解封过程DSC图

由图5可以看出,吸热峰开始温度为 $120^\circ\text{C}$ ,由于解封反应为吸热反应,所以吸热峰开始温度对应的为解封反应的开始温度,苯酚封端聚氨酯预聚体解封温度从 $120^\circ\text{C}$ 开始,峰值温度为 $158^\circ\text{C}$ ,终止温度为 $180^\circ\text{C}$ ,进一步证明苯酚封端的解封温度在 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 之间。

## 2.6 解封固化后所得涂膜各项性能

对涂膜各项性能进行测试,结果如表1所示。

由表1可以看出,封端预聚体产物稳定性良好;所得涂膜附着力、耐冲击性、柔韧性、耐酸性、耐温性以及硬度均符合使用要求,涂料贮存及运输过程中结构稳定,方便使用,是一种具有良好性能的涂料。

表1 单组份热固化聚氨酯涂膜各项性能

名称	附着 力/ 级	冲击强度/ ( $50\text{ kg}\cdot\text{cm}$ )	柔韧 性/ mm	玻璃 硬度	耐低 温性/ $-13^\circ\text{C}$	耐酸 性	稳定性/ 6个月
指标	1	无裂纹	0.5	0.5	不起泡, 不脱落	无裂纹	不分层, 无结块

注:测试涂膜厚度约为 $18\sim 20\ \mu\text{m}$ ,封端率为 $90\%\sim 92\%$ 。

## 3 结论

以苯酚封端MDI-50型聚氨酯预聚体的合适工艺条件为:反应温度为 $80^\circ\text{C}$ ,反应时间为6h,反应过程中催化剂质量分数为 $0.35\%$ ,封端效果较为理想,封端率达 $90\%$ 左右。红外光谱分析结果表明,特征基团—NCO吸收振动峰消失,封端反应基本完成。DSC分析表明,苯酚解封后的预聚体解封从 $120^\circ\text{C}$ 开始, $180^\circ\text{C}$ 左右完全解封。所得单组份热固化涂料储存稳定性好,涂膜各项性能优良,是一种具有良好性能的单组份热固化涂料,可应用于金属板材的快速连续化涂覆作业。

## 参考文献

- [1] Qiong Zhi Gao, Xing Rong Zeng. Research progress of modified polyurethane paint[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(12): 11-13, 42.
- [2] Lin Cai Jia. Chinese polyurethane industry association professional committee of paint. the current situation of the development of polyurethane coatings in China[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2008, 29(5): 8-12.
- [3] Chang Jiang You. Research progress of waterborne epoxy resin and waterborne polyurethane coatings[J]. Chemical Building Materials, 1998, 14(3): 19-21.
- [4] Hai Ying Tang. Microfoam elastic polyurethane waterproof coating[J]. Chemical Building Materials, 1995, 11(1): 20-21.
- [5] Xiong Shao, Lv Ming Zhao. Polyurethane resin[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1992. 440-442.
- [6] Rappoport Leonid. Water-compatible urethane-containing amine hardener; US, 6495637(B2)[P]. 2002-12-17.
- [7] Desai S D, Emanuel A L, Sinha V K. Polyester polyol-based polyurethane adhesive; effect of treatment on rubber surface[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(3): 141-149.
- [8] Hai Tao Xu, Ai You Hao, Yong Yang, et al. MDI-50 Research and application on the plastic runway[J]. Polyurethane Industry, 2004, 19(5): 30-32.
- [9] Hai Liang Chen, Chen Wei, Qiang Wang, et al. MDI-50 In the application research of solvent resistance of polyurethane elastomer[J]. Chemical Propellants Polymeric Materials, 2006, 4(6): 52-53.
- [10] Li Qian, Ai Ping Xie. Properties of one component polyurethane waterproof coating analysis[J]. Elastomer, 2008, 18(4): 57-59.
- [11] Zheng Hui Wang, Ye Liu. Preparation of low temperature curing agent[J]. The Application of Chemistry, 2000, 17(2): 222-223.
- [12] Guang Feng Wu, Fu Qiang Shi, Zhi Yan Li. Diethylene glycol monoethyl ether-isocyanate end capping reaction[J]. Journal of Jilin Institute of Technology, 2000, 21(2): 50-52. ■