

聚醚型聚氨酯预聚体封闭与解封反应研究

徐冬梅, 丛明辉, 高 军, 杨 坤, 崔佳慧

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘 要: 研究了苯酚与聚醚型聚氨酯预聚体的封闭反应, 探讨了反应温度、反应时间、活性氢与异氰酸酯基团的摩尔比及溶剂等因素对封闭反应的影响。结果表明: 最佳反应温度为 60 °C, 反应时间为 1.5~2 h; 当 $n_{(\text{活氢})}/n_{(-\text{NCO})}$ 大于 1.5 时, 预聚体封闭完全; 极性溶剂对封闭反应有利。通过对解封行为的研究, 确定了其解封起始温度为 110 °C, 解封速率最快时所对应的温度为 220 °C, 解封时间为 15~90 min。

关键词: 聚氨酯预聚体; 封闭; 解封; 苯酚

中图分类号: TQ630.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2012)04-0096-07

Blocking and Deblocking Reactions of Polyether-type Polyurethane Prepolymer

XU Dongmei, CONG Minghui, GAO Jun, YANG Kun, CUI Jiahui

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: The blocking reactions of phenol and polyether-type polyurethane prepolymer were investigated. Effects of such factors as the reaction temperature, reaction time, the molar ratio of active hydrogen and isocyanate group as well as solvent, on blocking reaction were discussed. The results show that the optimum reaction temperature and reaction time are 60 °C and 1.5-2 h, respectively; the prepolymer is blocked completely when the molar ratio of active hydrogen and isocyanate group is greater than 1.5; the polar solvents accelerate the blocking reaction. Results of deblocking behavior show that the initial temperature of deblocking reaction is 110 °C, the temperature at the maximum deblocking reaction rate is 220 °C and the range of deblocking time is 15-90 min.

Key words: polyurethane prepolymer; blocking; deblocking; phenol

聚氨酯树脂主要基团异氰酸酯基(-NCO)反应活性大, 容易与带有活泼氢的物质反应。因此, 聚氨酯涂料、胶黏剂等一般均为双组分或多组分, 即带有一NCO基组分和带有活泼氢基组分, 使用时两种组分按比例混合, 反应生成聚氨酯。双组分或多组分聚氨酯产品往往因存在配料计量误差而影响产品的设计性能、使用期短、原料损耗量大等问题^[1]。封闭型聚氨酯是一类端异氰酸酯基团与某种带有活性氢原子的化合物反应实现封闭后的聚氨酯产物, 其内部形成的化学键相对较弱, 在较高的温度下, 反应趋向于释放出端-NCO基团和封闭剂^[2]。封闭型聚氨酯既保留了双组分或多组分聚氨酯的优良性能又改善使用上的缺憾, 广泛应用于单组分涂料^[3-6]、水性聚氨酯^[7-9]以及粘合剂等^[10-11], 在分子工业中具有重要意义。通过对几种常用封闭剂进行分析, 筛选苯酚作为聚氨酯预聚体封闭剂, 对苯酚封闭聚醚型聚氨酯预聚体的最佳工艺条件展开研究, 以为实际生产提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚四氢呋喃醚二元醇(PTMG-1000), 羟值 107~118 mg(KOH) · g⁻¹, 日本三井公司; 甲苯二异氰酸酯

收稿日期: 2012-02-20

作者简介: 徐冬梅(1975—), 女, 河南乐亭人, 副教授, 博士, 主要从事化工过程模拟与优化、有机硅及精细化学品研究。

E-mail: xudongmei.cn@163.com

(TDI-80), 纯度大于 99.5%, 日本三井公司; 苯酚, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 甲苯, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (dimethyl formamide, DMF), 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司; 二正丁胺, 化学纯, 上海试剂一厂。

1.2 实验步骤

1.2.1 聚醚型聚氨酯预聚体的制备

在装有搅拌器、冷凝管、温度计的四口烧瓶中, 加入化学计量的甲苯二异氰酸酯和经过脱水处理的聚四氢呋喃醚二元醇, 缓慢升温至 60 °C, 并控制温度恒定, 搅拌反应 1.5 h 后, 取样分析预聚体中的异氰酸酯基 (—NCO) 的含量。当 —NCO 含量达到理论值时, 预聚体制备完成。具体制备原理如图 1 所示。

1.2.2 预聚体封闭

将化学计量的封闭剂和溶剂加到已制备好的预聚体中, 溶剂用量为封闭剂的 30%~40%, 控制反应温度恒定, 反应一定时间。定时取样分析反应产物中未反应的 —NCO 含量。预聚体与苯酚封闭反应的反应原理见图 2。

1.3 分析与表征方法

异氰酸酯基质量分数的定量分析采用甲苯-二正丁胺法测量^[12]。采用 FT-IR408 型红外光谱仪和差示扫描量热法/热重分析仪检测反应进程。差示扫描量热法/热重分析参数: 升温速率 5 °C/min, 氮气流量 200 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 封闭剂的选择

目前封闭型聚氨酯主要采用酚类、酰胺类、活泼亚甲基类等封闭剂, 常见的封闭剂如表 1 所示。分别采用表中四种封闭剂封闭聚氨酯预聚体, 结果发现, 在一定条件下, 封闭剂的封闭效果依次为: 己内酰胺>丙二酸二乙酯≈甲乙酮肟>苯酚, 封闭聚氨酯预聚体的解封难易与封闭效果次序相反。其中, 丙二酸二乙酯封闭产物易凝胶, 可能是二官能度易发生交

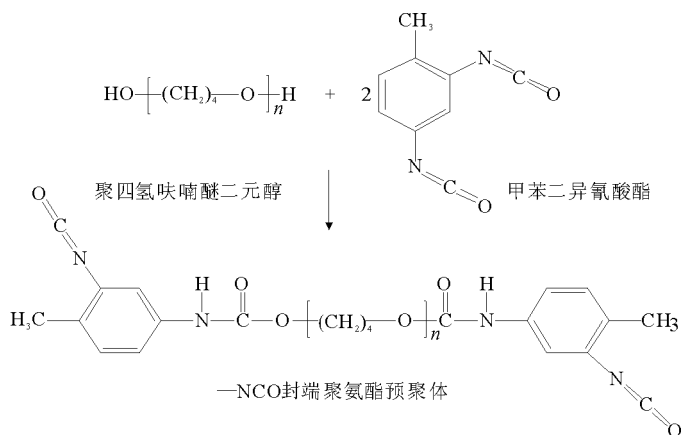


图 1 聚醚型聚氨酯预聚体制备原理图

Fig. 1 The preparing mechanism of PU prepolymer

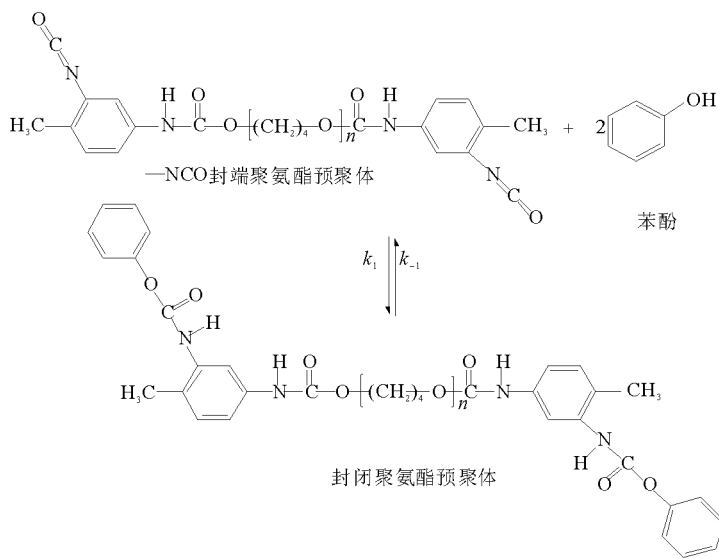


图 2 封闭型聚氨酯预聚体制备原理图

Fig. 2 The preparing mechanism of blocked PU prepolymer

表 1 常用封闭剂及其特点表

Tab. 1 The commonly used blocking agents and their characteristics

封闭剂	封闭反应	解封反应	单价/(元/t)
苯酚	难	容易	13 000~16 000
己内酰胺	容易	难	23 000~28 000
丙二酸二乙酯	较难	较难	18 000~23 000
甲乙酮肟	较难	较难	24 000~29 000

联反应所致,封闭反应不易控制;己内酰胺与甲乙酮肟价格较高,且己内酰胺解封温度较其他封闭剂高,导致生产成本增加;苯酚虽然封闭效果略逊于前三者,但解封容易,尤其来源广泛、稳定且价格较低,在工业生产中具有一定的优势。因此,实验选择苯酚作为聚氨酯预聚体封闭剂。

2.2 反应温度与时间对封闭反应的影响

理想状态下,活泼 H 与异氰酸酯基团摩尔比 ($n_{(\text{活泼H})}/n_{(-\text{NCO})}$) 为 1 : 1 时,封闭剂中活泼 H 可将聚氨酯预聚体中异氰酸酯基 ($-\text{NCO}$) 封闭,但考虑到反应活性、反应机理和实际操作中的损耗,一般研究认为活泼 H 过量 20% 左右时封闭效果较为理想;DMF 号称“万能溶剂”,能溶解绝大部分有机物,且沸点较高、不易挥发,减小了实验误差。因此,实验以 DMF 为溶剂,封闭剂中活泼 H 与 $-\text{NCO}$ 的摩尔比为 1.2 : 1,反应温度分别为 50, 60, 70 °C 时,考察反应时间与 $-\text{NCO}$ 封闭率的关系。

由图 3 可以看出,随反应温度的升高, $-\text{NCO}$ 的封闭率呈现出先增加后减小的变化趋势。由阿仑尼乌斯方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$ 和反应速率方程 $v = -dc/dt = kc$ 可知,随着反应温度的升高,反应速率常数增加,同时,反应速率也随之增加。因此,在反应时间相同的情况下, $-\text{NCO}$ 封闭率

随着温度的升高而增加。由于苯酚和预聚体的封闭反应是可逆的放热反应,因此,随着温度的升高,正向和逆向的反应速率常数 k_1 和 k_{-1} 都增加。在反应初期, k_1 的增加幅度远远大于 k_{-1} 的增加幅度,而反应平衡常数 $K = k_1/k_{-1}$ 逐渐变大,封闭反应的封闭率也就增加。但是,该封闭反应同时是放热反应,升高温度有利于向吸热反应即解封反应方向进行。当升高到一定温度时,继续升高温度,逆向反应速率常数 k_{-1} 变大,反应平衡常数 $K = k_1/k_{-1}$ 变小,该反应封闭率降低。再升温就有利于解封反应,一般封闭反应温度控制在 60 °C 左右为宜。在一定反应温度下,随着反应时间的增加, $-\text{NCO}$ 的封闭率增加。但一定时间后,随着时间的增加,封闭率变化不大,表明封闭反应基本达到平衡。封闭反应时间控制在 1.5 ~ 2 h 左右为宜。

2.3 封闭剂中活泼 H 与 $-\text{NCO}$ 的摩尔比对封闭反应的影响

以 DMF 为溶剂,反应温度为 60 °C,反应时间 2 h,考察了预聚体 $-\text{NCO}$ 封闭率与封闭剂中活泼 H 与 $-\text{NCO}$ 的摩尔比的关系,具体影响结果见表 2。当 $n_{(\text{活泼H})}/n_{(-\text{NCO})}$ 小于 1.1 时,预聚体封闭不完全;当 $n_{(\text{活泼H})}/n_{(-\text{NCO})}$ 为 1.2 ~ 1.4 时,预聚体封闭较完全;当 $n_{(\text{活泼H})}/n_{(-\text{NCO})}$ 大于 1.5 时,预聚体封闭完全。可以通过调节封闭剂的用量来制备所需的全封闭型或部分封闭型预聚体。

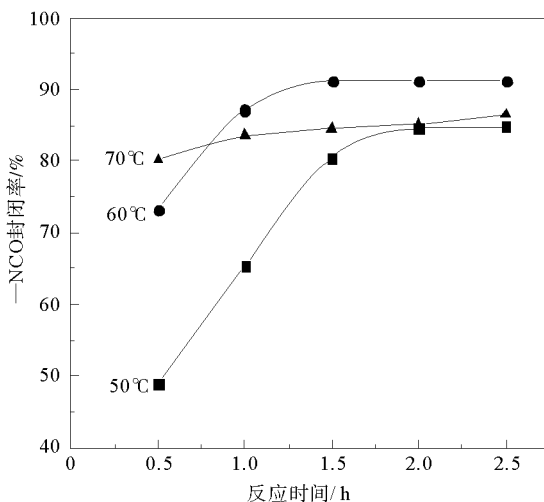


图 3 封闭率与反应温度、反应时间的关系图

Fig. 3 The relationship between the blocking rate and the reaction temperature, reaction time

表 2 $n_{(\text{活泼H})}/n_{(-\text{NCO})}$ 对预聚体封闭反应的影响表

Tab. 2 Influence of ratio of $n_{(\text{active H})}/n_{(-\text{NCO})}$ on blocking reaction of prepolymer

编号	$n_{(\text{active H})} : n_{(-\text{NCO})}$	$-\text{NCO}$ 封闭率/%
1	1.0 : 1	83.51
2	1.1 : 1	87.71
3	1.2 : 1	91.27
4	1.3 : 1	96.24
5	1.4 : 1	98.13
6	1.5 : 1	99.29

2.4 溶剂对封闭反应的影响

不加溶剂和分别以丙酮、甲苯、DMF 作溶剂,反应温度为 60 °C,反应时间 1.5 h,封闭剂中活泼 H 与—NCO 的摩尔比为 1.2 : 1,考察溶剂对预聚体—NCO 封闭率的影响,实验结果见表 3。不同溶剂中,—NCO 封闭率大小的顺序为:DMF>丙酮>甲苯>无溶剂,主要是因为预聚体与苯酚的反应为亲核加成反应。反应过程中,苯酚以酚氧基负离子状态存在,这一电离状态与所用溶剂的极性有关。溶剂的极性越大,苯酚的电离程度越大,封闭反应也就越容易进行。而 DMF 与丙酮均为极性非质子溶剂,只缔合正离子形成氢键,亲核试剂酚氧基负离子以比较自由的离子形态存在,更有利于亲核加成反应的进行^[13]。对于封闭反应来说,选择合适的溶剂是非常重要的。

2.5 苯酚封闭预聚体 FTIR 分析

以 DMF 为溶剂,在反应温度为 60 °C,反应时间 2 h,封闭剂中活泼 H 与—NCO 的摩尔比为 1.2 : 1,对预聚体与苯酚的封闭反应产物作红外光谱分析。所取分析试样分别为反应开始时、反应过程中和反应结束时,红外光谱分析结果如图 4 所示。反应开始和反应过程中,酚羟基的特征吸收峰(3600~3650 cm⁻¹)有变小的趋势,存在—NCO(2270~2280 cm⁻¹)的特征吸收峰。反应结束时,这一特征吸收峰逐渐消失,而相应的在 3300 cm⁻¹处出现了一NH 基团,显示—NCO 与活泼 H 反应生成了一NH,在 1730 cm⁻¹出现了一NHCOO 基团中 C=O 伸缩振动的特征谱带,说明封闭反应确实发生了。红外光谱结果表明,预聚体中的一NCO 与苯酚中的酚羟基形成了一NHCOO 基团,即聚氨酯预聚体已经被苯酚封闭。

表 3 溶剂对预聚体封闭反应的影响

Tab. 3 Influence of solvent on blocking reaction of prepolymer

溶剂	无溶剂	甲苯	丙酮	DMF
溶度参数	—	8.9	10	11.1
介电常数	—	2.4	20.7	36.7
—NCO 封闭率/%	43.57	50.66	87.38	91.27

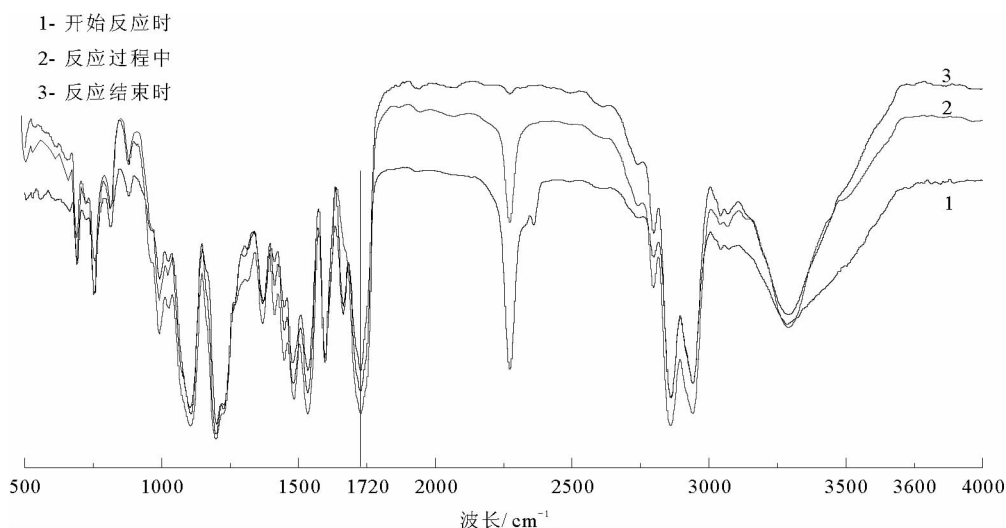


图 4 封闭反应过程预聚体红外谱图

Fig. 4 The FTIR spectrum of prepolymer in the blocking reaction process

2.6 预聚体解封

由图 5 可以看出,封闭预聚体初始解封温度为 110 °C,失重 4.4%。达最快解封速率时的温度为 220 °C,失重 32.7%,失重质量超过溶剂和苯酚的质量,说明聚氨酯预聚体部分热分解。TGA 测定的解封温度比

DSC 测定结果略低,但 DSC 测定的解封温度范围比 TGA 更明显,采用 DSC 法分析预聚体解封温度较为合理^[14]。对温度在 110 °C 和 220 °C 时的封闭预聚体解封的产物进行红外光谱分析(图 6 和图 7)。

由图 6 和图 7 可以看出,红外光谱中出现了较强的一NCO 基团特征吸收峰(2270~2280 cm^{-1}),并且随解封时间的增加,一NCO 基团特征吸收峰逐渐增大,趋于完善。通过采用 DSC 法和红外光谱分析得知,苯酚封闭聚氨酯预聚体解封温度范围为 110 ~ 220 °C,解封时间为 15 ~ 90 min。

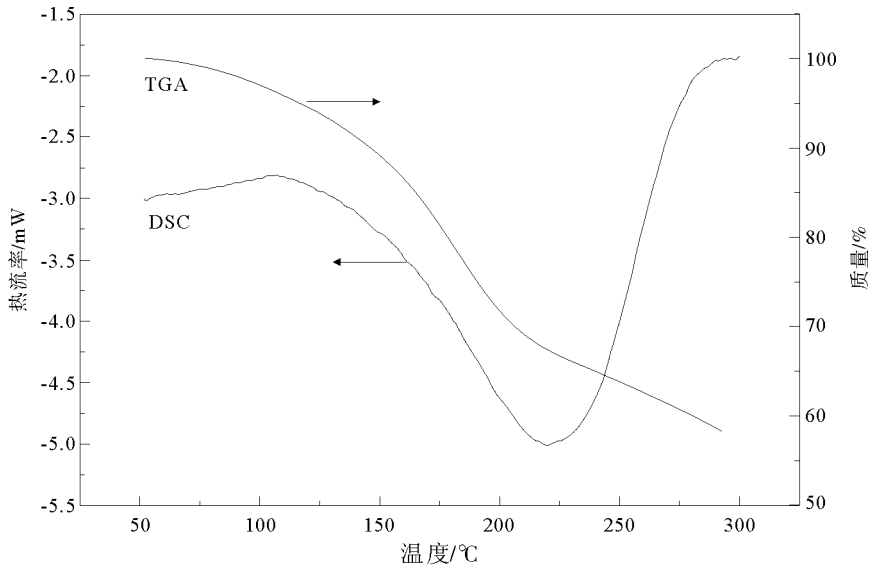


图 5 封闭聚氨酯预聚体解封 TGA/DSC 曲线图

Fig. 5 The TGA/DSC deblocking curves of blocked PU prepolymer

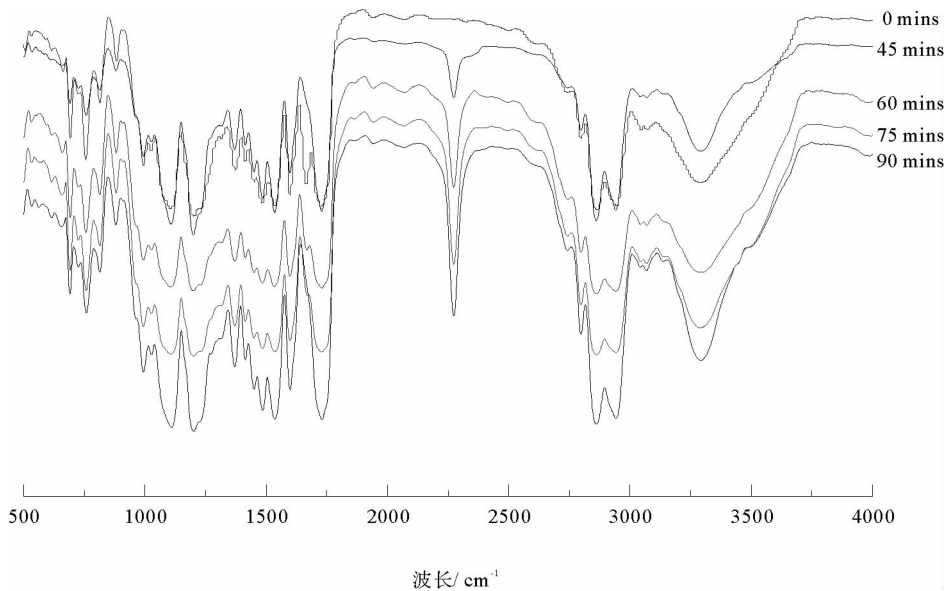


图 6 110 °C 时封闭预聚体在不同解封时间下红外谱图

Fig. 6 The FTIR spectrum of blocked PU prepolymer at 110 °C at different time intervals

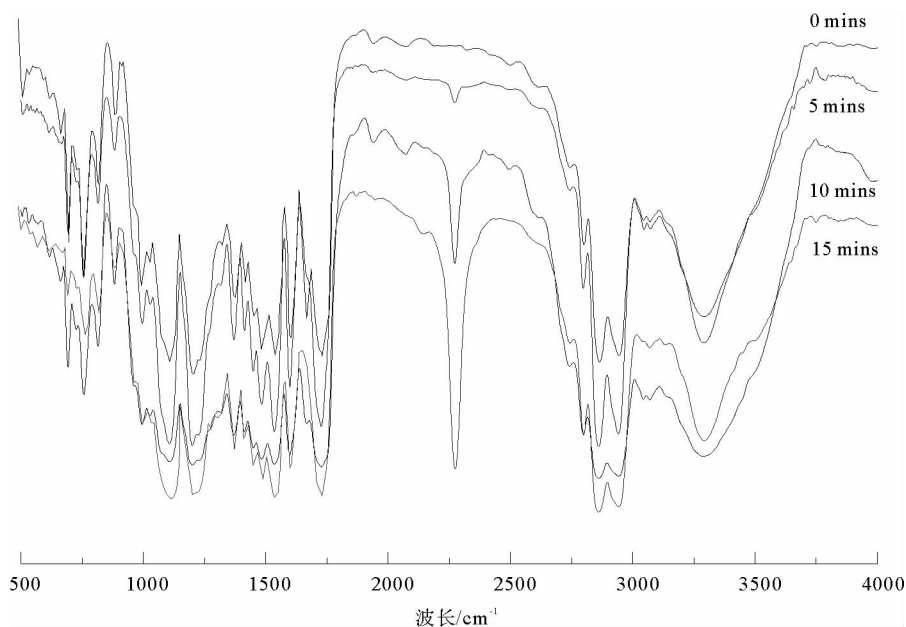


图 7 220 °C 时封闭预聚体在不同解封时间下红外谱图

Fig. 7 The FTIR spectrum of blocked PU prepolymer at 220 °C at different time intervals

3 结论

1) 升温有利于聚氨酯预聚体封闭反应的进行,但温度过高则有利于解封反应的进行,聚氨酯预聚体封闭反应最佳反应温度为 60 °C。聚氨酯预聚体与苯酚封闭反应随反应时间的延长,—NCO 的封闭率增大,但一定时间后—NCO 的封闭率的变化不再明显,封闭反应时间为 1.5~2 h。

2) 当 $n_{(\text{活泼H})}/n_{(-\text{NCO})}$ 为 1.2~1.4 时,预聚体封闭较完全;当 $n_{(\text{活泼H})}/n_{(-\text{NCO})} > 1.5$ 时,预聚体封闭完全。可以通过调节封闭剂的用量来制备所需的部分封闭型或全封闭型预聚体。

3) 极性溶剂对聚氨酯预聚体封闭反应有利,极性越大,封闭反应越容易进行。

4) 封闭预聚体初始解封温度为 110 °C,最快解封速率温度为 220 °C,解封时间为 15~90 min。

参考文献:

- [1] DOUGLAS A, WICKS, ZENO W, et al. Multistep chemistry in thin films: The challenges of blocked isocyanates[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43: 131-140.
- [2] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [3] 李晓明, 张义新, 冯辉霞, 等. 聚氨酯涂料研究现状及发展[J]. 应用化工, 2010, 39(7): 1091-1095.
LI Xiaoming, ZHANG Yixin, FENG Huixia, et al. Research current situation and development of polyurethane coatings[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(7): 1091-1095.
- [4] 龚淑玲, 王巍, 王鹏. 硅橡胶表面抗磨聚氨酯涂料[J]. 武汉大学学报: 自然科学版, 2003, 49(4): 451-453.
GONG Shuling, WANG Wei, WANG Peng. Abrasion-resistant polyurethane coating for silicone rubber surface[J]. Journal of Wuhan University: Natural Science, 2003, 49(4): 451-453.
- [5] TEMTCHENKO T, TURRI S, NOVELLI S, et al. New developments in perfluoropolyether resins technology: High solid and durable polyurethanes for heavy duty and clear OEM coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43: 75-84.
- [6] FELIX S, ANDREAS W, JÖRN-VOLKER W. Dimeric isocyanates in polyurethane powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 1998, 34: 227-235.

- [7] SUBRAMANI S, CHEONG I W, KIM J H. Chain extension studies of water-borne polyurethanes from methyl ethyl ketoxime/ ϵ -caprolactam-blocked aromatic isocyanates[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51: 329-338.
- [8] 王福芳, 魏燕彦, 宗成中. 封闭型水性聚氨酯的制备及其高温固化性能的研究[J]. *涂料工业*, 2010, 40(10): 44-46.
WANG Fufang, WEI Yanyan, ZONG Chengzhong. Study on preparation of blocked waterborne polyurethane and its properties cured at high temperature[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2010, 40(10): 44-46.
- [9] 刘景芳, 李树材. 封闭型水性聚氨酯的研究进展[J]. *涂料工业*, 2003, 33(10): 36-39.
LIU Jingfang, LI Shucui. The blocked water-borne polyurethane research progress[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2003, 33(10): 36-39.
- [10] 王勃, 孙丽荣, 宁志强, 等. 单组分聚氨酯胶黏剂[J]. *化学与黏合*, 2006, 28(3): 179-182.
WANG Bo, SUN Lirong, NING Zhiqiang, et al. One-component polyurethane adhesives[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2006, 28(3): 179-182.
- [11] 赵军, 吕志彬, 林华端, 等. 单组份封闭型聚氨酯-银导电胶的制备研究[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2010, 49(3): 378-381.
ZHAO Jun, LÜ Zhibin, LIN Huaduan, et al. Study on one part blocked polyurethane-Ag conductive adhesive[J]. *Journal of Xiamen University: Natural Science*, 2010, 49(3): 378-381.
- [12] 化工行业标准, HG/T 2409-1992, 聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定[S].
- [13] 张寒露, 杨雪, 王源升. 苯酚与 PAPI 封闭反应条件的研究[J]. *聚氨酯工业*, 2005, 20(5): 25-27.
ZHANG Hanlu, YANG Xue, WANG Yuansheng. Study on phenol and PAPI blocking reaction conditions[J]. *Polyurethane Industry*, 2005, 20(5): 25-27.
- [14] RANJBAR Z, MONTAZERI S, NAYINI M, et al. Synthesis and characterization of diethylene glycol monobutyl ether-blocked diisocyanate crosslinkers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69: 426-431.