

硅烷化聚氨酯复合催化剂的研究*

段先健^{1,2} 郑景新² 康 旭² 丁明明¹ 郑 丁¹ 谭 鸿^{1**} 傅 强^{1**}

(¹四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065) (²广州吉必盛科技实业有限公司 广州 510450)

摘 要 以聚丙二醇、TDI、*N*-正丁基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷和蒙脱土为主要原料,采用原位聚合方法研究了蒙脱土和有机铋化合物对环境友好和储存稳定的硅烷化聚氨酯催化作用.通过滴定法测试了反应体系中异氰酸根(NCO)含量的变化,发现蒙脱土可以催化 NCO 与 OH 的反应,且与有机铋化合物具有协同效应.利用在线红外分析仪证实了蒙脱土的催化效应.使用 FTIR 对硅烷化聚氨酯预聚体进行了表征,并用加速老化法研究了复合催化剂对预聚体的储存稳定性的影响,结果表明硅烷化聚氨酯/蒙脱土复合材料具有良好的储存稳定性,具有开发应用前景.

关键词 硅烷化聚氨酯,复合催化剂,蒙脱土,有机铋

在湿气固化密封胶和胶黏剂中,传统的硅酮和聚氨酯产品由于具有优异的性能而占据着密封胶和胶黏剂的主要市场,然而它们各自的缺点也同样非常明显.硅酮产品存在可涂性差、增塑剂易渗出等问题;而聚氨酯产品则具有固化过程中易产生气泡、体系中存在有毒害的异氰酸酯等不足,这使得它们的应用受到限制^[1-4].硅烷改性聚氨酯由于兼具二者的优点又能克服它们各自的一些缺点,使得硅烷改性聚氨酯产品一直成为研究热点^[5-6].而端硅烷基聚氨酯(硅烷化聚氨酯)由于其优异的性能,该产品一经出现就引起了普遍关注,并已广泛应用于胶黏剂、密封剂、涂料等领域^[7-12].

硅烷化聚氨酯的合成一般有两条路线^[13-15],其中一步法是采用含异氰酸根(NCO)的烷氧基硅烷直接与端羟基(OH)聚醚(酯)二元醇反应而得到硅烷化聚氨酯;两步法则先采用二异氰酸酯与端羟基聚醚(酯)二元醇反应,得到异氰酸根封端的聚氨酯预聚体,然后再用带活性氢的多烷氧基硅烷进行封端而得到硅烷化聚氨酯.在这两条路线中,都必须使用合适的催化剂来促进 NCO 与 OH 的反应,常用的催化剂多为有机金属化合物(如有机锡、铅、汞等).随着环保要求的提高,这些金属化合物越来越不被客户所接受.更重要的是这些金属化合物虽然能够有效催化 NCO 与 OH 的反应,但它们同时还能够催化酯基的水解以及烷氧基的水解和缩聚反应,导致硅烷化聚氨酯预

聚体的力学性能及储存稳定性下降^[16-18].因此有必要寻找更为环保且能提高预聚体储存稳定性的催化剂.铋化合物由于具有优异的性能以及较低的毒性(在人体中含量约 0.5 mg,肝脏中含量 0.015~0.33 $\times 10^{-6}$),与锡等化合物所形成的长期中毒不同,铋在人体中能够代谢排出,如服用铋剂后体内铋含量一般在 4 个月即可恢复到人体正常水平^[19].因此铋化合物除了常用于医药领域外,还作为绿色催化剂广泛应用于有机合成研究中. Hua 综述了铋化合物(BiX_3 , X = Cl, Br, NO_3 和 OTf 等)在各种有机合成中的应用^[20]. Leckart 等研究发现,铋羧酸盐在聚氨酯反应中具有高度的选择性,对聚氨酯的合成具有很好的催化效果,但又不催化其交联反应,因此铋羧酸盐作为绿色环保催化剂越来越广泛地应用于聚氨酯材料的合成^[21].

纳米蒙脱土由于能够为胶黏剂带来优异的力学性能和良好的阻隔性能等优点而广泛应用在胶黏剂配方中作为阻隔剂和补强及增稠触变填料. Subranani 等通过原位聚合制备的水溶性硅烷化聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料,发现蒙脱土可以提高材料的力学性能和热稳定性、耐水性、耐溶剂性,同时不降低材料的储存稳定性^[22-23].此外,还有大量研究报道在水溶性聚氨酯材料中,由于蒙脱土的存在,材料的热稳定性和力学性能均得到提高^[24-25].但在聚氨酯合成中蒙脱土的催化作用鲜见报道.本文采用原位聚合方法制备了非水溶

* 2010-05-28 收稿,2010-07-13 修稿;教育部新世纪杰出人才计划(项目号 NCET-08-0381)和四川省杰出青年基金(基金号 09ZQ026-024)资助项目;** 通讯联系人, E-mail: hongtan@scu.edu.cn; qiangfu@scu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10170

性硅烷化聚氨酯/蒙脱土复合材料,利用在线红外分析仪对反应过程进行了跟踪,利用 FTIR 对材料进行了表征,通过加速储存实验研究了硅烷化聚氨酯材料的储存稳定性,发现蒙脱土不仅能有效催化 NCO 和 OH 的反应,同时与有机铋产生协同催化作用,而且还能提高硅烷化聚氨酯材料的储存稳定性。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙二醇(GSE 2028,上海高桥石化公司);2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI,日本三井公司);N-正丁基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(HD-425,杭州大地化工有限公司);有机铋化合物 BiCAT 8118(铋的羧酸盐混合物,主要成分新癸酸铋(Bismut(III) Neodecanoate),铋含量 16%,美国领先化学品公司);纳米蒙脱土(DK-4N, X-ray d001 2.1 nm,浙江丰虹黏土有限公司);二正丁胺、异丙醇、甲苯、盐酸、二月桂酸二丁基锡均为市购分析纯试剂。

1.2 硅烷化聚氨酯预聚体的合成

图 1 为硅烷化聚氨酯预聚体合成示意图,先把蒙脱土与 GSE 2028 在高速分散机中以 3000 r/min 分散至少 30 min,然后把混合物装入 2000 mL 的四口烧瓶中,在 90~100℃ 下氮气鼓泡干燥混合物至少 1~2 h;冷却到 80℃ 后加入化学计量的 TDI(按 NCO/OH 摩尔比计算),加入 BiCAT8118 催化剂,定时取样用滴定法测试体系的 NCO 含量,当 NCO 含量接近封端点时降温至 70℃,到封端点时加入 HD-425 进行封端,封端硅烷的用量根据封端点的 NCO 含量计算,为保证最终产物无参与 NCO,封端硅烷按理论量过量 2% 加入。继续滴定至 NCO 含量达到理论值时降至室温出料获得样品。同时进行不加有机铋催化剂进行相同的实验作为对比。表 1 是各种预聚体合成实验的原料配比。滴定方法是采用二正丁胺反滴定法,称取一定量的样品,溶解在甲苯中,然后加入一定体积的二正丁胺无水甲苯溶液,搅拌反应 10 min 后用 HCl 溶液滴定至终点。用 HCl 滴定同样体积的二正丁胺无水甲苯溶液作为空白, NCO 含量按公式(1)计算。

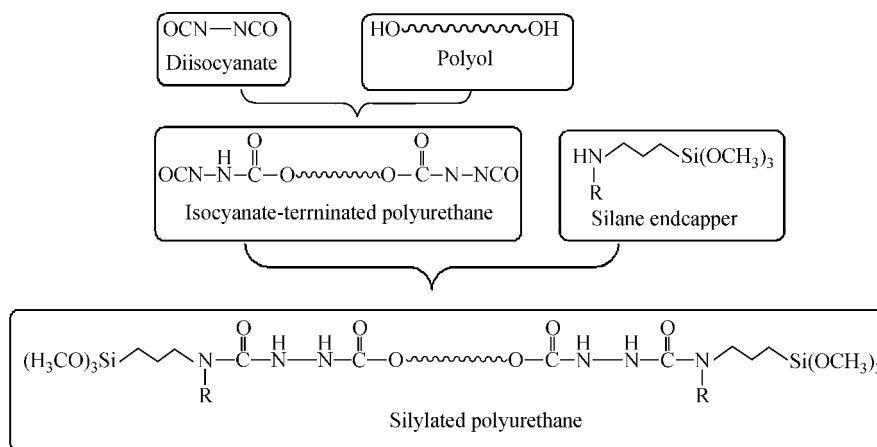


Fig. 1 Synthesis route of silylated polyurethane (SPU)

Table 1 Feed ratio for the synthesis of prepolymers

Prepolymers	Polypropylene glycol (PPG)	Clay	Diisocyanate	$m(\text{PPG})/m(\text{Clay})$	$n(\text{NCO})/n(\text{OH})$	Catalyst (Based on PPG)
SPU-0	GSE 2028	—	—	—	1.5	BiCAT8118, 5×10^{-6a}
SPU-1	GSE 2028	—	—	—	1.5	BiCAT 8118, 25×10^{-6}
SPU-2	GSE 2028	DK-4N	—	100:1.5	1.5	BiCAT 8118, 5×10^{-6}
SPU-3	GSE 2028	DK-4N	TDI, toluene-2,4-diisocyanate	100:3	1.5	BiCAT 8118, 5×10^{-6}
SPU-4	GSE 2028	DK-4N	—	100:1.5	1.5	—
SPU-5	GSE 2028	DK-4N	—	100:5	1.5	—
SPU-6	GSE 2028	—	—	—	1.5	Bismuth citrate, 150×10^{-6} , BiCAT8118, 5×10^{-6b}

^a Adding 5×10^{-6} BiCAT 8118 after 4 h prepolymerization; ^b Adding 5×10^{-6} BiCAT 8118 after 2 h prepolymerization

$$a = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \cdot 42}{m} \times 100\% \quad (1)$$

其中, a 是异氰酸根(NCO)的含量, V_0 是空白体积, V_1 是滴定消耗的 HCl 的体积, c 是 HCl 的摩尔浓度, m 是样品的质量.

1.3 测试与表征

采用 Mettler Toledo 在线红外分析仪对反应过程进行测试, 在开始加入 TDI 时开始扫描, 反应初期每 5 s 扫描一次, 后期调整为 10 min 扫描一次. 采用 Bruker Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪对预聚体进行分析. 预聚体的黏度用 Brookfield II⁺ 黏度计进行测试, 测试温度为 25℃.

2 结果与讨论

2.1 催化剂对反应速率的影响

为了更好地对比不同催化体系的反应速率, 在相同实验条件下按表 1 所述原料配比进行 SPU-0 ~ SPU-5 的合成实验, 并通过滴定测试体系中 NCO 含量的变化来测试体系的反应速率(图 2). 可以看出, 在该实验条件下合成 SPU-0 时, 由于不加任何催化剂, 体系的反应非常慢, 必须在后期加入少量催化剂才能到达封端点. 而从其它曲线可以看出, DK-1N 和 BiCAT8118 具有明显的协同效应, 因为在单独以 BiCAT8118 或 DK-1N 作为催化剂的体系中 (SPU-1, SPU-4, SPU-5), 即使它们含量较高, 体系中 NCO 含量降低的速度明显低于二者一起作为催化剂的体系 (SPU-2). 而合成 SPU-3 时, 与 SPU-2 体系比, 只增加了 DK-1N 的用量, 反应更加快, 在 10 min 内就到达了封端点. 另外, 枸橼酸铋作为常用于医药领域的口服药, 具有明显的无毒、环境友好性. 本论文也研究了它在本体系的催化作用, 实验结果显示, 它对体系的催化效果较差(图 2), 归因于水溶性的枸橼酸铋与聚氨酯体系相容差, 且不溶于甲苯等有机溶剂, 因此催化效果不是很理想, 不能用作聚氨酯合成的催化剂.

为了进一步验证有机铋和蒙脱土的催化效果, 利用在线红外分析仪对体系进行扫描. 根据图 1 我们知道, 在反应过程中, 体系中的 NCO 基团是不断减少的, 因此可以利用在线红外分析仪对体系进行扫描, 通过观察体系中 NCO 基团对应峰值的变化情况来考察有机铋催化剂和蒙脱土对体系的催化效果. 图 3 ~ 5 分别是合成 SPU-0, SPU-1 和 SPU-2 时的在线红外谱图. 图 6 是在线红外谱图中的异氰酸根对应的峰值 (2270 cm^{-1}) 随时间

的变化图. 从图 3 和图 6 可以看出, 不加任何催化剂, GSE 2028 与 TDI 的反应是非常慢的, 即使反应近 5 h, 仅有 20% 左右的 NCO 基团反应, 而加入 25×10^{-6} 的 BiCAT 8118 催化剂后, 20 min 就到达封端点. 从图 4 ~ 6 可以看出, BiCAT8118 和 DK-1N 对体系都有很好的催化作用, 体系很快就到达封端点, 这与滴定测试的结果相一致. 当然, 对 BiCAT 8118 和 DK-1N 催化剂组成及含量变化

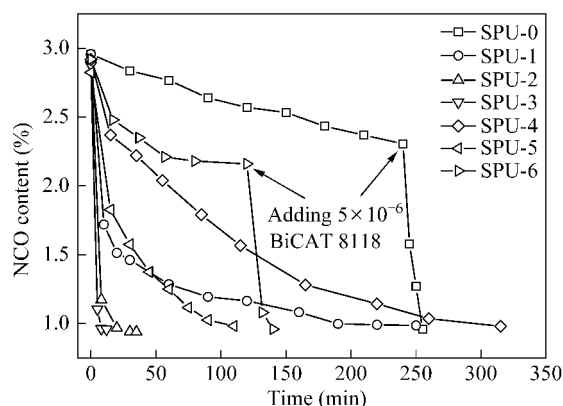


Fig. 2 Curves of NCO content versus reaction time

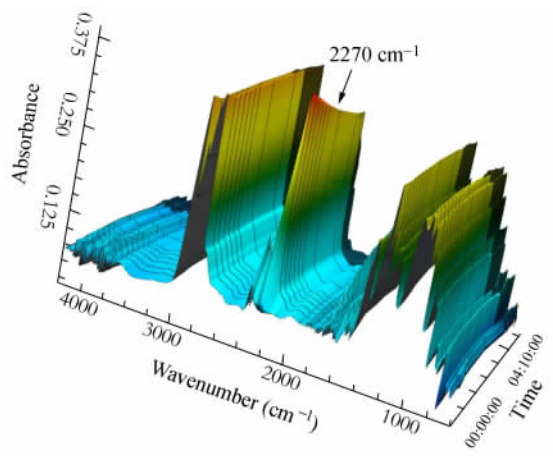


Fig. 3 Online IR spectrum of SPU-0

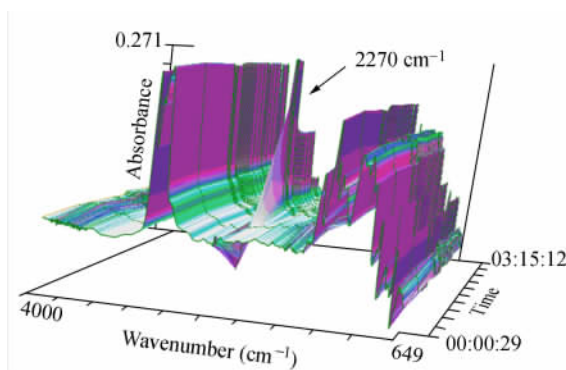


Fig. 4 Online IR spectrum of SPU-1

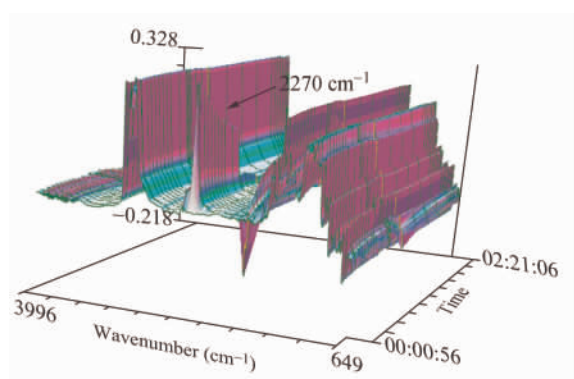
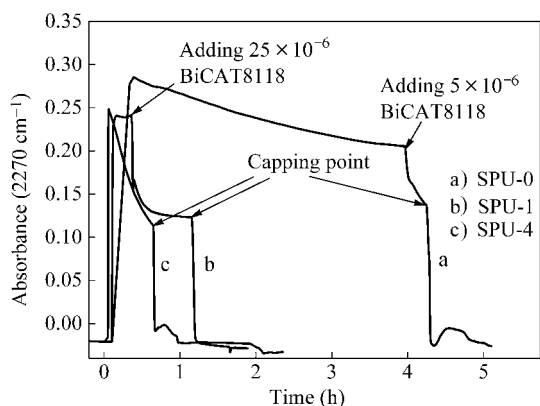


Fig. 5 Online IR spectrum of SPU-4

Fig. 6 Absorbance at 2270 cm^{-1} in online IR spectrum

对反应速率常数影响有待进一步研究.

2.2 预聚体结构表征

为了考察在该催化体系中所得到的硅烷化聚氨酯预聚体是否与设计的目标产物一致,采用 FTIR 对 GSE 2028 封端前的产物 (before capping) 和封端后的产物 (after capping) 进行了分析,图 7 是它们的红外光谱图.与 GSE2028 的谱图对比,在封端前产物的谱图中,分别在 1226 cm^{-1} (N—CO—O 的非对称伸缩振动峰)、 1537 cm^{-1} (NH 弯曲振动峰)、 1601 cm^{-1} (NH—CO 伸缩振动峰)、 1732 cm^{-1} (氨基甲酸酯中的 CO 的特征峰)、 2275 cm^{-1} (NCO 的特征峰) 及 3305 cm^{-1} (NH 伸缩振动峰) 处出现了新的吸收峰,说明 TDI 与 GSE 2028 发生了反应,得到的产物为异氰酸根封端的聚氨酯.而对比封端前后产物的谱图可以发现,封端后,在 2275 cm^{-1} 处 NCO 的特征峰消失了,说明封端硅烷与 NCO 发生了反应,得到了目标产物硅烷化聚氨酯预聚体.

2.3 催化剂对预聚体的稳定性能影响

为了考察在有机铋和蒙脱土复合催化体系下预聚体的稳定性,把所有预聚体放在烘箱中于

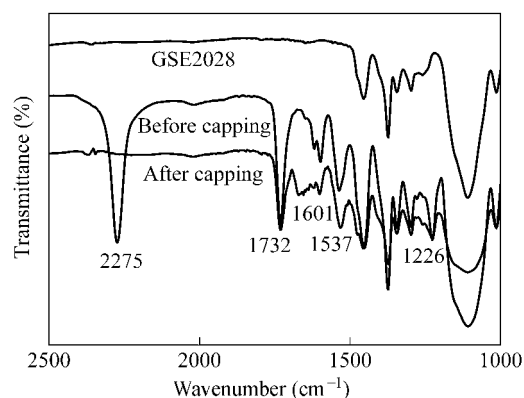


Fig. 7 FTIR spectra of GSE 2028 and prepolymers before and after capping

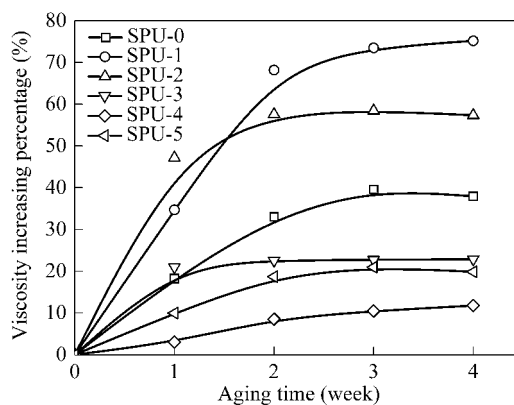


Fig. 8 Viscosity increasing percentage with aging time

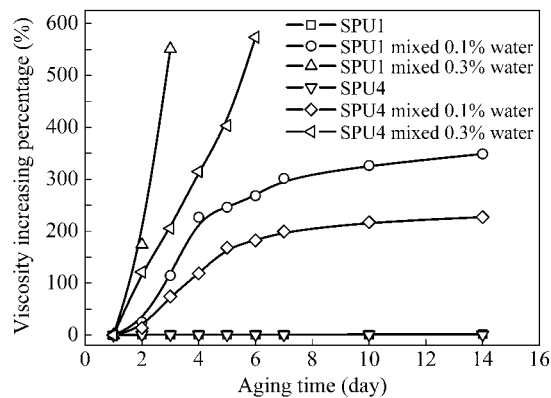


Fig. 9 Stability of prepolymers with different content of water

70°C 下放置 28 天 (相当于常温下 1 年储存时间) 进行加速储存实验,每周测试预聚体的黏度,从图 8 中可以看出,在开始阶段,预聚体的黏度都有增加,而经过两周之后,预聚体的黏度基本保持稳定.这是由于预聚体中含有少量的水分,导致预聚体发生水解和缩聚反应,从而使得预聚体黏度增加,经过两周之后,水分基本消耗完了,预聚体黏

度则能保持较稳定.值得注意的是,仅含有 BiCAT 8118 催化剂(SPU-0、SPU-1),黏度增长速度显著高于未含有 BiCAT 8118 或少量蒙脱土和 BiCAT 8118 复合催化剂样品的黏度,并且 BiCAT 8118 催化剂含量越高,黏度增长速度越快.此外仅含有蒙脱土样品的黏度增长速度非常缓慢,最后稳定的黏度也较小,这可能是蒙脱土能有效抑制水对异氰酸酯分解结果.已有研究证明有机铋仅催化异氰酸酯和羟基的反应,而有机锡及 NaOH 等则还催化烷氧基的水解和缩聚反应,导致预聚体的黏度不断增加,储存稳定性下降^[25].为了进一步证明蒙脱土的存在能够提高预聚体的储存稳定性,选择了不含蒙脱土的 SPU1 和含有蒙脱土的 SPU4 两种预聚体为研究对象,在两体系中加入远超出实际可能的水分含量后测定体系黏度的变化.将不同量的水混入 SPU1 和 SPU4,使水在两体系中含量为 0、0.1%、0.3% 和 0.5%,然后把它们放入烘箱中进行加速储存实验,每天测试它们的黏度,结果如图 9 所示.其中不加入水分的预聚体稳定性非常好,基本保持不变;而混入 0.5% 水

分的预聚体,在第 2 天就凝胶了,而混入 0.3% 水份的预聚体 SPU1 和 SPU4 分别在第 4 天和第 7 天表面就已凝胶,无法进行黏度测试;加入 0.1% 水份的预聚体,经过两周的加速储存实验后,SPU1 和 SPU4 的黏度分别为最初黏度 348.8% 和 227.1%.结果表明,预聚体中的水份对于其储存稳定性的影响非常大,而蒙脱土的存在,可以相对提高其储存稳定性,说明体系中的蒙脱土不仅能催化异氰酸酯和羟基的反应,而且能抑制水与硅烷化聚氨酯预聚体的反应,从而提高预聚体的储存稳定性.

3 结论

采用有机铋和蒙脱土作为催化剂,通过原位聚合方法合成了环境友好和储存稳定的硅烷化聚氨酯/蒙脱土复合材料.蒙脱土能够催化异氰酸酯和聚醚多元醇的反应,同时与有机铋具有协同催化效应,而且还能提高预聚体的稳定性,这将具有广阔的工业应用前景.

REFERENCES

- 1 Daniel-da-Silva A L, Martin-Martinez J M, Bordado J C M. *Int J Adhes Adhes* 2006, 26:355 ~ 362
- 2 Cuve L, Pascault J P, Bioteux G, Seytre G. *Polymer* 1991, 32:343 ~ 352
- 3 Prez-Liminana M A, Francisca A, Torro-Palau A M, Orgiles-Barcelo A C, Martin-Martinez J M. *Int J Adhes Adhes* 2005, 25:507 ~ 517
- 4 Jenó B, Aniko R, Miklos Z. *J Adhes Sci Technol* 2002, 16:1225 ~ 1234
- 5 Liu Cao (刘操), Hu Chunpu (胡春圃). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)* 2010, (1):1 ~ 9
- 6 Wang Jing (王婧), Jiang Tianying (蒋天莹), Lian Yanqing (连彦青), Tuó Xinlin (庾新林). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)* 2010, (1):15 ~ 21
- 7 Osterholtz F D, Pohl E R. *J Adhes Sci Technol* 1992, 6:127 ~ 149
- 8 Subramani S, Lee J M, Lee J Y, Kim J H. *Polym Adv Technol* 2007, 18:601 ~ 609
- 9 Nomura Y, Sato A, Sato S, Mori H, Endo T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45:2689 ~ 2704
- 10 Nomura Y, Sato S, Mori H, Endo T. *J Appl Polym Sci* 2007, 106:3165 ~ 3170
- 11 Patrice L, Robert R J. *Adhes Age* 1998, 41:28 ~ 32
- 12 Kevin L, Larry R K, Daniel E M. *J Appl Polym Sci* 2004, 91:1443 ~ 1449
- 13 Feng T M, Waldman B A. *Adhes Age* 1995, 38:30 ~ 32
- 14 Berger M H, Mayer W P, Ward R J. US patent, C08g 4374237. 1981-12-21
- 15 Rizk S D, Hsieh H W S, Prendergast J J. US patent, C08g 4345053. 1984-05-21
- 16 Van der Weij F W. *Makromol Chem* 1980, 181:2541 ~ 2548
- 17 Martin D L, Miland M. US patent, B28B 7/36 4534928. 1985-08-13
- 18 Arenivar J D. Bismuth carboxylates for polyurethane catalysis polyurethanes. In: SPI, Polyurethans 89: Proceedings of the Spi 32nd Annual Technical Conference. London: Taylor and Francis, 1989. 623 ~ 627
- 19 Hans V, Jacques V, Lidia V, Richard D. *Clin Chim Acta* 1993, 219:79 ~ 91
- 20 Hua R. *Curr Org Synth* 2008, 5:1 ~ 27
- 21 Leckart A R, Hansen H V. US patent, C08G 18/14 4584362. 1986-04-22
- 22 Subramani S, Lee J Y, Choi S W, Kim J H. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2007, 45:2747 ~ 2761
- 23 Subramani S, Lee J Y, Kim J H, Cheong I W. *Compos Sci Technol* 2007, 67:1561 ~ 1573

- 24 Hou Menghua(侯孟华), Liu Weiqu(刘伟区), Li Yan(黎艳), Chen Jinghua(陈精华). Chinese J Appl Chem(应用化学) 2005 22:1132 ~ 1136
- 25 Jiang Beibei(蒋蓓蓓), Yang Jianjun(杨建军), Wu Qingyun(吴庆云), Zhang Jian'an(张建安), Wu Mingyuan(吴明远). China Coat(中国涂料) 2010 25:21 ~ 24
- 26 Yang Y R, Huang M. US patent ,C08G 18/00 2007/0060732A1. 2007-04-15

STUDY ON A COMPOSITE CATALYST FOR SILYLATED POLYURETHANE

DUAN Xianjian^{1,2}, ZHENG Jingxin², KANG Xu², DING Mingming¹, Zheng Ding¹,
TAN Hong¹, FU Qiang¹

(¹ College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Guangzhou GBS High-Tech & Industry Co., Ltd., Guangzhou 510450)

Abstract To obtain an environment friendly and stable silylated polyurethane/clay composite, a composite catalyst containing montmorillonite and organic bismuth compounds was developed for the preparation of polyurethane based on polypropylene glycol (PPG), toluene diisocyanate (TDI), *N*-butyl- γ -aminopropyl trimethoxysilane and montmorillonite *via in situ* polymerization. The montmorillonite can catalyze the reaction of isocyanate (NCO) and hydroxyl group (OH) effectively, and interestingly, a synergistic catalytic effect between montmorillonite and organic bismuth compound was observed in this system and verified by dibutylamine titration and online IR spectrum measurement. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results showed that the silylated polyurethane prepolymer was successfully synthesized. In addition, the influence of the catalyst composition on the storage stability of prepolymer was evaluated with an accelerated aging method. The result indicated that all the silylated polyurethane/montmorillonite composite had relatively good storage stability. Furthermore, the montmorillonite-catalyzed silylated polyurethane prepolymers are found to be more stable than those catalyzed by organic bismuth compound, showing that the montmorillonite as a catalyst can not only catalyze the reaction between NCO and OH, but also inhibit the hydrolysis and condensation of the prepolymers, which was confirmed by using viscosity increases of these prepolymers induced with excessive moisture. Hence, our results provide a facile and effective composite catalyst for the preparation of silylated polyurethane, which holds great promise for further investigation and applications.

Keywords Silylated polyurethane, Composite catalyst, Montmorillonite, Organic bismuth