

·研究简报·

超支化聚(酯-胺)分子结构及固化涂层性能研究*

唐黎明** 由 虎 齐东超

(清华大学化工系 北京 100084)

关键词 超支化聚(酯-胺), 封端剂, 分子结构, 分步固化, 涂层

近年来, 颜德岳等基于 A_2 型单体二丙烯酸酯及 BB_2' 型单体二胺化合物合成了多种端胺基超支化聚(酯-胺), 并对反应机理及聚合物结构进行了系统研究^[1,2], 结果表明, 由于 B 与 B' 活性差异, 反应首先生成 AB_2' 型和 B_4' 型中间体, 进一步聚合得到可溶性产物. 我们基于 A_3 型单体三丙烯酸酯与 B_2 型单体二胺化合物合成了端丙烯酸酯基超支化聚(酯-胺)^[3,4]. 在这些体系中, 由于官能团反应活性高, 难以控制反应程度. 另外, 由于超支化聚合物不能直接用作结构材料, 其在涂料、粘合剂等领域的应用多基于末端官能团的固化反应^[5]. 但通常由于官能团在分子表面密集分布, 部分先反应官能团所形成的网络结构会对剩余官能团产生屏蔽作用^[6], 使官能团总的反应程度降低并影响材料的物化性能, 如何改善末端官能团的反应性已成为此类聚合物应用的关键.

本文在 A_2 型单体邻苯二甲酸二乙醇二丙烯酸酯(PDDA)与 BB_2' 型单体 1-(2-氨基乙基)哌嗪(AEP)的聚合反应过程中, 利用单官能团正十二胺对丙烯酸酯基的封端反应, 使聚合得以停止并控制产物分子结构. 进一步利用产物所具有的大量胺基活泼氢, 研究其与 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(KH560)的室温固化反应. 由于固化反应分步进行(1)胺基与环氧基的快速反应;(2)

甲氧基硅烷缓慢的水解缩合, 提高了端基的反应性能.

1 模型反应产物分析

为了比较 AEP 中伯胺基与仲胺基的反应活性, 使 AEP 与丙烯酸甲酯按摩尔比 1:1 进行模型反应, 以 $CDCl_3$ 为溶剂, 采用 Unity-200 型核磁共振谱仪测定 AEP 及模型产物的氢核磁谱图. 在 AEP 的谱图中, δ 在 2.87 ~ 2.9 与 2.77 ~ 2.80 处分别出现与仲胺及伯胺相连的亚甲基上氢峰, 两者积分比为 1:1. 模型产物除在上述两处出峰外, δ 在 2.67 ~ 2.71 处还出现与叔胺相连的丙酸甲酯基上亚甲基的氢峰, 2.87 ~ 2.9 峰和 2.77 ~ 2.80 峰的积分值分别为 21.25 和 52.38, 由于前者大大低于后者, 表明仲胺基的活性大大高于伯胺基, 这与文献的结果一致^[2].

2 聚合物的合成

使 PDDA 与 AEP 按摩尔比 1:1 进行 Michael 加成反应, 由于仲胺活性高于伯胺, 反应首先生成 AB_2' 型及少量 B_4' 型中间体^[1], 进一步反应后得到具有和不具有核结构的超支化聚(酯-胺)(简称 HPEA). 为了研究反应过程中聚合物分子结构的变化, 本文以单官能度单体正十二胺为终止剂, 通过其向分子中残留丙烯酸酯基的加成, 使聚合反应得以停止. 合成反应示意图如图 1.

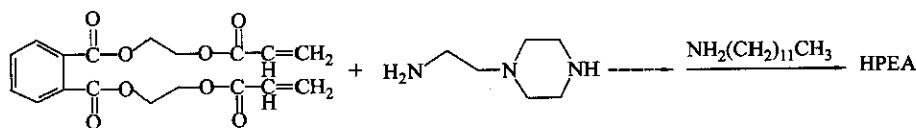


Fig. 1 Synthetic scheme of hyperbranched poly(ester-amine)(HPEA)

将 9.78 g (27 mmol) PDDA 与 3.48 g (27 mmol)

AEP 溶于 25 mL 四氢呋喃溶液中, 在 25℃ 下进行

* 2005-07-11 收稿, 2005-08-10 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20204005, 50233030)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: tanglm@mail.tsinghua.edu.cn

聚合反应.在反应时间为 5、19、31 和 50 h 各取出 5 mL 反应液并迅速加入 50 mL 1 mol/L 的正十二胺-THF 溶液中,搅拌反应 10 h 后,旋转蒸发掉 THF,浓缩液滴入过量乙醚溶液中得到絮状粘稠物,用乙醚继续洗涤 4 次,经真空干燥后得到淡黄色粘稠状产物,分别得到超支化聚合物 P5、P19、P31 和 P50,收率分别为 54.3%、78.9%、87.1% 和 89.7%.

3 聚合物的分析

聚合物典型的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2,利用 δ 在 2.6~3.0 间所出峰的积分值可计算产物的支化度,其中,2.87~2.9 ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{R})_2$)、2.77~2.80 ($\text{R}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 和 2.62~2.71 ($\text{R}'\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$) 可分别代表线性单元(L)、末端单元(T)和树枝支化单元(D),假定这三处峰的积分值分

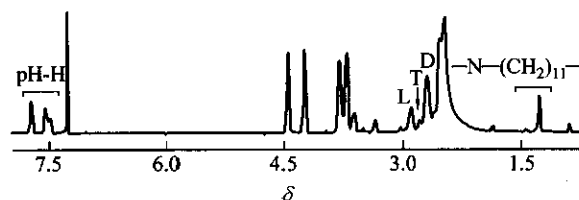
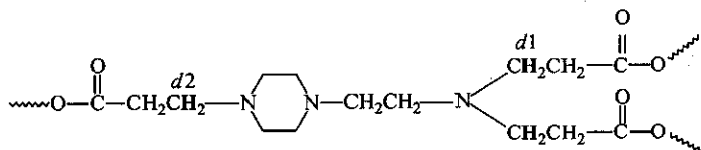


Fig. 2 Typical $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HPEA

别为 a 、 b 和 d ,则 $N_L = a/2$, $N_T = b/2$.

由于直接与 AEP 上仲胺相连的丙烯酸酯基上的亚甲基不代表支化单元结构,但其氢峰 δ 也出现在 2.67~2.71,因此,在计算支化单元结构时需将其除去.假定与 AEP 单体中仲胺相连的丙烯酸酯基上 CH_2 的氢峰面积为 $d2$,与 AEP 单体中伯胺相连的两个丙烯酸酯基上 CH_2 氢峰总面积为 $d1$,见下式:



则 $N_D = (d1)/4$,又由 $d1 + d2 = d$ 及 $N_L + N_T + N_D = d2$,可得 $N_D = [2(d - a - b)]/3$.根据各峰积分值可计算出平均每 100 个结构中各单元的相对数目,支化度 DB 可由 Frechét 公式 $DB = (N_D + N_T)/(N_L + N_D + N_T)$ 求出^[7],结果见表 1.由表 1 可看出,随着反应的进行,体系中的线性单元和末端单

元的相对含量逐渐减少,而支化单元逐渐增加,产物的支化度均在 0.6 附近,而基于 AB_2 结构合成的超支化聚合物的支化度一般为 0.5^[8].

在不考虑核单体情况下,仅由 AB_2' 型单体聚合得到的大分子中带有 A 基团,由于该基团与封端剂充分反应,因此聚合物结构式可由图 3 表示.

Table 1 Structural and thermal analysis of the polymers

Sample	Number in 100 units			DB^a	n^b	N_s^c	Active hydrogen (mmol/g)	$T_g(^{\circ}\text{C})$
	N_L	N_T	N_D					
P5	41.0	21.6	37.4	0.590	11.5	1.88	1.51	—
P19	38.7	16.1	45.2	0.613	13.4	1.78	1.17	-17.7
P31	36.3	12.1	51.6	0.637	18.4	1.39	0.94	-13.9
P50	32.4	10.5	57.1	0.676	37.8	0.59	0.79	-13.3

^a Calculated by Frechet method^[7]; ^b $n = \delta_{7-8}/\delta_{1-1.5}$; ^c Number of n -dodecylamine structure in 100 structural units

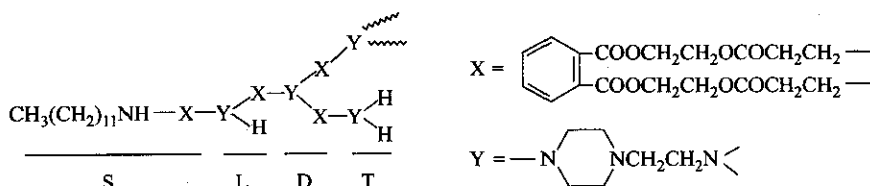


Fig. 3 Structure of hyperbranched poly(ester-amine)

其中 X 表示 PDDA 结构,Y 表示 AEP 结构,每个分子中有一个正十二胺结构,记为 S.其中,S 结

构的分子量为 $M_s = 548$ 、L 结构的分子量 $M_L = 491$ 、D 结构的分子量 $M_D = 854$ 、T 结构的分子量

$M_T = 128$, 并且 S、L 和 D 结构中分别带有 1、1 和 2 个 X. 假定 100 个结构单元中平均有 N_s 个 S 单元, $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 δ 为 7.4~7.8 处(属于苯环上的 4 个氢)与 1~1.5(属于十二胺中 11 个亚甲基上的 22 个氢)积分值之比 n 即为 $4(N_s + N_L + 2N_D)/22N_s$, 因此, 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图得到的比值 n , 可求出 $N_s = (4N_L + 8N_D)/(22n - 4)$. 由表 1 可见由 P5 变化到 P50, n 值逐渐增加, N_s 逐渐减小, 说明剩余的丙烯酸酯基逐渐减小, 产物分子量逐渐增大.

由于 T 单元的伯胺基上有两个活性氢, L 单元的仲胺基上有一个活性氢, 以 100 个结构单元为基准, 利用 S 单元及各结构单元的分子量及相对含量, 采用下式可计算出产物中胺基上活泼氢的含量, 活泼氢含量 (mol/g) = $(N_L + 2N_T)/(N_s \times M_s + N_L \times M_L + N_D \times M_D + N_T \times M_T)$, 由表 1 结果

可见, 随反应的进行, 分子中活泼氢的含量逐渐减少.

采用 Dupont 2400 型差示扫描量热分析仪测定聚合物的玻璃化转变温度, 由表 1 可见从 P19 变化到 P50, T_g 呈递增趋势, 一方面是由于分子量增加的结果, 另一方面由于末端基相对数量的减少, 也影响链段的运动.

4 固化涂层的制备及力学性能

利用超支化聚合物分子表面的大量活泼氢, 将其与硅烷偶联剂 KH560 进行室温固化反应. KH560 分子一端的环氧基可与聚合物中活泼氢进行快速反应, 而另一端的三甲氧基硅烷通过吸收空气中的水缓慢生成—Si—OH 结构, 并进一步脱水形成—Si—O—Si—结构, 使整个体系固化^[9], 这种分阶段反应的固化方式有利于聚合物中活泼氢与环氧基的充分反应. 固化反应过程见图 4.

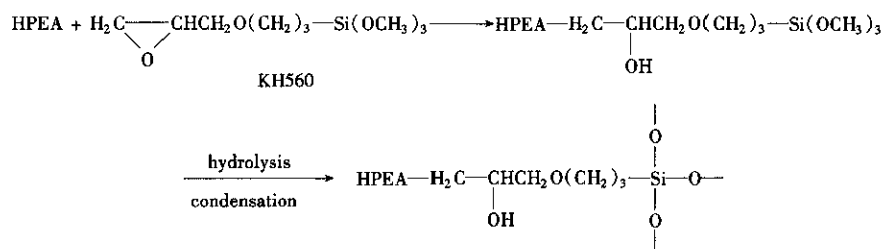


Fig. 4 Curing reaction of HPEA with KH560

Table 2 Gel contents and mechanical properties of cured coatings

Active hydrogen/Epoxy group	P19/KH560 system			P31/KH560 system			P50/KH560 system		
	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1
Drying time (h)	12	24	36	12	12	24	18	24	48
Gel content	0.91	0.79	0.52	0.92	0.80	0.61	0.96	0.84	0.66
Hardness*	0.80	0.57	0.31	0.85	0.61	0.35	0.87	0.64	0.39
Impact strength (kg·cm)	40	45	50	40	50	50	45	50	50
Adhesion (grade)	2	2	2	1	1	2	1	1	1

* Compared to standard glass

在活泼氢/环氧基当量比 1:1、2:1 和 3:1 下制备固化涂层, 以丁酮为抽提液, 采用索式抽提法测定固化涂层的凝胶含量, 采用 GB/T 1730-93、GB/T 1732-93 和 GB1720-79 标准分别测定涂层的硬度、抗冲击强度和附着力^[10], 结果列于表 2. 可见, 对同一聚合物, 在活泼氢/环氧基当量比为 1:1 时, 凝胶含量最大, 且均超过 0.90, 表明活泼氢的反应程度最大. 而随该比值的增加, 导致不与 KH560 反应的聚合物分子增多, 这些分子残留于涂层中起到增塑作用, 影响了材料的力学性能. 因此, 随着活泼氢/环氧基当量比的增加, 涂层干燥时间逐

渐延长且凝胶含量降低, 相应地, 涂层硬度降低、抗冲击强度增加. 而在端羟基超支化聚(酯-胺)与等活性二官能度六亚甲基二异氰酸酯(HDI)固化体系中, 迅速形成的网络结构会影响剩余官能团的反应性^[11]. 当固定活泼氢/环氧基当量比, 随着聚合物分子量的增加, 凝胶含量略有增加, 导致涂层硬度和抗冲击强度均略增加, 而附着力均达到 1~2 级, 说明超支化聚合物分子尺寸的改变对固化产物凝胶含量及力学性能影响较小. 总之, 采用分阶段反应的固化方式可以改善末端官能团的反应性, 为超支化聚合物的应用提供新的途径.

REFERENCES

- 1 Gao C, Yan D Y. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 183 ~ 275
- 2 Gao C, Tang W, Yan D Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 2340 ~ 2349
- 3 Tang L M, Fang Y, Feng J, Polym J, 2005, 37: 255 ~ 261
- 4 Tang Liming(唐黎明), Fang Yu(方宇), You Hu(由虎), Yu Xiang(余翔). *Acta Polymerica sinica(高分子学报)*, 2005, (2): 301 ~ 304
- 5 Voit B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2505 ~ 2525
- 6 Tang Liming(唐黎明), You Hu(由虎), Li Yi(李易). *J Tsinghua Uni(Sci & Tech)(清华大学学报自然科学版)*, 2003, 43: 307 ~ 310
- 7 Hawker C J, Lee R, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 4583 ~ 4588
- 8 Yan D Y, Müller A H E, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7024 ~ 7033
- 9 Chen M J, Osterholtz F D, Chaves A, Randatt P E, Waldman B. *J Coat Technol*, 1997, 69: 49 ~ 55
- 10 Tang Liming(唐黎明), Li Yi(李易), Wu Xiaomin(吴晓敏), Shan Xiaofeng(单小峰), Wang Weicheng(王维城). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6): 834 ~ 837
- 11 Tang Liming(唐黎明), Chen Jiujun(陈久军), Qi Dongchao(齐东超). *J Tsinghua Uni(Sci & Tech)(清华大学学报自然科学版)*, 2005, 45(12): 1654 ~ 1656

INVESTIGATION ON MOLECULAR STRUCTURES AND CURING PERFORMANCES OF HYPERBRANCHED POLY(ESTER-AMINE)S

TANG Liming, YOU Hu, QI Dongchao

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract *n*-Dodecylamine was used as reaction terminator to control the molecular structures of amine terminated hyperbranched poly(ester-amine)s (HPEA) synthesized from phthalicdiglycol diacrylate and 1-(2-aminoethyl) piperazine at molar ratio of 1:1 by Michael addition reaction. From the ¹H-NMR spectra of HPEA, the degree of branching increased and the amino active hydrogen content decreased with prolonging the reaction time. HPEA were further cured with β -glycidylloxypropyl trimethoxysilane under ambient condition. The highest gel content and best mechanical properties of the cured coatings at active hydrogen and epoxy group stoichiometric ratio of 1:1 can be attributed to the stepwise curing process, involving the fast reaction between amino active hydrogen and epoxy groups, and the slow hydrolysis and self-condensation of methoxysilane groups.

Key words Hyperbranched poly(ester-amine), Terminator, Molecular structure, Stepwise curing, Coating