

有机金属催化剂对脂肪族聚氨酯树脂储存稳定性的影响*

龚 涛 张 杰** 胡春圃

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 以聚己二酸乙二醇丁二醇酯(PBGA)为软段,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-丁二醇(BDO)和异佛尔酮二胺(IPDA)为硬段,分别采用辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、MB 20、BiCAT Zn、乙酰丙酮铅、乙酰丙酮镍、新癸酸钕和新癸酸铈 8 种有机金属催化剂,合成弱溶剂体系的脂肪族聚氨酯树脂.采用 FTIR 和 GPC 研究了聚氨酯树脂的合成;采用机械性能测试仪对聚氨酯弹性体膜进行了机械性能测试;通过高温储存实验,考察了有机金属催化剂对聚氨酯树脂储存稳定性的影响;采用 FTIR、GPC 和¹H-NMR 等技术研究了聚氨酯树脂的降解机理.结果表明,不同金属离子催化剂对聚氨酯的合成及其储存稳定性有显著影响;树脂在高温储存过程中的黏度降低是聚氨酯分子链结构中的酯基发生醇解,进而导致分子量降低,弹性体机械性能下降.

关键词 有机金属催化剂,弱极性溶剂,脂肪族聚氨酯树脂,储存稳定性,醇解

有机金属催化剂是制备聚氨酯的助剂之一^[1,2].传统有机金属催化剂包括有机锡、有机铅和有机汞等,这些金属离子在聚氨酯中的残留不仅污染环境,并且严重危害人体健康.近年来,随着人们对于健康和环保意识的提高,开发无毒环保型有机金属催化剂日益得到重视,其中主要包括有机铋、锌、铅类等催化剂^[3-6].Blank 等^[3-5]研究表明,有机铅金属催化剂对异氰酸酯基与羟基的催化反应活性更高.同时研究也发现^[3],在水解老化过程中,不同金属离子的残留对聚酯树脂的耐水解性能也有影响.据报道^[7],以不同乙酰丙酮金属化合物作为 MDI-聚酯合成聚氨酯漆的催化剂,漆膜经光老化研究表明,Co、Cu、Ti、Sn 均明显促进老化,而 Zn、Ni、Al 几乎无影响;对于 HMDI 聚氨酯膜的耐潮性,合成过程中所使用的催化剂也对此有影响.

本研究所针对的是应用于聚氨酯合成革和聚氨酯表面涂饰剂的弱溶剂脂肪族聚氨酯树脂.相对于芳香族聚氨酯,脂肪族聚氨酯的抗紫外、耐黄变性能更加优异,越来越受到市场的青睐.传统聚氨酯树脂中一般含有 *N,N*-二甲基甲酰胺、丁酮等强极性溶剂(强溶剂),其具有较强的腐蚀性,并且对环境和人体健康有较大的损害^[8].弱极性溶剂(弱溶剂)一般以酯类、醇类为主要溶剂,其毒性低、污染小、相对环保.弱溶剂体系的脂肪族聚

氨酯树脂在国内应用虽已有多年,但相关问题依然没有得到解决,研究工作依然是行业的热点^[8-12].聚氨酯树脂的储存稳定性是合成革性能评价要素之一.以辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、有机铋类催化剂制备弱溶剂聚氨酯树脂已有报道^[10-12],但针对其对树脂储存稳定性影响的研究尚鲜见文献报道.

本文采用溶液聚合法,以聚己二酸乙二醇丁二醇酯(PBGA)为软段,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-丁二醇(BDO)和异佛尔酮二胺(IPDA)为硬段,以甲苯、异丙醇、异丁醇为弱溶剂体系,使用不同有机金属催化剂(辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、MB 20、BiCAT Zn、乙酰丙酮铅、乙酰丙酮镍、新癸酸钕、新癸酸铈)合成了弱溶剂脂肪族聚氨酯树脂.通过黏度测试、机械性能测试、凝胶渗透色谱、傅里叶变换红外、核磁等表征方法,对不同有机金属催化剂合成的树脂的储存稳定性及其降解机理进行研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚己二酸乙二醇丁二醇酯(PBGA),酸值 0.25 mgKOH/g,羟值 56 mgKOH/g,水含量 ≤ 0.05%,Eternal Chemical Co., Ltd.异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,异氰酸酯基(NCO)含量

* 2014-01-26 收稿,2014-03-11 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:zzjj-2@163.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14027

37.5%, Bayer 公司. 1,4-丁二醇 (BDO), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司, 使用前在 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}/300\text{Pa}$ 下真空脱水 4 h. 异佛尔酮二胺 (IPDA), 工业级, Bayer 公司, 使用前减压蒸馏收集 $110 \sim 112^\circ\text{C}/300\text{Pa}$ 下的馏分. 甲苯 (TOL, 卡尔-费休法测得水分含量 185 mg/kg)、异丙醇 (IPA)、异丁醇 (IBA), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司, 直接使用.

辛酸亚锡 (T9 , Sn^{2+} 含量 28%)、二月桂酸二丁基锡 (T12 , Sn^{4+} 含量 18%)、MB 20 (Bi , Bi 离子含量 19%), Air Products; BiCAT Zn (Zn , 锌离子含量 19%), Shepherd Chemical Shanghai Representative Office; 乙酰丙酮锆 (Zr , 锆离子含量 18.3%), 乙酰丙酮镍 (Ni , 镍离子含量 21.7%), 阿拉丁试剂; 新癸酸钕 (Nd , 钕离子含量 13.4%), 新癸酸铈 (Ce , Ce^{4+} 含量 12.5%), 广东

佛山昌赐新型建筑材料有限公司.

1.2 脂肪族聚氨酯树脂的合成

向干燥洁净的四口玻璃烧瓶中加入计量的 PBGA, 升温至 $100 \sim 110^\circ\text{C}$, 于 300 Pa 真空下干燥脱水 1 h. 降温至 80°C 以下, 加入化学计量的 BDO、IPDI、TOL. 搅拌均匀后, 加入有机金属催化剂 (金属离子的摩尔量相同). 控制温度在 $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$, 反应 $4 \sim 7\text{ h}$, 制得端 NCO 预聚物. 随后冷却降温至 60°C 以下, 缓慢向端 NCO 预聚物中加入 IPDA, 并适时加入 IBA、IPA、TOL 进行稀释. 待树脂的黏度达到设定黏度 ($40 \sim 50\text{ Pa}\cdot\text{s}$) 时, 加入剩余溶剂充分混合均匀. 继续搅拌 1 h 后, 将其倒入干燥洁净的玻璃瓶中, 通入氮气进行置换, 用 Parafilm 密封后遮光保存, 制得弱溶剂脂肪族聚氨酯树脂. 图 1 是脂肪族聚氨酯的合成示意图.

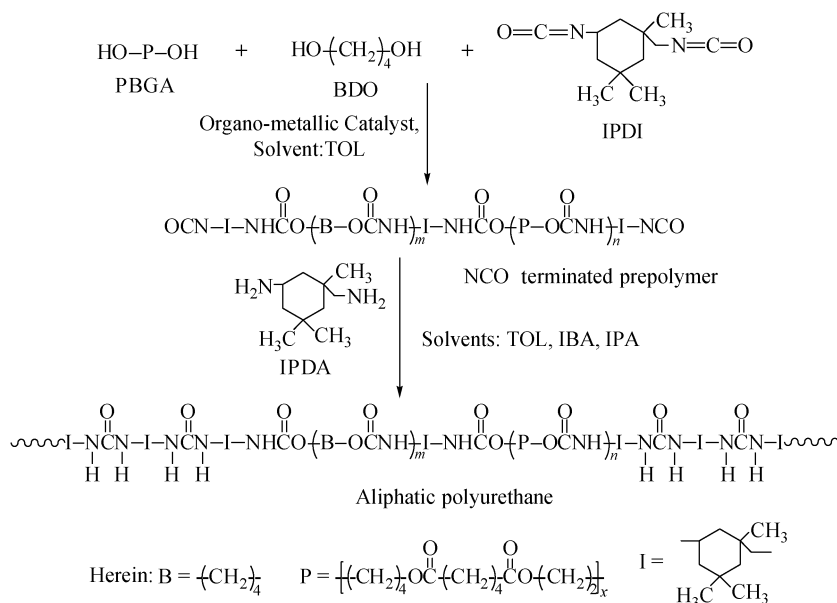


Fig. 1 Scheme of aliphatic polyurethane (PU) synthesis

有机金属催化剂合成的脂肪族聚氨酯树脂命名为 IB-CAT, IB 为脂肪族聚氨酯, CAT 表示合成所使用的催化剂 (T9 、 Nd 、 Ce 、 Bi 、 Zn 、 T12 、 Zr 、 Ni).

1.3 测试与表征

高温储存实验是将合成的树脂置于 60°C 环境下, 进行高温储存实验, 每隔一天取样 (黏度下降较快的树脂缩短取样时间), 测定黏度并刮涂成膜, 烘干至恒重. 经高温储存后的树脂命名为 IB-CAT-XT, X 为高温储存时间, T 表示高温储存.

黏度测试, 按照 GB/T 2794-1995, 使用 NDJ-79 型旋转黏度计, 测定树脂于 25°C 的表观黏度,

记为 η_i , i 为高温储存时间.

机械性能测试使用 CMT 2203 型电子万能拉力机, 按照 GB/T 528-2009 进行测试, 拉伸速率为 100 mm/min .

分子量及其分布 (GPC) 测试以 N , N -二甲基甲酰胺为流动相, 使用 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪进行测试.

傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱测试是将样品均匀涂在溴化钾片上, 经红外灯充分干燥后, 采用 NICOLET 5700 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试. 扫描波数范围 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32

次,分辨率 4 cm^{-1} .

核磁共振($^1\text{H-NMR}$)测试以氘代二甲基亚砜(d_6 -DMSO)为溶剂,采用 AVANCE 400 MHz 型核磁共振仪进行表征,扫描次数 128 次.

2 结果与讨论

2.1 脂肪族聚氨酯树脂的合成及性能

图 2 为 PBGA、IPDI 及 IB-T9 的 FTIR 谱图. 在 PBGA 的谱图中, 3534 cm^{-1} 处的峰是 O—H 的伸缩振动峰, C=O 的伸缩振动峰位于 1731 cm^{-1} 处, 1262 cm^{-1} 、 1172 cm^{-1} 和 1065 cm^{-1} 处的峰分别是 C—O—C 的反对称和对称伸缩振动峰. 在 IPDI 的谱图中, 2259 cm^{-1} 处的峰是 N=C=O 的反对称伸缩振动峰. 在 IB-T9 的谱图中, 3366 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处的峰分别为 N—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰;在 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 区间内

和 1461 cm^{-1} 的峰是聚氨酯分子链中 CH 、 CH_2 、 CH_3 的伸缩振动峰和变角振动峰; $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区域内的峰是自由的和氢键化的酯羰基、氨基酯羰基、脲羰基的伸缩振动峰; 1071 cm^{-1} 处的峰为酯基中 C—O—C 的对称伸缩振动峰, 1042 cm^{-1} 处的峰为氨基甲酸酯基中 C—O—C 的对称伸缩振动峰, 1242 cm^{-1} 处为酯基和氨基酯基中 C—O—C 的反对称伸缩振动峰. 对比 PBGA、IPDI 和 IB-T9 的 FTIR 谱图可知,IB-T9 中 O—H 和 N=C=O 的消失,仲胺基、氨基酯基、脲基的出现说明成功合成了目标产物^[13].

表 1 为脂肪族聚氨酯树脂的性能. 以 T9、Nd、Ce、Bi、Zn、T12 所合成的树脂的黏度均可控制在 $40\sim 50\text{ Pa}\cdot\text{s}$. 而以 Zr 合成树脂时,树脂的黏度随着反应的进行而逐渐下降;以 Ni 合成树脂时,极易发生凝胶,反应难以控制.

Table 1 The properties of aliphatic PU resin

Samples	Viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	Molecular weight and polydispersity			Mechanical properties		State
		$M_n\times 10^{-5}$	$M_p\times 10^{-5}$	PDI	σ (MPa)	ϵ_b (%)	
IB-T9	47	1.97	3.07	1.94	73.30 ± 3.74	834.6 ± 18.2	Colourless transparent
IB-Nd	45	2.02	2.86	2.24	73.99 ± 1.16	822.5 ± 8.0	Colourless transparent
IB-Ce	41	1.98	2.95	2.85	73.59 ± 1.83	819.0 ± 10.7	Deep yellow and semitransparent
IB-Bi	40	1.92	2.91	2.84	74.04 ± 0.83	847.5 ± 6.9	Yellowish transparent
IB-Zn	43	1.95	2.95	2.13	74.42 ± 0.66	807.9 ± 11.1	Colourless transparent
IB-T12	43	2.00	2.97	2.05	76.03 ± 3.23	862.2 ± 28.3	Yellowish transparent
IB-Zr	48	—	—	—	—	—	Colourless transparent
IB-Ni	30	—	—	—	—	—	Yellowish transparent and gel-like

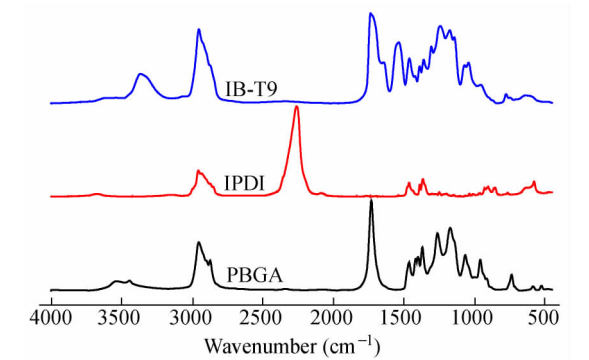


Fig. 2 FTIR spectrograms of PBGA, IPDI and IB-T9

图 3 是脂肪族聚氨酯树脂的 GPC 曲线,其数据列于表 1 中. 从中可知,不同有机金属催化剂制备的树脂,其数均分子量($M_n=1.92\times 10^5\sim 2.02\times 10^5$)之间及峰值分子量($M_p=2.86\times 10^5\sim 3.07\times 10^5$)之间相差不大,但分子量分布指数存在较大差别. 这可能是因为不同有机金属催化剂的催化活性和选择性存在差异,导致在合成过程中

—NCO 与 —OH 和 —NH_2 的反应速率及选择性的不同,从而影响分子量分布.

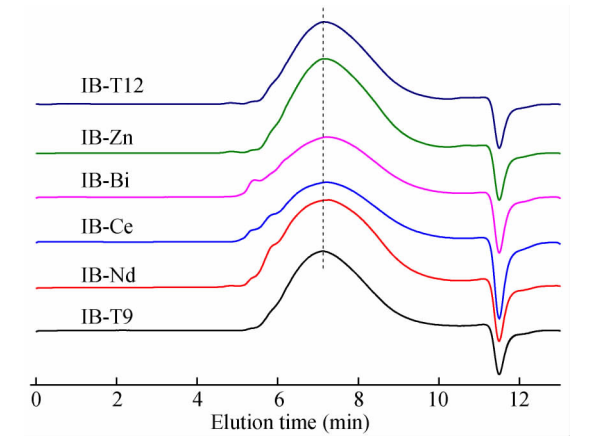


Fig. 3 GPC curves of aliphatic PU resins

将制备的树脂刮涂成膜后,制得脂肪族聚氨酯弹性体. 图 4 是脂肪族聚氨酯的应力-应变曲线,其机械性能数值列于表 1 中. 图 4 和表 1 数据表明,不同有机金属催化剂所合成聚氨酯的拉伸强度均

在 70 ~ 80 MPa 之间,断裂伸长率均在 800% ~ 860% 之间. 这一结果符合高聚物分子量与其机械性能之间的关系. 采用不同催化剂制得分子量相近的聚氨酯材料,其机械性能处于同一水平.

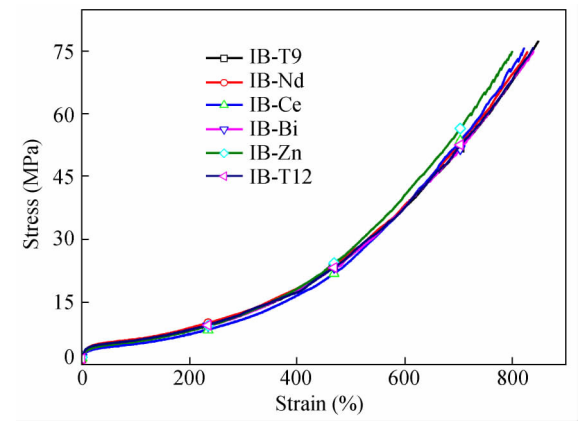


Fig. 4 Stress-strain curves of aliphatic PU resins

2.2 脂肪族聚氨酯树脂的黏度变化

由于所制备树脂的初始黏度存在差异,本研究以树脂的黏度保留率,来评价不同有机金属催化剂合成的弱溶剂脂肪族聚氨酯树脂的储存稳定性. 黏度保留率 (retention rate of viscosity, RRV) 如式(1)所示.

$$RRV_i = \frac{\eta_i}{\eta_0} \times 100\%$$

(1)

图 5 为脂肪族聚氨酯树脂的黏度保留率随高温储存时间的变化. 从图 5 中可以得出,在高温储存 1 天时,以 T9、Ce、Nd、Bi、Zn、T12 合成的聚氨酯树脂的黏度保留率依次降低,其中 IB-Zn 和 IB-T12 的黏度下降明显 (黏度保留率分别为 25.58% 和 1.16%);IB-Zn 在高温储存至第 3 天时,其黏度保留率仅为 6.74%. IB-T9、IB-Nd、IB-Ce 和 IB-Bi 在高温储存 7 天后,黏度保留率分别为 68.09%、51.11%、43.90% 和 40.00%. 因此,以不同有机金属催化剂合成的弱溶剂脂肪族聚氨酯树脂的储存稳定性顺序是 T9 > Nd > Ce > Bi >

Zn > T12,并且以 T9 为催化剂合成的树脂显示了最好的储存稳定性.

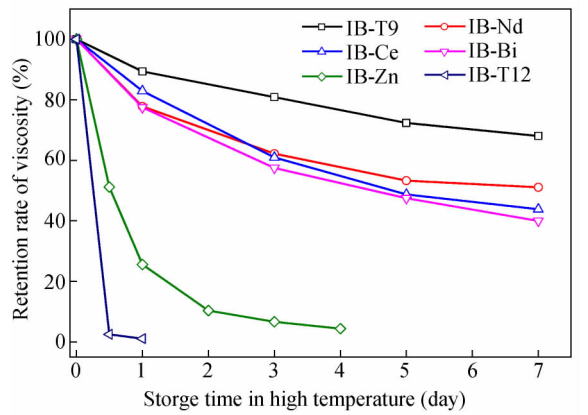


Fig. 5 Variation of RRV of aliphatic PU resins with storage time at high temperatures

2.3 脂肪族聚氨酯的机械性能变化

对高温储存后的弱溶剂脂肪族聚氨酯树脂成膜,进行机械性能测试,并与初始机械性能进行对比,其结果如表 2 中所示,应力-应变曲线如图 6 所示. 从表 2 和图 6 中可知,(1) IB-T9、IB-Nd、IB-Ce 在高温储存 7 天后,其机械性能与初始机械性能差别不大;(2) IB-Bi 在高温储存 3 天后的机械性能未下降,而高温储存 7 天的拉伸强度下降至 66.99 MPa,断裂伸长率未见明显下降;(3) IB-Zn 在高温储存 1 天后的拉伸强度有所下降,断裂伸长率有所增加,但高温储存 3 天的拉伸强度明显下降至 53.18 MPa,而断裂伸长率未见下降;(4) IB-T12 高温储存 1 天的机械性能已发生明显变化,拉伸强度仅为 13.33 MPa,但断裂伸长率保持不变. 树脂在高温储存后的机械性能变化表明,以 Zn 和 T12 为催化剂合成的 IB-Zn 和 IB-T12 的储存稳定性明显比其它催化剂合成的树脂的要差,这与黏度变化规律相一致. 黏度和机械性能的数据说明,聚氨酯树脂的黏度下降到一定程度时,才开始引起拉伸强度的明显变化. 通过 IB-Bi-7T 和

Table 2 Mechanical properties of aliphatic PUs before and after storage at high temperatures

Samples	Stress(MPa)				Elongation at break (%)			
	0T	1T	3T	7T	0T	1T	3T	7T
IB-T9	73.30 ± 3.74	—	74.77 ± 4.26	71.02 ± 2.93	834.6 ± 18.2	—	802.0 ± 15.5	814.8 ± 10.7
IB-Nd	73.99 ± 1.16	—	75.74 ± 1.93	76.42 ± 2.80	822.5 ± 8.0	—	809.2 ± 2.6	803.4 ± 16.8
IB-Ce	73.59 ± 1.83	—	70.09 ± 0.75	70.36 ± 2.66	819.0 ± 10.7	—	830.7 ± 22.3	822.8 ± 20.5
IB-Bi	74.04 ± 0.83	—	72.45 ± 3.92	66.99 ± 3.02	847.5 ± 6.9	—	803.4 ± 19.8	795.9 ± 9.8
IB-Zn	74.42 ± 0.66	69.20 ± 0.86	53.18 ± 0.80	—	807.9 ± 11.1	845.6 ± 16.1	803.7 ± 10.2	—
IB-T12	76.03 ± 3.23	13.33 ± 0.95	—	—	862.2 ± 28.3	865.8 ± 27.8	—	—

IB-Zn-1T 黏度和机械性能对比可知,拉伸强度开始明显变化的黏度范围在 10 ~ 15 Pa·s 之间。

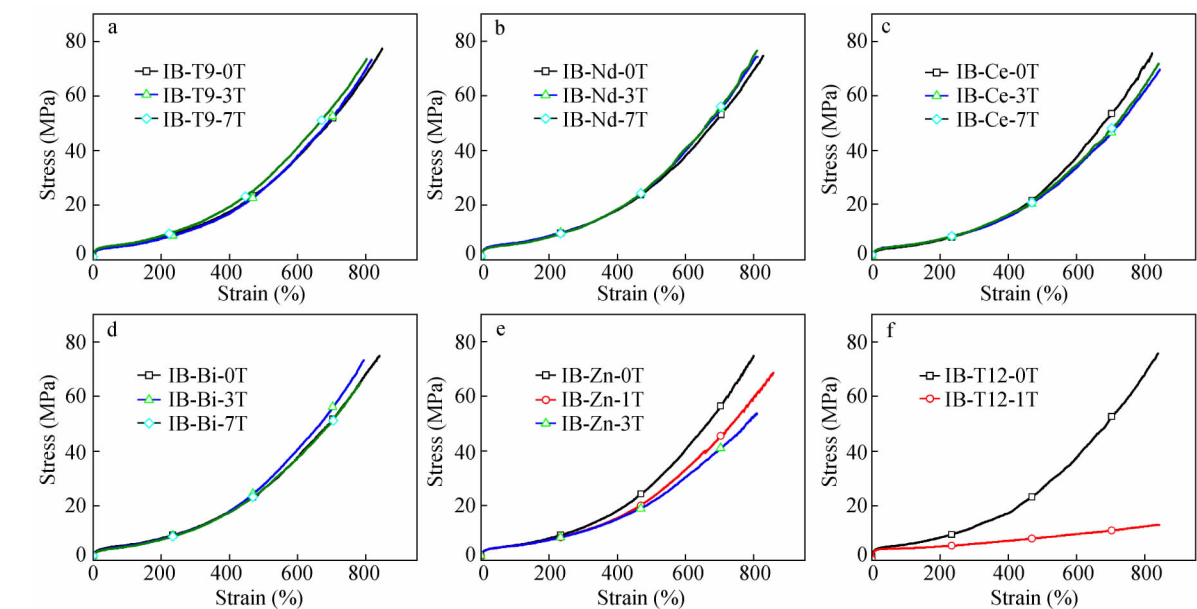


Fig. 6 The stress-strain curves of aliphatic PUs before and after storage at high temperature: (a) IB-T9, (b) IB-Nd, (c) IB-Ce, (d) IB-Bi, (e) IB-Zn and (f) IB-T12

2.4 脂肪族聚氨酯树脂的降解机理探讨

依据 Mark-Houwink-Sakurada 方程^[14],聚合物的特性黏度 $[\eta]$ 与分子量 M 之间存在如下关系:

$$[\eta] = KM^\alpha \tag{2}$$

或

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M \tag{3}$$

式中 K 和 α 是与分子量无关的常数.由式(2)或式(3)可知,聚合物的特性黏度随分子量的变化而变化.因此,研究采用凝胶渗透色谱仪测定了脂肪族聚氨酯树脂在高温储存前后的分子量及其分布的变化,结果如表3所示,图7是脂肪族聚氨酯树脂高温储存前后的GPC曲线.

从表3和图7中可知,在高温储存7天后,

Table 3 Molecular weight and polydispersity of aliphatic PU resins before and after storage at high temperatures

Samples	$M_n \times 10^{-5}$				$M_p \times 10^{-5}$				Polydispersity			
	0T	1T	3T	7T	0T	1T	3T	7T	0T	1T	3T	7T
IB-T9	1.97	—	—	1.59	3.07	—	—	2.04	1.94	—	—	2.07
IB-Nd	2.02	—	—	1.46	2.86	—	—	1.77	2.24	—	—	2.27
IB-Ce	1.98	—	—	1.46	2.95	—	—	1.77	2.85	—	—	2.14
IB-Bi	1.92	—	—	1.41	2.91	—	—	1.67	2.84	—	—	2.08
IB-Zn	1.95	1.39	1.19	—	2.95	1.63	1.46	—	2.13	2.39	1.91	—
IB-T12	2.00	0.68	—	—	2.97	0.81	—	—	2.05	1.35	—	—

IB-T9 与 IB-Nd、IB-Ce、IB-Bi 相比,其数均分子量 M_n 和峰值分子量 M_p 的下降幅度均最低. IB-Nd、IB-Ce、IB-Bi 的峰值分子量 M_p 的下降幅度与其树脂黏度的下降幅度顺序一致($Nd < Ce < Bi$). IB-Zn 在高温储存 1 天后分子量有明显降低,高温储存至 3 天时分子量下降幅度不大. IB-T12 在高温储存 1 天后,其分子量已有明显降低.同时,由表中数据可以看出,在高温储存后,除 IB-T9 和 IB-Nd 外,其它树脂的分子量分布指数均明显下降,

分子量分布变窄.这可能是因为分子量较大的分子链更倾向于降解.从树脂高温储存前后分子量及其分布的变化规律,可以看出 6 种有机金属催化剂对树脂储存稳定性的影响顺序为 $T9 < Nd < Ce < Bi < Zn < T12$,这与通过黏度法来研究聚氨酯树脂的储存稳定性的结果是一致的.上述结果说明,在高温储存过程中,聚氨酯分子链断裂,致使分子量降低,从而导致树脂黏度下降,弹性体的拉伸强度降低.

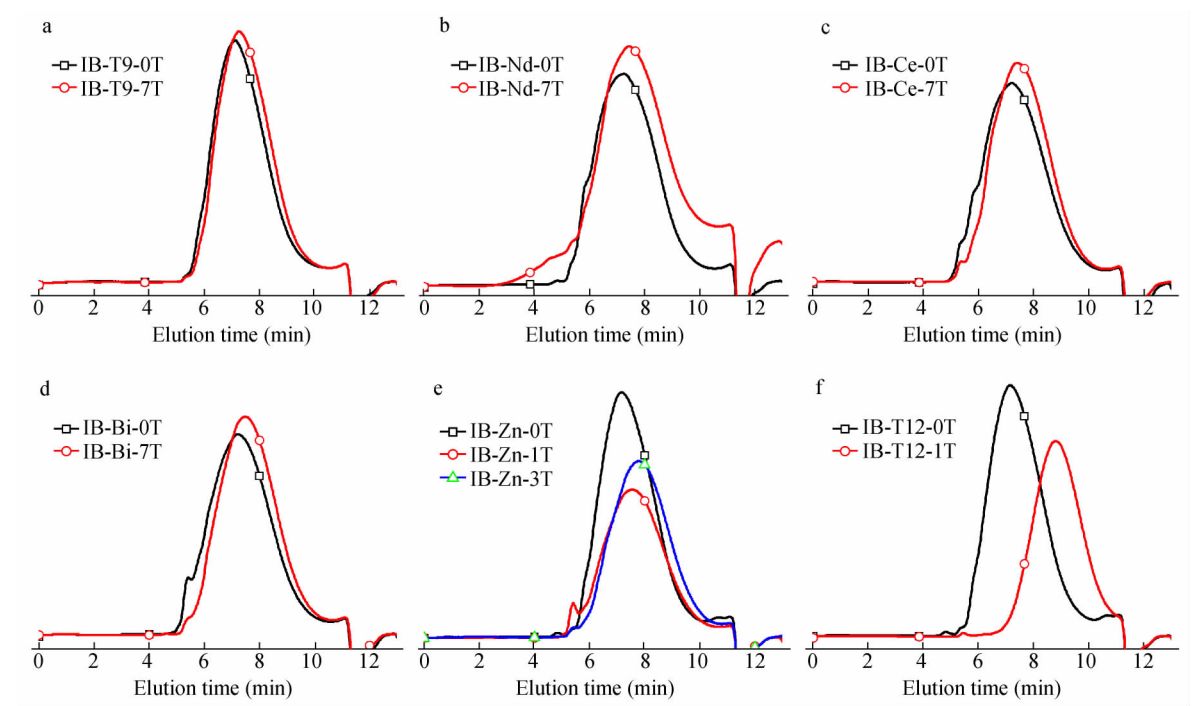


Fig. 7 GPC curves of aliphatic PU resins before and after storage at high temperatures: (a) IB-T9, (b) IB-Nd, (c) IB-Ce, (d) IB-Bi, (e) IB-Zn and (f) IB-T12

高温储存过程中聚氨酯分子链降解,主要包括^[15,16]醇解、胺解、水解和热降解等,这些降解的发生必然引起相应化学基团的变化.因此,研究通过 FTIR 和¹H-NMR 来表征聚氨酯树脂在高温储存过程中的化学结构变化,探讨聚氨酯分子链断裂机理,为树脂的稳定化提供依据.

图 8 是以 T9、Zn、T12 制备的脂肪族聚氨酯在高温储存前后的 FTIR 谱图.对比高温储存前后的 FTIR 谱图可以发现,虽然 IB-Zn 和 IB-T12 的分子量在高温储存后有较大的下降,但其化学

基团没有发生明显的变化.

图 9 为脂肪族聚氨酯高温储存前后的¹H-NMR 谱图.脂肪族聚氨酯结构中部分氢质子的化学位移峰如图 9 中 1~14 所标注^[17],化学位移归属于表 4 中所示.氨基甲酸酯和脲基氢质子($\delta = 6.85 \sim 7.15$ 和 $\delta = 5.40 \sim 6.00$)的出现也表明合成了目标产物.如图 9 和图 10 中所示,与未高温储存的树脂 IB 相比,IB-T9-7T 仅在 c 处出现一微弱新峰;而 IB-Zn-3T 和 IB-T12-1T 在 a~i 处均出现明显的新峰,并且后者比前者的要明显.出现上

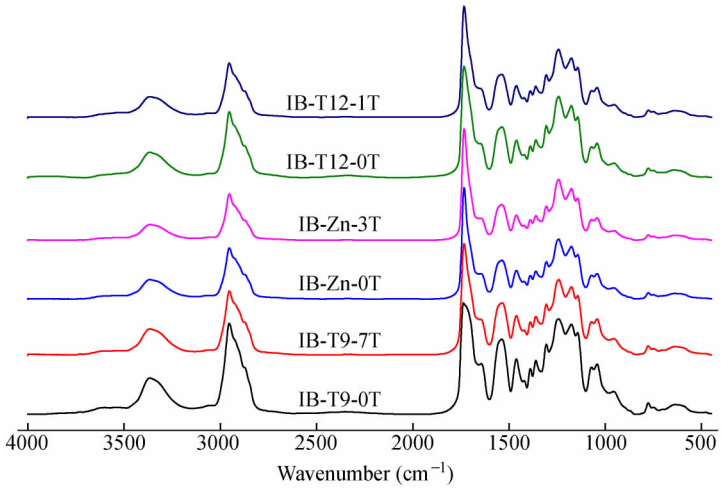


Fig. 8 FTIR spectrograms of aliphatic PU resins before and after storage at high temperatures

述结果,主要是因为聚氨酯分子链中酯基与溶剂中的异丙醇或异丁醇进行酯交换,也即聚氨酯的醇解,导致分子链的断裂,进而引起分子量和黏度的下降^[15,16]. 醇解后产物(Ⅰ)和(Ⅱ)或(Ⅱ')的氢质子(a~i)对应的化学位移峰如图 10(A)~

10(E)中所示,其化学位移归纳于表 4 中. 由于酯基醇解后又重新生成酯基,所以在 FTIR 中并未出现酯基峰的变化(1737,1242,1071 cm⁻¹);同时,生成的羟基由于氢键化后,其峰位与氨基峰位重合,因此也未能通过 FTIR 检测出.

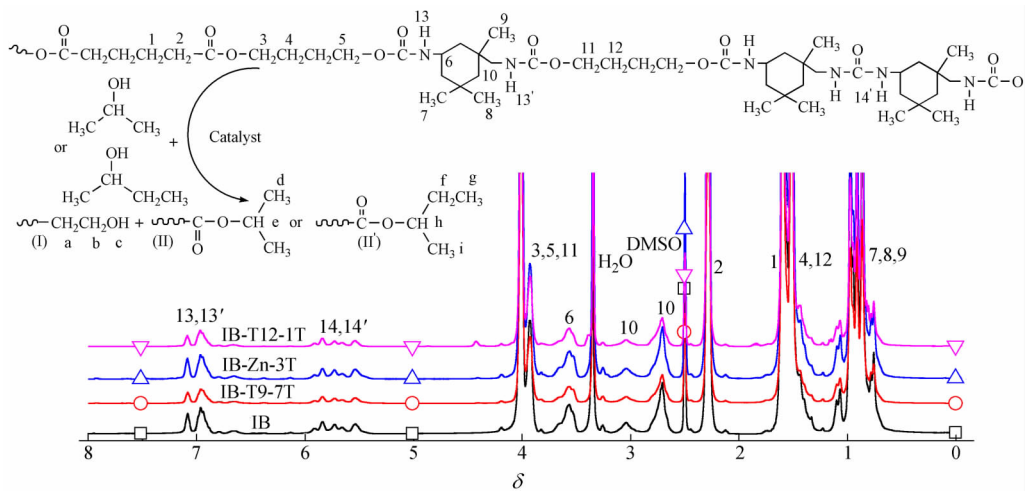


Fig. 9 ¹H-NMR spectrograms of aliphatic PUs before and after storage at high temperatures

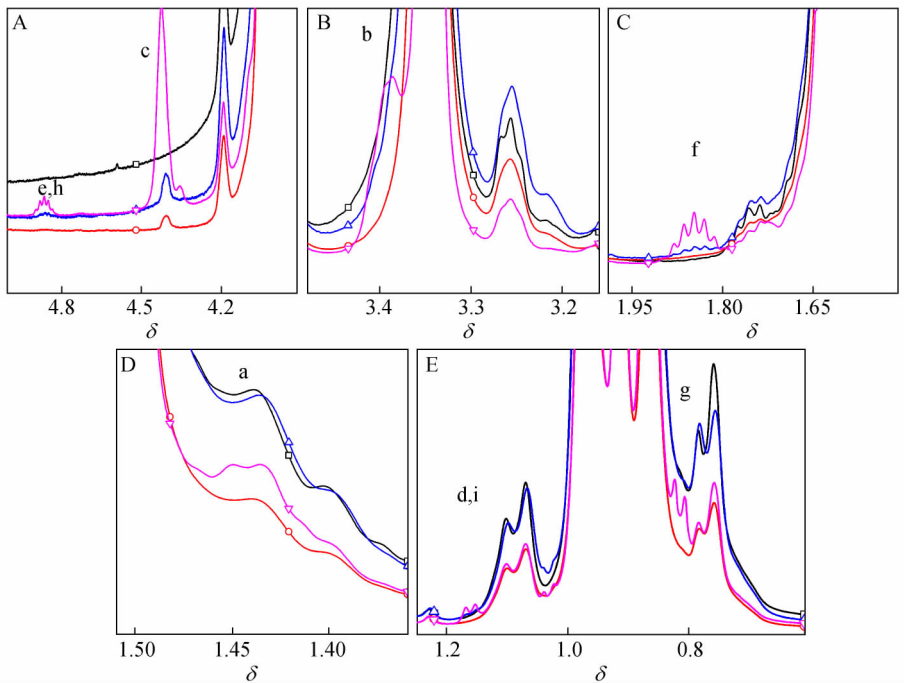


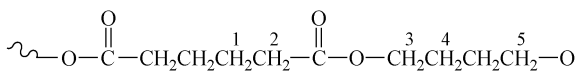
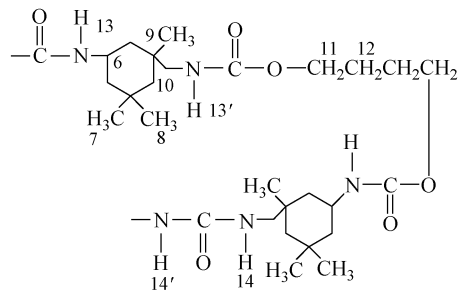
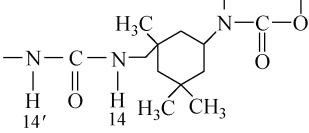
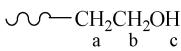
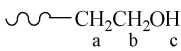
Fig. 10 Magnification of part of the chemical shift range in Fig. 9
(A) $\delta=3.91 \sim 5.01$, (B) $\delta=3.16 \sim 3.48$, (C) $\delta=1.51 \sim 1.99$, (D) $\delta=1.36 \sim 1.51$ and (E) $\delta=0.61 \sim 1.25$

上述结果表明,T12 和 Zn 是一种活性较高的醇解催化剂,在高温储存过程中,促进酯基与小分子一元醇酯交换,导致分子链断裂,致使树脂黏度下降.

3 结论

T9、Nd、Ce、Bi、Zn、T12 均能在以 TOL、IPA、IBA 为溶剂的弱溶剂体系中有效催化脂肪族异氰

Table 4 ¹H chemical shift of aliphatic PUs before and after storage at high temperatures^[17,18]

Structure	¹ H Chemical Shift
	H1: 1.60, H2: 2.29, H3 & H5: 3.93 ~ 4.01, H4: 1.52
	H6: 3.47 ~ 3.79 H7, H8, H9: 0.60 ~ 1.20 H10: 2.60 ~ 2.85 & 2.90 ~ 3.15 H11: 3.93 H12: 1.52 H13 & H13': 6.85 ~ 7.15 H14 & H14': 5.40 ~ 6.00
	
	Ha: 1.44 ~ 1.45 Hb: 3.39 Hc: 4.43
	Hd & Hi: 1.15 ~ 1.17 He & Hh: 4.84 ~ 4.90 Hf: 1.85 Hg: 0.81 ~ 0.82

酸酯与羟基及胺基的可控聚合,制成黏度在 40 ~ 50 Pa·s 的聚氨酯树脂. Zr 有较强的促降解作用,导致树脂黏度迅速下降,而 Ni 则具有较强的促凝胶效应,使合成难以控制. 树脂的高温储存实验结果表明, T9 对树脂的储存稳定性(降解)影响作用

最小,而 Zn 和 T12 具有较大影响. GPC、FTIR 和¹H-NMR 分析结果表明,树脂的黏度降低主要归因于聚氨酯分子链的醇解,导致分子链断裂,黏度下降,进而造成聚氨酯弹性体的机械性能下降.

REFERENCES

1 Wegener G, Brandt M, Duda L, Hofmann J, Kleszczewski B, Koch D, Kumpf R J, Orzesek H, Pirkel H G, Six C, Steinlein C, Weisbeck M. Appl Cata A - Gen, 2001, 221 (1-2): 303 ~ 335

2 Silva A L, Bordado J C. Catal Rev, 2004, 46 (1): 31 ~ 51

3 Blank W J, He Z A, Hessell E T. Prog Org Coat, 1999, 35 (1-4): 19 ~ 29

4 Blank W J. Chimia Inter J Chem, 2002, 56 (5): 191 ~ 196

5 He Z A, Blank W J, Picci M E. J Coating Technol, 2002, 74 (930): 31 ~ 36

6 Geurink P J A, Scherer T, Buter R, Steenbergen A, Henderiks H. Prog Org Coat, 2006, 55 (2): 119 ~ 127

7 Liu Dengliang (刘登良). Coatings Technology (涂料工艺), Vol 1 (上册), 4th ed. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2009. 327

8 Xu Peilin (徐培林), Zhang Shuqin (张淑琴). Handbook of Polyurethane Materials (聚氨酯材料手册). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002. 553 ~ 584

9 Li Xiangyu (郦向宇), Zhu Jianqin (朱建琴), Dai Wenqi (戴文琪). Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2011, (5): 37 ~ 39

10 Chen Hua (陈华), Li Xiangyu (郦向宇), Dai Wenqi (戴文琪). CN patent, C08g, 101824132A. 2010-09-08

11 Chen Hua (陈华), Li Xiangyu (郦向宇), Dai Wenqi (戴文琪). CN patent, C08g, 102850514A. 2013-01-02

12 Chen Hua (陈华), Li Xiangyu (郦向宇), Dai Wenqi (戴文琪). CN patent, C08g, 102850516A. 2013-01-02

13 Schoonover J R, Dattelbaum D M, Osborn J C, Bridgewater J S, Kenney III J W. Spectrochim Acta A, 2003, 59 (2): 309 ~ 319

14 Wagner H L. J Phys Chem Ref Data, 1985, 14 (2): 611 ~ 617

15 Borda J, Pásztor G, Zsuga M. Polym Degrad Stabil, 2000, 68 (3): 419 ~ 422

16 Dai Z, Hatano B, Kadokawa J I, Tagaya, H. Polym Degrad Stabil, 2002, 76 (2): 179 ~ 184

17 Wu Meiyu (吴美玉). Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 1999, (3): 46 ~ 51

18 Prabhakar A, Chattopadhyay D K, Jagadeesh B, Raju K V S N. J Polym Sci Pol Chem, 2005, 43(6): 1196 ~ 1209

Effects of Organo-metallic Catalysts on the Storage Stability of Aliphatic Polyurethane Resins

Tao Gong, Jie Zhang*, Chun-pu Hu

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Weak polarity solvent aliphatic polyurethane (PU) resins with PBGA as soft segment and IPDI, BDO, IPDA as hard segment were prepared by different organo-metallic catalysts (stannous octoate, dibutyltin dilaurate, MB 20, BiCAT Zn, zirconium acetylacetonate, nickel acetylacetonate, neodymium neodecanoate, cerium neodecanoate). The synthesized aliphatic PU resins were studied by FTIR and GPC. And, the mechanical properties of elastomeric films formed by aliphatic PU resins were tested. In addition, the effects of organo-metallic catalysts on the storage stability of aliphatic PU resins were investigated by storage at high temperature, and the influence mechanism was characterized by FTIR, GPC and $^1\text{H-NMR}$. The researches show that different metal ions had obvious influence on the synthesis and the storage stability of aliphatic PU resins. The significant decreases of viscosity, molecular weight and mechanical properties were caused by the alcoholysis of ester groups of the PU chain during storage at high temperature, especially for the aliphatic PU resins catalyzed by BiCAT Zn and dibutyltin dilaurate.

Keywords Organo-metallic catalyst, Weak polarity solvent, Aliphatic polyurethane resin, Storage stability, Alcoholysis

* Corresponding author: Jie Zhang, E-mail: zzjj-2@163.com