

文章编号: 1007-2683(2001)04-0071-04

# 异氰酸酯增稠端羧基不饱和聚酯的研究

张玉军, 张文龙, 刘胜平

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:** 由端羧基不饱和聚酯和乙醇胺制备聚酯的羧酸复盐, 以甲苯二异氰酸酯(TDI)为增稠剂对其进行增稠. 通过树脂的粘度变化、羟值变化和红外光谱分析对这种新型增稠体系的增稠性能和增稠机理进行了研究. 结果表明,  $-NCO$  基团与羧酸复盐上的羟基反应形成氨基甲酸酯而增稠, 增稠效果与增稠剂用量和增稠温度有关.

**关键词:** 不饱和聚酯; 甲苯二异氰酸酯; 乙醇胺; 增稠机理

**中图分类号:** O623.624 TQ314.269 **文献标识码:** A

## A Study on Carboxyl Terminated Unsaturated Polyester Thickened by Diisocyanate Compounds

ZHANG Yu-jun, ZHANG Wen-long, LIU Sheng-ping

(Material Science &amp; Engineering College, Harbin Univ. Sci. Tech., Harbin 150040, China)

**Abstract:** The Carboxyl-terminated unsaturated polyester and ethanolamine were used to prepare the resinate of unsaturated polyester. This resinate was thickened by 2, 4-toluene diisocyanate (TDI). By means of the changes of hydrol value, the analysis of infrared spectrum, the thickening properties and mechanisms have been studied. And the results show that the thickening mechanism is an amino formate group was formed during the reaction between the  $-NCO$  and  $-OH$  in the resinate of unsaturated polyester. The thickening behavior is affected by the content of the thickener and the thickening temperature.

**Key words:** unsaturated polyester; TDI; ethanolamine; thickening mechanism

### 1 前言

片状模塑料(SMC)法是一种先进的复合材料成型方法, 制备SMC的关键技术之一是树脂的增稠. 通用的不饱和聚酯一般用氧化镁增稠. 通过聚酯的端羧基与氧化镁配位形成网状结构, 进而使聚酯的粘度增大. 这种增稠剂虽然价格低, 但增稠速度慢, 而且氧化镁的粒度、分散性、活性等因素对不饱和聚酯树脂的增稠性能也有较大影响, 从而导致其增稠效果不稳定, 生产的SMC制品强度不高, 所以人们正在寻找更加有效的增稠剂与增稠方法<sup>[1]</sup>. 二异氰酸酯类化合物增稠不饱和聚酯是最近出现的增稠技术, 它与带羟基的不饱和聚酯反应而生成一种交替分散的网状片段. 这种技术可以更快、更有效地控制粘度, 而且模压

收稿日期: 2001-06-13

作者简介: 张玉军(1968-), 男, 哈尔滨理工大学硕士研究生.

制品收缩率低,冲击强度高,容易得到强韧性材料<sup>[2]</sup>.但是这种技术要求所增稠的树脂端基为羟基,而国内通用不饱和聚酯多为端羧基的结构,无法从此种技术中受益.如何在通用的端羧基不饱和聚酯的基础上采用二异氰酸酯进行增稠,是目前国内不饱和聚酯 SMC 生产厂家迫切关心的问题.本文采用乙醇胺与端羧基不饱和聚酯形成羧酸复盐,从而在树脂增稠过程中,既保护了聚酯的羧基不脱羧,又抑制了乙醇胺中的活性氢与  $-NCO$  基发生反应,最终实现了甲苯二异氰酸酯(TDI)对端羧基不饱和聚酯的增稠,并通过羟值分析、红外光谱分析等手段对其增稠性能及其机理进行了研究.

## 2 实验部分

### 2.1 原材料

端羧基不饱和聚酯:哈尔滨绝缘材料厂,酸值为 30;苯乙烯:北京福星化工厂,分析纯;甲苯二异氰酸酯(TDI):武汉市同心化工厂,分析纯;乙醇胺:沈阳市东兴试剂厂,化学纯.

### 2.2 树脂糊的制备

将一定量的不饱和聚酯树脂溶于苯乙烯中(不饱和聚酯/苯乙烯 = 3:2,质量比),得到溶于苯乙烯的不饱和聚酯树脂 UP.常温下向 UP 中滴加乙醇胺,搅拌至 pH 值为 7(采用 pH 试纸测定),得到形成羧酸复盐的 UP 为 E-UP.

### 2.3 树脂糊的增稠

将 TDI 缓慢加入 E-UP 中,搅拌均匀,测定粘度的变化.

### 2.4 仪器分析和性能测试

1)粘度 初期为  $0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$  至  $4.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,采用 NDJ-1 型旋转式粘度计测定;后期为  $>4.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,采用邵式硬度计测定.

2) FT-IR 采用 PE FT-IR1700 型红外光谱仪测试.

3)羟值采用 GB7193, 2-287 方法测定.

## 3 实验结果及分析

### 3.1 TDI 的用量对不饱和聚酯粘度的影响

表 1 为实验样品的配方,图 1 为 TDI 用量对树脂粘度的影响.从图 1 及表 1 可见:

1)当 TDI 用量不超过 3 份时,E-UP 通过其羟基与 TDI 反应生成线性的高分子量氨基甲酸酯结构而增稠;E-UP 树脂的增稠速度随 TDI 的用量增加而加快.

2)当 TDI 用量超过 3 份时,既 TDI/乙醇胺(摩尔比)大于 2 时, $-NCO$  开始与氮上的氢反应,树脂逐渐凝胶,凝胶的速度随 TDI 的用量增大而增大.这可能是发生了如下副反应:



当 TDI 过量时,由于这些副反应的存在,导致支化甚至交联反应的发生.所以在增稠过程中,要严格控制 TDI 的用量.

### 3.2 增稠温度对 UP 树脂增稠性能的影响

实验按 3.1 中 3<sup>#</sup> 配方,增稠温度分别为 273K, 293K, 323K.温度对不饱和聚酯的增稠影响颇大.由于温度提高了,使体系中分子的布朗运动加快,加速了增稠剂的扩散,使增稠反应加速.树脂粘度与增稠温度的关系如图 2.在 273K 下,

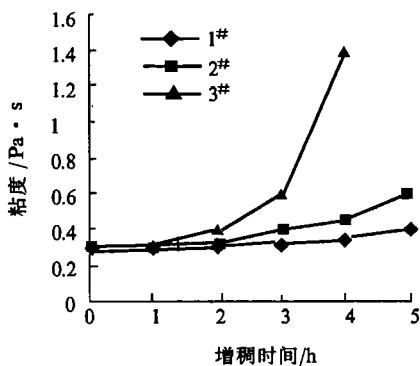


图 1 TDI 用量对树脂粘度的影响

表 1 实验样品配方

| 样品             | 配方份数 |     |     |
|----------------|------|-----|-----|
|                | UP   | 乙醇胺 | TDI |
| 1 <sup>#</sup> | 100  | 2   | 1   |
| 2 <sup>#</sup> | 100  | 2   | 2   |
| 3 <sup>#</sup> | 100  | 2   | 3   |
| 4 <sup>#</sup> | 100  | 2   | 4   |
| 5 <sup>#</sup> | 100  | 2   | 5   |
| 6 <sup>#</sup> | 100  | 2   | 6   |

注:实验温度  $t=20^\circ\text{C}$

尽管树脂增稠较为缓慢,但在7d内仍可完成增稠.在293 K下,初期增稠较快,4d后基本完成增稠.在323K下增稠速度很快,在1d内即可完成增稠.

### 3.3 增稠过程中体系羟值随增稠时间的变化

实验配方按3.1中1#, 2#, 3#.图3为体系的羟值随增稠时间的变化.体系羟值随增稠的进行发生了不同的变化,具体分为三个阶段.在初始阶段中,羟值变化不大,说明-NCO与-OH反应需要短时间的诱导期.在增稠中期,羟值下降速度很快,说明增稠反应进行的较快.在增稠后期,羟值下降速度开始缓慢,说明增稠速度放缓.其原因,①羟基浓度低导致TDI与羟基的碰撞机会减少;②TDI中对位的-NCO基团活性比邻位的-NCO基团活性高8~10倍<sup>[3]</sup>,因此乙醇胺封端的不饱和聚酯首先与EDI上的对位-NCO发生反应,直到对位反应基本结束后,邻位-NCO才开始缓慢地与剩余-OH反应,从而导致曲线下降,但降幅较小.从羟值的变化可以看出,UP树脂在增稠过程中是靠羟基而不是氨基来实现的.否则,将出现取代脲的支化结构,进而导致树脂的凝胶.

### 3.4 增稠过程中的红外分析

可采用红外光谱图跟踪增稠过程中某些基团的变化.图4为UP在增稠过程中的红外光谱图.图5为UP在增稠过程中-NCO质量浓度随时间的变化.图4中谱线b上 $1575\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰是伯胺盐的反对称变形振动峰,说明-COOH与 $\text{NH}_2$ 形成了伯胺盐.谱线c中 $3400\text{ cm}^{-1}$ 处N-H伸缩振动峰较谱线b开始加宽、加高,这可能是由于伯胺盐中-OH上的-H与-NCO发生了加成反应,从而生成-NH-CO-O-结构,其中N-H基团导致了 $3400\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰加宽、加高.谱线c在 $2364\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{CO}_2$ 特征峰较谱线b无明显的增强,说明没有发生脱羧反应.将同一KB,试样片上开始增稠的样品经不同时间后分别扫描,得到图5中谱线d, e, f, g中 $2275\text{ cm}^{-1}$ 处的-NCO特征峰,其随增稠时间增加而逐渐减小,说明了异氰酸酯中的-NCO基团参与了增稠反应.O-H的特征峰变化被N-H的特征峰所掩盖,因此无法看到.

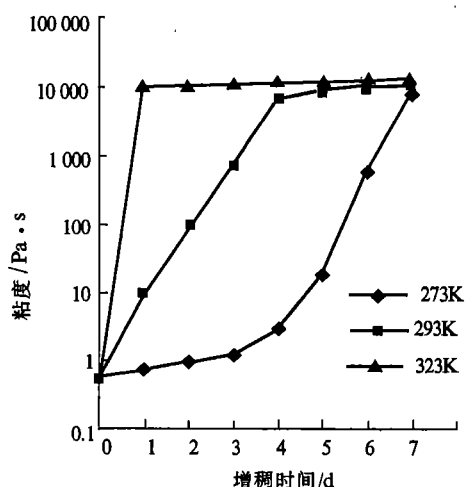


图2 增稠温度对树脂粘度的影响

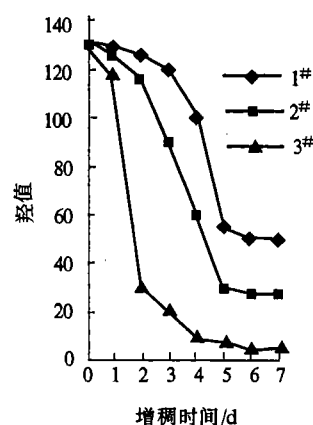
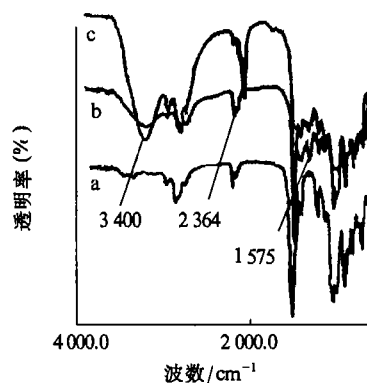
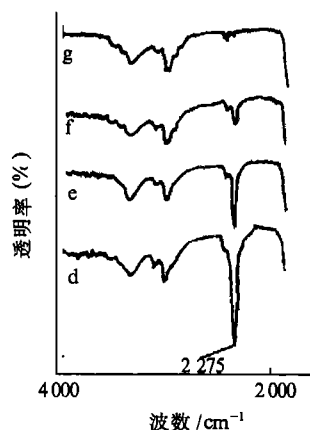


图3 羟值随增稠时间的变化



a. UP树脂的红外光谱图 b. E-UP树脂的红外光谱图  
c. 加入TDI并开始增稠的E-UP树脂红外光谱图

图4 UP在增稠过程中的红外光谱图



d. 增稠时间为1d e. 3d f. 5d g. 7d

图5 UP在增稠过程中-NCO质量浓度随时间变化

### 3.5 增稠反应及机理

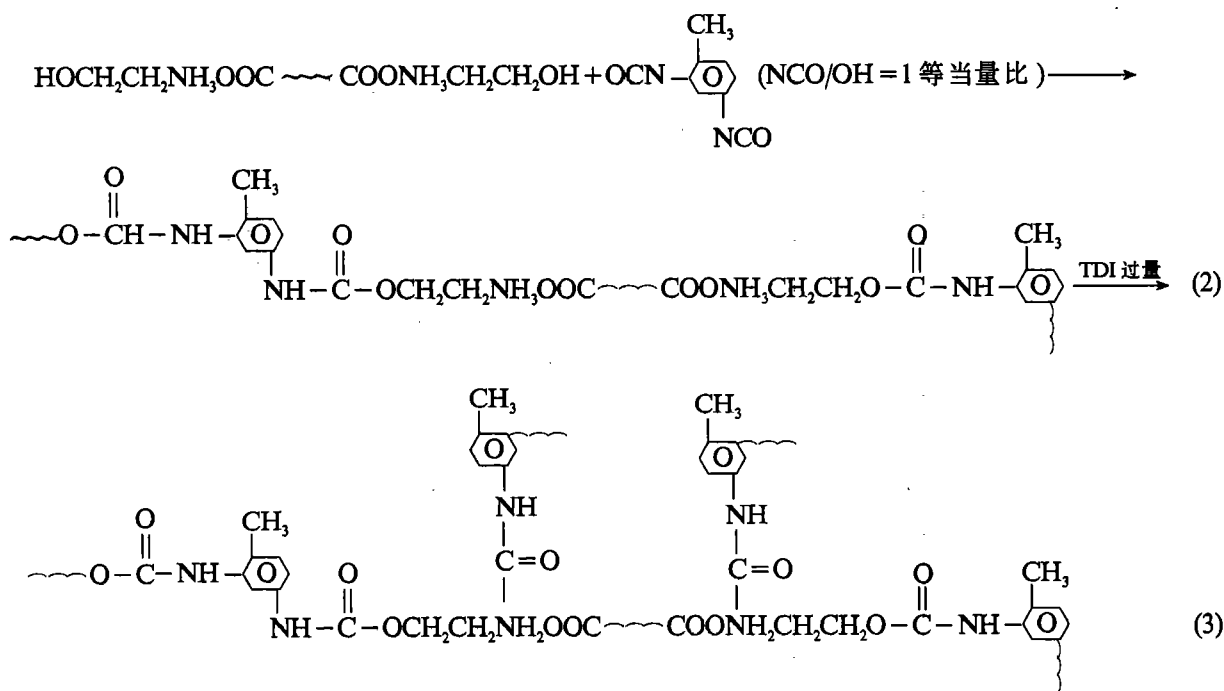
增稠反应分两步进行,即:

第一步为端羧基 UP(写作  $\text{HOOC} \sim \text{COOH}$ ) 与乙醇胺形成羧酸复盐 (E-UP) 反应,即



羧酸复盐中的伯胺盐结构已经在红外光谱中得以证实.

第二步为羧酸复盐与 TDI 的增稠反应,即



伯胺盐  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-\text{NH}_3^+$  中的氢与  $-\text{NCO}$  进行加成反应的机理是  $\text{S}_{\text{N}}2$  机理,伯胺盐的生成使胺基上氢的活性下降,其活性低于羟基上的氢.因此,当 TDI 适量时,UP 树脂生成了氨基甲酸酯的线性结构,而不是取代脲的结构.当 TDI 过量时,TDI 开始与复盐结构中的胺反应,破坏了树脂分子的线形结构,出现了分支结构,进而导致凝胶.因此,在增稠过程中,要严格注意 TDI 的用量,不能过量<sup>[4]</sup>.

## 4 结 论

1) 利用 TDI 和乙醇胺可以使端羧基不饱和聚酯增稠.增稠效果与增稠剂用量和温度有关.使用 TDI 过量将导致 UP 树脂的凝胶;

2) 通过红外光谱、化学分析以及增稠实验证明,增稠机理是  $-\text{NCO}$  基与 UP 树脂羧酸复盐上的羟基反应生成的高分子量的线形氨基甲酸酯结构而增稠.

### 参考文献:

- [1] 刘睦家,王 颖.SMC 中不饱和聚酯的增稠[J].工程塑料应用,1991,(1): 17-20.
- [2] 黄家康.复合材料成型技术[M].北京:化学工业出版社,1991.
- [3] 胡康增.乙烯基树脂的增稠[J].复合材料学报,1992,9(1): 31-36.
- [4] SEIKO Saito. Thickening Behavior and Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester Resins[J]. Polymer, 1996, 37(16): 3567-3576.

(审稿:方 兰教授,范 勇教授;编辑:张雪冰)