

腰果酚基聚氨酯的合成及性能研究

张 菲^{1,2} 耿爱芳^{1*} 阎敬灵^{2*} 李云辉¹ 王 震²

(1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022;

2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子复合材料工程实验室, 长春 130022)

摘 要 以环氧化的柠檬酸三(2-腰果酚氧基乙基)酯(ET3)和甲醇反应制备了三臂型腰果酚基多元醇, 用核磁共振波谱仪(¹H-NMR)确定了该多元醇的结构。用腰果酚基多元醇和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异氰尿酸二异氰酸酯(IPDI)等反应合成了腰果酚基聚氨酯, 并通过动态热机械分析(DMTA)和热重分析(TGA)考察了固化膜的玻璃化转变温度(T_g)和热稳定性, 通过拉伸测试考察固化膜的机械力学性能。结果发现, 该树脂玻璃化转变温度最高可达 43℃, 拉伸强度最高可达 940MPa, 有较高的生物基含量和良好的综合性能, 具有一定的应用价值。

关键词 生物基聚氨酯, 腰果酚基多元醇, 热性能, 力学性能

Synthesis and property of cardanol-based polyurethane

Zhang Fei^{1,2} Geng Aifang¹ Yan Jingling² Li Yunhui¹ Wang Zhen²

(1. School of Chemistry & Environmental Engineering, Changchun University of Science & Technology, Changchun 130022; 2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Abstract Cardanol-based polyol was prepared via the ring-open reaction between methanol and epoxidized tri(2-cardanoxyethyl) citrate, and its structural was confirmed by proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). Bio-based thermosets were then formulated using cardanol-based polyol and commercial isocyanate (hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI), etc.) as the raw materials. The property of polyurethane was studied through dynamic thermal mechanical analysis (DMTA), thermogravimetric analysis (TGA) and tensile testing. The results revealed that the glass transition temperature of polyurethane was 43℃, The tensile strength was 940MPa. They possessed a good combination of high bio-based content and overall properties.

Key words bio-based polyurethane, cardanol-based polyol, thermal property, mechanism

聚氨酯多以氰酸酯和多元醇为原料合成, 应用广泛。用于聚氨酯合成的单体, 如多异氰酸酯和多元醇, 主要来源于石化原料。随着化石资源的枯竭和环境污染日益加剧, 以可再生原料合成多元醇及其聚氨酯已经成为研究的热点^[1]。生物基聚氨酯弹性体的拉伸强度是橡胶的数倍, 并且硬度变化较小。此外, 聚氨酯的最小回弹温度是合成材料中最低的。

腰果酚由腰果壳油经蒸馏制得, 是腰果工业的副产品, 具有成本低、非食用性等优点, 是一种应用较为广泛的生物基原料。腰果酚是间位取代的苯酚, 其间位取代基是含有 15 个碳原子的不饱和脂肪链, 每个脂肪链平均含有两个双键^[2-3]。腰果酚的这

种独特结构使其既具有芳香化合物的特征, 耐高温性能优异; 又具有脂肪族化合物的特征, 良好的柔韧性, 优异的憎水性, 低渗透性和自干性; 另外苯环上的酚羟基又使其具有酚类的性质。正是由于具有这些特性, 腰果酚能与多种单体和树脂配合制备出性能优良的涂料、胶粘剂、层压树脂、抗摩擦材料、表面活性剂、添加剂、模制材料、杀虫剂和染料等^[4]。腰果酚衍生物在聚氨酯中的应用已有报道, 以腰果酚为原料制备的聚氨酯具有更好的热稳定性和机械性能^[5-7]。Suresh 等^[8]以腰果酚为原料合成了一系列不同羟值的液态低黏度多元醇, 相比植物油基多元醇, 腰果酚基多元醇具有更好的水解稳定性, 且制备出的聚氨酯的热稳定性显著增强。Ionescu 等^[9]发

基金项目: 国家自然科学基金(21304093); 吉林省发改委项目(2014Y115)

作者简介: 张菲(1990-), 女, 硕士, 主要从事生物基热固性树脂的研究。

联系人: 耿爱芳; 阎敬灵。

现腰果酚基 Mannich 多元醇是壬基酚基 Mannich 多元醇的优良的替代品,腰果酚基 Mannich 多元醇具有较低的黏度,并且成功用于硬质聚氨酯泡沫材料和防火材料。

本研究采用环氧化柠檬酸三(2-腰果酚氧基乙基)酯(ET3)和甲醇反应制得三臂型腰果酚基多元醇,该多元醇和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)等反应合成了腰果酚基聚氨酯。系统表征了生物基聚氨酯的热和机械性能,探讨了腰果酚基聚氨酯材料的结构与性能的关系。

1 实验部分

1.1 材料

HDI、IPDI、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯三聚体(3HDI),均为化学纯,阿拉丁化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL,化学纯),百灵威化学试剂有限公司;四氟硼酸、甲苯、甲醇、碳酸钠,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;环氧化柠檬酸三(2-腰果酚氧基乙基)酯,实验室按照参考文献[10]的方法合成。

1.2 腰果酚基多元醇的合成

称取环氧化柠檬酸三(2-腰果酚氧基乙基)酯 10g(0.03mol),甲醇 7.68g(0.24mol),四氟硼酸 0.0884g(为反应物总质量的 0.5%,wt,质量分数,下同)加入装有磁力搅拌器、冷凝管的三口烧瓶中,加入 10g 甲苯作为溶剂,升温至 60℃反应 30min,冷却至室温后,所得混合物用饱和碳酸钠溶液洗涤 3 次,分液后加入无水硫酸镁干燥,减压蒸馏除去甲苯后即制得腰果酚基多元醇。

1.3 腰果酚基聚氨酯的合成

以 DBTDL 为催化剂,将腰果酚基多元醇分别和四种二异氰酸酯反应,制备腰果酚基聚氨酯,根据不同二异氰酸酯制得的腰果酚基聚氨酯分别为:腰果酚基六亚甲基二异氰酸酯聚氨酯(Ma-ET3-HDI)、腰果酚基六亚甲基二异氰酸酯三聚体聚氨酯(Ma-ET3-3HDI)、腰果酚基二苯基甲烷二异氰酸酯聚氨酯(Ma-ET3-IPDI)、腰果酚基异佛尔酮二异氰酸酯聚氨酯(Ma-ET3-MDI)。

称取腰果酚基多元醇(1.334g)、异佛尔酮二异氰酸酯(0.556g)、DBTDL(0.0009g,占总质量的 0.05%)加入到单口瓶中,在 700r/min 下高速搅拌 30min 形成均一透明的溶液。先过滤除去溶液中的杂质,然后用真空泵除去溶液中的气泡,充分混合后倾倒入玻璃板,在 70℃的烘箱中固化 12h 后将温度

提高到 85℃继续固化 12h,制得腰果酚基聚氨酯薄膜。

1.4 样品测试

采用核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, AVANCE spectrometer 400MHz 型,德国布鲁克公司)测定腰果酚基多元醇的结构,用氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 2000-104 型,ABB 公司)测定腰果酚基聚氨酯结构,扫描波长 800~3200 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} 。采用动态热机械(DMTA, Q800 型,TA Instruments 公司)对样品进行测试:将固化膜剪裁成 10mm×8mm×0.05mm(±0.5mm)样条,在膜拉伸模式条件下,升温速率 3℃/min,温度范围-50~150℃。采用热重分析仪(TGA, Q50 型,TA Instruments 公司),升温速率 10℃/min,温度范围从室温至 600℃。采用电子拉力机(Instron 5982 型,TA Instruments 公司)对样品进行力学性能的测试,将固化膜剪裁成 50mm×5mm×0.05mm 的样条,室温下以 20mm/min 的速度,每种聚合物测试 5 个样品,取其平均值为测试结果。

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

ET3 开环前后的核磁共振谱图见图 1。从图可以看出,ET3 的环氧基团在 3.0×10^{-6} 附近的特征峰,经过甲醇与环氧的开环反应后消失,同时 3.5×10^{-6} 处出现了甲氧基的特征峰,研究结果证明环氧基团采用甲醇开环成功。

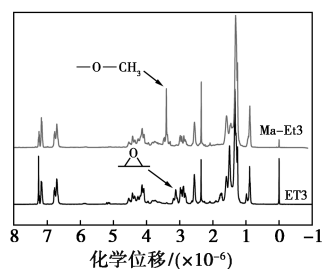


图 1 ET3 开环前后的核磁共振谱图

2.2 FT-IR 分析

腰果酚基聚氨酯的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,腰果酚基聚氨酯在 2260 cm^{-1} 处的一 NCO 特征吸收峰基本消失,说明一 NCO 与一 OH 反应完全,同时在 1700 cm^{-1} 附近出现了氨酯键中 C=O 的特征吸收峰,研究结果证明腰果酚基聚氨酯固化完全。

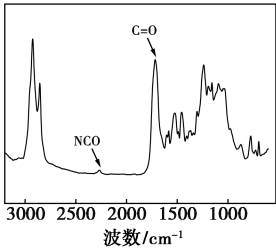


图 2 腰果酚基聚氨酯的 FT-IR 谱图

2.3 动态热机械性能分析

腰果酚基聚氨酯动态热机械性能曲线见图 3。从图可以看出, Ma-ET3-HDI、Ma-ET3-3HDI、Ma-ET3-IPDI 和 Ma-ET3-MDI 固化膜的玻璃化转变温度(T_g)分别为 24、43、41 和 42℃,聚合物的 T_g 同异氰酸酯的结构密切相关,由于链的柔性较强, Ma-ET3-HDI 的 T_g 明显低于其他三种基于含有刚性环状结构异氰酸酯的聚合物;此外腰果酚为不饱和度为 0—3 的酚类混合物,因此腰果酚基多元醇的结构及官能度分布较宽,导致腰果酚基聚氨酯 T_g 的区域较宽。

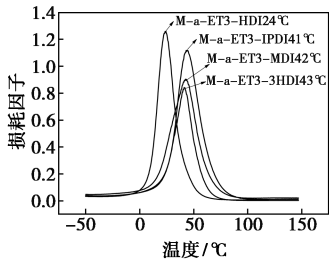


图 3 腰果酚基聚氨酯动态热机械曲线图

2.4 热失重分析

腰果酚基聚氨酯的 TGA 曲线见图 4。从图可以看出, Ma-ET3-HDI、Ma-ET3-3HDI、Ma-ET3-IPDI 和 Ma-ET3-MDI 固化物的 5% 热失重温度($T_{5\%}$)分别为 278、290、269 和 261℃,基于 HDI 和 HDI 三聚体的聚氨酯的 $T_{5\%}$ 稍高于基于 IPDI 和 MDI 的聚氨酯,但整体而言这四种聚合物的热稳定性相差不大。

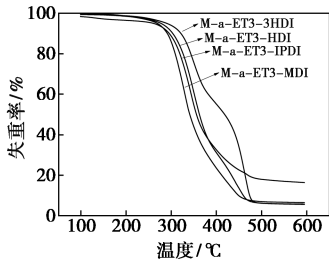


图 4 腰果酚基聚氨酯的 TGA 曲线图

2.5 力学性能分析

腰果酚基聚氨酯的力学性能见表 1。从表 1 可知,聚合物的力学性能取决于其分子结构,基于 HDI 的聚合物链柔性较强,因此其拉伸强度和模量偏低,但是断裂伸长率较高;而另外三种聚合物含有刚性环状结构,因此拉伸强度和模量较高,但断裂伸长率随强度和模量的增加而降低,由于腰果酚基聚氨酯含有刚性苯环结构,其聚合物具有较高的拉伸强度和模量,特别是 Ma-ET3-IPDI 的拉伸强度和模量分别达到了 54MPa 和 940MPa,同时还具有较高的生物含量,因此具有良好的应用前景。

表 1 腰果酚基聚氨酯的力学性能

聚合物	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / MPa	断裂伸长率 / %
Ma-ET3-HDI	24	278	9.1	10	234.0
Ma-ET3-3HDI	43	290	22.0	200	88.0
Ma-ET3-IPDI	42	261	22.0	600	13.0
Ma-ET3-MDI	41	269	54.0	940	5.3

3 结论

以环氧化柠檬酸三(2-腰果酚氧基乙基)酯和甲醇为原料,合成了三臂型腰果酚多元醇,并利用¹H-NMR 确定了该多元醇的结构。以腰果酚基多元醇和商品化多异氰酸酯为原料,DBTDL 为催化剂,制备了一系列腰果酚基聚氨酯,并系统表征了聚合物的热性能和机械性能。由于具有刚性的苯环结构,腰果酚基聚氨酯的玻璃化温度最高可达 43℃,拉伸强度最高可达 940MPa,因此在涂料、复合材料等领域具有良好的应用前景。

参考文献

[1] Campanella A, Bonnallie L M, Wool R P. Polyurethane foams from soyoil-based polyols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(4): 2567-2578.

[2] Balachandran V S, Jadhav S R, Vemula P K. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(2): 427-438.

[3] 刘国际, 张勇, 刘伟. 腰果酚的应用研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(9): 90-94.

[4] Huang K, Zhang Y, Li M. Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite: cure-induced phase separation and its effect on properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(1): 240-247.