

研究报告

# 硅烷改性聚氨酯丙烯酸酯的合成研究

修玉英, 王功海, 罗钟瑜

(华南理工大学材料学院材料所, 广东省广州市 510640)

**摘要:**以氨基硅烷偶联剂为基础,对以异氰酸酯基为端基的聚氨酯丙烯酸酯预聚体进行再封端,合成一系列不同封端率的单组分湿固化聚氨酯丙烯酸酯树脂。测试结果表明:硅烷偶联剂成功接枝在聚氨酯丙烯酸酯预聚体上,产物的表干时间、粘接强度、耐热耐水性得到较大改善。

**关键词:**硅烷偶联剂;聚氨酯丙烯酸酯;弹性体

**中图分类号:**TQ433.432 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2849(2006)08-0001-04

## 0 前言

聚丙烯酸酯树脂具有优越的耐候性和良好的粘接性能,但是它不能长时间承受动载荷的作用,又存在耐有机溶剂性较差、高温易发粘、低温易发脆等缺点,与聚氨酯复合后得到IPN结构的聚氨酯丙烯酸酯树脂,可以获得相当好的机械力学性能<sup>[1]</sup>。但是聚氨酯丙烯酸酯树脂固化时异氰酸酯基会和空气中的水气反应释放出二氧化碳使树脂固化物产生气泡甚至裂缝,不能长期耐湿热和耐老化。有机硅树脂固化快,固化时不起泡,耐湿热、耐老化性能优异。目前用有机硅烷偶联剂对聚氨酯树脂进行改性的研究相当活跃<sup>[2-4]</sup>。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原料

聚醚 N220(M<sub>n</sub>=2000),工业级;甲苯二异氰酸酯,工业级;丙烯酸酯共聚体,实验室自制;二月桂酸二丁基锡,工业级;KH550,工业级;丁酮,分析纯;二正丁胺,化学纯。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 PUA 预聚体的制备

称取一定量的聚醚和丙烯酸酯共聚体于四口烧瓶中加热到100℃,抽真空脱水。当无馏出物时,停止抽真空,降温至40~50℃,通氮气,加入计算量的TDI和催化剂,反应1h以后取样测定NCO质量百分含量,以后每隔0.5h测一次,达到理论值为止。

#### 1.2.2 PUA 的制备

取一定量的PUA预聚体加到四口烧瓶中,通氮气,加热到65~70℃,将KH550缓慢滴加到烧瓶中,每隔0.5h测定NCO质量百分含量,达到理论值时停止反应,加入硅烷固化催化剂,脱气,密封装样。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 NCO 质量百分含量

采用二正丁胺滴定法<sup>[5]</sup>。

### 1.3.2 力学性能测试

#### 1.3.2.1 制取试样

将SPUA树脂在PP模板上制成2mm左右的膜,在标准固化条件(室温,相对湿度50%)下放置7d。

#### 1.3.2.2 拉伸性能测试

按照GB/T 531,裁成哑铃状样条,分别测定样条的100%模量、拉伸强度以及断裂伸长率。

#### 1.3.2.3 邵氏硬度

按照GB/T531测定。

#### 1.3.2.4 粘接强度

按照GB/T 13477-1992测定,基材选用ABS板。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA/PPG 的影响

由表1可以看出,随着共聚体用量的增加,树脂膜的100%模量、拉伸强度呈下降趋势(分子链中NHCONH链节减少,氢键含量降低),伸长率及粘接

收稿日期:2006-04-25。

作者简介:修玉英,女,博士,副教授,主要从事高分子材料合成与改性、聚氨酯树脂及聚氨酯泡沫的应用等研究。

表 1 PA/PPG 对力学性能的影响

PA/%	0	20	40	60	80
100%拉伸模量/MPa	0.412	0.427	0.419	0.411	0.407
拉伸强度/MPa	2.294	2.154	2.137	2.051	1.435
断裂伸长率/%	1050	1450	1700	1000	870
粘接强度/MPa	1.896	2.227	2.351	2.038	1.611
邵 A 硬度	54	43	45	55	50

强度先上升后下降。将丙烯酸酯单体与低聚的聚醚多元醇以一定的配合比例,混合在一起进行自由基引发聚合反应制得的聚合物中除了丙烯酸酯共聚物和聚醚多元醇外,还含有一定量的丙烯酸酯共聚物与聚醚多元醇的接枝共聚物<sup>[3]</sup>。但是随着 PA 比例的提高,使最终产物聚丙烯酸酯与聚氨酯的相容性下降,导致产物的力学性能下降。

综合得 PA 的最佳含量为 20%~40%。

## 2.2 NCO/OH 的影响

表 2 不同 NCO/OH 对力学性能的影响

NCO/OH	1.7	1.8	1.9	2.0	2.5
100%拉伸模量/MPa	0.363	0.414	0.506	0.530	0.533
拉伸强度/MPa	0.707	1.227	1.591	2.851	1.756
断裂伸长率/%	2950	1980	1870	1530	980
粘接强度/MPa	1.620	1.749	2.551	2.833	2.010
邵 A 硬度	31	37	46	49	51

随着 NCO/OH 比的提高 100%拉伸模量,拉伸强度及粘接强度先上升后下降。这是因为随着 NCO/OH 比的提高,聚合物的分子量下降,硬段含量增大,同时体系中残余的 NCO 含量增大。伸长率的大小主要与高分子链改变其构象的能力有关,游离 NCO 含量增加,固化后,化学交联点增多,分子链运动能力变弱,柔性减少,从而导致伸长率下降。

## 2.3 KH550 用量的影响

### 2.3.1 PUA 及 SPUA 的红外光谱分析

图 1、图 2 都有以下共同的特征峰:1734cm<sup>-1</sup> 为

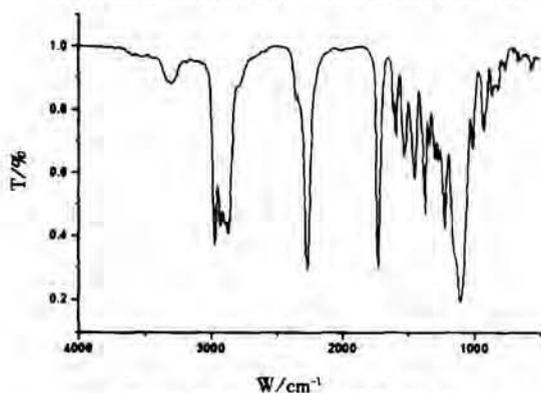


图 1 PUA(未加硅烷)FT-IR 图

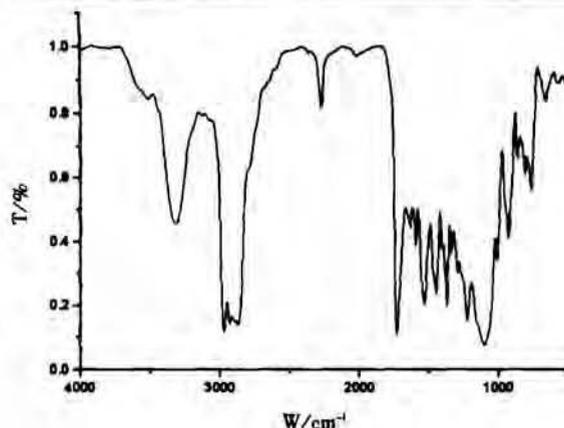


图 2 SPUA(50%封端)FT-IR 图

脲键的 C=O 伸缩振动峰,1537cm<sup>-1</sup> 为酰胺 II 的 N-H 变形振动峰,3321cm<sup>-1</sup> 为 N-H 的伸缩振动峰,这三个峰是氨基甲酸酯的特征峰;2872cm<sup>-1</sup> 为 C-H 的对称伸缩振动峰,2971cm<sup>-1</sup> 为 C-H 的非对称伸缩振动峰,1454cm<sup>-1</sup> 为脲基甲酸酯 C=O 伸缩振动峰,说明聚氨酯主链中有脲基甲酸酯生成;3000~2800cm<sup>-1</sup> 为 CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub> 吸收峰,1108cm<sup>-1</sup> 为醚键 C-O-C 的伸缩振动峰,2274cm<sup>-1</sup> 为 N=C=O 的伸缩振动峰,这些特征吸收峰说明两种聚合物都是 NCO 封端的聚醚型聚氨酯丙烯酸酯。不同点是:图 2 中 3321cm<sup>-1</sup> 处的 N-H 伸缩振动峰较图 1 增加较多,应当是来源于 KH550 上的氨基;图 2 中 2274cm<sup>-1</sup> 处的 N=C=O 吸收峰的强度比图 1 减弱较多,这是因为 PUA 预聚体中有 50%NCO 与 KH550 中的伯氨基反应,与反应原理相符;1104~1079cm<sup>-1</sup> 处的 Si-O-Si 伸缩振动峰与 1107cm<sup>-1</sup> 为聚醚 C-O-C 的伸缩振动峰重叠,由于硅烷偶联剂加入量相对较少,图 2 在该区域的吸收峰较图 1 仅有微弱变宽;图 2 中在 816cm<sup>-1</sup> 出现 Si-CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰。以上几点说明了 KH550 成功接枝到聚氨酯丙烯酸酯预聚体上。

### 2.3.2 表干时间及粘度

表 3 SPUA 树脂表干时间及粘度

封端率/%	2	4	6	8	10
表干时间/h	14.5	13	10	8.5	7
粘度/Pa.s	10.5	16.3	24.0	38.7	59.6

从表 3 可以看出,随着硅烷封端率的增加,SPUA 树脂成膜物的表干时间逐渐减少,而粘度不断上升。这是因为硅烷偶联剂中的烷氧基在固化催化剂的作用下,能与空气中的湿气进行交联固化反应,且与湿气的反应速度比 NCO 基团与湿气的反应速度快。同时由于所采用的硅烷偶联剂是 KH550,其上带有具有反应性的伯氨基基团,而伯氨基活性相当大,加入到聚氨酯丙烯酸酯预聚体中后首先与预聚体中的 NCO 端基反应生成仲氨基,仲氨基也具

有一定的反应活性,可以参与部分反应,使体系产生立体交联结构,导致粘度急剧增大。

### 2.3.3 力学性能

表 4 SPUA 树脂力学性能

封端率/%	2	4	6	8	10
100%拉伸模量/MPa	0.56	0.59	0.61	0.49	0.41
拉伸强度/MPa	2.99	3.10	3.0	2.92	1.63
断裂伸长率/%	1500	1300	1250	1100	500
邵 A 硬度	44	41	32	30	27

从表 4 可以看出,随着硅烷封端率的增加,SPUA 树脂的 100%拉伸模量、拉伸强度先增加后减小,而断裂伸长率和邵氏硬度呈下降趋势。这是因为当硅烷偶联剂加入量较少时,硅氧交联网络对力学性能有促进作用;但是当硅烷偶联剂的加入量过大,会影响其与聚氨酯丙烯酸酯树脂的相容性,进而影响到力学性能。

### 2.3.4 粘接性能

表 5 SPUA 树脂粘接性能

封端率/%	2	4	6	8	10
粘接强度/MPa	1.503	1.538	1.618	2.138	1.788
破坏方式	AF	AF	AF	CF	CF

注:AF=粘接破坏;CF=自身破坏

从表 5 可以看出,硅烷偶联剂的加入能明显提高聚氨酯丙烯酸酯树脂的粘接性能,当 KH550 用量为 8%~10%时,获得最佳粘接性能,但是随着 KH550 用量的增加,使胶粘剂树脂的粘度增大较多,对粘接时的流动性、渗透性以及湿润性有较大的影响,从而导致胶层过厚以及由于未反应的 KH550 向表面迁移形成憎水性的致密膜阻止水汽的进入,对粘接性能造成一定的影响。

### 2.3.5 表面接触角和吸水率

表 6 表面接触角及吸水率

封端率/%	2	4	6	8	10
表面接触角/°	61	63	72	74	80
吸水率/%	3.9	3.3	3.0	2.7	2.0

从表 6 可以看出,随着硅烷封端率的增加,聚氨酯成膜物对水的表面接触角增大,并且吸水率呈下降趋势。这是因为硅烷中的烷氧基在固化过程中有向表面迁移的趋势,同时烷氧基发生水解形成具有很好阻水性能的 Si-O 交联网络,导致对水接触角增大,吸水率下降<sup>[6]</sup>。

### 2.3.6 耐热力学性能

从图 3 可以看出,随着 KH550 封端率的加大,聚氨酯丙烯酸酯树脂成膜物的拉伸强度、断裂伸长率、100%模量、邵氏硬度等各种物理力学性能的保

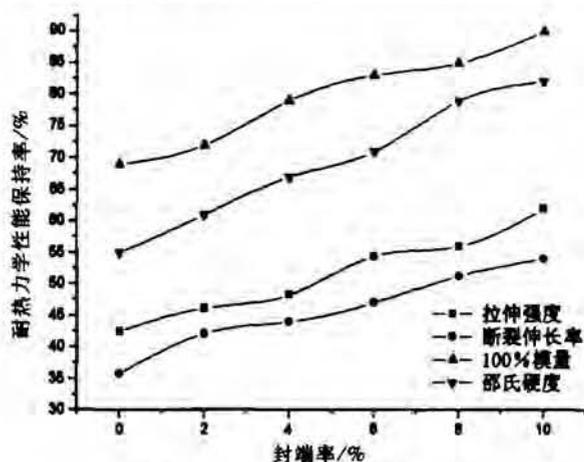


图 3 硅烷封端耐热力学性能保持率

持率均呈上升趋势。这是因为随着聚氨酯丙烯酸酯树脂中 KH550 封端率的增大,树脂在成膜固化过程中能形成更加致密的耐热性好的 Si-O-Si 交联网络,从而提高了树脂的耐热性<sup>[7]</sup>。

### 2.3.7 耐水力学性能

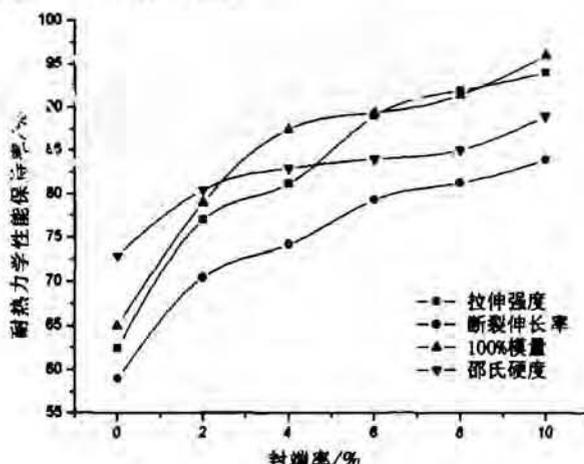


图 4 硅烷封端耐水力学性能保持率

由图 4 可以看出,随着 KH550 封端率的增加,聚氨酯丙烯酸酯树脂成膜物的各种物理力学性能保持率都呈上升趋势。这是因为 SPUA 树脂成膜物中的交联点都是由耐水性较好的硅氧键组成,同时氢键的存在也使其具有较好的耐水性。

## 3 结论

(1)随着硅烷封端率的增大,SPUA 的表干时间减少较多,对水表面接触角增大,吸水率下降;

(2)当硅烷偶联剂用量较少时,SPUA 树脂的粘接强度随硅烷用量的增大而得到提高,但是由于随着封端率的增大树脂粘度增加较多,不利于树脂在被粘接材料上的浸润,从而导致粘接强度的下降。

(3)SPUA 树脂的耐热耐水性较 PUA 树脂改善较多。

参考文献

[1] 冯海波, 卿宁. 聚氨酯互穿网络聚合物研究进展及应用[J]. 皮革化工, 2004, 21(3): 4-9

[2] 胡勤斌, 陈世龙, 聂华英. 单组分硅烷化聚氨酯密封胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(8): 31-34

[3] 修玉英, 贾云龙, 罗钟瑜. 硅烷改性聚氨酯的合成[J]. 化工新型材料, 2005, 33(3): 1-4

[4] 张建安, 杨建军, 吴庆云, 等. 硅烷偶联剂在聚氨酯密封胶中的应用[J]. 化工进展, 2005, 24(3): 260-264

[5] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998, 356-357

[6] 陈精华. 氨基硅油改性聚酯型聚氨酯[J]. 应用化学, 2004, 21(6): 631

[7] 黄应昌, 吕正芸. 弹性密封胶和胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 258-259

Synthesis research of silylated polyurethane acrylates

XIU Yu-ying, WANG Gong-hai, LUO Zhong-yu

(Research Institute of Materials Science, SCUT, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Silylated polyurethane acrylates (SPUA) prepolymer was prepared by using silane coupling agent to substitute isocyanate-ending polyurethane acrylates prepolymer, and synthesized a series of one-component moisture-curing polyurethane acrylates resin in different silane ending ratio. Testing showed that the curing time, adhesive strength, water resistance and heat resistance were all improved greatly.

**Keywords:** silane coupling agent; polyurethane acrylates; elastomer



广东迪美——防腐防霉专家

广东迪美生物技术有限公司, 依托于广东省微生物研究所和广东省微生物菌种保藏与应用重点实验室雄厚的科研技术力量, 应用霉腐微生物防治专家多年的研究成果, 专门从事各类工业材料及其制品的防腐剂、防霉剂、抗藻剂的研究、开发、生产和销售。

防腐防霉高新技术产品

- 水胶保** 能有效抑制各种细菌、霉菌和酵母菌的生长繁殖, 适用于各类水基及乳液型胶粘剂等产品的罐内防腐防霉。添加量为 0.08-0.2%
- 涂料保** 适用于各类水性涂料、乳胶漆、白乳胶、内墙涂料和乳液, 以及含淀粉的胶粘剂和白乳胶等产品的罐内防腐防霉。添加量为 0.08-0.2%
- 纸霉保** 对霉菌有强烈的抑杀作用, 适用于各类粘贴在食品、饮料、酱类、酒类等包装用瓶或罐上的标签纸的防腐。添加量为 0.2%。
- BDH-355** 对霉菌有强烈的抑杀作用, 适用于淀粉含量高的白乳胶、水性胶粘剂, 与防腐剂协同使用, 可增强对水性胶粘剂罐内表层的抑制霉菌作用, 防止水性胶粘剂开盖后反复使用后的霉变。添加量为 0.2-0.5%。
- SA6 灭藻剂** 对细菌、霉菌、藻类具有强烈抑杀作用, 广谱防腐、杀藻、缓蚀, 适用于化工、化肥、化纤、冶金、炼油、油田、中央空调等工业循环冷却水系统。

本公司产品具有高效、广谱、安全、稳定的特点, 符合国家环保标准 GB18582-2001 及 GB18583-2001 的要求, 不含甲醛, 及甲醛释放物。

我公司聘请资深的霉腐微生物防治专家, 可应企业的要求研制各种特殊杀菌剂, 并为企业提供专业的技术咨询和服务。

广东迪美生物技术有限公司  
广东省微生物研究所

地址: 广州市先烈中路 100 号 邮编: 510070  
电话: 020-87668093 传真: 020-87668093  
网址: [Http://www.gddemay.com](http://www.gddemay.com) 联系人: 邱小姐  
E-mail: fmfoy@21cn.com