

可降解原子灰用UPAR的合成与性能研究

刘方方¹,左兆一²,邵志轩²

(1.河北科技大学纺织服装学院,河北石家庄 050018;2.河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘要:以尿素取代部分二元醇,通过熔融聚合法合成了一种环保可降解原子灰用不饱和聚酯酰胺树脂,并对其进行了表征。研究了尿素的不同用量对原子灰力学性能及树脂水解性能的影响。结果表明,适当的尿素用量代替部分二元醇所得原子灰树脂,其综合性能较好且水解性得到提高。

关键词:不饱和聚酯酰胺树脂;尿素;原子灰;水解性能

中图分类号:TQ323.6 文献标志码:A

Synthesis and characterization of degradable UPAR of putty

LIU Fangfang¹, ZUO Zhaoyi², SHAO Zhixuan²

(1. School of Textiles and Garments, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: An environmental degradable unsaturated polyester-amide resin used in putty is synthesized by molten polymerization and the dihydric alcohol is partly replaced by the urea. Its structure is characterized by FT-IR. The effects of the urea's dosage on the mechanical properties of the putty and the hydrolysis property of the resin are studied. The results show that the resin used in putty has preferable combination property and the hydrolysis property is improved when the dihydric alcohol is partly replaced by proper amount of urea.

Key words: unsaturated polyester-amide resin; urea; putty; hydrolysis property

不饱和聚酯树脂以其原料易得、加工工艺简便、实用价值高等优点,在生产和加工工业方面发展极为迅速^[1-7]。然而废弃不饱和聚酯树脂产品降解慢、报废处理困难,较难适应现代环保的要求。

笔者以反丁烯二酸、邻苯二甲酸酐、尿素、二乙二醇、1,2-丙二醇、亚油酸、苯乙烯等为原材料,通过传统的本体熔融聚合法合成一种环保可降解、成本较低的原子灰用不饱和聚酯酰胺树脂。该方法是用尿素取代部分二元醇,在不饱和聚酯树脂中引入酰胺键,从而改善聚合物的力学性能和水解性^[8]。

1 实验部分

1.1 实验原料

反丁烯二酸,邻苯二甲酸酐,尿素,二乙二醇,1,2-丙二醇,亚油酸,苯乙烯等,均为工业级产品。

1.2 实验仪器

QCJ 漆膜冲击试验器,天津市材料试验机厂提供;DHG-9245A 电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪

收稿日期:2012-10-08;修回日期:2012-11-20;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(2010001312)

作者简介:刘方方(1960-),男,河北平山人,教授,主要从事高聚物合成及应用方面的研究。

E-mail:liuff1960@163.com

器有限公司提供;2XZ 旋片式真空泵,JB90-D 电动搅拌器,上海标本模型厂提供;TDGC 调压变压器,上海来鸿电器厂提供;FTS-135 型傅里叶红外光谱仪,美国 BIO-RAD 公司提供。

1.3 不饱和聚酯酰胺树脂的制备

在四口烧瓶中加入邻苯二甲酸酐 0.2 mol、适量丙二醇、乙二醇 0.2 mol、亚油酸 0.14 mol 后,开启电加热套缓慢加热,待固体料熔化后开启搅拌器,升温至 190~200 °C,馏头温度控制在 105 °C 以下,以防止二元醇的损失。反应 3 h 至酸值小于 60 mg KOH/g,降温到 140 °C。加入 0.63 mol 反丁烯二酸、适量尿素,保温反应 1 h,升温至 160 °C 保温反应 1 h。然后将温度升至 190~200 °C 反应,至酸值小于 60 mg KOH/g 后,降温至 120 °C,抽真空约 30 min,至酸值小于 45 mg KOH/g。降温,加入阻聚剂和苯乙烯兑稀,出料备用。本实验中,丙二醇和尿素总物质的量为 0.8 mol。

2 分析测试方法

2.1 酸值测定

按 GB/T 2895—82《不饱和聚酯树脂酸值的测定》方法进行测定。

2.2 FT-IR 表征

将制备的不饱和聚酯酰胺树脂涂覆于 KBr 样片上,采用 FTS-135 型傅里叶红外光谱仪进行傅里叶红外光谱分析。

2.3 原子灰性能测试

将制得的树脂与原子灰填料按一定比例混合,加入适量促进剂(10%异辛酸钴和 10%的 *N,N*-二甲基苯胺,皆为质量分数,下同)、引发剂(过氧化环己酮),混合均匀,制得涂层并测试其性能。

表干时间:按 GB 1728—79(89)《漆膜、腻子膜干燥时间测定法》进行测定。

耐冲击性:按 GB/T 1732—93《漆膜耐冲击测定法》测定涂层的耐冲击性能。本实验采用 0.5 mm 厚的钢板,将混合好的原子灰涂在钢板上,制得涂层,室温下放置 24 h 后打磨至 0.5 mm 厚,使用 QCJ 漆膜冲击试验器测试涂层的抗冲击性。

柔韧性:按 GB/T 1731—93《漆膜柔韧性测定法》测定涂层的柔韧性。本实验采用的是 0.2 mm 厚马口铁,将涂好的马口铁于室温下放置 24 h 后打磨至 0.3 mm 厚,然后使用柔韧性测定器测试其柔韧性。

2.4 树脂水解性能测试

取制得的不饱和聚酯酰胺树脂,加入适量促进剂、引发剂,混合均匀后倒入预先准备好的模具中,室温下交联固化 24 h 后取出,称重并记录试样的质量。然后将交联的试样于室温下隔绝空气浸泡在 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液中,7 h 后取出,烘干称重,计算试样的质量损失率。同一尿素用量下的树脂制备 3 个试样,以其质量损失率的平均值作为该用量时的质量损失率。

$$\text{质量损失率} = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{M-m}{M} \right)_1 + \left(\frac{M-m}{M} \right)_2 + \left(\frac{M-m}{M} \right)_3 \right] \times 100\%。$$

式中: M 为水解前试样的质量, g ; m 为水解 7 h 后试样的质量, g 。

3 结果与讨论

3.1 不饱和聚酯酰胺树脂的 FT-IR 表征

不饱和聚酯酰胺树脂的 IR 谱图如图 1 所示。

由图 1 可知:① 1 727.21 cm^{-1} 处出现的强吸收谱带为 —C=O— 的伸缩振动峰;1 294.63 cm^{-1} 处出现的为 —C—O—C— 的不对称伸缩振动峰,这 2 个峰都是酯的特征峰,说明聚合体系进行了酯化反应;② 3 366.01 cm^{-1} 处是 —N—H— 特征伸缩振动吸收峰;③ 1 604.54 cm^{-1} 处为酰胺羰基的特征峰,1 381.67 cm^{-1} 处是酰胺键的 —C—N— 伸缩振动峰;④ 1 456.08 cm^{-1} 处为 —CH=CH— 平面摇摆振动吸收峰。以上表征结果证明不饱和聚酯酰胺树脂已经形成。

3.2 尿素量对原子灰表干时间的影响

以尿素用量对原子灰表干时间作图,见图 2。

由图 2 可以看出,随着尿素量的增加,涂层的表干时间开始呈缓慢增加趋势,当尿素量超过 0.175 mol

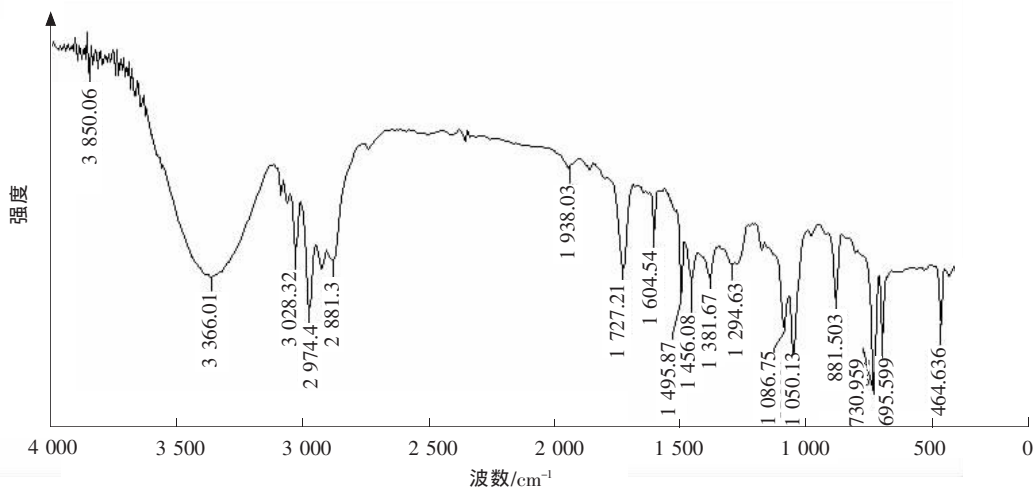


图1 不饱和聚酯酰胺树脂的 IR 谱图

Fig.1 IR spectrum of the unsaturated polyester-amide resin

时,表干时间急剧增加。分析认为在保持醇酸比不变时,尿素的量增加,丙二醇的量则减少,因此树脂中减少了丙二醇支链对酯基的保护,使其亲水性增强;另外,尿素的量增加使分子链中脲键数量增加,极性作用增强,增大分子间作用力,阻碍了预聚体中双键的迁移,影响了分子的运动,两者均使得涂层表干时间延长。

3.3 尿素量对原子灰力学性能的影响

原子灰的抗冲击性及柔韧性是其主要性能,实验中研究了尿素量对原子灰的抗冲击性及柔韧性的影响,并以尿素用量对抗冲击性和柔韧性分别作图,结果如图3、图4所示。

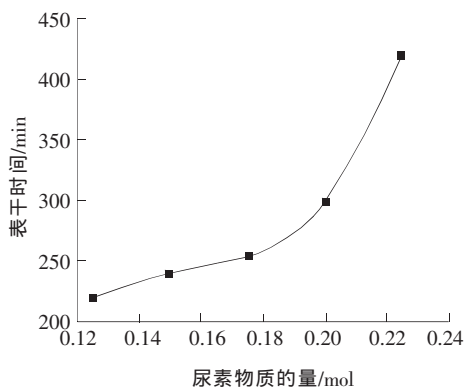


图2 尿素量对原子灰表干时间的影响

Fig.2 Effect of the amount of urea on the tack-free time of putty

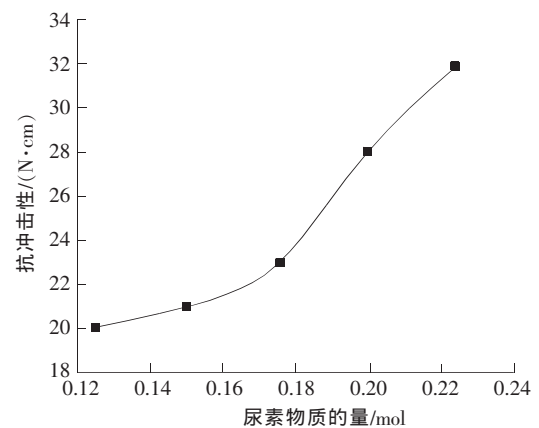


图3 尿素量对原子灰抗冲击性的影响

Fig.3 Effect of the amount of urea on impact resistance of putty

由图3和图4可以看出,随着尿素量的增加,涂层的抗冲击性和柔韧性都呈现增加的趋势。这是由于以尿素取代部分丙二醇后,大分子链中支链减少,柔性增加。引入尿素后在分子中引入强极性的脲键,随着尿素量的增加,分子链中脲键的数量增多,极性作用增强,分子间作用力增大,使得树脂抗冲击性和柔韧性增加。在尿素量超过0.175 mol时涂层抗冲击性明显增加。图4显示,当尿素量增加时,开始柔韧性变化不大,这可能是由于脲键相对较少时对韧性影响较小;但当用量大于0.18 mol时,韧性大幅度提高。同时实验中发现,尿素量太大时,出现涂膜表层已经固化、内部难以实干的现象。这是由于尿素量过多时使得分子间作用力过大,预聚体分子中双键的迁移阻力增大,分子运动困难,双键反应困难。

3.4 尿素量对树脂水解性的影响

降解(水解)液的pH值会影响不饱和聚酯酰胺树脂的水解性能。本实验以1 mol/L的NaOH溶液作

为降解液,将室温交联固化后的试样在室温下浸泡水解 7 h。分别称量水解前后试样的质量,计算同一尿素用量下试样的平均质量损失率作为质量损失率。以尿素物质的量对质量损失率作图,如图 5 所示。

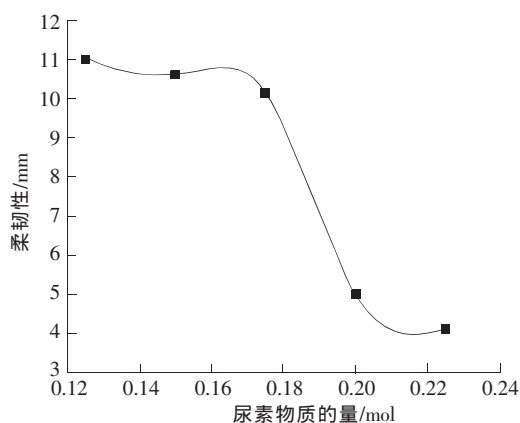


图 4 尿素量对原子灰柔韧性的影响

Fig. 4 Effect of the amount of urea on the flexibility of putty

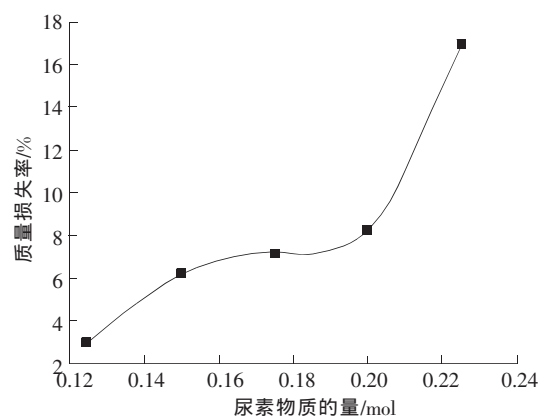


图 5 尿素量对树脂涂层降解性的影响

Fig. 5 Effect of the amount of urea on the hydrolysis of resin

从图 5 可以明显看出,随着尿素加入量的不断增大,树脂的质量损失率不断增大。尿素量增多,在树脂分子链中引入的脲键增多,树脂的亲水性不断增大,分子链的规整性下降,结晶度可能下降,促进了酯键和脲键的水解。即不饱和聚酯酰胺树脂的水解性随着尿素加入量的增大而增强。

4 结 语

1) 以尿素代替部分二元醇合成了一种新型环保可降解的原子灰用不饱和聚酯酰胺树脂。

2) 实验发现,随着尿素量的增加,所配原子灰的耐冲击性和柔韧性都提高,水解性随着尿素量的增加而增强,然而尿素量过多时会造成涂层不易实干。综合考虑尿素量为 0.175 mol 时较佳。由于树脂中富含氮元素并具有好的降解性,所以其废弃物可经粉碎后用作土壤的缓释肥料等,安全环保。

参考文献/References:

- [1] 周菊兴,董永祺. 不饱和聚酯树脂:生产及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
ZHOU Juxing, HUANG Yongqi. Unsaturated Polyester Resin: Production and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 李树朝,刘方方,张娟. 易打磨低收缩的原子灰专用树脂合成[J]. 涂料工业, 2009, 39(8): 63-66.
LI Shuchao, LIU Fangfang, ZHANG Juan. Synthesis of putty resin with easy sanding and low shrinking performance[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(8): 63-66.
- [3] 练园园,冯光柱,廖列文. 不饱和聚酯树脂改性研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(10): 78-80.
LIAN Yuanyuan, FENG Guangzhu, LIAO Liewen. Research advances in modification of unsaturated polyester resin[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(10): 78-80.
- [4] 姚琪,李玲. 不饱和聚酯树脂涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2011, 41(7): 75-79.
YAO Qi, LI Ling. Progress in research unsaturated polyester resin coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(7): 75-79.
- [5] 胡国胜,尚会建,李明,等. 国内醋酸乙烯聚合方法的研究进展[J]. 河北工业科技, 2009, 26(5): 390-392.
HU Guosheng, SHANG Huijian, LI Ming, et al. Research progress of polymerization method of vinylacetate in China[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2009, 26(5): 390-392.
- [6] 康丽娜,尚会建,胡国胜,等. 新型醋酸乙烯聚合引发剂的研究[J]. 河北工业科技, 2010, 27(5): 305-308.
KANG Lina, SHANG Huijian, HU Guosheng, et al. Study on dilauryl peroxide used as initiator for vinylacetate polymerization[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2010, 27(5): 305-308.
- [7] 齐双春,兰丽琴,张彦,等. 近年来阻燃不饱和聚酯树脂的研究进展[J]. 热固性树脂, 2011, 26(2): 55-59.
QI Shuangchun, LAN Liqin, ZHANG Yan, et al. Recent advances in research of flame retardant unsaturated polyester resins[J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(2): 55-59.
- [8] 艾永平,朱丽娟,李小燕,等. 一种新型不饱和聚酯酰胺树脂的合成与表征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2011, 50(3): 74-78.
AI Yongping, ZHU Lijuan, LI Xiaoyan, et al. Synthesis and characterization of a novel unsaturated polyester-amide resin[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2011, 50(3): 74-78.