

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



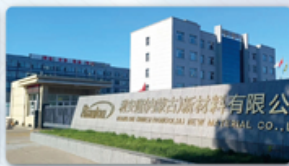
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



聚丙二醇基可剥离双组分聚氨酯 材料的制备及性能

周文涛^{1,2}, 冉可^{1,2}, 康峰华^{1,2}, 何智宇^{1,2}, 李银涛^{1,2*}

(1. 西南科技大学 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以六亚甲基二异氰酸酯和不同数均相对分子质量 (M_n) 聚丙二醇 (PPG) 为原料, 合成了一系列黏度的聚氨酯预聚体, 然后以 1,4-丁二醇为扩链剂, 合成了不同 R 值 [$n(-NCO) : n(-OH)$, 下同] 的可剥离双组分聚氨酯材料。考察了 R 值、PPG 的 M_n 和温度对聚氨酯预聚体黏度的影响。采用 FTIR、DSC、TGA、万能拉伸试验机对可剥离双组分聚氨酯材料进行了表征和测试。结果表明, 聚氨酯预聚体的黏度随着 R 值的增大和温度的升高而降低, 随着 PPG M_n 的增大而增加, 当 $R=3.0$ 时, 由 $M_n=400$ 的 PPG (PPG400) 制备的聚氨酯预聚体黏度为 800 mPa·s。随着 R 值的增大, 可剥离双组分聚氨酯材料软段和硬段的玻璃化转变温度大体上呈增加趋势, 初始分解温度先增大后减小, PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料最大初始热分解温度为 300 °C。随着 R 值的增大, 可剥离双组分聚氨酯材料的剥离强度逐渐增大, 断裂伸长率逐渐下降, 抗拉强度先增大后减小, 其中, PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料的 2 h 最大剥离强度为 202.4 N/m, 表干时间为 10 min, 固化时间为 2 h, 当 $R=1.4$ 时, PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料抗拉强度最大, 为 35.90 MPa, 断裂伸长率为 383.90%。

关键词: 聚氨酯预聚体; R 值; 组合聚醚; 可剥离材料; 玻璃化转变温度; 功能材料

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 08-1763-09

Preparation and properties of polypropylene glycol-based peelable two-component polyurethane materials

ZHOU Wentao^{1,2}, RAN Ke^{1,2}, KANG Fenghua^{1,2}, HE Zhiyu^{1,2}, LI Yintao^{1,2*}

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Environmentally Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: A series of viscous polyurethane prepolymers were synthesized from hexamethylenediisocyanate and polypropylene glycol (PPG) with different number-average relative molecular mass (M_n), and peelable two-component polyurethane materials with different R values [$n(-NCO) : n(-OH)$, the same below] were further prepared using 1,4-butanediol as chain extender. The effects of R value, M_n of PPG and temperature on the viscosity of polyurethane prepolymers were evaluated. The peelable two-component polyurethane materials was characterized and analyzed by FTIR, DSC, TGA and universal tensile testing machine. The results showed that the viscosity of polyurethane prepolymers decreased with the increase of R value and the increase of temperature, and increased with the increase of M_n of PPG. When $R=3.0$, the viscosity of polyurethane prepolymer prepared by PPG with $M_n=400$ (PPG400) was 800 mPa·s. With the increase of R value, the glass transition temperatures of the soft and hard segments of peelable two-component polyurethane materials gradually increased, while the initial decomposition temperature first increased and then decreased. The two-component polyurethane material prepared with PPG400

收稿日期: 2024-09-11; 定用日期: 2024-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240671

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21107088)

作者简介: 周文涛 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 2216716240@qq.com。联系人: 李银涛 (1981—), 男, 副研究员, E-mail: liyintao@swust.edu.cn。

exhibited a maximum initial thermal decomposition temperature of 300 °C. With the increase of R value, the peel strength of the peelable two-component polyurethane materials gradually increased, the elongation at break gradually decreased, while the tensile strength first increased and then decreased. Among them, the PPG400 peelable two-component polyurethane material showed the maximum peel strength of 202.4 N/m for 2 h, the surface drying time of 10 min, and curing time of 2 h. When $R=1.4$, the tensile strength of PPG400 peelable two-component polyurethane material was 35.90 MPa, and the elongation at break was 383.90%.

Key words: polyurethane prepolymers; R value; combined polyethers; peelable materials; glass transition temperature; functional materials

自从核能被开发应用,放射性核素已成为威胁人们健康与安全的潜在风险。目前,去除放射性核素的方法主要有物理去污^[1]、化学去污^[2]、激光去污^[3]、超临界流体去污^[4]、可剥离膜去污^[5]、电化学去污^[6]等。其中,可剥离膜去污率高、成本低、施工便利,不会造成二次污染,成为现在该领域研究的重点。

YANG 等^[7]以聚乙烯醇(PVA)为基体,制备了一种水性可剥离去污材料。使用时,将去污材料喷洒在污染物表面,利用其络合或吸附机制将污染物包裹在其溶液中,最后将固化成膜的去污材料溶液收集处理,达到去污的目的。研究发现,此水性可剥离去污材料具有优异的去污率与力学性能,其对¹³⁷Cs具有良好的吸附性,但其固化时间长、受环境因素影响较大,在温度<0 °C的环境中使用时易结冰,造成材料损坏。HE 等^[8]以丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸为反应单体,制备了一种溶剂型可剥离去污材料,利用有机溶剂的快速挥发做到快速干燥固化,其成膜时间相较于水性可剥离去污材料大大缩短。该材料在低温下仍可以使用,但固化时间受到有机溶剂挥发速率和环境影响,而且挥发的有机溶剂还会对环境以及人体健康产生危害。陈长稳等^[9]制备了一种氯丁橡胶基双组分水性可剥离去污材料,其中,A组分为复合乳液;B组分为破乳剂,当污染物被包裹在A组分中时,将B组分喷洒在其表面,A组分会迅速破乳成膜,从而达到快速固化的目的。然而,上述固化方式^[10]均没有涉及化学反应。

如今,核设施应急去污^[11]对可剥离去污材料的固化时间提出了更高的要求,一般<30 min。双组分聚氨酯^[12-13]为反应型固化材料,具有性能可调、低温耐受力强、黏结强度大等优点。刘晓军^[14]利用聚酯多元醇和芳香族异氰酸酯合成的双组分聚氨酯固化时间约 40 min,预聚体呈浆糊状,较高的黏度(3000~4000 mPa·s)不适宜机械喷涂^[15],这是现在聚氨酯基双组分可剥离去污材料的主要问题。

本文拟以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和聚丙二醇(PPG)为原料,制备一系列低黏度聚氨酯预

聚体,通过 FTIR 和 NMR 探究预聚体结构,考察物料比例对双组分聚氨酯材料热力学性能、剥离强度和力学性能的影响。以期可为剥离聚氨酯材料在放射性去污中的应用提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HDI, 山东嘉颖化工科技有限公司; 聚丙二醇〔PPG, 数均相对分子质量(M_n)分别为 400、1000、3000, 分别记为 PPG400、PPG1000、PPG3000〕、聚醚 310, 山东阡陌化工有限公司; 1,4-丁二醇(BDO)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 德谦 5500 消泡剂, 广州浩良达国际贸易有限公司。以上试剂均为分析纯。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; STA 449 C 型同步热分析仪(TGA)、DSC3500 Siriu 型差示扫描量热仪(DSC), 德国 Netzsch 公司; C45.103 型微机控制电子万能试验机, 美特斯工业系统(中国)有限公司; PL-GPC220 型高温凝胶色谱仪(GPC), 安捷伦公司; AVANCE NEO 400 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR), Bruker 公司;

1.2 制备方法

1.2.1 聚氨酯预聚体的制备

称取 HDI(19.60 g, 0.12 mol)、PPG400(12.50 g, 0.03 mol)、聚醚 310(5.21 g, 0.005 mol); 先将 PPG400 和聚醚 310 在真空干燥箱中进行脱水处理(120 °C, 2 h); 随后, 将 HDI 和脱水处理后的 PPG400 和聚醚 310 加入到通氮气保护的三颈烧瓶中, 升温至 70 °C 反应 2 h; 然后, 降温至 60 °C, 加入预聚体质量 0.1% 的二月桂酸二丁基锡后继续反应 2 h, 当—NCO 含量接近理论值后, 降温得到 PPG400 聚氨酯预聚体的 A 组分, 记为预聚体。

采用制备预聚体同样的方法和步骤, 调整 PPG400、PPG1000、PPG3000 的质量或 HDI 的质量, 具体原料配比见表 1、2、3。制备的聚氨酯预聚体分别记为预聚体 1~预聚体 9, 其合成路线示意图如图 1 所示。

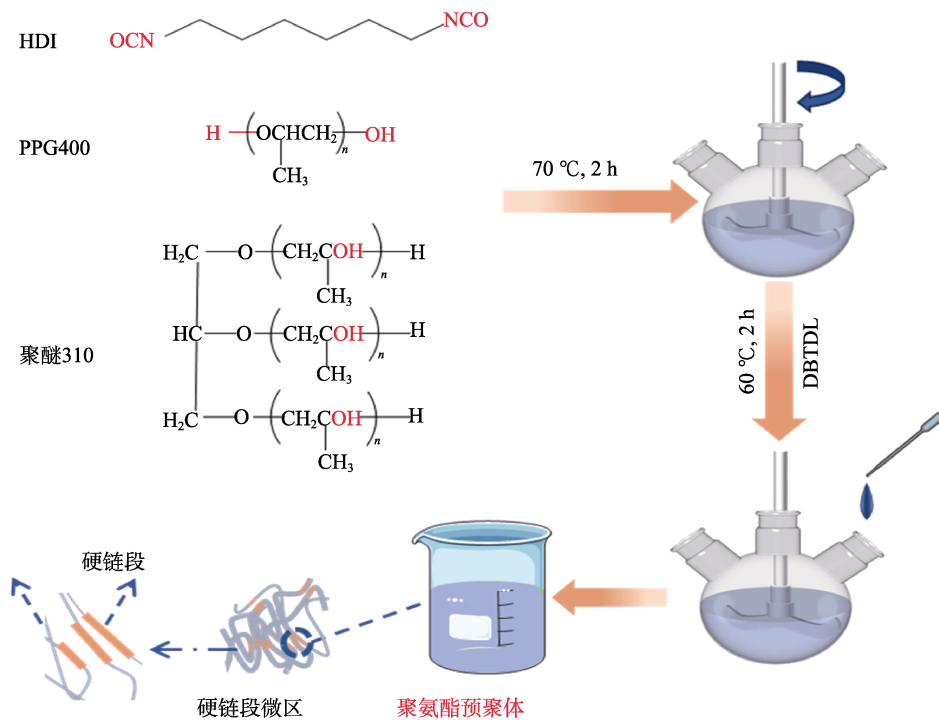


图 1 聚氨酯预聚体的合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis route of polyurethane prepolymers

表 1 PPG400 聚氨酯预聚体反应原料配比

Table 1 Reaction material ratio of PPG400 polyurethane prepolymers

预聚体	R 值	原料/g			—NCO 含量/%
		HDI	PPG400	聚醚 310	
预聚体 1	2.5	16.42	12.50	5.21	14.6
预聚体 2	3.0	19.71	12.50	5.21	17.5
预聚体 3	3.5	23.00	12.50	5.21	20.1

注: $R = n(-NCO)/n(-OH)$; $-NCO$ 含量/% = $(n_1 - n_2) \times M_1 / (m_1 + m_2) \times 100$, 其中: n_1 —NCO 物质的量, mol; n_2 —OH 物质的量, mol; M_1 —NCO 摩尔质量, g/mol; m_1 —异氰酸酯质量, g; m_2 —聚醚的质量, g。下同。

表 2 PPG1000 聚氨酯预聚体反应原料配比

Table 2 Reaction material ratio of PPG1000 polyurethane prepolymers

预聚体	R 值	原料/g			—NCO 含量/%
		HDI	PPG1000	聚醚 310	
预聚体 4	2.5	14.00	26.66	4.44	9.3
预聚体 5	3.0	16.80	26.66	4.44	11.7
预聚体 6	3.5	19.60	26.66	4.44	13.8

表 3 PPG3000 聚氨酯预聚体反应原料配比

Table 3 Reaction material ratio of PPG3000 polyurethane prepolymers

预聚体	R 值	原料/g			—NCO 含量/%
		HDI	PPG3000	聚醚 310	
预聚体 7	2.5	5.25	30.00	1.66	4.27
预聚体 8	3.0	6.31	30.00	1.66	5.53
预聚体 9	3.5	7.36	30.00	1.66	6.73

1.2.2 可剥离双组分聚氨酯材料的制备

将 1,4-丁二醇 (11.26 g, 0.12 mol)、聚醚 310 (20.84 g, 0.02 mol)、二月桂酸二丁基锡 (0.70 g, 0.001 mol) 混合均匀作为 B 组分, 记为组合聚醚。将 5.00 g PPG400 聚氨酯预聚体 (作为 A 组分) 和 2.15 g 组合聚醚加入到烧杯中, 迅速搅拌混合均匀, 室温下浇铸到模具中, 静置消泡、反应固化, 制得了 PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料, 记为 2KPU-1。

采用制备 2KPU-1 同样的方法和步骤, 调整 PPG400 或 PPG1000 聚氨酯预聚体和组合聚醚的物料配比, 具体见表 4、表 5, 制得的可剥离双组分聚氨酯材料记为 2KPU-2~2KPU-10。可剥离双组分聚氨酯材料制备示意图如图 2 所示。

表 4 PPG400 可剥离双组分聚氨酯反应物料配比

Table 4 Reaction material ratio of PPG400 strippable two-component polyurethanes

双组分聚氨酯	R 值	原料/g	
		PPG400 预聚体	组合聚醚
2KPU-1	1.0	5.00	2.15
2KPU-2	1.2	5.00	1.79
2KPU-3	1.4	5.00	1.43
2KPU-4	1.6	5.00	1.07
2KPU-5	2.0	5.00	0.70

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

黏度测定: 室温下使用旋转黏度计测定聚氨酯预聚体的黏度。

表 5 PPG1000 可剥离双组分聚氨酯反应物料配比
Table 5 Reaction material ratio of PPG1000 strippable two-component polyurethanes

双组分聚氨酯	R 值	原料/g	
		PPG1000 预聚体	组合聚醚
2KPU-6	1.0	5.00	1.44
2KPU-7	1.2	5.00	1.20
2KPU-8	1.4	5.00	1.02
2KPU-9	1.6	5.00	0.90
2KPU-10	2.0	5.00	0.70

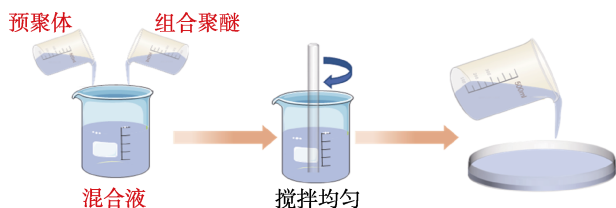


图 2 可剥离聚氨酯材料的合成路线示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis route of peelable polyurethane materials

选择适当的转子与转速，使被测预聚体的黏度处于所选转子转速量程的 30%~80%。每个样品平行测定 3 次，数据取算数平均值。

FTIR 测试：波数范围 4000~500 cm^{-1} ，分辨率

2 cm^{-1} ，扫描次数 32 次。 ^1H NMR 测试：以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂，对预聚体进行 ^1H NMR 表征。GPC 测试：以四氢呋喃为溶剂，配制质量浓度为 4 g/L 的预聚体溶液，使用高温凝胶色谱仪对样品进行测试。DSC 测试：称取 5~10 mg 样品，氮气气氛测试。温度范围 -90~90 $^\circ\text{C}$ ，升温 and 降温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。TGA 测试：称取 5~10 mg 样品，氮气气氛测试温度范围 25~700 $^\circ\text{C}$ ，升温 and 降温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.2 力学性能测试

使用微机控制电子万能试验机测试聚氨酯材料的拉伸强度及断裂伸长率，拉伸速率 100 mm/min，剥离强度的测试按照 GB/T 2790—1995 进行。

2 结果与讨论

2.1 预聚体性能分析

2.1.1 黏度的影响因素

聚氨酯预聚体的合成为 -NCO 与 -OH 的亲核加成反应，随着 R 值的增加，预聚体聚合度不变，但预聚体中游离的 -NCO 的量增加，这些游离的 -NCO 在预聚体中起到小分子活性稀释剂的作用。

聚氨酯预聚体的反应路线如下所示。

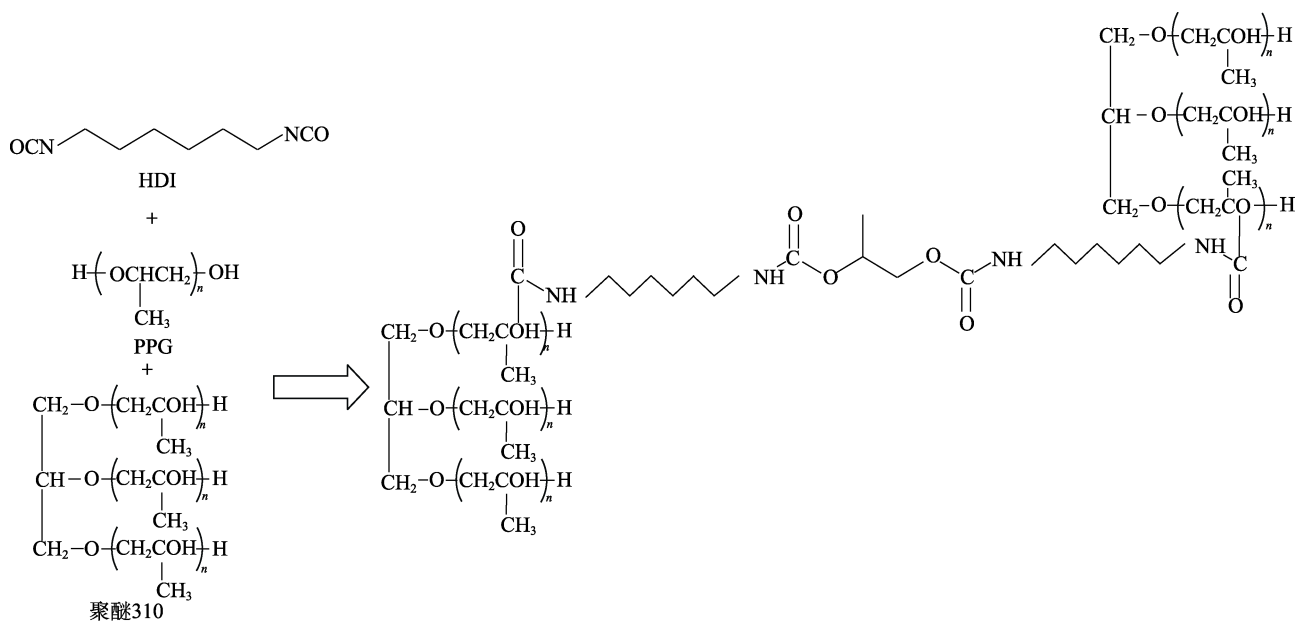


图 3 为 PPG 的 M_n 、环境温度和 R 值对聚氨酯预聚体黏度的影响。

从图 3a 可以看出，由相同 M_n 的 PPG 制备的聚氨酯预聚体，随着 R 值的增加，聚氨酯预聚体的黏度逐渐下降；在 R 值相同的情况下，随着 M_n 的增加，聚氨酯预聚体的黏度增加，当 $R=3.0$ 时，PPG400 制备的预聚体 2 的黏度为 800 mPa·s，PPG1000 制备的预聚体 5 的黏度为 1083 mPa·s。对于机械喷涂来说，如果黏度 > 1000 mPa·s，可能导致喷涂困难和不

均匀。因此，黏度的降低有利于机械喷涂。HDI 是一种不稳定的物质，在空气中容易与水分发生反应导致预聚体“变质”，从而影响后续聚氨酯材料的性能。因此，选用预聚体黏度和 M_n 适中的预聚体来进行后续可剥离聚氨酯材料的合成是有必要的。当 $R=3.5$ 时，PPG400、PPG1000 和 PPG3000 制备的聚氨酯预聚体的黏度分别为 291、420 和 1360 mPa·s，因此，后续选用 PPG400 和 PPG1000 制备的 $R=3.0$ 的聚氨酯预聚体进行后续实验。

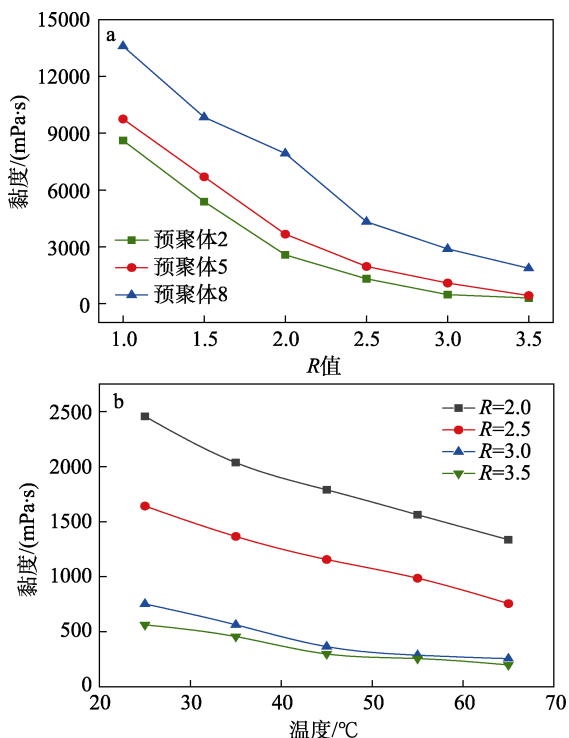


图 3 PPG 的 M_n 、 R 值和温度对聚氨酯预聚体黏度的影响
Fig. 3 Effect of M_n of PPG, R value and temperature on viscosity of polyurethane prepolymers

从图 3b 可以看出, 当 R 值相同时, 随着温度的增加, 由 PPG400 制备的聚氨酯预聚体的黏度逐渐降低。为将预聚体黏度控制在适宜喷涂黏度, 因此, 60 °C 左右较为适宜。

2.1.2 FTIR 及 ^1H NMR 分析

图 4 为预聚体 2 的 FTIR 及 ^1H NMR 谱图。

从图 4a 可以看出, 3420 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰; 1106 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动吸收峰^[16]。预聚体 2 在 2275 cm^{-1} 处出现 $-\text{NCO}$ 较强的特征峰^[17], 表明其中有大量未反应的 HDI, 且 3353 cm^{-1} 处出现 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1718 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰^[18], 表明预聚体成功合成。

从图 4b 可以看出, 预聚体 2 显示出许多新的特征峰, 表明反应后分子链结构发生了新的变化, 其在 $\delta=7.26$ 处为溶剂峰, $\delta=4.83$ 处出现 $-\text{NH}_2$ 的质子峰, $\delta=8.20$ 处的单峰可能是测试过程中 HDI 与水反应生成的脲 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) 中 NH 质子峰, $\delta=6.28$ 可能是羰基邻位的质子峰, 这些峰的出现表明氨基甲酸酯的成功合成。

2.1.3 预聚体 GPC 分析

图 5 为预聚体 2 及预聚体 5 的 GPC 谱图。表 6 为预聚体 2 及预聚体 5 的相对分子质量分布结果。

从图 5 和表 6 可以看出, 聚氨酯预聚体的 M_n 随着 PPG M_n 的增大而增大。当 PPG 的 M_n 从 400 增至 1000 时, 预聚体的 M_n 从 2128 增至 2784。

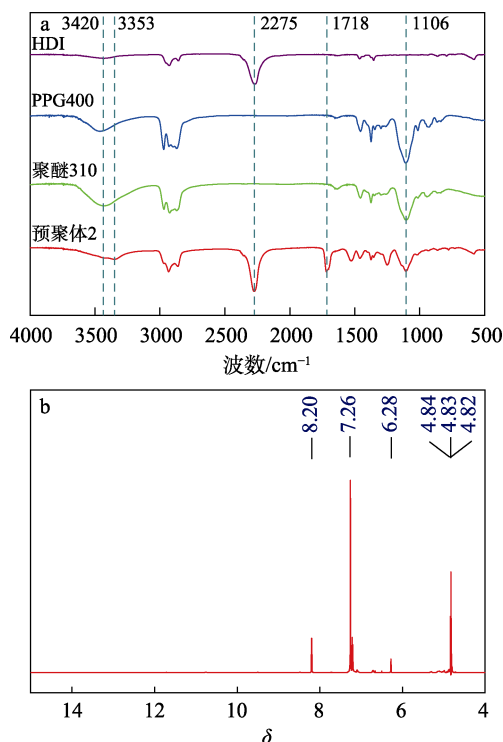


图 4 预聚体 2 的 FTIR (a) 及 ^1H NMR 谱图 (b)
Fig. 4 FTIR (a) and ^1H NMR (b) spectra of prepolymer 2

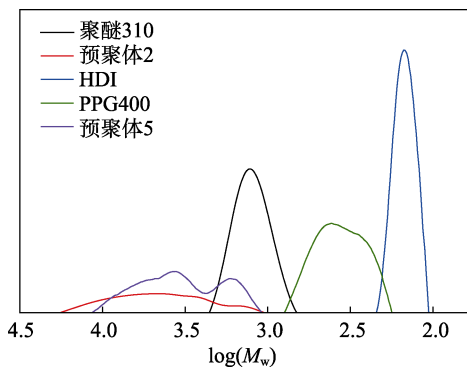


图 5 预聚体 2 及预聚体 5 的 GPC 谱图
Fig. 5 GPC spectra of prepolymer 2 and prepolymer 5

表 6 预聚体的相对分子质量分布
Table 6 Relative molecular mass distribution of prepolymers

预聚体	相对分子质量			
	M_p	M_n	M_w	M_v
预聚体 2	3044	2128	3154	2930
预聚体 5	3624	2784	4595	4231

注: M_p 为最高相对分子质量; M_w 为重均相对分子质量; M_v 为黏均相对分子质量。下同。

2.2 可剥离双组分聚氨酯性能分析

2.2.1 FTIR 分析

图 6 为 PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料的 FTIR 谱图。

从图 6 可以看出, 3432 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰; 3353 cm^{-1} 处出现 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰; 1106 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动吸收峰。

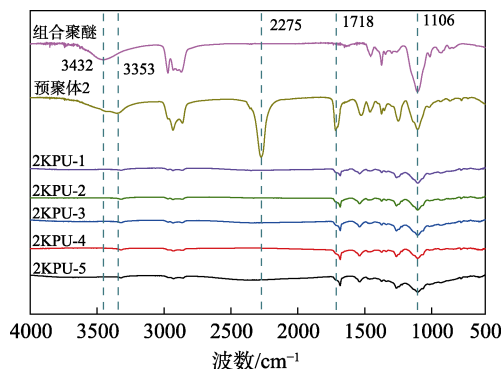


图 6 PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectra of PPG400 peelable two-component polyurethane materials

预聚体 2 在 2275 cm^{-1} 处有较强的吸收峰，为 N—C—O 的伸缩振动，1718 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰。PPG400 可剥离聚氨酯材料中 2275 cm^{-1} 处的 N—C—O 伸缩振动峰几乎完全消失，表明预聚 2 体中 N—C—O 基团几乎完全反应，固化完成，证实成功制备了可剥离双组分聚氨酯材料。

2.2.2 DSC 分析

聚氨酯材料是由软段和硬段组成的嵌段共聚物，通过 DSC 测试可以得到硬段和软段各自的玻璃化转变温度 (T_g)。图 7 为 PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料 (2KPU-1~2KPU-5)、PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料 (2KPU-6~2KPU-10) 的 DCS 曲线。

从图 7a 可以看出，随着 R 值的增加，PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料软段的 T_g 从 2KPU-1 的 -37.86 $^{\circ}\text{C}$ 增至 2KPU-5 的 -21.85 $^{\circ}\text{C}$ ；硬段的 T_g 从 2KPU-1 的 41.85 $^{\circ}\text{C}$ 增至 2KPU-5 的 44.53 $^{\circ}\text{C}$ 。

从图 7b 的可以看出，随着 R 值的增加，PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料软段的 T_g 从 2KPU-6 的 -45.96 $^{\circ}\text{C}$ 增至 2KPU-10 的 -42.93 $^{\circ}\text{C}$ ；硬段的 T_g 从 2KPU-6 的 46.32 $^{\circ}\text{C}$ 增至 2KPU-10 的 50.16 $^{\circ}\text{C}$ 。

上述现象的原因可能是，随着预聚体固化和 R 值的增大，聚氨酯材料的软段含量减少，硬段含量增加，刚性结构增多，链段柔顺性下降，导致 T_g 升高。

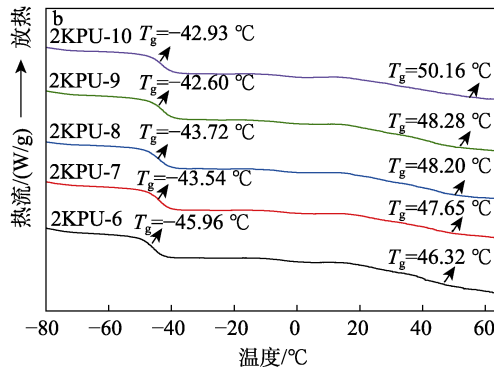
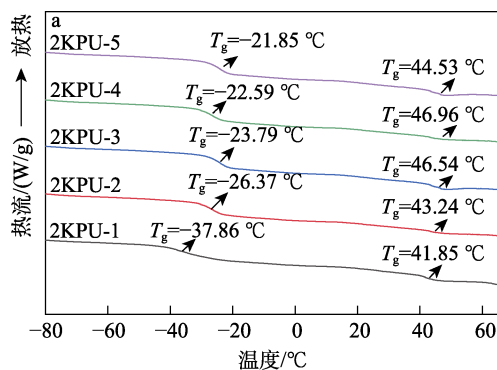


图 7 PPG400 (a) 及 PPG1000 (b) 可剥离双组分聚氨酯材料的 DCS 曲线

Fig. 7 DCS curves of PPG400 (a) and PPG1000 (b) peelable two-component polyurethane materials

在 R 值相同的条件下，从图 7a、b 可以看出，随着 PPG M_n 的增加，软段的 T_g 下降，这是由于，随着软段多元醇 M_n 的增加，软段比例增大，链段柔顺性增加，导致 T_g 降低。PPG400 和 PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料都具有较低的 T_g ，表明其在低温下具有较好的柔韧性和应用性能。

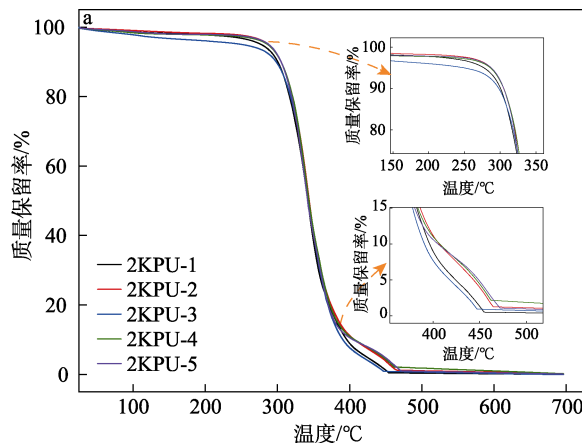
2.2.3 TGA 分析

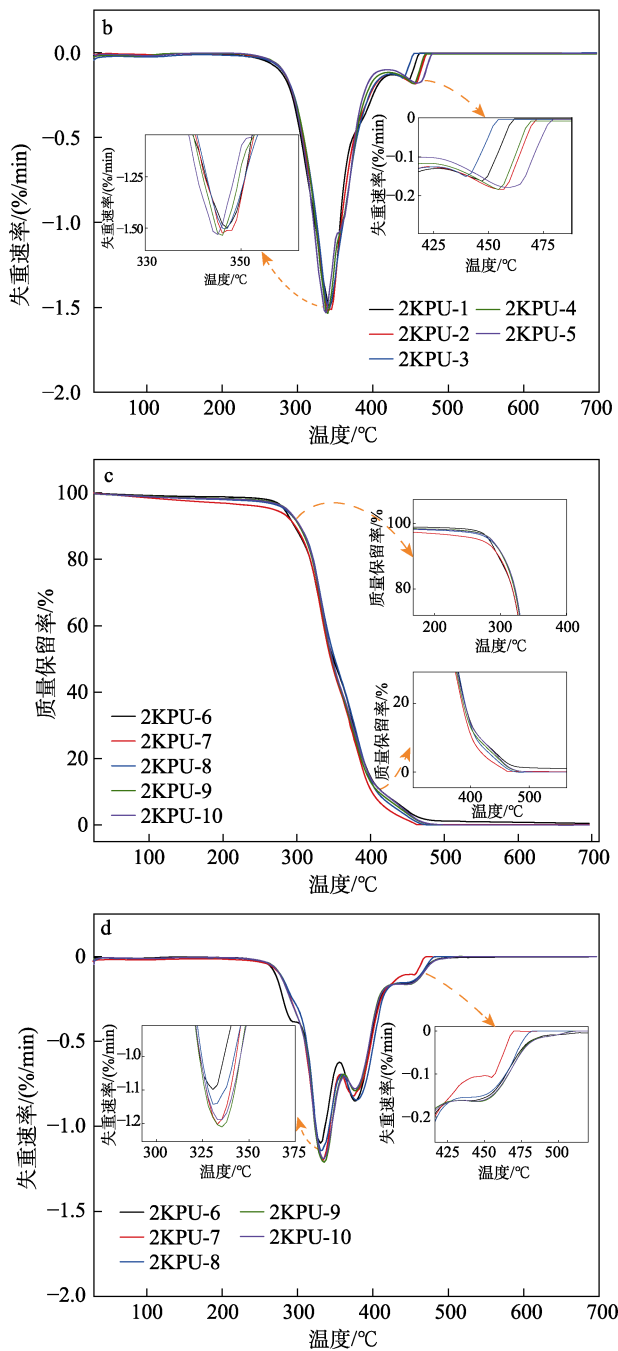
图 8 为 PPG400 及 PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料的 TGA 测试结果。

从图 8a、c 可以看出，可剥离双组分聚氨酯材料呈两阶段分解，最初的分解阶段在 180~380 $^{\circ}\text{C}$ ，可能是由于水分的损失和硬段的解体，2KPU-5 最大初始热分解温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ ，2KPU-10 最大初始分解温度为 295 $^{\circ}\text{C}$ ；第二分解阶段在 380~470 $^{\circ}\text{C}$ ，可能是有由于软段聚醚的分解。

最终分解温度达到 475 $^{\circ}\text{C}$ ，质量损失接近 100%。从图 8b、d 可以看出，可剥离双组分聚氨酯材料在约 350 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大分解速率。

从图 8 还可以看出，不同 R 值制备的可剥离双组分聚氨酯材料具有相似的热失重过程，TGA 和 DTG 曲线基本重合，热失重 50% 的热分解温度均在 342~350 $^{\circ}\text{C}$ ，表明在测试范围内，R 值对制备的可剥离双组分聚氨酯材料的热分解过程影响较小。





a、c—TGA 曲线; b、d—DTG 曲线

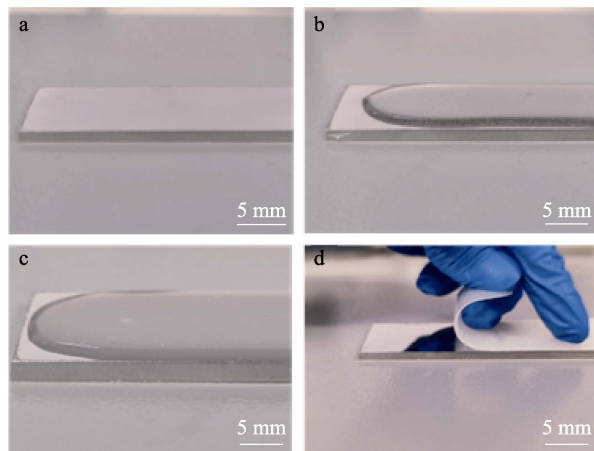
图 8 PPG400 (a、b) 及 PPG1000 (c、d) 可剥离双组分聚氨酯材料的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 8 TGA and DTG curves of PPG400 (a, b) and PPG1000 (c, d) peelable two-component polyurethane materials

但材料的初始分解温度随着 R 值的增加先增大后减小, 这可能是由于 R 值的增加, 过量 $-NCO$ 与脲键生成缩二脲的数量增多, 硬段交联程度增大, 提高了聚氨酯材料的热稳定性; 然而, 当 R 值过大时, 体系内残余 $-NCO$ 数量增多, 聚氨酯材料相对分子质量减小, 导致起始分解温度降低。且聚氨酯材料的起始分解温度随 PPG M_n 的增加而降低, 这也是由软段结构的增加导致硬段含量降低造成的。

2.2.4 固化时间和剥离强度分析

图 9 为 2KPU-3 的固化剥离过程实物图。



a—0 s; b—45 s; c—5 min; d—2 h

图 9 2KPU-3 的固化剥离过程实物图

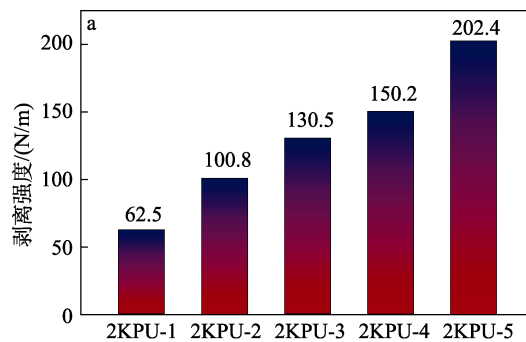
Fig. 9 Physical diagrams of 2KPU-3 during curing and peeling process

从图 9 可以看出, 以镜面钢为基材进行固化剥离, 聚氨酯材料在 45 s 时发生初凝, 内部有许多微小气泡 (图 9b), 气泡产生的原因可能是 A 组分和 B 组分在混合过程中产生的微小物理气泡, 或与基材上残留的水气发生反应而成; 5 min 时, 材料表面趋于光滑, 材料不再流动, 表干完成 (图 9c); 2 h 时, 材料可剥离且剥离后基材表面无残留 (图 9d), 材料固化时间为 2 h, 证实其具有快速固化且完整剥离的能力。

图 10 为 PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料在 2 和 18 h 的剥离强度。

从图 10 可以看出, 随着 R 值的增加, PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料的剥离强度逐渐提高。这是因为, 在实际操作中, 预聚体组分中的 $-NCO$ 会由于与空气中的水分反应、自身聚合以及发生其他副反应等因素造成 $-NCO$ 的损失, 导致聚氨酯材料内聚力小、剥离强度低、黏结强度不够^[19]。

随着 PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料的 R 值的增加, 体系中过量的 $-NCO$ 弥补了发生副反应造成的损失, 聚氨酯材料固化更完全, 且多余的 $-NCO$ 可以与基材表面发生反应, 从而提高黏结力, 提升材料的剥离强度。



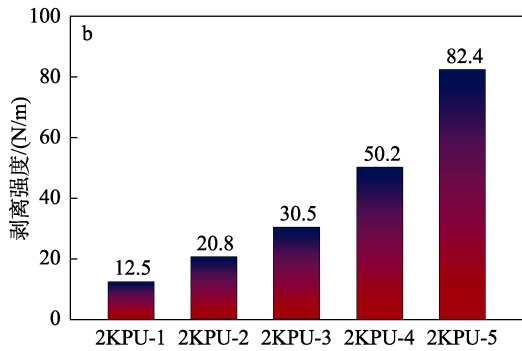


图 10 PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料在 2 h (a) 和 18 h (b) 的剥离强度

Fig. 10 Peel strength of PPG400 peelable two-component polyurethane materials at 2 h (a) and 18 h (b)

从图 10 还可以看出,随着时间的延长,聚氨酯材料的剥离强度逐渐降低。这可能是由于,多余游离的-NCO 与基材表面发生化学反应,产生氢键作用,增强了分子内力,增大了结合力,导致剥离强度的上升,但时间的进一步延长,这种结合力慢慢消失,最终导致剥离强度随时间延长而下降,其中 2KPU-5 的 2 h 剥离强度最大,为 202.4 N/m,其 18 h 剥离强度最大,为 82.4 N/m。

表 7 为 2KPU-5 和部分文献报道的聚氨酯材料的性能对比。

表 7 2KPU-5 和部分文献报道的聚氨酯材料的性能对比
Table 7 Properties comparison of 2KPU-5 and some polyurethane materials reported in literatures

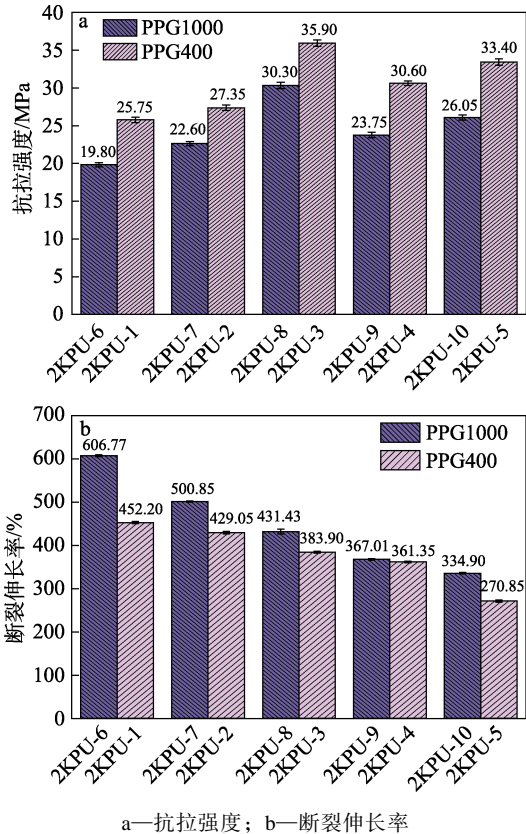
聚氨酯材料	固化性质		剥离强度/ (N/m)	参考文献
	表干时间/ min	固化时间/ h		
MDI-PC	45	72	60	[14]
MDI-PPG	40	48	260	[20]
TDI-PTMG	15	6	80	[21]
MDI-蓖麻油(CO)	30	24	200	[22]
2KPU-5	10	2	202.4	本文

从表 7 可以看出,2KPU-5 与其他聚氨酯材料相比,在保持较快的表干时间与固化时间的同时,仍保持较高的剥离强度。

2.2.5 力学性能分析

图 11 为 PPG400 及 PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料的力学性能。

从图 11 可以看出,随着 R 值的增大,PPG400、PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料的抗拉强度先增加后减小(图 11a),而断裂伸长率减小(图 11b)。这是因为,随着 R 值(1.0~1.4)的增大,体系内刚性结构增多,分子链中的极性基团增加,极性基团可以形成大量的氢键结构,加深了氢键化程度,提高了体系的内聚能,提高了链段间的作用力,导致断裂伸长率减小,抗拉强度增大。



a—抗拉强度; b—断裂伸长率

图 11 PPG400 及 PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料的力学性能

Fig. 11 Mechanical properties of PPG400 and PPG1000 peelable two-component polyurethane materials

但随着 R 值(1.4~2.0)的进一步增大,软硬链段的微相分离程度增大,导致抗拉强度下降。从图 11 还可以看出,在 R 值相同时,PPG400 可剥离双组分聚氨酯材料的抗拉强度较大,而 PPG1000 可剥离双组分聚氨酯材料的断裂伸长率较高。这是因为,随着 PPG M_n 的增加,制备的聚氨酯材料软段结构延长,降低了硬段含量,减少了刚性基团,从而导致分子链段柔性增大,断裂伸长率增大,抗拉强度降低,其中,当 $R=1.4$ 时,2KPU-3 抗拉强度为 35.90 MPa,断裂伸长率为 383.90%; 2KPU-8 抗拉强度为 30.30 MPa,断裂伸长率为 431.43%。

3 结论

采用 HDI 与 PPG 为原料合成了一系列黏度的聚氨酯预聚体,采用 1,4-丁二醇为扩链剂,合成了不同 R 值的可剥离双组分聚氨酯材料。

(1) 聚氨酯预聚体的黏度随 R 值的增大而降低,随着 PPG M_n 的增加而增大。当 $R=3.0$ 时,PPG400 制备的预聚体 2 的黏度为 800 mPa·s, M_n 为 2128; PPG1000 制备的预聚体 5 的黏度为 1083 mPa·s, M_n 为 2784。

(2) 随着 R 值的增大,可剥离双组分聚氨酯材

料软段和硬段的 T_g 大体上逐渐增加, 初始分解温度先增大后减小。2KPU-5 最大初始热分解温度为 300 °C, 2KPU-10 最大初始分解温度为 295 °C。

(3) 可剥离双组分聚氨酯材料的剥离强度随着 R 值的增大而逐渐增大, 但随时间延长而逐渐下降。2KPU-5 的 2 h 剥离强度最大, 为 202.4 N/m, 其 18 h 剥离强度最大, 为 82.4 N/m; 2KPU-3 表干时间为 5 min, 固化时间为 2 h。

(4) 随着 R 值的增加, 可剥离双组分聚氨酯材料的断裂伸长率逐渐下降, 抗拉强度先增大后减小。当 $R=1.4$ 时, 2KPU-3 抗拉强度为 35.90 MPa, 断裂伸长率为 383.90%; 2KPU-8 抗拉强度为 30.30 MPa, 断裂伸长率为 431.43%。

本文制备的可剥离双组分聚氨酯材料可以作为去污功能材料, 用于放射性表面去污领域。

参考文献:

- ÇETIN Y, ACIR A. Simulating the erosion modelling of pipes used in nuclear power plants in terms of physical decontamination[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2022, 150: 104284.
- EUN H C, PARK S Y, CHOI W K, *et al.* A waste-minimized chemical decontamination process for the decontamination of a nuclear reactor coolant system[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 326(1): 665-674.
- WANG Q, WANG F S, CAI C, *et al.* Laser decontamination for radioactive contaminated metal surface: A review[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2023, 55(1): 12-24.
- SUNG J, KIM J, LEE Y, *et al.* Decontamination of uranium-contaminated waste oil using supercritical fluid and nitric acid[J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2011, 146(1/2/3): 163-166.
- WANG J, LIU G Q, ZHAO L, *et al.* Research on nuclear emergency decontamination technology based on strippable coating[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 322(2): 1049-1054.
- LU C, TANG Q F, CHEN M, *et al.* Study on ultrasonic electrochemical decontamination[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 316(1): 1-7.
- YANG H M, YOON I H, LEE Y S, *et al.* Poly(vinyl alcohol)-borax complex-based spray coating for the decontamination of radioactive Cs from wide-area surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126299.
- HE Z Y, LI Y T, XIAO Z Q, *et al.* Synthesis and preparation of (acrylic copolymer) ternary system peelable sealing decontamination material[J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(7): 1556.
- CHEN C W (陈长稳), LIU F (刘峰), HE Z Y (何智宇), *et al.* Two-component fast-curing peelable radioactive detergent performance control and curing mechanism[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2024, 52(1): 137-141.
- MAKHDOOM S N, CAMPBELL K M, CARVALHO R M, *et al.* Effects of curing modes on depth of cure and microtensile bond strength of bulk fill composites to dentin[J]. *Journal of Applied Oral Science*, 2020, 28: e20190753.
- PAN X, LIU X Y, XU X R, *et al.* The synthesis, characterization and decontamination of surface radioactive contamination of ethyl cellulose/polyacrylate strippable detergent at low temperature[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 640: 128463.
- WANG X Y, YU T L, WU Y X, *et al.* Study on mechanical properties of two-component polyurethane based on multi-scale molecular simulation[J]. *Materials (Basel)*, 2023, 16(3): 1006.
- ZHANG B, WANG B L, ZHONG Y H, *et al.* Experimental study on reducing the heat of curing reaction of polyurethane polymer grouting material[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2021, 2021: 1-10.
- LIU X J (刘晓军). Synthesis and research of two-component solvent-free polyurethane adhesive for flexible packaging[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学), 2018.
- CHEN P, LIU D, WANG X W, *et al.* Rapid determination of viscosity and viscosity index of lube base oil based on near-infrared spectroscopy and new transformation formula[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 287: 122079.
- MA Y B, LYU S S, YAO X R, *et al.* Preparation of isocyanate microcapsules as a high-performance adhesive for PLA/WF[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 260: 120483.
- MA M L (马明兰), MA X Y (马兴元). Preparation and molecular regulation of two-component low-viscosity microcellular polyurethane elastomer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(3): 613-622.
- VIJAYAN J G, CHANDRASHEKAR A, AG J, *et al.* Polyurethane and its composites derived from bio-sources: Synthesis, characterization and adsorption studies[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2022, 30: 1-18.
- WANG Y Q (王宇奇), JIANG P P (蒋平平), ZHANG P B (张萍波), *et al.* Synthesis and properties of soybean oil-oleic acid polyol modified polyurethane adhesives[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(6): 685-690.
- WANG Y (汪阳). Synthesis of solvent-free two-component polyurethane adhesive for flexible packaging[D]. Qingdao: Ocean University of China (中国海洋大学), 2014.
- XIE Y Z (谢一泽). Preparation and properties of two-component polyurethane repair adhesive[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- WANG M H (王明航). Preparation and properties of solvent-free two-component polyurethane adhesive[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.
- VASILEIOU A A, PAPAGEORGIOU G Z, KONTOPOULOU M, *et al.* Covalently bonded poly(ethylene succinate)/SiO₂ nanocomposites prepared by *in situ* polymerization[J]. *Polymer*, 2013, 54(3): 1018-1032.
- LUO W Q (罗文倩), HE L Q (何丽秋), LI J H (黎京鸿), *et al.* Preparation of flake Ca-Mg composite carbonate by ultrasonic assisted method and its effect on the properties of PBAT composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2024, 42(1): 323-335.
- ITO K, SAITO Y, YAMAMOTO T, *et al.* Correlation study between oxygen permeability and free volume of ethylene-vinyl alcohol copolymer through positronium lifetime measurement[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(18): 6153-6155.
- ZHANG T W (张田伟), LIANG J X (梁嘉欣), YUE S S (岳双双), *et al.* Preparation and characterization of biodegradable poly(propylene carbonate-co-phthalate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2023, 54(8): 1144-1154.
- SHOREY R, MEKONNEN T Z. Sustainable paper coating with enhanced barrier properties based on esterified lignin and PBAT blend[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 472-484.

(上接第 1762 页)