

不同原料对合成 PUR 弹性体性能的影响

张慧波^{1,2} 杨绪杰¹ 孙向东² 张永春² 李 伟²

(1. 南京理工大学, 南京 210094; 2. 宁波职业技术学院, 宁波 315800)

摘要 采用相同官能度、不同分子量的聚醚多元醇和甲苯二异氰酸酯(TDI)及扩链剂反应合成了系列聚氨酯(PUR)弹性体,同时对所合成的 PUR 弹性体进行了表征。结果表明,聚醚多元醇的相对分子质量对 PUR 弹性体的性能有较大影响,相对分子质量越大,柔性链段含量就越多,弹性体的拉伸强度、断裂强度和硬度就减小,断裂伸长率则相对提高。同时也进一步证明了软硬链段之间的均匀分布和较强的相互作用更有利于弹性体力学性能的提高。

关键词 聚氨酯弹性体 合成 预聚体 聚合反应 微相分离

聚氨酯(PUR)弹性体是具有较高强度、韧性、耐溶剂性、耐磨耗和耐化学药品性^[1~5]的高分子材料,其综合性能是其它很多商品化橡胶和塑料所不具备的,因此被广泛应用于国民经济的许多领域。

PUR 弹性体因所用原料不同,其聚集态结构也有差异^[6~9],通常硬段因分子间较强的氢键力聚集在一起形成硬段岛区而分散在软段相中^[10,11],并起着物理交联点的作用,从而使 PUR 分子中的软段也易聚集在一起,形成软段微区。PUR 弹性体中硬段相在软段相中分布的均匀性、软硬段的化学结构、原料的种类、合成方法及反应条件等因素都会影响到 PUR 的相结构和力学性能。

为研究 PUR 弹性体软硬段的化学结构对其性能的影响规律,开辟 PUR 弹性体更为广阔的应用空间,笔者在保持 PUR 弹性体硬段含量不变的情况下,利用不同分子质量的聚醚与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应合成了 PUR 弹性体,研究了不同分子质量的聚醚对 PUR 弹性体性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

TDI: 2,4/2,6-异构体质量比 80/20,工业品,日本三井武田化学株式会社;

聚醚: 3010, $M_n = 1\ 000$,工业品,浙江太平洋化学有限公司;

聚醚: 分别为 N-303、N-306、N-307、N-330, M_n 分别为 300、600、700、3 000,江苏钟山化工有限公司;

1,4-丁二醇(BDO): 分析纯,中国医药上海化学试剂公司。

1.2 仪器、设备

微机控制电子万能试验机: WDN-20 型,深圳

凯强利机械有限公司;

硬度计: LY-A 型,上海六菱仪器厂;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: WQF-510 型,北京瑞利分析仪器公司;

热分析仪: TAS-100 型,日本 Rigaeu 公司;

生物显微镜: XS-212 型,南京江南光电(集团)股份有限公司。

1.3 试样制备

按硬段质量分数为 38% 计算各种物料的用量,分别将不同分子质量的聚醚加入 500 mL 装有温度计和搅拌器的 4 口烧瓶中,在 100~110℃ 下真空脱水 1 h,然后降温至 80℃。再加入定量的 TDI,缓慢升温至 80℃ 并保温反应 1 h 后,加入扩链剂 BDO,快速搅拌并控制反应温度不超过 90℃,10 min 后把反应物倒入 80~100℃ 涂有脱膜剂的模具中,在 120℃ 固化 4 h,制得标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528-1998 测试,试样尺寸 100 mm × 10 mm × 1 mm,拉伸速率为 100 mm/min,测试温度为 25℃,相对湿度为 65%~85%;

邵 A 硬度按 GB/T 531-1992 测试,试样尺寸 40 mm × 40 mm × 5 mm;

FTIR 分析: KBr 涂膜,分辨率为 2 cm^{-1} ,40 次扫描。

2 结果与讨论

2.1 PUR 弹性体的 FTIR 谱图

图 1 为由不同聚醚合成的 PUR 弹性体的 FTIR 谱图。由图 1 可知,5 条谱线所表现的特点基本一致,5 种 PUR 弹性体在 3 461 cm^{-1} 处都有端羟基的

特征吸收峰出现,但均不是很明显;在 1735 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 处有酯基的特征吸收峰;在 2900 cm^{-1} 附近和 $1300\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 区域有明显的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和变形振动的吸收峰。此外,聚醚的 $-\text{OH}$ 基团在 3600 cm^{-1} 处应有特征吸收峰,而由图1可以看出,5条谱线在 3600 cm^{-1} 附近却不存在吸收峰,而在 1720 cm^{-1} 附近存在氨基甲酸酯基团的特征吸收峰,在 1100 cm^{-1} 处有强的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动特征吸收峰,这说明聚醚与TDI参与了反应。但在 2270 cm^{-1} 附近存在的一 NCO 基团吸收峰也说明了每种PUR弹性体的合成过程中都有部分TDI没有参与反应。以上这些相同现象说明同一系列原料即使分子质量不同,所形成的红外峰形特征也不会有太大的变化。

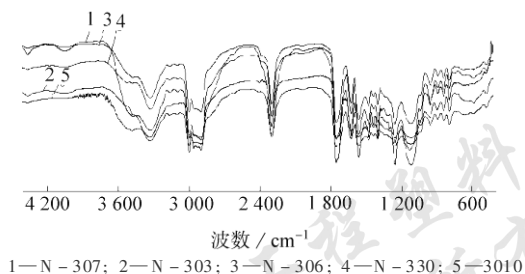


图1 不同聚醚制备的PUR弹性体的FTIR谱图

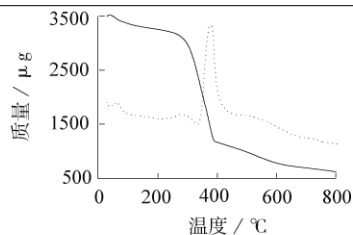
2.2 PUR弹性体的热性能

图2示出PUR弹性体的TG曲线和DTA曲线。由图2可知,不同聚醚合成的PUR弹性体的TG、DTA曲线差别不大,PUR的起始热分解温度最低也能达到 290°C ;最大热失重速率的温度为 380°C ,这比一般弹性体要高,说明所合成弹性体的热稳定性较好。

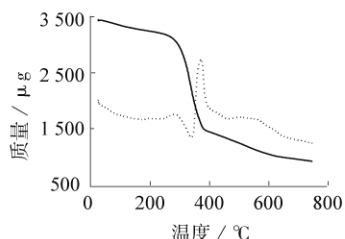
2.3 PUR弹性体的微相形态

PUR弹性体内部的微相形态是其性能的直接影响因素,采用显微技术可以直观地表征其微相形态,提供微相分离程度、软硬段富集区的存在形式、分布等微观信息。

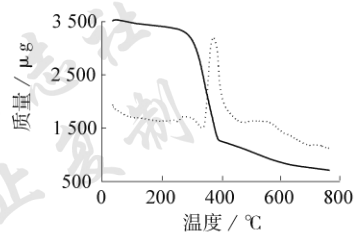
图3示出PUR弹性体的显微镜照片。由图3可以清楚地看到,PUR弹性体均发生了微相分离,分离成为软段富集区和硬段富集区的两相结构,同时在软段富集区中分散着硬段,而在硬段富集区中也有软段。图3b、图3c形成了一种包容结构,硬段形成网络,包容着软段富集区,可以看出相分离程度较大;图3a、图3d、图3e表明,在大量软段富集区中,分散着少量硬段,形成了明显的包容结构。造成这种情况的原因是由于软段分子质量不同所致。



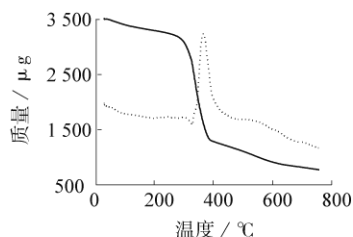
(a)



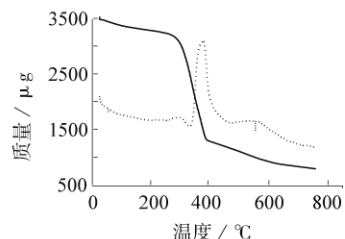
(b)



(c)



(d)



(e)

实线—TG曲线;虚线—DTA曲线

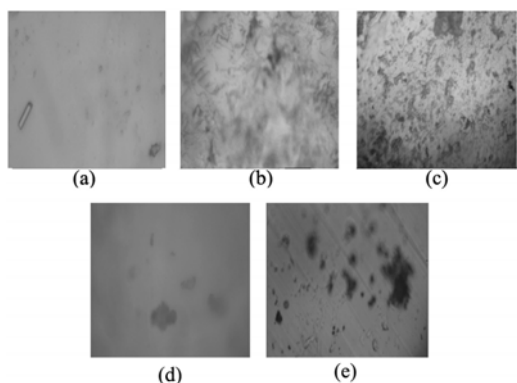
a—N-307; b—N-303; c—N-306; d—N-330; e—3010

图2 不同聚醚制备的PUR弹性体的TG曲线和DTA曲线

PUR弹性体内部的微相形态与力学性能测试结果相一致,即聚醚分子质量越小,聚合反应就越完全,相分离程度就越大,微区尺寸减小,但纯度增加,数量增多,从而使力学性能得到提高。

2.4 PUR弹性体的力学性能

PUR弹性体的力学性能主要与其化学键、分子间作用力、链的刚性和链段结晶等有关,但最终还是



a—N-307; b—N-303; c—N-306; d—N-330; e—3010

图3 不同聚醚制备的 PUR 弹性体的显微镜照片

由组成 PUR 的软段和硬段的化学结构决定的。所制备的 5 种 PUR 弹性体的力学性能见表 1。

表 1 PUR 弹性体的力学性能

聚醚类型	M_n	硬度 (邵 A)	拉伸强度 / MPa	断裂强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / MPa
N-307	700	85	5.24	5.23	579.18	4.78
N-303	300	90	45.44	24.17	301.37	4.69
N-306	600	91	32.73	12.10	341.01	4.09
N-330	3000	28	2.09	2.98	551.29	6.29
3010	1000	55	2.48	2.48	526.97	4.99

由表 1 可以看出,所有 PUR 都具有明显的弹性体特征,N-303、N-306 所制 PUR 弹性体的力学性能明显优于其它聚醚制备的弹性体。并且随着聚醚相对分子质量的减小, PUR 弹性体的拉伸强度、断裂强度和硬度有所提高,断裂伸长率随聚醚相对分子质量的减小而降低,由 N-303 所制 PUR 弹性体的拉伸强度最大,由 N-330 所制 PUR 弹性体的拉伸强度最小。聚醚相对分子质量的变化导致 PUR 弹性体的软硬链段比例也在发生变化,其结果是 PUR 弹性体的力学性能也随着软硬链段比例的变化而改变。随着聚醚相对分子质量的增加、醚键数量的增多,提高了 PUR 弹性体链段的柔顺性,因此, PUR 弹性体的拉伸强度等力学性能有所降低。事实证明,只有当软硬链段比例适当时,软硬链段的相互作用最强,从而使 PUR 弹性体表现出最佳力学性

能。

3 结论

(1) 聚醚的相对分子质量影响着 PUR 弹性体的性能,相对分子质量越大,柔性链段含量就越多, PUR 弹性体的拉伸强度、断裂强度和硬度越小,断裂伸长率则相对提高。

(2) 合成的 PUR 弹性体中存在游离 TDI 而无其它副产物,弹性体的热稳定性较高。软硬链段之间的相容性和较强的相互作用有利于弹性体力学性能的提高。

参考文献

- Yeganeh H, Shamekhi M A. Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability. *Polymer*, 2004, 45(2): 359
- Yukinori Kakinuma. Recent trends of polyurethane elastomers. *日本ゴム協会誌*, 2005, 78(2): 85
- Michael Begemann. Polyurethane elastomers. *Kunststoffe-Synthetic*, 2001, 91(11): 35
- G. 厄特尔. 聚氨酯手册. 阎家宾译. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- C. 海普本. 聚氨酯弹性体. 阎家宾译. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985.
- Benli S, Pekel F, Ozkar S, et al. Effect of fillers on thermal and mechanical properties of polyurethane elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68(7): 1057
- Gorrası G, Tortora M, Vittoria V. Synthesis and physical properties of layered silicates/polyurethane nanocomposites. *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics*, 2005, 43(18): 2454
- Ignat'ev V A, Lukin A V, Kol'tsov N I. Polyurethane elastomers modified with hydroxyethyl-substituted ureas. *International Polymer Science and Technology*, 2003, 30(2): 11
- Kim Y S, Lee J S, Ji Q, et al. Surface properties of fluorinated oxetane polyol modified polyurethane blockcopolymers. *Polymer*, 2002, 43(25): 7161
- Schneider N S, Paik Sung C S, Matton R W, et al. Thermal transition behavior of polyurethanes based on toluene diisocyanate. *Macromolecules*, 1975, 8(1): 62
- Sung C S P, Schneider N S. Estimation of phase segregation on TDI based polyurethanes by studies of thermal transitions. *Polymer Preprints*, 1975, 16(1): 589

EFFECT OF DIFFERENT MATERIALS ON PROPERTIES OF SYNTHETICAL POLYURETHANE ELASTOMERS

Zhang Huibo^{1,2}, Yang Xujie¹, Sun Xiangdong², Zhang Yongchun², Li Wei²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT Polyether glycol of homony functionality but different molecular weight, TDI and chain extender were used to synthesize polyurethane(PUR) elastomers, and the PUR elastomers were characterized. The results showed that the molecular weight of polyether glycol had significant effect on properties of PUR. Soft segments content was higher in the larger molecular weight, as a result

the tensile strength, breaking strength and hardness of elastomers were decreased and breaking elongation was increased. The results also farther argued that the mechanical properties of elastomers benefited from even distribution of the soft segments and hard segments and their reciprocities.

KEYWORDS polyurethane elastomer, synthesis, prepolymer, polymerization, microphase separation

拜耳上海一体化基地主体项目建成投产

9月5日,在500名与会来宾的见证下,拜耳集团宣布了其旗下的拜耳材料科技子集团在上海化学工业区的一体化基地三大生产单元的开幕:最初年生产能力为10万t的聚碳酸酯工厂;该基地的首个聚氨酯生产工厂——年产量8万t的粗二甲苯烷二异氰酸酯(MDI)精馏装置;初始年生产能力为3万t的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)生产单元。

生产拜耳高科技材料模克隆的聚碳酸酯工厂投资额为4.5亿美元。已有计划要扩建工厂的生产能力,使其年产量在2008年时达到20万t。这些工厂将主要用于向本地区客户供货。模克隆聚碳酸酯应用于CD、DVD、车窗和许多其它场合。同样还用于建筑行业,比如天津奥林匹克中心体育场的未来派屋顶将由模克隆聚碳酸酯建成。

聚氨酯原材料是拜耳材料科技的一个远期生产焦点。这些基于MDI的中间体除常用领域之外,还将用于生产隔热硬泡材料。一体化工厂——将粗MDI分离为单体和聚合体MDI的精馏装置——仅仅是开始。将于2008年投入生产的年产量35万t的MDI生产工厂将成为同行业中的世界之最。同样已列入计划的还有中间体TDI的生产工厂,TDI用于生产弹性塑料泡沫材料,可应用于汽车座椅、床垫和家具的生产。这一工厂的年产量将达到16万t,计划于2009年投产。公司计划将其开发的TDI生产创新技术应用到该基地来。据悉,该创新技术能够减少TDI生产工厂的投资成本,降幅达10%~20%。此外,该技术还能降低1/3的能耗。

拜耳已于2003年开始在该基地生产涂料原材料,现在的年产量为2.25万t。现在,该公司还可以另外生产3万t原材料HDI,而且还可以再扩大2万t。当前,以聚氨酯为基础的涂料可提供最佳性能的光谱。比如应用于上海著名标志性建筑——卢浦大桥,或者高科技汽车涂料,可以起长期保护作用,避免侵蚀。

拜耳集团董事会主席沃纳·温宁说:“中国是拜耳亚太地区的重中之重——既是生产基地,又是商业战略中心。”充分显示了中国对于拜耳集团的重要性。上海化学工业区的项目到2009年的资本支出总额将达到大约18亿美元。温宁向来自于政府、工业和新闻等行业的与会嘉宾注释:“这是我们在德国以外地区的最大项目。”

上海市代表、拜耳集团管理委员会全体成员及众多来自于亚洲和欧洲的新闻记者均出席了开工投产仪式。温宁说:“位于上海的拜耳一体化基地将发展成为我们在整个亚太地区规模最大、技术最先进的生产基地。或者说,整个亚太地区——尤其是中国——是拜耳集团未来最为重要的市场之一,而且其重要性将与日俱增,并将更具活力”。这一

新落成的拜耳材料科技工厂将使其生产能力大大提高。

拜耳材料科技董事会主席诺仁博博士如此形容一体化基地为公司带来的喜人前景:“将来,这一基地每年将为本地客户区提供大约90万t的塑料。对中国市场及其客户的长期承诺是我们一切活动的战略基石。我们的目标是通过我们的产品、技术和员工培训,引领中国塑料工业不断前进。”

在这些方面,公司希望新的生产工厂能够扮演重要角色。拜耳大中华区总裁兼中国拜耳材料科技总裁、上海基地的“主人”戴慕博士在致欢迎词时介绍了这些计划的细节。

拜耳与中国的联系可以追溯到1882年,拜耳首次在中国市场销售染料。随着大中华区(中国大陆、香港和台湾)市场成为世界上发展最快的市场之一,拜耳也逐步加大了在这里的投入,提出三大支柱战略,即建设全球化规模的生产能力以满足当地的需求,加快发展技术服务能力和建立广阔的市场及销售网络。现在,拜耳集团在大中华区拥有19家企业,其业务主要集中于三大子集团——拜耳作物科学、拜耳医药保健及拜耳材料科技,同时还有一家服务公司——拜耳技术服务。1996年上海市计划计划在漕泾建设世界级的化工园区——上海化学工业区。这一决定促使拜耳将上海化学工业区作为其大型一体化基地的首选地址。拜耳一体化基地占地约1.5平方公里,相当于拜耳在勒沃库森总部的全部生产基地面积。拜耳材料科技集团上海一体化基地的理念包括即将在上海化学工业区逐步实施的数个独立项目。2001年,拜耳在一体化基地内开工兴建世界级的生产设施。近几年,拜耳上海一体化基地内的设施已经相继成功启用。2003年4月,一家生产聚异氰酸酯(PIC)的工厂建成投产,该项目为涂料业提供基础改性异氰酸酯(BMI)产品。2005年6月,拜耳聚合物(上海)有限公司的聚碳酸酯复合材料设备投入使用。2006年9月,三大生产单元开幕。这标志着拜耳材料科技的全部主要业务都在上海化学工业园建立起了世界级的生产项目。到2009年,上海化学工业区的拜耳一体化基地将分为3个独立的大型项目建成涂料原材料、聚碳酸酯和聚氨酯原材料生产所需的设施。

在一个云集了世界各地新闻记者的新闻发布会上,温宁已经勾勒出了公司在上海的投资项目。他还阐述了拜耳集团的整体战略性重组,强调了其在全球医药保健、营养和高科技材料领域的领先地位,强调了可持续发展原则的重要性。拜耳力争在健康、安全和环境兼容性等方面保持最高标准。这一原则运用于全球,因此也对上海基地有效。温宁说,社会责任感是拜耳企业政策的又一个基础方面,拜耳的全球使命是“拜耳——用创新科技使生活充满活力”,在中国具体体现为“拜耳的解决方案——应中国之需”。(工塑)