

聚氨酯弹性体合成工艺研究

张慧波 杨绪杰

孙向东 陈亚东

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

摘要 对聚氨酯(PUR)弹性体的合成工艺进行详细的研究,重点探讨了4种不同加料方式对PUR弹性体性能的影响。结果表明,将甲苯二异氰酸酯(TDI)溶液滴入已经脱水的聚醚溶液中,待反应完成后滴入扩链剂1,4-丁二醇(BDO)及将已脱水的聚醚溶液滴入TDI溶液中,待反应完成后再滴入扩链剂BDO这两种加料方式合成的PUR弹性体力学性能较好,玻璃化转变温度也较低,微相分离程度最完善。同时通过红外光谱表征了PUR弹性体的分子结构。

关键词 聚氨酯弹性体 合成 预聚体 聚合反应

聚氨酯(PUR)弹性体是指在大分子主链上含有氨基甲酸酯基($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$)的一类聚合物,它是典型的多嵌段共聚物,由线性硬链段(二异氰酸酯和扩链剂)和线性软链段(聚醚、聚酯或聚烃类等长链二元醇)组成,是一种新型的高分子材料。PUR弹性体具有很多优异的性能,它的拉伸弹性模量介于一般橡胶与塑料之间,因而既具有塑料的硬度又有橡胶的高弹性,其低温、常温力学性能良好,硬度高,耐化学药品性好^[1~4],并以“耐磨橡胶”著称^[5,6]。由于其特殊的物理力学性能,因而被广泛应用于国防、轻纺、交通、油田、矿山、机械、建筑、医疗等领域^[7]。

关于PUR弹性体的研究已经越来越引起人们的重视,尤其利用物理或化学方法进行PUR弹性体的改性已成为一种发展趋势。但不管是利用几种原料简单的物理混合还是从反应物分子结构上进行设计,研究的都是反应本身的变化对产品性能的影响。实际上,有些实验往往是客观因素的变化会对实验结果产生一定的影响,PUR弹性体的合成实验就是这样,在实验中往往因为操作手段不同而直接影响实验结果,甚至影响PUR弹性体内部软硬链段的分布,直至影响产品的综合性能。但是这些问题常常不能够引起实验人员的足够重视。笔者针对上述问题,利用4种不同的加料方式合成PUR弹性体,并研究了PUR弹性体的结构与组成,以及合成工艺对其力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲苯二异氰酸酯(TDI, 2,4/2,6-异构体,质量比为80/20):工业品,日本三井武田化学公司;

聚醚:3010,工业品,浙江太平洋化学有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):上海试剂一厂;

1,4-丁二醇(BDO):分析纯,中国医药上海化学试剂公司。

1.2 主要设备、仪器

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;

差示扫描量热(DSC)仪:DM983型,美国TA公司;

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)仪:WQF-510型,北京瑞利分析仪器公司。

1.3 PUR弹性体的合成

在实验装置、条件、原料配比等不变的情况下,采用下列4种不同的加料方式合成PUR弹性体。

加料方式I:将TDI溶液滴入已经脱水的聚醚溶液中,待反应完成后滴入扩链剂BDO;

加料方式II:将TDI溶液与聚醚溶液混合反应后加入扩链剂BDO;

加料方式III:将已经脱水的聚醚溶液滴入TDI溶液中,待反应完成后再滴入扩链剂BDO;

加料方式IV:先将聚醚和扩链剂BDO充分混合后,在一定条件下加入计量好的TDI,将预聚反应和扩链反应一步进行。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

邵氏A硬度按GB/T 531-1992测试;

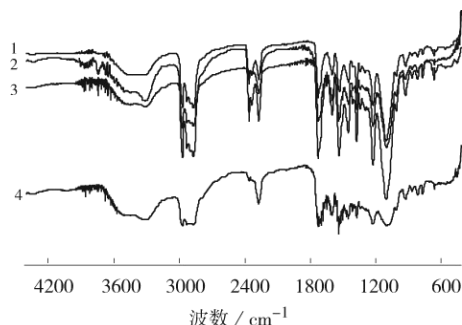
DSC分析使用的样品质量为10 mg,高纯氮气保护,升温速率为10℃/min,温度范围为-50~500℃;

FT-IR 分析使用 KBr 压片涂膜,分辨率为 2 cm^{-1} ,40 次扫描。

2 结果和讨论

2.1 PUR 弹性体的 FT-IR 分析

图 1 为用 4 种不同加料方式合成的 PUR 弹性体的 FT-IR 谱图。



1、2、3、4—分别对应加料方式 I、II、III、IV

图 1 4 种 PUR 弹性体的 FT-IR 谱图

由图 1 可以看出,4 种 PUR 弹性体的 FT-IR 谱线几乎完全一致。聚醚型 PUR 弹性体最突出的特征是醚键在 1110 cm^{-1} 处有一强吸收带,当醚键和 N—H 形成氢键后,醚键的波数将有所下降。文献[8]报道,在醚键区 1062 cm^{-1} 和 1082 cm^{-1} 处存在两条谱带,有人将这两条谱带归属为醚氧基的氢键化和氨酯键中烷氧基的氢键化。由文献[9]可知,异氰酸酯的—NCO 基团在 2270 cm^{-1} 处有强的特征吸收峰,聚醚的—OH 在 3600 cm^{-1} 处有特征吸收峰。

由图 1 还可以看出,4 条谱线在 3600 cm^{-1} 附近不存在吸收峰,而在 1700 、 1730 cm^{-1} 附近存在氨基甲酸酯基团的特征吸收峰,在 1100 cm^{-1} 处有强的一C—O—C—伸缩振动特征吸收峰,这说明聚醚与 TDI 均参与了反应,聚合所得到的产物是聚醚型 PUR 弹性体,但在 2270 cm^{-1} 附近存在—NCO 基团吸收峰说明仍有一部分 TDI 没有参与反应。

由图 1 还可以看出,4 条谱线在 1455 cm^{-1} 附近存在吸收峰,这是由—CH₃ 的不对称弯曲振动及—CH₂—的对称弯曲振动造成的。此外,4 条谱线还在 1370 cm^{-1} 处有吸收峰,这是由—CH₂—的对称弯曲振动造成的^[10]。

由图 1 还可以看出,4 条谱线在 $3401\sim3497\text{ cm}^{-1}$ 几乎没有吸收,而在 3330 cm^{-1} 附近有一定的吸收。由文献[9]可知, 3440 cm^{-1} 处的吸收归属于“游离”的 N—H 振动,而在 $3195\sim3401\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收归属于氨酯 C—O 氢键化的 N—H 振动。

由此可推断出 PUR 弹性体中“游离”的 N—H 很少,大部分 N—H 以“氢键化”的形式存在,所以笔者合成的 PUR 弹性体是线性的大分子结构,支化、交联等结构较少。

2.2 不同加料方式对 PUR 弹性体力学性能的影响

对上述 4 种加料方式得到的 PUR 弹性体分别进行力学性能测试,测试结果见表 1。

表 1 4 种加料方式合成 PUR 弹性体的力学性能测试结果

项目	加料方式			
	I	II	III	IV
拉伸强度/MPa	46.7	35.3	47.7	30.6
断裂伸长率/%	568	514	579	487
邵氏 A 硬度	76	79	75	74
拉伸弹性模量/MPa	27.7	19.6	28.5	15.1

由表 1 可以看出,采用加料方式 I 和 III 合成的 PUR 弹性体具有较好的力学性能。加料方式 I 和 III 采用滴加原料的方式,反应分步进行,且反应活性弱,即低聚物多元醇与 TDI 的预聚反应有足够的时间进行,反应比较完全,得到的预聚体再与扩链剂反应,这种情况下就比较容易形成大分子的有规律排列,同时大分子间产生较大的相互作用,合成的 PUR 弹性体结构较均匀,这不仅有利于硬链段间形成氢键,而且也有利于硬链段与软链段中强电负性基团形成氢键,使弹性体具有较好的微相分离。因此合成的 PUR 弹性体具有较好的力学性能。实际上加料方式 I 和 III 的差别并不很大,只是在第一步操作时哪个做母料而已。当然从实验操作方便角度上考虑加料方式 I 似乎更理想,因为聚醚脱水后可以直接向其中滴加 TDI。

由表 1 还可以看出,加料方式 IV 合成的 PUR 弹性体的力学性能低于前 3 种加料方式合成的 PUR 弹性体,这主要是因为加料方式 IV 实际是一步法,聚合、扩链反应同时进行,低聚物多元醇和 TDI 的反应活性与扩链剂 BDO(低分子二元醇)和异氰酸酯基的反应活性不同,生成硬链段的反应速度过快,使生成的硬链段不能在软链段中均匀分布,即所谓的物理交联点过于集中,从而影响 PUR 弹性体的力学性能。与加料方式 I、III 相比,加料方式 II 合成的 PUR 弹性体的力学性能不够理想,也是因为反应不均匀造成的。实际上影响 PUR 弹性体力学性能的因素还有配比、温度、反应时间等。

2.3 不同加料方式对 PUR 弹性体 T_g 的影响

对用 4 种不同加料方式合成的 PUR 弹性体进行 DSC 分析,其玻璃化转变温度(T_g)见表 2。

表2 4种加料方式合成PUR弹性体的 T_g /℃

加料方式	I	II	III	IV
T_g	-28	-15	-25	-12

由表2可以看出,4种加料方式合成的PUR弹性体均有较好的耐低温性能。这主要是因为聚醚多元醇合成的PUR弹性体中,醚键的内聚能较低,而且相邻的亚甲基被醚键的氧原子分开,被分开的亚甲基上的氢原子被隔离较远,削弱了亚甲基上氢原子之间的相互作用。因此,由聚醚多元醇聚合而成的PUR弹性体具有较低的 T_g 。对比表2中的数据可以看出,采用将扩链剂加入反应体系的加料方式II和IV得到的PUR弹性体具有相对较高的 T_g ,而采用加料方式I和III得到的PUR弹性体具有相对较低的 T_g ,即具有更好的微相分离程度;从动力学角度看,这主要归因于加料方式I和III在采用低分子二元醇类化合物作扩链剂时是逐渐加入的,反应平稳,易于形成硬链段与硬链段及软链段与软链段之间较为有序的排列,大分子间具有较大的相互作用和较好的微相分离程度;而对于加料方式II和IV,由于反应较快,在分子形成较好的有规律排列之前,硬链段的强极性与软链段形成分子间氢键,从而破坏和阻止了软链段分子的规整性及其运动,大分子很快形成并且彼此连接不易移动,使相分离程度降低,微相分离程度较差。这种变化趋势与其力学性能测试结果比较一致。

3 结论

采用4种不同加料方式合成PUR弹性体,通过FT-IR对其进行了表征。通过对PUR弹性体进行力学性能及DSC测试,证明加料方式I和III比较理想,更有利于PUR弹性体的合成。

参考文献

- 1 郁为民,宫涛. 聚氨酯弹性体的发展概况与应用前景. 聚氨酯工业,1998,13(1):1
- 2 Wang C S, Kenney D J. Effect of hard segments on morphology and properties of thermoplastic polyurethanes. *Elastomers and Plastics*, 1995,27(2):182
- 3 Sanchez-Adsuar M S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomer. *Int J Adhes & Adhes*, 2000,20(4):291
- 4 House D W, Baumann W M, Scott R U. The use of 2,6-toluene diisocyanate in polyurethane cast elastomers. *Elastomers and Plastics*, 1987,19(4):252
- 5 Okazaki T, Furukawa M, Yokoyama T. Synthesis and properties of polyurethane elastomer graded sphenulite size. *Polymer Journal*, 1997,29(7):617
- 6 姚莹,郁为民. 我国聚氨酯弹性体的发展近况及应用前景. 中国橡胶,2003,19(16):7
- 7 傅明源,孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用. 北京:化学工业出版社,1999.
- 8 Senich G A, Macknight W T. Fourier transfer infrared thermal analysis of a segmented polyurethane. *Macromolecules*, 1980(13):297
- 9 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册. 北京:化学工业出版社,2001.
- 10 崔永芳. 实用有机物波谱分析. 北京:中国纺织出版社,1994.

STUDY ON SYNTHESIS TECHNOLOGY OF POLYURETHANE ELASTOMER

Zhang Huibo, Yang Xujie

Sun Xiangdong, Chen Yadong

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

ABSTRACT The synthesis technology of polyurethane elastomer was studied and the effect of sequence of adding material on properties of polyurethane elastomer was discussed emphatically. The experiment results showed that the mechanical properties of polyurethane elastomer was excellent, glass-transition temperature was low and microphase separation was perfect if diisocyanate was blended with dried polyether, then chain extender was added into mixture after two materials fully reacted. The structure of elastomer was characterized by means of infrared spectrum.

KEYWORDS polyurethane elastomer, synthesis, performed polymer, polymerization

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志社将在《工程塑料应用》杂志和工程塑料网站(www.engplastics.net)上开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等各方面。

《工程塑料应用》是中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请提供所发布信息的真实性证明,并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系,电话:0531-85878057,传真:0531-85947355, E-mail: master@engplastics.net

《工程塑料应用》杂志社