

浇注型聚氨酯弹性体的研制^{*}

方少明 周立明 陈 朋 高丽君 刘东亮 李 瑞

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要 采用 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚醚多元醇或聚酯多元醇、扩链剂等原料通过预聚物法合成了浇注型聚氨酯(PUR)弹性体,分析了柔性链段的分子结构、扩链剂的分子结构及异氰酸酯基的含量等因素对 PUR 弹性体力学性能的影响。结果表明,以聚己二酸丁二酯为柔性链段、MOCA 或 TX-2 为扩链剂、异氰酸酯基质量分数为 5% ~ 5.5% 时,所得 PUR 弹性体具有较好的综合性能。

关键词 浇注 聚氨酯 弹性体 预聚

聚氨酯(PUR)弹性体大分子主链上含有许多重复的氨基甲酸酯基团。它是一类介于橡胶和塑料之间的新型高分子合成材料,其大分子主链是由聚酯或聚醚等多元醇的柔性链段与异氰酸酯和扩链剂等构成的刚性链段镶嵌而成的,这种结构使 PUR 弹性体具有高强度、高弹性、高伸长率、高耐磨性等许多突出优点,被广泛应用于国民经济的各个领域^[1~4]。

PUR 弹性体按其加工方法可分为浇注型、热塑型、混炼型三大类,其中浇注型 PUR 弹性体是最重要的一类。近年来,随着反应注射模塑技术的发展,浇注型 PUR 弹性体的产量有所下降,但由于浇注型 PUR 弹性体能够最大限度地发挥 PUR 弹性体的特点,而且其在成型大型的结构复杂的制件方面具有独特的优势,因此,浇注型 PUR 弹性体目前仍是较活跃的研究领域之一^[5,6]。

笔者以异氰酸酯作为刚性链段,选用不同的多元醇和扩链剂,通过预聚物法合成了浇注型 PUR 弹性体,探讨了各种因素对 PUR 弹性体性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI):化学纯,上海试剂一厂;

聚乙二醇(PEG):分子量 1000、4000(分别记为 PEG-1000、PEG-4000),化学纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

聚己二酸乙二酯(PEA):分子量 1459,工业级,洛阳吉明化工有限公司;

聚己二酸丁二酯(PBA):分子量 1967,工业级,常州九州化工有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;

2,4-二氨基-3,5-二甲硫基氯苯(TX-2):工业级,高青县天成化工有限公司;

3,3'-二氯-4,4'-二苯甲基烷二胺(MOCA):工业级,市售。

1.2 主要仪器

电子万能试验机:CMT 6104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

橡胶硬度计:LX-A 型,上海市第六中学仪器实验工厂;

红外分光光度计:5DXB,美国 Nicolet 公司。

1.3 预聚物的制备

分别将多元醇 PEG 或 PBA 或 PEA 在 110℃、真空度 0.08 MPa 条件下脱水 10 h,然后降温至 70℃,加入 TDI,在 80℃反应 1.5 h 后脱泡 0.5 h(真空度为 0.095 MPa),取样测定预聚物中异氰酸酯基的含量。

1.4 弹性体的制备

将预聚物同扩链剂(BDO、或 TX-2、或 MOCA)混合脱泡后,浇注于预热的模具内,在 120℃硫化 20~30 min,脱模后于 80℃静置 8~16 h,可得浇注型 PUR 弹性体。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测定;

邵氏硬度按 GB/T 531-1992 测定;

PUR 预聚物中异氰酸酯基含量按 HG/T 2409-1992 测定。

2 结果与讨论

2.1 预聚物的红外光谱分析

PUR 的合成是以异氰酸酯的化学反应为基础

^{*} 河南省科技攻关项目(0124090209)

收稿日期:2005-02-29

的,其合成过程是一种逐步加成的聚合反应。在预聚物的合成过程中最重要的化学反应是异氰酸酯基(—NCO)与含有活泼氢的多元醇反应,即生成氨基甲酸酯的反应。图1为PBA与TDI反应生成的预聚物的红外光谱图。

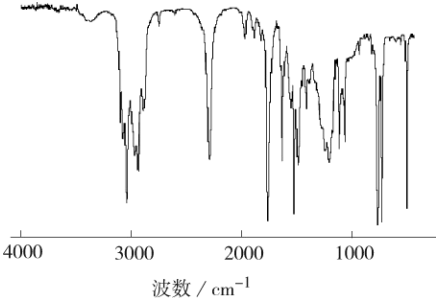


图1 预聚物的红外光谱图

由图1可知,在波数3500 cm⁻¹处没有吸收峰,证明PBA的端羟基已基本反应完全。同时,在2270 cm⁻¹处有吸收峰,说明预聚物中含有一定量的—NCO基团,而且在3330 ~3200、1735 ~1700、1550 ~1520 cm⁻¹处均有吸收峰,说明有氨基甲酸酯基的生成。

2.2 柔性链段对 PUR 弹性体力学性能的影响

在前期研究的基础上^[2,3],分别以 PEG、PEA、PBA 作为弹性体的柔性链段,采用 MOCA 作为扩链剂,控制适宜的反应条件,制得 PUR 弹性体的主要力学性能如表1所示。

表1 不同柔性链段对 PUR 弹性体力学性能的影响

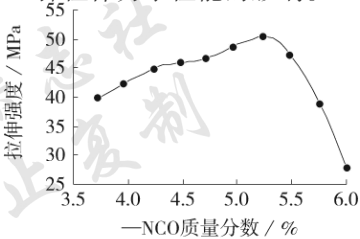
项目	PEG-1000	PEG-4000	PEA	PBA
拉伸强度/MPa	14.15	14.08	37.05	50.35
断裂伸长率/%	442.5	334.4	542.0	489.6
邵氏硬度(A)	88	85	92	94

由表1可知,①采用PEG作为柔性链段时,分子量越大,PUR弹性体的力学性能越差。这是因为分子量越大,链段就越长,链段的柔顺性越好,PUR弹性体更多地表现出柔性,从而使其拉伸强度等力学性能降低。②不同的柔性链段体系中,用聚酯多元醇(PEA、PBA)较用聚醚多元醇(如PEG)所制得的PUR弹性体的力学性能要好。这是因为在PUR弹性体结构中,不仅刚性链段之间能形成氢键,而且柔性链段上的极性基团也能部分地与刚性链段上的极性基团形成氢键,可以有效地防止在应力作用下分子链的滑移。相比之下,聚酯多元醇的极性要比聚醚多元醇的极性大得多,相应的PUR弹性体的力学性能要高。

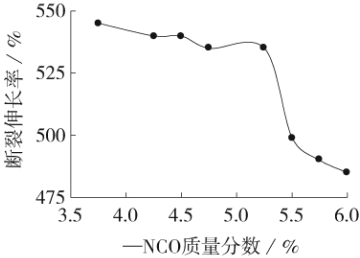
2.3 —NCO 含量对 PUR 弹性体力学性能的影响

在预聚物的合成反应中,由于—NCO 具有很高的反应活性,极易与反应体系中的微量杂质反应,从而使—NCO 的用量增加;而过量的一NCO 可以同扩链剂反应生成脲基(—NH—CO—NH—)相应增加主链中刚性链段的含量,以及同分子链中氨基甲酸酯基的氢原子反应形成交联结构,使其力学性能提高,因此,在配方设计中,异氰酸酯的用量要比理论值高,使—NCO 适当过量。

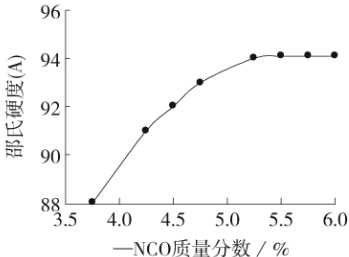
预聚物中—NCO 含量对反应体系在反应釜中的寿命^[3],进而对PUR弹性体的拉伸强度和邵氏硬度等力学性能有重要的影响。图2示出以PBA为柔性链段、MOCA为扩链剂制得的预聚物中—NCO含量对PUR弹性体力学性能的影响。



(a)



(b)



(c)

a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—邵氏硬度(A)

图2 —NCO 含量对 PUR 弹性体力学性能的影响

由图2可知,当—NCO 质量分数小于5.5%时,随着—NCO 含量的增加,PUR弹性体的拉伸强度、硬度相应提高,其综合性能越来越好。这是因为随着—NCO 含量的增加,使—NCO 与扩链剂的反应增加,从而使PUR弹性体中主链上刚性链段含量增加;另一方面,—NCO 同分子链中的极性基团及活

泼氢的反应增加,使分子间的作用力、氢键作用力增加的缘故。

但是,当—NCO 的质量分数大于 5.5% 时,随着—NCO 含量的增加,PUR 弹性体的拉伸强度、断裂伸长率逐渐降低,硬度基本保持不变。其原因是,当—NCO 含量较高时,虽然前期预聚物的粘度较小,但是当加入扩链剂后,反应体系的粘度变化非常快,预聚物的反应寿命很短,易发生凝胶,不利于分子链的规整排列,从而影响力学性能。因此,本反应体系中—NCO 的质量分数以 5% ~5.5% 为宜。

2.4 扩链剂对 PUR 弹性体力学性能的影响

为探讨不同结构的扩链剂对 PUR 弹性体力学性能的影响,选用 BDO、TX-2、MOCA 作为扩链剂进行对比,同时控制扩链交联系数 $n(\text{NH}_2)$ 或 $n(\text{OH})/n(\text{NCO})$ 为 0.85 ~0.95,采用相同的预聚物体系,以 PBA 为柔性链段,所得 PUR 弹性体的主要力学性能如表 2 所示。

表 2 不同结构的扩链剂对 PUR 弹性体力学性能的影响

项 目	BDO	TX-2	MOCA
拉伸强度 /MPa	36.42	48.42	50.2
断裂伸长率 /%	430	450	560
邵氏硬度 (A)	81	90	94

由表 2 可知,对同一预聚物体系,选用不同扩链剂扩链所得 PUR 弹性体的力学性能不同,这与扩链剂的结构有关。TX-2、MOCA 为芳香族二胺,它们与—NCO 扩链反应生成的链段刚性要比 BDO 与—NCO 反应生成链段的刚性强;同时,二胺同异氰酸酯反应生成的脲基的极性比二醇与异氰酸酯反应生

成的氨基酯基的极性,使刚性链易于聚集在一起形成刚性链段。所以,用 TX-2 或 MOCA 作为扩链剂比用 BDO 扩链制得的 PUR 弹性体的力学性能高。

采用 TX-2 作扩链剂时所制得的 PUR 弹性体的透明性明显优于其它体系。这大概是由于 TX-2 分子结构不对称,扩链后使分子链段的规整性有所下降,使结晶度降低,透明性得到提高。

3 结论

(1) 浇注型 PUR 弹性体的结构与组成,即柔性链段分子结构、扩链剂的分子结构、预聚物中异氰酸酯基含量是影响 PUR 弹性体性能的重要因素。

(2) 对 TDI、PBA 体系而言,MOCA 或 TX-2 是适宜的扩链剂,当预聚物中异氰酸酯基质量分数为 5% ~5.5% 时,所得 PUR 弹性体均具有较好的综合性能。

(3) 采用 TX-2 扩链剂制得的 PUR 弹性体具有良好的透明性。

参考文献

1 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.

2 刘洪民,方少明,王天筠. 聚氨酯喷头的研制. 郑州轻工业学院学报,1997,12(4): 62

3 方少明,刘洪民. 浇注型聚氨酯弹性体的研究与应用. 工程塑料应用,1997,25(5): 33

4 方剑,徐卫林. 聚氨酯树脂及其应用. 武汉科技学院学报,2003,16(6): 58

5 赵雨花,贾林才,亢茂青,等. 高性能浇注型聚氨酯弹性体的动态性能研究. 中国塑料,2003,17(6): 52

6 张伟君,刘江波. 浇注型聚氨酯橡胶. 化学工程,1997(1): 35

DEVELOPMENT OF CASTING POLYURETHANE ELASTOMER

Fang Shaoming, Zhou Liming, Chen Peng, Gao Lijun, Liu Dongliang, Li Rui

(Material and Chemical Engineering College, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Casting polyurethane elastomers were synthesized from 2,4-tolylene diisocyanate(TDI), polyether polyol (PEG) or polyester polyol (PEA, PBA) and chain extender by prepolymerizing. The effects of the molecular structure of soft segment, the molecular structure of chain extender and the content of —NCO group in prepolymer on the mechanical properties were studied. The results show that the elastomer had excellent properties when using PBA as soft segment, using MOCA or TX-2 as chain extender and the content of —NCO group being 5% -5.5%.

KEYWORDS casting, polyurethane, elastomer, prepolymerization

2005 年我国塑料制品需求旺盛

2005 年我国塑料制品需求量将达到 2 500 万 t。其中农用塑料制品为 470 万 t, 占总需求量的 18.8%; 包装塑料制品 550 万 t, 占总需求量的 22.0%; 建筑用塑料制品为 400 万 t, 占总需求量的 16.0%; 工业配套用塑料制品为 450 万 t, 占总需求量的 18.0%; 日用塑料和医用塑料制品为 472 万 t, 占总

需求量的 18.9%; 人造革、合成革产品为 78 万 t, 占总需求量的 3.1%; 其它塑料制品为 80 万 t, 占总需求量的 3.2%。

我国塑料制品发展特点是,化学建材和新型包装材料将快速增长,农用塑料仍将占主导地位,管材、建材、包装材料等的生产将逐步向规模经济发展,废弃塑料回收利用和降解塑料的研制开发将是塑料工业发展的重点。(色通)