

NDI型聚氨酯弹性体的合成与其耐热性能研究

甄建军 翟文 迟华亭

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 以1,5-萘二异氰酸酯(NDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)分别与聚己二酸乙二醇丙二醇酯二醇(PEPA)合成了聚氨酯弹性体,通过热失重分析和差示扫描量热分析发现,NDI型聚氨酯弹性体的热分解温度比TDI型聚氨酯弹性体高,说明NDI型聚氨酯弹性体具有更好的耐热性能;通过不同温度下弹性体的力学性能高温保持率对比分析,也说明了NDI型聚氨酯弹性体的耐热性能优于TDI型聚氨酯弹性体。

关键词 聚氨酯 弹性体 耐热性能

聚氨酯弹性体具有耐磨、耐撕裂、抗刺穿、与金属的粘结性能好、减震能力强等优异的性能,在耐磨、减震领域得到了广泛的应用,也取得了比较理想的效果。但是由于通常的聚氨酯弹性体软化温度和热分解温度都比较低,所以耐热性能差,特别是在温度比较高的环境下其力学性能保持率较低。通常聚氨酯弹性体长期使用的环境温度不高于80℃,短期使用的环境温度不高于120℃^[1],这使其应用范围受到了很大的限制。随着现代科学技术的发展,人们对材料性能和可靠性的要求越来越高。为了解决聚氨酯弹性体耐热性能差的问题,国内外的许多专家学者和工程技术人员对此进行了深入的研究。目前,提高聚氨酯弹性体耐热性能的主要途径有3种:一是采用耐热性能比较好的芳族二异氰酸酯,不同二异氰酸酯的耐热性能的顺序为甲苯二异氰酸酯(TDI) < 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) < 1,5-萘二异氰酸酯(NDI) < 对苯二异氰酸酯(PPDI) < 1,4-环己烷二异氰酸酯(CHDI)^[2];二是在聚氨酯分子链中引入内聚能较大、热分解温度较高的有机杂环基团,如异氰脲酸酯^[3~6]、恶唑烷酮^[7~9]等;三是进行纳米改性^[10]。

NDI由于具有芳香族的萘环结构,分子链高度规整,用其合成的聚氨酯弹性体具有优异的动态性能,耐热性能比TDI型、MDI型的聚氨酯弹性体要好^[11]。笔者以NDI为硬段,聚酯多元醇为软段,小分子多元醇为扩链剂,制备了新型耐热聚氨酯弹性体,并与TDI聚酯型聚氨酯弹性体进行了耐热性能对比分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

NDI: $M_n = 210$, 日本三井东亚公司;

聚己二酸乙二醇丙二醇酯二醇(PEPA): $M_n =$

2 000, 烟台万华股份有限公司;

1,4-丁二醇(BDO): 分析纯, 天津鑫源石油化工公司;

TDI: $M_n = 174$, 日本三井武田株式会社;

3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷(MOCA): 日本和歌山精化工业株式会社。

1.2 主要设备、仪器

真空硫化机: THP/V/100/PCD型, 台湾东毓油压股份有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-1A型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

硬度计: 邵氏 LX-A型, 浙江省湖州市双材标准计量器具厂;

万能试验机: 1185型, 英国 Instron 公司;

同步热分析仪: STA449C型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

(1) TDI型预聚体的合成与试样制备

称取一定量的PEPA, 在110~120℃、0.13 kPa下脱水2 h, 降温至40~50℃, 加入计量好的TDI, 升温至(80±5)℃反应约2 h, 取样测试, 待—NCO含量达到设计值时, 脱泡30 min即得TDI型预聚体。以MOCA为扩链剂, 与一定量的预聚体搅拌均匀, 注入已预热至120℃的模具内, 在真空硫化机上硫化3 h, 再在110℃烘箱中处理8 h即得TDI型聚氨酯弹性体试样。

(2) NDI型预聚体的合成与试样制备

称取一定量的PEPA, 在110~120℃、0.13 kPa下脱水2 h, 加入计量好的NDI, 在快速搅拌下反应30 min, 然后降温至80~90℃反应2 h, 取样测试, 待

—NCO 含量达到设计值时,脱泡 30 min 即得 NDI 型预聚体。以脱水后的 BDO 为扩链剂,与一定量的预聚体搅拌均匀,注入已预热至 120℃的模具内,在真空硫化机上硫化 3 h,再在 110℃烘箱中处理 8 h 即得 NDI 型聚氨酯弹性体试样。

1.4 性能测试

- 拉伸性能按 GB/T 528 – 1998 测试;
- 撕裂强度按 GB/T 529 – 1999 测试;
- 邵氏硬度按 GB/T 531 – 1999 测试;
- 热性能采用同步热分析仪分析,升温速度为 10℃/min, N₂气氛。

2 结果与讨论

2.1 多元醇分子量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

由于羰基的热稳定性较好,而醚基的 α-碳原子上的氢容易被氧化,所以聚酯型弹性体的耐热性能好于聚醚型弹性体。故本研究采用聚酯多元醇,其软段的分子量对聚氨酯弹性体的力学性能有一定的影响。表 1 示出 PEPA 分子量对聚氨酯弹性体力学性能的影响。由表 1 可以看出,聚氨酯弹性体的硬度和定伸应力均随 PEPA 分子量的升高而下降,但拉伸强度却出现了相反的趋势,这是由于 PEPA 分子的主价力较大,分子间作用力较强,容易结晶的缘故^[12]。因此本研究选用分子量为 2 000 的 PEPA 制备聚氨酯弹性体。

表 1 PEPA 分子量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

项 目	分子量				
	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
硬度 (邵 A)	93	92	88	80	70
300% 定伸应力 / MPa	160	126	118	96	73
拉伸强度 / MPa	30.1	32.2	38.0	39.8	38.7
撕裂强度 / MPa	195	178	167	163	160

注:聚氨酯弹性体由 PEPA 与 NDI 按物质的量 1:4 制备。

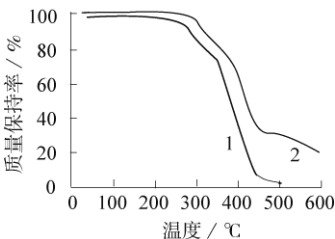
2.2 两种聚氨酯弹性体的热性能对比

(1) 热失重(TG) 分析

对所制得的 TDI 和 NDI 型聚氨酯弹性体用同步热分析仪进行 TG 分析,其失重过程见图 1。其初始失重温度,5%、10% 的失重温度见表 2。由图 1 和表 2 可知,NDI 型弹性体的初始、5% 和 10% 失重温度分别比 TDI 型的高 18.2、13.2、14.7℃,NDI 型弹性体具有更好的耐热性。

(2) 差示扫描量热(DSC) 分析

为了对 TG 分析结果进行验证,笔者又对所制得的 TDI、NDI 型聚氨酯弹性体利用同步热分析仪



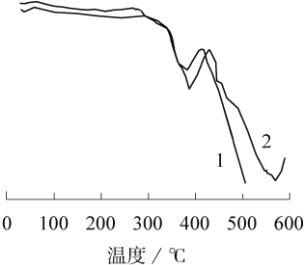
1—TDI 型弹性体; 2—NDI 型弹性体

图 1 TDI 型和 NDI 型弹性体的 TG 曲线

表 2 TDI 和 NDI 型弹性体热失重温度比较

项 目	TDI 型弹性体			NDI 型弹性体		
	0	5%	10%	0	5%	10%
温度 /℃	246.7	289.6	306.4	264.9	302.8	321.1

进行了 DSC 分析,结果见图 2。由图 2 可以看出,TDI 型弹性体第一个吸热峰出现在 286℃,放热峰出现在 390℃,第二个吸热峰出现在 420℃;而 NDI 型弹性体第一个吸热峰出现在 291℃,放热峰出现在 392℃,第二个吸热峰出现在 434℃。第一个吸热峰是扩链剂分解而产生的,放热峰为软段分解所产生的,第二个吸热峰则是硬段分解所产生的。两者相比,亦说明 NDI 型弹性体的耐热性能优于 TDI 型弹性体,这是因为 NDI 分子链规整高的缘故,这与 TG 分析的结果相一致。



1—TDI 型弹性体; 2—NDI 型弹性体

图 2 TDI 型和 NDI 型弹性体的 DSC 曲线

2.3 两种聚氨酯弹性体的力学性能高温保持率对比

一种材料能否应用的最重要的考核指标之一就是其力学性能。通常所说的聚氨酯弹性体耐热性能差,主要是其在高温下力学性能保持率低,即高温下其力学性能大幅下降,使制品失效。笔者对两种聚氨酯弹性体在室温、80℃和 100℃下的力学性能进行了测试,结果见表 3。由表 3 可以看出,TDI 和 NDI 型聚氨酯弹性体在不同温度下的力学性能有很大差异。在室温下,NDI 型弹性体除拉伸强度比 TDI 型弹性体略小之外,硬度、断裂伸长率和撕裂强度均比 TDI 型弹性体大得多。这可能是由于二胺类扩链剂与异氰酸酯基反应生成脲基,二醇类扩链剂

表 3 TDI 型和 NDI 型弹性体在不同温度下的力学性能

测试温度	试样	硬度 (邵 A)	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	撕裂强度 / kN · m ⁻¹
室温	TDI 型	91	38.0	588.3	99.6
	NDI 型	93	37.1	742.7	103.8
80 ℃	TDI 型	89	13.6	560.0	45.0
	NDI 型	92	25.0	642.0	59.0
100 ℃	TDI 型	88	7.0	356.0	28.0
	NDI 型	90	16.0	613.0	43.0

与异氰酸酯基反应生成氨基甲酸酯基,前者有两个活泼氢可以形成氢键,而后者只有一个活泼氢可以形成氢键,分子链间的相互作用没有前者强,所以氢键的作用提高了 TDI 型弹性体的拉伸强度。在 80℃时,TDI 和 NDI 型弹性体的力学性能都有较大下降,这是由于温度升高,分子运动加剧,分子的能量增加的缘故,但 NDI 型弹性体下降的幅度明显小于 TDI 型弹性体。在 100℃时,两者的力学性能都进一步下降,TDI 型弹性体的拉伸强度只有常温下的 18.4%,而 NDI 型弹性体的拉伸强度为 23 MPa,保持率为 43.1%,进一步说明了 NDI 型弹性体的耐热性能优于 TDI 型弹性体。

3 结论

(1) TG 分析结果表明,NDI 型聚氨酯弹性体的耐热性能比 TDI 型聚氨酯弹性体好;DSC 分析进一步证明了这一结论。

(2) 在高温下,NDI 型聚氨酯弹性体的硬度、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度的保持率优于 TDI 型聚氨酯弹性体。

(3) NDI 型聚氨酯弹性体是制造要求内生热低、耐热性能好、硬度高、回弹性好、耐磨性能好的聚氨酯制品的优选硬段原料。

参考文献

- 1 刘凉冰.聚氨酯弹性体的耐热性能.弹性体,1999,9(3):41
- 2 韦新生.耐热性聚氨酯弹性体的制备.化学推进剂与高分子材料,2004,2(4):11
- 3 王建军,史铁钧.耐热型聚氨酯弹性体的合成.合成橡胶工业,2001,24(6):347
- 4 亢茂青,张亮玫,殷宁,等.提高聚氨酯弹性体耐热性能的研究.合成橡胶工业,1997,20(5):274
- 5 Sasaki N, Yokoyama T, Tanama T. Properties of isocyanurate-type crosslinked polyurethanes. J Polym Sci, Polym Chem, 1973(11):1765
- 6 Kordomenos P I, Kresta J E, Frish K C. Thermal stability of isocyanurate-based polymers. Macromolecules, 1980, 20: 2077
- 7 Frish K C. Recent developments in urethane elastomers and RIM elastomer. Rubber Chemistry and Technology, 1980, 53: 126
- 8 Kitayama M, Iseda Y, Odaka F, et al. Synthese and properties of polyoxazolidone elastomers from diepoxides and diisocyanates. Rubber Chemistry and Technology, 1980, 53: 1
- 9 张旭勤,李建龙,白子文,等.含恶唑烷酮基聚氨酯弹性体的合成.聚氨酯工业,2002,17(2):9
- 10 Ma Jisheng, Zhang Shufan, Qi Zongneng. Synthese and characterization of elastomeric polyurethane/clay nanocomposites. Journal of Applied Science, 2001, 82: 3611
- 11 李芳,丛津生,薛伟,等.1,5-萘二异氰酸酯合成现状.化学通报,2002,65(7):1
- 12 山西化工研究所.聚氨酯弹性体手册.北京:化学工业出版社,2001.

SYNTHESIS AND STUDIES ON HEAT-RESISTANCE OF POLYURETHANE ELASTOMERS BASED ON NDI

Zhen Jianjun, Zhai Wen, Chi Huating

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The polyurethane elastomers(PUE) based on NDI and TDI were prepared by using PEPA and NDI or TDI. TG and DSC analysis results at different temperature indicated that the thermal decomposition temperature of PUE based on NDI was higher than that of PUE based on TDI, which showed the heat-resistance of the former was superior to that of the latter. The holding rate of elastomer mechanical properties at different temperature also indicated that the heat-resistance of PUE based on NDI was higher than that of PUE based on TDI.

KEYWORDS polyurethane, elastomer, heat-resistance

“工程塑料网”启用新域名及《工程塑料应用》杂志更改投稿邮箱的通知

随着“工程塑料网”网站影响的不断扩大,“工程塑料网”已启用新域名:www.epa1973.com

www.中国工程塑料.com

为便于统计与管理,请“工程塑料网”网站的广大网友

使用新域名访问网站。《工程塑料应用》杂志投稿邮箱更改为:epa@epa1973.com

原投稿邮箱还可使用到今年年底。为方便管理,确保您的稿件能被准确接收,请广大作者尽量使用新信箱。