

聚氨酯弹性体及浇注技术进展

袁 明 于 洁

(湖北省化学研究所, 武汉, 430074)

马 立 人

(华中理工大学化学系, 武汉, 430074)

摘要 论述了浇注型聚氨酯弹性体的合成方法、浇注制造工艺、有关因素对聚氨酯弹性体的机械性能和浇注制造工艺的影响。

关键词 聚氨酯弹性体, 浇注技术

自 30 年代末德国法本公司 (Bayer 前身) 和英国帝国化学公司 (ICI) 相继研制出浇注型和混炼型聚氨酯 (PU) 弹性体以来, 经过半个多世纪的发展, 聚氨酯弹性体以其优异的耐磨性能和卓越的力学性能受到日益广泛的重视, 在交通运输、汽车制造、冶金、建筑、轻工 (造纸、制鞋、皮革)、印刷、印染等工业部门有着广阔的发展前途, 至今已成为世界六大重点发展的合成材料之一。国内主要生产厂家和研究单位有保定合成橡胶厂、南京橡胶厂、沈阳聚氨酯橡胶厂、山东省化工研究所、山东烟台合成革厂等^[1]。

1 浇注型聚氨酯弹性体合成路线

聚氨酯弹性体是一种主链上含有较多氨基甲酸酯基团的高分子合成材料, 通常由聚酯、聚醚和聚双烯烃等低聚物的多元醇与二异氰酸酯, 以二元醇或二元胺为扩链剂, 经过逐步聚合而成。聚氨酯的弹性体按其加工特点可分为浇注型、混炼型和热塑型 3 大类, 其中最为重要的是浇注型聚氨酯弹性体, 其量占总量的 60%^[2]。

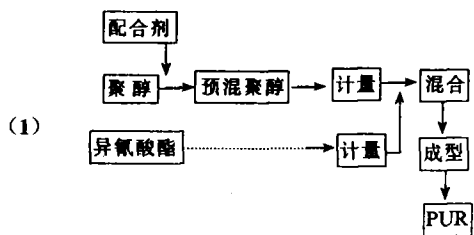
浇注型聚氨酯弹性体通常可以采用预聚物法和一步法的路线来制备。预聚物法是首先将脱水后的多元醇低聚物与过量二异氰酸酯反应, 生成末端带有一 NCO 基团的线型预聚物;

其次是预聚物与二元醇或二元胺反应, 浇注固化制得产品。制品性能优异, 适于高硬度高性能制品。一步法路线是将脱水后的低聚物多元醇与扩链剂、催化剂混合 (或者三者混合后再脱水), 然后直接与多异氰酸酯混合反应, 浇注固化制得产品。一步法较预聚体法的优点是缩短工艺、节省能量、降低成本, 但产品性能的均一性和重复性较差, 后者正是预聚体法的优点, 但是一步法仍是引人注目的方法, 主要制造低硬度、低模量制品。

60 年代开始出现单组份浇注型聚氨酯弹性体, 它是将预聚物的 NCO—基团封闭起来, 和扩链剂、催化剂混合贮存包装, 使用过程中热释活 NCO—, 进行扩链、固化。它是预聚物法的改良, 具有包装简单、贮存期长、使用方便的优点。但是由于封闭剂的存在, 常常导致物理机械性能偏低, 因而在实用上长期未得到发展。据最近报道, 对单组份浇注胶的研究工作已有较大突破^[14]。如英国一家公司研制的 Cil Monthane Hpo 单组份浇注胶, 硬度 A95, 具有较好的机械性能; 日本三菱化成 (株) 也研制了一种绝缘用单组份浇注聚氨酯橡胶。可以预料, 新技术的发展, 将会给浇注型聚氨酯弹性体带来突破性的发展。

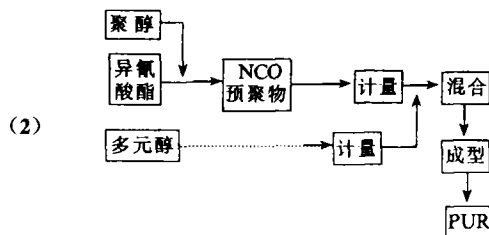
浇注型聚氨酯弹性体合成路线如下。

1.1 一步法体系



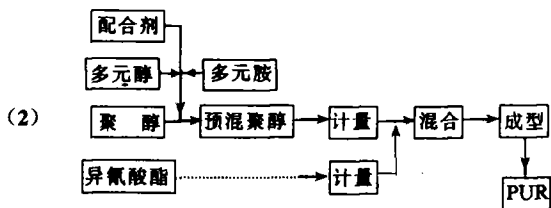
(1)

体系实例 聚酯/TDI-85; 聚酯/液体MDI。



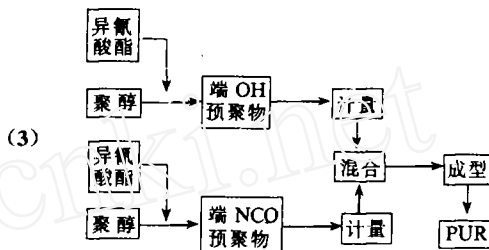
(2)

体系实例 PTMG-MDI/BHEB (Vibrathane); PTMG-MDI/1,4BG; 聚酯-MDI/BHEB, 聚酯-MDI/1,4BG, 聚酯-NDI/1,4BG (Vulrolan); 聚酯-TODI/1,4BG。



(2)

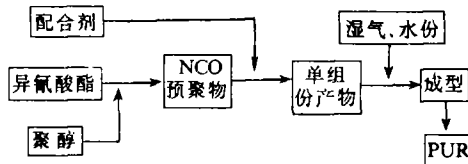
体系实例 PTMG/MOCA/MDI; PTMG/MOCA/TDI; PTMG/MOCA/液体MDI; PPG/MOCA/液体MDI; PBD/BHPA/液体MDI。



(3)

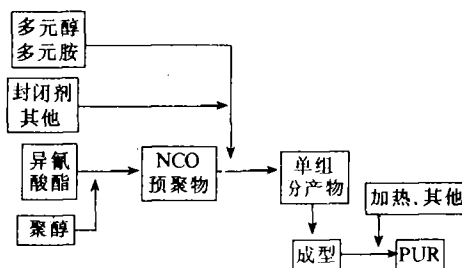
体系实例 聚酯-TDI/聚酯-MDI; PPG-TDI/PPG-MDI。

1.3 湿气固化体系



体系实例 PPG/MDI; PPG/TDI。

1.4 单组份体系

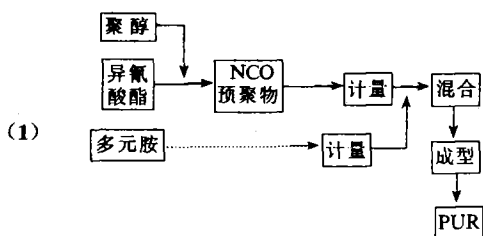


体系实例 聚醇-液体MDI/己内酰胺/BHEB; (PTMG-TDI)/(MDA)₃NaCl/多元胺。

2 酯浇注型聚氨酯弹性体模制成型比较^[3~5]

浇注型聚氨酯弹性体不仅可以直接浇注于

1.2 预聚物体系



(1)

体系实例 PTMG-TDI/MOCA (Aoliprenal); PPG-TDI/MOCA; 聚酯-TDI; PTMG-HaMDI/MDA (Acliprenelw)。

模具中成型,而且也可以“凝胶材料”成型,这两种方法所包括的成型方法有常压、真空离心和旋转浇注、压缩传递等模制成型。

2.1 常压浇注法

这是一种最简单又广泛使用的方法。先将预聚体和熔融 MOCA 混合迅速脱泡,注入常压开口的模具中,浇注时必须避免卷入空气形成气泡。优点是设备简便,投资少;缺点是由于混合后活化能的限制,局限于较简单的小部件,同时制品的性能重现性不好,靠丰富的操作经验掌握;由于尺寸收缩和制品表面缺陷,对于尺寸要求严格的制品,成型后必须进行切削加工。

2.2 压缩传递法

浇注混合物直接浇注于模具中后,要停留一段时间,使胶料适当凝胶化,然后施加压力,使凝胶化的胶料填充到模具各个细小的部位。优点是批量生产尺寸要求严格和结构较复杂的制件,制件性能重现性好,可用橡胶厂的设备;缺点是必须十分准确掌握凝胶点,否则会出现胶料泄漏或制品龟裂,同时生产受混合物凝胶时间的影响。

2.3 真空浇注、离心浇注

真空浇注和离心浇注与常压浇注相似,都是开口浇注,所不同的是周围环境是真空或旋转离心,两者都不需要两次脱泡。优点是适于制作形状复杂、无气泡的制品,对混合物活化期要求短,制品可用衬入布或纤维来增强;缺点是需要良好的真空密封和离心旋转装置,设备投资较大、要求高。

聚氨酯浇注工艺和设备近年来也有很大进展,尽管开口浇注成型成本低,便于推广,但目前聚氨酯浇注胶的生产趋势是朝着循环周期短、便于连续化生产方向发展。1986年在荷兰召开的第一届国际聚氨酯讨论会上,联邦德国 Kolckwer Ferromatvk Desma 公司展出 1 台可连续生产型号为 PSA310 的浇注机,机内有 1 个混合头和 1 个混合螺杆,原料以 1:1 混合,输出率为:30~70cm³/s。浇注机的特点之一是

螺杆与混合头可不用溶剂自行清洗;特点之二是螺杆和混合室壁内间距离可调节,以适合闭模浇注。此外,Cusmer 公司推出一种手提式浇注机,最大喷出量为 2.2kg/min。目前用于聚氨酯的浇注机正在迅速发展,逐步向大浇注量、自动化、连续化、与现有工艺配套发展,德国、日本、美国已有大批量工业化生产,近年来我国已有引进。

3 异氰酸酯的结构对聚氨酯弹性体机械性能和浇注工艺的影响

在聚氨酯弹性体中,刚性链段是由异氰酸酯为主组成的,因此异氰酸酯的结构对弹性体性能的影响起了非常重要的作用。异氰酸酯庞大的芳环和对称结构对提高弹性体的强度起着决定性作用,使弹性体具有高模量,大的撕裂强度和拉伸强度,对其他机械性能也有较大的影响(见表 1)。

表 1 二异氰酸酯对聚氨酯物理性能的影响

性 能	硬度 IRHL	拉伸 强度 MPa	断裂 伸长率 %	撕裂 强度 kN/m	30%伸 长模量 MPa
对苯二异氰酸酯 (<i>p</i> -PDI)	72	41.1	600	52.5	15.8
1,5-二异氰酸酯 (NDI)	80	29.4	500	35.3	20.6
2,4-(2,6-)甲苯二 异氰酸酯(TDI)	40	31.4	600	26.5	2.5
二苯甲烷二异氰酸 酯(MDI)	61	54.4	600	47.1	11.0

体积庞大的 NDI 所生成的弹性体比单芳环的 PDI 和 TDI 所生成的弹性体模量和硬度要高,混合 TDI 由于不对称结构,所生成的弹性体模量和硬度都低。对称分子 PDI 和 MDI 构成弹性体的拉伸强度和撕裂强度都比较高。

现在工业上普遍使用的是 TDI 和 MDI 型,合成与成型工艺大体相同,主要差别是两者使用扩链剂不同,TDI 常用 MOCA(亚甲基双邻氯苯胺)作扩链剂;MDI 常用二元醇和三元醇作扩链剂。从工艺上比较,由于甲苯二异

氰酸酯有一个NCO—基团受到甲基的影响,使其反应活性降低,反应易于控制,预聚物粘度小,与二元胺扩链剂混合有相对较长的活性期,利于浇注,加工稳定性好。用二苯甲烷二异氰酸酯做的预聚体,由于结构的对称性和二个苯环的存在,有利于结晶,致使预聚物粘度增加。加上NCO—基团不受阻、活性大、对湿热敏感,与扩链剂混合后活化期短。不宜用二元胺作扩链剂,否则反应太快,一般常用二元醇和少量三元醇作扩链剂。NDI预聚物和二元醇的配比变化幅度小,要求严格,操作控制较难。

从性能上说,用二元胺作扩链剂比用二元醇作扩链剂弹性体物理机械性能较好,这是由于引入了参与氢键相互作用的尿键所致。MDI-多元醇体系由于NCO的对称性和苯环的作用产生结晶的硬段,显示出热塑性,其线性聚氨酯往往出现冷流,导致弹性体机械强度低、永久形变大,为此需要加入少量三官能团醇来改进性能。TDI/MOCA类弹性体则不然,它不仅硬度大,而且在较高温度下(140~160℃)仍有优良的机械性能(见表2)^[7,8]。

表2 MDI/多元醇与TDI/MOCA加工和性能比较

体 系	PTMG/MDI	PTMG/TDI
NCO, %	6.5	4.0
扩链剂	BDO 或 EE	MOCA
粘度, mPa·s/加工温度, C	700/100	400/100
活化期/脱模时间比	1/10	1/3
邵氏硬度	85~92	90~94
撕裂强度, N/cm	1372~3430	490~980
压缩永久变形, %	45	20~30
Bayshore 回弹率	50~55	50~60
T _g , °C	-45	-45
水解稳定性 70°C, 7天	优良	优良
耐油性	勉强	合格
氧稳定性	勉强	合格

由于制品性能和浇注工艺方面的原因,致使浇注型聚氨酯弹性体中以TDI/MOCA体系占统治地位,进入80年代后,开始有公司报道在实用性和加工性能上可与TDI/MOCA体系

相比的MDI/二醇体系的浇注型聚氨酯弹性体,Upjohn化学公司的14个Cnsthane P系列硬度由邵氏A85—D65,加工温度一般为55~93℃,较MOCA体系低^[9];Dupont公司的A-cliprene M483、M400、M467和M15 4个系列,硬度相应为邵A83、A90、D50和D70,用二元醇固化,加工温度为73~93℃,性能与TDI/MOCA相当。Vniroyl公司的Vibrathane B-670用丁二醇固化,硬度为邵D63,耐磨、耐水解,耐低温性能和抗撕裂强度大体上与TDI/MOCA相当。

除了传统的TDI/MOCA体系和MDI/二醇体系外,有不少人致力于其他体系的研究。近年来,美国氰胺公司研究了一种基于脂肪族二异氰酸酯P-TMXDI新型浇注型聚氨酯弹性体^[10]。TMXDI的NCO基团不是直接连在苯环上,与羟基和胺基类化合物反应,其速度比芳香族对应物(TDI、MDI)要慢得多,一般需要催化剂来加速反应,这有利于选择固化剂,它与MOCA固化反应进行很慢,因此可选择MOCA以外的二元胺,特别是选择室温时为液体的二胺,有利于降低混合温度,研究表明选择室温为液体的二乙基甲苯二胺(DETDA),加工温度为70~100℃,凝胶时间达12分钟,用二苯胺基甲烷(MDA)则凝胶时间可长达32分钟。

4 增塑剂的作用与影响^[12,13]

TDI/MOCA体系聚氨酯预聚物和扩链剂混合后,虽然有较长的活性期(相对MDI系列),但是为了浇注制造大型制件,必须要求有更长的活性期。在TDI/MOCA系列浇注过程中,延长凝胶时间一般要从几个方面考虑:降低NCO含量、降低预聚物粘度、降低NCO—或—NH₂的反应活性、降低混合温度。但是由于聚氨酯弹性体制品性能的需要,不能随意降低,不然会降低弹性体力学性能,甚至增加预聚物粘度,不加催化剂或选择适当催化剂是降低NCO—与—NH₂反应速度的方法之一,现在

研究最多的是降低混合温度和降低粘度。以前使用的方法是在聚氨酯混合时加入另一种含双键的单体如甲基丙烯酸甲酯,既可降低 MOCA 熔化温度,又能降低混合温度和本体粘度,可以较大地延长活化期和增强流动性。但是由于甲基丙烯酸甲酯在聚氨酯固化过程中进行自由基聚合,两者才形成互穿网络,增加了聚氨酯的硬度和拉伸强度,却大大降低了弹性体的伸长率和弹性,不宜做高模量制品。后来研究较多的是添加酯类作增塑剂,溶解 MOCA,起到降低混合温度、延长活性期的目的。已经研究的有双羟丙氧基苯,添加后釜中寿命 10 分钟,凝胶时间长达 80 分钟,且制品性能较好,硬度 87,伸长 600%,拉伸强度 31MPa,撕裂强度 1029 N/cm。还有丁苯甲基酞酸酯、双(α -甲氧基乙基)酞酸酯和邻苯二甲酸二辛酯等。美国氰胺公司的研究表明,一缩二丙二醇双苯甲酸酯和三缩乙二醇双苯甲酸酯比较前面的增塑剂与 MOCA 和氨基甲酸酯有更好的相容性,能降低硬度,并有良好的抗撕裂和耐溶剂性能,使 MOCA 能在 70℃融化和 80℃浇注,增塑剂添加量 10%,釜中寿命延长 2~4 分钟。增塑剂添加量越多,制品机械性能下降越大,一般不宜超过 10%。

聚氨酯弹性体材料的应用涉及的领域越来越广泛,其制造技术和工艺发展迅速,日渐完备。国内的聚氨酯工业近几年发展很快,特别是南京橡胶厂等一些生产制造单位从德国、日本等引进了先进的生产工艺和高速浇注机,可以批量浇注生产较大型的 PU 制品,但与国外相比在产品性能的多样化、原材料品种类型的多样化以及大批量稳定生产供应等方面存在不足。总之,国内 PU 材料前景广阔,市场潜力很大,等待我们做的工作很多。

The Development of Polyurethane Elastomer and Castable Technology

Yuan Ming, Yu Jie

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074)

Ma Liren

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074)

附缩写词:

BDO 苕基二辛基胺
 1,4-BG 1,4-丁二醇
 BHEB 多元醇类
 BHPA 多元胺类
 EE 乙氧基化对苯二酚
 EG 乙二醇
 MDA 4,4-二氨基二苯甲烷
 MDI 二苯甲烷二异氰酸酯
 MOCA 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯甲烷
 NDI 萘-1,5-二异氰酸酯
 PBD 聚丁二醇醚
 PDI 对苯二异氰酸酯
 PPG 聚丙二醇醚
 PTMG 聚四氢呋喃
 TDI 2,4-甲苯二异氰酸酯

5 参考文献

- 1 张静. 现代塑料加工应用, 1989(4):56
- 2 肖定方等. 聚氨酯弹性体, 北京: 化学工业出版社, 1985, 152
- 3 古尺辉雄. 工业材料, 1989, 28(12):75
- 4 江伟, 纪奎江等. 特种合成橡胶, 北京: 石油化学工业出版社, 1977
- 5 Haines W M. *Elastomerics*, 1978, 110(9)
- 6 Hepburn C. *Polyurethane Elastomers*, 1977, 35(10):35
- 7 Mc. Clellan T R. *Rubber World*, 1980, 182(5):31
- 8 Mc. Clellan T R. *Rubber World*, 1980, 182(6):23
- 9 Vrethane. *Plastics and Product*, 1982, 12(6):4
- 10 Eugene Y. Cheng, Robert Saxon. *Elastomerics*, 1985, 117(6):18
- 11 Ted Douglas, Leroy, Gott, et al. *Rubber World*, 1981, 184(1):30
- 12 Arendt W D. *Elastomerics*, 1980, 112(6):24
- 13 岗本纪. 日本橡胶协会志, 1974, 47:267
- 14 山下晋三, 系井正明等. 高分子论文集(日), 1981, 38(4):195

Abstract The Synthesis and castable process of polyurethane elastomer are reviewed. The effect of concerned factors about mechanical property and castable process of polyurethane elastomer are discussed.

Key words polyurethane elastomer, castable technology

(上接第10页)

性部分响应,而粘非极性材料时其表面层的非极性部分响应的缘故。

智能材料的发展是建立在人类的需要、材料中孕育的功能和材料中已显露的功能三者的联系上,它将是21世纪使用的重要材料,并将促进新理论的产生和新产品的开发。尽管给各种材料赋予智能化功能的研究刚刚起步,但可以预言,这一研究的成功将会产生极大的波及效果,特别是它将可能左右航空、宇航、原子能等尖端产业今后的发展。

6 结束语

21世纪将是高度信息化、高度自动化、人

类生活和医疗水平迅速提高的高新时代。高性能、多功能、复合化、精细化、智能化的高分子材料作为基础材料之一扮演着不可缺少的角色。

我国高分子材料的某些领域已达到或接近国际先进水平,但总体实力与世界先进水平仍有一定差距。应当加速发展我国高分子材料工业,首先在量的方面要奋起直追,其次在质的提高上给予足够的重视,方能保证我国的高分子材料工业在激烈竞争的国际大循环中有一席之地。特别是在通用型塑料和工程塑料的改性、特种工程塑料的开发、高功能化高分子材料的开发应用和复合材料的开发应用上,应当面对21世纪的需求作出高瞻远瞩的计划。

Prospect of the Development and Application of Polymers in 21th Century

Huang Chenghua

(China National New Chemical Materials Corporation, Beijing, 100011)

Abstract Synthetic materials of polymer include synthetic resin and plastics, synthetic fibre and synthetic rubber. All these materials have been widely used in sophisticated technologies, national defence construction as well as many important industries. Polymer synthetic material, metal material, ceramic material are known as three pillar materials. In order to meet the demand for new technological revolution in 21th century, polymers will be synthesized according to the direction of high performance, high function, composition, fineness and intellectualization.

Key words synthetic materials of polymer, high performance, high function, composition, fineness, intellectualization

《不饱和聚酯树脂及其应用》 定价:15.20元/册

《标准日语能力测试问题集》 定价:16.00元/册

《高分子科学的今天与明天》 定价:18.00元/册

《酚醛树脂及其应用》 定价:8.90元/册

《非银盐感光材料——在印刷、照相、医疗中的应用》 定价:5.80元/册

欲购者请将书款及邮寄包装费(书款的15%)直接邮汇至化工出版社期刊编辑部。