

聚氨酯弹性体耐热性的影响因素

刘晓华 亢茂青 王心葵

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原, 030001)

讨论了多异氰酸酯、聚合物多元醇、扩链剂、分子内基团、杂环、离子基团对聚氨酯弹性体耐热性能的影响。指出开发新原料、引入热稳定杂环、严格控制反应条件和原料的纯度及配比, 是提高聚氨酯弹性体耐热性的有效途径。

关键词: 聚氨酯弹性体 耐热性能 热降解 热重分析 综述

聚氨酯弹性体(PU)具有耐磨、耐油、耐撕裂、耐化学腐蚀、耐射线辐射、粘台性好、吸震能力强等性能。但是, 由于 PU 的耐热性能差, 内生热大而使其应用受到限制。通常 PU 的使用温度为 80 , 短期使用温度不高于 120 , 因此提高 PU 的耐热性能具有现实意义。本文对影响 PU 耐热性的因素进行了探讨。

1 聚合物多元醇的影响

聚合物多元醇形成 PU 的软段。聚合物多元醇的相对分子质量或分子链长对 PU 热降解的特征分解温度没有明显的影响, 却对失重速率有明显的影响(见图 1)^[1]。随着聚合物多元醇相对分子质量的增加, PU 的失重速率降低, 热稳定性增加, 而特征分解温度非常接近, 没有明显的差别。

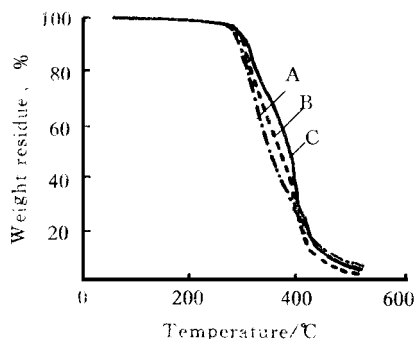


Fig 1 TG curves of PU(MDI/PTMO/BD) at 2 °C/min
MDI:Diphenylmethane diisocyanate. BD:1,4- Butanediol.
PTMO (Polytetramethylene glycol) relative
molecular mass:A. 650;B. 1 000;C. 2 000

由于聚合物多元醇中的氧原子易与硬段中氨基甲酸酯基中的氢形成氢键, 软段和硬段之间的作用增强, 加上酯键比醚键弱, 使得以聚合物多元醇为软段的 PU 的稳定性较差。而聚四氢呋喃醚的对称性好于聚环氧乙烷醚, 以前者为软段的 PU 表现出较好的热稳定性。

2 多异氰酸酯的影响

异氰酸酯单体以氨基甲酸酯基或脲基与聚合物多元醇和扩链剂反应, 形成 PU 的硬段。由于硬段的结构和 PU 的耐热性有关系, 因此不同结构的多异氰酸酯形成的 PU 的热稳定性是不一样的(见图 2)^[2]。芳基多异氰酸酯中的异氰酸酯基团

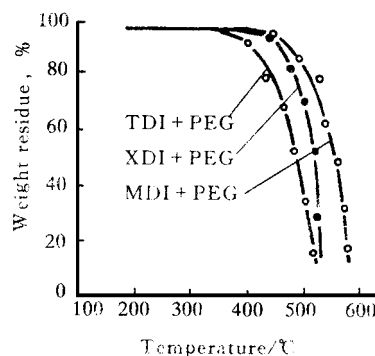


Fig 2 TG curves of PU (diisocyanate/PEG)
PEG: Polyethylene glycol. TDI: Toluene diisocyanate.
XDI: Xylene diisocyanate

收稿日期 1996 - 12 - 24; 修改稿收到日期 1997 - 09 - 22。
作者简介: 刘晓华, 男, 25 岁, 硕士。

与苯核形成的醌型结构易于被氧化,而芳烷基多异氰酸酯中的苯环与异氰酸酯基团之间多了一个亚甲基,破坏了醌电子结构的形成,使得热稳定性提高。对同系列多异氰酸酯,分子对称性越高,对应 PU 的热稳定性越好。

3 扩链剂的影响

用于 PU 的扩链剂有二醇类和二胺类。由于扩链剂的相对分子质量小、链节短,所以增加其用量,PU 的玻璃化转变温度、硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐热性均有所提高^[3]。二胺类扩链剂与异氰酸酯基生成脲基,二醇类扩链剂与异氰酸酯基反应生成氨基甲酸酯基。前者有 2 个氢能形成氢键,而后者只有 1 个氢可以形成氢键,分子链间的相互作用没有前者强。在相同的测试条件下,脲基的分解温度为 260℃,氨基甲酸酯基的分解温度为 241℃。因此,以二胺类扩链剂合成的 PU 热稳定性高于以结构相同的二醇类扩链剂合成的 PU 的热稳定性。

4 PU 分子内基团的影响

脲基和氨基甲酸酯基 脲基和氨基甲酸酯基的热稳定性大于脲基甲酸酯和缩二脲的热稳定性^[4]。这说明增加 PU 分子中脲基、氨基甲酸酯基的摩尔分数,减少脲基甲酸酯基、缩二脲基团的摩尔分数,可以提高 PU 的热稳定性,即严格控制反应条件,特别是反应物的用量和纯度,使反应尽可能多地生成脲基和氨基甲酸酯基,对改善 PU 的耐热性具有重要意义。

通过基团的内聚能密度来衡量其间作用力大小,结果如下表所示。氨基甲酸酯基与脲基的内聚能密度最大,其聚集态最稳定。这可能是氨基

Cohesive energy density of various functional groups

Structure	Cohesive energy/ kJ · mol ⁻¹	Cohesive energy density/kJ · cm ⁻³
—NHCOO—	36.5	0.84
—NHCONH—	35.5	0.98
C ₆ H ₅ —	16.3	0.19
—CH ₂ —	2.8	0.13
—CH ₂ CH ₂ —	7.9	0.12
—CH ₂ OCH ₂ —	4.2	0.58
—COO—	12.1	0.42
—CO—	11.1	0.51

甲酸酯和取代脲基热稳定性好的一个原因。

杂环基 在 PU 分子的主链上引入热稳定性好的杂环(如异氰脲酸酯环、聚酰亚胺环、恶唑烷酮环等)能显著地提高 PU 的耐热性^[5~7]。实际应用中,先制备异氰酸酯基封端的分子内含有热稳定杂环的单体,再用该单体与其他原料反应制得 PU。(1)异氰脲酸酯环的引入。脂肪族或芳香族多异氰酸酯在适当的条件下能形成三聚体,得到的是含有异氰脲酸酯环的衍生物。该环具有优良的耐热性和尺寸稳定性,其制品可以在 150℃ 下长期使用。(2)聚酰亚胺环的引入。二羧酸酐和二异氰酸酯反应生成聚酰亚胺。聚酰亚胺不溶不熔,不但机械强度高,而且耐高温,在空气中的分解温度为 400~450℃,在 N₂ 中的分解温度为 400~500℃,因此在 PU 中引入聚酰亚胺环可以提高 PU 的耐热性和机械稳定性。需要注意的是聚酰亚胺环耐水解性不好,当水摩尔分数含量大于 0.12% 时,有明显的分解反应。此外,该材料成本高,成型加工较困难,不利于大规模推广。(3)恶唑烷酮环的引入。环氧基与异氰酸酯在催化剂存在下反应生成恶唑烷酮化合物。该类化合物的热稳定性好,热分解温度超过 300℃,玻璃化转变温度达 150℃ 以上,明显高于普通 PU 的玻璃化转变温度。加上环氧树脂种类多,采用不同的环氧树脂可以制得各种不同的耐高温 PU。该类材料的成本较低,有望得到大规模工业化推广。

近年来,人们开发了多种耐热杂环分子,包括聚喹恶啉、聚苯并咪唑、聚噻唑等。该类分子的最大特点是耐高温,长期使用温度为 120~400℃。因此可以考虑把该类杂环引入 PU 分子,以提高其耐热性。

离子基团 在 PU 分子内引入离子基团,静电力的存在使分子间作用力增强,同时离子基团的介入破坏了分子链,特别是硬段链节的规整排列,使其热稳定性有所降低^[8]。实验证明,大多数离子聚合物的热稳定性略低于无离子聚合物。对含有不同价态离子的 PU,高价态离子聚合物的热稳定性明显高于低价态离子聚合物。

5 结束语

由于 PU 分子的复杂性,合成原料的多样性,要提高 PU 的热稳定性,则主要考虑以下几个方

面:(1)开发新原料。原料对PU的热稳定性有较大影响,特别是扩链剂,它与异氰酸酯反应后形成PU的硬段,而热降解多由硬段开始,因此,扩链剂将直接影响PU的热稳定性。(2)引入热稳定性基团。在PU分子主链上引入热稳定性好的杂环基团,能够显著地提高PU的耐热性能。(3)提高原料纯度。聚合物多元醇的相对分子质量是多分散的,而多异氰酸酯往往是多种异构体的混合物,异构体的存在会破坏硬段的规整性,使得PU的耐热性降低。(4)严格控制原料的用量、配比和反应条件,降低缩二脲和脲基甲酸酯等热稳定性差的基团的摩尔分数。

参 考 文 献

- 1 Petrovic Z S, Zavargo Z, Flynn J H, et al. Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes. *J Appl Polym Sci*,1994,51(6):1 087
- 2 Matuszak M L, Frisch K C. Thermal Degradation of Linear Polyurethane and Model Biscarbamates. *J Polym Sci*,Part A,1973,11:637
- 3 Lee H K, Ko S W. Structure and Thermal Properties of Polyether Polyurethaneurea Elastomers. *J Appl Polym Sci*,1993,50(7):1 269
- 4 傅明源,孙耐经. 聚氨酯弹性体及其应用. 北京:化学工业出版社,1994. 23
- 5 方禹生,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料. 北京:化学工业出版社,1994. 28
- 6 Sendjarevic A, Sendjarevic V, Frisch K C. Novel Heat Resistant Isocyanate Based Polymer. *J Elastomers Plastic*,1991,23:192
- 7 Sofuku H, Yamagata T. Oxazolidone Containing Polyurethane Having Thermal Stability. 34th Annual SPI Polyurethane Conference, Abstract No 19, Session No 4
- 8 Ramesh S, Radhakrishnam G. Polyurethane Anionomers Using Phenolphthalins I. Synthesis and Characterization. *Polymer*,1994,14:3 107

Improvement of heat resistance of polyurethane elastomers

Liu Xiaohua, Kang Maoqing and Wang Xinkui

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan)

ABSTRACT

Based on thermal degradation of polyurethane elastomers(PU), the effects of polyisocyanate, polyol, chain extender, ratio of hard and soft segments, the introduction of heterocyclic groups and ion groups onto the main chains for increasing the heat resistance of PU were reviewed with 8 references. It was pointed out that the synthesis of new materi-

als, introduction of thermal stable heterocyclic groups, strict control of reacting conditions, purity and ratios of reactants were the effective way to improve the heat resistance of PU.

Key words: polyurethane elastomer; heat resistance; thermal degradation; thermogravimetry; review

国内简讯

兰州化学工业公司引进 15 kt/a NBR 产品介绍 该装置采用日本瑞翁公司的专利技术,其产品方案如下:丁腈橡胶 13 kt/a, 预交联丁腈橡胶 1 kt/a, 羧基丁腈橡胶 1 kt/a。为了提前开展产品的预销售工作,使用户在建设期内了解并使用上述产品,特邀日本瑞翁公司中国沈阳技术服务中心(即化工部沈阳橡胶研究设计院)作为用户了解各牌号产品性能与加工应用技术的咨询和技术服务单位,地址:沈阳市铁西区兴顺街九号(邮编 110021),电话号码:(024) 5875249,传真:(024) 5862315。

中国化工供销总公司橡胶处被邀作为上述产品在建设期内进口与销售单位,有需要该产品的用户请与他们联络。通讯地址:北京市和平里西区 7 区 4 号楼(邮编 100013),电话号码:(010) 64238647,传真:(010) 6423274。

另外,化工部中联橡胶公司也进行该产品的进口与销售业务,需要产品的用户也可与他们联系。地址:北京市亚运村安慧里四区(邮编 100101),电话号码:(010) 64914455-1320,传真:(010) 64931264。

(兰州化学工业公司工程公司 雷子亮 供稿)