

# 聚氨酯弹性体力学性能的研究进展\*

边祥成<sup>1</sup>, 李忠明<sup>1, 2, \*\*</sup>, 杨序平<sup>1</sup>, 卢忠远<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院高分子研究所, 四川 绵阳 621010;

2. 四川大学高分子科学与工程学院高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 从聚氨酯弹性体的原料、合成方法、合成工艺、原料配比等方面介绍了聚氨酯弹性体力学性能的研究进展。

**关键词:** 聚氨酯弹性体; 力学性能; 原料; 合成方法; 合成工艺

## Advance in Investigation on Mechanical Properties of PU Elastomer

BIAN Xiang-cheng<sup>1</sup>, LI Zhong-ming<sup>1, 2</sup>, YANG Xu-ping<sup>1</sup>, LU Zhong-yuan<sup>1</sup>

(1. Institute of Polymer, School of Materials Sci. and Eng., Southwest University of Sci. & Tech., Mianyang 621010, China;

2. State Key Lab. of Polymer Materials Eng., College of Polymer Sci. & Eng., Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The advance in the investigation on the raw materials, synthesis methods and technology, and the composition ratio of polyurethane elastomers are introduced in this paper.

**Keywords:** Polyurethane Elastomers; Mechanical Properties; Raw Materials; Synthesis Method; Synthesis Technology

聚氨酯弹性体 (PUE) 是由低聚物多元醇、多异氰酸酯及扩链剂等聚合而成的嵌段共聚物。PUE 的分子链由软段和硬段组成, 软段均含有 C—O 键和 C—C 单键, 易于内旋转, 赋予良好的橡胶特性。弹性体在高度拉伸时能迅速结晶, 体现出良好的强度, 当外力解除后, 结晶立即熔化, 恢复弹性。PUE 在国防、医疗卫生、工业、日常生活等领域得到广泛应用<sup>[1,2]</sup>。PUE 在各种外力作用下表现出来的力学性能是决定其使用范围的最重要的指标, PUE 的原料组成、配比、制备工艺等诸多因素影响其性能, 很多文献对此进行了报道。本文从原料, 合成方法和工艺介绍了影响 PUE 力学性能的因素。

## 1 原料

### 1.1 低聚物多元醇

合成 PUE 所用的低聚物多元醇主要包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚 $\epsilon$ 内酯多元醇、聚丁二烯多元醇和聚碳酸酯多元醇等。一般在相同扩链剂和多异氰酸酯, 相同硬段浓度下, 不同低聚物多元醇合成的 PUE 的力学性能顺序一般是: 聚碳酸酯型 PUE  $\geq$  聚酯型 PUE > 聚 $\epsilon$ -己内酯型 PUE > 聚醚型 PUE > 聚丁二烯型 PUE<sup>[3~5]</sup>。这是因为酯基极性较大, 分子间作用力

较大; 而聚碳酸酯基又比一般酯基能形成更多氢键, 醚键的极性比酯基弱, 所以分子间作用力也比酯基小, 力学性能不如酯基的力学性能, 丁二烯基的极性最小, 分子间作用力也最小, 力学性能也最差。

市售 PUE 产品基本是聚酯型 PUE 或聚醚型 PUE, 在此主要介绍聚酯多元醇和聚醚多元醇与 PUE 力学性能的关系。

1) 脂肪族低聚物多元醇合成的 PUE 的强度、硬度不如芳香族低聚物多元醇合成的聚氨酯弹性体, 但断裂伸长率和永久变形都优于芳香族低聚物多元醇合成的 PUE<sup>[6]</sup>。这是因为苯环为刚性基团, 它使 PUE 的硬度和强度都增加, 同样由于苯环难于旋转或扭转、拉伸等, 因此使 PUE 的扯断伸长率和永久变形均下降<sup>[7]</sup>。

2) 侧基和支链对力学性能的影响。软段中有侧基或支链, 会形成空间位阻, 使大分子间的作用力减弱; 同时, 侧基增大 PUE 中—C—O—和—NH—之间的距离, 使它们难于形成氢键, PUE 的力学性能下降。黄文勇等<sup>[7]</sup>分别用聚四氢呋喃醚二元醇 (PTMG) 和聚氧化丙烯醚二元醇 (PPG) 作软段, 二异氰酸酯为 2,4-TDI, 3,3',-二氯-4,4',-二氨基二苯基甲烷

\* 中国工程物理研究院高校合作项目 \*\* 联系人 zm-li@263.net.cn

作者简介: 边祥成, 男, 1979, 硕士, 研究方向为高分子材料成型与加工。

(MOCA) 为扩链剂, 相同工艺条件和相同硬段浓度下合成 PUE, 发现 PTMG 合成的 PUE 的硬度、拉伸强度、断裂伸长率均优于 PPG 合成的 PUE, 这是由于 PPG 含有侧甲基, 链结构不规整, 软段的结晶度低, 微相分离不如 PTMG 型的 PUE 好。

3) 多元醇相对分子质量对 PUE 的力学性能的影响。作为合成 PUE 的原料, 有一个最低相对分子质量的要求。随 PUE 种类不同要求也不同, 若低于最低相对分子质量, 则无法合成 PUE。一般情况下, 聚醚型聚氨酯弹性体的硬度、定伸应力、断裂强度、撕裂强度等均随聚醚多元醇相对分子质量升高而下降, 而扯断伸长率和永久变形增大<sup>[7]</sup>。这是由于相对分子质量大, 分子链较长,  $-C-O-C$  与  $-NH-$  距离增大, 难于形成氢键。翟文等<sup>[8]</sup>测试了不同相对分子质量的 PTMG 合成的 PUE 的力学性能, 得到类似结论。聚酯型 PUE 硬度和拉伸应力也有上述规律, 但拉伸强度出现相反的趋势。这是由于聚酯分子的主价力较大, 分子间力较强, 随相对分子质量增大, 结晶度增大<sup>[6]</sup>。

4) 相对分子质量分布对 PUE 力学性能的影响。相对分子质量分布较宽, 则合成的 PUE 力学性能较差; 分布窄较好。相同相对分子质量分布, 相对分子质量高的级分多, 力学性能较好; 相对分子质量低的级分多, 则力学性能较差。这是因为相对分子质量分布窄, 相对分子质量高的级分多时, 分子规整性较好, 合成的 PUE 的微相分离效果较好, 所以综合力学性能较好。殷宁等<sup>[9]</sup>比较了基本相同分子结构和相对分子质量的 GSE-3056 与 GMN-3050 合成的 PUE, 发现前者合成的 PUE 较后者合成的 PUE 拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度分别提高了 39.7%、17.4% 和 29.7%, 这就是因为 GSE-3056 是用双金属氰化络合物为催化剂而制得, 相对分子质量分布窄, 不饱和度低。

5) 多元醇的平均官能度对 PUE 力学性能的影响。平均官能度越高, 制得的 PUE 交联密度越大, 硬度、拉伸强度、撕裂强度会增加, 但冲击强度会降低。这是因为交联密度增大, 会使 PUE 脆性增大、韧性降低的缘故。Haska 等<sup>[10]</sup>在合成 PUE 时, 发现随着三元醇/二元醇的增大, 硬度、拉伸强度、模量都增大, 比值为 0.10 时, 表现出较好的力学性能。

### 1.2 多异氰酸酯

多异氰酸酯的结构、对称性、平均官能度均影响 PUE 的力学性能。

芳族二异氰酸酯合成的 PUE 的硬度、撕裂强度、

拉伸强度均大于脂肪族二异氰酸酯的 PUE。且芳环体积越大, 强度、硬度越高, 但扯断伸长率呈下降趋势<sup>[6]</sup>。这是由于芳环是刚性结构, 随芳环体积增大, 刚性增大, 韧性降低。钟发春<sup>[1]</sup>, 赵菲<sup>[2]</sup>及其合作者比较了六亚甲基 (HDI) 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 合成的 PUE 的力学性能, 结果发现, 硬度、拉伸强度、撕裂强度的大小是: MDI > TDI > HDI, 扯断伸长率的大小是: HDI > TDI > MDI。这是因为 HDI 为脂肪族二异氰酸酯, 没有苯环, 而 TDI 和 MDI 中分别有一个和两个苯环, 所以刚性和内聚能的顺序是: MDI > TDI > HDI。另外, 含萘环的二异氰酸酯合成的 PUE 的力学性能优于两个苯环的二异氰酸酯合成的 PUE<sup>[3]</sup>。

多异氰酸酯的平均官能度对 PUE 力学性能也有影响。随平均官能度增大, 交联密度也会增大, 硬度、拉伸强度、撕裂强度会增大, 冲击强度和扯断伸长率会下降。陈海良等<sup>[11]</sup>对液化 MDI、粗 MDI 及 TDI 合成的 PUE 的力学性能做了比较, 结果发现, 硬度: 粗 MDI > 液化 MDI > TDI, 冲击强度: 粗 MDI < 液化 MDI < TDI。这是由于所用多异氰酸酯的平均官能度不同, 粗 MDI 为 2.7, 液化 MDI 为 2.4, TDI 为 2, 粗 MDI 的远高于其它两种, 制得的 PUE 的交联密度较高。

### 1.3 扩链剂的影响

扩链剂结构对 PUE 力学性能的影响与多异氰酸酯相似, 常用的扩链剂有二胺和二醇。通常用二胺扩链得到的 PUE 强度高。因为二胺与二异氰酸酯反应生成脲基的极性比由二醇扩链得到的氨基的极性更强, 刚性链段形成的氢键更多<sup>[2,12]</sup>。芳香族二胺和芳香族二醇与脂肪族相比, 能赋予 PUE 较高的硬度、弹性、模量和撕裂强度。赵雨花等<sup>[13]</sup>比较过氢醌醚 (HQEE) 和 1, 4-丁二醇 (BD) 分别作扩链剂合成的 PUE 的力学性能。结果发现 HQEE 合成的 PUE 的力学性能优于 1, 4-丁二醇合成的 PUE, 这是由于 HQEE 是对称的刚性结构且以醚基与羟乙基相连, 赋予 PUE 刚性和弹性。含两个苯环的扩链剂与有一个苯环的扩链剂相比, 合成的 PUE 力学性能相差不大<sup>[14]</sup>。用脂肪族扩链剂分子链越短, 一般得到 PUE 的力学性能越好。张晓华等<sup>[18]</sup>用乙二醇作扩链剂得到了比 1, 4-丁二醇作扩链剂力学性能更好的 PUE, 这是因为乙二醇的分子链短, 硬段刚性增加, 使软段和硬段的相容性更差。

扩链剂并用对力学性能的影响。研究发现, 两种不同结构和功能的扩链剂并用可改善 PUE 的力学性

能,方治齐<sup>[15]</sup>采用 MOCA 和 BD 作为混和扩链剂合成了比单一扩链剂力学性能优异的 PUE,这是由于 MOCA 可直接为硬段提供刚性结构,而柔性的 BD 有利于硬段相互交错聚集,两种扩链剂协同延长硬段,有利于硬段微区结晶,可以提高 PUE 的硬度、强度、模量。赵雨花等<sup>[13]</sup>用 HQEE 和其它扩链剂混合使用合成了力学性能优异的 PUE。Theophilus 等<sup>[16]</sup>研究了两种扩链剂(BD 与 *N*-丁基二乙醇胺)对氢化 MDI (HMDI)基聚氨酯的协同扩链作用。发现当二醇与醇胺的物质的量比达到 5:1 时其扩链效果最佳,获得最佳力学性能。

扩链剂的平均官能度对 PUE 力学性能的影响。这跟多异氰酸酯平均官能度影响相似。扩链剂平均官能度增大,交联密度增大,硬度、拉伸强度都会增大,韧性降低。杨茹果等<sup>[17]</sup>测试了用三羟甲基丙烷(TMP)和 BD 作为混合扩链剂合成的 PUE 的力学性能,发现硬度和拉伸强度增大。

#### 1.4 催化剂的影响 THZ]

聚氨酯常用的催化剂有两大类,即叔胺类和有机锡类。叔胺类催化剂对异氰酸酯和水的反应有强烈的催化作用,又称“发泡催化剂”,而有机锡类催化剂是异氰酸酯和醇反应的高效催化剂,又称“凝胶催化剂”。PUE 常用有机锡类催化剂。催化剂加入量不仅影响 PUE 力学性能,也影响材料的工艺性。催化剂加入量过多,反应快,反应不均匀,PUE 有缺陷,综合力学性能差;加入量过少,固化慢,虽有利于反应均匀、流平,但时间长,生产周期长,效率低。催化剂加入量通常为体系总质量的 0.2%~0.3%<sup>[18]</sup>。

#### 1.5 填料的影响

为了降低成本,在合成 PUE 过程中,往往加入一定量不溶于水的无机填料。随填料加入量增加,PUE 的拉伸强度、扯断伸长率逐渐减小,硬度增大<sup>[19]</sup>。这是因为一般的无机填料为刚性粒子,增大了 PUE 分子间的距离,削弱了分子间的氢键作用。Nunes 等<sup>[20]</sup>用二氧化硅作填料,发现随二氧化硅加入量增多,PUE 的杨氏模量和硬度均增大。

## 2 合成方法、合成工艺及原料配比对 PUE 力学性能的影响

### 2.1 合成方法对 PUE 力学性能的影响

合成 PUE 的方法主要有一步法、半预聚物法和预聚物法。对于相同的配方,采用不同的合成方法得到的 PUE 的力学性能不同。通常,预聚物法得到的弹性体的力学性能最好,一步法的最差<sup>[21]</sup>。因为一步法聚合与扩链反应同时进行,低聚物多元醇和二异

氰酸酯的反应活性比扩链剂和二异氰酸酯的反应活性低,生成硬段的反应过于激烈,使硬段不能在软段中均匀地分布,影响 PUE 的力学性能。预聚法合成 PUE 时,反应分步进行,且低聚物多元醇与异氰酸酯的反应有足够的时间,反应比较彻底,硬段与软段之间能较好地微相分离,结构较均匀,有利于硬段间、硬段与软段间的强电负性基团之间产生氢键。半预聚物法制得 PUE 的力学性能不如预聚物法好,但两者相差不大,且半预聚法中,两组分粘度降低,易混合均匀,同时相对预聚法可大大缩短生产和加工周期<sup>[2]</sup>。

### 2.2 合成工艺的影响

预聚物法中预聚的温度和时间的的影响。PUE 中的氢键与温度关系十分密切。一般地讲,随温度的升高,氢键数量降低。时间过长会使预聚体老化,也会降低 PUE 的力学性能。所以预聚反应的温度一般为  $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,反应时间为 2~4 h<sup>[8,17]</sup>。钟一平等<sup>[24]</sup>测试了预聚体预聚温度及时间对 PUE 力学性能的影响,发现合成预聚体以反应温度  $80^\circ\text{C}$ ,反应时间 2 h 为宜。

后熟化温度和时间也有影响。后熟化的作用主要是让各个组分的反应趋于完全。使 PUE 的性能更加完善,提高后熟化温度有利于 PUE 力学性能的提高。但温度过高,易使 PUE 老化。PUE 的拉伸强度随后熟化时间增加而提高,但到一定值后,变化很小,而硬度、永久变形、回弹率则随后熟化时间的增加变化很小。赵菲等<sup>[22]</sup>测试过后熟化温度和后熟化时间对 PUE 力学性能的影响,认为后熟化温度  $90 \sim 100^\circ\text{C}$ ,时间 16h 为宜。

### 2.3 原料配比的影响

共混比的影响。为了降低成本等因素,有时采用共混原料来合成 PUE。一般情况下,随共混比增加 PUE 的大分子链作用力降低,PUE 的综合力学性能会下降。安树林等<sup>[23]</sup>用环氧丙烷聚醚(TDL/E)混入到 PTMG 中合成 PUE,发现随 TDL/E 在共混聚醚中比例的增加,PUE 的弹性模量、强度、弹性回复率均下降。这是因为混入 TDL/E 后,破坏了软段的规整性,降低了分子链间作用力。Yeganeh 等<sup>[24]</sup>用蓖麻油和聚氧化丙烯醚二醇(PPG)合成 PUE,发现随 PPG 用量的增大,拉伸强度、撕裂强度和模量下降。

异氰酸酯指数  $[R = n(\text{NCO})/n(\text{OH})]$  的影响。 $R = 1.0$  时,最有利于得到摩尔质量较高的 PUE。 $R$  大于 1.0 时,PUE 分子间发生交联,少量交联使 PUE 硬度、杨氏模量和拉伸强度增加,断裂伸长率降低。

当  $R$  继续增大时, 摩尔质量降低, 杨氏模量和拉伸强度降低, 断裂伸长率增加。 $R < 1.0$  时, 合成的 PUE 太软, 无法进行力学性能测试, 失去实际使用性能<sup>[25]</sup>。刘凉冰等<sup>[26]</sup>在  $R$  值为 0.95 ~ 1.15 的范围内, 发现拉伸强度随  $R$  值的增加而呈上升趋势, 伸长率先升高后下降, 硬度明显提高, 冲击弹性略有提高。这是由于  $R$  值升高, 异氰酸酯含量升高, PUE 分子中氨酯键和脲键增多。Haska 等<sup>[10]</sup>发现  $R = 1.15$  时, PUE 的拉伸强度、扯断伸长率和硬度达到最大值。

预聚体中—NCO 含量和硬段质量分数的影响。随—NCO% 增大, PUE 的硬段浓度增大, PUE 的硬度、拉伸强度增大, 扯断伸长率、永久变形都减小。随硬段质量的分数的提高, PUE 分子的刚性增大, 分子间作用力增大, 分子链运动受阻。翟文等<sup>[8]</sup>选用相对分子质量为 1 000 和 2 000 的 PTMG 合成 PUE, 发现—NCO% 为 5.5% ~ 6.5% 时, 拉伸强度达到最大值。硬段质量分数为 45% 时拉伸强度值最大, 当硬段质量分数为 45% ~ 50% 的时候, 综合力学性能最好<sup>[27-28]</sup>。

扩链系数 (即扩链剂的实际用量/扩链剂的理论用量) 的影响。郝立新等<sup>[29]</sup>发现当扩链系数小于 1.06 时, 随扩链系数增大, 拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和拉伸永久变形都增大, 硬度稍有增大。这是由于随着扩链系数的增大, 形成的氨基甲酸酯基增多, 氢键数量相应增多, 因而拉伸强度、撕裂强度和定伸应力增大。扩链系数大于 1.06 时, 拉伸强度、撕裂强度都有下降趋势。在扩链系数变化的过程中, 随扩链系数增大, 永久变形和伸长率显著增大。这是因为扩链系数小于 1.06 时, 交联键随着 NCO/OH 之比逐渐减小而减小; 当扩链系数大于 1.06 时, 多余的扩链剂产生了增塑作用之故。扩链系数处于 1.05 ~ 1.08 之间, PUE 显示出最佳的综合力学性能。另外, 使用环境也会影响 PUE 的力学性能<sup>[30]</sup>。加入一定量的助剂可以有效改善。

综上所述, 为了使 PUE 满足使用要求, 要综合考虑原料、合成方法、工艺、原料配比等对力学性能的影响, 以便选用最合适的原料, 制定出最佳的配方和工艺。

#### 参 考 文 献

- 1 钟发春, 傅依备, 尚蕾等. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (2): 211
- 2 赵菲, 孙学红, 郝立新等. 聚氨酯工业, 2001, 16 (3): 9
- 3 赵雨花, 贾林才, 亢茂青等. 中国塑料, 2003, 17 (6): 52
- 4 谢兴益, 李洁华, 钟银屏等. 高分子材料科学与工程 2002, 18 (6): 37
- 5 付函, 陈文伟, 刘建铭等. 特种橡胶制品, 2001, 22 (4): 27
- 6 刘益军, 王保志. 化工新型材料, 1999, 27 (9): 7
- 7 朱永群, 黄亦军, 胡巧玲等. 高等学校化学学报, 1997, 18 (5): 807
- 8 翟文, 陈强, 李玉莲. 弹性体, 2003, 13 (3): 11
- 9 殷宁, 亢茂青, 冯月兰等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (4): 220
- 10 Haska S B, Bayramli E et al, 1997 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/97/12:347-03
- 11 陈海良, 张芳. 聚氨酯工业, 2003, 18 (4): 22
- 12 黄文勇, 庞浩, 廖兵等. 广州化学, 2003, 28 (1): 5
- 13 赵雨花, 张永成, 亢茂青等. 弹性体, 2003, 13 (5): 28
- 14 赵菲, 孙芳英. 聚氨酯工业, 2001, 16 (3): 34
- 15 方治齐. 橡胶工业, 1997, 44 (1): 24
- 16 Theophilus O O.US, S266669.
- 17 杨茹果, 白少敏. 太原理工大学学报, 2004, 35 (3): 362
- 18 刘锦春, 肖建斌, 刘小会等. 特种橡胶制品, 2002, 23 (3): 12
- 19 Pinto U A, Visconte L L Y, Nunes R C R.Euro Polym J, 2001, 37: 1935
- 20 Nunes R C R, Fonseca J L C, Pereira M R.Polym Testing, 2000, 19: 93
- 21 赵博, 丛津生. 弹性体, 2004, 14 (1): 43
- 22 严冰, 邓剑如. 聚氨酯工业, 2003, 18 (3): 11
- 23 安树林, 吴燕. 天津工业大学学报, 2004, 23 (2): 7
- 24 Yeganeh H, Mehdizadeh M R.Euro Polym J, 2004, 40: 1233
- 25 张晓华, 曹亚. 塑料工业, 2002, 30 (1): 8
- 26 刘凉冰, 刘红梅. 聚氨酯工业, 2000, 15 (3): 27
- 27 多英全, 陈福泰, 周贵忠等. 北京理工大学学报, 2000, 20 (4): 504
- 28 严冰, 邓剑如. 聚氨酯工业, 2003, 18 (3): 11
- 29 郝立新, 曾立平, 赵菲等. 聚氨酯工业, 1996, 11 (3): 15
- 30 Oprea S, Oprea V.Euro Polym J, 2002, 38: 1205