

材料测试  
与应用

# 聚醚型聚氨酯弹性体力学性能的研究\*

谢富春<sup>1</sup>, 朱长春<sup>2</sup>, 张玉清<sup>1</sup>

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003; 2. 洛阳吉明化工有限公司, 河南 洛阳 471012)

**摘要:** 研究了以不同相对分子质量的聚醚多元醇、二异氰酸酯和扩链剂为原料制备 PU 弹性体的力学性能。结果表明: PU 弹性体的力学性能随—NCO 基含量的增加而提高; 提高聚醚的相对分子质量, PU 的定伸强度、拉伸强度和撕裂强度下降, 断裂伸长率提高; 后熟化时间及 R 值对 PU 弹性体性能有显著的影响; 聚醚相对分子质量相同时, MDF-PU 的力学性能优于 TDI-PU。

**关键词:** 聚醚; 聚氨酯; 弹性体; 力学性能

中图分类号: TQ323.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770(2005)09-0044-03

## Study on Mechanical Properties of Polyether-polyol Type PU Elastomer

XIE Fu-chun<sup>1</sup>, ZHU Chang-chun<sup>2</sup>, ZHANG Yu-qing<sup>1</sup>

(1. College of Chem. Eng. and Pharm., Henan University of Sci. Tech., Luoyang 471003, China;

2. Luoyang Jiming Chem. Indus. Co., Ltd., Luoyang 471012, China)

**Abstract:** Polyurethane (PU) elastomers were prepared with polyether-polyol, diisocyanate and chain extender as raw materials, and the mechanical properties of the prepared PU elastomers were studied. The results showed that the mechanical properties of PU increased with the increase of the content of free-NCO. When the molecular weight of polyether-polyol increased, the tensile strength and tear strength of PU decreased, but the elongation at break increased. The postcuring time and the mole ratio of NCO/OH had obvious effect on the mechanical properties of PU. The mechanical properties of MDF-PU were better than those of TDI-PU with similar molecular weight.

**Key words:** Polyether; Polyurethane; Elastomer; Mechanical Properties

聚氨酯 (PU) 弹性体由聚醚、聚酯或聚烯烃等低聚物多元醇与多异氰酸酯及二醇或二胺类扩链剂逐步加成聚合而成; 聚酯、聚醚或聚烯烃等多元醇构成软段, 二异氰酸酯、扩链剂构成硬段。由于软段和硬段之间的热力学不相容性, 软段及硬段能够通过分散聚集形成独立的微区, 具有微相分离结构<sup>[1]</sup>。软段提供 PU 材料的弹性、韧性及低温性能; 硬段则提供材料的硬度、强度和模量性能。所以由不同多元醇形成软段的 PU 弹性体的性能也各异。

由聚醚构成软段的聚氨酯弹性体具有独特的耐腐蚀、耐水解、抗挠曲和良好的粘结性, 在特种高分子材料方面具有重要的地位; 其结构中既含有羰基又含有氨基, 可以和许多极性基团相互作用, 形成氢键等, 因此具有极其优良的吸附粘结力, 兼有柔韧性、耐磨性及较高的断裂强度, 因而被广泛地应用于木材、电子电器、汽车制造等领域。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚乙二醇: PEG-1000、PEG-1500、PEG-2000, 工业级, 日本三菱; 甲苯二异氰酸酯 (2,4-TDI): 工业级, 日本旭化成株式会社; 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI): 工业级, 烟台万华聚氨酯股份有限公司; 1,4-丁二醇 (BDO): 工业级, 日本旭化成株式会社; 二甲基甲酰胺 (DMF): 工业级, 日本旭化成株式会社。

### 1.2 试样的制备

采用半预聚法制备聚醚型聚氨酯弹性体<sup>[2]</sup>。第一步, 准确称量一定质量的聚醚多元醇于 500 mL 三口烧瓶中, 加热升温, 待其完全熔化后搅拌抽真空。内温为 110~120℃、真空度 133.3 Pa 脱水 1.5 h, 降温至 50℃; 按配方准确加入二异氰酸酯, 搅拌均匀, 逐步升温至 (80±5)℃, 恒温计时反应 2 h, 生成预聚体。第二步, 将预聚体降温至 50℃, 加入扩链剂 BDO, 同时抽真空脱出气泡, 温度上升至 90℃ 时,

\* 作者简介: 谢富春, 男, 1980 年生, 硕士研究生, 主要从事聚氨酯弹性体的合成与开发。xie8083@163.com

迅速将胶液倒入已预热的模具和聚四氟乙烯盘中, 置于 110 °C 烘箱中熟化 4 h; 即得聚醚型聚氨酯。

### 1.3 分析与测试

用二丁胺法测定 —NCO 基的含量, 执行 HG/T 2409—1992 标准<sup>[3]</sup>。硬度: 执行 GB/T 531—1999 标准; 粘度: 执行 GB/T 2794—1995 标准; 力学性能: 执行 GB/T 1040—1979 (1992) 标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预聚体的粘度

预聚体粘度的大小可以反映出聚醚二醇与二异氰酸酯的反应程度。实验考察了 3 种不同相对分子质量聚醚与 MDI 形成的预聚体, 其中 —NCO 基含量为 9.3%。分别测定了在 30 °C 和 60 °C 条件下预聚反应 2 h 的粘度。

表 1 不同相对分子质量聚醚对预聚体粘度的影响

Tab 1 Effect of molecular weight of polyether polyol on viscosity of prepolymer

聚醚的相对分子质量	粘度 / mPa·s	
	30 °C	80 °C
1 000	987	286
1 500	1 005	322
2 000	1 021	367

表 1 列出了不同相对分子质量聚醚对预聚体粘度的影响。由表 1 中可见, 30 °C 下的预聚体粘度, 随聚醚相对分子质量增加而变化不大。80 °C 下的粘度, 随相对分子质量增加而略有增加。预聚体均为透明液态, 在制备弹性体时, 物料便于传输, 易于操作<sup>[4]</sup>; 相比之下 80 °C 时粘度只有 30 °C 的 1/3, 流动性好, 反应时更易与扩链剂混合均匀。

### 2.2 预聚体中 —NCO 基含量对 PU 弹性体力学性能的影响

预聚体中 —NCO 含量的多少直接关系到在聚氨酯弹性体结构中交联点的数量, 从而影响材料的力学性能。实验选用相对分子质量为 2 000 的聚醚制备了 MDI 型预聚体, 其 —NCO 基质量分数分别为 7.5% 和 9.6%; 在制备 TDI 型预聚体中, 考虑到游离 TDI 毒性较大, 含量不应过多, 合成了 —NCO 基质量分数较低的预聚体, 分别为 4.7% 和 5.4%。由这些预聚体制备的 PU 弹性体的力学性能见表 2。

从表 2 中可以看出, 不论是 MDI 型预聚体或是 TDI 型预聚体, 随着 —NCO 基含量的增加, PU 的硬度、伸长率、拉伸强度和撕裂强度均提高。其主要原因是随着预聚体中 —NCO 质量分数的提高, 增加了弹性体中的氨基甲酸酯基浓度和脲基浓度, 交联点增

加, 硬段含量增加, 有利于硬段和软段产生微相分离, 弹性体制品的综合性能得以提高。

表 2 预聚体 —NCO 含量对 PU 弹性体力学性能的影响

Tab 2 Effect of —NCO content in prepolymer on mechanical properties of PU elastomer

—NCO 质量分数 / %	硬度 (邵 A)	300% 定伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	撕裂强度 / kN·m <sup>-1</sup>
MDI-BDO-PU					
7.5	70	6.1	640	26.4	46.8
9.6	85	8.2	720	32.8	57.3
TDI-BDO-PU					
5.4	57	4.5	540	17.1	38.1
6.1	68	5.8	610	23.4	41.2

### 2.3 聚醚相对分子质量对 PU 弹性体力学性能的影响

表 3 聚醚相对分子质量对 PU 弹性体力学性能的影响

Tab 3 Effect of molecular weight of polyethylene glycol on mechanical properties of PU elastomer

聚醚的相对分子质量	1 000	1 500	2 000
硬度 (邵 A)	80	68	53
100% 定伸强度 / MPa	6.4	5.3	3.8
300% 定伸强度 / MPa	11.8	8.4	7.1
断裂伸长率 / %	520	615	705
拉伸强度 / MPa	29.7	19.6	13.5
撕裂强度 / kN·m <sup>-1</sup>	49	41	30

考察了聚醚相对分子质量对弹性体力学性能的影响, 实验中分别选用了 3 种相对分子质量的聚醚与 MDI 制备成弹性体并测试其力学性能。表 3 给出了相对分子质量不同的聚醚对弹性体力学性能的影响。当软段相对分子质量低时, 软段与硬段的氨基甲酸酯基形成氢键, 软段相和硬段相相互渗透增加了两相的相容性, 从而提高了模量和强度; 软段相对分子质量高时, 分子链中的 —H— 与 —NH— 形成的氢键数下降, 氢键作用相对减弱, 软段相和硬段相分离程度大, 软段相溶解硬段量大为减少, 提高了软段相的纯度, 因而伸长率增加, 拉伸性能则降低<sup>[5]</sup>。

### 2.4 —NCO/—OH 对 PU 弹性体力学性能的影响

—NCO/—OH 含量的比值即  $R$  值对聚氨酯弹性体的拉伸性能、伸长率和撕裂强度都有较大的影响。表 4 列出了不同  $R$  值对力学性能的影响。

由 4 表看出, 随  $R$  值增大, 拉伸强度和撕裂强度均是先增加后降低, 定伸强度却一直增大, 而伸长率则下降。这是因为随  $R$  值增大, —NCO 与 —OH 之间发生扩链反应, 引起大分子链上氨基甲酸酯的重复链结增加, 大分子链呈线性增长, 弹性体的相对分子质量亦增加, 由粘度的增大体现出来。由于氢键缔合

数目的增多,链段的内聚能也增大,结晶性加强,柔韧性降低,伸长率减少,拉伸强度、定伸强度和撕裂强度都增加。但是当  $R > 1.02$  时,随着比值的增加,多余的  $-NCO$  与线性大分子的主链上的氨基甲酸酯形成脲基甲酸酯交联键,增大了刚性链间的距离,妨碍了刚性链的氢键缔合,使大分子链间的聚集作用减弱,导致弹性体拉伸性能的下降。

表4  $R$  值对 PU 弹性体力学性能的影响<sup>1)</sup>Tab 4 Effect of  $R$  value on mechanical properties of PU elastomer

$-NCO/ -OH$ 比值 $R$	0.99	1.00	1.02	1.03	1.04
粘度/mPa·s	321	776	1377	3413	—
100%定伸强度/MPa	3.3	4.2	4.9	5.7	6.2
300%定伸强度/MPa	5.2	6.3	7.9	8.6	11.1
断裂伸长率/%	810	725	645	590	440
拉伸强度/MPa	10.2	20.4	30.1	27.8	20.9
撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$	28	41	54	47	39

注:1) 合成的胶块用 DMF 溶解成固含量 15%,测粘度。

### 2.5 后熟化时间对弹性体力学性能的影响

聚氨酯弹性体成型后,在一定温度下熟化,可以使扩链反应继续进行,以达到软段相和硬段相规整排列,形成结晶,具有稳定的力学性能。表5为后熟化时间对聚氨酯弹性体的影响。

表5 后熟化时间对聚氨酯弹性体的影响

Tab 5 Effect of postcuring time on mechanical properties of PU elastomer

后熟化时间/h	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
硬度(邵 A)	40	46	55	62	65
断裂伸长率/%	650	615	580	550	545
拉伸强度/MPa	17.9	19.2	24.3	29.5	30.1
撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$	38	43	52	55	56

从表5看出,后熟化时间对聚氨酯弹性体有较大的影响。当熟化时间 4 h,硬度、伸长率、拉伸强度和撕裂强度基本不再变化。这是因为聚氨酯弹性体在初步硬化后,大分子链还未完全生成,体系内仍然存在着游离的异氰酸酯基团;随着后熟化时间的延长,扩链反应完全,其力学性能也趋于稳定。常温下放置 1 周后,聚合物分子链间可进一步形成氢键,产

生适当的微相分离,此时的力学性能更加稳定。

### 2.6 MDI型与 TDI型 PU弹性体力学性能的比较

表6为不同二异氰酸酯对 PU 弹性体力学性能的比较。与 TDI 相比,MDI 结构中有两个苯环,增加了分子链的刚性;两苯环之间又有一个亚甲基,由于碳碳单键的内旋转,增强了大分子链的空间旋转性,使得力学性能更为突出。

表6 不同二异氰酸酯对 PU 弹性体力学性能的比较

Tab 6 Effect of diisocyanate on mechanical properties of PU elastomer

聚氨酯弹性体	MDI-PU	TDI-PU
硬度(邵 A)	80	65
100%定伸强度/MPa	5.4	3.7
300%定伸强度/MPa	9.8	6.4
断裂伸长率/%	575	490
拉伸强度/MPa	27.7	19.6
撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$	48	36

## 3 结论

- 1) 预聚体  $-NCO$  基含量增加,PU 弹性体的硬度、伸长率、拉伸强度和撕裂强度均提高。
- 2) PU 弹性体的拉伸强度和撕裂强度随聚醚多元醇相对分子质量的增加而下降,断裂伸长率却升高。
- 3)  $R$  为 1.02 时是力学性能的转折点,在此值附近弹性体有较好的综合性能。
- 4) 后熟化时间 4 h,硬度、拉伸强度、撕裂强度和伸长率基本不再变化。
- 5) 聚醚相对分子质量为 2 000 时,MDI-PU 比 TDI-PU 弹性体的综合力学性能要好。

### 参 考 文 献

- 1 宋常春. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2001, 24(4): 234
- 2 李宁,于德梅,商勃. 应用化学, 2003, 32(2): 27
- 3 李绍雄,刘益军. 聚氨酯胶粘剂. 北京: 化学工业出版社, 2003. 403
- 4 陈国钧. 聚氨酯及其弹性体, 1997, (4): 1
- 5 安树林,吴燕. 天津工业大学学报, 2003, 22(1): 43

(本文于 2005-05-30 收到)

## 《粘接》2006 年征订启事

《粘接》杂志是全国胶粘剂行业创刊最早(1980年)的科技期刊,国内外公开发行人,及时报道胶粘剂相关领域的最新理论、研究成果、实用技术和产品;为您提供国内外胶粘剂及相关行业动态、生产设备及原材料等宝贵信息。主要栏目有:研究报告及专论、综述、译文、应用技术、信息、专利等。内容丰富、信息量大,是各大专院校师生、科研院所、胶粘剂生产厂家等相关人员的良师益友。被《美国化学文摘》(CA)、《中国化工文摘》、清华同方《中国学术期刊》(光盘版)、中国核心

期刊数据库收录,是中国科技核心期刊、中国科技论文统计用刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊。

双月刊,大16开本,64页,单价:10.00元,全年订价:60.00元;国内邮发代号:38-40;全国各地邮局均可订阅,也可直接与编辑部联系。地址:湖北省襄樊市清河路33号《粘接》编辑部 邮编:441003 电话:(0710)3820251-825 3820811(兼传真) 网址: <http://www.zhanjie.com.cn> E-mail: zhanjz@263.net