

吸水自膨胀聚氨酯弹性体的合成与制备

赵献增, 朱靖, 王冬梅, 张文楠, 李天仝

(河南省精细化工重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要 :采用三官能度的聚氧化丙烯醚醇、聚乙二醇,合成了吸水膨胀率在 0~200%的聚氨酯弹性体。探讨了游离—NCO、聚醚多元醇种类及分子量、氧化乙烯醚 (EO)与氧化丙烯醚 (PO)链节比、扩链剂对聚氨酯弹性体吸水膨胀率的影响。

关键词 :吸水自膨胀弹性体;聚氨酯;制备

中图分类号 :TU57*8

文献标识码 :A

文章编号 :1001-702X (2003)12-0047-02

Abstract:Using tri-functionality polyoxytrimethylene alcohol ether and polyethylene glycol, synthesize polyurethane elastomer with water absorption expansion rate of 0~200%. Approach free—NCO, kind of polyether polyasic alcohol and molecular weight, chain unit ratio of EO and PO, influence of chain extender on water absorption expansion rate of polyurethane elastomer.

Key words:elastomer with water absorption expansion; polyurethane; preparation

吸水膨胀聚氨酯弹性体是一种新型功能型高分子材料,它在保持橡胶高弹性的同时具有快速吸水 and 保水的性能,从而起到吸水膨胀止水的目的^[1-3]。被广泛应用于房屋修建、水坝修筑、隧道建造、自来水输送管道等防渗水、漏水工程中^[4]。

本文采用三官能度聚氧化丙烯醚醇、聚乙二醇,合成了吸水膨胀率为 0~200%的聚氨酯弹性体。探讨了游离—NCO、聚醚多元醇种类及其分子量、氧化乙烯醚 (EO)与氧化丙烯醚 (PO)链节比、扩链剂等对聚氨酯弹性体吸水膨胀率的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚氧化丙烯醚醇 ($M_n=3000$ $f=3$),常州合成材料厂生产,工业品;聚乙二醇 (PEG) ($M_n=400\sim 4000$ $f=2$),河北省邢台科王助剂有限公司生产,工业品;甲苯二异氰酸酯 (TDI) 80/20,德国拜耳公司生产,工业品;1,4-丁二醇,宜兴试剂一厂生产,分析纯;丙三醇,洛阳化学试剂厂生产,化学纯;二月桂酸二丁基锡,北京化工二厂生产,化学纯。

1.2 吸水膨胀弹性体的制备

1.2.1 聚氨酯预聚体合成

将配方量的聚氧化丙烯醚醇、聚乙二醇置于 250 ml 四口烧瓶内,加热至 100~110 °C,真空脱水、脱气 1~1.5 h 后冷

却至 45~50 °C,加入配方量的甲苯二异氰酸酯,逐步升温至 82~85 °C,反应 2 h 后抽真空脱气。取出反应物备用。

1.2.2 弹性体成型

称取一定量的预聚体,加入配方量的扩链剂 (1,4-丁二醇、丙三醇)和适量催化剂二月桂酸二丁基锡,快速混合均匀,注入直径为 20 mm 圆柱形模具内,在平板硫化机上加压并加热至 100 °C 成型。

1.3 吸水体积膨胀率测定

截取 20 mm 试样,放入已装有一定体积水的量筒中 (以量筒内水能淹没试样为准),测定样品体积。取出样品放入已恒温至 25 °C 的水中,8 h 后同前测定吸水后样品的体积。

样品的体积膨胀率 ΔV 按下式计算:

$$\Delta V = (V_4 - V_3) / (V_2 - V_1) \times 100\%$$

式中: V_1 —样品吸水前量筒内水的体积, μm^3 ;

V_2 —样品吸水前量筒内放入试样后的体积, μm^3 ;

V_3 —样品吸水后量筒内水的体积, μm^3 ;

V_4 —样品吸水后量筒内放入试样后的体积, μm^3 。

2 结果与讨论

2.1 预聚体中游离—NCO 含量对吸水膨胀率的影响

图 1 表示了相同多元醇含量条件下,吸水膨胀率随预聚体中游离—NCO 基团含量变化情况。从中可以看出,合成的预聚体中游离—NCO 基团愈多,扩链后得到的弹性体分子链中硬段含量愈高,硬段含量的增加,阻碍了弹性体中亲水基团对水的进一步吸收,使吸水膨胀率下降。

收稿日期:2003-08-27

作者简介:赵献增,男,1963 年生,副研究员,主要从事高分子材料合成和应用研究。电话:0371-5723227, E-mail:xianzeng@sina.com。

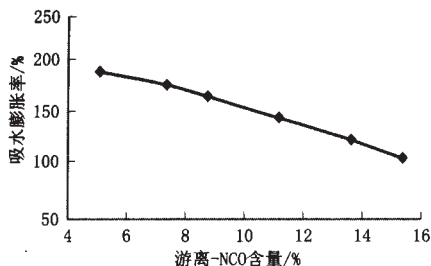


图1 游离-NCO含量与聚氨酯弹性体吸水膨胀率的关系
EO/PO=60/40 ; $M_{PEG}=1500$

实验中发现,随着预聚体中游离-NCO基团含量的增加,扩链后弹性体机械强度得到提高,预聚体的存放期也相应延长。

2.2 聚乙二醇分子量对吸水膨胀率的影响

聚氨酯的吸水膨胀性主要与分子链中 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ (EO)亲水性基团有关,因此,含有EO链节的聚乙二醇分子量将影响材料的吸水膨胀性能。从图2中可以看出,在相同-NCO含量的条件下,材料的吸水膨胀性能随着聚乙二醇分子量的增加而升高,聚乙二醇分子量在400~2000内,材料的吸水膨胀率增加较快,分子量超过2000时,吸水膨胀率增加比较缓慢。

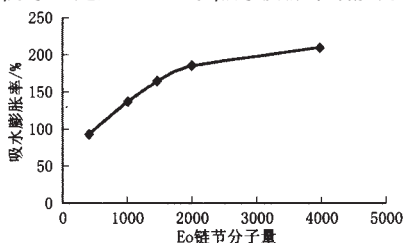


图2 聚乙二醇分子量对聚氨酯弹性体吸水膨胀率的影响
EO/PO=60/40 ; -NCO=8.9%

2.3 EO/PO链节比对吸水膨胀率的影响

相同-NCO/-OH时,改变预聚体中 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ (PO)与 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ (EO)比例,所得材料的吸水膨胀率变化见图3。从图3可以看出,随着分子链中EO比例增加,材料的吸水膨胀率也随之增大。这是由于PO基团中含有侧甲基,它的位阻效应减弱了醚基与水分子的相互作用,使聚氨酯分子链与水形成的氢键数量减少,因此,材料的吸水膨胀率随PO链节比例的增加而降低,随EO链节比例的增加而增大。

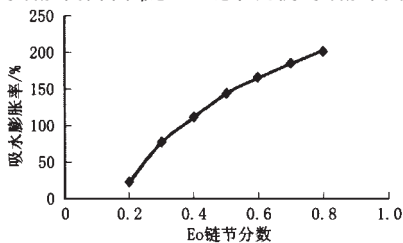


图3 EO链节含量对聚氨酯弹性体吸水膨胀率的影响
游离-NCO=8.9% ; $M_{PEG}=1500$

2.4 扩链剂对吸水膨胀率的影响

扩链剂对聚氨酯弹性体的吸水膨胀率影响见图4。从图4可以看出,采用1,4-丁二醇和丙三醇作为扩链剂时,扩链剂中随着丙三醇量的增加,材料的吸水膨胀率也相应降低。从高分子的结构分析,材料要具有吸水膨胀性,除了分子链中含有亲水性基团外,还需有适度的交联形成三维网络结构。水与高分子表面接触时,有2种作用促使其吸水膨胀:一是水分子与高分子链中的氧原子作用形成氢键;二是高分子内部的三维网络结构吸收部分自由水^[5]。本文中采用的聚氧化丙烯醚醇官能度为3,采用1,4-丁二醇作扩链剂时,交联度适当,当扩链剂中含有丙三醇时,交联度过大,网络单元减小,分子链中储存自由水的能力降低,表现为材料的吸水膨胀率减小。

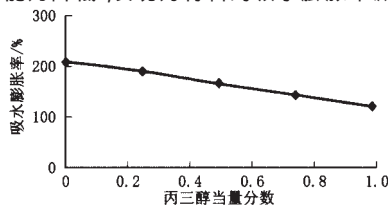


图4 扩链剂中丙三醇量对聚氨酯弹性体吸水膨胀率的影响
EO/PO=60/40 ; $M_{PEG}=1500$;游离-NCO=8.9%

3 结论

采用聚乙二醇和三官能度的聚氧化丙烯醚醇合成的聚氨酯弹性体具有吸水膨胀性,改变聚乙二醇与聚氧化丙烯醚醇的比例,能够合成出吸水膨胀率在0~200%的吸水膨胀聚氨酯材料。

(1) 乙二醇分子量愈高,合成的聚氨酯弹性体吸水膨胀率愈大。合适的分子量为1000~2000。

(2) 合成的聚氨酯的吸水膨胀率与分子链中EO链节数量成正比。合适的EO/PO比例为80/20~20/80。

(3) 材料的吸水膨胀率与预聚体中的游离-NCO含量成反比。合适的游离-NCO含量为5%~12%。

(4) 聚醚多元醇的官能度大于3时,采用1,4-丁二醇,能得到吸水膨胀率更高的聚氨酯弹性体。

参考文献:

- [1] 张书香.吸水膨胀材料的研究进展和应用前景.工程塑料应用, 2000, 28(5):36-39.
- [2] 潘美,郝明芝,张玉玲等.特种防水橡胶—遇水膨胀橡胶.橡胶工业,1997, 44(6):369-373.
- [3] 杨秀利,李效玉.氯化聚乙烯共混改性丙烯酸制备吸水膨胀橡胶材料.应用化学,2002, 19(8):764-767.
- [4] 赵菲,杨相玺,丁彩凤等.聚氨酯型遇水膨胀材料的研制.特种橡胶制品,2001, 22(1):19-20,24.
- [5] 张书香,李效玉,夏宇正等.聚氨酯类吸水膨胀橡胶中结合水的研究.高分子材料科学与工程,2001, 17(3):95-97,101. ▲