

四氢呋喃聚醚型聚氨酯弹性体力学性能的研究*

刘锦春¹, 肖建斌¹, 李向峰¹, 江海军¹, 陈忠海², 王雪飞²

(1. 青岛化工学院 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 株洲时代橡塑股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:介绍了以四氢呋喃聚醚(PIMG)、二异氰酸酯(MDI和TDI)、MOCA、1,4-丁二醇为主要原料合成聚醚型聚氨酯弹性体,讨论了不同的游离-NCO的加入量、不同体系(MDI/1,4-BDO、TDI/MOCA)、不同聚合方法(预聚物法、半预聚物法)及改性剂对聚氨酯弹性体物理机械性能的影响。

关键词: PIMG; 聚氨酯弹性体; 改性; 力学性能

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3174(2002)03-0013-06

聚四氢呋喃多元醇简称聚四氢呋喃醚(PTHF), 又称聚四亚甲基二醇(PIMEG或PIMG或PTG)、聚1,4-氧四甲基二醇(POIMD)等,其分子结构为:HO— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —O— T_n —H,是1937年由H. Meerwein发现的,并于1959年由Du Pont公司实现了工业化生产。由于PIMG分子结构中,醚键之间是4个碳原子的直链烷基,偶数碳原子的烷基互相排列紧密,分子间的引力大,所以PTG类的聚氨酯弹性体不仅具有良好的低温弹性、耐水解性、耐油性、耐天候性、耐霉菌性,而且机械强度也很高^[1]一般情况下由PIMG制备浇注型聚氨酯弹性体可采用一步法、预聚物法和半预聚物法,由于一步法所得弹性体性能较低,通常情况下采用预聚物法或半预聚物法。基于PIMG型聚氨酯弹性体的优良性能,它可在许多领域得到应用:如高压油封、耐油胶辊、电缆护套、泥浆泵活塞、球磨机衬里、实心轮胎、选洗煤机用筛板以及食品、医疗、军工领域等^[2]。另外据文献报道,在合成聚氨酯弹性体时,加入一定的带有苯环或砜基的小分子物质可改善材料的刚性及其热稳定性^[3]。笔者主要以PIMG和TDI、MDI等为主要原料,采用预聚物法和半预聚物法合成浇注型聚氨酯弹性体,并

对其力学性能进行了研究。

1 试验部分

1.1 原料

四氢呋喃均聚醚二醇(PIMG): $\bar{M}_n = 1\ 000$,工业品,韩国进口;甲苯二异氰酸酯(TDI-80):工业品,韩国进口;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业品,烟台万华合成革公司;1,4-丁二醇(BDO):工业品,韩国进口;3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA):工业品,日本进口;Ethacure-300:工业品,美国雅宝公司;催化剂、改性剂-1、改性剂-2等助剂均为市售工业品。

1.2 仪器与设备

平板硫化机:XLB-D400×400×2,上海第一橡胶厂;101A-2型干燥箱:上海实验仪器厂;HD-10型厚度机:上海化机四厂;XY-1型橡胶硬度计:上海化机四厂;C-6型冲击弹性试验机:上海化机四厂;QT-10型材料试验机:美国MTS(材料试验机系统)公司。

1.3 聚氨酯弹性体试样的制备

1.3.1 预聚物法

1.3.1.1 预聚物制备

在装有温度计、搅拌器、真空接管的三口烧瓶中加入定量的PIMG,在100~120℃,0.096MPa的负压下减压脱水1.5~2h,然后降温到80℃以下

收稿日期:2001-08-30

作者简介:刘锦春(1967-),男,山西人,工程师,主要从事聚氨酯弹性体及注射成型技术及产品、技术开发。

*铁道部株洲时代橡塑股份有限公司合作项目。

(MDI体系降温到 60 以下),加入计量的 TDI 或 MDI,于 80 下反应约 2h,然后再脱气至无气泡,降温密封得预聚物。

1.3.1.2 试样制备

称取一定量的预聚物于烧杯中,加热到一定的温度(TDI体系 85~90,MDI体系 45),加入计量的扩链剂(MOCA加热到 100~110,1,4-丁二醇加热到 45),快速搅拌,混合均匀,倒入 100 的模具中,加压硫化 1h,然后再在 100 烘箱中后熟化 24h,得试片。

1.3.2 半预聚物法(以 MDI 体系为主)

1.3.2.1 半预聚物(A组分)制备

半预聚物制备工艺及方法和预聚物法制备预聚物相同。

1.3.2.2 扩链剂组分(B组分)的制备

称取计量的 PIMG和 1,4-丁二醇加入备有温度计、搅拌机、真空接管的三口烧瓶中,在 100~120,0.096MPa 的负压下减压脱水 1.5~2h,降温后加入定量的催化剂搅拌均匀即得 B 组分。

1.3.2.3 试样制备

根据计算分别称取定量的 A、B 组分于烧杯中,加入到 45,快速搅拌,混合均匀,倒入 100 的模具中,加压硫化 1h,然后再在 100 烘箱中后熟化 24h,得试片。

1.4 表征

材料的物理机械性能测试依照国家标准进行,见表 1。

表 1 物理机械性能测试标准表

| 测试项目 | 项目名称 | 单位 | 标准号 |
|------|----------|------|------------------|
| 硬度测试 | 邵 A 硬度 | | GB/T 531 - 1999 |
| 拉伸性能 | 300%定伸应力 | MPa | GB/T 528 - 1998 |
| | 拉伸强度 | MPa | GB/T 528 - 1998 |
| | 扯断伸长率 | % | GB/T 528 - 1998 |
| 撕裂性能 | 撕裂强度 | kN/m | GB/T 529 - 1991 |
| 回弹性能 | 回弹性 | % | GB/T 1681 - 1991 |
| 恒压试验 | 压缩永久变形 | % | GB/T 7759 - 1996 |

2 结果与讨论

2.1 不同游离-NCO 质量分数对材料物理机械性能的影响

2.1.1 预聚物法

2.1.1.1 PTMG/TDI/MOCA 体系

以 PTMG与 TDI合成预聚体,选定扩链系数均为 0.95,以 MOCA 为固化剂,改变预聚物的游离-

NCO 质量分数,所得材料物理性能如图 1 所示。

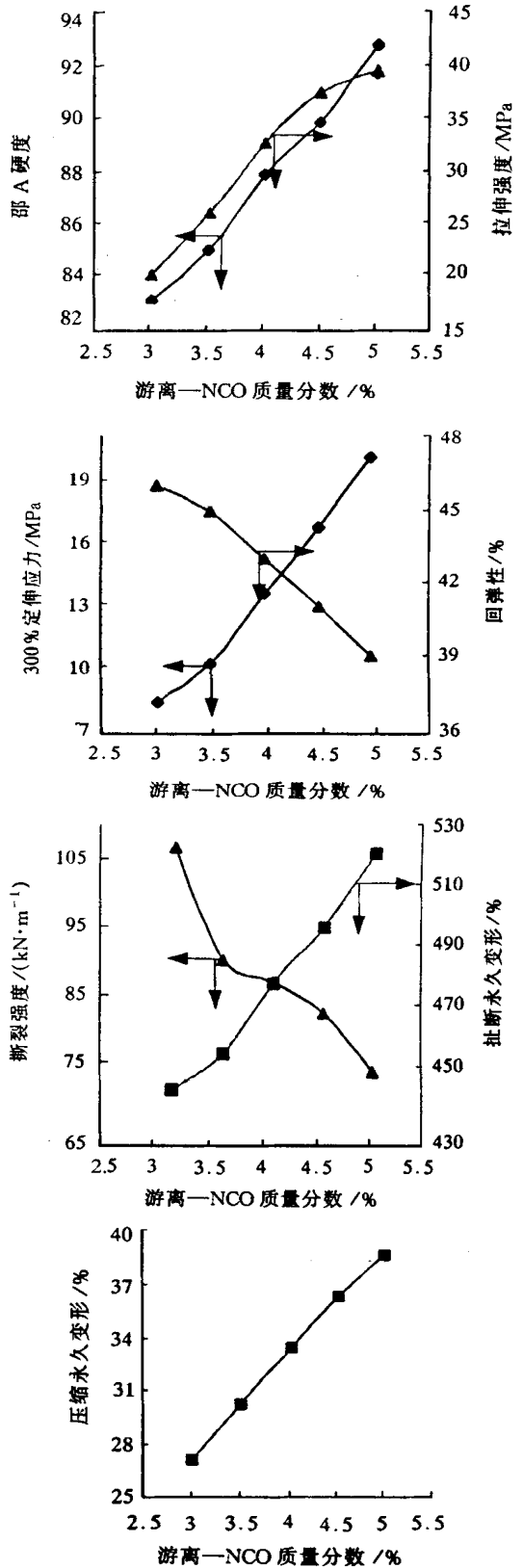


图 1 预聚物中游离-NCO 质量分数对 PTMG/TDI/MOCA 体系性能的影响

由图 1 可知,随着预聚物中游离-NCO 质量分数的提高,弹性体的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、撕裂强度、压缩永久变形都逐渐增大,而扯断永久变形、回弹性逐渐减小。这是由于随着游离-NCO 质量分数的提高,固化时单位质量的预聚物中加入的固化剂量逐渐增大,所得弹性体大分子中硬段含量逐渐增大,软段含量逐渐减小,软

段和硬段间发生微相分离以及分子间氢键力作用增大的结果。

2.1.1.2 PTMG/MDI/BDO 体系

以 PTMG 与 MDI 合成预聚体,选定扩链系数均为 0.95,以 1,4-丁二醇为固化剂,改变预聚物的游离-NCO 质量分数,所得材料物理性能如图 2 所示。

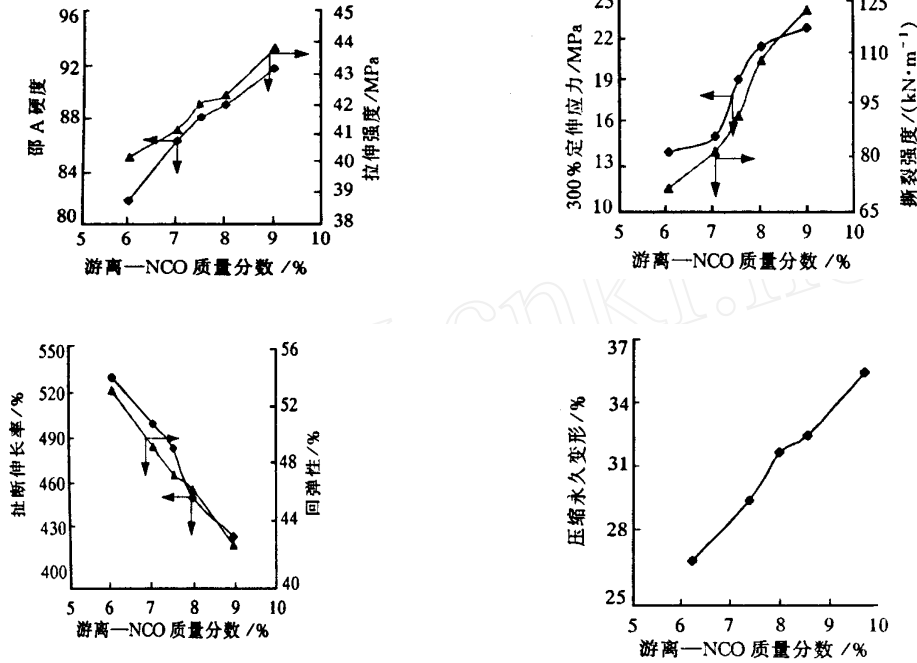


图 2 游离-NCO 质量分数对 PTMG/MDI/1,4-BDO 体系物理机械性能的影响

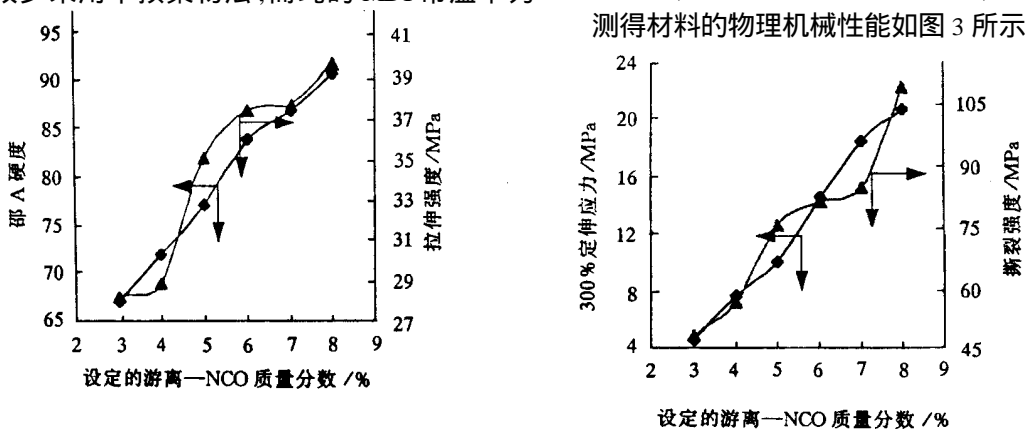
由图 2 可知,游离-NCO 质量分数对 PTMG/MDI/1,4-BDO 体系物理机械性能的影响结果和预聚物法中游离-NCO 质量分数对 PTMG/TDI/MOCA 体系性能的影响结果相同,其原因也相同。

2.1.2 半预聚物法

通常情况下,由于 TDI 蒸汽压较高,气味较大,在制备预聚体时游离-NCO 质量分数都较低,较少采用半预聚物法;而纯的 MDI 常温下为

固态,使用时需要熔化,同时采用预聚物法时制得的预聚体一方面粘度较高,另一方面预聚体和固化剂的比例相差较大,不易混合均匀,为了降低体系粘度及调整混合比例,一般情况下 MDI 体系多以半预聚物法为主。

以 PTMG,MDI 合成一定游离-NCO 质量分数的 A 组分(半预聚物),以 PTMG,1,4-BDO 等合成 B 组分,改变 B 组分中 PTMG 与 1,4-BDO 的配比,测得材料的物理机械性能如图 3 所示。



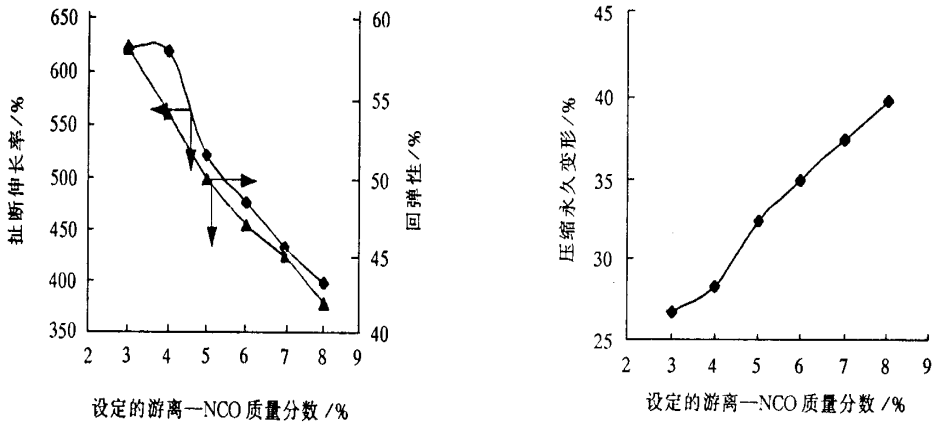


图 3 设定游离-NCO 质量分数对 PTMG/MDI/1,4-BDO 半预聚物体系性能的影响

由图 3 可知,采用半预聚物法合成的聚氨酯弹性体,在半预聚物游离-NCO 质量分数一定的情况下,改变固化时体系的设定游离-NCO 质量分数,所得弹性体的物理机械性能变化规律和 PTMG/MDI/1,4-BDO 预聚物法体系与游离-NCO 质量分数的变化规律相同,即随着设定游离-NCO 质量分数的提高,材料的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、撕裂强度、压缩永久变形增大,扯断伸长率和回弹性减小,原因也是由于游离-NCO 质量分数的提高,大分子结构中硬段含量提高的结果。

2.2 不同体系聚氨酯弹性体性能的比较

通常情况下,合成聚氨酯弹性体所选多元醇的种类会对材料的最终性能产生较大影响,而在采用同样多元醇的情况下,二异氰酸酯、扩链剂等原料的不同所得材料的物性也有差别。采用预聚物法分别制备硬度相同的 TDI/MOCA 和 MDI/1,4-BDO 体系弹性体,性能对比如图 4 所示。

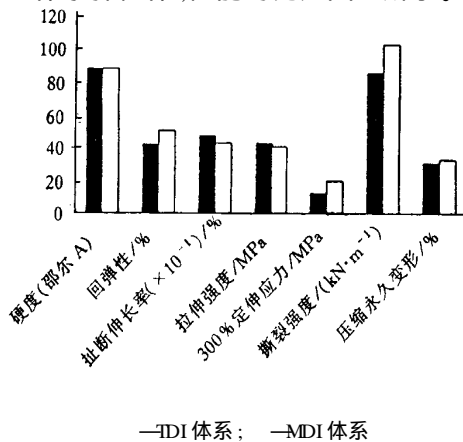


图 4 不同体系聚氨酯弹性体性能的比较

由图 4 可知:在硬度相同的情况下,采用 TDI/MOCA 体系和 MDI/1,4-BDO 体系所得弹性体性能基本接近,TDI/MOCA 体系拉伸强度、扯断伸长率、压缩永久变形稍好,而 MDI/1,4-BDO 体

系的回弹性、撕裂强度、300%定伸应力较好。产生该结果的原因可能和两种体系中材料的结构有关,一方面,TDI/MOCA 体系中 MOCA 为胺类扩链剂,扩链时-NH₂ 基团与游离-NCO 反应生成脲基甲酸酯,而 MDI/1,4-BDO 体系中 1,4-BDO 为醇类扩链剂,-OH 与游离-NCO 反应生成氨基甲酸酯,脲基甲酸酯可赋予胶料较高的力学性能;另一方面,TDI/MOCA 体系中 TDI 为单苯环结构,胶料体系中大分子结构规整性较差,而 MDI/1,4-BDO 体系中 MDI 和 1,4-BDO 以及 PTMG 三者分子结构均比较规整,容易产生结晶和微相分离,所以胶料的回弹性、撕裂强度、300%定伸应力较好,但是,由于 MDI/1,4-BDO 体系中形成的大分子链可能三维网络结构较少,故压变形能稍差。

2.3 不同合成方法对弹性体力学性能的影响

以 PTMG、MDI、1,4-BDO 为主要材料分别采用预聚物和半预聚物法合成游离-NCO 质量分数为 8% 的预聚物和半预聚物(半预聚物法游离-NCO 质量分数由 13% 降到 8%),制得聚氨酯弹性体,性能对比如图 5。

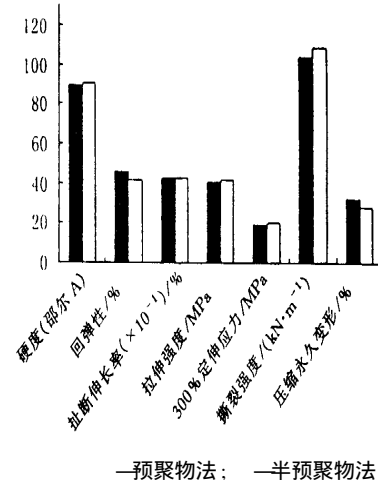
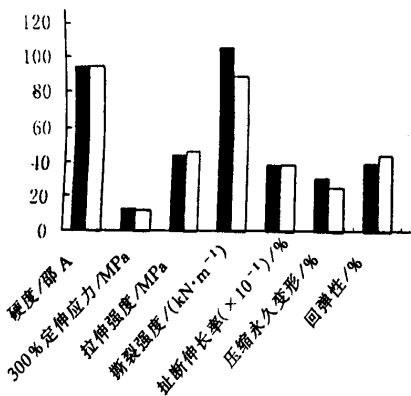


图 5 不同合成方法对弹性体力学性能的影响

由图 5 可以看出,在设定游离—NCO 质量分数相同的情况下,采用不同合成方法所得弹性体力学性能基本接近,但采用半预聚物法制得的聚氨酯弹性体综合性能要稍好一些。原因可能是:一方面,采用预聚物法制得的预聚体由于游离—NCO 质量分数较低,体系加工温度下的粘度较大,通常高达近千厘泊,而作为固化剂的小分子醇类粘度又较低;且两组分之间的混合比例相差悬殊,有时高达 25:1,往往容易造成混合不均现象。而采用半预聚物法,A、B 组分之间的比例可调、粘度接近,对混合十分有利。另一方面,采用半预聚物法制得的弹性体体系中软段和硬段分布比较集中,软、硬段区域尺寸较大,硬段区域对强度贡献较大,软段区域对弹性贡献较大,因此产生以上结果。

2.4 不同固化剂对弹性体性能的影响

以 PIMG 和 TDI 采用预聚物法制得游离—NCO % 为 5.8 % 的预聚体,选定扩链系数为 0.95,分别采用 MOCA 和 Ethacure - 300 为固化剂进行固化,所得弹性体的物理机械性能如图 6 所示。



—MOCA; —Ethacure - 300
图 6 不同固化剂对弹性体性能的影响

由图 6 可得出,在预聚体配方相同的条件下,采用 MOCA 和 Ethacure - 300 为固化剂,所得弹性体的物理机械性能基本接近,其中两者硬度、扯段伸长率基本相同,MOCA 固化弹性体 300 % 定伸应力、撕裂强度稍好,而 Ethacure - 300 固化弹性体拉伸强度、回弹性、压缩永久变形稍好。

2.5 加入改性剂对材料性能的影响

以 PIMG 改性剂和 TDI 采用预聚物法制得游离—NCO % 为 4 % 的预聚体,选定扩量系数为 0.95,采用 MOCA 为固化剂进行固化(扩链系数为 0.95 时),所得弹性体的物理机械性能如表 2 所示。

表 2 加入改性剂对材料性能的影响¹⁾

| 性能指标 | 空白 | 改性剂 - 1 | 改性剂 - 2 |
|------------------------------|-------|---------|---------|
| 邵 A 硬度 | 88 | 85 | 84 |
| 回弹性 / % | 41 | 36 | 40 |
| 扯断伸长率 / % | 467 | 327 | 463 |
| 拉伸强度 / MPa | 42.1 | 19.8 | 25.3 |
| 300 % 定伸应力 / MPa | 11.9 | 15.5 | 9.6 |
| 撕裂强度 / (kN·m ⁻¹) | 85.9 | 62.1 | 69.7 |
| 压缩永久变形 / % | 30.31 | 24.3 | 35 |

1) m(PIMG) : m(改性剂) = 100 : 1.5.

由表 2 可知,加入改性剂后,除加改性剂 - 1 弹性体的 300 % 定伸和压缩永久变形有所提高外,其它性能均有不同程度的降低,这可能和改性剂的分子结构有关,由于两种改性剂分子结构中均含有双苯环和砒基团,分子刚性比较大,它们的加入一方面不仅改变了聚氨酯嵌段的结构,而且增大了体系中分子的刚性,限制使大分子的内旋转,削弱了氢键作用力和微相分离,从而产生了上述结果。

3 结 论

(1) 无论是 TDI/MOCA 体系,还是 MDI/1,4-BDO 体系,随着预聚物中游离—NCO 质量分数的提高,弹性体的硬度、拉伸强度、300 % 定伸应力、撕裂强度、压缩永久变形都逐渐增大,而扯断永久变形、回弹性逐渐减小。

(2) 同样聚合物多元醇,同样硬度条件下,TDI/MOCA 体系和 MDI/1,4-BDO 体系性能基本接近,TDI/MOCA 体系拉伸强度、扯段伸长率、压缩永久变形稍好,而 MDI/1,4-BDO 体系的回弹性、撕裂强度、300 % 定伸应力稍好。

(3) MDI/1,4-BDO 体系中采用半预聚物法制得的聚氨酯弹性体性能综合性能要稍好一些。

(4) 二胺类扩链剂 MOCA 和 Ethacure - 300 所得聚氨酯弹性体的物理机械性能接近,但 Ethacure - 300 常温下为液体,工艺性能较好。

(5) 加入改性剂弹性体综合性能下降。

参 考 文 献:

[1] 山西化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 256.
 [2] 宫涛. 四氢呋喃均聚醚(PIMEG)的应用开发[J]. 聚氨酯及其弹性体,1999,(1):1.
 [3] Ming-Fung Lin, Huei-Hsiung Wang, Kai-Rhen Shao. Mechanical behaviour of block copolymers of polyurethane with poly(4,4-diphenylsulphone terephthalamide)[J]. Journal of Materials Science 1995:1302-1306.

Mechanical properties study of polyurethane elastomer based on PTMG

LIU Jin-chun¹, XIAO Jian-bin¹, LI Xiang-feng¹, JIANG Hai-jun¹, CHEN Zhong-hai², WANG Xue-fei²

(1. Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China; 2. Zhuzhou New Times Rubber & Plastics Develop Co. Ltd, Zhuzhou 412007, China)

Abstract : In this paper, Polytetramethylene ether glycol (PTMG)、diisocyanate (TDI and MDI)、3,3 - dichloro - 4,4 - dianilino methane (MOCA)、1,4 - butylene glycol (1,4 - BDO) and so on were used as mainly materials to synthesize polyether urethane elastomers. Effecting factors such as percentage of free —NCO in prepolymer, different systems (TDI/MOCA & MDI/1,4 - BDO), different methods of synthesizing (prepolymer and quasi-prepolymer) and modifying agent on properties of polyurethane elastomers were discussed.

Key words : PTMG; polyurethane elastomer; modified; mechanical properties

国内简讯

《合成橡胶工业手册》将再版

中图分类号: TQ 33 文献标识码: D

由兰州石化公司石油化工研究院(原兰州化学工业公司化工研究院)和合成橡胶技术开发中心共同编纂的《合成橡胶工业手册》是一部综合性的工具书。它以工业技术为背景,较全面、系统、完整地阐述了合成橡胶及其单体的合成工艺和加工应用技术。该书作者均系多年从事科研、生产的高级专业技术人员,因此该书也是一本较权威的工具书。该书于 1991 年年底出版,至今已逾十年,在这十余年里,世界各国的合成橡胶工业在产业结构等方面进行了大量的调整兼并;新技术、新工艺不断涌现;新装置不断建成投产;世界合成橡胶工业的格局已发生了重大变化。因此该书的内容已相对滞后、陈旧,有明显的时限性,广大基层

技术人员迫切需要一本能反映 90 年代以来世界合成橡胶工业技术进展的工具书。基于此,兰州石化公司石油化工研究院着力组织对《合成橡胶工业手册》进行修订、补充、再版。再版后的《合成橡胶工业手册》将立足于原书的基本精神,但不受原书框架的限制,充分展现世界合成橡胶工业领域内的重大技术进展和巨大变化,具有全面、简明、实用、新颖等特点。

2002 年 5 月 15 日,《合成橡胶工业手册》再版第一次工作会议在兰州石化公司石油化工研究院召开。来自中国合成橡胶工业协会、化学工业出版社、有关科研院所、企业的专家参加了本次会议。会议就编辑委员会的成员组成、再版的总体方案及作者队伍进行了认真的讨论;就成立一个有学术权威和广泛代表性的《合成橡胶工业手册》再版编委会,有关章节的主要内容和基本框架,内容取材原则及落实主要作者等问题达成了一致意见。再版第二次编委会暨主要作者参加的编撰工作会议将于 2002 年 9 月在北京召开,届时将确定编辑大纲,落实有关事项及任务。

(赵玉中)