

· 研究与开发 ·

异氰脲酸酯基团对聚氨酯弹性体性能影响研究

杨建勇, 杨锋, 辛浩波

(橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛科技大学功能高分子研究所, 山东青岛 266042)

摘要: 引入异氰脲酸酯基团可提高聚氨酯弹性体的耐热性能,但同时对其他性能有一定影响。通过改变NCO含量考察异氰脲酸酯基团对聚氨酯弹性体的力学性能及耐溶剂性能的影响。力学性能测试结果表明,其硬度、拉伸强度和撕裂强度均在NCO质量分数为8%时达到极大值,分别为邵A60、10.33 MPa和48.84 kN/m,扯断伸长率随NCO含量增加单调减小,100%定伸强度单调增大。耐溶剂实验表明,聚氨酯弹性体在NCO质量分数为8%时耐溶剂性能最好。

关键词: 异氰脲酸酯;聚氨酯弹性体;力学性能;耐溶剂性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2191(2006)02-0045-03

聚氨酯(PU)弹性体具有耐磨、耐油、耐撕裂、耐化学腐蚀、耐射线辐射、黏合性好、吸震能力强等优良性能,在许多工业领域得到广泛应用。但是,聚氨酯弹性体的耐热性能差,内生热大且软化和热分解温度较低,使其应用范围受到限制。人们对聚氨酯的耐热性作了大量研究^[1-3]后发现:通常聚氨酯弹性体的使用温度不高于80℃,在120℃时可短期使用。由异氰脲酸酯三聚反应形成的异氰脲酸酯,其稳定的三聚六元环和环上无活泼氢的结构特点,使它的热稳定性、水解稳定性和刚性提高^[3],含苯异氰脲酸酯环的热分解温度高达377℃。含有异氰脲酸酯基团的聚合物具有较好的介电性能、力学性能和表面硬度,可用于制备各种耐热绝缘材料^[4]。把异氰脲酸酯结构适当引入到聚氨酯大分子链上,不但会提高聚氨酯弹性体的使用温度,而且还会使聚氨酯弹性体的阻燃、耐辐射等性能得到提高。笔者考察了异氰脲酸酯基团对聚氨酯弹性体力学性能及耐溶剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

1,3,5-三(二甲氨基丙基)对称六氢三嗪:浙江省雅市虹桥化工塑料厂;聚酯多元醇2356:羟值 56.4 ± 0.2 mg(KOH)/g,平均官能度2.0,青岛新宇田化工有限公司;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI-100):日本三井公司;3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA):江苏化工农药集团有限公司。

1.2 含有异氰脲酸酯结构聚氨酯弹性体的合成

本实验采用预聚体法合成聚氨酯弹性体。

聚氨酯预聚体合成 向备有搅拌器、温度

计、真空接口的三口烧瓶中加入定量聚酯多元醇2356,升温至100~110℃,真空脱水至多元醇中水质量分数低于0.01%为止,然后将其降温至50~60℃后停止抽真空,加入计量好的TDI-100(实验中需要过量的TDI-100,用来成型时与MOCA扩链,以及三聚生成异氰脲酸酯基团),快速搅拌,待温度稳定后,缓慢升温并控制为80~85℃,待反应完全后,真空脱气0.5h,密封保存待用。

聚氨酯弹性体标准试片制备(反应成型) 称取定量的聚氨酯预聚物,然后加入适量MOCA和少量三聚催化剂,迅速搅拌均匀后倒入模具,待出现凝胶现象后立即合模。在10MPa压力、120℃下反应成型1h。

试片后处理 脱模后的试片于100℃的烘箱中恒温10h,取出后停放5d,即可裁片测试。

1.3 弹性体性能测试

力学性能测试 聚氨酯弹性体应力应变性能测试执行GB/T528-1998标准;邵氏硬度按GB/T531-1999测定;撕裂强度按GB/529-1999测定。

耐溶剂性能测试 将已知质量的聚氨酯弹性体试样,分别放入环己酮、四氢呋喃、乙酸乙酯溶剂中密封存放,取出晾干表面溶剂后,计算试片在不同时刻的溶胀率(溶胀后与溶胀前的质量比值)。

1.4 仪器设备

FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪:Magna-750型,美国Nicolet公司产品;万能材料拉伸机:AI7000S型,高铁科技股份有限公司。

2 结果与讨论

本实验变化预聚体中NCO质量分数为7%、

收稿日期:2005-10-24

作者简介:杨建勇(1979-)男,山东胶南人,硕士研究生,主要从事高性能聚氨酯弹性体的合成、结构与性能的研究。

电子信箱:f_materxyah@yahoo.com.cn

7.5%、8%、8.5%、9% (其中固定扩链所需NCO质量分数为4%，计算出需加MOCA质量，变化三聚所用NCO质量分数)，合成出一系列聚氨酯弹性体，考察不同NCO含量聚氨酯弹性体的力学性能和耐溶剂性能的变化规律。

2.1 异氰酸酯结构表征

合成聚氨酯弹性体时可能有二聚体、异氰酸酯、碳化二亚胺等结构生成，它们的红外特征谱带分别在： $1755\sim 1780\text{cm}^{-1}$ 和 $1400\sim 1420\text{cm}^{-1}$ 处、 $1690\sim 1720\text{cm}^{-1}$ 和 $1400\sim 1428\text{cm}^{-1}$ 处、 2130cm^{-1} 处，

氨基的红外特征谱带在 1715cm^{-1} 处。图1是预聚体NCO质量分数为8%的聚氨酯弹性体的红外光谱图。 2130cm^{-1} 处附近无吸收峰出现，可知无碳化二亚胺结构；在 1719cm^{-1} 和 1417cm^{-1} 处有吸收峰出现，可知样品中可能含有二聚体、异氰酸酯、氨基结构。但在 $1755\sim 1780\text{cm}^{-1}$ 处无吸收峰出现，因此可认为样品中二聚体结构存在的可能性不大。因而可定性确知所制材料是含有聚异氰酸酯结构的聚氨酯弹性体。

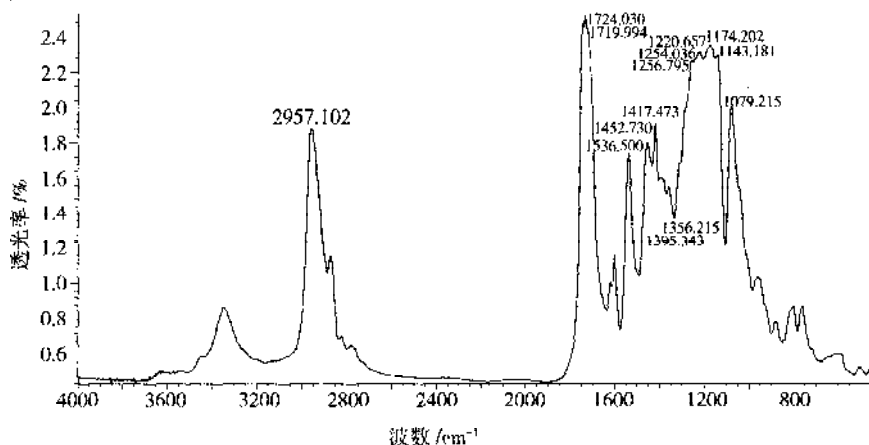


图1 聚氨酯弹性体的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of PU elastomer

2.2 NCO含量对聚氨酯弹性体硬度及力学性能的影响

在聚氨酯弹性体中引入异氰酸酯基团，能够提高聚氨酯弹性体的耐热性，但同时对聚氨酯弹性体的其他性能有一定影响。改变NCO质量分数合成出一系列聚氨酯弹性体试片，其力学性能变化规律示于图2~4。图2表明，试片硬度不高，当NCO质量分数为8%时，硬度达到最大值邵A 60。其原因可能是TDI-100过量太多，导致聚氨酯弹性体平均相对分子质量较小，试片硬度较低。NCO三聚生成多官能度的异氰酸酯基团引起交联，提高了硬度，当NCO质量分数为8%时硬度最高。但由于成型时扩链反应速度较快，体系黏度增大，端NCO三聚反应困难，而游离TDI三聚体同软段间的相容性较差，因此试片硬度下降。

从图3可看出，聚氨酯弹性体的拉伸强度和撕裂强度在NCO质量分数为8%时，达到极大值10.33 MPa和48.84 kN/m。这可能是因为随NCO含量增加，聚氨酯弹性体的交联密度和硬段含量相应增加。当NCO质量分数在8%时，化学交联网络较完备，力学强度最高^[5]。如果NCO含量继续增加，

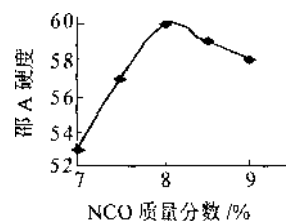


图2 NCO含量对聚氨酯弹性体硬度的影响

Fig.2 Effect of NCO mass fraction on the hardness of the PU elastomer

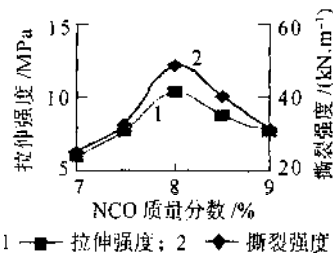


图3 NCO含量对聚氨酯弹性体拉伸强度和撕裂强度的影响

Fig.3 Effect of NCO mass fraction on the tensile strength and tear strength of the PU elastomer

由于体系黏度较大，端NCO三聚反应困难，而游离TDI三聚体同软段间的相容性较差，导致拉伸强度和撕裂强度下降。

图4表明，聚氨酯弹性体的扯断伸长率随着NCO含量增加单调减小。这是因为聚氨酯弹性体的

扯断伸长率与交联密度、平均相对分子质量等有关，交联密度越大，扯断伸长率越小，而平均相对分子质量小，可使弹性体的扯断伸长率降低。TDI-100 过量太多，导致聚氨酯弹性体平均相对分子质量较低，而且随NCO 含量增加，聚氨酯弹性体交联度增加，所以其扯断伸长率随之下降。100% 定伸强度随NCO 含量增加而增加。这是因为，随NCO 含量增加，TDI-100 三聚生成的异氰酸酯增多，聚氨酯弹性体的硬段含量和交联密度也随之增加。

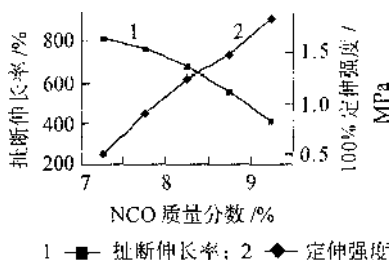


图4 NCO 含量对聚氨酯弹性体扯断伸长率和 100% 定伸强度影响

Fig.4 Effect of NCO mass fraction on the elongation at break and tensile strength at 100% elongation of PU elastomer

2.3 NCO 含量对聚氨酯弹性体耐溶剂性能的影响

将一定质量的聚氨酯弹性体试片分别放入环己酮、乙酸乙酯、四氢呋喃中，分别在2h,4h,6h,8h,24h 取出放在滤纸上，将试片表面的吸附溶剂吸干后，分别测其溶胀率，结果示于图5~7。NCO 质量分数为8% 时聚氨酯弹性体的耐溶剂性能最好。其主要原因可能为NCO 三聚生成多官能度的异氰酸酯基团引起交联，提高了聚氨酯弹性体的耐溶剂性；但如果TDI-100 过量太多，聚氨酯弹性体平均相对分子质量降低，且由于成型时扩链反应速度较快，体系黏度增大，端NCO 三聚反应困难，游离TDI 三聚体同软段间的相容性较差，因此试片耐溶剂性能下降。

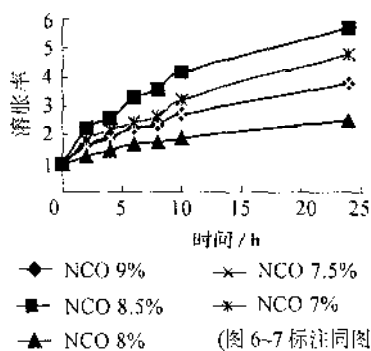


图5 聚氨酯弹性体在环己酮中的溶胀率

Fig.5 Swelling ratio of PU elastomer in cyclohexanone

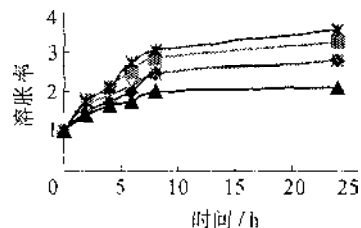


图6 聚氨酯弹性体在乙酸乙酯中的溶胀率
Fig.6 Swelling ratio of PU elastomer in ethyl acetate

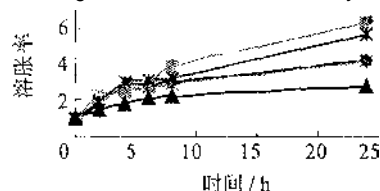


图7 聚氨酯弹性体在四氢呋喃中的溶胀率
Fig.7 Swelling ratio of PU elastomer in THF

由图5~7 比较得知，聚氨酯弹性体在3种溶剂中的耐溶剂性不同：乙酸乙酯最好，四氢呋喃最差。环己酮、乙酸乙酯、四氢呋喃溶度参数SP 值分别为20.6、18.6、18.7(J/cm³)^{1/2}，聚氨酯弹性体SP 值为20.5(J/cm³)^{1/2}。虽然环己酮SP 值与聚氨酯弹性体最接近，但二者极性差别最大。四氢呋喃与聚氨酯弹性体极性最接近，环己酮、乙酸乙酯其次，故聚氨酯弹性体耐乙酸乙酯溶剂性能最好。

3 结论

异氰酸酯基团对聚氨酯弹性体的硬度、力学性能都有一定影响，性能测试表明聚氨酯弹性体的硬度、拉伸强度和撕裂强度在NCO 质量分数为8% 时均达到极大值，分别为邵A60、10.33 MPa 和48.84 kN/m；扯断伸长率随NCO 含量增加单调降低；100% 定伸强度随NCO 含量增加单调增大。

在耐溶剂性试验中，聚氨酯弹性体对3种溶剂的耐溶剂性不同，乙酸乙酯最好，四氢呋喃最差。NCO 含量对聚氨酯弹性体耐溶剂性有较大影响，在NCO 质量分数为8% 时耐溶剂性最佳。

参考文献

- [1] 亢茂青,张亮玫,殷宁,等.提高聚氨酯弹性体耐热性性能的研究[J].合成橡胶工业,1997,20(5):274-276.
- [2] 刘晓华,亢茂青,王心葵.聚氨酯弹性体耐热性的影响因素[J].合成橡胶工业,1997,20(6):377-380.
- [3] 王士才,李宝霞,王得宁.异氰酸酯改性聚氨酯弹性体的合成及研究[J].弹性体,1997,7(2):19-31.
- [4] 左晓兵,蒋锡群,杨昌正.多异氰酸酯及其应用[J].聚氨酯工业,2001,16(2):9-12.
- [5] 李再峰,辛浩波,邢政,等.化学交联网络对聚氨酯弹性体的形态及性能的影响[J].高分子材料科学与工程,1999,15(4):84-86.

(下转至第50页)

2.2 形态

图2示出用方法3所制备的纳米复合材料的TEM照片。

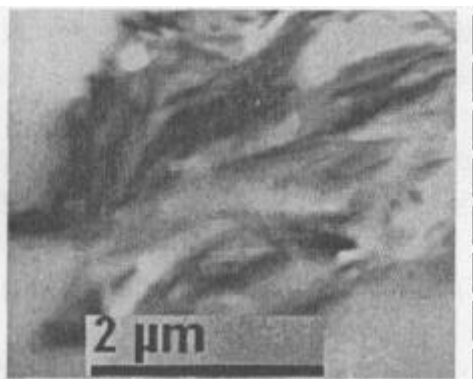


图3 聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料中蒙脱土的TEM照片

Fig.3 TEM micrograph of MMT in the polyurethane/MMT nanocomposites

从TEM照片看出,方法3所制备的聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料中的蒙脱土分散较均匀,因此,相应所制得的纳米复合材料具有最佳的拉伸强度。

3 结论

由3种不同方法制备了聚氨酯/蒙脱土纳米复合

材料。材料力学性能测试结果表明,采用将蒙脱土和GPO3预研磨混合后(方法3)所制备的纳米复合材料具有最佳的拉伸强度和断裂伸长率,方法3是制备聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的好方法。

参考文献

- [1] 宋军,倪卓,王宝辉,等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(2): 14-16.
- [2] 苏海霞,曾幸荣. 聚吡咯/有机蒙脱土纳米复合材料的制备及其导电性[J]. 化学与黏合, 2005, 27(3): 127-130.
- [3] 郑华,张勇,彭宗林,等. 三元乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(6): 11-13.
- [4] 梁成刚,张瑞英,武淑娟. 聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(1): 13-16.
- [5] Yao K J, Song M, Hourston D J, et al. Polymer/layered clay nanocomposites 2: polyurethane nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43: 1017-1020.
- [6] 宋晓艳,张杰,张玉清,等. 有机蒙脱土对聚氨酯反应级数和反应速率的影响[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2003, 24(1): 90-93.
- [7] 徐荣静,张新敏. 聚氨酯/有机蒙脱土纳米复合材料的合成与表征[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(6): 351-354.

Mechanical Properties of Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposites Synthesized by Different Methods

JIANG Hang-bin, Zhao Qiang, QIAN Jin-wen

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Polyurethane/MMT nanocomposites were synthesized by three different methods. It was found by determining the material mechanical properties that the different preparation methods have significant influence on the tensile strength and the elongation rate at break of the nanocomposites. The nanocomposites prepared by pre-mixing organic-MMT with trihydroxypoly(propylene oxide) (GPO3), possess the better mechanical properties. Introducing 2% (mass fraction) organic-montmorillonite into the composites resulted in 30% increase in the tensile strength and 68% increase in the elongation rate at break as compared to those of the pure polyurethane.

Key words: polyurethane; organic-montmorillonite; nanocomposite

(上接第47页)

Effects of Isocyanurate Group on Property of Polyurethane Elastomer

YANG Jian-yong, YANG Feng, XIN Hao-bo

(Key Laboratory of Rubber-Plastics of Ministry of Education, Institute of Functional Polymers,

Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Introducing isocyanurate group can enhance the heat resistance property of polyurethane (PU) elastomer, but has some effects on the other properties of PU elastomer. The effects of isocyanurate group on the mechanical property and solvent resistance property of PU elastomers are investigated by changing NCO content. The results of mechanical property tests showed that the hardness, tensile strength and tear strength of PU elastomer reached the maximum value of Shore A 60, 10.33MPa and 48.84 kN/m respectively when NCO mass fraction was 8%. With increasing of NCO mass fraction, the elongation at break of PU elastomers decreases and the tensile strength at 100% elongation of PU elastomers increases. The results of solvent resistance tests showed that the solvent resistance property of PU elastomers is the best when the NCO mass fraction is 8%.

Key words: isocyanurate; polyurethane elastomer; mechanical property; solvent resistance property