

聚醚多元醇和醇类扩链交联剂并用对聚氨酯弹性体性能的影响

靳 昊¹ 罗建勋¹ 毛立新^{1*} 张立群^{1,2}

(北京化工大学 1. 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029;
2. 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和聚四氢呋喃聚醚(PTMG)为原料合成聚氨酯(PU)预聚体,以三官能度聚醚多元醇(330N),三羟基甲基丙烷(TMP)和1,4-丁二醇(BDO)为原料制备PU弹性体。讨论了聚醚多元醇与醇类扩链剂并用和醇类扩链交联剂并用对PU弹性体性能的影响。结果表明,随着330N与BDO羟基数比增大,软段玻璃化转变温度(T_g)随之降低、拉伸强度和硬度下降、拉伸伸长率增加;而随着TMP与BDO羟基数比增加, T_g 随之升高、拉伸强度与拉伸伸长率下降、硬度保持不变。

关键词: 聚氨酯弹性体; 交联剂; 扩链剂; 热性能; 力学性能

中图分类号: TQ323.8

引 言

聚氨酯弹性体具有微相分离结构,它是由柔性链段(软段)与刚性链段(硬段)热力学不相容造成的。由于存在这种结构,使得PU弹性体具有优异的性能。对PU弹性体性能的影响因素主要有两种:材料对PU弹性体性能的影响和工艺条件对PU弹性体性能的影响。由于材料的分子结构直接影响着PU弹性体结构及由它所导致的微相分离,所以材料对PU弹性体性能起决定作用,是影响PU弹性体性能的主要因素。不同材料对PU弹性体性能的影响,文献报道已较多^[1-5]。如刘凉冰等^[6]发现随着NCO含量增加存在PU弹性体的综合力学性能最佳值。田春荣等^[7]研究了不同聚醚多元醇对PU弹性体性能的影响。Zia等^[8]和Liaw等^[9]研究了不同扩链剂对PU弹性体性能的影响,发现扩链剂的分子结构对PU弹性体性能影响较大。Tsai^[10]研究了交联剂对PU弹性体性能的影响等。显然单一材料对PU弹性体性能影响方面,人们已做过较多工作。但是聚醚多元醇和醇类扩链交联剂对PU弹性体性能综合影响方面的研究,相关文献较少。由于

它们都对微相分离影响较大,PU弹性体性能是由它们共同决定的,所以影响因素比较复杂,需要进行系统的实验研究。

本文以聚四氢呋喃聚醚(PTMG),4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),1,4-丁二醇(BDO)为原料,分别与三官能度聚醚多元醇(330N)和三羟基甲基丙烷(TMP)聚合成一系列浇注型PU弹性体,探讨它们对PU弹性体性能的综合影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-100, $w_{\text{NCO}} = 32.8\%$),工业品,烟台万华聚氨酯股份有限公司;聚四氢呋喃聚醚(PTMG, $M_n = 1000$),工业品,巴斯夫公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,天津市光复精细化工研究所;三羟基甲基丙烷(TMP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚醚多元醇(330N, $M_n = 4950$),工业品,山东东大化工集团公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

CMT4101型微控电子万能试验机,深圳市新三思计量技术有限公司;XY-1型橡胶硬度计,上海化工机械四厂;STAR[®]System DSC1型差示扫描量热仪(DSC),瑞士Mettler Toledo公司;VA3000型动态力

收稿日期: 2011-04-06

第一作者: 男,1985年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: maolx@mail.buct.edu.cn

学热分析仪(DMTA),法国 01-db Metravib 公司。

1.3 PU 弹性体的制备

1.3.1 PU 预聚物的制备

将 PTMG 在 120 ~ 130 °C 条件下真空脱水 2 h, 然后冷却至 50 ~ 60 °C, 加入计量并熔化的 MDI, 在 80 ~ 84 °C 条件下反应 2.5 h, 然后真空脱泡 0.5 h, 取样分析 NCO 基的质量分数, 达到设计的 NCO 含量 (实验设计值 $w_{\text{NCO}} = 10\%$), 即为预聚体, 为 A 组分, 密封保存。

1.3.2 PU 弹性体的制备

将计量的预聚物在 80 ~ 84 °C 条件下真空脱泡 40 min, 冷却至 50 ~ 60 °C。按照 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1.05:1$ 加入计量的由预热的交联剂, 扩链剂和催化剂组成的 B 组分, 当反应 3 ~ 4 min 时, 浇注到预热的模具中, 待到达凝胶点时, 加盖放入 100 °C 烘箱硫化 20 h。室温放置 1 周后进行性能测试。

B 组分总的羟基数为 0.1 mol。B 组分分为 2 组: 第 I 组是 330N、BDO 和 DBTDL; 第 II 组是 TMP、BDO 和 DBTDL。如表 1 和表 2 所示。

表 1 第 I 组中 330N 与 BDO 的羟基数比

Table 1 Molar ratio of hydroxyl groups in 330N and the BDO in component I

样品	330N 与 BDO 羟基数比	$w(\text{硬段})/\%$
PU1	0.075	39.9
PU2	0.087	38.8
PU3	0.11	36.8
PU4	0.25	28.9
PU5	0.43	23.3

表 2 第 II 组中 TMP 与 BDO 羟基数比

Table 2 Molar ratio of hydroxyl groups in TMP and the BDO in component II

样品	TMP 与 BDO 羟基数比	$w(\text{硬段})/\%$
PU6	0.087	50.0
PU7	0.099	50.0
PU8	0.11	50.0
PU9	0.25	50.3
PU10	0.43	50.5

1.4 性能测试

按 GB/T528—1998 测试材料的拉伸强度、断裂伸长率, 拉伸速率为 250 mm/min。

按 GB/T531—1999 测试材料的邵 A 硬度。

动态力学性能(DMTA)测试, 拉伸模式, 氮气气氛, 形变 0.1%, 频率 1 Hz, 升温速率 3 °C/min。

热性能(DSC)测试, -100 ~ 200 °C, 氮气气氛, 升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 聚醚多元醇 330N 与醇类扩链剂 BDO 羟基数比对 PU 弹性体性能的影响

2.1.1 热性能

如图 1 和表 3 所示, 5 个样品玻璃化转变温度范围在 -40 ~ 60 °C 之间, 由于温度范围较低, 所以这是软段的玻璃化转变温度 T_{gs} 。它是软段大分子链运动能力的反映 T_{gs} 下降, 表明大分子软段分子链运动能力增强或分子链柔顺性增大。从表 3 中看到, 随着 330N 与 BDO 羟基数比的增大, 即样品 1 到样品 5, T_{gs} 逐渐降低。这是由于 BDO 作为小分子扩链剂, 在聚氨酯弹性体中以硬段相存在, 而 330N 分子量很大, 是软段相, 当 330N 与 BDO 羟基数比的增大时, 导致硬段含量降低, 软段含量增加, 分子链的柔顺性增大。而且 MDI 含量不变, 则预示着一 NH— 的含量保持不变, 相对来说单位质量的一 NH— 的含量降低, 导致了氢键的含量降低, 软段分子链被束缚的程度降低。另外, 从图 1 发现, 5 个样品都存在着熔融峰。其温度范围出现在 150 °C 附近区域, 所以可以判断, 此处出现的熔融峰为硬段远程有序排列消失造成的。从样品 1 到样品 5 变化时, 熔融热焓值在逐渐降低。这是因为, 随着 330N 与 BDO 羟基数比增加, 硬段含量降低, 导致它的聚集能力下降, 同时软段的增加, 一定程度上限制了硬段排列的有序性。而且从表 3 看到, T_{gs} 的变化与熔融

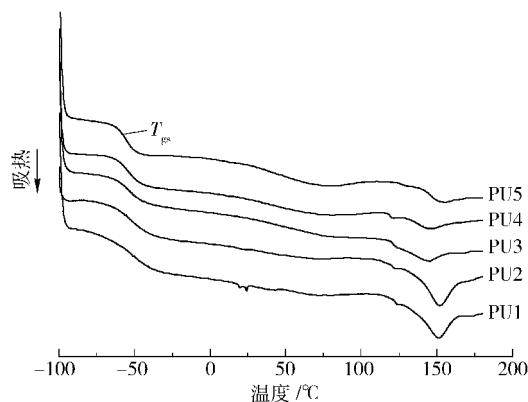


图 1 330N 与 BDO 不同羟基数比的聚氨酯弹性体的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of polyurethane elastomers of 330N and BDO with different molar ratio of hydroxyl groups in the precursors

热焓值的变化互相呼应,样品 3 到样品 5, T_{gs} 较低, 熔融热焓值较小。而样品 1 到样品 2, T_{gs} 较高, 熔融热焓值较大。说明 330N 对 PU 弹性体软段分子链的柔顺性, 硬段分子的有序排列, 有着重要影响。

表 3 第 I 组分 PU 弹性体的热性能数据

Table 3 Thermal performance datas for PU elastomers based on component I

样品	330N 与 BDO 羟基数比	$T_{gs}/^{\circ}\text{C}$	硬段熔融热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PU1	0.075	-48.33	-8.53
PU2	0.087	-49.18	-6.47
PU3	0.11	-53.68	-3.16
PU4	0.25	-54.94	-2.88
PU5	0.43	-57.57	-2.74

由于 PU 弹性体是两相结构材料,除了软段玻璃化温度 T_{gs} , 还应有硬段玻璃化温度 T_{gh} , 但是由于其热熔变化值 (ΔC_p) 过小, 仪器未能显示出来。

2.1.2 力学性能

第 I 组 PU 弹性体的力学性能测试数据如表 4 所示。

表 4 330N 与 BDO 不同羟基数比的 PU 弹性体力学性能
Table 4 Mechanical properties of polyurethane elastomers of 330N and BDO with different molar ratios of hydroxyl groups in the precursors

样品	330N 与 BDO 羟基数比	拉伸强度/ MPa	拉断伸长率/%	硬度/ 邵 A
PU1	0.075	22.0	500	87
PU2	0.087	16.6	491	86
PU3	0.11	11.2	441	83
PU4	0.25	7.39	546	70
PU5	0.43	5.20	782	56

如表 4 所示,从样品 1 到样品 5 变化时, BDO 含量的降低,使得硬段含量降低,物理交联程度降低,同时硬段聚集能力下降,导致硬段之间的氢键含量降低,而 330N 含量的增加,使得软段的含量增加,分子间作用力变弱,由于 330N 与 BDO 综合影响,导致拉伸强度与硬度随着 330N 与 BDO 羟基数比增加而降低。在样品 1 到样品 3 中,拉断伸长率都较低,在 500 以下。而样品 4 和样品 5,拉断伸长率较高,都超过了 500。这是因为在较低 330N 与 BDO 羟基数比时, BDO 含量相对较多,硬段含量多,较多刚性链段的存在,使得分子链的柔顺性降低,所以拉断伸长率在一个较低的值。相反,当 330N 与 BDO 羟基

数比在较大值时, 330N 含量相对较多, 醚键含量较多, 它对分子链柔顺性的提高作用远大于刚性硬段对分子柔顺性的抑制作用, 所以拉断伸长率在一个较大值。

2.2 三元醇 TMP 与醇类扩链剂 BDO 羟基数比对 PU 弹性体性能的影响

2.2.1 热性能

如图 2 和表 5 所示, 5 个样品都存在较为明显的软段玻璃化转变温度 T_{gs} 。而且随着 TMP 与 BDO 羟基数比增加, T_{gs} 逐渐升高。TMP 与 BDO 在 PU 弹性体中以硬段相存在, 而且由于它们的分子质量接近, 在羟基数一定的条件下, 改变 TMP 与 BDO 羟基数比, PU 弹性体总的硬段含量几乎不变。而它们的区别在于, BDO 分子具有两个羟基, 起扩链作用, 它形成的硬段存在于线性分子链上, 与软段相连, 使软段分子链变“硬”, 起到了阻碍软段分子链运动的作用。而小分子 TMP 具有 3 个羟基, 它所形成的硬段在与大分子链相连中, 起到交联点作用, 形成了 3 个方向的网状交联, 所以由 TMP 形成的硬段对软段大分子链的运动束缚能力更强。当 TMP 与 BDO 羟基数比增加时, 交联点增加, 降低了软段大分子链的运动能力。所以 T_{gs} 随 TMP 与 BDO 羟基数比增加而升高。

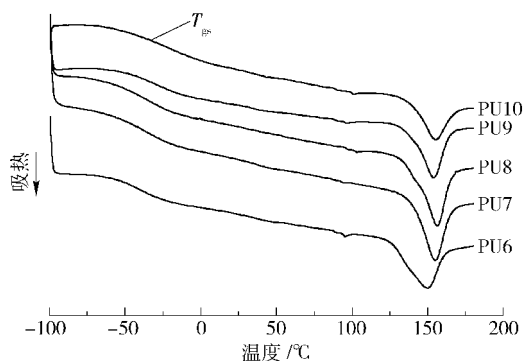


图 2 TMP 与 BDO 不同羟基摩尔比的聚氨酯弹性体的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of polyurethane elastomers of TMP and BDO with different molar ratio of hydroxyl groups in the precursors

同时发现, 5 个样品都存在较高的的熔融热焓值, 其范围在 $-9 \sim -16 \text{ J/g}$ 之间。这是因为 TMP 与 BDO 都作为硬段相存在, 有一个高的硬段含量, 保证了较高的有序排列程度。但是, 从表 5 看到, 熔融热焓值随 TMP 与 BDO 羟基数比增加而减小。这一结果, 可以认为对熔融热焓值的贡献, 主要发生在

表 5 第 II 组份 PU 弹性体的热性能数据

Table 5 Thermal performance datas for PU elastomers based on component II

样品	TMP 与 BDO 羟基数比	$T_{gs}/^{\circ}\text{C}$	硬段熔融热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PU6	0.087	-40.66	-15.58
PU7	0.099	-40.32	-14.59
PU8	0.11	-39.58	-13.01
PU9	0.25	-37.37	-12.15
PU10	0.43	-36.15	-9.50

BDO 硬段相上。由于 BDO 硬段相是存在于线性分子上,容易形成有序排列;而含有 3 个羟基的 TMP 硬段大多存在于交联点上,这影响到 TMP 硬段分子有序排列。

2.2.2 力学性能

第 II 组 PU 弹性体的力学性能测试数据如表 6 所示。

表 6 TMP 与 BDO 不同羟基数比的 PU 弹性体力学性能

Table 6 Mechanical properties of polyurethane elastomers of TMP and BDO with different molar ratios of hydroxyl groups in the precursors

样品	TMP 与 BDO 羟基数比	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	硬度/ 邵 A
PU6	0.087	26.8	283	92
PU7	0.099	24.6	239	93
PU8	0.11	24.4	234	93
PU9	0.25	20.2	167	93
PU10	0.43	18.7	145	93

如表 6 所示,从 PU6 到 PU10,硬度几乎不变,且数值很高。这是因为 TMP 制备的 PU 弹性体总的硬段含量很高,达到了 50%,且变化很小。同时,拉伸伸长率在降低,并且都在 300% 以下。这是由于 TMP 含量较高,交联程度大,分子链柔顺性差,随着它的增加,使得 PU 弹性体的交联程度增加,分子链的运动能力降低导致的。拉伸强度在降低,这种变化趋势与表 5 中熔融热焓值的变化相同。可以认为拉伸强度,主要是由有序排列的硬段分子承担的,即结晶高分子主要提供材料的强度。

3 结论

(1) 聚醚多元醇与醇类扩链剂并用的 PU 弹性体,随着羟基数比增加, T_{gs} 、拉伸强度和硬度降低,拉伸伸长率增加。

(2) 醇类扩链交联剂并用制备的 PU 弹性体,随着羟基数比增加时, T_{gs} 升高,拉伸强度和拉伸伸长率降低,硬度几乎不变。

(3) 醇类扩链交联剂并用制备的 PU 弹性体虽然力学性能较好,但是由于硬段含量过高,导致其硬度很高,达到邵尔 A90 以上。而三官能度聚醚多元醇与醇类扩链剂并用的 PU 弹性体,在保证较低的硬度同时,也有较好的力学性能。

参考文献:

- [1] 甄建军, 翟文, 冯永强, 等. NDI 型聚氨酯弹性体动态生热性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2007, 22(2): 25-27.
- Zhen J J, Zhai W, Feng Y Q, et al. Studies on the dynamic heat-generating of Polyurethane elastomers based on NDI[J]. Polyurethane Industry, 2007, 22(2): 25-27. (in Chinese)
- [2] 黎艳飞, 庞坤玮, 区志敏. 对苯二异氰酸酯型聚氨酯弹性体的合成及性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2007, 22(2): 21-24.
- Li Y F, Pang K W, Ou Z M. Study on PPDI type polyurethane elastomer synthesis and characteristic[J]. Polyurethane Industry, 2007, 22(2): 21-24. (in Chinese)
- [3] 李仙会, 庞坤玮. PPDI 型聚氨酯弹性体的耐热性研究[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(5): 17-20.
- Li X H, Pang K W. Study on heat-resistance property of polyurethane elastomers based on PPDI[J]. Polyurethane Industry, 2005, 20(5): 17-20. (in Chinese)
- [4] 刘锦春, 肖建斌. MDI 体系聚氨酯弹性体的合成及性能[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(4): 12-15.
- Liu J C, Xiao J B. Preparation and prorties of polyurethane elastomer based on MDI[J]. Special Purpose Rubber Products, 2006, 27(4): 12-15. (in Chinese)
- [5] 田春荣, 梁书恩, 王建华. 聚氨酯弹性体性能的影响因素[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(6): 441-445.
- Tian C R, Liang S E, Wang J H. Effect factors on performances of polyurethane elastomer[J]. Synthetic Rubber Industry, 2008, 31(6): 441-445. (in Chinese)
- [6] 刘凉冰, 温卫东, 刘红梅, 等. PTMG/MDI 体系聚氨酯弹性体的力学性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(2): 13-16.
- Liu L B, Wen W D, Liu H M, et al. Study on mechanical properties of MDI/PTMG type polyurethane elastomer[J]. Polyurethane Industry, 2009, 24(2): 13-16. (in Chinese)
- [7] 田春荣, 梁书恩, 王建华. 以聚酯多元醇为基的聚氨酯

- 弹性体的动态力学性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(6): 39–42.
- Tian C R, Liang S E, Wang J H. Dynamic mechanical performance analysis of polyurethane elastomers based on polyester polyols[J]. Chemical Propellants Polymeric Materials, 2008, 6(6): 39–42. (in Chinese)
- [8] Zia K M, Barikani M, Bhatti I A, et al. Synthesis and thermomechanical characterization of polyurethane elastomers extended with α , ω -alkane diols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 1840–1849.
- [9] Liaw D J. The Relative Physical and thermal properties of polyurethane elastomers: effect of chain extenders of bisphenols, diisocyanate, and polyol structures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66: 1251–1265.
- [10] Tsai Y M, Yu T L, Tseng Y H. Physical properties of crosslinked polyurethane [J]. Polymer International, 1998, 47(4): 445–550.

The effect of polyether polyols, alcohol chain extenders and crosslinkers on the properties of polyurethane elastomers

JIN Hao¹ LUO JianXun¹ MAO LiXin¹ ZHANG LiQun^{1,2}

(1. The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials;

2. Key Laboratory of Carbon Fibers and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A polyurethane (PU) prepolymer has been synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polytetramethylene ether glycol (PTMG). PU elastomers were prepared by mixing the prepolymer with 1,4-butanediol (BDO) or the trifunctional polyether polyol (330N) as chain extenders or trimethylolpropane (TMP) as crosslinker. The effects of using a mixture of 330N and BDO chain extenders, and of using a mixture of BDO chain extender and TMP crosslinker on the properties of the PU elastomers were studied. When the 330N to BDO hydroxyl group ratio was increased the surface glass transition temperature (T_{gs}) and tensile strength decreased, whilst the elongation at break and hardness increased. When the TMP to BDO hydroxyl group ratio was increased, the values of T_{gs} increased, whilst the tensile strength and elongation at break decreased, and the hardness remained unchanged.

Key words: polyurethane elastomer; crosslinker; chain extender; thermal performance; mechanical properties