

浇注型端羟基聚丁二烯聚氨酯弹性体的合成及性能研究

郝立新 朱少庆 张 虹 苏桂臣 李德和

(青岛化工学院 266042)

摘要 采用不同分子量的端羟基聚丁二烯(HTPB)和甲苯二异氰酸酯为主要原料合成预聚物,以 N,N-二(2-羟丙基)苯胺为扩链剂制备了浇注型聚氨酯弹性体,并着重研究了预聚体中游离异氰酸酯基含量、扩链剂用量、HTPB 分子量以及不同分子量 HTPB 并用和扩链剂并用对弹性体力学性能的影响,还对弹性体的结构与形态进行了初步分析和探讨。结果表明,预聚体中游离异氰酸酯基含量为 9.0%时,拉伸强度最大,且综合性能最佳;扩链系数为 0.89 时,拉伸强度、定伸应力、硬度出现最大值;HTPB 分子量增大,弹性体力学性能有下降趋势,不同分子量 HTPB 并用时分子量大的 HTPB 增多,力学性能下降;当 HTPB $\bar{M}_n=3100$,游离异氰酸酯基含量为 9.0%,扩链系数为 0.89 时,弹性体综合性能最佳。电子显微镜照片显示 HTPB 型聚氨酯有微相分离,且软硬链段分布不规整。

关键词 浇注型聚氨酯弹性体,端羟基聚丁二烯,扩链剂,力学性能

聚氨酯橡胶是由二元醇、二异氰酸酯和扩链剂在催化剂存在下反应的产物。从它的加工方法上分,可分为混炼型、浇注型、热塑型 3 种,其中浇注型聚氨酯橡胶又称为液体聚氨酯橡胶^[1]。近年来由于聚氨酯浇注轮胎的出现^[2],使浇注型聚氨酯橡胶有着不可估量的前景。寻找它的最佳配方便成为主要的研究课题。

为了研制适用于聚氨酯浇注轮胎的胶料,我们以端羟基聚丁二烯(HTPB)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、N,N-二(2-羟基丙基)苯胺(Isonol C-100)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)等为原料合成浇注型聚氨酯弹性体,研究了预聚体中游离异氰酸酯基含量、扩链剂用量以及不同分子量 HTPB 的并用、扩链剂并用等对聚氨酯弹性体的物理机械性能的影响。

浇注型聚氨酯橡胶的合成分为一步法和两步法,两步法即预聚体法。由于一步法制得的聚氨酯弹性体物理机械性能一般很差^[3,4],因此本研究均采用两步法。

1 实验

1.1 主要原料

HTPB,数均分子量 $\bar{M}_n$ 分别为 1800, 2100, 3100 和 4470,官能度分别为 2.18, 2.39 和 2.24,洛阳黎明化工研究院产品;TDI,异构比 2,4/2,6=80/20,美国产;Isonol C-100,洛阳黎明化工研究院产品;三羟甲基丙烷(TMP),上海试剂一厂产品;DBTDL,北京化工三厂产品。

1.2 主要仪器设备

预聚物合成及扩链采用实验室玻璃仪器进行。浇注硫化采用上海第一橡胶机械厂

swell of the melted compound in extrusion using tension analysis. The extrudate swell equations were derived: $B = \sqrt{3} [(1 + S_R^2)^{4/3} - 1]^{1/2} / 2S_R (L/D \rightarrow \infty)$, $B^2 = 3(1 + K^2 S_R^2)^{1/3} - 6(1 + K^2 S_R^2)^{-2/3} / 7 (L/D \rightarrow 0)$. It was confirmed theoretically that the convergent tension rheology was the main mechanism resulting in the higher die swell.

Keywords compound, tension rheology, stress relaxation, die swell

QLB-D400×400 平板硫化机,公称合模压力为 0.5MN。聚氨酯橡胶后硫化采用上海市上海县第二五金厂生产的 202-4 型电热干燥箱。弹性体性能测定采用常规橡胶检测设备。微观结构分析采用日本 TEDL 公司产 JEM-2000EX 型透射电子显微镜,加速电压为 120kV,试样用 OsO_4 染色。

1.3 预聚体合成及弹性体制备

(1)预聚体的合成。在备有搅拌器、温度计、真空接管的三口烧瓶中加入一定量的 HTPB,开动搅拌器、真空泵,于 100℃ 左右脱水,降温至 60—70℃,迅速加入计量的 TDI,在 80℃ 左右温度下反应 1.5—2h,真空脱气备用。

(2)扩链反应。在 50—60℃ 下,向预聚物中加入定量的扩链剂,迅速搅拌,均匀混合后倒入事先预热至 100℃ 的模具中,在 120℃ 平板硫化机上硫化 1h。

(3)后硫化及性能测试。将硫化后脱模的试样放入电热干燥箱中,在 100℃ 下后硫化 24h,取出裁片,进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 预聚体中游离异氰酸酯基含量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

预聚体中游离异氰酸酯基含量对聚氨酯弹性体力学性能有很大的影响。我们选择 Isonol C-100 作扩链剂,以 $M_n = 2900$ 的 HTPB 为原料,改变加入 TDI 的量,从而改变预聚体中的—NCO 含量。测定聚氨酯弹性体的力学性能,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,对于 HTPB 型聚氨酯,随着—NCO 含量的增大,聚氨酯的拉伸强度、硬度、100% 和 300% 定伸应力都有明显增高,当—NCO 含量达到 9.0% 时,拉伸强度达到最大,尔后随着—NCO 含量的继续增大,拉伸强度有所下降。硬度也有类似情况。从图 1A 和 C 还可以看出,随着—NCO 含量的增大,扯断伸长率明显降低,扯断永久

变形有上升趋势,回弹值开始时呈现上升趋势,当—NCO 含量达到 6.0% 时处于最大,尔后略有下降。

从化学结构上看,聚氨酯弹性体可以看作是由柔性链段(软链段)和刚性链段(硬链

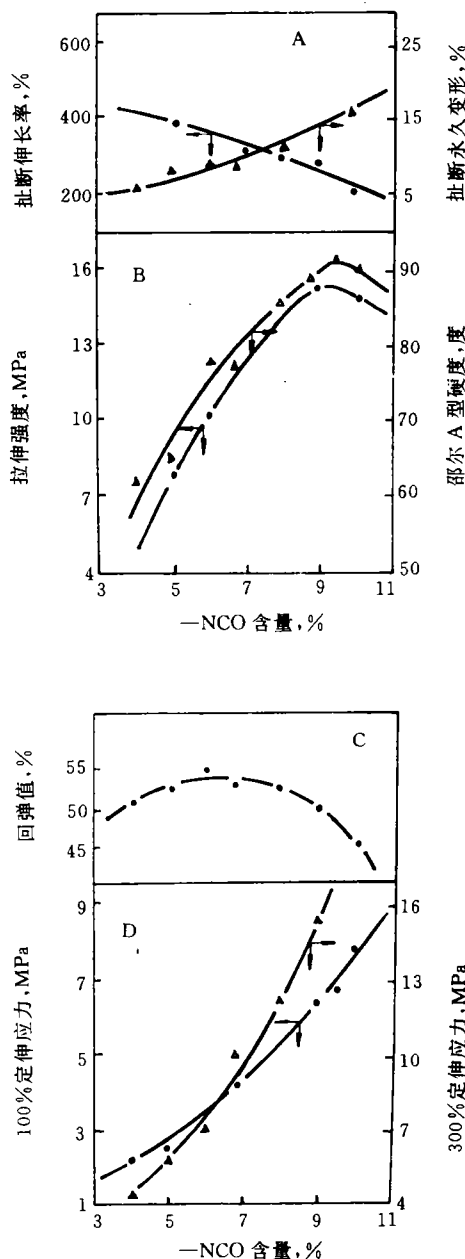


图 1 游离异氰酸酯基含量对弹性体性能的影响
扩链系数(—OH/—NCO)=0.85

段)构成的嵌段聚合物。柔性链段主要影响产品的回弹性和低温性能,对硬度、撕裂强度和定伸应力也有不同程度的贡献;刚性链段主要影响硫化胶的定伸应力、硬度和撕裂强度,并使制品在较高的温度下保持其使用性能。所以,改变柔性链段和刚性链段的相对比例直接影响聚氨酯弹性体的综合性能。随着预聚体中游离的—NCO的增多,扩链反应时所用的扩链剂用量相应增大,预聚体中柔性链段相对减少,使固化物中的硬链段增多,分子中的极性基团增多,从而更加有利于氢键的生成,二级交联键增多,使分子间的作用力增大,最终导致了拉伸强度、100%和300%定伸应力增大,硬度明显增大,回弹性降低。在—NCO含量达到9.0%时,一级交联和二级交联达到相对平衡,此时性能最佳。在—NCO含量大于9.0%时,一级交联键进一步增多,二级交联键相应减少,拉伸强度、硬度因而有所降低。

2.2 扩链剂用量对弹性体力学性能的影响

扩链剂用量,即扩链系数的改变对聚氨酯弹性体的力学性能亦有很大的影响。在设定—NCO含量为9.0%的情况下,用 $\bar{M}_n=3100$ 的HTPB和TDI为原料,改变Isonol C-100的用量制成聚氨酯弹性体,测定其性能,结果如图2所示。

由图2可以看出,随着扩链剂用量的增大,在开始(扩链系数 $\alpha < 0.89$)时拉伸强度、100%和300%定伸应力、硬度均有明显增大;当扩链系数增至0.89时,拉伸强度、定伸应力、硬度出现最大值;随着扩链剂用量的进一步增大,这些性能开始下降。这是因为扩链剂与TDI均属硬链段,在扩链反应中生成的氨基甲酸酯是极性基团,能在分子间形成氢键,发生二级交联,使分子间作用力增强,表现出较高的拉伸强度和硬度。但随着扩链剂用量的逐渐增多,使异氰酸酯基团和氨基甲酸酯基团的一级交联反应减少,当扩链剂用量超过100%时(此时扩链系数大于1),多余

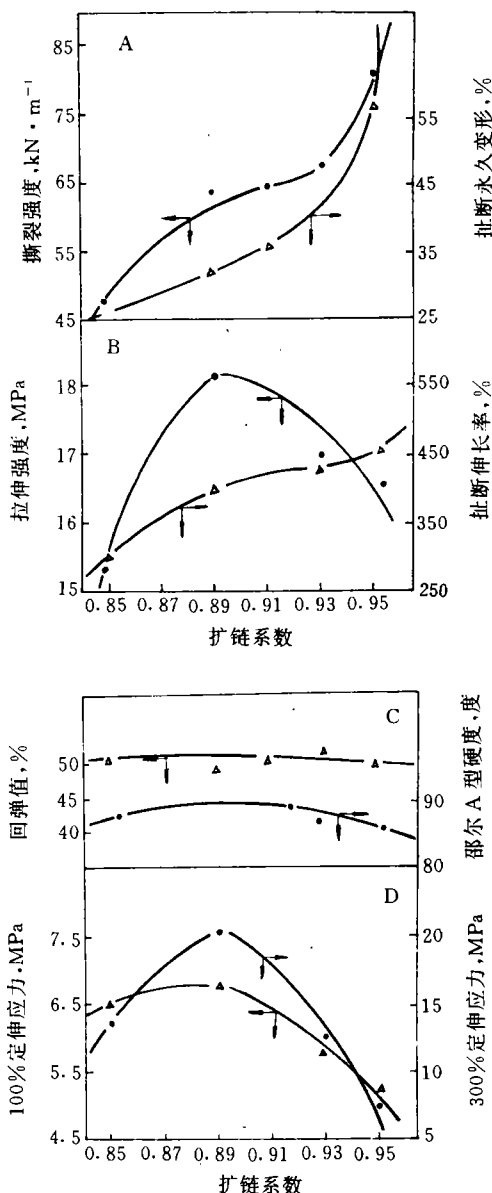


图2 扩链剂用量与聚氨酯弹性体性能的关系
的扩链剂起增塑剂的作用,削弱了聚合物之间的氢键,使拉伸强度、定伸应力、硬度降低。

由图2还可看出,随着扩链系数的增大,聚氨酯弹性体的扯断永久变形亦有明显的增大,这是由于扩链剂的增加,实际上增加了嵌段聚合物中硬链段的链长,导致塑性形变增大,因此扯断永久变形增大。随着硬段链长的增大,扯断伸长率也呈增大趋势。撕裂强度也随扩链剂用量的增大而增高,回弹值所受影

响不大。因此,从综合性能方面考虑,对于用 $\bar{M}_n=3100$ 的 HTPB 合成的聚氨酯弹性体,当—NCO 含量为 9.0%时,以 Isonol C-100 为扩链剂,—OH/—NCO=0.89 时最适合。

2.3 HTPB 分子量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

HTPB 的分子量及组成对弹性体力学性能也有明显的影响。本试验选择分子量分别为 1800, 2100, 3100 和 4470 四种不同的 HTPB,选取—NCO 含量为 9.0%,扩链系数 $\alpha=0.89$,加入适量催化剂 DBTDL,测得试验结果如表 1 所示。

项 目	分子量			
	1800	2100	3100	4470
邵尔 A 型硬度,度	85	93	90	73
拉伸强度,MPa	20.7	14.6	19.7	13.6
扯断伸长率,%	504	484	500	460
100%定伸应力,MPa	8.4	7.0	6.3	3.2
300%定伸应力,MPa	11.4	11.0	10.7	8.8
扯断永久变形,%	28	16	20	17
撕裂强度,kN·m ⁻¹	—	67.6	70.5	46.6

从表 1 可以看出,在 HTPB 型聚氨酯弹性体中,随着 HTPB 分子量的增大,弹性体的拉伸强度、定伸应力、硬度都有降低的趋势,扯断伸长率变化不大。但 $\bar{M}_n=3100$ 的 HTPB 型聚氨酯的性能似有些突变。这是因为,随着分子量的增大,聚合物大分子链更加柔顺,而且弹性体内部硬链段密度相对有所降低,所以聚合物的软化点和二级转变点有所下降,硬度和力学强度均随之下降。但 $\bar{M}_n=3100$ 的 HTPB 型聚氨酯,各方面性能均较好,这可能是因为该分子量的 HTPB 的官能度较大($f=2.39$),从而使弹性体中的化学交联程度增大所致。

2.4 不同分子量 HTPB 的并用对弹性体力学性能的影响

为了探索不同分子量 HTPB 并用对弹性体性能的影响,选择两种不同分子量($\bar{M}_n$

$=1800,4470$)的 HTPB,改变两者的并用比,分别为 $1800/4470=70/30,50/50$ 。取—NCO 含量为 9.0%,—OH/—NCO=0.93,试验结果列入表 2。

从表 2 可见,随着 1800/4470 并用比的减小,拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度明显降低,100%和 300%定伸应力、扯断永久变形却有所增大。这可能是由于大分子量 HTPB 的增多,使柔性链段增多,大分子链更加柔顺的缘故。

表 2 两种分子量的 HTPB 并用对弹性体性能的影响		
项 目	1800/4470 比例	
	70/30	50/50
邵尔 A 型硬度,度	89	91
拉伸强度,MPa	18.9	15.3
扯断伸长率,%	565	485
100%定伸应力,MPa	5.6	6.0
300%定伸应力,MPa	8.4	9.2
扯断永久变形,%	30	50
撕裂强度,kN·m ⁻¹	87	74

2.5 TMP 与 Isonol C-100 并用对弹性体力学性能的影响

因 Isonol C-100 属二醇类扩链剂,为提高弹性体中的交联程度,加入一定量的 TMP,并与单用 Isonol C-100 作扩链剂比较,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,Isonol C-100 并用 TMP 的

表 3 Isonol C-100/TMP 并用对弹性体性能的影响			
项 目	Isonol C-100/TMP		
	100/0	100/10	100/20
邵尔 A 型硬度,度	90	87	86
拉伸强度,MPa	19.7	10.3	11.3
扯断伸长率,%	500	490	420
100%定伸应力,MPa	6.3	5.9	5.8
300%定伸应力,MPa	10.7	7.9	9.6
扯断永久变形,%	20	40	30
撕裂强度,kN·m ⁻¹	70.5	53.7	57.7

注:HTPB $\bar{M}_n=3100$,—NCO 含量为 9.0%,—OH/—NCO=0.89。

性能比其单用有明显降低。这可能是由于 TMP 的加入破坏了原有的一级交联和二级交联的平衡,虽然一级交联程度有所提高,但也使二级交联程度下降。但从并用比角度来看,随着 TMP 用量的增多,拉伸强度、定伸应力、撕裂强度稍有提高,而扯断伸长率和扯断永久变形却有显著的下降。这可能是由于 TMP 的加入,使化学交联程度提高,交联密度增大的缘故。

试验还发现,如果 TMP 用量过大(如并用比达 100/30 以上),会使胶片太软,以致于难以脱模。这是由于过多的 TMP 起到增塑剂的作用,使链段间的距离增大的缘故。

2.6 预聚物合成温度对弹性体性能的影响

为了确定预聚物合成时最佳的工艺条件,选用 $M_n=3100$ 的 HPTB,改变合成时的温度,所得结果如表 4 所示。



(a) HTPB $M_n=1800$

表 4 预聚物合成温度对弹性体性能的影响

项 目	温度, °C		
	60	70	80
邵尔 A 型硬度, 度	90	90	88
拉伸强度, MPa	17.8	19.7	10.7
扯断伸长率, %	440	500	370
100%定伸应力, MPa	3.9	6.2	4.9
300%定伸应力, MPa	7.3	10.7	8.4
扯断永久变形, %	34	20	26
撕裂强度, kN·m ⁻¹	54.9	70.5	48.3

从表 4 可以看出,对于 HTPB 型聚氨酯弹性体,预聚物合成温度为 70°C 时,具有较高的拉伸强度和撕裂强度,此时的综合性能最佳。

2.7 HTPB 型聚氨酯弹性体的微观结构

为了观察弹性体内部软链段与硬链段的分布情况,进一步探讨其结构与性能之间的关系,作了电子显微镜透射图像,见图 3。

由图 3 可以看出,弹性体内硬段相区(明亮区)和软段相区(黑暗区)有明显的微相分离,这与一般的文献报道^[5,6]相同。由图 3 还可以看出,软链段和硬链段的分布很不规整,这也可能是纯 HTPB 型聚氨酯弹性体性能



(b) HTPB $M_n=4470$

图 3 HTPB 型聚氨酯弹性体电镜透射图像
—NCO 含量为 9.0% —OH/—NCO=0.89

偏低的一个重要原因。

3 结论

(1) 浇注型 HTPB 聚氨酯弹性体的力学性能, 随着预聚体中游离异氰酸酯基含量的增大, 其拉伸强度、定伸应力、硬度都有明显增大, 并且在 $-NCO$ 含量为 9.0% 时拉伸强度有最大值, 此时综合性能最佳。

(2) 扩链剂用量对力学性能亦有较大影响。随着扩链剂用量的增大, 拉伸强度、定伸应力、硬度增大, 在扩链系数达到 0.89 时, 出现最大值, 之后有所下降。采用分子量 $\bar{M}_n = 3100$ 的 HTPB, 在 $-NCO$ 含量为 9.0%, 扩链系数为 0.89 时, 所得产物综合性能较好。

(3) 聚氨酯弹性体性能随着 HTPB 分子量的增大, 拉伸强度、定伸应力、硬度和扯断永久变形有降低的趋势。不同分子量的 HTPB 并用时, 随着分子量大的 HTPB 的增多, 力学性能下降。

(4) 扩链时并用一定量的 TMP, 会使聚氨酯交联程度增大。

(5) HTPB 型聚氨酯弹性体是具有微相分离的嵌段共聚物, 软链段和硬链段分布不规则。

参考文献

- 1 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第一分册. 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1989: 663
- 2 李德和, 温华璋. 浇注轮胎. 青岛化工学院学报, 1988; 9(1): 102
- 3 梁发思. 聚丁二烯型聚氨酯弹性体的合成及性能. 橡胶工业, 1987; 34(8): 19
- 4 山西化工研究所. 聚氨酯弹性体. 北京: 化学工业出版社, 1985: 197
- 5 曾秉芳. 聚丁二烯型聚氨酯弹性体. 合成橡胶工业, 1987; 10(1): 57
- 6 周雪鸿等. 聚丁二烯型热塑性聚氨酯弹性体的结构和形态. 合成橡胶工业, 1991; 14(1): 37

收稿日期 1996-03-22

Synthesis of Castable HTPB Polyurethane and Its Properties

Hao Lixin, Zhu Shaoqing, Zhang Hong, Su Guichen and Li Dehe

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract A prepolymer was prepared using hydroxy-terminated polybutadienes (HTPB) with different molecular weight and 2,4-toluene diisocyanate. A castable polyurethane was prepared with the said prepolymer and N,N-bis (2-hydroxypropyl) aniline chain extender. The influence of the free isocyanate content in the prepolymer, the extender level, the molecular weight of HTPB, the blend of HTPB with different molecular weight and the blend of various chain extenders on the mechanical properties of the resultant elastomer were investigated. The structure and morphology of the elastomer were preliminary analysed and discussed. The results showed that the maximum tensile strength and the optimum comprehensive properties were obtained when the free isocyanate content in the prepolymer was 9.0%; the maximum tensile strength, modulus and hardness were obtained when the chain extension coefficient was 0.89; the mechanical properties of the elastomer decreased as the molecular weight of HTPB increased. It was showed by TEM that there were micro-phase separation and irregular distribution of soft and hard blocks in HTPB polyurethane.

Keywords castable polyurethane elastomer, hydroxy-terminated polybutadiene, chain extender, mechanical property