

PU 的性能及应用

杜 禧

(青岛特种橡胶密封制品厂 266071)

摘要 简要介绍了聚酯型 PU 和聚醚型 PU 的基本性能和合成方法; 阐述了从加工方法上所分的 3 种类型 PU(浇注型 PU、注射型 PU 和混炼型 PU)的合成方法和性能特点; 列举出 PU 的主要用途。

关键词 PU, 预聚体, 浇注型 PU, 注射型 PU, 混炼型 PU

目前大多数胶种的生胶为固态, 因而加工工序多, 劳动强度和能量消耗高。采用有活性端基、相对分子质量和粘度较低的液体橡胶, 在加工过程中加入扩链剂硫化, 可将生胶加工和制品制造合二为一, 从而节省人工和设备, 降低能耗。液体 PU 是其中一例。

液体 PU 是相对分子质量为 1 000 ~ 5 000 并含有端羟基的聚醚二醇或聚二醇酯与二异氰酸酯反应而得的液体预聚体。液体

PU 分子中含有脲基($\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$)

或氨基甲酸基($\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$), 分子的端基是有反应能力的羟基或异氰酸酯基。在加工过程中, 加入扩链剂(或交联剂)反应后即生成 PU。由于聚醚二醇、聚酯二醇、二异氰酸酯和扩链剂的种类很多, 得到的 PU 在性能上也有一定的差异。

1 PU 的基本性能

PU 分子链的规整度高, 易于结晶, 又由于分子链中有强极性基团且存在氢键, 分子间的作用力很大, 故其拉伸强度、硬度和耐磨性较高(拉伸强度达 40 ~ 60 MPa), 耐烃类溶剂性超过其它胶种, 耐油性与 NBR 相近。由

于 PU 硫化胶分子中不含不饱和键, 因此耐热老化性好, 耐臭氧老化性优异。此外, PU 还具有较好的耐寒性能(聚醚型 PU 更突出)和粘合性能。PU 分子链中有强极性基团, 易水解(尤其是聚酯型 PU), 故不耐热水和水蒸汽, 不耐酸碱水溶液和极性溶剂, 与其它非极性橡胶共混性差。但与 ABS 树脂、PVC 和聚碳酸酯等极性材料能很好地共混, 可在性能上取长补短, 还可以作为脆性热塑性弹性体的改性剂。

2 PU 的分类

从加工方法上分, PU 可分为浇注型 PU、注射型 PU 和混炼型 PU 三种^[1], 它们之间的区别在于分子链的结晶度、刚度、交联度和支化度的不同。

2.1 浇注型 PU

2.1.1 浇注型 PU 的合成

浇注型 PU 合成所用的原材料都是液态的, 主要是二醇和二异氰酸酯, 其余是扩链剂和催化剂。二醇又分为聚醚二醇和聚酯二醇。聚醚二醇主要有聚环氧乙烷醚、聚环氧丙烷醚、聚四氢呋喃醚等。聚二醇酯主要有聚己二酸乙二醇酯等。所用的二异氰酸酯主要有 2, 4(或 2, 6)-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基亚甲基-4, 4'(或 2, 4'或 2, 2')-二异氰酸酯(MDI)。扩链剂一般是低相对分子质量的二芳胺, 如 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)、4, 4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)

作者简介 杜禧, 男 58 岁。高级工程师。1963 年毕业于山东化工学院(现为青岛化工学院)橡胶工艺专业。取得获奖科技成果 4 项。已发表论文 30 余篇, 译文 3 篇。

或低相对分子质量的二醇,如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇。聚醚二醇与二异氰酸酯反应制备的聚醚型 PU 的液态预聚体,再加入适当的扩链剂即可制备浇注型聚醚 PU。按同样的方法,利用聚酯二醇与二异氰酸酯反应制备聚酯型 PU 液态预聚体,再加入适当的扩链剂即可制备聚酯型 PU。聚醚型 PU 预聚体的稳定性好,再加入适量的酸,稳定性会进一步提高,但价格比聚酯型 PU 高出近 1 倍。用低相对分子质量的二芳胺作扩链剂的 PU 的硬度、模量和抗撕裂性比用低相对分子质量的二醇作扩链剂的高,这主要是由于前者所形成的脲基和二脲烷基分子间的作用力较后者所形成的氨基甲酸酯基和脲烷基间的作用力高。由于这些原材料易水解而使产品有气泡和外观缺陷,因此在整个合成过程中务必采用加热或抽真空的方法除尽其中水分和低相对分子质量物质。

由于浇注型 PU 必须含有 4%~6% 的—NCO 端基,因此在合成过程中,二异氰酸酯必须过量(计算公式略)。扩链剂的用量可按下式计算(以 MOCA 为例):

$$G = \frac{267BS}{84}$$

式中 G ——扩链剂用量, g;

B ——预聚体的质量, g;

S ——预聚体中—NCO 的质量分数;

267——MOCA 的相对分子质量;

84———NCO 相对分子质量的 2 倍。

扩链剂加入理论值的 85%~90%, 所得聚合物的性能最佳。

2.1.2 浇注型 PU 的性能

浇注型 PU 除了具有 PU 的共性如高强度、高耐磨、高硬度、高抗冲击及耐油、耐化学介质和耐热性好之外, 聚酯型和聚醚型浇注型 PU 之间也有明显的区别: 由于酯键键能高, 因此聚酯型 PU 韧性、强度和扯断伸长率较高, 模量较低, 耐油和耐化学介质性较好,

可制造薄膜、玻璃纤维和轮胎帘线等; 不足之处是低温及弹性较差。而聚醚型 PU 则具有较理想的柔软性, 故耐低温性和弹性较高, 抗撕裂性较好, 永久变形小, 尤其适用于密封制品; 但其热稳定性、韧性和耐化学介质性较差。

2.2 注射型 PU

2.2.1 注射型 PU 的合成

注射型 PU 的合成与浇注型 PU 的合成相似, 因其分子链端基为羟基, 不含—NCO 基, 故合成时, 二醇必须过量。

2.2.2 注射型 PU 的性能

注射型 PU 的分子结构基本上是线形的, 由刚性链段和柔性链段以共价键尾-尾相连构成。刚性链段包括脲基和氨基甲酸酯基链段, 为高熔点链段。脲基或氨基甲酸酯基的高极性使分子间易结晶和形成氢键, 起到类似交联的作用, 故使注射型 PU 在较高温度下具有塑性, 在常温下又有高弹性。注射型 PU 的柔性链段为聚醚或聚酯链段, 相对分子质量都较大, 在 15 000 以上, 属于低熔点链段, 能赋予注射型 PU 以高弹性和低温柔软性。

注射型 PU 主要用作热塑性弹性体, 因而对其耐热性要求较高, 其耐热性主要取决于所用异氰酸酯的类型, 其中以 1,5-萘基二异氰酸酯 (NDI) 和 4,4'-二异氰酸酯二苯基甲烷 (MDI) 的聚合物的耐热性最优, 同样成分的注射型 PU, 硬度较高的耐热性较好。其次应考虑其低温性能, 这主要取决于柔性链段的长短, 柔性链段越长低温性能越好, 聚醚型的比聚酯型的好, 而聚酯型中以聚己内酯和聚己二酸丁二酯 PU 更佳。

2.2.3 注射型 PU 的加工

注射型 PU 一般都适合注射成型。为便于投料都加工成粒状或片状。注射机的压缩比为 2.5/1; 长径比为 18/1; 注射温度与注射型 PU 的硬度有关, 硬度越高, 相应注射温度越高。进料区的温度为 170~190℃, 中区温

度为 190 ~ 205 °C, 前区温度为 200 ~ 220 °C, 口型为 190 ~ 210 °C, 模型温度约为 50 °C。同其它热塑性材料一样, 注射过程中产生的边角余料和次、废品均可以一定比例掺入胶料中再使用。

2.3 混炼型 PU

2.3.1 混炼型 PU 的合成

混炼型 PU 合成的原料和条件与浇注型 PU 基本相同, 因其分子链含羟端基, 而不含 —NCO 端基, 稳定性较差, 故合成时二醇必须过量。

2.3.2 混炼型 PU 的加工

混炼型 PU 原料基本上为固态, 其加工设备与方法与通用胶种相同, 这里不再赘述。

根据生胶的分子组成及结构不同, 混炼型 PU 胶料的硫化体系分为硫黄交联型、过氧化物交联型和异氰酸酯交联型 3 种。

3 PU 的应用

PU 的应用领域主要有: ①替代不锈钢、碳化钨等金属以降低成本。②替代那些耐磨性要求较高和用作控制的材料, 能提高质量、节约维修时间, 消除某些部件由于冲击而引起的破坏。③用在有严重磨蚀的场合, 例如在有泥沙、金属碎块冲击的地方, 能提高使用寿命, 减少对易损件表面的损伤。④减少污染并可解决一些特殊设计中的诸如噪声、冲击、摩擦和负荷等问题。

参考文献

- 1 柯舍列夫 Ф Ф, 柯尔涅夫 А Е, 布卡诺夫 А М. 橡胶工艺学. 江晚兰, 王秀华, 韩淑玉, 等译. 西安: 陕西科技出版社, 1986. 135

收稿日期 1997-09-20