

聚醚型聚氨酯微孔弹性体的研制

查刘生 吴明元 杨建军

(安徽大学高分子材料研究所 230039)

摘要 采用预聚法制备聚醚型聚氨酯微孔弹性体。试验表明,影响其力学性能的主要因素有:二苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI)的改性方法,扩链剂、交联剂的品种和用量,异氰酸酯指数。

关键词 聚醚型聚氨酯,微孔弹性体,改性 MDI,力学性能

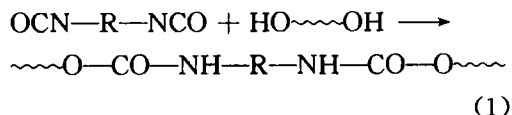
聚氨酯微孔弹性体,又称高密度泡沫橡胶。它与其它微孔橡胶相比,具有较高的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能,尤其以吸收冲击能最为突出,因而广泛用作避震缓冲材料、鞋底材料等。用聚氨酯微孔弹性体制作的鞋底具有质轻、弹性好、透气性好、耐磨、机械性能良好等优点,深受消费者青睐,因而发展很快。

根据所用材料的不同,可将聚氨酯微孔弹性体分为聚酯型和聚醚型两类。前者机械性能好,但存在低温性能较差、易水解、成本高等缺点。后者虽机械性能差一些,但克服了前者的所有缺点,因此适合制作缓冲件和中、低档鞋的鞋底。国内近几年对聚酯型聚氨酯微孔弹性体研究得较多^[1,2],而对聚醚型聚氨酯微孔弹性体的制备研究却未见报道。本文对影响聚醚型聚氨酯微孔弹性体力学性能的一些因素进行了初步探讨,目的是为了尽快开拓聚醚型聚氨酯微孔弹性体的应用领域。

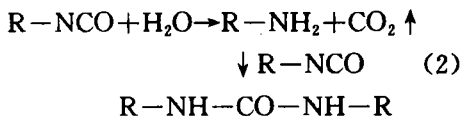
1 实验

1.1 合成原理

聚氨酯微孔弹性体的合成要经过一系列化学反应和物理过程。其中主要是多元醇与异氰酸酯发生化学反应,生成聚氨酯:



如果用水作发泡剂,还有另一个主要反应:



反应(2)中生成的二氧化碳(CO₂)气体从液相中逸出,形成的微小气泡分布于反应生成物中,从而制成聚氨酯微孔弹性体。如果使用物理发泡剂,如F₁₁、二氯甲烷(CH₂Cl₂)等,则主要是利用反应(1)放出的热量使发泡剂汽化,形成的微小气泡分散于反应体系中。氨基甲酸酯与异氰酸酯和脲与异氰酸酯发生的副反应对制品的性能也有一定影响。

1.2 主要原材料

高活性聚醚 GH-350E[官能度 $f=3$, 酸值 $(33 \pm 3)\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$], 上海高桥化工三厂产; 高活性接枝聚醚 GH-350AS [$f=3$, 酸值 $(28 \pm 3)\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$], 上海高桥化工厂三厂产; 聚醚 N-204, N-210, N-220 [$f=2$, 酸值分别为 280, 100, 56 $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$], 南京塑料厂产; MDI(含量 $\geq 98\%$)、液化 MDI(—NCO 基团含量为 29%—30%), 烟台合成革厂产; 乙二醇、1,4-丁二醇、二乙醇胺、三乙醇胺、三羟甲基丙烷、甘油等试剂均为化学纯。

1.3 A 液和 B 液配方

A 液(多元醇组分): GH-350E 20—80; GH-350AS 80—20; 交联剂 1—5; 扩链剂 1—5; 匀泡剂 0—2; 催化剂 0—0.5 F₁₁ 0—2。单位为重量份,下同。

B 液(异氰酸酯组分):MDI 100;N-204 (N-210 或 N-220) 30—50。

1.4 制备方法

聚氨酯微孔弹性体的制备采用半预聚法。

1.4.1 A 液和 B 液制备

按 A 液配方将所有原材料称量好,放入容器中搅拌均匀。

将聚醚二元醇脱水(条件:17.33kPa, 110℃),冷却后加到已熔化的 MDI 中,于 80—85℃下反应 2h,即得 B 液。用六氢吡啶法分析其中游离—NCO 基团的含量。

1.4.2 发泡成型

室温下,用搪瓷杯称量好 A 液,再加入规定量的 B 液,立即搅拌 9—12s,然后迅速将物料倒入表面涂有硅油类脱模剂的模具中,闭模。将模具在 55℃左右加热 5—7min,脱模,取出试片。具体工艺条件见表 1。

表 1 制备工艺条件

工艺参数	指标
A、B 液温度/℃	30±5
模温/℃	40±5
搅拌时间/s	9—12
搅拌速度, $r \cdot \min^{-1}$	2000
乳白时间/s	13—15
不粘时间/s	80—120
升起时间/s	60—100
脱模时间/min	5—7
熟化温度/℃	50—60

1.5 测试仪器与方法

分析天平(精确度 0.0001),CH—10A 型测厚仪(上海量仪试验工厂产),卡尺,

XHS—A 型橡塑硬度计(辽宁营口产),DXLL—2500 型拉力试验机(上海化机四厂产)。

密度计算公式:

$$\text{密度} = \frac{\text{质量}}{\text{长度} \times \text{宽度} \times \text{厚度}}$$

其中厚度值为 6 次测量数据的平均值。硬度值为 4 点平均值。拉伸强度和扯断伸长率执行标准 GB528—82,每一试片裁成 3 个试样,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 改性 MDI 对微孔弹性体性能的影响

据文献^[3]报道,制备高性能聚醚型聚氨酯微孔弹性体必须使用改性 MDI。原因有两个:一是提高微孔弹性体的力学性能,二是改性 MDI 便于贮存和使用。MDI 用聚醚二元醇改性后,分子链中已引入许多氨基甲酸酯基团,由其制得的微孔弹性体分子链中较使用纯 MDI 者含有更多的氨基甲酸酯基团,使分子链之间的氢键增加,有利于提高微孔弹性体的力学性能。表 2 中的试验结果表明,使用改性 MDI,拉伸强度普遍提高。纯 MDI 常温下为固态,且易自聚变质,而 MDI 用聚醚二元醇改性后,常温下为液态,不易自聚,因此便于贮存和使用。液化 MDI 是 MDI 在催化剂作用下缩聚而成的含有碳化二亚胺结构的二异氰酸酯,虽然使用和贮存方便,但从表 2 中可以看出,由其制备的微孔弹性体力学性能不太好。

本试验选用由三种分子量不同的聚醚二元醇(由酸值计算它的分子量分别为:N—

表 2 改性 MDI 对微孔弹性体性能的影响

项 目	MDI	液化 MDI	N-204 改性 MDI	N-210 改性 MDI	N-220 改性 MDI
—NCO 含量, %	33.2	29.1	16.0	16.9	16.2
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.683	0.671	0.660	0.652	0.639
邵尔 A 型硬度, 度	54	58	50	46	42
拉伸强度, MPa	1.23	1.46	2.14	1.81	1.67
扯断伸长率, %	95	105	174	186	197

204 400, N—210 1122, N—220 2000) 改性的 MDI, 结果表明, 随着其分子量增加, 微孔弹性体硬度下降, 拉伸强度降低, 扯断伸长率增加(如表 2 所示)。这是由于聚醚二元醇分子链越长, 引入的柔性链段越多, 相应地降低了体系中硬段含量所致。

改性 MDI 即 B 液的粘度必须与 A 液匹配, 才能保证两液能够混合均匀并制得性能良好的微孔弹性体, 而 B 液的粘度主要取决于其中—NCO 基团的含量。试验表明, B 液中—NCO 基团含量的适宜范围为 15%—17%。

2.2 交联剂/扩链剂的品种及其用量对微孔弹性体性能的影响

众所周知, 扩链剂和交联剂影响聚氨酯硬段与软段的关系, 从而影响产品的最终性能。我们选用的扩链剂有乙二醇、一缩乙二醇、1,4-丁二醇, 亚甲基双邻氯苯胺(MOCA)等; 交联剂有甘油、三羟甲基丙烷、二乙醇胺、三乙醇胺等。试验结果表明, 单独使用扩链剂或交联剂, 效果均不理想; 而扩链剂与交联剂混合使用, 从试片性能和操作性看, 以乙二醇与三乙醇胺配合最好, 二者相对用量对产品性能的影响如表 3 所示。保持交联剂/扩链剂的总反应基团摩尔数不变, 改变两者的比例, 发现随着交联剂用量增加, 产品硬度呈上升趋势, 但拉伸强度逐渐降低。这是由于交联剂用量增加, 虽然增加了化学交联, 但分子链之间的氢键作用即“物理交联”作用减弱所致, 而决定聚氨酯弹性体机械性能的重要因素是氢键。另外扯断伸长率也随着交联剂用量的增加而下降。

保持交联剂/扩链剂比例不变, 改变交联剂/扩链剂体系中反应基团总摩尔数与聚醚的羟基摩尔数之间配比(见表 4), 发现随着交联剂和扩链剂用量增加, 产品硬度上升, 拉伸强度增加, 但扯断伸长率降低。这是由于引入较多小分子多元醇后, 体系中硬段含量相对增加的结果。

表 3 三乙醇胺/乙二醇相对用量对微孔弹性体性能的影响

项 目	三乙醇胺/乙二醇(反应基团摩尔比)		
	4/6	5/5	6/4
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.661	0.594	0.636
邵尔 A 型硬度, 度	40	48	56
拉伸强度, MPa	2.30	1.93	1.58
扯断伸长率, %	210	192	168

表 4 交联剂/扩链剂用量对微孔弹性体性能的影响

项 目	交联剂和扩链剂/聚醚(反应基团摩尔比)		
	2/1	3/1	4/1
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.659	0.629	0.604
邵尔 A 型硬度, 度	44	49	54
拉伸强度, MPa	1.21	1.95	2.41
扯断伸长率, %	202	186	172

2.3 异氰酸酯指数的影响

大家知道, 异氰酸酯指数越大, —NCO 基团就越多。它除与活泼氢基团生成氨基甲酸酯外, 还可生成脲基甲酸酯和缩二脲, 这样反应产物中脲基甲酸酯和缩二脲的相对含量就大, 而脲基甲酸酯和缩二脲链段的刚性大, 耐热性差, 导致微孔弹性体的硬度和拉伸强度较高, 耐热性和耐老化性能相对低些, 如表 5 所示。因此异氰酸酯指数不能太高, 但也不能太低, 原因是一—NCO 基团的量不足, 活泼氢就不能全部参加反应, 微孔弹性体的性能将下降。本试验中, 异氰酸酯指数以 1.05—1.08 为宜。

3 结论

(1) 通过选择较优配方和工艺条件, 制得聚醚型聚氨酯微孔弹性体, 其力学性能如下: 密度为 0.500—0.700 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 邵尔 A 型硬度 45—60 度, 拉伸强度大于 2.50 MPa, 扯断伸长率大于 200%。

(2) 影响聚醚型聚氨酯微孔弹性体力学性能的主要因素是: MDI 的改性方法, 交联剂/扩链剂品种和用量, 异氰酸酯指数。

(3) 配制的 A 液和 B 液使用方便, 使用

表5 异氰酸酯指数对微孔弹性体性能的影响

项 目	异氰酸酯指数		
	0.95	1.06	1.17
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.664	0.618	0.603
邵尔 A 型硬度, 度	43	52	60
拉伸强度, MPa	1.74	2.13	2.52
扯断伸长率, %	185	206	191

前不需熔化,混合效果良好。贮存期至少为半年。

(4)与聚酯型聚氨酯微孔弹性体比较,聚酯型聚氨酯微孔弹性体物理机械性能虽差一

些,但成本低。在汽车工业、制鞋业将会有很好的前景。

参考文献

- 1 王振民.微孔聚氨酯泡沫弹性体鞋底材料.聚氨酯工业, 1989,(1):28
- 2 陈芳友.微孔聚氨酯鞋底的研究.聚氨酯工业, 1987,(4):15
- 3 George Woods. Flexible Polyurethane Foams (Chemistry and Technology). London: Applied Science Publishers, 1982:21

收稿日期 1994-03-28

Development of Cellular Polyether Urethane Elastomer

Zha liusheng, Wu Mingyuan and Yang Jianjun

(Anhui University 230039)

Abstract A cellular Polyether urethane elastomer was prepared with prepolymerization. The experimental results showed that the main factors which affected the mechanical properties of the material were the modifying method of MDI, the types and the levels of chain extenders and cross-linkers, and the number of $-NCO$.

Keywords polyether urethane, cellular elastomer, modified MDI, mechanical property

吉化有机合成厂举行丁腈橡胶用户洽谈会

在市场经济逐步确立的新形势下,吉化有机合成厂于1994年6月1—5日在昆明市召开了丁腈橡胶用户洽谈会,旨在面向市场、精诚合作、积极探索建立长期稳定供需关系的新途径。

吉化有机合成厂将原丁苯橡胶生产线改造成年生产能力为1万t的软丁腈橡胶生产线,采用引进日本合成橡胶公司(JSR)的丁腈橡胶生产技术,品种包括N220S, N220SH, N230S, N230SL和N240S。1993年

9月生产了N230S和N240S共2875t,已投放市场。拟于1994年下半年生产N230S 800t, N240S 3200t。计划1995年生产6000t。

来自全国46个单位的66名代表参加了这次会议,与会代表一致认为吉化的软丁腈橡胶质量与日本进口的丁腈橡胶相当,产品价格合理,可以为国家节省外汇,并表示要积极开发利用。

(化工部北京橡胶工业研究设计院

刘润祺供稿)