

端羟基聚丁二烯/聚醚型聚氨酯弹性体的合成及性能

郝立新 田永亮 吴燕明 辛浩波 李德和

(青岛化工学院 266042)

摘要 研究端羟基聚丁二烯/聚醚型聚氨酯弹性体的配方。探讨游离—NCO 含量、以 N,N-二(2-羟丙基)苯胺(Isonol C-100)为扩链剂时,扩链系数以及端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃并用比对弹性体力学性能的影响。试验结果表明,游离—NCO 含量为 8.5%,扩链系数为 0.89 时,弹性体的综合性能优良;端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃并用比减小时,能改善弹性体的拉伸强度和撕裂强度。电子显微镜观察证明弹性体中呈现明显的软段相区和硬段相区。

关键词 端羟基聚丁二烯,聚四氢呋喃,聚氨酯弹性体,N,N-二(2-羟丙基)苯胺,力学性能

本研究采用预聚物法,将端羟基聚丁二烯与聚四氢呋喃并用,与甲苯二异氰酸酯反应制备预聚物。研究了端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃并用比、游离—NCO 含量及扩链剂 Isonol C-100 和扩链系数对聚氨酯弹性体力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

端羟基聚丁二烯, $\bar{M}_n=3100$,官能度 $\bar{f}=2.39$,洛阳黎明化工研究院产品;聚四氢呋喃, $\bar{M}_n=1000$, $\bar{f}=2.0$,山东鲁南化工厂产品;甲苯二异氰酸酯,2,4/2,6=80/20,美国产品;N,N-二(2-羟丙基)苯胺(Isonol C-100),洛阳黎明化工研究院产品;二月桂酸二丁基锡,北京化工三厂产品。

1.2 仪器设备

预聚物合成及扩链采用实验室常规玻璃仪器进行。弹性体硫化采用上海第一橡胶机械厂生产的 QLB-D 400×400 平板硫化机。试片的后硫化采用上海市上海县第二五金厂生产的干燥箱。弹性体物理机械性能用常规橡胶检测仪器进行。电子显微镜为 JEM-2000EX 型,试样用 OsO₄ 染色。

1.3 弹性体的合成

(1) 预聚物制备

将一定并用比的端羟基聚丁二烯与聚四氢呋喃加入三口烧瓶中,在 100—120℃ 下真空脱水 1.0—1.5h,然后降温至 70℃,加入甲苯二异氰酸酯,在(80±2)℃ 下反应 1.5h,最后真空脱气备用。

(2) 扩链与硫化

将扩链剂和催化剂加到预聚物中(混合温度为 60—65℃),迅速搅拌均匀,手工浇注到已预热的模具中,于 120℃ 下硫化 1h,再在干燥箱中于 100℃ 下后硫化 24h。

2 结果与讨论

2.1 游离—NCO 含量对弹性体性能的影响

以端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃=70/30 的混合物与甲苯二异氰酸酯反应制得预聚物,以 Isonol C-100 为扩链剂,设定扩链系数(0.85)、催化剂用量、反应温度和反应时间等条件不变,只改变游离—NCO 含量,测得弹性体的力学性能与—NCO 含量的关系如图 1 所示。

由图 1 可以看出,在游离—NCO 含量小于 8.5% 时,拉伸强度、300% 定伸应力、撕裂

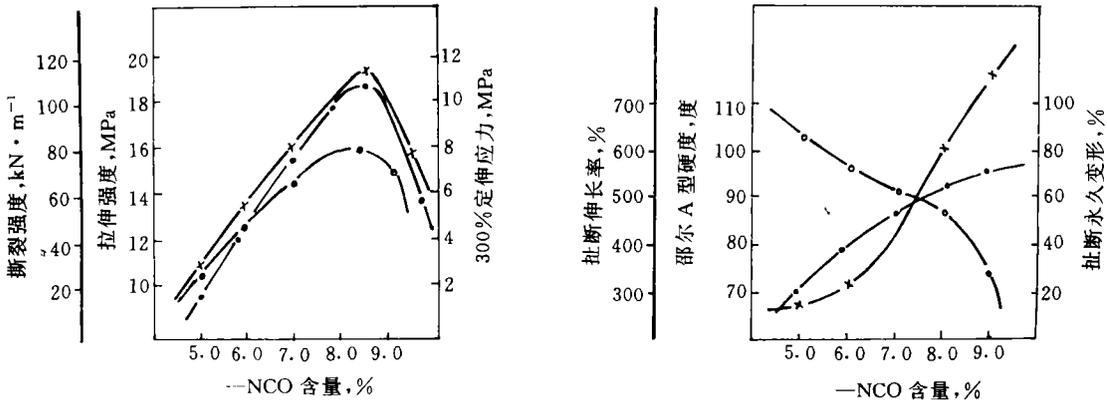


图1 -NCO含量对弹性体力学性能的影响

○—撕裂强度、扯断伸长率；×—300%定伸应力、扯断永久变形；·—拉伸强度、硬度

强度随着-NCO含量增大而提高；当-NCO含量大于8.5%后，拉伸强度、300%定伸应力、撕裂强度随-NCO含量增大而下降。而硬度、扯断永久变形一直随-NCO含量增大而上升，扯断伸长率随着-NCO含量增大而下降。

这是由于随着-NCO含量的增大，预聚体中硬段增加，分子间氢键增加，分子间作用力增强^[1]。因此，试样的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、撕裂强度随着-NCO含量的增大而提高，而扯断伸长率随着-NCO含量的增大而下降。当-NCO含量达到8.5%时，各种性能最佳。而-NCO含量再增大时，用于扩链的扩链剂量相应地增大，此时多余

的扩链剂已不再起扩链作用，而起增塑作用，从而使分子间氢键作用削弱，因此拉伸强度、300%定伸应力、撕裂强度随着-NCO含量的增大而下降。

2.2 扩链系数对弹性体力学性能的影响

在本实验中，以端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃 = 70/30 与甲苯二异氰酸酯反应，-NCO含量为8.5%，设定催化剂用量、反应温度、反应时间不变，只改变扩链系数来合成聚氨酯弹性体，测得其力学性能如图2所示。

由图2可知，随着扩链系数的增大，硬度、扯断伸长率、扯断永久变形逐渐增大；拉伸强度和300%定伸应力先随扩链系数的增大而提高，后随扩链系数的增大而下降，其最

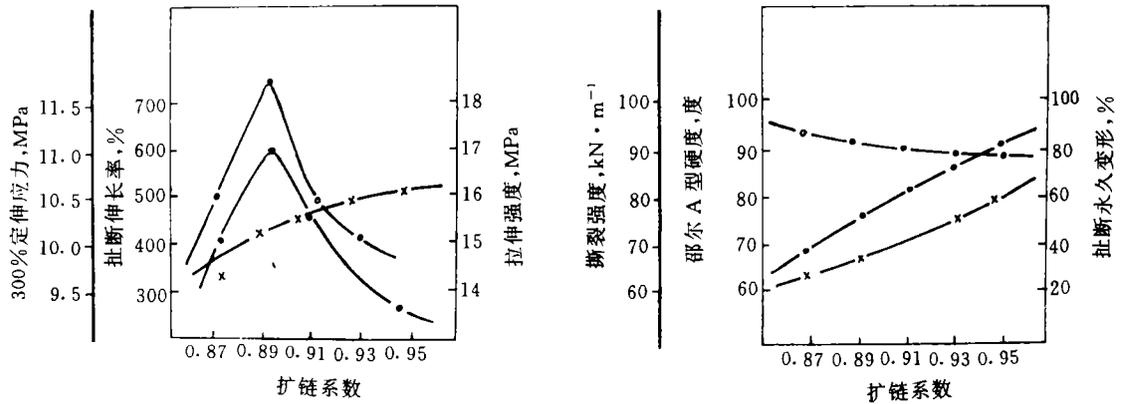


图2 扩链系数对弹性体力学性能的影响

○—拉伸强度、撕裂强度；×—扯断伸长率、扯断永久变形；·—300%定伸应力、硬度

大值处的扩链系数为 0.89;而撕裂强度随着扩链系数的增大则有轻微下降的趋势。

出现上述现象的原因如前所述。

2.3 端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃并用比对弹性体力学性能的影响

在一NCO 含量为 8.5%、扩链系数为 0.89 及其它条件不变的情况下,分别以端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃为 100/0,70/30,30/70,0/100 制备聚氨酯弹性体,测得其力学性能如附表所示。

由附表可知,端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃为 30/70 的弹性体显示出最好的综合性能;但其 300%定伸应力较低,可用增加化学交联的方法来弥补;两者并用对提高弹性体的撕裂强度有明显的作用。

这是因为,端羟基聚丁二烯与聚四氢呋喃的并用,改变了过去的大分子软段结构仅由一种二元醇组成的情况;另外,端羟基聚丁二烯是非极性的,而聚四氢呋喃具有相当的极性,它的加入增大了分子间作用力,从而使

附表 并用比对弹性体力学性能的影响

项 目	端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃			
	100/0	70/30	30/70	0/100
邵尔 A 型硬度,度	93	93	83	68
扯断伸长率,%	500	428	718	540
拉伸强度,MPa	19.7	18.9	37.3	20.6
300%定伸应力,MPa	10.7	11.0	5.4	5.1
撕裂强度, $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	70.5	78.9	124.5	28.0
扯断永久变形,%	17	36	6	8

拉伸强度、撕裂强度明显提高。

纯聚酯型(0/100)弹性体在本实验中显示出较低的力学性能,这说明 Isonol C-100 作聚四氢呋喃的扩链剂不甚理想。

2.4 聚氨酯弹性体的电子显微结构

对端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃为 70/30 和 30/70 的试片作透射电镜(TEM)观察,结果如图 3 所示。

照片(a)中硬段相(明亮区)和软段相(黑暗区)分散均匀,出现了类似的互穿网络结构,而使弹性体的力学性能较差;照片(b)中硬段相和软段相分散不很均匀,但黑暗区的增多说明硬段区更加集中,即软硬相分离效



(a)70/30



(b)30/70

图 3 端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃弹性体 TEM 图

果好,因而显示出较好的综合性能。这种解释是否确切,还有待于更多的研究加以证实。

本研究仅对并用比为 70/30 和 30/70 的端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃聚氨酯弹性体进行了探索,由图 3 可知并用比为 30/70 的弹性体性能较好,但也不可否认有更佳的并用比。

3 结论

(1)端羟基聚丁二烯/聚醚型聚氨酯弹性体的性能受游离—NCO 含量的影响显著,当—NCO 含量为 8.5%时,弹性体的综合力学性能优良;

(2)扩链系数对弹性体的力学性能影响显著,当扩链系数为 0.89 时,弹性体综合力学性能优良;

(3)当端羟基聚丁二烯/聚四氢呋喃并用比减小至 30/70 时,能改善弹性体的拉伸强度和撕裂强度;

(4)电子显微照片显示,弹性体中呈现明显的软段相区和硬段相区。

参考文献

- 1 林惠文等. 浇注型聚氨酯弹性体的组成结构对机械性能的影响. 聚氨酯工业, 1987; (2): 15

收稿日期 1996-03-22

Synthesis and Properties of HTPB/PTHF Polyurethane Elastomers

Hao Lixin, Tian Yongliang, Wu Yanming, Xin Haobo and Li Dehe

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The formula of hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB)/polytetrahydrofuran (PTHF) polyurethane elastomers was studied. The influence of the free —NCO content, the chain extend coefficient with N,N-di(2-hydroxy propyl) aniline chain extender, and the ratio of HTPB/PTHF on the physical properties of elastomers was investigated. The test results showed that the good balanced properties of elastomers were obtained when the free —NCO content was 8.5% and the chain extend coefficient was 0.89; the improved tensile strength and tear strength of elastomers were obtained as the ratio of HTPB/PTHF decreased. It was showed by electron microscope that the remarkable soft blocks and hard blocks existed in the elastomers.

Keywords hydroxy-terminated polybutadiene, polytetrahydrofuran, polyurethane elastomer, N,N-di(2-hydroxy propyl)aniline

欢迎订阅 1997 年《特种橡胶制品》

《特种橡胶制品》为双月刊、国内外发行;16 开本,56 页,单价 6.00 元/本,全年 36 元,全国邮局均可订阅。邮发代号 52-42。本刊现已开始 1997 年度征订工作。少量漏订、补缺可与陕西咸阳十二号信箱《特种橡胶制品》编辑部联系,邮编 712023。本单位开户银行:工商银行咸阳市人民西路办事处,帐号:2490039216,并注明订阅《特橡》期刊费。

《特种橡胶制品》编辑部