

低模量聚酯型 PU 弹性体力学性能的研究

刘凉冰, 庞坤玮, 李 汾, 韩雪岗, 刘红梅

(山西省化工研究所, 山西 太原 030021)

摘要: 以聚酯二醇、甲苯二异氰酸酯(TDI)和扩链剂为原料, 制备浇注型 PU 弹性体, 研究了预聚法和一步法、聚酯与聚醚、80/20-TDI 和 2,4-TDI、聚酯二醇的种类及其相对分子质量、弹性体交联点相对分子质量和硬段质量分数对弹性体力学性能的影响。结果表明, 采用预聚法, 以聚酯和 80/20-TDI 为原料合成的 PU 弹性体的综合性能较好。3 种聚酯型 PU 弹性体中, 聚丁二醇己二酸酯二醇的 PU 弹性体的综合力学性能最好。交联点相对分子质量为 4 500 时, PU 弹性体的强度为最大值。

关键词: PU 弹性体; 聚酯; 甲苯二异氰酸酯; 力学性能

中图分类号: T Q334.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)11-0655-05

低模量 PU 弹性体因具有高强度、高伸长率及优异的耐磨性和耐油性等性能, 已广泛用于制造印刷胶辊、纺织胶辊、玻璃吸盘和钢板吸盘。PU 弹性体一般由甲苯二异氰酸酯(TDI)和扩链剂构成的硬段与聚酯或聚醚软段所组成。材料的扯断伸长率和弹性由软段提供, 定伸应力和强度由硬段提供。在制备浇注型高模量 PU 弹性体时, 由于 80/20-TDI 分子结构的特征, 使操作工艺困难, 一般不采用。而低模量 PU 弹性体可以克服上述的缺点, 且其价格低廉, 性能优异。本课题对预聚法和一步法、聚酯与聚醚、80/20-TDI 和 2,4-TDI、聚酯二醇的种类及其相对分子质量、弹性体交联点相对分子质量和硬段质量分数对弹性体力学性能的影响进行对比研究。

1 实验

1.1 原材料

聚乙二醇己二酸酯二醇(PEA), $\overline{M}_n$ 为 1 000 和 2 000, 工业品, 烟台合成革厂产品; 聚乙二丙二醇己二酸酯二醇(PEPA), $\overline{M}_n$ 为 2 000, 工业品, 烟台合成革厂产品; 聚丁二醇己

二酸酯二醇(PBA), $\overline{M}_n$ 为 2 000, 工业品, 本所研制; 聚四氢呋喃醚二醇(PTMG), $\overline{M}_n$ 为 2 000, 工业品, 日本保土谷化学工业株式会社产品; 甲苯二异氰酸酯, 牌号 80/20-TDI 和 2,4-TDI, 工业品, 日本三井化学株式会社产品; 扩链剂, 二醇和三醇的混合物, 本所自制; 二月桂酸二丁基锡催化剂, 化学纯, 北京化工二厂产品。

1.2 基本配方

$\overline{M}_n$ 为 1 000 的聚酯二醇的试验配方: 聚酯二醇 100; TDI 18~19; 扩链剂 9; 催化剂 0.01。

$\overline{M}_n$ 为 2 000 的聚酯二醇或聚醚二醇的试验配方: 聚酯二醇或聚醚二醇 100; TDI 35; 扩链剂 15; 催化剂 0.01。

1.3 样品制备

1.3.1 预聚法

在装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中, 加入计量聚酯二醇, 于真空 133.3 Pa 压力下减压脱水 2 h。然后降温至 40~50℃, 慢慢加入已计量好的 TDI(TDI 与羟基的摩尔比为 2:1), 在 80℃条件下反应 2 h, 冷却到室温, 制得预聚体, 分析异氰酸基的质量分数。将称量好的扩链剂加入到 70~80℃的预聚体中, 快速搅拌

作者简介: 刘凉冰(1958-)男, 天津人, 山西省化工研究所工程师, 主要从事聚氨酯材料的研究与开发工作。

并脱泡,最后倒入模具中,加压硫化,脱模后即 为 PU 弹性体样品。

1.3.2 一步法

将计量好的脱水聚酯(脱水方法与预聚法 相同)和扩链剂倒入装有搅拌器和温度计的三 口烧瓶中,升温至 90 ℃,加入已计量的 TDI (TDI 与羟基的摩尔比为 2:1)和二月桂酸二丁 基锡催化剂快速搅拌并脱泡,倒入 100 ℃模具 中,加压固化,脱模后即为 PU 弹性体样品。

1.4 试验仪器和设备

25 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产 品;GD65-1 型鼓风干燥箱,北京试验设备厂产 品;XLL-250 型橡胶拉力机,上海东方机械厂产 品;LX-4 型橡胶硬度计,营口实验材料厂产品; Z116 型橡胶弹性试验仪,天津材料试验机厂产 品;NDJ-1 型旋转粘度计,上海天平仪器厂产 品。

1.5 分析、硫化及测试

采用二正丁胺法分析异氰酸基的质量分 数^[1]。试样置于 100 ℃鼓风干燥箱中硫化 10 h,在室温条件下存放 7 d 后进行力学性能的测 试。力学性能均按国家有关标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 预聚法与一步法对比

PEPA、80/20-TDI、扩链剂和催化剂的用 量相同,分别采用预聚法和一步法合成 PU 弹 性体,其力学性能对比见表 1。由表 1 可以看 出,由两种方法合成 PU 弹性体的性能虽有区 别,但相差不大,综合性能以预聚法合成的 PU 弹性体较好,故选择合成方法为预聚法。

表 1 预聚法与一步法对 PU 弹性体 力学性能的影响

性 能	预聚法	一步法
邵尔 A 型硬度/度	36	36
300%定伸应力/MPa	1.8	1.4
拉伸强度/MPa	22.4	18.6
扯断伸长率/%	670	720
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24.5	20.2
回弹值/%	24	20

注:交联点相对分子质量($\overline{M}_c$)为 5 400。

2.2 温度对预聚体粘度的影响

在预聚反应中,预聚体粘度的大小可以反 映出聚酯二醇与二异氰酸酯反应的程度,其粘 度对生产工艺、产品质量和力学性能有一定影 响。采用 PEPA 和 80/20-TDI 反应制得预聚 体,其反应温度对预聚体粘度的影响见图 1。 由图 1 可以看出,预聚体的粘度随着温度的升 高而迅速降低。

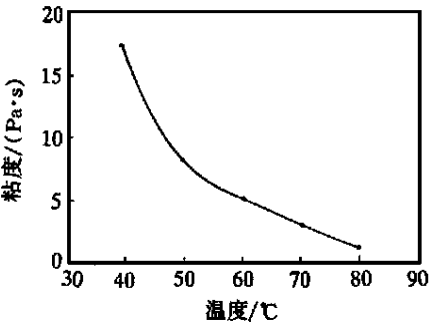


图 1 反应温度对预聚体粘度的影响

2.3 80/20-TDI 与 2,4-TDI 对弹性体力学性 能的影响

以 PEPA 为软段,80/20-TDI 或 2,4-TDI 与扩链剂构成 PU 弹性体的硬段,其性能见表 2。由表 2 可以看出,两种弹性体硬度基本相 同,其它性能虽有差别但相差不大。此结果与 文献[2]相符。说明在制备低模量 PU 弹性体 时,选择价格低廉的 80/20-TDI 可获得性能较 好的 PU 弹性体。

2.4 聚酯型与聚醚型 PU 弹性体力学性能的 比较

以 80/20-TDI 为硬段,PBA 和 PTMG 作为 软段制备 PU 弹性体,其力学性能见表 3。

表 2 80/20-TDI 和 2,4-TDI 对 PU 弹性体 力学性能的影响

性 能	80/20-TDI	2,4-TDI
邵尔 A 型硬度/度	46	48
300%定伸应力/MPa	2.4	3.2
拉伸强度/MPa	30.2	30.8
扯断伸长率/%	610	540
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29.1	33.9
回弹值/%	24	25

注: $\overline{M}_c$ 为 4 600。

表 3 聚酯型与聚醚型 PU 弹性体的力学性能			
性 能	PBA	PTMG	
邵尔 A 型硬度/度	64	60	
300%定伸应力/MPa	4.2	3.6	
拉伸强度/MPa	33.6	16.8	
扯断伸长率/%	510	500	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41.5	33.0	
回弹值/%	31	47	

注： $\overline{M}_c$ 为 7 000 硬段质量分数为 0.18。

由表 3 可以看出, PBA 为软段的 PU 弹性体的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均优于 PTMG 作软段的 PU 弹性体, 而弹性低于 PTMG 作软段的 PU 弹性体, 两者的扯断伸长率相近。说明酯基的内聚能比醚基大, 极性 强, 聚酯型 PU 易形成有序结构, 因而提高了弹性体的强度。

2.5 聚酯软段对 PU 弹性体力学性能的影响

以 80/20-TDI 为硬段, 3 种不同聚酯对 PU 弹性体力学性能的影响见表 4。由表 4 可以看出, PEPA 为软段的 PU 的扯断伸长率最大, PBA 为软段的 PU 的弹性最好, 而三者的拉伸强度相差不大。PEPA 为软段 PU 的扯断伸长率最大是由于 PEPA 含有侧甲基, 使聚合物大分子在应变作用下, 抵抗取向, 从而使扯断伸长率增大; PBA 为软段 PU 的弹性大是由于 PBA 分子主链上的亚甲基比 PEA、PEPA 多, 有利于 PU 弹性体软段和硬段的相分离。综合比较, PBA 为软段的 PU 弹性体的性能较优。

2.6 聚酯软段的相对分子质量对 PU 弹性体力学性能的影响

在 PU 弹性体中, 软段相对分子质量的大小对弹性体的力学性能影响较为显著。分别采

表 4 聚酯软段对 PU 弹性体力学性能的影响			
性 能	PEA	PEPA	PBA
邵尔 A 型硬度/度	51	50	56
300%定伸应力/MPa	3.6	3.4	4.5
拉伸强度/MPa	24.6	25.0	23.8
扯断伸长率/%	510	540	380
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32.4	27.0	27.6
回弹值/%	28	29	42

注： $\overline{M}_c$ 为 3 500, 硬段质量分数为 0.18~0.20。PEA 的 $\overline{M}_n$ 为 2 000。

用 $\overline{M}_n$ 不同的 PEA 制备 PU 弹性体, 其力学性能见表 5。由表 5 可以看出, 1 号试样的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均大于 2 号试样, 而扯断伸长率和弹性则小于 2 号试样。这是由于软段与硬段的氨基甲酸酯基形成的氢键使软段相和硬段相相互渗透, 增加了两相的相容性, 从而使 PU 弹性体的定伸应力和强度提高。随着软段相对分子质量的增大, 氢键作用相对减弱, 软段相和硬段相的分离程度增大, 提高了软段相的纯度, 进而提高了扯断伸长率和弹性。

表 5 聚酯软段相对分子质量对 PU 弹性体力学性能的影响		
性 能	试样编号	
	1	2
$\overline{M}_n$	1 000	2 000
邵尔 A 型硬度/度	56	45
300%定伸应力/MPa	4.2	2.1
拉伸强度/MPa	29.0	23.1
扯断伸长率/%	530	640
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37.0	31.8
回弹值/%	5	30

注： $\overline{M}_c$ 为 7 000, 硬段质量分数为 0.19~0.29。

2.7 $\overline{M}_c$ 对 PU 弹性体力学性能的影响

$\overline{M}_c$ 是弹性体质量与该弹性体中所使用的三元醇的物质的量的比值^[3]。一般情况下, $\overline{M}_c$ 较大, 交联密度较小, 反之亦然。图 2 示出了不同 $\overline{M}_c$ 对聚酯型(以 PEPA 为例)PU 弹性体力学性能的影响。由图 2 可以看出, 当 $\overline{M}_c$ 为 4 500 时, 硬度、拉伸强度和撕裂强度达到最高值, 随着 $\overline{M}_c$ 增大(即交联密度减小), 均呈显著下降趋势; 随着 $\overline{M}_c$ 增大, 扯断伸长率呈显著上升趋势, 而 300%定伸应力呈平缓下降趋势; 当 $\overline{M}_c$ 小于或等于 5 800 时, 回弹值基本保持不变, $\overline{M}_c$ 大于 5 800 时, 回弹值增大。从分子结构分析, 当 PU 弹性体的交联密度较大时, 形成立体分子结构, 在外力作用下, 分子链间的滑动受阻, 应力增大, 应变减小。从形态结构分析, $\overline{M}_c$ 较大时, 聚合物中的软段相和硬段相分离较好, 在拉伸作用下, 易于取向, 导致扯断伸长

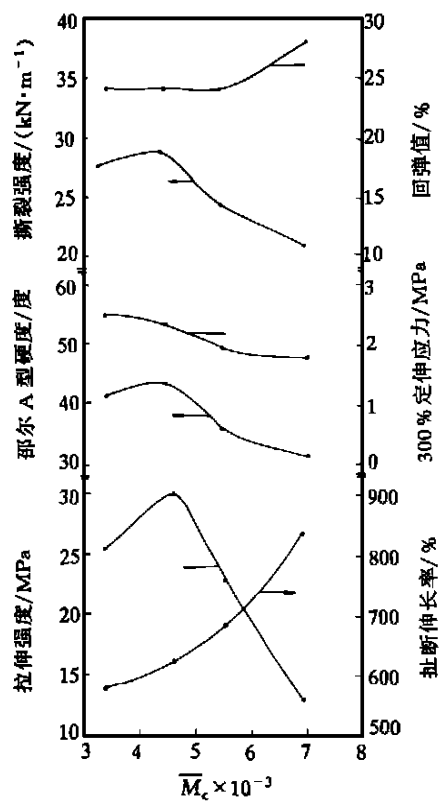


图 2 $\overline{M}_c$ 对 PU 弹性体力学性能的影响

率增大, 强度降低。

2.8 硬段质量分数对 PU 弹性体力学性能的影响

采用 PBA 作为软段, 硬段质量分数对 PU 弹性体力学性能的影响见表 6。由表 6 可以看出, 随着 PU 弹性体的硬段质量分数的增大, 其邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度增大, 但扯断伸长率和弹性减小。这是由于硬段质量分数较大的弹性体, 其苯环和氨基甲酸酯刚性链段的质量分数较大造成的。

性 能	硬段质量分数	
	0. 18	0. 28
邵尔 A 型硬度/ 度	58	62
300%定伸应力/ MPa	3. 8	5. 5
拉伸强度/ MPa	19. 9	22. 4
扯断伸长率/ %	410	320
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31. 9	32. 7
回弹值/ %	40	27

注: $\overline{M}_c$ 为 5 300。

- 3 结论
- (1)采用预聚法, 以 80/20-TDI 和聚酯为原料合成的 PU 弹性体的综合性能较好。
- (2)以 PEA, PEPA 和 PBA 制成的三种聚酯型 PU 弹性体中, PBA 为软段的 PU 弹性体综合力学性能较好。
- (3)软段相对分子质量较小或硬段质量分数较大, 则 PU 弹性体的定伸应力和拉伸强度较高; 软段分子质量较大或硬段质量分数较小, 则其扯断伸长率和弹性较好。
- (4) $\overline{M}_c$ 为 4 500 时, PU 弹性体的强度为最大值。

参考文献:

[1] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 428-430.

[2] House D W, Baumann W M, Scott R V. The use of 2, 6-toluenediisocyanate in polyurethane cast elastomers [J]. Elastomerplastics, 1987, 19(4): 252-273.

[3] Saunders J H, Frisch K C. Polyurethanes chemistry and technology [M]. New York: John Wiley & Sons Inc 1962. 264-276.

收稿日期: 2001-05-22

Mechanical properties of low modulus polyester urethane elastomer

LIU Liang-bing, PANG Kun-wei, LI Fen, HAN Xue-gang, LIU Hong-mei
(Shanxi Provincial Research Institute of Chemical Technology, Taiyuan 030021, China)

Abstract: A cast PU elastomer was prepared with polyester glycol, toluene diisocyanate (TDI) and chain extender. The influence of prepolymerization and one-step polymerization, 80/20 TDI and 2, 4-TDI, type and molecular weight of polyester glycol, molecular weight between crosslinking sites and molecular weight of rigid segment on the mechanical properties of PU elastomer was investigated. The results showed that the PU elastomer made of poyester and 80/20 TDI by prepolymerization had the

better comprehensive properties. Among three polyester PU elastomers, the PU elastomer made of PBA had the best comprehensive properties. The PU elastomer had the greatest strength when the molecular weight between crosslinking sites was 4 500.

Keywords: PU elastomer; polyester; toluene diisocyanate; mechanical properties

辐照交联阻燃矿用软电缆乙丙弹性体的配方及其加工工艺

中图分类号: TQ336.5; TQ333.4 文献标识码: D

由中国科学院近代物理研究所西北辐射技术公司申请的专利(专利号 94105412, 公布日期 1995-08-09)“辐照交联阻燃矿用软电缆乙丙弹性体的配方及其加工工艺”涉及辐照交联阻燃矿用乙丙橡胶(EPR)软电缆配方及加工工艺。EPR 软电缆的配方为: EPR 100; 低密度聚乙烯 10~50; 轻质碳酸钙 30~40; 十溴二苯醚 15~28; 氧化钼 2~5; 三氧化二锑 20~40; 2,4,6-三叔丁基苯酚 0.2~1.0; 硫代二丙酸二月桂酯 0.2~0.5; 三丙烯酸三羟甲基丙烷酯 5~10。EPR 软电缆的加工工艺为: 密炼→开炼(或造粒)→压片(或造粒)→挤线→辐照。EPR 软电缆的耐高温性和阻燃性好, 物理性能和电气性能优良。

橡胶合成闸瓦及其制造方法

中图分类号: TQ336.4 文献标识码: D

由北京中外科贸发展公司申请的专利(专利号 93117535, 公布日期 1995-03-29)“橡胶合成闸瓦及其制造方法”涉及一种耐磨性能好、质量小、制动可靠、使用寿命长的用于机动车辆和列车制动的橡胶合成闸瓦及其制造方法。橡胶合成闸瓦的配方(质量分数)为: 橡胶 0.552; 石墨 0.191; 铁粉 0.110; 硫黄 0.070; 硫酸钡 0.036; 氧化锌 0.010; 铝矾土 0.020; 防老剂 D 0.005; 促进剂 TMTD 0.005。橡胶合成闸瓦的生产工艺为: 生胶塑炼→胶料混炼→胶片表面处理→装模→硫化→模压→出模→清整→成品。

脂肪族聚碳酸酯丁腈橡胶的改性

中图分类号: TQ336.9; TQ333.7 文献标识码: D

由中国科学院广州化学研究所申请的专利

(专利号 91105618, 公布日期 1996-09-11)“脂肪族聚碳酸酯丁腈橡胶的改性”提供了用脂肪族聚碳酸酯改性丁腈橡胶(NBR)的方法。现有的 NBR 改性技术是 NBR 与氯化聚乙烯或 EPDM 并用, 但改性效果并不理想, 且成本高。本发明采用 NBR 100、脂肪族聚碳酸酯 5~60、交联剂 1~20、助交联剂 2~60 的配方, 以及加压固化工艺[(120~190℃)×(5~10 min)], 制得力学性能、耐热性能、耐油性能良好, 且价格较 NBR 低得多的改性 NBR。

高饱和度再生橡胶防水材料生产方法

中图分类号: TQ330.56; TQ336.9 文献标识码: D

由李光祖申请的专利(专利号 91109502, 公布日期 1998-01-21)“高饱和度再生橡胶防水材料生产方法”是以废旧硫化橡胶为主要原料, 对脱硫后的废旧硫化橡胶进行溴化或氧化处理制成高饱和度再生橡胶, 再加入少量生胶(NR 需氯化处理, 以提高耐老化性能)和配合剂, 经混炼、挤出、压延、硫化等工序制成再生橡胶防水材料的方法。本法能耗小、成本低、生产周期短、投资少、产品耐老化性能优良, 是一种极富开发前景的防水材料制备方法。

包含聚合物胺共活化剂的橡胶组合物

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333 文献标识码: D

由美国孟山都公司申请的专利(专利号 95191259, 公布日期 1996-12-24)“包含聚合物胺共活化剂的橡胶组合物”是含有共活化剂的橡胶组合物。其中, 共活化剂聚合物胺是带有烷基胺侧基的烃聚合物, 它能提高橡胶组合物的硫化速度而对焦烧性能影响很小。该组合物硫化后, 模量稍有增大, 但热量积累或屈挠疲劳寿命却不变。组成共活化剂骨架的聚合物包括 EPDM 和丁二烯或异戊二烯与其它单体的聚合物。