

原材料·配方

聚己内酯二醇/聚四氢呋喃聚醚二醇并用比对混炼型聚氨酯性能的影响

董子辉,李 闯,苏威铭,刘锦春*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院/橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:以聚己内酯二醇(PCL)和聚四氢呋喃聚醚二醇(PTMG)并用作为软段单体、二苯基甲烷二异氰酸酯为硬段单体,合成混炼型聚氨酯(MPU)。保持硬段含量不变,研究PCL/PTMG并用比(质量比)对MPU性能的影响。结果表明:随着PTMG用量的增大,MPU的玻璃化温度降低;MPU硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小,DIN磨耗量增大,热氧老化后的拉伸强度和拉断伸长率降幅明显增大;当PCL/PTMG并用比为90/10时,MPU硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度最大,分别为518%和66 kN·m⁻¹;仅采用PCL的MPU硫化胶的DIN磨耗量最小,为0.014 4 cm³。

关键词:聚己内酯二醇;聚四氢呋喃聚醚二醇;混炼型聚氨酯;拉伸性能;耐磨性能

中图分类号:TQ334.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)11-0876-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.11.0876



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

混炼型聚氨酯(MPU)是聚氨酯(PU)弹性体的一个重要分支,也被称为PU橡胶。MPU主要应用在耐油密封制品、缓冲减震制品及耐磨制品等中^[1-3]。MPU虽然在PU弹性体中占比很小,综合性能也不如浇注型和热塑型PU,但因为加工方法的通用性,使其在市场上也有一席之地^[4-6]。由于我国的气候原因,天然橡胶(NR)的产量很低,每年需从国外进口NR,尤其近年来NR的价格高且来源不稳定^[7-9],同时为满足科技发展对新型材料的需求,对MPU的研究是十分必要的^[10]。

MPU是由聚醚或聚酯多元醇与二异氰酸酯反应生成的一种线性聚合物^[11],根据多元醇的种类不同,可以分为聚酯型和聚醚型MPU。聚醚型MPU具有高强度、高弹性和耐水解等优点,并且在低温时其加工性能优于聚酯型MPU;聚酯型MPU

具有优良的拉伸性能和耐磨性能^[12-15]。研究如何综合利用两种MPU的优点具有重要意义。

本工作以聚己内酯二醇(PCL)和聚四氢呋喃聚醚二醇(PTMG)并用作为软段单体、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为硬段单体,合成MPU,在保持硬段含量不变的条件下,研究PCL/PTMG并用比(质量比)对MPU性能的影响,以期对低结晶聚酯型MPU的合成提供参考。

1 实验

1.1 原材料

PCL2000,工业级,大赛璐(中国)投资有限公司产品;PTMG1000,工业级,德国巴斯夫公司产品;4,4'-MDI,工业级,万华化学集团股份有限公司产品;扩链剂TMPME,工业级,上海诺泰化工有

基金项目:城市轨道交通数字化建设与测评技术国家工程实验室开放课题基金项目(2021GY02)

作者简介:董子辉(1997—),男,山东滨州人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事聚氨酯的合成及加工研究。

*通信联系人(liujinchun2001@163.com)

引用本文:董子辉,李闯,苏威铭,等.聚己内酯二醇/聚四氢呋喃聚醚二醇并用比对混炼型聚氨酯性能的影响[J].橡胶工业,2023,70(11):876-880.

Citation:DONG Zihui, LI Chuang, SU Weiming, et al. Effect of PCL/PTMG blending ratios on properties of MPU[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(11): 876-880.

限公司产品;炭黑N330,工业级,上海卡博特化工有限公司产品;硫黄和促进剂,工业级,青岛金歌橡胶助剂公司产品;其他,工业级市售品。

1.2 主要仪器与设备

RM-200C型密炼机,哈尔滨哈普电气技术有限公司产品;HY-160DSB型双辊开炼机,中国台湾恒宇仪器有限公司产品;XLB型平板硫化机,青岛汇才机械制造有限公司产品;VTX60型傅里叶红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克集团产品;1/650型差式扫描量热(DSC)分析仪,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品;GTH-M1000型无转子硫化仪、GTQ-6055-A型气压自动切片机、GTI-6010M型电子拉力机、GTC-5031-HS型冲击回弹试验和GT-7012D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;101-1A干燥箱,上海坤天实验室仪器有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六菱仪器厂产品;Y401A型热空气老化试验箱,南通三思机电科技有限公司产品。

1.3 试验配方

试验配方(用量/份)为:MPU 100,炭黑N330 25,硬脂酸 0.5,硬脂酸锌 0.5,硫黄 1.5,促进剂MBT 1,促进剂MBTS 2。

1.4 试样制备

将计量好的PCL、PTMG和扩链剂TMPME在120℃的真空条件下脱水并与MDI反应制备MPU,反应产物在100℃下熟化24 h,使反应完全。

设置密炼机的转子转速为60 r·min⁻¹,密炼室初始温度为80℃,将熟化完全的MPU和其他配合剂(炭黑N330、硬脂酸、硬脂酸锌、硫黄和促进剂)在密炼机中混炼,得到混炼胶,将其停放24 h。

混炼胶在平板硫化机在硫化,硫化条件为165℃×(t₉₀+2 min)。

1.5 测试分析

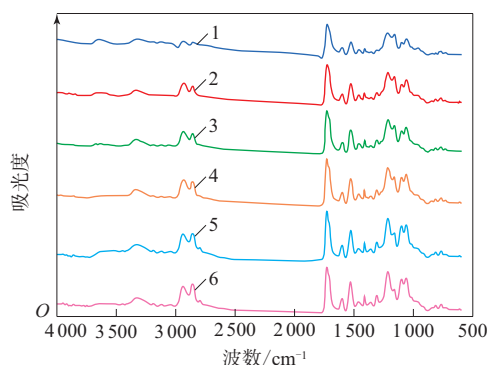
FTIR分析采用衰减式全反射方式,扫描波数为600~4 000 cm⁻¹;DSC分析测试的升温速率为10℃·min⁻¹,测试温度为-70~100℃;硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为165℃;邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,撕裂

性能按照GB/T 529—2008进行测试,拉伸速率均为500 mm·min⁻¹;回弹值按照GB/T 6670—2008进行测试;DIN磨耗量按照GB/T 9867—2008进行测试;热氧老化试验按照GB/T 3512—2014进行,热氧老化条件为100℃×24 h。

2 结果与讨论

2.1 MPU的FTIR分析

不同PCL/PTMG并用比的MPU的FTIR谱如图1所示。



PCL/PTMG并用比: 1—100/0; 2—90/10; 3—80/20; 4—70/30; 5—60/40; 6—50/50。

图1 不同PCL/PTMG并用比的MPU的FTIR谱
Fig. 1 FTIR spectra of MPU with different PCL/PTMG blending ratios

从图1可以看出:随着PTMG用量的增大,MPU在波数1 100 cm⁻¹处的C—O—C键的伸缩振动吸收峰强度增大,这是由于PTMG中醚基较多导致的;在波数1 708~1 726 cm⁻¹处为O=C—O键的伸缩振动吸收峰,在MPU中有两处酯基,一处是在软段的聚酯中,另一处是在硬段的氨基甲酸酯基团中,两处酯基吸收峰因为氢键作用发生合并增强,故其特征吸收峰强度最大;在波数1 540 cm⁻¹处的吸收峰可以归属于—NH键的弯曲振动和C—N键的伸缩振动;在波数2 858和2 933 cm⁻¹处为烷基的反对称式和对称式伸缩振动吸收峰;在波数2 270 cm⁻¹处均未出现任何异氰酸酯基的特征吸收峰,表明异氰酸酯基反应完全。

2.2 MPU的DSC分析

一般来说,聚醚型MPU的耐低温性能优于聚酯型MPU。聚醚型MPU中含有大量的C—O—C

键,其内旋转阻力小于C—C键,分子链柔顺性好,玻璃化温度(T_g)低;聚酯型MPU则含有较多的O=C—O键,分子链柔顺性差, T_g 高。不同PCL/PTMG并用比的MPU的DSC曲线如图2所示。

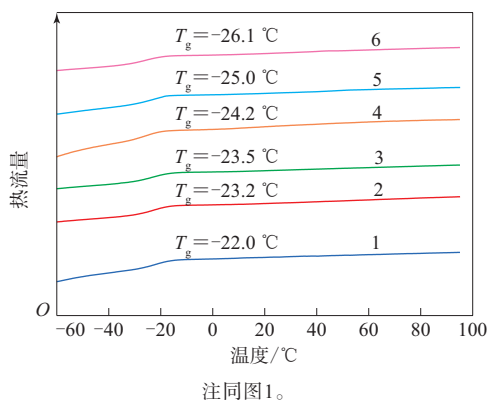


图2 不同PCL/PTMG并用比的MPU的DSC曲线
Fig. 2 DSC curves of MPU with different PCL/PTMG blending ratios

从图2可以看出,随着PTMG用量的增大,MPU的 T_g 降低。这是因为MPU的聚合属于本体聚合,硬段因存在氢键作用而柔顺性低,常温下处于玻璃态,所以MPU的 T_g 主要受软段的影响。加入PTMG后,MPU软段的柔顺性升高,且PTMG用量越大,软段的柔顺性升高越明显,同时PCL用量减小,硬段与软段之间的氢键减少,硬段对软段的物理交联作用减弱以及软段的柔顺性增强,因此MPU的 T_g 降低。

2.3 MPU硫化胶的物理性能

不同PCL/PTMG并用比MPU硫化胶的物理性能如表1所示。

表1 不同PCL/PTMG并用比的MPU硫化胶的物理性能
Tab. 1 Physical properties of MPU vulcanizates with different PCL/PTMG blending ratios

项 目	PCL/PTMG并用比					
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
邵尔A型硬度/度	76	73	72	74	75	74
100%定伸应力/ MPa	4.3	4.1	4.7	5.1	5.3	5.9
拉伸强度/MPa	28.2	28.5	28.7	30.0	27.5	25.0
拉断伸长率/%	500	518	470	445	424	358
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	65	66	58	55	57	56

从表1可以看出:随着PTMG用量的增大,MPU硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率均先增大后减小,邵尔A型硬度变化不大;当PCL/PTMG并用比为90/10时,MPU硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度最大,分别为518%和66 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。分析认为,MPU是由软段和硬段镶嵌组成,其物理性能除了与软段和硬段成分有关,还与硬段之间的作用力以及软段与硬段之间的微相分离等有关。一般来说,聚酯型MPU的物理性能差于聚酯型MPU。具体而言,PCL的键能大、分子间的作用力大且分子链规整,容易在拉伸时取向结晶,其MPU硫化胶的力学强度大。添加少量PTMG的MPU硫化胶的拉伸强度增大,可能是因为PTMG的加入,起到微相分离的促进剂作用,促进了MPU软段与硬段之间的微相分离,硬段对软段的物理交联作用变大。但随着PTMG用量的增大,MPU分子链中软段的PCL含量减小,分子链的主价键力变小,使得MPU硫化胶的力学强度减小。

2.4 MPU硫化胶的耐磨性能

MPU硫化胶的主要优点是耐磨性能好,而加入炭黑补强的MPU硫化胶的该特点更为突出。MPU硫化胶的耐磨性能主要与其表面状况及撕裂强度有关。一般来说,由于加入炭黑,MPU硫化胶在磨耗过程中磨下的细微粉末会在磨耗表面起到润滑作用,从而减小摩擦系数,故MPU硫化胶的耐磨性能突出。而MPU中氨基甲酸酯基团的存在,使得其硫化胶的抗撕裂性能优于其他硫化胶。研究^[11]表明,聚酯型MPU硫化胶的耐磨性能优于聚酯型MPU。不同PCL/PTMG并用比的MPU硫化胶的DIN磨耗量如图3所示。

从图3可以看出:仅采用PCL的MPU硫化胶的DIN磨耗量最小,为0.014 4 cm^3 ;随着PTMG用量的增大,MPU硫化胶的DIN磨耗量呈增大趋势,这可能是因为PCL与PTMG的相容性较差,软段之间排列不紧密,使得MPU硫化胶的耐磨性能降低。

2.5 MPU硫化胶的弹性

弹性是橡胶材料受力变形后可恢复形变的能力。一般来说,由于填料的存在,MPU硫化胶的弹性低于浇注型或者热塑性PU硫化胶。不同

PCL/PTMG并用比的MPU硫化胶的弹性如图4所示。

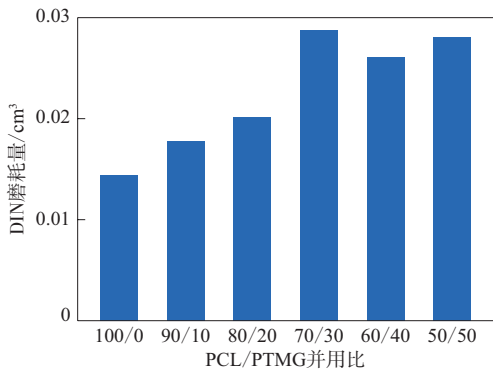


图3 不同PCL/PTMG并用比的MPU硫化胶的DIN磨耗量

Fig. 3 DIN abrasions of MPU vulcanizates with different PCL/PTMG blending ratios

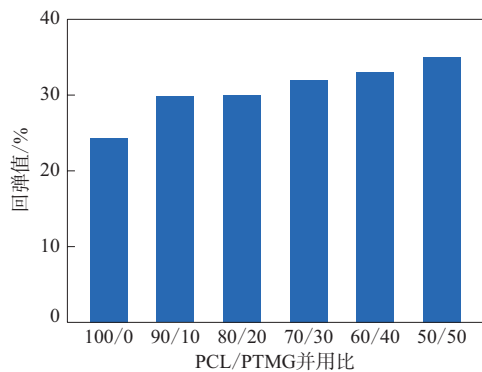


图4 不同PCL/PTMG并用比的MPU硫化胶的弹性

Fig. 4 Resilience of MPU vulcanizates with different PCL/PTMG blending ratios

从图4可以看出，随着PTMG用量的增大，MPU硫化胶的回弹值呈增大趋势。这是因为MPU硫化胶的弹性主要受MPU分子链柔顺性的影响，PCL分子中因为酯基的存在，空间位阻大，分子链柔顺性差；PTMG分子为直链结构，没有支链和侧基，且分子链中存在C—O—C键，使得分子链柔顺性好，可提供给MPU更好的弹性；PTMG用量增大还会导致不饱和扩链剂用量减小，从而造成硫黄硫化的交联点减少，MPU的交联密度降低，使MPU分子链的柔顺性增强。

2.6 MPU硫化胶的热氧老化性能

热氧老化后不同PCL/PTMG并用比的MPU硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 热氧老化后不同PCL/PTMG并用比的MPU硫化胶的物理性能

Tab.2 Physical properties of MPU vulcanizates with different PCL/PTMG blending ratios after thermo-oxidative aging

项 目	PCL/PTMG并用比					
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
邵尔A型硬度/度	80	77	75	76	80	78
100%定伸应力/ MPa	8.6	9.1	10.5	11.2	11.7	12.1
拉伸强度/MPa	28.7	27.2	26.5	25.1	23.4	20.2
拉断伸长率/%	330	326	279	258	244	238

从表2可以看出，随着PTMG用量的增大，热氧老化后MPU硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均呈下降趋势。这是因为在热氧作用下，MPU分子链部分断裂、分子结构受到破坏，MPU硫化胶的拉伸性能下降；且PTMG用量增大，MPU引入了更多的C—O—C键，与C—O—C键相连的α—C上的氢原子容易被氧化，变成活性高的自由基，易引起MPU分子链的断裂，而PCL中酯基的内聚能高，不易发生化学键的断裂。

3 结论

- (1) 随着PTMG用量的增大，MPU的 T_g 降低。
- (2) 随着PTMG用量的增大，MPU硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小；当PCL/PTMG并用比为90/10时，MPU硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度最大，分别为518%和66 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。
- (3) 仅采用PCL的MPU硫化胶的DIN磨耗量最小，为0.014 4 cm^3 。
- (4) 随着PTMG用量的增大，MPU硫化胶的DIN磨耗量增大，热氧老化后MPU硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率降幅明显增大。

参考文献：

[1] 刘凉冰. 混炼型聚氨酯橡胶性能的影响因素[C]. 中国聚氨酯工业协会第19次年会论文集. 上海: 中国聚氨酯工业协会, 2018: 437-449.

[2] 叶圣涛. 混炼型聚氨酯胎面胶的制备与性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.

YE S T. Study on preparation and performance of millable polyurethane tread adhesive[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.

- [3] 吕国正. 混炼型聚氨酯的流变行为及其与天然橡胶的并用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- LYU G Z. Study on the rheological behavior of millable polyurethane and its combination with NR[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
- [4] 徐培林, 张淑琴. 聚氨酯材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [5] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [6] 贾林才, 王学明. 浅谈混炼型聚氨酯橡胶的现状和发展[C]. 中国聚氨酯工业协会第十三次年会论文集. 上海: 中国聚氨酯工业协会, 2006: 265-267.
- [7] 杨琳, 莫业勇. 2021年中国天然橡胶进出口情况分析[J]. 世界热带农业信息, 2022(7): 74-76.
- YANG L, MO Y Y. Analysis of China's natural rubber import and export in 2021[J]. World Tropical Agriculture Information, 2022(7): 74-76.
- [8] 王翠翠, 肖鑫丽, 宋红艳. 我国天然橡胶产业国际合作方向探讨[J]. 中国热带农业, 2022(2): 5-10, 35.
- WANG C C, XIAO X L, SONG H Y. Discussion on the international cooperation direction of natural rubber industry in China[J]. China Tropical Agriculture, 2022(2): 5-10, 35.
- [9] 朱永康. IRSG称2022年天然橡胶需求增长将放缓[J]. 橡胶科技, 2022, 20(3): 136.
- ZHU Y K. IRSG says natural rubber demand growth to slow in 2022[J]. Rubber Science and Technology, 2022, 20(3): 136.
- [10] 崔胜恺, 李侃旭, 史中行, 等. 硬段含量对混炼型聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 热固性树脂, 2021, 36(2): 18-21, 30.
- CUI S K, LI K X, SHI Z H, et al. Influence of hard segment content on the properties of millable polyurethane elastomer[J]. Thermosetting Resin, 2021, 36(2): 18-21, 30.
- [11] 谢富春, 胡治元, 余东升. 聚醚型聚氨酯弹性体的合成[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(1): 46-49.
- XIE F C, HU Z Y, YU D S. Synthesis of polyether type polyurethane elastomer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2007, 5(1): 46-49.
- [12] 沈照羽, 崔盛恺, 吕小健, 等. 多元醇种类对微孔聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 塑料工业, 2020, 48(10): 146-149.
- SHEN Z Y, CUI S K, LYU X J, et al. Effect of polyol type on properties of microcellular polyurethane elastomer[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(10): 146-149.
- [13] 周萌萌. 聚氨酯橡胶生产现状及发展前景[J]. 中国石油和化工, 2008(24): 25-26.
- ZHOU M M. Production status and development prospect of polyurethane rubber[J]. China Petroleum and Chemical Industry, 2008(24): 25-26.
- [14] 刘凉冰. 影响聚氨酯弹性体耐磨性的因素[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(2): 20-27.
- LIU L B. Factors affecting abrasion resistance of polyurethane elastomers[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2016, 14(2): 20-27.
- [15] 邹业成. 聚醚弹性体及其复合固体推进剂性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
- ZHOU Y C. Study on the properties of polyether elastomer and its composite solid propellant[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.

收稿日期: 2023-05-16

Effect of PCL/PTMG Blending Ratios on Properties of MPU

DONG Zihui, LI Chuang, SU Weiming, LIU Jinchun

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Using polycaprolactone glycol (PCL) and polytetramethylene ether glycol (PTMG) as the soft segment monomer and diphenylmethane diisocyanate as the hard segment monomer, a millable polyurethane (MPU) was synthesized. Keeping the content of hard segment unchanged, the effects of PCL/PTMG blending ratios (mass ratios) on properties of MPU were studied. The results showed that, with the increase of PTMG dosage, the glass transition temperature of MPU decreased, the tensile strength, elongation at break and tear strength of MPU vulcanizate increased firstly and then decreased, the DIN abrasion increased, and after thermo-oxidative aging, the tensile strength and elongation at break decreased significantly. When PCL/PTMG blending ratio was 90/10, the elongation at break and tear strength of MPU vulcanizate reached the maximum, which were 518% and 66 kN · m⁻¹, respectively. The DIN abrasion of the MPU vulcanizate with PCL only was the smallest, 0.014 4 cm³.

Key words: PCL; PTMG; MPU; tensile property; wear resistance