

软质 PU 弹性体用预聚体的制备及其应用

刘朝晖, 魏柳荷, 杨洁, 赵伟, 赵彩荣

(河南省科学院 化学研究所, 河南 郑州 450002)

摘要: 对软质 PU 弹性体用预聚体及使用技术进行研究。试验结果表明, 采用复合聚己二酸酯、80/20 二异氰酸甲苯酯体系, 以三羟甲基丙烷为固化剂, 加入特制的稀释剂, 并配以独特的工艺, 可制得性能与进口同类产品水平相当的预聚体及相应弹性体制品。

关键词: PU 弹性体; 预聚体; 合成工艺

中图分类号: TQ334.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)07-0393-04

PU 由端部为羟基的大分子二醇、二异氰酸酯和小分子扩链剂反应而成; 大分子二醇构成软段, 扩链剂和异氰酸酯构成硬段。软、硬段不相容, 为微相分离。硬段微区分散在软段连续相中, 形成物理交联。微相分离的性质赋予 PU 良好的力学性能和优异的耐磨性。PU 的应用范围非常广泛, 可用于涂料、粘合剂、泡沫塑料、弹性耐磨材料等。PU 弹性体是非常重要的材料。随着软、硬段组成的变化, 硬度可从邵尔 A 型硬度为 9 度至邵尔 D 型硬度为 80 度较宽的范围内变化以调节材料的性能^[1]。

邵尔 A 型硬度为 55 度的 PU 材料有着广泛的应用, 如印刷胶辊等。目前国内使用的软质 PU 弹性体分进口和国产两种。进口产品价格昂贵。国内仅有极少数厂家生产软质 PU 弹性体, 价格相对便宜, 但质量与国外产品相比有较大的差距, 主要原因是所用成套技术还不过关, 致使长期以来, 高质量的软质 PU 弹性体用预聚体的生产被国外厂家所垄断。因此, 如何立足于国内现有条件, 解决软质 PU 弹性体的原料问题, 意义重大。鉴于此, 我们开展了软质 PU 弹性体用预聚体的研究工作。

本工作以软质 PU 弹性体的性能为指标, 结合配套工艺的可操作性, 考察了预聚体、固化剂、配合稀释剂、配合成型方式等因素的影响, 研

制出性能优异的软质 PU 弹性体用预聚体, 并开发出配套工艺。现将具体情况进行介绍。

1 实验

1.1 原材料

聚己二酸乙二醇丙二醇酯, 其中乙二醇与丙二醇的摩尔比为 80:20, 相对分子质量为 2 000; 聚己二酸乙二醇酯, 相对分子质量为 1 000; 聚己二酸丁二醇酯, 相对分子质量为 2 000, 烟台华大化工有限公司产品。复合聚己二酸酯, 由聚己二酸乙二醇、聚己二酸丙二醇酯和聚己二酸丁二醇酯复配而成, 自制。四氢呋喃均聚醚, 牌号为 PTG2000, 相对分子质量为 2 000, 日本包土谷化学工业株式会社产品。80/20 二异氰酸甲苯酯(80/20 TDI, 即 2,4-二异氰酸甲苯酯/2,6-二异氰酸甲苯酯混合比为 80/20), 相对分子质量为 174.2; 2,4-二异氰酸甲苯酯(2,4-TDI), 相对分子质量为 174.2, 日本三井公司产品。二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和三羟甲基丙烷(TMP), 德国拜耳公司产品。三异丙醇胺(TIPA)和进口稀释剂, 美国尤尼罗伊尔公司之配套原料。

1.2 合成工艺

将计量的聚酯或聚醚二醇先于 110~120 °C 和 666.6~1 333.2 Pa 条件下保持 30~50 min, 降温至约 60 °C 后解除真空, 加入计量好的二异氰酸酯, 于 80 °C 保温反应 2 h。然后将预聚体移出反应瓶, 取样测定异氰酸根质量分数和预聚体粘度。

作者简介: 刘朝晖(1970-)男, 河南信阳人, 河南省科学院化学研究所助理研究员, 学士, 主要从事 PU 材料合成研究工作。

将稀释剂熔化后,按比例与预聚体混合均匀,混合时间为5~10 min,温度为90~100℃。然后加入计量熔化的TMP(作为固化剂,兼具扩链、交联作用)搅拌均匀,快速抽真空。解除真空后,注入预先加热至100℃左右的模具中,保持在110℃左右继续硫化3~4 h,脱模后即得弹性制品。

1.3 性能测试

预聚体粘度、异氰酸根质量分数和贮存稳定性按Q/HTG 005—1995进行测定,硬度按GB/T 531—1999进行测定,拉伸强度按GB/T 528—1998进行测定,撕裂强度按GB/T 529—1999进行测定。

2 结果与讨论

2.1 预聚体的性能

在材料的合成中,预聚体的用量最大。预聚体的粘度、凝胶时间是表观指标,从工艺操作性方面考虑,总是希望有较小的粘度和较充分的凝胶时间。预聚体的软、硬段组成和反应条件对PU弹性体性能的影响较大。

2.1.1 预聚体软段结构的影响

预聚体的不同软段结构对PU弹性体性能的影响见表1。

表1 预聚体软段结构对PU弹性体性能的影响

| 项 目 | 预聚体软段结构 | | | | |
|----------------------------|---------|------|------|------|---------|
| | PEA | PEB | PEC | PED | PTG2000 |
| 异氰酸根质量分数 | 4.10 | 4.10 | 4.10 | 4.10 | 4.10 |
| 预聚体粘度 (60℃)/(Pa·s) | 4.40 | 4.60 | 4.45 | 5.50 | 2.60 |
| 弹性体性能 | | | | | |
| 邵尔A型硬度/度 | | | | | |
| 25℃ | 52 | 52 | 52 | 53 | 54 |
| 5℃ | 60 | 60 | 54 | 59 | 55 |
| 拉伸强度/MPa | 20 | 19 | 22 | 21 | 21 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 27 | 28 | 29 | 25 | 24 |

注:试验配方为:预聚体 100;TMP 4.1;自制稀释剂 10。PEA为相对分子质量为2000的聚己二酸乙二醇丙二醇酯;PEB为聚己二酸丁二醇酯;PEC为复合聚己二酸酯;PED为相对分子质量为1000的聚己二酸乙二醇酯。预聚体硬段为80/20TDI,异氰酸根和羟基的摩尔比为2.12。

由于要求PU弹性体的邵尔A型硬度为50~60度,在其它条件不变的条件下,预聚体软段大分子的相对分子质量越大,则所制得的预聚体

粘度越小,对实际生产的操作越有利。常见的软段大分子的相对分子质量为1000和2000,因此应优先选取相对分子质量为2000的软段大分子。由PTG2000制得的预聚体粘度最小,可操作的优点突出,但另一方面,其耐溶剂性差(很多软质制品要接触溶剂),且价格很高,不可能大批量应用,因此非特殊情况不予考虑;与PEA,PEB和PED相比,PEC的结构柔韧性较好,因而由其制得的PU弹性体在低温工作时硬度变化不大,因而有真正规模化生产价值。综合各方面影响因素,选择PEC为最佳方案。

2.1.2 异氰酸酯种类的影响

异氰酸酯中最常用的有2,4-TDI,80/20TDI和MDI三种。3种异氰酸酯对PU弹性体性能的影响见表2。由表2可见,对于MDI,预聚体粘度非常大,且凝胶时间短,不能选用。对于2,4-TDI,预聚体凝胶时间较长,可操作性比80/20TDI好,但后者的操作时间已经足够充分,且由此制得预聚体性能已经达到使用要求,选用前者反而影响生产效率,而且前者成本较高,因此选用80/20TDI为好。

表2 3种异氰酸酯对PU弹性体性能的影响

| 项 目 | MDI | 2,4-TDI | 80/20TDI |
|----------------------------|--------|---------|----------|
| 预聚体粘度(60℃)/(Pa·s) | >10.00 | 4.30 | 4.45 |
| 凝胶时间/min | 10 | 55 | 40 |
| 弹性体性能 | | | |
| 邵尔A型硬度(25℃)/度 | — | 52 | 55 |
| 拉伸强度/MPa | — | 21 | 22 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | — | 26 | 29 |

注:试验配方为:预聚体(软段为PEC,异氰酸根和羟基的摩尔比为2.12) 100;TMP 4.1;自制稀释剂 10。

2.1.3 反应条件的影响

不同的反应温度和时间对PU弹性体性能的影响见表3。由表3可见,当反应温度为60℃时,PU弹性体的撕裂强度较小,这是由于反应不充分、弹性体中—NHCOO—基化学键较少造成的;温度为100℃时,预聚体粘度增大,这可能是由于氨基甲酸酯二次反应造成的。综合考虑预聚体粘度和弹性体撕裂强度,一般选择反应温度为80℃。反应时间一般选取2 h,反应时间过短则反应不充分,弹性体撕裂强度较小;反应时间过

表 3 反应温度和时间对 PU 弹性体性能的影响

| 项 目 | 试 验 编 号 | | | | |
|-------------------------------|---------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 反应温度/℃ | 60 | 80 | 100 | 80 | 80 |
| 反应时间/h | 2 | 2 | 2 | 1 | 3 |
| 异氰酸根质量分数 | | | | | |
| 理论值 | 4.10 | 4.10 | 4.10 | 4.10 | 4.10 |
| 实测值 | 4.10 | 4.10 | 3.95 | 4.10 | 4.05 |
| 预聚体粘度 | | | | | |
| (60℃)/(Pa·s) | 4.20 | 4.45 | 5.00 | 4.40 | 4.46 |
| 弹性体撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 24 | 29 | 22 | 25 | 29 |

注: 试验配方为: 预聚体(PEC 为软段 80/20 TDI 为硬段, 异氰酸根和羟基的摩尔比为 2.12) 100; TMP 4.1; 自制稀释剂 10。

长, 弹性体的撕裂强度无明显提高, 反而浪费能源。

2.1.4 固化剂体系的影响

自制的固化剂体系与进口配套的固化剂体系的对比见表 4。

表 4 自制固化剂体系与进口配套固化剂体系的对比

| 项 目 | 自制固化剂体系 | 进口配套固化剂体系 |
|----------------------------|---------|-----------|
| 固化剂 | TMP | TMP+TIPA |
| 配套稀释剂 | 自制 | 进口配套 |
| 异氰酸根质量分数 | 4.10 | 4.10 |
| 弹性体性能 | | |
| 邵尔 A 型硬度(25℃)/度 | 55 | 53 |
| 拉伸强度/MPa | 27 | 26 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 29 | 30 |

注: 试验配方为: 预聚体(自制预聚体软段为 PEC, 硬段为 80/20 TDI) 100; TMP 4.1; 稀释剂(进口配套固化剂体系中 TMP 和 TIPA 的用量比为 3:1.1) 10。

因价格较低且市场供应充足, TMP 是软质 PU 制品制造中最常用的固化剂, 但在进口胶料的配套工艺中, 仅用 TMP 制得的产品性能不甚满意, 须加入部分 TIPA 才能达到产品的性能要求。目前国内尚无此种产品的稳定供应, 只能依靠进口。由表 4 可见, 采用 TMP 和自制的稀释剂, 通过特别设计的配套工艺, 可达到与进口预聚体相同的效果。

2.2 预聚体配合剂的影响

单独用预聚体和固化剂制得的产品, 其邵尔 A 型硬度一般为 60 度左右, 不能达到实际使用要求。为降低 PU 弹性体的硬度, 提高柔韧性, 需要加入一定量的稀释剂, 但这会使弹性体的部分性

能降低, 因而其加入量希望越少越好。进口预聚体需采用配套进口的稀释剂, 用量约为 20 份, 且只配合预聚体用量按比例供应。为解决原料问题, 我们自己配制了活性稀释剂, 用量为 10 份。两种稀释剂的对比见表 5。

由表 5 可见, 采用自制的稀释剂能够满足 PU 弹性体的性能要求。

表 5 自制稀释剂与进口稀释剂的应用对比

| 项 目 | 进口预聚体及配套工艺 | | | 自制预聚体及自制工艺 |
|----------------------------|------------|----|----|------------|
| | 无 | 进口 | 自制 | 自制 |
| 稀释剂 | | | | |
| 种类 | 无 | 进口 | 自制 | 自制 |
| 用量/份 | 0 | 20 | 10 | 10 |
| 弹性体性能 | | | | |
| 邵尔 A 型硬度(25℃)/度 | 60 | 54 | 55 | 55 |
| 拉伸强度/MPa | 29 | 26 | 27 | 27 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 25 | 30 | 28 | 29 |

注: 试验配方为: 预聚体(其中自制预聚体的软段为 PEC, 硬段为 80/20 TDI, 异氰酸根和羟基的摩尔比为 2.12) 100; TMP 4.1。

2.3 预聚体配套工艺的影响

采用进口预聚体生产时, 其工艺操作过程比较紧凑, 这是因为进口预聚体的配套工艺一般是针对有浇注机等自动化设备制定。但国内现状是一般都以手工浇注为主, 要求有比较充足的操作时间以及不太复杂的操作过程。针对这种情况, 经过多次试验, 摸索出理想的预聚体的配套工艺: 预聚体在 90℃左右下真空脱气后, 加入预处理好的稀释剂和固化剂, 真空搅拌下充分混匀, 然后倒入已预热的模具中。这样既有充足的操作时间, 又不至于降低生产效率, 同时又保证了制品的物理性能及外观质量。

3 结语

以复配的聚己二酸酯为基础, 合成 80/20 TDI 基预聚体, 并以 TMP 作为固化剂, 配以特制的稀释剂和配套的生产工艺, 成功地研制出软质 PU 制品胶料。本体系的配方为: 预聚体(软段为 PEC, 硬段为 80/20 TDI, 异氰酸根和羟基的摩尔

比为 2.12) 100;TMP 4.1;稀释剂 10。制得的 PU 弹性体的加工性能和物理性能良好,达到了国外同类产品的水平。

参考文献:

- [1] 傅明源,孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1994. 3-4.

收稿日期:2002-01-31

Preparation of prepolymer for soft PU elastomer and its application

LIU Zhao-hui, WEI Liu-he, YANG Jie, ZHAO Wei, ZHAO Cai-rong

(Institute of Chemistry, Henan Provincial Academy Sciences Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The preparation of prepolymer for soft PU elastomer and its application were investigated. The test results showed that the prepolymer and finished product of soft PU elastomer with the properties comparable to those of the imported ones were obtained by using complex polyadipate, 80/20 toluene diisocyanate (TDI), trimethylol propane and special diluent.

Keywords: PU elastomer; prepolymer; synthesis

国内外简讯 8 则

△2002 年 3 月 23 日,双星集团生产的双星牌胶粘皮鞋获得了国家质检总局 2001 年度免检产品荣誉称号,这是双星集团继 1998 年双星运动鞋、旅游鞋获得出口产品免检资格后,双星又一鞋类品种获全国质量免检资格。

(双星集团宣传处 张艾丽供稿)

△AES 公司生产的 Santoprene 热塑性泡沫硫化胶已用于 Fiat Punto 车发动机罩密封件。该产品由一邵尔 A 型硬度为 45 度的密封件基胶与一化学发泡的热塑性硫化胶复合挤出而成,产品性能可与传统 EPDM 密封件媲美。

ERJ, 184[1], 7(2002)

△盖茨公司投资 2 800 万美元在波兰莱格尼察新建的胶带厂正式投产。该厂面积 16 100 m², 雇员 250 人,产品为同步带、V 带和多楔带。

ERJ, 184[1], 7(2002)

△日本东海橡胶工业公司(TRI)开发了一种汽车燃油胶管,据称该胶管可将汽车烃排放量减少 1%。该产品采用一项新技术,在胶管内表面涂敷一层含氟树脂。这种胶管有望明年在日本和美国投产,年销售额可达 2 100 万美元。

ERJ, 184[1], 8(2002)

△德固萨公司购买了土耳其沉淀法白炭黑生

产公司 Egesil 25% 的股份,而且计划最终获得该公司大部分股份。Egesil 年产 8 000 t 白炭黑,产品主要用于轮胎、橡胶工业制品和乳胶漆。德国萨称采用新的生产工艺可使该公司能生产 1.5 万 t 高性能轮胎用的白炭黑。

ERJ, 184[2], 9(2002)

△印度尼西亚、马来西亚和泰国联合计划将 NR 产量减少 4%, 出口量减少 10%, 以支撑 NR 价格。三方计划目标是 2002 年将 NR 总产量减少 15.5 万 t, 2003 年减少 20 万 t。

ERJ, 184[2], 11(2002)

△除中国外,世界 2001 年上半年 NR 消耗量同比下降 11%, 其中北美下降了 27%。与之成鲜明对比,中国由于汽车和轮胎工业持续高速发展,2001 年上半年 NR 消耗量几乎增长了 30%。2002 年全球 NR 消耗量将在 2001 年的低水平上恢复增长。

ERJ, 184[2], 11(2002)

△印度 2001 年 NR 产量估计为 63.3 万 t, 同比增长 0.6%, 而 NR 消耗量为 63.1 万 t, 同比略有下降。印度 2000 年 SR 产量为 60 245 t, 消耗量为 17.13 万 t。印度有 35 家再生胶厂, 年产再生胶约 6.3 万 t。

IRJ, [61], 31(2002)