

聚四氢呋喃醚二醇 PU 弹性体的形态和性能

田春蓉, 钟发春, 王建华, 周秋明, 李长江

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:探讨以聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)和碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯为主要原料制备的 PU 弹性体的形态和性能。结果表明, PU 弹性体柔韧性好, 连续相 PTMG 软段与分散相氨基甲酸酯硬段呈微相分离形态; PTMG 相对分子质量大的 PU 弹性体软段含量高, 柔韧性好, 玻璃化温度低, 阻尼温宽大, 最大损耗因子小, 强度低。

关键词:PU; 聚四氢呋喃醚二醇; 碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯

中图分类号:TQ323.8 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)07-0411-03

PU 弹性体是软段和硬段构成的嵌段共聚物。软段主要为聚醚多元醇和聚酯多元醇链段, 硬段主要为二异氰酸酯与扩链剂反应生成的氨基甲酸酯链段, 软段为 PU 提供了良好的低温性能和高弹性, 其含量对 PU 弹性体性能影响很大^[1]。

聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)也称聚氧四亚甲基二醇, 是一种伯羟基封端的线形二元醇, 用其制成的 PU 弹性体分子结构规整性好。本工作以 PTMG 和碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯(液化 MDI)为主要原料, 采用预聚法合成 PU 弹性体, 研究相对分子质量不同的 PTMG 的 PU 弹性体形态和性能。

1 实验

1.1 原材料

PTMG1000 和 PTMG2000, 相对分子质量分别为 1 000 和 2 000, 工业品; 液化 MDI, 异氰酸酯基(—NCO)质量分数为 0.28, 工业品, 山东烟台宇田化工有限责任公司产品。三羟甲基丙烷(TMP), 分析纯, 上海试剂一厂产品。

1.2 试样制备

(1)配方: 液化 MDI/PTMG/TMP 的摩尔比为 2.04 : 1 : 1。

(2)工艺: 在三颈瓶中加入经真空脱水的液化

MDI, 将温度升至 70~80 ℃, 在搅拌条件下分批加入经 100 ℃真空脱水并已熔化的 PTMG, 反应 1.5 h, 制得预聚物。然后, 加入扩链剂 TMP, 混匀后脱气, 分别在 60, 80 和 100 ℃下加热 2 h, 制得试样。PTMG1000 和 PTMG2000 制成的 PU 弹性体分别称为 PU(I) 和 PU(II)。

1.3 性能测试

(1)断面形态在扫描电子显微镜(SEM)上观察, 试样经液氮冷冻、脆断、断面真空镀金处理, 电子束能量为 15~22 kV。

(2)拉伸性能在 Instron 1196 型电子万能材料试验机上按 GB/T 528—1998 测试。试验条件为: 拉伸速度 250 mm·min⁻¹, 温度 23 ℃, 相对湿度 70%~80%。拉伸模量为拉伸初始应力与应变之比。

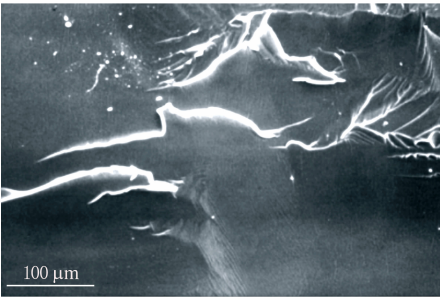
(3)动态力学分析(DMA)在 Perkin-Elmer DMA 7 Series 动态热力学分析仪上采用平行板法进行。试验条件为: 气氛 氮气, 频率 1 Hz, 升温速率 3 ℃·min⁻¹, 温度 -80~+120 ℃。

2 结果与讨论

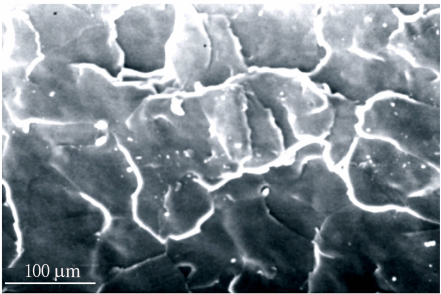
2.1 断面形态

PU(I) 和 PU(II) 断面的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1(a) 和 (b) 可以看出, 采用液氮冷冻脆断处理的 PU(I) 和 PU(II) 断面仍呈韧性断裂形貌(白色纤维状“线条”由软段在断裂过程中拉伸形成); PU(II) 的韧性比 PU(I) 好, 这是由于 PTMG 相对分子质量较大时制得的弹性体软

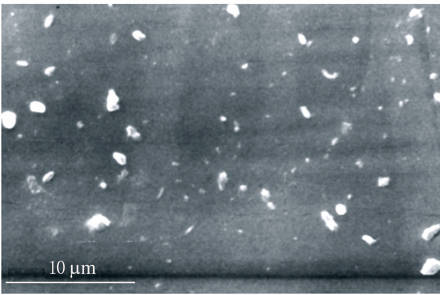
作者简介:田春蓉(1972-), 女, 四川德阳人, 中国工程物理研究院副研究员, 硕士, 从事 PU 泡沫和弹性体的配方设计和成型工艺研究。



(a)PU(I)(放大 200 倍)



(b)PU(II)(放大 200 倍)



(c)PU(I)(放大 3 000 倍)

图 1 PU(I)和 PU(II)断面的 SEM 照片

段含量较高。

图 1(c)中,连续相为 PTMG 软段,分散相为液化 MDI 与扩链剂形成的氨基甲酸酯硬段,尺寸约为 2 μm,这表明 PU 弹性体的软、硬链呈微相分离形态。

2.2 物理性能

PTMG 相对分子质量对 PU 弹性体物理性能的影响见表 1。从表 1 可以看出,PU(I)和 PU(II)表现出明显的弹性体特征;PU(II)的 100%定伸应力、拉伸模量,尤其是拉伸强度均比 PU(I)小,这表明 PTMG 相对分子质量大的 PU 弹性体柔韧性好,这与上面的断面形态分析结果一致。

表 1 PTMG 相对分子质量对 PU 弹性体物理性能的影响

项 目	PU(I)	PU(II)
硬段质量分数	0.445	0.286
拉伸强度/MPa	16.30	4.94
拉断伸长率/%	201	205
100%定伸应力/MPa	3.63	2.25
拉伸模量/MPa	6.37	4.40

2.3 DMA 分析

PU(I)和 PU(II)的 DMA 谱如图 2 所示。从图 2 可以看出,PU(I)和 PU(II)均只有一个玻璃化转变峰;PU(I)的玻璃化温度(T_g)为 13.5℃,最大损耗因子($\tan\delta_{\max}$)为 0.55, $\tan\delta > 0.2$ 的温度区域为 2.3~31.6℃,即阻尼温宽为 29.3℃;PU(II)的 T_g 为 -18.0℃, $\tan\delta_{\max}$ 为 0.44, $\tan\delta > 0.2$ 的温度区域为 -37.7~+6.7℃,即阻尼温宽为 44.0℃。与 PU(I)相比,PU(II)的玻璃化转变峰向低温方向移动, T_g 降低, $\tan\delta_{\max}$ 减小,阻尼温宽增大。原因是 PTMG 相对分子质量大,PU 弹性体的软段含量高,分子间的氢键作用减弱,链间相互滑动的内摩擦小;软相与硬相的相容性差^[2~4]。

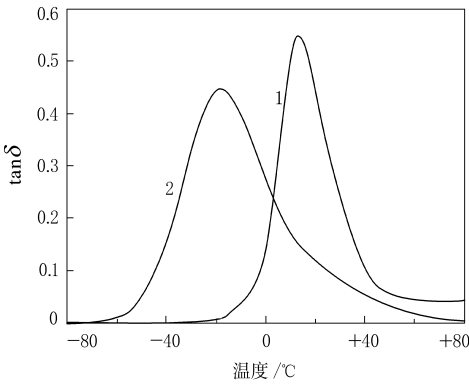


图 2 PU(I)和 PU(II)的 DMA 谱
1—PU(I);2—PU(II)。

3 结论

(1)PU(I)和 PU(II)的柔韧性好,连续相 PTMG 软段与分散相氨基甲酸酯硬段呈微相分离。

(2)与 PU(I)相比,PU(II)的软段含量高,柔韧性好,玻璃化转变峰向低温方向移动,玻璃化温度低,阻尼温宽大,最大损耗因子小,强度低。

参考文献:

[1] 朱金华,文庆珍,姚树人. 聚氨酯弹性体的相区相容性和阻

尼性能研究[J]. 应用化学, 2001, 18(5): 416-418.

[2] 朱金华, 姚树人. 聚氨酯弹性体结构与动态力学性能研究[J]. 高分子材料科学与工程. 2000, 16(5): 106-108.

[3] 贾铭春, 沈联芳, 钱保功, 等. 聚环氧氧丙烷氨酯阻尼材料的

阻尼性能研究[J]. 高分子学报, 1993(4): 494-495.

[4] 陈 静, 杨昌正, 余学海. 嵌段聚醚聚氨酯-酯热塑性弹性体的合成和性质[J]. 高分子学报, 1992(1): 50-55.

收稿日期: 2004-01-28

48 锭棉/化纤维绕机锭管的改造

中图分类号: TQ330.4⁺3 文献标识码: B

橡胶或塑料管生产中的缠绕机因操作过程中的拉伸变形使胶管质量不稳定, 如因绕线受力较大及运行不稳定造成频繁停机、短管率高、浪费严重和生产能力低。其主要原因是缠绕线绳的拉力较大和线绳间距较大, 使得胶管扭转变形大、承压能力降低和质量下降。

1 改进措施

(1) 引入高速锭管

为减小缠绕线绳的拉力, 缠绕机的锭管采用与纺织行业类似的高速锭管, 结构如图 1 所示。

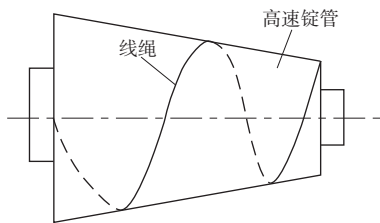


图 1 高速锭管结构示意图

引入高速锭管后, 轴与套之间的相对滑动摩擦因数可降低到原来的 15%; 驱动线锭管转动的力矩显著降低, 每根线绳的拉力可降低到原来的 1/5, 轴向拉力可降到原拉力的 1/3, 胶管所受外力偶矩可降到原来的 1/5, 明显减小了由于拉伸和扭转产生的变形, 提高了胶管的抗压能力。由于高速锭管转动平稳、转速较低(线绳采用螺旋线缠绕方式)、拉力减小, 消除了断线停机现象, 且胶管的进给速度增大, 提高了生产能力。

(2) 左右旋线分线嘴对置

为了有效控制扭转的总变形, 采用左旋线分线嘴与右旋线分线嘴对置结构, 如图 2 所示。由于显著减小了线绳间距, 从而降低了使胶管变形的扭力。

2 改进效果

(1) 由于胶管的受力得到改善, 运行平稳, 因

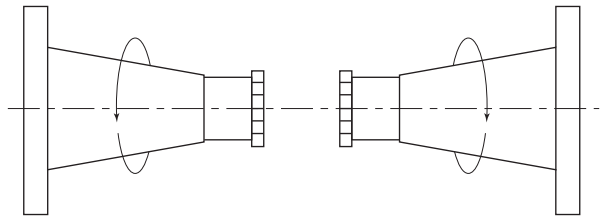


图 2 高速锭管左右旋线分线嘴对置结构示意图
此胶管的进给速率得到明显提高, 产量提高了 1 倍多。

(2) 消除了短管现象。

(3) 提高了胶管的抗压能力, 胶管承压能力由原来的 4 MPa 提高到 6 MPa。

(4) 解决了直径在 12.7 mm 以下的胶管无胎缠绕工艺, 产品各项指标均达到 GB 9574—1998 的要求。

(天津市橡胶制品六厂 郭家营供稿)

中国橡胶工业协会技术经济委员会 首次工作会议在青岛隆重召开

中图分类号: F273.7 文献标识码: D

2004 年 5 月 10~11 日, 中国橡胶工业协会技术经济委员会首次工作会议在青岛隆重召开, 来自中国橡胶工业协会技术经济委员会的 30 余位资深专家出席了会议。

会上总结了技术经济委员会成立以来的工作, 确定了技术经济委员会工作的发展方向, 并编制了“中国橡胶工业发展战略研究”的工作报告。与会代表就技术经济委员会的工作进行了热烈讨论, 对我国橡胶行业的科技进步和可持续发展战略提出了建设性意见。

此次会议的胜利召开为我国橡胶行业的发展指明了方向和道路, 具有重要的战略意义。与会期间, 各位代表参观了青岛赛轮子午线轮胎信息化生产示范基地有限公司和青岛高校软控股份有限公司。

(青岛高校软控股份有限公司 吴海燕供稿)