

产品应用

聚氨酯弹性体生产应用与开发

金 霖

(中石化南京化工厂, 江苏 南京 210038)

聚氨酯弹性体是聚氨酯合成材料中的一个品种, 由于其结构具有软硬两个链段, 可以对其进行分子设计而赋予材料高强度、韧性好、耐磨、耐油等优异性能, 使其既具有橡胶的高弹性又具有塑料的刚性被称之为“耐磨橡胶”, 并由于它的极其优异的性能而广泛应用于汽车、建筑、矿山开采、航空航天、电子、医疗器械、体育制品等多个领域, 成为极具发展前景的合成材料制品。

1 生产与应用

聚氨酯弹性体通常由聚醚/聚酯多元醇、异氰酸酯、扩链剂、交联剂及少量助剂制成。聚醚/聚酯多元醇主要有聚四亚甲基己二酸酯二醇、聚 ϵ -己内酯二醇、聚六亚甲基碳酸酯二醇、聚氧化丙烯醚二醇、四氢呋喃均聚醚二醇等; 二异氰酸酯类有二苯基甲烷二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、对苯基二异氰酸酯、1,5-二萘二异氰酸酯、对苯基二甲基二异氰酸酯等。扩链剂一般选择1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯基二甲基二醇等。其合成可以采用本体聚合或者溶液聚合的方式进行, 本体聚合适合大规模生产, 产品质量稳定, 但是设备投资高、操作复杂; 溶液聚合在溶液中进行, 特点是反应平稳、均匀、容易控制、副反应少, 但是对溶剂要求严格, 需要防止溶剂挥发及处理和回收。溶剂聚合采用的溶剂主要有: 二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、四氢呋喃和甲苯等, 溶剂聚合时候需要加入适量的锡类或叔胺类催化剂。工业上通常采用双螺杆连续反应和挤出设备生产出各种牌号的颗粒产品。市场上销售的品种按其结构分为两大类: 一是以美国固德里奇公司生产的 Estane 为代表, 是没有交联键的完全热塑性聚合物, 其颗粒贮存稳定性好, 成型时也十分稳定、固化后机械性能优异, 但是软制品压缩永久变

形比较大, 耐化学药品性稍差; 二是以美国 Mobay 公司产品 Texin 为代表的, 成型后生成少量的交联键, 其颗粒中存在少量的异氰酸基, 运输贮存应避免接触水分, 其压缩变形小, 耐化学药品性比较好。另外也有产品采用注射成型的加工工艺制备。

聚氨酯弹性体全球消费量逐年快速上升, 2000 年全球消费量为 12 万 t 左右, 2003 年全球消费量达到 19 万 t 以上。国外权威机构预测未来几年内全球让将保持 7%~8% 的速度增长, 其中汽车业和制鞋业是聚氨酯弹性体主要消费市场, 也是消费增长最快两大领域。国际上聚氨酯弹性体的主要生产厂家有: 美国固德里奇公司、Mobay 公司、陶氏化学、亨斯曼公司, 德国拜耳公司, 日本的旭硝子公司、协和发酵、NOK 公司等。其中拜耳公司和亨斯曼公司以制鞋料为主, 而陶氏化学、旭硝子公司、NOK 和协和发酵则以汽车机械部件为主。目前这些主要生产公司不断推出新品种向周围领域扩张。

由于聚氨酯弹性体生产过程不需要硫化反应, 可以缩短生产周期, 边角料和废弃的聚氨酯弹性体可以回收加工利用, 同时还可以与其他热塑性塑料如聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚碳酸酯(PC)等共混以改善物性、加工性能及降低成本。而且我国目前已成为世界制鞋业生产基地, 加上近年来国内汽车工业的迅猛发展, 使得我国成为亚洲聚氨酯弹性体主要消费国, 我国最早由山西太原化工研究所成功开发出聚氨酯弹性体产品并有商品问世, 随后我国天津、江苏、福建、浙江等地引进了多套聚氨酯弹性体生产线, 主要以进口聚四亚甲基醚二醇来生产聚氨酯弹性体, 生产密封垫、密封橡胶等, 另外国内多条 PU 弹性体生产线正在建设投产或计划建设之中, 2003 年国内聚氨酯弹性体的年生产能力约为 1.3 万 t, 随着我

国上海漕泾、宁波大榭岛等大型聚氨酯生产基地即将建成,必将推动我国聚氨酯弹性体生产与发展。

聚氨酯弹性体既有橡胶的高弹性又具有塑料的刚性,加之加工方式的多样性,决定了聚氨酯弹性体具有十分广泛的应用领域。

汽车工业,聚氨酯弹性体用于生产导向套、轴封、轴承、变速杆连接护套、垫圈、垫片、密封垫、门窗封条、液压管、椅背拉手,以玻璃纤维增强的可提高刚性和冲击性的增强型聚氨酯弹性体,可以制作汽车保险杠等大型部件,特别是在聚氨酯弹性体中加入反应性成分,在热塑成型之后通过“熟成”而形成不完全 IPN (聚氨酯-丙烯酸酯互穿网络聚合物),大大增加了聚氨酯弹性体的物理机械性能,此外聚氨酯弹性体/PC 共混型合金等都大大提高了汽车保险杠的安全性能。

制鞋业,目前全球制鞋业消费约占聚氨酯弹性体总消费量的 25%,在旅游鞋、运动鞋及运动制品中应用较多。近年来开发出许多易加工新品种,如适于双色成型、能增加透明性和高流动、高回收的可提高加工生产效率型的聚氨酯弹性体,扩大了制鞋领域。

其他领域,聚氨酯弹性体特别适合制造海洋漂浮电缆的护套;在石油化工领域用作润滑油、油类和溶剂等产品包装容器;聚氨酯弹性体良好的耐磨性和弹性近年来在滑板轮子上用量快速增加,目前滑板轮子消费成继汽车和制鞋领域又一重要的消费领域;航空航天领域,用于制作燃料缸、软油箱、气象探测气球等;医疗卫生领域,利用其具有良好生物相容性和血液相容性可用作医用导管、薄膜、片材、异型件等方面;另外用其制备透明胶管广泛应用于农业灌溉、食品输送等领域。

2 发展趋势

由于聚氨酯弹性体性能优异和用途广泛,国内外近年来对聚氨酯弹性体研究方兴未艾,通过技术手段提高了聚氨酯弹性体加工与应用性能。近年来国内外开发出多种聚氨酯弹性体新品种,其中最具有发展潜力的品种有:

2.1 抗静电聚氨酯弹性体

聚氨酯弹性体具有良好的电绝缘性,但是在使用过程中经摩擦时容易产生静电,尤其是应用于如电子、医疗、汽车、包装等对抗静电要求较高

的聚氨酯弹性体应用领域,根据组成特征,抗静电聚氨酯弹性体分为复合型和共混型两种。复合型产品制备可以通过以下途径解决:(1)是添加抗静电剂,聚氨酯所用抗静电剂主要是阳离子型表面活性剂季铵盐类,一般在材料合成或者制品加工成型之前加入;对于双组分或者多组分的浇注型弹性体,应将此抗静电剂加入到反应体系的惰性组分中;目前国内外研究的重点是开发耐热耐用、适用面广和功能性强的抗静电剂。(2)填充炭黑,炭黑价廉易得,导电性能持久稳定,是目前合成材料中最常见导电材料,但是由于填充量大易导致弹性体机械性能变差,且制品的外观局限于黑色,目前重点研究方向是纳米级炭黑及其与其他填充材料的复合物填充聚氨酯弹性体,更有利于抗静电性和其他性能的改善。(3)填充金属材料,金属材料填充的聚氨酯弹性体主要用于电子设备外壳、导电涂料和承插件等,金属填充型聚氨酯弹性体导电性能不仅取决于填料种类和数量,还与填料形状有关,通常采用的材料有:铜粉和镍粉,不仅可以改善抗静电性还可以提高材料抗氧化能力;黄铜纤维和不锈钢纤维;铜、铝和银的合金。(4)一些金属氧化物和无机盐填充的导电材料也具有非常明显的改性效果,如氧化锌和硼酸铝晶须、氧化硅等,其中研究方向是采用纳米金属氧化物和无机盐作为抗静电材料。

共混型产品主要采用聚氨酯弹性体与一些聚合物进行共混得到具有较好的永久性抗静电性能。主要共混聚合物为:(1)与亲水性聚合物进行共混,含 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 等官能团的乙烯基聚合物因含强极性基团,抗静电效果良好,含 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等官能团的乙烯基聚合物也具有较好的抗静电能力,如日本三洋化成工业公司研制的以聚醚为特殊嵌段共聚物,ABS、极性 NaClO_4 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的复合物与聚氨酯弹性体进行共混,使得聚氨酯弹性体具有均匀而较高的抗静电性,其中研究重点是解决这些聚合物与聚氨酯弹性体相容性和使聚氨酯力学性能下降的问题。(2)与本征导电高分子的共混物,本征导电高分子是经过电聚合方式以共轭双键为主链的聚合物,经掺杂处理加入流动电荷后具有导电性,如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩

等,在聚氨酯材料中加入本征导电高分子,经过分散复合、层积复合等方式得到共混物,今后研究重点是解决本征导电高分子与聚氨酯弹性体的相溶和成型问题。

2.2 高热稳定性聚氨酯弹性体

由于聚氨酯弹性体分子中含有脲基甲酸酯、缩二脲、醚、酯等基团,易在高温下发生软化、分解和氧化反应,普通聚氨酯弹性体只能在 80°C 下长期使用,尤其在汽车、电子和航空航天等领域应用受到了很大限制,因此开发研制耐高温聚氨酯弹性体成为发展方向之一。国内黎明化工研究院等单位对此问题进行大量研究工作,采用以下措施来开发新型耐高温聚氨酯弹性体:一是改变链段的相对分子质量分布、刚性链段含量来提高弹性体的微相分离程度从而提高耐热性;二是选择异氰酸酯和扩链剂等原料加以改善,如脂肪族的 CHDI(1,4-环己烷二异氰酸酯)和 HDI(六亚甲基二异氰酸酯)比常用的芳香族 MDI 和 TDI 耐热性好,尤其是以 CHDI 制备的聚氨酯弹性体具有较好加工性和优异耐高温和耐水解性能。三是通过添加一些添加剂来提高聚氨酯弹性体抗氧化和耐水解性,一般抗氧化剂选择受阻酚类抗氧化剂,添加量约为材料的 $1\%(\text{wt})$,此外还可以加如一些碳化二亚胺类化合物、偶氮二甲酰亚胺等可以提高抗耐水解性和热稳定性能。

2.3 生物降解聚氨酯弹性体

利用生物资源的天然结构及特性,生产像木材那样能被微生物分解的聚氨酯弹性体制品,目前日本的一些公司将木粉、蔗糖及废弃的咖啡等天然原料混合于聚合物多元醇中制备聚氨酯弹性体,既能减少多元醇的用量,降低了生产成本,又赋予制品生物分解性,国外已有一定数量商品问世。

2.4 高阻尼聚氨酯弹性体

美国 EAR 特种复合材料公司生产的高性能阻尼聚氨酯弹性体,用途广泛,制成的胶垫、密封件、套环、缓冲件、轴封等具有很好阻尼作用,特别是在各种精密设备、医疗器械及日用品、办公用品和电子计算机中,该材料在恶劣的外部环境中能够长期使用,不仅阻尼性能好、而且机械强度高、回弹率高、尺寸稳定性好、耐多种溶剂及臭氧、紫外线等。尤其是在汽车行业应用广泛,目前已引起国内业界的高度重视。

2.5 液晶聚氨酯弹性体

近年来液晶聚氨酯弹性体研究比较活跃,主要集中在原料的选择、工艺路线的优化和物性改善等方面。液晶聚氨酯是由刚性致介基因和柔性间隔基团连接而成,是一种在熔体状态下具有液晶性能的聚氨酯弹性体,该材料具有良好的机械性、热稳定、高弹性、高延伸性能和良好加工性能。液晶聚氨酯弹性体的合成可以采取一步或两步聚合的方法,加工成型工艺多样,挤出、注射、模塑和涂覆均可。

2.6 改性聚氨酯弹性体

合成材料共混改性成为目前高分子化合物研究与发展重点之一,聚氨酯弹性体可以与 PVC、PV、PE、ABS 等多种合成树脂进行共混改性,以降低生产成本和提高物理性能和加工性能。国外还开发出不同原料的聚氨酯弹性体,如以 1,4-亚苯基二异氰酸酯为原料合成的聚氨酯弹性体,具有突出的动态力学性能,回弹性好,而且具有非常好的屈挠性,目前国外一些公司已经开发出商品化的 1,4-亚苯基二异氰酸酯为原料的聚酯聚醚预聚体,应用和市场前景均十分看好。

2.7 形状记忆聚氨酯弹性体

形状记忆聚氨酯弹性体是一种新型形状记忆材料,形状记忆聚氨酯弹性体具有价格低、易成型加工、应用范围广等优点,且原料来源广、配方可自由调整、性能选择范围宽,能满足不同场合的要求。国外多家公司实现工业化生产,我国南京大学表面和界面化学工程技术研究中心已成功研制出形状记忆温度为 37°C 的体温形状记忆聚氨酯弹性体。该类聚氨酯弹性体在工程、建筑、日常生活及医疗等方面具有巨大的应用潜力。其与普通聚氨酯弹性体一样可以采用浇铸法直接制得制品,也可以采用双螺杆挤出机,先制成颗粒状,再经注射成型等加工方法制成成品。

2.8 其他

2002 年美国亨斯曼公司开发新型的 Avalon TPU 产品,主要用于制鞋业,具有极佳的形态稳定性和弹性回复性能,可以使鞋类制造商生产出更薄更轻的鞋类配件,并可为鞋的上部提供结构支持,满足了鞋类市场的技术要求;2003 年日本爱知工业大学利用原位反应直接制备出反应热塑性聚氨酯弹性体,并将其用于环氧树脂改性,多种

性能明显提高;近期北京理工大学采用特殊结构低聚二元醇、二异氰酸酯和小分子扩链剂,采用熔融预聚法或半预聚法合成新型聚氨酯弹性体,与其他材料粘接性好、弹性高、吸震力强,尤其是低温力学性能优异,预计在医用材料和电线电缆等领域用途广泛;青岛科技大学开发的微孔聚氨酯弹性体是介于弹性体和泡沫材料之间一种新材料,微孔聚氨酯弹性体物理机械性能超过了所有其他密度相同的微孔弹性体,适用于减震材料、制鞋、实芯轮胎等方面;Crompton 公司最近开发的由聚醚三元醇和聚酯三元醇类物质等为原料制备的聚氨酯弹性体,在干燥、侵蚀、滑动耐磨性能都比目前普通聚氨酯弹性体高 5~10 倍,主要用于刹车片、驱动轮胎、轧辊等方面。

3 结束语

聚氨酯弹性体由于其优异性能决定其广泛用途和良好的市场前景,近年来我国引进了多条生产线加之国内二大聚氨酯生产基地建设,我国聚氨酯弹性体步入快速发展阶段,因此国内应加快新型和改性聚氨酯弹性体开发与研究,拓展其应用领域,做到产品精细化、专用化、多品种、多牌号,促进我国聚氨酯弹性体健康快速的发展。

卡博特公司为轮胎和橡胶制品 应用研发新炭黑

为了迎合橡胶产品制造商的应用需要,降低生产和产品成本,卡博特最近推出了一系列新型的、先进的炭黑产品。卡博特已经开发了 SPHERON5000 和 6000 炭黑,以解决与炭黑表面缺陷相关的问题。这两种新炭黑形态特殊,相比标准的 ASTM 炭黑如 N500、N600 或 700 系列,这种形态大大增进了分散速度,方便混炼,有助于改进最终的分散质量,减少由于炭黑分散不充分导致的产品质量问题。另外,卡博特引入 SPHERON“A”炭黑来帮助辨别由于炭黑不纯而造成的报废。SPHERON“A”系列炭黑制造工序独特,使制品在制造过程中仅产生很少量的“杂质”和无机污染物。开发这类产品的基础在于有

一台出色的针对挤出件的炭黑分散评估装置,主要是用于基于 EPDM 的混炼胶的评估。炭黑分散度的区别可以通过比较挤出胶带表面的“缺陷”数量看出。

卡博特为轮胎相关应用开发的新炭黑有:

1. VULCAN 1436 炭黑

(1)VULCAN 1436 炭黑用于卡车轮胎胎面,它改进了卡车轮胎发热和磨损之间的平衡。这是一种聚集体尺寸分布和高结构组合独特的炭黑,它结合了 ASTM N300 系列炭黑低发热的典型特性和 ASTM N200/100 系列炭黑高耐磨的典型特性。它便于添加,并赋予橡胶出色的分散性。模具膨胀和压出收缩相对较低,压出制品外观好。(2)VULCAN 1436 炭黑的低发热性和高耐磨性使它成为一种应用于低滚动阻力的乘用车或卡车轮胎胎面的理想的炭黑。它非常适用于在操纵和驱动轮中都要求降低发热性的卡车轮胎胎面和翻胎。(3)VULCAN 1436 炭黑特别有利于超级单拖车轮胎,它满足了这类轮胎低发热性和严酷状态下的耐磨损要求。实验比较了 VULCAN 1436 炭黑和 ASTM N220、N375 和 N339 炭黑,以相同的量分别将它们添加在 NR 卡车轮胎胎面基本配方中,证明 VULCAN 1436 炭黑具有相对较高的补强性和有相对较低的滞后性的特点。来自于卡车轮胎路测的测试数据表明 VULCAN 1436 炭黑相对于 ASTM 级别的炭黑,改进了胎面耐磨性,滚动阻力和发热性之间的平衡。

2. 用于高性能乘用车轮胎胎面的炭黑

卡博特开发了一系列超高表面积的产品,用于超高性能的轮胎胎面(>V 级)。通常,超高性能胎面使用颗粒超细的炭黑,其表面积比标准的 ASTM N200 和 N100 类型炭黑高的多。卡博特的超高表面积系列产品具有超高的橡胶补强性,并具有超高滞后性,高动态模量和低静态模量独特结合的特性。对于保证高性能乘用车轮胎胎面具备出色的抓地性和良好的操作性至关重要。

3. 用于轮胎硫化用胶囊的炭黑

目前用于轮胎硫化用胶囊混炼的炭黑选择较多。常用的有标准的 ASTM N300 和 N200 系列炭黑。更专业化的、更高成本级别的炭黑,如乙炔炭黑也已投入应用。对于轮胎硫化用胶囊,炭黑的选择会极大地影响炼胶成本。马先生