

HMDI 基聚氨酯弹性体的制备及力学性能研究

魏 欣 刘 波 隋泽华 张 均 姜志国*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 以聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、聚醚多元醇(EP3600)、环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)为主要原料,以 1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂,采用半预聚体法合成了一系列聚氨酯弹性体。研究了多元醇配比、预聚体异氰酸根(NCO)含量、扩链剂用量、异氰酸根指数对聚氨酯弹性体性能的影响。结果表明:数均分子量为 1000 的 PTMG(PTMG1000)与 EP3600 摩尔比为 4:6,预聚体中 NCO 质量分数为 9.5%,BDO 质量分数为 2%,异氰酸根指数为 1.10 时,可操作性最好,制备的聚氨酯弹性体力学性能最佳。

关键词 聚氨酯弹性体,环己基甲烷二异氰酸酯,力学性能

Synthesis and mechanical property of HMDI type polyurethane elastomer

Wei Xin Liu Bo Sui Zehua Zhang Jun Jiang Zhiguo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)

Abstract A series of polyurethane elastomers were synthesized with 4,4'-dicyclohexyl methanediisocyanate (HMDI), polyether polyols and 1,4-butanediol (BDO) as the main raw material by semi-prepolymer method. The influence of molar ratio of PTMG/EP3600, NCO content of prepolymer, BDO dosage and NCO index on the properties of PU were investigated. The results showed that PU had good maneuverability and excellent comprehensive properties when the molar ratio of PTMG(PTMG1000)/EP3600 was 4:6, NCO content of prepolymer was 9.5%, BDO dosage was 2.0% and the isocyanate index was 1.10.

Key words polyurethane elastomer, cyclohexyl methane diisocyanate, mechanical property

聚氨酯弹性体(PUE)具有优异的综合性能,其强度高、弹性好、硬度范围广、成型方便,在机械、建筑、汽车制造、医药及航空航天等领域得到广泛应用^[1-5]。目前,国内关于 PUE 的研究多采用甲苯二异氰酸酯(TDI)^[6]、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)^[7-8]、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)^[9-10]等,而采用 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)进行 PUE 力学性能的研究报道较少。

本研究以聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、聚醚多元醇(EP3600)、HMDI 为主要原料,以 1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂,采用半预聚体法合成了一系列 HMDI 型 PUE,探讨了扩链剂用量、异氰酸根(NCO)指数等因素对 PUE 力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

HMDI,工业级,烟台万华聚氨酯有限公司;

EP3600(官能度为 3,数均分子量为 6000),工业级,山东蓝星东大聚氨酯有限公司;PTMG(数均分子量为 1000,记作 PTMG1000),工业级,美国杜邦公司;BDO,化学纯,天津市福晨化学试剂厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型),郑州长城科学仪器有限公司;平板硫化机(XLB-D400 型),常州市第一塑料设备有限公司;邵氏硬度计(LX-A 型),乐清市艾德堡仪器有限公司;万能材料试验机(XWW-20A 型),承德金建检测设备有限公司。

1.2 A 组分和 B 组分的制备

1.2.1 A 组分的合成

将 PTMG1000、EP3600 加入装有温度计和搅拌装置的三口烧瓶中,在 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、 $(-0.09 \pm 0.005)\text{MPa}$ 条件下脱水 2~3h;测定水的质量分数小于 0.05%时,停止抽真空,冷却至 60℃以下,然后

作者简介:魏欣(1993-),男,硕士,主要从事水性聚氨酯胶粘剂及聚氨酯弹性体研究。

联系人:姜志国(1965-),男,博士,副教授,从事聚氨酯基功能高分子材料研究与应用开发。

加入计量的 HMDI,升温至 $(85\pm 5)^{\circ}\text{C}$,在氮气保护下反应 2~4h,测定剩余 NCO 含量,达到设计值后终止反应,负压脱气直至无气泡,降温密封保存,得到 A 组分。

1.2.2 B 组分的合成

将 EP3600 加入装有温度计和搅拌装置的三口烧瓶中,在 $(110\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、 $(-0.09\pm 0.005)\text{MPa}$ 条件下脱水 2~3h,测定水的质量分数小于 0.05%时降温至室温,然后加入计量的 BDO、催化剂 DBTDL,在氮气保护下搅拌混合均匀,即得到 B 组分。

1.3 样片制备

按配比将 A 组分、B 组分混合均匀,真空脱泡处理 5~10min,倒入预热处理的反应模具中,达到凝胶点时合模, 90°C 加压硫化 1~1.5h,脱模后在 100°C 烘箱中固化 12h 以上,室温放置 1 周后进行 PUE 力学性能测试。

1.4 力学性能测试

拉伸强度、断裂伸长率和 300%定伸应力按 GB/T 528—2009 测定;邵氏硬度按 GB/T 531.1—2008 测定;撕裂强度按 GB/T 529—2008 测定。测试拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度和 300%定伸应力时,分别裁取 3 个样片,取测试平均值。

2 结果与讨论

2.1 A 组分多元醇比对 PUE 力学性能的影响

当预聚体 NCO 质量分数为 6.5%、NCO 指数为 1.10 左右,在不改变其他实验条件的情况下,研究 A 组分多元醇比对 PUE 力学性能的影响见表 1。

表 1 预聚体中不同聚醚多元醇配比的 HMDI 基 PUE 力学性能

项目	$n(\text{PTMG1000}):n(\text{EP3600})$				
	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3
邵氏 A 硬度	42	43	42	40	41
拉伸强度/MPa	2.93	3.38	3.19	2.82	2.61
断裂伸长率/%	650	635	545	475	435
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	13.6	15.6	14.2	12.4	11.8
300%定伸应力/MPa	0.51	0.72	0.63	0.47	0.39

由表 1 可见,随着 PTMG1000 与 EP3600 摩尔比的逐渐增大,PUE 的拉伸强度、撕裂强度、300%定伸应力先增大后减小,断裂伸长率逐渐减小,硬度方面虽然存在波动,但基本变化不大。这是因为 EP3600 是三官能度,而 PTMG1000 是两官能度,随

着 PTMG1000 与 EP3600 摩尔比的逐渐变大,分子间的交联密度也随之下降,造成拉伸强度、断裂伸长率都出现下降的趋势;PTMG1000 的结晶效果明显,有利于力学性能的提高,故在二者一增一减的相互作用下,出现了拉伸强度、撕裂强度的最大值;在硬度方面,由于 NCO 指数不变,故在样品完全固化后,硬度虽然有波动,但几乎变化不大。因此,PTMG1000 与 EP3600 摩尔比为 4:6 时,制备的 PUE 力学性能最好。

2.2 预聚体 NCO 含量对 PUE 力学性能的影响

保持 PTMG1000 与 EP3600 摩尔比为 4:6, NCO 指数为 1.10 左右,以 BDO 为扩链剂,在不改变其他实验因素的前提下,研究 A 组分中 NCO 含量对 PUE 的影响见表 2。

表 2 不同 NCO 含量的 HMDI 基 PUE 力学性能

项目	NCO 质量分数/%				
	5	6.5	8	9.5	11
邵氏 A 硬度	40	43	44	46	52
拉伸强度/MPa	3.29	3.38	3.88	4.85	6.61
断裂伸长率/%	650	635	605	550	435
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	15.3	15.9	16.9	20.1	25.1
300%定伸应力/MPa	0.65	0.74	0.92	1.35	2.13

由表 2 可见,随着预聚体中 NCO 含量不断增加,PUE 的拉伸强度、硬度、撕裂强度和 300%定伸应力逐渐增加,断裂伸长率逐渐减小。这是因为随着预聚体中 NCO 含量的增加,反应过程中氨基甲酸酯基、脲基等密度上升,材料中的硬段含量逐渐增加,在交联点、氢键密度等方面也有明显的增加,非常有利于软硬段间的微相分离,在性能上表现为材料拉伸强度、硬度、撕裂强度和 300%定伸应力的不断增加;同时,硬段的不断增加造成了材料软段含量的相对下降,引起了聚氨酯链段中柔性链段的减少,导致材料的弹性下降、断裂伸长率减小。综合考虑各项性能,选择预聚体中 NCO 质量分数为 9.5%。

2.3 BDO 用量对 PUE 力学性能的影响

保持 PTMG1000 与 EP3600 摩尔比为 4:6、预聚体中 NCO 质量分数为 9.5%、NCO 指数为 1.10 左右,在不改变其他实验因素的前提下,研究 BDO 用量对 PUE 力学性能的影响见表 3。

由表 3 可见,随着 BDO 用量的不断增加,PUE 的硬度、拉伸强度、撕裂强度和 300%定伸应力不断增加,而断裂伸长率逐渐减小。这是因为 BDO 的

相对分子质量相对很小、链段很短,故 BDO 的分子结构相对就比较规整,在反应进程中极易在链段之间形成氢键,随着氢键作用的不断增强,材料的拉伸强度、硬度等性能也随之提高;同时,氢键作用的增强强化了分子间的交联程度,但也限制了软段链段或柔性链段的活动,对材料的弹性不利,导致材料的断裂伸长率下降。综合考虑各项性能,选择 BDO 质量分数为 2.0%。

表3 不同 BDO 用量的 HMDI 基 PUE 力学性能

项目	BDO 质量分数/%				
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
邵氏 A 硬度	38	44	48	53	64
拉伸强度/MPa	2.62	4.85	7.23	8.34	10.31
断裂伸长率/%	625	575	485	435	400
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11.5	19.9	26.5	28.1	34.3
300%定伸应力/MPa	0.39	1.36	2.46	3.01	3.85

2.4 NCO 指数对 PUE 力学性能的影响

保持 PTMG1000 与 EP3600 摩尔比为 4:6、预聚体中 NCO 质量分数为 9.5%、BDO 质量分数为 2%,在不改变其他实验因素的条件下,研究 NCO 指数对 PUE 力学性能的影响见表 4。

表4 不同 NCO 指数的 HMDI 基 PUE 力学性能

项目	NCO 指数				
	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30
邵氏 A 硬度	36	41	48	55	59
拉伸强度/MPa	4.92	6.65	7.21	7.62	8.37
断裂伸长率/%	600	535	500	375	350
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20.4	24.9	25.6	26.2	28.0
300%定伸应力/MPa	1.39	2.14	2.45	2.71	3.05

由表 4 可见,随着 NCO 指数的不断增大,HMDI 基 PUE 的拉伸强度、硬度、撕裂强度和 300%定伸应力不断增加,而断裂伸长率逐渐减小。这是因为随着 NCO 指数的增大,反应过程中材料的硬段含量逐渐增加,氨基甲酸酯基、脲基等基团也更容易生成,氢键作用也更加明显,造成硬段更容易在软段中分离,增加了软硬段间的微相分离程度,所以材料的拉伸强度、硬度等性能也随之增强;而硬段组分添加量的增多,造成了软段组分用量的相对减少,柔性链段的相对缺少影响了材料的弹性效果,导致材料

的断裂伸长率下降。综合考虑各项性能,选择 NCO 指数为 1.10。

3 结论

(1)随着聚醚多元醇 PTMG1000 与 EP3600 摩尔比的逐渐增大,PUE 的拉伸强度和撕裂强度呈先增大后减小的趋势,而断裂伸长率逐渐减小,硬度变化不大。

(2)PUE 的硬度和力学性能随预聚体中 NCO 含量的提高而增强,但是伸长率则表现出相反的规律。综合考虑各项性能,预聚体中 NCO 质量分数以 9.5%为宜。

(3)随着 BDO 用量的不断增加,PUE 力学性能和硬度不断增强,而断裂伸长率逐渐减小,BDO 质量分数为 2%时,PUE 性能最佳。

(4)随着 NCO 指数的不断增大,HMDI 基 PUE 的力学性能和硬度不断增加,而断裂伸长率逐渐减小,其最佳值为 1.10。

参考文献

- [1] 刘益军.聚氨酯树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [2] He Y, Xie D, Zhang X. The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(21): 7339-7352.
- [3] 康平平,宋文生,韩冰冰,等.聚氨酯弹性体在医学领域中的应用[J].化工新型材料,2008,36(6):8-9;24.
- [4] 方润,许乾慰,钟世云.热塑性聚氨酯弹性体在汽车上的应用[J].工程塑料应用,2003,31(12):40-42.
- [5] 杨加栋,张晓灵,杜宝银,等.聚氨酯弹性体在海洋石油管道中的应用[J].聚氨酯工业,2010,25(4):28-31.
- [6] 薛艺,刘亚青,张志毅,等.PTMG/TDI 型聚氨酯弹性体的制备及力学性能研究[J].聚氨酯工业,2013,28(1):29-32.
- [7] 宋文生,张琳,郑英丽,等.MDI 基热塑性聚酯型聚氨酯弹性体性能的研究[J].弹性体,2011,21(2):16-19.
- [8] 张晓远,郭宝磊,李琴,等.MDI 体系聚氨酯弹性体的力学性能研究[J].特种橡胶制品,2012,33(2):36-39.
- [9] 陈由亮,辛浩波,杨锋,等.IPDI 基浇注型聚氨酯弹性体性能的研究[J].聚氨酯工业,2009,24(4):29-32.
- [10] 周海军,陈浩,刘德居,等.IPDI 基聚酯型聚氨酯弹性体性能的研究[J].塑料工业,2012,40(12):84-87.

收稿日期:2017-05-11

修稿日期:2018-04-29