

异氰酸酯对聚氨酯材料性能影响的研究

刘 波 王 鹏 张成彬 李 夏 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 以甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)为主要异氰酸酯选材,配合聚醚多元醇和1,4-丁二醇(BDO)为主要原材料,采用半预聚体法制备了3种异氰酸酯型聚氨酯弹性体,研究了不同异氰酸酯对聚氨酯弹性体性能的影响。结果表明:在力学性能方面,HMDI型聚氨酯弹性体的拉伸强度在3种材料中最高,达到7.04MPa,而IPDI型聚氨酯弹性体的断裂伸长率在3种材料中最高,达到600%;HMDI型聚氨酯弹性体的耐水性能和耐热性能也在3种材料中最优。

关键词 异氰酸酯,力学性能,耐水性能,耐热性能

Study on the effect of isocyanate on property of polyurethane

Liu Bo Wang Peng Zhang Chengbin Li Xia Zhang Jun Jiang Zhiguo

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

Abstract By semi prepolymer method, a series of polyurethane were synthesized with different isocyanate (TDI, IPDI, HMDI), polyether polyol and BDO. The effect of isocyanate on properties of polyurethane was studied. The results showed that the tensile strength of HMDI type was 7.04MPa that was higher than other and the elongation at break of IPDI type was 600% that was highest in mechanical properties. In performance of water resistance and heat resistance, the best was HMDI type, followed by IPDI type and TDI type.

Key words isocyanate, mechanical property, water resistance, heat resistance

聚氨酯材料,是使用较为广泛的材料之一,以其独特的性能活跃在建筑、装饰和船舶等领域^[1]。聚氨酯材料中有软硬段,以柔顺性较好、多元醇占优的主链为软段,以异氰酸酯、扩链剂等组成的内聚能较大的主链为硬段,由于软硬段热力学上的不相容性导致了聚氨酯材料独特的微相分离结构。可以说,微相分离结构决定了聚氨酯材料的性能^[2-3]。

异氰酸酯是合成聚氨酯材料不可或缺的主要原材料之一,并且在硬段组成中占较大比重,因此异氰酸酯对聚氨酯的微相分离结构有重要影响^[4-5],决定聚氨酯材料的性能。故将异氰酸酯作为研究内容已成为聚氨酯发展过程中非常重要的一个研究方向^[6-7]。

本研究在众多的异氰酸酯种类中,选取甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)作为异氰酸酯选材,配合聚醚多元醇 EP3600、PTMG1000,以1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂制备聚氨酯弹性体,从不同性能角度分析异氰酸酯对聚氨酯材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

TDI、HMDI,均为工业级,烟台万华聚氨酯有限公司;IPDI(工业级),德国拜耳公司;PTMG1000、EP3600,均为工业级,山东蓝星东大化工有限责任公司;BDO(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL,化学纯),天津市光复精细化工研究所。

电子天平(AL204型),梅特勒-托利多称重设备系统有限公司;精密增力电动搅拌器(JJ-1型),江苏金坛荣华仪器有限公司;平板硫化机(XLB-D400×400型),常州市第一塑料设备有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9070A型),上海一恒科学仪器有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-III型),郑州长城科工贸有限公司;数显式电热套(MHA-1000型),北京科伟永兴仪器有限公司;材料万能试验机(XWW-20A型),承德金建检测设备有限公司;邵氏

作者简介:刘波(1992-),男,硕士,主要从事聚氨酯材料研究。

联系人:姜志国(1965-),男,工学博士、硕士生导师,长期从事特种功能性聚氨酯材料研发、改性以及特种极限应用研究。

硬度计(LX-A 型),上海川陆量具有限公司;接触角测量仪(OCA20 型),DATAPHGSICS 胶体化学公司;热失重分析仪(TG209C 型),德国 NETZSCH 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 预聚体的合成

将聚醚多元醇 PTMG1000、EP3600 加入到装有温度计、搅拌器、以及装配有抽真空设备的三口烧瓶中,调整温度至 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$,在 (-0.09 ± 0.005) MPa 真空条件下搅拌抽真空处理 2~3h;在氮气保护下降温至 60°C 以下,将称量好的不同的异氰酸酯,分别采用数显式电热套(MHA-1000 型,北京科伟永兴仪器有限公司)升温至 $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$,反应 2~4h,通过二正丁胺-盐酸滴定测定反应中剩余异氰酸酯基的含量,直至反应终点,即制得不同异氰酸酯的预聚体。

1.2.2 固化剂的合成

将聚醚多元醇 EP3600 加入到装有温度计、搅拌器及装配有抽真空设备的三口烧瓶中,调整温度至 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$,在 (-0.09 ± 0.005) MPa 真空条件下搅拌抽真空处理 2~3h;在氮气保护下降温处理,将称量好的扩链固化剂 BDO、催化剂 DBTDL 加入到实验容器中,采用精密增力电动搅拌器(JJ-1 型,江苏金坛荣华仪器有限公司)搅拌混合至均匀,即制得固化剂。

1.2.3 聚氨酯弹性体的制备

将制得的异氰酸酯预聚体与固化剂按照一定的配合比加入到反应容器内,采用精密增力电动搅拌器(JJ-1 型,江苏金坛荣华仪器有限公司)进行搅拌,并抽真空脱泡处理后,将其倒入已经过 $85 \sim 90^\circ\text{C}$ 预热的反应模具中,采用平板硫化机(XLB-D400 $\times$ 400 型,常州市第一塑料设备有限公司)经过 8MPa 加压硫化 0.5~1.5h,即可取出样片,采用电热鼓风干燥箱(DHG-9070A 型,上海一恒科学仪器有限公司) 85°C 条件下固化 12h 以上,根据采用不同异氰酸酯预聚体制得的聚氨酯弹性体,分别记为 HMDI 型聚氨酯弹性体、IPDI 型聚氨酯弹性体和 TDI 型聚氨酯弹性体。

1.3 样品的测试

按照 HG/T 2409—1992,采用二正丁胺、盐酸滴定对预聚体 NCO 的含量进行测试。按照 GB/T 528—2009,采用材料万能试验机(XWW-20A 型,承德金建检测设备有限公司)对样品进行拉伸强度与断裂伸长率测试。按照 GB/T 531—2009,采用邵氏硬度计(LX-A 型,上海川陆量具有限公司)对样

品进行邵氏硬度测试。采用接触角测量仪(OCA20 型,DATAPHGSICS 胶体化学公司)对样品的接触角进行测试。采用热失重分析仪(TG209C 型,德国 NETZSCH 公司)对样品进行 TG 测试,空气气氛,测试温度为 $30 \sim 700^\circ\text{C}$,样品质量为 3~5mg,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

样品的吸水率测试:测试温度为室温,样品质量为 1~2g,计算公式见式(1)。

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为样品的初始质量,g; m_2 为一段时间后样品的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的力学性能见表 1。从表 1 可知,3 种不同的异氰酸酯制得的聚氨酯弹性体具有一定的差异,HMDI 型聚氨酯弹性体在硬度、拉伸强度方面性能最突出,分别为 48、7.04MPa;其次是 IPDI 型聚氨酯弹性体,最后是 TDI 型聚氨酯弹性体;而材料的断裂伸长率,IPDI 型聚氨酯弹性体最佳,达到 600%,其次是 HMDI 型聚氨酯弹性体,最后是 TDI 型聚氨酯弹性体。分析原因,HMDI 单体分子结构非常规整,含有 2 个六元环处于对称位置,非常利于结晶,且六元环结构提高了分子链的刚性,使 HMDI 型聚氨酯弹性体具有最高的硬度和拉伸强度;而 IPDI 单体不仅对称性差,而且 2 个异氰酸酯基团位置不同造成反应活性存在差异,使 IPDI 型聚氨酯弹性体不易结晶,导致其力学强度较弱,但较好的柔顺性使材料表现出较好的弹性伸长;而 TDI 单体内含有苯环,且活性较高,故断裂伸长率最小,另外 TDI 型聚氨酯弹性体硬段含量相比最低,故硬度和拉伸强度也最低。

表 1 不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的力学性能

样品类型	邵 A 硬度	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
TDI 型聚氨酯弹性体	36	2.44	415
IPDI 型聚氨酯弹性体	38	3.13	600
HMDI 型聚氨酯弹性体	48	7.04	475

2.2 接触角分析

不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的接触角见表 2。从表 2 可知,TDI 型聚氨酯弹性体的接触角为 106.0° 、IPDI 型聚氨酯弹性体的接触角为 108.5° 、HMDI 型聚氨酯弹性体的接触角为 114.6° ,接触角的大小与材料的表面能息息相关,表面能越小疏水

性越佳^[8],即 TDI 型聚氨酯弹性体、IPDI 型聚氨酯弹性体和 HMDI 型聚氨酯弹性体的疏水性依次升高。分析原因,聚氨酯材料在成型过程中形成了规则排列的微相分离结构,使其具有较为优秀的疏水性能;TDI 中的苯环结构能级高于六元环,故 TDI 型聚氨酯弹性体的疏水性能弱于其他两类;与 IPDI 相比,HMDI 的分子结构稳定性、对称性更高,故结晶性更好,微相分离效果更佳,其疏水性要强于 IPDI 型聚氨酯弹性体。

表 2 不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的接触角

样品类型	TDI 型 聚氨酯弹性体	IPDI 型 聚氨酯弹性体	HMDI 型 聚氨酯弹性体
平均接触角/(°)	106.0	108.5	114.6

2.3 吸水率分析

不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的吸水率曲线见图 1。从图可以看出,随着测试时间的增加,3 种异氰酸酯型聚氨酯弹性体的吸水率均呈逐步升高态势,并最终趋于稳定,且 TDI 型聚氨酯弹性体的吸水率最高,IPDI 型聚氨酯弹性体的吸水率次之,HMDI 型聚氨酯弹性体的吸水率最小为 2.18%,HMDI 型聚氨酯弹性体耐水性能在 3 种样品中最佳。分析原因:材料较低的表面能不利于水分向材料内部扩散,水分被阻碍,延缓在材料表面附近,提高了材料整体的耐水性能。

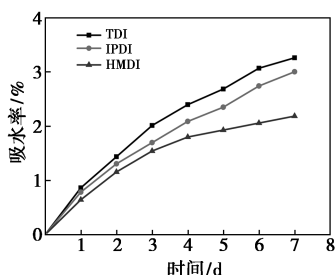


图 1 不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的吸水率曲线图

2.4 热失重分析

聚氨酯材料因受热而出现降解,造成力学等性能下降,故热稳定性对材料具有重要的研究价值^[9]。不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的热失重曲线见图 2。从图可以看出,3 种异氰酸酯型聚氨酯材料的热失重曲线趋势基本相同,以材料失重 5% 的温度为初始分解温度,TDI 型聚氨酯弹性体的初始分解温度为 289.02℃、IPDI 型聚氨酯弹性体的初始分解温度为 296.81℃、HMDI 型聚氨酯弹性体的初始分解温度为 299.18℃,且最大降解速率依次出现在

382.78℃、384.66℃、396.89℃,即 HMDI 型聚氨酯弹性体的耐热性能最佳,其次为 IPDI 型聚氨酯弹性体,TDI 型聚氨酯弹性体的耐热性能最差。

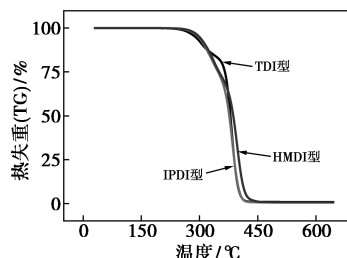


图 2 不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的热失重曲线图

3 结论

采用半预聚体法制得 3 种异氰酸酯型聚氨酯弹性体,研究了不同异氰酸酯对聚氨酯弹性体性能的影响。研究结果表明:(1)HMDI 型聚氨酯弹性体的拉伸强度为 7.04MPa 要高于其他品种,而 IPDI 型聚氨酯弹性体的断裂伸长率最好为 600%;(2)HMDI 型聚氨酯弹性体的耐水疏水性能最好,其次是 IPDI 型聚氨酯弹性体,TDI 型聚氨酯弹性体最差;(3)3 种异氰酸酯型聚氨酯弹性体均有较好的耐热性能,在 250℃ 未出现降解,HMDI 型聚氨酯弹性体的耐热性能最佳,其次是 IPDI 型聚氨酯弹性体,TDI 型聚氨酯弹性体最差。

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,2012,12-89.
- [2] 赵孝彬,杜磊,张小平.聚氨酯的结构与微相分离[J].聚氨酯工业,2001,16(1):4-8.
- [3] 周成飞.聚氨酯微相分离研究及其主要进展[J].化工时刊,2012,26(12):20-26.
- [4] 何勇.异氰酸酯单体的结构对聚氨酯的制备和微相分离形态的影响[D].广州:华南理工大学,2013.
- [5] 唐燕飞.不同二异氰酸酯的反应性研究[D].合肥:安徽建筑大学,2013.
- [6] 钟立.异氰酸酯的合成与应用[J].化工进展,2000(4):50-52,3.
- [7] 吴敏华,吴永刚.异氰酸酯的合成研究进展[J].世界农药,2010,32(3):29-35.
- [8] 张世举,程延海,邢方方,等.接触角与表面自由能的研究现状与展望[J].煤矿机械,2011,32(10):8-10.
- [9] 张志毅,牛慧军,崔言云.不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的耐热老化性能与动态力学性能研究[J].绝缘材料,2012,45(2):41-43.

收稿日期:2017-05-15

修稿日期:2018-07-20