

高性能硬聚氨酯弹性体的制备

方治齐

(合肥工业大学化工学院 230009)

摘要 聚氨酯复合扩链方法有利于稳定工艺和性能。添加少量高级脂肪醇可显著提高聚氨酯弹性体的硬度、强度和伸长率。高级脂肪醇在聚氨酯扩链固化过程中起着分子润滑作用,从而提高了硬段区的结晶度,同时降低了软段区的玻璃化温度。

关键词 聚氨酯弹性体,微相分离,结晶度

对于 PU 微观结构与性能关系的研究已有许多报道^[1-3],研究主要集中在软硬段微相分离性质上。Seefrid^[1]等指出,对于嵌段 PU 来说,随着硬段含量的增多,硬段间相互作用增强,硬段微区尺寸增大,导致由韧性弹性体转变成较脆的高模量塑性聚合物。Leung^[2]的实验也表明,硬段微区增大,弹性模量、拉伸强度随之增大,但扯断伸长率降低。因此,仅通过增加硬段含量来制备高硬度、高强度和高韧性的硬弹性体就会受到限制。本研究试图采用提高 PU 分子间的自润滑作用来降低软硬段的运动阻力,促进微相分离,提高硬段微区的结晶度,同时降低软段相区的玻璃化温度,以获得优良的综合性能。

1 原理

提高 PU 硬度和强度的最主要因素无疑是增加硬段含量及硬段微区的结晶度,但这在操作上受到一定限制。要使 PU 在高硬度下成为弹性体而不是塑料,软段必须有一定长度(通常 $M_w > 2000$),这样才有利于软硬段的微相分离。在此前提下,要增加硬段含量,只能靠增加配方中异氰酸酯和扩链剂的配比来达到。但增加预聚体中游离异氰酸根含量,同时增加扩链剂用量,会使扩链反应速度加快。这带来两个方面的问题:一是固化速度加快,不利于注模操作;二是反应热集中,体系近乎绝热,温度猛烈上升,加剧缩二脲等支化副反应,增加交联密度,影响主链反应和微相分离,造成强度,尤其是韧性下降。所以,增加硬段含量的办法在操作和产品性能上都会受到限制。我们采用复合扩链剂,运用二步

扩链法,较好地解决了高硬段含量的可操作性,同时采用微相分离促进剂,改善微相分离,提高了硬段微区的结晶度,同时降低了软段相区的玻璃化温度,从而获得高性能硬弹性体。

1.1 复合扩链作用特点

(1)采用两种不同结构和功能的扩链剂,其中 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)可直接为硬段提供刚性结构,而柔性的 1,4-丁二醇(BD)有利于硬段相互交错聚集。两种扩链剂协同延长硬链段,有利于硬段微区结晶。

(2)扩链反应分两步进行,第一步与 BD 反应得粘稠液,第二步与 MOCA 反应固化,这样不仅缓和了扩链反应,便于注模操作,而且避免了反应热集中,减少副反应。

1.2 微相分离改性剂的特性与作用

嵌段聚氨酯扩链固化时,因氢键作用硬段发生有序化堆集或结晶,但因软段缠结,硬段有序化受阻,又由于固化速度快,来不及相分离而离其热力学平衡态甚远。加入少量高级脂肪醇,通过反应使其连接在部分预聚体上。由于聚氨酯软硬链段的不相容性,高级脂肪醇的烃链分布在软硬段相畴界面区,但又不会被析析出来。柔顺的烃链在软硬链段间起隔离作用,减少链段运动的摩擦,加速松弛,使固化时相畴形态更接近热力学平衡态,包括软段区建立起软分子链的平衡构象和硬段区接近其规整性所容许的平衡结晶度。这样,在提高硬段微区结晶度同时降低了软段区的玻璃化温度,即在获得高硬度和高强度的同时又使产品保持了较高伸长率(韧性)。

2 实验

2.1 原材料

聚己二酸乙二醇酯, $M_v = 2000$, 烟台合成革厂产品; 2, 4'-2, 6'-80' 20混合甲苯二异氰酸酯 (TDI 80), 美国产品; BD, 上海吴淞化工厂产品; MOCA, 苏州前进化工厂产品; 十八醇、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和辛酸亚锡均为市售产品

2.2 试样制备

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的反应器中加入聚己二酸乙二醇酯、TDI 80 和少量辛酸亚锡, 于 70-75°C 下反应 40min 后加入 BD 和十八醇, 继续反应 20min 再加入 MOCA 的 DBP 溶液, 搅拌 10s 倒入模具, 置于 100°C 烘箱内熟化 3h

2.3 测试

硬度用邵尔 D 型硬度计测定; 拉伸强度和扯断伸长率用拉伸试验机测定, 拉伸速率为 25cm·min⁻¹。玻璃化转变温度用 Perkin Elmer 型量热仪进行差示扫描量热法 (DSC) 测定。结晶度用广角 X 射线衍射法 (WAXD) 测定

3 结果与讨论

(1) 硬弹性体配方和性能的关系如表 1 所示。由表 1 可看出, 添加少量十八醇可显著提高样品的物理机械性能, 而且在增硬、增强的同时也使韧性 (扯断伸长率) 有所增加

表 1 硬弹性体配方和性能

项 目	样品编号					
	1	2	3	4	5	6
硬段含量, %	44	44	44	54	54	54
十八醇含量, %	0	0.4	0.8	0	0.4	0.8
邵尔 D 型硬度, 度	54	60	65	64	72	79
拉伸强度, MPa	29	38	48	30	45	56
扯断伸长率, %	280	400	450	250	380	410

(2) 采用 DSC 测定样品低温区的玻璃化转变温度, 结果见表 2。由表 2 可见, 配方中添加少量十八醇可使低温区玻璃化转变温度 (橡胶相 T_{gs}) 明显下降, 同时使玻璃化转变温度范围 ΔT_{gs} 变窄, 这说明微相分离得到改善, 软段相区混溶的硬段减少, 软硬相区间相界面变薄

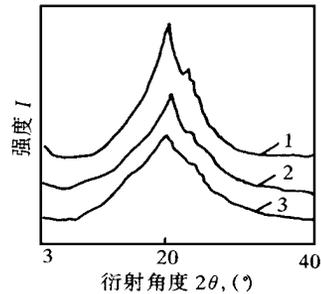
(3) 样品的 WAXD 曲线如附图所示。

表 2 DSC 分析结果

项 目	序号		
	1	2	3
十八醇含量, %	0.0	0.5	1.0
T_{gs} , °C	-65	-73	-77
T_{gb} , °C	-70	-77	-79
T_{ge} , °C	-60	-71	-75
ΔT_{gs} , °C	10	6	4

注: T_{gb} , T_{ge} 分别是玻璃化转变温度的起始和终止温度

20°C 时出现聚氨酯硬段结晶峰^[4], 对峰的强度比较发现, 添加少量十八醇, 使弹性体硬段微区的结晶度明显提高。



附图 PU 的 WAXD 曲线
十八醇含量, %: 1-0.0; 2-0.4; 3-0.8

4 结论

(1) 采用复合扩链剂和二步扩链工艺合成硬 PU, 缓和了反应放热, 延长了固化时间, 有利于稳定操作和性能;

(2) 采用十八醇改善微相分离, 能提高硬段微区结晶度并降低软段相区玻璃化转变温度, 起到增硬、增强、增韧的综合效果。

参考文献

- Seefried C G *et al.* Thermoplastic urethane elastomers (II) Effects of variations in hard-segment concentration. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975; 19(9): 2503
- Leung L M *et al.* DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers. *Macromolecules*, 1986; 19(3): 706
- Armistead J P *et al.* Morphology of water-blown flexible polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988; 35: 601
- Chang A L *et al.* Morphological study of the structure developed during the polymerization of a series of segmented Polyurethanes. *Polym.*, 1982; 23: 1060

收稿日期 1996-04-08