橡胶配合加工技术讲座
第 10 讲　聚氨酯橡胶(PU)

郝立新
(青岛化工学院　266042)

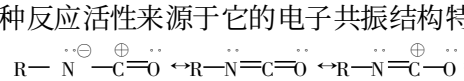
凡大分子主链中含有氨基甲酸酯基(—NHCOO—)的聚合物,统称为聚氨酯,聚氨酯是由聚多元醇和多异氰酸酯进行加成聚合反应的产物。按照原料和制造条件的不同可以得到具有多种使用性能的材料,其中显示橡胶高弹性的聚氨酯称为聚氨酯橡胶(PU)。

由于聚氨酯大分子中含有许多强极性基团,使 PU 具有特殊的使用价值,与其它橡胶相比,其最突出的性能是高耐磨性,故它又有耐磨橡胶之称。按照加工方法的不同,PU 可分为浇注型聚氨酯橡胶(CPU)、热塑性聚氨酯橡胶(TPU)和混炼型聚氨酯橡胶(MPU)三大类,而在 CPU 中又派生出具有泡孔结构的橡胶,称之为微孔 PU。

PU 在我国的发展历史较短,目前尚处于发展之中,其产品的品种、数量及应用范围都很有限,许多人对这种材料还相当陌生,因此,系统地介绍 PU 的合成、结构与性能、加工及应用,对加快这类橡胶开发应用的步伐,具有十分重要的意义。

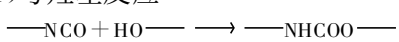
1　PU 的化学原理

制备聚氨酯都离不开异氰酸酯,聚氨酯大分子的生成及聚氨酯大分子之间的交联,都与异氰酸酯基(—NCO)和活泼氢的反应有关。这种反应活性来源于它的电子共振结构特征:



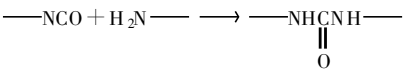
在这种共振结构中,氮原子与氧原子的电子云密度比较大,电负性很强,构成亲核中心,而碳原子上的电子云密度却很小,有很强的正电性,构成亲电子中心。异氰酸酯与活泼氢化合物的反应就是由于活泼氢化合物中的亲核中心袭击异氰酸酯中的碳原子引起的。在聚氨酯化学中所涉及的—NCO 与活泼氢化合物的反应有以下几种:

(1)与羟基反应



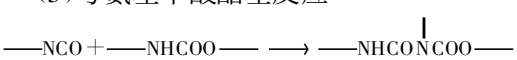
氨基甲酸酯基

(2)与伯胺反应



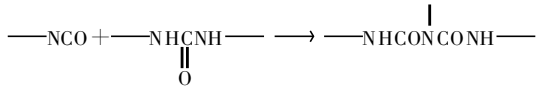
脲基

(3)与氨基甲酸酯基反应



脲基甲酸酯基

(4)与脲反应

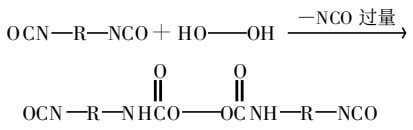


缩二脲基

(5)与水反应

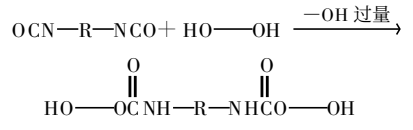
所有聚氨酯材料的制备,都包含以下两个基本反应:

(1)聚多元醇与异氰酸酯反应生成聚氨基甲酸酯大分子



端基为—NCO 的聚氨基甲酸酯大分子

或



端基为羟基的聚氨基甲酸酯大分子

作者简介　郝立新,男,55 岁。副教授。1981 年华南工学院(现华南理工大学)高分子材料专业硕士研究生毕业。长期从事教学和科研工作。曾承担"液体反应注射成型技术及聚氨酯轮胎的研究"国家"八五"重点攻关项目,并发表论文数篇。与它人合作申请实用新型专利一项。

作为橡胶使用的聚氨基甲酸酯大分子，一般是使用相对分子质量较大(800～3 000)的聚合二元醇和二官能度异氰酸酯聚合反应生成。常用的聚合多元醇有聚酯多元醇(如聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯等)，聚醚多元醇(如聚氧化丙烯醚二醇、聚四氢呋喃醚二醇、四氢呋喃与环氧丙烷或环氧乙烷共聚醚二醇等)及聚丁二烯二醇等。常用的多异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯(TDI)、4，4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1，5-萘二异氰酸酯(NDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等。

(2)聚氨基甲酸酯大分子与低分子二元醇或低分子二元胺进行扩链反应

仅仅由聚合二元醇和二异氰酸酯进行反应生成的聚氨基甲酸酯分子，其相对分子质量都较小(1.5 万～2.0 万)，且聚集态是液态，它除作为粘合剂使用外，还必须通过进一步与低分子二元醇或二元胺反应，增加分子链的长度即提高相对分子质量才能成为有力学强度的橡胶材料。参加扩链反应的低分子二元醇或二元胺称为扩链剂，常用的扩链剂有 1，4-丁二醇、乙二醇、己二醇、对苯二酚二羟乙基醚、3，3′-二氯-4，4′-二苯基甲烷二胺(MOCA)、间苯二胺和异丙苯二胺混合物(Cyatur 7)、3，5-二甲硫基-2，4(或 2，6)-甲苯二胺(DADMT)等。当用二元醇扩链时生成氨基甲酸酯联接键：

$$OCN—NCO + HO—R—OH + OCN—NCO \longrightarrow OCN—NHCO—R—OCHN—NCO$$

当用二元胺扩链时，生成脲联接键：

$$OCN—NCO + H_2N—R—NH_2 + OCN—NCO \longrightarrow OCN—NHCNH—R—NHCNH—NCO$$

在上述两个基本反应中，通过改变—NCO/—OH 摩尔比或改变反应条件，就会制备出可以采用不同加工方法成型并具有不同性能的 PU。能以液体浇注方式成型的称为 CPU；能以热塑性塑料加工方式成型的称为 TPU，能利用普通橡胶机械加工成型的称为 MPU。

2 PU 的加工方法

2.1 CPU 的制备成型

在 PU 中，以 CPU 的产量最大，这不仅是因为这种橡胶与其它两种橡胶相比，在综合性能上占有优势，而且其性能的可变范围大，适于多种制品应用。另外在加工上，它是以液体原料浇注或注射到制品模具中经现场反应而成固态橡胶，无论产品形状多么复杂、体积多么大，都能很方便地实施加工，尤其是随着反应注射成型(RIM)技术的出现，生产效率得到大幅度提高。

CPU 的制备成型工艺有一步法、预聚物法和半预聚物法 3 种。

(1)一步法

所谓一步法制备成型是将聚合多元醇、二异氰酸酯、扩链剂、催化剂等同时混合后注入模具中一步制成橡胶的方法。此法生产效率高、节省能量、成本低，但反应控制比较困难，所得橡胶的力学性能不佳，故常用于制造低硬度、低模量的制品如印刷胶辊、小型工业实芯轮胎、压力传动轮等。一步法的工艺流程如图 1 所示。

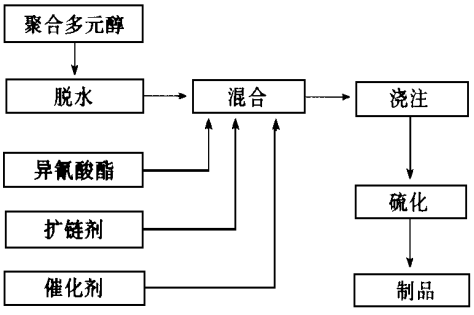


图 1 一步法工艺流程

目前，我国印刷工业采用的胶辊多是用一步法制备的。配方特征：聚合多元醇 100；TDI(2，4 取代和 2，6 取代的异构比为 65/35 或 80/20) 7.0～9.0。硫化胶性能：邵尔 A 型硬度 10～45 度；拉伸强度 2～10 MPa；扯断伸长率 500%～700%。

(2)预聚物法

预聚物法是首先将聚合多元醇与二异氰酸酯进行反应生成端异氰酸酯基的聚氨酯预聚物，再将预聚物与扩链剂反应生成橡胶的方法。采用预聚物法制备 CPU，反应分步进行，放热低，易于控制，制得的橡胶因分子链排列比较规整而具有良好的力学性能，故至今大多数 CPU 都采用此法制备。国外许多生产厂家把聚酯或聚醚型聚氨酯的系列预聚物作为商品销售，用户使用这些预聚物可以很方便地制备能满足各

种不同使用要求的制品。

预聚物法的工艺流程如图 2 所示。

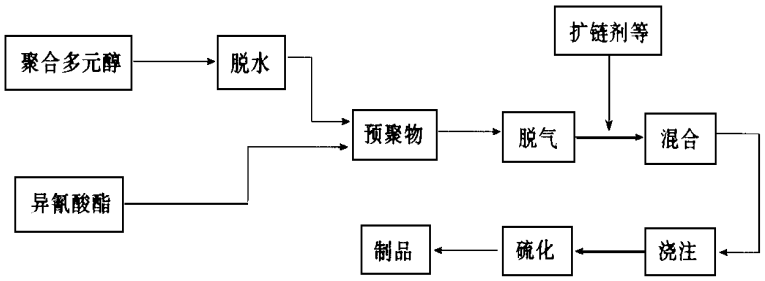


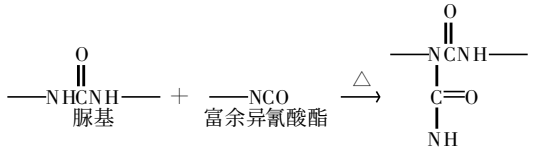
图 **2**　预聚物法工艺流程

无论何种聚合多元醇,在与异氰酸酯反应之前,都必须作脱水处理。水会与异氰酸酯反应,不仅消耗异氰酸酯还会放出二氧化碳,导致橡胶产生气孔,从而降低制品使用性能。脱水后的多元醇中水的质量分数应不大于 0.5×10^{-3}。对于间歇法生产预聚物来说,脱水和预聚物的制备可在同一反应容器中进行。脱水时,将聚合多元醇加热到 100 ~ 120 ℃,抽真空使体系余压保持在 7 999.2 Pa 以下,脱水时间取决于聚合多元醇数量、含水量及反应容器的几何形状,一般为 2 ~ 3 h。对于大规模工业生产来说,可采用薄膜蒸发器或喷雾干燥法脱水。

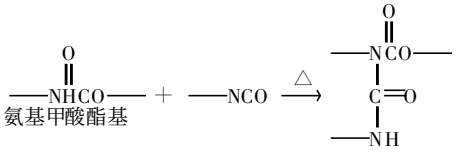
预聚物制备有间歇法和连续法两种。间歇法制备预聚物只需一个三口烧瓶或一个聚合反应釜即可。聚合多元醇脱水后降温至 40 ~ 60 ℃,在激烈搅拌下加入精确计量的异氰酸酯(固体 MDI 应先加热熔化),再逐步升温至(80±2)℃并反应 1.5 ~ 3 h,即得到端异氰酸酯基预聚物,将其在室温下放置 24 h 后,测定游离异氰酸酯基含量。

预聚物扩链时,应首先在 100 ~ 105 ℃下对预聚物进行真空脱气处理,以防止气泡进入后续反应中。预聚物和扩链剂混合时应在一定温度条件下进行,以达到均匀混合和利于跑气。以低分子二元醇作扩链剂时,混合温度可取 60 ~ 70 ℃;以 MOCA 作扩链剂时,应首先将 MOCA 加热至 120 ℃使之熔化,再在 80 ~ 100 ℃下与预聚物混合,并迅速注入模具中。

实际上扩链剂从加入到预聚物中的一瞬间就已开始与预聚物发生扩链反应,与此同时也会发生大分子之间的交联反应,只有经过适度化学交联后,浇注料才能形成有使用价值的固体橡胶。CPU 的一个显著特点是不需要另加硫化剂,而只靠富余的异氰酸酯就可使大分子之间产生化学交联,其交联机理是:富余的异氰酸酯在加热条件下能与聚氨酯大分子中的脲基、氨基甲酸酯基等发生反应,生成缩二脲基交联或脲基甲酸酯基交联:



缩二脲基交联

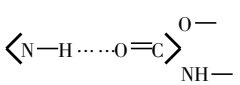


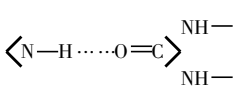
脲基甲酸酯基交联

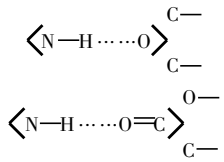
有时为了进一步改善某项性能,也可以再使用三官能度的化合物如丙三醇、三羟甲基丙烷等。通过这些三官能度化合物的—OH 与聚氨酯大分子末端的—NCO 反应可提高交联度。这些三官能度化合物是真正意义上的 CPU 交联剂。

上述交联过程是在浇注料的硫化阶段中完成的。硫化通常分两步实施,首先是在模具中于一定压力和 100 ~ 120 ℃温度下进行定型硫化,然后是在脱模后于 60 ~ 80 ℃(或室温)温度下进行后熟化,前者约需 0.5 ~ 2 h,后者约需 16 ~ 24 h(或 6 ~ 7 天)。

还应指出的是,在 CPU 中,除了上述化学交联以外,还存在许多以氢键为主的物理交联,据研究可能有以下 4 种氢键:







大量研究表明，在 CPU 中物理交联的作用比化学交联更重要。

预聚物法制备 CPU 举例：预聚物制备：聚己二酸乙二醇酯（M_w＝1 000） 100；TDI（2，4 取代和 2，6 取代的异构比为 80/20） 34.6。预聚物的—NCO 质量分数为 0.062。反应条件为 80 ℃× 3 h。浇注胶制备：预聚物 100；MOCA 18.7。混合温度为 80 ℃；硫化条件为 110 ℃× 16 h。硫化胶性能：拉伸强度 51.1 MPa；100％定伸应力 11.2 MPa；扯断伸长率 525％；邵尔 A 型硬度 56 度。

（3）半预聚物法

半预聚物法是介于预聚物法和一步法之间的制备方法，其与预聚物法的区别是将参加预聚反应的一部分聚合多元醇留待扩链时与扩链剂、催化剂等以混合物的形式添加到预聚物中，而预聚物只是以少量聚合多元醇与过量异氰酸酯先反应生成。半预聚物的游离—NCO 质量分数较高，一般为 0.12～0.15，只有在添加另一部分多元醇后才能降到预聚物法所要求的水平。半预聚物法的工艺流程如图 3 所示。

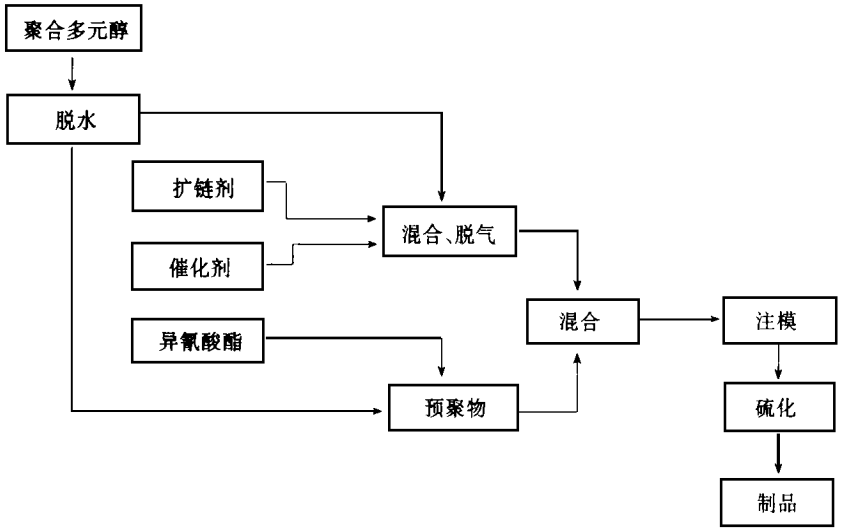


图 3 半预聚物法工艺流程

从图 3 工艺流程看到，半预聚物法是把反应体系分成了两大组分：预聚物为一组分，聚合多元醇、扩链剂、催化剂等的混合物为另一组分。两组分不仅粘度相近而且混合质量也相近，这不仅提高了混合和反应的均匀性，而且也改善了橡胶的某些性能。半预聚物法尤其适于 RIM 工艺使用。半预聚物法制备 CPU 的工艺条件基本上与预聚物法制备 CPU 一致，唯一不同之处是需要把聚合多元醇、扩链剂及催化剂的混合物事先进行脱气处理。

CPU 的制备是以液料注入模具经硫化而得最终制品的，浇注方法有以下几种：

（1）手工浇注

手工浇注适于生产批量小、品种多的零星制品。手工浇注时，浇注料可现配现用。当采用压缩模制法时，液料充满模腔后，不能立即合模升压，必须停留一段时间，使胶料适当凝胶化，停留时间的最后时刻称为“凝胶点”，物料达到凝胶点的特征是表面变硬，无粘性但可发生塑性变形。在凝胶点前加压，物料流动性大，外溢较多，难以保持模具内部压力，气泡难以逸出；在凝胶点后加压，因物料发生交联，弹性大易造成表面破裂，影响制品质量。凝胶点的长短与扩链剂的类型及催化剂用量有关，常用的催化剂是二月桂酸二丁基锡。

（2）机械浇注

具有浇注功能的机械称为浇注机。该机配备自动计量泵和混合器，浇注时液料经过混合器的浇口直接注入模具中，也可将液料先排放到适当的容器中，然后再用手工浇注到远离浇注机的模具中。现以美国 AMPIAN 公司的Ⅳ型浇注机为例，说明其工艺流程（见图 4）。

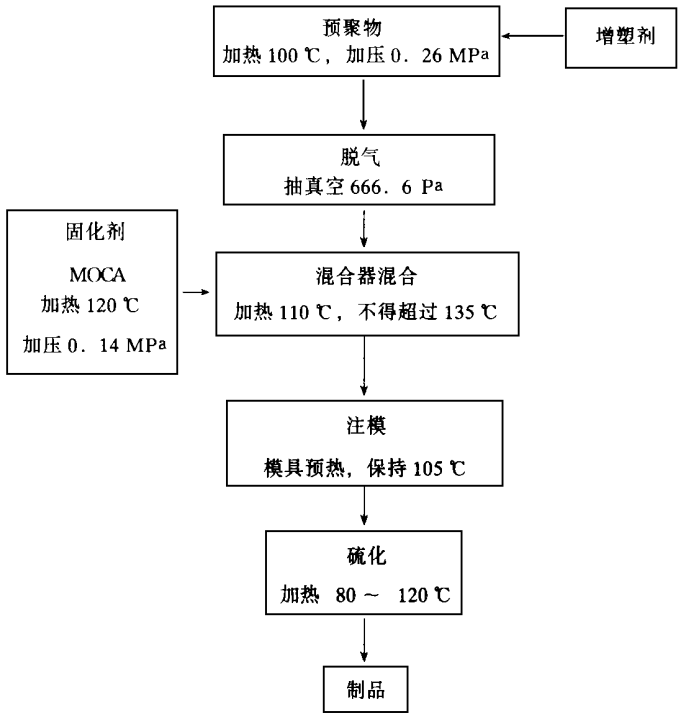


图 4　Ⅳ型浇注机工艺流程

该机的工艺过程是把预聚物脱气后再与经活塞泵严格计量的扩链剂 MOCA 同时输送到混合器中混合均匀，混合器的转子转速为 2 850 $r \cdot min^{-1}$，可连续或间断运转，并可使混合和注射动作同时进行，该机的浇注量达 6.5 $kg \cdot min^{-1}$，液料由混合器注入密闭模具中经硫化即得制品。

对于一些形状复杂或不允许胶中夹有气泡的制品，可将模具置于真空室中，边抽真空边浇注，这种方法称为真空浇注。也可将模具置于离心机上，使模具随离心机转动，浇注时液料在离心力的作用下沉积于模腔中，这种方法称为离心浇注，离心浇注适于制备薄片状或带增强材料的制品。

(3)RIM 工艺

RIM 工艺最初是用于生产各种软质、半硬质和硬质聚氨酯泡沫塑料，这种 RIM 机的混合头是采用高压液流碰撞原理实现两组分的均匀混合。后来为适用微孔 PU 的生产(例如生产聚氨酯鞋)，混合头改成借助高速旋转的螺杆(转速为 18 000 $r \cdot min^{-1}$)实施混合，目前这种结构的 RIM 机已开始用于普通 CPU 的生产。这种 RIM 机由贮料系统、计量系统和混合头 3 个结构单元构成。贮料系统由带有搅拌器和外加热套的圆罐构成；计量系统由能精确计量的齿轮泵或柱塞泵构成；混合头装有可随时更换的螺杆，螺杆既能高速旋转也能前后移动将物料注入模具中。RIM 机的结构如图 5 所示。A 组分液料和 B 组分液料经计量泵精确计量输入混合头中，经螺杆混合后迅速注入模具中。与普通浇注机浇注相比，RIM 工艺具有自动化程度高、节能和生产效率高等优点，又因采用半预聚物法原理，产品质量也高。

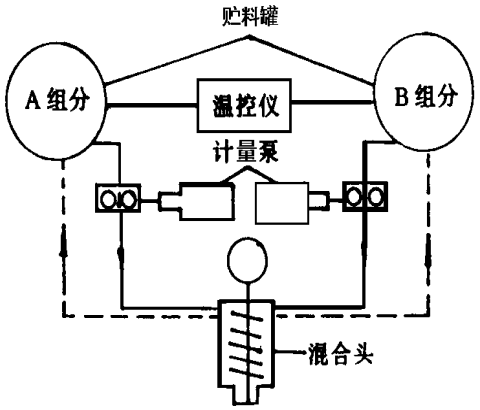


图 5　RIM 机结构示意

(未完待续)