

MDI-50 型聚氨酯弹性体材料合成及性能研究

Study on Synthesis and Properties of MDI-50
Type Polyurethane Elastomer

李万捷, 林殷雷

(太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024)

LI Wan-jie, LIN Yin-lei

(Chemistry and Chemical Engineering College, Taiyuan
University of Technology, Taiyuan 030024, China)

摘要: 利用 MDI-50、聚醚多元醇和 3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA)扩链剂制备了 MDI-50 型聚氨酯弹性体,研究了游离异氰酸酯基质量含量、聚醚多元醇相对分子质量对 MDI-50 聚氨酯弹性体力学性能的影响,采用示差扫描量热分析(DSC)、热重分析(TG)、红外光谱(FTIR)及力学性能等测试方法对 MDI-50 型聚氨酯弹性体的结构及性能进行了表征和分析,并与 TDI-80 型聚氨酯弹性体相比较。结果表明:MDI-50 型聚氨酯弹性体的综合性能明显优于 TDI-80 型。MDI-50 型弹性体的硬度、撕裂强度和抗拉强度都随预聚体游离-NCO 质量含量的提高而增大,随聚醚多元醇软链段相对分子质量增大而减小,而断裂伸长率相反。

关键词: MDI-50; 聚氨酯弹性体; 聚醚多元醇

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)02-0055-03

Abstract: MDI-50, polyol and 3,3'-dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethane (MOCA) chain extender were used to prepare MDI-50 type polyurethane elastomer. The effects of the mass fraction of free -NCO in prepolymer and molecular weight of polyol on mechanical properties of the elastomer were studied. The structure and performance were analyzed by means of differential scanning calorimeter (DSC), Thermo gravimetric analysis (TG), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and mechanical properties test. And it was compared with TDI-80 type polyurethane elastomer. The results showed that the comprehensive properties of MDI-50 type polyurethane elastomer were better than TDI-80 type polyurethane elastomer. The hardness, tearing strength and tensile intensity of MDI-50 type polyurethane elastomer increased with the increase of the mass content of free -NCO in prepolymer. When the molecular weight of polyol increased, the elongation at break of the elastomer increased.

Key words: MDI-50; polyurethane elastomer; polyol

聚氨酯弹性体是一种性能范围较宽,兼具塑料和橡胶特性的高分子材料,因其微相分离结构使材料具有卓越的性能而被广泛应用于众多领域^[1-4]。由于聚氨酯弹性体原料和配方的多样性,可以调节原料的种类和配方合成不同性能的制品。从原料上来看,硬段和软段组分的性质及分子量组成很大程度上决定了聚氨酯弹性体的性能^[5]。与 TDI 相比,MDI 具有毒性低、挥发性小,易聚合操作,价格便宜的优势。MDI-50 是 2,4'-MDI 和 4,4'-MDI 质量含量各占约 50% 的混合物,室温为无色至微黄色透明液体,挥发性低,对人体危害小,既有 4,4'-MDI 分子结构的对称性,又有 2,

4'-MDI 分子结构的不对称性以及空间位阻效应^[6],能赋予制品良好的柔韧性和伸长率^[7]。MDI-50 由于其独特的结构,在涂料、胶黏剂、弹性体等应用领域都显示出良好的性能。

国内虽有 MDI 产品的研究报道,而关于 MDI-50 型聚氨酯弹性体的研究较少。本实验以 MDI-50、聚醚多元醇和 3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA)扩链剂为原料制备了 MDI-50 型聚氨酯弹性体,研究了游离-NCO 质量含量、聚醚多元醇的相对分子质量对 MDI-50 聚氨酯弹性体的力学性能、耐高温和耐低温性能的影响,并与 TDI-80 型聚氨酯弹性体进

行比较,为 MDI-50 作为弹性体原料的应用提供一定的理论依据,对聚氨酯弹性体的生产和性能提高具有良好的实际应用价值和指导意义。

1 实验

1.1 实验原料

聚醚多元醇(相对分子质量=1000,1500,2000),天津石化公司生产;MDI-50,TDI-80,德国拜尔(上海)公司;3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷,苏州前进化工厂。

1.2 实验方法

先将聚醚多元醇加入 1000mL 三口瓶中,搅拌均匀,加热升温至 120~130℃,真空度保持在 0.09MPa 以上,脱水 2.5h 后,放置使其温度降到室温。然后再加入 MDI-50,控制温度在 70~80℃下反应 3h,采用二正丁胺滴定法测定预聚体中游离-NCO 的质量含量,将所得预聚体真空脱泡后密封保存。

称取 90g 的预聚体,按扩链系数 $[-OH]/[-NCO]$ 为 0.9 加入 MOCA 扩链剂,搅拌均匀后倒入预热好的模具(模具规格:170mm×170mm×2mm)中,放在硫化机硫化 0.5h,然后放入 110℃的烘箱中二次硫化 10h。得 MDI-50 型聚氨酯弹性体试样,进行各项性能测试。

1.3 性能测试

FTIR 分析:用 FTIR-8400s 型红外光谱仪进行红外光谱测试,测试采用溴化钾片涂膜法,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数为 36 次,波数范围 $500\sim4000\text{cm}^{-1}$ 。TG 分析:用 WCT22 型微机差热天平进行热重分析,试样为 4~10mg, N_2 气氛,气流量为 $80\text{mL}/\text{min}$,测试范围 $50\sim600^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。DSC 分析:用 Q2100 型示差扫描量热仪进行 DSC 分析, N_2 气氛,流量为 $35\text{mL}/\text{min}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围 $-85\sim250^\circ\text{C}$ 。力学性能测试:力学性能测试用 WDW-20 微机控制电子万能试验机,并参照 GB528—1998 硫化橡胶性能的测定方法进行。

2 实验结果与讨论

2.1 预聚体游离-NCO 质量分数对 MDI-50 聚氨酯弹性体力学性能的影响

改变预聚体中的游离-NCO 质量含量,所得 MDI-50 型聚氨酯弹性体的力学性能如表 1 所示。由表 1 可知,MDI-50 型弹性体的硬度、抗拉和撕裂强度都随着预聚体中游离-NCO 质量含量的提高而增大,

而断裂伸长率相反。这是因为随着游离-NCO 质量含量的增大,-NCO 基团与 MOCA 扩链剂反应后形成的硬链段增多,同时,弹性体链段中的交联点也增加,从而使硬度、抗拉强度和撕裂强度增大,而断裂伸长率下降。当预聚体中游离-NCO 质量含量过高时,赋予材料刚性,硬段微区微观发生缺陷或裂缝,导致抗拉强度和撕裂强度下降。因此,当预聚体游离-NCO 质量分数为 5%时,可以使 MDI-50 型聚氨酯弹性体具有较好的力学性能。

表 1 预聚体游离-NCO 质量分数对 MDI-50 聚氨酯弹性体力学性能的影响

Table 1 Effect of the content of free -NCO in prepolymer on the mechanical property of MDI-50 PUE

Mass fraction of -NCO/%	Hardness (shore A)	Tensile intensity/MPa	Tearing strength/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Elongation at break/%
2.0	61	6	35	954
3.0	73	16	50	718
4.0	80	23	77	656
5.0	88	33	92	448
5.8	92	22	88	358
6.9	96	24	88	310

2.2 聚醚多元醇相对分子质量对 MDI-50 聚氨酯弹性体力学性能的影响

实验中保持游离-NCO 质量分数相同的条件下,分别选用不同相对分子质量(1000,1500,2000)的聚醚多元醇与 MDI-50 合成预聚体,制得聚氨酯弹性体,并与 TDI-80 型弹性体力学性能进行比较,其实验结果见表 2。由表 2 可见,MDI-50 型和 TDI-80 型弹性体的硬度、抗拉强度和撕裂强度均随聚醚多元醇软链段相对分子质量增大而减小,这是由于软链段相对分子质量越高,分子链越长,构象数目越多^[8],氢键作用会减弱,因此导致弹性体的硬度、抗拉和撕裂强度降低,断裂伸长率增大。总体来看,在相同聚醚多元醇相同

表 2 聚醚多元醇相对分子质量对 MDI-50 聚氨酯弹性体力学性能的影响

Table 2 Effect of relative molecular weight of polyol on the mechanical property of MDI-50 PUE

Sample	Molecular weight of polyol	Hardness (shore A)	Tensile intensity/MPa	Tearing strength/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Elongation at break/%
MDI-50	1000	90	34	93	363
MDI-50	1500	88	33	92	448
MDI-50	2000	85	21	80	460
TDI-80	1000	85	26	64	360
TDI-80	1500	85	24	60	375
TDI-80	2000	82	12	59	436

相对分子质量的条件下,MDI-50 型聚氨酯弹性体的力学性能明显优于 TDI-80 型,尤其抗拉强度和撕裂强度提高幅度较大。

2.3 FTIR 表征

图 1 为 MDI-50 型聚氨酯弹性体的红外光谱。从图 1 可以看出,MDI-50 型预聚体在 2279cm^{-1} 处出现 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰,在 1720cm^{-1} 处出现氨基甲酸酯中的 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,且在 3283cm^{-1} 处出现了一 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰吸收峰,表明已合成 MDI-50 型预聚体。从图 1 中的 MDI-50/PUE 的曲线可以看出,在合成 MDI-50 型聚氨酯弹性体后, 2279cm^{-1} 处出现 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰基本消失,而在 3283cm^{-1} 处出现的一 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰吸收峰的强度明显增强。 2974cm^{-1} 处和 2877cm^{-1} 处的两个吸收峰是聚醚软段 $-\text{CH}_2-$ 的变形振动, 1112cm^{-1} 处的强吸收峰为醚键 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 对称伸缩振动, 1537cm^{-1} 处的吸收峰为苯环骨架上 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动,表明该样品的异氰酸酯是芳香族异氰酸酯,软段为聚醚型。

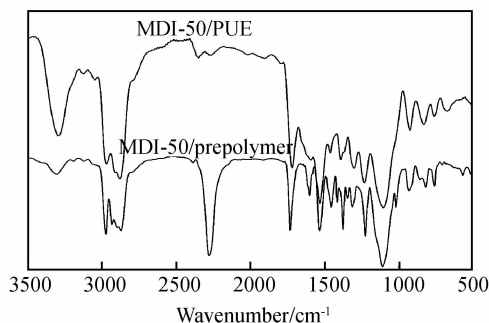


图 1 聚氨酯弹性体红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of PUE samples

2.4 热重分析

图 2 为 MDI-50 和 TDI-80 型聚氨酯弹性体的热重曲线。由图 2 中的 TG 曲线可知,MDI-50 型和 TDI-80 型聚氨酯弹性体的初始热分解温度分别为: 263°C 和 240°C ,终止热分解温度分别为: 360°C 和 355°C 。聚氨酯弹性体的耐热性能主要用热分解温度来衡量^[9]。TDI-80 型二异氰酸酯由于基团的非对称性,使得硬段间的氢键减少,而 MDI-50 苯环数目的增加,导致硬链段增加,改善了硬链段结构的有序性,所以 MDI-50 型聚氨酯弹性体的耐热性要比 TDI-80 型好。

2.5 DSC 分析

图 3 为 MDI-50 和 TDI-80 型聚氨酯弹性体的 DSC 曲线。玻璃化转变温度 T_g 、黏流温度 T_f 是衡量聚氨酯弹性体使用的下线和上线温度的主要指标^[10]。由图 3 可知,MDI-50 型和 TDI-80 型聚氨酯

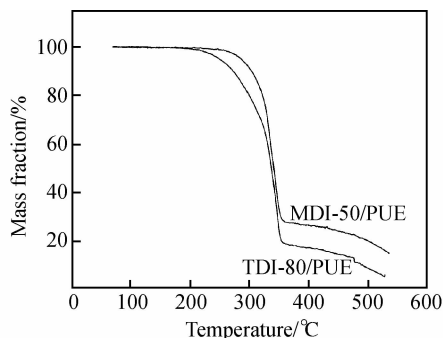


图 2 聚氨酯弹性体的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of PUE samples

弹性体的 T_g 分别为 -35°C 和 -31°C 。黏流温度 T_f 分别为 194°C , 和 195°C 。由于 TDI-80 结构不对称及空间位阻效应,导致弹性体 T_g 温度高。与 TDI-80 相比,MDI-50 型结构中两苯环之间有一个亚甲基,主链化学键的内旋转位垒低,柔顺性较好,所以 T_g 温度低,耐低温性好于 TDI-80 型弹性体,而黏流温度相差不大。

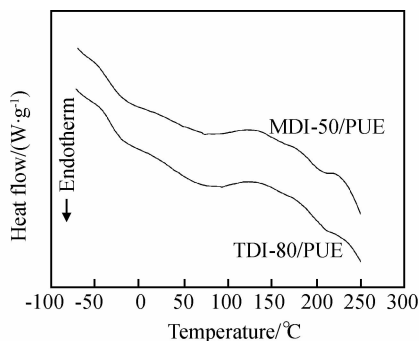


图 3 聚氨酯弹性体的 DSC 图

Fig. 3 DSC curves of PUE samples

3 结论

(1)MDI-50 型弹性体的硬度、撕裂和抗拉强度都随预聚体中游离 $-\text{NCO}$ 质量含量的提高、随聚醚多元醇软链段相对分子量减小而增大,而断裂伸长率随之而减小

(2)MDI-50 型弹性体具有较好的耐高温和耐低温性,其综合性能明显优于 TDI-80 型聚氨酯弹性。

参考文献

- [1] BUCKLEY C P, PRISACARIU C, MARTIN C. Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers; Sensitivity to chemical and physical structure [J]. Polymer, 2010, 51(14): 3213-3224.