

文章编号: 1673- 0062(2010) 02- 0099- 04

DMTDA 在聚氨酯弹性体中的扩链性能研究

王延飞^{1, 2}, 阳鹏飞¹, 陈仲清¹, 刘慧君¹, 沈本贤²

(1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘 要: 在聚氨酯弹性体加工成型中必须加入一种兼起扩链和交联作用的固化剂, 一般使用的扩链剂是 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基-二苯基甲烷 (英文缩写为 MOCA), 在本文的研究中, 以自制的二甲硫基甲苯二氨 (英文缩写为 DMTDA) 作为扩链固化剂, 并考察了它的扩链性能, 研究发现: 对聚酯型聚氨酯弹性体而言, 制备的 DMTDA 的扩链效果与国外同类产品 ETHACURE300 的扩链效果相当; 而且在邵氏硬度方面, 自制的 DMTDA 要优于 ETHACURE300 结果表明: 自制的 DMTDA 可以替代国外同类产品 ETHACURE300 在聚酯型聚氨酯弹性体中使用.

关键词: 聚氨酯; 扩链剂; 固化剂

中图分类号: TQ 323.8 **文献标识码:** A

Research of Property of DMTDA as Chain Extender and Curing Agent of Polyurethane Elastomers

WANG Yan-fei², YAN Peng-fei¹, CHEN Zhong-qing¹,
LIU Hui-jun¹, SHEN Ben-xian²

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering University of South China Hengyang Hunan 421001, China

2 School of Chemical Engineering East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract 4, 4'-methylene-bis(2-chloroaniline) (MOCA) is often used as chain extender and curing agent in the processing of polyurethane elastomers. The mechanical properties of polyurethane elastomers cured by 3, 5-dimethylthio-2, 4-dimethylolurea (DMTDA) and ETHACURE300 is researched in this work. It is found that the properties of polyurethane elastomers extended and cured by DMTDA is similar to ETHACURE300 and DMTDA from laboratory will take place of ETHACURE300 in the processing of polyurethane elastomers as chain extender and curing agent.

Key words polyurethane; chain extender; curing agent

聚氨酯作为石油化工行业的重要产品之一, 它具有高耐摩擦、高抗撕裂、高粘合性能以及耐

收稿日期: 2010- 01- 07

基金项目: 中国石油化工集团公司基金项目 (203072)

作者简介: 王延飞 (1965-), 男, 南华大学化学化工学院副教授, 博士. 主要研究方向: 化工分离过程及高分子材料.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

油、耐酸碱和耐老化等优点. 聚氨酯弹性体在加工成型中必须加入一种兼起扩链和交联作用的固化剂^[1-2], 几十年来使用得最为成功的固化剂唯有 3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷 (4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline)) 即简称 MOCA). 虽然加入 MOCA 后制得的聚氨酯弹性体物理力学性能很好, 但其致命的弱点是 MOCA 有致癌性^[3-5]. 美国政府已下令终止 MOCA 在聚氨酯中的应用. 为此世界各国竞相研究新型固化剂, 国内外一些学者先后开发了几十种固化剂来试图取代 MOCA, 然而这些固化剂的性能还是不能与 MOCA 有性能相比^[6-13]. 唯独低毒无致癌性的 3,5-二乙基硫-2,4-二氨基甲苯或 3,5-二乙基硫-2,6-二氨基甲苯(简称 DMTDA)的固化性能却完全可与 MOCA 的固化性能相媲美. 用 DMTDA 制得的聚氨酯弹性体的性能同样优异, 某些性能还有所提高, 因此 DMTDA 倍受世人欢迎.

目前美国的雅宝公司掌握着 DMTDA 的制备技术. 本文的研究目的是以自制的 DMTDA 作为扩链固化剂, 将它的扩链效果与雅宝公司的同类产品 ETHACURE300 的扩链性能进行对比, 研究发现: 对聚酯型聚氨酯弹性体而言, DMTDA 的扩链固化效果与国外同类产品 ETHACURE300 的扩链固化效果相当; 但是在邵氏硬度方面, 自制的 DMTDA 要优于 ETHACURE300 自制的 DMTDA 在聚酯型聚氨酯弹性体中可以替代国外同类产品 ETHACURE300

1 实验部分

1.1 原料及试剂

聚己二酸乙二醇 (PEA), 分子量 $M = 2000$ 工业品, 烟台合成革厂; 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 工业品, 德国拜耳公司; ETHACURE300 (简称 E-300) 由美国雅宝公司提供. DMTDA 为自制产品.

1.2 实验设备及仪器

DZF-6020 型真空干燥器, 上海益恒实验仪器有限公司生产; ZXZ-1 型旋片真空泵, 浙江黄石求精真空泵厂制造; 电动搅拌机, 深圳天南海北实业公司生产; RS600 流变仪 (RheoStress Rs600), 从德国进口 (ThermoHaaKe RheoWin); NDJ-79 旋转粘度计, 上海昌吉地质仪器有限公司生产; 流变仪型号为 AUTOGRAFI 200Q 日本岛津公司生产; LX-A 橡胶邵氏硬度仪, 上海六中量仪厂生产.

1.3 预聚物的合成

在装有搅拌器, 温度计的三口园底烧瓶中, 按一定配比加入聚酯多元醇, 于 $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 下对聚酯进行真空脱水至无气泡为止, 然后降温至 60°C , 加入 TDI 启动搅拌装置, 大约反应 30 min 后缓慢升温至 80°C , 在氮气保护下恒温反应 2 h 再对反应后产物进行脱气, 蒸去其中的小分子直到没有气泡为止, 得到含有不同 NCO 质量分数的预聚物, 密封备有.

1.4 异氰酸酯基含量的滴定

异氰酸酯基含量的滴定和预聚物的扩链^[14-16].

1.5 引用标准

硬度 邵 A 引用测试标准为 GB/T531-99 拉伸强度, 伸长率引用测试标准均为 GB/T528-92

2 实验结果与讨论

2.1 DMTDA 扩链固化性质与 E-300 扩链固化性质比较

分别以 DMTDA 和国外 E-300 作为扩链固化剂, 固化含有不同异氰酸酯预聚物所形成的聚氨酯弹性体力学性能如表 1 所示.

从表 1 中可以看出, 对于不同含量的异氰酸酯预聚物而言, 在加工条件一样的情况下, 两种固化剂所制备的聚氨酯弹性体的物理性质大致接近. 但是以 E-300 作为扩链固化剂时, 它所固化的聚氨酯弹性体的硬度和断裂强度要小于 DMTDA 所固化的聚氨酯弹性体. 其原因是 E-300 固化剂是 2,4-二氨基二甲硫基甲苯和 2,6-二氨基二甲硫基甲苯组成的混合物, 它们的比大约为 4:1, 而自制的 DMTDA 则是 2,4-二氨基二甲硫基甲苯. 有研究表明 2,4-二氨基二甲硫基甲苯和 2,6-二氨基二甲硫基甲苯所固化的聚氨酯在物理性质方面存在差异^[16], 实验研究结果正好与上述结论一致.

2.2 DMTDA 的用量对聚氨酯物理性能的影响

图 1 和图 2 反映了 DMTDA 的用量对聚氨酯的力学性能的影响. 从图 1 和图 2 可以看出, 随着 DMTDA 的用量的增加, 聚氨酯的硬度和断裂强度增加, 断裂伸长率降低. 这是由于随着 DMTDA 的用量增加, 聚氨酯分子中异氰酸酯基的含量增加, 这样用于一级交联的交联点和二级交联键的氢键增加, 导致分子间的作用力增大, 硬段含量增加, 从而使聚氨酯的物理性能发生了变化.

表 1 DMTDA 和 ETHACURE300 扩链的聚氨酯弹性体的力学性能

Table 1 Mechanical property of polyurethanes elastomers extended by DMTDA and E-300

预聚物类型	% NCO	固化剂	加工参数			物理性质		硬度 (邵 A)
			NH ₂ /NCO	混合温度 /℃	后熟化时间 h/℃	断裂强度 /MPa	断裂伸长率 %	
聚酯预聚物	4.2	DMTDA	0.90	60	10/100	21.73	914.17	85
	4.2	E300	0.90	60	10/100	18.59	786.29	84
	6.0	DMTDA	0.90	60	10/100	26.38	645.24	92
	6.0	E300	0.90	60	10/100	23.16	652.23	89
	9.0	DMTDA	0.90	60	10/100	31.80	381.73	96
	9.0	E300	0.90	60	10/100	27.87	379.70	-

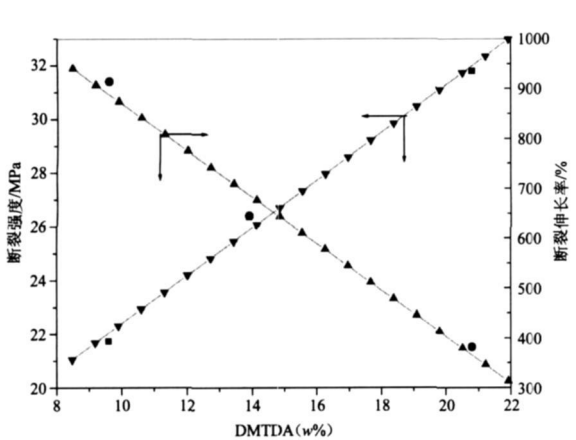


图 1 DMTDA 的用量对聚氨酯弹性体的力学性能的影响

Fig 1 DMTDA's dosage effect on mechanical property of polyurethane elastomer

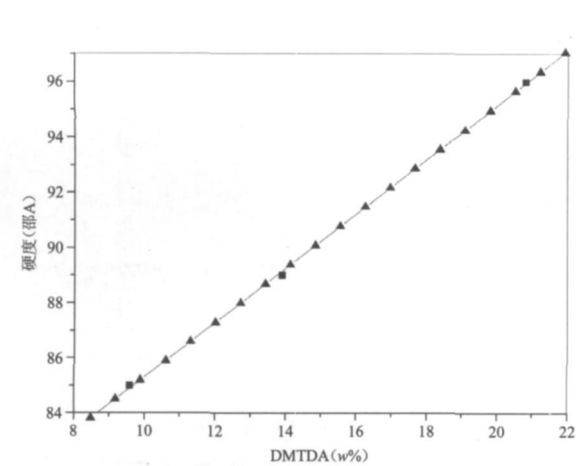


图 2 DMTDA 的用量对聚氨酯弹性体力学性能的影响

Fig 2 DMTDA's dosage effect on mechanical property of polyurethane elastomer

2.3 后熟化时间对聚氨酯弹性体物理性质的影响

由于后熟化条件对脱模后的聚氨酯弹性体的物理性质具有很大的影响. 因此首先考察后熟化时间对聚氨酯弹性体的断裂强度和断裂伸长率的影响, 其结果如图 3 所示.

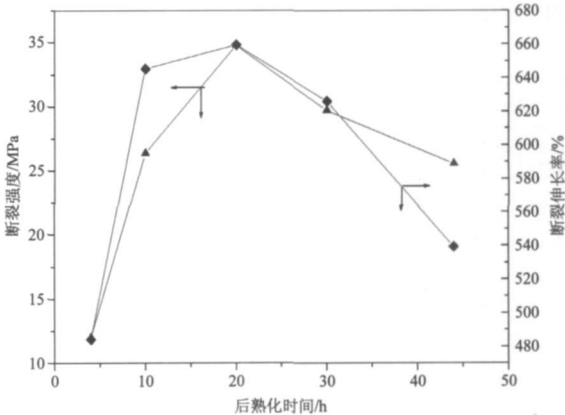


图 3 后熟化时间对断裂强度和断裂伸长率的影响

Fig 3 Postmold curing time's effect on breaking tenacity and elongation at break

从图 3 中可以看出, 随着后熟化时间的延长, 聚氨酯弹性体断裂强度和断裂伸长率显著增加, 当后熟化时间达到 20 h 左右时, 聚氨酯弹性体断裂强度和断裂伸长率最大, 再延长后熟化时间, 此时断裂强度和断裂伸长率随着熟化时间的增加而下降. 其原因可能是在后熟化前期, 主要是 DMTDA 在预聚物中起扩链固化作用, 随着固化时间的延长, 反应越来越完全, 物理性质越来越好; 在后熟化后期, 主要是空气中的水在预聚物中起扩链固化作用, 因而聚氨酯的物理性质变差.

2.4 后熟化温度对力学性能的影响

后熟化温度对聚氨酯单性体的物理性质的影响如图 4 所示.

从图 4 可以看出, 断裂强度随着温度的升高而降低. 曲线在 100~150℃ 之间有一段直线, 在此范围内断裂强度几乎不随后熟化温度的变化而变化, 当温度超过 150℃ 后, 断裂强度随着温度的升高明显降低. 从图 4 还可以看出在温度为 50~150℃ 的范围内, 后熟化温度对断裂伸长率的影响

很小,当温度超过 150℃后,断裂伸长率随着温度的升高急剧增加,说明此时的后熟化温度对断裂伸长率的影响很明显.因此,从断裂强度和断裂伸长率来考虑,不适宜在较高的温度下进行后熟化.

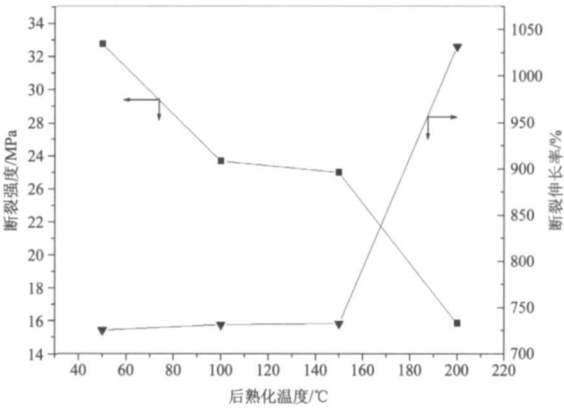


图 4 后熟化温度对断裂强度和断裂伸长率的影响
Fig 4 Post curing temperature's effect on breaking tenacity and elongation at break

3 结论

通过对 DMTDA 在聚酯型聚氨酯弹性体中应用考察发现,可以得出如下结论:

- 1) 聚酯型聚氨酯弹性体在分别添加 DMTDA 和国外同类产品 ETHACURE300 作为扩链固化剂以后,它们的力学性能相当;在邵氏硬度方面,自制的 DMTDA 要优于 ETHACURE300
- 2) 随着 DMTDA 的用量的增加,聚氨酯弹性体的硬度和断裂强度增加,断裂伸长率降低.
- 3) 从断裂强度和断裂伸长率来考虑,聚氨酯弹性体的后熟化时间不宜太长,后熟化的温度也不要太高.

参考文献:

[1] Oprea S. Effect of the diisocyanate and chain extenders on the properties of the cross- linked polyethenurethane elastomers[J]. J M Mater Sci 2008, 43 5274- 5281.
[2] Magdalena R, Anna K, Wawrzyniec P. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane- derivative diols II Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI[J]. European Polymer Journal 2007, 43 1402- 1414

[3] Hewitt P G, Hotchkiss S A M, Caldwell J J Decontamination procedures after in vitro topical exposure of human and rat skin to 4, 4'-methylene- bis(2-chloroaniline) and 4, 4'-methylenedianiline[J]. Fundam Appl Toxicol, 1995 26 91- 98
[4] Hotchkiss S A M, Hewitt P, Caldwell J J Percutaneous absorption of 4, 4'-methylene- bis(2-chloroaniline) and 4, 4'-methylene- dianiline through rat and human skin in vitro[J]. Toxicol, 1993, 7 141- 148
[5] Shore R E, Iyer V, Alshuler B, et al Use of human data in quantitative risk assessment of carcinogens: impact on epidemiologic practice and the regulatory process[J]. Regul Toxicol Pharmacol, 1992 15 180- 221.
[6] Kuo M C, Jeng R J, Su W C, et al Iterative Synthesis of Extenders of Uniform Chain Lengths for Making Thermoreversible Polyurethane Supramolecules[J]. Macromolecules 2008, 41: 682- 690
[7] Lisa T, Tim G M, Raju A, et al Thermoplastic biodegradable polyurethanes: The effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation[J]. Biomaterials 2007, 28 5407- 5417.
[8] Rasha A A, Sahar K M, Rob T, et al Synthesis and thermomechanical characterization of high performance polyurethane elastomers based on heterocyclic and aromatic diamine chain extenders[J]. Polymer Degradation and Stability 2007, 92 1316- 1325.
[9] 果云, 李迈进, 王得宁, 等. CAMDA 扩链聚氨酯酯的硬段对形态与性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 1993, 14(8): 1176- 1181.
[10] 董火成, 林可君, 宋文生. 胺扩链剂对聚氨酯-聚脲 RM 弹性体的影响[J]. 黎明化工, 1997 56(2): 31- 34
[11] 门金凤, 晏欣. 新型环氧固化剂的合成与研究[J]. 化学与粘合, 2003, 5 217- 219
[12] 赵长才, 鲁国林, 王北海. 扩链剂对聚氨酯弹性体力学性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999, 6 11- 14
[13] 王德胜, 于江丽. MDI 系聚氨酯浇注型弹性体扩链剂的研制[J]. 聚氨酯工业, 1997, 12(1): 41- 43
[14] 山西化工研究所编. 聚氨酯弹性体手册. 北京: 化学工业出版社, 材料科学与工程出版中心, 2001.
[15] 林道昌. 聚氨酯中异氰酸酯基测定方法述评[J]. 聚氨酯工业, 1999, 14(2): 47.
[16] 徐培林, 张淑琴编著. 聚氨酯手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 材料科学与工程出版中心, 2002