

聚氨酯的后交联研究进展

王世杰^{1,2}, 杨鹏飞¹, 李天铎^{1,2*}

(1. 山东省轻工助剂重点实验室, 济南 250353; 2. 山东轻工业学院化学与制药工程学院, 济南 250353)

摘要:通过交联可以将线型聚合物连接成三维网状结构, 适度交联后聚氨酯的拉伸强度、模量、耐溶剂性、耐高温性等许多性能都能得到大幅提高, 而交联方法、交联的种类及交联密度的大小都是重要的影响因素, 因此对交联方法、交联密度的测定、交联密度与聚氨酯性能之间的关系研究对于聚氨酯的质量控制非常重要。本文首先详细介绍了聚氨酯后交联的常用方法, 然后对聚氨酯交联密度的测定方法进行了分析比较, 在此基础上进一步介绍了国内外关于聚氨酯交联密度与其性能的关系方面的研究进展。

关键词:聚氨酯; 后交联; 交联密度

引言

聚氨酯是指主链上含有氨基甲酸酯特征单元的一类高分子, 通常是由二(或多)异氰酸酯与二(或多)羟基化合物(聚醚多元醇或聚酯多元醇)、二(或多)胺基化合物加聚而成。通过控制结晶的硬段和不结晶的软段之间的比例, 聚氨酯可以获得不同的力学性能, 其制品具有耐磨、耐温、密封、可降解等优异性能, 因此广泛应用于汽车制造、冰箱制造、交通运输、土木建筑、皮革、石油化工、医疗、航空等许多领域^[1]。聚氨酯的后交联通常是首先合成具有较低分子量的预聚体, 然后加入低分子交联剂^[2~4], 通过化学键将单个的线型聚氨酯预聚体连接成立体网状结构, 适度交联后聚氨酯的拉伸强度、模量、耐溶剂性、耐高温性等许多性能都能得到大幅提高^[5]。交联的程度即交联密度是影响交联聚氨酯性能的最主要因素之一, 因此交联密度的测定、交联密度与聚氨酯性能之间的关系等方面的研究对于聚氨酯的质量控制具有重要的意义。

本文就聚氨酯后交联方法、交联密度的测定方法以及聚氨酯交联密度与其性能的关系三个方面内容进行了综述, 对不同交联方式、交联密度的不同测定方法进行了比较, 在此基础上重点介绍了国内外关于聚氨酯交联密度与其性能关系方面的研究进展。

1 聚氨酯后交联方法

1.1 异氰酸酯基和亚氨基反应交联

聚氨酯预聚体制备过程中控制反应物的配比, 使所得产物以异氰酸酯基封端, 在热的作用下, 分子链中氨基甲酸酯基上亚氨基和链端的异氰酸酯基反应, 从而实现聚氨酯的后交联(见图 1)^[2,6,7]。

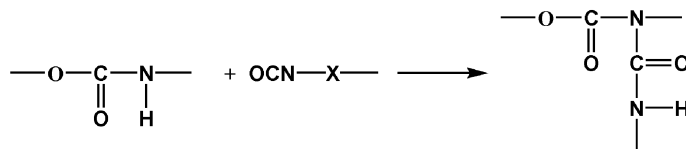


图 1 热作用下聚氨酯的后交联

Figure 1 The post-crosslink of polyurethane under the influence of heat

收稿: 2011-05-17; 修回: 2011-06-17;

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2010BQ002); 国家自然科学基金(21176147);

作者简介: 李天铎(1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事精细高分子合成、皮革化学品等方面的研究; E-mail: litianduo@163.com.

1.2 异氰酸酯基或羟基封端聚氨酯预聚体

二异氰酸酯和聚醚(酯)二元醇通过异氰酸酯基和羟基的官能团反应逐步加成聚合形成线型聚氨酯,调整原料中异氰酸酯基与羟基的摩尔比,可以制得异氰酸酯基或者羟基封端的功能性聚氨酯预聚体。该预聚体和多醇或多异氰酸酯等交联剂反应,使得聚氨酯形成立体网状结构(见图 2)。

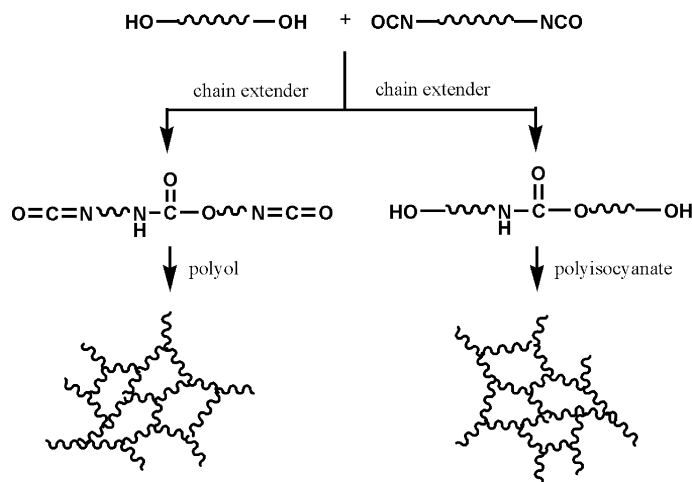


图 2 聚氨酯的后交联反应示意图

Figure 2 The post-crosslink of polyurethane

常用的多元醇交联剂有甘油(GLY)^[3]、1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)^[2,3,8]、三羟甲基乙烷^[9]、1,2,6-三羟基己烷^[10]、三乙醇胺^[11~13]、季戊四醇^[14]、低分子量聚醚多元醇如丙氧基化三羟甲基丙烷 Desmophen (DES)^[3]、乙氧基化季戊四醇^[14]、蓖麻油^[15~17]等(见图 3)。

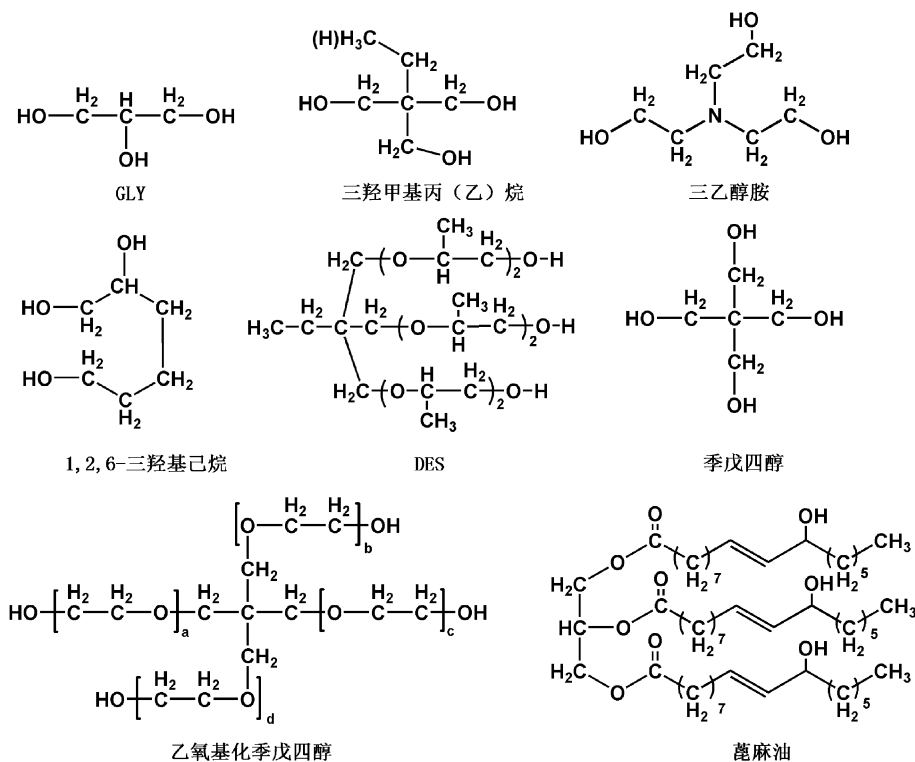


图 3 常见多元醇交联剂的结构式

Figure 3 The structures of common polyols

羟基封端聚氨酯预聚体与多异氰酸酯化合物的交联反应报道较少,可能是由于多异氰酸酯的合成相对比较困难,文献报道的多异氰酸酯交联剂有 4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯^[11~13]、异氰酸酯功能化多

面体低聚倍半硅氧烷(isocyanate functionalized polyhedral oligosilsesquioxane)^[18]以及由 TMP 与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应所得交联剂(IC)^[19](见图 4)。

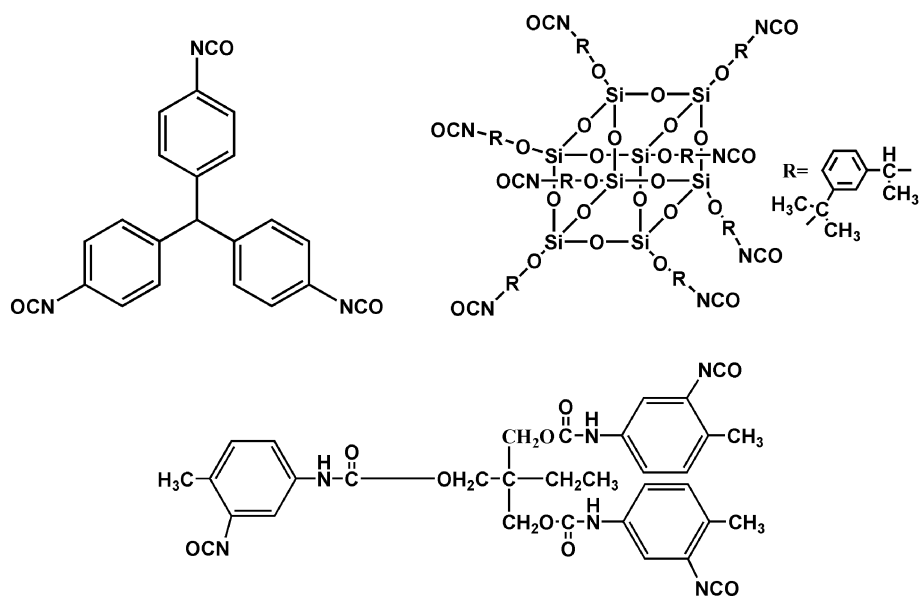


图 4 常见多异氰酸酯交联剂的结构式

Figure 4 The structures of common polyisocyanates

1.3 烷氧基硅烷封端聚氨酯预聚体

首先合成羟基或者异氰酸酯基封端的线型聚氨酯,再进一步和烷氧基硅烷如(异氰酸酯基甲基)二甲氧基(甲基)硅烷[(isocyanatomethyl)dimethoxy(methyl)silane]或 N-((二乙氧基(甲基)硅)甲基)环己烷胺[N-((diethoxy(methyl)silyl)methyl)cyclohexanamine]反应得到硅烷封端的聚氨酯预聚体,然后在水汽作用下得到交联聚氨酯^[20~22](见图 5)。

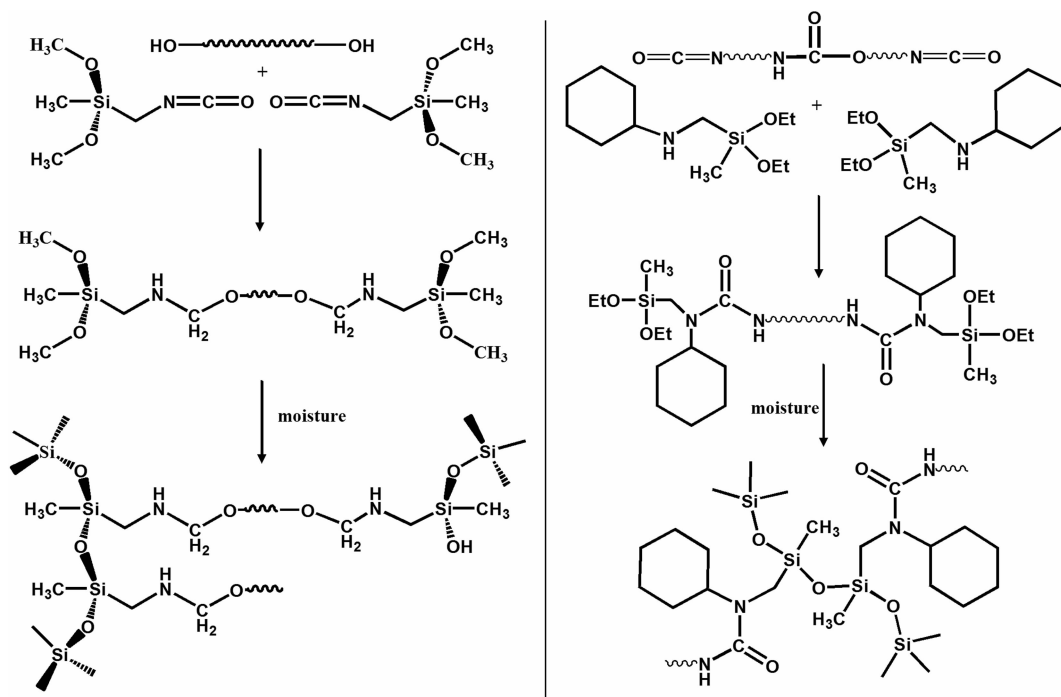


图 5 烷氧基硅烷封端聚氨酯的交联

Figure 5 The crosslinking of alkoxy-silane terminated polyurethane

1.4 乙烯基封端聚氨酯预聚体

聚氨酯预聚体合成中加入甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丁酯等化合物,使分子链末端带上乙烯基,然后再和其它的乙烯基单体共聚,即可获得交联型聚氨酯^[23](见图 6)。

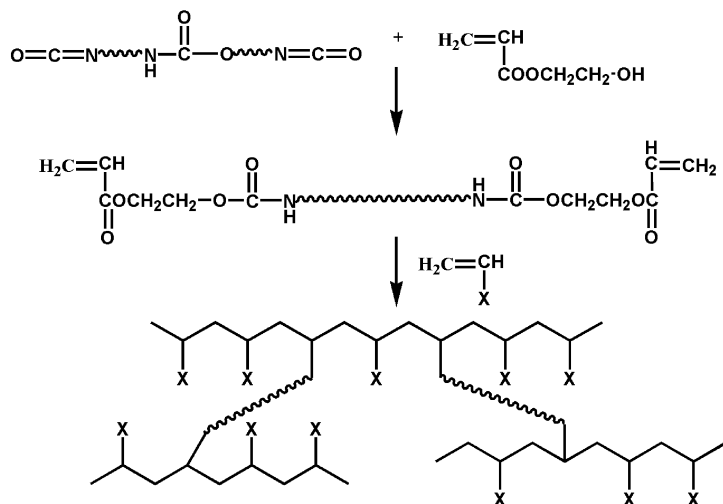


图 6 乙烯基封端聚氨酯的交联

Figure 6 The crosslinking of double bond terminated polyurethane prepolymer

通过改变可聚合聚氨酯预聚体与常规乙烯基单体的比例,可以很容易调整所得聚氨酯的交联密度,进而影响聚合物的性能。

或着首先将羟基封端的聚丁二烯与二异氰酸酯反应制备聚氨酯预聚体,然后在通过自由基聚合实现预聚体的交联^[24~26]。

1.5 带有功能性侧基的聚氨酯预聚体

合成聚氨酯预聚体过程中,使用带有特殊官能团的二醇,如 2,2-二羟甲基丁酸或带有酮羰基的二醇,然后分别以三缩水甘油基三聚异氰酸酯^[27]和己二酸二酰肼^[28]为交联剂实现交联反应(见图 7)。

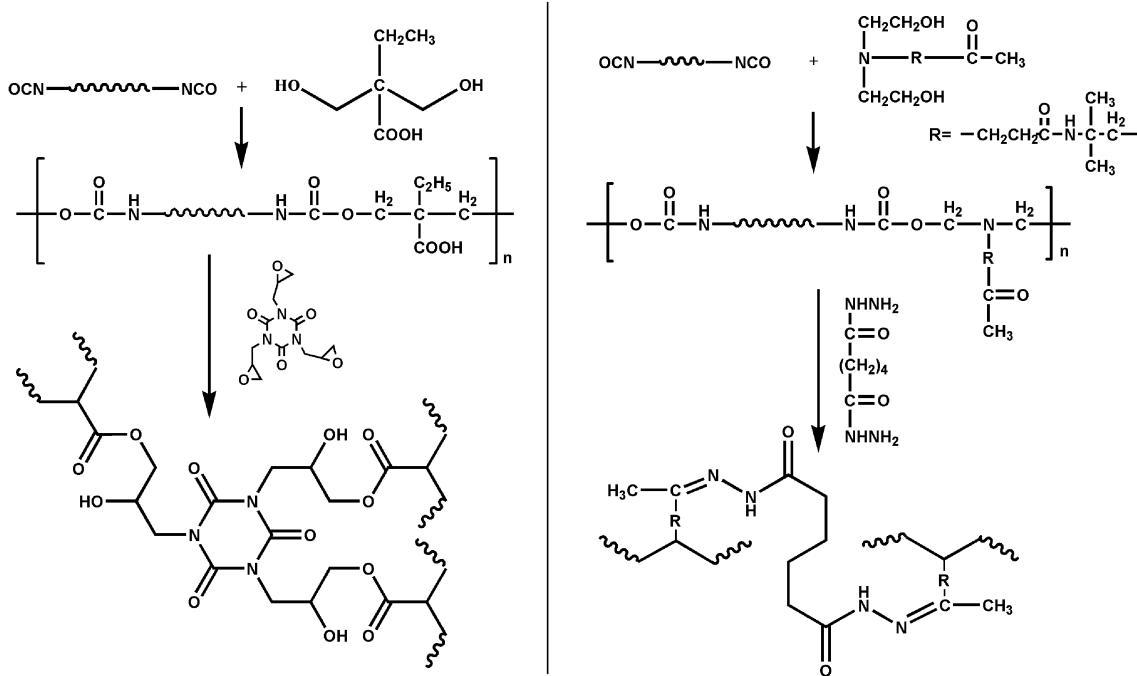


图 7 带有特殊官能团聚氨酯的交联

Figure 7 The crosslinking of polyurethane with special functional group

聚氨酯后交联还可以通过紫外光、 γ 射线、X 射线或者臭氧等方式实现^[29,30], 此外一种基于“点击化学”的交联方法已经被应用于其它高分子交联反应^[31], 这种方法反应温度通常小于 100℃, 产率高而且对介质适应性好, 但该方法能否用于聚氨酯的后交联以及反应中所使用的催化剂对聚氨酯性能的影响都需要做进一步的研究。

2 聚氨酯交联密度的测定方法

2.1 平衡溶胀法^[2,16,26,32]

交联高分子在溶剂中不能溶解, 但在其良溶剂中能产生一定程度的溶胀, 达到溶胀平衡时的溶胀程度取决于高分子的交联密度, 交联密度越大, 溶胀程度越小。通过测定溶胀平衡时高分子的体积变化或质量变化可以获得溶胀度, 进而计算出聚合物交联点间的高分子链段的平均分子量值, 这就是测定交联密度的传统方法即平衡溶胀法。交联密度(n)可以定义为单位质量交联高分子内交联键的摩尔数, 而 $n=1/2M_c$, 其中 M_c 为交联点之间分子链的数均分子量, 可由 Flory-Rehner 公式计算得到:

$$-[\ln(1-V_p) + V_p + \chi V_p^2] = \rho V_s M_c^{-1} (V_p^{1/3} - V_p/2)$$

其中 V_p 是溶胀平衡时高分子所占的体积分数; χ 是聚合物-溶剂相互作用参数(Flory-Huggins 相互作用参数); V_s 是溶剂的摩尔体积; M_c 为交联点之间的分子链的数均分子量; ρ 为高分子的密度。

高分子的体积分数 V_p 可通过以下公式计算出:

$$V_p = \frac{m_1 d_s}{m_1 (d_s - d_p) + m_2 d_p}$$

其中 m_1 是溶胀前高分子的质量; m_2 是溶胀后高分子的质量; d_s 为溶剂的密度; d_p 为高分子的密度。

高分子-溶剂相互作用参数(χ)由 Bristow 和 Watson 的半球公式(semi-empirical equation)确定:

$$\chi = \beta_1 + (V_s/RT)(\delta_s - \delta_p)^2$$

其中 β_1 为晶格常数, 通常为 0.34; V_s 为溶剂的摩尔体积; R 为普适气体常数; T 为绝对温度; δ_s 和 δ_p 分别代表溶剂和聚合物的溶度参数[聚氨酯为 $10.0(\text{cal/cc})^{1/2}$]。

溶剂的摩尔体积由下列公式确定:

$$V_s = \frac{M}{d_s}$$

其中 M 为溶剂的分子量; d_s 为溶剂的密度。

该方法的缺点是测试周期长、影响因素复杂、误差大, 实验结果的重现性差。

2.2 动态热力分析(DMA)法^[26]

DMA 法的理论依据为交联密度与储能模量之间存在的定量关系:

$$n = E_s/6RT$$

其中 E_s 可由下列公式获得:

$$E_s = E_c \cos \delta$$

其中 δ 为相位差(p); E_c 为复合模量, 可由下面公式算出:

$$E_c = [L/(8ADWTh)](\text{dyne/cm}^2)$$

其中 L 、 W 、 Th 分别代表以 cm 为单位的样品的长、宽、厚; A 为仪器常数; D 为动态力记录(dynamic force reading)。

因此只要通过 DMA 获得待测样品的复合模量, 就可以很容易的推出其交联密度。该方法的缺点是对于 T_g 较大或者反应不完全的样品, 在 DMA 测试过程中试样达到平台期之前可能会有副反应发生, 因此影响交联密度的测定结果。

2.3 应力-应变曲线法^[26,30]

高分子准平衡状态下的应力-应变关系也是测定其交联密度的有效方法。通常是首先由万能材料试验机(universal testing machine)等仪器获得高分子的应力/应变曲线, 曲线初始直线部分的斜率即为高分子材料杨氏模量(E_y), 其交联密度(n)可由下列公式算出:

$$n = E_y / 3RT$$

其中 R 为普适气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为绝对温度。

该方法的优点是可以使用常见的仪器并采用标准的测定方法,而且待测样品可以在感性趣的状态下直接测试不用任何额外地制备过程。但是有些橡胶材料的应力/应变曲线直线部分很短甚至没有直线部分,造成测试结果存在较大误差。

2.4 平衡松弛模量(equilibrium relaxaltion modulus)法^[26]

首先在一定的负载下将样品拉伸至伸长率为 100%,随着样品的松弛,为了维持 100%伸长率所需要的负载会随着时间而减小,最终达到一个平衡值,由平衡负载可以计算出此时的应力 σ_{Eq} 。材料的交联密度(n)可通过下列公式计算出:

$$\sigma_{Eq} = nRT(\lambda - 1/\lambda^2)$$

其中 λ 为伸长率,即伸长后样品的最终长度与样品初始长度之比; R 为普适气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

2.5 Mooney-Rivlin 图法^[26]

Mooney-Rivlin 公式广泛用于各种弹性体交联程度的表征,该公式基于橡胶弹性的唯象理论(phenomenological theory of rubber elasticity)可以表示如下:

$$\sigma/(\lambda - \lambda^{-2}) = C_1 + C_2\lambda^{-1}$$

其中 σ 为基于试样未变形时截面积的拉伸应力 ($\sigma = F/A_0$),将 $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ 对 λ^{-1} 作图可以得到一条直线,直线的截距和斜率分别是 C_1 和 C_2 。由 C_1 再通过下列公式就可以计算出高分子的交联密度:

$$n = C_1 / RT$$

其中 R 为普适气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); C_2 则是和高分子网络内的分子间力有关,Lawandy 和 Halim 研究表明当应变值小于 16% 时, C_2 趋近于零。

2.6 超声法^[33]

首先将待测样品制成数个厚度均为 d_0 的圆柱体,然后将其压缩成一系列具有不同厚度 d 的试样,随后使用超声波探伤仪向试样中发射超声波,入射波在试样的两个面之间来回反射,使用纵波探头和横波探头获取反射回上表面的回波,读取开始的两个回波信号的振幅 (A_1 和 A_2) 及相应的时间 (t_1, t_2) 并通过下列公式计算速率:

$$V = 2d/(t_2 - t_1)$$

样品的泊松比 (σ) 和杨氏模量 (E_y) 可以由下列公式获得:

$$\sigma = (L - 2G)/2(L - G)$$

$$E_y = 2G/(1 + \sigma)$$

其中 L 和 G 分别是纵向模量(longitudinal modulus)和剪切模量(shear modulus),其数值可由下列公式得到:

$$L = \rho V_l^2, G = \rho V_s^2$$

其中 V_l 和 V_s 分别是纵波速率和横波速率, ρ 为试样的密度。

交联点之间分子链的数均分子量 M_c 和杨氏模量 E_y 之间存在如下关系:

$$E_y = \frac{\rho RT}{M_c} [1 + d/d_0 + (d/d_0)^2]$$

其中 ρ 为试样的密度; R 为普适气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); d_0 和 d 分别为试样压缩前后的厚度。

由 E_y 对 $[1 + d/d_0 + (d/d_0)^2]$ 作图可得一条直线,由直线的斜率即可求得 M_c ,进而得到样品的交联密度。

对于同一被测样品,平衡溶胀法和平衡松弛模量法所得交联密度比较接近,且比由 Mooney-Rivlin 图法所得值稍大,而由 E_y 和 E_s 计算出的交联密度明显大于平衡溶胀法。除了平衡溶胀法,其它几种测定方法都涉及试样的应变,而应变的速率对于最终的测试结果具有决定性的作用。对于平衡溶胀法和平衡松弛模量法,最后的测试都是在体系达到平衡状态之后进行的,所需的时间较长,因此缠结的分子链有足够的时间解缠结,造成所得交联密度较小。然而 E_y 和 E_s 法测试过程很快,分子链没有足够的时间解缠结于是导致所得交联密度偏大。

值得注意的是聚氨酯的性能如储能模量、杨氏模量、平衡松弛模量等除了受化学交联的影响,还受物理交联如氢键、分子间作用力等的影响,因此除了平衡溶胀法外,其它方法测得的交联密度应该包括化学交联和物理交联两部分。

3 聚氨酯交联密度与其性能的关系

高分子链的交联是控制许多聚合物性能的最重要因素。交联密度的增大会使无定形高分子硬度、软化点、模量、玻璃化转变温度(T_g)增大^[6],弹性和溶剂溶胀性降低^[7],热稳定性提高^[34]。

3.1 热稳定性

高分子的热稳定性通常用高分子尚保持其外形和固有力学性质的最低温度来表征,对于非晶态高分子该温度相当于 T_g ,对晶态高分子则对应于熔点 T_m ,对于交联高分子则是其分解温度 T_d 。

聚氨酯是由结晶的硬段和不结晶的软段组成多嵌段共聚物,因此聚氨酯的形变温度曲线上会同时出现 T_g 和 T_m ,甚至出现多个转变点。Krol 等^[11]以甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚乙二醇(PEG)或聚己内酯二醇(PCL)为单体通过多步加聚反应合成了一系列结构明确、分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.3$)的聚氨酯预聚体,然后加入交联剂三乙醇胺或 4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯制备交联聚氨酯弹性体,并通过差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TG)、差热分析(DTA)和微商热重法(DTG)研究了不同交联密度聚氨酯的相结构和热稳定性。结果发现该交联聚氨酯存在五种相态,分别是多元醇软段组成的软无定形相、软段形成的结晶相、硬段形成的结晶相、包含 TDI 和交联剂的硬段组成的无定形相以及同时包含软硬段的中间相。

Waterlot 等^[3]将 TDI、聚丙二醇(PPG)、TMP 以及不同配比的 GLY 与 DES 反应制备交联聚氨酯,通过硬段(TMP、GLY)和软段(DES)在聚氨酯中引入化学交联键,并用 DSC、调制差示扫描量热仪(MDSC)和 DMA 研究不同化学交联剂及交联密度对聚氨酯结晶性、 T_g 、 T_m 等性能的影响。研究结果表明,随着交联剂中 GLY 含量的增大,聚氨酯交联密度增大,其 T_g 升高直到扩散至无法测得(见图 8),而 T_m 降低直到没有明显的熔点(见图 9)。分子链中化学交联键的形成降低了软段的活动性,引起 T_g 升高,同时交联键还破坏了硬段的结晶性,造成熔点不明显,但是高的交联密度使硬区的热稳定性提高。

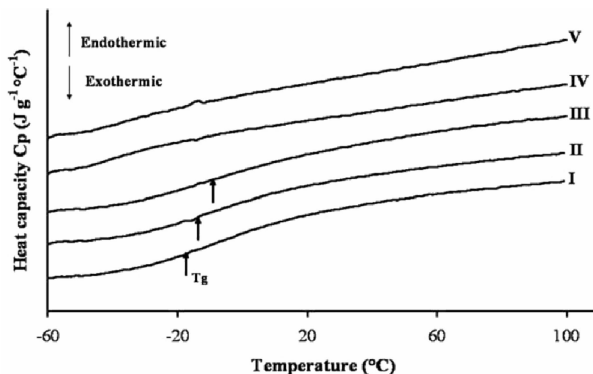
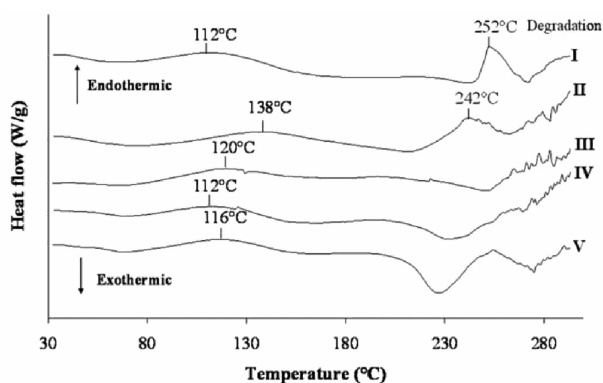
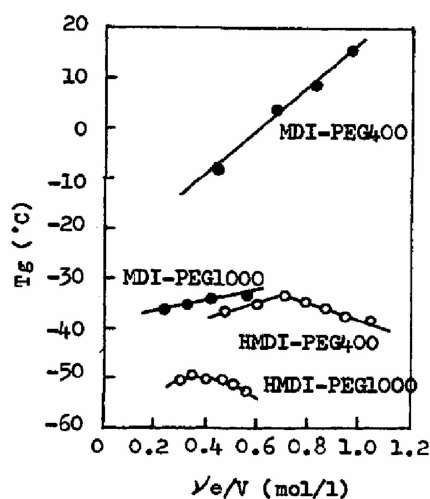


图 8 五种聚氨酯膜的 MDSC 热谱

Figure 8 MDSC thermograms of the five films

Sasaki 等^[6]在 DMF 中用氰化钠催化聚氨酯预聚体发生后交联反应制备出一系列交联聚氨酯弹性体,并进一步研究了交联密度对聚氨酯弹性体 T_g 的影响。结果显示,二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)系列聚氨酯的 T_g 随着交联密度的增大而增大,而二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)系列聚氨酯的 T_g 则存在一个最大值(见图 10)。Sakaki 认为聚氨酯的 T_g 受芳香环、氨基甲酸酯和交联密度三个因素的共同影响,交联密度增大导致高分子链活动受阻,造成 T_g 增大,氨基甲酸酯在分子间形成氢键妨碍高分子链的微布朗运动也使 T_g 增大,然而氨基甲酸酯基团的浓度又随着交联密度的增大而减小,两者相互作用的结果是 HMDI 系列聚氨酯的 T_g 随着交联密度的增大出现一个最大值,对于 MDI 系列聚氨酯,芳香环成为控制

图 9 五种聚氨酯膜从 -30°C 到 300°C 的 DSC 热谱Figure 9 DSC thermograms of the 5 films over the range temperature from -30°C to 300°C .图 10 MDI-PEG 和 HMDI-PEG 系列聚氨酯的 T_g 和 ν_e/V 关系Figure 10 Plots of glass transition temperature T_g and ν_e/V for MDI-PEG and HMDI-PEG polymers

T_g 的决定因素,因此随着 T_g 随着交联密度的增大持续增大。

此外,Yeganeh 等^[19]使用回收的矿泉水瓶 PET 与聚乙烯醇、二羟乙胺发生酯交换反应,再和己二酸发生酯化反应扩链,最后与蓖麻油反应制备了三种新型多元醇(PEEA1-3),三元醇继续和由 TMP、TDI 和 N-甲基苯胺制备的异氰酸酯型交联剂反应制备出交联聚氨酯(XPEEA1-3, M_c 分别为 476、577、604),DTA 曲线显示样品的 T_g 也随着交联密度的增大而增大(见图 11)。

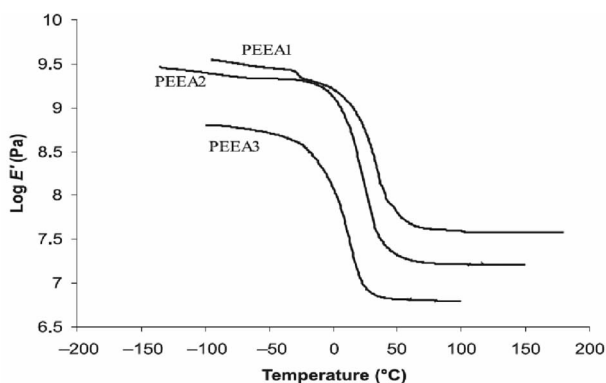


图 11 交联聚氨酯膜的储能模量与温度关系曲线

Figure 11 Storage modulus versus temperature curves for prepared cured films.

而 TGA 分析显示三种聚氨酯开始分解的温度为 220℃,在 300~323℃($T_{10}\%$)分解加剧。该范围的分解被认为是氨基甲酸酯键的解聚,因此交联密度越大,氨基甲酸酯基团含量越大,分解温度越低,而酯键和醚键的断裂发生在 372~378℃($T_{50}\%$)(见表 1)。

表 1 膜的热稳定性

Table 1 Thermal stability data of cured films

Sample	$T_{10}\%$ (°C)	$T_{50}\%$ (°C)	Char yield %
XPEEA1	300	418	5
XPEEA2	309	414	5
XPEEA3	323	412	5

$T_{10}\%$, 10% 质量损失时的温度; $T_{50}\%$, 50% 质量损失时的温度; Char yield %, 在 600℃ 时残留的聚合物质量分数。

3.2 力学性能

高分子作为材料使用时,对它性质的要求最重要的还是力学性质,通常情况下增加分子间作用力如增加极性或氢键、在主链中引入芳环、分子链取向、结晶及化学交联等都会使高分子的强度增大。交联增加了分子链间的联系,使分子链不易滑移,抗张强度提高,对于聚氨酯,交联还会影响其分子间作用力、氢键以及结晶性,因此影响相对比较复杂。

Pigott 等^[7]以 1,4-丁二醇为扩链剂,三羟甲基丙烷为交联剂,调整两者的配比,合成了一系列具有不同交联密度的聚氨酯弹性体,并研究了交联密度对聚氨酯性能的影响。研究发现,随着交联密度的增大(M_c 从 21000 降低到 5300)聚氨酯的拉伸强度、断裂伸长率、模量、撕裂强度、硬度都相应降低,而烃类弹性体的这些性能都是随着交联密度的增大而增大的,Pigott 认为原因是随着交联键的形成和数量的增大,聚氨酯分子链空间距离变大,分子间作用力降低,氢键形成困难,这也在一定程度上证实聚氨酯弹性体的强度特别是模量主要源于物理交联如氢键、分子间作用力,而不是化学交联。随着 M_c 从 5300 继续降低至 2100,其拉伸强度、模量、硬度又有所上升,表明化学交联逐渐成为控制模量的主要因素(见表 2)。

表 2 化学交联对聚氨酯机械性能的影响

Table 2 Physical properties of cast urethane elastomers as influenced by chemical cross linking

$\bar{M}_c$	拉伸 ^a P. S. I.	伸长 ^a		模量 P. S. I. 100% 伸长 ^a	撕裂 ^b Lb. /In.	硬度邵氏 B	压缩 ^d
		%	Set, %				
2,100	1800	170	0	570	30	57	1.5
3,100	1750	200	0	420	25	53	16
4,300	1450	280	0	300	30	49	10
5,300	2800	350	0	270	30	46	5
7,100	4500	410	0	330	40	50	25
10,900	5600	490	5	460	60	55	40
21,000	5500	510	10	500	140	56	45
∞	6750	640	15	630	300	61	55

^a ASTM 412 (1); ^b FTMS-601/M 4221 (4); ^c ASTM 676 (1).

^d ASTM 395, Method A, 158 °F, 22h.

Sasaki 的研究^[6]也发现聚氨酯弹性体的杨氏模量随着交联密度的增大而线性增大,对于 HMDI 系列聚氨酯在高交联密度时突然增大,偏离原来的线性关系,Sakaki 认为交联密度的增大硬段相对含量增大,由此造成硬段有序聚集程度增大,聚氨酯的规整性变好,进而导致聚氨酯模量增大。

Waterlot^[3]、Krol^[12]以及 Yeganeh^[19]的研究也得到类似的结果。Waterlot 通过拉伸实验发现随着交联剂中 GLY 含量的增大,聚氨酯的交联密度增大,其抗张强度和杨氏模量都增大,而断裂伸长率却减小;Krol 发现随着聚氨酯中化学交联密度的增大,弹性体的拉伸强度、硬度、耐磨损性都变大而断裂伸长

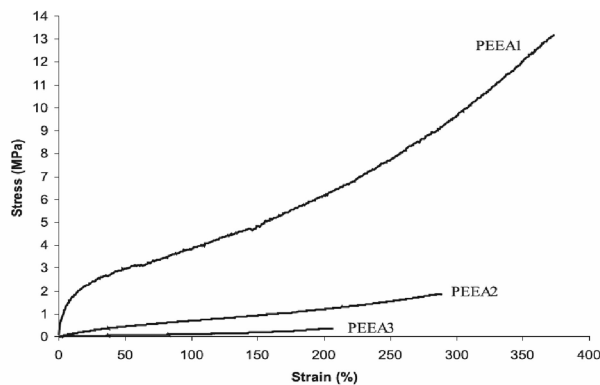


图 12 膜的应力-应变曲线

Figure 12 Stress-strain curves of prepared cured films

率及抗冲强度变差。Yeganeh 通过分析聚合物膜的应力-应变曲线发现其机械性能如拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率都随着交联密度的增大而增大。

聚氨酯的力学性能影响因素比较复杂,除了受交联密度的影响外,分子链的缠绕、分子间作用力及氢键、硬段的结晶、软段的取向等物理交联的存在对聚氨酯的性能也有非常重要的影响,在某些条件下甚至成为决定性的因素,因此不同体系研究结果可能有些不同。

3.3 溶胀性

交联聚氨酯在其良溶剂中的溶胀性取决于交联密度,交联密度越大,溶胀度越小,除此之外,聚氨酯的结构如体系中是否含有芳环、交联剂的链长等也会影响其溶胀度。

Pigott 等^[7]用丙酮、四氢呋喃和 N,N-二甲基乙酰胺三种溶剂研究了由聚己二酸二乙烯二苯甲烷二异氰酸酯、1,4-丁二醇和三羟基甲烷制备的聚氨酯弹性体的溶胀性。研究结果表明随着交联密度的减小聚氨酯的溶胀度增大,在三种溶剂中 N,N-二甲基乙酰胺拆散聚氨酯分子间作用力的能力最强(见图 13)。

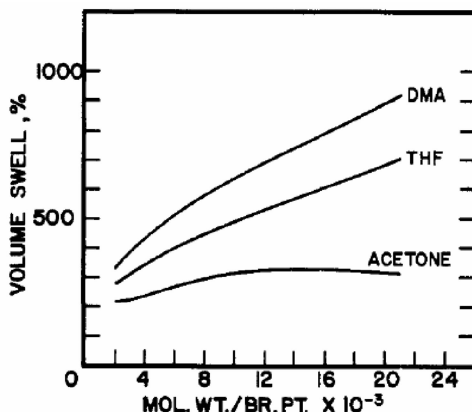


图 13 交联密度和溶剂对弹性体溶胀性的影响

Figure 13 Volume swell of elastomers as influenced by cross linking and solvent

Sasaki 等^[6]以苯为溶胀剂研究了不同聚氨酯弹性体的溶胀比,结果发现 HMDI-PEG 体系的溶胀比随着交联密度的增大而减小,与 PEG 的链长无关,而对于 MDI-PEG 体系的溶胀比却不受交联密度的影响,而是和 PEG 的链长有关,Sakaki 认为 MDI 上的芳香结构使聚氨酯分子的内聚力增大,造成其溶胀比更依赖于具有芳香结构氨基甲酸酯基团的浓度而不是交联密度,而 PEG 的链长直接引起氨基甲酸酯基团浓度的变化,其溶胀比也随之改变。

4 结 论

聚氨酯结构特殊,性能优良,用途广泛,但是线型聚氨酯要想获得理想的强度、耐溶剂性和热稳定性需要在分子链之间形成交联结构。后交联适应性强,且不牺牲预聚体良好的流动性,是改善聚氨酯性能的非常重要的方法,而开发反应条件温和、反应速率可控而且环境友好的后交联方法仍然具有吸引力。交联密度与聚氨酯性能关系密切,但是早期的研究对于聚氨酯预聚体的结构缺少必要的控制,造成聚氨酯性能的影响因素缺少唯一性,因此合成结构明确且相对分子量分布较窄的聚氨酯预聚体,并在此基础上研究交联密度与性能的关系,应该引起人们重视。

参考文献:

- [1] Hepburn C. Iran J Polym Sci Technol, 1992, 1: 84~110.
- [2] Barikani M, Hepburn C. J Polym Sci Technol, 1992, 1(1): 1~5.
- [3] Waterlot V, Couturier D, Waterlot C. J Appl Polym Sci, 2011, 119: 1742~1751.
- [4] Burckhardt U. German, EP2189485. 2011.
- [5] Mark J E. Rubber Chem Technol, 1982, 55: 762~768.
- [6] Sasaki N, Yokoyama T, Tanaka T. J Polym Sci: Polym Ed, 1973, 11: 1765~1779.
- [7] Pigott K A, Frye K R, Allen K R, Steingiser S, Darr W C, Saunders J H, Hardy E E. J Chem Eng Data, 1960, 5(3): 391~395.
- [8] Brovko O O, Sergeeva L M, Slinchenko O A, Fainleib O M. Polym Int, 1996, 40(4): 299~305.
- [9] Chiang L Y, Wang L Y, Kuo C S. Macromolecules, 1995, 28(22): 7574~7576.
- [10] Graham N B, Zulfiqar M. Polymer, 1989, 30(11): 2130~2135.
- [11] Krol P, Pilch-Pitera B. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 1464~1474.
- [12] Krol P, Pilch-Pitera B. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 1439~1448.
- [13] Pilch-Pitera B, Krol P, Pikus S. J Appl Polym Sci, 2008, 110(5): 3292~3299.
- [14] Shibata M, Ito T. Polymer, 2003, 44(19): 5617~5623.
- [15] Liu J J, Liu W Z, Zhou H R, Hou C R, Ni S R. Polymer, 1991, 32(8): 1361~1368.
- [16] Valero M F, Pulido J E, Ramirez A, Cheng Z D. Polym Sci Technol, 2009, 19(1): 14~21.
- [17] Naozumi T, Yuichi S, Atsuo T, Mitsuhiro S. J Appl Polym Sci, 2010, 115(6): 3199~3204.
- [18] Daniel N, Mark F, Linh T, Janis G M. J Am Chem Soc, 2002, 124(47): 13998~13999.
- [19] Yeganeh H, Moeini H R. High Perform Polym, 2007, 19: 113~126.
- [20] Stanjek V, Kinzler C, Schindler W, Weidner R. WIPO, WO/2005/003201. 2005.
- [21] Schindler W, Stanjek V, Pachaly B. USA, USP 7,153,923 B2, 2006.
- [22] Schindler W, Schwlebacher E. USA, USP 2009/0131591 A1. 2009.
- [23] Masayuki A, Toshiyuki U. J Appl Polym Sci, 1987, 33(5): 1793~1807.
- [24] Krakovsky I, Bubenikova Z, Urakawa H, Kajiwaru K. Polymer, 1997, 38(14): 3637~3643.
- [25] Huang S L, Chao M S, Lai J Y. Eur Polym J, 1998, 34(3-4): 469~476.
- [26] Sekkar V, Narayanaswamy K, Scariah K J, Nair P R, Sastri K S, Ang H G. J Appl Polym Sci, 2007, 103(5): 3129~3133.
- [27] Tillet G, Boutevin B, Ameduri B. Prog Polym Sci, 2011, 36: 191~217.
- [28] Zhang Q S, Zhu X L, Li J Y, Li P, Zhang J H, Li B H. Chin J Appl Chem, 2004, 21(11): 1123~1126.
- [29] Rouif S. Radiat Phys Chem, 2004, 71: 527~530.
- [30] Bhowmick A K. Rubber Chem Technol, 2006, 79: 402~428.
- [31] Hung M, Tillet G, Ameduri B. USA, USP 2009/12/486325. 2009.
- [32] Yeganeh H, Moeini H R. High Perform Polym, 2007, 19: 113~126.
- [33] Lawandy S N, Halim S F, Afifi H A. J Appl Polym Sci, 2009, 112: 366~371.
- [34] Barikani M, Hepburn C. Cell Polym, 1986, 5(3): 169~185.

Progress in the Post-crosslinking of Polyurethane

WANG Shi-jie ^{1,2} *, YANG Peng-fei ¹, LI Tian-duo ^{1,2}

(1. *Shandong Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, Jinan 250353, China;*

2. *School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Shandong Polytechnic University, Jinan 250353, China*)

Abstract: The crosslinking of polymer chains is of primary importance in controlling many polymer properties. Large increases in the degree of crosslinking make amorphous polymers more rigid and cause them to have higher softening points and a higher modulus. The properties of polyurethane are influenced by the method of crosslink, the structure of crosslink agent and the crosslink density. Therefore, it is very important to research the way of crosslink, the measurement of crosslink density and the relationship between the property and crosslink density of polyurethane. In this paper, several two-step methods based on linear prepolymer to prepare crosslinked polyurethane are reviewed, after that the common used methods to determinate the crosslink density are summarized. Furthermore, the works about the effects of crosslink density on the properties of polyurethane network are introduced as well.

Key words: Polyurethane; Post-crosslink; Crosslink density