

知识介绍

聚丁二烯聚氨酯(脰)

全一武, 陈庆民

(南京大学高分子科学与工程系, 南京 210093)

摘要: 综述了聚丁二烯聚氨酯(脰)的结构与性能, 影响性能的因素和改性方法, 并简要介绍了其应用。

关键词: 端羟基聚丁二烯; 聚氨酯(脰); 结构与性能; 改性; 应用

传统的聚氨酯(脰)是含有不同软段和硬段的(A-B) n 型嵌段弹性体, 软段是分子量 600~3000 的聚醚或聚酯, 硬段为各种异氰酸酯和扩链剂。在聚氨酯弹性体中, 由于软硬段的不相容性, 存在明显的微观相分离结构, 其中软段相提供弹性, 硬段相起到增强填充和交联作用。这种多相的高分子具有好的机械强度、高硬度、耐磨耗和耐化学腐蚀性^[1~4]。

端羟基聚丁二烯(HTPB, 丁羟胶)是液体橡胶中非常重要的一个品种, HTPB 通过两端的羟基与二异氰酸酯反应, 并用小分子多元醇及氨扩链, 可生成具有弹性体性质的聚合物, 具有较低的玻璃化温度(T_g , -74°C)和较好的机械强度, 最初是作为火箭固体推进剂的胶粘剂, 由于它具有极优的耐水性, 而逐渐被应用于粘合剂和电器灌封胶。本文主要讨论聚丁二烯聚氨酯(脰)(HTPB-PU)的结构与性能、影响性能的因素和改性方法, 并简要介绍其应用。

1 结构特点

由于 HTPB-PU 软段几乎是非极性链, 软硬段之间不存在氢键作用, 氢键只作用于材料硬段间, 因此软硬段相分离较完全。动态力学分析(DMA)和差示扫描量热法(DSC)研究表明, 聚合物软段的玻璃化温度仅高于纯的聚丁二烯玻璃化温度 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$, 且软段玻璃化温度不受硬段含量影响, 硬段由于不同聚集态可产生不同的玻璃化温度^[5,6]。由于软硬段的相分离作用, 把聚合物从 150°C 骤冷, DSC 研究表明软段的吸热峰位置和形状不受影响, 而硬段的吸热峰可随材料放置时间的延长而逐渐回复到原来强度^[6,7]。

在 HTPB-PU 微相分离的结构中, 硬段微区尺寸为 $4\sim 10\text{nm}$, 大部分为非晶结构^[8], 聚合时不同的溶剂对聚合物的形态有较大的影响, 烷基扩链剂的链长对聚合物的结晶无影响, 而缩二醇扩链剂的链长对聚合物的结晶有较大影响^[9], 其弹性体的硬段玻璃化温度随缩二醇的链长增长而降低。

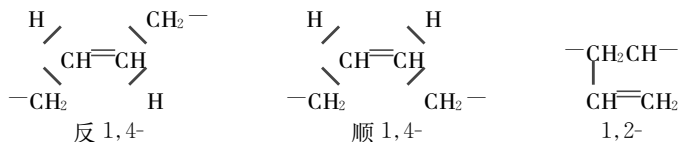
2 影响材料性能的因素

2.1 软段结构对材料性能的影响

作者简介: 全一武(1972—), 男, 南京大学在职博士生。

HTPB 的分子量、分子量分布、官能团数、支化程度等都会影响 HTPB-PU 的性能^[10]。HTPB 的官能团数和支化程度增加,将导致聚合物的交联密度、抗张强度和硬度增加,断裂伸长率下降。聚合物的抗张强度、100%模量、硬度及抗撕强度随 HTPB 分子量的减小而增大,而断裂伸长率随分子量的增大而增大。

HTPB 主链的微观结构也会影响聚合物的性能,主链含以下三种结构类型:



决定 HTPB 主要性能参数的是 1,2-结构的含量,因为聚丁二烯的玻璃化温度与其乙烯基含量呈线性关系^[11],乙烯基含量少,其聚合物的玻璃化温度低。1,2-结构含量还影响到聚合物的粘度和聚合物的老化行为和固化物性能。

2.2 异氰酸酯、扩链剂及填料对材料性能的影响

选用不同异氰酸酯,可得到不同性能的 HTPB-PU 弹性体,芳香族二异氰酸酯制成的弹性体硬度高,而脂肪族二异氰酸酯制成的弹性体有较大的断裂伸长率,且由于脂肪族二异氰酸酯与 HTPB 有较好的相容性,制成聚合物的软段玻璃化温度比芳香族二异氰酸酯制成聚合物的软段玻璃化温度高^[12]。对芳香族二异氰酸酯来说,TDI 比 MDI 有更大的刚性,合成的含 TDI 的聚合物比含 MDI 的聚合物抗张强度大,但热分解温度降低。同时提高预聚体的 NCO/OH 比和硬段含量将导致聚合物的抗张强度增加和伸长率的下降^[13,14]。

氨基扩链剂将比小分子醇扩链有更大的抗张强度和伸长率^[12],醇作为扩链剂时,醇的分子量^[15]、醇的官能度数、用量^[16,17]也会影响聚合物机械性能的因素。分子量较小,官能团数多的醇扩链得到的聚合物有较大的抗张强度和较小的断裂伸长率。

3 改性方法

3.1 利用 HTPB 主链改性

HTPB 中的双键可被氧化成环氧基^[18],其中 1,4 双键由于有较高的电子云密度比 1,2 双键易于氧化^[19]。氧化后的 HTPB 作为电器密封材料,有优良的电性能和很好的韧性^[20]。利用 Raney 镍、钯、铂等催化剂,对 HTPB 的不饱和双键加氢,得到氢化丁羟胶(HHTPB),可有效提高 HTPB 的耐氧化性能,增加抗张强度和断裂伸长率,能满足长期电器密封性能要求^[5]。把 HTPB 的双键氯化^[21],可提高 HTPB 的阻燃性能和极性,有利于 HTPB 与极性聚合物的相容,便于共混。

3.2 利用接枝、嵌段、互穿网络及共混改性

利用 HTPB 的端羟基,通过端基反应,可制备多相聚合物。全一武等^[22]利用氨基硅油与 HTPB 共聚,HTPB 聚氨酯(脲)表面由于聚二甲基硅氧烷富集而表现出低表面能性质。Sanjay 等^[23,24]将木素(lignin)与 HTPB 共聚,明显提高了聚合物的耐老化性能。将 HTPB 和聚醚一起和二异氰酸酯反应,可以得到含亲水、含疏水段的多嵌段共聚物,可用作高分子表面活性剂。此外 HTPB 还可接枝到碳黑上,使橡胶和碳黑间的粘接更加牢固,提高硫化性能^[25]。

将 HTPB 的端羟基转化为端乙烯基或环氧基,经光照交联,产物具有弹性橡胶和丙烯酸酯或环氧树脂的性能^[26,27],如利用 HTPB 与过量的 TDI 反应得到的端异氰酸酯预聚物,再和丙烯酸羟乙酯(HEA)或甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)反应,即可得到端乙烯基聚丁二烯,经光照就能得到很好的涂

层^[28]。另外通过化学反应使 HTPB 端羟基变成端环氧基聚丁二烯,实现端基转化,用甲基六氢邻苯二甲酸酐固化,可用作电器罐密封胶^[29]。

HTPB 还可以与苯乙烯^[30]或甲基丙烯酸甲酯^[31]通过互穿网络共聚,提高材料的机械强度和阻尼性能。利用 HTPB 和沥青共混,可大幅度提高沥青的性能,用于屋顶建筑或运动跑道。和聚氯乙烯共混还可增大阻尼系数,用作阻尼材料。

4 聚丁二烯聚氨酯(脰)的应用

4.1 复合固体推进剂中粘合剂

早期 HTPB 的发展是随着复合固体推进剂的需要而发展起来的^[32,33],由于其在高低温下都具有很好的弹性、强度等性能,HTPB 在 80 年代广泛使用在战略和战术导弹上。典型的使用 HTPB 推进剂的配方如下:HTPB 及固化剂(TDI,或 IPDI):10%; NH_4ClO_4 :70%;铝粉:15%;键合剂、燃速催化剂等少量。其中 HTPB 分子量、羟值、扩链剂种类及 NCO/OH 比例都将影响推进剂的性能^[16,34,35]。另外将 HTPB 与叠氮甲基环氧乙烷(GAP)反应形成端羟基化合物,与 TDI-TMP(三羟基丙烷)加成物作固体推进剂固化剂,机械性能得到明显改性,燃烧速率提高^[36]。

4.2 浇注弹性体、电器灌密封胶、胶粘剂和阻尼材料

利用 HTPB-PU 弹性体制作轮胎等,受到广泛应用。法国的 Firestone 公司分别采用 HTPB 及端羟基聚丁二烯-苯乙烯,加入炭黑补强,制造的 PU 浇注轮胎,拉伸强度达 11.7Mpa。用 HTPB-PU 浇注轮胎还可以提高弹性体与钢丝圈及芳纶帘线的粘接强度^[37~39]。

由于 HTPB 主链上不含极性基团,因此具有良好的电性能,而且由于液体橡胶易于浇铸成型,制造的密封电缆插头、电器灌密封胶等比普通聚氨酯有更好的耐水性和优良的电性能^[40,41]。

利用 HTPB 可制备压敏胶和热熔胶^[42],如利用聚癸二酸己二酯和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)反应后,加入高 1,2-结构丁羟胶,可以得到聚氨酯预聚反应热熔胶。对铝、ABS、不饱和树脂都具有较好的粘接性能。

HTPB-PU 还可广泛用于制造防腐涂料、电绝缘涂料及低温涂料等^[43],如用 HTPB 和多异氰酸酯反应,与硅酸镁等混合后可作水泥贮罐层的涂层,耐磨、耐气蚀^[44];用 HTPB 与二异氰酸酯固化,夹在钢板间,剪切强度可达 10MPa 以上,具有较好的阻尼系数,可制备防海水腐蚀性能优良的复合钢板^[45]。

4.3 作为分离膜材料应用

由于 HTPB-PU 的低温柔顺性和软硬段间高度的相分离等特点,可用于气体分离^[46,47],其中硬段含量,聚合方法等都会影响透气率和选择性。Yang 等^[48]对 HTPB-PU 膜氧化改性后,发现虽然透气性降低,但是对氧气/氮气的选择透气性提高。Chen 等^[49]把 HTPB-PU 用 CoCl_2 或乙二胺改性后,发现乙二胺接枝后因提高氧气吸附而提高氧气/氮气的选择透气性,用 CoCl_2 处理因提高尺寸筛分效果而提高氧气/氮气的选择透气性。

另外,HTPB-PU 膜还可以用来分离水与乙醇溶液,同样软硬段比例,分子量等都会影响分离效果,用 2,3-环氧丙基丙烯酸甲酯改性后的 HTPB-PU 分离效果得到提高^[50]。

5 结束语

聚丁二烯聚氨酯(脰)既具有一般聚氨酯弹性体良好的性能,又有天然橡胶的特性,如低温柔顺

性、耐水性及良好的电性能,将使其在粘合剂、电子工业、弹性体、涂料、分离膜材料等领域得到进一步应用。

参考文献:

- [1] Estes G M, Cooper S L, Tobolsky A V. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem*, 1970, 4, 313.
- [2] Foks J, Janik H, Russo R, et al. *Eur Polym J*, 1989, 25, 31.
- [3] Cooper S L, Tobolsky A V. *J Appl Polym Sci*, 1966, 19, 1037.
- [4] Arnold C. *J Elastomers Plastics*, 1974, 6, 238.
- [5] Brunette C M, Hsu S L, Macknight W J, et al. *Polymer Engineering and Science*, 1981, 21, 163.
- [6] Brunette C M, Hsu S L, Rossman M, et al. *Polymer Engineering and Science*, 1981, 21, 668.
- [7] Laqasse R R. *J Appl Polym Sci*, 1977, 21, 2489.
- [8] 陈清元, 陈中华, 程时远, 等. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14, 100.
- [9] 陈清元, 沈家瑞, 张勇, 等. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16, 67.
- [10] Ono K, Shimada H, Nishimura T. *J Appl Polym Sci*, 1977, 21, 3223.
- [11] Ni S R, Yu F S, Shen L F, et al. *J Appl Polym Sci*, 1989, 37(3), 729.
- [12] 全一武, 余学海, 陈庆民. *聚氨酯工业*, 2000, 15(2), 13.
- [13] Desai S, Thakore I M, Sarawade B D, et al. *European Polymer Journal*, 2000, 36, 711.
- [14] Huang S L, Lai J Y. *European Polymer Journal*, 1997, 33, 1563.
- [15] 陈清元, 刘书银. *弹性体*, 1997, 7, 10.
- [16] Manjari R, Pandurang L P, Somasundaram U I, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51, 435.
- [17] Minour Y, Yamashita S, Okamoto H. *J Appl Polym Sci*, 1978, 22, 1817.
- [18] Crivello J V, Yang B. *J M S Pure Appl Chem*, 1994, A31(5), 517.
- [19] Yang B, Schaeffer B. *Polym Prepr*, 2001, 42(2), 795.
- [20] 田口善男, 秋山一. *日特公平*, 1—167325(1989).
- [21] 卞树声, 谷仲武, 张庆余. *合成橡胶工业*, 1983, 2, 111.
- [22] 全一武, 倪寒立, 张俊生, 等. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(5), 34.
- [23] Sarkar S, Adhikari B. *Eur Polym J*, 2001, 37, 1391.
- [24] Sarkar S, Adhikari B. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73, 169.
- [25] Tsubokawa N, Kobayashi K, Sone Y. *J Polym Sci, Polym Chem*, 1988, Part A, (26), 223.
- [26] Xuan H L, Decker C J. *J Polym Sci Polym Chem*, 1993, 31, 769.
- [27] Puskas J A, Kaszas G, Kennedy J P. *J Macromol Sci Chem*, 1991, A28(1), 6.
- [28] 高桥荣质, 片冈征之, 津田秀雄. *日特公昭*, 63—220240(1988).
- [29] 中田义弘, 西井耕太, 松浦东等. *日特公平*, 1—261414(1989).
- [30] 贾德民, 陈林, 王孟钟. *合成橡胶工业*, 1987, 1, 21.
- [31] 薛曙昌, 张志平, 应圣康. *高分子学报*, 1989, 5, 620.
- [32] Muthiab R M, Manjari R, Krishnamoorthy V N, et al. *Polym Eng Sci*, 1991, 31(2), 61.
- [33] Hagihara Y, Banki M, Kawamura K. *工业火药(日)*, 1988, 49, 119.
- [34] Manjari R, Joseph V C, Pandureeng L P, et al. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48, 271.
- [35] Manjari R, Somasundaran U I, Joseph V C, et al. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48, 279.
- [36] Subramanian K. *Eur Polym J*, 1999, 35(8), 1403.
- [37] 郝立新, 王刚, 赵菲, 等. *粘接*, 1997, 18(1), 13.
- [38] 郝立新, 赵少英, 刘锦春, 等. *粘接*, 1996, 17(2), 11.
- [39] 丁彩凤, 吕锡元, 李再峰, 等. *青岛化工学院学报*, 2000, 21(1), 48.
- [40] 刘学英. *黎明化工*, 1985, 3, 27.

(下转第 70 页)

The Structures and Properties of Fluoropolymers and Their Application in Coatings

HU Jie, LIU Bai-ling, WANG Di-qiang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Based on their unique structures fluoropolymers are provided with high thermal, chemical and weather resistance. They also possess the prominent electrical and optical properties, as well as excellent surface properties, etc. For fluoropolymers take the advantages of both high performance and low (or no) pollution, they have become one of ideal coatings used in many fields. This paper mainly introduces several kinds of fluorine-containing coatings, such as polyvinylidene fluoride, fluoro-olefine vinyl ether copolymer, polytetrafluoroethylene and perfluoropolyether. The attention is paid on the relationship between their structures and properties. The developing tendency of fluoropolymers is also presented here.

Key words: Fluoropolymers; Structure and properties; Environment-friendly materials; Coatings

(上接第 62 页)

- [41] Zachariasiewicz M. Plastic and Rubber International, 1986, 11(5); 36.
- [42] 高桥正比古, 柳尺明美, 山西信夫. 日特公昭, 64-14287(1989).
- [43] Robert D. Athey I. Progress in Organic Coatings, 1979, 7; 289.
- [44] 野村三郎, 佐野孝, 松崎胜夫, 等. 日特公平, 2-59483(1990).
- [45] 中村道夫, 村上敏则, 加藤繁道, 等. 日特公平, 1-188331(1989).
- [46] Huang S L, Lai J Y. J Membr Sci, 1995, 105; 137.
- [47] Huang S L, Lai J Y. J Appl Polym Sci, 1995, 58; 1913.
- [48] Yang J M, Lai C W, Lin H T. J Membr Sci, 2001, 183; 37.
- [49] Chen S H, Wu T H, Ruaan R C, Lai J Y. J Membr Sci, 1998, 141; 255.
- [50] Lee K R, Teng M Y, Hsu T N, et al. J Membr Sci, 1999, 162; 173.

Advance in the Studies on Polyurethane(UREA) Containing Polybutadiene

QUAN Yi-wu, CHEN Qing-min

(Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: This paper reviewed structure and behavior of the polyurethane (urea) containing polybutadiene. The factors influencing behavior and the methods of modification are discussed, also the material application are introduced.

Key words: Hydroxyl-terminated polybutadiene; Polyurethane (urea); Structure and bulk; Modification; Application