

可再生多元醇蓖麻油基聚氨酯灌封胶的制备与性能研究

张成彬¹, 向平², 张均¹, 李夏¹, 姜志国^{1*}
(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;
2. 中国船舶工业系统工程研究院, 北京 100094)

摘要:以蓖麻油、聚醚多元醇(PPG)、液化MDI为主要原料,以1,2-丙二醇(PDO)为扩链剂,采用预聚体法合成制备出聚氨酯灌封胶,讨论了异氰酸酯指数 R 、硬段质量分数等对聚氨酯灌封胶性能的影响。结果表明:随硬段质量分数、 R 值的增加,材料的硬度、拉伸强度上升,而断裂伸长率降低;聚氨酯耐水解性(吸水率 $\leq 0.366\%$)好,起始分解温度(277°C)高,热稳定性好;阻尼性能随 R 值增加而减少,玻璃化转变温度向高温方向移动,且材料软硬段相容性较好。

关键词:可再生多元醇;蓖麻油;聚氨酯灌封胶;耐水解;热稳定性;阻尼性能

中图分类号:TQ433.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0059-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.015

Synthesis and properties of polyurethane potting based on castor oil as a renewable resource polyol

ZHANG Cheng-bin¹, XIANG Ping², ZHANG Jun¹, LI Xia¹, JIANG Zhi-guo^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. China State Shipbuilding Corporation Systems Engineering Research Institute, Beijing 100094, China)

Abstract: Polyurethane potting is synthesized by two-step process with castor oil (C. O.), polyether polyols (PPG) and liquefied MDI as the main raw materials, 1, 2-propylene glycol (PDO) as chain extender. The effects of the isocyanate index (R value) and hard segment content on properties of polyurethane potting are studied. The results show that the tensile strength and hardness are increased, but elongation at break is decreased by increasing the R value and the hard segment content. The obtained potting has excellent hydrolysis resistance performance (water absorption $\leq 0.366\%$). It also has high initial decomposition temperature (277°C), implying good thermal stability. The damping performance is decreased and the glass transition temperature moves to a higher temperature with the increase of R value. The soft and hard segments of potting has good compatibility as well.

Key words: renewable resource polyol; castor oil; polyurethane potting; hydrolysis resistance; thermal stability; damping performance

聚氨酯由低聚物多元醇与多异氰酸酯及扩链交联剂逐步聚合而成,其主链由刚性链段和柔性链段嵌段而成。其反应有较好的化学计量性,无小分子副产物,可通过分子和材料的设计调节原料种类及用量,采用不同的工艺制备性能不同的聚氨酯材料,以满足不同领域的应用要求^[1-3]。

20世纪80年代后,由于石油资源短缺及环保问题,以可再生资源为基础的聚合物备受关注。在聚氨酯领域,蓖麻油型聚氨酯是近年来的新型高分子材料^[4-6]。蓖麻油基聚氨酯以天然可再生的、低廉且来源丰富的蓖麻油为原料代替石油型多元醇,

缓解石油短缺,降低聚氨酯成本,但目前此方面开发与研究未广泛开展^[7]。

蓖麻油是含有羟基和碳碳双键的一类植物油,主要成分为蓖麻油酸三甘油酯。蓖麻油作为聚氨酯软段可提高机械性能,分子中非极性脂肪酸链及碳碳双键使其具有良好的耐水性,并赋予聚氨酯良好的柔韧性和低温性能^[8-10]。

笔者通过蓖麻油部分替代聚醚多元醇制备聚氨酯灌封胶,所制备的材料具有一定的交联结构,改善了材料的力学性能等。探讨了硬段质量分数、 R 值等对聚氨酯灌封胶的力学性能、热性能、阻尼性能等

影响,为合成高性能聚氨酯灌密封胶提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙二醇(PPG, $M_n = 2\ 000$),工业级,斯科瑞聚氨酯有限责任公司生产;液化 MDI,工业级,斯科瑞聚氨酯有限责任公司生产;蓖麻油(C. O.),化学纯,天津市福晨化学试剂厂生产;1,2-丙二醇(PDO),分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;二月桂酸二丁基锡(T12),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 原料的合成与制备

1.2.1 预聚体 A 组分的合成

在装有温度计、搅拌器、真空尾接管的三口瓶中按配方加入计量的聚醚多元醇(PPG, $M_n = 2\ 000$)。在 110°C 、 $-0.095\ \text{MPa}$ 条件下抽真空脱水 $1.5 \sim 2.0\ \text{h}$,测定水分质量分数小于 0.1% 时,停止抽真空,在 N_2 保护下,降温至 50°C 以下,加入计量液化 MDI,升温并保持于 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 下反应 $2 \sim 3\ \text{h}$,当测定体系的 NCO 质量分数到理论值(6.25%)时停止反应,负压脱气,降温密封保存,待用。

1.2.2 扩链剂 B 组分的制备

在装有搅拌器的三口烧瓶中加入计量的 PDO、蓖麻油后, 110°C 、 $-0.095\ \text{MPa}$ 条件下抽真空脱水 $1.0 \sim 1.5\ \text{h}$,测定水分质量分数小于 0.1% 时,停止抽真空,降至室温后,加入催化剂 T-12,得到扩链剂 B 组分。

1.2.3 聚氨酯灌密封胶试样的合成

将 A 组分、B 组分在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 烘箱中预热 $30\ \text{min}$,定量称取 A 组分,然后计量加入 B 组分,混合搅拌,真空脱泡 $5 \sim 10\ \text{min}$,倒入标准模具中;达到凝胶点时合模, 90°C 下加压硫化 $1.0 \sim 1.5\ \text{h}$,脱模,制得聚氨酯试样,将试样在室温下熟化 $7\ \text{d}$ 后测其性能。不同硬段质量分数、 R 值的配方表如表 1、表 2 所示。

表 1 硬段含量聚氨酯灌密封胶的配方

硬段质量 分数/%	19	25	31	37	43	49	55
PPG-2000	149.99	82.40	43.58	18.38	8.47	8.47	8.47
103C	100	100	100	100	100	100	100
C. O.	27.46	27.46	27.46	27.46	27.46	27.46	27.46
PDO	1.36	1.36	1.36	1.36	2.90	6.71	11.61
T12	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012

表 2 R 值聚氨酯灌密封胶的配方

组份	原料	质量分数/%
A	103C	7.81
	PPG-2000	92.19
B	C. O.	95.24
	PDO	4.72
	T12	0.04
A/B	47.4 ~ 83.0/100	
R	0.80 ~ 1.40	

1.3 分析与测试

力学性能按 GB/T 528—1998 进行测试,拉伸速度为 $(500 \pm 50)\ \text{mm/min}$ 。

硬度(邵氏 A)按照 GB/T 531—1999 进行测试。

TG 测试:采用德国耐特 TG 209C 热失重仪,测试温度范围为 $25 \sim 700^\circ\text{C}$,升温速率为 10°C/min , N_2 气氛。

动态力学性能:采用美国 TA 公司 Q-800 型动态力学分析仪,拉伸温度为 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$,升温速度为 5°C/min ,进行拉伸-温度分析谱。

吸水率测试:将制得的试样于 60°C 烘箱中至恒重,称其质量为 m_0 ,室温下在蒸馏水中浸泡 $24\ \text{h}$ 后取出,吸干表面水分,称其质量为 m_1 ,则聚氨酯吸水率 A 为:

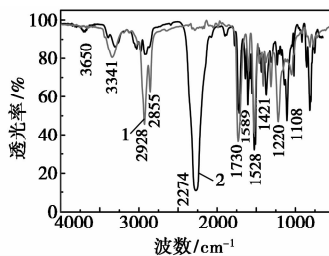
$$A = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\%$$

式中: m_1 为吸水后的质量, g; m_0 为吸水前的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

预聚体 A 组份、固化后聚氨酯灌密封胶 ($R = 1.10$) 的红外光谱如图 1 所示,图中 PU 各基团的红外光谱特征峰如表 3 所示。



1—PU; 2—PU 预聚体

(硬段质量分数为 37% , $R = 1.10$)

图 1 预聚物 A 组分与灌密封胶的红外光谱

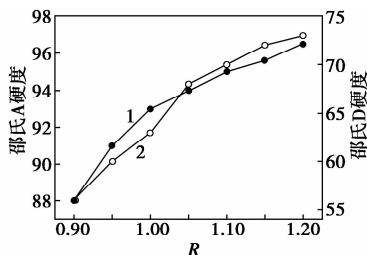
表3 PU各基团的红外光谱特征峰^[11-12]

波数/cm ⁻¹	PU 相关基团
3650	3000 ~ 3750 cm ⁻¹ (O—H 伸缩振动)
3341	3150 ~ 3600 cm ⁻¹ (N—H 伸缩振动)
2928, 2855	2800 ~ 3000 cm ⁻¹ (C—H 伸缩振动)
2274	2260 ~ 2280 cm ⁻¹ (NCO 不对称伸缩振动)
1730	1600 ~ 1760 cm ⁻¹ (氨基甲酸酯 C=O 伸缩振动)
1527	1500 ~ 1560 cm ⁻¹ 酰胺 II 带
1421	1374 ~ 1434 cm ⁻¹ (C—H 变形振动)
1220	1335 ~ 1200 cm ⁻¹ 酰胺 III 带
1108	1105 cm ⁻¹ (C—O—C 醚键不对称伸缩振动)

由图1和表3可知,聚氨酯红外谱图在3341、2928 cm⁻¹和2855、1730、1527、1108 cm⁻¹处有明显的红外吸收峰,其对应官能团及振动形式分别为N—H伸缩振动、—CH₃和—CH₂的C—H的伸缩振动、氨基甲酸酯的C=O伸缩振动、酰胺II带(N—H变形振动+C—N伸缩振动)、C—O—C的伸缩振动,与聚氨酯特征吸收谱带相符。而图1的谱线2上,最明显的吸收峰出现在2274 cm⁻¹处,对应—NCO特征峰。以上数据表明,当A组份与B组份按R=1.10反应后,—NCO特征吸收峰消失,—OH特征吸收峰消失,说明—NCO与—OH转变为氨基甲酸酯(—NHCOO—)官能团,合成了聚氨酯。

2.2 R值对PU灌密封胶性能的影响

在硬段质量分数为37%,其他条件不变的前提下,研究不同R值对PU灌密封胶性能的影响,结果如图2所示。



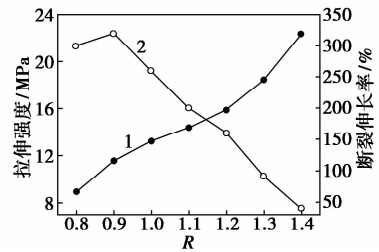
1—邵氏A硬度;2—邵氏D硬度

图2 R值对聚氨酯材料硬度的影响

由图2可以看出,随R值增加,材料硬度增加。这是因为随着R值增加,材料分子结构中氨基甲酸酯等极性基团质量分数增加,交联密度增加,材料刚性变大,导致材料硬度变大。当R<1.00时,—OH过量,过多—OH又充当增塑剂,材料发软,硬度低;当R>1.00时,—NCO过量,会形成脲或缩二脲,刚

性基团变多,硬度变大。

R值对聚氨酯材料力学性能的影响如图3所示。



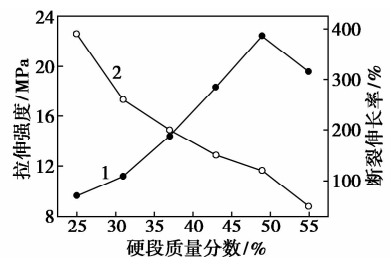
1—拉伸强度;2—断裂伸长率

图3 R值对聚氨酯材料力学性能的影响

由图3可得,随着R值增加,拉伸强度呈增加的趋势,而断裂伸长率先增加后降低的趋势。这是由于随着R值增加,即—NCO质量分数增加,使得聚氨酯分子内氨基甲酸酯基、脲、缩二脲等刚性基团相对质量分数增加,分子内氢键与库仑力作用会增强,分子链的柔性下降,导致拉伸强度增加,而断裂伸长率下降;但R<1时,多余的多元醇充当增塑剂,PU分子链间溶胀,导致其断裂伸长率增加,但过多的多元醇会阻碍分子间作用力,进而降低断裂伸长率,故R=0.9时出现最高峰。

2.3 硬段质量分数对聚氨酯性能的影响

硬段质量分数指聚氨酯中硬段部分质量占总质量的百分比,硬段质量分数对PU机械性能有较大影响,其测试结果如图4所示。



1—拉伸强度;2—断裂伸长率

图4 硬段质量分数对聚氨酯的力学性能的影响

由图4可知,随着硬段质量分数的增加,材料拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率逐渐减小,硬段质量分数为50%时,材料的拉伸强度最大。这是因为随硬段质量分数的增加,PU分子内氨基甲酸酯等极性基团增加,硬段间的氢键和分子间力增大,拉伸强度增加;硬段质量分数增加,则PU软段质量分数降低,分子链中能自由旋转的柔顺部分减少,断裂伸长率下降;但当硬段质量分数增大到55%时,一方面,材料软段质量分数过低,分子链中自由伸展部分质量

分数过少,材料脆性过大,拉伸强度下降;另一方面,硬段质量分数过高,使得高活性的反应基团过于密集,活性过高,聚合反应迅速,形成较多缺陷,引起拉伸强度的降低。

2.4 吸水率分析

吸水率常作为聚氨酯的测定指标,用来评定其吸水情况。 $R=1.10$,硬段质量分数为 37% 时,聚氨酯灌封胶吸水率与时间的关系如图 5 所示,聚氨酯灌封胶的吸水率如表 4 所示。

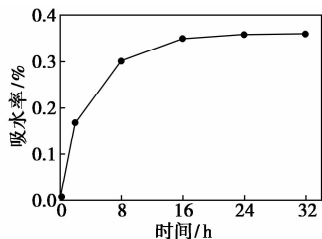


图 5 PU 灌封胶的吸水率与时间的关系

表 4 吸水率的变化 ($R=1.10$, 浸泡 24 h)

编号	1	2	3
m_0/g	25.19	46.50	42.92
m_1/g	25.28	46.67	43.07
$\Delta m/g$	0.09	0.17	0.154
吸水率/%	0.357	0.366	0.359

由图 5 可得,随着时间的增加,聚氨酯吸水率先迅速增加后趋于平缓。这是因为 PU 分子链中存在柔性长链,形成大量的无定形区,热运动使链间形成空隙,水分子易从材料表面渗入,与内部的极性基团形成缔合作用,随水分子进入,导致链间的相互作用减弱,分子间距增加,聚氨酯溶胀,水分子起到增塑剂的作用,但随水分子扩散、渗透,增加了材料表面疏水性,阻碍了水分子向材料内部渗入。从表 4 可得,聚氨酯吸水率 $< 0.366\%$,表明 PU 灌封胶耐水性好,几乎不会因吸水而引起性能下降。

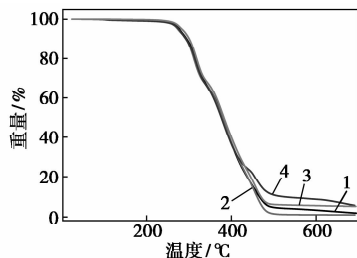
2.5 热失重分析(TG)

聚氨酯材料常受到热或热氧攻击而降解,加工和力学性能下降,各基团的热分解温度直接影响聚氨酯的耐热性能,聚氨酯开始分解的温度视为热分解温度,可度量聚氨酯的热稳定性^[13]。

对聚氨酯灌封胶进行热失重分析,研究 R 值对聚氨酯灌封胶热性能的影响,如图 6 所示。

由图 6 可得,不同 R 值的热失重曲线变化趋势基本相同,在 210°C 左右开始分解,在 510°C 左右分解完全,但随 R 值增加,聚氨酯的热分解温度逐渐

降低。这是因为 R 值越大,分子链中脲基甲酸酯、缩二脲基团多,其热稳定性小于脲、氨基甲酸酯及酯、醚键^[13]。



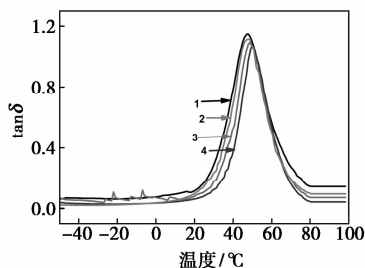
1— $R=0.8$;2— $R=1.0$;3— $R=1.2$;4— $R=1.4$

图 6 R 值对聚氨酯灌封胶热失重分析曲线

从图 6 还可得看出,灌封胶热解过程分为 2 个阶段:第 1 阶段处于 $210 \sim 310^\circ\text{C}$,为脲基甲酸酯、氨基甲酸酯等的断裂,失重 5% 温度依次为 277 、 280 、 283 、 287°C ,差距不大,但远大于聚氨酯材料起始热分解温度 $170 \sim 200^\circ\text{C}$ ^[13];第 2 阶段为 $310 \sim 510^\circ\text{C}$,为聚氨酯中硬段分解后的进一步分解,为异氰酸酯跟多元醇分解成胺类、烯烃和 CO_2 ,到 520°C 时分解基本结束,开始明显失重和最大失重温度分别为 319 、 500°C ,说明 PU 灌封胶热稳定性比较高,这是因为聚氨酯材料的交联密度高,使聚醚软段的羰基上的氧原子与硬段中的氨基甲酸酯、脲基的氢形成氢键,增加了软硬段作用,微相分离程度增加,提高了热稳定性。

2.6 动态热力学分析(DMTA)

R 值的聚氨酯灌封胶的 $\tan \delta$ 曲线如图 7 所示。



1— $R=0.8$;2— $R=1.0$;3— $R=1.2$;4— $R=1.4$

图 7 R 值的聚氨酯灌封胶的 $\tan \delta$ 曲线

从图 7 可以看出,在所测的拉伸温度范围 ($-50 \sim 100^\circ\text{C}$) 内,不同 R 值的聚氨酯灌封胶的 $\tan \delta$ 变化趋势基本相同,先急剧增加,出现阻尼峰值,再急剧减少,最后趋于平稳,但 T_g 峰都向高温方向移动,阻尼大小随 R 值增加而减小。这是因为随着 R 值增加,材料内氨基甲酸酯等极性基团增加,硬段极性增加,导致软硬段相分离程度增加,从而导

致 T_g 向高温移动, 阻尼因子降低。此外, 不同 R 值下的聚氨酯灌密封胶只有 1 个 T_g , 且峰较窄, 说明合成的聚氨酯的软硬段相分离程度并不大, 聚集态结构较均匀, 相容性较好^[14-15]。

3 结论

(1) 随着 R 值、硬段质量分数的增加, 材料的硬度、力学性能均升高; 断裂伸长率则下降。

(2) 随着时间的增加, 材料吸水率迅速增加后趋于平稳, 但吸水率低, 耐水解性好。

(3) 材料分子内氢键、交联密度高, 提高了材料的热稳定性, 导致起始分解温度高达 277℃。

(4) 随着 R 值增大, 软硬段微相分离程度增加, 材料 T_g 峰向高温移动, 而阻尼性能减小, 但软硬段相分离程度并不大, 相容性较好。

参考文献

- [1] 山西化工研究所编. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 材料科学与工程出版中心, 2001: 1-9.
- [2] 林江彬. 蓖麻油聚醚型聚氨酯弹性体的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [3] 蒋洪权, 宋湛谦, 商士斌, 等. 蓖麻油改性聚醚型水性聚氨酯乳液的性能[J]. 化工进展, 2010, (2): 285-288.
- [4] Zhang M, Pan H, Zhang L, et al. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols[J]. Industrial Crops

and Products, 2014, 59: 135-143.

- [5] Chen S, Wang Q, Wang T. Damping, thermal, and mechanical properties of carbon nanotubes modified castor oil-based polyurethane/epoxy interpenetrating polymer network composites[J]. Materials & Design, 2012, 38: 47-52.
- [6] Yeganeh H, Mehdizadeh M R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(6): 1233-1238.
- [7] 甘厚磊, 易长海, 曹菊胜, 等. 蓖麻油基聚氨酯的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(1): 35-36.
- [8] 蒋洪权, 宋湛谦, 商士斌. 蓖麻油及其衍生物在聚氨酯中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2009, (8): 44-48.
- [9] 邹德荣. 蓖麻油增强聚醚聚氨酯胶粘剂性能研究[J]. 化学建材, 2002, 3: 32-34.
- [10] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 167-168.
- [11] Wang S K, Sung C S P. Fluorescence and IR characterization of cure in polyurea, polyurethane, and polyurethane-urea[J]. Macromolecules, 2002, 35(3): 883-888.
- [12] Guo X Z, Wang Z, Zhang G B, et al. IR studies on segmented polyester polyurethane elastomers[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(6): 320-322.
- [13] 刘凉冰. 化学结构对聚氨酯弹性体热分解的影响[C]. 中国聚氨酯工业协会第十四次年会, 2008.
- [14] 刘明光, 刘吟松, 晏欣, 等. 磺酸甜菜碱内盐聚氨酯的制备与性能[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(5): 18-21.
- [15] 齐安. 聚氨酯弹性体动态力学性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012. ■

赢创投资医疗设备公司 Vivasure Medical

通过向位于爱尔兰戈尔韦的医疗设备公司 Vivasure Medical Limited 注资, 赢创工业集团的风险部门投资于创新的血管闭合术。本轮融资活动由荷兰生命科学合作伙伴 Health Economics 基金领衔, 财团成员还包括意大利米兰的 Panakes 基金。此前来自医疗技术领域 Vivasure 的投资者 Fountain Partners、Orchestra Medical Ventures 和 Ascent Biomedical Ventures 也参加了这一轮的融资。

Vivasure 的闭合装置是公司 PerQseal™ 技术平台研发的首个产品, 对于经皮经导管手术而言, 它是惟一被批准的完全生物可吸收、无缝合、全合成的动脉大口径闭合方案。在全球范围内, 这些微创手术正变得越来越普及, 甚至在某些领域已成为公认的标准。这是因为进行微创手术只产生小切口, 对病人而言更易接受。

“我们很高兴和赢创合作。作为我们的战略合作伙

伴赢创在药用聚合物和医疗设备领域的专业优势将为我司带来极大的助力,” Vivasure Medical 首席执行官兼联合创始人 Gerard Brett 表示。” Vivasure 闭合设备设计简单易用, 可以对手术创口进行完全修复, 而不残留金属植入物、缝合线或外生组织。我们的目标是改进临床效果, 加快恢复时间, 让这一开放性手术方案的病患获得更好的疗效。”当前, Vivasure Medical 正在使用赢创的生物可吸收聚合物 RESOMER®, 这款聚合物的价值已在多个商业应用中得到了验证。

通过其风险投资活动, 赢创希望针对具有创新技术的优秀初创公司和领先的专业化风投基金进行总额为 1 亿欧元的投资。投资地区主要集中在欧洲、美国和亚洲。目前, 赢创已持有 9 家初创公司和 4 家基金的股份。(施嘉)