

原位反应生成的甲基丙烯酸镁对混炼型聚氨酯补强的研究

叶圣涛¹, 岑 兰^{1*}, 周彦豪¹, 欧阳伦炜²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 广州顺力聚氨酯科技有限公司, 广东 广州 510006)

摘要:在混炼型聚氨酯(MPU)(过氧化物作硫化剂)混炼过程中,氧化镁(MgO)与甲基丙烯酸(MAA)原位反应生成甲基丙烯酸镁(MDMA),研究其对MPU的补强作用。结果表明:当MDMA理论生成量为30份时,随着MgO/MAA物质的量比的增大,MPU硫化胶的拉伸强度先增大后减小,当MgO/MAA物质的量比为0.6时,拉伸强度达到最大值,综合物理性能最佳;当MgO/MAA物质的量比为0.6时,随着MDMA理论生成量的增大,混炼胶的 $F_{\max} - F_L$ 显著提高,MPU硫化胶的拉伸强度先增大后减小,玻璃化温度向低温移动,耐低温性能提高,在MDMA用量为30份时,拉伸强度达到最大值,填料网络结构较稳固。

关键词:混炼型聚氨酯;甲基丙烯酸镁;补强;原位反应

中图分类号:TQ334.1;TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)05-0332-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.05.0332

与普通橡胶相比,聚氨酯弹性体具有硬度范围宽,强度高,弹性好,耐油、耐磨和耐臭氧化性能优异以及渗透性低等优点^[1]。按加工方法,聚氨酯分为混炼型聚氨酯(MPU)、热塑性聚氨酯(TPU)和浇注型聚氨酯(CPU)^[2]。通过适当硫化获得化学交联网络结构的MPU的最高工作温度远高于TPU和CPU;MPU相对分子质量较小($2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$),软链段含量较高,塑性大,易于挤出成型加工。因此,MPU应用范围广,具有较好的研究价值和市场潜力^[3]。W. Wan等^[4]采用钛酸钙填充MPU,制备了高介电常数、低介电损耗的高弹性复合膜。J. S. Li等^[5]采用超临界CO₂对MPU进行发泡,制备了抗压强度高和物理强度优良的弹性体。R. Jose等^[6]采用正电子湮灭寿命谱对MPU/天然橡胶(NR)复合材料的自由体积和相容性进行了研究。过氧化物是MPU常用的一种硫化剂,用其硫化的MPU耐热性较好,但强度较低,因此需对过氧化物硫化的MPU进行补强。

不饱和羧酸金属盐作为一种橡胶硫化改性剂,在过氧化物的作用下,可发生自聚,也可与橡

胶接枝,并可与金属阳离子与羧酸根阴离子所形成的离子键产生离子交联网络,改善橡胶的强度性能^[7]。C. H. Xu等^[8]采用甲基丙烯酸锌补强三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP),制备了具有形状记忆功能的热塑性硫化胶。Y. K. Chen等^[9]采用甲基丙烯酸锌对丁腈橡胶(NBR)/Fe₃O₄进行原位增容,制备了高性能磁性橡胶。李梅等^[10]研究了甲基丙烯酸稀土配合物对NR的补强作用。迄今为止,尚未见甲基丙烯酸镁(MDMA)对MPU补强的研究报道。

本工作研究氧化镁(MgO)和甲基丙烯酸(MAA)原位反应生成的MDMA对MPU的补强作用。

1 实验

1.1 主要原材料

MPU,牌号E1055,广州顺力聚氨酯科技有限公司产品;MAA,化学纯,广州新港化工有限公司产品;MgO,天津市耀华化学试剂有限公司产品;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(DBPH),广州金昌盛科技有限公司产品;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),江苏如东申玉化工有限公司产品。

作者简介:叶圣涛(1993—),男,广东梅州人,广东工业大学在读硕士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

*通信联系人(821847105@qq.com)

1.2 配方

MPU 100, DBPH 1.2, TMPTMA 1, MDMA (MgO与MAA原位反应生成) 变量(理论生成量)。

1.3 主要设备和仪器

BP-8172B型密炼机和BP-8172-1型两辊开炼机, 东莞宝品精密仪器有限公司产品; QLB型平板硫化机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; MDR-2000型无转子硫化仪和MH-74型阿克隆磨耗机, 上海德杰仪器设备有限公司产品; CMT4204型电子万能试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; XL-30FEG型扫描电子显微镜(SEM), 荷兰飞利浦公司产品; DMA+300型动态热机械分析仪(DMA), 法国麦特韦伯有限公司产品。

1.4 试样制备

将MPU加入密炼机中, 加压塑炼1 min, 再将MgO加入密炼机, 加压混炼2 min; 然后将密炼机升温至100 °C, 加入MAA, 混炼8 min得到混炼胶。将混炼胶投入开炼机, 加入DBPH和TMPTMA, 混炼5 min, 调节辊距为2 mm, 打三角包5次, 薄通3次, 再调节辊距为5 mm, 厚通3次, 下片; 混炼胶静置8 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为170 °C × t_{90} 。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性按照GB/T 9869—2014进行测试, 试验温度为170 °C。

1.5.2 物理性能

硫化胶的邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试; 拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试, I型试样, 拉伸速率为500 mm · min⁻¹; 撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试, 直角形试样, 拉伸速率为500 mm · min⁻¹。

1.5.3 耐磨性能

硫化胶的耐磨性能按照GB/T 1689—2014进行测试, 试样与砂轮角度为15°, 受力为26.7 N。

1.5.4 SEM分析

将硫化胶拉伸试样在常温下进行喷金处理, 采用SEM观察硫化胶的拉伸断面形貌。

1.5.5 动态力学性能

对硫化胶进行温度和应变扫描, 应变扫描

测试条件为: 频率 10 Hz, 温度 70 °C, 应变 0.01%~15%; 温度扫描测试条件为: 频率 10 Hz, 温度 -70~100 °C, 升温速率 10 °C · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

在混炼过程中, MgO与MAA原位反应生成MDMA, 当理论上等化学当量反应时, MgO与MAA的物质的量比为0.5。但是由于在混炼加工时, MgO会出现一定程度的团聚现象, 导致实际反应的MgO不足或MAA过量, 不利于硫化, 从而影响MPU胶料的性能。因此, 固定MDMA的理论生成量为30份, 改变MgO/MAA物质的量比, 研究其对MPU混炼胶硫化特性的影响, 结果如表1所示。

表1 MgO/MAA物质的量比对MPU混炼胶硫化特性的影响

项 目	MgO/MAA物质的量比			
	0.4	0.6	0.8	1.0
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	0.48	0.62	0.63	0.82
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	19.92	36.25	31.28	36.91
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	19.44	35.63	30.65	36.09
t_{10} / min	0.41	0.53	0.55	0.55
t_{90} / min	2.01	4.52	9.28	6.19

从表1可以看出, MgO/MAA物质的量比大于0.4时, $F_{\max} - F_L$ 明显增大, t_{90} 明显延长。由于在MPU/MgO/MAA这个反应体系中, 存在MDMA自聚、MDMA与MPU分子链接枝和MPU分子链交联3种反应, 而MDMA的自聚和接枝反应的活化能较低, 反应速度较快, 因此在硫化过程中, MDMA会先发生自聚, 形成聚甲基丙烯酸镁(PMDMA)粒子, 并且其自聚速度大于MPU分子链的交联速度^[11], 使得在硫化前期PMDMA粒子与MPU分子产生化学接枝或者物理吸附所形成的离子交联网络占总交联网络的主要部分, 表观硫化速度较高, 转矩迅速达到最大值。当MgO/MAA物质的量比为0.4时, MgO与MAA充分反应生成MDMA, 但过量MAA使硫化胶产生不良气味, 同时影响硫化平坦期; 当MgO/MAA物质的量为0.6时, MgO较多, 与MAA反应生成了更多的MDMA分子并自聚, 离子交联网络增加, F_{\max} 明显上升; 当MgO/MAA物质的量比继续增大至0.8时, MgO过量, 团聚现象加剧, MDMA难以与MPU充分结合, 使得硫化速度

较低。因此,选择MgO/MAA物质的量比为0.6, MgO可以更充分地与MAA反应,有利于提高硫化胶的强度性能。

通过上述分析,固定MgO/MAA物质的量比为0.6,研究MDMA理论生成量对MPU混炼胶硫化特性的影响,结果如表2所示。

表2 MDMA理论生成量对MPU混炼胶硫化特性的影响

项 目	MDMA理论生成量/份			
	10	20	30	40
$F_L/(dN \cdot m)$	0.45	0.33	0.62	0.72
$F_{max}/(dN \cdot m)$	11.15	19.73	36.25	45.78
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	10.70	19.40	35.63	45.06
t_{10}/min	0.45	0.53	0.53	0.44
t_{90}/min	3.39	5.11	4.52	2.44

从表2可以看出,随着MDMA用量的增大, $F_{max}-F_L$ 明显增大。这表明,MDMA用量的增大有利于PMDMA与MPU之间形成离子交联网络结构,使转矩明显提高,表明离子交联网络具有增强硫化胶的效果。

2.2 物理性能

固定MDMA理论生成量为30份,MgO/MAA物质的量比对MPU硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 MgO/MAA物质的量比对MPU硫化胶物理性能的影响

项 目	MgO/MAA物质的量比			
	0.4	0.6	0.8	1.0
邵尔A型硬度/度	85	88	89	90
100%定伸应力/MPa	8	14	19	20
300%定伸应力/MPa	22	34	—	—
拉伸强度/MPa	28.5	35.0	30.5	30.0
拉断伸长率/%	400	310	200	180
拉断永久变形/%	40	28	12	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	77	74	60	65

从表3可以看出,随着MgO/MAA物质的量比的增大,MPU硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力逐渐增大,拉断永久变形显著减小,拉伸强度先增大后减小,在MgO/MAA物质的量比为0.6时达到最大值。这表明,MgO/MAA物质的量比为0.4时,MAA过量,且生成的MDMA量较少,补强作用较弱;当MgO/MAA物质的量比为0.6时,MgO可以更充分地与MAA反应生成MDMA,而MDMA通过自聚和接枝反应与MPU分子链形成离

子交联网络,提高了MDMA与MPU基体的结合力,大幅度提高了硫化胶的拉伸强度;MgO/MAA物质的量比达到0.8,MgO团聚程度加剧,基体内出现缺陷,使得MPU硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度大幅减小。因此,当MgO/MAA物质的量比为0.6时,MPU硫化胶的物理性能较好。

固定MgO/MAA物质的量比为0.6,研究MDMA理论生成量对MPU硫化胶物理性能的影响,结果如表4所示。

表4 MDMA理论生成量对MPU硫化胶物理性能的影响

项 目	MDMA理论生成量/份			
	10	20	30	40
邵尔A型硬度/度	70	80	88	94
100%定伸应力/MPa	2.0	7.3	14.0	15.0
300%定伸应力/MPa	10.5	21.2	34.0	—
拉伸强度/MPa	17.5	27.8	35.0	28.0
拉断伸长率/%	500	370	310	290
拉断永久变形/%	12	14	28	30
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55	70	74	89
阿克隆磨耗量/cm ³	0.06	0.04	0.02	0.02

从表4可以看出:随着MDMA理论生成量的增大,MPU硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉断永久变形和撕裂强度逐渐增大,拉断伸长率和阿克隆磨耗量逐渐减小;MDMA理论生成量为30份时,拉伸强度达到最大值。这表明,MDMA理论生成量增大至30份时,有利于PMDMA与MPU之间形成离子交联网络,从而大幅度提高硫化胶的强度性能和耐磨性能。

2.3 SEM分析

为了研究MgO/MAA物质的量比为0.6的MPU硫化胶中PMDMA粒子与MPU基体的结合情况,分别制备了MDMA理论用量和MgO用量为30份的MPU硫化胶,其拉伸断面微观形貌如图1所示。

从图1可以看出:在MPU中只填充MgO时,MgO团聚且散乱分布在MPU基体中;硫化胶的拉伸断面较平整,表明MgO粒子与MPU基体的结合良好。MgO/MAA物质的量比为0.6时,硫化胶的拉伸断面比较粗糙且出现了许多沟壑,表明MgO与MAA反应生成的MDMA通过离子对产生静电作用,吸附其他MDMA静电粒子,团聚形成“离子簇”^[12],而“离子簇”可以通过化学接枝或者物

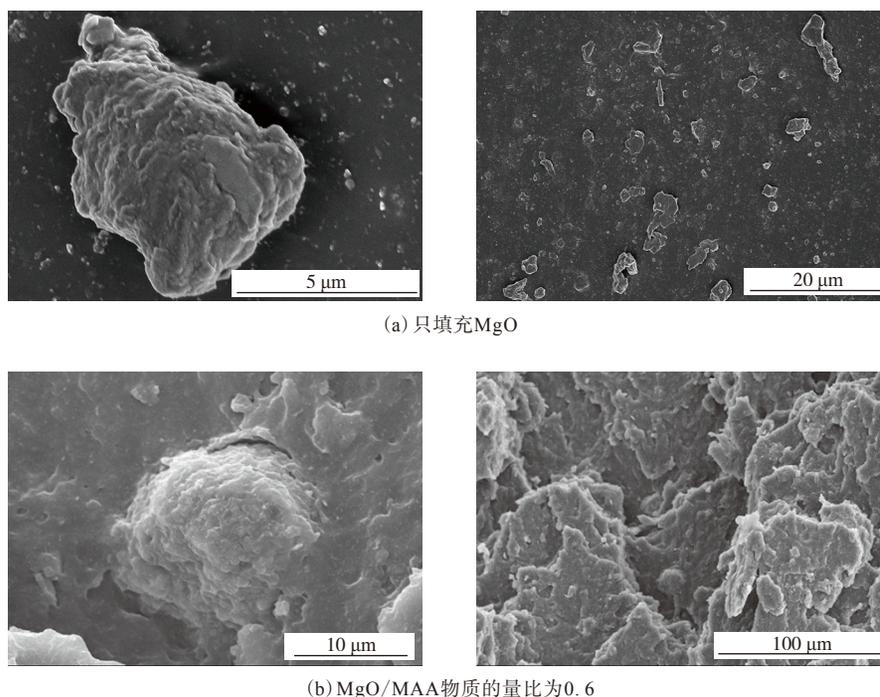


图1 MPU硫化胶拉伸断面SEM照片

理吸附作用与MPU分子链产生结合,有利于增强PMDMA粒子与MPU基体之间的相互作用,提升PMDMA粒子与MPU基体的结合。

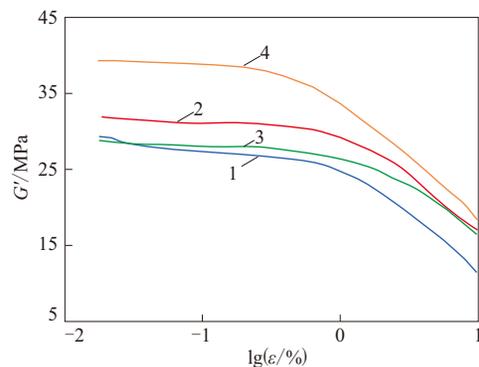
2.4 动态力学性能

具有补强作用的填料填充到橡胶中,会产生填料-填料和填料-橡胶的相互作用,当填料用量达到一定值时形成刚性填料网络结构。填料-填料和填料-橡胶的相互作用越强,即补强作用越大时,在应变(ϵ)过程中,填料网络结构越不容易被破坏,储能模量(G')能够有效保持;反之,补强作用越小,填料的网络结构越容易被破坏, G' 下降^[13]。

固定MDMA理论生成量为30份,不同MgO/MAA物质的量比的MPU硫化胶 G' - ϵ 关系曲线如图2所示;固定MgO/MAA物质的量比为0.6,不同MDMA理论生成量的MPU硫化胶 G' - ϵ 和损耗因子($\tan\delta$)- ϵ 关系曲线如图3和4所示。

从图2可以看出:在应变扫描中,随着MgO/MAA物质的量比的增大,硫化胶的 G' 波动变化;MgO/MAA物质的量比为0.6和0.8的 G' 平台区较长,同时物质的量比为0.6时。硫化胶的 G' 较高,表明MDMA在橡胶基体中形成的填料网络比较稳固,且补强性较好。

从图3可以看出:随着MDMA理论生成量的增

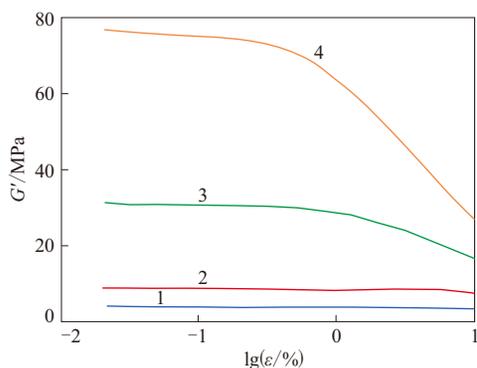


MgO/MAA物质的量比:1—0.4;2—0.6;3—0.8;4—1.0。

图2 不同MgO/MAA物质的量比的MPU硫化胶 G' - ϵ 关系曲线

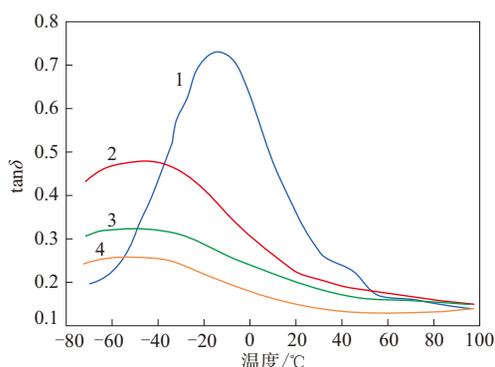
大,硫化胶的 G' 显著增大,但 G' 平台区越来越短;MDMA理论生成量为30份时,硫化胶的 G' 较高,且 G' 平台区较长,填料网络结构较稳定。进一步分析得出,理论生成量大的MDMA在MPU基体中形成的刚性网络结构虽然保证了很高的 G' ,但对应变比较敏感,在小应变下就被破坏。

从图4可以看出:随着MDMA理论生成量的增大,MPU硫化胶的玻璃化温度逐渐向低温移动,说明MPU硫化胶的耐低温性能有所提高;硫化胶在0℃时的 $\tan\delta$ 值随着MDMA理论生成量的增大而逐



MDMA理论生成量/份: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40。

图3 不同MDMA理论生成量的MPU硫化胶 $G' - \varepsilon$ 关系曲线



注同图3。

图4 不同MDMA理论生成量的MPU硫化胶 $\tan \delta - \varepsilon$ 关系曲线

渐减小,这与离子键所形成的刚性填料网络增多有关。

3 结论

(1) 当MDMA理论生成量为30份时,随着MgO/MAA物质的量比的增大,MPU硫化胶的硬度和100%定伸应力增大,拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度减小,拉伸强度先增大后减小,在MgO/MAA物质的量比为0.6时达到最大值;MgO/MAA物质的量比为0.6的MPU硫化胶的综合物理性能最佳。

(2) 当MgO/MAA物质的量比为0.6时,随着MDMA理论生成量的增大,MPU混炼胶的 $F_{\max} - F_L$ 显著增大,MPU硫化胶的硬度、100%定伸应力和撕裂强度提高,阿克隆磨耗量和拉断伸长率减小,拉伸强度先增大后减小,在MDMA理论生成量为30份时达到最大值,填料网络结构在MDMA理论

生成量为30份时较稳固;MPU硫化胶的玻璃化温度逐渐向低温移动,耐低温性能有所提高。

参考文献:

- [1] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 刘凉冰, 郝亚敏, 刘小钉, 等. 聚醚型聚氨酯混炼胶性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(6): 9-11.
- [3] 张坚, 韦爱霞. 聚醚型聚氨酯混炼胶生胶的研制[J]. 聚氨酯工业, 2001, 16(1): 23-26.
- [4] Wan W, Luo J, Huang C E, et al. Calcium Copper Titanate/Polyurethane Composite Films with High Dielectric Constant, Low Dielectric Loss and Super Flexibility[J]. Ceramics International, 2017, 44(5): 5086-5092.
- [5] Li J S, Liao X, Han W, et al. Microcellular Nanocomposites Based on Millable Polyurethane and Nano-silica by Two-step Curing and Solid-state Supercritical CO_2 , Foaming: Preparation, High-pressure Viscoelasticity and Mechanical Properties[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2017, 130: 198-209.
- [6] Jose R, Ravikumar H B, Munirathnamma L M, et al. Microstructural Analysis of Natural Rubber/Millable Polyurethane Blends Using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, 57(3): 196-205.
- [7] 陈玉坤, 王小萍, 贾德民. 原位生成甲基丙烯酸镁对天然橡胶的补强研究[J]. 弹性体, 2005, 15(2): 19-22.
- [8] Xu C H, Lin B, Liang X, et al. Zinc Dimethacrylate Induced in Situ Interfacial Compatibilization Turns EPDM/PP TPVs into a Shape Memory Material[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(16): 4539-4548.
- [9] Chen Y K, Huang X, Gong Z, et al. Fabrication of High Performance Magnetic Rubber from NBR and Fe_3O_4 via In-situ Compatibilization with Zinc Dimethacrylate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 56(1): 183-190.
- [10] 李梅, 王博, 郝伟, 等. 甲基丙烯酸铈的制备及其补强天然橡胶性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(8): 475-478.
- [11] Xu C, Chen Y, Jing H, et al. Thermal Aging on Mechanical Properties and Crosslinked Network of Natural Rubber/Zinc Dimethacrylate Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3): 2240-2249.
- [12] Nie Y, Huang G, Qu L, et al. Cure Kinetics and Morphology of Natural Rubber Reinforced by the in Situ Polymerization of Zinc Dimethacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(1): 99-106.
- [13] Jong L. Dynamic Mechanical Properties of Soy Protein Filled Elastomers[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2005, 13(4): 329-338.

收稿日期: 2018-12-14

Study on Reinforcement of Millable Polyurethane by Magnesium Methacrylate Prepared by In-Situ Reaction

YE Shengtao¹, CEN Lan¹, ZHOU Yanhao¹; OUYANG Lunwei²

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Shunli Polyurethane Technology Co., Ltd, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Magnesium methacrylate (MDMA) was synthesized by in-situ reaction of magnesium oxide (MgO) and methacrylic acid (MAA) in the mixing process of millable polyurethane (MPU) cured by peroxide, and its reinforcing effect on MPU was investigated. The results showed that, when the theoretical amount of MDMA was 30 phr, with the increase of MgO/MAA molar ratio, the tensile strength of MPU vulcanizate increased first and then decreased. When the molar ratio of MgO/MAA was 0.6, the tensile strength reached the maximum value, and the comprehensive physical properties were the best. When the molar ratio of MgO/MAA was 0.6, with the increase of the theoretical amount of MDMA, the $F_{\max} - F_L$ of the blend increased significantly, the tensile strength of MPU vulcanizate increased first and then decreased, the glass transition temperature moved to low temperature, and the low temperature resistance of the vulcanizate was improved. When the amount of MDMA was 30 phr, the tensile strength reached the maximum value, and the filler network structure was stable.

Key words: millable polyurethane; magnesium dimethacrylate; reinforce; in-situ reaction

• 国内外动态 •

BKT在德国展出规格为33.00R51的EarthMax SR 46轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年3月4日报道:

BKT公司在德国慕尼黑的2019年Bauma展上展示两个规格轮胎。

Bauma展是一个国际工程机械、建筑材料机械、采矿机械、施工车辆和施工设备交易会,本次展会于2019年4月8—14日举行。BKT在展会上推出规格为33.00R51的Earthmax SR 46轮胎(见图1),其直径超过3 m、质量不小于2 400 kg,是BKT有史以来生产的最大规格轮胎。BKT一直在制造轮辋直径为1 244.6 mm(49英寸)的Earthmax SR 46轮胎。

该公司表示,EarthMax SR 46轮胎被设计为“在矿山和大坝等恶劣岩石环境以及大型建筑工地运行的刚性自卸车的创新解决方案”。这款轮胎特别适合运输重物。

此外,由于具有钢丝带束胎体,EarthMax SR 46



图1 33.00R51 Earthmax SR 46轮胎

轮胎将冲击的影响以及机械应力和刺扎等的损伤程度降至最低,这有效地延长了使用寿命,并最大限度地提高了生产效率。

EarthMax SR 46轮胎的另一个显著特征是特殊的胎面设计,块状胎面花纹有周向花纹沟,可减少外部磨损,同时赋予轮胎出色的转弯性能。

BKT非常清楚,轮胎作为机械系统的基本组成部分,能够显著提高其功能和性能。因此,BKT与大型机械制造商并肩合作,以提供前沿性的解决方案。

(赵敏摘译 吴秀兰校)