

混炼型聚氨酯橡胶性能的研究

高瑞雪, 侯金智

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 研究硫化体系和补强填料对混炼型聚氨酯橡胶(MPU)性能的影响。结果表明: 硫黄硫化体系MPU的物理性能较好, 过氧化物硫化体系MPU的工艺性能及耐热性能、耐压变性能较好, MPU主要采用过氧化物硫化体系; 沉淀法白炭黑对MPU的补强效果较好, 气相法白炭黑MPU的拉断伸长率较大; 可用少量树脂SP600和锦纶短纤维增大MPU硬度。

关键词: 混炼型聚氨酯橡胶; 硫化体系; 补强填料; 硫化特性; 物理性能

混炼型聚氨酯橡胶(MPU)最早出现于20世纪50年代, 由美国橡胶公司(后为尤尼罗伊尔公司)等大型合成橡胶生产商研发制得, 逐渐应用于橡胶工业, 特别是轮胎工业。

我国于20世纪60年代中期开始对MPU进行研究, 山西省化工研究院最早开发出过氧化物硫化型MPU(牌号HA-1), 其后不断推出各种牌号及性能的MPU。

MPU除具有一般聚氨酯橡胶(PU)优异的耐磨性能、耐溶剂性能、耐寒性能及高强度特点外, 还可采用传统的橡胶加工工艺来制造制品, 这是MPU最大的特点。但是, 到目前为止, 我国PU仍以浇注型和热塑型为主, MPU的应用仍然较少。本工作通过对比不同硫化体系和补强填料对MPU性能的影响, 为MPU更广泛应用提供借鉴经验。

1 实验

1.1 原材料

MPU, 牌号SW70, 密度 $1.06 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$, 门尼粘度 $[\text{ML}(1+4) 100 \text{ }^\circ\text{C}] 46$, 广州华工百川科技股份有限公司产品; 过氧化物DCP, 太仓塑料助剂厂有限公司产品; 不溶性硫黄, 山西长治化工厂产品; 沉淀法白炭黑, 牌号VN3, 青岛德信源工贸有限公司提供; 炭黑N220和气相法白炭黑(牌号M-5), 卡博特化工(天津)有限公司产品。

1.2 试验配方

MPU, 100; 增塑剂NB-7, 2~5; 硬脂酸, 1; 偶联剂Si69, 2; 促进剂DM, 6; 硫黄或过氧化物DCP, 2; 补强填料, 变品种、变量。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机, 青岛斯雷德工业机械有限公司产品; 400×400平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; RC2000型无转子硫化仪和T2000E型拉力试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在XK-160型开炼机上进行, 加料顺序为: 生胶包辊→增塑剂、硬脂酸、促进剂→补强填料→硫化剂。硫化在400×400平板硫化机上进行, 硫化条件为: 温度 $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力 15 MPa , 放气2次。

1.5 性能测试

硫化特性和物理性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对胶料性能的影响

硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系对MPU性能的影响如表1所示。从表1可以看出, 与硫黄硫化体系MPU相比, 过氧化物硫化体系MPU工艺性能较好, 表现为转矩小、焦烧时间长。

从表1可以看出, 与过氧化物硫化体系MPU相比, 硫黄硫化体系MPU的物理性能较好, 尤其是拉

伸强度较高,这主要是由于硫黄硫化体系MPU的交联键以多硫键为主。但是,由于多硫键的键能远低于过氧化物硫化形成的碳-碳键的键能,故硫黄硫化体系MPU的耐热性能和耐压变性能较差,硫化时间过长会出现硫化返原现象。

表1 硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系对MPU性能的影响

项目	硫化剂	
	硫黄	过氧化物DCP
硫化特性(160℃)		
$M_L/(N \cdot m)$	1.810	0.855
$M_H/(N \cdot m)$	4.600	2.245
t_{10}/min	0.60	2.42
t_{90}/min	9.90	9.70
硫化胶物理性能(143℃×20min)		
邵尔A型硬度/度	78	69
300%定伸应力/MPa	4.76	7.75
拉伸强度/MPa	30.13	16.74
拉断伸长率/%	733	654

注:补强填料为60份炭黑N220。

2.2 补强填料对胶料性能的影响

2.2.1 陶土

陶土是含有铁质的塑性良好的粘土,主要分为蒙脱石和高岭土,近年来广泛用作橡胶补强填料,以降低橡胶制品的成本。陶土对MPU硫化特性的影响如表2和图1所示。从表2和图1可以看出,添加30份陶土后,MPU不起硫。这是由于陶土对促进剂具有较强的吸附作用,致使胶料中促进剂失效,胶料不起硫。

2.2.2 白炭黑和炭黑

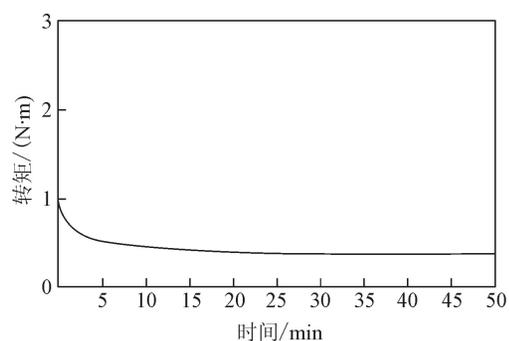
从理论上而言,气相法白炭黑对橡胶的补强效果优于沉淀法白炭黑,但气相法白炭黑粒径较小、质轻、易飞扬,在混炼过程中不易混炼均匀,同时偶联剂对其补强有较大影响,因此气相法白炭黑的实际补强效果不理想。

沉淀法白炭黑和气相法白炭黑对MPU物理性能的影响如表3所示。从表3可以看出,与气相法白炭黑MPU相比,沉淀法白炭黑MPU的硬度、300%定

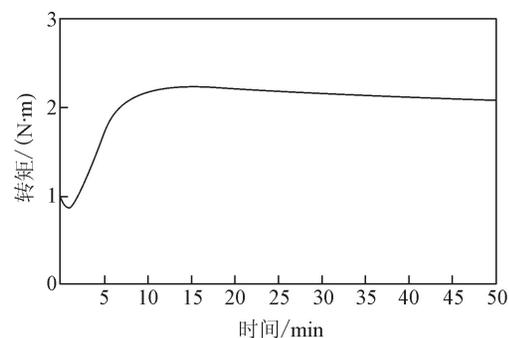
表2 陶土对MPU的硫化特性(160℃)的影响

项目	添加陶土30份	未添加陶土
$M_L/(N \cdot m)$	0.655	0.855
$M_H/(N \cdot m)$	0.655	2.245
t_{10}/min	1.97	2.42
t_{90}/min	—	9.70

注:硫化剂为过氧化物DCP,其他补强助剂为60份炭黑N220。



(a) 添加30份陶土



(b) 未添加陶土

注同表2。

图1 添加陶土及未加陶土的MPU硫化曲线

表3 沉淀法白炭黑和气相法白炭黑对MPU物理性能的影响

项目	沉淀法白炭黑	气相法白炭黑
邵尔A型硬度/度	72	69
300%定伸应力/MPa	10.83	7.75
拉伸强度/MPa	20.81	16.74
拉断伸长率/%	548	654

注:硫化剂为过氧化物DCP,白炭黑用量为50份。

伸应力和拉伸强度较大,拉断伸长率较小。

炭黑N220和沉淀法白炭黑对MPU物理性能的

影响如表4所示。从表4可以看出, 炭黑N220 MPU的300%定伸应力较大, 沉淀法白炭黑MPU的拉伸强度和拉断伸长率较大。这是由于与炭黑N220相比, 沉淀法白炭黑比表面积较大, 与橡胶分子相互作用产生的结合胶越多, 胶料的强度较高。

表4 炭黑N220和沉淀法白炭黑对MPU物理性能的影响

项 目	炭黑N220	沉淀法白炭黑
邵尔A型硬度/度	68	72
300%定伸应力/MPa	16.98	10.83
拉伸强度/MPa	18.17	20.81
拉断伸长率/%	330	548

注: 硫化剂为过氧化物DCP, 炭黑N220和沉淀法白黑用量均为50份。

2.2.3 其他补强填料

以提高MPU硬度、保持MPU拉伸强度和拉断伸长率为目的, 采用树脂SP600和锦纶短纤维对MPU进行补强, 结果如表5所示。从表5可以看出, 加入树脂SP600和锦纶短纤维, MPU的硬度大幅增大, 300%定伸应力和拉伸强度大幅减小。因此, 在MPU中不宜添加过量的树脂SP600; 锦纶短纤维与MPU未发生结合, 可对其活化处理以达到在提高

MPU硬度的同时, 降低拉伸强度和拉断伸长率的下降幅度。

表5 树脂SP600和锦纶短纤维对MPU物理性能的影响

项 目	5份树脂 SP600	10份树脂 SP600	8份锦纶 短纤维	空白
邵尔A型硬度/度	78	79	81	68
300%定伸应力/MPa	7.14	7.61	8.35	16.98
拉伸强度/MPa	11.12	11.90	11.73	18.17
拉断伸长率/%	584	558	517	330

注: 硫化剂为过氧化物DCP, 其他补强剂为50份炭黑N220。

3 结论

(1) 硫黄硫化体系MPU的物理性能较好; 过氧化物硫化体系MP的加工性能较好, 同时耐热性能和压变性能较好。MPU主要采用过氧化物硫化体系。

(2) 白炭黑补强MPU的效果优于炭黑; 沉淀法白炭黑MPU的300%定伸应力和拉伸强度高于气相法白炭黑, 气相法白炭黑MPU的拉断伸长率较大。

(3) MPU不宜采用陶土作补强填料, 可用少量树脂SP600和锦纶短纤维增大MPU硬度。

Properties of Millable Polyurethane Rubber

Gao Ruixue, Hou Jinzhi

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: In this study, the influence of curing systems and reinforcing fillers on the properties of millable polyurethane rubber (MPU) was investigated. The experimental results showed that though sulfur cured MPU had better physical properties, peroxide cured MPU possessed quite good processing properties, excellent heat resistance and better compression properties. Therefore, peroxide curing system was more suitable for MPU. Precipitated silica showed better reinforcement to MPU, while the MPU filled with fumed silica possessed larger elongation at break. It was also found that the addition of small amount of SP600 resin and short nylon fiber could increase the hardness of MPU.

Keywords: millable polyurethane rubber; curing system; reinforcing filler; curing characteristics; physical properties