

聚醚型混炼型聚氨酯与丁腈橡胶的并用研究

刘建文^{1,2}, 陈朝晖^{1,2*}, 肖凤亮³

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学 聚合物成型加工教育部重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510700)

摘要:研究聚醚型混炼型聚氨酯(MPU)/丁腈橡胶(NBR)并用对比MPU/NBR并用胶性能的影响。结果表明:随着NBR用量的增大,胶料的 M_n 增大, t_{90} 延长,硫化速率下降;硫化胶的交联密度增大,压缩永久变形减小,热稳定性和耐低温性能提高,耐臭氧老化性能下降,耐油性变化不大。

关键词:聚醚型混炼型聚氨酯;丁腈橡胶;并用;压缩永久变形

中图分类号:TQ333.7;TQ334.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)03-0138-04

20世纪40年代,混炼型聚氨酯(MPU)问世。MPU由二异氰酸酯与低聚物二醇(低相对分子质量聚酯二醇或聚醚二醇等)反应制得,分为聚酯型MPU和聚醚型MPU两类^[1]。MPU以其优异的物理性能和耐油性能而广泛应用于密封制品、胶管、胶辊、垫片及胶带等领域^[2-5]。

为了实现性能互补、改善加工性能、降低成本以及制备新型材料等目标,并用改性的方法应运而生,并在不同高分子材料之间广泛采用。橡胶并用除了要求两种橡胶之间的相容性较好外,还需要达到同步硫化乃至共硫化^[6]。MPU的综合性能优异,既可以采用过氧化物硫化,也可以采用硫磺硫化,还可以与部分极性橡胶之间形成氢键,改善相容性,这为其与其他橡胶之间的并用提供了条件。

本工作研究低丙烯腈含量的丁腈橡胶(NBR)与聚醚型MPU并用对胶料各项性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

聚醚型MPU,牌号UR101,广州华工百川科技股份有限公司产品;NBR,牌号1846,德国朗盛化学有限公司产品;炭黑N660,苏州宝化炭黑有限公司产品;增塑剂TP95、硬脂酸、防老剂RD、防

老剂445、加工助剂IM-1、硫化剂DCP和助交联剂R153D(低相对分子质量1,2-聚丁二烯),广州金昌盛科技有限公司提供。

1.2 试验配方

聚醚型MPU 0~100, NBR 100~0, 炭黑N660 60, 硬脂酸 0.5, 增塑剂TP95 5, 防老剂RD 1.5, 防老剂445 0.5, 加工助剂IM-1 1, 硫化剂DCP 1.5, 助交联剂R153D 3。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江橡胶机械厂产品;KSHR100型电热平板硫化机,深圳科盛机械有限公司产品;XY-1型橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品;GT-TCS-2000型电子拉伸试验机、GT-7017-NL型电热老化试验箱、GT-0500型臭氧老化试验箱和GT-7012-D型DIN耐磨试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;DMA242C型动态热力学分析仪和TG290 F1型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

分别对聚醚型MPU和NBR进行塑炼,在开炼机上薄通8~10次,然后共混至均匀;调大辊距使其包辊,先加入一半炭黑,然后加入剩余炭黑和增塑剂,待完全混入后,薄通3次;依次加入硬脂酸、防老剂、脱模剂、助交联剂和硫化剂,而后将辊距调至最小,薄通2次,交替打三角包和搓卷各3次,出片即得混炼胶。停放约12 h后在开炼机上进行

基金项目:国家重大科技成果转化项目(13110022)

作者简介:刘建文(1990—),男,山东济宁人,华南理工大学硕士研究生,从事高分子材料成型加工方面的研究。

*通信联系人

返炼,薄通2次,交替打三角包和搓卷各3次后,出片。在170 ℃下测试硫化曲线,然后在电热平板硫化机上硫化,硫化条件为170 ℃× t_{90} 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

为使聚醚型MPU和NBR并用体系达到共硫化并获得较低的压缩永久变形,选择过氧化物硫化体系进行硫化。对于丙烯腈含量中等或较高的NBR,在—CN的抑制作用下,硫化剂DCP交联效率低于顺丁橡胶,大约等于1,而本试验采用低丙烯腈含量的NBR,—CN的影响较小,硫化剂DCP交联效率大于1。硫化剂DCP硫化聚醚型MPU的交联效率接近1^[1],因此在相同硫化剂DCP用量下,低丙烯腈含量NBR中产生的交联键更多,交联密度更大。

聚醚型MPU/NBR并用比对胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 聚醚型MPU/NBR并用比对胶料硫化特性的影响

项 目	聚醚型MPU/NBR并用比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
M_L /(dN·m)	1.02	1.55	2.09	2.10	2.22	2.22
M_H /(dN·m)	16.14	18.05	21.85	24.00	25.13	26.00
M_H-M_L /(dN·m)	15.12	16.50	19.76	21.90	22.91	23.78
t_{10} /min	0.48	0.48	0.49	0.50	0.51	0.53
t_{90} /min	3.66	3.79	4.00	4.40	4.82	5.05
V_c /min ⁻¹	31.4	30.2	28.5	25.6	23.2	22.1

从表1可以看出,随着NBR用量的增大,胶料的 M_L , M_H 和 t_{90} 呈增大趋势,而 t_{10} 基本无变化,硫化速率(V_c)呈下降趋势。这可能是由于聚醚型MPU中亚甲基活性氢与自由基反应的活性大于NBR,导致 V_c 下降。而硫化剂DCP硫化NBR的交联效率大于聚醚型MPU,因此 M_H 增大, t_{90} 延长。

2.2 表观交联密度

用平衡溶胀法可以测得硫化胶的表观交联密度(V_r)^[7]。聚醚型MPU/NBR并用比分别为100/0,80/20,60/40,40/60,20/80和0/100时,硫化胶的 V_r 分别为47.3%,47.6%,48.7%,49.9%,50.1%和50.4%。可以看出,随着NBR用量的增大,硫化胶的 V_r 随之增大,这主要是由于硫化剂DCP对低丙烯

腈含量NBR的交联效率大于聚醚型MPU。

2.3 物理性能

聚醚型MPU/NBR并用比对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

表2 聚醚型MPU/NBR并用比对硫化胶物理性能的影响

项 目	聚醚型MPU/NBR并用比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
邵尔A型硬度/度	72	73	74	73	71	68
100%定伸应力/MPa	4.8	6.3	7.4	6.8	6.8	4.7
200%定伸应力/MPa	11.5	14.3	16.3	16.2	16.4	13.2
拉伸强度/MPa	18.6	19.1	18.9	17.8	16.5	17.1
拉断伸长率/%	423	312	246	222	203	241
拉断永久变形/%	8	4	4	3	2	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	46	42	33	32	38
回弹值/%	50	50	52	54	57	60
DIN磨耗量/cm ³	0.274	0.288	0.306	0.318	0.334	0.290
压缩永久变形/%						
70 ℃×70 h	43	36	27	19	12	7
100 ℃×70 h	58	47	34	25	16	8

从表2可以看出:当以MPU为主体时,与MPU/NBR并用比为80/20的硫化胶相比,并用比为60/40的硫化胶的硬度和定伸应力有所增大,拉伸强度变化不大,这可能是由于此时MPU具有较高的交联速率,同时NBR具有较高的交联效率,使并用胶呈现良好的物理性能;当以NBR为主体时,与MPU/NBR并用比为40/60的硫化胶相比,并用比为20/80的硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度有所下降,这可能是由于MPU和NBR的交联速率和交联效率存在差异,使得此时两相间的界面结合和共交联效果不够理想所致。当MPU/NBR并用比为60/40,40/60和20/80时,硫化胶的DIN磨耗量均大于相应的MPU和NBR硫化胶。

从表2还可以看出,随着NBR用量的增大,硫化胶的压缩永久变形逐渐减小,且两种试验条件下测得的压缩永久变形差异也逐渐减小,即通过并用NBR可明显提高聚醚型MPU的耐压缩永久变形性能。压缩永久变形是化学松弛和物理松弛的结果,而过氧化物硫化的聚醚型MPU或NBR的交联键均是C—C键,键能较高,在测试条件下比较稳定。物理松弛所体现的差异主要来源于橡胶分子链间的相互作用和活动能力,在测试温度下有可能导致MPU中氢键解离与再生,弹性恢复能力减弱,压缩永久变形较大。而NBR硫化胶的交联密度相对较高,有利于降低压缩永久变形,因此随着

MPU用量的减小、NBR用量的增大,硫化胶的压缩永久变形明显降低。

2.4 耐老化性能

聚醚型MPU/NBR并用比对硫化胶耐热空气老化性能和耐臭氧老化性能的影响如表3所示。

表3 聚醚型MPU/NBR并用比对硫化胶耐老化性能的影响

项 目	聚醚型MPU/NBR并用比					
	100/ 0	80/ 20	60/ 40	40/ 60	20/ 80	0/ 100
70℃×70 h老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+1	+1	+1	0	0	0
拉伸强度变化率/%	+3	+3	+3	-2	+4	-3
拉伸伸长率变化率/%	-15	-7	-5	-4	-2	-3
耐臭氧等级 ¹⁾	A	A	B	C	D	D

注:1)试验条件为温度 40℃,伸长率 20%,臭氧体积分数 2×10^{-6} ,时间 70 h;A表示无裂纹,B~D表示裂纹逐渐增多。

在热空气的作用下橡胶同时受到热和氧的作用而发生交联或降解,从而导致物理性能发生变化。从表3可以看出,NBR的耐热空气老化性能优于聚醚型MPU,这主要是由于MPU与自由基反应的活性相对较高,在热空气老化过程中进一步发生交联反应的程度也相对较高,导致老化后硬度和拉伸伸长率的变化幅度相对较大。因此,通过与NBR并用可适当提高聚醚型MPU的耐热空气老化性能。

臭氧容易与不饱和橡胶的双键发生亲电加成反应而使分子链断裂,橡胶臭氧老化主要表现为表面出现龟裂,特别是应力集中部位。由表3可见,聚醚型MPU的耐臭氧老化性能明显优于NBR,随着NBR用量的增大,并用胶的耐臭氧老化性能逐级下降。这是由于聚醚型MPU的主链为饱和结构,而NBR主链上含有大量不饱和双键。

2.5 耐油性能

聚醚型MPU/NBR并用比对硫化胶耐油性能的影响如表4所示。

由表4可知,由于MPU和NBR均具有较高的极性,因此MPU/NBR并用胶表现出优良的耐油性能,不同并用比的硫化胶耐油性能差异不明显。

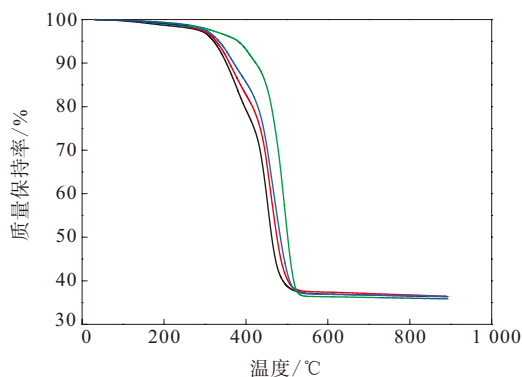
2.6 热稳定性

图1所示为不同并用比的MPU/NBR硫化胶的TG曲线。

表4 聚醚型MPU/NBR并用比对硫化胶耐油性能的影响

项 目	聚醚型MPU/NBR并用比					
	100/ 0	80/ 20	60/ 40	40/ 60	20/ 80	0/ 100
邵尔A型硬度变化/度	-2	0	-3	-2	0	-1
拉伸强度变化率/%	+5	+4	-7	0	+2	-2
拉伸伸长率变化率/%	+5	+6	+4	-9	0	-2
质量变化率/%	+1	+2	+3	+2	+2	+4
体积变化率/%	+1	+2	+2	+1	+2	+3

注:采用IRM901[®]标准油,测试条件为70℃×70 h。



聚醚型MPU/NBR并用比:—100/0;—80/20;—60/40;—0/100。

测试条件为:氮气氛围,升温速率为40℃·min⁻¹。

图1 MPU/NBR并用比对硫化胶TG曲线的影响

由图1可见,NBR的热分解温度明显高于聚醚型MPU,随着NBR用量的增大,硫化胶的TG曲线向高温方向偏移,热稳定性提高。

聚醚型MPU/NBR并用胶在不同质量损失率及最大质量损失速率下对应的温度如表5所示。

表5 MPU/NBR并用比对硫化胶热分解温度的影响

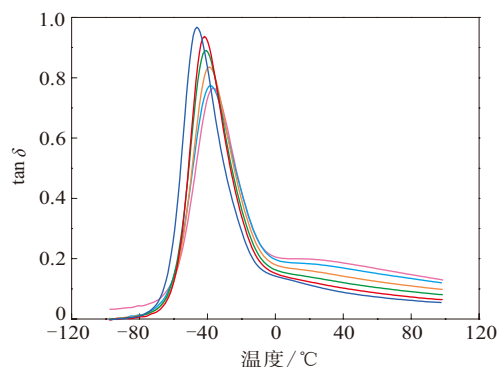
项 目	聚醚型MPU/NBR并用比				℃
	100/0	80/20	60/40	0/100	
质量损失率为5%时	321.7	327.4	334.5	381.3	
质量损失率为10%时	352.2	359.9	370.4	431.3	
质量损失率为20%时	396.3	416.1	428.9	462.6	
最大质量损失速率下	454.5	458.5	465.6	493.1	

由表5可见,随着NBR用量的增大,硫化胶在各质量损失率下的热分解温度逐渐升高,热稳定性提高。

2.7 耐低温性能

图2所示为不同并用比的MPU/NBR硫化胶的损耗因子(tanδ)与温度的关系曲线。

由图2可见,聚醚型MPU和NBR的各自内耗峰对应的温度不同,但并用时均只出现一个内耗峰,



聚醚型MPU/NBR并用比: —100/0; —80/20; —60/40;
—40/60; —20/80; —0/100。

测试条件: 拉伸模式, 频率 1 Hz, 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图2 MPU/NBR并用比对硫化胶 $\tan \delta$ -温度曲线的影响
这说明二者的相容性较好。

MPU/NBR并用比分别为100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80和0/100时, 相应硫化胶的玻璃化温度(T_g)分别为 -36.5 , -38.2 , -38.9 , -41.0 , -41.7 和 $-46.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可以看出, 低丙烯腈含量的NBR的 T_g 低于聚醚型MPU, 表明其耐低温性能优于聚醚型MPU。随着NBR用量的增大, 硫化胶的 T_g 逐渐降低。因此, 通过并用低丙烯腈含量的NBR可以有效提高聚醚型MPU的耐低温性能。

3 结论

(1) 在聚醚型MPU/NBR并用胶中, 随着NBR用量的增大, 胶料的硫化速率降低, 交联密度增大, 硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度先增大后减小。

(2) 在MPU中并用低丙烯腈含量的NBR, 可以明显降低并用胶的压缩永久变形, 提高热稳定性和耐低温性能, 但同时会降低耐臭氧老化性能, 而耐油性能变化不明显。

参考文献:

- [1] 刘厚均. 聚氨酯弹性体手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 1-281.
- [2] 傅明源, 孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-2.
- [3] Mishra J K, Kim I, Ha C S. New Millable Polyurethane/Organoclay Nanocomposite: Preparation, Characterization and Properties[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 24(11): 671-675.
- [4] Jablonowski T, Ahnemiller J. Stabilization of Millable Polyurethane Rubber[J]. Rubber World, 2008, 237(5): 26-31.
- [5] Giorgio M. High Performance Millable Urethanes[J]. Rubber World, 2002, 227(2): 21-34.
- [6] 赵光贤. 橡胶共混和橡塑共混[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(4): 17-21.
- [7] 陈朝晖. 木素对卤化丁基橡胶交联与补强研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.

收稿日期: 2015-09-28

Study on Blend of Millable Polyether Polyurethane and NBR

LIU Jianwen¹, CHEN Zhaohui¹, XIAO Fengliang²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510700, China)

Abstract: The effect of the blending ratio of millable polyether polyurethane (MPU) and NBR on the properties of MPU/NBR blend was investigated. The results showed that, as the addition level of NBR increased, the M_n of the compound increased, t_{90} was extended, and curing rate decreased. With more NBR, the crosslinking density of the vulcanizate increased, permanent compression set decreased, thermal stability and low temperature resistance were improved, ozone aging resistance decreased, and oil resistance changed little.

Key words: millable polyether polyurethane; NBR; blend; permanent compression set

欢迎订阅2016年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志