

高性能透明 PU 复印机刮板的研制

陈宇宏

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 探讨异氰酸酯、扩链剂、交联剂和聚合工艺对高性能透明 PU 复印机刮板物理性能、工艺性能和透明性的影响。试验确定, 以聚四亚甲基醚二元醇(PTMEG)为主体材料, 异氰酸酯选用 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 扩链剂选用 1, 4-丁二醇(1, 4-BDO), 交联剂选用三羟基丙烷(TMP), 按 PTMEG/MDI/(BDO+TMP) (其中 BDO/TMP 摩尔比为 6.5:1) 摩尔比为 1:2:1、预聚反应条件为(70~80) °C×0.5 h、扩链反应条件为(125~130) °C×1 h 聚合 PU 浇注料, 利用离心浇注成型法制备出透明 PU 弹性体, 经机加工可以制得透明性和物理性能好的复印机刮板。

关键词: PU; 刮板; 复印机; 透明; 异氰酸酯; 扩链剂; 离心浇注成型

中图分类号: TQ323.8; TS951.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)08-0474-03

为达到复印机刮板能干净清除墨粉、使用寿命长、外观透明性好的要求, 我们采用韧性和弹性优异、耐磨性和力学性能良好的 PU 弹性体研制了高性能复印机刮板。现将研制情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

聚四亚甲基醚二元醇(PTMEG), 美国杜邦公司产品; 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 烟台合成革厂产品; 六亚甲基二异氰酸酯(HDI), 重庆长风化工厂产品; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 德国 Hüls 公司产品; 丁二醇(BDO): 1, 3-BDO 和 1, 4-BDO, 北京化学试剂公司产品; 3, 3'-二氯-4, 4'-二苯基甲烷二胺(MOCA), 苏州精细化工厂产品; 三羟基丙烷(TMP), 北京化工二厂产品。

1.2 主要仪器和设备

Φ400×100 mm 卧式柱形转筒, 转速(不超过 2 000 r·min⁻¹)可调, 内表面为高镜面, 北京天龙公司产品; XL211 雾度计, 美国 Silver Spring 公司产品; XLL-2500N 橡胶拉力试验机, 广东材料实验机厂产品; LX-A 型邵尔 A 型硬度计, 上海轻工业局标准计量管理所实验工厂产品。

1.3 生产工艺

(1) 预聚反应

在温度为 98~105 °C、真空度为 80~200 Pa 的条件下对四口瓶中的 PTMEG 进行真空脱水, 脱水完毕后降温至 60~70 °C, 加入异氰酸酯, 然后再升温至预聚反应温度进行反应, 即制成 PU 预聚体。

(2) 离心浇注成型

将透明预聚体与扩链剂 BDO、交联剂 TMP 和其它助剂按比例混合后抽真空脱气泡, 制成 PU 浇注料。

制片时, 先将转筒放入一个可控温烘箱内加热至 PU 扩链反应温度, 然后将刚刚制成的 PU 浇注料在 1~2 min 内倒入高速旋转的转筒中, 在离心力作用下 PU 浇注料紧贴在转筒内壁, 在转筒高速旋转状态下按扩链反应条件加热固化得 PU 弹性体。

1.4 性能测试

各项性能均按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 异氰酸酯对 PU 弹性体聚合工艺和物理性能的影响

(1) 聚合工艺

根据 PU 反应理论^[1], 异氰酸酯的取代基 R 对异氰酸酯基(—NCO)的反应活性影响很大。

如果 R 为芳基,则负电荷从 —NCO 的氮原子转移到 R 芳核上,使 —NCO 碳原子的正电荷量增大,反应活性增强;如果 R 为烷基,则其为给电子基团,对 —NCO 碳原子上的电子云有饱和效应,使 —NCO 的反应活性降低;如果 R 为脂环族基,则 —NCO 的反应活性介于前两种 —NCO 之间。因此异氰酸酯反应活性的大小顺序为:MDI> IPDI> HDI。表 1 示出了不同异氰酸酯的 PU 弹性体聚合工艺。从表 1 可以看出,采用 MDI 的 PU 弹性体聚合反应时间较短,不必加催化剂;采用 IPDI 和 HDI 的 PU 弹性体聚合反应时间较长,且需加催化剂。

表 1 不同异氰酸酯的 PU 弹性体聚合工艺					
异氰酸酯	催化剂	预聚反应		扩链反应	
		温度/℃	时间/h	温度/℃	时间/h
MDI	—	70~80	0.5	120~130	1
IPDI	有机锡类	90~105	4	95~105	4
HDI	有机锡类	95~105	4	95~105	4

注: PTMEG/ 异氰酸酯/ BDO 的摩尔比为 1:2:1。

(2)物理性能

表 2 示出了异氰酸酯对 PU 弹性体物理性能的影响。从表 2 可以看出,采用 MDI 的 PU 弹性体拉伸强度、邵尔 A 型硬度和撕裂强度明显高于采用 IPDI 和 HDI 的 PU 弹性体,但其扯断伸长率却较小。原因是与脂肪族异氰酸酯 HDI 和脂环族异氰酸酯 IPDI 相比,芳香族异氰酸酯 MDI 分子中的苯环赋予 PU 弹性体硬段更大的刚性和内聚力,且其对称结构有利于提高弹性体的物理性能。因此,采用 MDI 的 PU 弹性体物理性能较好。

表 2 异氰酸酯对 PU 弹性体物理性能的影响				
异氰酸酯	拉伸强度/	扯断伸长	邵尔 A 型硬	撕裂强度/
	MP	率/%	度/度	(kN·m ⁻¹)
MDI	31.8	475	78	68.0
IPDI	19.2	515	65	37.2
HDI	13.2	590	57	31.1

注: PTMEG/ 异氰酸酯/ (BDO+TMP) 的摩尔比为 1:2:1; 预聚反应和扩链反应条件见表 1。

(3)透明性

高性能刮板要求 PU 弹性体具有良好的透明性。PU 弹性体的微观形态是由内聚能较大的硬

段聚集微区分散于软段基质中。尽管 PU 弹性体的硬段和软段互容性很好,但因其溶解度参数不同,依然存在着两相形态。根据两相共混物的透明性理论^[3],只有当分散相的尺寸小于照射光的波长时,两相共混物才具有优异的透明性,也就是 PU 弹性体的硬段(分散相)均匀地分散于软段(连续相)时,PU 弹性体才具有好的透明性。采用不同异氰酸酯的 PU 弹性体[PTMEG/ 异氰酸酯/ (BDO+TMP)摩尔比为 1:2:1,预聚反应和扩链反应条件见表 1]透光率为:MDI 85.4%; IPDI 93.3%; HDI 87.1%。可以看出,采用 MDI,IPDI 和 HDI 的 PU 弹性体透明性均好,但采用 IPDI 的 PU 弹性体透明性更好。这可能是由于 IPDI 具有非对称结构,分子中重复排列的结构单元首尾异构,硬段易渗入软段基质中;而 MDI 和 HDI 的结构规整,硬段分散性较差的缘故。为改善采用 MDI 和 HDI 的 PU 弹性体透明性,可以选择导致硬段结构不对称的扩链剂(如 1,3-BDO),以破坏 PU 弹性体硬段规整性,提高硬段和软段的相容性。

2.2 扩链剂对 PU 弹性体透明性的影响

采用不同扩链剂的 PU 弹性体[PTMEG/ MDI/扩链剂的摩尔比为 1:2:1;预聚反应条件见表 1;扩链反应条件为:MOCA (120~130)℃×1 h, BDO (115~125)℃×1 h]透光率为:MOCA 不透明; 1,4-BDO 85.4%; 1,3-BDO 91.3%。可以看出,用 MOCA 作扩链剂时,由于引入强极性脲基,脲基上的仲氨基与脲羰基形成三维氢键结构,使得 PU 弹性体硬段间有较强的亲和力,有利于硬段的聚集、结晶,从而大大促进了硬段与软段的分离,因此 PU 弹性体不透明;而用 1,4-BDO 和 1,3-BDO 作扩链剂时,由于没有强极性键生成,有利于硬段扩散,因此 PU 弹性体的透明性好。综合而言,采用 1,4-BDO 作扩链剂较好。

2.3 BDO/TMP 摩尔比对 PU 弹性体物理性能的影响

BDO/TMP 摩尔比对 PU 弹性体物理性能的影响见表 3。从表 3 可以看出,随着三官能团 TMP 含量的增大,PU 弹性体的物理性能降低。这是因为 PU 弹性体的物理性能不只受化学交联

表 3 BDO/TMP 摩尔比对 PU 弹性体物理性能的影响

性 能	BDO/TMP 摩尔比		
	1:6.5	1:4	1:2.3
邵尔 A 型硬度/度	78	73	68
拉伸强度/MPa	31.8	28.2	23.1

注: PTMEG/MDI/(BDO+TMP) 摩尔比为 1:2:1; 预聚反应和扩链反应条件见表 1。

程度的影响, 在一定范围内, 更受到分子间非共价键引力的作用。当化学交联程度达到一定值时, 分子间的非共价键引力丧失了作用, 因而 PU 弹性体的物理性能降低。试验确定, BDO/TMP 摩尔比为 6.5:1。

综上所述, 确定异氰酸酯选用 MDI, PTMEG/MDI/(BDO+TMP) (BDO/TMP 摩尔比为 6.5:1) 摩尔比为 1:2:1。

2.4 扩链反应温度对 PU 弹性体透明性的影响

不同扩链反应温度的 PU 弹性体 [PTMEG/MDI/(BDO+TMP) 的摩尔比为 1:2:1, 扩链反应时间为 1 h] 透光率为: 80℃ 不透明; 110℃ 不透明; 125℃ 83.0%; 130℃ 85.0%。可以看出, 当扩链反应温度低于 110℃ 时, PU 弹性体不透明; 而当反应温度超过 125℃ 时, PU 弹性体的透明性好。这可能是由于高温反应促进了硬段

和软段的混合, 使得软段区域中掺入了更多的硬段; 同时反应温度不同导致反应产物不同的缘故。显然, 扩链反应的适合温度为 125~130℃。

2.5 PU 弹性体复印机刮板的制备

按 PTMEG/MDI/(BDO+TMP) [其中 BDO/TMP 摩尔比为 6.5:1] 摩尔比为 1:2:1、预聚反应条件为 (70~80)℃×0.5 h、扩链反应条件为 (125~130)℃×1 h 聚合 PU 浇注料, 利用离心浇注成型法制备出透明 PU 弹性体后, 再用机加工法按要求尺寸加工弹性体, 即可制成复印机刮板。

3 结论

测试和实用结果表明, 本研制 PU 复印机刮板的透明性、弹性、耐磨性和力学性能均满足使用要求, 得到了复印机生产商和配件供应商的认可。

参考文献:

- [1] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 12-15.
- [2] 吴培熙, 张流成. 聚合物共混改性 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 134.

收稿日期: 2002-02-14

“第十二届全国轮胎技术研讨会”通知

中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息总站轮胎分站和《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部将于 2002 年 9 月在杭州举办第十二届全国轮胎技术研讨会。针对我国进入 WTO 后, 机会与挑战共存, 我国轮胎工业与世界经济强国尚有较大差距的局面, 这次研讨会的主题定为: 采用新技术改造老产业, 提高产品档次, 尽快与世界轮胎工业接轨。

历届全国轮胎技术研讨会均以规格高、参加人数多、论文学术和技术水平高、会上交流讨论气氛热烈而著称。本届会议由近年来在橡胶助剂行业声名鹊起的香港(上海)彤程化工有限公司协办, 全国主要轮胎厂家均派员出席大会。会议共征集论文 80 余篇。

会上将有众多国内外轮胎原材料、设备生产、销售厂商介绍公司(厂)及产品。

会议日期: 2002 年 9 月 14 日(报到)~18 日

地址: 杭州洪桥度假村, 杭州龙井路 118 号

电话: (0571)87987788 转 8818

联系人: 王 英

编辑部已于近日向各轮胎公司(厂)发出会议通知, 有欲参加会议而未接到通知的单位, 请速向编辑部索取会议通知。

《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部