

无机填料对聚丁二烯型 PU 的补强作用

姜亦文 曹长青 梁足培

(青岛化工学院 266042)

张玉华

(山东临沂市环保局 276004)

摘要 研究了以碳酸钙为主的无机填料对聚丁二烯型 PU[又称端羟基液体聚丁二烯(HTLPB)型 PU, 简称 HTLPB 型 PU] 的补强作用。结果表明, 经活化处理和未经活化的碳酸钙、陶土、玻璃纤维和白炭黑对聚丁二烯型 PU 均具有补强作用, 其中碳酸钙, 尤其是活性碳酸钙的补强效果显著; 碳酸钙分次加入, 且预聚物的游离-NCO 质量分数为 0.03~0.06 时补强效果更佳; 普通碳酸钙的用量和活性碳酸钙的用量分别不宜超过 12 和 20 份。

关键词 PU, 端羟基液体聚丁二烯, 无机填料, 碳酸钙, 补强

聚丁二烯型 PU[又称端羟基液体聚丁二烯(HTLPB)型 PU, 简称 HTLPB 型 PU] 是 PU 中的一个新品种, 由于克服了传统聚酯型和聚醚型 PU 耐水性和耐热性差的缺点, 广泛用于化工、石油、海洋和矿冶等设备的防腐衬里及密封制品的制备。但目前 HTLPB 型 PU 的合成原料 HTLPB 的工业合成方法尚不成熟, 国内外普遍采用的自由基溶液聚合法生产的 HTLPB 存在着官能团分布不均和相对分子质量分布较宽及产品含有单官能团和多官能团杂质等问题, 从而严重影响了 HTLPB 型 PU 硫化胶的物理性能。因此如何提高 HTLPB 型 PU 硫化胶的物理性能一直是 PU 研究的一个重要课题。本工作研究了以碳酸钙为主的无机填料对 HTLPB 型 PU 的补强作用。

1 实验

1.1 原材料

HTLPB, 齐鲁乙烯化工股份有限公司产品; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 德国拜耳公司产

品; 碳酸钙, 淄博湖田碳酸钙厂产品; 陶土, 潍坊化工公司产品; 白炭黑, 青岛泡花碱厂产品; 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA), 苏州前进化工厂产品; 玻璃纤维、偶联剂, 工业品。

1.2 配方

采用预聚法合成浇注型 HTLPB 型 PU。预聚物的基本配方为: HTLPB 100, TDI 20; 硫化胶的基本配方为: 预聚物 100, 填料 5~20, MOCA 9, 硫黄 0.8。

1.3 试验方法

(1)预聚物的制备。在三口烧瓶中装入 HTLPB, 在 100~120 °C 及 93 kPa 左右的真空下脱气 1~2 h; 解除真空, 降温至 75 °C, 在连续搅拌下加入 TDI, 再在 80~85 °C 下反应 1 h; 在 85 °C 及 93 kPa 左右的真空下脱气 30 min, 即制成预聚物(密封保存备用)。

(2)硫化胶制备。称取一定量的预聚物(含有一定量的游离-NCO), 按配方用量加入经活化处理和未经活化的碳酸钙、陶土、玻璃纤维和白炭黑, 并搅拌均匀, 加入固化剂 MOCA 和硫黄; 在 120~135 °C 及 15 MPa 下固化 1 h, 室温下熟化 7 d, 即制得硫化胶。

作者简介 姜亦文, 男, 43 岁。副教授。1982 年毕业于青岛化工学院化工工艺专业。从事教学和科研工作。已发表论文 10 余篇。

1.4 填料的处理

(1) 填料干燥。将填料在 150 °C 下加热 3 h 以上, 脱去表面吸附的水分。

(2) 填料活化(表面处理)。在 100 °C 左右的温度下将偶联剂与填料充分混合。

1.5 性能测试

硫化胶的物理性能均按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 无机填料品种对 HTLPB 型 PU 的补强作用

不同无机填料对 HTLPB 型 PU 硫化胶物理性能的影响见表 1。从表 1 可以看出, 各种无机填料对 HTLPB 型 PU 均具有补强作用, 其中碳酸钙, 尤其是经活化处理的活性碳酸钙补强效果显著。因此下面进一步探讨碳酸钙对 HTLPB 型 PU 的补强作用。

表 1 不同无机填料对 HTLPB 型 PU 硫化胶物理性能的影响

填料	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	磨耗量/ cm ³	邵尔 A 型 硬度/度	填料	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	磨耗量/ cm ³	邵尔 A 型 硬度/度
对比样	15.6	64	0.14	85	玻璃纤维	17.7	68	0.21	93
普通碳酸钙	18.8	70	0.25	92	活性玻璃 纤维	17.8	69	0.20	92
活性碳酸钙	20.0	75	0.16	92	白炭黑	17.8	60	0.28	90
陶土	17.2	65	0.26	91	活性白炭黑	17.2	62	0.26	91
活性陶土	16.3	65	0.24	90					

注: 磨耗为阿克隆磨耗。

2.2 碳酸钙对 HTLPB 型 PU 的补强作用

(1) 碳酸钙的加入方法对补强作用的影响

碳酸钙的加入方法对 HTLPB 型 PU 硫化胶物理性能的影响见表 2。试验用的 18 份活性碳酸钙的加入方法是: ①在 HTLPB 脱水时加入; ②在预聚物制备时加入; ③在 HTLPB 脱水时加入 8 份, 其余 10 份在硫化胶制备时加入。从表 2 可以看出, 用方法③加入活性碳酸钙补强效果最佳。

(2) 预聚物中游离—NCO 质量分数对碳酸钙补强作用的影响

预聚物中游离—NCO 质量分数对碳酸钙补强作用的影响见表 3。从表 3 可以看出,

在—NCO 质量分数为 0.02 和大于 0.06 时, 碳酸钙的补强作用较—NCO 质量分数为 0.04 时差。这是因为—NCO 质量分数过小时, 预聚物粘度太大, 活性碳酸钙分布不均匀; 而当—NCO 的质量分数过大时, 虽然预聚物粘度小, 碳酸钙能够分布均匀, 但由于 HTLPB 型 PU 硬段质量分数太大, 而碳酸钙又因氨基的作用倾向于硬段, 因而导致了相分离, 引起了 HTLPB 型 PU 硫化胶物理性能下降。

(3) 碳酸钙用量对 HTLPB 型 PU 硫化胶物理性能的影响

表 3 预聚物中游离—NCO 对碳酸钙补强作用的影响

—NCO 质 量分数	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	邵尔 A 型 硬度/度	磨耗量/ cm ³
0.02	22.0	70	91	0.21
0.04	24.5	74	93	0.19
0.06	21.5	68	95	0.20
0.08	19.0	66	95	0.30
0.10	17.0	60	94	0.35

注: 所用 18 份活性碳酸钙用表 2 的方法③加入; 磨耗为阿克隆磨耗。

表 2 碳酸钙的加入方法对 HTLPB 型 PU 硫化胶物理性能的影响

加入方法	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	邵尔 A 型硬 度/度
方法①	21.5	66	92
方法②	22.5	68	91
方法③	24.6	75	92

注: 预聚物中游离—NCO 的质量分数为 0.04。

碳酸钙用量对 HTLPB 型 PU 硫化胶物理性能的影响如图 1 和 2 所示。从图 1 可以看出, 随着碳酸钙用量增大, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度明显提高, 但当碳酸钙用量超过一定值后, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度又逐渐下降。这是因为, 随着碳酸钙用量的增大, HTLPB 型 PU 微相发生分离, 从而导致硫化胶物理性能下降; 而当碳酸钙用量较小时, 这种微相分离现象并不明显, 其补强效应大于相分离效应。这种微相分离效应从普通碳酸钙和活性碳酸钙的用量和补强效果上也能明显看出来, 即普通碳酸钙的用量超过 12 份时, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度开始下降, 而用偶联剂处理过的活性碳酸钙因其偶联剂一端含有碳酸钙的亲合基团, 另一端含有有机物的亲合基团, 其用量达到 20 份以后, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度才开始缓慢下降; 在相同用量下, 活性碳酸钙补强的硫化胶拉伸强度和撕裂强度高于普通碳酸钙补强的硫化胶。

从图 2 可以看出, 随着碳酸钙用量增大, 硫化胶的硬度和磨耗量增大。

总的说来, 活性碳酸钙的用量不宜超过 20 份, 而普通碳酸钙的用量必须控制在 12 份以内。

3 结论

(1) 碳酸钙特别是活性碳酸钙对 HTLPB 型 PU 有较好的补强作用;

(2) 碳酸钙分次加入, 补强效果更佳;

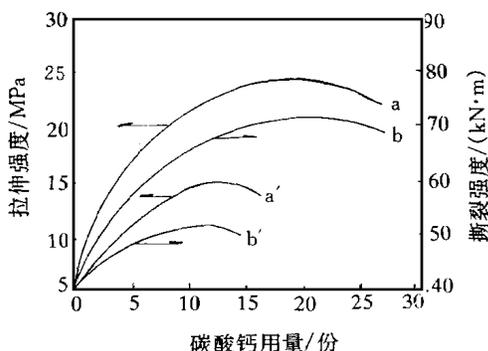


图 1 碳酸钙用量对 HTLPB 型 PU 硫化胶拉伸强度和撕裂强度的影响
a, b—活性碳酸钙; a', b'—普通碳酸钙
碳酸钙用量表 2 的方法③加入

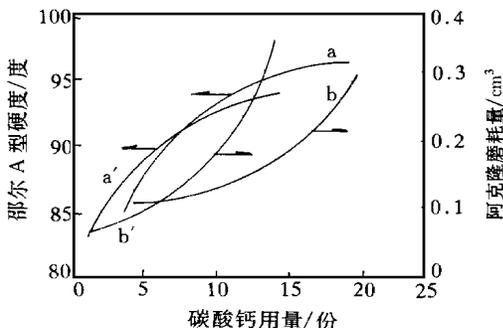


图 2 碳酸钙用量对 HTLPB 型 PU 硫化胶硬度和磨耗量的影响
注同图 1

(3) 适用于碳酸钙补强体系的预聚物游离—NCO 的质量分数为 0.03~0.06;

(4) 普通碳酸钙和活性碳酸钙的用量分别不宜超过 12 和 20 份。

收稿日期 1998-02-02

双星公司两项成果通过鉴定

青岛双星集团公司开发的 MD 型双星马家军跑鞋和 BR/SBR 共混材料, 已通过青岛市有关部门组织的技术鉴定。

MD 型双星马家军跑鞋是双星集团与辽宁省长跑队合作开发的我国第一代高档专用田径鞋。它是采用“积极效率运动理论”开发

的, 具有质量小、楦型设计好、透气性极佳等特点, 显著提高了运动员的比赛成绩。经过辽宁省长跑队运动员的试用, 该产品得到了著名教练马俊仁的认可。双星公司研制的 BR/SBR 共混材料作为胶鞋鞋底材料, 具有性能优良、生产成本低的特点。

(摘自《中国化工报》, 1998-04-02)