硫黄与MOCA对聚丁二烯型PU的双重硫化

姜亦文 梁足培 曹长青
（青岛化工学院 266042）
张玉华
（山东临沂市环保局 276004）

摘要 研究了硫黄和3,3′-二氯-4,4′-二氨基-二苯基甲烷(MOCA)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]的双重硫化体系。根据HTLPB中含有羟基官能团和分子链中含有双键的特点,考察了用其端基和双键共同硫化的协同效应。结果表明,当用硫黄与MOCA进行双重硫化时,硫化胶的物理性能比单独使用MOCA或硫黄硫化时高,在预聚物中游离—NCO质量分数为0.024,硫黄用量为0.8份,MOCA用量在占理论用量的80%时,硫化胶的物理性能最佳。

关键词 硫黄,3,3′-二氯-4,4′-二氨基-二苯基甲烷,端羟基液体聚丁二烯,PU,双重硫化

端羟基液体聚丁二烯(HTLPB)是一种液体橡胶。它既可作为橡胶的软化剂和反应性增塑剂,又是合成PU的重要原料之一。聚丁二烯型PU(又称端羟基液体聚丁二烯型PU,简称HTLPB型PU)克服了聚醚型和聚酯型PU耐水解性和耐温性较差的缺点,是一种有开发价值的PU。但自由基聚合法生产的HTLPB分子量分布宽,所形成的PU的分子规整性差,因此,HTLPB型PU的物理性能较差。为克服这一不足,鉴于HTLPB分子链中含有双键和端羟基的活泼氢,根据BR的硫黄硫化机理和PU的活泼氢硫化机理,在HTLPB型PU的硫化成型时,加入硫黄和3,3′-二氯-4,4′-二氨基-二苯基甲烷(MOCA)进行双重硫化,测试硫化胶的物理性能。

1 实验

1.1 主要原材料

HTLPB,齐鲁乙烯化工股份有限公司产品;MOCA,苏州前进化工厂产品;甲苯二异氰酸酯(TDI),韩国产品;其它均为市售工业品。

1.2 基本配方

预聚物基本配方:HTLPB 100,TDI 10~16。

硫化胶基本配方:预聚物 100,MOCA 8~12,硫黄 0.5~1.5。

1.3 试样制备

在三口烧瓶中加入HTLPB,在(100~200)℃×(93~100)kPa条件下脱气至无气泡,冷却至75 ℃,按比例加入TDI,在(83±2)℃下反应1 h,并在此温度下真空脱气40 min,预聚物即合成完毕,制备—NCO质量分数不同的预聚物。

预聚物存放2 d后称取一定量,按不同比例加入MOCA和硫黄,在三辊研磨机上研磨3~5遍,将粘稠状混合物倒入模具中,在平板硫化机上于130~135 ℃,15 MPa下硫化1 h,然后在室温(25 ℃)下熟化1周,测其物理性能。

1.4 性能测试

硫化胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度及阿克隆磨耗量分别按GB/T 531—92,GB/T 1701—89,GB/T 529—91和GB/T 1689—89

作者简介 姜亦文,男,1955年出生。副教授。1982年毕业于青岛化工学院化工工艺专业。已发表论文10篇。

进行测试。

2　结果与讨论

2.1　预聚物中游离—NCO 质量分数的影响

预聚物中游离—NCO 质量分数是浇注型PU 的主要参数。一般情况下, 随着预聚物中游离—NCO质量分数的增大, 材料的物理性能相应提高, 而扯断伸长率和撕裂强度下降, 浇注体系的粘度随预聚物中游离—NCO质量分数的增大而减小。在双重硫化体系中这种关系发生了一些变化, 结果如图 1 所示(硫黄用量为 1.0 份)。

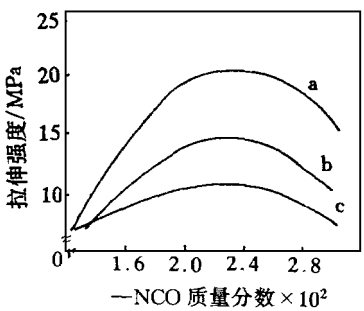

图 1　预聚物中游离—NCO 质量分数对硫化胶物理性能的影响

a—双重硫化体系; b—纯 MOCA 硫化体系; c—纯硫黄硫化体系。

从图 1 中曲线 a 可以看出, MOCA 用量随预聚物中游离—NCO 质量分数的增大而增大, 按活泼氢的理论配方相应地增大 MOCA 的用量可使其达到 PU 的理论交联密度。而且随预聚物中游离—NCO 质量分数的增大, 拉伸强度上升, 并很快达到最高值。这说明硫黄和 MOCA 对 HTLBP 型 PU 都有硫化作用, 而二者的协同硫化作用使材料的物理性能在预聚物中游离—NCO 质量分数为 0.024 时达到最高值。此时 HTLBP, TDI 和 MOCA 三嵌段聚合物在硫黄的存在下交联密度最均匀。当预聚物中游离—NCO 质量分数低于 0.020 时, 硫黄交联密度大、体系粘度高、硫化胶性能不好; 当预聚物中游离—NCO 质量分数高于 0.028 时, MOCA 用量大、胺交联密度大, 由于交联密度的集中导致硫化胶的拉伸强度下降。

从图 1 曲线 b 可以看出, 增大 MOCA 用量, 可提高硫化胶的拉伸强度, 当预聚物中游离—NCO 质量分数达到一定值后, 虽然也相应增大 MOCA 的理论用量, 但硫化胶的拉伸强度趋于平稳后开始下降。这说明纯 MOCA 硫化体系的交联密度达到一定值后, 预聚物中游离—NCO 质量分数越高, MOCA 用量越大, 交联密度也越大, 而 HTLPB 的相对分子质量分布指数大, 导致硫化胶的交联密度过于集中; 同时, MOCA 用量过大会导致混料不均匀, 使硫化胶的交联密度集中, 拉伸强度下降。

从图 1 曲线 c 可以看出, 随着预聚物中游离—NCO 质量分数的增大, 虽也可硫化, 但硫化胶的拉伸强度偏低。这说明在 HTLPB 型 PU 中, 硫黄对硫化胶的拉伸强度的影响不如 MOCA 的影响大; 另一方面, 虽然增大体系的—NCO 质量分数, 但相应的预聚物的分子链的双键数反而下降了, 多余的硫黄变成填料, 导致硫化胶拉伸强度下降。

2.2　硫黄用量的影响

加入硫黄可使 HTLBP 分子链的双键发生交联反应。预聚物中游离—NCO 质量分数为 0.025 时硫黄用量对硫化胶物理性能的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 对于纯硫黄硫化的 HTLBP 型 PU 体系, 随着硫黄

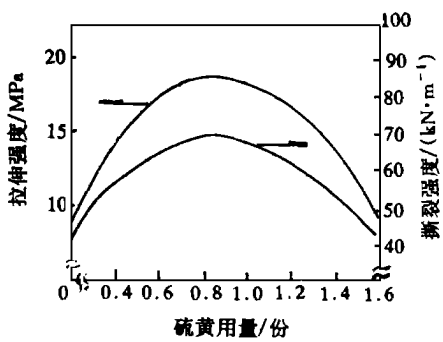

图 2　硫黄用量对硫化胶物理性能的影响

用量的增大，硫化胶的拉伸强度和撕裂强度提高：当硫黄用量低于0.4份时，硫化胶的物理性能偏低，0.5份以后，硫化胶的物理性能提高较快，在0.8份时物理性能达到了最高值，高于此值后开始下降，高于1.5份后硫化胶的物理性能显著下降。这是由于硫黄用量过大，超出了HTLPB分子链双键的需用量而使硫黄变成了硫化胶填料的缘故。

2.3 MOCA用量的影响

预聚物中游离—NCO质量分数为0.025，硫黄用量为0.8份时，MOCA用量对硫化胶物理性能的影响如图3所示。由图3可以看出，对于双重硫化的HTLPB型PU，随MOCA用量的增大，硫化胶的物理性能有所提高，MOCA的用量为理论用量的80%时硫化胶的拉伸强度和撕裂强度达到最高值，超过了这一值，硫化胶的物理性能呈下降趋势。这说明在双重硫化体系中，由于硫黄的存在，MOCA的主要作用应是扩链反应，其交联反应主要是HTLPB与硫黄进行的，当MOCA用量过大时一方面与硫黄竞争交联反应，使交联密度过大，应力集中，硫化胶物理性能下降；另一方面会使一部分MOCA或硫黄变成填料，起不到扩链和交联作用，从而降低硫化胶的物理性能。

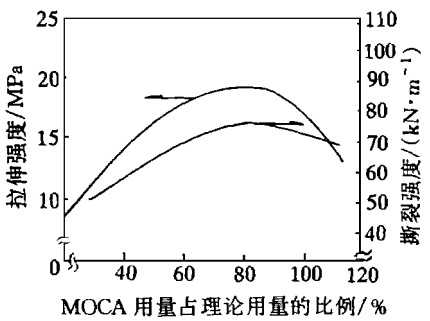

图3 MOCA用量对硫化胶物理性能的影响

3 结论

(1)HTLPB型PU可用硫黄和MOCA进行双重硫化，双重硫化的PU硫化胶物理性能比单独使用MOCA或硫黄硫化的PU硫化胶高；

(2)在双重硫化体系中MOCA对硫化胶的物理性能影响比硫黄大；

(3)两种硫化剂有协同硫化作用，硫黄用量为0.8份，MOCA的用量在占理论用量的80%时，双重硫化体系的硫化胶物理性能最佳。

收稿日期 1998-03-02

欧洲胶带公司看好中国市场

英国《欧洲橡胶杂志》1997年178卷11期28页报道：

目前欧洲胶带工业深受生产能力过剩的困扰，数年前为供应欧洲采矿业建立的大量胶带生产能力已无用武之地。所有大胶带公司都十分看好输送带用量增长十分迅速的中国市场。

中国是世界上最大的煤炭生产国，目前年产量已超过10亿t，到2007年还将翻一番。中国也是世界上最大的铁矿石和水泥生产国。

为了满足中国市场需要，Fenner公司在两个月前宣布与上海第二化工公司成立了一个生产输送带的合资公司。该公司由Fenner控股，年产能力40万m，如市场有需求，生产能力可进一步扩大。

1996年凤凰公司签署了在中国建立生产输送带合资厂的协议，该厂将于1998年1季度投产。Unipoly Enerka胶带公司向两家中国公司提供技术援助的谈判已到了最后阶段，这两家中国公司非常希望与Unipoly成立合资厂。

（涂学忠摘译）