

橡胶配合加工技术讲座

第 10 讲 聚氨酯橡胶(PU)(续完)

郝立新

(青岛化工学院 266042)

(接上期)

2.2 TPU 及其加工方法

TPU 是一种不经过化学交联在室温下显示高弹性,在高温下失去高弹性变为粘流体并能按照热塑性塑料加工方式加工的 PU。TPU 的制备原理与 CPU 相同,差别仅在于原料组分的配比不同。根据结构特点分类,TPU 分为全热塑型和半热塑型两类。前者分子之间不存在化学交联键,仅有以氢键为主的物理交联键;后者分子之间仅含有微量化学交联键,这些化学交联键在热力学上是不稳定的,在高于 150 °C 的加工温度下会断裂,在成型冷却后又会重新再生。这些微量化学交联键对改善制品的压缩永久变形和扯断永久变形性能起重要作用。另外,国内有人通过添加微量甘油制备出微支链型 TPU,据说这种 TPU 在耐水解性、耐热老化性及压缩永久变形方面得到明显改善。

根据制备原料聚合多元醇的不同,TPU 又可分为聚酯型和聚醚型两类。前者具有更好的耐油和耐热性能,但不耐水解;后者具有良好的低温性能和耐水解性能。

商品 TPU 通常是粒状,可采用热塑性塑料加工方法如挤出、注射、压延、吹塑、模压等制成各种形状的制品或复合制品,其中以挤出成型和注射成型应用最多,约占 70% 以上。

由于 TPU 粒料在贮存过程中会吸附空气中的水分,用吸湿的原料制备的制品会产生气泡,从而降低制品的使用性能,因此,TPU 在加工成型之前应首先进行干燥处理,使其中水的质量分数降低到 0.001 以下。干燥时一般将 TPU 置于深约 3 cm 的白铁皮盘中,在 100 ~ 110 °C 的热空气循环烘箱中烘 1 ~ 2 h 即可。在工业生产中采用转鼓式干燥机更为理想。

(1) 挤出成型

挤出成型是制造 TPU 板材、管材和棒材

等最常用的方法。TPU 的挤出性能同尼龙近似,采用单螺杆挤出机即可,挤出机的长径比 (L/D) 应大于 20,其中以 L 等于 $24D$ 或 $25D$ 最为理想。当螺杆的加料段等于 0.2 ~ 0.25 L ,塑化段等于 0.4 ~ 0.5 L ,挤出段等于 0.3 ~ 0.4 L ,压缩比 ϵ 等于 2.8 ~ 3.5 时,均可进行正常的挤出加工。

TPU 的熔融温度范围很窄,为了保证加工的稳定性,在挤出加工成型时应严格控制温度,使物料进入模具时的温度变化不超出 ± 2 °C。挤出加工时,螺杆或机筒的具体温度一般控制在: I 段 140 ~ 180 °C; II 段 160 ~ 180 °C; III 段 170 ~ 190 °C; IV 段 180 ~ 190 °C; 口型及机头 190 ~ 220 °C; TPU 熔体 185 ~ 195 °C。

TPU 的挤出温度与其物理性能有关,硬度越高,挤出温度越高,确定 TPU 的最佳挤出温度尚需依靠实践经验。

挤出后的 TPU 应迅速冷却定型,可直接导入水槽中,也可喷水或气流冷却。

采用挤出成型制备的 TPU 制品,一般不需要后熟化就能付诸使用,若在室温下放置 2 ~ 3 周或在 100 ~ 120 °C 下后熟化 8 ~ 24 h,制品可获得最佳使用性能。

(2) 注射成型

注射成型主要用于制造各种模型制品如运动鞋底、汽车防滑链、筛板等,制品质量从 1 g 到 10 kg 以上。

注射成型机一般采用螺杆型的,螺杆长径比 (L/D) 大于 15,压缩比小于 4。成型条件随制品尺寸、注射机类型和模具的不同而变化,成型温度一般为 160 ~ 200 °C,从料斗至喷嘴逐渐递升。模具温度通常为 20 ~ 60 °C,对于厚壁制品和低硬度制品,模具温度要低些。

注射成型压力可采用 80 ~ 140 MPa,二次

压力(保压)一般为注射压力的一半,典型的加压注射时间为 5 s,保压时间为 10 s,注射时螺杆的转速以 $40\sim 80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 为宜。不同硬度聚酯型 TPU 的注射成型条件见表 1。

表 1 Texin^{*} TPU 的注射成型条件

项 目	注射成型机型号		
	480A	591A	355D
邵尔 A 型硬度/度	86	91	55(D 型)
料筒温度/℃			
后部	175~185	185~195	195~205
中部	180~190	190~200	200~210
前部	185~195	200~210	205~215
喷嘴	185~195	200~210	205~215
注射压力/MPa	60~110	60~110	60~110
二次压力/MPa	35~70	35~70	35~70
成型周期/s	20~60	20~60	20~60
注射时间/s	5~10	5~10	5~10
模具温度/℃	20~30	30~50	40~65

注: * Texin 是美国 Mobay 化学公司生产的半热塑性 TPU 牌号。

2.3 MPU 的加工方法

MPU 的特点是可采用通用橡胶加工设备加工成型,它曾一度获得广泛应用,但由于聚氨酯材料对水分敏感,硫化时不能直接采用蒸汽加热,生产成本较高,加上其力学性能也比 CPU 和 TPU 差,硬度变化范围有限,因而发展速度逐渐减慢,目前它主要用于生产不适于用 CPU 制作的制品。

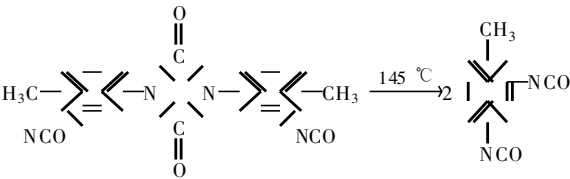
MPU 可采用二异氰酸酯、过氧化物和硫黄 3 种硫化体系硫化。

(1) 二异氰酸酯硫化体系

用二异氰酸酯硫化 MPU 是基于二异氰酸酯中的—NCO 既可与 MPU 分子末端的—OH 发生链增长反应,又可与 MPU 分子链中间的

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—NHCO—} \end{array}$ 反应生成脲基甲酸酯或缩二脲交联结构的原理。由于异氰酸酯对 MPU 生胶分子中的活泼氢以及胶和空气中的水分具有较高的反应能力,在混炼温度下极易引起焦烧,为此工业上常采用 TDI 的二聚体作硫化剂,该二聚体的熔点为 145 ℃,在贮存及混炼温度下表现出的惰性相当,但在混炼胶硫化温度下,二聚体会分解生成两个 TDI 分子,具有很强的反应性,能赋予满意的交联效果。TDI 二聚体的分

解式为:



除了硫化剂之外,为了促进硫化,缩短硫化时间,在配方中还常添加少量的有机铅盐如二硫代氨基甲酸铅等。

配方举例: MPU 100; 硬脂酸 0.5; 高耐磨炭黑(HAF) 20; TDI 二聚体 8~12; 有机铅盐 0.5; 聚碳化二亚胺 1~3。硫化条件: 130 ℃×(10~20) min; 后硫化条件: 110 ℃×(10~24) h。

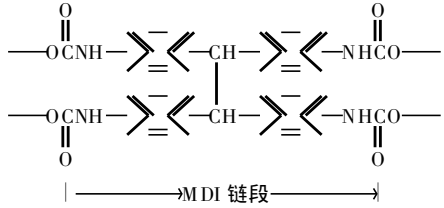
用异氰酸酯作硫化剂时,要特别注意在混炼胶加工的各个阶段防止水分进入,也不允许混炼胶长期存放,存放时间在夏季一般为 2 天,在冬季为 3~4 天。

异氰酸酯硫化胶的最大特点是可以获得较高的硬度(从邵尔 A 型硬度 78 度到邵尔 D 型硬度 70 度),这种高硬度硫化胶具有极好的使用性能。

(2) 过氧化物硫化体系

虽然有多种过氧化物可以作为 MPU 的硫化剂,但以过氧化二异丙苯(DCP)硫化的 MPU 硫化胶的综合性能最好。为了提高 DCP 的分散效果,使硫化胶的性能均匀一致,一般不直接使用 DCP,而使用 DCP 质量分数为 40% 的轻质碳酸钙分散体。另外,单独使用过氧化物时硫化胶往往难以获得满意的硫化程度,若在配方中添加多官能团化合物如三烯丙基氰脲酸酯,可以大大改善硫化程度并减小过氧化物用量。

用过氧化物硫化的 MPU 通常是由聚合多元醇与 MDI 反应制备的,一般认为硫化位置是在 MDI 的亚甲基上。



配方举例: MPU 100; 硬脂酸 0.5; DCP 1.5~4.0; 三烯丙基氰脲酸酯 0~1.0; 聚碳

化二亚胺 1~3; 非酸性填料 0~30。硫化条件: $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 45\text{ min}$ 。

用过氧化物作硫化剂, 减少了早期硫化现象, 延长了混炼胶贮存时间, 提高了加工安全性。过氧化物硫化胶的突出优点是压缩永久变形低、耐热老化性能好; 缺点是硬度和撕裂强度较低。

(3) 硫黄硫化体系

只有分子链中含有双键的 MPU 才能用硫黄硫化。与硫黄硫化传统胶料不同的是, MPU 胶料不使用氧化锌, 因为氧化锌会降低 MPU 硫化胶的耐热空气老化性和耐水解性能。硫化促进剂常用噻唑类的 M 和 DM, 除促进剂之外还使用由氯化锌和促进剂 DM 生成的络合物作活性剂, 使用硬脂酸镉作共活化剂。

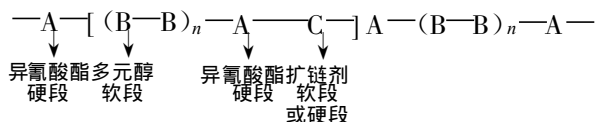
配方举例: MPU 100; 硬脂酸 0.5; 促进剂 DM 4.0; 促进剂 M 2.0; 氯化锌-促进剂 DM 络合物 0.5~1.0; 硬脂酸镉 0.5; 硫黄 1.5~2.0; 填料 0~30。硫化条件: $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times (20\sim40)\text{ min}$ 。

用硫黄作硫化剂, 胶料加工安全性好, 存放时间长。硫黄硫化胶的硬度可调范围较宽, 撕裂性能较好, 但扯断永久变形和压缩永久变形较大。

除上述 3 种硫化体系外, 还常采用过氧化物/异氰酸酯并用体系, 这种并用硫化体系能赋予硫化胶高硬度和高弹性, 特别适用于承载高负荷的制品。

MPU 的塑、混炼与普通橡胶无太大区别。塑炼时辊温维持在 $20\sim30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 塑炼时间为 5~10 min。塑炼时若出现粘辊现象, 可加入 0.1~0.2 份的硬脂酸。混炼时, 辊温应控制在 $50\sim60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加料顺序一般为: 生胶——硬脂酸——促进剂、活性剂等——补强填充剂——硫化剂。混炼时间为 15~20 min。硫黄硫化的胶料分两段混炼效果会更好。

MPU 混炼胶可通过模压、挤出、压延等多



透射电镜观察发现, PU 聚集态结构中明显存在两相结构, 显然这是两种极性不同的链段分

种加工形式制成各种制品。

3 PU 加工的其它问题

无论何种 PU 都可用 45[#] 钢制作模具。但 CPU 也可用铝材、固体聚氨酯、硅橡胶、聚酯、环氧树脂及玻璃纤维增强塑料制作模具, 这是因为 CPU 的成型硫化除了可在有压和加热条件下进行外, 也可在无压或常温条件下进行。模具设计时必须考虑到制品的收缩率, PU 的收缩率一般为 1%~3%。

聚氨酯是一种强极性的材料, 极易与其它材料相互粘接, 因此用它制作各种 PU 模制品时应选用适当的脱模剂。CPU 或 TPU 可采用有机硅树脂或有机硅树脂的复合脱模剂, MPU 除可用有机硅树脂外, 还可采用变压器油或真空泵油作脱模剂, 而对硫黄硫化的 MPU, 最好采用水溶性磺化脂肪酸作脱模剂。

对于胶辊类制品, 在硫化成型之后还须进行精加工, 加工方式有机械切削和研磨。切削时为了防止生热, 应采取高速和小进刀量, 切削面采用水溶性切削油溢流润滑。刀具的最佳切割速度为 $100\sim150\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, 其旋转一周的进刀量, 对高硬度聚氨酯以不大于 0.2 mm, 对低硬度聚氨酯以不大于 0.1 mm 为宜。另外, 对铣削加工而言, 圆周速度一般取 $200\sim400\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。研磨加工需要使用细粒度和开孔或粗糙组织的石质磨料。研磨速度一般取 $30\sim60\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, 进刀量为 $0.02\text{ mm}\cdot\text{周}^{-1}$ 。研磨速度过快会引起生热和粘附砂轮现象。

4 PU 的结构和性能

PU 大分子可以看作是由聚合多元醇、异氰酸酯、扩链剂二元醇或二元胺组成的线形嵌段共聚物, 根据嵌段柔顺性大小, 又可看成是由化学键键合在一起的长为 $1\,000\sim2\,000\text{ nm}$ 的软链段和长为 150 nm 的硬链段组成:

别聚集的结果。聚氨酯大分子中由聚合多元醇构成的软段要比由异氰酸酯和扩链剂构成的硬

段极性小得多,二者难以相容,因此必须软段聚集成一相,硬段聚集成另一相,这种结构通常称为微相分离。微相分离程度取决于硬段之间或硬段与软段之间的相互作用(亲合力),聚醚型 PU 比聚酯型 PU 分相明显,端羟基聚丁二烯型 PU 最为明显。PU 的微相分离结构可形象地示于图 6 中。硬段相链段之间的内聚能很大,故它在常温下呈玻璃态或结晶态,而软段相链段之间的内聚能较小,它在常温下呈现高弹态(有时也会因软段的有序排列而产生少量结晶)。PU 的硬度、拉伸强度、定伸应力、撕裂强度主要取决于硬段的组成、硬段长度和硬段相区的数量及分布。对于 TPU 和 CPU 来说,硬

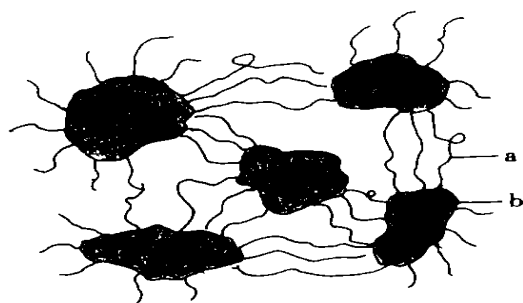


图 6 PU 的微相分离示意

a—软段相; b—硬段相

段相的改变对性能影响尤为敏感,TPU 的热塑性特征也主要是由于硬段相充当了交联点的作用。PU 的高弹性和低温性能主要取决于软段的组成、软段长度和软段相区的数量及分布。

对于 PU 的性能,虽然在许多专著和文献中都有介绍,但介绍的往往太笼统或不客观,有时会吧应用者引入误区。为了帮助读者合理选用 PU,在此只对其突出的性能和突出的缺点作些介绍。

(1) 硬度

PU 的硬度变化范围为任何其它橡胶所不及,可从邵尔 A 型硬度 10 度变化到邵尔 D 型硬度 80 度,在高硬度下仍具有良好的弹性和伸长率,这使得它比其它橡胶有更高的承载能力,如用它做实芯轮胎,在相同规格情况下,PU 轮胎的承载能力为 NR 轮胎的 7 倍。

(2) 拉伸强度

随着配方组成和配比的变化,PU 的拉伸强度变化范围也很大,在静态拉伸条件下,最高可达 80 MPa,为普通橡胶的好几倍。

(3) 撕裂强度

据统计,PU 的撕裂强度变化范围是 30 ~ 130 kN·m⁻¹。撕裂强度随着橡胶硬度的增高而增大,当邵尔 A 型硬度大于 90 度后,其撕裂强度超过普通橡胶的撕裂强度,但在相同硬度条件下,其撕裂强度又比普通橡胶撕裂强度低得多。

(4) 耐磨耗性

PU 的耐磨耗性非常高,约为 NR 的 3 ~ 5 倍,有的文献称,在实际应用中可达到 NR 的 10 倍之高。

(5) 耐辐射性

PU 与其它橡胶相比,是耐辐射性最好的橡胶,而在 3 种 PU 中,又以 CPU 最好。

除上述突出的性能外,PU 还具有优异的耐油、耐氧和臭氧性能。

在看到 PU 优点的同时,也必须看到它所存在的一些突出的缺点,这对正确应用 PU 是十分重要的。其缺点主要表现在以下几方面:

(1) 动态生热大导致动态疲劳强度低

聚氨酯大分子中含有许多强极性基团,分子间作用力大,在动态变形时,内摩擦大导致滞后生热大,橡胶内部温度升高,使物理交联键严重破坏,由此引起硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、耐磨耗性等下降,这就是 PU 制品在多次弯曲和高速滚动条件下经常出现损坏的原因。

(2) 耐高温性能差

即使在静态条件下,对绝大多数 PU 来说,其最高使用温度也不能超过 80 °C。因为在 70 ~ 80 °C 温度时,其撕裂强度仅为室温时的 50%,在 110 °C 温度时撕裂强度会下降到室温时的 20%,拉伸强度和耐磨耗性具有同样的变化规律。在高温下 PU 性能迅速下降,除与物理键的削弱有关外,也与主链中酯键和醚键的氧化断裂有关。PU 的耐高温问题是一个有待继续研究的课题。

(3) 耐水解性能差

研究表明,在 38 °C 以上的湿空气中,PU 就会发生水解,使其强度下降。相比较而言,聚醚型 PU 的耐水解性好些,聚酯型 PU 最易发生水解(在配方中加入聚碳化二亚胺会有所改善)。耐水解性不好自然也会影响到它的耐酸碱碱性。

5 PU 的应用

由于 PU 不仅具有许多优异性能而且可以采用多种成型加工方法制造产品,使它得到了广泛应用,不仅可以替代普通橡胶使用,在某些情况下还可以替代塑料和金属使用。其应用大体上有以下几方面:

(1) 轮胎

PU 在高硬度下具有高强度、高模量及较高的变形能力,可用来制造高承载、慢速行驶的实芯轮胎。近年来,用微孔 PU 制造的力车轮胎、叉车轮胎、农业轮胎等可以取代充气橡胶轮胎,同时还具有不漏气、不压扁、不爆破等优点。

(2) 胶带

PU 具有高耐磨性和高摩擦因数,用它来制造供食品机械、办公设备、计算机、照相机等应用的输送带和传动带,其使用寿命远高于用普通橡胶制造的同类产品,而且噪声也小。

(3) 胶辊

PU 硬度可调范围大,耐油、耐磨,故可用来制造供印刷、纺织、造纸、轧钢等多种机械用胶辊。

(4) 耐油防尘密封件

用 PU 制造的耐油、防尘密封件可用于汽

车、飞机、火车、吊车、推土机和矿山机械等。

(5) 防震制品

利用 PU 动态力学损耗大的特性,用它可以制造诸如汽车保险杠、金属冲裁模、防震缓冲垫等各种防震制品。

(6) 医学用品

由于聚氨酯材料具有生物相容性和血不凝性的特点,用 PU 可以制造人造假肢、人造牙齿、人造血管、人造心脏、人造尿道和避孕器材等医疗卫生用品。

(7) 制备高分子合金

以共混方式可以将 TPU 与热塑性塑料,尤其是工程塑料制备成新型高分子合金,这些合金材料兼具 TPU 和塑料的特点,克服了单一材料在使用性能上的不足,大大拓宽了材料的应用领域。利用 TPU 制备高分子合金是当今高分子材料领域研究的一个新的热门课题,其应用前景十分看好。

除上述应用外,PU 还具有很多用途,在此不一一举例。当前世界各国还正在研究开发具有高抗冲击性、抗静电性、抗微生物、高阻燃性和高吸水性等功能性 PU 新品种,可以预料,未来 PU 的应用领域会越来越大。

《橡胶及相关企业名录》('99 版)征集

刊户及征订的通知

国家石油和化学工业局所属橡胶工业信息总站将于 1999 年 3 季度出版《橡胶及相关企业名录》'99 版(暂定名称),每册定价 100 元(含邮费)。该版“名录”体现如下特点:1. 收录企业较全;2. 各类信息准确;3. 编有专业索引,按专业查找方便。该“名录”除了收录橡胶制品专业生产企业、橡胶制品用原材料及设备和仪器供应厂家外,还将收录橡胶制品的主要用户单位、香港特区及台湾地区的相关企业以及相关的国外企业驻华机构等近万家,力求全方位地为用户服务。

该“名录”收录的单位名称、地址、邮编、电

话、传真、主要产品及经营范围等为免费刊登,但如有厂家欲重点宣传自己的产品,可尽快与我们联系另作宣传页(需收费),收稿时间截止到 1999 年 3 月底。

欢迎刊登! 欢迎订阅!

联系人: 橡胶工业信息总站 戴雅君

电话: (010)68182211-2146

传真: (010)68164371

联系地址: 100039 北京西郊半壁店 橡胶工业研究设计院内

银行汇款请寄: 帐户: 北京橡胶工业研究设计院; 开户行和帐号: 北京工商银行永定路分理处 033008-89

橡胶工业信息总站