

透明混炼型聚氨酯橡胶的研究

刘保龄

(云南省橡胶制品研究所, 昆明 650233)

摘要 研究了硫化体系、填充剂品种和用量、硫化时间、硫化温度、防水剂以及模具表面光洁度对混炼型聚氨酯橡胶透明度的影响。结果表明, 采用硫化剂 2, 5-二甲基-2, 5-叔丁基过氧化己烷、4[#]气相法白炭黑和表面光洁的模具, 可制得邵尔 A 型硬度为 50~90 度的透明聚氨酯橡胶。

关键词 混炼型聚氨酯橡胶, 透明度, 加工助剂

聚氨酯橡胶具有耐磨性和耐油性优异, 拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度高优点, 被广泛应用在各个领域中。通常透明聚氨酯橡胶制品均是采用浇注法或注塑法生产的, 为了能够用混炼型聚氨酯橡胶生产出不同硬度的透明制品, 研究了硫化体系、填充剂品种和用量、硫化时间、硫化温度、防水剂以及模具表面光洁度对混炼型聚氨酯橡胶透明度的影响, 现将试验情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

HA-5 混炼型聚氨酯橡胶, 琥珀色透明体, 山西化工研究所产品; 多异氰酸酯(MDI), 烟台万华合成革集团有限公司产品; 4[#]气相法白炭黑, 沈阳永新化工股份有限公司产品; TS-3 沉淀法白炭黑, 苏州东吴化工厂产品; 透明沉淀法白炭黑, 四川自贡炭黑工业研究设计所产品; 碳酸锌, 云南省化工研究院产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP), 上海迪希琶交联剂厂产品; 2, 5-二甲基-2, 5-叔丁基过氧化己烷(硫化剂 BBE), 无色液体, 市售; 硫黄, 云南镇雄硫黄厂产品; 硬脂酸锡, 重庆长江化工厂产品; 促进剂 DM 和促进剂 M, 兰州化学工业公司产品; 二硫化二苯并噻唑-氯化锌-氯化锡络合物(活化剂 ZC-456), 美国进口; 多碳化二亚胺(防水剂 P. C. D), 江苏武进建新炉料厂产品。

1.2 试样制备及性能测试

制成厚度为 2 mm 的试样, 将试样放置于

报纸上观察字体的清晰程度, 用以判断混炼型聚氨酯橡胶的透明程度。试样的物理性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对混炼型聚氨酯透明度的影响

不同硫化体系混炼型聚氨酯胶料的配方分别为:

(1)混炼型聚氨酯 100; 硬脂酸 0.2; 硫化剂 BBE 4。

(2)混炼型聚氨酯 100; 硬脂酸 0.2; 硫化剂 DCP 3; MDI 4。

(3)混炼型聚氨酯 100; 硬脂酸锡 0.2; 硫黄 1.5; 促进剂 DM 4; 促进剂 M 2; 活化剂 ZC-456 0.4。

硫化条件均为 150 °C× 30 min。

试验结果表明, 由于(2)号配方胶料中的 MDI 为不透明的块状淡黄色晶体, 而硫化剂 DCP 为白色晶体, 因此混炼时不易分散均匀, 影响交联构象的均匀性, 透光率下降, 使试样呈混浊的淡黄色。采用硫黄硫化体系的胶料无法获得透明的试样。其原因在于所采用的各种助剂均不透明, 而且硫化胶的构象也复杂, 组分中对光线的屏蔽物较多。

采用(1)号配方即采用硫化剂 BBE 可以获得透明的聚氨酯橡胶, 其原因在于硫化后混炼型聚氨酯橡胶的构象均匀, 对透光率影响不大, 另外硫化剂 BBE 是无色液体, 混炼后极易分散均匀, 混炼胶的贮存时间比较长。

2.2 填充剂品种对混炼型聚氨酯透明度的影响

填充剂品种对混炼型聚氨酯橡胶透明度的

作者简介 刘保龄, 男, 1948 年出生。工程师。1975 年毕业于成都工学院高分子化工专业。主要从事各种橡胶制品的研制工作。已发表论文 2 篇。

影响见表 1。

表 1 填充剂品种对混炼型聚氨酯橡胶透明度的影响

填充剂	颜色	透明性
4 [#] 气相法白炭黑	浅琥珀色	透明
TS-3 沉淀法白炭黑	淡琥珀色	透明性较差
透明沉淀法白炭黑	混浊的淡琥珀色	透明性很差
碳酸锌	白色	不透明

注：基本配方为：混炼型聚氨酯 100；补强填充剂 10；硬脂酸 0.2；硫化剂 BBE 4。硫化条件为 150℃×30 min。

从表 1 可以看出,透明性从好到差的顺序为:4[#]气相法白炭黑>TS-3 沉淀法白炭黑>透明沉淀法白炭黑>碳酸锌。

由于碳酸锌粒径比其它 3 种白炭黑都大,用量较大的情况下会影响透明度,因此制品不透明;而 4[#]气相法白炭黑的粒径很小,平均为 8~15 nm,小于可见光波长,故制品透明,因此选用 4[#]气相法白炭黑。

2.3 硫化时间和温度对混炼型聚氨酯透明度的影响

不同硫化时间和温度对混炼型聚氨酯透明度的影响见表 2 和 3。

从表2和3可以看出,随着硫化时间的延

表 2 硫化时间对混炼型聚氨酯透明度的影响

硫化时间/ min	颜色	透明性
25	浅琥珀色	优
30	浅琥珀色	优
35	浅琥珀色	良
45	琥珀色	良
60	深琥珀色	中

注：胶料基本配方为：混炼型聚氨酯 100；4[#]气相法白炭黑 30；硬脂酸 0.2；硫化剂 BBE 4。硫化温度为 150℃。

表 3 硫化温度对混炼型聚氨酯透明度的影响

硫化温度/℃	颜色	透明性
145	浅琥珀色	优
150	浅琥珀色	优
155	浅琥珀色	优
160	浅琥珀色	良
165	琥珀色	良

注：胶料基本配方同表 2,硫化时间为 30 min。

长和硫化温度的升高,硫化胶颜色加深,透明度下降,故硫化条件选为 150℃×30 min,并可根据制品的大小进行调整。

2.4 4[#]气相法白炭黑用量对混炼型聚氨酯性能的影响

4[#]气相法白炭黑用量对聚氨酯硫化胶性能的影响见表 4。

表 4 4[#]气相法白炭黑用量对聚氨酯硫化胶性能的影响

项 目	4 [#] 气相法白炭黑用量/份							
	0	10	15	20	25	30	35	50
拉伸强度/MPa	21.5	—	25.4	24.8	25.4	22.6	22.4	—
扯断伸长率/%	556	—	550	570	580	610	470	—
扯断永久变形/%	6.0	—	6.0	7.1	8.4	11.6	12.4	—
邵尔 A 型硬度/度	50	—	60	64	66	68	77	—
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	14.5	—	30.2	40.1	60.0	64.0	62.0	—
回弹值/%	32	—	29	28	26	26	23	—
阿克隆磨耗量/cm ³	0.02	—	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	—
透明性	—	优	优	良	良	良	—	中

注：胶料的基本配方为：混炼型聚氨酯橡胶 100；硬脂酸 0.2；硫化剂 BBE 4；4[#]气相法白炭黑 变量。硫化条件为 150℃×30 min。

从表 4 可以看出,随着白炭黑用量的增大,聚氨酯硫化胶的硬度、扯断永久变形、撕裂强度增大,而磨耗量变化很小,拉伸强度均大于纯胶。

当白炭黑用量小于 30 份时,混炼型聚氨酯硫化胶的扯断伸长率缓慢上升,随后又快速下降。并且由于白炭黑用量的增大,对光线透射的阻碍作用加强,使混炼型聚氨酯的透明度下降。

2.5 模具表面光洁度对混炼型聚氨酯透明度的影响

采用双面光滑的平面模具和一面光滑另一面经喷砂处理的平面模具分别制得聚氨酯胶片观察透明度。结果表明,采用双面光滑的平面模具可制得透明性能极好的硫化胶片,而对于一面光滑另一面经喷砂处理的平面模具,由于胶片光滑面很少出现光散射,对透光率影响不大,因此从胶片光滑平面一边可以透过胶片看

到底面呈雾状, 而由于喷砂面明显出现光散射现象, 会大大降低透光率, 故观察不到底面, 因此使用表面光洁的模具是制造透明聚氨酯橡胶的重要条件。

2.6 防水剂对混炼型聚氨酯透明度的影响

由于聚酯型聚氨酯分子中含有酯基, 在水介质中存在着酯基同水的反应, 特别是在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的热水介质中反应会加快, 从而影响制品性能。

在混炼胶中加入 3 份防水剂 P. C. D 可以缓解这种反应, 但由于防水剂在高温下的颜色变深并变暗, 使硫化胶片呈不透明的混浊淡黄色, 因此如果生产对透明度要求较高的聚氨酯橡胶制品, 则不宜使用防水剂。

3 结论

(1) 采用硫化剂 BBE 可获得透明度较高的聚氨酯橡胶, 混炼胶的贮存时间比较长。

(2) $4^{\#}$ 气相法白炭黑是制造透明混炼型聚氨酯良好的补强填充剂, 其最佳用量为 15 份。

(3) 防水剂对混炼型聚氨酯橡胶透明度的影响较大, 生产对透明度要求较高的聚氨酯橡胶制品则不宜使用防水剂。

(4) 硫化时间和温度对混炼型聚氨酯的透明度也有一定的影响, 硫化条件选为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$ 可获得较好的硫化胶性能。

(5) 使用表面光洁的模具是制造透明聚氨酯橡胶的重要条件。

收稿日期 1999-02-03