

利用废旧胶粉制备 PU 铺装材料

刘锦春, 肖建斌

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以聚醚多元醇、甲苯二异氰酸酯和胶粉为主要原料, 采用预聚物法制备 PU 铺装材料, 研究聚醚多元醇种类、质量比、异氰酸酯指数及制备方法对铺装材料物理性能、耐水性和耐热性的影响。结果表明, 二官能度聚醚多元醇和三官能度聚醚多元醇质量比为 1:3, 异氰酸酯指数为 1.05~1.07, 采用预聚物法制备的铺装材料的物理性能、耐水性和耐热性均较好; 固化促进剂质量分数为 0.001 6~0.002 4 时, 铺装材料的工艺性能较好。

关键词:PU 胶粘剂; 胶粉; 预聚物法; 铺装材料

中图分类号:TQ335;TQ433.4⁺32

文献标识码:B

文章编号:1000-890X(2004)01-0024-04

PU 于 20 世纪 60 年代初由美国 3M 公司首先用于体育场地的铺装, 经过几十年的发展, 到目前为止, PU 已用于铺设高尔夫球场通道、儿童游乐场地、网球场、体育馆地面及田径场地跑道。与煤渣跑道相比, PU 跑道具有弹性好、防滑、色彩美观、场地清洁和平整、易于维护管理、减震性好等特点。但是由于 PU 的价格较高, 铺装费用大, 在某些对材料性能要求较低或要求具有透水性的场合不适用。将回收的废旧轮胎等橡胶制品粉碎得到的胶粉与 PU 胶粘剂混合制得的铺装材料, 不仅价格较低, 而且具有弹性好、透水性好、安全性强、耐候性能好、摩擦因数大、不易老化等优点, 尤其适用于铺设人行横道、儿童游乐场地、网球场周边、游泳池边道、体育馆地面及田径场地跑道周边。该铺装材料一般由上下两层组成, 下层为颗粒和厚度均较大的黑色层; 上层为颗粒较小的彩色层, 彩色层可直接采用彩色胶粉制成。

本试验主要采用无溶剂的单组分反应型 PU 胶粘剂和废旧胶粉制备铺装材料。由于 PU 胶粘剂中含有活泼的—NCO 基团, 当其暴露于空气中或与吸附有湿气或含有活泼氢的材料接触时, —NCO 基团与少量水或活泼氢发生反应, 生成脲键结构^[1]。本工作主要研究 PU 胶粘剂中原料、配方、制备方法等对铺装材料物理性能和工艺性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

聚醚多元醇 A, 相对分子质量为 2 000, 官能度为 2; 聚醚多元醇 B, 相对分子质量为 3 000, 官能度为 3, 工业品, 金陵石化公司产品。甲苯二异氰酸酯(TDI), 2,4-结构和 2,6-结构的比例为 80/20, 工业品, 德国拜耳公司产品。胶粉, 细度为 40 目, 工业品, 青岛绿叶橡胶有限公司产品。其它试剂均为市售工业品。

1.2 配方和硫化条件

(1)PU 胶粘剂配方为: 聚醚多元醇 A 30~70, 聚醚多元醇 B 70~30, TDI 20~35, 其它 1~2。

(2)铺装材料配方为: 胶粉 100, PU 胶粘剂 10~20。

(3)硫化条件为: 室温下压平、压实, 时间为 7 d。

1.3 试样制备

(1)PU 胶粘剂的制备

在备有搅拌器、控温仪、真空接口的三口烧瓶中加入一定量的聚醚多元醇, 于 100~120 ℃、—0.098 MPa 下脱水至无气泡, 然后降温至 80 ℃以下, 加入计量的 TDI, 在 (80±2) ℃下反应 1.5~2 h, 然后脱气至无气泡, 加入其它助剂, 制得 PU 胶粘剂。

(2)铺装材料的制备

称取一定量的胶粉, 再加入一定量的 PU 胶

粘剂，混合均匀后倒入模具中压平，在室温下使其固化而得到试样。

1.4 性能测试

(1)常规物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1999 测定，拉伸强度和扯断伸长率按 GB/T 528—1998 测定。

(2)老化性能

耐水性试验：选用同一配方的试样裁取几组，室温下放入水中，经不同浸泡时间后取出晾干，测试方法同常规物理性能。

耐热性试验：选用同一配方的试样裁取几组，放入 100 ℃热老化箱中，经不同老化时间后取出，测试方法同常规物理性能。

2 结果与讨论

2.1 聚醚多元醇种类对铺装材料物理性能的影响

聚醚多元醇是制备 PU 胶粘剂中用量最大的原料之一，不同种类的聚醚多元醇对 PU 胶粘剂的物理性能和工艺性能影响较大。通常环氧丙烷聚醚的价格较低，制得的胶粘剂粘度较小，工艺性能较好，适于制备胶粘剂。本试验分别以聚醚多元醇 A 和 B 为主要原料，再加入 TDI，采用预聚物法合成异氰酸酯指数为 1.05 的 PU 胶粘剂，研究聚醚多元醇种类对铺装材料物理性能的影响，结果见表 1。

表 1 聚醚多元醇种类对铺装材料物理性能的影响

项 目	聚醚多元醇种类	
	A	B
邵尔 A 型硬度/度	42	42
拉伸强度/MPa	0.2	1.7
扯断伸长率/%	—	156
扯断永久变形/%	10	8
回弹值/%	28	34

注：试样密度为 0.8 Mg · m⁻³。

由表 1 可见，分别以聚醚多元醇 A 和 B 制得的试样的邵尔 A 型硬度相同，而以聚醚多元醇 B 制得的试样的拉伸强度、粘合力(本试验以拉伸强度来表征，拉伸强度高说明粘合力大，下同)和回弹值均大于以聚醚多元醇 A 制得的试样。这是由于聚醚多元醇 B 为三官能度，制得预聚体分子

结构是体形的，反应形成交联网络结构，交联密度大，随着相对分子质量的增大，PU 分子中软段含量增大，硬段的相对含量减小，因而拉伸强度和回弹值增大；而聚醚多元醇 A 为二官能度，制得预聚体分子结构是线形的，反应形成的网络结构交联密度小，拉伸强度较低，粘合力较小。

2.2 聚醚多元醇 A/B 质量比对铺装材料物理性能的影响

以聚醚多元醇 A、B 和 TDI 为原料，改变 A/B 质量比，采用预聚物法合成异氰酸酯指数为 1.05 的 PU 胶粘剂，研究 A/B 质量比对铺装材料物理性能的影响，结果见表 2。

表 2 A/B 质量比对铺装材料物理性能的影响

项 目	A/B 质量比				
	1/3	1/2	1/1	2/1	3/1
邵尔 A 型硬度/度	62	63	64	63	63
拉伸强度/MPa	4.0	3.8	3.0	1.8	1.5
扯断伸长率/%	220	205	195	140	110
回弹值/%	34	34	34	33	34

注：试样密度为 1.0 Mg · m⁻³。

由表 2 可见，随着 A/B 质量比的增大，铺装材料的拉伸强度和扯断伸长率减小，邵尔 A 型硬度和回弹值变化不大。这是由于聚醚多元醇 A 为二官能度，B 为三官能度，通过调整二者的质量比，可以改变整个 PU 胶粘剂中化学交联点的数量^[1]，即随着聚醚多元醇 B 用量的增大，交联点数量增多，从而形成交联网络结构，使拉伸强度增大，粘合力增大；而随着聚醚多元醇 B 用量的增大，PU 分子中软段含量也增大，从而使扯断伸长率增大。结果表明，聚醚多元醇 A/B 质量比为 1：3 时，铺装材料的物理性能较好。

2.3 异氰酸酯指数对铺装材料物理性能的影响

异氰酸酯指数为—NCO 基团与含活泼氢的基团之比，不同的异氰酸酯指数对铺装材料的物理性能影响不同。以聚醚多元醇 B 和 TDI 为原料，采用预聚物法合成不同异氰酸酯指数的 PU 胶粘剂，研究异氰酸酯指数对铺装材料物理性能的影响，结果见表 3。

由表 3 可见，随着异氰酸酯指数的增大，铺装材料的拉伸强度先增大后减小，扯断伸长率逐渐减小，邵尔 A 型硬度和回弹值变化不大。这是

表 3 异氰酸酯指数对铺装材料物理性能的影响

项 目	异氰酸酯指数				
	1.04	1.05	1.06	1.07	1.08
邵尔 A 型硬度/度	67	68	67	69	68
拉伸强度/MPa	5.0	5.4	5.6	5.1	4.8
扯断伸长率/%	240	230	220	200	190
回弹值/%	35	35	34	35	35

注:同表 2。

由于当—NCO 含量较低时,生成端—NCO 基的预聚体不能与胶粉表面吸附的水分和活性基团完全反应,使得大分子的交联密度减小,粘合力下降。随着—NCO 含量的增大,生成足够多的端—NCO 基预聚体与胶粉表面的水分和活性基团反应,使大分子的交联密度增大,粘合力提高。但当—NCO 含量过高时,部分异氰酸酯单体不参与反应而游离于大分子之间,使得粘合力减小,拉伸强度下降^[2]。而多余的异氰酸酯有毒,会对环境造成污染。结果表明,异氰酸酯指数为 1.05~1.07 时,铺装材料的物理性能较好。

2.4 制备方法对铺装材料物理性能的影响

以聚醚多元醇 A 和 B(质量比为 1:1)及 TDI 为原料,分别采用一步法和预聚物法制得异氰酸酯指数为 1.05 的 PU 胶粘剂,研究不同制备法对铺装材料物理性能的影响,结果见表 4。

表 4 不同制备方法对铺装材料物理性能的影响

项 目	一步法	预聚物法
邵尔 A 型硬度/度	65	69
拉伸强度/MPa	1.2	3.2
扯断伸长率/%	74	190
扯断永久变形/%	10	5
回弹值/%	34	35

注:同表 2。

由表 4 可见,采用一步法制备的试样的物理性能不如采用预聚物法制备的试样,尤其是拉伸强度相差较大。这是由于在一步法中聚醚多元醇与 TDI 只是简单地混合,无预聚过程,部分游离的 TDI 未与聚醚多元醇发生反应,而与胶粉表面的水分或活泼氢直接反应,使聚醚多元醇相对过剩,起到了增塑剂的作用,不能形成大分子,导致粘合性能下降。而采用预聚物法可使聚醚多元醇与 TDI 先生成含—NCO 基的预聚物,再与胶粉表面的水分和活性基团发生反应,从而形成大分

子,使拉伸强度增大,粘合性能提高。

2.5 铺装材料的耐水性和耐热性

以聚醚多元醇 A 和 B(质量比为 1:3)及 TDI 为原料,采用预聚物法制备异氰酸酯指数为 1.05 的 PU 胶粘剂,研究铺装材料的耐水性和耐热性。

2.5.1 耐水性

不同浸泡时间对铺装材料物理性能的影响见表 5。

表 5 不同浸泡时间对铺装材料物理性能的影响

项 目	浸泡时间/d			
	0	20	40	60
试样厚度/mm	2.556	2.570	2.595	2.600
体积变化率/%	0	1.6	4.6	5.3
拉伸强度/MPa	3.40	2.90	2.80	2.75
扯断伸长率/%	152	156	155	154
扯断永久变形/%	10	10	10	10

注:同表 2。

由表 5 可见,随着浸泡时间的延长,试样厚度略有增大,拉伸强度略有下降,其它性能变化不大。这是由于浸泡后 PU 发生了部分水解或被水溶胀,导致物理性能有所下降,但聚醚型 PU 的耐水性较好,因而在水中浸泡后拉伸强度下降不明显。

2.5.2 耐热性

不同老化时间对铺装材料物理性能的影响见表 6。

表 6 不同老化时间对铺装材料物理性能的影响

项 目	老化时间/h			
	0	24	48	72
邵尔 A 型硬度/度	67	69	69	69
拉伸强度/MPa	4.8	6.5	6.2	5.5
扯断伸长率/%	244	205	200	176
扯断永久变形/%	10.0	10.0	8.6	8.6

注:同表 2。

由表 6 可见,随着老化时间的延长,试样的拉伸强度先增大后减小。这是由于 PU 胶粘剂反应不彻底,性能未达到最佳值,再次放入 100℃烘箱中加热,相当于后熟化,大分子进一步交联,使试样的物理性能达到最佳,因而拉伸强度增大。但随着老化时间的延长,试样出现热氧老化,使拉伸强度和扯断伸长率减小,邵尔 A 型硬度

增大。

2.6 固化促进剂用量对固化时间的影响

铺装材料的制备可采用平板硫化机通过一定的模具压制成块状；也可在室温下进行现场施工。现场施工时，为了加快固化速度，缩短固化时间，通常在胶粉与 PU 胶粘剂混合时加入一定量的固化促进剂。对固化促进剂的要求是：一方面混合材料在施工期内有一定的可操作时间，不能固化得太快；另一方面，材料铺平压实后，应尽快固化，以提高施工效率。

固化促进剂质量分数对固化时间的影响见表 7。由表 7 可见，随着固化促进剂质量分数的增大，铺装材料的可操作时间和固化时间均缩短。

表 7 固化促进剂质量分数对固化时间的影响

项 目	固化促进剂质量分数×10 ²				
	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24
可操作时间/h	5.0	4.5	3.0	2.0	1.5
固化时间/h	8	7	5	3	2

注：聚醚多元醇 A/B 质量比为 1：3，混合时间为 30 min；可操作时间是指混合后可铺装时间；固化时间是指不粘手且具有一定强度的时间。

通常固化促进剂质量分数为 0.001 6～0.002 4 时，铺装材料的工艺性能较好。

3 结论

(1)以聚醚多元醇 B 制得的试样的拉伸强度、粘合力 and 回弹值均大于以聚醚多元醇 A 制得的试样。

(2)聚醚多元醇 A/B 质量比为 1：3；异氰酸酯指数为 1.05～1.07，铺装材料的物理性能、防水性和耐热性均较好。

(3)采用预聚物法制得的试样的物理性能优于一步法试样，可满足使用要求。

(4)当固化促进剂质量分数为 0.001 6～0.002 4 时，铺装材料的工艺性能较好。

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,1998.198-205.
[2] 夏卫华,王冠斌,哈成勇. 微泡型单组分聚氨酯胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂,2002,11(1):19-21.

收稿日期:2003-07-05

2003 年 1～9 月橡胶制品业经济运行情况统计

中图分类号:TQ336;F407.7 文献标识码:D

据有关部门统计,2003 年 1～9 月,橡胶制品业累计完成工业增加值 254.60 亿元,同比增长 19.67%;实现产品销售收入 852.79 亿元,同比增长 24.16%;利润总额达到 39.27 亿元,同比增长 32.94%。后两项指标均低于化学工业全行业的平均增长水平。

橡胶制品业 2003 年 9 月末的资产负债率为 63.02%,比 2002 年年末略有上升,在化学工业全行业中居第 4 位。资产利润率为 2.91%,略高于化学工业全行业的平均水平(2.46%),排名第 4。

在产品产量方面,2003 年前三季度,SR 累计产量为 90.50 万 t(其中 BR 为 27.41 万 t),同比增长 8.87%(BR 为 9.90%);橡胶助剂和炭黑产量分

别为 190 811.23 和 74.20 万 t,同比增长分别为 38.49%和 24.62%;轮胎外胎产量为 13 418.83 万条(其中子午线轮胎外胎为 4 848.99 万条),同比增长 13.35%(子午线轮胎外胎为 37.25%);力车轮胎外胎、输送带、V带和胶管产量依次为 27 991.30 万条、6 242.11 万 m²、52 126.91 万 AM 和 24 584.87 万标米,分别同比增长 5.70%,14.86%,14.01%和 17.05%;胶鞋产量为 56 305.53 万双,同比下降 7.80%。

2003 年 9 月末,橡胶制品业综合经济效益排名前 10 的企业依次为:苍溪县橡胶工业公司、许昌中州轮胎有限公司、上海龙翔鞋业有限公司、济南和顺手套制造有限公司、武汉红宇环保科技发展公司、招远市鹏泰轮胎翻新有限公司、武汉利成橡胶有限公司、诸成市振业橡胶有限公司、焦作市华星鞋业有限公司、三水市芦苞东贤橡胶厂。

(本刊讯)