

回归分析法研究混炼型聚氨酯橡胶的性能

陈保平¹, 王 晗^{1,2}, 李 斌³, 欧阳伦炜³, 肖建斌¹

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 万华化学集团股份有限公司, 山东 烟台 264000;
3. 广州顺力聚氨酯科技有限公司, 广东 广州 510032)

摘要:采用回归分析法研究炭黑N330和硫黄用量对混炼型聚氨酯(MPU)胶料性能的影响。结果表明:在本工作设定的范围内,当硫黄用量固定时,随着炭黑N330用量增大,MPU胶料的硬度、100%定伸应力、撕裂强度和DIN磨耗体积提高,拉伸强度、拉伸伸长率和回弹值降低;当炭黑N330用量固定时,随着硫黄用量增大,MPU胶料的硬度没有明显变化,拉伸强度略降低,拉伸伸长率和撕裂强度先提高后降低,回弹值下降;当炭黑N330用量较低时,DIN磨耗体积随着硫黄用量增大而增大;根据回归分析法建立的数学模型可以较准确地预测MPU胶料各项性能随硫黄和炭黑用量变化而变化的趋势。

关键词:回归分析;混炼型聚氨酯;硫黄;炭黑;数学模型

中图分类号:TQ333.95

文章编号:2095-5448(2024)01-0010-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2024.01.0010



聚氨酯是以异氰酸酯和多元醇或多元醚为基础,在小分子扩链剂的作用下通过本体聚合得到的嵌段共聚物^[1]。根据加工方式的不同,聚氨酯可以分为3类,即浇注型聚氨酯(CPU)、热塑型聚氨酯(TPU)和混炼型聚氨酯(MPU)^[2]。相较于CPU和TPU,MPU最大的优点在于可以加入硫化体系和补强体系等,并在橡胶加工设备上加工。MPU具有优异的物理性能,同时具有耐老化、耐介质性能和极其优异的耐磨性能^[3-6],因此被广泛应用于输送带、同步带和密封件等领域^[7-8]。

MPU的硫化体系主要有硫黄、过氧化物和异氰酸酯三大类体系,其中硫黄硫化体系多选用促进剂MBT和MBTS,硫化制品的综合性能较好。本工作使用多因素回归分析法设计实验,研究炭黑N330和硫黄用量对MPU胶料性能的影响,根据数据绘制的等高线图反映MPU胶料性能的变化规律,并建立数学模型^[9-11],预测MPU胶料各项性能的变化趋势。

作者简介:陈保平(1999—),男,甘肃陇西人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶的改性及功能填料的应用研究工作。

E-mail:2172653019@qq.com

1 实验

1.1 原材料

MPU(牌号E6015)和活性剂(牌号NH-2),广州顺力聚氨酯材料有限公司产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;其余材料均为工业级市售品。

1.2 主要设备和仪器

Poly-Lab OS型转矩流变仪,德国Haake公司产品;X(S)K-160A型两辊开炼机,上海双翼橡胶机械股份有限公司产品;HS100-FTMO-90型电热平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪和AI-7000-M型电脑伺服拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HD-10型厚度计,上海化工机械四厂产品;LX-A型邵尔A硬度计,上海六菱仪器厂产品;RLH-225型热空气老化箱,无锡苏南实验设备有限公司产品;SS-5643D型DIN磨耗机,松恕检测仪器有限公司产品。

1.3 配方

基本配方(用量/份):MPU 100,炭黑N330 变量,硬脂酸 0.5,硬脂酸锌 1,脱模剂

WB222 0.5, 活性剂NH-2 1, 硫黄 变量, 促进剂MBT 2, 促进剂MBTS 4。

1.4 试样制备

在转矩流变仪混炼单元中加入生胶进行塑炼, 然后依次加入硬脂酸、硬脂酸锌、脱模剂WB222、活性剂NH-2等小料, 转矩平稳后排胶, 得到母炼胶; 将母炼胶分为9等份, 分别投入开炼机, 均匀包辊后, 加入不同用量的炭黑N330和硫黄以及促进剂MBT和MBTS。待吃粉完全后将辊距调小, 薄通6次后下片。

胶料停放12 h后进行硫化, 硫化温度为155℃, 硫化时间为 t_{90} 。硫化试片停放24 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试; 拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试; 撕裂性能按照GB/T 529—2008进行测试; DIN磨耗体积按照GB/T 9867—2008进行测定。

2 结果与讨论

2.1 试验设计

硫化体系和补强体系直接影响MPU胶料的性能和应用, 本工作采用回归分析法来设计实验, 以硫黄和炭黑N330用量作为影响因子, 考察两者与MPU胶料性能的关系。

炭黑N330用量对应影响因子记为 X_1 , 用水平-1, 0, 1代表用量30, 45, 60份; 硫黄用量对应影响因子记为 X_2 , 用水平-1, 0, 1代表用量1.5, 2, 2.5份。试验配方因子水平设计如表1所示。

表1 试验配方因子水平		配方编号								
项 目		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
炭黑N330										
水平		-1	-1	-1	0	0	0	1	1	1
用量/份		30	30	30	45	45	45	60	60	60
硫黄										
水平		-1	0	1	-1	0	1	-1	0	1
用量/份		1.5	2	2.5	1.5	2	2.5	1.5	2	2.5

2.2 试验结果

2.2.1 物理性能

MPU胶料的物理性能如表2所示。
根据试验结果, 绘制MPU胶料各项物理性能

表2 MPU胶料的物理性能		配方编号								
项 目		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔A型										
硬度/度		74	73	74	79	80	81	86	86	86
100%定伸										
应力/MPa		4.1	3.8	4.1	7.8	7.5	7.8	10.3	7.9	8.0
200%定伸										
应力/MPa		10.6	9.2	10.3	18.1	17.6	18.0	22.4	18.6	18.6
拉伸强度/MPa		31.4	31.2	31.1	29.0	27.9	27.8	27.5	27.3	26.4
拉断伸长率/%		401	449	398	361	383	320	306	322	304
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)										
		65	80	71	79	89	87	81	91	89
回弹值/%		57	55	49	55	49	47	45	43	41

随硫黄和炭黑N330用量变化的等高线, 如图1所示。

由表2及图1可以看出, 当硫黄用量固定时, 随着炭黑N330用量的增大, MPU胶料的硬度、100%定伸应力和撕裂强度提高, 拉伸强度、拉断伸长率和回弹值降低。这是因为MPU中有结晶的硬段, 随着炭黑用量的增大, 炭黑与橡胶分子之间会形成较多的结合橡胶, 胶料的硬度和撕裂强度得到提升; 同时橡胶分子链的运动受到限制, 导致胶料的拉伸强度、拉断伸长率和回弹值不断降低^[12-13]。

当炭黑N330用量固定时, 随着硫黄用量的增大, MPU胶料的硬度没有明显变化, 拉伸强度略降低, 拉断伸长率和撕裂强度呈现先提高后降低的趋势, 回弹值降低。这是因为硫黄用量较小时, 胶料的硫化程度不高, 交联密度较小, 大分子网链较为稀疏, 使得胶料具有较高的拉断伸长率。随着硫黄用量的增大, 胶料的交联密度增大, 大分子网链更为紧密, 胶料的拉断伸长率和撕裂强度提高, 弹性下降。在硫黄用量为2份时, 已经形成了致密完善的交联网络, 再增大硫黄用量, 只会使交联密度过大, 同时橡胶分子链之间、橡胶分子链与填料之间的相互作用增大, 橡胶分子链受到外力时的取向和舒展受到限制, 造成胶料拉断伸长率和撕裂强度降低^[14-15]。

2.2.2 耐磨性能

橡胶的磨耗是由摩擦作用引起的一种破坏现象, 即橡胶受到尖锐粗糙物在摩擦表面的切割、摩擦作用, 致使表面接触点橡胶被分解成为细小的

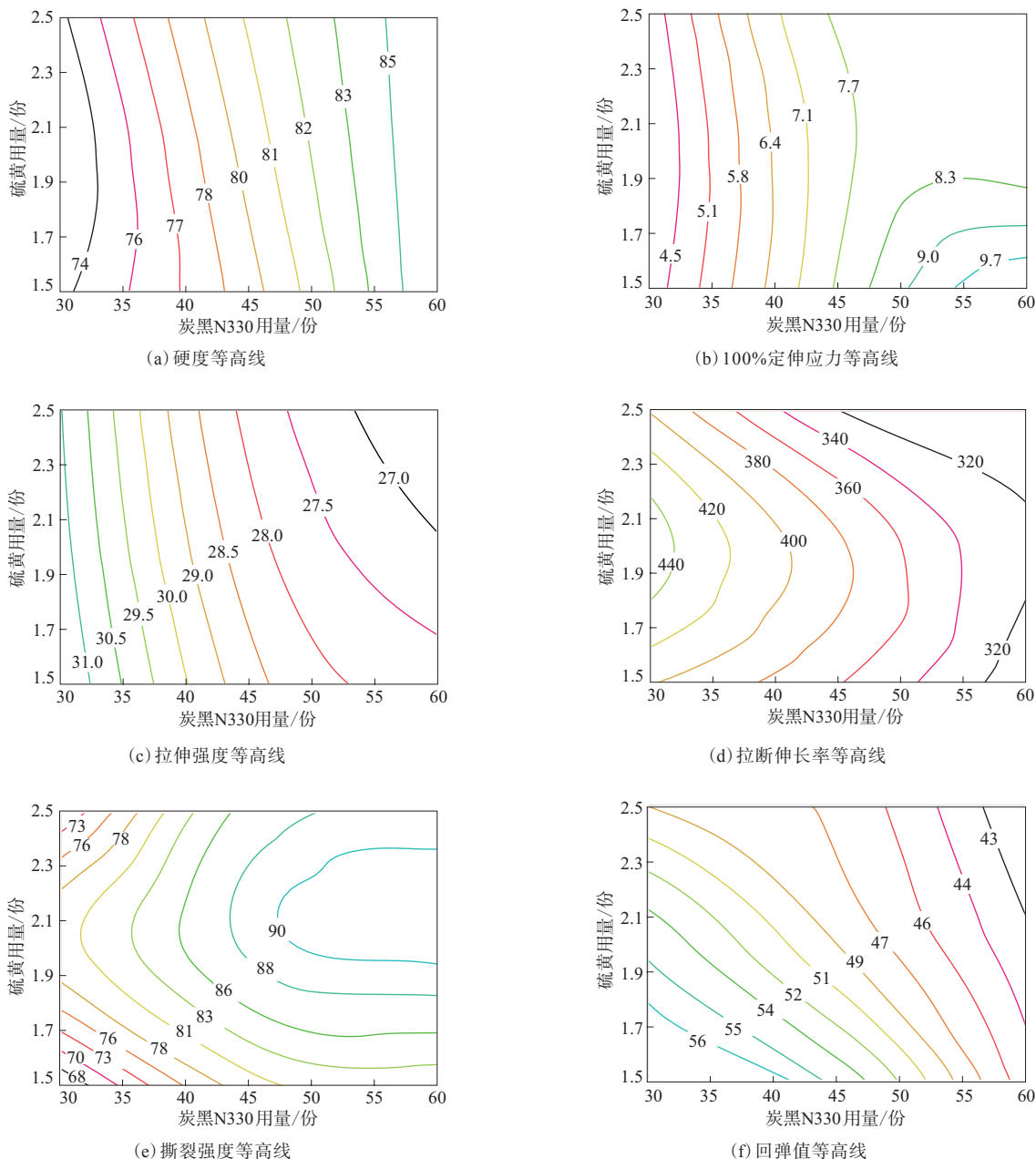


图1 MPU胶料的物理性能等高线

颗粒而脱落^[16]。橡胶材料的耐磨性能与橡胶分子链结构、分子链相互作用以及填料与橡胶基体的相互作用有关。对不同配方MPU胶料耐磨性能进行测试,DIN磨耗体积及其等高线如图2所示。

由图2可知,当硫黄用量固定时,随着炭黑N330用量的增大,胶料的DIN磨耗体积不断增大。这是由于硫黄用量固定时,分子链的交联程度固定,而填料的增多会起稀释作用,橡胶基体与填料的相互作用降低,导致胶料的耐磨性能下

降。当炭黑用量较小(30或45份)时,随着硫黄用量的增大,胶料的DIN磨耗体积增大。这是因为体系中过多的硫黄只会使胶料交联密度过大,出现应力集中现象,导致胶料的耐磨性能下降^[14-15]。而炭黑用量为60份时,随着硫黄用量增大,胶料的DIN磨耗体积减小。这是因为硫黄增多形成的交联网络完善,耐磨性能增强。特别是7[#]配方胶料的DIN磨耗体积最大,这也说明过小的交联密度和过大的炭黑用量会降低胶料的耐磨性能。

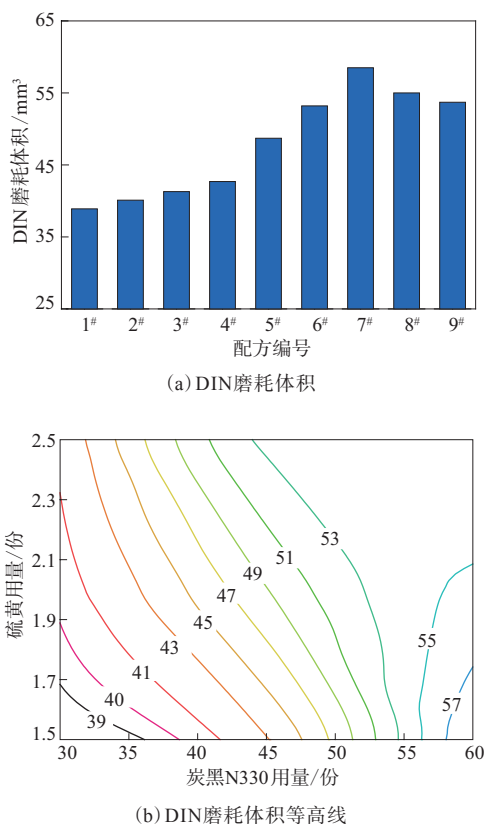


图2 MPU胶料的DIN磨耗体积及其等高线

2.3 回归方程数学模型的建立

大量的实践已证明,胶料的各项性能与配方影响因子之间呈高度相关性,在一定范围内,可以用一个完全二次多项式表示^[10]:

$$y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_i X_i^2 + \sum b_j X_j + \sum b_j X_j^2 + \sum b_{ij} X_i X_j$$

式中, y 表示胶料的性能指标, X 表示影响因子水平, b 为回归模型的系数, i, j 用于区分不同影响因子。

经过回归分析计算数学模型的系数,得到MPU胶料的各项性能指标与炭黑N330用量和硫黄用量之间关系的回归方程,如表3所示。

2.4 回归方程的检验及应用

通过实际检测数据与数学模型预测值对比,判定回归分析建立的数学模型是否准确。

某公司对同步带胶料的性能指标要求如下:邵尔A型硬度 (80 ± 5) 度,拉伸强度 ≥ 20 MPa,拉断伸长率 $\geq 300\%$,撕裂强度 ≥ 50 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$,DIN磨耗体积 ≤ 60 mm^3 。

将本工作所得的各性能等高线图 and 同步带要求结合来看,当炭黑N330用量为50~60份、硫黄用

表3 MPU胶料的各项性能回归方程

项 目	回归方程
邵尔A型硬度/度	$y = 79.78 + 6.17X_1 + 0.33X_2 - 0.17X_1^2 + 0.33X_2^2$
100%定伸应力/MPa	$y = 7.29 + 2.37X_1 - 0.38X_2 - 1.33X_1^2 + 0.62X_2^2 - 0.58X_1X_2$
200%定伸应力/MPa	$y = 17.1 + 4.92X_1 - 0.7X_2 - 2.95X_1^2 + 1.2X_2^2 - 0.87X_1X_2$
拉伸强度/MPa	$y = 28.19 - 2.08X_1 - 0.43X_2 + 0.92X_1^2 + 0.07X_2^2 - 0.2X_1X_2$
拉断伸长率/%	$y = 379.24 - 52.5X_1 - 7.63X_2 + 8.83X_1^2 - 36.57X_2^2 + 0.05X_1X_2$
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$y = 90.03 + 7.52X_1 + 3.4X_2 - 5.55X_1^2 - 7.6X_2^2 + 0.48X_1X_2$
回弹值/%	$y = 50.33 - 5.33X_1 - 3.33X_2 - 2X_1^2 + X_1X_2$
DIN磨耗体积/ mm^3	$y = 48.1 + 7.82X_1 + 1.33X_2 - 0.24X_1^2 + 0.11X_2^2 - 1.78X_1X_2$

量为1.5~2份时,MPU胶料的各项性能可以满足同步带胶料的性能要求。选取8#配方进行验证,即炭黑N330用量为60份,硫黄用量为2份,对应数学模型中 $X_1=1, X_2=0$,将其代入表3的回归方程中即可得到该MPU胶料的各项性能预测值。8#配方胶料物理性能实测值与预测值对比如表4所示。

表4 8#配方胶料物理性能实测值与预测值对比

项 目	实测值	预测值
邵尔A型硬度/度	86	85.78
100%定伸应力/MPa	7.9	8.33
200%定伸应力/MPa	18.6	19.07
拉伸强度/MPa	27.3	27.03
拉断伸长率/%	322	335.57
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	91	92
回弹值/%	43	43
DIN磨耗体积/ mm^3	55	55.68

由表4可知,8#配方胶料各项性能满足同步带胶料的性能要求,由数学模型计算得到的预测值与MPU胶料的实际性能非常接近,表明本工作建立的数学模型能够较为准确地反映MPU胶料中硫黄和炭黑N330用量对其各项性能的影响,为材料性能设计和配方优化提供了数学模型和参考。

3 结论

(1) 在本工作设定的范围内,当硫黄用量固定时,随着炭黑N330用量增大,MPU胶料的硬度、100%定伸应力、撕裂强度和DIN磨耗体积提高,拉伸强度、拉断伸长率和回弹值降低。

(2) 当炭黑N330用量固定时,随着硫黄用量增

大,MPU胶料的硬度没有明显变化,拉伸强度略降低,拉伸伸长率和撕裂强度先提高后降低,回弹值下降;当炭黑N330用量较低时,DIN磨损体积随着硫黄用量增大而增大。

(3) 根据回归分析法建立的数学模型可以较准确地预测MPU胶料各项性能随硫黄和炭黑330用量变化而变化的趋势。

参考文献:

- [1] BECK R A, TRUSS R W. Effect of chemical structure on the wear behaviour of polyurethane-urea elastomers[J]. *Wear*, 1998, 218 (2): 145-152.
- [2] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] OTTO G P, MOISÉS M P, CARVALHO G, et al. Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 110 (2): 459-465.
- [4] HUANG J, LU X, ZHANG G, et al. Study on the rheological, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/poly(butylene terephthalate) blends[J]. *Polymer Testing*, 2014, 36: 69-74.
- [5] SOMARATHNA H, RAMAN S N, MOHOTTI D, et al. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190: 995-1014.
- [6] 王新颖, 徐拓, 陈海群, 等. 聚氨酯/硅烷偶联剂改性氧化石墨烯软泡复合材料性能研究[J]. *塑料科技*, 2022, 50 (9): 25-29.
- [7] 高端雪, 侯金智. 混炼型聚氨酯橡胶性能的研究[J]. *橡胶科技*, 2014, 12 (7): 21-23.
- [8] YEGANEH H, MEHDIZADEH M R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40 (6): 1233-1238.
- [9] 李锴, 王贝贝, 刘杰, 等. 用回归分析法研究乙丙橡胶的性能及应用[J]. *世界橡胶工业*, 2012, 39 (7): 26-29.
- [10] 曾凡伟, 肖建斌, 孙军平, 等. 回归分析法研究补强剂对丁腈橡胶/氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2012, 59 (6): 348-351.
- [11] 梁宇飞. 回归分析法在橡胶配方试验中的应用[J]. *化工设计通讯*, 2018, 44 (8): 61, 93.
- [12] 魏玉函, 刘福君, 汪正岳. 炭黑-二氧化硅双相填料的结构与灰化性能研究[J]. *橡胶工业*, 2021, 68 (8): 576-584.
- [13] 刘凉冰, 郝亚敏, 刘小钉, 等. 聚醚型聚氨酯混炼胶性能研究[J]. *特种橡胶制品*, 2011, 32 (6): 9-11.
- [14] 叶圣涛. 混炼型聚氨酯胎面胶的制备与性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- [15] 邓华, 罗权焜. 硫黄硫化聚氨酯橡胶的性能研究[J]. *特种橡胶制品*, 2007, 28 (5): 9-13.
- [16] 刘凉冰. 影响聚氨酯弹性体耐磨性的因素[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2016, 14 (2): 20-27.

收稿日期: 2023-11-09

Study on Properties of Millable Polyurethane by Regression Analysis

CHEN Baoping¹, WANG Han^{1,2}, LI Bin³, OUYANG Lunwei³, XIAO Jianbin¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Wanhua Chemical Group Co., Ltd, Yantai 264000, China; 3. Guangzhou Shunli Polyurethane Technology Co., Ltd, Guangzhou 510032, China)

Abstract: The effects of the dosage of carbon black N330 and sulfur on the properties of millable polyurethane (MPU) were studied by regression analysis. The results showed that within the range set in this work, when the dosage of sulfur was constant, with the increase of carbon black N330 dosage, the hardness, stress at 100% elongation, tear strength and DIN wear volume of MPU compound increased, while the tensile strength, elongation at break and rebound value decreased. When the dosage of carbon black N330 was constant, with the increase of sulfur dosage, the hardness of MPU compound did not change significantly, the tensile strength slightly decreased, the elongation at break and tear strength first increased and then decreased, and the rebound value decreased. When the dosage of carbon black N330 was low, the DIN wear volume increased with the increase of sulfur dosage. The mathematical model established based on the regression analysis could accurately predict the changes trend of various properties of MPU compound with changes in sulfur and carbon black dosage.

Key words: regression analysis; MPU; sulfur; carbon black; mathematical model