

低生热聚氨酯胶料的制备与性能研究

陆 铭, 王 婷, 王永伟, 贾 昧, 李花婷
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 采用低生热填料制备低生热聚氨酯(PU)胶料, 考察炭黑、白炭黑和低生热填料对PU胶料性能的影响。结果表明: 低生热填料可以提高PU胶料的硫化速度, 降低门尼粘度, 降低生热; 仅添加低生热填料的PU胶料物理性能较差, 添加白炭黑/低生热填料(并用比30/10)的PU胶料物理性能较好。

关键词: 低生热聚氨酯胶料; 低生热填料; 白炭黑; 压缩疲劳性能

聚氨酯(PU)是由多异氰酸酯和聚醚多元醇按一定比例制备而成。PU不仅具有高强伸性能和低永久变形, 还具有加工工艺简单、生产效率高等优点。PU主要分为聚酯型PU和聚醚型PU两大类, 其软段一般由聚酯多元醇或聚醚多元醇组成, 硬段由二异氰酸酯和扩链剂组成, 软、硬段的不相容性形成微相分离。PU具有优异的耐磨性能, 在较宽的硬度范围内保持较高的弹性、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度, 以及良好的耐油性能、耐多种溶剂性能, 能够很好地满足轮胎胶料的要求。

但PU内生热大、耐高温性能较差, 这些缺点是制约其在轮胎中推广应用的主要因素, 近年来降低PU生热已成为PU轮胎研究的热点。许多学者从分子结构、原材料配比等对PU的内生热影响因素进行了研究。侯春敏等^[1]研究了PU实心轮胎的内生热特性, 证明PU轮胎的温升随载荷和转速的增大而升高, 且环境温度对轮胎的温升有一定影响。郝立新等^[2]研究预聚物异氰酸酯和多元醇含量等对羟丁型、聚酯型浇注PU动态生热性的影响。甄建军等^[3]对比分析二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)型PU的动态性能, 证明MDI型PU损耗因子小、储能模量大、阻尼低、动态生热低。苏丽丽等^[4]考察了异氰酸酯、多元醇和扩链剂种类对对苯二异氰酸酯(PPDI)型PU物理性能和动态力学性能的影响。以上研究虽然对PU的生热提供了一定的研究基础, 但对解决PU生热高的问题并无突破性进展。

本工作考察炭黑、白炭黑和低生热填料对PU胶

料物理性能和生热性能的影响, 为制备低生热PU胶料提供技术储备。

1 实验

1.1 原材料

UR101型聚醚混炼型PU和活性剂, 华工百川科技有限公司产品; 其他为橡胶工业常用原材料。

1.2 主要仪器与设备

XK-160型开炼机, 广东湛江机械厂产品; XLB-D350-350/250 kN型平板硫化机, 青岛橡胶塑料设备厂产品; X(S)N-3/7-70型捏炼机, 大连第二橡塑机械有限公司产品; 硫化仪, 高铁检测仪器有限公司产品; QT/25型电子试验拉力机, 美国MTS系统公司产品。

1.3 试验配方

试验配方见表1。

1.4 混炼工艺

胶料混炼在开炼机上进行, 辊温30~50℃, 加料顺序为: PU→炭黑、部分白炭黑、硬脂酸、促进剂和其他小料→剩余白炭黑和偶联剂→硫黄→过辊10次→打三角包3次→打卷3次→下片。

1.5 性能测试

胶料性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料硫化特性见表2。

表1 试验配方

份

组 分	配方编号								
	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PL6	PL7	PL8	PL9
PU	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭黑N330	40	0	0	20	30	0	0	15	10
白炭黑	0	35	0	0	0	30	0	0	0
低生热填料	0	0	35	20	0	10	40	20	30
硫黄	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
促进剂M	2	2	2	2	2	2	2	2	2
其他	5	5	5	5	5	5	5	5	5

表2 胶料硫化特性

项 目	配方编号								
	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PL6	PL7	PL8	PL9
炭黑/白炭黑/低生热填料并用比	40/0/0	0/35/0	0/0/35	20/0/20	30/0/0	0/30/10	0/0/40	15/0/20	10/0/30
硫化仪数据 (160 °C)									
$M_L / (N \cdot m)$	11.60	19.04	8.19	9.44	9.94	14.79	8.69	9.58	8.54
$M_H / (N \cdot m)$	53.45	48.04	34.84	42.45	34.72	37.00	24.02	28.92	26.50
t_{10}/min	4.63	10.58	8.38	5.42	4.52	8.38	5.88	5.17	5.23
t_{90}/min	15.00	25.00	15.50	13.98	10.82	19.33	12.00	12.33	12.08
V_{cl}	8.02	5.65	10.29	9.14	12.52	7.13	11.92	10.98	11.38

从表2可以看出：添加40份炭黑的PL1配方胶料 M_H 最大，添加40份低生热填料的PL7配方胶料 M_H 和 M_L 最小；添加35份白炭黑的PL2配方胶料和添加35份低生热填料的PL3配方胶料 t_{10} 较长；添加35份白炭黑的PL2配方胶料硫化速度较慢，添加低生热填料的PL3和PL7配方胶料硫化速度较快。总的来看，低生

热填料用量较大的胶料 M_H 较小，硫化速度较快。

2.2 物理性能

胶料物理性能见3。

从表3可以看出：添加40份炭黑的PL1配方胶料和添加35份白炭黑的PL2配方胶料门尼粘度最大，添加40份低生热填料的PL7配方胶料门尼粘度最小。总

表3 胶料物理性能

项 目	配方编号								
	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PL6	PL7	PL8	PL9
炭黑/白炭黑/低生热填料并用比	40/0/0	0/35/0	0/0/35	20/0/20	30/0/0	0/30/10	0/0/40	15/0/20	10/0/30
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	115	125	89	102	96	106	75	87	80
硫化胶性能 (160 °C × 25 min)									
邵尔A型硬度/度	75	76	60	69	69	72	63	66	65
拉伸强度/MPa	28.22	30.45	20.45	27.43	28.65	28.36	18.66	21.05	19.74
拉断伸长率/%	447	635	551	512	633	513	382	565	518
100%定伸应力/MPa	4.25	2.44	2.01	3.21	3.32	3.43	2.34	2.72	2.58
300%定伸应力/MPa	18.02	8.78	6.77	13.36	14.85	14.01	11.28	12.65	12.74
500%定伸应力/MPa	—	21.21	14.96	26.90	22.62	25.75	15.15	18.87	17.01
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	76	71	52	65	63	67	54	58	56
压缩屈挠性能									
终动压缩率/%	2.3	26.7	4.2	2.4	2.4	12.2	7.7	5.3	6.7
压缩疲劳温升/°C	41.8	52.4	23.6	33.2	33.9	35.9	29.0	32.5	33.5
压缩永久变形/%	6.0	29.3	2.2	3.3	3.8	14.4	5.0	4.3	5.4

的来看,随着低生热填料用量增大,胶料门尼粘度下降,加工性能更好。胶料的门尼粘度与生胶的平均相对分子质量和未硫化胶的混合均匀程度相关。混炼的均匀程度直接影响胶料的门尼粘度。由于白炭黑粒径小,自身易团聚,导致PL2配方胶料混炼不均,门尼粘度大;炭黑的粒径虽然小,但与白炭黑相比,炭黑更易与胶料混合,因此PL1配方胶料门尼粘度略低;低生热填料的粒径比炭黑和白炭黑大,低生热填料易与胶料混合,因此PL3和PL7配方胶料的门尼粘度小,加工性能较好。

添加40份炭黑的PL1配方胶料和添加35份白炭黑的PL2配方胶料硬度、拉伸强度和撕裂强度较大;添加低生热填料的PL3和PL7配方胶料硬度、拉伸强度和撕裂强度较小。添加40份炭黑的PL1配方胶料定伸应力较大,添加白炭黑的PL2配方胶料与添加低生热填料的PL3和PL7胶料定伸应力较小。总的来看,仅添加低生热填料的胶料的物理性能略差,添加白炭黑/低生热填料(并用比30/10)的PL6配方胶料物理性能相对较好。

添加40份炭黑的PL1配方胶料和添加35份白炭黑的PL2配方胶料压缩疲劳温升较高,压缩永久变形较大;添加低生热填料的PL3和PL7配方胶料压缩疲劳温升较低,压缩永久变形也较小;添加白炭黑/低生热填料(并用比30/10)的PL6配方胶料的压缩疲劳温升比PL2配方胶料降低了30%,表明低生热填料能显

著降低胶料生热,其胶料的耐压缩疲劳性能优于仅添加炭黑和白炭黑的胶料。

3 结论

(1) 低生热填料可以提高PU胶料的硫化速度,降低胶料门尼粘度。

(2) 低生热填料粒径较大,对PU胶料的补强作用不及炭黑和白炭黑,仅添加低生热填料的PU胶料物理性能较差,而添加白炭黑/低生热填料(并用比30/10)的胶料物理性能相对较好。

(3) 低生热填料能显著降低PU胶料生热,添加白炭黑/低生热填料(并用比30/10)胶料的压缩疲劳温升比添加35份白炭黑的胶料降低了30%。

参考文献:

- [1] 侯春敏,张英,贾林才.聚氨酯实心轮胎内生热试验研究[J].轮胎工业,2004,24(7):432-436.
- [2] 郝立新,刘锦春,刘保成.聚氨酯浇注轮胎的开发和研究进展[J].轮胎工业,1996,16(11):643-649.
- [3] 甄建军,翟文.含异氰脲酸酯基团浇注型聚氨酯弹性体的合成及其耐热性能的研究[J].弹性体,2007,17(5):20-23.
- [4] 苏丽丽,石雅林,张振江,等.聚氨酯弹性体耐热性能研究进展[J].洛阳师范学院学报,2011,30(11):28-31.

Preparation and Properties of Low Heat Buildup Polyurethane Compound

Lu Ming, Wang Ting, Wang Yongwei, Jia Mei, Li Huating

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The polyurethane (PU) compound with the characteristics of low heat buildup was prepared by using low heat buildup filler, and the influence of carbon black, silica and low heat buildup filler on the properties of PU compounds was investigated. The results showed that, with the low heat buildup filler, the curing speed of PU compound increased, the Mooney viscosity decreased, and the heat buildup was reduced. However, the physical properties of PU filled only with low heat buildup filler were poor. It was found that by using blended filler of silica and low heat buildup filler at the ratio of 30/10, the physical properties of PU compound were good.

Keywords: low heat buildup polyurethane compound; low heat buildup filler; silica; compression fatigue performance