

聚氨酯在密封和减震制品中的应用概况

邹明清¹, 张海²

(1. 广州华工百川科技股份有限公司, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

摘要: 概述聚氨酯(PU)的加工工艺, 对比PU与常用橡胶的性能, 介绍PU在往复运动密封圈、采煤综合机械设备密封件、煤矿用立柱和千斤顶密封圈以及钢板复合材料、枕木、船舶护舷减震制品中的应用。

关键词: 聚氨酯; 橡胶; 密封制品; 减震制品

聚氨酯(PU)作为第六大合成材料, 兼具橡胶的弹性和塑料的强度。与金属相比, PU质量小、耐磨、耐腐蚀、加工成本低; 与塑料相比, PU柔韧、耐磨、弹性记忆好; 与橡胶相比, PU耐磨、抗切割、抗撕裂、耐臭氧、可灌注或浇注、硬度范围大、外观透明或半透明、绿色环保。PU被誉为耐磨橡胶, 其耐磨性能是天然橡胶(NR)的2~10倍, 应用领域涵盖军工、轻工、建筑、机械、纺织、冶金、运输、水利、印刷、医疗器械、粮食加工、石化和体育等行业, 对我国国民经济的发展起到越来越重要的作用, 在很多领域有逐渐取代传统橡胶的趋势。

本文结合我公司近几年在浇注型聚氨酯(CPU)和混炼型聚氨酯(MPU)方面的研究, 介绍PU在密封和减震制品中的应用。

1 PU制品与普通橡胶制品对比

1.1 加工工艺

PU制品加工工艺流程为: 合成预聚合体→与扩链剂按比例混合浇注→一段硫化、二段硫化→后加工。普通橡胶制品加工工艺流程为: 胶料混炼→下片→挤出、注射或模压成型→硫化→后加工。与普通橡胶制品相比, PU制品加工工艺具有如下特点。

(1) PU制品加工设备投资少、厂房占地面积小、厂房要求相对较低。

(2) 普通橡胶制品一般采用高压、高温硫化, PU制品加工一般采用常压、中低温浇注, 因

此PU制品模具设计相对简单, 成本较低。

(3) 与普通橡胶制品的炼胶机、硫化机或硫化罐相比, PU制品加工设备耗电量一般较小。

(4) 普通橡胶混炼对环境有污染, PU制品加工工艺更环保。

1.2 基本性能

尽管PU是热固性材料, 但仍具有一定的热塑性, 其性能随温度升高而下降, 因此耐高温性能不好。一般来说, 甲苯二异氰酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)不能在105℃以上和高负载条件下使用, 新型对苯二异氰酸酯(PPDI)的使用温度有所提高。除了不耐高温以外, PU在潮湿环境下易水解。

PU与常用橡胶的性能对比见表1。

2 PU在密封制品中的应用

密封制品一般要求具有较好的物理性能, 较小的压缩永久变形, 优良的耐油、耐老化、耐低温性能, 有的密封制品还要求耐水解、耐高压。随着我国采煤机械及其它工程机械等大型液压设备的技术进步, 对密封制品的密封性能与安全性能要求也越来越高, 普通橡胶密封制品已难以满足这些要求。PU正逐渐取代普通橡胶作为主体材料用于高性能密封制品中。

2.1 往复运动密封圈

PU与NBR往复运动密封圈胶料性能对比见表2(按照HG/T 2810—2008进行性能测试)。

表1 PU与常用橡胶的性能对比

项 目	PU	丁腈橡胶 (NBR)	氯丁橡胶 (CR)	天然橡胶 (NR)	丁苯橡胶 (SBR)	丁基橡胶 (IIR)
邵尔A型硬度/度	5~85 ¹⁾	40~95	40~95	30~90	40~90	40~75
拉伸强度/MPa	20.7~65.5	≈14	≈21	≈21	≈14	≈14
密度/(g·cm ⁻³)	1.10~1.24	1.0	1.23	0.93	0.94	0.92
抗撕裂性能	特优	中等	良	良	中等	良
耐磨性能	特优	良	优	优	良~优	良
压缩永久变形	较小	较小	中等~较小	较小	较小	中等
回弹值	很大~很小	中等	大	很大	中等	很小
气密性	中等~良	中等	低	中等	中等	很低
耐酸性	中等~良	良	优	中等~良	中等~良	优
耐油性	优	优	良	差	差	差
耐臭氧性能	特优	中等	优	中等	中等	优
耐低温性能	优	良	良	优	优	良

注：1) 邵尔D型硬度。

表2 PU与NBR往复运动密封圈胶料性能对比

项 目	邵尔A型硬度70±5度		邵尔A型硬度80±5度		邵尔A型硬度84~93度	
	PU	NBR	PU	NBR	PU	NBR
物理性能						
拉伸强度/MPa	≥30	≥12	≥40	≥14	≥45	≥15
拉断伸长率/%	≥450	≥220	≥400	≥150	≥400	≥140
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	≥60	≥30	≥80	≥30	≥90	≥35
压缩永久变形(100℃×72h)/%	≤40	≤50	≤35	≤50	≤35	≤50
脆性温度/℃	≤-50	≤-35	≤-50	≤-35	≤-45	≤-35
100℃×70h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	-5~5	-10~10	-5~5	-10~10	-5~5	-10~10
拉伸强度下降率/%	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
拉断伸长率下降率/%	≤20	≤50	≤20	≤50	≤20	≤50
1#标准油浸泡(100℃×70h)后						
邵尔A型硬度变化/度		-5~10		-10~10		-10~10
体积变化率/%	-5~10	-10~5	-5~10	-20	-5~10	-20
3#标准油浸泡(100℃×70h)后						
邵尔A型硬度变化/度		-10~5		-50		-50
体积变化率/%	0~10	0~20	0~10	0~20	0~10	0~20

从表2可以看出：在相同硬度下，PU密封圈胶料的综合性能明显优于NBR密封圈胶料，尤其是拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度大，压缩永久变形小，耐热和耐油性能好，脆性温度低。广州宝力特聚氨酯公司在三峡水电站水轮机组成功试制了国内

最大尺寸（直径13 m）的PU密封圈，而这种密封圈用橡胶材料是难以制备的。

2.2 采煤综合机械设备密封件

PU与NBR采煤综合机械设备密封件胶料性能对比见表3（按照HG/T 3326—2007进行测试）。

表3 PU与NBR采煤综合机械设备密封件胶料性能对比

项 目	PU		NBR	
邵尔A型硬度/度	82 ± 5	93 ± 5	80 ± 5	90 ± 5
拉伸强度/MPa	≥35	≥35	≥18	≥15
拉伸伸长率/%	≥400	≥350	≥150	≥250
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	90	90	30	60
压缩永久变形(100℃×72h)/%	≤45	≤45	≤30	≤30
热空气老化 ¹⁾ 后拉伸伸长率下降率/%	≤20	≤20	≤25	≤40
32#机油性能浸泡 ¹⁾ 后体积变化率/%	-5~10	-5~10	-6~6	-6~6
5% M10乳化液浸泡(70℃×24h)后体积变化率/%	-5~10	-5~10	-4~8	-4~8

注：1) NBR老化或浸泡条件100℃×24h，PU老化或浸泡条件70℃×24h。

从表3可以看出：在硬度接近的情况下，PU密封件胶料的拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和耐热老化性能均明显优于NBR密封件胶料。PU可以生产O形圈、粘合密封件、阀垫、鼓形圈、蕾形圈、防尘圈和Y形圈等。

2.3 煤矿用立柱和千斤顶密封圈

煤炭行业的发展对煤矿用液压支架立柱、千斤顶密封圈的性能提出越来越高的要求，这些密封圈相继出现了形式多样的密封结构，胶料主体材料也随着新材料的出现而更新换代。目前，国外在立柱、千斤顶中普遍使用PU密封圈，我国也正在逐步使用PU密封圈替代橡胶密封圈。煤矿用立柱和千斤顶PU密封圈技术指标(MIT 985—2006)见表4。

目前PU密封圈主要有2种加工方式：一是模具直接浇注成型，由于PU制品硫化后有一定的收缩性，采用这种加工方式必须准确掌握PU的收缩率，且对模具设计精度要求也较高，这种加工方式生产的密封圈精度偏低，影响密封效果，价格也较低；二是模具浇注成型后采用车床加工，这种方式对模具的精度要求较低，只需保留加工余量即可，所生产的密封圈精度较高，密封效果好，价格也较高，比模具直接浇注成型的密封圈高5~10倍，目前大型液压机械一般采用这种方式生产的密封圈。

3 PU在减震制品中的应用

PU因强度高、弹性与弹性记忆优异、压缩永久变形小、耐低温性能好、耐天候性能好、减震隔

表4 煤矿用立柱和千斤顶PU密封圈技术指标

项 目	单体 密封圈	复合密封圈	
		外圈	内圈
物理性能			
邵尔A型硬度/度	86 ~ 95	≥90	≥70
拉伸强度/MPa	≥35	≥35	≥16
拉断伸长率/%	≥400	≥350	≥260
压缩永久变形/%			
23 ℃ × 72 h	≤25	≤30	
70 ℃ × 24 h	≤45	≤50	≤30
100 ℃ × 48 h热老化后			
邵尔A型硬度下降率/%	≤8	≤8	≤8
拉伸强度下降率/%	≤10	≤10	≤10
拉断伸长率下降率/%	≤12	≤12	≤30
水解（电解质含量23%，60 ℃ × 56 d）后			
邵尔A型硬度下降率/%	≤9	≤9	
拉伸强度下降率/%	≤18	≤18	
拉断伸长率下降率/%	≤9	≤9	
体积变化率/%	≤6	≤6	
质量变化率/%	≤6	≤6	
低温[（-20 ± 2）℃ × 72 h]老化后			
邵尔A型硬度变化率/%	≤8	≤8	≤8
拉伸强度下降率/%	≤10	≤10	≤10
拉断伸长率下降率/%	≤12	≤12	≤12
可靠性试验/万次	≥2.1	≥2.1	≥2.1
适应温度范围/℃	-20 ~ 60		-20 ~ 60
密封压力/MPa	2 ~ 40		2 ~ 60

音性能好,正逐步取代传统的橡胶广泛用于减震制品中。

3.1 钢板复合材料和枕木/轨枕垫板

高铁、地铁、城市轨道交通、公路、船舶与桥梁是我国未来几年基本建设的重点领域,也是PU发展的重要领域。这些领域涉及的PU制品包括PU-钢板复合材料(SPS)、无砟轨道、PU枕木和PU轨枕垫板等。

3.1.1 SPS

SPS是由PU与钢板构成的一种夹层结构的复合材料,即在2层钢板之间注入PU形成的一种结构型复合材料。目前钢夹层板材料在舰船结构上的应用技术仅由英国的1家公司掌握,并已申请了多项专利。新型材料在船舶行业中的使用须得到船舶质量认证机构的认可,目前SPS已逐步得到英国劳氏和挪威船级社的认可。与钢材相比,SPS质量小、抗冲击、减震、应力集中减缓、耐疲劳、隔音、隔热、结构简单、方便预制,可减少焊接数量和时间,减小施工工作量,可替代钢质构件应用于船舶、桥梁和高层建筑等领域,还可以替代钢材实现快速修理舰船和桥梁。

SPS对PU的物理性能、抗冲击性能、传热性能、耐海水性能、耐化学品性能、阻燃防火性能、以及与钢板的粘合性能等都有较高的要求,其生产技术是一项系统的、多学科的工程技术。

3.1.2 PU枕木与PU轨枕垫板

PU枕木是一种玻璃纤维增强的硬质微孔弹性制品,强度大、减震、降噪、绝缘、耐久性能和环保性能优良,能够很好替代木质枕木。PU枕木垫板是一种微孔弹性制品,用于钢轨和枕木(或水泥枕)之间,具有良好的弹性和减震性能,以缓冲高速列车通过时产生的强烈震动和冲击,从而起到保护路基的作用;还具有优良的耐磨性能、电绝缘性能、耐自然老化和耐温性能(-40~80℃适用)。PU枕木垫板在我国高铁和地铁中已得到普遍应用,市场需求量巨大。根据我国高铁发展规划预测,每铺设1 km高铁轨道需要200 kg PU轨枕垫板,该领域PU年需求量将达到2万t。目前高铁轨枕垫板所用PU以进口为主,价格较高。PU轨枕垫板

的技术指标(GTJ 88-07-2008)见表5。

表5 PU轨枕垫板性能指标

项 目	指 标
拉伸强度/MPa	
老化前	≥2.0
(100±2)℃×96 h老化后	≥1.5
拉断伸长率/%	
老化前	≥150
(100±2)℃×96 h老化后	≥120
压缩永久变形[(70±1)℃×22 h, 压缩率30%]/%	≤10
工作电阻/Ω	≥108
46#机油72 h浸泡后体积变化率/%	≤10
静刚度/(kN·mm ⁻¹)	
A类垫板	35±5
B类垫板	23±3
动静刚度比	≤1.35
300万次屈挠后	
裂口等级	0
永久变形/%	≤10
静刚度变化率/%	≤30
-20℃下静刚度变化率/%	≤20

3.2 普通减震制品

PU减震制品主要包括船舶和桥墩护舷、码头护舷和防撞板、各类缓冲垫块、发动机减震垫、减震器和深海管道外保护列板等。PU与普通橡胶船舶护舷性能对比见表6。

表6 PU与普通橡胶船舶护舷性能对比

项 目	PU	橡胶
邵尔A型硬度/度	85	85
拉伸强度/MPa	≥35	≤18
拉断伸长率/%	≥500	≤300
拉断永久变形/%	≤8	≤15
回弹值/%	≥40	≤25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	≥80	≤50
阿克隆磨耗量/cm ³	≤0.05	≤0.20

从表6可以看出PU护舷胶料的拉伸强度、拉断伸长率、回弹值、撕裂强度和耐磨性能都明显优于橡胶护舷胶料。

4 结语

除了密封制品和减震制品以外, PU在轮胎、胶辊、鞋材、钢管内衬、球磨机衬里、汽车配件、医疗器件配件、水下封装材料和电器电容灌封材料中都有广泛的应用。虽然PU的很多性能比橡胶优

异, 但还存在滞后损失大、内生热大、耐高温性能差等缺点, 制约了其在耐热、耐高温和动态性能要求较高的制品中的应用, 如何弥补PU的缺点, 进一步扩大其应用领域, 是PU研发人员今后工作的重点。

Application of Polyurethane in Sealing and Damping Products

Zou Mingqing¹, Zhang Hai²

(1.Guangzhou SCUT Bestry Technology Co., Ltd., Guangzhou 510640, China;

2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: An overview of polyurethane (PU) processing technology is presented, and the performance of PU is compared with other rubber. The applications of PU in reciprocating shaft seal, seals in coal mining machinery and lifting jack, steel composite materials, railroad tie, and ship fenders, are introduced.

Keywords: polyurethane; rubber; sealing product; damping product

信息·资讯

益阳橡机组装国内最宽的胶带平板硫化机组

由益阳橡胶塑料机械集团有限公司自主创新研发的国内首台3.2 m × 10 m钢丝绳芯胶带平

板硫化机组目前正在组装。该机可制备国内最宽的3 m胶带, 适用于矿山码头用输送带的生产。

李中宏

米其林计划关闭布达佩斯载重轮胎厂

由于欧洲轮胎市场疲软, 竞争渐趋激烈, 米其林公司计划关闭其位于匈牙利布达佩斯的载重轮胎厂。从2015年开始, 布达佩斯工厂的Taurus, Riken和Kormoran品牌轮胎生产业务将被转移至米其林位于德国的卡尔斯鲁厄工厂和霍姆堡工厂、位于波兰的奥尔什丁工厂以及位

于罗马尼亚的扎勒乌工厂。关闭布达佩斯工厂将耗资3900万欧元(约合5400万美元)。

米其林在匈牙利尼尔吉哈萨的工厂将继续生产高性能乘用车轮胎, 在匈牙利弗阿克的物流中心以及在图兹瑟尔的原材料营销部仍将继续运行。

艾 丰