

应用理论

硫化体系对混炼型聚氨酯弹性体性能的影响

张建航¹, 史中行¹, 李侃旭¹, 张继清², 崔涛², 王达麟², 刘锦春^{1*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266061; 2. 中国铁路设计集团有限公司 城市轨道交通数字化建设与测评技术国家工程实验室, 天津 300308)

摘要:以聚醚多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯为单体, α -烯丙基甘油醚为扩链剂合成了混炼型聚氨酯(MPU)弹性体, 研究硫黄硫化体系和过氧化物[过氧化二异丙苯(DCP)]硫化体系对MPU胶料性能的影响。结果表明:随着硫黄和DCP用量的增大, MPU胶料的 t_{90} 略微延长, 硫黄硫化体系的MPU胶料的 t_{90} 短于DCP硫化体系的MPU胶料;随着硫黄和DCP用量的增大, 硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系的MPU硫化胶的100%定伸应力增大, 拉伸强度先增大后减小, 拉伸伸长率减小;与DCP硫化体系的MPU硫化胶相比, 硫黄硫化体系的MPU硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率较大, 综合拉伸性能较好;DCP硫化体系的MPU硫化胶的交联密度远大于硫黄硫化体系的MPU硫化胶;当硫黄用量超过1.5份时, MPU硫化胶出现喷霜现象。

关键词:混炼型聚氨酯;硫化体系;硫化特性;拉伸性能;交联密度;喷霜

中图分类号: TQ333.99

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)06-0416-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.06.0416



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

混炼型聚氨酯(MPU)是一类可以借助通用橡胶加工设备进行加工的弹性体。与通用橡胶相比, MPU兼有一般聚氨酯耐磨、耐油和力学性能好等特点^[1]。与一般聚氨酯相比, 可采用橡胶配方设计的方法进行MPU的配方设计, MPU在加工上更加灵活。但是, 目前聚氨酯的种类仍然以浇注型和热塑型为主, MPU在整个聚氨酯中的占比很小, 然而由于MPU加工和成型方法的通用性, 其市场需求是比较稳定的^[2]。同时, 我国天然橡胶主要依赖进口, 由于复杂的国际环境, 天然橡胶价格浮动较大且来源不稳定, 所以适度开发MPU新品种并扩大其应用领域是非常必要的。

MPU的硫化与通用橡胶的硫化既相似又有一定区别, MPU主要有异氰酸酯硫化体系、过氧化物硫化体系和硫黄硫化体系3类^[3]。采用硫黄硫化体系硫化的MPU在合成过程中引入双键, 为MPU的硫化提供交联点。该类MPU一般采用带有双键的

扩链剂如 α -烯丙基甘油醚进行合成, 由于合成过程中扩链剂用量较小, MPU不饱和度较低, 故MPU硫化胶的交联密度不会很高^[4]。过氧化二异丙苯(DCP)可用作MPU的硫化剂, 其在硫化加热时产生自由基, 然后通过自由基加成反应或夺取橡胶分子上的 α -亚甲基活泼氢进行交联反应, 从而在反应过程中不断形成C—C交联键^[5-7]。由于这一过程中 α -亚甲基活泼氢的数量较多, DCP的交联反应不受限制, MPU硫化胶可获得较高的交联密度^[8-10]。叶圣涛^[11]研究了氧化镁(MgO)对过氧化物硫化体系的MPU硫化胶交联密度的影响, 结果表明MgO用量增大可以增大MPU硫化胶的交联密度。杜伟等^[12]研究了有效硫化体系下MPU/丁腈橡胶(NBR)并用胶的交联密度, 结果表明NBR相越多, 并用胶的整体表现交联密度越大。目前, 关于硫黄硫化体系与过氧化物硫化体系的MPU硫化胶性能对比报道较少。

作者简介: 张建航(1996—), 男, 山东德州人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事聚氨酯的合成与性能研究。

E-mail: 424081769@qq.com

引用本文: 张建航, 史中行, 李侃旭, 等. 硫化体系对混炼型聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 橡胶工业, 2023, 70(6): 416-421.

Citation: ZHANG Jianhang, SHI Zhonghang, LI Kanxu, et al. Effect of vulcanization systems on properties of millable polyurethane elastomer[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(6): 416-421.

本工作以聚醚多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯为单体, α -烯丙基甘油醚为扩链剂合成了MPU, 并研究硫黄硫化体系和过氧化物(DCP)硫化体系对MPU胶料性能的影响, 以为MPU硫化体系的选择提供一定的依据。

1 实验

1.1 原材料

MPU, 青岛科技大学实验室自制; 沉淀法白炭黑, 牌号165N, 工业级, 罗地亚精细化工添加剂(青岛)有限公司产品; 硫黄、DCP、硬脂酸、硬脂酸锌和防老剂4010NA, 工业级, 广州金昌盛科技有限公司产品; 三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC), 工业级, 烟台恒诺化科技有限公司产品; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津市北联精细化学品开发有限公司产品; 其他, 市售品。

1.2 主要设备与仪器

HY-160DSB型开炼机, 上海恒驭仪器有限公司产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; XLB型平板硫化机, 青岛汇才机械制造有限公司产品; A1-7000S型电子拉力机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.3 配方

基础配方(用量/份): MPU 100, 沉淀法白炭黑 15, 硬脂酸 0.5, 硬脂酸锌 1, 防老剂4010NA 1.5, 硫化体系 变品种和变量。

硫黄硫化体系组成(用量/份): 促进剂MBT 1, 促进剂MBTS 2, 促进剂TMTD 0.2, 硫黄变量(0.5, 1, 1.5, 2, 2.5)。

过氧化物硫化体系组成(用量/份): 助交联剂TAIC 2, DCP 变量(1, 1.5, 2, 2.5, 3)。

1.4 试样制备

将MPU在辊距为1 mm的开炼机上塑炼, 然后按照硬脂酸、硬脂酸锌、防老剂4010NA、沉淀法白炭黑、硫化剂、促进剂顺序加料并混炼均匀, 辊距调整为2 mm, 下片。MPU胶料停放24 h后使用。

使用无转子硫化仪测试160 °C下胶料的硫化特性。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160 °C $\times$ (t_{90} + 2 min)。硫化胶放置12 h后进行测试。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性。根据GB/T 16584—1996对胶

料的硫化特性进行测试。

(2) 拉伸性能。根据GB/T 528—2009对MPU硫化胶的拉伸性能进行测试。

(3) 交联密度。采用平衡溶胀法, 按照ASTM D792—2022对MPU硫化胶的交联密度进行测试^[13], 试样厚度约为2 mm, 质量约为0.05 g, 恒温水浴条件为25 °C $\times$ 48 h。

2 结果与讨论

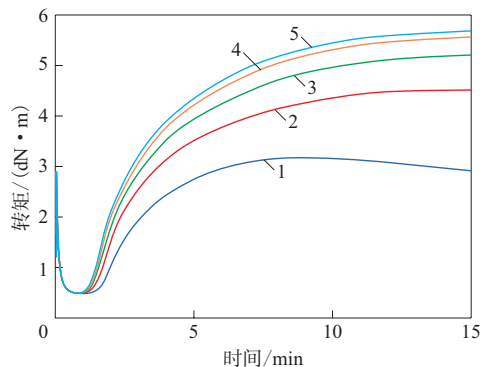
2.1 硫化体系对MPU胶料硫化特性的影响

MPU分子链的不饱和度非常低, 硫黄硫化所需要的双键仅存在于扩链剂 α -烯丙基甘油醚链节中, 所以MPU胶料的硫黄硫化体系中所需的硫黄用量较小; 由于过氧化物可以分解出自由基, 可在MPU分子链之间形成C—C交联键, 故MPU胶料的过氧化物硫化体系中过氧化物用量应适当增大, 以增大交联密度。

不同硫黄和DCP用量MPU胶料的硫化曲线分别如图1和2所示。

从图1和2可以看出: 随着硫黄和DCP用量的增大, MPU胶料的 t_{90} 略微延长, 且硫黄硫化体系的MPU胶料的 t_{90} 短于DCP硫化体系的MPU胶料; 随着硫黄和DCP用量的增大, MPU胶料的转矩增大, 硫黄用量为2和2.5份时MPU胶料的转矩相近, 说明随着硫黄用量的增大, 交联密度增大, 且硫黄用量达到2份时, 交联密度已趋于稳定。

从图1和2还可以看出, 在相同硫化剂用量下, DCP硫化体系的MPU胶料的转矩大于硫黄硫化体



硫黄用量/份: 1—0.5; 2—1; 3—1.5; 4—2; 5—2.5。

图1 不同硫黄用量的MPU胶料的硫化曲线
Fig. 1 Vulcanization curves of MPU compounds with different sulfur amounts

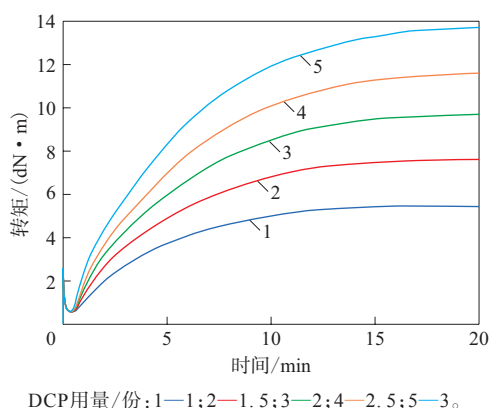


图2 不同DCP用量的MPU胶料的硫化曲线
Fig.2 Vulcanization curves of MPU compounds with different DCP amounts

系的MPU胶料,且硫黄用量较小时MPU胶料出现明显的硫化返原现象。

2.2 硫化体系对MPU硫化胶拉伸性能的影响

硫黄硫化和过氧化物硫化的机理不同,决定了MPU分子链之间交联键的类型不同,从而导致MPU硫化胶在拉伸性能上的差异。不同硫黄和DCP用量的MPU硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率分别如图3—5所示。

从图3—5可以看出:随着硫黄或DCP用量的增大,MPU硫化胶的100%定伸应力增大,拉断伸长率减小;随着硫黄用量的增大,MPU硫化胶的拉伸强度先明显增大,当硫黄用量增大至2.5份时,拉伸强度略微减小;当DCP用量从1份增大至1.5份时,MPU硫化胶的拉伸强度呈增大趋势,当DCP用量继续增大,拉伸强度减小。硫黄和DCP用量

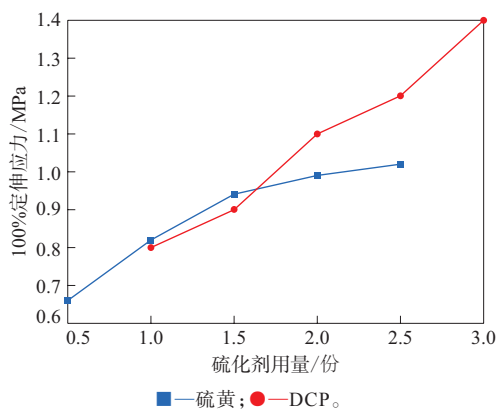


图3 不同DCP和硫黄用量的MPU硫化胶的100%定伸应力
Fig.3 Tensile stresses at 100% elongation of MPU vulcanizates with different DCP and sulfur amounts

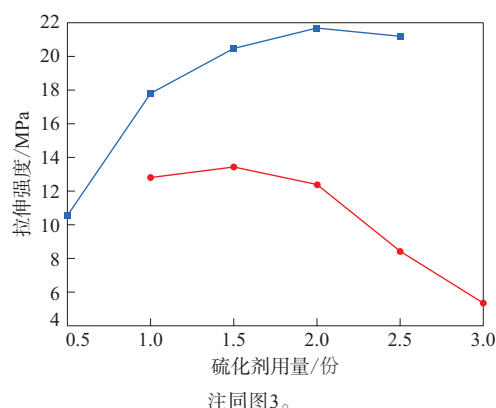


图4 不同DCP和硫黄用量的MPU硫化胶的拉伸强度
Fig.4 Tensile strengths of MPU vulcanizates with different DCP and sulfur amounts

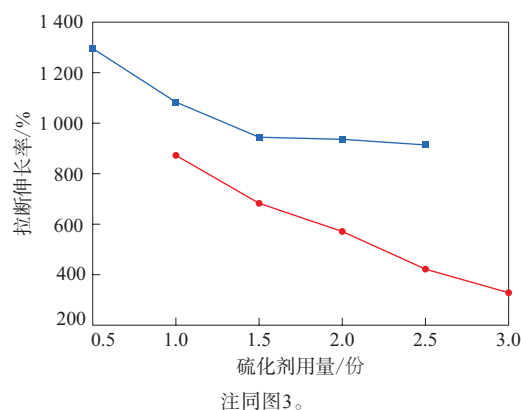


图5 不同DCP和硫黄用量的MPU硫化胶的拉断伸长率
Fig.5 Elongations at break of MPU vulcanizates with different DCP and sulfur amounts

在一定范围内,MPU硫化胶的拉伸强度较大。这是因为此时MPU分子链容易舒展,利于取向,形成有序排列,产生诱导结晶,并且由于氨基甲酸酯基团的存在,MPU分子链之间容易形成氢键,使MPU硫化胶的拉伸强度得到较大提高。但当硫化剂用量过大时,MPU硫化胶的交联密度过大,导致MPU分子链不易运动、取向和舒展,不利于MPU在拉伸过程中产生诱导结晶,从而使MPU硫化胶的拉伸强度减小。

从图3—5还可以看出,与DCP硫化的MPU硫化胶相比,硫黄硫化的MPU硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较大,拉伸性能更好。原因可能是DCP硫化形成的交联键为C—C单键,硫黄硫化形成的交联键为C—S_x—C多硫键,而C—C单键的键能351.7 kJ·mol⁻¹大于C—S_x—C多硫键的键能267.9 kJ·mol⁻¹;当MPU硫化胶发生应力变形时,

应力分布不均匀,键能小的短键首先承受应力,导致MPU分子链在较小的变形下断裂,产生分子链的流动,最终导致交联网络的整体断裂。

2.3 硫化体系对MPU硫化胶交联密度的影响

MPU硫化胶的交联密度采用平衡溶胀法测试,并根据Flory-Rehner方程计算MPU分子链的相邻交联点之间的平均相对分子质量($\bar{M}_c$)^[14-17],具体计算方法如下:

$$\bar{M}_c = \frac{v_1 \rho_0 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right)}{-[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2]} \quad (1)$$

式中, v_1 为溶剂的物质的量体积, v_2 为试样(MPU硫化胶)溶胀体中MPU的体积分数, ρ_0 为MPU硫化胶的密度, χ 为MPU与溶剂之间的相互作用参数。

其中, v_2 通过公式(2)计算。

$$v_2 = \frac{m_0 / \rho_0}{m_0 / \rho_0 + (m' - m_0) / \rho_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_0 为试样溶胀前的质量, m' 为试样溶胀后的质量, ρ_1 为溶剂的密度。

其中, χ 可以通过公式(3)进行计算。

$$\chi = B + \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

式中, B 为0.34(良溶剂), δ_1 为MPU的溶解度参数, δ_2 为溶剂的溶解度参数。

为确定合适的溶剂,选取了具有不同 δ_2 的6种溶剂对MPU硫化胶进行溶胀试验,以MPU硫化胶的溶胀度 $Q(=1/v_2)$ 对溶剂的 δ_2 作曲线,并根据Gauss拟合得到溶胀度最大时对应的 δ_2 ^[18]。

Q 与 δ_2 的高斯拟合曲线如图6所示,通过Gauss拟合得到的 δ_2 为 $23.1 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$,即MPU硫化胶最适宜的溶剂为DMF。

不同硫化体系的MPU硫化胶的MPU分子链的 $\bar{M}_c$ 如表1所示,因为使用的是同一批次的MPU,MPU的相对分子质量可以看作相同。MPU分子链的 $\bar{M}_c$ 越大,表示MPU硫化胶的交联密度越小。

从表1可以看出:随着硫黄和DCP用量的增大,MPU分子链的 $\bar{M}_c$ 不断减小,MPU硫化胶的交联密度增大;硫黄硫化的MPU硫化胶的MPU分子链的 $\bar{M}_c$ 远大于DCP硫化MPU硫化胶的MPU分子链,表明DCP具有更高的交联效率。这是因为在MPU分子中能够为硫黄提供交联点的双键仅存在于扩链剂 α -烯丙基甘油醚链节中,数量较少,限制

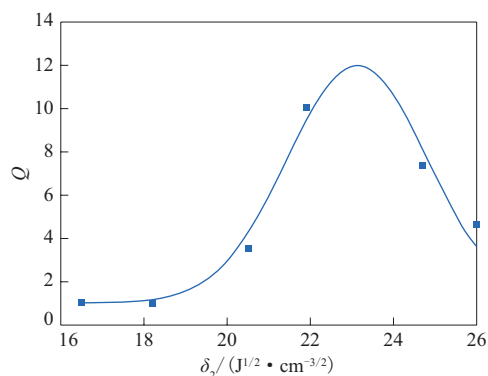


图6 MPU硫化胶的 Q 与 δ_2 的高斯拟合曲线
Fig. 6 Q and δ_2 gaussian fitting curve of MPU vulcanizates

表1 不同硫化体系的MPU硫化胶的MPU分子链的 $\bar{M}_c$
Tab. 1 $\bar{M}_c$ of MPU molecular chains of MPU vulcanizates with different vulcanization systems

硫黄用量/份	$\bar{M}_c \times 10^{-3}$	DCP用量/份	$\bar{M}_c \times 10^{-3}$
0.5	271	1	20.9
1	222	1.5	12.5
1.5	221	2	9.06
2	198	2.5	7.03
2.5	190	3	5.89

了硫黄的硫化反应;DCP在加热时会产生自由基,然后通过自由基加成反应或夺取MPU分子上的 α -亚甲基活泼氢进行交联反应,这一过程中 α -亚甲基活泼氢的数量较多,DCP的交联反应不受限制,故MPU硫化胶可以得到较大的交联密度。

2.4 硫黄硫化的MPU硫化胶的喷霜现象

不同硫黄用量的MPU硫化胶放置72 h的外观如图7所示。

从图7可以看出:当硫黄用量为0.5份时,MPU硫化胶表面有较多的缺陷,说明MPU硫化胶的交联密度过小,不利于其硫化成型;当硫黄用量为1.5份时,MPU硫化胶有轻微的喷霜现象;当硫黄用量继续增大,MPU硫化胶的喷霜现象非常明显。对于喷霜现象及成型而言,MPU胶料的最佳硫黄用量为1~1.5份。

3 结论

(1)随着硫黄和DCP用量的增大,MPU胶料的 t_{90} 略微延长,硫黄硫化体系的MPU胶料的 t_{90} 短于DCP硫化体系的MPU胶料。

(2)随着硫化剂用量的增大,硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系的MPU硫化胶的100%定伸

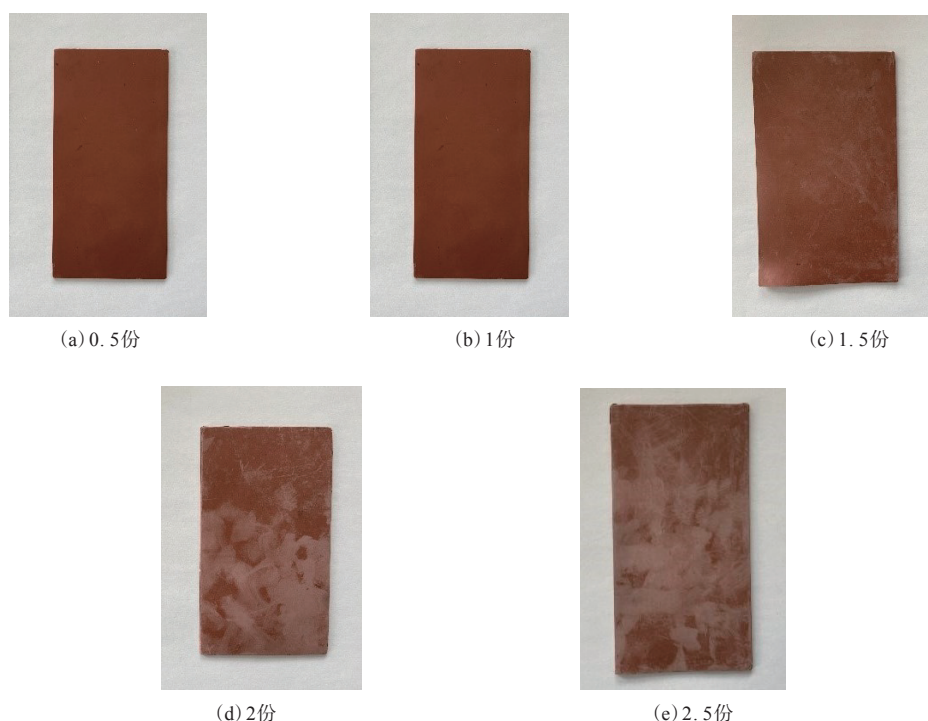


图7 不同硫黄用量的MPU硫化胶放置72 h的外观

Fig. 7 Appearances of MPU vulcanizates with different sulfur amounts after 72 h

应力增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率减小。

(3)与DCP硫化体系的MPU硫化胶相比,硫黄硫化体系的MPU硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较大,综合拉伸性能较好。

(4)DCP硫化体系的MPU硫化胶的交联密度远大于硫黄硫化体系的MPU硫化胶。

(5)当硫黄用量超过1.5份时,MPU硫化胶出现喷霜现象。

参考文献:

- [1] 崔胜恺,李佩旭,史中行,等.硬段含量对混炼型聚氨酯弹性体性能的影响[J].热固性树脂,2021,36(2):18-21,30.
CUI S K, LI K X, SHI Z H, et al. Influence of hard segment content on the properties of millable polyurethane elastomer[J]. Thermosetting Resin, 2021, 36(2): 18-21, 30.
- [2] 周萌萌.聚氨酯橡胶生产现状及发展前景[J].中国石油和化工, 2008(24):25-26.
ZHOU M M. Production status and development prospect of polyurethane rubber[J]. China Petroleum and Chemical Industry, 2008(24): 25-26.
- [3] 刘益君.聚氨酯树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [4] 崔胜恺.基于PTMG体系的MPUE的合成及性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2021.
- CUI S K. Synthesis and properties of MPUE based on PTMG system[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.
- [5] GRUBER E E, KEPLINGER O C. Cure of polyurethane elastomers with peroxides[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2002, 51(2): 151-154.
- [6] 刘凉冰.影响混炼型聚氨酯橡胶性能的因素[J].橡胶工业,2018, 65(3):351-355.
LIU L B. Factors affecting properties of millable polyurethane rubber[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(3): 351-355.
- [7] 陈焜盛,罗权焜.2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷对混炼型聚氨酯橡胶性能的影响[J].聚氨酯工业,2007(1):10-13.
CHEN K S, LUO Q K. Influence of 2, 5-dimethyl-2, 5-di-(tert-butyl peroxy) hexane on the property of blending-type polyurethane rubber[J]. Polyurethane Industry, 2007(1): 10-13.
- [8] 杜伟,邓涛.混炼型聚氨酯橡胶/乙丙橡胶硫化胶交联密度与应力-应变关系的拟合和预测[J].青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(5):81-86,93.
DU W, DENG T. Fitting and prediction of the relationship between crosslinking density and stress-strain of MPU/EPDM blending rubber[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(5): 81-86, 93.
- [9] 王培文.浇注型聚氨酯弹性体本构关系与热老化性能[D].大连:大连理工大学,2020.
WANG P W. Constitutive relationship and thermal aging property of castable polyurethane elastomer[D]. Dalian: Dalian University of

- Technology, 2020.
- [10] PAULMER R D A, SHAH C S, PATNI M J, et al. Effect of crosslinking agents on the structure and properties of polyurethane millable elastomer composites[J]. Journal of applied polymer science, 1991, 43 (10): 1953–1959.
- [11] 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.
- YE S T. Study on preparation and properties of millable polyurethane tread compound[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
- [12] 杜伟, 邓涛. 有效硫化体系下对MPU/NBR共混胶性能的研究[J]. 橡塑技术与装备, 2021, 47 (7): 1–5.
- DU W, DENG T. Research on the properties of MPU/NBR blended rubber under effective curing system[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2021, 47 (7): 1–5.
- [13] 杜伟. MPU共混胶的制备及结构与性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
- DU W. Study on the preparation, structure and property of MPU blend[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.
- [14] KIROSKI D, SIMS J, PACKHAM D E, et al. The use of thiol-amine chemical probes in network characterisation of NBR vulcanizates[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1997, 50 (10): 716–720.
- [15] 朱广超, 王贵友, 胡春圃. 交联密度对脂肪族聚氨酯弹性体结构与性能的影响[J]. 高分子学报, 2011 (3): 274–280.
- ZHU G C, WANG G Y, HU C P. Effect of crosslinking density on the structure and properties of aliphatic polyurethane elastomers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011 (3): 274–280.
- [16] 王作龄. 橡胶的交联密度与测试方法[J]. 世界橡胶工业, 1998, 25 (4): 42–47, 36.
- WANG Z L. Crosslinking density and determination method of rubber[J]. World Rubber Industry, 1998, 25 (4): 42–47, 36.
- [17] 李晓鹏, 谭珊, 谢彪, 等. 交联密度对丁苯橡胶与溶剂Flory-Huggins相互作用参数的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (3): 142–145.
- LI X P, TAN S, XIE B, et al. Influence of crosslinking density on Flory-Huggins interaction parameter between SBR and solvent[J]. China Rubber Industry, 2016, 63 (3): 142–145.
- [18] 高鹏飞, 褚琳琳, 杨翼, 等. 通过高斯加权的¹H CPMG弛豫曲线测定橡胶交联密度[J]. 波谱学杂志, 2018, 35 (1): 60–74.
- GAO P F, CHU L L, YANG Y, et al. Measurement of crosslinking density of rubbers by analyzing gaussian-weighted CPMG relaxation curves[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2018, 35 (1): 60–74.

收稿日期: 2023-02-16

Effect of Vulcanization Systems on Properties of Millable Polyurethane Elastomer

ZHANG Jianhang¹, SHI Zhonghang¹, LI Kanxu¹, ZHANG Jiqing², CUI Tao²,
WANG Dalin², LIU Jinchun¹

(1. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China; 2. China Railway Design Group Co., Ltd, Tianjin 300308, China)

Abstract: In this study, millable polyurethane (MPU) elastomer was synthesized by using polyether polyol and diphenylmethane diisocyanate as monomers and α -allyl glycerol ether as the chain extender, and the effects of sulfur vulcanization system and peroxide [dicumyl peroxide (DCP)] vulcanization system on the properties of the MPU compounds were investigated. The results showed that, with the increase of the amount of sulfur and DCP, the t_{90} of the MPU compounds were prolonged, and the t_{90} of the MPU compound with sulfur vulcanization system was shorter than that of the MPU compound with DCP vulcanization system. Furthermore, the tensile stresses at 100% elongation of the MPU vulcanizates increased with the increase of the amounts of the sulfur and DCP, the tensile strengths first increased and then decreased, and the elongations at break decreased. Compared with the MPU vulcanizate with DCP vulcanization system, the MPU vulcanizate with sulfur vulcanization system had higher tensile strength and larger elongation at break, and its comprehensive tensile properties were better. Moreover, the crosslinking density of the MPU vulcanizate with DCP vulcanization system was much higher than that of the MPU vulcanizate with sulfur vulcanization system. When the sulfur amount exceeded 1.5 phr, a blooming phenomenon would appear on the surface of the MPU vulcanizate.

Key words: MPU; vulcanization system; vulcanization characteristics; tensile property; crosslinking density; blooming