

MF-1 室温固化双组分 PU 密封胶的研制

郝解玲 孟海平 薛淑娥 邹 鹏

(山西省化工研究所 太原 030021)

摘要 讨论了 MF-1 室温固化双组分聚氨酯(PU)密封胶的合成方法及反应影响因素,选择确定了最佳配方, MF-1 PU 密封胶的物理性能、工艺操作性能和机械性能均达到并超过了进口同类产品的水平。

1 前言

山西省化工研究所受中国航空工业第二集团公司的委托,研制生产室温固化聚氨酯密封胶,以替代进口产品。进口产品(UR3150)性能指标如下:

物理性能

甲、乙组分最小混合比例	100/26
甲组分颜色	无色
乙组分颜色	琥珀色
甲组分粘度/mPa·s	7 000
乙组分粘度/mPa·s	350
甲、乙组分混合后粘度/mPa·s	5 000

工艺性能

凝胶时间(25℃, 125 g 混合物)/min	≥15
完全固化时间(25℃)/d	5

机械性能(25℃×5 d)

邵 A 硬度	90~95
拉伸强度/MPa	≥22
扯断伸长率/%	≥200
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	≥50
产品密度/(g·cm ⁻³)	1.10~1.15

2 实验部分

2.1 原料

聚四亚甲基醚二醇(PTMG) 相对分子质量 1 000 日本堡土谷公司

甲苯二异氰酸酯(TDI) 纯度>99.5% 日本三井东压公司

扩链剂 自配

蓖麻油(CTO) 一级品 国产

2.2 合成方法

①甲组分的合成

将一定量的 PTMG、CTO 在三口瓶中于 110~120℃, 余压 0.67 kPa 下真空脱水直至水分小于 0.05%, 冷却至室温后加入到称量好的 TDI 中, 于 80℃ 反应 2 h, 分析 NCO 含量待用。

②乙组分的配制

将低聚物多元醇和扩链剂按一定比例于室温下

搅拌混合均匀待用。

③密封胶试片制备

将甲、乙两组分(均为 25℃)按一定比例称好, 充分搅拌 1~2 min, 真空脱泡 3~5 min, 倾入处理好的 25℃ 模具中, 凝胶后经硫化机冷压, 试片脱模后入 25℃ 烘箱中硫化, 待测试。

2.3 性能测试

试片的性能指标按如下标准进行测试:

硬度	GB 531-92
拉伸强度	GB 528-98
扯断伸长率	GB 528-98
扯断永久变形	GB 528-82
冲击回弹	GB 1681-88
撕裂强度	GB 529-96
密度	GB 533-91

3 实验结果与讨论

3.1 甲组分的官能度对物料粘度、工艺性能、机械性能的影响

甲组分 NCO 质量分数为(9.5±0.1)%, 乙组分配方不变, 选择官能度为 2.05, 2.1, 2.2, 2.3 进行了条件考察, 结果见表 1。官能度增加甲组分粘度增加, 甲组分和乙组分混合后粘度呈增长趋势, 给操作带来不便, 密封胶容易产生气泡影响密封效果。从机械性能上看, 室温硫化 4 d 不同官能度密封胶机械性能均能达到所要求的性能指标。官能度为 2.2 和 2.3 密封胶的拉伸强度、定伸强度明显高于官能度为 2.1 和 2.05, 但最终性能(热硫化 110℃×6 h 后测试结果)差别并不大。综合考虑, 选择官能度为 2.1 比较合适。

3.2 NCO 含量对工艺性能和机械性能的影响

鉴于该密封胶要求硬度为 90~95 邵 A, 我们选择 NCO 质量分数为 8.97%, 9.45%, 10.09% 进行考察, 结果见表 2。从机械性能数据看, NCO 质量分数 10.09% 硬度偏高。就加工工艺而言, NCO 含量高低对凝胶速度有影响。根据项目要求的性能选择 NCO 质量分数为(9.5±0.1)%。

表1 甲组分官能度对粘度、工艺性能、机械性能的影响^{*}

甲组分官能度	甲组分NCO质量分数/%	粘度(25℃)/mPa·s					25℃下硫化4d					热硫化性能(110℃×6h)						
		甲组分	乙组分	混合后	回弹/%	硬度邵A	伸长率/%	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	回弹/%	硬度邵A	伸长率/%	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
2.05	9.55	3300	600	3950	35	92	590	29.7	15.6	35	114.4	32	92	400	51.6	23.6	18	121.7
2.1	9.45	4500	600	4250	31	92	540	27.3	16.2	35	109.3	30	92	350	47.8	26.0	18	107.5
2.2	9.4	5800	600	5350	29	92	460	44.1	24.0	25	108.8	28	94	350	44.4	29.3	15	113.0
2.3	9.55	6200	600	5450	28	94	380	40.7	28.1	20	96.0	27	94	320	42.0	40.2	15	102.3

* 用同一批乙组分。

表2 NCO含量对工艺性能和机械性能的影响^{*}

甲组分NCO质量分数/%	甲乙两组分混合后工艺性能 (甲、乙两组分均为25℃)	25℃下硫化4d							热硫化性能(110℃×6h)						
		回弹/%	硬度邵A	伸长率/%	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	回弹/%	硬度邵A	伸长率/%	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
8.97	工艺顺利,凝胶时间40min	32	92	510	36.7	17.3	25	111.3	31	92	410	52.4	24.2	15	116.9
9.5	工艺顺利,凝胶时间30min	34	94	550	31.4	15.9	30	114.3	32	92	350	47.8	26.0	18	107.5
10.09	混合后增稠快,凝胶时间25min	32	96	540	30.9	17.0	35	114.3	32	96	410	51.5	25.6	20	122.9

* 甲组分官能度为2.1,乙组分配方不变。

3.3 甲乙两组分混合温度对性能的影响

考虑到南北方气温、冬夏气温的差异。我们用同一批甲、乙组分做了一组试验,考察了不同混合温度对性能的影响,结果见表3。混合温度对凝胶时

间及机械性能有影响。温度高则凝胶快,机械性能增长也快。15℃下混合,物料粘稠操作不便,且凝胶太慢。为避免凝胶过快和过慢,选择25~35℃混合为宜。

表3 甲乙两组分混合温度对性能的影响^{*}

序号	混合温度	甲乙两组分混合后工艺性能	硫化4d							硫化5d						
			回弹/%	硬度邵A	伸长率/%	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	回弹/%	硬度邵A	伸长率/%	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
1 [#]	15×15	混合后物料粘稠,凝胶时间65min	31	92	560	20.9	13.0	35	99.8	31	92	540	26.4	14.9	30	107.8
2 [#]	25×25	工艺顺利,凝胶时间30min	32	93	560	26.2	14.1	35	107.2	32	94	500	35.2	17.05	30	116.3
3 [#]	35×35	工艺顺利,凝胶时间22min	31	94	550	35.5	17.7	30	110.0	33	94	530	41.6	20.6	20	116.5

* 用同一批甲组分(官能度2.1, NCO质量分数9.35%)。

1[#]试片在15℃下硫化,2[#]试片在25℃下硫化,3[#]试片在35℃下硫化。

3.4 扩链剂当量系数对机械性能的影响

用同一批甲组分,考察了扩链剂当量系数对性能的影响,结果见表4。当量系数为0.8,0.85,0.92,1.0,5d后密封胶机械性能均能满足要求。显

而易见,乙组分当量系数选择范围较宽。即甲乙组分质量比为100:36.1~45.3均可。综合考虑,还是以0.92为宜。

表4 扩链剂当量系数对机械性能的影响*

当量系数	硫化时间(25℃)/d	回弹/%	硬度邵A	伸长率/%	拉伸强度/MPa	300%定伸强度/MPa	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	工艺性能	m(甲): m(乙)
0.75	1	25	80	120	4.4		5	17.6	工艺顺利 凝胶时 间46min	100:34.0
	2	28	86	280	6.4		20	40.2		
	3	28	88	450	8.5	8.16	40	60.71		
	4	32	90	610	14.1	10.6	45	82.9		
	5	31	92	600	18.4	11.8	40	94.8		
	6	33	92	540	21.0	12.9	30	95.0		
0.8	1	27	84	180	5.3		10	23.6	工艺顺利 凝胶时 间42min	100:36.1
	2	29	88	390	7.09		20	45.6		
	3	30	90	540	10.78	9.21	50	72.71		
	4	33	92	550	23.8	13.2	35	105.6		
	5	32	93	550	28.5	14	30	109.4		
	6	33	94	510	30.97	15.58	25	110.7		
0.85	1	29	84	260	6.1		15	33.3	工艺顺利 凝胶时 间40min	100:38.4
	2	30	90	480	8.97	8.42	45	65.3		
	3	32	92	590	16.17	11.37	50	89.76		
	4	35	92	590	27.9	14.4	30	103.2		
	5	35	94	550	34.5	16.2	25	116.2		
	6	34	94	500	40.4	18.6	22	119.2		
0.92	1	29	86	160	6.57		10	39.5	工艺顺利 凝胶时 间30min	100:41.6
	2	32	92	300	11	11	15	80		
	3	33	93	510	21.46	13.92	35	107.7		
	4	34	94	550	31.36	15.88	30	114.3		
	5	34	94	540	35.2	17.6	25	113.9		
	6	35	94	540	41	19	25	117		
1.0	1	29	88	330	7.45	7.35	25	44.9	工艺顺利 凝胶时 间30min	100:45.3
	2	32	92	540	14.4	11.6	45	86.9		
	3	32	92	570	22.0	13.72	40	104.2		
	4	33	92	530	23.0	14.0	40	104.5		
	5	33	93	540	25.3	14.6	40	106.6		
	6	34	92	550	26.9	15.1	35	111.7		
1.05	1	30	90	360	8.9	8.7	30	57.8	工艺顺利 凝胶时 间35min	100:47.6
	2	31	92	550	13.42	10.78	50	80.30		
	3	32	92	600	17.35	12.05	40	91.72		
	4	31	92	540	16.7	11.9	45	88.9		
	5	32	92	530	17.93	12.15	40	92.1		
	6	30	92	550	18.7	12.6	40	94.9		
1.1	1	29	88	300	8.3	8.3	25	50.5	工艺顺利 凝胶时 间40min	100:49.7
	2	30	90	430	10.68	9.55	40	65.2		
	3	30	90	480	11.86	10.19	40	73.07		
	4	30	90	360	9.56	8.93	30	71.5		
	5	30	90	410	11.37	10.39	25	72.2		
	6	30	90	360	12.2	10.7	25	73.7		

* 甲组分官能度2.1;NCO质量分数9.5%。

3.5 室温硫化时间对机械性能的影响

25℃下硫化时间对密封胶机械性能的影响见

表5。该胶第4d的机械性能达到并超过了要求的性能指标。12d基本达到了该胶的最终机械性能。

表5 室温(25℃)硫化时间对机械性能影响*

硫化时间/d	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	热硫化性能 110℃/6h
回弹/%	26	29	30	30	31	32	32	32	32	32	32	32	30
硬度邵A	88	90	93	94	94	94	94	94	95	95	95	95	95
伸长率/%	280	550	560	580	530	530	530	490	570	490	550	460	390
拉伸强度/MPa	6.76	12.8	19.8	28.4	34.0	36.9	39.2	39.3	42.1	43.5	45.3	46.8	49.1
300%定伸强度/MPa		10.8	13.6	17.0	18.2	18.5	18.8	19.3	20.4	20.4	23.7	23.5	26.9
扯断永久变形/%	15	45	18	35	37	30	30	25	20	20	20	20	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41.0	77.5	101.7	109.9	115.9	116.8	118.1	120.0	120.8	121.5	122.7	123.2	118

* 甲组分官能度为2.1, NCO质量分数9.47%; 乙组分当量系数为0.92。

3.6 稳定试验

经以上条件考察, 确定了基本配方: 甲组分官能度2.1, NCO质量分数为(9.5±1)%, 乙组分当量

系数为0.92。按此配方及规定的工艺条件共做了3批稳定试验, 试验结果见表6。

进口样品在25℃条件下, 5d可达到所要求的

表6 稳定试验时的机械性能*

甲组分 NCO 质量分数/%	乙组分当 量系数	25℃硫化时间/d						
		1	2	3	4	5	6	
9.47	0.92	回弹/%	26	29	30	30	31	32
		硬度邵A	88	90	93	94	94	94
		伸长率/%	280	550	560	580	530	530
		拉伸强度/MPa	6.76	12.8	19.8	28.4	34.0	36.9
		300%定伸强度/MPa		10.8	13.6	17.0	18.2	18.5
		扯断永久变形/%	15	45	18	35	37	30
		撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41.0	77.5	101.7	109.9	115.9	116.8
9.45	0.92	回弹/%	26	29	30	31	31	32
		硬度邵A	86	90	92	93	92	92
		伸长率/%	200	450	560	540	480	450
		拉伸强度/MPa	6.6	13.2	21.6	27.3	33.8	40.4
		300%定伸强度/MPa		11.8	13.9	16.2	20.4	21.6
		扯断永久变形/%	15	25	40	35	25	23
		撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41.2	79.0	105.5	109.3	110.8	118.9
9.5	0.92	回弹/%	29	32	33	34	34	35
		硬度邵A	86	92	93	94	94	94
		伸长率/%	160	300	510	550	540	540
		拉伸强度/MPa	6.57	11	21.46	31.36	35.2	41
		300%定伸强度/MPa		11	13.92	15.88	17.6	19
		扯断永久变形/%	10	15	35	30	25	25
		撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39.5	80	107.7	114.3	113.9	117

* 甲组分官能度为2.1; 3批试验的工艺性能均为工艺顺利, 凝胶时间30 min。

机械性能。表6表明, MF-1密封胶3批试验均为4d就达到并超过所要求的机械性能, 并且3批试验的工艺性能、机械性能都比较稳定。证明MF-1密封胶配方及工艺是成熟的。

4 MF-1与进口样品的性能比较

MF-1与进口样品的物理性能、工艺性能、机械性能的对比数据见表7。两组分混合比例MF-1优

于进口样品。因为甲、乙两组分质量比越接近, 混合越易均匀。从粘度数据看, MF-1甲组分小于进口样品, 乙组分大于进口样品, 但是混合后MF-1粘度小于进口样品, 这样不仅混合容易, 而且流动性好。从工艺性能比较数据看, MF-1凝胶时间较进口样品稍长, 给操作带来很大的便利。从机械性能比较

(下转第207页)