



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107603202 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201710918145.3 *C08G 18/69*(2006.01)
(22)申请日 2017.09.30 *C08G 18/66*(2006.01)
(71)申请人 南京晟强橡塑有限公司 *C08G 18/48*(2006.01)
地址 211100 江苏省南京市江宁区禄口街 *C08G 18/32*(2006.01)
道成功社区甫头工业区 *C08G 77/445*(2006.01)
(72)发明人 罗本喆 高昌峰
(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32256
代理人 任立
(51) Int. Cl.
C08L 75/14(2006.01)
C08L 83/10(2006.01)
C08L 13/02(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 5/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件

(57)摘要

本发明公开了一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,该缓冲件由A、B两组份组成,按质量比计A:B=1.5:1,其中:A组分包括以下组分:聚氧化丙烯醚二醇,N-羟乙基乙二胺,端羟基聚丁二烯-丙烯腈,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,甲苯,3,3-二氯4,4'-二氨基二苯甲烷,甲苯磺酸,碳黑;B组分包括以下组分:有机硅改性不饱和聚酯树脂,羧基丁苯胶乳,消泡剂,流平剂,胶联剂,催化剂,防老剂4040NA,促进剂DM,辅料;该缓冲件性能好,表现很好的拉伸强度、撕裂强度和压缩强度,使用寿命长,很好的保护了橡皮囊成形设备。

1. 一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,其特征在于:该缓冲件由A、B两组份组成,按质量比计A:B=1.5:1,其中:

所述A组分按质量份数计包括以下组分:

聚氧化丙烯醚二醇:10-15份,N-羟乙基乙二胺:5-7份,端羟基聚丁二烯-丙烯腈:20-25份,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯:14-17份,甲苯:12-15份;3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷:11.8-13份,甲苯磺酸:0.5-1份,碳黑:1-3份;

所述B组分按质量份数计包括以下组分:

有机硅改性不饱和聚酯树脂:5-10份,羧基丁苯胶乳:15-18份,消泡剂:2-5份,流平剂:2-4份,胶联剂:3-5份,催化剂:1-3份,防老剂4040NA:2-4份,促进剂DM:0.5-1份,辅料:0.1-0.3份;

所述的辅料为复合稀土,所述复合稀土按重量百分比包含以下成分:Y:13-15%,Sc:16-18%,Gd:9-11%,Sm:18-20%,Pr:9-11%,余量为La,以上各组分之和为100%。

2. 根据权利要求1所述的橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,其特征在于:所述的消泡剂为聚硅氧烷类消泡剂,所述的流平剂为醋丁纤维素或聚丙烯醋酯中的一种,所述的交联剂为钛酸四正丁酯;所述的催化剂为辛酸亚锡或二丁基二月桂酸锡中的一种。

3. 根据权利要求1所述的橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,其特征在于:所述的羧基丁苯胶乳的制备方法具体步骤如下:

将苯乙烯、丁二烯、水以及部分过氧化苯甲酰加入到反应釜中,抽真空充氮气置换后,启动搅拌同时开启加热,搅拌速度为300-400r/min,当反应釜升温至75-80℃,加入剩余部分的过氧化苯甲酰,反应30-50min后,加入甲基丙烯酸甲酯和过硫酸铵的水溶液,保温2-3h后降温至室温,调节黏度 $\leq 300\text{mPa}\cdot\text{s}$,pH值:7-9,即得到羧基丁苯胶乳;

其中,所述加入的过氧化苯甲酰分两次加入,第一次加入总量的1/3,第二次加入总量的2/3。

4. 根据权利要求1所述的橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,其特征在于:所述的有机硅改性不饱和聚酯树脂的制备方法如下:

a. 取无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷注入预置有搅拌及冷凝器设备的三口瓶中;

将水浴温度设置为50℃,在搅拌下向三口瓶中缓慢滴入去离子水,1-1.5h滴加完毕,之后升温至110℃继续反应1h,最后减压除去无水乙醇、残留水分和低分子量物质,即可得到淡黄色透明的有机硅预聚体;

其中所述的加入无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷的质量比为10:7:2:1.5;

b. 将1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐投入三口烧瓶中,然后置于数显集热磁力搅拌器上,加装冷凝回流装置,加热到160-165℃回流反应40-50min,然后升温至200℃,当体系酸值达到15mgKOH/g时降温至90℃,加入一定量有机硅预聚体与异辛酸锌,再次升温至120℃反应1h,使有机硅预聚体与不饱和聚酯进行缩合反应,反应结束后抽真空除去体系内的水及其它小分子副产物,最后向体系中加入含有对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的混合稀释剂,充分混合之后即可得到有机硅改性不饱和聚酯树脂;

其中所述的1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐的质量比为

10:5:8:6:3,所述的对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的质量比为15:1:100。

5. 根据权利要求1所述的橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,其特征在于:该缓冲件的制备工艺具体包括以下步骤:

(1) 将聚氧化丙烯醚二醇加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中在100℃下真空脱水10-15min,加入甲苯,降温至35℃以下,将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯加入到三口烧瓶中,在90-92℃下反应1-2h,降温至40℃,加入甲苯磺酸,再加入3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷、碳黑、N-羟乙基乙二胺及端羟基聚丁二烯-丙烯腈,升温至75-80℃反应2-5h,出料冷却得到预聚体;

(2) 将步骤(1)中制备得到的物料、有机硅改性不饱和聚酯树脂、羧基丁苯胶乳送入搅拌机,搅拌20min,搅拌速度为135-140 r/min,然后加入消泡剂、胶联剂及流平剂,搅拌15-20min,搅拌速度为90-100 r/min,等充分混合均匀后将防老剂4040NA、促进剂DM及催化剂加入搅拌机中,在高剪切力作用下高速搅拌15min,搅拌速度为300-320 r/min,最后添加辅料,充分搅拌均匀,过滤出料待用;

(3) 将步骤(2)中得到的物料投入硫化锅中,硫化30-35min,升温至100℃,保温20-30min,出料浇入模具中,在110-120℃保持3-5h,随后降温,出模得到成品。

6. 根据权利要求5所述的橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,其特征在于:所述预聚体中异氰酸基含量控制在3.70-4.10%。

一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,涉及一种缓冲件,具体涉及一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件。

背景技术

[0002] 橡皮囊液压成形是利用橡皮囊作为弹性凹模或凸模,用油作为传压(现代设备的压力可达140MPa以上)介质,使金属材料按刚性凸模(或凹模)成形的一种方法,属于软模成形方法之一,是现代航空产品钣金件和汽车覆盖件生产的主要设备,用该设备成形的零件比传统的手工法成形的零件其表面质量、疲劳强度和使用寿命明显提高,可有效提高零件加工效率,节约制造成本可达60%以上;对满足先进航空产品和汽车产品的更严格的要求(钣金件的表面和内部损伤、残余应力、抗疲劳及抗应力腐蚀等性能)有重要作用。

[0003] 橡皮囊液压成形设备在零件成形过程中需承受高达140MPa以上的压力,聚氨酯橡胶由于具有流体那样各向流动的性质,又具有像刚体那种不会流散和足够强度的性质,即使在1000MPa的压力下工作,它也能表现很好的拉伸强度、撕裂强度和压缩强度,因此,橡皮囊液压成形设备的关键部件均采用聚氨酯橡胶,其保护容框既有的安全、缓和高压的冲击、传递成形的压力以及保护零件表面不受损伤等功能;特别是在成形凸弯边零件时,选择适当硬度和一定厚度的聚氨酯橡胶为护板(缓冲件),可获得良好的消皱和贴模效果。

[0004] 这种聚氨酯橡胶缓冲件都是随设备的备件进口至我国的,更换时需从进口设备的生产厂家购置,存在周期长、价格贵等问题;近年来随着我国聚氨酯橡胶的发展,国内满足这种特殊要求的聚氨酯橡胶缓冲件已研发成功,其综合性能已超过进口件水平,完全国产化。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,针对以上现有技术存在的缺点,提出一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,该缓冲件性能好,表现很好的拉伸强度、撕裂强度和压缩强度,使用寿命长,很好的保护了橡皮囊成形设备。

[0006] 本发明解决以上技术问题的技术方案是:

一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,该缓冲件由A、B两组份组成,按质量比计A:B=1.5:1,其中:

A组分按质量份数计包括以下组分:

聚氧化丙烯醚二醇:10-15份,N-羟乙基乙二胺:5-7份,端羟基聚丁二烯-丙烯腈:20-25份,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯:14-17份,甲苯:12-15份;3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷:11.8-13份,甲苯磺酸:0.5-1份,碳黑:1-3份;

B组分按质量份数计包括以下组分:

有机硅改性不饱和聚酯树脂:5-10份,羧基丁苯胶乳:15-18份,消泡剂:2-5份,流平剂:2-4份,胶联剂:3-5份,催化剂:1-3份,防老剂4040NA:2-4份,促进剂DM:0.5-1份,辅料:0.1-

0.3份；

辅料为复合稀土，复合稀土按重量百分比包含以下成分：Y:13-15%,Sc:16-18%,Gd:9-11%,Sm:18-20%,Pr:9-11%，余量为La，以上各组分之和为100%。

[0007] 本发明进一步限定的技术方案为：

前述橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件中，消泡剂为聚硅氧烷类消泡剂，流平剂为醋丁纤维素或聚丙烯醋酯中的一种，交联剂为钛酸四正丁酯，催化剂为辛酸亚锡或二丁基二月桂酸锡中的一种。

[0008] 前述橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件中，羧基丁苯胶乳的制备方法具体步骤如下：

将苯乙烯、丁二烯、水以及部分过氧化苯甲酰加入到反应釜中，抽真空充氮气置换后，启动搅拌同时开启加热，搅拌速度为300-400r/min，当反应釜升温至75-80℃，加入剩余部分的过氧化苯甲酰，反应30-50min后，加入甲基丙烯酸甲酯和过硫酸铵的水溶液，保温2-3h后降温至室温，调节黏度 $\leq 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，pH值：7-9，即得到羧基丁苯胶乳；

其中，加入的过氧化苯甲酰分两次加入，第一次加入总量的1/3，第二次加入总量的2/3。

[0009] 前述橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件中，有机硅改性不饱和聚酯树脂的制备方法如下：

a.取无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷注入预置有搅拌及冷凝器设备的三口瓶中。将水浴温度设置为50℃，在搅拌下向三口瓶中缓慢滴入去离子水，1-1.5h滴加完毕，之后升温至110℃继续反应1h，最后减压除去无水乙醇、残留水分和低分子量物质，即可得到淡黄色透明的有机硅预聚体；

其中加入无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷的质量比为10:7:2:1.5；

b.将1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐投入三口烧瓶中，然后置于数显集热磁力搅拌器上，加装冷凝回流装置，加热到160-165℃回流反应40-50min，然后升温至200℃，当体系酸值达到15mgKOH/g时降温至90℃，加入一定量有机硅预聚体与异辛酸锌，再次升温至120℃反应1h，使有机硅预聚体与不饱和聚酯进行缩合反应，反应结束后抽真空除去体系内的水及其它小分子副产物，最后向体系中加入含有对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的混合稀释剂，充分混合之后即可得到有机硅改性不饱和聚酯树脂；

其的1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐的质量比为10:5:8:6:3，对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的质量比为15:1:100。

[0010] 前述橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件中，该缓冲件的制备工艺具体包括以下步骤：

(1)将聚氧化丙烯醚二醇加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中在100℃下真空脱水10-15min，加入甲苯，降温至35℃以下，将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯加入到三口烧瓶中，在90-92℃下反应1-2h，降温至40℃，加入甲苯磺酸，再加入3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷、碳黑、N-羟乙基乙二胺及端羟基聚丁二烯-丙烯腈，升温至75-80℃反应2-5h，出料冷却得到预聚体；

(2)将步骤(1)中制备得到的物料、有机硅改性不饱和聚酯树脂、羧基丁苯胶乳送入搅

拌机,搅拌20min,搅拌速度为135-140 r/min,然后加入消泡剂、胶联剂及流平剂,搅拌15-20min,搅拌速度为90-100 r/min,等充分混合均匀后将防老剂4040NA、促进剂DM及催化剂加入搅拌机中,在高剪切力作用下高速搅拌15min,搅拌速度为300-320 r/min,最后添加辅料,充分搅拌均匀,过滤出料待用;

(3) 将步骤(2)中得到的物料投入硫化锅中,硫化30-35min,升温至100℃,保温20-30min,出料浇入模具中,在110-120℃保持3-5h,随后降温,出模得到成品。

[0011] 前述橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件中,预聚体中异氰酸基含量控制在3.70-4.10%。

[0012] 本发明的有益效果是:

本发明中使有机硅树脂的分子结构成功的引入到不饱和聚酯树脂的分子链上,使不饱和聚酯树脂经有机硅改性之后其起始分解温度从295℃上升到340℃,耐热性能得到了显著提高。

[0013] 本发明在制备羧基丁苯胶乳过程中加入了过硫酸铵能够提高产品的机械稳定性和化学稳定性,并且具有良好的保水性和优良的粘结力。

[0014] 甲组份中加入碳黑补强可以使得橡胶层的强度提高10倍以上。

[0015] 在无催化剂下-OH与-NCO的反应速度低,本申请中加入了酸性催化剂甲苯磺酸,但是酸性催化剂过多,易引起聚氨酯中酯基解离,影响产品性能,但添加的量少了,则起不到控制反应方向的作用,综合方面因素,本申请严格控制酸催化剂的含量,将其控制在0.5-1份,可以有效发挥其最大的作用,提高最终产品的性能。

[0016] 本发明中加入二甲苯的目的是利用它和水共沸的原理,易于脱水;本发明为一种复合物,能够扬长避短,各组分之间相互配合,避免对方的弊端,使其变得更完善,性能更好。

[0017] 使用3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷时,过量时缩二脲和脲基甲酸交联难以形成,而多余的3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷起增塑作用,会削弱聚合物氢键,使一级交联和二级交联达不到平行,则弹性体的物理性能也下降,因此严格控制其量较妥,利于反应的有效运行。

[0018] 本发明的复合稀土,由于以上稀土元素的金属原子半径大且稀土具有较高的活性,很容易填补物料间的空隙,同时,稀土元素易和氧、硫等元素化合生成熔点高的化合物,复合稀土的加入在一定程度上提高了制备橡胶的分散性和相容性,使产品混合均匀也提高了橡胶的阻燃性。

[0019] 本发明在制备苯丙胶乳的过程中,使用了离子型和非离子型乳化剂,两种乳化剂复合使用,使得乳胶粒间产生很大的静电排斥力,同时又在乳胶粒表面形成很厚的水化层,因而聚合物乳液具有优异的稳定性,同时在制备苯丙胶乳的过程中也采用预乳化半连续种子乳液聚合工艺,可以保证乳液聚合过程更稳定,共聚组成更均一,同时有效控制乳液中的乳胶粒粒径及分布。

[0020] 本发明的橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件具有的物理性能如下:

硬度(邵尔A/度): 90 ± 5

拉伸强度(MPa) ≥ 45

拉断伸长率(%) ≥ 450

撕裂强度(kN/m): ≥ 85
压缩永久变形(70℃×22h/%) ≤ 35
耐油性能(耐蓖麻油70℃×24h) $\Delta W/\%: 0 \sim 0.1$
回弹: 30%
比重: 1.25。

具体实施方式

[0021] 实施例1

本实施例提供一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,该缓冲件由A、B两组份组成,按质量比计A:B=1.5:1,其中:

A组分按质量份数计包括以下组分:

聚氧化丙烯醚二醇:10份,N-羟乙基乙二胺:5份,端羟基聚丁二烯-丙烯腈:20份,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯:14份,甲苯:12份;3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷:11.8份,甲苯磺酸:0.5份,碳黑:1份;

B组分按质量份数计包括以下组分:

有机硅改性不饱和聚酯树脂:5份,羧基丁苯胶乳:15份,聚硅氧烷类消泡剂:2份,流平剂:2份,胶联剂钛酸四正丁酯:3份,催化剂:1份,防老剂4040NA:2份,促进剂DM:0.5份,辅料:0.1份;

辅料为复合稀土,复合稀土按重量百分比包含以下成分:Y:13%,Sc:16%,Gd:9%,Sm:18%,Pr:9%,余量为La,以上各组分之和为100%。

[0022] 在本实施例中流平剂为醋丁纤维素,催化剂为辛酸亚锡。

[0023] 羧基丁苯胶乳的制备方法具体步骤如下:

将苯乙烯、丁二烯、水以及部分过氧化苯甲酰加入到反应釜中,抽真空充氮气置换后,启动搅拌同时开启加热,搅拌速度为300r/min,当反应釜升温至75℃,加入剩余部分的过氧化苯甲酰,反应30min后,加入甲基丙烯酸甲酯和过硫酸铵的水溶液,保温2h后降温至室温,调节黏度 $\leq 300\text{mPa}\cdot\text{s}$,pH值:7,即得到羧基丁苯胶乳;

其中,加入的过氧化苯甲酰分两次加入,第一次加入总量的1/3,第二次加入总量的2/3。

[0024] 有机硅改性不饱和聚酯树脂的制备方法如下:

a.取无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷注入预置有搅拌及冷凝器设备的三口瓶中。将水浴温度设置为50℃,在搅拌下向三口瓶中缓慢滴入去离子水,1h滴加完毕,之后升温至110℃继续反应1h,最后减压除去无水乙醇、残留水分和低分子量物质,即可得到淡黄色透明的有机硅预聚体;

其中加入无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷的质量比为10:7:2:1.5;

b.将1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐投入三口烧瓶中,然后置于数显集热磁力搅拌器上,加装冷凝回流装置,加热到160℃回流反应40min,然后升温至200℃,当体系酸值达到15mgKOH/g时降温至90℃,加入一定量有机硅预聚体与异辛酸锌,再次升温至120℃反应1h,使有机硅预聚体与不饱和聚酯进行缩合反应,反应结束后抽真空

除去体系内的水及其它小分子副产物,最后向体系中加入含有对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的混合稀释剂,充分混合之后即可得到有机硅改性不饱和聚酯树脂;

其中1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐的质量比为10:5:8:6:3,对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的质量比为15:1:100。

[0025] 上述缓冲件的制备工艺具体包括以下步骤:

(1)将聚氧化丙烯醚二醇加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中在100℃下真空脱水10min,加入甲苯,降温至35℃以下,将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯加入到三口烧瓶中,在90℃下反应1h,降温至40℃,加入甲苯磺酸,再加入3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷、碳黑、N-羟乙基乙二胺及端羟基聚丁二烯-丙烯腈,升温至75℃反应2h,出料冷却得到预聚体;

预聚体中中异氰酸基含量控制在3.70%;

(2)将步骤(1)中制备得到的物料、有机硅改性不饱和聚酯树脂、羧基丁苯胶乳送入搅拌机,搅拌20min,搅拌速度为135 r/min,然后加入消泡剂、胶联剂及流平剂,搅拌15min,搅拌速度为90 r/min,等充分混合均匀后将防老剂4040NA、促进剂DM及催化剂加入搅拌机中,在高剪切力作用下高速搅拌15min,搅拌速度为300r/min,最后添加辅料,充分搅拌均匀,过滤出料待用;

(3)将步骤(2)中得到的物料投入硫化锅中,硫化30min,升温至100℃,保温20min,出料浇入模具中,在110℃保持3h,随后降温,出模得到成品。

[0026] 实施例2

本实施例提供一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,该缓冲件由A、B两组份组成,按质量比计A:B=1.5:1,其中:

A组分按质量份数计包括以下组分:

聚氧化丙烯醚二醇:15份,N-羟乙基乙二胺:7份,端羟基聚丁二烯-丙烯腈:25份,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯:17份,甲苯:15份;3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷:13份,甲苯磺酸:1份,碳黑:3份;

B组分按质量份数计包括以下组分:

有机硅改性不饱和聚酯树脂:10份,羧基丁苯胶乳:18份,聚硅氧烷类消泡剂:5份,流平剂:4份,胶联剂钛酸四正丁酯:5份,催化剂:3份,防老剂4040NA:4份,促进剂DM:1份,辅料:0.3份;

辅料为复合稀土,复合稀土按重量百分比包含以下成分: Y:15%,Sc:18%,Gd:11%,Sm:20%,Pr:11%,余量为La,以上各组分之和为100%。

[0027] 在本实施例中流平剂为聚丙烯醋酯,催化剂为二丁基二月桂酸锡。

[0028] 羧基丁苯胶乳的制备方法具体步骤如下:

将苯乙烯、丁二烯、水以及部分过氧化苯甲酰加入到反应釜中,抽真空充氮气置换后,启动搅拌同时开启加热,搅拌速度为400r/min,当反应釜升温至80℃,加入剩余部分的过氧化苯甲酰,反应50min后,加入甲基丙烯酸甲酯和过硫酸铵的水溶液,保温3h后降温至室温,调节黏度 $\leq 300\text{mPa}\cdot\text{s}$,pH值:9,即得到羧基丁苯胶乳;

其中,加入的过氧化苯甲酰分两次加入,第一次加入总量的1/3,第二次加入总量的2/3。

[0029] 有机硅改性不饱和聚酯树脂的制备方法如下:

a. 取无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷注入预置有搅拌及冷凝器设备的三口瓶中。将水浴温度设置为50℃,在搅拌下向三口瓶中缓慢滴入去离子水,1.5h滴加完毕,之后升温至110℃继续反应1h,最后减压除去无水乙醇、残留水分和低分子量物质,即可得到淡黄色透明的有机硅预聚体;

其中加入无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷的质量比为10:7:2:1.5;

b. 将1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐投入三口烧瓶中,然后置于数显集热磁力搅拌器上,加装冷凝回流装置,加热到165℃回流反应50min,然后升温至200℃,当体系酸值达到15mgKOH/g时降温至90℃,加入一定量有机硅预聚体与异辛酸锌,再次升温至120℃反应1h,使有机硅预聚体与不饱和聚酯进行缩合反应,反应结束后抽真空除去体系内的水及其它小分子副产物,最后向体系中加入含有对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的混合稀释剂,充分混合之后即可得到有机硅改性不饱和聚酯树脂;

其中1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐的质量比为10:5:8:6:3,对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的质量比为15:1:100。

[0030] 上述缓冲件的制备工艺具体包括以下步骤:

(1) 将聚氧化丙烯醚二醇加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中在100℃下真空脱水15min,加入甲苯,降温至35℃以下,将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯加入到三口烧瓶中,在92℃下反应2h,降温至40℃,加入甲苯磺酸,再加入3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷、碳黑、N-羟乙基乙二胺及端羟基聚丁二烯-丙烯腈,升温至80℃反应5h,出料冷却得到预聚体;

预聚体中中异氰酸基含量控制在4.10%;

(2) 将步骤(1)中制备得到的物料、有机硅改性不饱和聚酯树脂、羧基丁苯胶乳送入搅拌机,搅拌20min,搅拌速度为140 r/min,然后加入消泡剂、胶联剂及流平剂,搅拌20min,搅拌速度为100 r/min,等充分混合均匀后将防老剂4040NA、促进剂DM及催化剂加入搅拌机中,在高剪切力作用下高速搅拌15min,搅拌速度为320 r/min,最后添加辅料,充分搅拌均匀,过滤出料待用;

(3) 将步骤(2)中得到的物料投入硫化锅中,硫化35min,升温至100℃,保温30min,出料浇入模具中,在120℃保持5h,随后降温,出模得到成品。

[0031] 实施例3

本实施例提供一种橡皮囊成形设备用聚氨酯橡胶缓冲件,该缓冲件由A、B两组份组成,按质量比计A:B=1.5:1,其中:

A组分按质量份数计包括以下组分:

聚氧化丙烯醚二醇:13份,N-羟乙基乙二胺:6份,端羟基聚丁二烯-丙烯腈:23份,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯:15份,甲苯:13份;3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷:12份,甲苯磺酸:0.8份,碳黑:2份;

B组分按质量份数计包括以下组分:

有机硅改性不饱和聚酯树脂:8份,羧基丁苯胶乳:17份,聚硅氧烷类消泡剂:4份,流平剂:3份,胶联剂钛酸四正丁酯:4份,催化剂:2份,防老剂4040NA:3份,促进剂DM:0.8份,辅

料:0.2份;

辅料为复合稀土,复合稀土按重量百分比包含以下成分:Y:14%,Sc:17%,Gd:10%,Sm:19%,Pr:10%,余量为La,以上各组分之和为100%。

[0032] 在本实施例中流平剂为聚丙烯酯,催化剂为辛酸亚锡。

[0033] 羧基丁苯胶乳的制备方法具体步骤如下:

将苯乙烯、丁二烯、水以及部分过氧化苯甲酰加入到反应釜中,抽真空充氮气置换后,启动搅拌同时开启加热,搅拌速度为350r/min,当反应釜升温至78℃,加入剩余部分的过氧化苯甲酰,反应40min后,加入甲基丙烯酸甲酯和过硫酸铵的水溶液,保温2h后降温至室温,调节黏度 $\leq 300\text{mPa}\cdot\text{s}$,pH值:8,即得到羧基丁苯胶乳;

其中,加入的过氧化苯甲酰分两次加入,第一次加入总量的1/3,第二次加入总量的2/3。

[0034] 有机硅改性不饱和聚酯树脂的制备方法如下:

a.取无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷注入预置有搅拌及冷凝器设备的三口瓶中。将水浴温度设置为50℃,在搅拌下向三口瓶中缓慢滴入去离子水,1.2h滴加完毕,之后升温至110℃继续反应1h,最后减压除去无水乙醇、残留水分和低分子量物质,即可得到淡黄色透明的有机硅预聚体;

其中加入无水乙醇、甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷的质量比为10:7:2:1.5;

b.将1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐投入三口烧瓶中,然后置于数显集热磁力搅拌器上,加装冷凝回流装置,加热到163℃回流反应45min,然后升温至200℃,当体系酸值达到15mgKOH/g时降温至90℃,加入一定量有机硅预聚体与异辛酸锌,再次升温至120℃反应1h,使有机硅预聚体与不饱和聚酯进行缩合反应,反应结束后抽真空除去体系内的水及其它小分子副产物,最后向体系中加入含有对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的混合稀释剂,充分混合之后即可得到有机硅改性不饱和聚酯树脂;

其中1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二酸、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐的质量比为10:5:8:6:3,对苯二酚、过氧化苯甲酰和苯乙烯的质量比为15:1:100。

[0035] 上述缓冲件的制备工艺具体包括以下步骤:

(1)将聚氧化丙烯醚二醇加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中在100℃下真空脱水13min,加入甲苯,降温至35℃以下,将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯加入到三口烧瓶中,在91℃下反应2h,降温至40℃,加入甲苯磺酸,再加入3,3-二氯4,4-二氨基二苯甲烷、碳黑、N-羟乙基乙二胺及端羟基聚丁二烯-丙烯腈,升温至78℃反应3h,出料冷却得到预聚体;

预聚体中异氰酸基含量控制在3.90%;

(2)将步骤(1)中制备得到的物料、有机硅改性不饱和聚酯树脂、羧基丁苯胶乳送入搅拌机,搅拌20min,搅拌速度为138r/min,然后加入消泡剂、胶联剂及流平剂,搅拌18min,搅拌速度为95 r/min,等充分混合均匀后将防老剂4040NA、促进剂DM及催化剂加入搅拌机中,在高剪切力作用下高速搅拌15min,搅拌速度为310 r/min,最后添加辅料,充分搅拌均匀,过滤出料待用;

(3)将步骤(2)中得到的物料投入硫化锅中,硫化32min,升温至100℃,保温25min,出料

浇入模具中,在115℃保持4h,随后降温,出模得到成品。

[0036] 不同种类的聚醚具有不同的结构,其对橡胶缓冲件的影响也不相同,分别对聚四氢呋喃醚二醇、聚氧化丙烯醚二醇进行了考察,实验结果见表 1:

表1 不同种类聚醚对橡胶缓冲件性能的影响

聚醚种类	硬度(邵氏A)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
聚四氢呋喃醚二醇	86	45	765
聚氧化丙烯醚二醇	90	55	890

由表1可以看出来,使用聚氧化丙烯醚二醇使得产品的性能更好,且聚四氢呋喃醚二醇在室温下易吸收空气中的水分,见光或潮湿空气中易变黄,且具有腐蚀性及易燃性,而聚氧化丙烯醚二醇具有吸湿性低、燃点高、凝固点低、化学稳定性好等优点,且价格比聚四氢呋喃醚二醇低得多;因此,选聚氧化丙烯醚二醇;

在聚氨酯反应中,其基本反应是异氰酸酯基和羟基等活泼氢官能团的反应,本申请中使用了邻苯二甲酸丁苄酯作为反应介质,选用邻苯二甲酸丁苄酯与其他溶剂进行对比见表2所示:

表2 不同溶剂对产品的影响

溶剂	反应温度/℃	反应时间/h	产品性能	溶剂处理	产品状态
无	85	8	差	无	白色浑浊
丙酮	40	6	良好	减压除去	淡黄透明
乙酸乙酯	75	10	良好	减压除去	黄色透明
邻苯二甲酸丁苄酯	80	6	优	无	淡黄透明

注:表2中的差表示产品固化后性能达不到使用的要求;良好表示经过调配方案可达到使用的要求;优表示固化后性能最好;

由表2可见使用本申请中的邻苯二甲酸丁苄酯能使得产品达到最好的性能;

用乙酸乙酯作溶剂,反应时间稍长,反应过程平稳,合成的样品性能良好,且工艺的重复性较好,但乙酸乙酯作为挥发性溶剂,在使用过程中容易污染空气,在产品合成后又需将溶剂蒸除“精馏”回收,增加操作工序和工艺的复杂性,增加了制造成本,且产品中残留的溶剂可能影响改性聚硫的性能,而邻苯二甲酸丁苄酯本身可以作为增塑剂,在产品合成后可以留在产品中,不必进行再处理,不增加操作工序,不产生“三废”,工艺简单,降低了工作强度和生产成本,实验证明,选用邻苯二甲酸丁苄酯作为溶剂比较合适。

[0037] 除上述实施例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围。