

原材料·配方

热塑性聚氨酯弹性体/聚乳酸复合材料的 配方与性能研究

董延茂, 钟文芯, 周 兴, 李继航, 袁 妍

(苏州科技大学 化学与生命科学学院, 江苏 苏州 215009)

摘要:通过挤出成型制备热塑性聚氨酯弹性体(TPU)/聚乳酸(PLA)复合材料,研究增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和环烷油及钛酸酯偶联剂TCA-101对复合材料力学性能和热性能的影响。结果表明:DBP和环烷油对TPU/PLA复合材料具有良好的增塑效果,其加入有利于复合材料的挤出加工,但DBP会使复合材料的力学性能降低;钛酸酯偶联剂TCA-101对复合材料具有良好的补强作用;当TPU、PLA、环烷油用量分别为178、20和2 g时,复合材料的拉伸强度达100.54 MPa,拉伸伸长率达429%。

关键词:热塑性聚氨酯弹性体;聚乳酸;复合材料;邻苯二甲酸二丁酯;环烷油;增塑剂;钛酸酯偶联剂

中图分类号:TQ334.1;TQ330.38

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)06-0439-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.06.0439



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)具有硬度范围宽、弹性好等特点,可加热塑化,在热熔堆积固化成型(FDM)法3D打印弹性体材料领域具有广泛的应用前景^[1]。为了提高TPU的可挤出加工性能、生物可降解性能,TPU/聚乳酸(PLA)复合材料被广泛研究^[2]。赵翥^[3]通过反应挤出改善PLA/TPU共混物的性能,研究了扩链剂4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)对PLA/TPU共混物相形态、动态流变性能、热性能以及力学性能的影响。MDI可提高聚氨酯(PU)/PLA TPU的热降解温度、韧性和拉伸强度^[4]。左丹英等^[5]研究了聚L-乳酸(PLLA)/TPU共混挤出物的流变性能及聚集态结构,结果表明随着TPU含量的增大,共混物的粘度对剪切速率的敏感性增强,挤出试样的结晶度下降。S. BOYACIOGLU等^[6]研究了聚乙烯醇(PEG)增塑PLA/TPU复合材料的形状记忆性能。杨惠弟等^[7]研究了聚氨酯预聚体(PUP)

对PLA/TPU复合材料的力学性能、断面形貌及结晶性能的影响。黄爽等^[8]采用有机硅改性聚氨酯(TPSiU)与PLA复合,制备了PLA/TPSiU复合材料,当TPSiU的质量分数为20%时,PLA/TPSiU复合材料的拉伸伸长率增大8倍。综上所述,目前多研究以PLA为基体材料的PLA/TPU复合材料,对以TPU为基体材料的TPU/PLA复合材料研究较少,而该类高弹性材料在3D打印医疗材料等领域具有较高的应用价值。

本工作制备以TPU为基体材料的TPU/PLA复合材料,研究增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和环烷油及钛酸酯偶联剂TCA-101对复合材料力学性能和热性能的影响,以期开发FDM法3D打印材料。

1 实验

1.1 主要原材料

TPU和PLA,工业级,东莞市信用塑化有限公

基金项目:江苏省住房和城乡建设厅科技项目(2017ZD238);苏州市重点产业技术创新项目(SYG201744)

作者简介:董延茂(1970—),男,辽宁大连人,苏州科技大学教授,博士,主要从事高分子复合材料的研究。

E-mail:dongyanmao@163.com

引用本文:董延茂,钟文芯,周兴,等.热塑性聚氨酯弹性体/聚乳酸复合材料的配方与性能研究[J].橡胶工业,2022,69(6):439-444.

Citation: DONG Yanmao, ZHONG Wenxin, ZHOU Xing, et al. Study on formulas and properties of TPU/PLA composites[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(6): 439-444.

公司产品;DBP,分析纯,上海联试化工试剂有限公司产品;环烷油,牌号4006,广州市乐信化工有限公司产品;钛酸酯偶联剂TCA-101,南京能德新材料技术股份有限公司产品。

1.2 TPU/PLA复合材料的制备

分别称取172~200 g TPU,与0~40 g PLA混合后在电热恒温干燥箱中于105 °C干燥2 h。烘干后取出混合物,分别加入0~8 g DBP、0~40 g环烷油、0~6 g钛酸酯偶联剂TCA-101,搅拌均匀,将SJ-25型单螺杆挤出机(张家港市松本塑胶机械有限公司产品)预热至设定温度(一区 175 °C,二区 170 °C,三区 165 °C)后开启电机,加入调配好的物料熔融挤出。将挤出试片放置在涂抹有甲基硅油的铁板模具内,模具置入QLB-TY-2500/Q型平板硫化机(江都市天源试验机械有限公司产品)中预热至180 °C,然后热压5 min,冷却1 h后取出成型试片。

TPU/PLA复合材料的配方如表1所示。

1.3 测试分析

(1)傅里叶红外光谱(FTIR)分析。将样品与干燥的KBr混合并压片,用Specrum One型FTIR仪(美国PE公司产品)测试样品的FTIR谱。

(2)形貌分析。采用40~1 600倍光学显微镜(德国宝视德公司产品)对复合材料表面进行微观

观察。

(3)HRC洛氏硬度。用HR-150A型洛氏硬度计(上海光学仪器厂产品)测试复合材料的HRC洛氏硬度,每个试样取3个位置进行测试,取平均值。

(4)拉伸性能。用XLD-1A型数显式材料试验机(天津市建仪试验机有限责任公司产品)测试复合材料的拉伸性能。

(5)热重(TG)分析。称取4~6 mg复合材料,用FRC热分析系统(北京光学仪器厂有限公司产品)在空气气氛下进行TG测试,温度范围为20~800 °C,升温速率为20 °C·min⁻¹。

(6)差式扫描量热仪(DSC)分析。称取4~6 mg复合材料,采用Diamond DSC仪(美国Perkin-Eimer公司产品)进行DSC测试,温度范围为20~180 °C,升温速率为20 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析和形貌分析

图1为DBP、环烷油和钛酸酯偶联剂TCA-101的FTIR谱。

从图1(a)可以看出,DBP主要特征峰分别位于2 962~2 880(—CH₃),1 729(—C=O),1 606(—C₆H₅),1 477(—C₆H₅),1 382(—CH₃),1 280(—C—O),1 130(—C—C),1 069(—C—O),980(—C=C) cm⁻¹处,而741和707 cm⁻¹处为苯环取代的特征峰。从图1(b)可以看出,环烷油的主要特征峰分别位于2 907(—CH₂),1 464(—CH),1 375(—CH₃),1 280(C—O),1 151(—CH₂),953(C—C),885(C=C),721(—CH₂) cm⁻¹处,说明环烷油中主要含有饱和环烷烃,也存在少量不饱和环烷烃。极高的环烷烃含量有利于提高环烷油与TPU的相容性。从图1(c)可以看出,钛酸酯偶联剂TCA-101主要特征峰分别位于2 928(—CH₃),2 853(—CH₂),1 729(—C=O),1 559(—COO—),1 436(—OCH₃),1 321(—C=O),1 198(—C=C),1 116(—C=O),946(—OH),885(—COO—),714(—CH₃),619(—C—O) cm⁻¹处。

图2为TPU/PLA复合材料的FTIR谱。

图2(a)显示,复合材料在1 300~1 400,1 500

表1 TPU/PLA复合材料配方
Tab. 1 Formulas of TPU/PLA composites g

配方编号	TPU	PLA	DBP	环烷油	钛酸酯偶联剂 TCA101
1-1	200	0	0	0	0
1-2	180	20	0	0	0
1-3	140	20	0	40	0
1-4	158	40	0	2	0
1-5	158	20	0	20	2
2-1	172	20	8	0	0
2-2	174	20	6	0	0
2-3	176	20	4	0	0
2-4	178	20	2	0	0
3-1	172	20	0	8	0
3-2	174	20	0	6	0
3-3	176	20	0	4	0
3-4	178	20	0	2	0
4-1	172	20	0	2	6
4-2	174	20	0	2	4
4-3	176	20	0	2	2

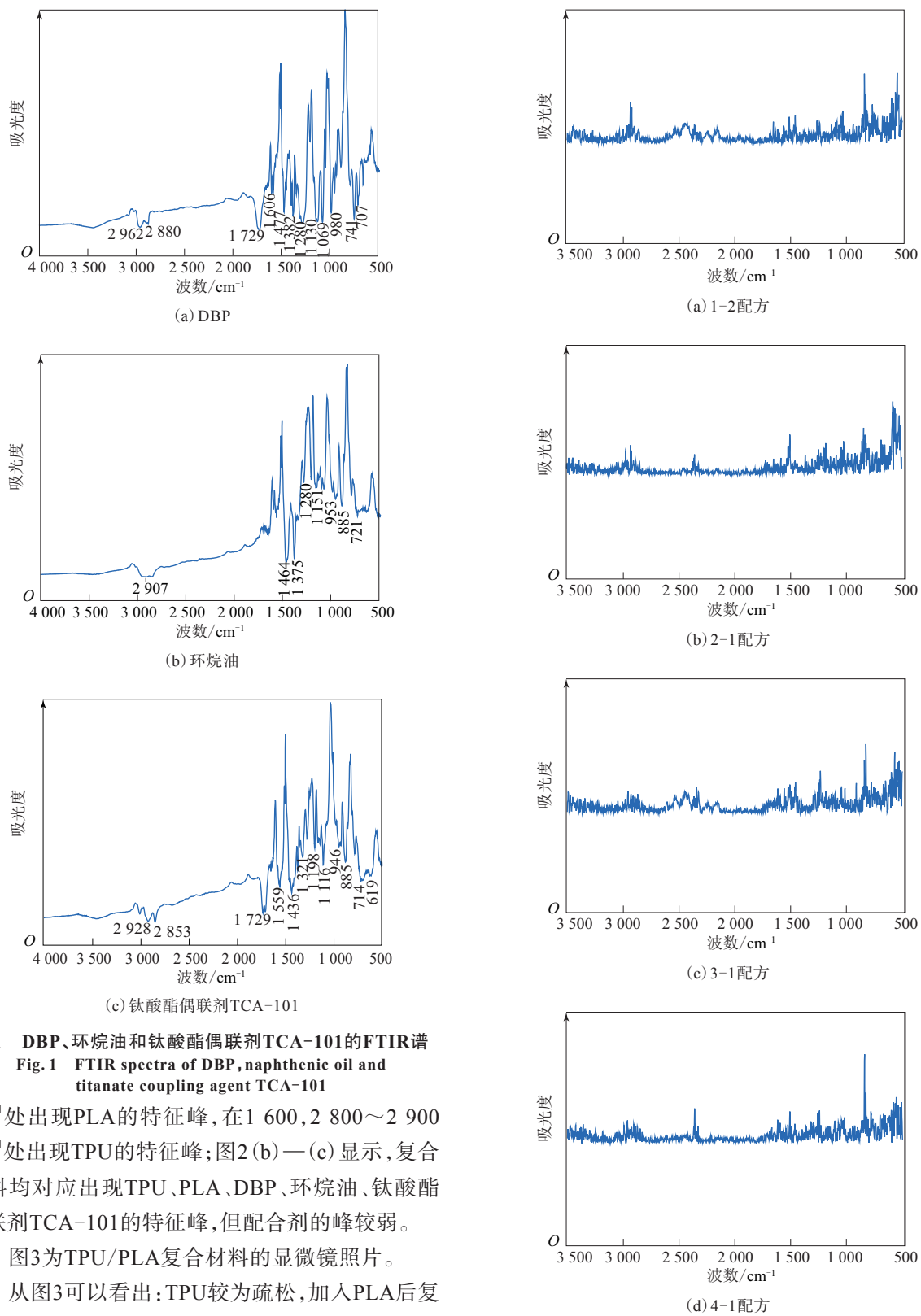


图1 DBP、环烷油和钛酸酯偶联剂TCA-101的FTIR谱
Fig. 1 FTIR spectra of DBP, naphthenic oil and titanate coupling agent TCA-101

cm^{-1} 处出现PLA的特征峰,在1 600,2 800~2 900 cm^{-1} 处出现TPU的特征峰;图2(b)—(c)显示,复合材料均对应出现TPU、PLA、DBP、环烷油、钛酸酯偶联剂TCA-101的特征峰,但配合剂的峰较弱。

图3为TPU/PLA复合材料的显微镜照片。
从图3可以看出:TPU较为疏松,加入PLA后复合材料的密度增大,且表面较光洁;继续加入环烷油和DBP后,复合材料质地均匀,即各组分相容性

图2 TPU/PLA复合材料的FTIR谱
Fig. 2 FTIR spectra of TPU/PLA composites

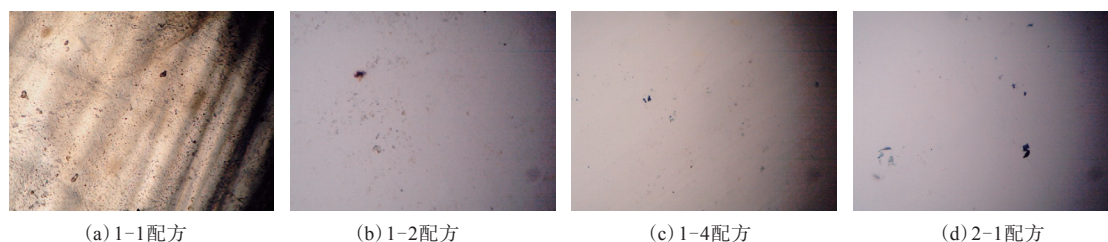


图3 TPU/PLA复合材料的显微镜照片

Fig. 3 Microscopic photos of TPU/PLA composites

较好。

2.2 物理性能

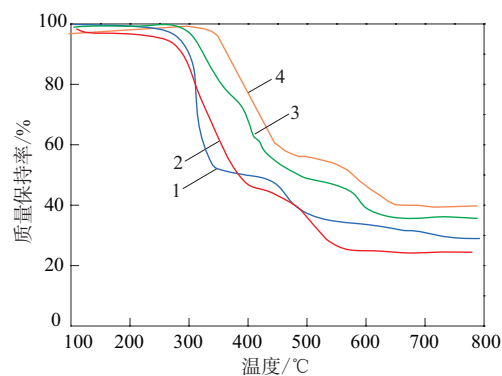
TPU/PLA复合材料的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,PLA的加入降低了复合材料的强度,当PLA含量增大时,复合材料的拉伸强度降低,拉断伸长率增大。DBP改善了TPU与PLA的相容性和加工性能,但也使复合材料的弹性降低;当DBP用量增大时,复合材料的硬度和拉伸强度明显下降,拉断伸长率减小,DBP增塑的主要机理为包裹聚合物分子以使得聚合物分子间的距离增大,从而使得聚合物分子间的范德华作用力以及氢键作用力降低,进而降低了聚合物分子的结晶度。环烷油可以改善复合材料的力学性能,当TPU、PLA、环烷油用量分别为178,20和2 g时,复合材料的拉伸强度达100.54 MPa,拉断伸长率达429%。钛酸酯偶联剂TCA-101可调节复合材料的硬度和强度,随着钛酸酯偶联剂TCA-101用量

的增大,复合材料的硬度降低,拉伸强度明显下降,拉断伸长率明显增大,这是由于钛酸酯偶联剂TCA-101引起聚合物部分交联,提高了复合材料的韧性和弹性^[9]。

2.3 热性能

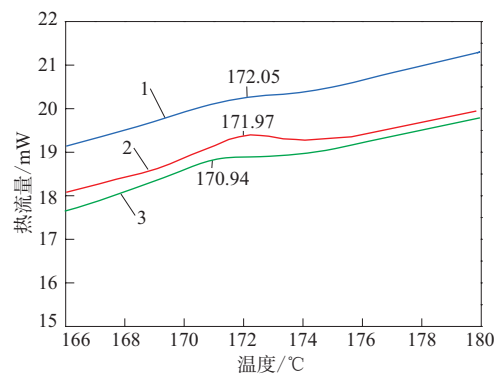
TPU/PLA复合材料的热性能^[10-14]如图4和5及表3所示。 T_{d1} , T_{d2} , T_{d3} 分别为复合材料第1—第3降解温度, T_o 为复合材料的结晶起始温度, T_m 为复



1—1-1配方; 2—2-1配方; 3—3-1配方; 4—4-1配方。

图4 TPU/PLA复合材料的TG曲线

Fig. 4 TG curves of TPU/PLA composites



1—2-1配方; 2—3-1配方; 3—4-1配方。

图5 TPU/PLA复合材料的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of TPU/PLA composites

表2 TPU/PLA复合材料的物理性能

Tab. 2 Physical properties of TPU/PLA composites

配方编号	HRC洛氏硬度/度	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%
1-1	94.00	64.93	179
1-2	94.33	57.27	286
1-3	94.50	43.48	299
1-4	95.33	30.25	230
1-5	98.43	30.72	146
2-1	92.00	21.96	117
2-2	92.00	38.01	157
2-3	92.83	45.76	200
2-4	93.00	54.79	282
3-1	87.33	43.48	299
3-2	89.00	64.77	297
3-3	93.83	77.04	368
3-4	94.50	100.54	429
4-1	95.50	68.63	297
4-2	95.00	54.12	268
4-3	94.50	30.72	146

表3 TPU/PLA复合材料的热性能参数

Tab. 3 Parameters of thermal properties of TPU/PLA composites

配方编号	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}	T_o	T_m
1-1	315.72	462.25	632.90		
2-1	317.22	468.55	638.70	168.35	172.05
3-1	313.80	496.92	692.91	168.00	171.97
4-1	272.09	510.86	673.46	166.26	170.94

合材料的熔点。

从图4和5及表3可以看出:TPU 3个热降解阶段的 T_{d1} , T_{d2} , T_{d3} 分别为315.72, 462.25, 632.90 °C, 加入DBP后复合材料(2-1配方)的 T_{d1} , T_{d2} , T_{d3} 均比TPU略高;加入环烷油后复合材料(3-1配方)的 T_{d1} 较低,为313.80 °C,主要为增塑剂挥发温度,而 T_{d2} 提高到496.92 °C, T_{d3} 提高到692.91 °C,同时 T_m (见图5)略有下降,有利于复合材料挤出加工,这是因为环烷油为增塑剂,相对分子质量较小;进一步加入偶联剂钛酸酯TCA-101后(4-1配方),由于过量的小分子钛酸酯和环烷油的存在,复合材料的 T_{d1} 下降到272.09 °C, T_{d2} 提高到510.86 °C, T_{d3} 为673.46 °C,这归因于钛酸酯的交联作用, T_m 下降到170.94 °C,更有利于复合材料挤出加工。

3 结论

DBP和环烷油对TPU/PLA复合材料具有良好的增塑效果,其加入有利于复合材料的挤出加工,但DBP会使复合材料的力学性能降低;偶联剂钛酸酯TCA-101对复合材料具有良好的补强作用;当TPU、PLA、环烷油用量分别为178, 20和2 g时,复合材料的拉伸强度达100.54 MPa,拉断伸长率达429%。

参考文献:

- [1] 于剑昆. 中国鑫达成功研发PLA/TPU共混线材 3D打印领域再进一步[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(2): 8.
- [2] YU J K. Successful development of China Xinda PLA/TPU blend filament to promote 3D printing field to go further[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2018, 16(2): 8.
- [3] NORDIN N M, BUYS Y F, ANUAR H, et al. Development of conductive polymer composites from PLA/TPU blends filled with graphene nanoplatelets[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 17: 500-507.
- [4] 赵翥. PLA/TPU共混物的反应挤出制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [5] 侯家瑞, 段咏欣. MDI对聚氨酯/聚乳酸热塑性弹性体的增容作用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2014, 35(1): 48-52.
- [6] HOU J R, DUAN Y X. Compatibilizing effect of MDI on PU/PLA TPV[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2014, 35(1): 48-52.
- [7] 左丹英, 张磊, 易长海, 等. PLLA/TPU共混挤出物流变性及聚集态结构的研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(1): 43-47.
- [8] ZUO D Y, ZHANG L, YI C H, et al. Study on rheological properties and aggregated structure of PLLA/TPU blends[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(1): 43-47.
- [9] BOYACIOGLU S, KODAL M, OZKOC G. A comprehensive study on shape memory behavior of PEG plasticized PLA/TPU bio-blends[J]. European Polymer Journal, 2020, 122: 109372.
- [10] 杨惠弟, 孟美俊, 李雅琼, 等. 聚氨酯预聚体增容PLA/TPU复合材料的制备与性能[J]. 塑料, 2019, 48(1): 11-15.
- [11] YANG H D, MENG M J, LI Y Q, et al. Preparation and properties of PLA/TPU composite by compatibilization of polyurethane prepolymer[J]. Plastics, 2019, 48(1): 11-15.
- [12] 黄爽, 孙旭鹏, 朱爽, 等. 有机硅改性聚氨酯增韧聚乳酸的研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(8): 49-54.
- [13] HUANG S, SUN X P, ZHU S, et al. Study on the toughness modification of PLA with TPSiU[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(8): 49-54.
- [14] 冯飞, 叶林. 聚乳酸/聚氨酯弹性体共混复合材料结构与性能研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(5): 12-15.
- [15] FENG F, YE L. Study on the structure and property of polylactic acid/polyurethane elastomer blend[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(5): 12-15.
- [16] 贾仕奎, 王忠, 朱艳, 等. 改性云母对PLA/TPU共混物结晶和热性能的影响[J]. 塑料, 2017, 46(5): 103-106.
- [17] JIA S K, WANG Z, ZHU Y, et al. Influences of modified mica on crystallization and thermal properties of PLA/TPU composite[J]. Plastics, 2017, 46(5): 103-106.
- [18] 魏福祥. 热塑性聚氨酯增韧聚乳酸3D打印耗材的制备与性能研究[D]. 南宁: 南宁师范大学, 2019.
- [19] 王琰, 左丹英. 聚乳酸/聚氨酯共混体系相容性研究[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(9): 1142-1145.
- [20] WANG Y, ZUO D Y. Study on compability of poly (lactic-acid) / polyurethane blends[J]. Chemical Research and Application, 2011, 23(9): 1142-1145.
- [21] 姜刚, 陈玉坤, 丁剑平, 等. 聚乙二醇/聚乳酸/环氧化天然橡胶热塑性弹性体的性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(4): 249-253.
- [22] JIANG G, CHEN Y K, DING J P, et al. Properties of PEG/PLA/ENR TPV[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(4): 249-253.
- [23] 陈丽冰, 陈宇飞, 林顺, 等. 聚乳酸动态硫化热塑性弹性体的制备和性能[J]. 包装工程, 2017, 38(11): 45-49.
- [24] CHEN L B, CHEN Y F, LIN S, et al. Preparation and properties of PLA-based dynamic vulcanizates[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(11): 45-49.

Study on Formulas and Properties of TPU/PLA Composites

DONG Yanmao, ZHONG Wenxin, ZHOU Xing, LI Jihang, YUAN Yan

(Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) / polylactic acid (PLA) composites were prepared by extrusion molding, and the effect of plasticizer dibutyl phthalate (DBP), naphthenic oil and titanate coupling agent TCA-101 on the mechanical properties and thermal properties of the composites were investigated. The results showed that, DBP and naphthenic oil had good plasticizing effect on the TPU/PLA composites, and their addition was beneficial to the extrusion processing of the composites, but DBP would reduce the mechanical properties of the composites. Titanate coupling agent TCA-101 had good reinforcing effect on the composites. When the dosages of TPU, PLA and naphthenic oil were 178, 20 and 2 g, respectively, the tensile strength of the composites reached 100.54 MPa, and the elongation at break reached 429%.

Key words: TPU; PLA; composite; DBP; naphthenic oil; plasticizer; titanate coupling agent

专利3则

由西安交通大学申请的专利(公布号 CN 113861575A, 公布日期 2021-12-31)“一种高阻隔性三元乙丙橡胶的制备方法”, 提供了一种高阻隔性三元乙丙橡胶(EPDM)材料的制备方法: 将EPDM塑炼后加入聚乙烯蜡、氧化锌、硬脂酸、促进剂、防老剂、炭黑和表面修饰的云母片(云母片表面包覆聚醋酸乙烯酯), 混炼均匀后加入硫黄, 继续混炼均匀后薄通、出片; 将胶片进行预硫化, 得到预硫化胶片, 将预硫化胶片沿长度和宽度方向拉伸, 使云母片平行于拉伸方向排列后进行二段硫化, 得到高阻隔性EPDM材料。聚醋酸乙烯酯与EPDM相容性很好, 因此聚醋酸乙烯酯修饰云母片有效改善了填料与EPDM之间的界面性能, 从而提高了EPDM对溶剂和离子的阻隔性; 将胶片进行定向拉伸, 可促使更多的云母片平行于拉伸方向排列, 从而有效提高胶片垂直方向的阻隔性。

由四川轻化工大学申请的专利(公布号 CN 113861459A, 公布日期 2021-12-31)“一种螺旋纳米碳纤维增强橡胶复合材料及其制备方法”, 涉及的复合材料选用无毒性的乙酸作为凝聚剂, 配合采用冷冻干燥技术制备。乙酸不但可以保证胶

乳的凝聚效果, 而且在后期的冷冻干燥中可以和水一并除去, 得到乙酸水溶液, 这样乙酸不会残留在橡胶基体中影响复合材料的综合性能, 而且得到的乙酸水溶液可以重复使用。同时, 冷冻干燥避免了胶乳在常规高温干燥过程中产生预硫化现象, 从而进一步提高了橡胶复合材料的力学性能, 复合材料的拉伸强度达23.6~26.2 MPa, 拉伸伸长率达450%~540%。

由安徽昊天电缆仪表有限公司申请的专利(公布号 CN 215265668U, 公布日期 2021-12-21)“一种耐寒防腐型硅橡胶特种电缆”, 涉及的硅橡胶特种电缆线芯的外围包裹耐高温层和绝缘层, 能够对其进行保护, 起到耐高温和绝缘的效果; 绝缘层外侧的防火棉保护绝缘层、耐高温层和线芯具有较好的弹性, 且耐高温; 内耐低温绝缘层可对低温进行隔绝, 并由于外侧抗压层内的第一固定块、弹簧垫和第二固定块而具有良好的缓冲抗压效果, 能够解决在拖拽和弯折过程中电缆易损坏问题; 抗压层外侧的外耐低温绝缘层、防腐层和耐磨层在使用过程中能够对电缆线芯进行保护, 具有隔离低温、防腐和耐磨等功效。

(本刊编辑部 赵敏)