

# 热塑性聚氨酯/顺丁橡胶共混材料性能的研究

汪传生,温南南,温潇潇,边慧光

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

**摘要:**采用机械共混法制备热塑性聚氨酯(TPU)/顺丁橡胶(BR)共混材料,并研究TPU/BR共混比对共混材料性能的影响。结果表明:TPU/BR共混材料的硫化特性和物理性能较BR显著改善;TPU/BR共混材料的流动性能与TPU/BR共混比成反比;TPU/BR共混材料的耐老化性能和热稳定性较BR下降。

**关键词:**热塑性聚氨酯;顺丁橡胶;共混材料;机械共混;流动性能;热稳定性

**中图分类号:**TQ334.1;TQ333.2

**文章编号:**1000-890X(2019)10-0754-04

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2019.10.0754

热塑性聚氨酯(TPU)是一种新型环保材料,具有软段和硬段,是一种线性嵌段共聚物<sup>[1]</sup>。其中软段由低聚合物二元醇构成,常温下呈橡胶态;硬段由二异氰酸酯与扩链剂构成,常温下呈玻璃态或结晶态<sup>[2]</sup>,具有塑料属性。TPU的这种特殊结构使其既具有橡胶的特性,可以替代橡胶应用于一些领域,又具有塑料的高耐磨性、拉伸强度和撕裂强度等,可以像塑料一样进行加工<sup>[3]</sup>。TPU加工设备简单,生产效率高,因此受到工业和学术界的广泛关注。

顺丁橡胶(BR)是由丁二烯聚合而成的结构规整的合成橡胶,其用量仅次于丁苯橡胶<sup>[4]</sup>。BR的分子间作用力小,相对分子质量高,分子链柔性大;BR在常温无负荷时呈无定形态,在外力作用下有较高的变形能力,是弹性和耐低温性能较好的合成橡胶<sup>[5-7]</sup>。但BR的拉伸强度和撕裂强度较低,含有BR的胎面胶抗刺扎性降低,容易刮伤;BR粘度较低,其在胎面胶中用量太大时容易导致胎面接头困难,需与增粘剂配合使用;BR对温度较为敏感,在混炼时温度太高容易产生脱辊现象<sup>[8]</sup>。

聚合物共混改性是改善聚合物性能的重要途径,能够均衡各聚合物组分的性能,取长补短,获

得综合性能较好的共混材料。本工作采用机械共混法制备TPU/BR共混材料,研究TPU/BR共混比对共混材料硫化特性、物理性能、流动性能、耐老化性能和热稳定性性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

TPU,牌号1185A,聚酯型粉末,豪圣工程塑料有限公司产品;BR,牌号9000,中国化学工程股份有限公司产品。

### 1.2 基本配方

TPU/BR 100,炭黑N375 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4020 2,抗氧剂RD 1,硫黄 1.8,促进剂CZ 0.9。

### 1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.7L型密炼机,青岛科技大学产品;SK-160型双辊筒开炼机,大连华日橡胶机械有限公司产品;QLB-D400X400X2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;VMA-1000型橡胶流动性分析仪,特拓轮胎技术有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪、AL-7000-MGD型机械拉力试验机和GT-7017-NM型热空气老化箱,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;TG209F1型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

### 1.4 试样制备

将TPU与BR(共混比分别为0/100,5/95,

**基金项目:**山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

**作者简介:**汪传生(1960—),男,安徽安庆人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工机械的研究。

**E-mail:**wangcs07@163.com

10/90, 15/85和20/80)在密炼机中共混,并加入炭黑和小料,共混温度为150℃,共混时间为8 min;然后在开炼机上开炼,加入硫黄和促进剂,打三角包、打卷各5次,下片。混炼胶在室温下停放12 h以上,在平板硫化机上热压成型(温度 150℃,压力 10 MPa,时间 10 min)。

### 1.5 性能测试

共混材料的流动性能采用VMA-1000型橡胶流动性分析仪测定(砝码为75 g);热稳定性采用TG分析仪测试,试验条件为:取样量 5~10 mg,在氮气氛围下以10℃·min<sup>-1</sup>速率从室温升至800℃;其余性能均按相应国家标准测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

表1示出了TPU/BR共混材料的硫化特性。

表1 TPU/BR共混材料的硫化特性(150℃)

项 目	TPU/BR共混比				
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80
$F_L/(dN \cdot m)$	2.78	2.76	2.74	3.04	3.18
$F_{max}/(dN \cdot m)$	17.71	16.60	14.70	19.58	20.47
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	14.94	13.84	11.95	16.54	17.29
$t_{10}/min$	3.31	2.50	2.41	2.87	2.78
$t_{90}/min$	7.82	7.20	7.69	8.93	5.72

共混材料的交联密度与 $F_{max}-F_L$ 成正比。从表1可以看出:当TPU/BR共混比为10/90时,共混材料的交联密度最小;在试验范围内,当TPU/BR共混比为20/80时,共混材料的交联密度最大。分析认为,TPU/BR共混比较小时,TPU分子在BR相中独立存在,彼此之间无法形成交联键,仅与BR分子形成物理交联且破坏了BR相的连续性,因此共混材料的交联密度较低;TPU/BR共混比不断增大,TPU分子的硬段与软段之间能够形成氢键,使共混材料的交联密度提高。

### 2.2 物理性能

表2示出了TPU/BR共混材料的物理性能。

从表2可以看出:随着TPU/BR共混比的增大,共混材料的邵尔A型硬度和拉伸强度呈现先降低后提高的趋势,而拉断伸长率和撕裂强度则表现出先增大后减小的趋势;TPU/BR共混比为10/90处是共混材料的物理性能转折点,即邵尔A型硬度

表2 TPU/BR共混材料的物理性能

项 目	TPU/BR共混比				
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80
邵尔A型硬度/度	60	59	57	65	68
拉伸强度/MPa	15.86	15.61	15.52	17.53	17.96
拉断伸长率/%	417	496	629	567	551
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	44	44	59	56	54

和拉伸强度为最低值,分别为57度和15.52 MPa,拉断伸长率和撕裂强度达到最大值,分别为629%和59 kN·m<sup>-1</sup>;在试验范围内,当TPU/BR共混比为20/80时,共混材料的拉伸强度达到最大值,为17.96 MPa。原因在于,当TPU/BR共混比为10/90时,共混材料的交联密度较小,因此物理性能略微下降;随着TPU/BR共混比进一步增大,共混材料的物理性能总体呈上升趋势,这可能是由于TPU分子极性较强且内部存在大量氢键,分子间的作用力较强,微分相离和物理交联程度高,能够与BR分子形成物理交联点。与适量TPU共混能够改善BR的物理性能。

### 2.3 流动性能

用恒定时间、压力和温度下挤出物的体积来表征共混材料的流动性能<sup>[6]</sup>。表3示出了TPU/BR共混材料的流动性能和门尼粘度。

表3 TPU/BR共混材料的流动性能和门尼粘度

项 目	TPU/BR共混比				
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80
相对流动值					
90℃	146	121	91	93	76
110℃	169	150	139	153	122
130℃	219	178	175	184	158
门尼粘度					
[ML(1+4)100℃]	65	62	65	77	85

从表3可以看出:随着TPU/BR共混比的增大,共混材料的流动值逐渐减小,门尼粘度逐渐增大,流动值与门尼粘度呈反比关系;在试验范围内,当TPU/BR共混比为20/80时,共混材料的流动值最小,门尼粘度最大。

从表3还可以看出,TPU/BR共混材料的流动值与温度呈正比关系。当TPU/BR共混比为5/95时,共混材料对温度的敏感度较低,随着TPU/BR共混比的增大,共混材料对温度越来越敏感。这是因为TPU的粘度比BR大,对温度的敏感性很高,在混炼过程TPU均匀地分散在BR中,TPU分子之

间形成氢键结合,与BR分子形成物理交联,从而提高了共混材料的粘度。

## 2.4 耐热老化性能

表4示出了TPU/BR共混材料100 °C×72 h热空气老化后的物理性能。

表4 TPU/BR共混材料100 °C×72 h老化后的物理性能

项 目	TPU/BR共混比				
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80
邵尔A型硬度/度	72	71	74	76	78
邵尔A型硬度变化/度	+12	+12	+17	+13	+10
拉伸强度/MPa	11.10	10.96	10.84	10.60	11.52
拉伸强度下降率/%	30.01	29.79	30.15	39.53	35.86
拉断伸长率/%	233	243	247	212	209
拉断伸长率下降率/%	44.12	51.01	60.73	62.61	62.07
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	37	38	48	43	43
撕裂强度下降率/%	15.91	13.64	18.64	23.21	20.37

从表4可以看出:当TPU/BR共混比为5/95时,共混材料的拉伸强度和撕裂强度下降率最小,分别为29.79%和13.64%,耐老化性能相对较好;当TPU/BR共混比为15/85时,共混材料的耐老化性能最差,拉伸强度和撕裂强度下降率最大,分别为39.53%和23.21%。随着TPU/BR共混比的增大,共混材料的耐老化性能总体呈下降趋势,这是由于共混材料在老化过程中分子链结构化,使其硬度增大,弹性降低,脆性增大,易裂。可见,与TPU共混不能改善BR的耐老化性能。

## 2.5 热稳定性

图1示出了TPU/BR共混材料的TG曲线。

从图1可以看出,共混材料的降解大致可以分为3个阶段。这是因为TPU是一种同时含有硬段和

软段的嵌段聚合物,软段的耐热性能相对于硬段来说较差,因此在受热时软段先发生分解,然后硬段才开始分解;由于BR的耐热性能比TPU好,因此BR最后分解。随着TPU用量的增大,共混材料的热稳定性逐渐变差,说明与TPU共混会降低BR的热稳定性。

## 3 结论

(1) TPU/BR共混比为10/90时,共混材料的交联密度最小;在试验范围内,TPU/BR共混比为20/80时,共混材料的交联密度最大。

(2) TPU/BR共混比为10/90时,共混材料的邵尔A型硬度和拉伸强度为最小值,而拉断伸长率和撕裂强度达到最大值;在试验范围内,TPU/BR共混比为20/80时,共混材料的拉伸强度达到最大值。

(3) TPU/BR共混材料的流动性能与TPU/BR共混比成反比,与温度成正比,TPU/BR共混比越大,温度越低,共混材料的流动性能越差,门尼粘度越大。

(4) 随着TPU/BR共混比的增大,共混材料的耐老化性能总体呈下降趋势。当TPU/BR共混比为5/95时,共混材料老化后的拉伸强度和撕裂强度下降率最小,耐老化性能相对较好;当TPU/BR共混比为15/85时,共混材料的耐老化性能最差。

(5) 随着TPU/BR共混比的增大,共混材料的热稳定性逐渐降低,说明TPU/BR共混材料的热稳定性比BR差。

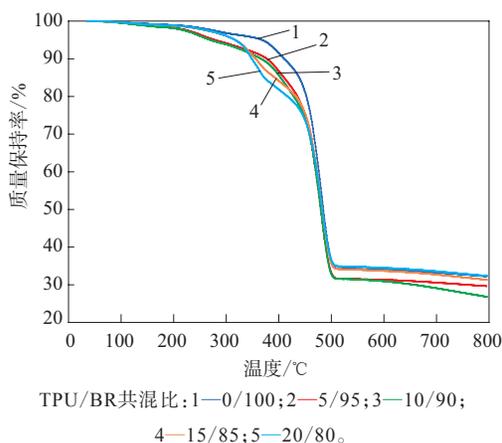


图1 TPU/BR共混材料的TG曲线

## 参考文献:

- [1] 张敏,路润峰,顾利民. 丁苯橡胶对两种聚氨酯弹性体耐热性能提高的研究[J]. 塑料工业,2013(41):11.
- [2] 张智威. 新型热塑性聚氨酯弹性体的合成及性能研究[D]. 长沙:湖南大学,2014.
- [3] Géraldine Theiler, Volker Wachtendorf, Anna Elert, et al. Effects of UV Radiation on the Friction Behavior of Thermoplastic Polyurethanes[J]. Polymer Testing,2018(70):467-473.
- [4] Ida M B, Romny G B, Ronald P D. Solubility of Organic Solvents in 1,4-cis-polybutadiene[J]. Fluid Phase Equilibria,2012,334:10-14.
- [5] Guojun Song, Zheng Gu, Peiyao Li, et al. The Properties of Organo-montmorillonite/Cis-1, 4-polybutadiene Rubber Nanocomposites and the Effect of Recovered Solvent on the Conversion of Butadiene Polymerization[J]. Applied Clay Science,2012,65:158-161.

- [6] 李安,王巧玲,高光涛. 制备工艺对环保型白炭黑/氯丁橡胶/顺丁橡胶复合材料结构和性能的影响[J]. 橡胶工业,2017,64(3):149-152.
- [7] 王丽静,曲亮靓,解希铭,等. 顺丁橡胶的结构与性能研究[J]. 轮胎工业,2018,38(11):667-672.
- [8] 潘弋人. 胶料流动性测试机理及实验研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.
- [7] 王丽静,曲亮靓,解希铭,等. 顺丁橡胶的结构与性能研究[J]. 轮胎工业,2018,38(11):667-672.

收稿日期:2019-06-26

## Study on Properties of TPU/BR Blends

WANG Chuansheng, WEN Nannan, WEN Xiaoxiao, BIAN Huiguang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

**Abstract:** Thermoplastic polyurethane (TPU)/butadiene rubber (BR) blends were prepared by mechanical blending, and the effects of TPU/BR blending ratio on the properties of the blends were studied. The results showed that, the vulcanization characteristics and physical properties of TPU/BR blends were significantly improved compared with those of BR, the fluidity of TPU/BR blends was inversely proportional to the blending ratio of TPU/BR, and the aging resistance and thermal stability of TPU/BR blends were lower than those of BR.

**Key words:** TPU; BR; blend; mechanical blending; fluidity; thermal stability

瓦克展出新的更具消防安全性的固体硅橡胶 德国瓦克化学公司(以下简称瓦克)于2019年10月16—23日在德国杜塞尔多夫举办的第21届国际塑料及橡胶博览会上展出一种新的面向铁路工业的阻燃型固体硅橡胶。新产品名为ELASTOSIL®R 771,能够满足2018年生效的欧盟消防安全规定,可供厂家生产满足欧盟DIN EN 45545-2消防安全标准R1要求的轨道车辆部件,瓦克因此成为首家提供满足新标准且获得认证的硅橡胶产品生产商。

轨道交通工具很久以来就必须满足国家消防安全,欧盟2018年生效的DIN EN 45545-2规定更加严格,并对所有轨道交通车辆部件的生产商具有约束力。瓦克原有产品组合中获得认证的固体及液体硅橡胶解决方案已可满足大部分要求,尤其是DIN EN 45545-2中R22和R23规定。有机硅弹性体的普遍优势是具有阻燃性,即使着火,烟也不多。有机硅也不含卤素,发生火灾时不会释放氯化氢,释放的烟雾与其他材料相比所含的有毒物质要少许多。由于烟气毒性的问题变得越来越重要,因此安全性极高的有机硅越来越被重视。

瓦克在开发ELASTOSIL®R 771时,将HL2级危险等级定为最低目标。危险等级根据操作和建造类别而定,从最低的HL1至最高的HL3。用ELASTOSIL®R 771制成的部件,可满足R1的HL2级别的要求,即可满足大部分轨道车辆的使用要求。

越来越多的公共建筑也必须满足欧盟消防安全规定,ELASTOSIL®R 771系列的产品在此亦有广泛用途。由于不同于含卤素的合成材料,有机硅着火时冒烟少,不会释放有害健康的氯化氢,ELASTOSIL®R 771因此也尤为适用于防火帘、绝缘件(材料)和门窗密封件等需要具备抵御火灾能力的建筑部件。

ELASTOSIL®R 771与上一代ELASTOSIL®R 770产品相同,是一种高温过氧化物交联型固体硅橡胶(HTV),目前可提供邵尔A型硬度为60和70度的产品,邵尔A型硬度为50度的产品正在规划之中。轨道车辆部件生产商加工这种硅橡胶时,不需要改变任何工艺。ELASTOSIL®R 771可用常见挤出或压延成型工艺,生产出柔韧的成型件和型材以及薄板、薄膜和织物增强的有机硅条材。

(本刊编辑部 冯涛)