

工艺·设备

TPU材料的热压成型工艺研究

陈兵勇, 丁宁, 刘军, 韩申, 林春梅, 李斌

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要:介绍热塑性聚氨酯(TPU)材料的热压成型工艺,对比分析TPU材料热压成型前后的性能变化。结果表明:TPU材料的热压成型温度可根据流变曲线确定,应在软化温度与粘流温度之间,本研究确定为140~165℃;在热压成型时TPU材料由于受热氧环境的影响,TPU分子容易出现部分软段降解和断链,从而导致TPU材料相对分子质量减小、早期黄变和物理性能下降,而热压成型后采用快速冷却方式可显著减少这些现象。

关键词:热塑性聚氨酯;热压成型;流变曲线;快速冷却;黄变;物理性能

中图分类号:TQ334.1;TQ330.6⁺6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)05-0380-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.05.0380



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

热塑性聚氨酯(TPU)是一种分子主链含有较多氨基甲酸酯基团(—NHCOO—)的嵌段型高分子材料,其分子链基本呈线型,有一定量或少量物理交联^[1-2],因具有优异的耐磨性能、良好的弹性以及环保性能,在航空航天、汽车制造、医疗器械等多个领域得到广泛的应用^[3]。TPU材料由于流动性差和对加工成型设备粘着性强等缺点,一直被认为是成型困难的热塑性弹性体^[4-5]。对于一般规则结构的TPU制品,通常采用注塑成型、吹塑成型和3D打印成型^[6-8]生产,对于大型中空曲面薄壁结构及其他复杂结构的TPU制品,由于结构复杂,传统成型方法很难获得尺寸和结构满足设计要求的制品,可采用蘸塑成型、滚塑成型、热合成型以及热压成型工艺^[9-11]生产。本工作简要介绍TPU材料的热压成型工艺,探讨成型工艺对TPU材料性能的影响,并对TPU材料成型前后性能变化原因进行分析,为后续研究奠定基础。

1 实验

1.1 原材料

TPU粒料,美国路博润公司产品,经流延加工

作者简介:陈兵勇(1974—),男,湖北天门人,湖北航天化学技术研究所高级工程师,硕士,主要从事特种橡胶材料技术研究工作。

E-mail:15071533769@139.com

引用本文:陈兵勇,丁宁,刘军,等.TPU材料的热压成型工艺研究[J].橡胶工业,2022,69(5):380-383.

Citation:CHEN Bingyong,DING Ning,LIU Jun,et al. Study on hot pressing process of TPU material[J]. China Rubber Industry,2022,69(5):380-383.

成型为厚0.70 mm的膜片。

1.2 主要设备和仪器

350 t橡胶平板硫化机,磐石油压工业(安徽)有限公司产品;UTM7103Z08型万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;CFT-500EX型毛细管流变仪,日本岛津公司产品;ARES型高级扩展流变仪,美国TA公司产品。

1.3 热压成型工艺

TPU材料热压成型原理是利用TPU材料热塑性特点,将TPU材料填入预热模具使其充分软化并在压力作用下迅速充满型腔,然后进行冷却,以获得与型腔结构相应的制品,其工艺流程如图1所示。

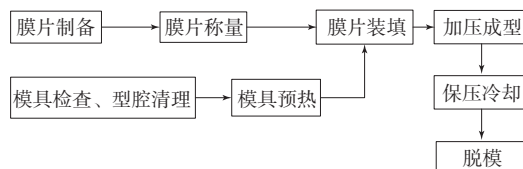


图1 TPU材料的热压成型工艺流程

Fig. 1 Hot pressing process flow of TPU material

1.4 试样制备

TPU材料试片的成型模具在烘箱或在平板硫

化机上预热至140~165℃后开启,填入厚度为0.75 mm的TPU材料膜片(膜片已先在70℃烘箱中加热干燥4 h,确保材料得到充分干燥^[12]),合模后加压至5~7 MPa,模具在加压状态下冷却至60℃以下开模,制得TPU试片。

模具冷却采用如下3种工艺。

(1) 工艺一:快速冷却,即平板硫化机加热板处于常温状态,填入TPU材料膜片后采用硫化机加热板热传导快速降温,冷却时长约1 h。

(2) 工艺二:风冷,即平板硫化机加热板处于高温状态,填入TPU材料膜片后停止硫化机加热,采用大功率风扇降温,冷却时长约4 h。

(3) 工艺三:自然冷却,即平板硫化机加热板处于高温状态,填入TPU材料膜片后停止硫化机加热,自然降温,冷却时长约8 h。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定;撕裂性能按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定;相对分子质量及其分布按照GJB 1965—1994《端羟基聚丁二烯的相对分子质量及其分布(凝胶色谱法)》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 TPU材料热压成型温度

TPU材料的流变性能反映了其在高温状态下的流动特性,是确定其模压成型工艺参数的重要依据^[13-15]。采用扩展流变仪测试的TPU材料的流变曲线如图2所示,其中 η^* 为粘度, G' 为弹性模量, G'' 为粘性模量。

从图2可以看出,在测试温度为100℃以下,TPU材料的粘度基本维持恒定;在测试温度为100℃以上,随着测试温度的升高,TPU材料的粘度逐渐下降,TPU材料具有一定的流动性;测试温度升至160℃以上时,TPU材料的弹性模量和粘性模量急剧下降;当测试温度为167℃时,TPU材料的弹

性模量与粘性模量达到平衡,表明TPU材料开始进入粘流态。

采用毛细管流变仪测试的TPU材料的行程-温度曲线如图3所示。

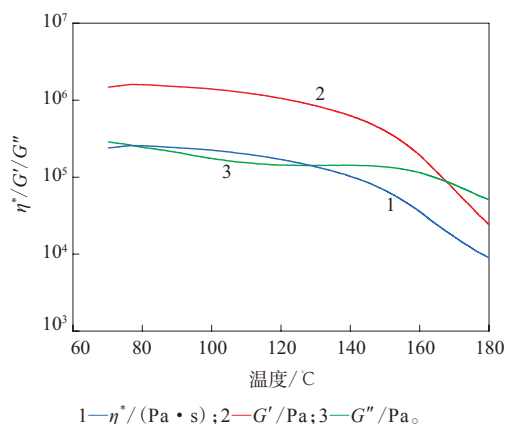


图2 采用扩展流变仪测试的TPU材料的流变曲线
Fig. 2 Rheological curves of TPU material tested by extension rheometer

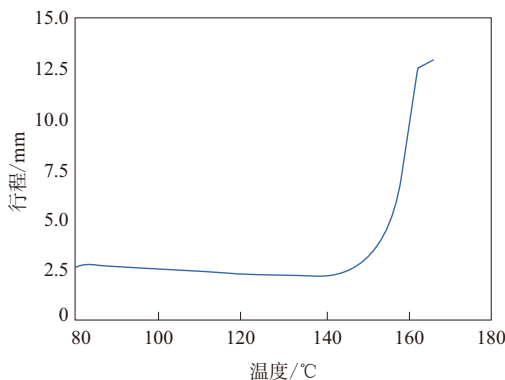


图3 采用毛细管流变仪测试的TPU材料的行程-温度曲线
Fig. 3 Distance-temperature curve of TPU material tested by capillary rheometer

从图3可以看出,测试温度达到140℃后,TPU材料开始软化,表明软化点在140℃左右。

TPU材料的热压成型温度应选择在软化温度与粘流温度之间,结合TPU材料的实际热压成型效果,最终确定TPU材料的热压成型温度范围为140~165℃。

2.2 热压成型对TPU材料性能的影响

2.2.1 表现性能

在热压成型前TPU材料膜片为白色半透明膜片,在热压成型后TPU材料试片呈透明微黄色。

TPU材料试片的颜色深浅与热压成型工艺有关,采用自然冷却和风冷工艺成型的TPU材料试片的颜色明显深于快速冷却工艺成型的TPU材料试片,且随着存放时间的延长,TPU材料试片的颜色逐渐加深。

2.2.2 物理性能

TPU材料试片经模具加热加压后需加压冷却定型,由于冷却时间较长,TPU材料试片长时间处于高温环境下会导致早期黄变和性能下降。热压成型冷却工艺对TPU材料物理性能的影响如表1所示。

表1 热压成型冷却工艺对TPU材料物理性能的影响
Tab. 1 Effect of cooling processes of hot pressing on physical properties of TPU materials

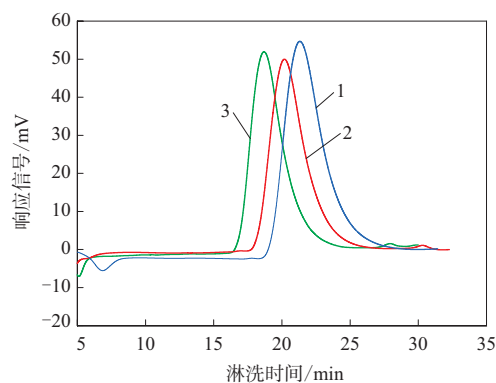
TPU材料	邵尔A型硬度/度	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
原膜片	73	42	1 001	72
热压试片				
快速冷却	70	40	1 023	70
风冷	68	37	1 052	63
自然冷却	66	32	1 066	56

从表1可以看出,热压成型后TPU材料的性能较原TPU材料出现明显降低,邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度均下降,降低幅度与冷却方式有关,其中快速冷却降低幅度较小,而自然冷却降低幅度较大,表明TPU材料热压成型后出现一定程度的降解。在自然冷却过程中,由于TPU材料长时间处于高温状态,导致其在热氧环境中出现了氧化降解;而在快速冷却过程中,因处于高温状态的时间相对较短,TPU材料的降解程度也较低。

2.3 凝胶色谱(GPC)分析

在热加工条件下,由于受到热氧环境的影响,聚醚型TPU分子容易出现软段降解和断裂,特别是聚醚软段的—C—O—C—链段容易热氧化降解而生成过氧化物或醛,导致TPU的相对分子质量减小,而相对分子质量减小程度可采用GPC数据作为评价依据^[16-18]。热压成型前后TPU材料的GPC测试结果如图4所示。

从图4可以看出,与TPU材料相比,热压成型后TPU材料出现相对分子质量减小现象,其中采用快速冷却工艺制得的TPU材料的相对分子质量减小约8%,风冷工艺制得的TPU材料的相对分子质



1—风冷热压试片;2—快速冷却热压试片;3—原膜片。

图4 热压成型前后TPU材料的GPC曲线
Fig. 4 GPC curves of TPU materials before and after hot pressing

量减小约15%。

GPC分析结果表明,长时间热压成型造成TPU材料一定程度的降解,导致成型后TPU材料的早期黄变和物理性能下降,而采用快速冷却方式降温,TPU材料处于高温环境中的时间相对较短,TPU材料的早期黄变和物理性能下降问题可得到较好控制。

3 结论

(1) TPU材料的热压成型温度可根据其流变曲线确定,应在软化温度与粘流温度之间,本研究确定为140~165℃。

(2) 热压成型导致TPU材料的相对分子质量减小、早期黄变和物理性能下降,而这些现象的出现与TPU材料的热压时间有关,热压时间长则这些现象明显。因此,TPU热压成型后快速冷却或/和选择氮气保护氛围。

参考文献:

- [1] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 190.
- [2] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 105-108.
- [3] 杨文全, 覃新林. 热塑性聚氨酯弹性体(TPU)研究及应用[J]. 塑料制造, 2015(7): 70-77.
YANG W Q, QIN X L. Research and application of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) [J]. Plastics Manufacture, 2015(7): 70-77.
- [4] 孙雁, 余胜全. 热塑性聚氨酯弹性体加工成型技术及应用[J]. 特种

- 橡胶制品, 1996, 17(5): 39-42.
- SUN Y, YU S Q. Processing technique and application of TPU elastomer[J]. Special Purpose Rubber Products, 1996, 17(5): 39-42.
- [5] 王传军. 功能化石墨烯/聚氨酯纳米复合材料的结构与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [6] 汪传生, 蔡宁, 边慧光, 等. 基于粉体喂料3D打印机的热塑性聚氨酯弹性体成型工艺参数研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 138-141.
- WANG C S, CAI N, BIAN H G, et al. Molding process parameters on thermoplastic polyurethane elastomers for powder feeding 3D printing[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(2): 138-141.
- [7] 李浩. 优质、高效的TPU薄膜吹塑机组[J]. 中国塑料, 2008, 22(11): 92-96.
- LI H. High quality and flexible TPU blown film line[J]. China Plastics, 2008, 22(11): 92-96.
- [8] 白时兵, 王琪, 谢代义. 注塑温度对POM/TPU共混物分散相及力学性能的影响[J]. 高分子学报, 2006(7): 922-926.
- BAI S B, WANG Q, XIE D Y. Effect of injection temperature on dispersion phases and mechanical properties of POM/TPU Blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(7): 922-926.
- [9] 郭超, 吴显, 刘方辉, 等. 滚塑成型工艺的现状及发展[J]. 塑料, 2010, 39(6): 105-107.
- GUO C, WU X, LIU F H, et al. The development status and trends of rotational molding technology[J]. Plastics, 2010, 39(6): 105-107.
- [10] 陈兵勇, 李杰, 张万欣. 一种用于特种气密服装的热塑性聚氨酯制品成型工艺[P]. 中国: CN 107866935A, 2020-02-11.
- [11] 王小文. 基于热压工艺的TPU鞋面的研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
- [12] 晋刚, 雷玉才, 何伟, 等. 医用导管用热塑性聚氨酯加工特性研究[J]. 塑料工业, 2011(11): 59-62.
- JIN G, LEI Y C, HE W, et al. Study on the processing performance of TPU for medical catheter[J]. China Plastics Industry, 2011(11): 59-62.
- [13] 杨晖, 何慧. 生物降解聚酯材料的流变特性及其薄膜的加工与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [14] 徐僖, 蔡燎原. 聚合物加工流变学研究新动向[J]. 现代塑料加工应用, 1994, 6(6): 1-5.
- XU X, CAI L Y. Recent advances in the study of processing rheology of polymer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1994, 6(6): 1-5.
- [15] 王莉莉, 董侠, 刘祥贵, 等. 热塑性聚氨酯及其复合材料的界面形态与流变特性[J]. 高分子学报, 2013(3): 367-376.
- WANG L L, DONG X, LIU X G, et al. Microstructure and rheological properties of thermoplastic polyurethane and its composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(3): 367-376.
- [16] 刘羿君, 蒋英, 封云芳. 用GPC研究壳聚糖氧化降解过程中的分子量及其分布[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(4): 671-674.
- LIU Y J, JIANG Y, FENG Y F, et al. Study on the molecular weight and the distribution of chitosan in its oxidative degradation process by GPC[J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(4): 671-674.
- [17] 徐玄之, 刘婷婷, 柴延军, 等. 聚氧化乙烯光降解行为的研究与模拟[J]. 应用技术学报, 2020, 20(1): 16-17.
- XU X Z, LIU T T, CAI Y J, et al. Study and Simulation of the Photodegradation of Polyethylene Oxide[J]. Journal of Technology, 2020, 20(1): 16-17.
- [18] 西久保忠臣. 高分子化学[M]. 范星河, 谢晓峰, 译. 北京: 北京大学出版社, 2013: 20-300.

收稿日期: 2021-11-04

Study on Hot Pressing Process of TPU Material

CHEN Bingyong, DING Ning, LIU Jun, HAN Shen, LIN Chunmei, LI Bin

(Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: The hot pressing process of thermoplastic polyurethane (TPU) material was introduced, and the property changes of TPU material before and after hot pressing were compared and analyzed. The results showed that, the hot pressing temperature of TPU material could be determined according to its rheological curve and should be between its softening temperature and viscous flow temperature, which was determined as 140~165 °C in this study. During hot pressing, some soft segments of TPU molecules were prone to degradation and chain breaking due to the influence of thermal oxygen environment, which led to the reduction of the molecular weight, early yellowing and decrease of the physical properties of the TPU material. These phenomena could be significantly reduced by rapid cooling method after hot pressing.

Key words: TPU; hot pressing; rheological curve; rapid cooling; yellowing; physical property