

热塑性聚氨酯熔体粘弹性对发泡的影响研究

臧萌 信春玲* 何亚东 闫宝瑞

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用旋转流变仪和差示扫描量热仪系统测试了3种结构不同热塑性聚氨酯(TPU)的动态流变性能和非等温结晶曲线,并结合间歇发泡实验探讨了TPU熔体粘弹性对发泡倍率和泡孔结构的影响。结果表明:3种TPU均表现出线性分子链特征;具有高的零切黏度及低频区储能模量的TPU表现出更大的熔体强度和更好的熔体弹性,有利于获得发泡倍率高、泡孔均匀的发泡材料。

关键词: 热塑性聚氨酯(TPU); 流变性能; 发泡

中图分类号: TQ320 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.02.007

引言

热塑性聚氨酯(TPU)是由硬段和软段组成的嵌段共聚物,其分子链基本上都是线性的,有一定的物理交联^[1]。TPU具有优异的耐磨性和断裂伸长率等性能,产品环保,生物相容性好,是替代PVC的理想材料^[2]。通过发泡工艺得到的TPU发泡制品在保留原有的优异性能之外,柔韧性也有一定的提高^[3],因此在聚合物发泡生产中扮演着重要的角色。TPU材料发泡后可以用作人造皮革、避震缓冲材料、保温材料、隔音材料、涂层材料等。

目前已有许多关于TPU材料的研究,但是性能良好的TPU发泡制品的制备工艺仍未探讨清楚,从而限制了TPU发泡制品的应用。因此探究影响TPU发泡性能的因素,得到优化的生产工艺具有重要意义。Ito等^[4]发现使用超临界CO₂能够增加TPU的气体溶解度,饱和压力的变化会导致泡孔结构变化,压力越高,泡孔直径越小,泡孔密度越高。Yeh等^[5]将通常应用于纺织品的5种不同聚合物以CO₂为发泡剂发泡,结果表明在这些聚合物中,TPU具有最高的CO₂溶解度和均匀的泡孔尺寸分布。杜娟^[6]通过生产用螺杆挤出机制得发泡薄膜,泡孔直径为140 μm,密度为0.69 g/cm³。

本文针对TPU的发泡性能展开研究,测试了3种不同牌号的TPU的流变性能,并进行间歇发泡实验,探究流变性能与发泡结果之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

TPU1,牌号Irogian A 85 P 4394,邵氏硬度85A,密度1.12 g/cm³,美国Huntsman公司;TPU2,牌号Elastollan 1180 A 10,邵氏硬度80A,密度1.16 g/cm³,德国BASF公司;TPU3,邵氏硬度85A,密度1.16 g/cm³,浙江华峰热塑性聚氨酯有限公司;CO₂,纯度99.0%,普通氮气,纯度99.2%,高纯氮气,纯度99.9%,北京巨明城气体设备技术开发有限公司。

1.1.2 实验仪器

DSC差示扫描量热仪,Q2000,美国TA公司;HAAKE平板旋转流变仪,MARS III,德国HAAKE公司;鼓风干燥箱,PF-25BT,佛山市华威风机制造有限公司;电子天平,JA5003,精度0.001 g,上海恒平科学仪器有限公司;间歇发泡装置,自制;扫描电子显微镜(SEM),S-4700,日本日立公司。

1.2 实验过程

1.2.1 DSC分析

每次称取5~7 mg的样品,放于样品盘中模压制样,将制好的样品盘放置于测量室中,在0.1 MPa的氮气环境下进行测试。热处理过程为:(1)升温过程,快速升温至250℃,消除材料的热历程;(2)恒温过程,250℃下保持1 min;(3)降温过程,以10℃/

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费(JD1710)

第一作者: 女,1994年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xincl@mail.buct.edu.cn

min 的速率降温至 40 ℃,保持 1 min,得到降温曲线;
(4) 二次升温过程,以 10 ℃/min 的速率升温至 250 ℃,得到升温曲线。

1.2.2 流变性能测试

实验前将待测样品(粒料)在循环空气干燥箱 100 ℃下干燥 3 h。用 HAAKE 平板旋转流变仪进行动态流变性能测试,转子型号 P20TiL,平板直径 20 mm,测试间隙 1.0 mm,应变 1%,温度 190 ℃,测试环境为 0.2 MPa 普通氮气,在 100 ~ 0.1 rad/s 频率范围内进行动态频率扫描,记录储能模量(G')、损耗模量(G'')、复数黏度($|\eta^*|$)等粘弹性能参数随频率的变化。

1.2.3 间歇发泡实验

实验前将待测样品(片材)在循环空气干燥箱中 100 ℃下干燥 3 h。采用降温发泡方案,将干燥后的样品放入 200 ℃的反应釜中,压力 10 MPa,饱和 1 h 后,降温至设定的发泡温度,降温过程时间为 0.5 h。到达设定时间后迅速打开气动阀,泄压发泡。每个温度至少进行 3 次实验。

1.3 表征方法

1.3.1 表观密度及发泡倍率

依据 ISO1183—1987 标准,根据式(1)计算发泡样品的表观密度。

$$\rho = \frac{m_g}{m_w} \times \rho_w \quad (1)$$

其中, ρ 为样品的表观密度, g/cm^3 ; m_g 为样品在空气中的质量, g ; m_w 为样品在蒸馏水中的质量, g ; ρ_w 为蒸馏水的密度, g/cm^3 。

发泡倍率为发泡前样品密度与发泡后样品密度的比值。

1.3.2 泡孔直径及泡孔密度

采用 SEM 观察制品喷金后的横截面,利用 ImageJ 软件计算泡孔直径,根据式(2)计算泡孔密度。

$$N = \left(\frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (2)$$

其中, N 为泡孔密度, cm^{-3} ; n 为统计的泡孔个数; A 为 SEM 照片中统计范围的面积, cm^2 ; ρ_1 为发泡前样品的密度, g/cm^3 ; ρ_2 为发泡后样品的密度, g/cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 3 种 TPU 的结晶温度

图 1 是 DSC 降温扫描的结果。从图中可以看

出,TPU1 和 TPU2 都显示出了明显的结晶峰,且峰值相近,TPU1 的结晶温度为 84.8 ℃,结晶焓 7.9 J/g,TPU2 结晶温度为 85.1 ℃,结晶焓 8.7 J/g,而 TPU3 在测试温度范围内没有表现出明显的结晶峰。

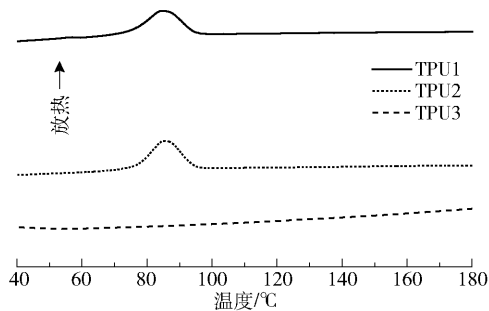


图 1 3 种 TPU 的 DSC 降温曲线

Fig. 1 DSC curves of TPU samples

2.2 3 种 TPU 的流变性能

图 2 为 3 种 TPU 的复数黏度随角频率的变化关系曲线。从图中可以看出,TPU3 具有明显的剪切变稀现象;TPU1 和 TPU2 的黏度具有一定的频率依赖性。用 Carreau 模型对复数黏度进行拟合,得到的零切黏度、松弛时间及非牛顿指数等参数如表 1 所示。其中,TPU3 的零切黏度最大,松弛时间最长,非牛顿指数最小,这表明 TPU3 的分子量较大,分子链缠结较多,熔体强度较大。

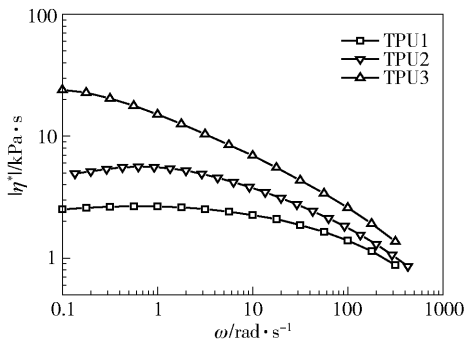


图 2 复数黏度随角频率的变化关系图

Fig. 2 $|\eta^*| - \omega$ curves of TPU samples

表 1 Carreau 模型拟合参数

Table 1 Parameters of the Carreau model

| TPU | 零切黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ | 松弛时间/ s | 非牛顿指数 |
|------|----------------------------------|------------------|-------|
| TPU1 | 2594.67 | 0.11 | 0.73 |
| TPU2 | 5385.94 | 0.26 | 0.65 |
| TPU3 | 24321.34 | 3.68 | 0.64 |

图 3 是 3 种 TPU 的流变性能 Cole-Cole 图。如果分子链是线性的,则 Cole-Cole 图接近半圆形,分子量越大,半圆形的直径越大;如果有支链结构,则

曲线会偏离半圆形状,末端出现上扬^[7]。图中 3 种物料均呈现半圆形,表明皆为线性分子链结构,且 TPU3 的分子量最大,TPU1 的最小。

聚合物的储能模量与熔体弹性密切相关。从图 4 可以看到,在低频区,模量值高低顺序为 TPU3 > TPU2 > TPU1,这表明 TPU3 的熔体弹性更好,TPU1 相对较差。而由 Cole-Cole 图可知,这 3 种物料均为线性,并不存在支化现象,这表明是 3 种物料的分子链长短差异引起的储能模量的不同,TPU3 的分子链较长,TPU1 的较短。

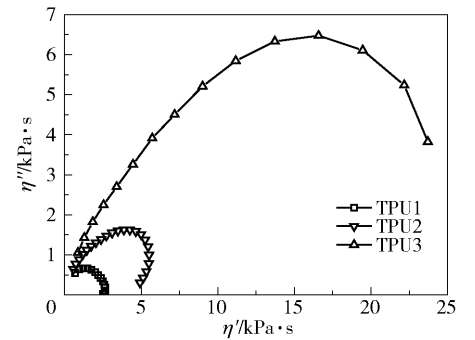


图 3 Cole-Cole 图
Fig. 3 Cole-Cole plots of TPU samples

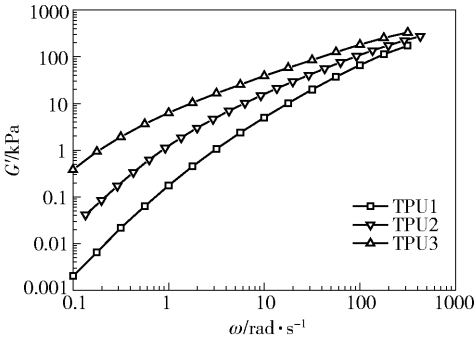


图 4 储能模量随角频率的变化关系图
Fig. 4 $G' - \omega$ curves of TPU samples

损耗角正切值 ($\tan\delta$) 是在一定的剪切频率下,聚合物黏性与弹性之比。有文献提出使用 $\tan\delta$ 来衡量树脂的可发泡性^[8], $\tan\delta$ 越小,则熔体弹性越强,可发泡性能越好。从图 5 中可以看出,低频区同一频率下, $\tan\delta$ 值大小顺序为 TPU1 > TPU2 > TPU3。

2.3 发泡结果

间歇发泡得到的样品质量与温度紧密相关。实验过程中,当温度较高时,样品接近熔融态,导致发泡失败。降低温度至合适的温度,可以取得发泡质量较好的样品,此时体积明显增大,样品呈软质的泡沫态。继续降低温度,体积变小,样品变硬。图 6 和图 7 为 3 种 TPU 的间歇发泡实验结果,表 2 为统计

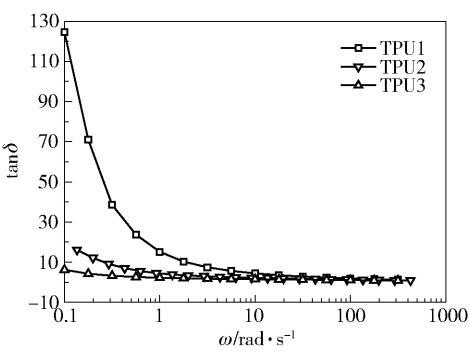
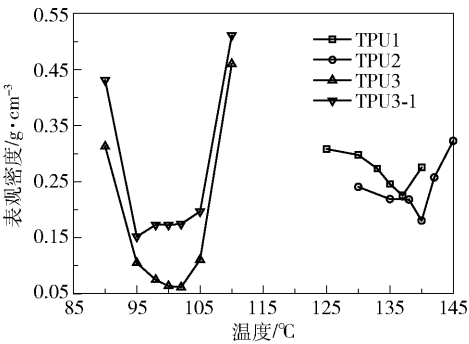
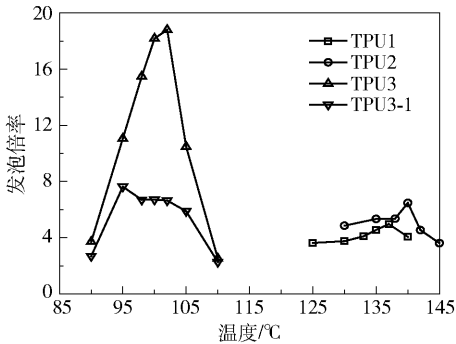


图 5 损耗角正切随角频率的变化关系图
Fig. 5 $\tan \delta - \omega$ curves of TPU samples



TPU3-1 为 TPU3 收缩后样品。
图 6 3 种 TPU 发泡样品表观密度对比图
Fig. 6 Apparent density - temperature curves of TPU samples



TPU3-1 为 TPU3 收缩后样品。
图 7 3 种 TPU 发泡样品发泡倍率对比图
Fig. 7 Expansion ratio - temperature curves of TPU samples

结果。可以看出,3 种 TPU 样品的发泡适宜温区不同,TPU1 和 TPU2 的发泡温区较高,在 125 ~ 145 ℃,而 TPU3 的发泡温区较低,在 90 ~ 105 ℃。这主要与 TPU 的结晶温度不同有关。TPU3 分子量最高,大分子链缠结阻碍链段运动,从而结晶速率最慢,结晶度最低,因此其发泡温区较低;而 DSC 测试结果(图 1)表明 TPU1 和 TPU2 具有明显的结晶峰,故其发泡温区较高。对于半结晶聚合物,为了提高熔体黏度,

发泡温区通常在结晶温度以上 3 ~ 5 ℃。TPU1 和 TPU2 的发泡温区远高于 DSC 测试结晶温度,主要是由于超临界流体的增塑作用提高了 TPU 的结晶温度^[9]。在各自适宜的发泡温区发泡倍率最大的是 TPU3,其最大发泡倍率达到了 18.8,最小表观密度为 0.0617 g/cm³,这主要与其较高的熔体强度和熔体弹性有关。从图 8 的泡孔结构也可看出,TPU3 泡孔尺寸较大,泡孔结构均匀。但由于 TPU3 结晶度较低,发泡后 CO₂ 的扩散造成样品收缩现象较明显。发泡倍率最小的是 TPU1,最大发泡倍率为 5,这是由于其较低的熔体强度使泡孔生长过程中易发生泡孔合并和塌陷,造成气体逃逸。

从图 8 还可以看出,TPU2 的泡孔大小不均匀,根据统计结果,其平均泡孔直径较小,泡孔密度较

表 2 3 种 TPU 适宜温度下的发泡结果
Table 2 Foaming results of TPU samples at the appropriate temperatures

| TPU | 表观密度/ g·cm ⁻³ | 发泡 倍率 | 泡孔 直径/μm | 泡孔密度/ cm ⁻³ |
|----------|-----------------------------|----------|-------------|---------------------------|
| TPU1 | 0.23 | 5 | 81.7 | 6.0 × 10 ⁶ |
| TPU2 | 0.18 | 6.5 | 53.6 | 2.6 × 10 ⁷ |
| TPU3 | 0.06 | 18.8 | 325.4 | 3.4 × 10 ⁵ |
| TPU3-1 * | 0.17 | 6.7 | | |

* TPU3-1 为 TPU3 收缩后样品。

大。这是因为 TPU2 结晶焓值较大,发泡过程中成核密度较高,但是泡孔生长过程中由于熔体强度不够引起气泡合并,导致泡孔不均匀。

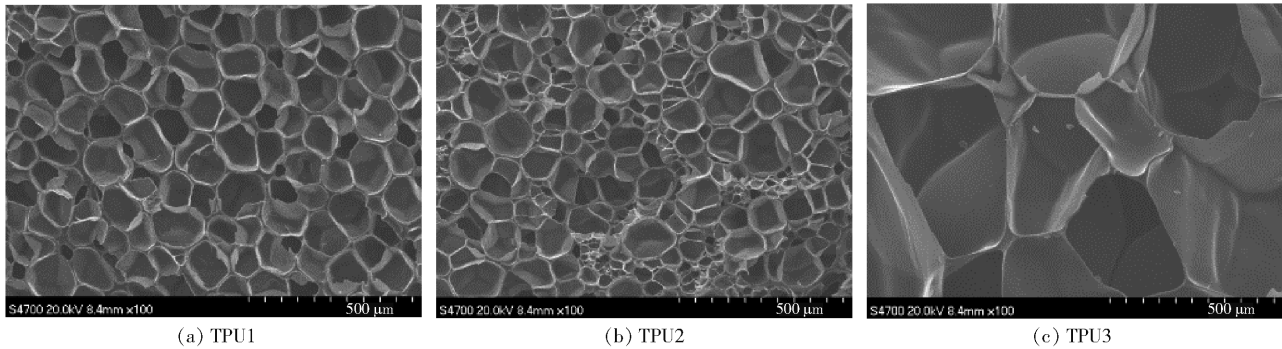


图 8 3 种 TPU 发泡样品的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of TPU samples

3 结论

TPU 熔体的粘弹性特征对其发泡样品的质量有较大影响。具有高的零切黏度及低频区储能模量的 TPU 表现出更大的熔体强度和更好的熔体弹性,有利于获得发泡倍率高、泡孔均匀的发泡制品。实验所用的 3 种 TPU 材料中 TPU3 的熔体强度较大,熔体弹性较好,适宜发泡温度区间为 90 ~ 105 ℃,发泡倍率最大达到 18.8,但收缩现象明显。

参考文献:

[1] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社, 2012:105-108.
Liu H J. Polyurethane elastomer manual[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 105 - 108. (in Chinese)
[2] 谢曾文. 双螺杆反应挤出热塑性聚氨酯弹性体的工艺与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013.
Xie Z W. Process and properties of thermoplastic polyure-

thane elastomer fabricated by a twin-screw reactive extruder[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013. (in Chinese)
[3] 高峰, 沈晓红, 孙伟. 几种高性能材料在室内光缆中的应用[J]. 现代传输, 2012(4):38-40.
Gao F, Shen X H, Sun W. Application of several high performance materials in indoor cable[J]. Modern Transmission, 2012(4):38-40. (in Chinese)
[4] Ito S, Matsunaga K, Tajima M, et al. Generation of microcellular polyurethane with supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(6): 3581-3586.
[5] Yeh S K, Liu Y C, Wu W Z, et al. Thermoplastic polyurethane/clay nanocomposite foam made by batch foaming[J]. Journal of Cellular Plastics, 2013, 49(2): 119-130.
[6] 杜娟. TPU 发泡薄膜制备工艺及相关性能的研究[D]. 天津:天津工业大学, 2015.
Du J. Study on preparation technology and related properties of TPU foamed film[D]. Tianjin: Tianjin Poly-

technic University,2015. (in Chinese)

[7] 娄立娟, 刘建叶, 俞炜, 等. 聚合物长支链的流变学表征方法[J]. 高分子通报, 2009(10):15-23.
Lou L J, Liu J Y, Yu W, et al. Rheological characterization of long chain branching[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2009(10):15-23. (in Chinese)

[8] Park C P, Malone B A. Extruded closed-cell polypropylene foam: US 5527573[P]. 1996-07-18.

[9] 陈政伦, 刘涛, 罗世凯. 超临界 CO₂ 下的聚合物结晶形态和动力学研究现状[J]. 高分子通报, 2013(11): 11-18.
Chen Z L, Liu T, Luo S K. Research progress of polymer crystalline morphology and crystallization dynamics under supercritical carbon dioxide[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2013(11):11-18. (in Chinese)

Effect of rheology on the foamability of thermoplastic polyurethane

ZANG Meng XIN ChunLing* HE YaDong YAN BaoRui

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The dynamic rheological properties and non-isothermal crystallization curves of three thermoplastic polyurethane(TPU) samples have been tested using a dynamic rheometer and a differential scanning calorimeter. Batch foaming experiments were carried out in order to investigate the effect of the viscoelasticity of TPU on the expansion ratio and the cell structure. The results showed that the three TPU samples all exhibited linear molecular chain characteristics. The TPU sample with the highest zero shear viscosity and storage modulus in the low frequency range showed the highest melt strength and melt elasticity, making it easier to obtain a material with high foaming ratio and uniform cell structure.

Key words: thermoplastic polyurethane(TPU); rheological property; foaming

(责任编辑:吴万玲)