

炭黑填充热塑性聚氨酯弹性体混炼工艺的研究

鹿海军, 马晓燕, 梁国正, 贾巧英

(西北工业大学 化学工程系, 陕西 西安 710072)

摘要: 研究了热塑性聚氨酯弹性体(TPU)品种、添加剂和炭黑对炭黑填充 TPU 开炼机混炼工艺的影响并考察了混炼工艺(加料顺序和混炼时间)对炭黑填充 TPU 性能的影响。结果表明, 采用开炼机混炼可制得性能良好的炭黑填充 TPU; 制备炭黑填充 TPU 最好不要使用适宜混炼温度超过 160 ℃的 TPU 品种; 加炭黑前一定要先加入适量的润滑剂(如硬脂酸和硬脂酸钙); 混炼时间不要超过 25 min。

关键词: 热塑性聚氨酯弹性体; 混炼工艺; 炭黑

中图分类号: TQ334. 1; TQ330. 6⁺3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)11-0685-04

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)既具有橡胶的高弹性, 又具有塑料的热塑性, 被称为“第 3 代橡胶”, 具有广泛的应用范围^[1]。与混炼型聚氨酯弹性体相比, TPU 无需硫化, 大大简化了加工工艺。

目前, 对 TPU 改性的研究大都限于 TPU 与其它聚合物的共混^[2], 而关于炭黑填充 TPU 的研究报道甚是少见。炭黑是橡胶使用的主要补强填充剂, 可以将一定量的炭黑填充到 TPU 中以降低 TPU 产品成本并改善某些物理性能。虽然开炼机混炼不适应现代化大规模生产的要求, 但是开炼机混炼均匀, 动态生热低, 机台易清洗, 配料品种变换灵活, 特别适合于实验室试验和小规模生产。

本工作研究了炭黑填充 TPU 的开炼机混炼工艺。

1 实验

1.1 主要原材料

TPU: 5290, 聚酯型; 1180, 聚醚型, 以上两种为天津市大邱庄泡沫塑料总厂产品; 54610, 聚酯型; 58863, 聚醚型; 58137, 聚酯型, 以上 3 种均为美国固特里奇公司产品。硬脂酸, 分析纯, 天津市

恒昊科工贸有限公司产品。硬脂酸钙, 化学纯, 天津市天大化工试验厂产品。炭黑 N220, 山西飞鹰化工有限公司产品。

1.2 基本配方

TPU 100; 炭黑 N220 40; 硬脂酸 1; 硬脂酸钙 0.5; 防老剂 1010 适量。

1.3 试样制备

TPU 的混炼在 SK-160 B 型双辊炼塑机上进行, 混炼完成后以 2 mm 辊距下片。胶片冷却后直接制备试样用于性能测试。

1.4 测试方法

开炼机辊温采用 DM6902 型数字温度表测定; 热失重采用 ZRY-1 P 综合热分析仪测试; 转矩采用 HAAKE RHEOCORD 90 型转矩流变仪测定; 拉伸和直角撕裂性能在 ZMGI 250 型拉伸试验机上测试。

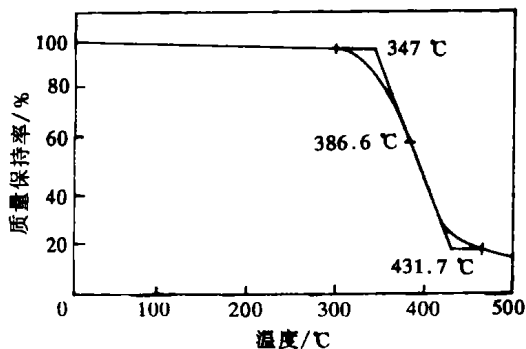
2 结果与讨论

2.1 混炼温度对混炼工艺的影响

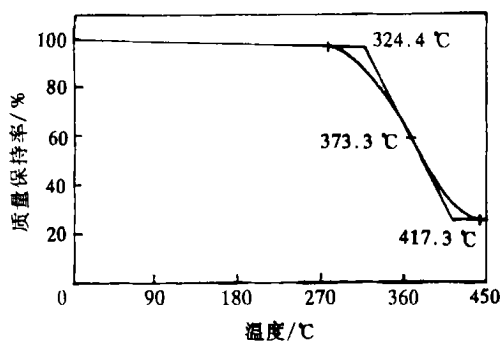
混炼温度(辊筒表面温度)太低, TPU 硬度大, 辊筒间胶料不易流动, TPU 对炭黑的润湿作用差, 不利于混合吃粉; 温度过高, TPU 呈粘流态, 将粘附于辊筒表面而无法进行切割翻炼。试验表明, TPU 54610 和 5290 的最佳混炼温度分别为 110~120 和 145~160 ℃。因为 TPU 易包热辊, 所以前辊温度最好比后辊高 5~10 ℃。实

际混炼时, 辊筒间物料的温度略高于辊筒温度。

测试结果表明, TPU 54610 和 5290 的塑化温度分别为 155 ~ 160 和 180 ~ 190 °C。两种 TPU 热失重分析结果如图 1 所示。由图 1 可见, TPU 的分解温度较高, 在 280 °C 以下不分解。可见, 炭黑填充 TPU 在适宜的混炼温度下不会发生分解。



(a)TPU 54610



(b)TPU 5290

图 1 TPU 的热失重曲线

不同牌号 TPU 的混炼温度不同。表 1 示出了不同牌号 TPU 的软化点、硬度和混炼温度。

表 1 不同牌号 TPU 的混炼温度

项 目	TPU 牌号				
	1180	54610	58863	5290	58137
维卡软化点/°C	—	59	98	—	148
邵尔 A 型硬度/度	80	85	85	92	70*
混炼温度/°C	100~110	110~120	130~140	145~160	>170

注: *邵尔 D 型硬度。

由表 1 可见, 随着 TPU 硬度增大和软化点升高, 适宜的混炼温度也迅速升高。试验表明, 很难将炭黑在 TPU 58137 中混炼均匀, 甚至炭黑根本就无法混入 TPU 中。因为当 TPU 离开辊隙后,

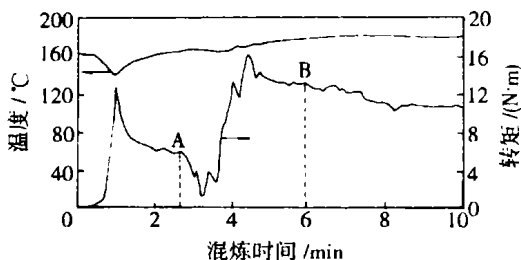
物料表面温度迅速下降, 硬度迅速增大, 当物料再一次进入辊隙时, 在强大的剪切作用下, TPU 会破碎脱落。由此得出结论: 在开炼机上混炼炭黑填充 TPU 时, 所选择的 TPU 软化点不要太高, 最好低于 120 °C, 硬度也不要太大, 最好是小于 60 度(邵尔 D 型硬度), 也就是说应选用适宜混炼温度在 160 °C 以下的 TPU。

2.2 润滑剂对混炼工艺的影响

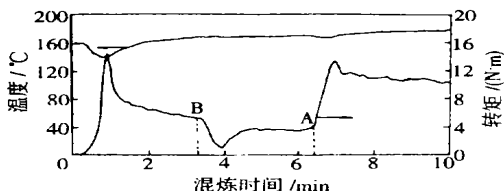
TPU 分子间作用力较大, 对辊筒的粘附性也较强, 以致不添加适当助剂便无法进行混炼操作, 尤其要注意添加润滑剂以防粘辊。润滑剂的主要作用是降低 TPU 物料之间以及物料与辊筒之间的作用力。

硬脂酸是一种效果较好的润滑剂, 与硬脂酸钙配合使用时效果更佳。它们还具有抑制 TPU 热降解和促进炭黑分散的作用。润滑剂的润滑作用可通过混炼转矩的大小反映出来。炭黑填充 TPU 的混炼转矩和物料温度如图 2 所示。由图 2 (b) 可见, 加入润滑剂后混炼转矩迅速下降。

润滑剂的用量必须适当。用量超过 2 份(硬脂酸/硬脂酸钙用量比为 2/1)时会发生喷霜并将影响制品性能; 用量过小, 润滑效果又不佳。试验证明 100 份 TPU 中添加 1 份硬脂酸和 0.5 份硬脂酸钙即能显著改善 TPU 对辊筒的粘附性和炭黑在 TPU 中的分散性。



(a)先加炭黑后加润滑剂



(b)先加润滑剂后加炭黑

图 2 炭黑填充 TPU 54610 的混炼转矩和物料温度曲线

A—加炭黑时刻; B—加润滑剂时刻

2.3 炭黑对混炼工艺的影响

TPU 的混炼温度比一般的橡胶高,且本工作中使用的中超耐磨炭黑(N220)比表面积大,结构性高,因此,炭黑在 TPU 中的混入速度较慢。试验表明,200 g TPU 中加入 80 g 炭黑至少需要 5 min。如果加料速度过快,炭黑将来不及被 TPU 润湿,造成炭黑和 TPU 在辊筒上过量堆积,在强大的剪切作用下产生大量的热且无法及时散发出去,从而造成混炼温度升高。一方面会形成烧焦的 TPU 胶料,另一方面纯炭黑会被压实成片状而从辊筒上脱落下来。炭黑的过量加入还会使设备的负荷(混炼转矩)加大。

由图 2 可见,开始由于 TPU 粒料温度低,硬度大,会吸收大量的热而使粒料软化和塑化,因此在混炼转矩迅速上升的同时,温度降低;随着混炼时间的延长,温度恢复正常,转矩也降低;随着炭黑的加入,转矩又增大。如果炭黑加料速度过快,转矩的增大会特别明显。

2.4 炭黑填充 TPU 的加料顺序

混炼时的加料顺序不当将造成填料分散不均,设备转矩增大,并有可能导致 TPU 烧焦。图 2(a)和(b)分别为先加炭黑后加润滑剂和先加润滑剂后加炭黑时的混炼转矩和温度变化曲线。由图 2(a)可见,先加炭黑时,加入炭黑后的转矩比 TPU 未塑化时的转矩还大,而由图 2(b)可见,当 TPU 塑化后先加润滑剂再加炭黑,转矩也会增大,但增大的幅度要明显小于 TPU 未塑化时的转矩,设备负荷将大大降低,同时设备和物料的温升也减小。炭黑填充 TPU 混炼时的加料顺序应为:TPU→润滑剂和分散剂等→炭黑→防老剂等其它助剂。

2.5 混炼时间对炭黑填充 TPU 力学性能的影响

混炼时间对 TPU 的力学性能的影响如图 3 和 4 所示。

由图 3 和 4 可见,混炼时间较短的炭黑填充 TPU,拉伸强度和撕裂强度都较小,随着混炼时间的延长,填充 TPU 的力学性能逐渐提高,但当混炼时间超过 15 min,填充 TPU 的撕裂强度下降,超过 20 min,填充 TPU 的拉伸性能也开始下降。

炭黑在 TPU 中的分散情况如图 5 所示。

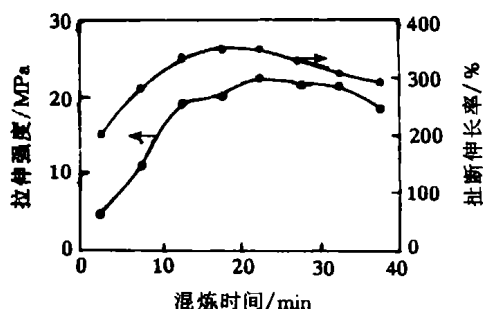


图 3 不同混炼时间的炭黑填充 TPU 的拉伸性能

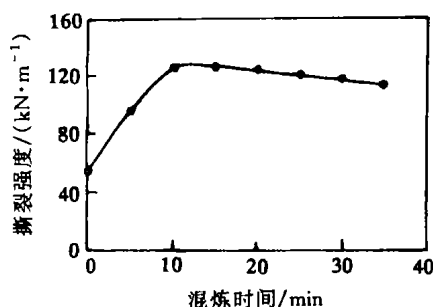
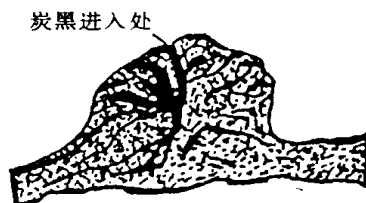


图 4 不同混炼时间的炭黑填充 TPU 的撕裂强度



(a)TPU 吃粉示意



(b)TPU 混炼中的断面示意

图 5 炭黑在 TPU 中的分散情况示意

TPU 在加工条件下既有塑性流动,又有适当的高弹形变,炭黑和 TPU 一起通过辊隙,受到剪切作用而使炭黑在 TPU 中混合分散开来。因为炭黑被 TPU 润湿有一个过程,加入的炭黑不可能立即均匀地分布在 TPU 中,甚至还会以未分散开的炭黑聚集体形式存在[如图 5(a)所示],所以混炼时间较短的填充 TPU 力学性能很差。因此,在加入炭黑后的一段时间内,要不断地对辊筒上的 TPU 胶料进行切割翻炼,以使“死层”胶料进入“活层”[如图 5(b)所示],从而使炭黑在 TPU

中的分散均匀性提高, 填充 TPU 的力学性能也提高。混炼时间延长到一定程度, 炭黑已在胶料中分散得比较均匀, 如再继续延长, 辊筒的剪切作用将使 TPU 的生热增大, 可能会发生 TPU 的链断裂以及烧焦现象, 因此混炼时间过长的 TPU 力学性能会下降。

3 结 论

(1)制备炭黑填充 TPU 最好不要使用混炼温度超过 160 ℃的 TPU 品种, 否则炭黑很难在 TPU 中分散均匀, 甚至根本无法填充进去。

(2)在填充炭黑之前, 一定要加入诸如硬脂酸

和硬脂酸钙等润滑助剂, 这样可以明显改善 TPU 的混炼工艺性能, 大大降低设备的负荷。

(3)混炼时间对炭黑填充 TPU 的力学性能有重要影响。一般情况下, 炭黑填充 TPU 的混炼时间不要超过 25 min。

参考文献:

[1] 傅明源, 孙甜经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 7-11.
[2] 霍尔登 G, 莱格 NR, 夸克 RP, 等. 热塑性弹性体[M]. 傅志峰, 李效玉, 石 艳, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2000. 39-44.

收稿日期: 2002-05-17

北美 NBR 现状

中图分类号: TQ333. 7 文献标识码: D

北美现有 NBR 和丁腈胶乳生产装置 10 套, 总生产能力为 13. 6 万 t·a⁻¹, 其中 NBR 为 11. 6 万 t·a⁻¹, 丁腈胶乳为 2 万 t·a⁻¹。NBR 中普通 NBR 为 11 万 t·a⁻¹, HNBR 为 0. 6 万 t·a⁻¹。北美 NBR 装置有些是多用途的, 可灵活生产 NBR 或 SBR。固特异轮胎橡胶公司在 2000 年中期关闭了其在休斯顿的 NBR 装置, 使市场 NBR 货源

减少了 2. 8 万 t·a⁻¹; 又于 2001 年把其 NBR 业务卖给了瑞翁化学公司。北美 NBR 和丁腈胶乳生产装置及生产能力见表 1。

北美 NBR 和丁腈胶乳主要用于软管、传动带和电缆、O 形圈和密封件、模塑和挤压制品、粘合剂和密封剂、海绵、鞋类等。消费结构为: 软管、传动带和电缆 28%; O 形圈和密封件 20%; 乳液 14%; 模塑和挤压制品 14%; 粘合剂和密封剂 10%; 海绵 5%; 鞋类 4%; 其它 5%。

表 1 北美 NBR 和丁腈胶乳装置及生产能力 万 t·a⁻¹

生产厂家	厂址	品种	生产能力
巴斯夫	田纳西州, 查塔努加	丁腈胶乳	0. 5
	加拿大安大略省, 莎尼亚	丁腈胶乳	0. 5
拜耳公司	得克萨斯州, 奥兰治	HNBR	0. 4
	加拿大安大略省, 莎尼亚	NBR	2. 0
DSM 共聚物	路易斯安那州, 巴吐鲁治	NBR	1. 5
Industries Negromex	墨西哥, 坦皮科	丁腈胶乳	0. 1
Nitrilo-Paratec Elastomers	墨西哥, 阿尔塔米拉	NBR	4. 0
瑞翁化学公司	俄亥俄州, 阿克化	丁腈胶乳	0. 9
瑞翁化学公司	得克萨斯州, 贝波特	HNBR	0. 2
瑞翁化学公司	肯塔基州, 路易斯维尔	NBR	3. 5

北美 NBR(散装)出厂价格在 1996~2001 年间基本保持不变。目前, 中低丙烯腈含量的 NBR(散装)出厂价格为 2 756 美元·t⁻¹, 中高丙烯腈含量的 NBR(散装)出厂价格为 2 976 美元·t⁻¹。

北美 2000 年 NBR 的市场需求量(产量加上进口量再减去出口量)为 8. 23 万 t, 2001 年为 8. 13 万 t, 预计 2005 年为 8. 4 万 t; 2000 年 NBR

进口量为 5. 71 万 t, 2001 年为 5. 22 万 t; 2000 年出口量为 4. 13 万 t, 2001 年为 4. 37 万 t。1996~2001 年期间, NBR 需求量每年减少 0. 2%。北美 NBR 消费量继续保持平稳, 预计至 2005 年每年将增加约 0. 5%, 而全球每年将增加 3% 左右。

[韩秀山摘译自 Chemical Market Reporter, 2002, 261(23): 27]