

热塑性聚氨酯/甲基乙烯基硅橡胶共混物性能的研究

疏红扬,季承远,韩田琛,王 新*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究热塑性聚氨酯(TPU)/甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)共混物的性能。结果表明:未添加增容剂时,随着VMQ用量的增大,TPU/VMQ共混物的拉伸强度和拉伸伸长率逐渐减小,共混物表面的接触角逐渐减小,固相表面张力逐渐增大;在TPU/VMQ共混物中添加增容剂A(含硅聚氨酯)或B(硅丙接枝共聚物),共混物的拉伸性能得到一定程度的提升;增容剂A和B的用量分别为6和4份时,共混物的拉伸性能达到最佳;在一定范围内,随着增容剂用量的增大,在TPU中分散的VMQ粒子的粒径减小,两相相容性改善。

关键词:硅橡胶;热塑性聚氨酯;共混物;增容剂;拉伸性能

中图分类号:TQ334;TQ333.93

文章编号:2095-5448(2019)01-0016-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.01.0016

热塑性聚氨酯(TPU)具有强度高、耐磨性能和耐油性能好、压缩永久变形小等优点,但其不耐水解,在高温条件下强度快速降低^[1-3]。硅橡胶具有优异的耐候性能、疏水性及化学稳定性^[4-6],但是其力学性能较差。研究^[7-8]表明,在弹性体材料的制备过程中,交联橡胶在剪切力作用下被破碎成微小的颗粒,硫化相降低了塑料相与橡胶相间的界面张力。若将TPU和硅橡胶共混制成兼具二者优点的弹性体,将可以大大拓展两种材料的使用范围。

本工作主要研究TPU/甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)共混物的性能,并考察相容剂对共混物性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

聚酯型TPU(牌号E270)和增容剂A(含硅聚氨酯),美瑞新材料有限公司产品;VMQ,牌号110-2s,山东东岳有机硅材料有限公司产品;硫化剂DCP,国药集团化学试剂有限公司产品;白炭黑R972,上海倍墨实业有限公司产品;增容剂B(硅丙接枝共聚物),自制。

作者简介:疏红扬(1990—),男,安徽枞阳人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料改性复合研究。

*通信联系人(2456616549@qq.com)

1.2 试验配方

TPU/VMQ(不同共混比)为100份,白炭黑用量为VMQ用量的40%,硫化剂DCP用量为VMQ用量的1%。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,无锡市创成橡塑机械有限公司产品;XLB-D400×400型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;GT-10S-2000型电子拉力试验机,高铁科技股份有限公司产品;JSM6700型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;JC2000D2型静态接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司产品。

1.4 动态硫化法制备TPU/VMQ共混物

用动态硫化法制备不同共混比的TPU/VMQ共混物。TPU在开炼机(辊温为175℃)上熔融流动5 min,加入VMQ混炼,加入白炭黑和硫化剂DCP,混炼均匀,多次割刀、混炼10 min后下片,共混物在室温下冷却,用平板硫化机模压成型,压力为10 MPa。

1.5 测试分析

拉伸性能按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》进行测试;表面张力用静态接触角测量仪进行测试;相容性用SEM分析,试样拉伸断面进行喷金处理,观察断面

的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 VMQ用量对TPU/VMQ共混物拉伸性能的影响

VMQ用量对TPU/VMQ共混物拉伸性能的影响如图1所示。

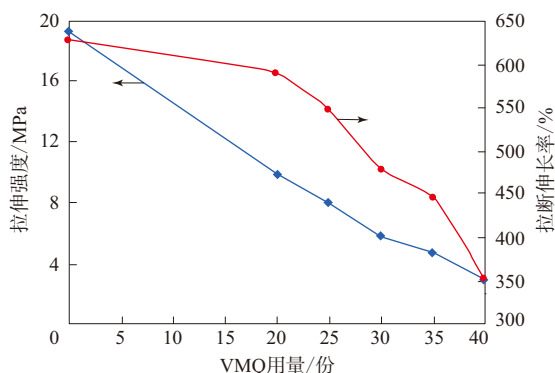


图1 VMQ用量对TPU/VMQ共混物拉伸性能的影响

从图1可以看出,随着VMQ用量增大,TPU/VMQ共混物的拉伸强度和拉断伸长率呈快速减小趋势。

分析原因,TPU与VMQ共混,由于VMQ的力学性能差,即使VMQ在共混时进行了交联,然而在外在剪切力的作用下,交联VMQ被破碎并分散在TPU中,且其交联程度不高,导致共混物力学性能整体下降。另外,TPU属于极性聚合物,VMQ属于非极性聚合物,两者的相容性较差,两种聚合物共混界面的表面张力大,导致两种聚合物的界面很难融合,在共混物内部会造成大部分的界面结合缺陷,这也影响共混物的力学性能。TPU是一种软而韧的材料,其拉断伸长率较大,但TPU与VMQ共混后,VMQ以粒子或者团聚体的形式分散在TPU中,会使TPU变得更软,同时韧性变差。VMQ的加入使TPU的伸展变得困难,随着VMQ用量的增大,共混物的拉断伸长率逐渐变小。

2.2 VMQ用量对TPU/VMQ共混物表面张力的影响

表面张力的表征与计算是很多自然现象和生产过程的研究基础。许多新材料和设备的开发基于对材料界面性质的研究^[9]。材料固相表面张力越小,水的接触角越大,说明材料表面疏水性越好,其他腐蚀性液体对材料的润湿性也较差,材料

对液体的作用力较小,从而使其在有腐蚀性液体的环境中的使用寿命延长^[10]。

VMQ用量对TPU/VMQ共混物接触角和固相表面张力的影响如图2所示。

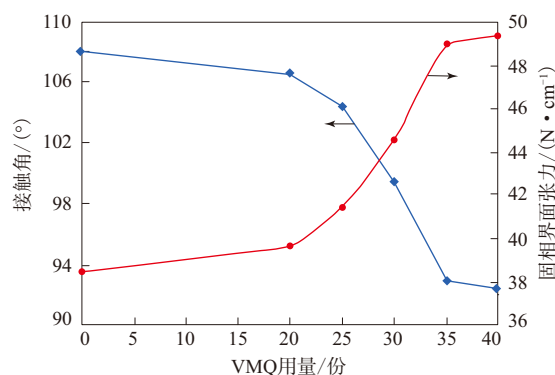


图2 VMQ用量对TPU/VMQ共混物接触角和固相界面张力的影响

从图2可以看出,随着VMQ用量的增大,接触角呈减小趋势,固相表面张力呈增大趋势。分析原因,本工作所用的聚酯型TPU和VMQ都具有一定的疏水性,但由于两者相容性较差,VMQ在TPU中分散不均匀,又有团聚的现象,导致两相界面结合粗糙,使TPU/VMQ共混物表面的接触角变小,水更容易铺展,即疏水性变差,固相表面张力增大。

2.3 增容剂对TPU/VMQ共混物拉伸性能的影响

在TPU/VMQ共混比为80/20的共混物中分别添加增容剂A和B,考察增容剂品种及用量对TPU/VMQ共混物拉伸性能的影响,结果如图3所示。

从图3可以看出:无论添加增容剂A或B,TPU/VMQ共混物的拉伸强度均有所提高,且随着增容剂用量增大,共混物的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势;当增容剂A和B用量分别为6和4份时,共混物的拉伸强度达到最大值。

从图3还可以看出:添加增容剂后,TPU/VMQ共混物的拉断伸长率增大,且随着增容剂用量增大,拉断伸长率同样呈现先增大后减小的趋势;增容剂用量不大于4份时,添加增容剂A的共混物的拉断伸长率变化幅度小于添加增容剂B的共混物。

增容剂A是一种嵌段共聚物,主要是用甲基硅油取代TPU中软段部分中的大分子二元醇而合成的含硅聚氨酯共聚物。增容剂A嵌段型结构中的大多数硅氧结构与VMQ结构相似,同时其硬段部分中的二元醇分子与TPU结构相似,因此在

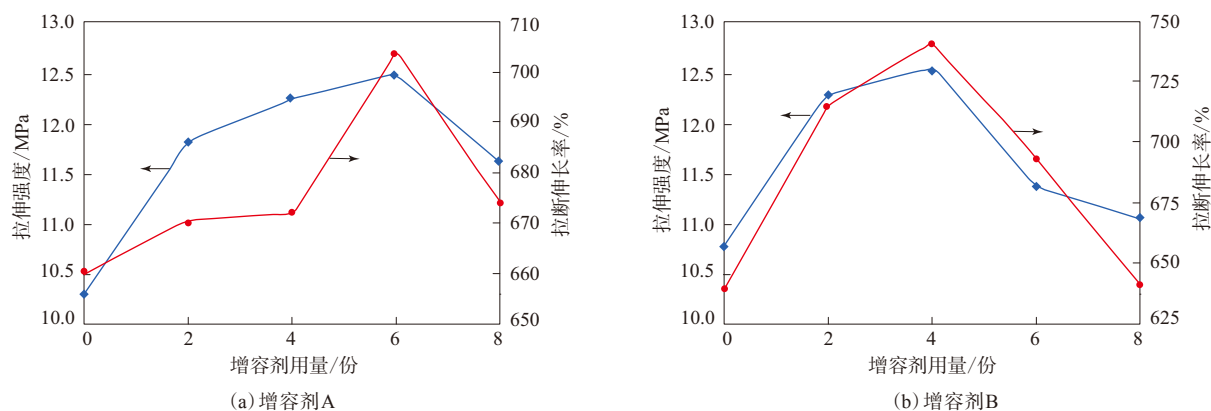


图3 增容剂对TPU/VMQ共混物拉伸性能的影响

TPU/VMQ共混物中添加增容剂A可以降低两相的界面张力,使TPU和VMQ都不易发生聚集,从而在一定程度上使VMQ在TPU中分散得更均匀。

增容剂B是硅丙接枝共聚物,以硅氧烷链为主体,接枝上强极性基团丙烯酸丁酯和马来酸酐。增容剂B的部分硅氧烷与VMQ的相容性好,同时其强极性基团吸引TPU,因此在TPU/VMQ共混物中添加增容剂B可以使TPU与VMQ较好地结合在一起,TPU和VMQ两相界面结合裂痕程度降低,从而提高了共混物的拉伸强度。

增容剂B因强极性基团与TPU极性基团的作

用达到的增容效果大于增容剂A因结构相似作用达到的增容效果,因此共混物拉伸性能达到最大值时所需的增容剂B用量小于增容剂A。两种增容剂用量较小时,TPU/VMQ共混物拉伸强度提高,拉断伸长率增大,增容剂用量过大时,增容剂易发生团聚,VMQ在TPU中的分散性变差,导致TPU/VMQ共混物的拉伸性能逐渐降低。

2.4 增容剂对TPU/VMQ共混物断面微观形貌的影响

添加不同用量增容剂A和B的TPU/VMQ共混物断面的SEM照片分别如图4和5所示。

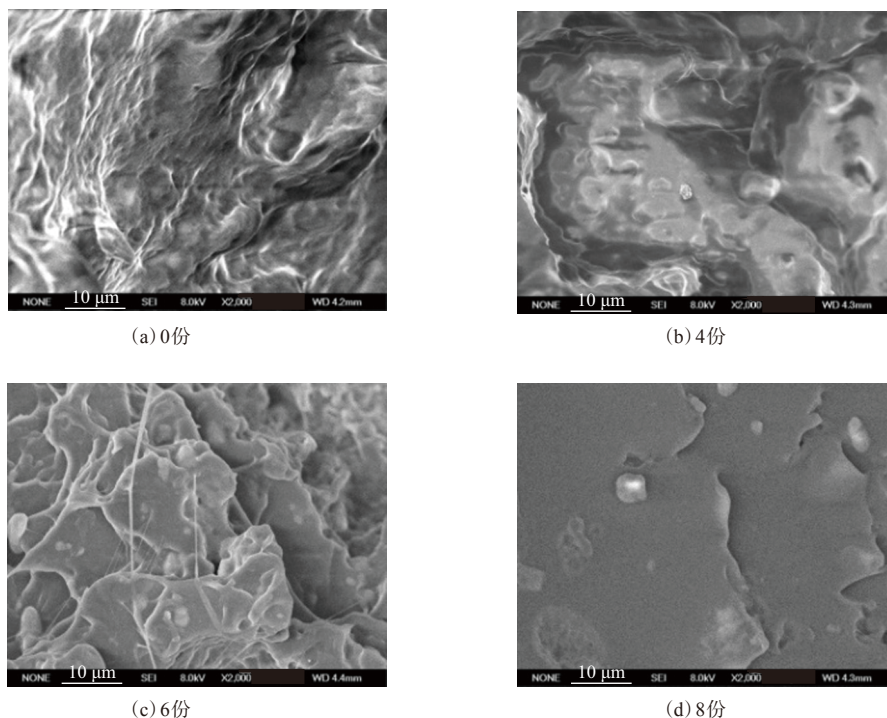


图4 添加不同用量增容剂A的TPU/VMQ共混物断面的SEM照片(放大倍数为2 000)

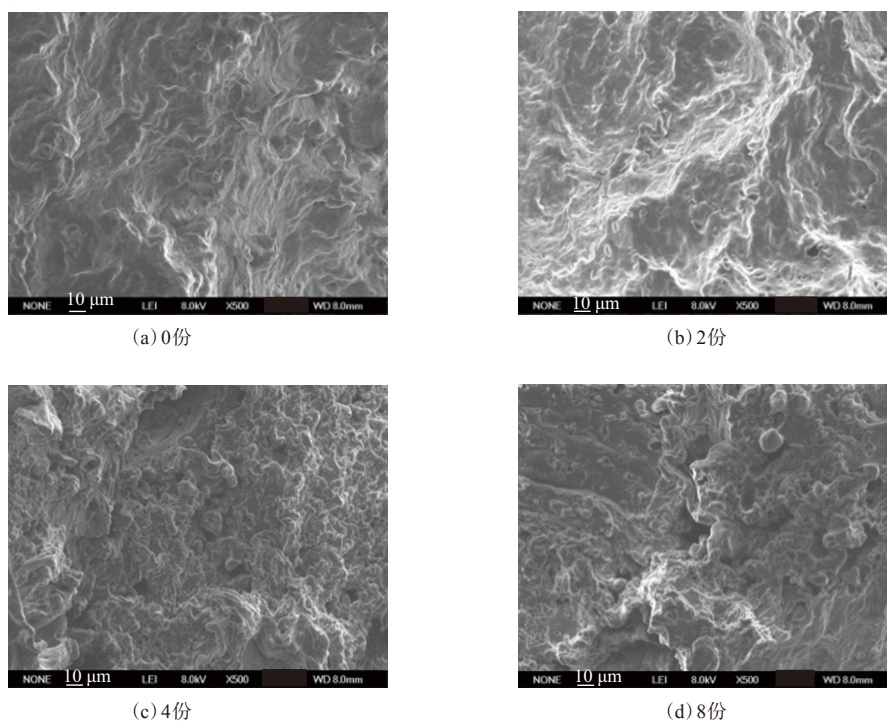


图5 添加不同用量增容剂B的TPU/VMQ共混物断面的SEM照片(放大倍数为500)

从图4和5可以看出:未添加增容剂时,VMQ在TPU中是以团状或者片状分散,且分散不均匀;随着增容剂A用量的增大,在TPU中分散的交联VMQ粒子的数量增大,粒径减小;当增容剂A用量为6份时,增容效果最佳,在TPU中分散的VMQ粒子的粒径最小,分散相对较均匀,这说明增容剂的加入降低了两相界面张力,提高了两相的相容性;当增容剂A用量达到8份时,在TPU中分散的VMQ粒子的粒径较大,粒径小的VMQ粒子可能发生团聚行为;与增容剂A不同,增容剂B用量为4份时的增容效果最佳。这与上述增容剂用量对共混物拉伸性能的影响规律一致。

3 结论

(1)未添加增容剂时,随着VMQ用量的增大,TPU/VMQ共混物的拉伸强度和拉伸伸长率逐渐减小,共混物表面的接触角逐渐减小,固相表面张力逐渐增大。

(2)在TPU/VMQ共混物中添加增容剂A或B,共混物的拉伸性能得到一定程度的提升;增容剂A和B的用量分别为6和4份时,共混物的拉伸性能达到最佳。

(3)在一定范围内,随着增容剂用量的增大,在TPU中分散的VMQ粒子的粒径减小,两相相容性改善。

参考文献:

- [1] 李隼. 热塑性聚氨酯弹性体性能的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2010.
- [2] Saunderson J H. Polyurethanes II. Technology[M]. US: John Wiley & Sons. Inc. ,1964.
- [3] Schocllenberger C S, Scott H, Moore G R. Polyurethane VC, a Virtually Crosslinked Elastomer[J]. Rubber World, 1958, 137 (4) : 549-555.
- [4] 聂琼,周远翔,陈铮铮,等. 频率对硅橡胶起电电压及电树枝形态的影响[J]. 高电压技术,2009,35(1):141-145.
- [5] 周远翔,张云霄,张旭,等. 热老化时间对硅橡胶电树枝起始特性的影响[J]. 高电压技术,2014,40(4):979-986.
- [6] Goharpey F, Katbab A A, Nazockdast H. Formation of Number Particle Agglomerates During Morphology Development in Dynamically Crosslinked EPDM/PP Thermoplastic Elastomers. Part 1: Effects of Processing and Polymer Structural Parameters[J]. Rubber Chemistry & Technology Journal, 2003, 76(1):239-252.
- [7] Goharpey F F, Foudazi R. Determination of Twin-screw Extruder Operational Conditions for the Preparation of Thermoplastic Vulcanizates on the Basis of Batch-mixer Results[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 102(7):3840-3847.
- [8] 肖建斌,高洪强,刘伟,等. 氟橡胶/硅橡胶/氟硅橡胶并用胶性能的研究

- 研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(7): 394-397.
- [9] 何慧, 沈家瑞. 用接触角法测量聚合物共混体系的表面性能[J]. 合成材料老化与应用, 2002, 31(1): 1-2.

- [10] 张远超, 朱定一, 许少妮. 高聚物表面的润湿性实验及表面张力的计算[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(13): 3595-3600.

收稿日期: 2018-07-25

Properties of Thermoplastic Polyurethane/Methyl Vinyl Silicone Rubber Blends

SHU Hongyang, JI Chengyuan, Han Tianchen, WANG Xin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The properties of thermoplastic polyurethane (TPU)/methyl vinyl silicone rubber (VMQ) blends were studied. The results showed that, without compatibilizer, when the amount of VMQ increased, the tensile strength and elongation at break of TPU/VMQ blends gradually decreased, the contact angle on the surface of TPU/VMQ blends decreased, and the surface tension on the solid phase increased. The tensile properties of TPU/VMQ blends were improved to some extent by adding compatibilizer A (silicon-containing polyurethane) or B (silicon-propyl graft copolymer). The tensile properties of TPU/VMQ blends were the best when the amount of compatibilizer A was 6 phr, or the amount of compatibilizer B was 4 phr. Within a certain range, with the increase of the amount of compatibilizer, the size of VMQ particles dispersed in TPU was reduced, and the compatibility of the two phases was improved.

Key words: silicone rubber; thermoplastic polyurethane; blends; compatibilizer; tensile property

韩泰轮胎发布电动汽车轮胎Kinergy AS EV

随着电动汽车市场需求日益增长, 相关高科技零配件的研发也备受关注。韩泰轮胎公布了旗下第2代电动汽车轮胎Kinergy AS EV (如图1所示)。这款电动汽车轮胎除了具有良好的操控性能之外, 还采用了先进的降噪技术, 为全球高端电动汽车的适配轮胎提供更多选择。



图1 韩泰Kinergy AS EV电动汽车轮胎

与内燃式汽车相比, 电动汽车不受发动机噪声的影响, 因此降低轮胎与道路摩擦产生的噪声对舒适驾驶至关重要。由于电池质量使电

动汽车车身质量增大10%~20%, 轮胎需要承受更大的负荷, 轮胎性能备受挑战。电动汽车对轮胎性能的要求更高。韩泰最新Kinergy AS EV轮胎是为了满足电动汽车对轮胎的严苛要求而设计研发的, 其搭载的先进降噪技术以及优化的花纹块间隙能在行驶过程中减少轮胎花纹块的振动频率, 从而降低轮胎与路面摩擦产生的噪声。

韩泰Kinergy AS EV轮胎采用芳纶混合型材料来加固轮胎带束层, 提高轮胎承重能力; 在汽车高速行驶或转向时尽可能地减小胎面变形, 保持良好的路面抓着力及精确的操控性能, 从而显著提高行驶稳定性; 采用了水松化合物、针叶树脂及环保型植物油等新型材料, 提高了轮胎的抗湿滑性能, 确保轮胎在各种路况下都能保持良好的操控性能、制动性能和驾驶稳定性。

韩泰Kinergy AS EV轮胎2018年先在韩国上市, 2019年在全球范围内上市, 为电动汽车用户提供静音、舒适的驾乘体验。

(王 雯)