

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.019

TPU/ EVAC 共混发泡材料制备及性能

王晖¹, 刘希荣², 张青海¹, 林鸿裕¹, 汪扬涛¹

(1. 黎明职业大学材料与化学工程学院, 福建泉州 362000; 2. 贝克兰(厦门)新材料有限公司, 福建厦门 361000)

摘要:以热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)为主要原料,通过挤出共混、模压发泡工艺制备了TPU/ EVAC共混发泡材料;探讨了TPU牌号、TPU与EVAC共混比及马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)、过氧化二异丙苯(DCP)、偶氮二甲酰胺(AC)用量等对发泡材料性能的影响;利用万能试验机、旋转流变仪和扫描电子显微镜研究了共混材料的拉伸性能、流变性能和微观形貌。实验结果表明,TPU型号为90A,TPU/ EVAC质量比为80:20及POE-g-MAH用量为10份时,共混材料的拉伸性能最好,拉伸强度为23.04 MPa,断裂伸长率为1178%;当DCP用量为2份、AC用量为7份时,发泡材料的综合拉伸性能最优,拉伸强度为1.09 MPa,断裂伸长率为27.8%;旋转流变测试结果表明,添加POE-g-MAH后,共混材料熔体的复数黏度随剪切速率的增大而降低,符合假塑性流体流动规律。添加POE-g-MAH后,共混材料的复数黏度、储能模量及损耗模量均下降,当添加10份POE-g-MAH时,共混材料熔体的复数黏度、储能模量及损耗模量均达到最大值。

关键词:共混改性;热塑性聚氨酯弹性体;乙烯-乙酸乙烯共聚物;发泡材料

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0112-06

Preparation and Properties of TPU/ EVAC Blend Foaming Materials

Wang Hui¹, Liu Xirong², Zhang Qinghai¹, Lin Hongyu¹, Wang Yangtao¹

[1. College of Materials and Chemical Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China;

2. Baeland (Xiamen) New Material Co., Ltd., Xiamen 361000, China]

Abstract: Thermoplastic polyurethane (TPU) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVAC) were used as main materials to prepare TPU/ EVAC blend foaming materials by extruded blending and molded foaming. The impacts of TPU brand, TPU/ EVAC ratio, maleic anhydride grafted polyolefin elastomer (POE-g-MAH) dosage, dicumyl peroxide (DCP) dosage and azodicarbonamide (AC) dosage on the properties of blends were discussed. The rheological properties and mechanical properties and micromorphology of blends were studied by using universal testing machine, rotary rheometer and scanning electron microscope. Results show that the TPU/ EVAC blends with TPU brand of 90A, TPU/ EVAC mass fraction ratio of 80:20 as well as POE-g-MAH dosage of 10 phr, the tensile properties of the blend reach the best, the tensile strength and elongation at break are 23.04 MPa and 1178%, respectively. Moreover, the foaming material with DCP dosage of 2 phr and AC dosage of 7 phr has the the best comprehensive mechanical properties. The tensile strength and elongation at break of the obtained foaming material are 1.09 MPa and 27.8%, respectively. The results of rotational rheological indicate that the addition of POE-g-MAH, the complex viscosity of the blend melts decreases with the increasing shear rate, which exhibits pseudoplastic behavior. The complex viscosity, storage modulus, loss modulus of the blend melts all decrease when the addition of POE-g-MAH. The complex viscosity, storage modulus, loss modulus all reach the maximum value when the addition of 10 phr POE-g-MAH.

Keywords: blending modification; thermoplastic polyurethane; ethylene-vinyl acetate copolymer; foaming material

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)既具有塑料的可重复加工,又具有橡胶的特性,在耐寒性、耐磨性及

抗菌性方面表现优异^[1-7],乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)具有优良柔韧性、耐冲击性,广泛应用于发

基金项目:福建省教育厅A类项目(JAT171073)

通讯作者:王晖,学士,副教授,主要从事新材料研究与教学工作 E-mail: 564759565@qq.com

收稿日期: 2020-01-12

引用格式:王晖,刘希荣,张青海,等. TPU/ EVAC共混发泡材料制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(4): 112-117.

Wang Hui, Liu Xirong, Zhang Qinghai, et al. Preparation and properties of TPU/ EVAC blend foaming materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 112-117.

泡鞋材^[8-10],但作为橡胶鞋底性能较差,特别是在耐磨、耐折性能等方面,将 TPU 与 EVAC 共混,制得 TPU/EVAC 复合材料,综合了 TPU 与 EVAC 的优点,既保持 TPU 的优良特性,又降低了材料的成本;目前 TPU 与 EVAC 共混改性主要集中在 TPU 对 EVAC 的改性^[11-14],而以 TPU 作为基体,引入 EVAC 进行共混发泡的报道较少,笔者探讨了 TPU 牌号、TPU 与 EVAC 共混比及马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)用量对 TPU/EVAC 共混材料拉伸性能、流变性能和微观结构的影响,以及过氧化二异丙苯(DCP)、偶氮二甲酰胺(AC)用量对 TPU/EVAC 共混发泡材料拉伸性能和微观结构的影响,为后续系列产品的开发提供一定依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EVAC: 2518C0, 韩国韩华化学有限公司;

TPU: 80A, 85A, 90A, 95A, 石梅化学工业股份有限公司;

POE-g-MAH, 工业级, 厦门科艾斯塑胶科技有限公司;

DCP, AC: 工业级, 市售;

纳米活性碳酸钙: 工业级, 福建省万旗非金属材料有限公司;

氧化锌(ZnO)、硬脂酸(St): 分析纯, 西陇化工股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双辊开炼机: SK1600 型, 福建省永春县轻工机械厂;

电子万能试验机: CMT6003 型, 美特斯工业系统有限公司;

平板发泡机: XLB-D/Q500×500 型, 郑州鑫和机器制造有限公司;

旋转流变仪: AR-2000, 美国 TA 公司。

1.3 样品制备

基础配方: TPU: 80 份, EVAC: 20 份, 纳米活性碳酸钙: 1 份, St: 1 份, ZnO: 3 份。

将 TPU, EVAC 和增容剂 POE-g-MAH 在转矩流变仪中捏合塑化 30 min, 温度 180℃, 得到 TPU/EVAC 混合料; 在双辊开炼机中加入 TPU/EVAC 混合料、纳米活性碳酸钙及 ZnO, St, DCP 和 AC, 温度 130~140℃, 塑炼 5~10 min, 塑炼成约 3 mm 的胶片。最后将胶片通过平板发泡机进行发泡, 温度 160℃, 压力 15 MPa, 时间 15 min, 制成片

状材料。

1.4 性能测试

(1) 拉伸性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040.0-2006 测试, 测试样条为哑铃形。

(2) 形貌观察。

采用电子万能试验机将材料样条拉断后, 对拉伸断面进行喷金处理, 用 SEM 观察其断口形貌。

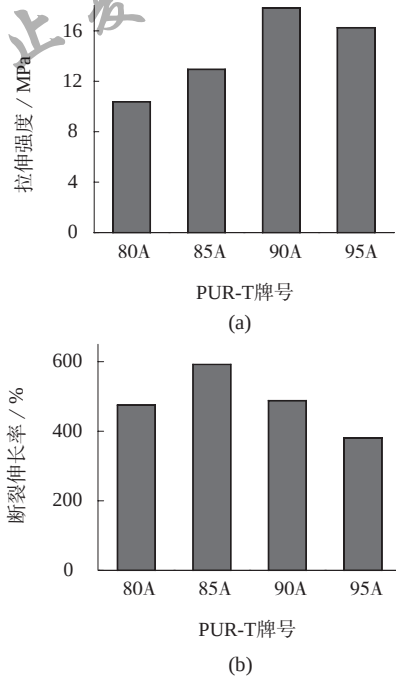
(3) 转子流变性能测试。

在 180℃ 下, 采用旋转流变仪测定发泡材料的熔体流变特性。动态频率扫描范围 0.05~100 rad/s, 固定应变 1% 进行小振幅振荡剪切。

2 结果与讨论

2.1 TPU 牌号对 TPU/EVAC 共混材料拉伸性能的影响

不同 TPU 牌号的 TPU/EVAC 共混材料拉伸性能如图 1 所示, 其中 TPU: EVAC 比例为 70: 30。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图 1 不同 TPU 牌号的 TPU/EVAC 共混材料的拉伸性能

由图 1 可知, TPU/EVAC 共混材料的拉伸强度及断裂伸长率随着 TPU 分子链中硬段含量的增加呈现先增大后减少的趋势, 当 TPU 牌号为 90A 时, 共混材料的拉伸强度最大, 为 17 MPa; TPU 牌号为 85A 时, 共混材料的断裂伸长率最高, 为 592%, 其余牌号的共混材料的断裂伸长率均在 300% 以上。鞋底材料的拉伸性能一般要求拉伸

强度在 10 MPa、断裂伸长率在 300% 以上,故上述 TPU 牌号的共混材料均可作为鞋底材料使用。TPU 对共混材料拉伸强度的贡献远大于 EVAC,而共混材料的相容性主要来自于 TPU 分子链软段和 EVAC 的作用,当 TPU 硬段增加到一定程度时,必然影响 TPU 与 EVAC 的相容性,进而表现为共混材料拉伸强度的降低。从相容性及拉伸强度两个方面综合考虑,选择 TPU 牌号为 90A 作为下一步研究的基体树脂。

2.2 TPU 与 EVAC 共混比对 TPU/EVAC 共混材料拉伸性能的影响

TPU 与 EVAC 不同共混比的 TPU/EVAC 共混材料的拉伸性能如图 2 所示。

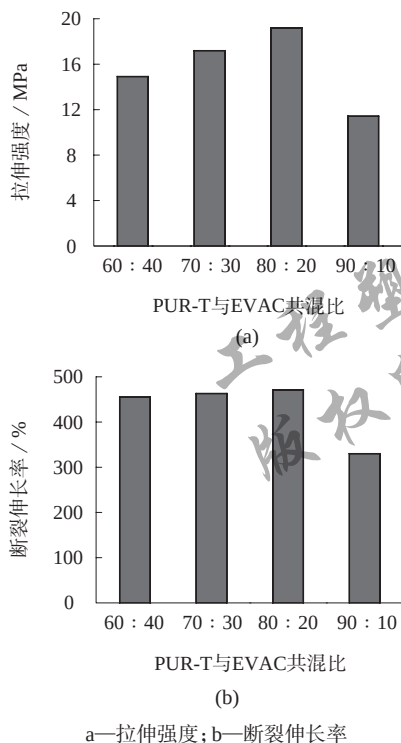


图2 TPU 与 EVAC 不同共混比的 TPU/EVAC 共混材料的拉伸性能

从图 2 可看出,TPU/EVAC 共混材料的拉伸强度和断裂伸长率随 TPU 含量增加均呈先增大后减小的趋势,且当 TPU/EVAC 的共混比为 80:20 时,共混材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 19 MPa 和 471%。根据共混材料的拉伸性能,选择最佳比例 TPU:EVAC=80:20 作为下一步研究的共混比。

2.3 POE-g-MAH 用量对 TPU/EVAC 共混材料拉伸性能和流变性能的影响

(1) 拉伸性能分析。

当 TPU 与 EVAC 共混比为 80:20 时,不同 POE-g-MAH 用量的 TPU/EVAC 共混材料拉伸性能如图 3 所示。

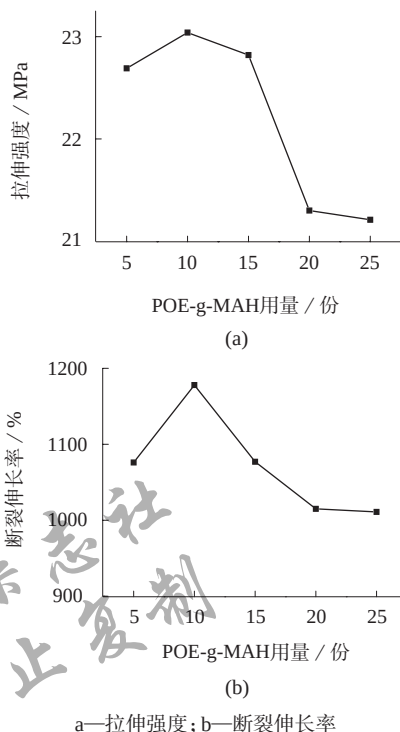


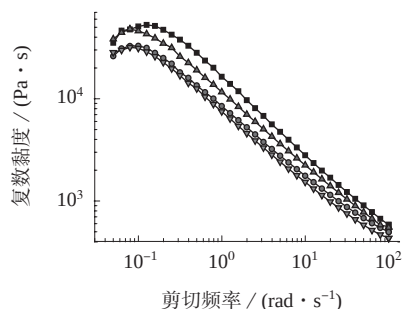
图3 不同 POE-g-MAH 用量的 TPU/EVAC 共混材料的拉伸性能

从图 3 可以看出,随 POE-g-MAH 用量增加,TPU/EVAC 共混材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势,且 POE-g-MAH 用量为 10 份时,共混材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 23.04 MPa,1178%;继续增加 POE-g-MAH 用量,拉伸强度和断裂伸长率急剧下降。这是由于 POE-g-MAH 起到增容剂作用,提高了 TPU 与 EVAC 的相容性;但添加量超过 10 份时,可能由于 POE 为非极性的聚合物,而 TPU 为极性较强的聚合物,POE 与 TPU 的相容性较差,POE-g-MAH 添加量过多,使共混材料的相容性变差,故而表现为拉伸性能下降。最终选择 POE-g-MAH 添加量为 10 份。

(2) 流变性能分析。

不同 POE-g-MAH 用量的 TPU/EVAC 共混材料的复数黏度如图 4 所示。

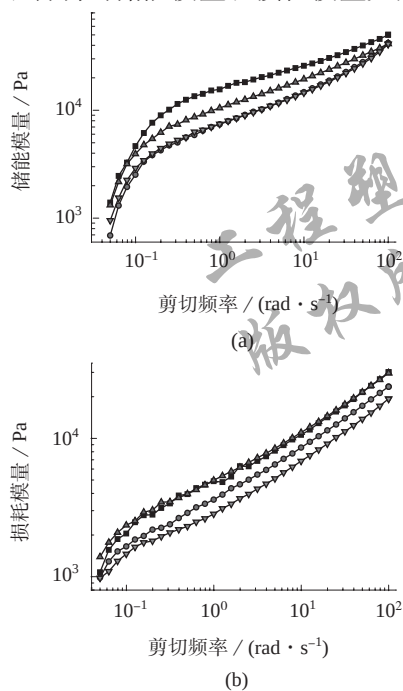
由图 4 可以看出,TPU/EVAC 共混材料的复数黏度随剪切频率的增加而逐渐降低,为假塑性流体流动,添加 POE-g-MAH 并未改变共混材料的假塑性特征^[15-16];在同一剪切频率下,添加 POE-g-MAH 的共混材料的复数黏度较未添加 POE-g-



POE-g-MAH用量: ■—0份; ●—5份; ▲—10份; ▼—15份

图4 不同 POE-g-MAH 用量的 TPU/EVAC 共混材料的复数黏度
MAH 时下降,说明添加 POE-g-MAH 提高了共混材料的加工流动性。当 POE-g-MAH 用量为 10 份时,共混材料的复数黏度大于添加 5 份或 15 份 POE-g-MAH 时的共混材料。

不同剪切频率和 POE-g-MAH 用量的 TPU/EVAC 共混材料的储能模量和损耗模量如图 5 所示。



POE-g-MAH用量: ■—0份; ●—5份; ▲—10份; ▼—15份

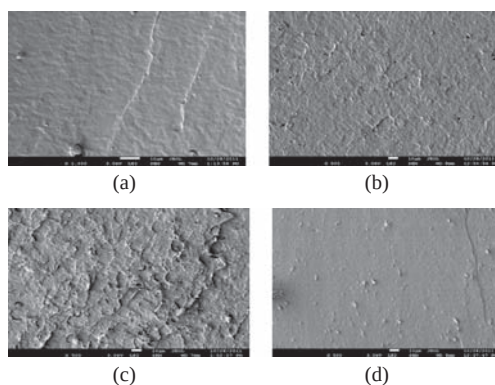
a—储能模量; b—损耗模量

图5 不同剪切频率和 POE-g-MAH 用量的 TPU/EVAC 共混材料的储能模量和损耗模量

从图 5 可以看出,TPU/EVAC 共混材料的储能模量和损耗模量均随着剪切速率的增加而增大。这主要是由于剪切频率越大,穿过两相界面之间的分子链也就越多,施加剪切所需要的转矩力越大,从而使得共混材料的模量增加。当 POE-g-MAH 用量为 10 份时,共混材料的储能模量和损耗模量大于添加 5 份或 15 份 POE-g-MAH 时的共混材料。

(3) SEM 分析。

不同 POE-g-MAH 用量的 TPU/EVAC 共混材料样条拉伸断面的 SEM 照片如图 6 所示。



POE-g-MAH 用量: a—0 份; b—5 份; c—10 份; d—15 份

图6 不同 POE-g-MAH 用量的共混材料样条拉伸断面形貌 SEM 照片

从图 6a 可看出,未加 POE-g-MAH 的 TPU/EVAC 共混材料的拉伸断面较为平整且光滑,裂纹发展不明显,呈现典型的脆性断裂特征;从图 6b 可看出,添加 5 份 POE-g-MAH 的共混材料的拉伸断面有明显裂纹发展的痕迹,出现韧性断裂倾向;从图 6c 可看出,添加 10 份 POE-g-MAH 的共混材料的拉伸断面裂纹发展更为充分,其拉伸断面出现网丝,呈现典型的塑性形变,说明在共混材料断裂过程中需要吸收大量的能量抵抗材料的破坏;由 6d 可看出,当 POE-g-MAH 用量为 15 份时,共混材料的拉伸断面光滑,呈典型的脆性断裂特征,说明共混材料的相容性较差。以上现象与拉伸性能、流变性能数据一致,表明 POE-g-MAH 添加量为 10 份时,可明显提高 TPU 与 EVAC 的相容性。

2.4 DCP 用量对 TPU/EVAC 共混发泡材料拉伸性能的影响

(1) 拉伸性能分析。

当 AC 用量为 1 份时,不同 DCP 用量的 TPU/EVAC 共混发泡材料的拉伸性能如图 7 所示。

由图 7 可以看出,随着 DCP 用量的增加,TPU/EVAC 共混发泡材料的拉伸强度、断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势,且在 DCP 用量为 2 份时,拉伸强度及断裂伸长率均达到最大值,分别是 1.95 MPa,90.22%。这主要是加入 DCP 后,共混发泡材料在熔融状态发生交联,使熔体黏度增大,可包裹住气体,体系的泡孔均匀,且较小;当向共混材料中添加的 DCP 过量时,共混发泡材料会因过度交联使熔体黏度增大,流动性变差,熔体流动时可能发生破裂现象,造成气泡的合并和坍塌,使得体系的拉伸

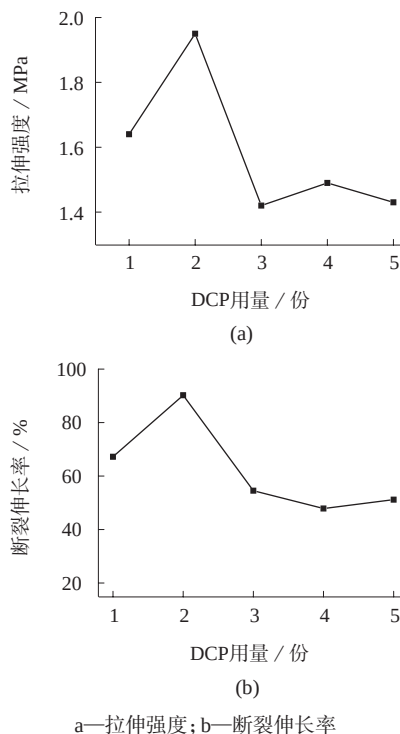
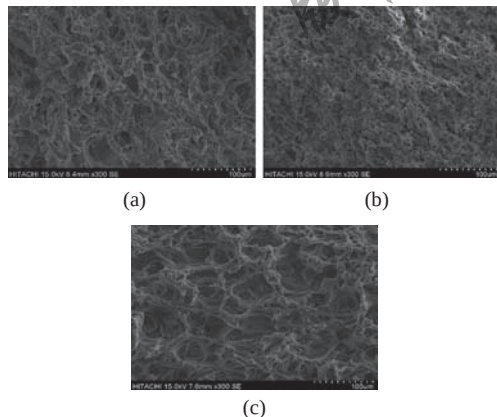


图7 不同 DCP 用量的 TPU/EVAC 共混发泡材料的拉伸性能
性能下降。最终选择 DCP 用量为 2 份。

(2) SEM 分析。

当 AC 用量为 1 份时,不同 DCP 用量的 TPU/EVAC 共混发泡材料样条拉伸断面的 SEM 照片如图 8 所示。



DCP 用量: a—1 份; b—2 份; c—3 份

图8 不同 DCP 用量的 TPU/EVAC 共混发泡材料样条
拉伸断面的 SEM 照片

由图 8 可以看出,添加 1 份 DCP 时,TPU/EVAC 共混发泡材料断面的泡孔分布较为均匀,且直径较大(图 8a);添加 2 份 DCP 时,共混发泡材料的断面泡孔较小,且分布均匀(图 8b);添加 3 份 DCP 时,共混发泡材料的泡孔明显增大,且有气泡坍塌或者合并的现象(图 8c)。说明添加适量 DCP

可增加熔体黏度锁住气体,实现共混材料的发泡;当添加 DCP 到 2 份时,熔体里的气压与熔体的黏度达到一个较佳的平衡值,可形成分布均匀且较小的气孔,材料具有较好的拉伸性能;当继续增加 DCP 用量时,熔体黏度太大,以至于发生熔体破裂,造成气孔合并等。这与拉伸性能的分析结果相一致。

2.5 AC 用量对 TPU/EVAC 共混发泡材料拉伸性能的影响

在其它条件相同的情况下,不同 AC 用量的 TPU/EVAC 共混发泡材料的拉伸性能如图 9 所示。

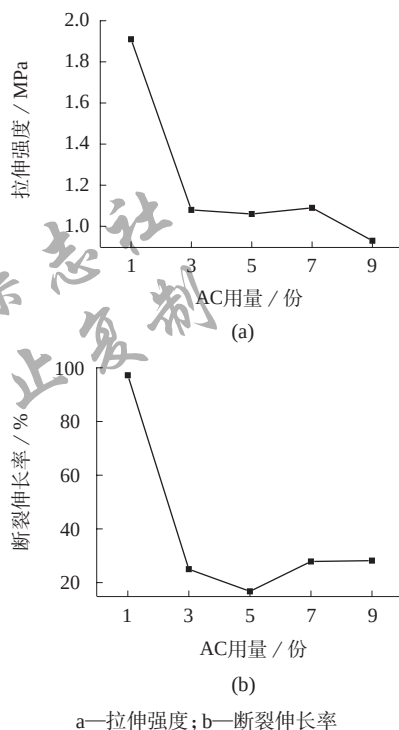


图9 不同 AC 用量的 TPU/EVAC 共混发泡材料的拉伸性能

由图 9 可看出,当 AC 用量为 1 份时,TPU/EVAC 共混发泡材料的拉伸强度及断裂伸长率均达到最大值,说明添加 1 份 AC 发泡剂释放的气体较少,共混发泡材料的发泡倍率较低;当 AC 用量从 3 份增加至 9 份时,共混发泡材料的断裂伸长率先变小后增大,且在添加到 7 份之后,趋于平衡;拉伸强度在 AC 用量为 3~7 份时变化不大,但添加到 9 份之后变小。综合考虑,当 AC 用量为 7 份时共混发泡材料的拉伸性能较佳。

3 结论

(1) 在固定的加工工艺条件下,TPU 牌号为 90A,TPU 与 EVAC 共混比 80:20,POE-g-MAH 用量为 10 份时,TPU/EVAC 共混材料的拉伸性能最佳。

(2) 加入 POE-g-MAH 后,共混材料的拉伸性能得到明显提高。随着 POE-g-MAH 用量的增加,共混材料的拉伸强度、断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势,且 POE-g-MAH 的最佳用量为 10 份。

(3) 加入 POE-g-MAH 后,共混材料熔体的流动属于典型的假塑性流变行为;当 POE-g-MAH 用量为 10 份时,共混材料的复数黏度、储能模量及损耗模量大于添加 5 份或 10 份 POE-g-MAH 的共混材料。

(4) 当 DCP 用量为 2 份、AC 用量为 7 份时,共混发泡材料的综合性能最佳。

参考文献

- [1] 杨昊运,何继敏,邵翠映,等.热塑性聚氨酯(TPUT)弹性体发泡成型研究进展[J].塑料工业,2019,47(4):11-14.
Yang Haoyun, He Jimin, Shao Cuiying, et al. Research progress of foaming of thermoplastic polyurethane (TPU) elastomer[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(4):11-14.
- [2] 许朝玉,李华,黄忠耀,等.不同硬度热塑性聚氨酯流变行为研究[J].塑料科技,2019,47(4):117-122.
Xu Chaoyu, Li Hua, Huang Zhongyao, et al. Study on rheological behavior of TPU with different hardness groups[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(4):117-122.
- [3] 李冲,陈旭东,廖正福.热塑性聚氨酯弹性体合金研究进展[J].弹性体,2006,16(5):64-67.
Li Chong, Chen Xudong, Liao Zhengfu. Recent development of thermoplastic polyurethane (TPU) elastomer blends[J]. China Elastomerics, 2006, 16(5):64-67.
- [4] 杨舒逸,高山俊,巴丽,等.阻燃 PUR-T/PVC 合金的制备[J].工程塑料应用,2018,46(8):28-33.
Yang Shuyi, Gao Shanjun, Ba Li, et al. Preparation of flame retardant PUR-T/PVC alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):28-33.
- [5] 张青海,李云龙,林松柏,等. PUR-T/PVC 热塑性弹性体的制备及工艺探究[J].工程塑料应用,2016,44(6):67-71.
Zhang Qinghai, Li Yunlong, Lin Songbai, et al. Preparation and process technology for PUR-T/PVC thermoplastic[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):67-71.
- [6] 李云龙,张青海,黄高爽. PUR-T/PVC 复合材料的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2012,40(10):8-11.
Li Yunlong, Zhang Qinghai, Huang Gaoshuang. Study on preparation and properties of PUR-T/PVC composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):8-11.
- [7] 汪扬涛,张青海,曾安蓉,等.复合发泡体系对 PUR-T 发泡材料性能的影响[J].工程塑料应用,2017,45(10):113-118.
Wang Yangtao, Zhang Qinghai, Zeng Anrong, et al. Effects of composite foaming system on properties of PUR-T foaming materials[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):113-118.
- [8] 刘伟,赵勇,赖文,等. POE/EVA 复合发泡材料的制备[J].塑料,2019(5):54-56.
Liu Wei, Zhao Yong, Lai Wen, et al. Preparation of POE/EVA composite foam material[J]. Plastics, 2019(5):54-56.
- [9] 欧阳娜,李云龙,林松柏,等.发泡鞋底材料研究进展[J].廊坊师范学院学报:自然科学版,2014,14(2):59-63.
Ouyang Na, Li Yunlong, Lin Songbai, et al. Advances in foamed sole material[J]. Journal of Langfang Teachers University: Natural Science Edition, 2014, 14(2):59-63.
- [10] 刘丽,诸慧杰,涂多想,等. EVA/HSP 复合发泡材料的制备和性能[J].上海大学学报:自然科学版,2018,24(5):782-790.
Liu Li, Zhu Huijie, Tu Duoxiang, et al. Preparation and properties of EVA/HSP composite foams[J]. Journal of Shanghai University: Natural Science Edition, 2018, 24(5):782-790.
- [11] 梁铁聪,史新妍,王洪振,等. TPU/EVA 共混物混炼工艺的研究[J].橡胶工业,2007,54(8):458-462.
Liang Yicong, Shi Xinyan, Wang Hongzhen, et al. Study on mixing procedure of TPU/EVA blend[J]. China Rubber Industry, 2007, 54(8):458-462.
- [12] 王晴雯,董仁琼,吉笑盈,等. TPU/EVA/CNT 双逾渗导电复合材料的制备和性能[J].高分子材料科学与工程,2019,35(5):104-106.
Wang Qingwen, Dong Renqiong, Ji Xiaoying, et al. Preparation and properties of thermoplastic elastomer/ethylene-vinyl acetate copolymer/carbon nanotube double-percolation conductive composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(5):104-106.
- [13] 史新妍,梁铁聪,张萍,等. EVA/TPU 共混物热氧老化性能研究[J].橡胶工业,2006,53(7):409-413.
Shi Xinyan, Liang Yicong, Zhang Ping, et al. Thermal and oxidative aging properties of EVA/TPU blend[J]. China Rubber Industry, 2006, 53(7):409-413.
- [14] 张敏,闫飞,张璐,等.增容剂对 PVDF/PUR-T 复合材料的性能影响[J].工程塑料应用,2016,44(4):102-106.
Zhang Min, Yan Fei, Zhang Lu, et al. Influence of compatilizer on properties of PVDF/PUR-T composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):102-106.
- [15] 张环,刘敏江.填充聚合物的流变行为的探讨[J].塑料科技,2001(2):48-52.
Zhang Huan, Liu Minjiang. Study on rheological behavior of filled polymer[J]. Plastics Science and Technology, 2001(2):48-52.
- [16] 贺茂勇,李振中,王玉龙,等. TPU/PDA-GF 复合材料的力学和动态流变性能[J].工程塑料应用,2019,47(10):106-111, 116.
He Maoyong, Li Zhenzhong, Wang Yulong, et al. Mechanical properties and dynamic rheology properties of TPU/PDA-GF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):106-111, 116.