

热塑性聚氨酯及其复合材料的界面形态与流变特性^{*}

王莉莉¹ 董 侠^{1**} 刘祥贵¹ 邢 倩¹ 黄淼铭¹ 胡海青² 王笃金¹

(¹中国科学院化学研究所 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

(²青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

摘 要 以聚酯型热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethane, TPU)、玻璃纤维(glass fiber, GF)和玻璃微珠(glass bead, GB)为主要原料制备了 TPU/GF、TPU/GB 共混物,考察了复合体系的热性能、微观结构、动态流变特性.研究发现,TPU 是温敏型聚合物,其温敏性与材料的硬段含量有关,在加工过程中,除考虑剪切速率的影响外,需重点考虑温度对其加工性能的影响;GF、GB 填充 TPU 体系具有良好的分散形态和界面结合牢度,GF 和 GB 的加入能够增加体系的黏度,降低 TPU 的温敏性,加宽 TPU 的加工温度窗口,从而改善其成型加工性,并能一定程度地提高其耐热性.研究还发现,复合体系黏度的增加程度不仅和填料的含量有关,而且与填料的形状有关,可用等效直径表征.另外,从比表面积的角度比较了玻璃纤维和玻璃微珠对体系热稳定性的影响.

关键词 热塑性聚氨酯, 复合材料, 流变特性, 界面, 耐热性

热塑性聚氨酯(TPU)是一种(AB)_n型的线形多嵌段共聚物,A一般为端羟基的聚酯或聚醚,具有柔顺性;B一般为扩链剂(线性短链二醇、二胺)和异氰酸酯反应形成的聚氨基甲酸酯,强极性基团和氢键作用使其具有刚性.其中,A为软段,赋予其橡胶特性;B为硬段,赋予其塑料特性.这种独特的结构使 TPU 在很宽的硬度范围内仍能保持良好的弹性,具有较好的韧性、耐磨性,因此可以通过改变硬段和软段的比例和组成来获得各种结构和性能的 TPU^[1].近年来,TPU 广泛应用于医疗器件、航天航空、汽车行业、建筑行业、体育制品等领域,成为极具发展前景的材料.

然而 TPU 在加工方面存在明显缺陷,例如其流动性受温度压力影响大、熔体强度低,这限制了 TPU 的进一步推广和应用.因此,对其进行共混改性成为一种有效手段^[2].另外,将 TPU 作为共混改性剂以提高其它聚合物的力学性能和热稳定性也引起了许多研究者的兴趣,如 Ha 等^[3]采用熔融共混的方法制备了 TPU/PVC 合金,发现 TPU 的加入提高了 PVC 的拉伸强度、冲击强度及热稳定性等;Wang 等^[4]制备并研究了 TPU/EPDM 合金形态与力学性能之间的关系.通过纳米填料改

性 TPU 树脂的研究和应用较多,多集中于材料的增强和抗老化、耐热性能的提高等方面,如马晓燕等^[5]报道了用累托石黏土提高热塑性聚氨酯材料的耐热性,但对于填料不同形状和尺寸对于热塑性聚氨酯树脂的性能影响研究尚鲜见报道.

熔体的流变特性是热塑性聚合物的重要参数,大多数聚合物都要根据自身的流变特性选择加工成型的方式.因此,研究材料的黏度与频率、温度等的关系对工艺过程的控制、参数的选择、成型机械和模具的设计及优化以及应用范围的扩大等均有重要的指导意义^[6].由于高分子材料所呈现的线性黏弹响应对形态结构的变化十分敏感,因此,动态流变学被认为是表征聚合物形态结构的有效方法,它不仅可以为加工成型设计提供必要参数,而且还能够得到材料内部结构方面的信息^[7,8].其中,动态频率扫描可有效表征在小应变作用下的动态黏弹参数对频率的依赖性,如动态频率扫描中储能模量(G')和/或损耗模量(G'')具有敏感的形态结构依赖性.由于频率与作用时间成反比,通过模量与频率的依赖性变化规律,可以反映聚合物内部结构和形态(包括相行为)的重要信息^[9].动态应变扫描方法研究聚合物的动态

^{*} 2012-09-03 收稿,2012-10-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 51173195)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(项目号 KG CX2-EW-210)资助.

^{**} 通讯联系人,E-mail:xiadong@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12279

黏弹参数随应变的变化趋势,一方面可考察聚合物的微观结构对外界刺激的响应程度,另一方面可确定聚合物的线性黏弹区域^[10].小振幅振荡剪切方式对聚合物熔体进行动态流变测定,其过程一般不会对材料微观结构造成破坏^[7, 11~14].Sun等^[11]通过小振幅振荡方法研究了*i*PP的结晶过程,认为小振幅振荡条件下的结晶条件为准静态结晶,对结晶形貌和动力学过程均未产生影响.Dong、Han等^[7, 12~14]采用小振幅振荡方法研究了聚丁二烯/聚异戊二烯共混物的分相机理与动力学,以及相形态的演化过程,材料的形态结构演化不受振荡剪切的影响而产生破坏.动态温度扫描测试可以了解聚合物对温度的依赖性.但是,有关TPU共混体系流变特性的报道较少.

本文将动态流变学、形态观察和热性能测试等方法有效结合,分析了TPU的链结构特点对流变性能的影响,系统研究了不同形状填料对TPU动态流变行为的影响以及共混体系的微观结构和界面特性,以期建立TPU共混体系的流变特性与宏观性能之间的关系,为TPU应用领域的拓展提供理论指导.

1 实验部分

1.1 原料

热塑性聚氨酯(TPU),Texin 260(简称TPU-1,软段摩尔含量33%)、Desmopan 365X(简称TPU-2,软段摩尔含量37%)、Desmopan 460(简称TPU-3,软段摩尔含量44%),德国拜尔公司;玻璃纤维(GF),560A(简称GF-1,长度 $L=3\text{ mm}$)、560A(简称GF-2,长度 $L=4.5\text{ mm}$),浙江巨石集团有限公司;空心玻璃微珠(GB),100#(简称GB-1,直径 $\Phi=50\text{ }\mu\text{m}$)、实心玻璃微珠,300#(简称GB-2,直径 $\Phi=100\text{ }\mu\text{m}$),廊坊森诺玻璃微珠有限公司.

1.2 TPU/GF和TPU/GB的共混及试样制备

将TPU放在80℃真空干燥箱内干燥12 h,然后将TPU/GF和TPU/GB分别按配方(见表1)均匀混合,加入预热的德国Haake公司Polylab OS型密炼机中熔融共混(纯TPU也进行密炼,使其与共混物具有相同的热历史),密炼机温度控制在205℃,转子转速50 r/min.以TPU-2/GF-1为例,分别向其中加入97.5%的TPU-2,1%的玻璃纤维,分别为0.5%的脱模剂、防老剂、分散剂,混合均匀后加入预热的密炼机中熔融共混8 min,然

后取出,所得材料在80℃真空干燥箱内干燥12 h,然后将其用平板压膜机压制成直径为25 mm的圆形试样供流变测试用.

Table 1 The recipe of composites

Materials	Mass content(%)
TPU	97.5
Filler (GF,GB)	1
Antioxidant (BTH)	0.5
Dispersant (DEA)	0.5
Release agent (silicone oil)	0.5

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

将共混物样条置于液氮中冷冻掰断,喷金后采用日本电子公司生产的JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜对共混物断面进行观察,观察填料在基体中的分散以及填料与基体间的界面粘结情况.

1.3.2 拉伸性能测试

在美国英斯特朗公司生产的INSTRON 3365型万能材料试验机上测试纯TPU及玻璃纤维、玻璃微珠填充TPU的拉伸性能,测试温度为19℃,相对湿度为10%,测试速度为50 mm/min.

1.3.3 热失重分析(TGA)

采用美国PE公司生产的pyris1 TGA型热失重分析仪,在氮气气氛下,以20 K/min速率升温,在50~750℃温度范围内测试纯TPU和加入不同填料TPU的热失重数据.

1.3.4 流变性能测试

采用美国TA公司生产的ARES流变仪,以平行板方式,分别对纯TPU和加入填料的TPU共混物进行动态应变扫描、频率扫描、时间扫描、温度扫描等测试.

2 结果与讨论

2.1 TPU及玻璃纤维和玻璃微珠填充TPU共混体系的流变特性

2.1.1 TPU材料的流变特性

图1给出了TPU-1,TPU-2和TPU-3 3种型号TPU的动态频率扫描曲线,实验中应变为线性黏弹区内某一应变值,取1%,频率范围为0.1~100 rad/s,扫描方式从高频到低频进行.

从图中可以观察到不同型号TPU的复数黏度 η^* 随频率 ω 的变化曲线斜率不同,即不同TPU对频率的依赖性不同,其中TPU-3的曲线斜

率最大,频率依赖性最大. 聚合物分子结构不同时,对频率的依赖性不同,通常柔性高分子链容易通过链段运动而取向,破坏了原有的缠结,降低了流动阻力,对频率依赖性较大;而刚性高分子链则不容易取向,在极限情况下只能整个分子链取向,而黏度很大的熔体中要使整个分子取向,内摩擦阻力大,因而流动过程中取向作用很小,对频率依赖性小. TPU 软段含有 C—O 和 C—C 单键,单键内旋转容易,可以形成各种构象,具有柔顺性^[15]. 根据 NMR 测定,TPU-1,TPU-2 和 TPU-3 的软段含量分别为 33%,37% 和 44%,即 TPU-3 软段含量最高,具有较好的柔顺性,分子链运动能力强,在高频区,较易取向,取向后分子链阻流效应减弱,黏度下降幅度较大;在低频区,较易解取向,解取向后分子链阻流效应增强,黏度增加幅度较大,因此与另外两个 TPU 样品相比,受剪切频率的影响较大,具有最强的剪切频率依赖性. 反过来说,也可以通过 TPU 材料的动态频率扫描实验,根据材料的频率依赖性,反推判断出 TPU 材料分子链中软段的相对含量高低.

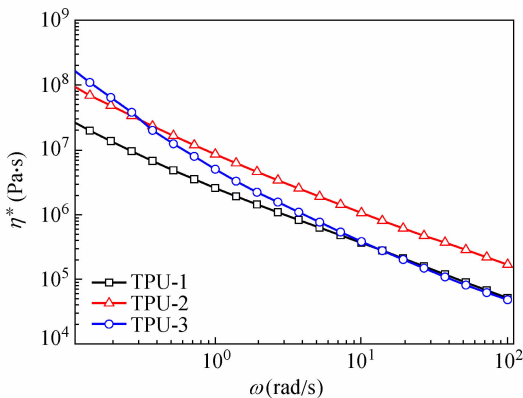


Fig. 1 Frequency dependence of complex viscosity η^* of three TPU samples

Testing temperature $T = 215^\circ\text{C}$, amplitudes $\gamma = 1\%$

图 2 给出了 3 个纯 TPU 样品 TPU-1,TPU-2 和 TPU-3 的动态温度扫描曲线,实验采用的应变为 1%,频率为 1 rad/s. 根据 DSC 的测试结果,不同样品的测试温度区间如下:TPU-1 为 200 ~ 220 $^\circ\text{C}$,TPU-2 为 200 ~ 225 $^\circ\text{C}$,TPU-3 为 210 ~ 230 $^\circ\text{C}$,扫描方式从高温到低温.

从图中可以观察到,随着温度的升高,TPU 复数黏度 η^* 呈下降趋势,且不同型号 TPU 复数黏度 η^* 随温度 T 的变化曲线斜率不同,即不同型号 TPU 具有不同的温度依赖性,其中 TPU-1,TPU-2

曲线斜率较大,温度依赖性较大,TPU-3 的曲线斜率较小,温度依赖性较小. 这是因为较高温度时,聚合物自由体积较大,其黏度变化符合 Arrhenius 方程:

$$\eta = A \cdot \exp(\Delta E_\eta / RT) \quad (1)$$

由此式可知,温度升高,分子链段活动能力增强,分子间作用力下降,体系黏度下降,流动性增加. 将 Arrhenius 方程变形为:

$$\ln \eta = \ln A + \Delta E_\eta / RT \quad (2)$$

其中, ΔE_η 为黏流活化能,是分子向空穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量,由于聚合物黏流活化能不同,其黏度对温度的敏感性不同, ΔE_η 越大,黏度随温度变化值越大. 一般分子链愈刚性或分子间作用力愈大,则黏流活化能愈高,这类聚合物的黏度对温度有较大的敏感性;而柔性高分子黏流活化能较小,黏度对温度的敏感性较小^[15]. 在本文所研究的 TPU 结构中,分子链的硬段由异氰酸酯与短链二醇组成,由于异氰酸酯含有强极性基团,分子间作用力较大,所以,TPU-1,TPU-2 由于硬段含量较大,含有较多的强极性基团,分子间作用力大,其黏流活化能大,具有较大的温度依赖性. 而与 TPU-1,TPU-2 相比,TPU-3 硬段含量较少,强极性基团较少,分子间作用力较小,所以黏流活化能小,其温度依赖性小. 反过来说,也可以通过 TPU 材料的动态温度扫描实验,判断材料的温度依赖性,进而反推出 TPU 分子链中硬段的相对含量高低. 从图 2 中还可以看出,在较宽的温度范围内,TPU-3 黏度比其它两个样品高,这是由于黏度同时受到物质组成结构、加工条件及添加剂等因素的影响. 根据 Bayer 公司提供的材料信息及 DSC 测试结果已知,3 种 TPU 的熔融温度不同,TPU-3 的熔融温度最高,因此在上述温度范围内,3 种 TPU 处于不同的熔融状态,TPU-3 的熔融程度要低于其它两种样品,在此温度范围内呈现出较高的黏度.

比较图 1 和图 2 可以看出,TPU 的温度依赖性大于频率依赖性. 这是因为,实验中用到的 TPU 硬段含量大于软段,含有较多的强极性基团,分子间作用力较大,具有较大的粘流活化能,受温度的影响较大,而软段含量少,分子链不易取向,受频率的影响较小. 所以在加工成型过程中,除考虑剪切的影响,重点需考虑温度对其加工性能的影响. 在高温下,体系的黏度会降低得很快,这也有利于该类 TPU 应用于纤维增强复合材料领域时,在一

定的温度范围内黏度低,流动性好,能充分地在纤维表面浸润。

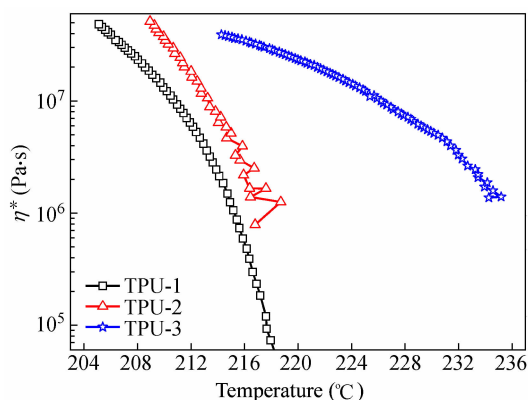


Fig. 2 Temperature dependence of complex viscosity η^* for various TPU samples

Testing frequency $\omega = 1$ rad/s, amplitudes $\gamma = 1\%$

2.1.2 玻璃纤维和玻璃微珠填充 TPU 共混体系的流变特性

聚合物熔体的流变特性源于其结构特征. 聚合物熔体中的大分子链相互缠结成链团, 这种分子链团的大小、相互缠结的程度以及相互之间的作用, 共同决定了聚合物熔体的流变特性^[16]. 填料填充的聚合物共混物的流变特性由于填料与聚合物之间的相容性、表界面结构及加工条件的影响, 往往会形成复杂的相结构, 这种复杂相结构会导致共混物流变性能的复杂性. 实验中选用 2 种长度的玻璃短纤维和 2 种玻璃微珠(实心 and 空心)与软段含量为 37% 的 TPU-2 进行复合, 因为与其它 2 种样品相比, TPU-2 熔融温度低, 与填料共混时温度低, 共混处理简单, 且其软硬段比例适中, 具有代表性. 实验通过动态频率扫描和温度扫描研究填料对 TPU-2 的复数黏度、损耗模量及温敏性能的影响。

图 3(A)~3(D) 分别给出了玻璃纤维、玻璃微珠填充 TPU-2 和纯 TPU-2 在 210 °C 下动态频率扫描中弹性模量 G' 、损耗模量 G'' 、复数黏度 η^* 及动态黏度 η' 的变化曲线, 描述了填料对 TPU 基体动态流变性能的影响. 在流变测试中, 首次升温至 220 °C 保持一段时间, 确保样品完全熔融 (TPU-2 熔融温度 220 °C), 然后降温至 210 °C 进行测试, 这样一方面避免了具有极好温敏性的 TPU-2 样品在高温动态测试过程中熔体不稳定和黏度剧烈下降; 另一方面可以和其它 TPU 样品进行同温度下的测试结果进行对比. 偏光显微镜在 210 °C 下的

测试结果证明在此温度下硬段没有结晶存在, 不影响流变测试结果, 且比较 210 °C 下流变测试结果与 220 °C 下流变测试结果发现, 流变曲线变化趋势相同。

从图 3(A) 和图 3(B) 上看出, 从高频区到低频区, 弹性模量 G' 、损耗模量 G'' 呈先下降后上升趋势, 且在低频区模量发生了斜率的变化; 图 3(C) 和 3(D) 显示, 从高频区到低频区复数黏度 η^* 、动态黏度 η' 始终呈上升趋势. 测试曲线在低频区的模量上升主要是由于测试方式由高频到低频导致的, 但是由低频到高频的测试方式测得的结果也同样发现在低频区模量发生了斜率的变化, 这个变化意味着网络结构的存在^[11,17-19]. 原因是, 虽然单纯 1% 含量的填料并未达到逾渗含量, 不能由其本身构成单一的填料网络结构, 但是, 在本研究中的网络结构并不是由填料单一组分构成的. 由图 3 曲线 a 可知, 在纯 TPU-2 中低频区也发生了模量斜率改变的现象, 这是因为 TPU 具有特殊的软段和硬段分子交替存在的分子结构, 在凝聚态结构上形成了软段微区和硬段微区, 硬段微区即在分子结构中起到了物理交联点的作用, 使 TPU 材料本身形成了软硬段微区构成的网络结构. 同时, 由于纳米填料在软硬段微区中的扩散能力不同, 与软硬段分子链的相互作用不同, 伴随 TPU 本身的网络结构协同构成了软硬段微区和填料协同作用的网络结构. 因此, 在频率扫描后期即低频区损耗模量 G'' 、复数黏度 η^* 、动态黏度 η' 增加, 弹性模量 G' 亦增加. 同时, 文献^[17-19]中也发现了相似的研究结果, 报道了剪切频率扫描过程中末端区的改变导致的网络结构的形成。

根据蔡梓林等^[19]的研究结果, 当填料在基体中形成网络结构时, 填料由于空间位阻效应不能自由旋转, 在材料的黏度表现上, 填料的加入使复合材料复数黏度 η^* 成数量级增加. 所以, 由于聚氨酯本身的分子链结构特点及玻璃纤维或玻璃微珠在聚氨酯基体中形成网络结构, 导致填料与基体间存在较大的界面摩擦, 具有阻流效应, 使熔体在流动过程中受到的阻力变大, 从而提高了体系的复数黏度. 同时, 由于体系黏度越大, 分子链运动时受阻力越大, 分子链运动产生的损耗必然越大, 所以损耗模量也较高. 而同时由于网络结构的稳定性导致了体系的类固态行为更加明显, 因而弹性模量也得到了提高。

根据图 3, 体系的弹性模量、损耗模量、复数

黏度及动态黏度的大小顺序依次为:

$$\begin{aligned} G'_{(\text{TPU/GB-2})} &> G'_{(\text{TPU/GF-2})} > G'_{(\text{TPU/GF-1})} > \\ &G'_{(\text{TPU/GB-1})} > G'_{(\text{pure TPU})} \\ G''_{(\text{TPU/GB-2})} &> G''_{(\text{TPU/GF-2})} > G''_{(\text{TPU/GF-1})} > \\ &G''_{(\text{TPU/GB-1})} > G''_{(\text{pure TPU})} \\ \eta^*_{(\text{TPU/GB-2})} &> \eta^*_{(\text{TPU/GF-2})} > \eta^*_{(\text{TPU/GF-1})} > \\ &\eta^*_{(\text{TPU/GB-1})} > \eta^*_{(\text{pure TPU})} \\ \eta'_{(\text{TPU/GB-2})} &> \eta'_{(\text{TPU/GF-2})} > \eta'_{(\text{TPU/GF-1})} > \\ &\eta'_{(\text{TPU/GB-1})} > \eta'_{(\text{pure TPU})} \end{aligned}$$

为了清楚地分析不同形状和尺寸的填料对体系的流变行为的影响,将玻璃纤维等效为球体,根据体积相等原则得到等效直径 d_e ,计算公式如下^[20],

$$\frac{4}{2}\pi\left(\frac{d_e}{2}\right)^3 = \pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 h \tag{3}$$

其中 d_e 为玻璃纤维的等效直径, d 为玻璃纤维的

直径, h 为玻璃纤维的长度。
根据式(3)计算得出玻璃纤维的等效直径 $d_{e(\text{GF-1})} = 82\text{ }\mu\text{m}$, $d_{e(\text{GF-2})} = 94\text{ }\mu\text{m}$,文中玻璃微珠的直径 $d_{(\text{GB-1})} = 50\text{ }\mu\text{m}$, $d_{(\text{GB-2})} = 100\text{ }\mu\text{m}$,所以 $d_{(\text{GB-2})} > d_{e(\text{GF-2})} > d_{e(\text{GF-1})} > d_{(\text{GB-1})}$,填料的等效直径越大,对聚氨酯基体的阻流效应越大,对体系黏度的贡献越大,这与流变的测试结果一致,证实了不同填料对体系复数黏度提高的填充效果。
综上所述可以得出,玻璃纤维、玻璃微珠在聚氨酯基体中形成网络结构,对基体有阻流效应,增加了体系的黏度和损耗模量,一定程度上改善了加工工艺,且改善程度与填料的体积含量和形状有关,填料体积含量越高,较多的填料分布在基体中,填料对基体阻流效果越大,黏度增加幅度越大;填料的等效直径越大,其对基体的阻流效果越大,黏度增加幅度亦较大。

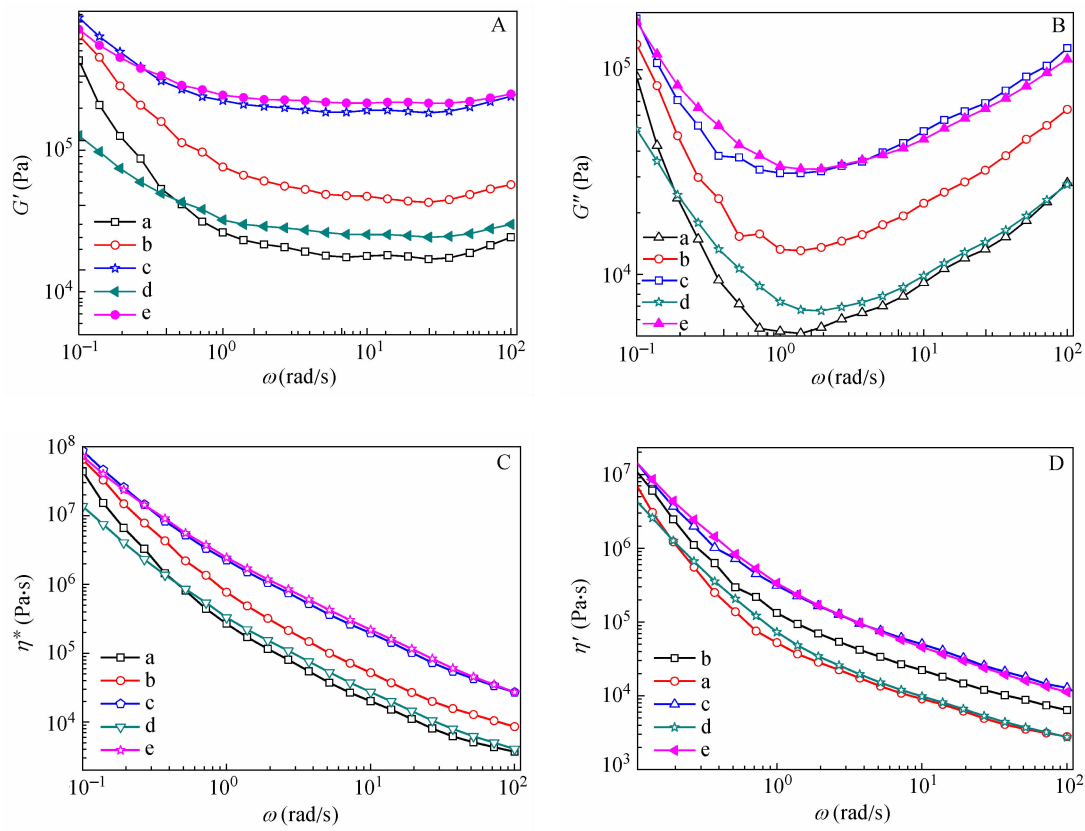


Fig. 3 Dynamic frequency sweep curves for TPU-2 and its composites: (A) frequency dependence of elastic modulus G' , (B) frequency dependence of loss modulus G'' , (C) frequency dependence of complex viscosity η^* and (D) frequency dependence of dynamic viscosity η' Where curves: (a) pure TPU-2, (b) TPU-2/GF-1, (c) TPU-2/GF-2, (d) TPU-2/GB-1 and (e) TPU-2/GB-2

由于填料的等效直径对 TPU 复合物的流变行为影响巨大,文中选用等效直径差距较小的玻璃纤维(GF-2, $d_{e(\text{GF-2})} = 94\text{ }\mu\text{m}$)、玻璃微珠(GB-2,

$d_{(\text{GB-2})} = 100\text{ }\mu\text{m}$)对 TPU-2 进行填充,研究其模量随温度的变化规律.图4所示为玻璃纤维(GF-2)、玻璃微珠(GB-2)填充 TPU-2 及纯 TPU-2 的弹

性模量的温度依赖性曲线,描述了填料对 TPU 基体温敏性的影响。

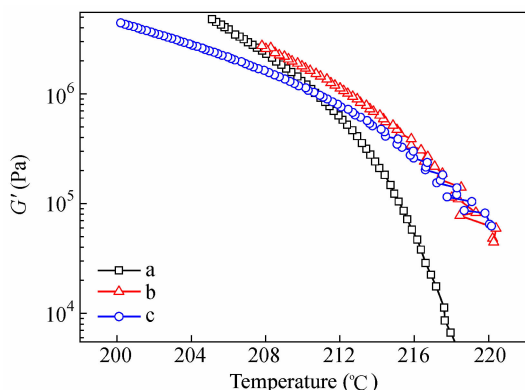


Fig. 4 Temperature dependence of the elastic modulus for TPU-2 and its composites: (a) pure TPU-2, (b) TPU-2/GF-2 and (c) TPU-2/GB-2

从图中可以看出,共混物曲线斜率小于纯 TPU-2 曲线斜率,即共混物对温度的依赖性小于纯 TPU-2 的温度依赖性,填料填充 TPU-2 后,TPU-2 的温敏性减弱。这是因为聚氨酯分子中含有氨基甲酸酯硬段,基团具有强极性,分子链刚性大,在流动过程中,链段跃迁需要克服较大的能量位垒,具有较大的黏流活化能,与填料共混后,相同质量体系中,基体树脂的含量相对减少,且填料不含有强极性基团,从而极性的氨基甲酸酯基团含量也相应减少,分子间作用力减小,根据前面的研究可知体系的整体黏流活化能减小,由 Arrhenius 方程可得共混物对温度依赖性减小。而 GF-2 虽然等效直径略小于 GB-2,其与 TPU-2 的复合体系的填料的阻流效应较低,但是由于纤维的长径比较玻璃微珠大,在体系中更易形成网络结构,且网络结构的稳定性更高,提高了体系的弹性模量。在硬段熔融温度以下,TPU-2/GF-2 体系的弹性模量大于 TPU-2/GB-2 体系,随着温度增高,硬段的有序结构迅速破坏,GF-2 的网络结构因为树脂体系的黏度大大降低而破坏,因此 TPU-2/GF-2 体系的弹性模量迅速下降,并逐渐与 TPU-2/GB-2 体系接近,但是因为其等效直径较低而下降趋势更快。

综上所述,填料的加入降低了热塑性聚氨酯体系的温敏性,加宽了加工温度范围,改善了其熔融加工性,在不同的温度范围内,不同形状的填料因为网络结构的形成及等效直径的大小,其作用是不同的。

2.2 界面形态与力学性能分析

复合材料的力学性能在很大程度上取决于填料与基体之间的界面形态和粘结情况^[21]。本研究利用 SEM 观察了玻璃纤维、玻璃微珠在 TPU-2 中的分散情况及填料与 TPU-2 间的界面结合形态。用万能材料试验机测试了纯 TPU-2 及其共混物的力学性能。

玻璃纤维 (GF-1, GF-2)、空心玻璃微珠 (GB-1)、实心玻璃微珠 (GB-2) 分别与 TPU-2 复合后的 SEM 照片见图 5。纯 TPU-2 及其共混物拉伸性能测试数据见表 2。其中图 5(a1),图 5(a2),图 5(a3),图 5(a4),图 5(b1),图 5(b2),图 5(b3),图 5(b4) 分别为 4 种填料在 TPU-2 基体中放大不同倍数的扫描电镜照片,可给出玻璃纤维、玻璃微珠在 TPU 基体中的分散情况和界面结合情况。从图上可以看出,玻璃纤维、玻璃微珠都较均匀地分散在 TPU-2 基体中,在玻璃纤维、玻璃微珠表面覆盖了一层基体树脂,各种填料与基体树脂间的界面粘结较好。由于填料的形状不同,可以很清楚地看到,经过脆断之后,玻璃纤维发生断裂,因为具有良好的界面结合性能,会有部分遗留在树脂基体中;而实心玻璃微珠由于其粒径较小,有一定的粒径分布、本身强度较高,在材料受到外力发生断裂时,不会发生自身的破裂,会从树脂基体中被剥离出来,但由于其与基体树脂的良好结合性能,会从一个断面剥离而留在另一个断面上,从 SEM 照片上可观察到玻璃微珠被剥离后的孔或者完整的微球;空心玻璃微珠由于粒径较小、自身强度较小,与基体结合强度较高,在密炼过程中部分空心玻璃微珠就发生了破裂,在受到脆断时的外力破坏时,处于裂缝上的部分还会受力破裂,部分没有被破坏的空心玻璃微珠若没有完全处在裂缝中间,在样品脆断时会部分被剥离出来,在 SEM 的照片中可观察到完整的空心玻璃微珠。究其原因,良好的分散效果和界面结合强度是由于玻璃纤维和玻璃微珠都进行了表面处理。实验中用到的玻璃纤维是适用于热塑性塑料增强的无碱玻璃纤维短切原丝,采用硅烷偶联剂、专用浸润剂配方进行了表面处理,两类玻璃微珠也用偶联剂进行了表面处理,使得其在密炼共混时有着良好的分散能力,同时也大大提高了其与基体热塑性聚氨酯树脂之间的物理或化学结合能力。由于空心玻璃微珠在密炼过程中部分遭到破坏,而实心玻璃微珠并没有,且实心玻璃微珠直径大于空心

玻璃微珠,阻流效果大,所以在流变测试数据中实心玻璃微珠对损耗模量的贡献小于空心玻璃微珠(如图 3(B)).

表 2 给出了纯 TPU-2, TPU-2/GF-1, TPU-2/GF-2 及 TPU-2/GB-2 共混物试样拉伸测试结果求平均值得到的拉伸性能. 为了便于比较,图 6 给出了不同材料样品的典型拉伸试样曲线(σ - ε 曲线). 图表中未给出 TPU-2/GB-1 共混物相关数据,这是由于从图 5(a4) 可知空心玻璃微珠在密炼过程中遭到破坏,该体系拉伸性能很差,稍施外力即发生断裂. Tan 等^[22] 认为聚氨酯是一类有趣的高聚物,它们的性能主要取决于硬段和软段的相分离,这种相分离通常决定了它的微观结构;Li 等^[23] 的研究也发现,热塑性聚氨酯材料的力学性

能主要取决于其微相分离的程度,一定尺寸的微相分离结构使得材料的结晶微区与非晶微区交叉排列,能够有效分散和传递外力,大大提高材料本身的力学性能. 当加入过量或不相容填料时,会对 TPU 分子链运动产生阻碍作用,影响了微相分离的发生和微相区尺寸的增长及相互贯通,TPU 的综合力学性能会下降. 由前面流变性能研究中可知填料的等效直径 $d_{(GB-2)} = 100\ \mu\text{m}$, $d_{e(GF-2)} = 94\ \mu\text{m}$, $d_{e(GF-1)} = 82\ \mu\text{m}$, $d_{(GB-1)} = 50\ \mu\text{m}$,较大的等效直径使填料阻碍了基体树脂分子链的运动,影响了其微相分离的发生和微相区尺寸的增长,所以可以看到 GB-2 玻璃微珠使体系的拉伸性能大大降低,其次是 GF-2 玻璃纤维,而 3 mm 长度的玻璃纤维 GF-1 由于等效直径相对较小,对体系微相

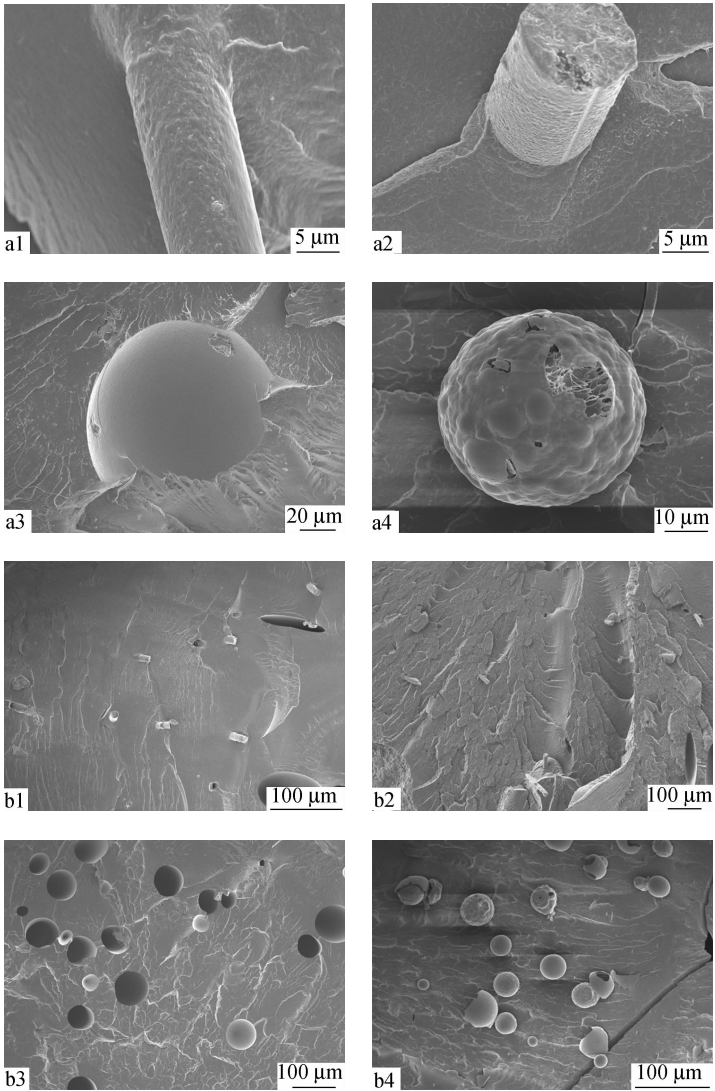


Fig. 5 SEM images of TPU-2 and its composites: (a1, b1) TPU-2/GF-1, (a2, b2) TPU-2/GF-2, (a3, b3) TPU-2/GB-2 and (a4, b4) TPU-2/GB-1

分离的影响较小,从图 5 (a1,b1)上可以看出其与基体拥有良好的界面结合能力,根据纤维增强塑料的机理,TPU 与玻璃纤维复合后,利用填料的高强度以承受应力,利用基体树脂的塑性流动及其与填料的粘结力以传递应力,提高了 TPU 基体的力学性能.由表 2 数据亦可得出,4.5 mm 的玻璃纤维 GF-2 填充 TPU 后其屈服强度、拉伸断裂强度等均得到提高.

Table 2 Tensile properties of pure TPU-2 and its composites (19℃, 50 mm/min)

Tensile properties	Yield strength (MPa)	Tensile breaking strength (MPa)
Pure TPU-2	19	18.5
TPU-2/GF-1	25.5	25
TPU-2/GF-2	14.3	16.1
TPU-2/GB-2	17.8	14.2

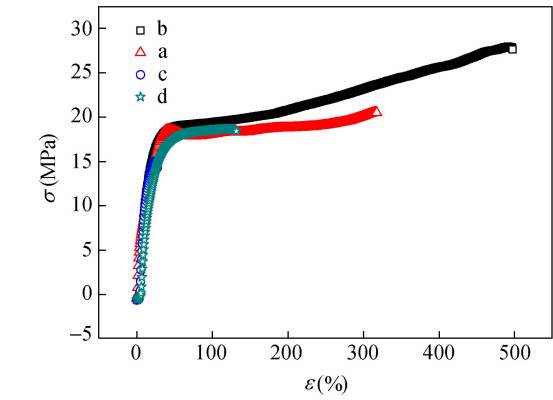


Fig. 6 Stress-strain curves for pure TPU-2 and its composites: (a) pureTPU-2, (b) TPU-2/GF-1, (c) TPU-2 /GF-2 and (d) TPU-2/GB-2

2.3 填料对热稳定性的影响

图 7(A) 是 TPU-2 及玻璃纤维、玻璃微珠填充 TPU-2 共混体系的热失重曲线及微分曲线,在热失重微分曲线上出现了 2 个峰,因此可以将 TPU-2 的热分解过程分为 2 个阶段,分别对应分子链上软段和硬段的分解.

图 7(B)是图 7(A)的 400 ~ 480℃ 高温曲线部分的放大,对应分子链硬段的分解,从图上可以看出同一热失重比例下共混物对应温度比纯 TPU 要高,显示玻璃纤维、玻璃微珠的加入提高了 TPU 整体的耐热性,而且不同填料在同一热失重比例下对应温度也不相同,即不同填料对 TPU 耐热性影响不同.这是因为,聚合物材料的耐热性能主要取决于高分子链的刚性、结晶性、活动性^[24],实验中用到的玻璃纤维、玻璃微珠的导热系数低于树

脂并在基体中形成网络结构,因而其加入改善了 TPU 的隔热性能,令外界热量传递速度减慢.另外,TPU 属于部分结晶性热塑性树脂,填料的网络结构会在一定程度上影响其分子链的活动能力及结晶性能,从而有助于改善其耐热性能.由于不同填料对体系网络结构的形成、体系结晶的影响不同,因此不同填料对体系耐热性影响不同.从图 7 (B)可以看出,空心玻璃微珠 GB-1 填充 TPU-2 的热分解速度最慢,其次是 TPU-2/GF-1 复合体系,相比较而言实心玻璃微珠 GB-2 填充体系及 4.5 mm 的玻璃纤维 GF-2 填充 TPU 热分解速度较快.这是由于空心玻璃微珠的导热性小,直径小,降低了体系的热分解速度.而玻璃纤维越长,其等效直径越大,对应的等效比表面积越小,基体高分子暴露在热气氛中的体积比例越大,因此,热分解速度变大.

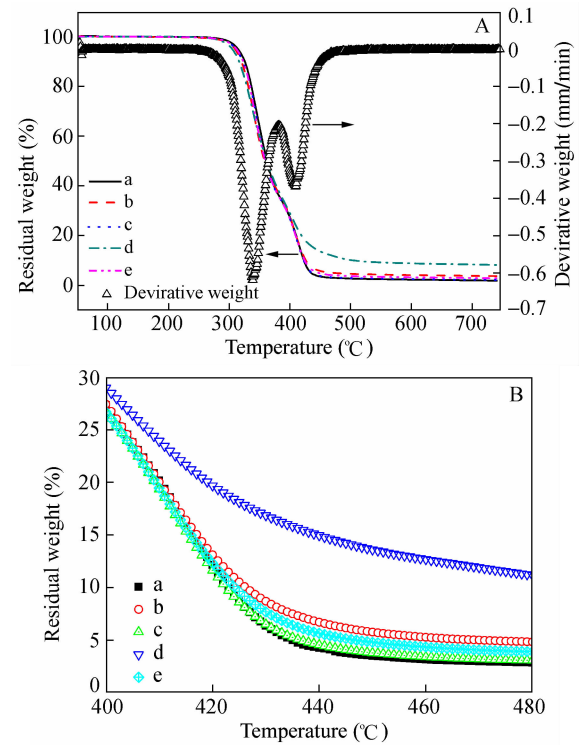


Fig. 7 The thermogravimetric curves of TPU, TPU/GF and TPU/GB blends: (A) original thermogravimetric curves, (B) enlarged plot of the thermogravimetric curves for hard segments

Where curves: (a) pure TPU-2, (b) TPU-2/GF-1, (c) TPU-2/GF-2, (d) TPU-2/GB-1 and (e) TPU-2/GB-2

3 结论

利用动态流变方法、热重分析、扫描电子显微

镜、拉伸性能分析等技术研究了 TPU 及玻璃纤维、玻璃微珠填充 TPU 体系的微观结构与性能,得出如下结论:

(1)玻璃纤维、玻璃微珠填充 TPU 可以增加 TPU 的黏度,改善加工工艺.黏度的增加幅度不仅与填料的加入量有关,而且与填料的形状有关.

(2)流变学研究表明,TPU 材料的温度依赖性大于频率依赖性,是温敏型聚合物,其温敏性大小与其硬段含量密切相关.因此,在加工过程中除考虑剪切效应外,还需考虑温度对加工工艺的影响.玻璃纤维、玻璃微珠的加入减弱了 TPU 的温度依赖性,加宽了加工温度范围,改善了 TPU 的

加工性能.

(3)玻璃纤维、玻璃微珠对 TPU 拉伸性能的贡献不仅与其界面结合形态有关,而且与填料的加入量及形状有关.可用等效直径表征玻璃纤维和玻璃微珠对体系的影响,等效直径越大,填料对体系的阻流效应越大,使得体系的黏度增加损耗模量增大.

(4)表面处理过的填料在 TPU 基体中易于分散并具有良好的界面粘结强度,能够大大提高材料的力学性能和热稳定性.TPU 材料的热分解分为两个阶段,分别对应软段的分解和硬段的分解.

REFERENCES

1 Mourier E, Fulchiron R, Mechin F. J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 2010, 48(2): 190 ~ 201

2 Su Yufeng(苏玉峰), Wang Xiaodong(汪晓东), Luoxin(罗欣). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2003, 30(4): 37 ~ 40

3 Ha C S, Kim Y, Lee W K. Polymer, 1998, 39(20): 4765 ~ 4772

4 Wang X D, Luo X. Eur Polym J, 2004, 40(10): 2391 ~ 2399

5 Ma Xiaoyan(马晓燕), Liang Guozheng(梁国正), Lu Haijun(鹿海军), Zhu Guangming(朱光明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 655 ~ 660

6 Li Xinfu(李新法), Ma Xiaofeng(马晓峰), Zhao Lei(赵磊), Jiang Aiyun(蒋爱云), Niu Mingjun(牛明军), Liu Peiyi(刘培义), Chen Jinzhou(陈金周). China Plastics(中国塑料), 2007, 21(11): 57 ~ 59

7 Zheng Q, Du M, Yang B B, Wu G. Polymer, 2001, 42(13): 5743 ~ 5747

8 Li Runming(李润明), Yu Wei(俞炜), Zhou Chixing(周持兴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (5): 481 ~ 486

9 Li Runming(李润明), Yu Wei(俞炜), Zhou Chixing(周持兴). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报). 2006, 27(1): 166 ~ 169

10 Du Miao(杜淼), Yu Qiuming(郁秋明), Wang Wanjie(王万杰), Zheng Qiang(郑强). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报). 2006, 27(4): 753 ~ 757

11 Sun T C, Dong X, Chen F H, Han C C. Polymer, 2008, 49(11): 2717 ~ 2727

12 Zhang R Y, Cheng H, Zhang C G, Sun T C, Dong X, Han C C. Macromolecules, 2008, 41(18): 6818 ~ 6829

13 Zhang R Y, Dong X, Wang X, Cheng H, Han C C. Macromolecules, 2009, 42(7): 2873 ~ 2876

14 Zou F S, Dong X, Liu W, Yang J, Lin D M, Liang A M, Li W, Han C C. Macromolecules, 2012, 45(3): 1692 ~ 1700

15 He Manjun(何曼君), Zhang Hongdong(张红东), Chen Weixiao(陈维孝). Polymer Physics(高分子物理), 3rd ed(第三版). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 2008. 122 ~ 136

16 Wu Peixi(吴培熙), Zhang Liucheng(张留城). Principles and Process of Polymer Blending Modification(聚合物共混改性原理及工艺). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1996. 110 ~ 111

17 Wang K, Liang S, Deng J N, Yang H, Zhang Q, Fu Q, Dong X, Wang D J, Han C C. Polymer, 2006, 47(20): 7131 ~ 7144

18 Krishnamoorti R, Giannelis E P. Macromolecules, 1997, 30(14): 4097 ~ 4102

19 Cai Zilin(蔡梓林), Huang Hanxiong(黄汉雄). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2010, 38(8): 39 ~ 41

20 Jiang Yang(蒋阳), Tao Zhendong(陶珍东). Powder Engineering(粉体工程). Wuhan(武汉): Wuhan University of Technology Press(武汉理工大学出版社). 2008. 1 ~ 3

21 Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Polymer Testing, 1997, 16(6): 529 ~ 548

22 Tan D S, Zhang X Q, Wang J C, Li J H, Tan H, Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(5): 615 ~ 626

23 Li W L, Liu J L, Zhang X Q, Zhao Y, Wang D J. J Appl Polym Sci, 2012, 125(2): 1077 ~ 1083

24 Liang Jizhao(梁基照), Liu Guansheng(刘冠生). Modern Plastics Processing and Applications(现代塑料加工应用), 2005, 17(3): 35 ~ 37

MICROSTRUCTURE AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE AND ITS COMPOSITES

Li-li Wang¹, Xia Dong¹, Xiang-gui Liu¹, Qian Xing¹, Miao-ming Huang¹, Hai-qing Hu², Du-jin Wang¹

(¹ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042)

Abstract Thermoplastic polyurethane (TPU) and its composites filled with glass fiber (GF) or glass beads (GB) were studied, which were prepared by incorporation of antioxidant, dispersant and release agent via melt blending. The effects of fillers on the thermal properties, microstructure and rheological behavior of TPU were investigated by TGA, SEM and dynamic rheological test. Dynamic rheological studies showed that TPU was of thermal-sensitivity, determined by the hard segment content of the molecular chains. Hence, in addition to shear effect, the effect of temperature was needed to be especially considered during processing. By means of small amplitude oscillatory shear method, the effects of the fillers on the rheological properties of TPU matrix were obtained, and the results indicated that the fillers endowed the composites with higher complex viscosity, lower thermal-sensitivity, broader scale of processing temperature and better processing ability. The filler shapes as well as filler content showed big effects on the increasing of complex viscosity, which could be analyzed by equivalent diameter. The SEM studies indicated that the GF or GB dispersed well and had good interfacial interactions with the TPU matrix, thus resulting in better heat resistance of the composites compared with pure TPU, which was reflected in thermal gravimetric curves. What's more, the effects of GF and GB on thermal properties of TPU were analyzed from the point of view of specific surface area.

Keywords TPU, Composite, Rheology, Interface, Heat resistance