

文章编号:2095-7386(2022)02-0065-07

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2022.02.011

TPU 的柔性改性及耐油和老化性能分析

陈 泳¹,余木兰¹,李应凤¹,胡文涛¹,张 军²,黄志良¹

(1. 池州学院 材料与环境工程学院 池州 247000;2. 安徽顺信线缆有限公司 池州 247000)

摘 要:为了提高热塑性聚氨酯(TPU)的耐油性和耐老化性能,通过熔融共混的方法将 TPU 与 乙 烯-醋 酸 乙 烯 共 聚 物(EVA)混 合,并 添 加 石 蜡、机 械 油 与 植 物 油 作 为 柔 性 改 性 剂 制 备 复 合 材 料,采 用 正 交 试 验 法 考 察 了 EVA 含 量、柔 性 剂 种 类 和 柔 性 剂 含 量 对 复 合 材 料 在 油 浸 泡 7 天 后 与 老 化 7 天 后 的 拉 伸 强 度 及 断 裂 伸 长 率 的 变 化 的 影 响。经 正 交 试 验 分 析 和 实 验 验 证,结 果 表 明:柔 性 改 性 TPU 的 耐 油 性 最 佳 配 方 为 EVA 含 量 10%、柔 性 剂 植 物 油、植 物 油 含 量 5%;柔 性 改 性 TPU 的 耐 老 化 最 佳 配 方 为 EVA 含 量 20%、柔 性 剂 植 物 油、植 物 油 含 量 10%。

关键词:热塑性聚氨酯; 乙烯-醋酸乙烯共聚物; 柔性; 正交试验

中图分类号:0631.6

文献标识码:A

Flexible modification of TPU and oil resistance and aging performance analysis

CHEN Yong¹, YU Mu-lan¹, LI Ying-feng¹, HU Wen-tao¹, ZHANG Jun², HUANG Zhi-liang^{1*}

(1. School of Materials & Environmental Engineering, Chizhou University, Chizhou 247000 China;

2. Surxin Wire & Cable Co., Ltd., Chizhou 247000 China)

Abstract: In order to improve the oil resistance and aging resistance of thermoplastic polyurethane (TPU), TPU was mixed with ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) by melt blending. Paraffin wax, mechanical oil and vegetable oil were added as flexible modifiers. The effects of EVA content, flexible modifier type and content on composites' changes of tensile strength and elongation at break after 7 days of oil immersion and 7 days of aging were investigated by orthogonal test. Through orthogonal test and experimental validation, the results show that when EVA content is 10%, flexible modifier is vegetable oil, and its content is 5%, the oil resistance of TPU composites reach the best, and when EVA content is 20%, flexible modifier is vegetable oil, and its content is 10%, the aging resistance of TPU composites reach the best.

Key words: thermoplastic polyurethane; ethylene-vinyl acetate copolymer; flexibility; orthogonal test

收稿日期:2022-03-30.

作者简介:陈泳(1999-),男,本科生,E-mail:1412377067@qq.com.

通信作者:黄志良(1985-),男,副教授,E-mail:13665665991@163.com.

基金项目:安徽省教育厅自然科学研究项目(编号:2020AH0755),2020年度国家级大学生创新创业计划项目(编号:202011306058).

1 引言

近年来,数字制造、人工智能和云计算等技术催生了高性能机器人研究步伐,机器人应用领域不断扩大,不仅增加了劳动效率、稳定了产品质量,而且能够有效地减少生产周期,取得了显著的经济效益和社会效益,需求量不断攀升^[1,2]。

机器人上用的柔性电缆是一个传递动力和控制信号的重要部件,对其性能要求较高。工业机器人用柔性电缆的技术要求不同于普通软电缆,是由于工业机器人的使用环境、特殊运动方式及工作强度等因素决定的^[3]。柔性电缆的重要的部件是护套,护套材料的选择不仅要满足耐磨和耐机械应力要求,还要考虑护套材料柔软度对柔性电缆的影响。此外,柔性电缆在使用过程中还可能会接触油类介质以及受到紫外线等环境因素的影响,因此,护套材料的选择还应考虑耐溶剂、耐油和耐老化等性能^[4]。

热塑性聚氨酯弹性体(TPU),是由二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和大分子多元醇、扩链剂等共同聚合而成的一种高分子材料,是一种能够在一定温度下无需化学交联可反复加工的热塑性材料,而在常温下却可以长时间保持形状起到支撑和保护的作用^[5]。TPU 主要分为有聚酯型和聚醚型之分,它硬度范围宽、高耐磨、耐寒、耐油、耐水、耐霉菌、弹性好,可广泛应用于要求柔软、耐磨、耐油、耐化学溶剂等的动力电源电缆、通讯电缆、汽车电缆、液位传感器电缆、勘探电缆以及工业机器人电缆等^[6]。随着环保要求的日益严格,环保型的 TPU 电缆材料正逐步取代 PVC、橡胶等材料,显示出其突出的优势^[7-9]。

本文采用不同的柔性改性剂对 TPU 进行改性^[10],设计正交试验分析不同因素水平对 TPU 的耐油性和耐老化性能的影响,经综合分析得到最佳配比,探索其用于工业机器人电缆的护套材料的可能性,为进一步的改性和应用打下基础。

2 实验部分

2.1 主要原料及仪器

热塑性聚氨酯 TPU,牌号:UE-85AU10,科思创;乙烯-醋酸乙烯共聚物 EVA,牌号:V6110MC,扬子石化-巴斯夫有限责任公司;EVA 接枝马来酸

酐 EVA-MAH:浙江沸点化工有限公司;植物油:金龙鱼食用植物调和油;机械油:润滑油;液体石蜡:南京天诗新材料有限公司。

同向双螺杆挤出造粒机组,SJ-20,南京杰亚挤出装备有限公司;注射成型机,HY-350,宁波海鹰塑料机械有限公司;微机控制电子万能试验机,WDW-30A,济南凯锐试验机制造有限公司。

2.2 实验过程

将 TPU、EVA 和 EVA-MAH 于 80℃ 下在电热恒温鼓风干燥箱中干燥 6 h,备用,按表 1 配方称取,后加入高速混合机中混合 15 min,混合温度 60℃。混合后的物料投入双螺杆挤出机中,设置挤出温度为 170℃~210℃,采用水冷却,挤出所得线条投入破碎机破碎得到粒料,置于烘箱中 100℃ 干燥 4 h 后贮存备用。将干燥好的粒料置于注塑机中注射成型制成哑铃型的橡胶拉伸样条,注射温度为 190℃~210℃,注射压力 20~30 MPa,注射时间 1 s,保压压力 15~25 MPa。

表 1 TPU 改性配方表

组号	TPU/%	EVA-MAH/%	EVA/%	柔性剂
1	79	10	10	1% 植物油
2	75	10	10	5% 机械油
3	70	10	10	10% 液体石蜡
4	65	10	20	5% 植物油
5	60	10	20	10% 机械油
6	69	10	20	1% 液体石蜡
7	50	10	30	10% 植物油
8	59	10	30	1% 机械油
9	55	10	30	5% 液体石蜡

2.3 正交实验设计

本实验选用四因素三水平正交试验,因素包括 EVA 含量(A)、柔性剂种类(B)、柔性剂含量(C)和空白例(D),四个因素选取三个水平,正交试验设计如表 2 所示。

表 2 正交实验因素水平设计

因素	水平		
	1	2	3
EVA 含量(A)	10%	20%	30%
柔性剂种类(B)	植物油	机械油	液体石蜡
柔性剂含量(C)	1%	5%	10%
空白例(D)	1	2	3

2.4 测试与表征

耐油性能测试:参照 GB/T2951. 21 - 2008 对注塑的样条进行 90#油浸泡,油温 $70 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 24 h。

老化测试:参照 GB/T2951. 11 - 2008 和 GB/T2951. 12 - 2008 对注塑的样条进行空气烘箱老化后性能测试,老化条件:温度 $113 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 168 h。

拉伸测试:每组试样取 5 根哑铃型橡胶样条,原始标距 25 mm,拉伸速度 200 mm/min,记录拉伸强度和断裂伸长率。计算浸泡和老化前后的断裂伸长率和拉伸强度变化。

3 结果与分析

3.1 柔性改性 TPU 的耐油性测试正交试验结果分析

不同正交试验编号的柔性改性 TPU 试样的耐油性测试前后的拉伸强度和断裂伸长率结果如图 1 和图 2 所示。通过拉伸强度前后变化和断裂伸长率前后变化,计算拉伸强度下降率和断裂伸长率下降率,以此两个参数作为衡量耐油性的指标。通过正交设计助手进行正交设计计算,结果如表 3 所示。

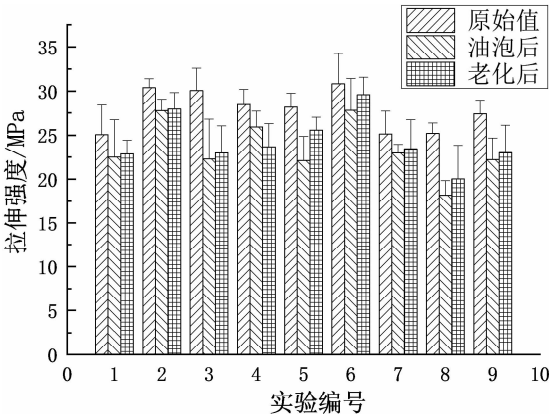


图 1 不同柔性改性的 TPU 在不同条件下的拉伸强度

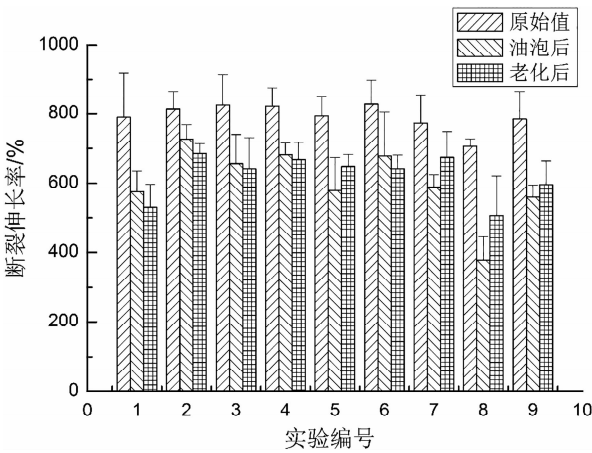


图 2 不同柔性改性的 TPU 在不同条件下的断裂伸长率

表 3 耐油性正交实验结果

实验编号	A	B	C	D	拉伸强度下降率/%	断裂伸长下降率/%
1	1	1	1	1	10.1845	27.0605
2	1	2	2	2	8.5749	10.6573
3	1	3	3	3	25.7991	20.4475
4	2	1	2	3	8.9645	17.0538
5	2	2	3	1	21.5135	26.9630
6	2	3	1	2	9.7734	18.0991
7	3	1	3	2	8.5374	23.8208
8	3	2	1	3	27.7997	46.3223
9	3	3	2	1	18.8944	28.6478
K ₁	14.853	9.229	15.919	16.864		
K ₂	13.417	19.296	12.145	8.962		
K ₃	18.410	18.156	18.617	20.854		
R	4.993	10.067	6.472	11.892		
K _{1*}	19.388	22.645	30.494	27.557		
K _{2*}	20.705	27.981	18.786	17.526		
K _{3*}	32.930	22.398	23.744	27.941		
R _*	13.542	5.583	11.708	10.415		

根据正交试验表中的拉伸强度下降率,计算各个影响因素在不同水平下的拉伸强度下降率的平均值 K_i 和极差 R 。极差大小排序为: $B > C > A$, 说明三个影响因素中对拉伸强度下降率影响程度从大到小依次为: 柔性剂种类 B 、柔性剂含量 C 和 EVA 含量 A 。

同样地,根据断裂伸长率下降率计算各因素在不同水平下的平均值 K_i 和极差 R 。结果为: $A > C > B$, 说明三个影响因素中对断裂伸长率下降率影响程度从大到小依次为: EVA 含量 A 、柔性剂含量 C 和柔性剂种类 B 。

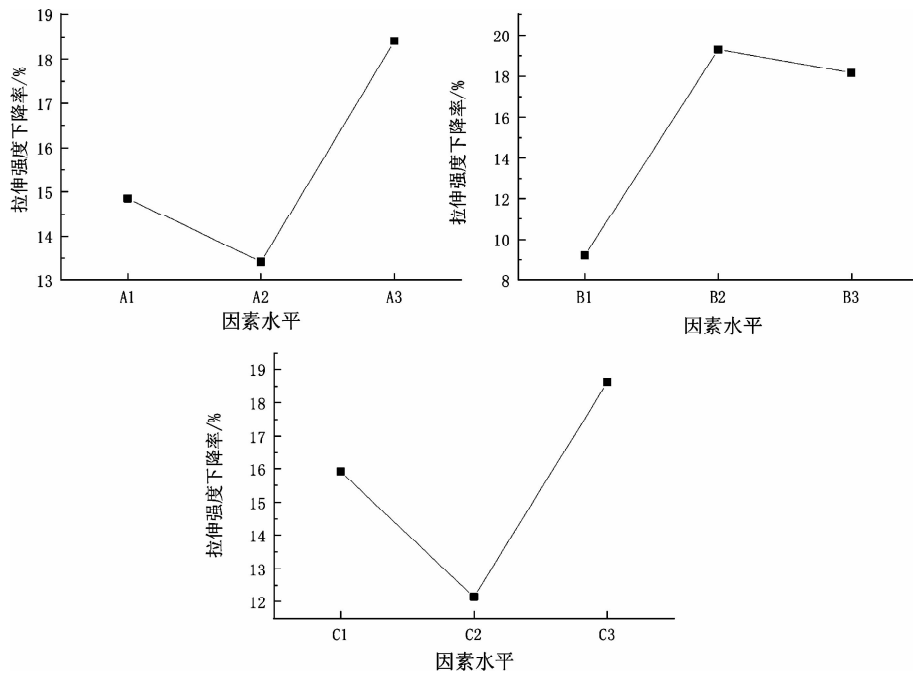


图3 油浸泡前后拉伸强度下降率与因素水平关系

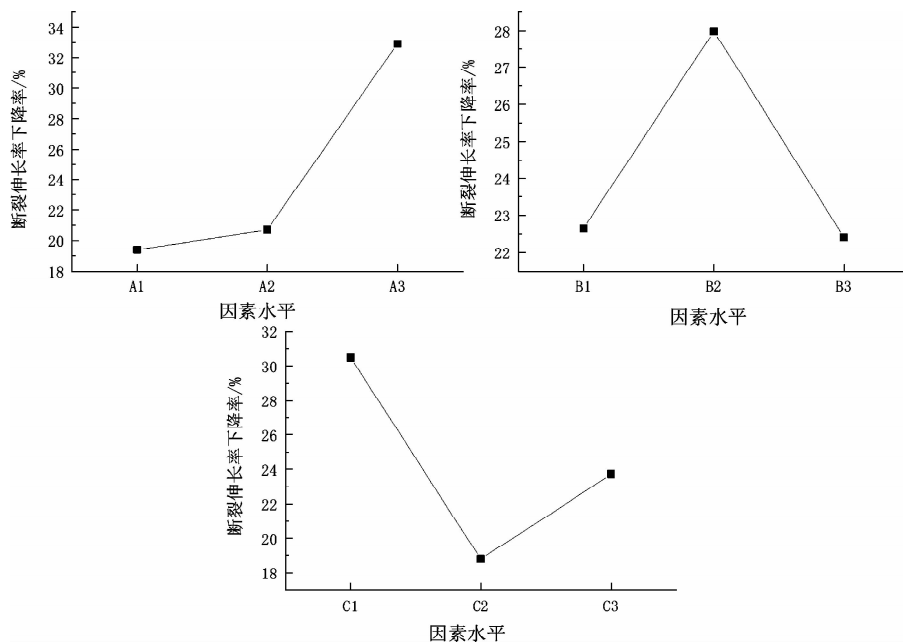


图4 油泡前后断裂伸长率下降率与因素水平关系

图3和图4分别是耐油性的两个指标与各因素水平的关系曲线,可以看出,油泡后 TPU 拉伸强度下降率随着 EVA 含量的增加出现先减小后增大的趋势,EVA 含量为 20% 时拉伸强度下降率最小;随

着柔性剂种类的变化,油泡后 TPU 拉伸强度下降率先增大后减小,当采用植物油作柔性剂时拉伸强度下降率最小,随着柔性剂含量的增大,油泡后 TPU 拉伸强度下降率出现先减小后增大的趋势,当柔性

剂含量为 5% 时,拉伸强度下降率最小。

油泡后 TPU 的断裂伸长率下降率随着 EVA 含量的增加一直增大,当 EVA 含量为 10% 时断裂伸长率下降率最小;柔性剂种类变化其断裂伸长率下降率呈先增后减,当选用植物油或液体石蜡时达到最小值;随着柔性剂含量的增大,油泡后 TPU 断裂伸长率下降率呈先减少后增大的趋势,当柔性剂含量为 5% 时,断裂伸长率下降率达到最小值。

综合上述耐油性的两个指标分析结果可知,柔性改性 TPU 的耐油性最佳配方为 A₁B₁C₂,对应的配方

为 EVA 含量 10%、柔性剂植物油、植物油含量 5%。

3.2 柔性改性 TPU 的耐老化性能测试正交试验结果分析

不同正交试验编号的柔性改性 TPU 试样的老化性能测试前后的拉伸强度和断裂伸长率结果如前面图 1 和图 2 所示。通过拉伸强度前后变化和断裂伸长率前后变化,计算拉伸强度下降率和断裂伸长率下降率,以此两个参数作为衡量耐老化性能的指标。通过正交设计助手进行正交设计计算,结果如表 4 所示。

表 4 耐老化正交实验结果

实验编号	A	B	C	D	拉伸强度 下降率(%)	断裂伸长 下降率(%)
1	1	1	1	1	8.6939	32.8959
2	1	2	2	2	7.972	15.7789
3	1	3	3	3	23.5578	22.2298
4	2	1	2	3	16.7776	18.6905
5	2	2	3	1	9.3315	18.4188
6	2	3	1	2	4.0149	22.4316
7	3	1	3	2	6.6959	12.8621
8	3	2	1	3	20.3931	28.2732
9	3	3	2	1	16.1148	23.9185
K ₁	13.408	10.722	11.034	11.380		
K ₂	10.041	12.566	13.621	6.228		
K ₃	14.401	14.563	13.195	20.243		
R	4.360	3.841	2.587	14.015		
K ₁ *	23.635	21.483	27.867	25.078		
K ₂ *	19.847	20.824	19.463	17.024		
K ₃ *	21.685	22.860	17.837	23.064		
R*	3.788	2.036	10.030	8.054		

根据正交试验表中的拉伸强度下降率,计算各个影响因素在不同水平下的拉伸强度下降率的平均值 K_i和极差 R。极差大小排序为:A>B>C,说明三个影响因素中对拉伸强度下降率影响程度从大到小依次为:EVA 含量 A、柔性剂种类 B 和柔性剂含量 C。

同样地,根据断裂伸长率下降率计算各因素在不同水平下的平均值 K_i和极差 R。结果为:C>A>B,说明三个影响因素中对断裂伸长率下降率影响程度从大到小依次为:柔性剂含量 C、EVA 含量 A 和柔性剂种类 B。

图 5 和图 6 分别是老化前后拉伸强度下降率和

断裂伸长率下降率两个指标与各因素水平的关系曲线,可以看出,老化后 TPU 拉伸强度下降率随着 EVA 含量的增加出现先减小后增大的趋势,EVA 含量为 20% 时拉伸强度下降率最小;随着柔性剂种类的变化,老化后 TPU 拉伸强度下降率一直增大,当采用植物油作柔性剂时拉伸强度下降率最小,随着柔性剂含量的增大,老化后 TPU 拉伸强度下降率出现先增大后减小的趋势,当柔性剂含量为 1% 时,拉伸强度下降率最小。

老化后 TPU 的断裂伸长率下降率随着 EVA 含量的增加呈先减小后增大,当 EVA 含量为 20% 时断裂伸长率下降率最小;柔性剂种类变化其断裂伸

长率下降率先减后增,当选用机械油时达到最小值;随着柔性剂含量的增大,老化后 TPU 断裂伸长率下

降率一直减小,当柔性剂含量为 10% 时,断裂伸长率下降率达到最小值。

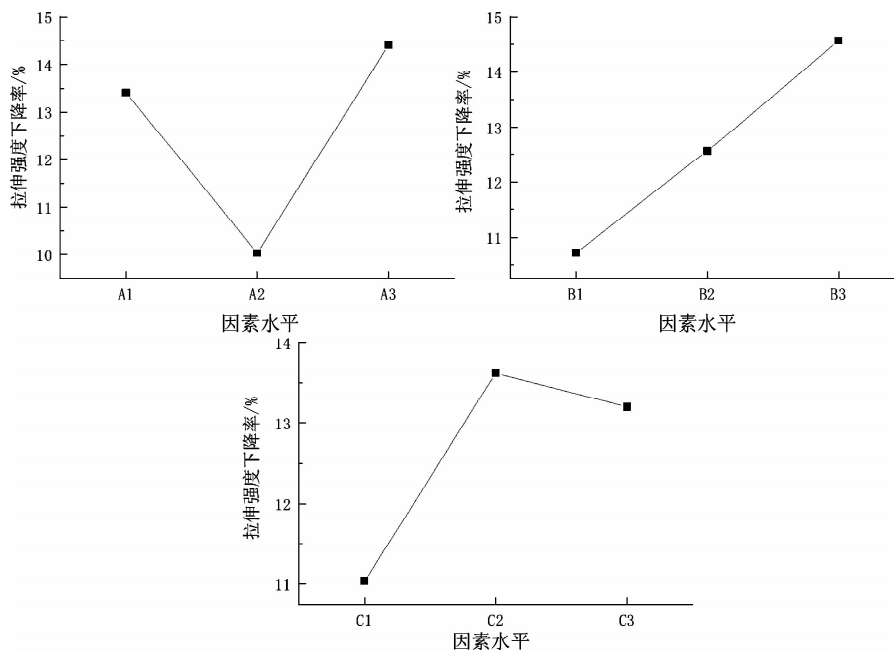


图5 老化前后拉伸强度下降率与因素水平关系

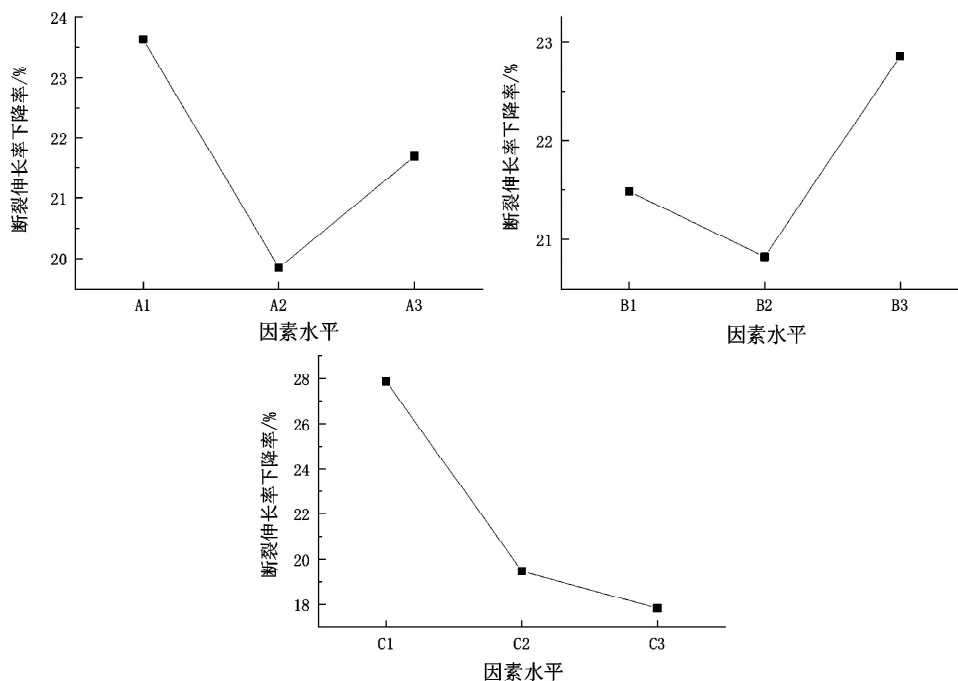


图6 老化前后断裂伸长率下降率与因素水平关系

对于老化后拉伸强度下降率而言最佳配方为 $A_2B_1C_1$, 而对于老化后断裂伸长率下降率而言最佳配方为 $A_2B_2C_3$, 考虑 B 因素中的 B_1 和 B_2 对老化后断裂伸长率下降率影响相差不多, 综合考虑选取 B_1 即柔性剂植物油, 对于 C 因素综合考虑选择 C_3 。综合上述两个指标分析结果可知, 柔性改性 TPU 的耐老化最佳配方为 $A_2B_1C_3$, 对应的配方为 EVA 含量

20%、柔性剂植物油、植物油含量 10%。

3.3 正交分析结果验证

基于柔性改性 TPU 的耐油性和耐老化性能测试正交试验结果分析, 对耐油性的优选方案 $A_1B_1C_2$ 和耐老化的优选方案 $A_2B_1C_3$ 进行验证, 重复上述的实验步骤制备复合材料并制成样条进行力学性能测试、耐油测试和耐老化性测试, 所得结果如图 7 所

示。根据测试结果可计算出油泡后和老化后的拉伸强度下降率和断裂伸长率下降率,其中耐油性的优选方案 $A_1B_1C_2$ 的拉伸强度下降率为 1.53%、断裂伸长率下降率为 17.64%,综合对比正交试验 9 组结果可知,优选方案的拉伸强度下降率最小,断裂伸长率下降率第 3 小,综合比较优选方案的耐油性最佳;

耐老化的优选方案 $A_2B_1C_3$ 的拉伸强度下降率为 4.86%、断裂伸长率下降率为 16.38%,综合对比正交试验 9 组结果可知,优选方案的拉伸强度下降率第 2 小,断裂伸长率下降率第 3 小,综合比较优选方案的耐老化性最佳。

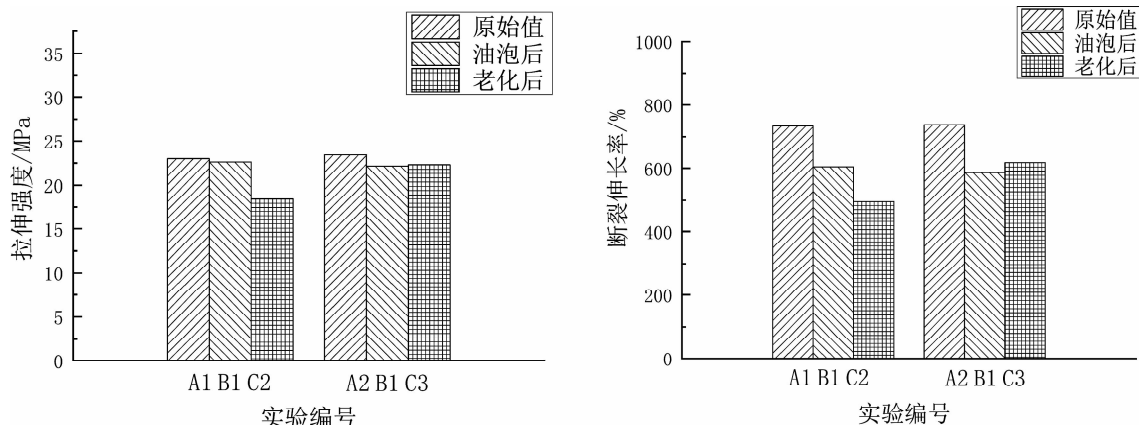


图 7 优选方案的耐油性和耐老化测试

4 结论

(1) 柔性改性 TPU 的耐油性测试中拉伸强度下降率影响程度从大到小的因素依次为:柔性剂种类 B、柔性剂含量 C 和 EVA 含量 A,对断裂伸长率下降率影响程度从大到小的因素依次为:EVA 含量 A、柔性剂含量 C 和柔性剂种类 B。根据正交试验分析和验证结果得到柔性改性 TPU 的耐油性最佳配方为 $A_1B_1C_2$,对应的配方为 EVA 含量 10%、柔性剂植物油、植物油含量 5%。

(2) 柔性改性 TPU 的耐老化性测试中拉伸强度下降率影响程度从大到小的因素依次为:EVA 含量 A、柔性剂种类 B 和柔性剂含量 C,对断裂伸长率下降率影响程度从大到小的因素依次为:柔性剂含量 C、EVA 含量 A 和柔性剂种类 B。根据正交试验分析和验证结果得到柔性改性 TPU 的耐老化最佳配方为 $A_2B_1C_3$,对应的配方为 EVA 含量 20%、柔性剂植物油、植物油含量 10%。

参考文献:

- [1] 徐扬生,阎镜予. 机器人技术的新进展[J]. 集成技术,2012(1):2-5.
- [2] 廖云松. 工业机器人的研究发展现状及趋势

[J]. 华人时刊,2014(4):150-155.

- [3] 王会永,包大勇,李娜,李瑞,邢力,李浩天,何晓腾. 工业机器人用柔性电缆技术要求研究[J]. 电线电缆,2021(6):50-52.
- [4] 田建永,袁欢,刘芸转. 机器人线缆性能检测技术研究及认证发展现状[J]. 日用电器,2018(10):15-17,24.
- [5] 莫盼盼,刘珍,程玲玲,徐继元,张少帅. 聚氨酯留置针连接管粘接性能研究[J]. 山东化工,2021,50(4):150-152.
- [6] 贾红兵,宋晔,王经逸. 高分子材料[M]. 南京:南京大学出版社,2019.
- [7] 汪多仁. 聚氨酯弹性体的开发与应用进展[J]. 橡塑技术与装备,2021,47(20):24-28.
- [8] 杨文会,覃新林. 热塑性聚氨酯弹性体(TPU)研究及应用[J]. 塑料制造,2015(7):70-77.
- [9] 彭建文,刘新亮,肖崇,宋强,彭中朝,黄若森,唐刚. 热塑性聚氨酯/微胶囊化聚磷酸铵/氢氧化铝复合材料的制备及性能研究[J]. 中国塑料,2021,35(7):36-42.
- [10] 吴彦. 塑料的硬度和柔性改性[J]. 塑料科技,2000(4):30-36.