



*Good news  
for your business*

# magazine

第1期 - 2011年4月

D. Yang, D. Kilian, M. Maeda,

M. Ikuji, Y. Tanaka

具有恒定熔体粘度和低凝胶含量的新型TPU

POLYURETHANES MAGAZINE INTERNATIONAL FOR CHINA

面向中国读者的国际聚氨酯杂志

# kuraray



Ratingen, Germany  
ISSN 2190-7293

# 具有恒定熔体粘度和低凝胶含量的新型TPU

近期，可乐丽公司实现了一种创新型的TPU生产控制技术，由此制备地稳定的高品质产品，在不同批次间的熔体粘度变化很小且具有低凝胶（鱼眼）含量。该技术开创了新的一类耐久型TPU，在耐磨性、耐压缩永久形变和耐热性等方面都表现出优异的性能。因此，它们能够被广泛应用于挤出和注塑成型。在本文中，我们将首先介绍一些应用于注塑材料和薄膜的新型和优化的Kuramiron规格。其中，所要介绍的Kuramiron薄膜为KU980，它表现出优异的耐热性和尺寸稳定性、高模量以及低凝胶含量。之后，我们将介绍Kuramiron EF“绿色”系列TPU。他们含有高达约为53%的回收原材料组分，并且也能够展现出优异的耐磨性。

## 1 概述

自1987年，可乐丽公司就已开始生产商品名为Kuramiron的热塑性聚氨酯弹性体。目前，通过在生产过程中所采用的一种特殊控制技术，已经实现了将近2000吨/年的产能。可乐丽公司在完成对TPU生产线的主要改进后，将这种新的生产技术应用于日本鹿岛的工厂，从而能够生产一系列具有优异性能的TPU产品，其中包含不同硬度的聚酯和聚醚类规格（表1）。

### 1.1 恒定的熔体粘度

每一批次的Kuramiron TPU都表现出熔体粘度高度一致的特点，而这一特质对于薄膜生产而言非常重要。在图1中，我们列出了材料加工过程的评价结果。如图所示，所有批次Kuramiron TPU的 $[2 \times 3 \sigma]$ 变量相一致，与平均值的相对偏差只有 $\pm 25\%$ ；然而其他TPU产品的该项指标则普遍高达50%或更多。这种熔体粘度的恒

对于赋有优异品质特别是高耐久性的开发品，将在后面介绍其特性。

### 1.2 低凝胶含量

Kuramiron的第二个特点是其低凝胶含量。图2对Kuramiron与其他市售的商品化TPU的凝胶含量进行了比较。在薄膜应用领域，显著的低凝胶含量，有助于获得光滑的表面和良好的视觉效果，而超薄薄膜的制备更是受益于此。此外，在熔融纺丝和其他相类似的加工方式中，它也能体现出良好的性能。除了采用“聚酯/聚醚”和“硬/软”等基本性能描述的普通规格产品外，在新的控制技术的帮助下，可乐丽公司又开发了许多具有优异性能的特殊规格产品（表2）。第二部分将对其进行论述。

定性和均一性，使得Kuramiron TPU的注塑和挤出成型变得简便和稳定。

类型	系列	硬度（邵氏A）				
		60	70	80	90	100
<b>普通类型</b>						
1) 聚酯类型	#1000				←→	
	#2000				←→	
1) 聚醚类型	#9000				←→	
<b>特殊类型</b>						
1) 柔软聚酯类型	#3000					←→
	#8000				←→	
2) 柔软聚醚类型	#A				←→	

表1: Kuramiron的规格示意图

表2: Kuramiron的应用展望

应用/系列	普通类型		特殊类型		
	# 1000 # 2000	# 9000	# 3000	# 8000	# A
<b>挤出</b>					
1) 薄膜，片材；带 伸缩薄膜					
2) 喉管，软管 弹力管					
3) 盖子					
4) 剖面图					
5) 电线，电缆					
6) 粘合剂，层压材料					
<b>注塑成型</b>					
1) 握把，绑带 软握把					
2) 机械工程					
3) 体育运动和休闲					
<b>改性剂，添加剂</b>					
1) 改性剂，添加剂					

\* 杜杨，技术主管

yang\_du@kuraray.co.jp

可乐丽管理（上海）有限公司

Dr. Dirk Killian,

开发经理（德国法兰克福），可乐丽欧洲公司

前田瑞穗，销售经理（日本东京）

生地正树，开发经理（日本东京）

田中佑介，高级工程师（日本鹿岛）

可乐丽株式会社

## 2 TPU树脂

### 2.1 软质的高性能规格

Kuramiron8165是一款无增塑剂的软质TPU（邵氏65A）。由于分子中的硬段含量较少，因而这种软质TPU的VST（维卡软化点）要低于相对应规格即硬质高性能TPU。此外，它在高温下的压缩永久变形也较高

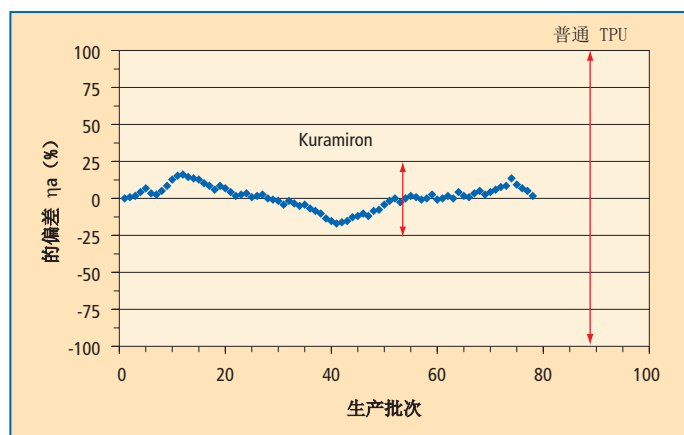
（表3）。就耐磨性而言，8165规格则被明显改善了。优化型-8165规格具有优异的泰伯磨耗指标（表3）并且表现出更好的耐热性，而其自身的硬段含量保持不变。

图3简要展示了耐磨性评估的实验设备。图4和5给出了两种TPU在木制转子高速转动（1800转/分）作用下的耐磨性能。图5中，通过更小的圆点，可以辨识出耐磨

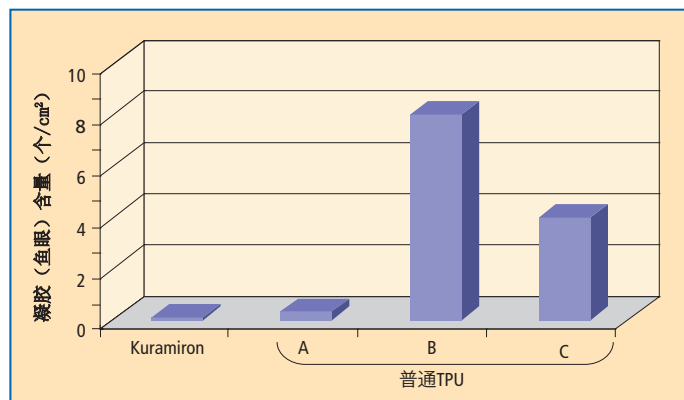
性改善的新规格TPU（图5b）。由于在普通的聚合状态中，微小的改变都能导致最终产品性能的巨变，因而这种高品质产品的连续性生产非常困难。可乐丽公司通过采用前文提及的精确控制技术，保证了熔体粘度的均一性，从而解决了这一问题。

优化型-8165有望被用于特殊的注塑产品，譬如鞋或鞋类部件。

▼ 图1：不同批次的熔体粘度



▼ 图2：TPU的凝胶含量

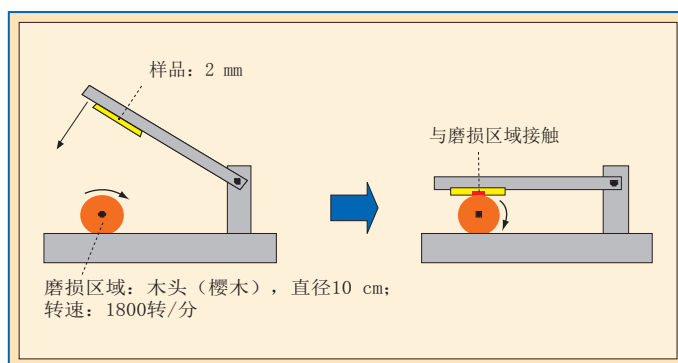


▼ 表3：Kuramiron 8165和改进型-8165的典型性能

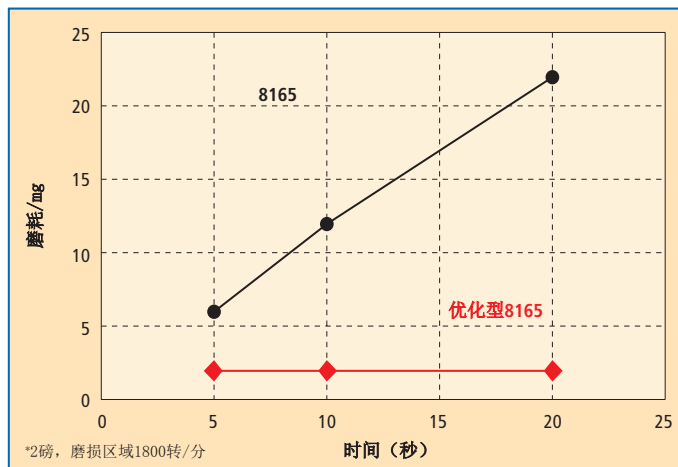
性能	规格	优化型8165	8165
熔体粘度 <sup>1</sup>		850	850
硬度（邵氏A）		65	65
拉伸强度（MPa）		27	23
扯断伸长率（%）		700	1050
压缩永久变形（%） <sup>2</sup>		16	48
维卡软化点（℃）		115	71
泰伯磨耗（mg） <sup>3</sup>		1	14

<sup>1</sup>: 200 °C, 50 kgf, 口模 1φ×10 mm, <sup>2</sup>: 70 °C, 22小时, <sup>3</sup>: 磨损区域: H-22

▼ 图3：耐磨实验设备的简图



▼ 图4：高滑动速率下的耐磨性能



▼ 表4：Kuramiron 5D54和优化型-5D54的典型性能

性能	规格	优化型5D54	5D54
熔体粘度 <sup>1</sup>		300	100
硬度（邵氏A）		54	54
拉伸强度（MPa）		40	37
扯断伸长率（%）		340	370
回弹性能（%）		57	51
泰伯磨耗（mg） <sup>2</sup>		10	20
Tg（℃）		- 55	- 55

<sup>1</sup>: 200 °C, 50 kgf, 口模 1φ×10 mm, <sup>2</sup>: 磨损区域: H-22

## 2.2 硬质高性能规格

5D54规格是一款非常硬的聚醚型TPU（邵氏54D）。它具有优异的耐水、良好的低温弹性以及良好的回弹性能（表4）。同样，亦有一款耐磨性改善的新规格即优化

图5: 20秒高速耐磨滑动试验后的TPU外观

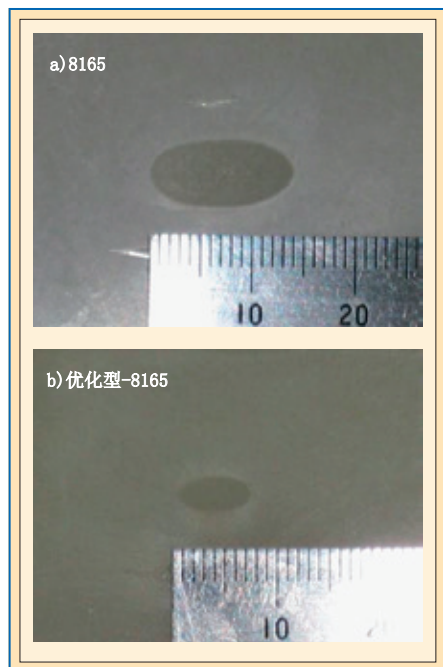


图6: Kuramiron KU980薄膜



表5: KU980的机械性能

	KU980	普通TPU
硬度 (邵氏A)	98	96
100%拉伸模量 (MPa)	18	10
拉伸强度 (MPa)	70	60
扯断伸长率 (%)	370	505
撕裂强度 (kN/m)	160	164

型-5D54。与Kuramiron8165相同，5D54的优化也是通过融入新技术的生产控制系统实现的。该类型的产品能够被应用于注塑加工领域，包括高尔夫球表层、滑雪靴、脚轮等等。

## 3. TPU薄膜

Kuramiron KU980是可乐丽面向价值链终端开发的一款新的薄膜产品。与其他TPU薄膜产品相比，KU980具有非常低的凝胶含量。特别是，基于树脂原料在生产过

表7: 热稳定性 (尺寸保持)

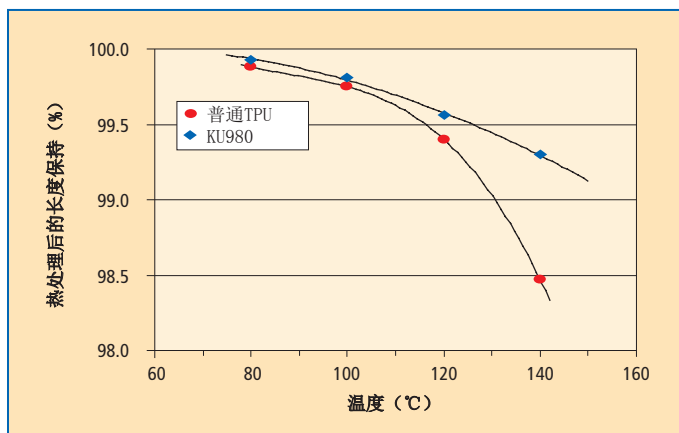


表8: 油墨涂布实验

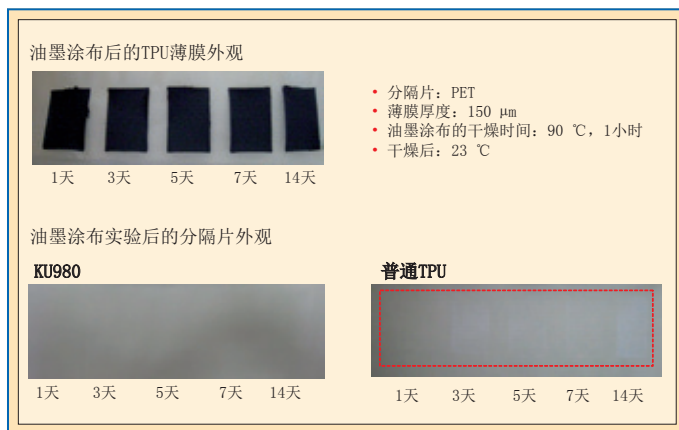


表6: EF系列的典型性能

性能	规格				
	EF-M165	EF-M180	EF-M185	EF-M190	EF-M195
熔体粘度 (Pa·s) <sup>1</sup>	800	1000	1000	1500	1600
流动温度 (°C) <sup>2</sup>	140	165	165	170	175
硬度 (邵氏A)	65	80	85	90	95
比重 (g/cm <sup>3</sup> )	1.15	1.16	1.16	1.17	1.19
100%拉伸模量 (MPa)	2	5	7	10	13
拉伸强度 (MPa)	9	34	45	50	60
扯断伸长率 (%)	945	600	575	575	525
撕裂强度 (kN/m)	55	73	93	100	121
泰伯磨耗 (mg) <sup>3</sup>	5	10	20	20	30
可再生生物原料含量 (%)	53	49	46	42	40

<sup>1</sup>: 200 °C, 50 kgf载荷, 口模 1φ×10 mm  
<sup>2</sup>: 100 kgf载荷, 升温速率5 °C/min, 口模 1φ×10 mm  
<sup>3</sup>: 磨损区域: H-22, 转数: 1000

程中的熔体粘度均一性，所制备的薄膜近于无瑕疵且厚度恒定（图6）。KU980的耐久性很高，而且机械性能非常出众（表5）。此外，它也表现出优异的热稳定性。图7表明了薄膜在热处理后（80-140℃，1小时）的尺寸稳定性。相比于其他TPU薄膜，KU980展示出更佳的长度保持性能。该产品亦具有良好的耐溶剂性。图8比较了油墨涂布实验的结果（23℃，1-14天）。测试结构简图如图9所示。结果表明，由于KU980未能被油墨

渗透，因而与其他TPU薄膜相比，分隔片上没有墨迹。

此外，KU980还具有良好的耐紫外光性能（图10）。在KU980中，芳香类TPU难以避免的黄变问题被减至最低程度。高硬度TPU通常会出现高凝胶含量、严重黄变以及不稳定的熔体粘度等缺陷；然而通过在生产中利用前文所述的控制技术，KU980克服了此类问题。该材料可被应用于如手机或其他设备的按键等领域。

#### 4. 基于可再生资源的TPU

近期，这种新控制技术也被用以开发基于可再生资源的TPU。KuramironEF系列的开发规格是由重量比高达53%的可再生原材料制备所得。表6列出了EF系列的典型性能。这些“绿色”TPU表现出非常好的耐磨性能。可再生原材料的并用和稳定机械性能的结合，使得EF系列产品极具使用价值，尤其是在日常应用中。例如，把手、皮带、面罩和鞋等注塑成型类产品，以及薄膜、片材、肩带、喉管、软管和线材等挤出成型类制品。

#### 5. 总结

通过在生产过程中采用的新控制技术，可乐丽公司从而能够制备特种TPU产品，使之具有恒定熔体粘度和低凝胶含量两个基本特性。此外，我们利用该新技术，设法优化了8165和5D54两个既有规格的产品。商品名为KU980的Kuramiron，则是我们最终推介的一款新的薄膜产品，它同时具有出众的光学性能、高耐久性和高强度。

在基于可再生资源的TPU的开发中，这种新的控制技术的应用同样取得了成功。结果表明，可再生原材料所占组分比例较高（40~53%）的Kuramiron EF系列产品，仍然具有非常好的耐磨性能。

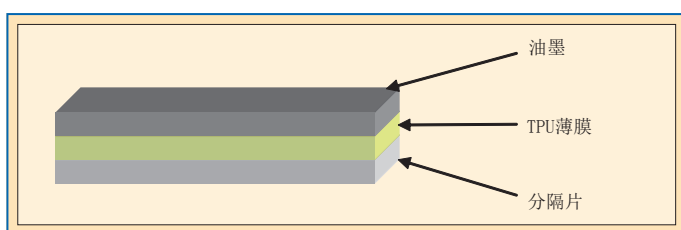


图9: 油墨实验的结构

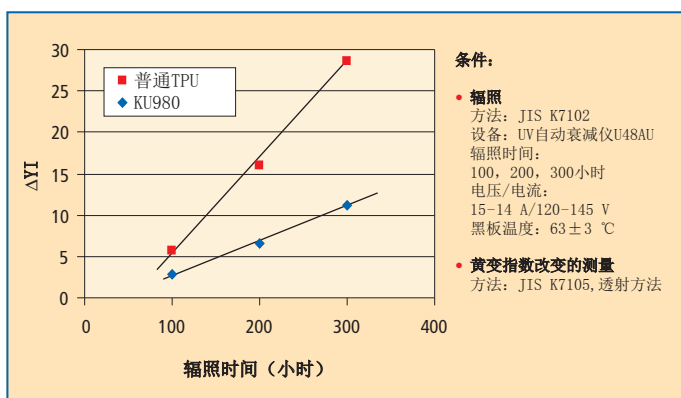


图10: 耐紫外光实验