

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.009

脂肪族热塑性聚氨酯的合成及其改性 PVC 的性能^{*}

张兴东, 韩间涛, 李荣勋, 孙立水

(青岛科技大学高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东青岛 266042)

摘要:以聚己内酯二醇, 六亚甲基二异氰酸酯(HDI), 1,4-丁二醇(BDO)为原料, 选取硬段(HDI+BDO)含量为30%~37%, 合成一系列不同硬段含量的脂肪族热塑性聚氨酯(PUR-T)弹性体, 将PUR-T与PVC进行共混, 研究了PUR-T的硬段含量以及用量对PVC/PUR-T共混物力学性能的影响, 并利用动态力学性能分析研究了共混物的耐低温性能。结果表明, 随着硬段含量的提高, PUR-T的拉伸强度和断裂伸长率先增加后降低, 而硬度和撕裂强度先增加后趋于稳定。不同硬段含量的PUR-T与PVC共混后, 其力学性能变化趋势基本与PUR-T的相同, 当PUR-T硬段含量为32%时, 共混物具有较好的综合力学性能。随着PUR-T用量的增加, 共混物的力学性能逐渐提升, 其中断裂伸长率和撕裂强度的变化最为明显。PUR-T与PVC共混后, 损耗因子-温度曲线只存在一个玻璃化转变温度(T_g)峰, 说明两者有较好的相容性; PUR-T的加入使 T_g 峰向低温移动, 并降低了共混物在低温下的储能和损耗模量, 显著改善了PVC的耐低温性能。

关键词: 聚氯乙烯; 脂肪族热塑性聚氨酯; 力学性能; 动态力学性能分析; 耐低温性能

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0046-05

Synthesis of Aliphatic Thermoplastic Polyurethane and Performances of It Modified PVC

Zhang Xingdong, Han Jiantao, Li Rongxun, Sun Lishui

(Engineering Research Center of High Performance Polymer and Molding Technology of Ministry of Education,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : Using Polycarbolactone glycol, methyl diisocyanate (HDI), 1,4-butyl glycol (BDO) as the raw materials, selecting the hard segment (HDI+BDO) content between 30% and 37%, a series of aliphatic thermoplastic polyurethane elastomer (PUR-T) with different hard segment contents were synthesized. The PUR-T and PVC were blended and the effects of hard segment content and PUR-T content on mechanical properties of the PVC/PUR-T blend were studied, the low temperature resistance of the blend was also studied by using dynamic mechanical analysis. The results show that with the increase of hard segment content, the tensile strength and elongation at break of PUR-T first increase and then decrease, hardness and tear strength first increase and then stabilize, when PUR-T with different hard segment contents were blended with PVC, the mechanical properties of the blends has the same change. When the hard segment content of PUR-T is 32%, the blend has the better mechanical properties. With PUR-T content increasing, the mechanical properties of the blends improve gradually, and the elongation at break and tear strength change obviously. When PVC is blended with PUR-T, loss factor-temperature curve has only glass transition temperature (T_g) peak, which indicates PVC and PUR-T have good compatibility, the adding of PUR-T causes T_g peak to move to the low temperature, reduces the storage and loss modulus at low temperature, improves the low temperature resistance of PVC significantly.

Keywords : polyvinyl chloride ; aliphatic thermoplastic polyurethane ; mechanical property ; dynamic mechanical analysis ; low temperature resistance

聚氯乙烯(PVC)具有质轻、强度高、可增塑、耐腐蚀、绝缘性好等优点,被广泛应用于建材、包装等领域^[1]。PVC一个明显的缺点是耐低温性能较差,在低温环境下其所含的增塑剂会逐渐迁移析出,耐低温性能越来越差,材料变硬变脆,丧失使用价值,这不利于PVC制品在低温环境下的使用,因此对于提高PVC的耐低温性能是目前研究的热点及重点

[2-3]。李熙然等^[4]通过力学性能、脆化温度、透明性等方面的测试,发现类苯乙烯可以同时提高PVC的断裂伸长率和耐寒性。

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)具有硬度范围

^{*} 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2012YQ230043)

联系人: 李荣勋,教授,主要从事环保型塑料新材料加工技术

收稿日期: 2017-08-05

广、力学性能优越、耐低温性能好等优点^[5]。六亚甲基二异氰酸酯(HDI)是聚氨酯工业中需求量最大的脂肪族异氰酸酯^[6],与芳香族异氰酸酯相比,HDI类PUR-T特有的饱和性使其具有不泛黄、保色、耐油耐磨等优点,在户外紫外线照射下不会发生泛黄现象^[7-8]。并且HDI类PUR-T具有较好的耐低温性能和力学性能,在低温下仍然有较好弹性。而HDI类PUR-T的力学性能与其硬段含量有直接关系,考虑到HDI类PUR-T与软质PVC共混,硬段含量过高会导致两者的相容性较差,因此HDI类PUR-T硬段含量不宜过高。

笔者之前研究了不同种类PUR-T改性PVC的性能^[9],发现脂肪族PUR-T能够较好的改性PVC的耐低温性能。因此笔者以HDI和聚己内酯(PCL)多元醇为原料,合成了脂肪族PUR-T,并将其与PVC进行共混,研究了脂肪族PUR-T的硬段含量及用量对PVC力学性能的影响,并采用动态力学性能分析(DMA)研究了不同PUR-T含量下PVC在低温下的粘弹性,为耐低温PVC材料的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC粉料:聚合度1000,宁夏齐鲁石化公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):济南联城化工有限公司;

碳酸钙:工业品,湖南莱阳市超牌化工有限公司;

有机锡热稳定剂:天津福晨化学试剂厂;

抗氧剂1010:南京米兰化工有限公司;

PCL多元醇:数均分子量2000,工业级,广州达志环保科技有限公司;

HDI:烟台万华集团有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):工业级,山西三维集团有限公司。

1.2 主要仪器及设备

开放式炼塑机:X(S)K-160型,上海双翼橡塑机械有限公司;

平板硫化机:XLB-D型,400 mm×400 mm,中国浙江湖州东方机械有限公司;

拉力机:GT-TOS-2000型,高铁检测仪器有限公司;

邵氏A硬度计:LX-A型,江都市明珠试验机械厂;

DMA仪:DMA/3D TA861型,瑞士梅特勒托利多有限公司。

1.3 试样制备

(1) 脂肪族PUR-T的合成。

将PCL多元醇倒入四口烧瓶中,于110~120℃下真空脱水2 h,降温至60~70℃,加入计量好的HDI,温度稳定后缓慢升温至90~100℃,保温反应2 h,合成预聚体,降温至80℃,加入计量好的BDO,快速搅拌,待温度升至90℃出料,倒入涂有硅油的玻璃纸上,放入120℃烘箱中熟化20 h后,在平板硫化机于温度170℃,压力10 MPa下压成厚度为2 mm的薄片,常温下放置5~7 d测试性能。

(2) PVC及PVC/PUR-T合金的制备。

PVC体系的配方如下:(PVC+脂肪族PUR-T)为100份,DOP为60份,碳酸钙为40份,有机锡热稳定剂为2份,抗氧剂1010为0.5份。

将PVC粉和各种助剂按上述配方混合均匀,在温度为140℃的开炼机上进行共混,带粉料成型之后进行薄通、打三角包、下片。按照一定的比例称取PVC和脂肪族PUR-T,并在140℃的开炼机上将PVC进行预塑化5 min,然后加入PUR-T,薄通、打三角包,塑炼10 min,下片。将共混的样品放入模具中,在平板硫化机上于温度170℃,压力10 MPa下,保持4 min,最后取出模具放入冷压机中,冷压4 min脱模。

1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 528-2009测试,拉伸速率为100 mm/min;

撕裂强度按GB/T 529-2008测试,测试速率为100 mm/min;

邵氏A硬度按GB/T 531-2008测试;

DMA测试:测试温度为-6~100℃,频率为10 Hz,升温速率为3 K/min,最大动态负荷为5 N,最大振幅为5 μm,模式为剪切模式。

2 结果与讨论

2.1 脂肪族PUR-T的力学性能

PUR弹性体硬段是由异氰酸酯和低分子扩链剂组成^[10],其硬段质量占PUR弹性体总质量的百分数为硬段含量。硬段含量的大小直接影响PUR弹性体的力学性能:硬段含量太低,力学性能较差;硬段含量太高,导致PUR-T与PVC共混较困难。笔者选用硬段(HDI+BDO)含量为30%~37%,扩链阶段异氰酸酯基与羟基物质的量之比为1.05,合成

一系列脂肪族 PUR-T 弹性体。研究了不同硬段含量对其力学性能影响,结果见表 1。

表 1 不同硬段含量的脂肪族 PUR-T 的力学性能

项 目	硬段含量 / %			
	30	32	35	37
邵氏 A 硬度	85	91	92	94
拉伸强度 / MPa	14	27	34	25
断裂伸长率 / %	494	600	455	306
撕裂强度 / (N · mm ⁻¹)	43	132	162	164

从表 1 可以看出,当硬段含量为 30% 时,脂肪族 PUR-T 的力学性能较差,随着硬段含量的增加,其拉伸强度和断裂伸长率呈现先增加后降低的趋势,其中,断裂伸长率降低的幅度最为明显,当硬段含量达到 37% 时,其比硬段含量为 30% 时降低了 38.1%;硬度和撕裂强度呈现逐步增大的趋势,但当硬段含量达到 32% 后,两者的增大趋势变缓,基本趋于稳定。

这可能是因为随着 PUR-T 硬段含量的适量增加,材料表现出高硬度、高强度^[11],各项力学性能均得到提高。但当硬段含量过高时,软段相可能被硬段相分割而呈碎片状态,这导致材料的弹性变差,故断裂伸长率降低明显,并且高的硬段含量可能会导致软硬段相容性变差,从而导致拉伸强度有所下降,而硬度和撕裂强度基本不再变化。

2.2 不同硬段含量脂肪族 PUR-T 与 PVC 共混后的力学性能

将 PVC 与不同硬段含量脂肪族 PUR-T 共混, PUR-T 与 PVC 的质量比定为 30 / 70,制备了一系列 PVC / PUR-T 共混物,其力学性能见表 2。

表 2 不同硬段含量脂肪族 PUR-T 与 PVC 共混后的力学性能

项 目	PVC / PUR-T 中 PUR-T 硬段含量 / %				纯 PVC
	30	32	35	37	
邵氏 A 硬度	75	80	83	85	76
拉伸强度 / MPa	9	18	14	12	13
断裂伸长率 / %	315	380	357	305	274
撕裂强度 / (N · mm ⁻¹)	35	57	63	65	46

从表 2 可以看出,随着 PVC / PUR-T 共混物中 PUR-T 的硬段含量增加, PVC / PUR-T 共混物的力学性能变化趋势与 PUR-T 的变化趋势基本相同。当硬段含量为 30% 时,将 PUR-T 与 PVC 共混之后,其材料的整体性能均比纯 PVC 的差;当硬段含量为 32%, 35% 和 37% 时, PVC / PUR-T 共混物的力学性能均比纯 PVC 的高。

这是因为当 PUR-T 硬段含量较低时,其强度较低,作为增强相对 PVC 改性效果较差;而硬段含量较高时, PUR-T 作为增强相其强度较高,对 PVC

的改性效果较好。但硬段含量过高时,导致 PUR-T 的软段相含量过低,而 PUR-T 与 PVC 共混主要是 PUR-T 的软段和 PVC 中的氯原子相结合,所以当硬段含量过高时 PUR-T 与 PVC 的相容性变差,因此共混物的力学性能或降低或基本不再升高。

2.3 不同用量脂肪族 PUR-T 与 PVC 共混后的力学性能

通过比较不同硬段含量脂肪族 PUR-T 与 PVC 共混物的力学性能,发现当 PUR-T 硬段含量为 32% 时,其本身及与 PVC 的共混物具有较好的综合力学性能。因此选择 PUR-T 的硬段含量为 32%,采用机械共混的方法,制备了不同 PUR-T 用量的 PVC / PUR-T 共混物,其力学性能见表 3。

表 3 不同用量脂肪族 PUR-T 与 PVC 共混后的力学性能

项 目	PUR-T 用量 / 份					
	0	10	20	30	40	50
邵氏 A 硬度	76	77	78	80	83	83
拉伸强度 / MPa	13	15	17	18	20	21
断裂伸长率 / %	274	323	346	380	451	519
撕裂强度 / (N · mm ⁻¹)	46	50	53	57	70	82

从表 3 可以看出,当 PUR-T 用量为 10 份时,共混物的力学性能较纯 PVC 相比变化不大,说明添加少量的 PUR-T 对 PVC 的改性效果较差。随着 PUR-T 用量的增加,共混物的硬度、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均逐渐增大,但硬度和拉伸强度增加的幅度较缓慢,而断裂伸长率和撕裂强度增加的幅度较大。

这是因为脂肪族 PUR-T 的分子链结构规整性较好,分子链柔顺性较好,因此本身强度较低,对 PVC 的硬度和拉伸强度改性效果不明显,但对断裂伸长率的提高较为显著。当 PUR-T 用量达到 40 份和 50 份时,共混物断裂伸长率和撕裂强度的增加较为明显。

2.4 不同用量脂肪族 PUR-T 与 PVC 共混后的动态力学性能

对不同脂肪族 PUR-T 用量的 PVC / PUR-T 共混物进行 DMA 测试,分析共混物的损耗因子 ($\tan\delta$)、储能模量、损耗模量随温度的变化趋势^[12],以研究 PVC / PUR-T 共混物的低温性能。

$\tan\delta$ 是表征材料粘弹性的一个重要参数,从 $\tan\delta$ 曲线中可以得到材料的玻璃化转变温度 (T_g)。图 1 为不同 PUR-T 用量的 PVC / PUR-T 共混物的 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线。从图 1 可以看出,共混物的 T_g 只有一个,说明两者的相容性较好。随着

PUR-T 用量的增加,共混物的 T_g 逐渐向低温移动,并且 $\tan\delta$ 也有所降低。 T_g 向低温移动表示共混物分子链段更易在低温下运动,而 $\tan\delta$ 降低表示材料中分子链段运动的阻力变小,因此随着 PUR-T 用量增加,共混物的耐低温性能在逐渐变好。

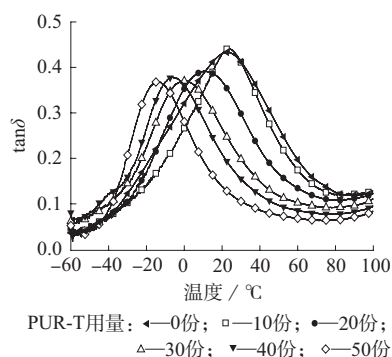


图1 不同 PUR-T 用量的 PVC/PUR-T 共混物的 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线

这是因为脂肪族 PUR-T 分子链规整性较好,因此分子间运动阻力较小,产生的热量较小, $\tan\delta$ 较低。另外脂肪族 PUR-T 分子链柔顺性较好,具有优良的耐低温性能,且与 PVC 有较好的相容性。因此,其与 PVC 进行共混之后可以大幅度改善 PVC 的耐低温性能。

图2为不同 PUR-T 用量的 PVC/PUR-T 共混物的储能模量随温度的变化曲线。从图2可以看出,在低温下,未改性的 PVC 储能模量较高,大分子链段不宜运动,耐低温性能较差,随着 PUR-T 用量的增加,共混物的储能模量总体上大幅度降低,说明共混物的大分子链段运动能力得到提高,对 PVC 的耐低温性能改善效果较明显。另外,随着温度升高,材料的储能模量显著降低,当温度达到 40℃ 后,储能模量几乎为 0。

这是因为脂肪族 PUR-T 分子链中无苯环结构,分子链的柔顺性较好,在低温条件下,分子链主链的

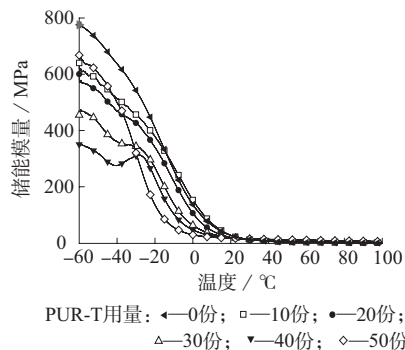


图2 不同 PUR-T 用量的 PVC/PUR-T 共混物的储能模量随温度的变化曲线

运动能力较大,所以其会使 PVC 的储能模量降低;随着温度升高,共混物分子链运动能力显著增强,储能模量显著降低^[13-14]。

图3为不同 PUR-T 用量的 PVC/PUR-T 共混物的损耗模量随温度的变化曲线。损耗模量表征材料的黏性,损耗模量越大,材料的黏性越大^[11]。从图3可以看出,在低温下纯 PVC 的损耗模量较高,而共混物损耗模量较低,说明低温下 PVC 分子间作用力较大,分子链运动产生的能量损耗较高,而 PUR-T 的加入降低了 PVC 的能量损耗,使得低温下的损耗模量有所降低,这进一步证明了加入 PUR-T 能够改善 PVC 的耐低温性能。这是因为 PUR-T 分子链的柔顺性较好,能够降低 PVC 分子间的运动阻力,使得 PVC 分子链在低温下有较好的运动能力,因此能量损失较小。

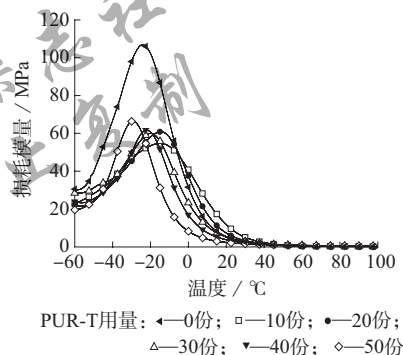


图3 不同 PUR-T 用量的 PVC/PUR-T 共混物的损耗模量随温度的变化曲线

3 结论

(1) 当硬段含量在 30%~37% 时,脂肪族 PUR-T 的拉伸强度和断裂伸长率随硬段含量的提高先增加后下降,而硬度与撕裂强度先增加后趋于稳定。不同硬段含量的脂肪族 PUR-T 与 PVC 共混后其力学性能呈现出相同的变化趋势。

(2) 当 PUR-T 硬段含量为 32% 时,其与 PVC 的共混物具有较好的综合力学性能。

(3) 随着 PUR-T 用量的增加,共混物的力学性能逐渐增加,其中断裂伸长率和撕裂强度增加幅度较大,当 PUR-T 用量达到 40 份和 50 份时,两者的增加幅度更为明显。

(4) DMA 曲线表明 PUR-T/PVC 共混物只有 1 个 T_g ,说明其相容性较好。PUR-T 的加入能够使 PVC 的 T_g 向低温移动,并降低了低温下的储能和损耗模量,说明 PUR-T 的加入能够改善 PVC 的耐低温性能。

参考文献

- [1] 蒯道雷,田国峰,武德珍.水滑石在软质聚氯乙烯中应用研究[J].中国塑料,2016,30(11):8-12.
Que Daolei, Tian Guofeng, Wu Dezhen. Application of hydrotalcite in soft poly(vinyl chloride) compounds[J]. China Plastics, 2016, 30(11):8-12.
- [2] Amit R, Gawade A V, Lodha P S. PVC/ABS blends: Thermal and morphological studies[J]. Journal of Macromolecular Science Part B Physics, 2007, 47(1):201-210.
- [3] Imren D. Compatibilization of immiscible polyvinyl chloride / polystyrene blend with maleic anhydride-styrene-vinyl acetate terpolymer[J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 963(2):245-249.
- [4] 李熙然,丁雪佳,何金迎,等.类苯乙烯对PVC性能影响的研究[J].塑料工业,2013,41(3):43-46.
Li Xiran, Ding Xuejia, He Jinying, et al. Influence of styrene graft copolymers in properties of PVC[J]. China Plastic Industry, 2013, 41(3):43-46.
- [5] Pita V, Sampaio E E M, Monteiro E E C. Mechanical properties evaluation of PC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blend from extrusion processing[J]. Polymer Testing, 2002, 21(5):545-550.
- [6] 石苏洋,朱明星,马捷,等.六亚甲基二异氰酸酯三聚体合成工艺研究[J].广东化工,2017,44(14):95-96.
Shi Suyang, Zhu Mingxing, Ma Jie, et al. Study on synthesis of hexamethyldiisocyanate tripolymer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(14):95-96.
- [7] 刘益军.聚氨酯原料及助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2005:12-15.
Liu Yijun. Manuals of polyurethane raw materials and additive[M]. BeiJing: Chemical Industry Press, 2005:12-15.
- [8] 许戈文.水性聚氨酯原料[M].北京:化学工业出版社,2006:33-34.
Xu Gewen. Waterborne polyurethane material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:33-34.
- [9] 韩间涛,张兴东,杨有财,等.不同种类TPU改性PVC性能的研究[J].塑料科技,2017,45(9):41-45.
Han Jiantao, Zhang Xingdong, Yang Youcai, et al. Study on modification of PVC with different kinds of TPU[J]. Plastic Science and Technology, 2017, 45(9):41-45.
- [10] 刘景芳,李树材.硬段含量对水性聚氨酯性能的影响[J].涂料工业,2004,34(8):5-9.
Liu Jingfang, Li Shucui. Influence of content of hard segment on properties of waterborne polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(8):5-9.
- [11] 赵孝彬,杜磊,张小平,等.聚氨酯弹性体及其微相分离[J].高分子材料科学与工程,2002,18(2):16-20.
Zhao Xiaobin, Du Lei, Zhang Xiaoping, et al. Polyurethane elastomer and microphase separation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2002, 18(2):16-20.
- [12] 李茂辉,王韬,李成政.用DMA研究聚氨酯泡沫材料的压缩耗能性能[J].中国个体防护设备,2014(4):37-44.
Li Maohui, Wang Tao, Li Chengzheng. Using DMA to study polyurethane foam compression performance[J]. China Personal Protection Equipment, 2014(4):37-44.
- [13] Obataya E, Furuta Y, Giral J. Dynamic viscoelastic properties of wood acetylated with acetic anhydride solution of glucose pentaacetate[J]. Journal of Wood Science, 2003, 49(2):152-157.
- [14] Jiang Jiali, Lu Jianxiong. Dynamic viscoelastic behavior of wood under drying conditions[J]. Frontiers of Forestry in China, 2009, 4(3):374-379.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合2000~2017年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了18本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2017年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价400元/套。

2. 2000~2017年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价300元/盘。本光盘除收录2000~2017年18本《论文集》的全部内容外,还包括约3400人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路3号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>