

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.002

PUR-T / PVC 复合材料的制备及性能研究^{*}

李云龙^{1,2}, 张青海^{1,2}, 黄高爽³(1. 实用化工材料福建省高校应用技术工程中心, 福建泉州 362000; 2. 黎明职业大学轻纺工程系, 福建泉州 362000;
3. 华侨大学材料科学与工程学院, 福建泉州 362000)

摘要: 以热塑性聚氨酯(PUR-T)和聚氯乙烯(PVC)为主要原料, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、复合铅盐稳定剂、硬脂酸钙为助剂制备 PUR-T / PVC 热塑性弹性体, 探讨共混比、DBP 用量和填充剂用量对复合材料拉伸强度、断裂伸长率的影响, 利用扫描电子显微镜(SEM)表征拉伸断面。结果表明, 最佳实验配方为: PUR-T 80 份、PVC 20 份、纳米碳酸钙 20 份、DBP 20 份、复合铅盐稳定剂三盐 3 份、二盐 3 份、硬脂酸钙 2 份、钛酸酯偶联剂 0.2 份, 此条件下制得的复合材料拉伸强度为 1.43 MPa, 断裂伸长率为 465%, 邵尔 A 硬度为 82。

关键词: 热塑性聚氨酯; 聚氯乙烯; 共混改性; 力学性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0008-04

Study on Preparation and Properties of PUR-T/PVC Composite

Li Yunlong^{1,2}, Zhang Qinghai^{1,2}, Huang Gaoshuang³(1. Applied Technology Engineering Center of Fujian Provenical Hight Education for Practical Chemical Material, Quanzhou 362000, China;
2. Department of Light-textile Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China;
3. College of Material Science&Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: The thermoplastic elastomers were prepared with thermoplastic polyurethanes (PUR-T) and poly(vinyl chloride) (PVC) as the raw materials, dibutyl phthalate (DBP), composite lead heat stabilizer and calcium stearate as additives. The influence of the blending ratio of PUR-T / PVC, the quantity of plasticizer and filler on the mechanical properties of composite was studied. And the surface morphology of tensile fracture was analyzed by SEM. The result showed that the optimal formula was: PUR-T 80 portion, PVC 20 portion, nano-calcium carbonate powder 20 portion, DBP 20 portion, tribasic lead salt 3 portion, dibasic lead salt 3 portion, calcium stearate 2 portion and titanate coupling agents 0.2 portion. The tensile strength, elongation at break and shaoer A hardness of the composite were 1.43 MPa, 465% and 82 respectively.

Keywords: thermoplastic polyurethanes; polyvinyl chloride; blend modification; mechanical properties

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)是一种性能优良、应用范围广泛、耐磨性优异,能够在一定条件下可重复加工的弹性体,可广泛用于制造鞋底、传动带、输送带等耐磨材料,但由于成本较高严重制约其在工业中的应用。聚氯乙烯(PVC)是一种价格低、耐腐蚀、耗能低的通用塑料^[1]。通过 PUR-T 和 PVC 的有效复合,可获得综合两者优点的材料。传统的 PUR-T 与 PVC 共混研究的相关领域主要是将 PUR-T 作为第二组分对 PVC 进行改性,或通过加入第三组分的方式来提高共混体系的综合性能^[2-6]。由于共混过程中的相容性问题得不到很好解决,以 PUR-T 为基体共混 PVC 还未见报道^[7-8]。

笔者以 PUR-T 为基体树脂, PVC 为第二组分,通过机械共混法制备 PUR-T / PVC 复合材料,研究了 PUR-T / PVC 共混比、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)

用量及纳米 CaCO₃ 表面处理等因素对材料性能的影响,并利用扫描电子显微镜(SEM)对其拉伸断面进行评价。

1 实验部分

1.1 原材料

PUR-T: S75, 石梅化学有限公司;

PVC: SG4, 江都三洋塑化公司;

DBP: 工业级, 广州市信合化工有限公司;

复合铅盐稳定剂(二盐基亚磷酸铅、三盐基硫酸铅): 工业级, 江都三洋塑化公司;

硬脂酸钙: 工业级, 上海富庶化工有限公司;

^{*} 泉州市科技重大专项(2008ZD7-10)、泉州市科技重点项目(2010G8)、泉州市人才培养专项(10A01)

联系人: 李云龙, 讲师, 主要从事功能高分子材料及橡塑改性加工研究

收稿日期: 2012-08-17

纳米活性碳酸钙:工业级,福建省万旗非金属材料有限公司;

硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、稀土偶联剂:工业级,杭州沸点化工有限公司。

1.2 设备及仪器

高速混合机:SHR-10A 型,南京金吉机械设备有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-200 型,南京金吉机械设备有限公司;

注塑机:SA-900 型,宁波海天塑机集团有限公司;

电子万能实验机:CMT6203 型,深圳新三思材料检测有限公司;

SEM:S-3500N 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将 PVC 和 DBP、硬脂酸钙、复合铅盐稳定剂在高速混合机内混合均匀,制得 PVC 混料;后将制得的 PVC 混料与 PUR-T 在高速混合机内共混 5 min 制得 PUR-T / PVC 混合料,将混合料经双螺杆挤出造粒,然后注塑成试验样条。

挤出、注塑工艺参数如表 1、表 2 所示。

表 1 挤出工艺参数

温度 / ℃	加温段							
	一区	二区	三区	四区	五区	六区	机头	熔体
设定值	140	150	155	160	160	155	150	170
实际值	139	150	160	160	160	157	153	141

表 2 注塑工艺参数

项目	加温段				
	一区	二区	三区	四区	五区
温度 /℃	160	165	170	165	160

注塑压力:80 MPa,保压压力:70 MPa,注射速度:50 cm / s,保压速度:60 cm / s。

1.4 性能测试及表征

(1) 拉伸强度、断裂伸长率按 GB / T 528-1998 进行测试,样条为哑铃状;

(2) 硬度按 GB / T 531-1992 测试,将试样条水平放置,用邵氏硬度 A 硬度计测量。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T / PVC 共混比对复合材料力学性能的影响

图 1、图 2 分别是 PUR-T 与 PVC 共混比对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响。由图可知,PUR-T / PVC 共混比对复合材料的力学性能有较大影响,纯 PUR-T 的断裂伸长率最大而拉伸强度最低。这是因为 PUR-T 是一种韧性材料,具有较高的

断裂伸长率,但随着复合材料中 PVC 含量的增加,其断裂伸长率呈下降趋势,而复合材料的拉伸强度则有明显提升,并在 PUR-T / PVC 共混比为 80 / 20 时达到最高点,之后开始下降。这是因为 PVC 分子链中存在大量极性键 C—Cl 键,分子之间存在较大作用力,表现为硬段,故而使复合材料的断裂伸长率下降而拉伸强度提高;同时随着 PVC 用量的增加,两组分的相容性变差,当复合材料中 PVC 的质量分数大于 20% 时,其拉伸强度和断裂伸长率均呈现下降趋势。

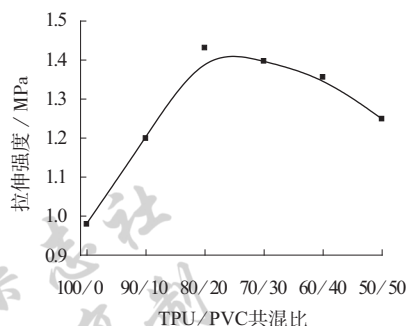


图 1 PUR-T / PVC 共混比对复合材料拉伸强度的影响

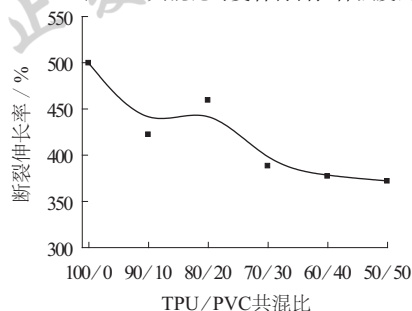


图 2 PUR-T / PVC 共混比对复合材料断裂伸长率的影响

图 3 示出不同的 PUR-T / PVC 共混比对复合材料硬度的影响。

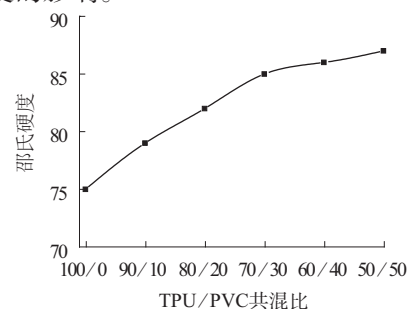


图 3 PUR-T / PVC 共混比对复合材料硬度的影响

从图 3 可看出,复合材料的硬度随 PVC 含量的增加而增大,主要是 PVC 分子链中存在大量的极性键 C—Cl 键,分子之间存在着较大作用力,因此复合材料的硬度随 PVC 含量的增多而增大。

综合图 1、图 2、图 3 中 PUR-T 与 PVC 的共混比对力学性能的影响以及成本等各方面因素,得出

PUR-T / PVC 最佳共混比为 80 / 20。

2.2 DBP 用量对复合材料力学性能影响

图 4、图 5 为增塑剂 DBP 用量对复合材料拉伸强度及断裂伸长率的影响。图 6 为 DBP 用量对复合材料硬度的影响。

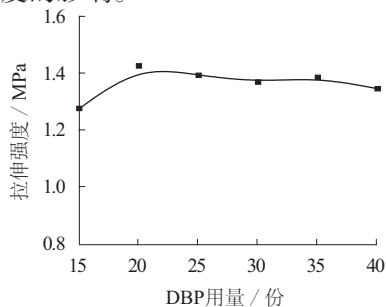


图 4 DBP 用量对复合材料拉伸强度的影响

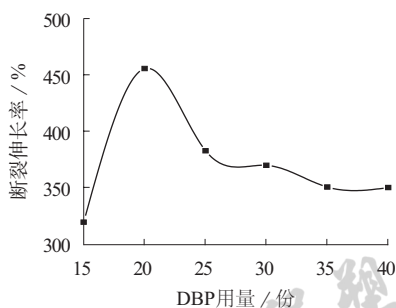


图 5 DBP 用量对复合材料断裂伸长率的影响

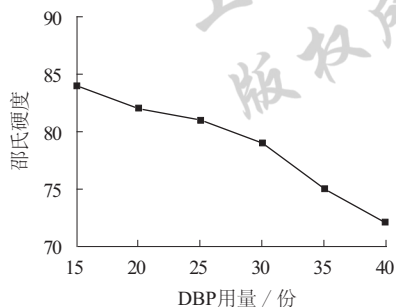


图 6 DBP 用量对复合材料硬度的影响

由图 4、图 5 可看出,随着 DBP 用量的增加,复合材料的断裂伸长率呈现单峰值变化,而拉伸强度变化不大,当 DBP 用量为 20 份时,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率均达到最大值。这是因为当 DBP 用量为 20 份时, DBP 对 PVC 增塑的同时,对体系起到增容的作用,有效改善了 PUR-T 与 PVC 的相界面。

从图 6 可以看出,随 DBP 用量的增加,复合材料的硬度随之下降。这是因为增塑剂的加入减弱了分子链间的作用力,提高了分子链的柔顺性。

2.3 偶联剂种类及用量对复合材料力学性能影响

采用不同偶联剂改性纳米活性碳酸钙作为填充剂,偶联剂用量为填充剂用量的 1%。图 7、图 8

分别是偶联剂种类及用量对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响。

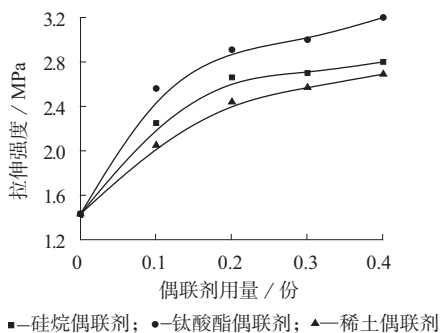


图 7 偶联剂种类及用量对复合材料拉伸强度的影响

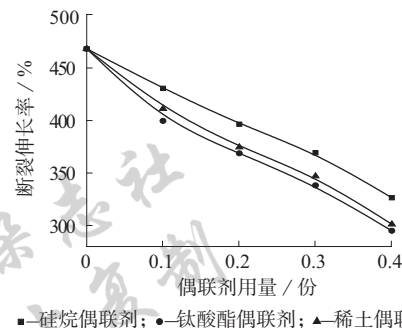


图 8 偶联剂种类及用量对复合材料断裂伸长率的影响

从图 7、图 8 可看出,随填充剂的加入,复合材料的拉伸强度明显提高,之后缓慢增加,而断裂伸长率随纳米活性碳酸钙用量的增加而下降。填料是一种无机刚性物质,能使复合材料的力学性能提高,但无机填料限制聚合物分子链的运动,其玻璃化转变温度可明显提高,故而断裂伸长率下降。从图中还可看出,钛酸酯偶联剂对填充剂改性后的填充效果优于硅烷偶联剂、稀土偶联剂,这主要是因为钛酸酯偶联剂的亲有机基团为较长链的酰氧基或烷氧基,可与带羧基、酯基、羟基、醚基或环氧基的聚合物发生化学反应而使填充剂与聚合物偶联,即硅烷偶联剂改性后的填料与 PUR-T / PVC 共混物有较好的界面黏合力。

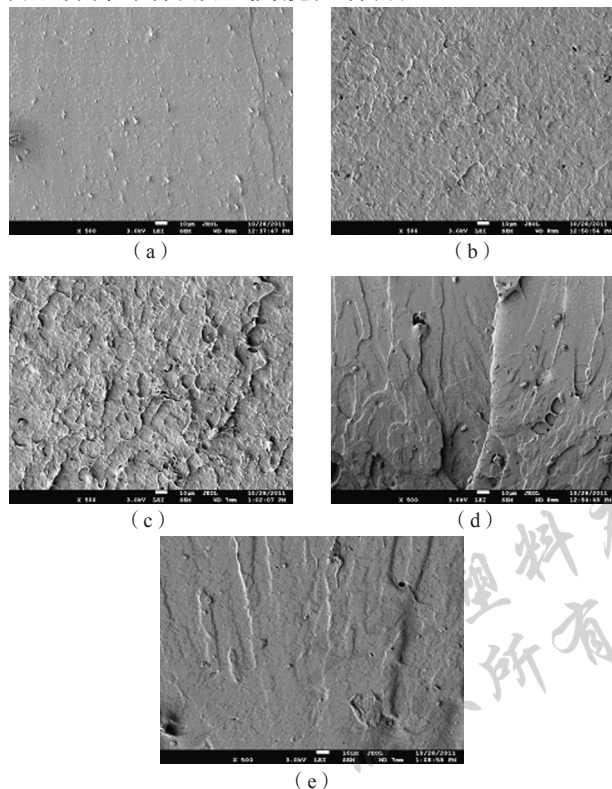
综合各方面因素,纳米活性碳酸钙用量以 20 份为宜,选用钛酸酯偶联剂对其表面处理。

2.4 不同共混比复合材料拉伸断面 SEM 分析

图 9 为 PUR-T / PVC 不同共混比时复合材料的拉伸断面 SEM 图。

由图 9 可知,当 PUR-T / PVC 共混比为 90 : 10 时,复合材料拉伸断面较为平整且光滑,且随着 PVC 用量的增加,其拉伸断面的裂纹逐渐增多;当共混比为 80 : 20 时,材料裂纹较小,但相对均匀,说明该共混比时材料的混合效果最为理想;当共混比

为 70 : 30 时,拉伸断面的裂纹较大,但发展较为均匀,说明了材料在该共混比时相容性较佳;当共混比为 60 : 40 时,粗糙和平整断面同时存在,说明在该共混比时材料均匀性较差,并出现脆性断裂;当共混比为 50 : 50 时,材料的拉伸断面相对平整,说明了材料的断裂方式为脆性断裂。



a—90:10; b—80:20; c—70:30; d—60:40; e—50:50

图 9 PUR-T / PVC 不同共混比时复合材料拉伸断面 SEM 图

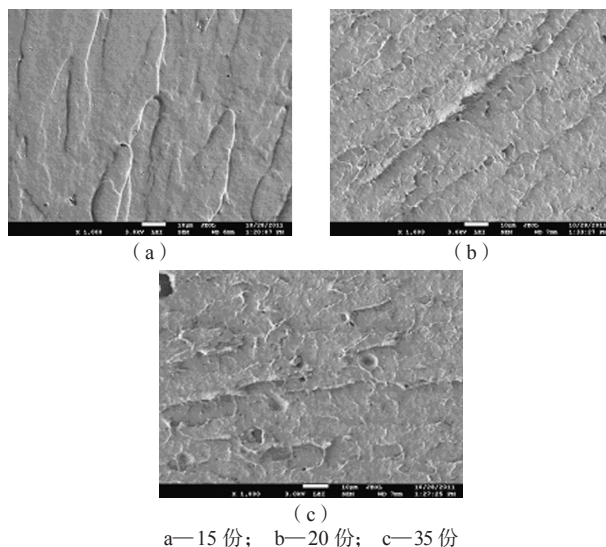
以上变化趋势说明,随着 PVC 用量的增加,复合材料的断裂方式从韧性断裂向脆性断裂发展,当 PUR-T / PVC 共混比为 80 : 20 时,复合材料具有良好的拉伸性能。

2.5 不同 DBP 用量时复合材料拉伸断面 SEM 图

图 10 为添加不同用量 DBP 时复合材料的拉伸断面 SEM 图。

从图 10a 可看出, DBP 用量为 15 份时,复合材料断面较为平整、光滑,表现为较明显的脆性断裂;而从图 10b、图 10c 可知,随 DBP 用量的增加,拉伸断面的裂纹发展由少到多,由细纹发展为粗糙,此时复合材料表现为韧性断裂。

这说明 DBP 用量较少时,无法起到良好的增容作用,表现为脆性断裂,当 DBP 用量为 20 份时,其增容效果较为理想。



a—15 份; b—20 份; c—35 份

图 10 DBP 不同用量时复合材料拉伸断面 SEM 图

3 结论

(1) 本实验条件下, PUR-T / PVC 复合材料的最佳配方为: PUR-T 80 份、PVC 20 份、纳米碳酸钙 20 份、DBP 20 份、复合铅盐稳定剂三盐 3 份、二盐 3 份、硬脂酸钙 2 份、钛酸酯偶联剂 0.2 份。在此配方下,获得的 PUR-T / PVC 拉伸强度为 1.43 MPa,断裂伸长率为 456%,邵氏 A 硬度为 82。

(2) 通过 SEM 观测复合材料的拉伸断面,结果表明采用最佳配方制得的复合材料,断裂形式为均匀的韧性断裂,断裂纹路细而均匀。

参考文献

- [1] 萧定方,张旭琴.90 年代国内外聚氨酯弹性体的状况与发展[J].聚氨酯工业,1998,13(1):3-8.
- [2] Kim Y, Cho W J, Ha C S. Dynamic mechanical and morphological studies on the compatibility of plasticized PVC / thermoplastic polyurethane blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(3): 415-422.
- [3] Shane P, Kyonsuku M. Reactive blending of thermoplastic polyurethane in situ with poly (vinyl chloride) [J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(6): 876-887.
- [4] Chen C J, Tseng I H, Lu H T, et al. Thermal and tensile properties of HTPB-based PU with PVC blends [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(15): 4917-4923.
- [5] 叶成兵,张军,周圣中.热塑性聚氨酯与聚氯乙烯共混改性研究[J].合成树脂与塑料工业,2004,18(8):48-52.
- [6] 刘仿军,彭林峰,李兆龙. NBR / PVC 热塑性弹性体的性能研究及应用[J].工程塑料应用,2010,38(12):55-58.
- [7] 张军,叶成兵,周圣中. PVC / TPU / NBR 三元共混物的制备及性能研究[J].橡胶工业,2006,53(4):36-46.
- [8] 王士财,张晓东,余希林,等. 聚氯乙烯 / 聚氨酯 / 蒙脱土复合材料的制备及其力学性能[J].中国塑料,2009,23(6):31-34.