

反应挤出 PUR/MMT 增强增韧 PVC 材料研究

王士财 张晓东 李志国

(青岛大学化学化工与环境学院, 青岛 266071)

摘要 将蒙脱土(MMT)利用超声搅拌分散于碳化二亚胺改性的液化二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI)中,采用反应挤出一步法制备了 PUR/MMT 增强增韧的 PVC, 并对其力学性能进行了研究。结果表明, PUR、MMT 的质量比为 4:1 时, 增韧效果最佳, PUR 和 MMT 能协同增韧 PVC, 且 MMT 对 PVC 具有增强作用。当 PVC、PUR、MMT 质量比为 100:16:4 时, 复合材料的综合性能最优, 缺口冲击强度达到 47.8 kJ/m², 拉伸强度为 58.2 MPa, 增强增韧 PVC 效果显著。

关键词 聚氨酯 蒙脱土 聚氯乙烯 反应挤出 增韧改性

聚氯乙烯(PVC)是最早工业化生产的合成树脂之一,因其具有质量轻、强度高、耐油、耐化学药品性、电气性能优良且价格低廉等特点而得到广泛应用。但由于 PVC 结构上的缺陷,造成其韧性差,因此 PVC 材料的增韧改性始终备受关注^[1-2]。利用弹性体增韧 PVC 能改善其韧性^[3-4], 拓宽其应用领域,但同时也会导致其拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量等的降低;而刚性无机物填料对提高聚合物刚性则有一定的贡献^[5-6],但却因无机物与聚合物的界面结合较差,使材料韧性降低。随着聚合物/层状硅酸盐纳米材料研究的广泛开展^[7], PVC/层状硅酸盐纳米材料的研究也日益引起人们的广泛关注。有研究表明,纳米级的无机粒子能够赋予 PVC 优良的力学性能^[8-10]。

笔者利用聚氨酯(PUR)弹性体的高弹性、高韧性特点^[11-12],以及纳米蒙脱土(MMT)的优异特性,并结合 PUR 弹性体的合成反应特点^[13-14],采用反应挤出一步法制备了 PVC/PUR/MMT 复合材料,并对其力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:S-1000, 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司氯碱厂;

碳化二亚胺改性的液化二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI): 异氰酸基质量分数为 29.8%, 烟台合成革总厂;

聚醚二元醇(PPO): 相对分子质量为 2000, 上海高桥化工厂;

1,4-丁二醇(BD): 化学纯, 青岛化轻公司;

MMT: 层间距为 2.1 nm, 浙江丰虹粘土化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

双辊塑炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

双螺杆挤出机: DS-45A 型, 上海机械厂;

液压成型机: 45t, 上海第一橡胶机械厂;

万能试验机: AG-2000A 型, 日本岛津公司;

冲击试验机: Charpy 型, 德国威凯公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR27 型, 德国 Bruker 公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: Dmax-r CX 型, 日本理学仪器公司。

1.3 试样制备

在装有温度计、搅拌器、真空接管的四口烧瓶中分别加入 PPO、BD、催化剂等, 在 100~105℃、0.01 MPa 下减压脱水干燥处理 2.5~3 h, 冷却后, 在超声搅拌作用下混入一定量的 MMT, 作为 PUR 配料的 A 组份; 另外将一定量的 MMT, 经超声搅拌作用下分散于 L-MDI 中作为 PUR 配料的 B 组份。

将 PVC 配料研细放入高速混合机中混合 10~15 min, 然后分别加入按一定比例混合均匀的 PUR 配料的 A、B 组份, 继续混合 10 min, 将混合均匀的物料加入挤出机中进行反应挤出。将挤出物切粒, 置于塑炼机上塑化出片, 然后在液压成型机上热压成片, 制取标准试样。

1.4 性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内摄谱, 波谱分辨率为 4 cm⁻¹;

WAXD 测试: 铜靶(CuK α , λ =0.154 nm), 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度 4℃/min, 扫描范围 1

~10°;
拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 MMT 分散方法的确定

表 1 为 MMT 不同分散方法对材料力学性能的影响。由表 1 可知, MMT 分散于 L - MDI 制得 PVC/PUR/MMT 材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度均高于分散在 PPO 中。这主要是由于 MMT 表面有很多的羟基, 在超声搅拌作用下, 它能与 L - MDI 的异氰酸根发生化学反应产生“自偶联效应”^[15], 使得 L - MDI 更易插入到 MMT 的片层之间, 而 MMT 与 PPO 之间只有氢键作用, 效果要弱得多, 因此在 L - MDI 中分散后更有利于 MMT 在聚合物基体中的分散, 反映在材料性能上前者优于后者。因此笔者选择将 MMT 利用超声搅拌作用分散于 L - MDI 中的分散方法。

表 1 MMT 不同分散方法对材料力学性能的影响¹⁾

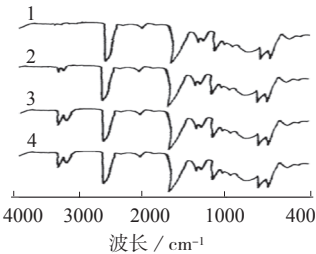
项 目	PVC/PUR/MMT ²⁾	PVC/PUR/MMT ³⁾
拉伸强度/MPa	58.2	52.3
断裂伸长率/%	71.2	53.6
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	47.8	38.3

注: 1) PUR、MMT 和 PVC 分别为 16、4 和 100 份; 2) MMT 在 L - MDI 中分散; 3) MMT 在 PPO 中分散。

2.2 反应挤出工艺的研究

(1) 挤出速度对反应挤出的影响

将挤出机均化段温度控制在 180℃, 考察螺杆转速分别为 30、40、50、70 r/min 时对反应过程的影响, 试验结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在螺杆转速较大(70 r/min) 时, 挤出物的 FTIR 谱图中没有 PUR 的特征 N—H 伸缩振动峰的出现, 说明没有生成 PUR。随着螺杆转速的减小, 即反应时间的增加, 挤出物的 FTIR 谱图中在 3 400、3 320 cm⁻¹ 处出现了未缔合和缔合的 PUR 的特征 N—H 伸缩振动峰^[16], 且其峰形逐渐增大, 当转速降至 40 r/min 以下时, 峰形基本不变。由此说明 PPO 的羟基与 L - MDI 发生



1—70 r/min; 2—50 r/min; 3—40 r/min; 4—30 r/min

图 1 不同挤出速度下 PVC/PUR/MMT 的 FTIR 谱图

了反应, 并随着螺杆转速的减小, 反应程度增大, 当转速降至 40 r/min 时, PUR 的生成反应已基本完全。

(2) 挤出机均化段温度对反应挤出的影响

提高温度有利于 PUR 的生成, 将挤出机均化段温度由 180℃ 上升到 190℃ 时, 原先当螺杆转速为 70 r/min 时挤出物 FTIR 谱图上未曾出现的 N—H 伸缩振动峰, 此时在 3 400、3 320 cm⁻¹ 处出现了。但温度不宜过高, 当温度达到 200℃ 时, PVC 分解加剧并影响到材料的最终性能。试验表明, 挤出机均化段温度控制在 180 ~ 190℃, 挤出机螺杆转速为 40 ~ 50 r/min, 有利于 PUR 的生成。

2.3 不同配比 PUR/ MMT 对材料力学性能的影响

表 2 为不同配比 PUR/MMT 对材料力学性能的影响。由表 2 可知, PVC/PUR/MMT 材料的缺口冲击强度随着 PUR/MMT 配比中 MMT 用量的减少、PUR 用量的增加而增加。当 PUR 用量较少时, 材料缺口冲击强度增加幅度较小, 当 PUR 用量超过 14 份后, 缺口冲击强度大幅度提高, 当 PUR 用量超过 16 份后, 缺口冲击强度又有所减小; 材料的拉伸强度随 PUR/MMT 配比中 MMT 用量的减少、PUR 用量的增加而先升高后降低, 当 PUR 用量为 16 份、MMT 的用量为 4 份时, 材料的拉伸强度最大。综合考虑, 当 20 份 PUR/MMT 中, PUR 用量为 16 份、MMT 的用量为 4 份(即 PUR/MMT 质量比为 4 : 1) 时, 材料的综合力学性能最优。

表 2 PUR/MMT 不同配比对材料力学性能的影响

项 目	PUR/MMT 质量比						
	13 7	14 6	15 5	16 4	17 3	18 2	19 1
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	16.5	20.6	33.7	47.8	46.1	45.5	43.6
拉伸强度/MPa	51.6	51.9	53.5	58.2	51.2	48.6	45.9

注: PVC 以 100 份计, 下同。

2.4 PUR/MMT 用量对材料力学性能的影响

表 3 ~ 表 5 分别列出 PUR、MMT、PUR/MMT 用量对材料力学性能的影响。由表 3 可知, PUR 弹性体单独改性 PVC 时, 随 PUR 用量的增加, 材料缺口冲击强度逐渐升高, 而拉伸强度逐渐下降, 这与一般弹性体增韧改性 PVC 的结果一致^[17]; 由表 4 可知, MMT 单独改性 PVC 时, 材料的拉伸强度、缺口冲击强度随 MMT 用量的增加均呈先增大后减小的规律。在 PVC 基体中, MMT 初级粒子和插层结构的粒子并存。插层于 MMT 片层之间的 PVC 分子链由于与 MMT 片层之间的偶极相互作用和空间受限作

用,活动能力受到限制,从而引起拉伸强度增大。当 MMT 用量增大后,粒子分散不均匀,初级粒子数量增多,缺陷点增加,在外力作用下,这些缺陷点容易诱发应力集中从而导致强度降低^[18]。由表 5 可知,PUR/MMT 改性 PVC 时,随 PUR/MMT 用量的增加,拉伸强度也呈先增大后减小的规律,但其值均大于单独 PUR 改性 PVC 的,这说明 MMT 具有增强作用;而缺口冲击强度随 PUR/MMT 用量的增加大幅度提高,其值大于分别使用 PUR 和 MMT 改性的总和,说明 PUR 和 MMT 粒子在 PVC 基体中起到了协同增韧的作用,PVC 材料韧性得以大幅度提高,这主要是由于 PUR 和 PVC 能协同作用更进一步扩大 MMT 的层间距,更有利于插层共混反应的进行。

表 3 PUR 用量对材料力学性能的影响

项 目	PUR 用量/份								
	0	4	8	12	16	20	24	28	32
拉伸强度/MPa	51.8	49.0	48.2	46.3	44.7	41.2	40.8	39.2	37.5
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	4.9	6.3	8.6	15.5	20.8	23.3	24.2	25.5	25.8

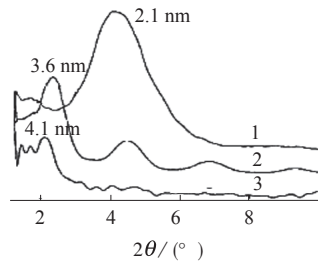
表 4 MMT 用量对材料力学性能的影响

项 目	MMT 用量/份								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
拉伸强度/MPa	51.8	51.9	52.3	53.2	53.8	53.0	52.6	51.2	50.5
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	4.9	4.9	5.1	5.3	5.3	5.0	5.0	4.9	4.8

表 5 PUR/MMT 用量对材料力学性能的影响

项 目	PUR/MMT 用量/份								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
拉伸强度/MPa	51.8	52.0	53.8	55.2	58.2	56.5	54.6	52.7	52.0
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	4.9	13.2	20.5	31.6	47.8	47.3	47.6	45.7	42.2

图 2 为 MMT、PVC/MMT 和 PVC/PUR/MMT 材料的 WAXD 谱图。由图 2 可见,MMT 在 4.4° 处有明显的 (001) 面特征衍射峰,相应的层间距为 2.1 nm。在 PVC/PUR/MMT 的谱图中,MMT 的衍射峰均向小角度方向发生不同程度的偏移且强度大幅度降低。这说明 PVC 和 PUR 的分子链对 MMT 均发生了不同程度的插层作用,从而导致 MMT 层间距



1—MMT; 2—PVC/MMT; 3—PVC/PUR/MMT

图 2 MMT、PVC/MMT、PVC/PUR/MMT 的 WAXD 谱图

的增大。在 PVC/MMT 材料中,MMT 的片层间距扩大了 1.5 nm,而 PVC/PUR/MMT 材料中,MMT 的层间距扩大了 2 nm,由此可见,PUR 和 PVC 可协同进一步扩大 MMT 的层间距,更有利于 PVC/PUR/MMT 的共混反应,PUR/MMT 能协同增强增韧 PVC 材料。

3 应用前景

PUR/MMT 增强增韧改性的 PVC 材料,其力学性能得到明显提高,特别是缺口冲击强度,由改性前的 4.9 kJ/m² 提高到 47.8 kJ/m²,冲击性能得到大幅度提高,将拓宽 PVC 材料的应用领域,使 PVC 向性能要求更高的领域发展,以替代木材、金属等宝贵资源材料,有望在工业、农业、汽车船舶行业、建筑行业及电器家电等行业上应用,其应用前景广阔。

4 结论

(1) 利用超声搅拌技术,将 MMT 分散在 L-MDI 中比分散在 PPO 中分散效果更好。

(2) 反应挤出一步法制备 PVC/PUR/MMT 的成型工艺条件为:螺杆挤出速度为 40~50 r/min,挤出机均化段温度为 180~190℃。

(3) PUR 和 MMT 能协同增韧 PVC,当两者质量比为 4:1 时,增韧效果最佳。当 PVC/PUR/MMT 质量比为 100:16:4 时,材料的综合性能最优,缺口冲击强度达到 47.8 kJ/m²,拉伸强度为 58.2 MPa,增强增韧 PVC 效果显著。

参考文献

[1] 王国建,王丽娟. 聚合物改性碳纳米管及其对 PVC 增韧的研究[J]. 工程塑料应用,2008,36(9):24-29.

[2] Broza G, Piszczek K, Schulte K, et al. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes(CNT) [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(5):890-894.

[3] Zarraga A, Pena J J, Munoz M E, et al. Thermo-rheological analysis of PVC blends[J]. Polymer Science, 2000, 38(3):469-477.

[4] 王士财,李宝霞. 耐老化 ABS/PVC 共混塑料的研制[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(3):55-58.

[5] Demjen Z P, Ukanszky B, Nagy J. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites[J]. Composites Part A, 1998, 29(3):323-329.

[6] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面结构[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(2):12-15.

[7] 方少明,郭良起,卢敏,等. 聚氨酯丙烯酸酯/蒙脱土纳米复合材料的制备与研究[J]. 工程塑料应用,2008,36(11):7-10.

[8] 杨庆泉,宋勇志,李齐方. 聚合物/无机纳米复合材料研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(3):81-84.

[9] Wang D Y, Parlow D, Yao Q, et al. Melt blending preparation of PVC-sodium clay nanocomposites[J]. J Vinyl Addit Tech, 2002(8):139-150.

- [10] 苏妤,黄锐,蔡碧华,等. 纳米级无机填料在炭黑填充硬质聚氯乙烯中的作用[J]. 中国塑料,1998(4):22-26.
- [11] Hepburn H. Polyurethane elastomers[M]. London: Applied Science Publishers Ltd,1982.
- [12] 钟发春,傅依备,尚雷. 聚氨酯弹性体的结构和性能[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(2):211-214.
- [13] Alberino L M. Effect of polyurethane processing on its structure and properties[J]. Applied Polymor Science,1979,23(2):2719-2723.
- [14] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [15] 芦艾,黄锐,王建华,等. 碳酸钙增强聚氨酯泡沫塑料的形态与性能[J]. 中国塑料,2001,(4):32-35.
- [16] David D J, Staley H B. Analytical chemistry of polyurethane[M]. New York: Wiley-interscience Publishers,1969.
- [17] 王士财,李宝霞. 聚氯乙烯/氯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物/高密度聚乙烯合金的制备及其性能研究[J]. 现代化工,2004,24(1):31-33.
- [18] 闫平科,高玉娟. PVC/蒙脱石(粘)土纳米复合材料研究进展及其应用[J]. 地球科学与环境学报,2007,29(1):50-54.

STUDY ON PVC TOUGHENED WITH PUR/MMT BY REACTION EXTRUSION TECHNOLOGY

Wang Shicai, Zhang Xiaodong, Li Zhiguo

(Chemical Engineering and Environment Institute, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT MMT was dispersed in liquefied MDI modified by carbodiimide (L-MDI) with ultrasonic wave irradiation technology and stirring operation, and the PVC material toughened with polyurethane(PUR)/montmorillonite(MMT) was prepared by one-step reactive extrusion technology. Its mechanical properties were studied. The results indicated that the optimum toughening effectiveness was acquired when the mass ratio of PUR to MMT was 4:1. There existed a synergism in toughening PVC for MMT and PUR, and MMT played a function of reinforcer. When the mass ratio of PVC to PUR to MMT was 100:46:4, the material was provided with the best comprehensive performance, its impact strength was 47.8 kJ/m² and tensile strength was 58.2 MPa, which improved the PVC efficiently.

KEYWORDS polyurethane, nontmorillonite, PVC, reactive extrusion technology, toughening modification

2015 年美国塑料袋回收成分比例提升到 40%

近日,美国塑料包装制造商和美国化学理事会共同制订了一个目标,计划到 2015 年将塑料袋制造原料中回收成分的比例提高到 40%。

该行动计划还规定,在 40% 的塑料制品回收成分中,25% 来自消费后回收的塑料袋。为达到这两个目标,塑料包装袋生产商每年需要循环利用 4.7 亿磅可回收塑料制品(其中 3 亿磅将来自消费后的塑料袋),这相当于 360 亿个塑料袋。

在 2007 年,有 8.3 亿磅的塑料袋和塑料外包装得到了

回收利用。改进包装分支机构计划与杂货店及零售店合作,增加专门集纳塑料袋的垃圾系统以便消费者使用。美国化学理事会在其“塑料袋回收网站”列出了塑料制品回收场所的清单,这些场所安置的回收箱可以收集塑料袋以及纸巾包装纸、报纸袋、干洗袋以及其它 2 号、4 号塑料袋等塑料外包装,绝不允许非专业回收机构或者垃圾中心接收塑料袋。

在美国化学理事会试图增加塑料袋回收利用的同时,宜家、美国全食超市公司等许多企业已经完全杜绝使用塑料袋,美国的很多城市以及其它一些国家也已对塑料袋的使用提出了限制,或者收取使用费用。(中聚网)

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031