

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.015

PUR-T/PVC 热塑性弹性体的制备及工艺探究^{*}

张青海^{1,2}, 李云龙^{1,2}, 林松柏^{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学院, 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:以热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)、聚氯乙烯(PVC)为主要原材料,通过熔融共混挤出制备PUR-T/PVC共混热塑性弹性体。讨论了PUR-T/PVC共混比、增塑剂用量、挤出共混温度、螺杆转速对共混弹性体性能的影响,利用万能试验机、扫描电子显微镜、转矩流变仪、旋转流变仪等研究了弹性体的加工性能及结构。结果表明,当PUR-T/PVC共混比为70/30,增塑剂邻苯二甲酸二辛酯用量为20份,挤出温度为160℃,螺杆转速为330 r/min时,弹性体材料的综合性能最佳;共混弹性体的表观黏度小于纯PUR-T, PVC含量在20%~50%时, PVC易形成网络结构。

关键词:热塑性聚氨酯弹性体; 聚氯乙烯; 力学性能; 流变性能; 加工工艺

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0067-05

Preparation and Process Technology for PUR-T/PVC Thermoplastic

Zhang Qinghai^{1,2}, Li Yunlong^{1,2}, Lin Songbai^{1,2}, Huang Gaoshuang³

(1. Center of Fujian Provenient Hight Education for Practical Chemical Material, Quanzhou 362000, China;

2. College of Light-textile Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China;

3. College of Material Science & Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: PUR-T/PVC thermoplastic elastomer blends were prepared with PUR-T and PVC by melting blending. The effects of processing conditions and formula on blends mechanical properties, including the PUR-T/PVC weight ratio, plasticizer amount, extrusion temperature, and screw rotating speed were discussed. The process properties and structures of the blends were studied by universal testing machine, scanning electron microscope, torque rheometer, and rotor rheometer. Results showed that the best PUR-T/PVC ratio was 70/30, DOP amount was 20 portion, temperature was 160℃, and screw rotating speed was 330 r/min. The apparent viscosity of PUR-T/PVC blends was lower than that of PUR-T. With 20%–50% PVC in the blend, PVC could form network structure.

Keywords: PUR-T; PVC; mechanical properties; rheological property; processing technology

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)具有塑料可重复加工性及橡胶弹性的特性,在耐寒性、耐磨性及抗菌性方面表现优异^[1]。而聚氯乙烯(PVC)作为通用塑料具有价格便宜、使用量大,各方面性能均优异的特性。将PUR-T与PVC共混,制得PUR-T/PVC热塑性弹性体,可综合PUR-T与PVC的优点,且能降低材料的成本。目前PUR-T与PVC共混改性主要集中在PUR-T对PVC的增韧领域,而以PUR-T为基体, PVC对其改性研究的报道较少^[2-16]。笔者通过探讨两种树脂共混比、增塑剂用量、挤出共混温度、螺杆转速对弹性体材料性能的影响,通过转矩流变仪、旋转流变仪及扫描电子显微镜(SEM)表征弹性体材料的结构,为后续系列产品的开发提供一定的依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: SG-5, 内蒙古宜化化工有限公司;

PUR-T: S85, 石梅化学工业股份有限公司;

增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP): 化学纯, 西陇化工股份有限公司;

硬脂酸钡: 温州市鹿城化工厂;

钙锌复合热稳定剂: 湖南省邵阳县有机化工厂。

^{*} 福建省自然科学基金项目(2014 J01386), 泉州市科技重点专项(2014Z107)

联系人: 张青海, 讲师, 主要研究方向为功能高分子材料及橡塑改性加工

收稿日期: 2016-03-30

1.2 仪器及设备

高速混合机:SHR-10R型,南京金吉机械设备有限公司;

双螺杆挤出机:SHT-20型,南京金吉机械设备有限公司;

注塑机:SA900/A型,宁波海天塑机集团有限公司;

万能拉力机:CMT-6203型,美特斯工业有限公司;

邵氏硬度计:GS-702N型,日本得乐公司;

SEM:LEO-1530型,德国LEO公司;

转矩流变仪:RM-200B型,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

旋转流变仪:AR-2000型,美国TA公司。

1.3 试样制备

将PVC和DOP、钙锌热稳定剂于105℃在高速混合机中制得PVC混合料,后将冷却的PVC混合料与PUR-T于常温下在高速混合机中混合均匀,制得PUR-T/PVC混合料,经双螺杆挤出机造粒得到PUR-T/PVC粒料,并注射成型得到哑铃型样条。

1.4 性能测试及表征

拉伸性能采用万能拉力机按GB/T 1040.0-2006测试,哑铃形样条;

硬度采用邵氏硬度计按GB/T 2411-1980测试;

表面形貌分析:将样品在液氮中淬断,用二氯甲烷蚀掉断面PVC,喷金并用SEM扫面断面形貌;

转矩流变性能测试:剪切速率范围在0~1000 s⁻¹;

动态流变性能测试:频率0.05~100 rad/s,固定应变1%范围内。

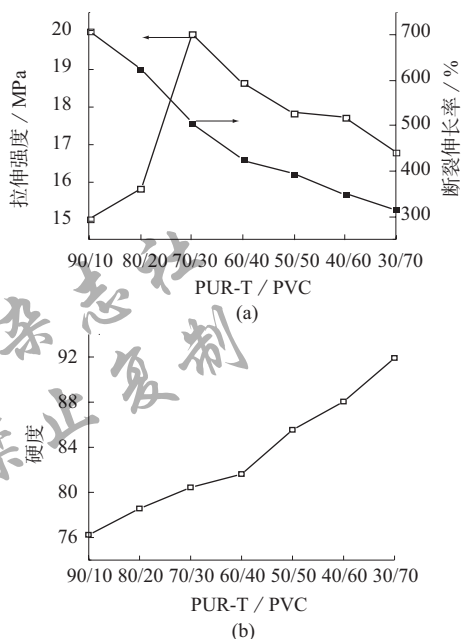
2 结果与讨论

2.1 共混比对弹性体材料性能的影响

(1) 力学性能。

PUR-T与PVC共混比对弹性体材料拉伸强度、断裂伸长率及硬度的影响如图1所示。从图1可看出,随体系中PVC含量的增加,弹性体的拉伸强度先增大后减小,当PUR-T/PVC=70/30时,弹性体材料具有最大的拉伸强度,为19.92 MPa。这主要是因为体系中PVC作为硬组分,对弹性体材料具有增强作用,故随着其添加量的增加弹性体材料的拉伸强度呈现增大的趋势。PUR-T/PVC=70/30时,弹性体材料的拉伸强度最大,可能是体系

中DOP小分子进入PVC分子链并使其分子链间距离变大,减弱了PVC分子链间的相互作用,表现为整体溶解度参数下降,通过控制DOP与PVC的质量比,其有效的溶解度参数与PUR-T相近,制备的弹性体材料可能形成均匀的“海-岛”结构,故而拉伸强度最大。随着PVC含量的继续增加,其溶解度参数可能大于PUR-T,PVC相筹可能变大,且在PUR-T/PVC=50/50时PVC形成连续相结构,宏观上表现为拉伸强度下降。



a—拉伸性能; b—硬度

图1 PUR-T/PVC共混比对弹性体材料力学性能的影响

另由图1可知,随体系中PVC含量的增加,其断裂伸长率变小、硬度变大,这主要是因为弹性体材料中,PUR-T主要起弹性体增韧作用,当其含量变少时,弹性体材料的韧性必然下降、硬度提高。综合材料性能及生产成本等因素,最终选择最佳比例为PUR-T/PVC=70/30。

(2) 流变性能。

图2为不同PUR-T/PVC共混比弹性体表观黏度与剪切速率关系的转矩流变曲线。由图2可知,随着剪切速率的增加,纯PUR-T与共混弹性体的表观黏度均呈现下降趋势,说明这几种弹性体的流变特性均符合假塑性流体的性质,可通过挤出机螺杆的转速控制熔体的表观黏度。在低剪切速率的情况下,纯PUR-T的表观黏度较大,较难加工,而引进PVC后,弹性体熔体的表观黏度变小,加工性能得到改进,使其具有热塑性塑料的加工特性。

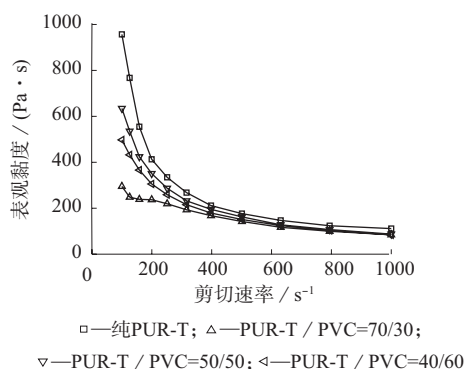


图2 不同 PUR-T/PVC 共混比弹性体表现黏度与剪切速率的关系

图3为不同 PUR-T/PVC 共混比弹性体复数黏度与频率关系曲线。从图3可看出,在低频区, PVC 含量少于 20% 的 PUR-T/PVC 共混体系的复数黏度随频率的增大而降低,符合假塑性流体流动规律,而 PVC 含量大于 20% 的 PUR-T/PVC 共混体系的复数黏度则均先提高后降低,且在频率为 0.1 rad/s 处均具有最大值,表现为明显的类固行为,这主要是当 PVC 含量大于 20% 时,随着频率的增加,分散在基体中的 PVC 易形成网络结构,但网络结构随着频率的增加逐渐被破坏,表现为复数黏度下降。

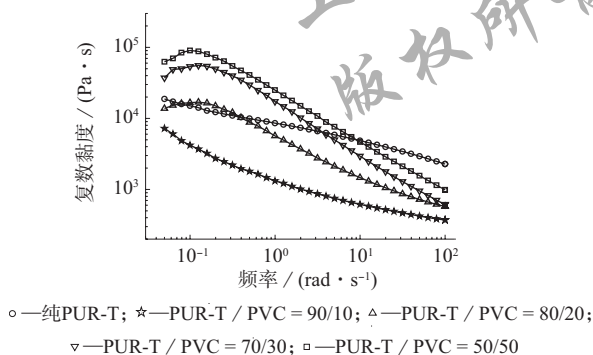
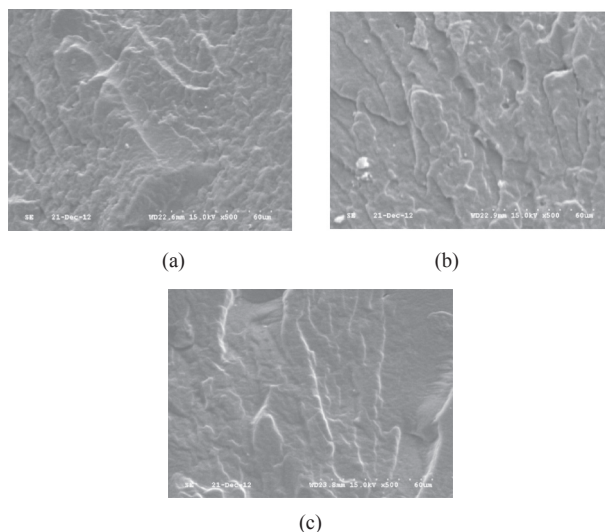


图3 不同 PUR-T/PVC 共混比弹性体复数黏度与频率的关系

(3) 微观形态。

图4为不同共混比 PUR-T/PVC 弹性体用腐蚀法去除 PVC 分散相的断面 SEM 照片。由图4a可知, PVC 在 PUR-T 基体中的分布较少,且大小不均一,两相之间结合较差,导致相应的力学性能较差;图4b中的 PVC 相之间部分贯通,形成局部的“两相互锁”与“海-岛结构”,且 PUR-T 与 PVC 之间具有一定界面过渡层;图4c中的断面较为平整,呈现出双连续相结构。综合以上说明了随着 PVC 含量的增加,弹性体材料微观结构由“海-岛”结构向双连续相结构转变。



a—PUR-T/PVC=90/10; b—PUR-T/PVC=70/30; c—PUR-T/PVC=50/50

图4 不同共混比 PUR-T/PVC 弹性体的 SEM 照片(放大 500 倍)

2.2 增塑剂的影响

图5是 DOP 用量对弹性体材料拉伸性能的影响。从图5可看出,弹性体材料的拉伸强度随 DOP 用量的增加而下降,而断裂伸长率随 DOP 用量的增加而上升。这主要是因为增塑剂的加入减弱了 PVC 分子链间的作用力,提高分子链的柔顺性,增加分子链的移动性、降低结晶度,从而使聚合物的塑性增加,因此弹性体的拉伸强度随 DOP 用量的增加而下降,断裂伸长率则增大;另 DOP 用量超过 20 份时,弹性体的拉伸强度下降程度增大,断裂伸长增长缓慢,综合考虑, DOP 的最佳用量应为 20 份。

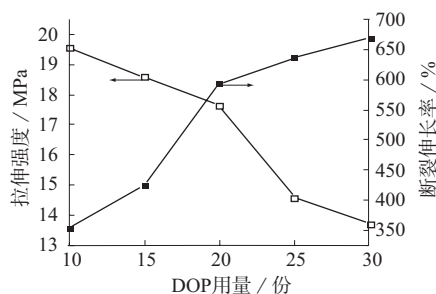


图5 增塑剂对弹性体拉伸性能的影响

2.3 挤出共混温度的影响

图6是在 PUR-T/PVC=70/30, DOP 用量为 20 份,钙锌复合热稳定剂为 4 份时,挤出共混温度对弹性体拉伸性能的影响趋势图。从图6可看出,随着挤出共混温度的提高,弹性体的拉伸强度与断裂伸长率均呈现先上升后下降的趋势,当挤出共混温度为 160℃ 时,弹性体材料的拉伸强度最大。其主要原因有二:一是 PUR-T 相对于 PVC 是热敏感

性材料,随挤出共混温度的上升, PUR-T 的黏度下降较快,而 PVC 黏度变化较小,两种树脂的黏度差值会越来越小,温度升高到一定程度时两种树脂的黏度会有一个相近值,根据共混相畴理论,黏度相近时,含量较少的成为分散相,且两相之间具有较强的界面相互作用,故而弹性体材料拉伸强度表现为随温度的升高而变大;二是随着温度的增加, PVC 的热稳定性下降,易发生降解,从而使弹性体材料的综合性能下降。

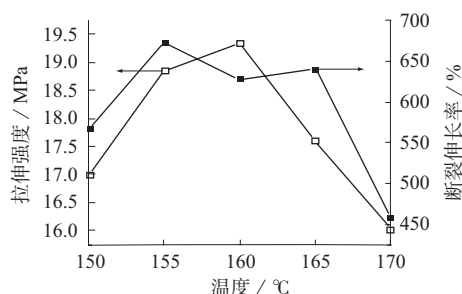
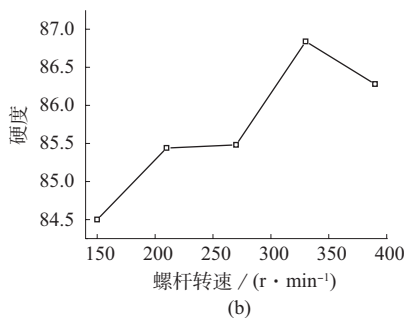
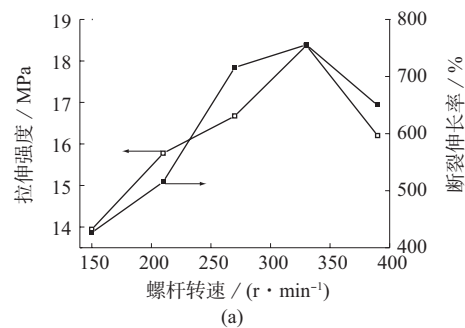


图6 挤出共混温度对弹性体拉伸性能的影响

2.4 螺杆转速的影响

图7示出 PUR-T/PVC 为 70/30, DOP 用量为 20 份, 钙锌复合热稳定剂为 4 份, 挤出温度为 160℃ 时, 螺杆转速对弹性体力学性能的影响。从图7可看出, 随着螺杆转速的增加弹性体的拉伸强度、断裂伸长率及硬度均呈先增加后降低的趋势, 这主要是 PUR-T 与 PVC 均为假塑性流体, 随螺杆



a—拉伸性能; b—硬度

图7 螺杆转速对弹性体力学性能的影响

转速的增加, 黏度均呈下降的趋势, 更易于 PVC 在 PUR-T 中的分散, 当螺杆转速为 330 r/min 时, 其弹性体材料的拉伸强度最大, 这可能是此时 PUR-T 与 PVC 的黏度最接近, 形成两相互锁结构, 另螺杆转速继续增加时, 拉伸强度下降可能是 PVC 黏度小于 PUR-T 黏度, PVC 形成粒径比较大的分散相, 易产生应力集中。

3 结论

(1) 在固定的加工工艺条件下 PUR-T/PVC 共混比 70/30, DOP 用量 20 份, 挤出温度为 160℃, 螺杆转速为 330 r/min 时, 弹性体材料的综合性能最佳。

(2) 转矩流变分析表明, 体系引进 PVC 后, 弹性体在黏流态时表现为假塑性流体, 可改善弹性体的熔融加工性能, 且 PVC 含量在 20%~50% 时, 熔体出现类固行为, 说明 PVC 易形成网络结构。

(3) 通过 SEM 观察弹性体断面发现, 当 PUR-T/PVC 共混比 70/30 时, 共混弹性体材料开始由“海-岛”结构向双连续相结构转变。

参考文献

- [1] 丁雪佳, 褚文娟, 张德强, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的共混改性研究进展 [J]. 弹性体, 2010, 20(2): 67-69.
Ding Xuejia, Chu Wenjuan, Zhang Deqiang, et al. Research progress on blending modification of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) thermoplastic [J]. China Elastomerics, 2010, 20(2): 67-69.
- [2] 焦雷, 陈聪, 陈程, 等. 交联型 PVC/TPU 轻质材料的制备和表征 [J]. 高分子学报, 2012(5): 513-520.
Lei Jiao, Chen Cong, Chen Cheng, et al. Preparation and characterization of cross-linked PVC/TPU lightweight materials [J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(5): 513-520.
- [3] 肖欢, 李侃社, 丁胜春. PVC/TPU 共混材料的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12): 144-147.
Xiao Huan, Li Kanshe, Ding Shengchun. Preparation and performances of PVC/TPU blends [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(12): 144-147.
- [4] 刘赞, 陈占勋, 孙丽朋, 等. PVC/PVAF 热塑性弹性体的制备 [J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(6): 9-13.
Liu Zan, Chen Zhanxun, Sun Lipeng, et al. Preparation of PVC/TPU thermal plastic elastomer [J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 25(6): 9-13.
- [5] 程丽, 胡小妹, 江源, 等. PVC 改性 TPU 热熔胶的研究 [J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(3): 125-127.
Cheng Li, Hu Xiaomei, Jiang Yuan, et al. Study on thermoplastic

- polyurethane hot melt adhesion blending with PVC[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2011, 29(3):125-127.
- [6] 刘运学, 范兆荣, 焦翠萍, 等. PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 三元共混物性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2):19-21.
- Liu Yunxue, Fan Zhaorong, Jiao Cuiping, et al. Study on properties of PVC / PUR-T / SEBS-g-MAH blends[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):19-21.
- [7] 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.
- Liu Fangjun, Peng Linfeng, Li Zhaolong. Properties and application of NBR/PVC thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):55-58.
- [8] Wen T C, Kuo H H, Gopalan A. Studies on composite electrolytes composed of thermoplastic polyurethane and polyacrylonitrile[J]. Macromolecules, 2001, 34:2 958-2 963.
- [9] Wang X D, Luo X. A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer viamelt blending, morphology, mechanical properties, and rheology[J]. European Polymer Journal, 2004, 40:2 391-2 399.
- [10] 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):4 917-4 923.
- [11] 李云龙, 张青海, 黄高爽, 等. PUR-T/PVC 复合材料的制备及性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(10):8-11.
- Li Yunlong, Zhang Qinghai, Huang Gaoshuang. Study on preparation and properties of PUR-T / PVC composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):8-11.
- [12] Piehchowski K, Hamerton I. Compatible poly(vinylchloride) / chlorinated polyurethane blends:Thermal characteristics[J]. European Polymer Journal, 2000, 36:171-181.
- [13] 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]. 中国塑料, 2004, 18(8):48-52.
- Ye Chengbing, Zhang Jun, Zhou Shengzhong. Study on the modification of thermoplastic polyurethane and poly(vinyl chloride) blends[J]. China Plastics, 2004, 18(8):48-52.
- [14] 王海文, 冯明华, 赵雷. 耐低温输油软管用 PVC/PUR-T 共混材料研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (9):20-22.
- Wang Haiwen, Feng Minghua, Zhao Lei. Study on PVC / PUR-T blend for oil hose low temperature resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(9):20-22.
- [15] 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.
- Wang Shicai, Zhang Xiaodong, She Xilin, et al. Preparation and mechanical property of poly(vinyl chloride) / polyurethane / montmorillonite composite[J]. China Plastics, 2009, 23(6):31-34.
- [16] 孙春英, 仇汝臣, 孙晓爱. 汽车用 PVC / 热塑性聚氨酯交联电缆料的研制 [J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(5):20-23.
- Sun Chunying, Qiu ruchen, Sun Xiaoi. Development of crosslinked PVC / thermoplastic polyurethane cable compounds for automobiles[J]. Polyvinyl Chloride, 2014, 42(5):20-23.

(上接第 53 页)

- [9] 李力. 短碳纤维增强聚乙烯树脂复合材料制备与性能研究 [D]. 南昌: 华东交通大学, 2012:9-30.
- Li Li. Study on preparation and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethylene composites[D]. Nanchang:East China Jiaotong University, 2012:9-30.
- [10] 黄义仁, 吴宏武, 李倩兮, 等. 动态注射成型短玻纤增强高密度聚乙烯力学性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1):26-28.
- Huang Yiren, Wu Hongwu, Li Qianxi, et al. Study on mechanical property of dynamic injection molding short glass fiber reinforced HDPE[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(1):26-28.
- [11] Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. Research development of interface treatment in glass fiber reinforced polypropylene[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2000, 5(3):49.
- [12] 胡企中. 聚甲醛树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:54-55.
- Hu Qizhong. Polyformaldehyde resin and its application[M]. Beijing:Chemical industry press, 2012:54-55.
- [13] Chen Jinyao, Cao Ya, Li Huilin. Investigation of the friction and wear behaviors of polyoxymethylene / linear low-density polyethylene / ethylene-acrylic-acid blends[J]. Wear, 2006, 260(11-12):1 342-1 348.
- [14] 邓文娟. 聚甲醛 / 高密度聚乙烯 / 相容剂共混材料性能的研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2010:9-37.
- Deng Wenjuan. Study on the properties polyoxymethylene / high density polyethylene / compatibilizer blends[D]. Xiangtan:Xiangtan university, 2010:9-37.
- [15] 张美珍, 柳百坚, 谷晓莹. 聚合物研究方法 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012:2.
- Zhang Meizhen, Liu Baijian, Gu Xiaoli. Polymer research methods[M]. Beijing:Chinese Light Industry Press, 2012:2.