

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.025

CPE增容TPU/PVC共混弹性体及相形态

张青海, 陈汝盼, 欧阳娜, 王小君, 林松柏

(黎明职业大学新材料与鞋服工程学院, 福建泉州 362000)

摘要: 为提高热塑性聚氨酯弹性体(TPU)与聚氯乙烯(PVC)的相容性,以氯化聚乙烯(CPE)为增容剂,经双螺杆挤出机熔融共混制备TPU/PVC共混型热塑性弹性体,测试了不同CPE用量的共混弹性体的拉伸强度、断裂伸长率和硬度等力学性能,以及动态流变性能、动态力学性能和热稳定性。通过扫描电子显微镜(SEM)对共混弹性体的相态结构进行研究。结果表明,当TPU/PVC质量比为70/30时,共混弹性体综合力学性能最佳,拉伸强度为19.92 MPa,断裂伸长率为972%。随着CPE用量的增加,TPU/PVC共混弹性体的拉伸强度、断裂伸长率、硬度等均先增大后减小;CPE用量为6份时,TPU/PVC共混弹性体拉伸强度达到最大,为23.73 MPa,相较未加CPE时提高19.1%。加入CPE的共混弹性体复数黏度和储能模量均呈下降趋势。此外,CPE的加入还能有效提升弹性体高温热稳定性,TPU和PVC两种组分的损耗因子峰内移靠近,共混弹性体液氮脆断面的SEM照片显示PVC相筹明显变小且更为均匀,以上说明CPE对共混弹性体的增塑、增容作用明显,且CPE用量为6份时增容效果最佳。

关键词: 塑性聚氨酯弹性体; 聚氯乙烯; 增容剂; 相态结构; 力学性能

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0170-06

Compatibilization of CPE for TPU/PVC blended elastomers and phase morphology

ZHANG Qinghai, CHEN Rupan, OUYANG Na, WANG Xiaojun, LIN Songbai

(New Materials and Shoes & Clothing Engineering School, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: In order to improve the compatibility of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) and polyvinyl chloride (PVC), taking chlorinated polyethylene (CPE) as compatibilizer, the TPU/PVC blended thermoplastic elastomers were prepared by melting and blending with twin-screw extruder. The mechanical properties including tensile strength, elongation at break, hardness, and dynamic rheological properties, dynamic mechanical properties, thermal stability of the blended elastomers with different CPE contents were tested. The phase morphological structure of the blended elastomer was studied by scanning electron microscopy (SEM). The results show that when the mass ratio of TPU/PVC is 70/30, the comprehensive mechanical properties of the blended elastomer are the best, the tensile strength is 19.92 MPa, and the elongation at break is 972%. With the content of CPE increasing, the tensile strength, elongation at break and hardness of the TPU/PVC blended elastomer increase at first and then decrease. When the content of CPE is 6 phr, the tensile strength of the TPU/PVC blended elastomer is the best, which is increased by 19.1% to 23.73 MPa compared with that of the blended elastomer without adding CPE. The complex viscosity and storage modulus of the blended elastomer with adding CPE show a decreasing trend. In addition, the addition of CPE can also effectively improve the high temperature thermal stability of the elastomer, the loss factor peak of the two components of TPU and PVC moves closer, the SEM photos of the liquid nitrogen embrittle-fracture section of the blended elastomer show that the PVC phase is significantly smaller and more uniform, which indicates that CPE has obvious plasticizing and compatibilizing effect on the blended elastomer, and the effect is best when the content of CPE is 6 phr.

Keywords: thermoplastic polyurethane elastomer; polyvinyl chloride; compatibilizer; phase morphological structure; mechanical property

基金项目: 福建省中青年教育科研项目(JAT210877), 差别化纤维及功能性鞋服面料研究中心项目(LMPT202301)

通信作者: 张青海, 硕士, 副教授, 研究方向为功能高分子材料及橡塑改性加工

收稿日期: 2024-03-27

引用格式: 张青海, 陈汝盼, 欧阳娜, 等. CPE增容TPU/PVC共混弹性体及相形态[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 170-175.

ZHANG Qinghai, CHEN Rupan, OUYANG Na, et al. Compatibilization of CPE for TPU/PVC blended elastomers and phase morphology[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 170-175.

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)具备可重复加工和高弹性特征,是一种综合性能优良的弹性体^[1-2],拥有广泛用途,聚氯乙烯(PVC)性能优异,价格便宜,是一种性价比较高的通用塑料,将TPU与PVC进行熔融共混,制得TPU/PVC共混弹性体,既可保持TPU优良特性,又可大幅度地降低材料成本^[3-10]。

TPU溶解度参数(δ)一般为 $10.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,PVC的 δ 一般为 $9.53 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, δ 相差较大,因此制备TPU/PVC共混弹性体首先要解决两种聚合物的相容性。在改善TPU类合金两相相容性的方法中,最常用的是添加增容剂共混^[11-12]。目前已报道提高TPU与PVC的相容性主要是通过添加增塑剂降低PVC极性,而添加氯化聚乙烯(CPE)增容TPU/PVC共混弹性体研究的报道较少。

CPE结构上与PVC相似^[13],其 δ 为 $9.8 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,与TPU和PVC的 δ 值接近,故加入CPE有可能提高TPU/PVC共混弹性体的相容性。因此笔者在确定TPU和PVC最佳比例的基础上,探究添加CPE对TPU/PVC共混弹性体材料结构性能的影响,为后续产品的开发提供一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG-5,内蒙古宜化化工有限公司;

TPU:S85,石梅化学工业股份有限公司;

柠檬酸三乙酯(TEC):工业级,厦门健佳有限公司;

钙锌复合热稳定剂:工业级,湖南省邵阳县有机化工厂;

CPE:工业级,潍坊宏福塑胶有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高混机:SHR-10R,南京金吉机械设备有限公司;

双螺杆挤出机:SHT-20,南京金吉机械设备有限公司;

注塑机:SA900/A,宁波海天注塑集团有限公司;

万能拉力机:CMT-6203,美特斯工业系统(中国)有限公司;

邵氏硬度计:GS-702N,日本得乐有限公司;

动态黏弹谱仪:242,德国NETZSCH公司;

旋转流变仪:AR-2000,美国TA仪器公司;

热重(TG)分析仪:Q600SDT,美国TA仪器公

司;

扫描电子显微镜(SEM):LEO-1530,德国Unico公司。

1.3 共混弹性体制备

将PVC,TEC和钙锌复合热稳定剂置于高速混合机中,在温度 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,混合 30 min 制得PVC混合料,后通过高速混合机将PVC混合料、CPE和TPU混合均匀,并利用双螺杆挤出机在温度 $180\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下挤出造粒,螺杆转速为 $50\text{ r}/\text{min}$,然后在 $170\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下注射成型得到哑铃型样条。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度、断裂伸长率按GB/T 1040.1-2006测试,测试样条为哑铃形,试验速度 $20\text{ mm}/\text{min}$ 。

邵氏A硬度按GB/T 2411-2008测试。

断面形貌表征:利用液氮脆断TPU/PVC共混弹性体试样,并用二氯甲烷刻蚀掉断面中的PVC,喷金后利用SEM观察断面形貌。

动态流变性能测试:频率为 $0.05\sim 100\text{ rad}/\text{s}$,在固定应变 1% 范围内扫描测试。

动态力学性能测试:频率为 1 Hz ,温度为 $-80\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

TG分析:升温速度为 $10\text{ K}/\text{min}$,由室温升至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TPU与PVC质量比对共混弹性体力学性能的影响

图1为TPU与PVC质量比对共混弹性体拉伸强度、断裂伸长率、邵氏硬度的影响。从图1可知,共混弹性体拉伸强度在TPU与PVC质量比为70/30时,共混弹性体的拉伸强度达到最大值,为 19.92 MPa ,断裂伸长率虽有下降,但仍达到 972% 。这主要是PVC在共混弹性体中起到增强相的作用^[14-15],PVC在弹性体中的质量分数超过 30% 时,弹性体的拉伸强度开始下降,这是因为随着PVC含量的提升,常温下玻璃化状态的PVC与高弹性状态的TPU之间发生相分离现象。这种相分离在外力作用下容易产生严重的应力集中,从而使得拉伸强度和断裂伸长率随PVC含量的增加而降低。PVC因其较高的极性和内聚能密度,以及较大的分子间作用力,使得材料硬度随PVC含量增加而升高。在综合考虑拉伸强度、断裂伸长率、硬度等性能指标以及生产成本后,将TPU/PVC的理想质量比定为70/30,

这既能满足性能要求又具有较好的经济性。

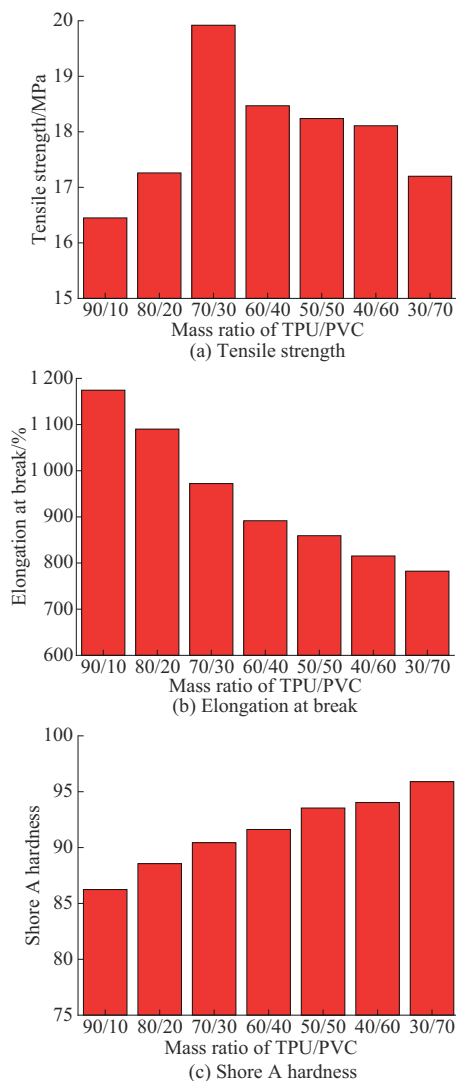


图1 TPU/PVC质量比对共混弹性体材料力学性能的影响

Fig. 1 Influences of mass ratio of TPU/PVC on mechanical properties of blended elastomers

2.2 CPE对共混弹性体力学性能的影响

图2为CPE用量对共混弹性体拉伸强度、断裂伸长率、邵氏A硬度等力学性能的影响。从图2可知,随CPE用量增加,共混弹性体的硬度、拉伸强度和断裂伸长率均先增大后变小,当CPE用量为6份,共混弹性体拉伸强度达到最大,为23.73 MPa,相较于未加CPE时提高19.1%。这主要是未添加CPE时,TPU与PVC的相容性较差,很容易产生相分离,而CPE中的极性—Cl与PVC分子中的—Cl都是极性很强的基团,可增强两者之间的相互作用力,实现增容改性效果^[16]。同时,CPE中大量的饱和碳链结构则与TPU分子中的碳链结构相容性良好,进一步提高了TPU/PVC共混弹性体的性能。而CPE用量

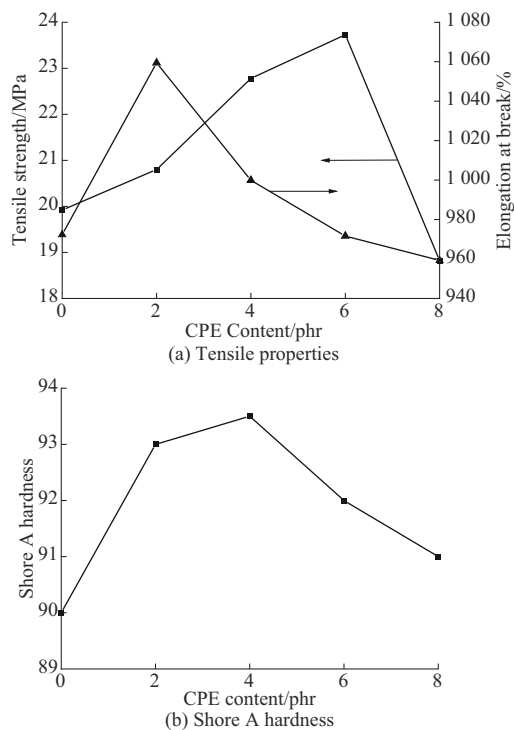


图2 不同CPE用量的TPU/PVC共混弹性体材料的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of TPU/PVC blended elastomers with different CPE content

为8份时,可能会导致材料内部应力集中,削弱材料的拉伸强度,因此添加适量CPE,对TPU与PVC两相之间起到增容作用,进而相与相之间不易发生相分离,提高共混弹性体的力学性能;但随着CPE用量增加,CPE直接与TPU共混,协同作用变差,最后导致相分离,使拉伸强度等力学性能下降。因此,增容剂CPE的最佳用量为6份。

2.3 液氮脆断面SEM分析

图3为不同CPE用量的共混弹性体试样液氮脆断面刻蚀PVC后的SEM照片。从图3可看出,未加CPE时,PVC在TPU中的分散相等较大,且不均一、不规则,分布较杂乱,两相结合较差,体系处于亚稳态,相界面成为整个共混弹性体薄弱环节^[17];加入CPE后,共混弹性体相尺寸明显细化、分布均匀,说

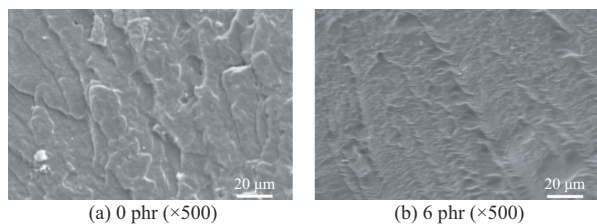


图3 不同CPE用量的TPU/PVC共混弹性体液氮脆断面SEM照片

Fig. 3 SEM photos of liquid nitrogen embrittle-fracture section of TPU/PVC blended elastomers with different CPE contents

明CPE加入对TPU和PVC两相起明显增容作用。这主要是CPE与TPU及PVC的 δ 均相近,可提高TPU、PVC的相容性,这与图2力学性能测试的数据相符合。

2.4 动态流变性能分析

图4为不同CPE用量的共混弹性体复数黏度、储能模量、损耗模量、损耗因子与角频率关系曲线。由图4a可知,随角频率增大,共混弹性体复数黏度不断降低,呈剪切变稀现象,说明共混弹性体是假塑性流体;添加CPE后共混弹性体的复数黏度均比未添加CPE共混弹性体的低,说明CPE对共混弹性体有一定的增塑软化作用;当CPE用量为6份时,共混弹性体的复数黏度高于CPE用量为4份和8份时的值。以上说明添加CPE可增强TPU与PVC分子之间的作用力,且CPE用量为6份时增容效果最好,这与拉伸强度达到最大值契合。

由图4b和图4c可知,随着角频率增加,共混弹性体储能模量和损耗模量均呈现增大趋势,但在同一角频率时,添加CPE的储能模量不增反降,损耗模量则基本无变化。这主要是因为CPE可以起到吸收缓冲应力的作用^[18],使得体系的储能模量不增反降;又由于CPE的 δ 处于TPU及PVC之间,这能促使PVC在TPU中形成小且均匀的相筹,故对体系的损耗模量基本无影响。当增容剂CPE的用量为6份时,共混弹性体的储能模量大于CPE用量为4份和8份时的值,这主要是因为当CPE用量为6份时,共混体系相容性最好,分子之间作用力最强,克服分子链段间的相互作用力也明显提高,故储能模量增大,这种影响大于CPE本身性质对体系所造成的影响。

从图4d可知,在共混弹性体中加入增容剂CPE后,弹性体的损耗因子增大,结合图4b和图4c可知,这是由于CPE本身具有较大的内耗缘故。从图4d还可看出,当CPE的用量为6份时,共混弹性体的损耗因子低于CPE用量为4份和8份时的值,共混弹性体中两相结合力较强,相容性较好,这与力学性能测试和SEM表征呈现的结果相吻合。

2.5 动态力学性能分析

图5为不同CPE用量的TPU/PVC共混弹性体的动态热机械分析(DMA)曲线。从图5a可知,未添加CPE的TPU/PVC共混弹性体的玻璃化转变温度(T_g)分别-25℃和40℃,分别对应共混弹性体中

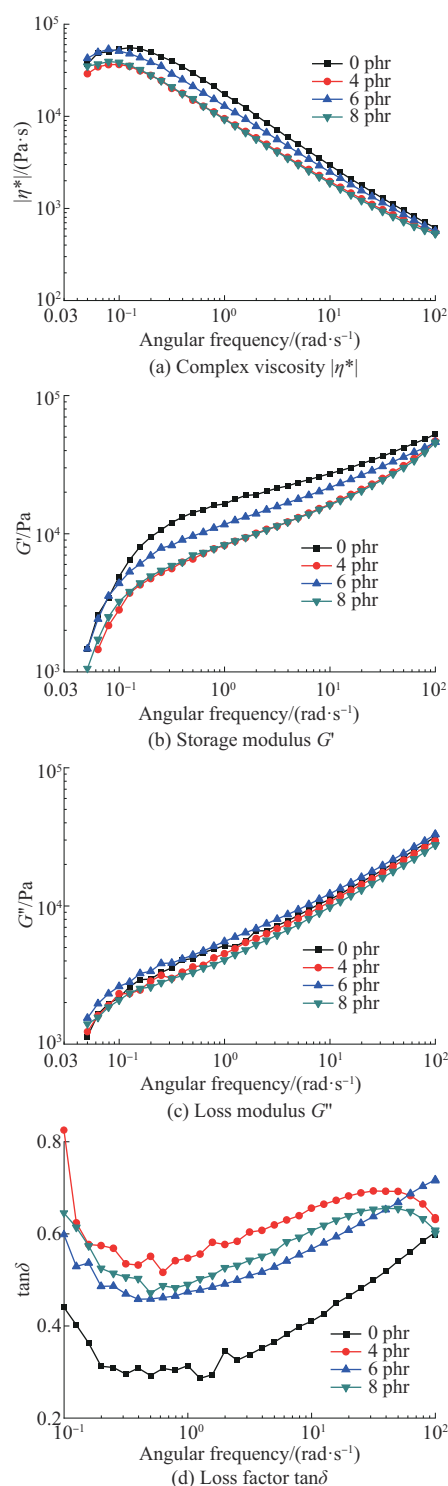


图4 不同CPE用量的TPU/PVC共混弹性体动态流变曲线
Fig. 4 Dynamic rheologic curves of TPU/PVC blended elastomers with different CPE contents

TPU和PVC的 T_g 。向共混体系中加入CPE后,TPU的 T_g 基本不变,PVC的 T_g 则向低温区移动,两者的 T_g 差值缩小,损耗因子峰值也降低。表明了两者的相容性得到改善^[19]。这主要是CPE分子与

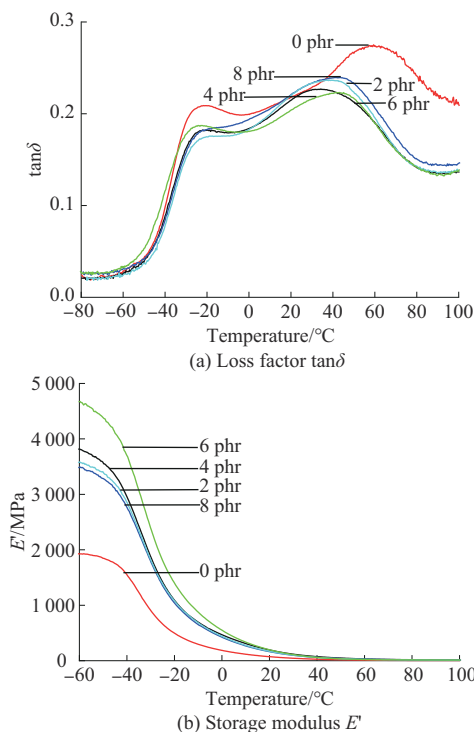


图5 不同CPE用量的TPU/PVC共混弹性体的DMA曲线
Fig. 5 DMA curves of TPU/PVC blended elastomers with different CPE contents

PVC分子的结构及 δ 相似,两者之间存在比较大的电负性作用,向共混弹性体添加CPE后,CPE分子链可进入PVC分子链间,从而降低PVC分子链间的范德华力,进而PVC分子表现出较低 T_g 。CPE与TPU分子链之间的相互作用也阻碍TPU分子链之间氢键形成,这就造成CPE与TPU分子间作用力的大小和PVC分子与TPU分子间作用力大小相差不大,所以共混弹性体中TPU组分的 T_g 峰位置基本不变,只是损耗因子峰值稍有降低,CPE对TPU/PVC的增容机理如图6所示。

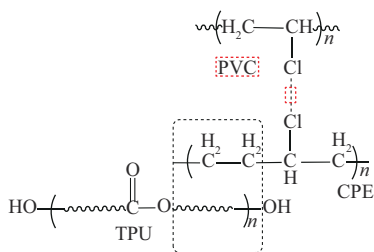


图6 CPE增容机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of compatibilizing mechanism of CPE

由图5b看出,在 $-40\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,TPU/PVC及TPU/PVC/CPE共混弹性体的储能模量均显著降低。在 $-80\sim -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温区,加入CPE后的共混弹性体的储能模量均显著提高,且当CPE的用量为6份

时,共混弹性体有最高的储能模量,这也说明添加CPE可适当提高共混物的相容性。

2.6 热稳定性分析

图7为不同CPE用量的TPU/PVC共混弹性体的TG曲线。由图7可知,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前,未添加和添加CPE的TPU/PVC共混弹性体的分解速度基本一致,但当温度达到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,TPU/PVC共混弹性体的分解速度明显地低于未加入CPE的TPU/PVC,即TPU/PVC/CPE共混弹性体的高温热稳定性优于TPU/PVC,CPE提高了共混弹性体的耐高温性能,且当CPE的用量为6份时,共混弹性体的高温热稳定性明显高于加入4份CPE的共混弹性体,这也说明CPE的用量为6份的共混弹性体各组分之间有较强的界面结合力,间接证明了加入适量CPE可提高TPU/PVC共混弹性体的相容性。

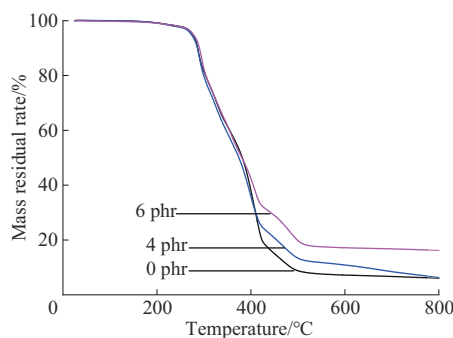


图7 不同CPE用量下TPU/PVC共混弹性体的TG曲线
Fig. 7 TG curves of TPU/PVC blend elastomers with different CPE contents

3 结论

(1) TPU/PVC最佳质量比为70/30,加入CPE后共混弹性体拉伸强度、断裂伸长率、硬度均先增大后减小,CPE最佳用量为6份。加入CPE后,经动态流变性能测试发现,共混弹性体的复数黏度、储能模量均呈现不增反降的现象,损耗因子增大。

(2)加入CPE后,显著改善了共混弹性体两相之间的相容性及弹性体的高温热稳定性,共混弹性体中PVC组分的损耗因子峰向TPU方向移动、储能模量提高、高温热稳定性增强,当CPE的用量为6份时,增容效果最佳。

参考文献

- [1] 崔成志,曹金星,刘建兰,等.聚乳酸/热塑性聚氨酯共混材料研究进展[J].中国塑料,2023,37(9):75-82.
CUI Chengzhi, CAO Jinxing, LIU Jianlan, et al. Research progress in poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends[J]. China Plastics, 2023, 37(9):75-82.

- [2] 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)[J]. China Elastomerics, 2010, 20(2):67-69.
- [3] 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.
JIAO Lei, CHEN Cong, CHEN Cheng, et al. Preparation and characterization of cross-linked PVC/TPU lightweight materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(5):513-520.
- [4] 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, 12(26):144-147.
XIAO Huan, LI Kanshe, DING Shengchun. Preparation and performances of PVC/TPU blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 12(26):144-147.
- [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, 3(29):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, 3(29):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] 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.
- [8] WANG X, LUO X. A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer via melt blending: Morphology, mechanical properties, and rheology[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(10):2 391-2 399.
- [9] 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.
- [10] Wang C L, Pan D Y, Wang Q B, et al. The analysis on the tribological properties of TPU/PVC blends with chrome-plated steel under dry sliding[J]. Advanced Materials Research, 2014, 915-916:193-197.
- [11] MEMARIAN F, FEREDDOON A, KHONAKDAR A H, et al. Thermo-mechanical and shape memory behavior of TPU/ABS/MWCNTs nanocomposites compatibilized with ABS-g-MAH[J]. Polymer Composites, 2019, 40(2):789-800.
- [12] KILIC N T, CAN B N, KODAL M, et al. Reactive compatibilization of biodegradable PLA/TPU blends via hybrid nanoparticle[J]. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2021, 37(4):301-326.
- [13] SUVARNA S, NIRANJANA V S, SUBBURAJ M, et al. Temperature-dependent conductivity, optical properties, thermal stability and dielectric modelling studies of Cu-Al₂O₃/CPE/PVC blend nanocomposites[J]. Bulletin of Materials Science, 2022, 45(4).DOI:10.1007/s12034-022-02829-8.
- [14] 杨舒逸,高山俊,巴丽,等.阻燃PUR-T/PVC合金的制备[J].工程塑料应用, 2018, 46(8):28-33.
YANG Shuyi, GAO Shanjun, BA Li, et al. Preparation of flame retardant PUR-T/PVC alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):28-33.
- [15] 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, et al. Study on preparation and properties of PUR-T/PVC composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):8-11.
- [16] 樊文礼. SBR/PVC弹性体制备与研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2022.
FAN WenLi. Preparation and study of SBR/PVC elastomer[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2022.
- [17] 沈强. 聚氯乙烯/热塑性聚氨酯共混合金静态力学性能及微观结构分析[D]. 合肥:安徽建筑大学, 2024.
SHEN Qiang. Static and dynamic mechanical properties and microstructure analysis of polyvinyl chloride/thermoplastic polyurethane blends[D]. Hefei:Anhui Jianzhu University, 2024.
- [18] 金胜波,肖斌,李胜华,等. CPE增韧CPVC/PVC材料及其在电力电缆套管中的应用[J]. 聚氯乙烯, 2022, 50(10):17-21.
JIN Shengbo, XIAO Bin, LI Shenghua, et al. CPE toughened CPVC/PVC material and their application in power cable sleeves[J]. Polyvinyl Chloride, 2022, 50(10):17-21.
- [19] FANG Hui, ZHANG Lingjie, CHEN Anlin, et al. Improvement of mechanical property for PLA/TPU blend by adding PLA-TPU copolymers prepared via in situ ring-opening polymerization[J]. Polymers, 2022, 14(8). DOI:10.3390/polym14081530.