复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 3 期 6 月 2009 年
Vol. 26 No. 3 June 2009

文章编号：1000-3851(2009)03-0045-05

聚氨酯-纳米 $CaCO_3$/PVC 复合材料力学性能

王仕财*，朱春凤
（浙江科技学院 生物与化学工程学院，杭州 310023）

摘 要： 在考察了聚氨酯-纳米碳酸钙/聚氯乙烯(PU-nano-$CaCO_3$/PVC)反应挤出工艺的基础上，结合 PU 的反应特点，将经硬脂酸表面处理的 nano-$CaCO_3$ 利用超声辐照技术并经搅拌分散于液化 4，4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI)中，采用反应挤出一步法工艺制备了 PU-nano-$CaCO_3$/PVC 复合材料，并对其力学性能进行了研究。结果表明，PU 与 nano-$CaCO_3$ 的质量配比为 4∶1 时，对 PVC 的增韧效果最佳，PU 与 nano-$CaCO_3$ 能协同增韧 PVC，且 nano-$CaCO_3$ 具有补强作用。当 PU/nano-$CaCO_3$/PVC 质量比为 20∶5∶75 时，材料的综合性能最优，冲击强度达到 58.3 kJ/m^2，拉伸强度为 51.5 MPa。

关键词： 聚氨酯；纳米碳酸钙；聚氯乙烯；反应挤出；增韧改性
中图分类号： TB332；TQ325.3 **文献标志码：** A

Mechanical properties of polyurethane-nano-$CaCO_3$/polyvinyl chloride composites

WANG Shicai*, ZHU Chunfeng
(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Based on studying the technological procedure of polyurethane(PU)-nanometer calcium carbonate(nano-$CaCO_3$)/polyvinyl chloride(PVC) blending, and combining with PU reaction characteristics, nano-$CaCO_3$ with its surface treated by stearic acid was dispersed in liquefied 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate(L-MDI) by ultrasonic wave irradiation technology and stirring operation, and then the PU-nano-$CaCO_3$/PVC composite material was prepared by the one-step reactive extrusion technology. The mechanical properties of PU-nano-$CaCO_3$/PVC were experimentally studied. The optimum toughening effectiveness is acquired when the mass ratio of PU to nano-$CaCO_3$ is 4∶1. There exists a synergism in toughening between nano-$CaCO_3$ and PU, and nano-$CaCO_3$ plays a function of reinforcement. When the mass ratio of PU to nano-$CaCO_3$ to PVC is 20∶5∶75, the composite has excellent comprehensive properties with the impact strength of 58.3 kJ/m^2 and tensile strength of 51.5 MPa.

Keywords: polyurethane; nanometer calcium carbonate; polyvinyl chloride; reactive extrusion technology; toughening modification

聚氯乙烯(PVC)是最早工业化生产的合成树脂之一，因其制品具有质量轻、强度高、耐油、耐化学药品、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，造成其制品抗冲击性能低、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]，但同时也会导致拉伸强度、弯曲强度及模量等的损失；刚性无机物填料对提高聚合物的刚性有一定的贡献[4]，但却因无机物与有机物的界面结合较差，使材料韧性下降。随着纳米技术的兴起和发展，利用纳米粒子具有的比表面积大、表面原子处于高度活化状态及其与聚合物的界面相互作用强等性质，研制纳米粒子/聚合物材料已成为新的研究热点[5-6]。Emphet 等[7]利用纳米刚性粒子加入橡胶增韧的聚丙烯(PP)体系，明显改善了 PP 的力学性能。本文中利用聚氨酯(PU)弹性体的高弹性、高韧性[8-9]及其合成反应特点，并结合纳米粒子的优异特性，采用反应挤出一步法成型工艺，研制聚氨酯、纳米碳酸钙共同增韧改性 PVC 共混复合材料，并对其力学性能进行研究。

收稿日期： 2008-05-19；**收修改稿日期：** 2008-12-03
通讯作者： 王仕财，教授，主要从事化学化工及高分子材料的教学科研工作 E-mail：zjshwang@163.com

1　实验部分

1.1　主要原料

PVC 树脂，S－1000，中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司氯碱厂生产；碳化二亚胺改性的液化 4，4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(L－MDI)，二异氰酸酯(NCO)含量为 29.8%，烟台合成革总厂生产；聚醚二元醇(PPO)，相对分子质量为 2000，上海高桥化工厂生产；扩链剂 1，4－丁二醇(BD)，化学纯，上海试剂厂；纳米碳酸钙(nano-$CaCO_3$)，粒径为 40～80 nm，广东恩平化工厂生产；纳米碳酸钙表面改性剂，硬脂酸、铝酸酯类、钛酸酯类，均为市售；三盐基硫酸铅、二盐基硫酸铅、硬脂酸钙、硬脂酸钡、石蜡，工业级，均为市售。

1.2　共混成型工艺

1.2.1　PU 配料的制备

在装有温度计、搅拌器、真空接管的四口烧瓶中加入 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，冷却后备用，作为 PU 配料的 A 组分。将一定量的纳米 $CaCO_3$，经搅拌混合并在超声辐照作用下分散于 L－MDI 中，作为 PU 配料的 B 组分。

1.2.2　共混材料成型工艺

将 PVC 配料研细放入北京塑机厂生产的 GH－10 型高速混合机中混合 10～15 min，然后加入按一定比例混合的 PU 配料的 A、B 组分，继续混合 10 min。将混合好的物料加入上海机械厂生产的 DS－45A 双螺杆挤出机中，将挤出机均化段的温度控制在 180℃，考察螺杆转速分别为 30、40、50、60、70 和 80 r/min 时对反应过程的影响。物料在挤出过程中进行反应，将挤出物切粒，置于上海橡胶机械厂生产的 SK－160B 型双辊炼胶机上塑化出片，然后在上海橡胶机械厂生产的 45 t 液压成型机上热压成片，再按测试标准要求制取试样，进行性能测试。

1.3　分析测试

采用英国 Malvern 公司生产的 Mastersizer2000 型粒度分析仪测定 nano-$CaCO_3$ 粒子的粒径。采用北京杜威远大科技有限公司生产的 JC－98A 型接触角测定仪测定 nano-$CaCO_3$ 的疏水性。采用美国聂克公司的 FTIR 红外光谱仪测定共混材料的红外谱图。拉伸性能按 GB/T 1040－1992 测定，冲击强度按 GB/T 1043－1993 测定。

2　结果与讨论

2.1　反应挤出工艺研究

2.1.1　挤出速度对共混反应的影响

PU－nano-$CaCO_3$/PVC 共混反应后的红外光谱如图 1 所示。可见，在螺杆转速较大(70、80 r/min)时，挤出物的红外光谱图中没有聚氨酯的特征 N—H 振动吸收峰的出现，说明没有生成聚氨酯。随着螺杆转速的减小，即反应时间的增加，挤出物的红外光谱图中在 3400 cm^{-1} 和 3320 cm^{-1} 处出现了未缔合和缔合的聚氨酯的特征 N—H 伸缩振动峰[10]，且其峰形逐渐增大；当转速降至 40 r/min以下，峰形基本不变。由此说明多元醇的羟基与异氰酸酯发生了反应，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，聚氨酯的生成反应已基本完全。

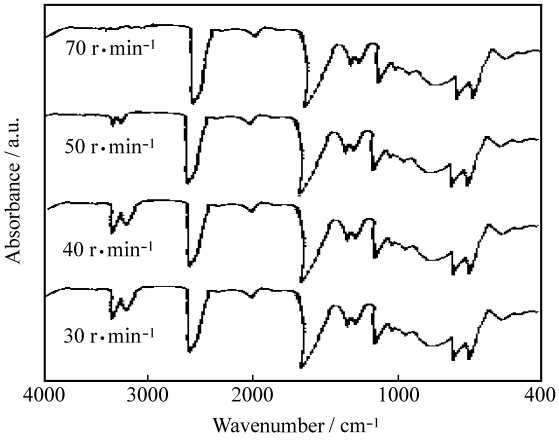

图 1　PU－nano-$CaCO_3$/PVC 共混反应后的红外光谱图

Fig. 1　IR spectra of PU－nano-$CaCO_3$/PVC

2.1.2　温度对共混反应的影响

提高温度有利于聚氨酯的生成，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 时挤出物红外光谱图上未曾出现的 N—H 伸缩振动峰，此时在 3400 cm^{-1} 和 3320 cm^{-1} 处出现了。但温度不宜过高，当温度达到 200℃时，PVC 分解加剧并影响到制品的最终性能。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 PU 的生成。

2.2　nano-$CaCO_3$ 的选择及其表面处理

由图 2 可见，按粒子数量分布情况看，$CaCO_3$ 粒子的粒径在 100 nm 以下的占 97%，在 80 nm 以下的占 86%，粒径在100 nm以上的只占 3%。按粒子所占体积的分布情况看，粒径在 112 nm 以下的

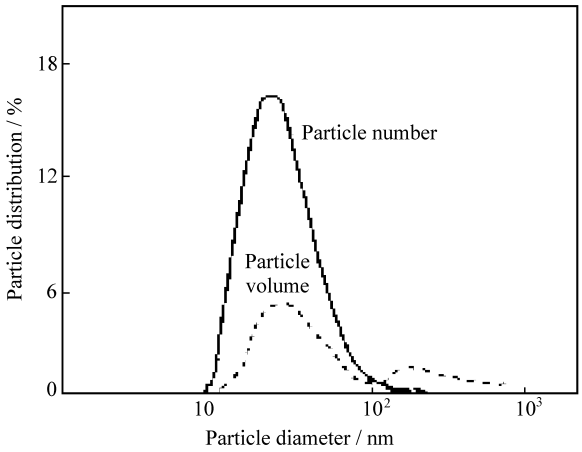

图 2 nano-$CaCO_3$ 粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of the nano-$CaCO_3$

占 80%。由此可见，所选用的 $CaCO_3$ 为纳米粒子。

由表 1 可知，未处理的 nano-$CaCO_3$ 水相浸润，处理过的 nano-$CaCO_3$ 表面疏水性好。本实验中选用的 nano-$CaCO_3$ 表面用硬脂酸处理。

表 1 表面处理对纳米 $CaCO_3$ 疏水性的影响

Table 1 Effect of surface treatment on water resistance of nano-$CaCO_3$

Nano-$CaCO_3$ treated by different means	Contact angle/(°)
Nano-$CaCO_3$(non-treated)	Sprawl
Nano-$CaCO_3$ treated by aluminate ester	110
Nano-$CaCO_3$ treated by titanate ester	90
Nano-$CaCO_3$ treated by stearic acid	100

2.3 nano-$CaCO_3$ 分散方法对材料性能的影响

表 2 为不同 nano-$CaCO_3$ 分散方法对所制材料性能的影响。由表 2 可知：与纯 PVC 相比，材料的拉伸强度下降，断裂伸长率增加，冲击强度大幅度提高；而 nano-$CaCO_3$ 分散于 L-MDI 所制PU-nano-$CaCO_3$/PVC 材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度均远高于 nano-$CaCO_3$ 分散于聚醚二元醇(PPO)中的。这是由于随 nano-$CaCO_3$ 和 PU 的加入，nano-$CaCO_3$ 和 PU 在 PVC 基体中形成分散相，当材料受到拉伸时产生应力集中，容易诱发基体产生银纹和剪切屈服，使材料的拉伸强度低于纯 PVC 的。nano-$CaCO_3$ 分散于 L-MDI 中和分散于 PPO 中相比，前者所制材料性能远高于后者，这主要是由于 nano-$CaCO_3$ 在L-MDI 中的分散比在聚醚中的分散要均匀。其原因是 nano-$CaCO_3$ 表面有很多的羟基，在超声辐照作用下，与异氰酸根能发生化学反应产生“自偶联效应”，使 nano-$CaCO_3$ 在 L-MDI 中能均匀分散；而 nano-$CaCO_3$ 与聚醚之间只有氢键作用，效果要弱得多，分散性较差。nano-$CaCO_3$ 在 L-MDI 中的初次分散效果优于在 PPO 中的分散，势必更有利于在与 PVC 共混时 nano-$CaCO_3$ 的二次分散，从而能更好地减少无机粒子之间的团聚，降低分散相粒子的尺寸，减小应力集中，使 nano-$CaCO_3$ 分散于 L-MDI 中所制材料的拉伸强度高于分散于 PPO 中的。分散相粒子越小，数量就越多，粒子之间的距离就越近，不同粒子产生的银纹之间的干扰就越大，这样易诱发基体产生剪切屈服和塑性流动。所以，nano-$CaCO_3$ 分散于 L-MDI 中所制材料的断裂伸长率高于分散于 PPO 中的。同理随着 nano-$CaCO_3$ 分散程度的增加，分散相粒子越小、数量越多，材料在受到冲击时，引发的银纹就越多，能吸收更多的冲击能量，并更易诱导基体发生屈服形变，使材料的断裂机制由银纹方式向剪切方式转变，吸收更多冲击能量。因此，nano-$CaCO_3$ 分散于 L-MDI 中所制材料的冲击强度高于分散于 PPO 中的。

表 2 nano-$CaCO_3$ 不同分散方法对材料性能的影响

Table 2 Effect of nano-$CaCO_3$ different dispersing methods on mechanical properties

	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Impact strength/ ($kJ \cdot m^{-2}$)
PVC	51.8	32.5	4.9
Dispersed in L-MDI	51.5	76.8	58.3
Dispersed in PPO	42.3	59.2	38.5

2.4 PU 与 nano-$CaCO_3$ 不同配比对材料性能影响

由图 3 可知，PU-nano-$CaCO_3$/PVC 材料的冲击强度随着 PU/nano-$CaCO_3$ 质量比的增大而显著提高，当 PU/nano-$CaCO_3$ 的质量比达到 4∶1 以后，冲击强度的增加幅度明显减小。这主要是由于当 PU/nano-$CaCO_3$ 的质量比为 4∶1 左右时，其中 PU 的量足以对刚性 nano-$CaCO_3$ 粒子进行有效包覆，实现弹性体和刚性粒子的协同增韧，使冲击强度得到大幅度提高，此时材料已经完成了脆韧转变；此后再增大 PU/nano-$CaCO_3$ 的质量比，即增加 PU 用量，冲击强度增加的幅度逐渐降低。而材料的拉伸强度随 PU/nano-$CaCO_3$ 质量比的增大逐

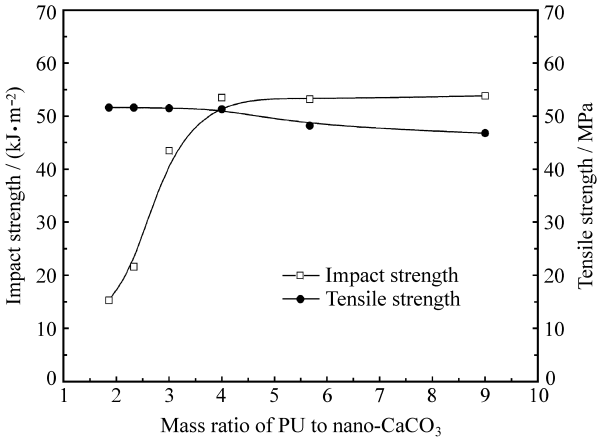

图 3　PU/nano-$CaCO_3$ 不同配比对材料力学性能的影响

Fig. 3　Effect of different PU/nano-$CaCO_3$ ratio on mechanical properties

渐减小，开始时减小速度比较缓慢，但当 PU/nano-$CaCO_3$ 的质量比达到 4∶1 以后，拉伸强度下降明显。综合考虑材料的冲击性能和拉伸性能，PU/nano-$CaCO_3$ 质量比 4∶1 为宜。

2.5　PU－nano-$CaCO_3$ 含量对材料性能的影响

由图 4(a)可知，就 PU 弹性体单独改性 PVC 而言，随 PU 用量的增加，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 的结果相一致。对 nano-$CaCO_3$ 单独改性 PVC 材料(图 4(b))，随 nano-$CaCO_3$ 用量的增加，在所考察的 nano-$CaCO_3$ 用量范围内拉伸强度逐渐升高，冲击强度随着 nano-$CaCO_3$ 用量增加也有所改善。这是由于 nano-$CaCO_3$ 粒子的细微化，使其比面积增大，因而与基体树脂接触面积增大，对聚合物产生一定的吸附作用，增加了 PVC 基体与 nano-$CaCO_3$ 粒子之间的界面结合。无机刚性粒子如同刚性链条一样对聚合物起着增强作用，同时由于刚性粒子的集中能有效地引发银纹、阻止银纹和诱导基体产生剪切屈服吸收更多的冲击能。而 PU－nano-$CaCO_3$ 共同改性 PVC 时(图 4(c))，随 PU－nano-$CaCO_3$ 用量的增加，拉伸强度也逐渐下降，但与单独 PU 改性 PVC 相比，下降幅度大为减小，这说明 nano-$CaCO_3$ 具有补强作用；而冲击强度随 PU－nano-$CaCO_3$ 用量的增加大幅度提高，其值大于分别使用 PU 和 nano-$CaCO_3$ 改性的总和，说明 PU 和 nano-$CaCO_3$ 粒子在 PVC 基体中起到了协同增韧的作用，使材料韧性得以大幅度提高。当 PU－nano-$CaCO_3$(4∶1)质量分数为 25%时，冲击强度达到 58.3 kJ/m^2，之后趋于平衡，而拉伸强度此时

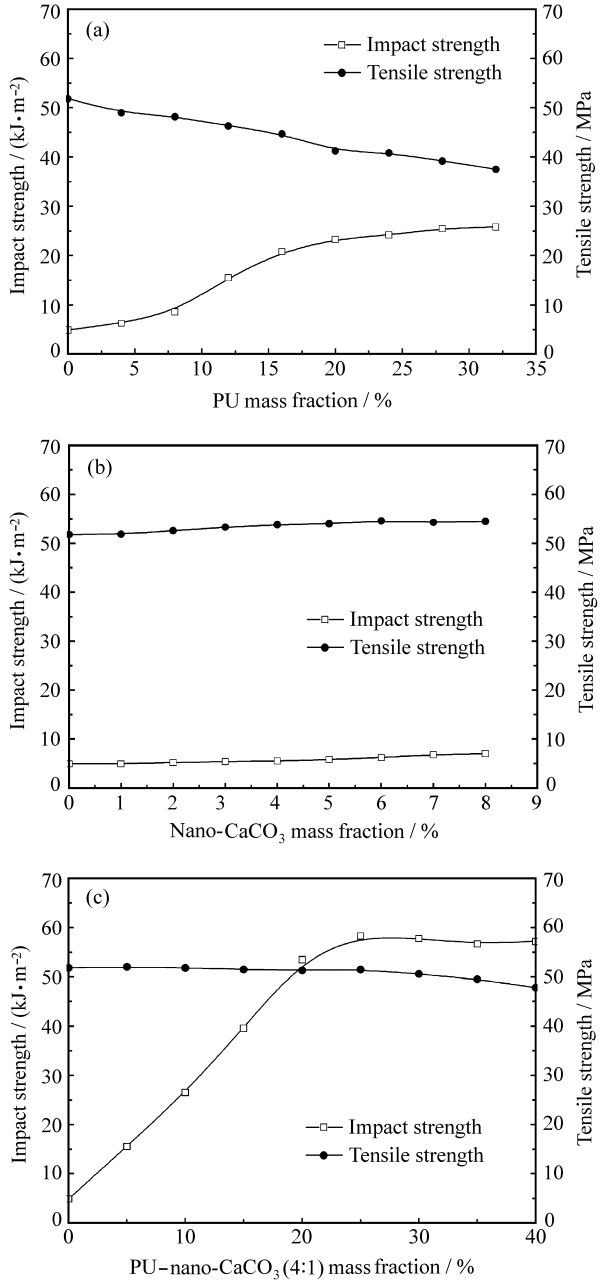

图 4　PU、nano-$CaCO_3$ 及 PU－nano-$CaCO_3$ 含量对材料力学性能的影响

Fig. 4　Effect of the content of PU, nano-$CaCO_3$ and PU－nano-$CaCO_3$ on mechanical properties

仍高达 51.5 MPa，基本没有损失。

3　结　论

(1) 反应挤出一步法成型 PU－nano-$CaCO_3$/PVC 工艺条件为：螺杆挤出速度 40～50 r/min，挤出机均化段温度 180～190℃。

(2) 利用超声辐照技术，将纳米 $CaCO_3$ 分散于 L－MDI 中所制的 PU－nano-$CaCO_3$ 增韧 PVC 材

料的性能优于纳米 $CaCO_3$ 分散于聚醚二元醇中的。

（3）PU 和 nano-$CaCO_3$ 能协同增韧 PVC，两者质量比为 4∶1 时，增韧效果最佳。当 PU/nano-$CaCO_3$/PVC 质量比为 20∶5∶75 时，材料综合性能最优，冲击强度达到 58.3 kJ/m^2，拉伸强度为 51.5 MPa。

参考文献：

[1] 赵永生，王克俭，朱复华，等. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC 复合材料[J]. 复合材料学报，2007，24(3)：63-71.
Zhao Yongsheng，Wang Kejian，Zhu Fuhua，et al. Properties of montmorillonite/silane - modified wood flour/PVC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(3)：63-71.

[2] Doujes D，Greenick G. Toughening behavior of rubber - modified thermoplastic polymers in poly(vinyl chloride)/methyl - methacrylate - butadione styrene graft copolymer blends [J]. Polymer，1994，35(3)：22-31.

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

[4] Demjen Z，Pukanszky B，Nagy J. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated $CaCO_3$ composites [J]. Composites Part A，1998，29(3)：323-329.

[5] 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.
Yang Qingquan，Song Yongzhi，Li Qifang. Progress in research of polymer/inorganic nano - composites [J]. China Synthetic Resin and Plastics，2004，21(3)：81-84.

[6] Zhuang Guangping，Zhu Weiping，Yu Jianyong，et al. Enhancement of polypropylene copolymer by nanometer $CaCO_3$[J]. China Synthetic Rubber Industry，2003，26(3)：175-176.

[7] Emphet P R，Horanont P. Influence of stearic acid treatment of filler particles on the structure and properties of ternary - phase polypropylene composites [J]. Applied Polymer Science，1999，74(14)：3445-3454.

[8] Hepburn H. Polyurethane elastomers [M]. London：Applied Science Publishers LTD，1982：192-198.

[9] 钟发春，傅依备，尚　雷，等. 聚氨酯弹性体的结构和性能[J]. 材料科学与工程，2003，21(2)：211-214.
Zhong Fachun，Fu Yibei，Shang Lei，et al. Structure and mechanical properties of polyurethane elastomers [J]. Materials Science and Engineering，2003，21(2)：211-214.

[10] David D J. Analytical chemistry of polyurethane [M]. New York：Wiley-interscience Publishers，1969：234-235.