

TPU/PVB 复合材料的制备及性能

刘运学¹, 姚鹏程¹, 赵志滨², 范兆荣¹, 谷亚新¹, 徐畅¹

1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168
2. 中国建筑第八工程局有限公司大连分公司, 大连 116021

摘要 通过熔融共混方法, 制备了热塑性聚氨酯弹性体/聚乙烯醇缩丁醛(TPU/PVB)复合材料。采用红外光谱、转矩流变仪、差示扫描量热、热失重、拉伸测试等分析方法对复合材料的结构、加工流变性能、热学性能和力学性能进行研究。分析结果表明, TPU可明显改善PVB的加工性能。当PVB:TPU=75:25时, 复合材料的平衡扭矩为7.2 N·m, 相对于纯PVB而言, 平衡扭矩的降幅达42.4%; 增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)可改善TPU/PVB复合材料的加工性能。当PVB:TPU=75:25, DBP加入量为20%时, 复合材料的平衡扭矩由7.2 N·m降至4.5 N·m。而此时复合材料的拉伸强度与初始相比降低了13 MPa, 断裂伸长率从24%增加到162%; 相对于纯PVB, 复合材料的熔融温度降低了10℃, 分解温度升高了18℃。

关键词 聚乙烯醇缩丁醛; 热塑性聚氨酯弹性体; 共混工艺; 热性能

中图分类号 TQ324.3

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.22.007

Preparation and properties of TPU/PVB composite materials

LIU Yunxue¹, YAO Pengcheng¹, ZHAO Zhibin², FAN Zhaorong¹, GU Yaxin¹, XU Chang¹

1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China
2. The Eighth Engineering Division of Dalian Branch China Construction Co., Ltd., Dalian 116021, China

Abstract Thermoplastic polyurethane elastomer/polyvinyl butyral (TPU/PVB) composite materials are prepared by melt-blending. The structure, the processing rheological properties, the thermal properties and the mechanical properties of the composite are studied via the FT-IR, the torque rheometer, the differential scanning calorimetry, the thermogravimetry and the tensile testing method. The results indicate that the TPU significantly improves the processing performance of the PVB. The balance torque of the composite is 7.2 N·m, when PVB:TPU is equal to 75:25 (weight), which is decreased by 42.4% comparing to the balance torque of the pure PVB. The processing performance of the TPU/PVB composites is improved by using dibutyl phthalate (DBP) as the plasticizer. The balance torque of the composite is decreased from 7.2 N·m to 4.5 N·m when the weight fraction of the DBP is 20% and PVB:TPU is equal to 75:25 (weight). The tensile strength of the composite is decreased by 13 MPa and its elongation is increased by 138%, compared to that without adding DBP. The melting temperature is decreased by 10℃ and the decomposition temperature is increased by 18℃, comparing to the values of the pure PVB.

Keywords polyvinyl butyral; thermoplastic polyurethane elastomer; blending process; thermal properties

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)是以聚乙烯醇(PVA)和丁醛在酸的作用下缩合而成的一种白色或微黄色粉末状固体。PVB支链较长, 玻璃化转变温度低, 具有抗撕裂能力强、安全性好、透明度高、耐紫外辐射等特点, 可用于制造涂料、安全玻璃及胶黏剂等^[1]。由于PVB的分子量较大, 熔融时黏度较高, 加工性能差, 因此不适用于挤出和注塑等成型工艺成型塑料

制品^[2,3]。热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一种集橡胶的高弹性与热塑性塑料的成型加工性于一体的特殊材料, 有聚酯型与聚醚型之分。TPU硬度范围宽、耐磨、耐油、透明、弹性好, 在日用品、体育用品、玩具、装饰材料等领域得到广泛应用。TPU可采用常见的热塑性塑料的加工方法进行加工, 如注塑、挤出、压延等。同时, TPU与某些高分子材料共同加工能

收稿日期: 2015-07-06; 修回日期: 2015-09-26

作者简介: 刘运学, 副教授, 研究方向为聚合物基复合材料, 电子邮箱: 13644004218@163.com

引用格式: 刘运学, 姚鹏程, 赵志滨, 等. TPU/PVB复合材料的制备及性能[J]. 科技导报, 2015, 33(22): 50-54.

够得到性能互补的聚合物合金^[4-7]。目前,关于PVB共混体系研究主要有PVB/纳米SiO₂^[8]、PVB/功能化石墨烯^[9]、PVB/PP^[10]和PVB/PVC^[11]等。关于TPU/PVB共混体系的研究尚未见报道。本文采用熔融共混方法,以TPU为改性剂,提高PVB的熔融加工性能,同时对TPU/PVB共混物的力学性能和热性能进行研究。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

TPU: 聚酯型, 硬度 50 A, 拜耳(中国)有限公司; PVB: 丁醛基 45.0%~49.0%, 国药化学试剂公司; DBP: 分析纯, 国药化学试剂公司。

1.2 主要仪器设备

电子万能试验机: TCS-2000型, 台湾高铁科技股份有限公司; 转矩流变仪: XSS-300型, 上海科创橡塑机械设备有限公司; 同步 TG-DSC 热分析仪: STA449F3型, 德国耐驰(NETZSCH)仪器制造有限公司; 熔融指数仪: GT-7100-MT型, 台湾高铁检验仪器公司; 平板硫化机: YT-LH22B型, 仪通检测设备科技有限公司; 傅里叶红外光谱仪: FTS-2000, 美国 Nicolet 公司。

1.3 复合材料的制备

按配比将称量好的TPU和PVB事先搅拌混合, 加入到转矩流变仪的混合室中, 根据需要加入不同质量分数的DBP。共混温度设定为140℃, 共混时间为360 s, 转速为60 r/min。共混完成后将共混物料从转矩流变仪中取出, 放到平板硫化机中进行压片制样。对未加增塑剂的共混试样进行压片时, 设定加热温度为150℃, 预热阶段和硫化阶段的时间各为5 min。对加入增塑剂的共混试样进行压片时, 加热温度为150℃, 预热阶段和硫化阶段的时间各为3 min。TPU/PVB复合材料的制备流程如图1所示。

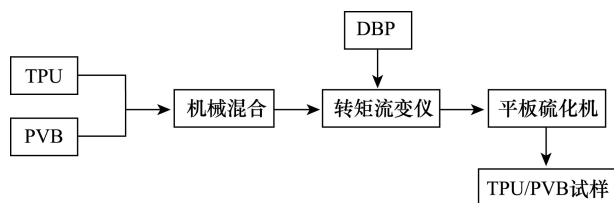


图1 TPU/PVB复合材料的制备流程

Fig. 1 Preparation process of TPU/PVB composites

1.4 性能测试与表征

熔体流动速率(MFR)测试: 参照GB/T3682—2000进行测试。差式扫描量热(DSC)分析和热重(TG)分析: 在N₂气氛下对样品从室温到600℃进行扫描测试, 升温速率为10℃/min。拉伸性能测试: 参照GB/T 1040—2006标准测定, 拉伸速度为50 mm/min, 每组取5个试样的平均值作为测量结果。红外光谱分析: 将PVB、TPU和TPU/PVB复合材料用适量丁酮溶解,

然后涂在溴化钾片上用傅里叶红外光谱仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的红外光谱分析

图2为PVB、TPU以及二者的共混物的红外谱图。在图2中PVB的红外谱图中可以看出, 3423 cm⁻¹处出现一个较强峰, 为—OH的伸缩振动峰, 在2958 cm⁻¹的位置出现了强的—CH₃的不对称伸缩振动峰, 其右侧2872 cm⁻¹的肩峰为—CH₃的对称伸缩振动峰, 在1654 cm⁻¹的位置上出现一个小峰为C=O的吸收峰, 1379 cm⁻¹的位置上为—OH的变形振动峰, 而1136和1055 cm⁻¹的位置上分别出现了C—O—C的不对称和对称伸缩振动峰。在TPU的红外谱图中, 首先在3334 cm⁻¹的位置上看到氨基甲酸酯中N—H的对称伸缩振动峰, 在2958 cm⁻¹的位置上出现了游离的甲基的振动峰, 1730 cm⁻¹的位置上出现了明显的氨基甲酸酯中的C=O的振动峰, 1415 cm⁻¹的位置上有甲基的对称变形振动峰, 1311 cm⁻¹的位置上为C—O的伸缩振动峰, 1082 cm⁻¹的位置上为C—O—C的伸缩振动峰^[12]。而在对比共混物的红外谱图时发现, PVB、TPU的上述特征峰均在共混物复合材料的红外谱图中的相应位置出现, 所有的特征峰基本无漂移, 且没有新的峰生成, 共混物的谱图几乎是PVB和TPU的谱图叠加而成, 由此可见, PVB与TPU在熔融共混过程中, 没有发生化学反应, 只是简单的物理混合过程。

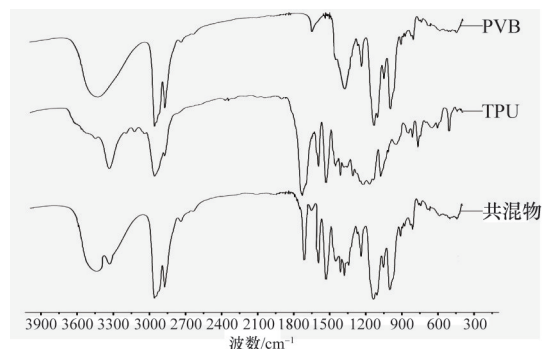


图2 PVB、TPU及其共混物的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of PVB, TPU and blend

2.2 共混比对加工流变性能的影响

在共混温度140℃、共混时间360 s下, 保持PVB与TPU总质量(25 g)不变, 改变共混配比得到流变曲线如图3所示。

由图3可知, 每一条流变曲线均有2个峰, 第一个峰为加料峰, 第二个峰为塑化峰。加料峰为共混物料被压实后, 转矩流变仪的转子所受到的扭矩的大小。塑化峰是指共混物料开始塑化时转矩流变仪的转子所受到的扭矩的大小。塑化刚开始时共混体系为液固混合物, 随着共混时间延长, 共混体系由液固混合物变为液态, 共混体系中的气体被排除, 黏度减小, 转子所受到的扭矩减小并达到一相对稳定值, 此

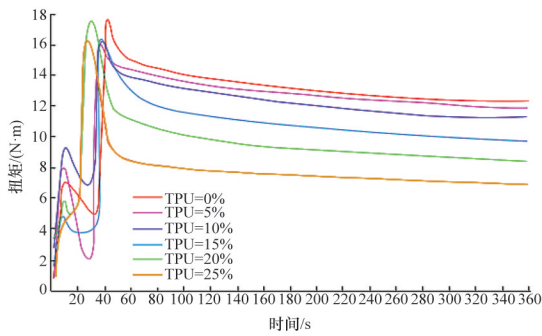


图3 不同TPU含量的复合材料的共混时间-扭矩曲线
Fig. 3 Time-torque curves of composites with different TPU contents

时的扭矩即为平衡扭矩。由于平衡扭矩代表了共混体系熔融状态时的黏度大小,因此,平衡扭矩越小越有利于加工,即加工性能好。表1给出了不同共混配比下共混体系的加工流变数据。

表1 不同共混配比下共混体系的加工流变数据
Table 1 Processing rheological data of blend with different blending ratios

| 共混配比(质量比) PVB:TPU | 加料峰扭矩/ (N·m) | 塑化峰扭矩/ (N·m) | 塑化时间/s | 平衡扭矩/ (N·m) |
|----------------------|-----------------|-----------------|--------|----------------|
| 100:0 | 8.2 | 17.6 | 35 | 12.5 |
| 95:5 | 8.3 | 16.2 | 30 | 11.7 |
| 90:10 | 9.2 | 16.3 | 30 | 11.5 |
| 85:15 | 5.0 | 17.0 | 35 | 9.9 |
| 80:20 | 6.0 | 17.8 | 20 | 8.6 |
| 75:25 | 6.0 | 17.2 | 18 | 7.2 |

注:塑化时间为加料峰与塑化峰所对应的时间间隔。

由表1可知,当共混配比改变时,共混体系的加料峰和塑化峰扭矩、塑化时间及平衡扭矩均发生不同程度的变化。但前三者的变化无规律可循,而平衡扭矩基本随着TPU含量的增加成线性下降趋势。当TPU含量为25%时,共混物的平衡扭矩降至7.2 N·m,降幅达42.4%。这是因为TPU的分子量小于PVB,熔融温度亦低于PVB,在同一共混温度下,TPU的熔融黏度低于PVB的熔融黏度。随着TPU含量的增加,共混体系的黏度逐渐降低,共混时所受阻力降低,平衡扭矩减小。可见,TPU对改变PVB的加工性能非常明显。

2.3 增塑剂对TPU/PVB共混物加工流变性能的影响

共混物的加工流变性能可以通过平衡扭矩和熔体流动速率来表征。增塑剂DBP对TPU/PVB共混物(TPU:PVB=25:75)的平衡扭矩和熔体流动速率的影响见图4和图5。

从图4中可以看出,增塑剂的加入使共混过程中的扭矩减小,当增塑剂的加入量为20%时,平衡扭矩达到最小,为4.5 N·m。而且加入增塑剂后平衡时的扭矩曲线平滑很多。这是因为增塑剂的主要作用是减弱树脂分子间的范德华力,

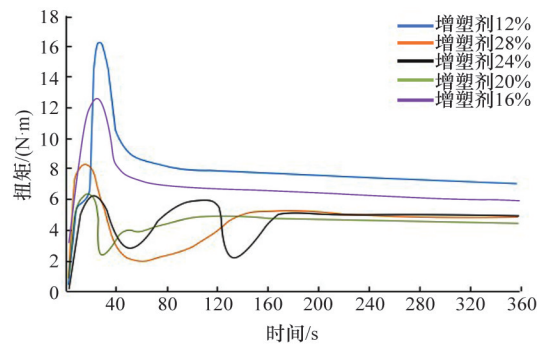


图4 不同DBP增塑剂配比下的共混时间-扭矩曲线
Fig. 4 Time-torque curves of composites with different ratios of DBP

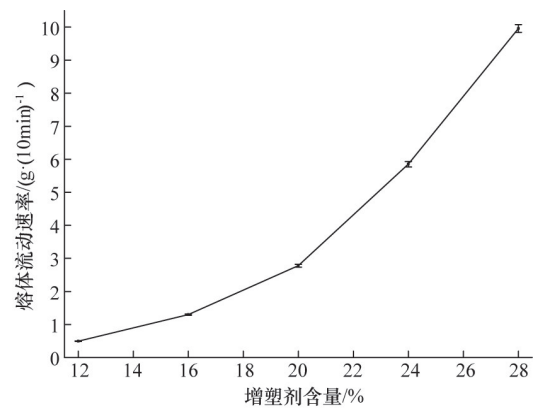


图5 熔体流动速率与DBP增塑剂含量的关系
Fig. 5 Relationship between the amounts of DBP and MFR

增强树脂的可塑性。添加增塑剂之后制得PVB/TPU样品硬度明显降低,具有较好的柔韧性,且色泽更加透明均匀。说明在增塑剂含量为20%的条件下,共混物加工性能达到最佳。

由图5可知,随着DBP含量的增大,共混物的熔体流动速率呈直线上升趋势,这主要是由DBP的增塑作用引起的。增塑剂在树脂中的作用,就像油在2个物体间能起到润滑作用一样,减弱了树脂分子间的相互作用,促进共混物大分子间的相互移动。增塑剂含量越大,其润滑性越强,共混物的熔体流动速率也就越大,即共混物加工时体系的黏度越小,对改善加工性能有利。由图4可知,增塑剂含量为20%时,共混物加工性能最好,此时共混体系的MFR值为2.779 g/10 min。

2.4 DBP用量对PVB/TPU复合材料力学性能的影响

固定PVB:TPU=75:25的共混配比不变,改变DBP的用量,研究DBP的含量与复合材料力学性能的关系,测试了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,结果如图6所示。

由图6可知,在实验范围内,随着DBP用量的增加,拉伸强度逐渐降低;而断裂伸长率逐渐增大,并且增加幅度很大。当DBP的加入量为20%时,复合材料的拉伸强度与初始相比降低了13 MPa,断裂伸长率增加到162%。综合考虑,

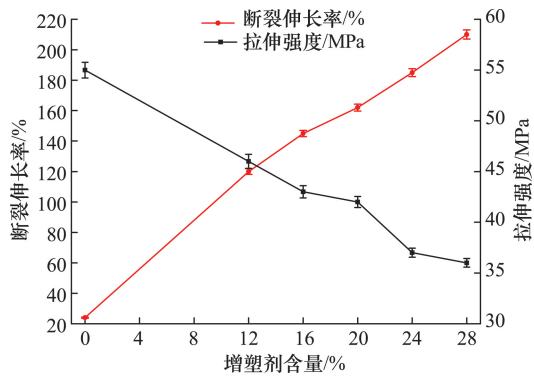


图6 DBP增塑剂用量对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响
Fig. 6 Effect of different DBP amounts on tensile strength and elongation of composites

DBP的适宜加入量为16%~20%。

DBP增塑剂的内润滑作用减小了PVB/TPU共混物大分子之间以及大分子内部的作用力,延长了分子链的松弛过程,从而更有利于大分子的取向,增加了分子链的柔韧性,从而使得PVB/TPU共混物的断裂伸长率随着DBP加入量的增大而增大。与此同时,增塑剂也会使PVB/TPU共混物大分子中的连接点溶剂化后分开,减少了大分子间的相互作用力,从而使PVB/TPU复合材料的拉伸强度降低。

2.5 复合材料的热性能分析

为了研究复合材料的热性能,对复合材料进行了DSC和TG测试。图7为PVB/TPU复合材料的DSC图谱。

由图7可以看出,TPU的加入促使PVB的熔融峰向低温方向偏移,并且随着TPU加入量的增大,熔融峰向低温方向偏移的程度越大。当TPU的加入量为25%时,复合材料的熔融温度相对纯PVB降低了10℃。熔融温度的降低,更有利于复合材料的加工及应用。

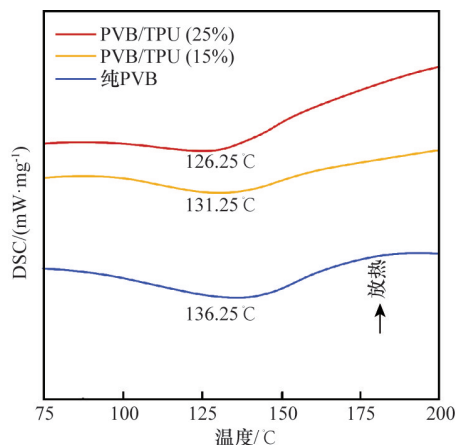


图7 PVB和PVB/TPU复合材料的DSC图谱
Fig. 7 DSC curves of PVB and PVB/TPU composites

PVB和TPU/PVB复合材料的TG和DTG图谱如图8、图9所示。由图8和图9可以看出,纯PVB的分解温度为371.5℃,

TPU/PVB复合材料的分解温度要高于纯PVB的,并且随着TPU含量的增加,复合材料的分解温度逐渐升高。当PVB与TPU共混配比为75:25时,复合材料的分解温度为389.5℃,相对于纯PVB升高了18℃。这可能是因为,当PVB/TPU复合材料受热熔融时,TPU分子链上的基团与PVB分子链由于物理交联和分子链偶极力的原因使得PVB与TPU大分子链结合地非常紧密(其结合紧密程度与TPU含量有关),从而导致复合材料在受热时分子链完全断裂成小分子的可能性减小了,体现为PVB/TPU复合材料的分解温度升高。

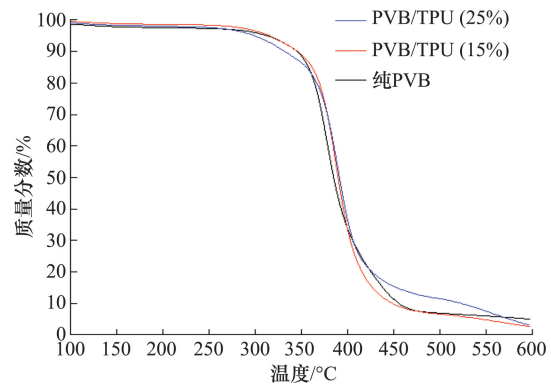


图8 纯PVB和PVB/TPU复合材料的TG图谱
Fig. 8 TG curves of PVB and PVB/TPU composites

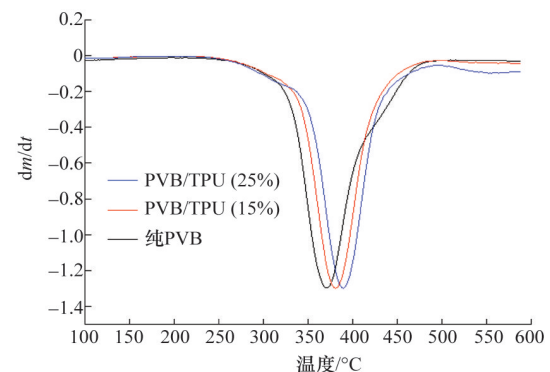


图9 纯PVB和PVB/TPU复合材料的DTG曲线
Fig. 9 DTG curves of PVB and PVB/TPU composites

3 结论

1) 红外谱图分析显示,共混物谱图中均有PVB和TPU的特征峰,且无新的峰产生,二者的熔融共混仅仅是简单的机械共混过程。

2) 随着TPU含量的增加,共混体系的黏度逐渐降低,平衡扭矩减小,当TPU含量为总量的25%时,PVB/TPU共混体系的平衡扭矩降低42.4%,为7.2 N·m。

3) 增塑剂的加入使共混过程中的扭矩减小,在TPU含量为25%的PVB/TPU共混体系中,当DBP的加入量为20%时,平衡扭矩达到最小,为4.5 N·m,共混体系的MFR值为2.779 g/10 min,此时共混物加工性能达到最佳。

4) 随着 DBP 量的逐渐增大, PVB/TPU 复合材料的拉伸强度逐渐减小, 断裂伸长率逐渐增大。当 DBP 的加入量为 20% 时, 复合材料的拉伸强度与初始相比降低了 13 MPa, 断裂伸长率从 24% 增加到 162%。

5) DSC 和 TG 图谱显示, 相对于纯 PVB, PVB/TPU 复合材料的熔融温度降低了 10℃, 分解温度升高了 18℃。

参考文献 (References)

- [1] Tao Z X, Zhang Q L, Chen J, et al. Experimental study on mechanical behavior of laminated glass's PVB film[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 168: 1756-1761.
- [2] 李国东, 张毅. 聚乙烯醇缩丁醛树脂的研究与应用[J]. *中国胶粘剂*, 2006, 15(6): 27-32.
Li Guodong, Zhang Yi. Study and application of polyvinyl butyral resin [J]. *China Adhesives*, 2006, 15(6): 27-32.
- [3] Etienne S, Becker C, Ruch D, et al. Synergetic effect of poly (vinyl butyral) and calcium carbonate on thermal stability of poly (vinyl chloride) nanocomposites investigated by TG-FTIR-MS[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 100(2): 667-677.
- [4] Chen Y, Xu W J, Zeng G S, et al. Preparation and properties research of PA6/PLA blends toughening modified by TPU[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 200: 278-281.
- [5] Kannan M, Bhagawan S S, Joseph K, et al. Mechanical properties and morphology of nanoclay-filled different TPU/PP blends[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, 48(8): 871-876.
- [6] Chiu H T, Chuang C Y. The mechanical and rheological behavior of the PA/TPU blend with POE-g-MA modifier[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(3): 1278-1282.
- [7] Huan X, Kan-she L I, Sheng-chun D. Preparation and performances of PVC/TPU blends[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010, 12: 42.
- [8] 曹艳霞, 崔蒙蒙, 李迪, 等. 回收聚乙烯醇缩丁醛/二氧化硅复合材料的制备与性能研究[J]. *高分子通报*, 2015(1): 44-49.
Cao Yanxia, Cui Mengmeng, Li Di, et al. Research on the preparation and properties of recycled PVB/SiO₂ composites by melt blending[J]. *Polymer Bulletin*, 2015(1): 44-49.
- [9] 雷定锋, 马文石, 肖舒文. 功能化石墨烯/聚乙烯醇缩丁醛纳米复合膜的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 148-151.
Lei Dingfeng, Ma Wenshi, Xiao Shuwen. Preparation and characterization of functionalized graphene/polyvinyl butyral nanocomposite membrane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(4): 148-151.
- [10] 李英, 彭中川, 李倩, 等. 聚丙烯/聚乙烯醇缩丁醛共混相容性研究 [J]. *高分子通报*, 2015(1): 38-43.
Li Ying, Peng Zhongchuan, Li Qian, et al. Modification of polypropylene by blending with polyvinyl butyral[J]. *Polymer Bulletin*, 2015(1): 38-43.
- [11] Parlak M, Etiz U. Thermal management of an electrical device using PCM embedded in a pin fin heat sink[C]//*Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)*, 2010 12th IEEE Intersociety Conference on. IEEE, 2010: 1-7.
- [12] 蔡力锋, 仝丹丹, 林志勇. 热塑性聚氨酯/尼龙 612 共混体系的相互作用及结晶行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011(3): 79-82.
Cai Lifeng, Tong Dandan, Lin Zhiyong. The interaction and crystallization of TPU/PA612 compounds[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011(3): 79-82.

(编辑 田恬)