

铅盐热稳定剂对 PVC/TPU 共混物脱氯化氢热降解性的影响

叶成兵,张军,钱贵琴

(南京工业大学材料科学与工程学院,江苏南京 210009)

摘要:采用刚果红法并以 PVC 为对比样研究铅盐热稳定剂对 PVC/热塑性聚氨酯(TPU)共混物脱氯化氢热降解性的影响。结果表明,二盐基亚磷酸铅抑制 PVC/TPU 共混物脱出氯化氢的效果较好,其次为三盐基硫酸铅,硬脂酸铅的效果较差;铅盐热稳定剂用量大于 3.5 份后,并用比为 3:1 的二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系抑制 PVC/TPU 共混物脱出氯化氢的效果较好。

关键词:PVC;热塑性聚氨酯;铅盐热稳定剂;脱氯化氢;热降解性;刚果红法

中图分类号:TQ325.3;TQ323.8;TQ330.38+7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-896X(2005)01-0014-04

PVC 与热塑性聚氨酯(TPU)共混可提高 PVC 的热稳定性^[1],制得性能较好的高分子共混材料^[2~9]。而加入热稳定剂又是进一步提高 PVC/TPU 共混物热稳定性的有效方法。本工作采用刚果红法并以 PVC 为对比样研究铅盐热稳定剂对 PVC/TPU 共混物脱氯化氢热降解性的影响。

1 实验

1.1 原材料

TPU,牌号 T790VM,中国台湾三晃股份有限公司益晃树脂股份有限公司产品;PVC,牌号 TK-1000,日本信越化学工业公司产品;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),金陵石化公司化工一厂产品;三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅、硬脂酸铅和硬脂酸钡,工业级,南京金陵化工厂产品;刚果红试纸,上海三爱思试剂有限公司产品。

1.2 配方

PVC/TPU 70/30(或 PVC 100),DOP 50,硬脂酸钡 1,铅盐热稳定剂 变品种、变量。

1.3 主要仪器与设备

SK-160B 型双辊筒塑炼机,上海橡胶机械厂产品;液体石蜡油浴(可控升温速度),自制。

作者简介:叶成兵(1972-),男,安徽无为县人,现在鼎丰聚氨酯有限公司工作,硕士,从事高分子材料的加工和改性研究。

1.4 试样制备

(1)将 PVC 和各种助剂混合均匀放入烘箱,在 100℃ 下预塑化 15~20 min。预塑化过程中每隔 5 min 左右将物料拿出烘箱搅拌一次。

(2)TPU 真空干燥(60~80℃)5~8 h,使其含水率低于 0.03%。

(3)将塑炼机辊筒清洗干净,升温至 160℃,将辊距调至最小,加入 PVC 预塑化物,物料包辊并混炼均匀或物料包辊并呈透明状后加入 TPU 混炼均匀,打三角包、下片。

(4)将物料剪成粒状(粒径 1~2 mm),分成每份约 2.3 g,装入预先洗净并烘干的试管中(为避免物料压得过紧,装料时振动要轻,试管中物料的高度约为 30 mm)。将刚果红试纸放入试管,使刚果红试纸下端距试样表面约 40 mm,并用橡胶塞塞住试管。

1.5 测试

(1)试纸变色温度

当油浴温度升至 60℃ 时,将装有物料的试管浸入油浴中,使试管中物料的表面与油面齐平,连续升温(升温速度控制为 2℃·min⁻¹),刚果红试纸下端初呈蓝色时(PVC 开始脱氯化氢)的温度为试纸初始变色温度,刚果红试纸完全呈蓝色时的温度为试纸完全变色温度。试纸变色温度可以表征物料的热降解性。

(2) 试纸变色时间

将油浴温度控制为 (200 ± 2) ,将装有物料的试管浸入油浴中,使试管中物料的表面与油面齐平,刚果红试纸下端初呈蓝色的时间为试纸初始变色时间,刚果红试纸完全呈蓝色的时间为试纸完全变色时间。试纸变色时间可以表征物料在高温下的脱氯化氢速度。

2 结果与讨论

2.1 铅盐热稳定剂对试纸变色温度的影响

不同种类的铅盐热稳定剂对试纸变色温度的影响见表 1。从表 1 可以看出,随着铅盐热稳定剂用量增大,PVC 的试纸初始变色温度和完全变色温度呈升高趋势,PVC/TPU 共混物的试纸初始变色温度和完全变色温度却变化不大;PVC/TPU 共混物的试纸初始变色温度总体高于而试纸完全

变色温度总体低于 PVC,这是 TPU 对 PVC/TPU 共混物脱氯化氢反应既有抑制作用又有促进作用的结果;铅盐热稳定剂用量相同时,采用二盐基亚磷酸铅的 PVC/TPU 共混物的试纸初始变色温度和完全变色温度较高,采用三盐基硫酸铅的 PVC/TPU 共混物次之,采用硬脂酸铅的 PVC/TPU 共混物较低。

二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用对试纸变色温度的影响见表 2。从表 2 可以看出,二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用比为 3:1 时,PVC/TPU 共混物的试纸初始变色温度和完全变色温度均较高,且总体高于采用相同用量的二盐基亚磷酸铅 PVC/TPU 共混物;二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用比为 2:1 时,PVC/TPU 共混物的试纸初始变色温度和完全变色温度均较低。

表 1 不同种类的铅盐热稳定剂对试纸变色温度的影响

热稳定剂	PVC/TPU 共混物热稳定剂用量/份					PVC 热稳定剂用量/份				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
二盐基亚磷酸铅										
试纸初始变色温度	215	223	223	226	226	208	212	216	220	221
试纸完全变色温度	222	226	226	228	228	220	222	228	233	236
三盐基硫酸铅										
试纸初始变色温度	212	213	216	218	220	210	204	205	219	221
试纸完全变色温度	213	216	220	222	222	222	222	233	236	225
硬脂酸铅										
试纸初始变色温度	210	216	212	212	214	202	204	207	213	216
试纸完全变色温度	216	218	216	216	216	214	216	220	224	228

表 2 二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用对试纸变色温度的影响

试纸变色温度	热稳定剂用量/份				
	1	2	3	4	5
试纸初始变色温度					
并用比 1:3	218	220	226	225	228
并用比 1:2	212	220	220	226	226
并用比 1:1	211	220	221	222	225
并用比 2:1	212	215	220	221	222
并用比 3:1	217	222	229	229	230
试纸完全变色温度					
并用比 1:3	222	224	229	229	230
并用比 1:2	220	224	226	227	228
并用比 1:1	220	225	227	228	228
并用比 2:1	215	218	222	224	226
并用比 3:1	222	225	230	230	232

2.2 铅盐热稳定剂对试纸变色时间的影响

2.2.1 二盐基亚磷酸铅

二盐基亚磷酸铅对试纸变色时间的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着二盐基亚磷酸铅用量的增大,PVC/TPU 共混物和 PVC 的试纸初始变色时间和完全变色时间均呈延长趋势;与 PVC 相比,PVC/TPU 共混物的试纸初始变色时间较长;二盐基亚磷酸铅用量超过 2.3 份后,PVC/TPU 共混物的试纸完全变色时间明显短于 PVC,原因可能是 TPU 的氨基与氯化氢反应,促进了 PVC 的分解,其反应机理^[10]为:



2.2.2 三盐基硫酸铅

三盐基硫酸铅对试纸变色时间的影响如图 2

所示。从图2可以看出,随着三盐基硫酸铅用量增大,PVC/TPU共混物和PVC的试纸初始变色时间和完全变色时间延长;与PVC相比,PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间较长;当三盐基硫酸铅用量为1~2份时,PVC/TPU共混物的试纸完全变色时间与PVC接近,三盐基硫酸铅用量大于3份后,PVC/TPU共混物的试纸完全变色时间明显短于PVC。

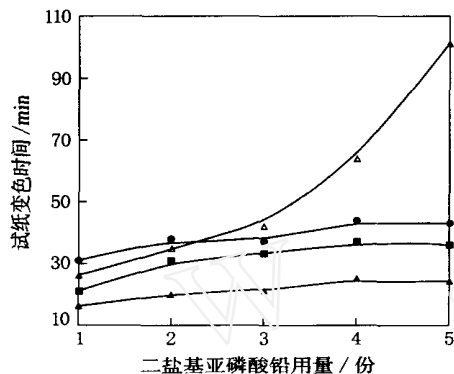


图1 二盐基亚磷酸铅对试纸变色时间的影响

—●— PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间; —■— PVC/TPU共混物的试纸完全变色时间; —▲— PVC的试纸初始变色时间; —△— PVC的试纸完全变色时间。

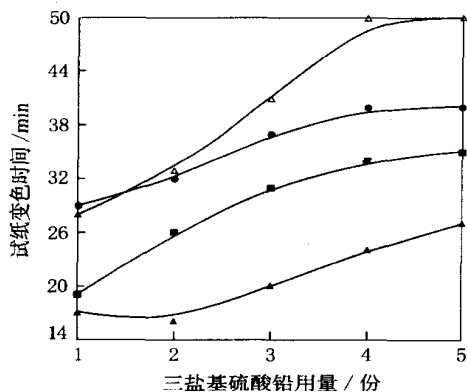


图2 三盐基硫酸铅对试纸变色时间的影响

注同图1。

2.2.3 硬脂酸铅

硬脂酸铅对试纸变色时间的影响如图3所示。从图3可以看出,除加2份硬脂酸铅的PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间和完全变色时间稍长外,加其余用量的硬脂酸铅的PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间和完全变色时间较短且相差不大;与PVC相比,PVC/TPU共混物的试纸初

始变色时间总体较长,硬脂酸铅用量小于3份时PVC/TPU共混物的试纸完全变色时间较长,其后则相反。

比较图1~3得出,加二盐基亚磷酸铅的PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间和完全变色时间较长,加三盐基硫酸铅的PVC/TPU共混物次之,加硬脂酸铅的PVC/TPU共混物较短。

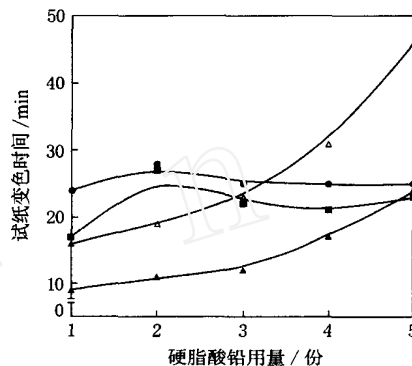


图3 硬脂酸铅对试纸变色时间的影响

注同图1。

2.2.4 二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系

二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系对试纸变色时间的影响如图4和5所示。从图4可以看出,随着铅盐热稳定剂用量的增大,PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间延长;铅盐热稳定剂用量为1份时,并用比为1:1的二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系的PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间较长;铅盐热稳定剂用量为2.5~3.5份时,并用比为1:3和2:1的二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系的PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间较长;铅盐热稳定剂用量大于3.5份,并用比为1:3,1:2,2:1和3:1的二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系的PVC/TPU共混物的试纸初始变色时间均较长。

从图5可以看出,随着铅盐热稳定剂用量的增大,PVC/TPU共混物的试纸完全变色时间延长;铅盐热稳定剂用量为1~2份时,并用比为1:2的二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系的PVC/TPU共混物的试纸完全变色时间较长;铅盐热稳定剂用量大于3.5份后,并用比为1:3,1:2,2:1和3:1的二盐基亚磷酸铅/三

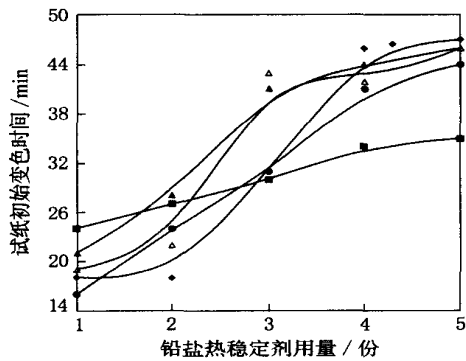


图 4 二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系对试纸初始变色时间的影响

二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用比: —○— 3; —△— 2; —□— 1; —◇— 1。

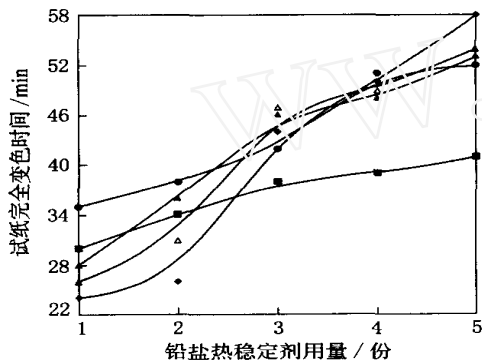


图 5 二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系对试纸完全变色时间的影响

注同图 4。

盐基硫酸铅并用体系的 PVC/TPU 共混物的试纸完全变色时间均较长。

图 4 和 5 与图 1~3 比较得出,二盐基亚磷酸铅与三盐基硫酸铅并用具有协同效应,尤其是铅盐热稳定剂用量大于 3.5 份后,明显延长了 PVC/TPU 共混物的试纸初始变色时间和完全变色时间。

3 结论

(1) 二盐基亚磷酸铅抑制 PVC/TPU 共混物脱出氯化氢的效果最好,其次为三盐基硫酸铅,硬脂酸铅效果较差。

(2) 铅盐热稳定剂用量大于 3.5 份后,并用比为 3:1 的二盐基亚磷酸铅/三盐基硫酸铅并用体系抑制 PVC/TPU 共混物脱出氯化氢的效果较好。

参考文献:

- [1] Modesti M, Simioni F, Tiberio M I. Processing of ternary polymer blends based on poly (vinyl chloride), thermoplastic polyurethane and polyethylene-co-acrylate-co-CO. Part : dynamic mechanical and morphological properties[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 1999, 31 (4) : 353-366.
- [2] Shin Bong Sub, Lee Jac Yeon, Kim Kong Keum, et al. Thermoplastic PVC foam composition [P]. USA: USP 5 776 993, 1998-07-07.
- [3] Hsu Chin Cheng. Gel composition that displays changes in temperature through color change and the manufacturing method thereof [P]. USA: USP 20 030 066 193, 2003-04-10.
- [4] 陈义芳, 顾文华. 透气吸湿的 PU/PVC 建筑涂料 [J]. 黎明化工, 1995 (1) : 14-17.
- [5] Masao E, Kazukai S, Inoue Y. Physical properties polyurethane blend dope-coated fabrics [J]. Textile Research Journal, 1997, 67 (8) : 601-608.
- [6] Enomoto Masao, Suehiro Kaazuaki, Tsunehiro, et al. Effect of composition and structure of coating polymers on moisture transporting properties in waterproof/moisture-permeable fabrics prepared by wet-coagulation process [J]. Seni Kikai Gakkai Shi/Journal of the Textile Machinery Society of Japan, 1996, 49 (2) : 69-75.
- [7] Osawa Zenjiro, Sunakami Takeshi, Fukuda Yasushi. Photodegradation of blends of poly (vinyl chloride) and polyurethane [J]. Polymer Degradation and Stability, 1994, 43 (1) : 61-66.
- [8] 黄成棣, 郑会乐, 陈 炯, 等. 热塑性聚氨酯 (TPU) 和聚氯乙烯 (PVC) 共混材料的研制 [J]. 塑料工业, 1991 (1) : 39-41.
- [9] Nakame K, Yamaguchi K, Aswoka S, et al. Life expectancy of polyurethane binder as magnetic recording media [J]. Int. J. Adhesion and Adhesive, 1996, 16 (4) : 277-283.
- [10] Modesti M, Simioni F, Tiberio M I, et al. Processing of ternary polymer blends based on poly (vinyl chloride), thermoplastic polyester polyurethane and polyethylene-co-acrylate-co-CO. Part : physical and mechanical properties [J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2000, 32 (1) : 15-32.

收稿日期: 2004-07-01

启事 第 10, 11 和 13 届全国轮胎技术研讨会论文集以及第 1 届和第 2 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文集尚有部分剩余, 每本售价 100 元。如有需要者, 请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话: (010) 68156717。