

聚氨酯(PU)/聚乙烯醇(PVA)共混体系的有关性能及其模型研究*

朱美芳 陈大俊 周涵新 孙 桐

(中国纺织大学化纤系, 上海, 邮政编码: 200051)

提 要

本文研究了聚氨酯(PU)-聚乙烯醇(PVA)共混体系的动态力学性质、相逆转现象和透气性能。发现当PVA重量含量为30—50%时,共混体系发生了连续相与分散相的逆转。进一步,通过力学模型描述了该共混体系的模量-组成关系、动态力学温度谱以及透气系数与PVA含量的关系曲线。所有实验数据都落在理论预测的范围内,并分别与改进的Kerner模型和组合Kerner模型相符合。

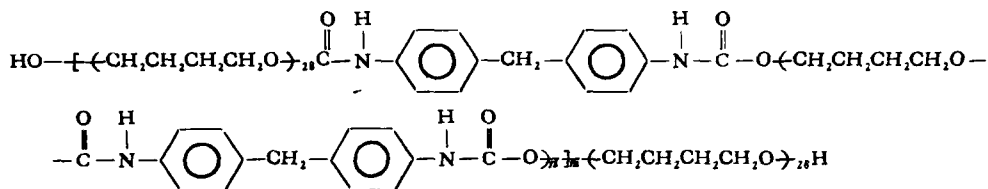
关键词 聚氨酯、聚乙烯醇、共混、力学模型、相逆转、动态力学性质、透气性

将聚氨酯(PU)与聚乙烯醇(PVA)在DMF-DMSO共溶剂中混合,通过向共混体系中加入聚氨酯预聚体(PPU)可以获得较稳定的橡塑共混体系^[1]。关于这种共混体系的两相结构以及两个相区之间的相互作用和一些有关的实用性质的研究,文献[1]中作了详细报道。在[1]中我们通过DSC研究、吸湿性研究,证实了PU与PVA相区之间存在一定程度的相互作用。显然,这种相互作用也一定会在共混物的力学性质、透气性能上反映出来。在本文中,我们着重研究了该共混体系的动态力学性质和透气性能、共混体系的相逆转现象,并通过力学模型描述了该共混体系的模量-组成关系、动态力学温度谱以及透气系数与PVA含量的关系曲线。

实 验 部 分

1. 原料及聚合物的合成

- (1) 聚乙烯醇(PVA), $\overline{DP} = 500$, 金山试剂厂生产;
- (2) PU-BD, 由本实验室制备,其大分子化学结构式如下:



* 1990年11月30日收到

M_n —25,000—27,000, 聚合采用预聚, 伸链两步法, 伸链剂为1,4-丁二醇(BD)。反应结束后, 聚合体配成28%的DMF溶液保存。

(3) PPU是PU-BD的预聚体, 预聚过程同PU-BD, 只是预聚后不伸链, 而是用DMF稀释至22%的DMF溶液保存。

2. 样品制备及实验方法

(1) 共混溶液的制备 将PVA配成26%的DMSO溶液, 然后按所需重量比例与PU-BD和PPU溶液在机械搅拌下共混, 按DMF/DMSO的溶剂配比添加溶剂, 使配成22%的混合溶液。共混温度70—80℃, 时间20—30min。

(2) 测试样品制备 将上述共混溶液倒至玻璃片上成膜, 然后放入60℃烘箱中, 蒸发去除溶剂, 得到厚度约为0.05—0.2mm的薄膜, 保存在干燥器内备用。

(3) 动态力学分析 测试仪器为DDV-II动态粘弹谱仪。测试样品为薄膜。测试前先将样品在60℃下处理4h, 以消除热历史的影响。测试温度范围: -130℃—150℃, 升温速率: 3℃/min, 频率: 110Hz。

(4) 相差显微照相 将共混溶液在烘箱中烘热至70—80℃, 倒在载玻片上用盖玻片轻压、轻拉后很快放在煤气灯上方的石棉网上烘干得透明或半透明的薄膜, 在相差显微镜上观察拍照, 曝光时间4—16min。

(5) 透气性能的测定 采用重量法测量薄膜透气性。在透气杯中装入经脱水处理的氯化钙3—4克, 杯口铺上薄膜, 用垫圈和杯帽夹紧, 放入相对湿度为65%的干燥器内, 干燥器置于恒温环境中, 定时取出在分析天平上称重。为了方便计算与比较, 我们取:

$$D = (\Delta W / S \cdot t) \cdot L \quad (\text{g/m} \cdot \text{h})$$

式中, ΔW 为透气杯增重(g), S 为薄膜面积(m^2), t 为时间(h), L 为薄膜厚度(m)。

结果与讨论

1. 共混体系的形态结构及模量-组成关系

对于一个橡塑体系而言, 其形态结构具有明显的组成依赖性。图1给出了共混样品的一组相差显微镜照片, 可以看到共混物存在两相结构。从组分变化的趋势可以判断, 照片中暗区为PVA, 亮区为PU。当PVA含量小于30%时, 亮区即PU构成连续相, PVA含量大于50%时, PU为分散相。而PVA含量在30—50%时, 相畴明显增大, 说明共混体系在这个组成范围内发生了相逆转。

进一步, 我们从图2给出的共混物贮能模量 E 与PVA含量的关系曲线。可以看到, 当PVA含量小于30%时, 共混物表现出橡胶的低模量。这说明当PVA含量小于30%时, PU构成连续相。当PVA含量大于50%时, 共混物表现出塑料的高模量。这表明此时PVA构成连续相。而在PVA含量为30—50%之间, E 发生了跃变, 从原来由PU构成连续相的橡胶态模量迅速转变为PVA为连续相的玻璃态模量。这反映了在这个组成范围内, 共混体系发生了连续相与分散相的逆转, 这与相差显微镜观察到的结果是一致的。

2. 共混体系动态力学性能、透气性能及其相应模型研究

(1) 模量-组成关系的理论计算以及与实验结果的比较

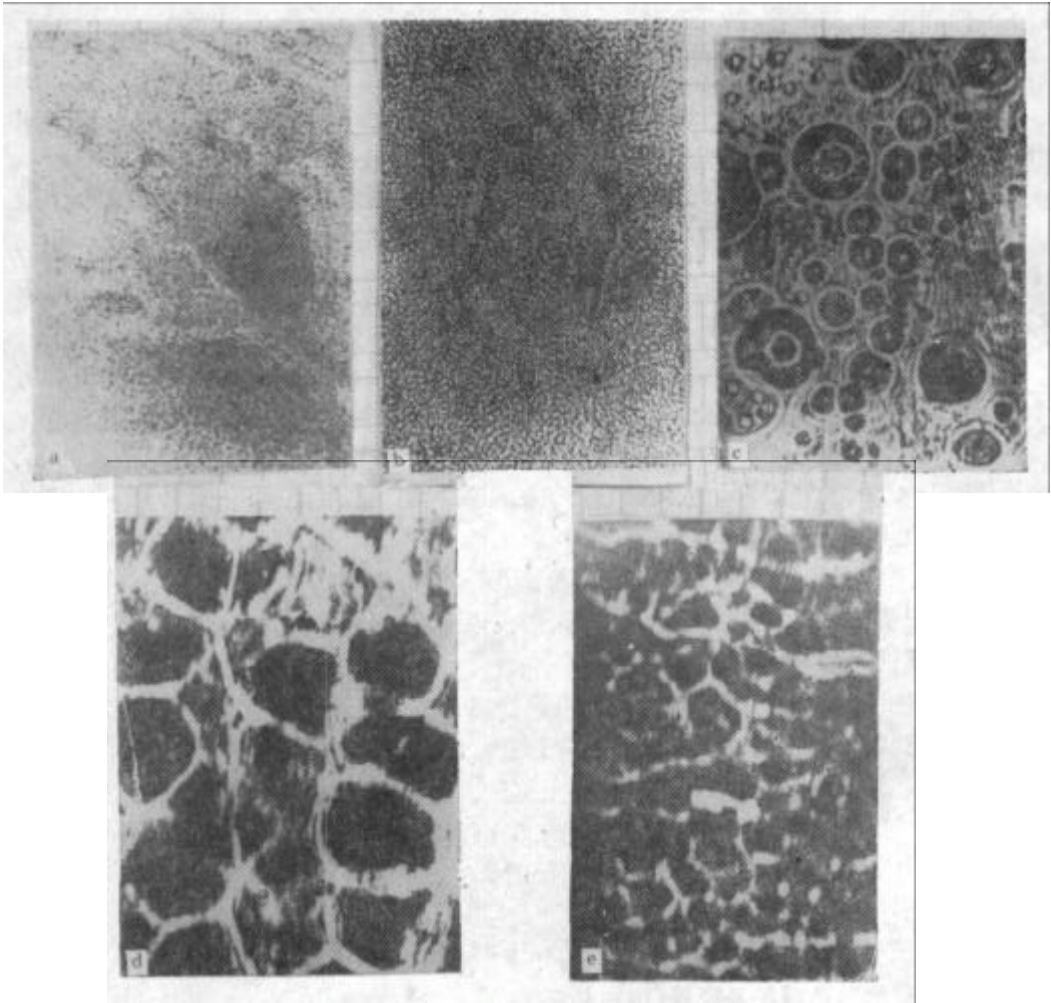


图 1 相差显微镜照片

a, 10%PVA; b, 20%PVA; c, 30%PVA; d, 50%PVA; e, 70%PVA

前人的研究^[2,3]已经表明, 对于一个相逆转体系, 一些经典的力学模型已无法准确地描述其模量-组成关系。而陈大俊^[4]在 Kerner 模型的基础上, 从连续相变理论的角度, 通过引入一个与相连续性相关的分配函数建立的力学模型(简称改性的 Kerner 模型)却能精确地描述相逆转体系模量-组成关系, 其主要关系式为:

$$\ln E_c = \frac{1}{2} \{ [1 - \tanh(a(\phi_2 - \phi_{2c}))] \ln E_l(\phi_2) + [1 + \tanh(a(\phi_2 - \phi_{2c}))] \ln E_u(\phi_2) \} \quad (1)$$

式中, E_c 为共混物的计算模量, ϕ_2 为组分 PVA 的重量分数。 a 和 ϕ_{2c} 为两个未知数, 可通过设定目标函数, 应用二维优化过程, 从实验数据将之确定。 $E_l(\phi_2)$ 和 $E_u(\phi_2)$ 是由 Kerner 模型求出的模量的下限曲线和上限曲线, 表达式为:

$$E_l(\phi_2) = E_1[(1 - \phi_2)E_1 + (\alpha_1 + \phi_2)E_2] / [(1 + \alpha_1\phi_2)E_1 + \alpha_1(1 - \phi_2)E_2] \quad (2)$$

$$E_u(\phi_2) = E_2[(1 + \alpha_2 - \phi_2)E_1 + \phi_2E_2] / [\alpha_2\phi_2E_1 + (1 + \alpha_2 - \alpha_2\phi_2)E_2] \quad (3)$$

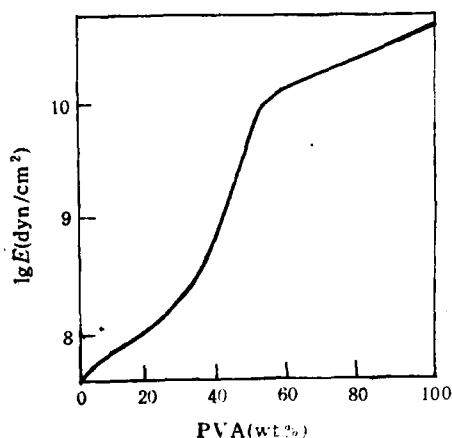


图2 模量-组成关系曲线

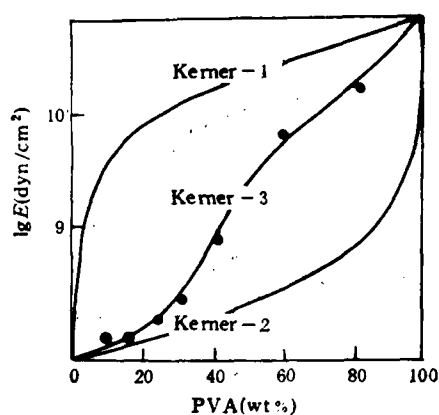


图3 计算曲线与实验点的比较

式中, E_1 、 E_2 分别为 PU 和 PVA 的模量, α_1 、 α_2 为两个系数, 其数值分别由式(4)和(5)确定:

$$\alpha_1 = 2(4 - 5\nu_1)/(7 - 5\nu_1) \quad (4)$$

$$\alpha_2 = 2(4 - 5\nu_2)/(7 - 5\nu_2) \quad (5)$$

式中 ν_1 和 ν_2 分别是两种组分的泊松比。参照文献[5], 计算中我们取 PU 的泊松比 $\nu_1 = 0.5$, PVA 的泊松比 $\nu_2 = 0.35$ 。

图3为该共混体系在 $T = 20^\circ\text{C}$ 下的模量-组成关系曲线。曲线 Kerner-1 和 Kerner-2 为 Kerner 模型的计算曲线, 其中 Kerner-1 是设 PVA 为连续相, 而 Kerner-2 是设 PU 为连续相。可以看到, 它们分别给出了模量变化的上限和下限。由于 Kerner 模型不能反映共混体系的相逆转, 因此, 不论是上限曲线还是下限曲线都不能在整个组成范围内描述共混体系的模量-组成关系。曲线 Kerner-3 是改性的 Kerner 模型的计算曲线。从整个组成范围看, 实验数据与改性的 Kerner 模型相符合。

(2) 动态力学温度谱的理论计算以及与实验结果的比较

为了计算共混物的动态力学温度谱, 将两种组分在各个温度下的贮能模量数据代入方程(1)、(2)、(3)诸式, 可求得各个温度下的 E_ω 。在这个过程中, 忽略了热膨胀差的效应, 并假设泊松比与温度无关。图4给出了该共混体系由改性的 Kerner 模型计算的共混物动态力学温度谱与实验结果的比较。可以看到, 对于几种不同 PVA 含量的共混物, 在 $-60 \sim 110^\circ\text{C}$ 很宽的温度范围内, 实验点与计算曲线之间均具有相当好的一致性。

可见对本文所研究的共混体系, 其动态力学性质以及相逆转现象均可以应用改性的 Kerner 模型来理论描述之, 从而为该共混体系加工制备条件的确定以及力学性能的预测提供了理论依据。

(3) 共混膜透气性能的预测

我们知道, 共混物的透气性与共混体系的形态结构密切相关^[6]。而前面用改性的 Kerner 模型较好地描述了与共混物形态结构密切相关的共混体系的动态力学性能。我们期望改性的 Kerner 模型也能很好地预测共混体系的透气性。我们只需将式(1)中的

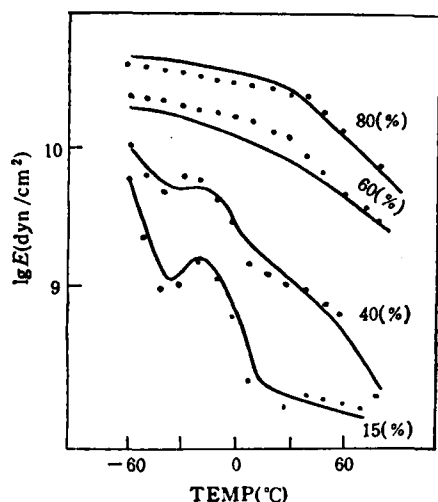


图4 预测模量-温度谱

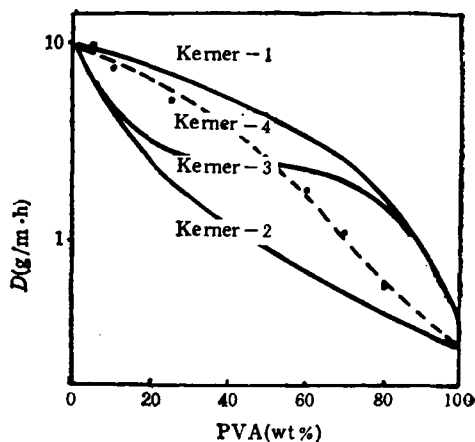


图5 预测透气系数~组成关系曲线

模量 E 换成透气系数 D , 便可得式(6):

$$\ln D_c = \frac{1}{2} \{ [1 - \lambda h(a(\phi_2 - \phi_{2c}))] \ln D_l(\phi_2) + [1 + \lambda h(a(\phi_2 - \phi_{2c}))] \ln D_u(\phi_2) \} \quad (6)$$

式中 D_c 为共混物的预测透气系数, $D_u(\phi_2)$ 和 $D_l(\phi_2)$ 分别是由 Kerner 模型求出的上限曲线和下限曲线(分别记为 Kerner-1, Kerner-2)。从图5可以看到, 改性的 D_c -组成关系曲线(记为 Kerner-3)与实验点相差甚远。说明该模型不能很好地描述透气系数~组成关系曲线。表明透气性与形态结构的对应关系与力学性能与之的关系是有区别的。进一步, 从图5还可发现实验点在 PVA 含量低于 40% 和高于 60% 时分别与 Kerner 模型的上、下限曲线接近。为此, 我们设想对这两条曲线作如下组合得式(7):

$$D_{cal} = D_u(\phi_2)(1 - \phi_2) + D_l(\phi_2)\phi_2 \quad (7)$$

式中 $D_u(\phi_2)$ 和 $D_l(\phi_2)$ 分别是由 Kerner 模型求出的上限曲线和下限曲线, ϕ_2 为共混膜中 PVA 的重量分数, D_{cal} 是对 $D_u(\phi_2)$ 和 $D_l(\phi_2)$ 进行数学组合所得计算值。将 $D_{cal} \sim \phi_2$ 关系曲线在图5中用虚线表示, 记为 Kerner-4。可以看到, Kerner-4 计算曲线与实验数据点(图5中 $\odot$)有较好的符合。说明 PU/PVA 共混体系的透气性能与用 Kerner 模型计算出的共混物的上、下限曲线有一定的数学关系。实际应用中可将式(7)作为预测该共混体系透气性能的关系式。只要知道了某一温湿度下 PU、PVA 各自的透气性, 即可通过由 Kerner 模型求出的透气系数的上限曲线和下限曲线估算出同样温湿度下任何配比的二者共混物的透气性。

参 考 文 献

- [1] Budiansky, B. J., *Mech. Phys. Solids*, 1965, 13, 223
- [2] Nielsen, L. E., *J. Appl. Phys.*, 1970, 41, 4626
- [3] Klemper, D., Yoon, H. Y., Frisch, K. C., *Polymer Alloys II*, New York, Plenum Press, 1980, 185
- [4] 吴培熙、张留城,《聚合物共混改性原理及工艺》,轻工业出版社,1981年,第147页

SEVERAL PROPERTIES OF POLYURETHANE-POLYVINYLYL BLEND SYSTEM AND THEIR MODELS STUDY

ZHU Meifang, CHEN Dajun, ZHOU Hanxin, SUN Tong

(*Chemical Fiber Department., China Textile University., Shanghai Post code: 200051*)

ABSTRACT

In this paper, the dynamic mechanical property and the phase inversion of the polyurethane (PU)-polyvinyl(PVA) blend system were studied. It was found that the phase inversion between the continuous phase and the disperse phase took place when PVA content reached the range of 30—50%. Furthermore, mechanical models were used to describe the modulus composition relation, the isochronal mechanical spectrum and the diffusion coefficient composition relation of the blends. The experiment data were within the theoretic prediction and respectively fitted the modified Kerner model and combination Kerner model.

Key words Polyurethane, Polyvinyl, Blend, Mechanical model, Dynamical property, Phase inversion, Diffusion property