



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105482320 A

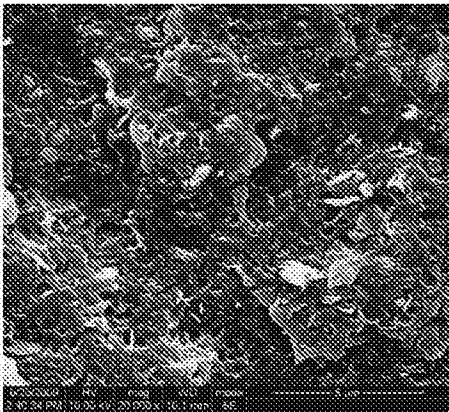
(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201610060118. 2
(22) 申请日 2016. 01. 28
(71) 申请人 西安科技大学
地址 710054 陕西省西安市雁塔路中段 58 号
(72) 发明人 李侃社 牛红梅 周远 汪晓芹
陈创前 康洁 李锦 闫兰英 朱雪丹
(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213
代理人 冯亮
(51) Int. Cl.
C08L 27/06(2006. 01)
C08L 75/06(2006. 01)
C08L 23/28(2006. 01)
C08K 9/04(2006. 01)
C08K 9/06(2006. 01)
C08K 3/34(2006. 01)
C08G 18/10(2006. 01)
C08G 18/66(2006. 01)
C08G 18/42(2006. 01)
C08G 18/32(2006. 01)
C08G 18/76(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称
一种聚氯乙烯增韧增强母粒及其制备方法和应用

(57) 摘要
本发明公开了一种聚氯乙烯增韧增强母粒, 由以下重量百分比的原料制成: 热塑性弹性体 5% ~ 40%, 改性高岭土 5% ~ 40%, 加工助剂 0% ~ 20%, 余量为聚氯乙烯。本发明还公开了该母粒的制备方法和应用。本发明的聚氯乙烯增韧增强母粒采用聚氨酯热塑性弹性体为原料, 结合改性高岭土, 改性高岭土与聚氨酯热塑性弹性体及基体树脂之间存在良好的界面相互作用, 可有效传递应力, 从而显著提高聚氯乙烯的冲击强度和拉伸性能, 将该母粒加入到聚氯乙烯中, 经加工可制备高强高韧聚氯乙烯纳米复合材料, 制备的聚氯乙烯纳米复合材料的拉伸强度达 53. 1MPa 以上, 断裂伸长率达 220% 以上, 缺口冲击强度达 12. 3kJ/m² 以上。



1. 一种聚氯乙烯增韧增强母粒, 其特征在于, 由以下重量百分比的原料制成: 热塑性弹性体5%~40%, 改性高岭土5%~40%, 加工助剂0%~20%, 余量为聚氯乙烯; 所述加工助剂为稳定剂、润滑剂和增塑剂中的一种或几种; 所述热塑性弹性体为聚氨酯, 或者为聚氨酯和氯化聚乙烯的混合物, 聚氨酯和氯化聚乙烯的混合物中聚氨酯的质量百分含量不小于15%; 所述改性高岭土的制备方法为: 将高岭土-水合肼插层复合物经微波辐照膨胀0.5min~30min, 得到化学剥片高岭土, 然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为750rpm~1500rpm的条件下搅拌均匀, 得到改性高岭土, 所述偶联剂为钛酸酯偶联剂或硅烷偶联剂, 偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的3%~5%。

2. 根据权利要求1所述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒, 其特征在于, 所述聚氨酯的制备方法为: 按照以下重量百分含量称取各原料: 异氰酸酯34.8%~45.3%, 聚己内酯40%~55%, 余量为扩链剂; 将聚己内酯置于聚四氟乙烯反应釜中, 在温度为50°C~60°C的条件下搅拌20min~30min后将异氰酸酯滴入所述聚四氟乙烯反应釜中, 在温度为60°C~70°C的条件下搅拌20min~30min, 再在搅拌条件下向所述聚四氟乙烯反应釜中加入扩链剂, 在温度为70°C~80°C条件下搅拌反应20min~30min, 最后将反应后的产物置于聚四氟乙烯盘中, 在110°C~130°C恒温条件下熟化2h~4h, 得到聚氨酯。

3. 根据权利要求2所述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒, 其特征在于, 所述异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯, 所述扩链剂为1,4-丁二醇。

4. 根据权利要求1所述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒, 其特征在于, 所述高岭土-水合肼插层复合物的制备方法为: 将高岭土与水合肼按照1:(0.5~1.2)的质量比在搅拌速率为750rpm~1500rpm的条件下搅拌混合1h~3h, 然后静置20h~30h, 得到高岭土-水合肼插层复合物。

5. 根据权利要求1所述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒, 其特征在于, 所述稳定剂为N-苯基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)、N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)或N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ), 润滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙或硬脂酸镁, 增塑剂为己二酸乙二醇酯, 稳定剂的质量为聚氯乙烯质量的5%以下, 润滑剂的质量为聚氯乙烯质量的10%以下, 增塑剂的质量为聚氯乙烯质量的15%以下。

6. 一种制备如权利要求1至5中任一权利要求所述聚氯乙烯增韧增强母粒的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

步骤一、将聚氯乙烯、热塑性弹性体和加工助剂混合均匀后进行预塑化, 得到载体树脂, 然后将所述载体树脂与改性高岭土混合均匀, 得到混合料;

步骤二、将步骤一中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨10~40次后挤出造粒, 得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其特征在于, 步骤一中所述预塑化的温度为50°C~60°C, 时间为1h~2h。

8. 一种如权利要求1至5中任一权利要求所述聚氯乙烯增韧增强母粒在制备聚氯乙烯纳米复合材料中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用, 其特征在于, 所述聚氯乙烯纳米复合材料由聚氯乙烯增韧增强母粒、聚氯乙烯和热稳定剂混合均匀制成, 聚氯乙烯纳米复合材料中聚氯乙烯增韧增强母粒的质量百分含量为1%~20%。

10. 根据权利要求9所述的应用, 其特征在于, 所述聚氯乙烯纳米复合材料中热稳定剂的质量百分含量为1%~3%。

一种聚氯乙烯增韧增强母粒及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料加工技术领域,具体涉及一种聚氯乙烯增韧增强母粒及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯(PVC)是世界上最早实现工业化的塑料品种之一。自20世纪30年代以来,PVC以其优良的综合性能和较低的价格备受各工业化国家的重视,保持着长盛不衰的发展势头。据报道,全球2014年产能已超过1亿吨。目前我国是PVC第一生产和应用大国,截至2014年底,产能、产量分别达到2600多万吨和1600多万吨。

[0003] PVC具有难燃、抗化学腐蚀、耐磨、电绝缘性优良和机械强度较高等优点。在加工过程中加入添加剂或采用适当的工艺和设备生产出各式各样的塑料制品,包括板材、管材、管件、异型材等硬制品以及薄膜、人造革、塑料鞋、电缆料和泡沫材料等软制品,被广泛应用于工业、农业、日用品、包装、电力和公用事业等领域。特别是PVC塑料的广泛使用,节能意义很大,以PVC塑钢门窗为例,生产的能耗仅为钢窗的1/4,铝合金门窗的1/8。在使用上,由于热导率低,密封性好,与铝合金门窗相比,可节能30%。

[0004] 但PVC材料抗冲击性能差,纯硬质PVC制品的缺口抗冲击强度只有 $2\text{kJ/m}^2 \sim 3\text{kJ/m}^2$,属于硬脆性材料。特别是低温韧性差,降低温度时迅速变硬变脆,受冲击时极易脆裂。这大大制约了PVC材料应用范围的进一步拓展,所以对PVC的增韧、增强、提高耐热性等的高性能化改性具有十分重要的意义。

[0005] PVC的改性可分为化学改性和物理改性。化学改性是指通过一定的化学反应使PVC的结构发生变化,从而达到高性能化目的。共聚合反应和大分子反应是化学改性的两大途径。共聚合是PVC改性的主要方法,常用的有无规共聚和接枝共聚两种。大分子化学改性有氯化 and 交联等。交联是指在PVC树脂制备或PVC加工过程中加入交联剂或采用放射线进行辐射交联,可以使PVC分子链间产生一定程度的化学键合,从而提高PVC的拉伸强度、尺寸稳定性和耐热性。

[0006] 物理改性是将改性剂与PVC共混,使其均匀地分散到PVC中,从而起到增韧改性的作用,该方法简单易行,是被广泛采用且最有发展前途的增韧方法。填充、共混、复合是PVC物理改性最主要的改性方法。

[0007] 聚氯乙烯与弹性体的共混增韧是目前研究最多、理论和应用最成熟的改性途径之一,目前已经获得成功的弹性体改性组分有CPE、BS、ACR、SBS、ABS、EDPM、EVA、NBR、MPR、EPR等[吴培熙,张留城主编.聚合物共混改性.北京:中国轻工业出版社,1996;Polymer,2000,41:5865-5870]。弹性体增韧PVC的机理主要有两种:一种是以丁腈橡胶(NBR)[Appl Polym Sci,1993,49(1):132-136]、氯化聚乙烯(CPE)[US patent,4767817.1988-08-30]、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)[Polymer,2001,42(2):737-746]等为代表的网络增韧机理。另一种是以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)[Macromol Sci Phys,1977,B14(3):387-417]、丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)[Polymer,1995,36(3):437-443]、聚丙烯酸酯(ACR)

[Plastics Additive and Compounding, 2002, 4(9):16-18]等为代表的“剪切屈服—银纹化”机理。

[0008] 弹性体改性可以显著提高PVC的韧性,但往往以牺牲PVC的强度、刚度、尺寸稳定性、耐热性和加工性能为代价。采用刚性体为增韧剂,可同时达到增韧、增强的效果。将刚性体以某种方式分散于基体中,可以使体系的屈服强度、拉伸强度、断裂伸长率以及冲击强度均得以提高,同时材料的刚性、耐热变形温度及加工流动性均不受损,甚至有所改善[Polymer Engineering and Science, 1985, 25(12):741-756]。

[0009] 弹性体可大幅度提高PVC的韧性,但又损害了PVC的强度、刚度、尺寸稳定性等其它性能;刚性粒子可同时提高PVC的韧性和强度,但对冲击强度的提高幅度却有限。因此,有人提出了将二者同时使用协同增韧PVC的方法,并取得了满意的效果。研究表明,当PVC具有一定的初始韧性时,刚性粒子的增韧效果明显优于其它无初始韧性的改性效果。因此,人们采用了先用弹性体对PVC进行预增韧,将PVC性能调至脆-韧转变附近,然后再用刚性粒子增韧的方法对PVC进行改性,取得了很大进展[高分子学报, 2002, (6):738-741]。

[0010] 纳米粒子具有一系列新颖的物理和化学特性(如高强度、高硬度、耐热性和抗氧化性能等)及微米粒子所没有的物质二次功能特性(如比表面积大、比表面能高等)。纳米粒子通过填充复合方式添加到通用塑料中,纳米材料与塑料基体的相互作用而产生新的效应,实现二者的优势互补,在保证不降低基体强度和刚性的同时可提高基体冲击性能,而且改性材料的加工流动性和热变形温度也不受影响;可以显著改善聚合物的机械性能、耐磨擦性能、热学性能、耐老化性能等。

[0011] 层状矿物与聚合物之间的插层纳米复合技术是20世纪八十年代材料科学家的伟大发明,包括插层单体的原位聚合、聚合物溶液插层、聚合物熔体插层。特别是层状硅酸盐矿物与聚合物的纳米复合材料研究取得了巨大成就,并部分已实行产业化。

[0012] 国内外学者研究表明纳米填料增韧作用的关键不在于其用量的多少,而主要在于其分散程度。因此解决纳米粒子在聚合物基体中的分散性,充分发挥纳米材料的功能成为当前纳米复合材料研究的难点和热点。

[0013] 问题的关键在于:PVC与层状矿物粉体的相容性差,难以有效混合,矿物相在PVC中不能有效分散,相畴控制困难,界面相互作用力弱;PVC的加工中易剪切降解,双螺杆挤出融融插层技术很难应用于PVC/层状矿物粉体复合材料的制备。因此,通过层状矿物粉体增强PVC必须解决以下几个问题:层状矿物超微粉体的片层剥离和在PVC基体中的分散;有效控制层状矿物超微粉体在PVC中的形貌特征和径厚比或长径比,以实现PVC增强和增韧。

发明内容

[0014] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术中的不足,提供一种聚氯乙烯增韧增强母粒。该母粒采用聚氨酯热塑性弹性体为原料,结合改性高岭土,改性高岭土与聚氨酯热塑性弹性体及基体树脂之间存在良好的界面相互作用,可有效传递应力,从而显著提高聚氯乙烯的冲击强度和拉伸性能,将该母粒加入到聚氯乙烯中,经加工可制备高强高韧聚氯乙烯纳米复合材料,制备的聚氯乙烯纳米复合材料的拉伸强度达53.1MPa以上,断裂伸长率达220%以上,缺口冲击强度达12.3kJ/m²以上。

[0015] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种聚氯乙烯增韧增强母粒,其

特征在于,由以下重量百分比的原料制成:热塑性弹性体5%~40%,改性高岭土5%~40%,加工助剂0%~20%,余量为聚氯乙烯;所述加工助剂为稳定剂、润滑剂和增塑剂中的一种或几种;所述热塑性弹性体为聚氨酯,或者为聚氨酯和氯化聚乙烯的混合物,聚氨酯和氯化聚乙烯的混合物中聚氨酯的质量百分含量不小于15%;所述改性高岭土的制备方法为:将高岭土-水合肼插层复合物经微波辐照膨胀0.5min~30min,得到化学剥片高岭土,然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为750rpm~1500rpm的条件下搅拌均匀,得到改性高岭土,所述偶联剂为钛酸酯偶联剂或硅烷偶联剂,偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的3%~5%。

[0016] 上述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒,其特征在于,所述聚氨酯的制备方法为:按照以下重量百分含量称取各原料:异氰酸酯34.8%~45.3%,聚己内酯40%~55%,余量为扩链剂;将聚己内酯置于聚四氟乙烯反应釜中,在温度为50℃~60℃的条件下搅拌20min~30min后将异氰酸酯滴入所述聚四氟乙烯反应釜中,在温度为60℃~70℃的条件下搅拌20min~30min,再在搅拌条件下向所述聚四氟乙烯反应釜中加入扩链剂,在温度为70℃~80℃条件下搅拌反应20min~30min,最后将反应后的产物置于聚四氟乙烯盘中,在110℃~130℃恒温条件下熟化2h~4h,得到聚氨酯。

[0017] 上述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒,其特征在于,所述异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯,所述扩链剂为1,4丁二醇。

[0018] 上述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒,其特征在于,所述高岭土-水合肼插层复合物的制备方法为:将高岭土与水合肼按照1:(0.5~1.2)的质量比在搅拌速率为750rpm~1500rpm的条件下搅拌混合1h~3h,然后静置20h~30h,得到高岭土-水合肼插层复合物。

[0019] 上述的一种聚氯乙烯增韧增强母粒,其特征在于,所述稳定剂为N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)、N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)或N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ),润滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙或硬脂酸镁,增塑剂为己二酸乙二醇酯,稳定剂的质量为聚氯乙烯质量的5%以下,润滑剂的质量为聚氯乙烯质量的10%以下,增塑剂的质量为聚氯乙烯质量的15%以下。

[0020] 另外,本发明还提供了一种制备上述聚氯乙烯增韧增强母粒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0021] 步骤一、将聚氯乙烯、热塑性弹性体和加工助剂混合均匀后进行预塑化,得到载体树脂,然后将所述载体树脂与改性高岭土混合均匀,得到混合料;

[0022] 步骤二、将步骤一中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨10~40次后挤出造粒,得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

[0023] 上述的方法,其特征在于,步骤一中所述预塑化的温度为50℃~60℃,时间为1h~2h。

[0024] 进一步的,本发明还提供了一种上述聚氯乙烯增韧增强母粒在制备聚氯乙烯纳米复合材料中的应用。

[0025] 上述的应用,其特征在于,所述聚氯乙烯纳米复合材料由聚氯乙烯增韧增强母粒、聚氯乙烯和热稳定剂混合均匀制成,聚氯乙烯纳米复合材料中聚氯乙烯增韧增强母粒的质量百分含量为1%~20%。

[0026] 上述的应用,其特征在于,所述聚氯乙烯纳米复合材料中热稳定剂的质量百分含

量为1%~3%。

[0027] 本发明中的N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的合成及对PVC的热稳定作用,中国稀土学报[J],2009,27(4):460-463”;N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的合成及对PVC的热稳定作用,稀土[J],2015,36(3):47-56”;N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-直链烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备及对PVC的热稳定作用研究[D],西安科技大学,2013”。

[0028] 本发明的聚氨酯的分子量测试:采用美国Dionex公司生产的UltiMate3000凝胶渗透色谱仪对合成物质进行分子量测试,流动相为四氢呋喃。

[0029] 本发明的聚氨酯的DSC分析:采用德国耐驰仪器制造公司生产的DSC200F3差式扫描量热仪对材料进行热分析,取材料试样约10mg,N₂气氛,温度范围为-100℃~350℃,升温速率为10℃/min,记录升温过程中热流随温度的变化,并检测出玻璃化转变温度T_g,熔融温度T_m。

[0030] 本发明的聚氯乙烯增韧增强母粒制备的聚氯乙烯纳米复合材料的性能测试:

[0031] 拉伸性能:按GB/T1040-2006测试,拉伸速率20mm/min。

[0032] 缺口冲击强度:按GB/T1843-2008测定。

[0033] 扫描电镜(SEM):将复合材料试样浸于液氮中20min后脆断,脆断面喷金后,在扫描电子显微镜上观察其形貌,并拍照,加速电压20kV。

[0034] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0035] 1、本发明的聚氯乙烯增韧增强母粒采用聚氨酯热塑性弹性体为原料,结合改性高岭土,改性高岭土与聚氨酯热塑性弹性体及基体树脂之间存在良好的界面相互作用,可有效传递应力,从而显著提高聚氯乙烯的冲击强度和拉伸性能,将该母粒加入到聚氯乙烯中,经加工可制备高强高韧聚氯乙烯纳米复合材料。

[0036] 2、本发明对聚氨酯热塑性弹性体的制备方法进行优选设计,制备了一种增韧PVC专用聚氨酯热塑性弹性体,该聚氨酯热塑性弹性体不仅对聚氯乙烯有良好的增韧效果,而且有增塑功能,该聚氨酯热塑性弹性体与氯化聚乙烯有良好的协同增韧效果,可与氯化聚乙烯协同增韧,降低生产成本。

[0037] 3、本发明聚氯乙烯增韧增强母粒的制备方法简单,易于实现,利用磨盘形力化学反应器独特的三维剪结构和强大的粉碎、混合、分散和容易实施固相力化学反应的特点,通过强大挤压,剪切力场实现高岭土的粉碎、片层滑移和剥离,通过聚氯乙烯、热塑性弹性体与改性高岭土的共碾磨,粉碎、混合和反应增容同步实施,使聚氯乙烯-弹性体与改性高岭土粉体相互粘连,避免纳米粉体的团聚,实现了改性高岭土在聚氯乙烯基体中的纳米分散,并实现了改性高岭土与热塑性弹性体协同增强增韧聚氯乙烯。

[0038] 4、本发明的改性高岭土采用高岭土-水合肼插层复合物为原料,水合肼与高岭土层间羟基依靠分子间氢键,形成层间复合物,弱化层间相互作用,经微波辐照后可实现高岭土-水合肼插层复合物中水合肼的高速燃烧爆炸完成高岭土的高倍膨胀而实现化学剥片,通过磨盘形力化学反应器碾磨进一步实现高岭土片层剥离而纳米化,使其在基体树脂中均匀分散复合。

[0039] 5、采用本发明的聚氯乙烯增韧增强母粒制备的聚氯乙烯纳米复合材料的力学性

能显著提高,拉伸强度达53.1MPa以上,断裂伸长率达220%以上,缺口冲击强度达12.3kJ/m²以上。

[0040] 下面结合附图和实施例,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

附图说明

[0041] 图1为本发明实施例5中试验组的聚氯乙烯纳米复合材料的SEM照片。

[0042] 图2为本发明实施例5中对照组的聚氯乙烯纳米复合材料的SEM照片。

具体实施方式

[0043] 聚氨酯的配方设计:

[0044] 原料为MDI(二苯基甲烷二异氰酸酯)、PCL(聚己内酯)和1,4-BDO(1,4丁二醇),各原料均经过脱水处理;配方设计见表1(质量分数):

[0045] 表1 聚氨酯的配方设计表

[0046]

硬段比例设计值/%	MDI/%	PCL/%	1,4-BDO/%
45	34.8	55	10.2
50	38.3	50	11.7
55	41.8	45	13.2
60	45.3	40	14.7

[0047] 实施例1

[0048] 聚氨酯的制备方法:按照表1中硬段比例设计值为45%的配方设计,将计量的PCL置于聚四氟乙烯反应釜中,在温度为50℃的条件下搅拌30min后将计量的MDI缓慢滴入所述聚四氟乙烯反应釜中,在温度为60℃的条件下搅拌30min(反应速率过快时可滴加丙酮降低黏度),再在搅拌条件下向所述聚四氟乙烯反应釜中加入计量的扩链剂1,4-BDO,在温度为70℃条件下搅拌反应30min,最后将反应后的产物置于聚四氟乙烯盘中,在110℃恒温条件下熟化4h,得到聚氨酯。

[0049] 实施例2

[0050] 聚氨酯的制备方法:按照表1中硬段比例设计值为50%的配方设计,将计量的PCL置于聚四氟乙烯反应釜中,在温度为60℃的条件下搅拌20min后将计量的MDI缓慢滴入所述聚四氟乙烯反应釜中,在温度为70℃的条件下搅拌20min(反应速率过快时可滴加丙酮降低黏度),再在搅拌条件下向所述聚四氟乙烯反应釜中加入计量的扩链剂1,4-BDO,在温度为80℃条件下搅拌反应20min,最后将反应后的产物置于聚四氟乙烯盘中,在130℃恒温条件下熟化2h,得到聚氨酯。

[0051] 实施例3

[0052] 聚氨酯的制备方法:按照表1中硬段比例设计值为55%的配方设计,将计量的PCL置于聚四氟乙烯反应釜中,在温度为55℃的条件下搅拌25min后将计量的MDI缓慢滴入所述聚四氟乙烯反应釜中,在温度为65℃的条件下搅拌25min(反应速率过快时可滴加丙酮降低黏度),再在搅拌条件下向所述聚四氟乙烯反应釜中加入计量的扩链剂1,4-BDO,在温度为75℃条件下搅拌反应25min,最后将反应后的产物置于聚四氟乙烯盘中,在120℃恒温条件

下熟化3h,得到聚氨酯。

[0053] 实施例4

[0054] 聚氨酯的制备方法:按照表1中硬段比例设计值为60%的配方设计,将计量的PCL置于聚四氟乙烯反应釜中,在温度为50℃的条件下搅拌30min后将计量的MDI缓慢滴入所述聚四氟乙烯反应釜中,在温度为70℃的条件下搅拌25min(反应速率过快时可滴加丙酮降低黏度),再在搅拌条件下向所述聚四氟乙烯反应釜中加入计量的扩链剂1,4-BDO,在温度为75℃条件下搅拌反应30min,最后将反应后的产物置于聚四氟乙烯盘中,在120℃恒温条件下熟化2h,得到聚氨酯。

[0055] 实施例1至实施例4合成的聚氨酯的元素分析与性能如下:

[0056] 表2 合成的聚氨酯的元素分析结果

[0057]

C/%	H/%	O/%	N/%	硬段含量C _h /%
65.88	7.069	23.43	3.617	44
66.44	7.329	22.27	3.963	48
64.85	7.251	23.62	4.278	52
64.93	6.941	23.28	4.849	59

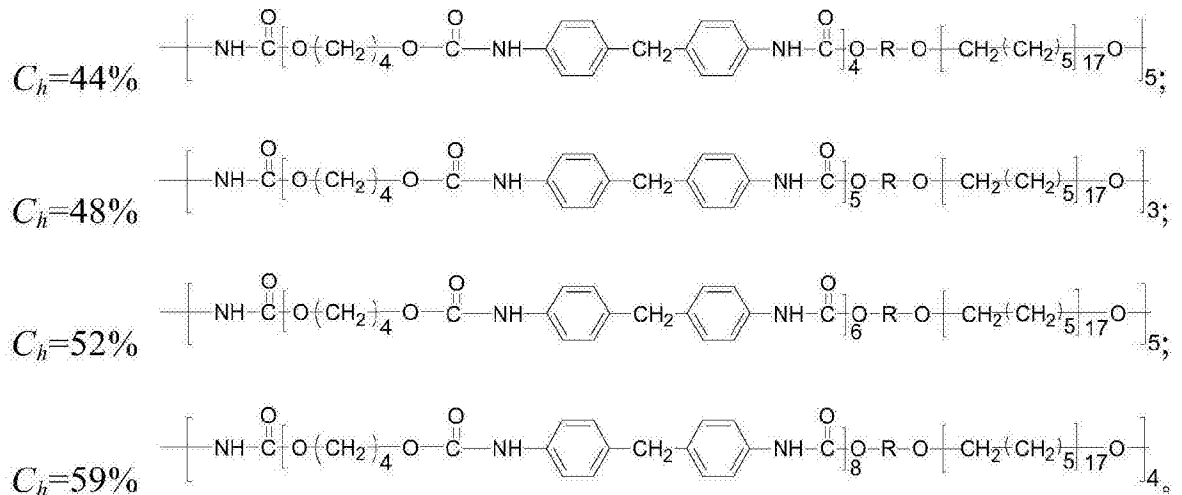
[0058] 表3 合成的聚氨酯的基本参数(C_h表示硬段比例)

[0059]

	C _h =44%	C _h =48%	C _h =52%	C _h =59%
M _n /10 ⁴ ,g/mol	1.550	1.191	2.167	1.779
M _w /10 ⁴ ,g/mol	6.243	3.417	3.640	3.717
M _z /10 ⁴ ,g/mol	18.28	5.823	5.635	6.279
D	4.03	2.87	1.68	2.09
软段T _g ,℃	-66.43	-33.8	-4.61	25.98
硬段T _m ,℃	192.98	204.07	210.31	220.34

[0060] 实施例1至实施例4合成的聚氨酯的结构式:

[0061]



[0062] 以下实施例中所用的N-苯基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-苯基马来

酰胺酸根合镧(Ⅲ)的合成及对PVC的热稳定作用,中国稀土学报[J],2009,27(4):460-463”;N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的合成及对PVC的热稳定作用,稀土[J],2015,36(3):47-56”;N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-直链烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备及对PVC的热稳定作用研究[D],西安科技大学,2013”。

[0063] 实施例5

[0064] 聚氯乙烯增韧增强母粒的制备方法:

[0065] 步骤一、制备高岭土-水合肼插层复合物:将200g市售320目高岭土与200g水合肼在搅拌速率为1000rpm的条件下搅拌混合2h,然后室温静置24h,得到高岭土-水合肼插层复合物;

[0066] 步骤二、制备改性高岭土:将步骤一中所述高岭土-水合肼复合物平铺于陶瓷盘中,2450MHz微波辐照10min,水合肼燃烧爆炸,实现高岭土膨胀而化学剥片,得到化学剥片高岭土,然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为1000rpm的条件下搅拌均匀,得到改性高岭土,所述偶联剂为硅烷偶联剂(KH-550),偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的4%;

[0067] 步骤三、将200g聚氯乙烯和100g实施例1制备的 $C_h=44\%$ 的聚氨酯混合均匀,50℃搅拌条件下预塑化2h,得到载体树脂,然后将所述载体树脂与200g步骤二中所述改性高岭土混合均匀,得到混合料;

[0068] 步骤四、将步骤三中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨20次后挤出造粒,得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

[0069] 聚氯乙烯增韧增强母粒的应用:

[0070] 试验组:将50g聚氯乙烯增韧增强母粒、437g聚氯乙烯和13g热稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)(也可采用其他常规热稳定剂)混合均匀,在磨盘形力化学反应器中碾磨10次,得到聚氯乙烯纳米复合材料,将得到的聚氯乙烯纳米复合材料加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度55.1MPa,断裂伸长率220%,缺口冲击强度12.5kJ/m²。

[0071] 对照组:将20g改性高岭土、10g实施例1制备的聚氨酯、457g聚氯乙烯和13g热稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)简单共混后加工成型制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度40.1MPa,断裂伸长率205%,缺口冲击强度7.4kJ/m²。

[0072] 将试验组和对照组的复合材料试样浸于液氮中20min后脆断,脆断面喷金后,在扫描电子显微镜上观察其形貌,并拍照,加速电压20kV,试验组和对照组的复合材料的液氮脆断面的SEM照片分别如图1和图2所示,对比图1和图2可以看出,试验组复合材料中高岭土实现了纳米分散,高岭土与基体之间界面更加模糊,基本呈韧性断裂。

[0073] 实施例6

[0074] 聚氯乙烯增韧增强母粒的制备方法:

[0075] 步骤一、制备高岭土-水合肼插层复合物:将200g市售320目高岭土与100g水合肼在搅拌速率为750rpm的条件下搅拌混合3h,然后室温静置30h,得到高岭土-水合肼插层复合物;

[0076] 步骤二、制备改性高岭土:将步骤一中所述高岭土-水合肼复合物平铺于陶瓷盘中,微波辐照0.5min,水合肼燃烧爆炸,实现高岭土膨胀而化学剥片,得到化学剥片高岭土,

然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为1500rpm的条件下搅拌均匀,得到改性高岭土,所述偶联剂为钛酸酯偶联剂(NTC-131),偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的3%;

[0077] 步骤三、将200g聚氯乙烯、50g实施例2制备的 $C_h=48\%$ 的聚氨酯、50g氯化聚乙烯和6g稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)混合均匀,60℃搅拌条件下预塑化1h,得到载体树脂,然后将所述载体树脂与100g步骤二中所述改性高岭土混合均匀,得到混合料;

[0078] 步骤四、将步骤三中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨20次后挤出造粒,得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

[0079] 聚氯乙烯增韧增强母粒的应用:

[0080] 试验组:将100g聚氯乙烯增韧增强母粒、390g聚氯乙烯和10g有机锡热稳定剂(也可采用其他常规热稳定剂)混合均匀,在磨盘形力化学反应器中碾磨10次,得到聚氯乙烯纳米复合材料,将得到的聚氯乙烯纳米复合材料加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度53.1MPa,断裂伸长率232%,缺口冲击强度13.7kJ/m²。

[0081] 对照组:将24.6g改性高岭土、12.3g实施例2制备的聚氨酯、12.3g氯化聚乙烯、439.3g聚氯乙烯、1.5g稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)和10g有机锡热稳定剂(也可采用其他常规热稳定剂)简单共混后加工成型制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度38.1MPa,断裂伸长率225%,缺口冲击强度8.3kJ/m²。

[0082] 实施例7

[0083] 聚氯乙烯增韧增强母粒的制备方法:

[0084] 步骤一、制备高岭土-水合肼插层复合物:将200g市售320目高岭土与240g水合肼在搅拌速率为1500rpm的条件下搅拌混合1h,然后室温静置20h,得到高岭土-水合肼插层复合物;

[0085] 步骤二、制备改性高岭土:将步骤一中所述高岭土-水合肼复合物平铺于陶瓷盘中,微波辐照30min,水合肼燃烧爆炸,实现高岭土膨胀而化学剥片,得到化学剥片高岭土,然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为750rpm的条件下搅拌均匀,得到改性高岭土,所述偶联剂为硅烷偶联剂(KH-560),偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的5%;

[0086] 步骤三、将200g聚氯乙烯、100g实施例4制备的 $C_h=59\%$ 的聚氨酯和10g稳定剂N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)混合均匀,55℃搅拌条件下预塑化1.5h,得到载体树脂,然后将所述载体树脂与190g步骤二中所述改性高岭土混合均匀,得到混合料;

[0087] 步骤四、将步骤三中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨40次后挤出造粒,得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

[0088] 聚氯乙烯增韧增强母粒的应用:

[0089] 试验组:将80g聚氯乙烯增韧增强母粒、410g聚氯乙烯和10g热稳定剂N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)(也可采用其他常规热稳定剂)混合均匀,在磨盘形力化学反应器中碾磨10次,得到聚氯乙烯纳米复合材料,将得到的聚氯乙烯纳米复合材料加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度55.4MPa,断裂伸长率252%,缺口冲击强度15.7kJ/m²。

[0090] 对照组:将30.4g改性高岭土、16g实施例4制备的聚氨酯、11.6g N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)和442g聚氯乙烯简单共混后加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度45.1MPa,断裂伸长率235%,缺口冲击强度8.6kJ/m²。

[0091] 实施例8

[0092] 聚氯乙烯增韧增强母粒的制备方法:

[0093] 步骤一、制备高岭土-水合肼插层复合物:将200g市售320目高岭土与200g水合肼在搅拌速率为1500rpm的条件下搅拌混合1h,然后室温静置20h,得到高岭土-水合肼插层复合物;

[0094] 步骤二、制备改性高岭土:将步骤一中所述高岭土-水合肼复合物平铺于陶瓷盘中,微波辐照10min,水合肼燃烧爆炸,实现高岭土膨胀而化学剥片,得到化学剥片高岭土,然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为1000rpm的条件下搅拌均匀,得到改性高岭土,所述偶联剂为硅烷偶联剂(KH-570),偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的4%;

[0095] 步骤三、将400g聚氯乙烯、20g实施例3制备的 $C_h=52\%$ 的聚氨酯、5g氯化聚乙烯、10g稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)和40g硬脂酸钙(也可采用硬脂酸镁或硬脂酸等常规润滑剂)混合均匀,50℃搅拌条件下预塑化2h,得到载体树脂,然后将所述载体树脂与25g步骤二中所述改性高岭土混合均匀,得到混合料;

[0096] 步骤四、将步骤三中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨40次后挤出造粒,得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

[0097] 聚氯乙烯增韧增强母粒的应用:

[0098] 试验组:将80g聚氯乙烯增韧增强母粒、410g聚氯乙烯和10g有机锡热稳定剂(也可采用其他常规热稳定剂)混合均匀,在磨盘形力化学反应器中碾磨10次,得到聚氯乙烯纳米复合材料,将得到的聚氯乙烯纳米复合材料加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度53.1MPa,断裂伸长率221.1%,缺口冲击强度12.3kJ/m²。

[0099] 对照组:将4g改性高岭土、3.2g实施例3制备的聚氨酯、0.8g氯化聚乙烯、1.6g稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)、6.4g硬脂酸钙、474g聚氯乙烯和10g有机锡热稳定剂简单共混后加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度:50.3MPa,断裂伸长率225.1%,缺口冲击强度10.8kJ/m²。

[0100] 实施例9

[0101] 聚氯乙烯增韧增强母粒的制备方法:

[0102] 步骤一、制备高岭土-水合肼插层复合物:将200g市售320目高岭土与180g水合肼在搅拌速率为1000rpm的条件下搅拌混合2h,然后室温静置24h,得到高岭土-水合肼插层复合物;

[0103] 步骤二、制备改性高岭土:将步骤一中所述高岭土-水合肼复合物平铺于陶瓷盘中,微波辐照15min,水合肼燃烧爆炸,实现高岭土膨胀而化学剥片,得到化学剥片高岭土,然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为1000rpm的条件下搅拌均匀,得到改性高岭土,所述偶联剂为钛酸酯偶联剂(NTC-131),偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的5%;

[0104] 步骤三、将200g聚氯乙烯、30g实施例4制备的 $C_h=59\%$ 的聚氨酯、170g氯化聚乙烯、10g稳定剂N-苯基马来酰胺酸根合镧(III)、10g硬脂酸镁(也可采用硬脂酸钙或硬脂酸等常规润滑剂)和30g己二酸乙二醇酯(也可采用其他与己二酸乙二醇酯性能相似的增塑剂)混合均匀,55℃搅拌条件下预塑化1.5h,得到载体树脂,然后将所述载体树脂与50g步骤二

中所述改性高岭土混合均匀,得到混合料;

[0105] 步骤四、将步骤三中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨10次后挤出造粒,得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

[0106] 聚氯乙烯增韧增强母粒的应用:

[0107] 试验组:将100g聚氯乙烯增韧增强母粒、385g聚氯乙烯和15g热稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合铜(Ⅲ)(也可采用其他常规热稳定剂)混合均匀,在磨盘形力化学反应器中碾磨10次,得到聚氯乙烯纳米复合材料,将得到的聚氯乙烯纳米复合材料加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度:55.4MPa,断裂伸长率255.2%,缺口冲击强度:18.1kJ/m²。

[0108] 对照组:将10g改性高岭土、6g实施例4制备的聚氨酯、34g氯化聚乙烯、17g稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合铜(Ⅲ)、2g硬脂酸钙、6g己二酸乙二醇酯和425g聚氯乙烯简单共混后加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度:50.1MPa,断裂伸长率125.1%,缺口冲击强度:10.3kJ/m²。

[0109] 实施例10

[0110] 聚氯乙烯增韧增强母粒的制备方法:

[0111] 步骤一、制备高岭土-水合肼插层复合物:将200g市售320目高岭土与200g水合肼在搅拌速率为1000rpm的条件下搅拌混合2h,然后室温静置30h,得到高岭土-水合肼插层复合物;

[0112] 步骤二、制备改性高岭土:将步骤一中所述高岭土-水合肼复合物平铺于陶瓷盘中,微波辐照15min,水合肼燃烧爆炸,实现高岭土膨胀而化学剥片,得到化学剥片高岭土,然后将化学剥片高岭土和偶联剂混合后在搅拌速率为1000rpm的条件下搅拌均匀,得到改性高岭土,所述偶联剂为钛酸酯偶联剂(NDZ-311),偶联剂的质量为化学剥片高岭土质量的5%;

[0113] 步骤三、将350g聚氯乙烯、15g实施例2制备的C_H=48%的聚氨酯、10g氯化聚乙烯、15g稳定剂N-苄基马来酰胺酸根合铜(Ⅲ)、35g硬脂酸(也可采用硬脂酸钙或硬脂酸镁等常规润滑剂)和50g己二酸乙二醇酯(也可采用其他与己二酸乙二醇酯性能相似的增塑剂)混合均匀,50℃搅拌条件下预塑化2h,得到载体树脂,然后将所述载体树脂与25g步骤二中所述改性高岭土混合均匀,得到混合料;

[0114] 步骤四、将步骤三中所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨30次后挤出造粒,得到聚氯乙烯增韧增强母粒。

[0115] 聚氯乙烯增韧增强母粒的应用:

[0116] 试验组:将5g聚氯乙烯增韧增强母粒、490g聚氯乙烯和5g有机锡热稳定剂(也可采用其他常规热稳定剂)混合均匀,在磨盘形力化学反应器中碾磨20次,得到聚氯乙烯纳米复合材料,将得到的聚氯乙烯纳米复合材料加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度:53.1MPa,断裂伸长率225.1%,缺口冲击强度:16.3kJ/m²。

[0117] 对照组:将0.25g改性高岭土、0.15g实施例2制备的聚氨酯、0.1g氯化聚乙烯、0.15g稳定剂N-十六烷基马来酰胺酸根合铜(Ⅲ)、0.35g硬脂酸钙、0.5g己二酸乙二醇酯、493.5g聚氯乙烯和5g有机锡热稳定剂简单共混后加工成型,制成试样,测试其力学性能为:拉伸强度:49.1MPa,断裂伸长率218.1%,缺口冲击强度:9.1kJ/m²。

[0118] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制,凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

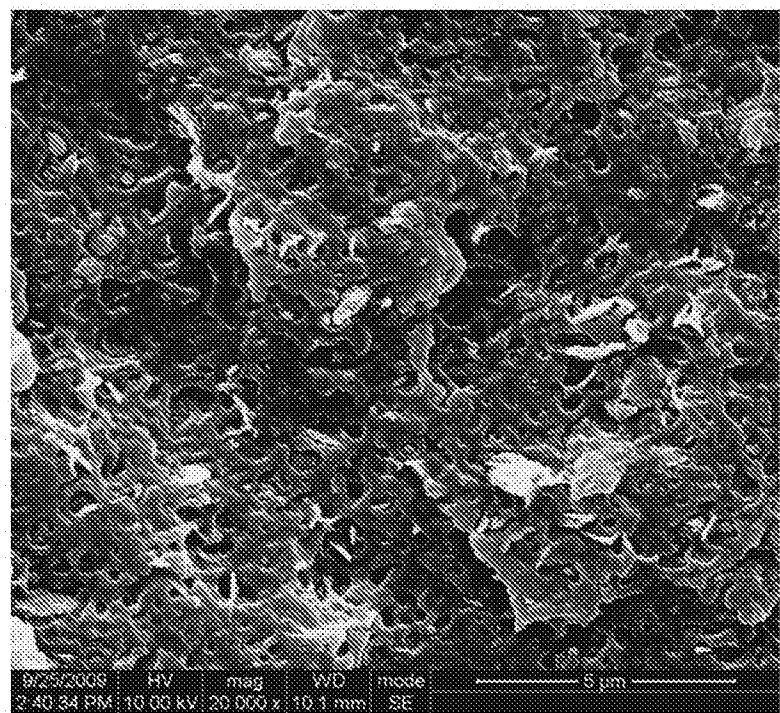


图1

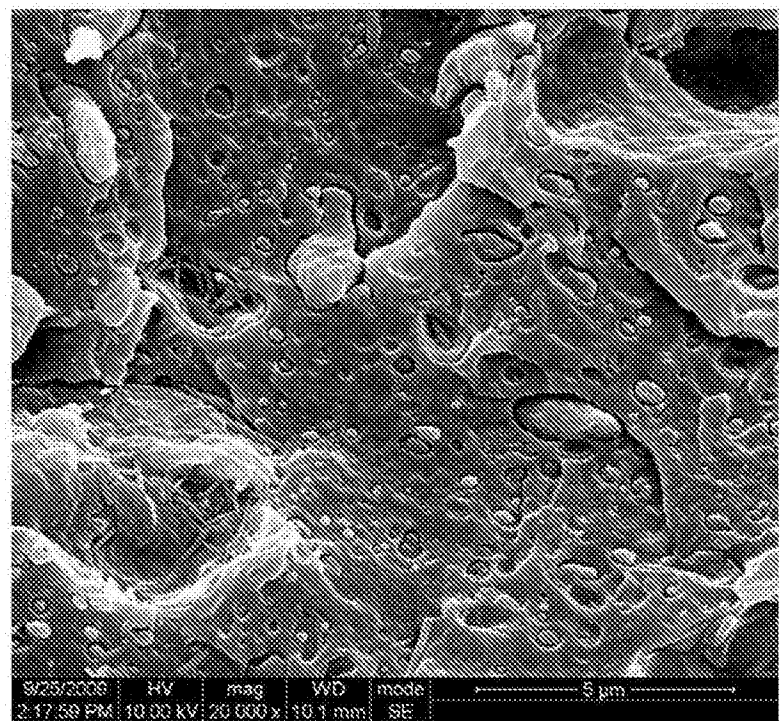


图2