

PVC 糊树脂对交联 PVC 泡沫塑料的影响

史爱华 张广成 潘恒太 马忠雷

(西北工业大学理学院, 西安 710129)

文 摘 通过水煮发泡制备交联聚氯乙烯泡沫塑料, 讨论了聚氯乙烯(PVC)糊树脂对泡沫制备过程中经制糊、模压和发泡工艺得到的产物的影响, 研究了 PVC 糊树脂对制备的交联 PVC 泡沫压缩性能的影响。结果表明: 制备交联聚氯乙烯泡沫塑料适宜的糊黏度是 4~9 Pa·s; PVC 糊树脂的 K 值较大或水萃取液 pH 值呈碱性可有效防止模压过程中 PVC 的降解; PVC 糊树脂的水萃取液 pH 值呈碱性可催化发泡反应, 有利于得到低密度泡沫且缩短发泡时间; 随着其 K 值增加, 制备的泡沫压缩强度增大, 但是 K 值过大时, 制备的泡沫泡孔较大, 压缩强度反而降低, 适宜的 K 值为 70~80。

关键词 PVC 糊树脂, K 值, 水萃取液 pH 值, 粒度分布

Influence of PVC Paste Resin on Cross-Linked PVC Foam Plastic

Shi Aihua Zhang Guangcheng Pan Hengtai Ma Zhonglei

(School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

Abstract Cross-linked PVC foam plastic was prepared by boiling foaming method. Influence of PVC paste resin on products obtained from pasting process, molding process, foaming process and compression property of foam was studied. The results show that appropriate paste viscosity is 4 to 9 Pa·s. K -value of PVC paste resin is larger or being alkaline of PVC paste resin can prevent PVC degradation in molding process. Being alkaline of PVC paste resin can accelerate foaming reaction, will benefit to obtain low density foam and reduce foaming time. With K -value of PVC paste resin increasing, compression property of foam increased. When K -value is extremely big, cellular size of foam become bigger and compression strength reduce, appropriate K -value is 70 to 80.

Key words PVC paste resin, K -value, pH-value of the aqueous extract, Particle size distribution

0 引言

硬质交联聚氯乙烯(交联 PVC)泡沫塑料除了具有轻质、高强度、高模量等特点外, 还具有成本低廉、阻燃性好、耐溶剂性好、不吸水等优点, 广泛应用在船舶、风能、交通运输、运动器材、航空等各个领域^[1-2]。

泡沫塑料的性能是由其基体树脂性能、密度和泡体结构共同决定^[3-4], 在制备泡沫塑料的过程中, 基体树脂的物理化学性质直接决定泡沫力学性能, 还影响发泡过程中泡孔的形状、大小等并进而影响泡沫塑料的性能。因此, 研究基体树脂对泡沫塑料的制备和性能的影响具有重要的意义。本文研究了 6 种糊用聚氯乙烯树脂对交联 PVC 泡沫塑料制备和性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

PVC 糊树脂, 物理性质如表 1 所示; 液化 MDI, 德国拜耳公司; 甲基六氢苯酐(MHHPA), 濮阳惠成化工有限公司; 偶氮二甲酰胺(AC), 开封东大化工有限公司(以上均为工业级); 偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 上海山浦化工有限公司。

表 1 PVC 糊树脂的代号和物理性质

Tab. 1 Code name and physical properties of PVC paste resin

树脂代号	K 值(表征 PVC 树脂的分子量)	水萃取液 pH 值
a	69	6
b	70	9
c	80	9
d	70	10
e	82	8
f	77	8

1.2 试样制备

收稿日期: 2011-03-29; 修回日期: 2011-06-02

作者简介: 史爱华, 1983 年出生, 博士研究生, 主要从事高性能聚合物泡沫塑料的研究。E-mail: shiaihua2000@126.com

具体操作步骤如下:按表 2 所示的配方,搅拌均匀的糊料,然后将糊料倒入模具,在 170℃/15 MPa 条件下模压,将冷却后的模压块取出在热水浴或蒸汽(80~97℃)中进行发泡,根据发泡时间不同就可以得到所需密度的泡沫,然后在 40℃ 的恒定湿热试验箱中后固化处理 48 h,最后在真空烘箱中烘去残余水分即得到交联 PVC 泡沫塑料。

表 2 制备交联 PVC 泡沫塑料的配方

Tab. 2 Prescription of cross-linked PVC foam g

组分	质量	组分	质量
PVC 糊树脂	100	液化 MDI	70
MHHPA	24	AIBN	2~6
AC	0.5~3		

1.3 性能测试

PVC 糊树脂的颗粒尺寸使用 LS13320 型激光散射粒度仪测定,分散介质为纯净水,添加剂为无水乙醇,使用超声波分散器分散 5 min。糊料黏度使用 NDJ-7 型旋转式黏度计测定,转速 750 r/min。泡沫密度按照 ASTM D1622-98 测定。泡沫压缩性能测定使用 CMT7204 型万能试验机按照 ASTM D1621-2000 测定,加载速率是 2.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PVC 糊树脂对经制糊工艺得到糊料的影响

从图 1 可以看出,除了 f 树脂仅有一个基本呈正态分布的峰外,其余树脂在显示的粒径范围内均有 2~4 个大小不等的峰。

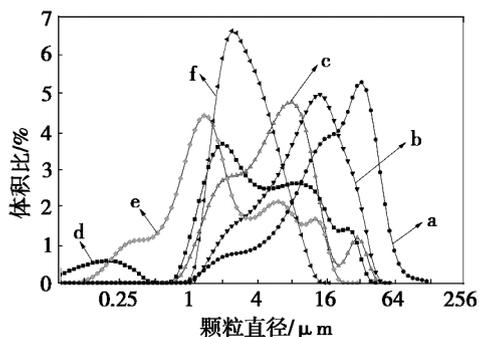


图 1 各型号 PVC 糊树脂的粒度分布图

Fig. 1 Particle size distribution of PVC paste resin

这是由于 PVC 糊树脂在水/无水乙醇溶液中有 3 种形式:初级粒子状态(几个微米)、次级粒子状态(几十个微米)和团聚态。d 树脂在 0.04~0.54 和 0.66~3.86 μm 的两个峰和 e 树脂在 0.09~0.50 和 0.54~2.92 μm 的两个峰分别是其初级粒子的体现,说明这两种树脂的初级粒子具有典型的双峰分布,制备的糊料黏度在恒定剪切速率下不会突变,制糊性能好。d 树脂在 3.86~20.71 和 20.71~43.67 μm 和 e 树脂在 2.92~9.82 和 9.82~24.95 μm 分别还有两

个小峰,这说明这两种树脂都还存在着次级粒子和团聚状态。a 树脂和 c 树脂分别有 3 个峰,说明这两种树脂也是三种状态同时存在,但是其初级粒子是单峰分布。b 树脂在 0.95~3.86 和 3.86~52.62 μm 有两个峰,且 0.95~3.86 μm 的峰较小,说明 b 主要以次级粒子状态存在,仅存在少量初级粒子。f 树脂仅存在一个峰,且粒径小,说明其主要以初级粒子的状态存在。由于本实验配方中不含增塑剂,所以在粉料与液体原料混合的过程中,PVC 糊树脂的次级粒子未能完全‘崩解’还原成初级粒子。

表 3 列出了各个型号 PVC 糊树脂的糊料黏度。因糊料黏度与搅拌时间及温度有很大关系,制糊时为了保证糊料充分混合均匀而又不发生凝胶现象,给配料釜通冷却水降温带走搅拌产生的热量,保持配料釜温度在 18~22℃,在抽真空的条件下搅拌 10 min。

表 3 各个型号 PVC 糊树脂的糊料黏度

Tab. 3 Paste viscosity of different PVC paste resin

树脂代号	糊料黏度/Pa·s
a	2.4
b	3.3
c	4.4
d	5.8
e	7.4
f	9.8

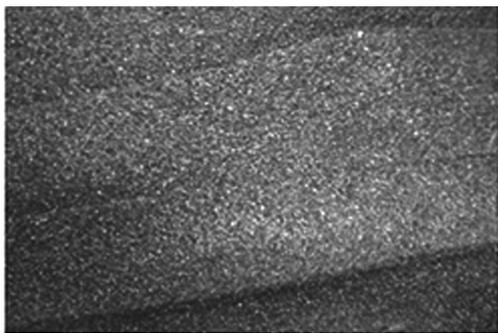
从图 1 和表 3 可以发现,随着 PVC 糊树脂的颗粒尺寸及分布范围的减小,制备的糊料黏度增加。这是因为具有较宽粒度分布的糊树脂中,小粒子在大粒子之间的空隙中起填充作用,具有在较低液体用量下的良好成糊性能^[5],所以同样条件下得到的糊料黏度较低。同时颗粒直径小的树脂比表面积大,混合制糊时需要的液体原料多,所以同样条件下颗粒直径小的树脂糊料黏度大。

实验中发现当糊料黏度 > 9 Pa·s 时,糊料中因搅拌作用而包裹进去的气体不易脱除,经模压后会在制品表面出现气泡或针眼,且模压块中间会存在一些小空洞;糊料黏度过大对搅拌设备的要求高,且搅拌产生的热量较大散热不及时还有可能发生凝胶现象。当糊料黏度 < 4 Pa·s 时,因转移到模具后要在高温高压条件下模压,在升高温度后,糊料黏度会进一步降低,加压后糊料极易从模具中挤出。所以配制的糊料黏度要在适当的范围内,经实验观察发现在 4~9 Pa·s 时最合适。

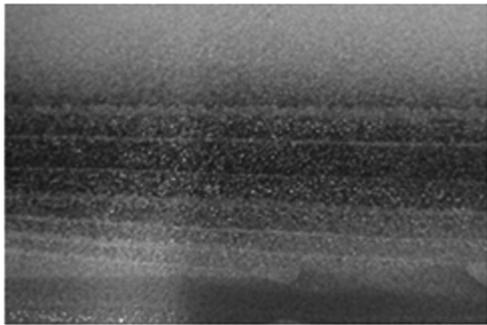
2.2 PVC 糊树脂对经模压工艺得到模压块的影响

图 2 是使用不同型号 PVC 糊树脂在 170℃ 模压成型后得到的模压块照片。从图 2 中可以看出使用不同型号的 PVC 糊树脂配制的糊料经模压成型后得到的模压块状态是不同的,这主要是由各型号树脂的

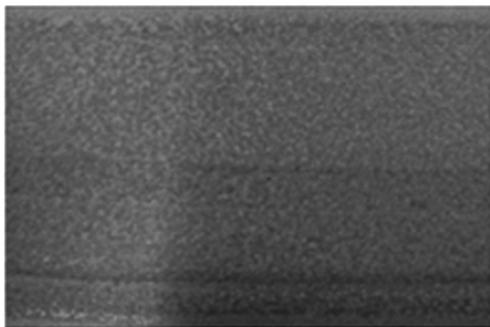
K 值和水萃取液 pH 值不同引起的。



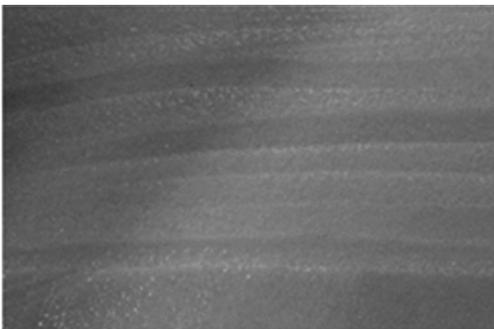
(a) a 树脂



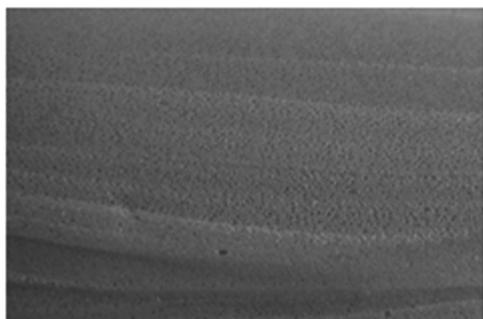
(b) b 树脂



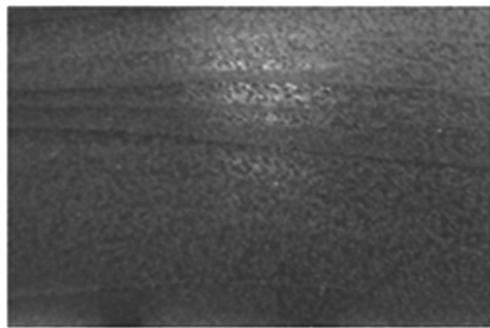
(c) c 树脂



(d) d 树脂



(e) e 树脂



(f) f 树脂

图 2 170℃ 模压成型得到的半发泡模压块的剖面图 5×

Fig. 2 Profile of semi-foamed embryo under 170℃ 5×

2.2.1 树脂水萃取液 pH 值的影响

从表 1 可以看出, a、b 和 d 树脂的 K 值接近, 水萃取液 pH 值差别大。从图 2 中对比这三种树脂得到的模压块可以看出, 随着树脂水萃取液 pH 值的增大, 模压块颜色由深变浅。这可能是因为 a 树脂的水萃取液 pH 值很小, 树脂呈酸性, PVC 在高温下降解产生了 HCl, 而 HCl 在此酸性环境下不能及时除去, 进一步催化了 PVC 的降解, 生成了有颜色的多烯结构^[6], 所以模压块变成了棕褐色。b 树脂的水萃取液 pH 值为 9, 树脂呈弱碱性可以吸收并中和部分 HCl, 从而减缓了 PVC 糊树脂的降解, 因此上下两面呈橙黄色, 仅在温度偏高的中间部分严重降解呈红棕色。由于 d 树脂的碱性环境吸收中和 HCl 更有效, 可有效抑制 PVC 的降解反应, 所以得到的模压块是淡黄色的。

2.2.2 树脂 K 值的影响

从表 1 和图 2 中还可以看出, b 和 c 树脂的水萃取液 pH 值相同, 而 K 值不同, 得到的泡沫颜色也不相同, 这可能是因为 c 树脂的 K 值大, 平均聚合度高, 聚合物分子链中的弱结构及链端基结构相应减少, 树脂热稳定性好不易降解, 所以 c 树脂得到的模压块颜色较浅。对比 e 和 f 树脂也可以发现同样的规律。

从图 2 还可以发现使用 e 树脂得到的泡沫颜色虽然浅, 但是该模压块剖面上气孔较大。这可能是由于 e 树脂的聚合度过大, 熔融温度较高, 在发泡剂分解时树脂熔融不充分, 所以得到的模压块中气泡较大。

综上所述可以发现, 树脂的 K 值和水萃取液 pH 值对经模压工艺得到的模压块有显著影响。树脂的水萃取液 pH 值呈碱性有助于抑制 PVC 糊树脂的降解, 得到形态良好的模压块。树脂的 K 值增大也有助于提高其热稳定性, 但是随着 K 值升高, 树脂的熔融温度上升, 不利于加工, 一般选用 K 值在 70~80。

2.3 PVC 糊树脂对发泡工艺及其产物的影响

使用各型号树脂模压成型得到的半发泡模压块在热水中发泡时, 发泡速度及得到的泡沫密度不同, 泡沫的密度随水煮时间的变化如图 3 所示。

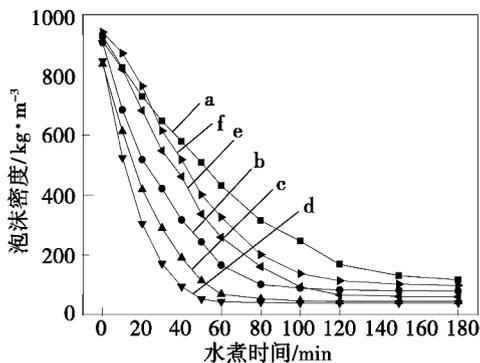


图3 水煮时间与各型号树脂制备的交联 PVC 泡沫塑料密度的关系图

Fig. 3 Relation between boiling time and foam density of cross-linked PVC foam plastic with different resin

从图3可以看出,随着树脂的水萃取液 pH 值增大,泡沫密度减小速度加快,达到平衡需要的时间缩短,最终得到的泡沫密度减小。这是因为水煮发泡过程中,泡沫生长是以异氰酸酯和水反应生成二氧化碳为动力的^[7],树脂的弱碱性可以催化异氰酸酯与水的反应^[8-9],所以发泡速度快,得到的泡沫密度小。其中 b 树脂的最终泡沫密度反而比 e 树脂的高,可能是由于 b 树脂在模压过程中 PVC 降解导致了体系 pH 值发生改变造成的。

2.4 PVC 糊树脂对交联 PVC 泡沫塑料压缩性能的影响

为了对比糊树脂对交联 PVC 泡沫塑料压缩性能的影响,控制水煮时间当泡沫密度达到 120 kg/m³ 时停止水煮,进行后固化处理。得到的各型号泡沫塑料压缩性能见表 4。

表 4 密度为 120 kg/m³ 的交联 PVC 泡沫塑料的压缩性能

Tab. 4 Compression property of cross-linked PVC foam plastic with density of 120 kg/m³

树脂代号	泡沫压缩强度	MPa
a	0.97	
b	1.19	
c	1.97	
d	2.03	
e	1.84	
f	1.36	

从表 4 可以看出,各树脂制备的泡沫塑料压缩性能差别较大,其中使用 c、d 和 e 树脂制备的泡沫塑料性能较好。这是因为泡沫塑料的力学性能由其基体树脂和泡体结构共同决定的。a 和 b 树脂的 K 值为 70 左右,聚合度较小,基体树脂的力学性能较差,且在模压过程中树脂有降解,所以制备的泡沫塑料的压缩性能差。f 树脂的 K 值虽然较大,但是由于 pH 值小模压时有降解,所以制备的泡沫塑料压缩性能较差。c 和 e 树脂的 K 值大,聚合度高,基体树脂力学性能好,所以制备的泡沫塑料压缩强度高,但是 e 树

脂的聚合度过大,熔融温度过高,模压时与发泡剂的分解温度不匹配,制备的模压块泡孔较大,经水煮发泡后泡孔尺寸较大,所以压缩强度比 c 的略低。d 树脂虽然 K 值不大,但是其 pH 值较大,模压时无降解,水煮时发泡速度快,制备的泡沫泡孔小且均匀,由于其良好的泡孔结构所以压缩强度最高。

3 结论

(1)PVC 糊树脂颗粒大小及尺寸分布可以影响制糊黏度,制备交联 PVC 泡沫塑料时适宜的糊黏度是 4~9 Pa·s。

(2)在模压成型工艺中,PVC 糊树脂的 K 值较大可防止 PVC 降解,但 K 值过大则熔融温度高不利于加工,且与发泡剂分解温度不匹配使得模压块中气泡较大;PVC 糊树脂水液 pH 呈弱碱性,可防止模压过程中 PVC 降解。

(3)水煮工艺中,PVC 糊树脂水液 pH 呈碱性可催化发泡反应,使得制备的泡沫发泡速度增加,最小泡沫密度减小。

(4)PVC 糊树脂 K 值增大有利于制备压缩强度高的泡沫,但是 K 值过大时制备的泡沫泡孔较大,压缩强度反而降低,制备交联 PVC 泡沫塑料时选用树脂的 K 值最好为 70~80。

参考文献

- [1] 曹明法,胡培. 船用玻璃钢/复合材料夹层结构中的泡沫芯材[J]. 江苏船舶,2004,21(2):3-6
- [2] 朱文强,贲进,王健,等. 一种改进的交联聚氯乙烯结构泡沫及其制备方法[P]. CN 101580573 A,2009-11-18:1
- [3] 陈挺,张广成,刘铁民,等. AN/MAA 共聚物泡沫塑料泡体结构研究[J]. 材料工程,2007(6):15-19
- [4] 陈挺,张广成,马瑞. 应力发白对 AN/MAA 共聚物气泡成核的影响[J]. 中国塑料,2008,22(10):67-71
- [5] 司业光,韩光信,吴国贞. 糊用聚氯乙烯树脂及其加工应用[M]. 北京:化学工业出版社,1993:24-25
- [6] 杨丽庭,高俊刚,李燕芳,等. 改性聚氯乙烯新材料[M]. 北京:化学工业出版社,2002:37-39
- [7] Mikael Danielsson, Joachim L Grenestedt. Gradient foam core materials for sandwich structures; preparation and characterization [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,1998,29(8):981-988
- [8] 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,1994:251-253
- [9] Leone Lauri, Sam Shehyee Ang, Jan Jerry Christian Stigsson, et al. Formulations for Cellular, Foamed-Polymer Products Based on Polyvinyl Chloride and a Process for Producing Said Improved Cellular Foamed-Polymer Products[P]. US0068487 A1, 2010-03-18:1-2

(编辑 吴坚)