

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.012

高压 CO₂ 流体发泡制备微孔 PVC/PUR-T 泡沫材料*

汪诗平^{1,2}, 李星¹, 任倩²

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要:以聚氯乙烯(PVC)、热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)为原料,通过溶液共混方法,用四氢呋喃(THF)溶解混合物,浇铸在聚四氟乙烯模具中制得PVC/PUR-T共混材料,采用高压CO₂为发泡剂用间歇发泡法制备PVC/PUR-T发泡共混材料。通过对解吸附时间的测定,确定了饱和时间为24 h。通过改变饱和压力和压力得到一系列不同体积膨胀倍率和泡孔大小的材料,随着PUR-T含量的增加,体积膨胀倍率呈下降的趋势;PUR-T含量为5%时,混合材料的泡孔密度最大,随后又会降低,同时随着饱和压力的提高,试样的泡孔密度随之变大。在对发泡样品进行力学性能测试时,发现加入5%的PUR-T对断裂伸长率影响不大,但随着PUR-T含量的增加,断裂伸长率增加;随着PUR-T含量的增加,发泡共混物的拉伸强度也增加,说明PUR-T的加入增强了体系的强度和韧性。

关键词:聚氯乙烯;热塑性聚氨酯;间歇发泡;高压CO₂

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0054-05

Preparation of Microcellular PVC/PUR-T Foam with Compressed CO₂

Wang Shiping^{1,2}, Li Xing¹, Ren Qian²

(1. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Polyvinyl chloride(PVC) and thermoplastic polyurethane(PUR-T) were chosen as raw material, and a solvent blending method was carried out to prepare the PVC/PUR-T composites. THF was the solvent, PVC, PUR-T and THF were mixed, then the mixtures were casted into a polytetrafluoroethylene groove. The foamed material was got by batch foaming with compressed CO₂ as foaming agent. Through determining the desorption time, 24 h is chosen as saturated time in this experiment. Different foaming materials with different volume expansion rates and different sizes of bubble hole can be got by changing the saturation pressure. With increasing of PUR-T, the foaming ratio was decreased, while the mass fraction of PUR-T was 5%, the cell density of PVC/PUR-T was maximum, then with increasing of PUR-T, the cell density of material was decreased, and with increasing of saturated pressure, the cell density was increased. The result of mechanical property testing show that the elongation at break of PVC/PUR-T5 is not changed so much, then with increasing of PUR-T, the elongation at break is increased. With the increasing of PUR-T, the tensile strength of the foam blend is increased, that meant the addition of PUR-T can enhance the strength and toughness of the matrix.

Keywords: polyvinyl chloride; thermoplastic polyurethane; batch foaming; compressed CO₂

聚氯乙烯(PVC)是一种力学性能优异、阻燃性能好、性价比高的通用塑料。PVC热稳定性差,加工过程中需要添加大量的小分子增塑剂,根据添加剂的含量不同,可以制备成不同硬度的PVC制品^[1-5]。小分子增塑剂在长期使用过程中会发生迁移,导致PVC制品性能不稳定且有老化的问题。另外,目前使用的小分子增塑剂存在毒副作用,影响其在食品等领域的应用。热塑性聚氨酯(PUR-T)是一种环保的热塑性弹性体材料,具有良好的低温韧性和高达1000%的断裂伸长率,已经应用于医疗、服装等领域^[6-7]。研究者发现,PUR-T和PVC是

分子相容体系^[4]。通过添加少量的PUR-T来增韧PVC,这对减少PVC制品对小分子增塑剂的依赖具有重要意义^[5]。

PVC的发泡广受关注,通过压延发泡技术可以制成PVC软质发泡材料,应用于人造革领域;通过挤出发泡可以制备硬质PVC片材、板材和异型材,应用于装饰和结构材料领域。PVC发泡一般采用化学发泡剂,通过发泡剂加热分解产生的气体诱导

* 广东省科技项目(2016B090918013)

联系人:任倩,助理工程师,主要从事高分子发泡研究

收稿日期:2016-12-10

泡孔的成核和增长^[5,8]。近年来,以 CO₂ 为发泡剂的环保发泡技术广受关注^[9-12]。Wang Kun^[13] 用超临界 CO₂ 辅助加工聚丙烯 (PP) 和聚苯乙烯 (PS) 共混物,制备了一系列不同形态的大小孔结构的泡沫材料。赫长印等^[14] 以超临界 CO₂ 为发泡剂主要探讨助剂用量对发泡材料的宏观性能和微观泡孔结构的影响,随着泡孔调节剂、交联剂、成核剂的加入,发泡倍率达到 3.87 倍,泡孔分布也更加均匀。但目前对 PVC 复合材料的发泡主要还是采用化学发泡^[11-12],很少有 CO₂ 物理发泡的介绍。

笔者主要研究 PVC/PUR-T 共混物的 CO₂ 微发泡行为,研究引入少量 PUR-T 对 PVC 微发泡材料泡孔形态、体积膨胀倍率的影响,揭示微发泡结构和 PUR-T 加入对 PVC 微发泡材料拉伸性能以及热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC : S-60,台塑公司;

PUR-T : 380A,苏州奥斯汀新材料科技有限公司;

四氢呋喃 (THF) : 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

CO₂ : 纯度 99.5%,宁波万里气体有限公司。

1.2 主要仪器和设备

扫描电子显微镜 (SEM) : EVO-18 型,德国卡尔蔡司股份公司;

电子万能试验机: Instron 4465 型,美国英斯特朗公司;

分析天平: AL204 型,瑞士梅特勒托莱多仪器公司;

密度天平: BT22DS 型,赛多利斯科学仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA/DSC1 型,梅特勒-托利多公司。

1.3 试样制备

(1) 制备 PVC/PUR-T 薄膜。

根据表 1 配方准确称量 PVC, PUR-T 和 THF 到三口烧瓶中,油浴加热到 60℃,搅拌 8 h,待充分溶解后再转移溶液到聚四氟乙烯模具中,静置成膜。待成膜后,取出干燥 2 周,进行下一步发泡实验。由表 1 可知, PVC, PVC/PUR-T5, PVC/PUR-T10, PVC/PUR-T15, PVC/PUR-T20 中 PUR-T 的含量分别是 0,5%,10%,15%,20%。

表 1 试样配方

试样	PVC		g
	PUR-T	THF	
PVC	40	0	400
PVC/PUR-T5	38	2	400
PVC/PUR-T10	36	4	400
PVC/PUR-T15	34	6	400
PVC/PUR-T20	32	8	400

(2) 制备发泡 PVC/PUR-T 薄膜。

将制得的 PVC/PUR-T 片材置于高压釜中,采用高压 CO₂ 饱和,压力范围是 3.5 MPa 到 5 MPa。饱和温度为 25℃,饱和时间为 24 h。待充分饱和后,打开泄压阀使高压釜中压力降到常压,再快速转移试样至热水中,发泡温度为 90℃,发泡时间为 20 s,再转移至冰水浴中冷却定型。

1.4 性能测试与表征

体积膨胀倍率测试^[15]: 采用 ISO 1183-1-2012 中排水法,使用密度天平测得发泡前的密度 (ρ) 和发泡后的密度 (ρ_f),由体积膨胀倍率 (φ) 的计算公式: $\varphi = \frac{\rho}{\rho_f}$,得到体积膨胀率值。

泡孔密度 (N_0) 统计^[15]: 泡孔密度 N_0 是每立方厘米的泡沫材料中所具有的泡孔数目,由公式 $N_0 = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \times \varphi$ 计算得到,其中 n 是 SEM 中所显示的泡孔数目, M 是 SEM 的放大倍率, A 是扫描区域的面积 (cm²)。

气体溶解量测定^[16]: 通过分析天平测得不同解吸附时间的质量,通过公式 $\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{0.5}$ 计算得到,其中 M_t 是从压力釜压力释放常压开始计时到时间 t 时 PVC/PUR-T 片材的质量, M_∞ 是时间 $t = \infty$ 时片材的质量, D 是指当浓度梯度为一个单位时,单位时间内通过单位面积的气体量 (cm²/s)。

采用 SEM 观察共混材料的泡孔形态。

采用 TG 分析研究共混物的热分解行为。

采用万能试验机测试材料的拉伸强度和断裂伸长率。

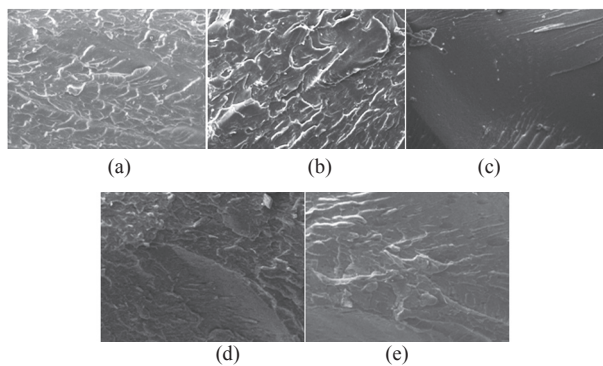
2 结果与讨论

2.1 PVC/PUR-T 相形态表征

图 1 为 PVC/PUR-T 共混物的断面形貌的 SEM 照片。由图 1 可以看出,即使共混物中 PUR-T 的含量增加至 20% 时,共混物的断面形貌仍和纯 PVC 相似,没有出现明显的相分离。

2.2 PVC/PUR-T 解吸附测试

图 2 是纯 PVC 薄膜在 3.5 MPa 下饱和时,不



a—PVC/PUR-T; b—PVC/PUR-T5; c—PVC/PUR-T10;
d—PVC/PUR-T15; e—PVC/PUR-T20

图1 PVC/PUR-T断面形态 SEM 照片

同饱和时间下的 CO_2 吸附量。由图 2 可以看出, PVC 吸附 CO_2 的量是随着时间的延长而增加的。当饱和时间超过 18 h 后, CO_2 在 PVC 中的溶解量变小,在饱和时间超过 20 h 后,吸附 CO_2 的量基本不变,说明在超过 20 h 饱和后共混物基本达到了饱和状态。所以试验中选择的饱和时间是 24 h。

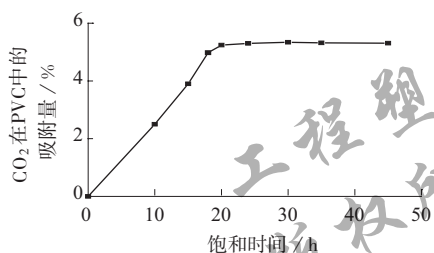


图2 不同饱和时间下 PVC 吸附 CO_2 的量

2.3 PUR-T 加入对共混物发泡行为的影响

随着 PUR-T 含量的增加, PVC/PUR-T 共混物密度变化见表 2。选择的 PUR-T 密度为 1.21 g/cm^3 ,从表 2 可以看出,随着 PUR-T 含量的增加, PVC/PUR-T 的密度逐渐降低。根据 PVC/PUR-T 的密度,再测试 PVC/PUR-T 发泡后的密度,可计算出 PVC/PUR-T 发泡材料的体积膨胀倍率,研究少量 PUR-T 的加入对 PVC 发泡行为的影响。

表2 PVC/PUR-T 共混物的密度 g/cm^3

项目	PVC	PVC/ PUR-T5	PVC/ PUR-T10	PVC/ PUR-T15	PVC/PUR-T20
密度	1.35	1.34	1.32	1.31	1.30

在压力为 3.5, 4.5 MPa 下饱和 24 h,在发泡温度为 90°C 的条件下制备 PVC/PUR-T 发泡材料,发泡材料的体积膨胀倍率如图 3 所示。由图 3 可知,随着 PUR-T 的加入, PVC/PUR-T 发泡材料的体积膨胀倍率逐渐降低。但在 PUR-T 加入量为 5% 时,在 3.5 MPa 和 4.5 MPa 压力下饱和的样品比纯 PVC 发泡样品的体积膨胀倍率大,而后随

着 PUR-T 含量的继续增加, PVC/PUR-T 发泡样品的体积膨胀倍率逐渐减小,但减小程度在 PUR-T 含量超过 10% 后变小。PVC/PUR-T 在 4.0 MPa 下饱和样品的体积膨胀倍率比 3.5 MPa 和 4.5 MPa 下高,在力学性能测试中选择饱和压力为 4.0 MPa。

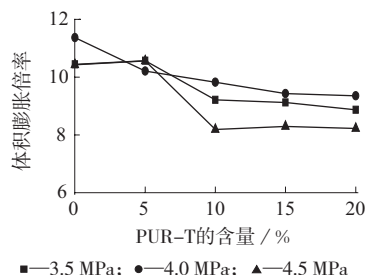
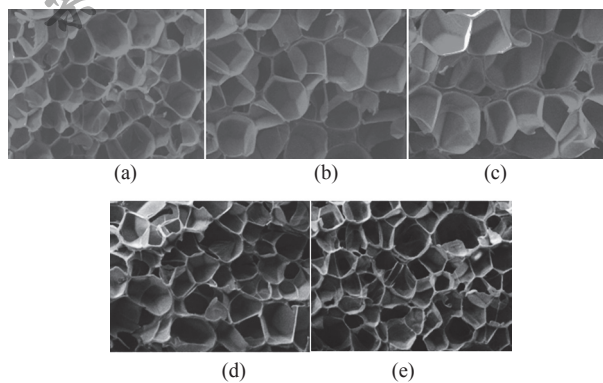


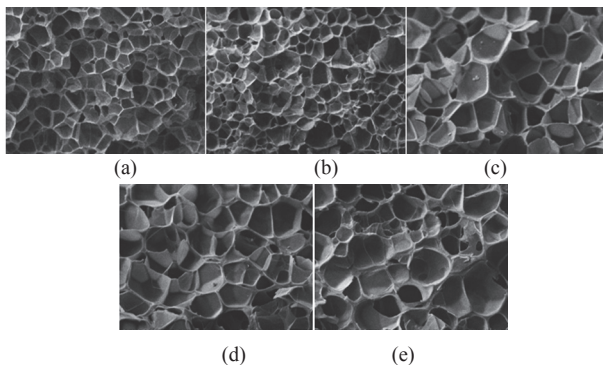
图3 不同饱和压力下 PVC/PUR-T 共混泡沫的体积膨胀倍率

PVC/PUR-T 共混物经不同饱和压力,在 90°C 发泡温度下制备的发泡试样的泡孔形态如图 4~图 6 所示。由图 4~图 6 可知,在不同压力下发泡得到的样品均为闭孔结构,且泡孔壁光滑。随着饱和压力的增加,泡孔尺寸也逐渐减小。其原因是随着饱和压力的提高,共混物吸收 CO_2 的量增加,在升温发泡中泡孔成核点增多,泡孔密度也随之增加,泡孔尺寸随之减小。



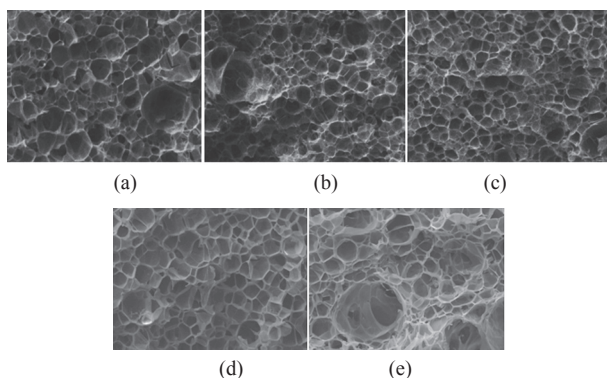
a—PVC/PUR-T; b—PVC/PUR-T5; c—PVC/PUR-T10;
d—PVC/PUR-T15; e—PVC/PUR-T20

图4 PVC/PUR-T 的泡孔形态 (发泡条件: 3.5 MPa, 90°C)



a—PVC/PUR-T; b—PVC/PUR-T5; c—PVC/PUR-T10;
d—PVC/PUR-T15; e—PVC/PUR-T20

图5 PVC/PUR-T 的泡孔形态 (发泡条件: 4.0 MPa, 90°C)



a—PVC/PUR-T; b—PVC/PUR-T5; c—PVC/PUR-T10;
d—PVC/PUR-T15; e—PVC/PUR-T20

图6 PVC/PUR-T的泡孔形态(发泡条件:4.5 MPa,90℃)

经不同饱和压力下制备的 PVC/PUR-T 共混物发泡材料的泡孔密度见图 7。由图 7 可知,在不同压力饱和后,在 90℃ 下制备的发泡 PVC/PUR-T 样品的泡孔密度都呈现先增加后减少的趋势。这可能是因为共混物中添加 5% 的 PUR-T 促进了泡孔成核,使泡孔成核点增多,故样品的泡孔密度增大。而后随着 PUR-T 含量的继续增加,泡孔密度逐渐减少。因为 PUR-T 分子相对 PVC 分子运动能力强,具有高的自由体积,CO₂ 在 PUR-T 中的气体扩散速率较其在 PVC 中要高,随着 PUR-T 含量的增加,CO₂ 在 PVC/PUR-T 共混物中扩散更快,泡孔增长的速度大于泡孔成核。所以在 -T 含量为 10% 以上时, PVC/PUR-T 发泡样品的泡孔密度呈逐渐减小的趋势。从图 7 可知,共混物的泡孔密度随着饱和压力的增加而增加。其原因为随着饱和压力的提高, PVC/PUR-T 吸收 CO₂ 的量增多,在发泡过程中泡孔成核速率要大于泡孔增长。所以在 4.5 MPa 下饱和的 PVC/PUR-T 共混物发泡材料的泡孔密度最大,大约为 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ 个/cm³。

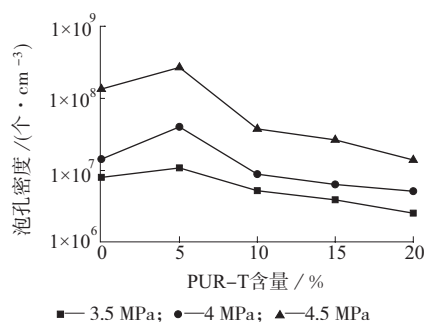


图7 不同压力下 PVC/PUR-T 共混物发泡材料的泡孔密度

2.4 PVC/PUR-T 共混物发泡材料的拉伸性能

PVC/PUR-T 共混物发泡材料的拉伸性能如图 8 所示。从图 8 可以看出,随着 PUR-T 含量的

逐渐增加,发泡样品的断裂伸长率逐渐增加。当 PUR-T 含量为 5% 时,相对比纯 PVC 发泡样品,断裂伸长率增加不明显,随后随着 PUR-T 含量的逐渐增加,发泡样品的断裂伸长率增加明显,当 PUR-T 含量增至 10% 时,发泡材料的断裂伸长率由 PVC/PUR-T5 的 35.5% 增加到 PVC/PUR-T10 的 40.7%。从图 8 可知, PVC/PUR-T 发泡样品的拉伸强度也随着 PUR-T 的增加而增加。当 PUR-T 含量为 5% 时,发泡材料的拉伸强度由 PVC 的 3.3 MPa 增加至 PVC/PUR-T5 的 4.1 MPa,随着 PUR-T 含量的增加, PVC/PUR-T15 的拉伸强度为 5.1 MPa, PVC/PUR-T20 的拉伸强度为 5.2 MPa,增加幅度小。从图 8 可知,随着 PUR-T 的加入有利于提高共混发泡材料的强度和韧性。

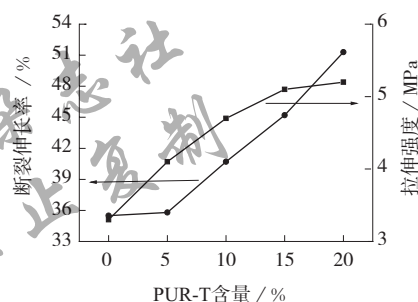


图8 PVC/PUR-T 共混物发泡材料的断裂伸长率和拉伸强度

2.5 PVC/PUR-T 共混物发泡材料 TG 分析

图 9 为 PVC/PUR-T 共混物发泡材料 TG 曲线。

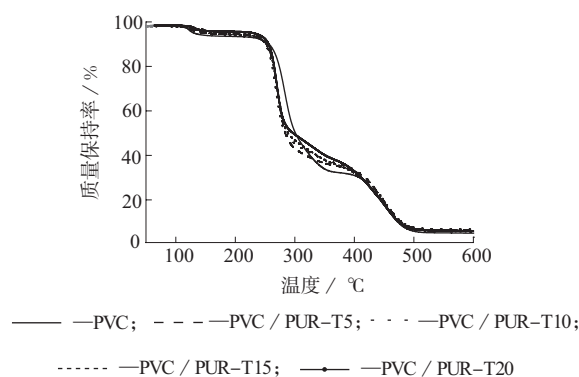


图9 PVC, PVC/PUR-T 共混物发泡材料的 TG 曲线

由图 9 可以看出, PVC, PVC/PUR-T 共混物发泡材料 TG 存在两个阶段^[4,17]。由 PVC 的 TG 曲线可以看出,在 250℃ 之前, PVC 基本上没有明显失重, 250~380℃ 失重过程主要是 PVC 脱 HCl 的过程,质量保持率约为 32%,从 380~550℃, PVC 脱 HCl 后生成的长链多烯会进一步发生反应(环化)产生苯、甲苯等芳香族化合物。与纯 PVC 发泡材料相比,添加 PUR-T 的共混物发泡材料,其第一阶段

的脱 HCl 的脱出率差不多,表明 PUR-T 对 PVC 脱 HCl 影响不大,而且 600℃时 PVC 的质量保持率为 7.4%,添加 PUR-T 后,共混物发泡材料的质量保持率在 8.4% 左右,增加不多。PUR-T 的加入对 PVC 的热分解并未产生较大影响。

3 结论

(1) PVC 吸附 CO₂ 的量是随着时间的延长而增加的。当饱和时间超过 18 h 后,饱和的吸附量变化较小,在 20 h 后无明显变化,说明在超过 20 h 饱和后,体系基本上达到饱和状态。

(2) 随着 PUR-T 含量的增加, PVC/PUR-T 共混物发泡材料的体积膨胀倍率降低。当 PUR-T 含量为 5% 时,发泡材料的泡孔密度最大,随后随着 PUR-T 含量增加而减小。发泡材料的泡孔密度随着饱和和压力的提高而增加。

(3) 随着 PUR-T 含量的增加, PVC/PUR-T 共混物发泡材料的断裂伸长率和拉伸强度呈增加趋势, PUR-T 的加入可以提高 PVC 发泡材料的强度和韧性。

参考文献

- [1] 周敏,许士鲁,李德刚,等. PVC 热稳定剂研究内容及常用测试方法[J]. 工程塑料应用,2011,39(8):61-64.
Zhou Min, Xu Shilu, Li Degang, et al. Research contents and common test methods of PVC thermal stabilizers[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(8):61-64.
- [2] Han M J, Ji H S, Sang Y L. Miscibility and shape memory property of poly(vinyl chloride) / thermoplastic polyurethane blends[J]. Journal of Materials Sciences, 2001, 36:5457-5463.
- [3] 刘朋,蒋剑春,蒋平平,等. PVC 热稳定剂马来酸酐十二酯钙 / 锌的制备及应用[J]. 工程塑料应用,2015,43(5):105-110.
Liu Peng, Jiang Jianchun, Jiang Pingping, et al. Preparation and application of Calcium / Zinc laurel monomaleate used as thermal stabilizers for PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):105-110.
- [4] 肖欢,李侃社,丁胜春. PVC/PUR-T 共混材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(10):144-147.
Xiao Huan, Li Kanshe, Ding Shengchun. Preparation and performances of PVC / PUR-T blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(10):144-147.
- [5] 焦雷,陈聪,陈程,等. 交联型 PVC/PUR-T 轻质材料的制备和表征[J]. 高分子学报,2012(5):513-520.
Jiao Lei, Chen Cong, Chen Cheng, et al. Preparation and characterization of cross-linked PVC / PUR-T lightweight materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(5):513-520.
- [6] Ito S, Matsunaga K, Tajima M, et al. Generation of microcellular polyurethane with supercritical carbon dioxide[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 106:3581-3586.
- [7] Hossieny N J, Barzegari M R, Nofar M, et al. Crystallization of hard segment domains with the presence of butane for microcellular thermoplastic polyurethane foams[J]. Polymer, 2014, 55:651-662.
- [8] Sahin E, Mahlicli F Y, Yetgin S, et al. Preparation and characterization of flexible poly(vinyl chloride) foam films[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 125:1448-1455.
- [9] 翟文涛,余坚,何嘉松. 超临界流体微发泡聚合物材料的研究进展[J]. 高分子通报,2009(3):1-10.
Zhai Wentao, Yu Jian, He Jiasong. Research progresses in preparation of microcellular polymers by supercritical fluid technique[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(3):1-10.
- [10] Zhai Wentao, Kuboki T, Wang Lilai, et al. Cell structure evolution and the crystallization behavior of polypropylene / clay nanocomposites foams blown in continuous extrusion[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49:9834-9845.
- [11] Rahida W B, Sharudin M O. Preparation of microcellular thermoplastic elastomer foams from polystyrene-b-ethylene-butylene-b-polystyrene (SEBS) and their blends with polystyrene[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 128:2245-2254.
- [12] Raps D, Hossieny N, Park C B, et al. Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology[J]. Polymer, 2015, 56:5-19.
- [13] Wang Kun, Wang Shusheng, Wu Fei, et al. Supercritical CO₂ in controlling phase morphology of polypropylene / polystyrene blends and the corresponding mechanical properties and foamability[J]. Polym Bull, 2016, 73:941-957.
- [14] 赫长印,孟得惠子,严正. 超临界二氧化碳发泡软质聚氯乙烯材料的性能研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(2):95-100.
Hao Changyin, Meng Dehuizi, Yan Zheng. Properties of supercritical CO₂ foamed flexible polyvinyl chloride foams[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):95-100.
- [15] Zhai Wentao, Yu Jian, Wu Lichuan, et al. Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams[J]. Polymer, 2006, 47:7580-7589.
- [16] Filip D, Macocinski D, Paslaru E, et al. Surface characterization and antimicrobial properties of sodium deoxycholate-based poly(ester ether)urethane ionomer biomaterials[J]. Reactive and Functional Polymers, 2016, 102:70-81.
- [17] El-Shekeil Y A, Sapuan S M, Jawaid M, et al. Influence of fiber content on mechanical, morphological and thermal properties of kenaf fibers reinforced poly(vinyl chloride) / thermoplastic polyurethane poly-blend composites[J]. Materials & Design, 2014, 58:130-135.