

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.003

硬质交联 PVC 泡沫塑料的制备

王雁国,汪艳,张慧

(武汉工程大学材料科学与工程学院,武汉 430073)

摘要:以聚氯乙烯(PVC)为基体,马来酸酐为接枝剂,异氰酸酯、三聚氰胺为交联剂,制备出性能优异的硬质交联 PVC 泡沫塑料;通过红外光谱、热失重和热机械分析及凝胶含量测定对硬质交联 PVC 泡沫塑料进行分析,证实交联反应发生在水煮工艺阶段,玻璃化转变温度在 180℃ 左右;研究了马来酸酐用量对硬质交联 PVC 泡沫塑料凝胶含量的影响,马来酸酐的用量在塑化成型阶段对交联度的影响较小,硬质交联 PVC 泡沫塑料的凝胶含量随着马来酸酐用量的增加而增大;用光学显微镜对硬质交联 PVC 泡沫塑料的泡孔直径进行了测量。结果表明,硬质交联 PVC 泡沫塑料的泡孔直径分布较为均匀,密度为 60 kg/m³ 的泡孔直径主要分布在 100~130 μm,密度为 90 kg/m³ 的泡孔直径主要分布在 70~80 μm;测定了硬质交联 PVC 泡沫塑料的力学性能,结果显示,其具备同瑞士 Airex C70 产品相当的力学性能。

关键词:聚氯乙烯;交联;异氰酸酯;泡沫塑料

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0013-04

Preparation of Rigid Cross-Linking PVC Foam Plastics

Wang Yanguo, Wang Yan, Zhang Hui

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract : Based on polyvinyl chloride(PVC) resin, rigid cross-linking PVC foam plastics with special performance were prepared by isocyanate and melamine which were used as the cross-linking agent and maleic anhydride which was used as the grafting agent. It is confirmed that the cross-linking reaction happen in the boiling process phase by infrared spectrum analysis, thermal gravimetric analysis, thermal mechanical analysis and gel content measurement. It also shows that the glass transition temperature of the foam plastics is at about 180℃. Dosage of maleic anhydride was studied on the influence of the gel content of the foam plastics, the amount of maleic anhydride has less effect on the degree of cross-linking in plasticization and molding phase and the gel content of the foam plastics is increased with the increase of dosage of maleic anhydride. Bubble pore diameter were measured by optical microscope. It shows that the distribution of bubble pore diameter are homogeneous, the bubble pore diameter of the foam plastics for the density of 60 kg/m³ are mainly distributed in 100~130 μm and the density of 90 kg/m³ are mainly distributed in 70~80 μm. By the determination of the mechanical properties of the foam plastics, it shows that the foam plastics has the same mechanical properties as the Swiss Airex C70 products.

Keywords : polyvinyl chloride ; cross-linking ; isocyanate ; foam plastic

聚氯乙烯(PVC)泡沫塑料具有良好的物理性能、耐化学药品性能和电绝缘性能,且隔音、防震,原料来源丰富,价格低廉^[1]。高性能硬质交联 PVC 泡沫塑料还具有高强度、高弹性模量、耐高温的特点,可以作为夹层结构材料用于结构承载^[2]。硬质交联 PVC 泡沫塑料在所有泡沫塑料中的水蒸气透过率最低,与硬质聚氨酯和聚苯乙烯泡沫塑料相比,其强度高,阻燃性能好,隔热性、使用温度和耐化学药品性能优于硬质聚苯乙烯泡沫塑料。交联可以提高 PVC 泡沫塑料制品的力学性能和耐热性,因此经交联后的 PVC 泡沫塑料广泛应用于船舶、风能、运动

器材、铁路机车、航空航天等领域。

随着高铁、航天、能源行业的发展,有关 PVC 泡沫塑料的研究不断出现,但仍存在一些问题,专利 US0200266^[3]介绍了一种制备交联 PVC 泡沫塑料的配方及制备方法,其需要 3%~15% 的环氧组分作为稳定剂和增韧剂,环氧组分过多延长了固化时间,大大限制了其生产效率。专利 US0131546^[4]介绍了一种改进的硬质 PVC 泡沫塑料配方及制备方法,其

联系人:汪艳,教授,研究方向为高分子材料配方设计、成型加工、复合改性与高分子选择性激光烧结成型

收稿日期:2014-03-27

配方中对原料进行了限制,如要求 K 值(表征聚合物分子大小的参数)为 70 的碱性 ($\text{pH}=10$) PVC 和甲基六氢苯酐,提高了生产效率,一定范围内提高了力学性能,但特定的 PVC 和酸酐的选择,使工艺控制难度大大增加。

笔者以 PVC 为基体,马来酸酐为接枝剂,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)、三聚氰胺为交联剂,制备了硬质交联 PVC 泡沫塑料,有效地解决了以上问题且制备的硬质交联 PVC 泡沫塑料具有优异的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC 粉末: 化学纯,武汉祥龙电业股份有限公司;

偶氮二异丁腈: 分析纯,天津市光复精细化工研究所;

偶氮二甲酰胺: 分析纯,济南华尔沃化工有限公司;

三聚氰胺: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

MDI: 分析纯,拜耳材料科技(中国)有限公司;

马来酸酐: 分析纯,天津福晨化学试剂厂;

邻苯二甲酸二辛酯 (DOP): 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

有机锡: 化学纯,济南华尔沃化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

热压成型机: R3203 型,武汉启恩科技发展有限公司;

万能试验机: UTM-1422 型,承德市金建检测仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Impact 420 型,美国尼高力公司;

热失重分析仪: STA409PC 型,德国 Netzsch 公司;

热机械分析仪: XWR-500 型,承德市金建检测仪器有限公司;

徕卡万能金相显微镜: Leica DM2500 型,德国徕卡公司。

1.3 实验配方

表 1 为硬质交联 PVC 泡沫塑料的实验配方。

1.4 试样制备

(1) 混合糊料: 将各组分按表 1 配方中的用量置于高速搅拌机中均匀混合,控制混合温度不高于

表 1 硬质交联 PVC 泡沫塑料的实验配方

材料	用量 / 份
PVC 粉末	100
马来酸酐	15 ~ 50
偶氮二异丁腈	7.3
偶氮二甲酰胺	1 ~ 10
有机锡	4
三聚氰胺	3.5
MDI	30 ~ 80
DOP	2

40℃,保证各组分不发生反应、液体不挥发,制成混合糊料。

(2) 塑化成型: 将混合糊料注入模具中,将模具置于温度为 130 ~ 140℃、压强为 15 ~ 20 MPa 的热压机上,在该温度下保持 2 min;将温度升高至 170℃,保持 10 min 后关闭加热系统,开启水冷系统,待模具温度降至 25~30℃时脱模,得到预发泡模压块。

(3) 水煮发泡和交联: 将脱模后的预发泡模压块放入温度为 95℃以上的热水中,发泡 4 h,膨胀至所需密度,与此同时,预发泡模压块发生交联反应。

(4) 后处理: 在 65℃蒸汽室内处理 5 d,得到密度为 60 kg/m³ 的硬质交联 PVC 泡沫塑料。

(5) 加工试样: 按测试需要切割加工测试试样。

1.5 性能测试

FTIR 分析: 采用索氏抽提法,用四氢呋喃对实验得到的硬质交联 PVC 泡沫塑料抽提处理后,真空干燥,取 0.2 g 用于 FTIR 分析。

热失重分析: 测试温度范围为 40 ~ 500℃,升温速率 5℃/min,氮气保护。

热机械分析 (静态): 温度控制范围为 50 ~ 350℃,变形范围为 0 ~ 6 mm,变形测量分辨率为 0.001 mm。

凝胶含量测定: 准确称取 0.2 g 硬质交联 PVC 泡沫塑料,将其包入铜网 (孔径为 50 μm) 中,放入索氏抽提器内用四氢呋喃抽提,除去未交联部分。抽提后的试样放在真空干燥箱内干燥至恒重。凝胶含量的计算公式如下:

$$\text{凝胶含量} = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 ——铜网的净质量;

m_1 ——抽提并干燥后硬质交联 PVC 泡沫塑料和铜网的质量;

m_2 ——抽提前硬质交联 PVC 泡沫塑料和铜网的质量。

泡孔直径分布测量: 将硬质 PVC 泡沫塑料试

样放大 100 倍,取 3 组(每组在不同位置取 3 个泡孔)数据,求平均直径。

表观密度按 ASTM D1622-2008 测试。

压缩性能按 GB/T 8813-2008 测试。

拉伸性能按 GB/T 9641-1988 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

硬质交联 PVC 泡沫塑料的 FTIR 谱图如图 1 所示。

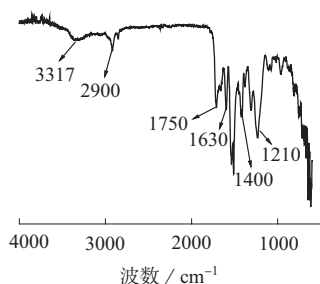


图 1 硬质交联 PVC 泡沫塑料的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出,在硬质交联 PVC 泡沫塑料的 FTIR 谱图中,出现在波数约为 3317 cm^{-1} 处的吸收带是酰胺键中—NH—基的特征吸收带, 1630 cm^{-1} 处左右的吸收带是酰胺键中羰基的伸缩振动吸收峰,由此可以确定酰胺键的存在;对脲基氢键行为进行研究,交联结构脲基上的羰基吸收峰在 $1635\sim 1645\text{ cm}^{-1}$,而游离态吸收峰在 1695 cm^{-1} 左右;羧酸中碳氧单键的伸缩振动吸收峰在 1210 cm^{-1} 左右; 1750 cm^{-1} 左右的强吸收带是酯基的特征吸收峰;链段上的—NH—基团的游离态吸收峰在 3400 cm^{-1} 左右,氢键化吸收峰在 3310 cm^{-1} 左右。以上综合表明, PVC 泡沫塑料发生了交联反应,并主要通过酰胺键交联形成一定的空间网状结构。

2.2 热失重和热机械分析

硬质 PVC 泡沫塑料及硬质交联 PVC 泡沫塑料的热失重曲线和热机械分析曲线分别如图 2、图 3 所示。

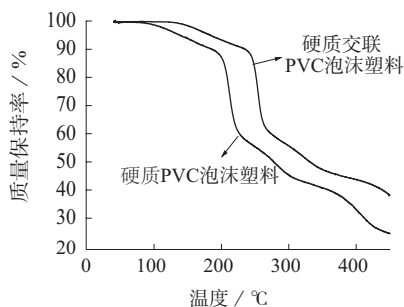


图 2 硬质 PVC 泡沫塑料、硬质交联 PVC 泡沫塑料的热失重分析曲线

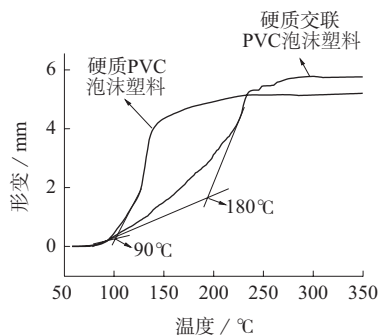


图 3 硬质 PVC 泡沫塑料、硬质交联 PVC 泡沫塑料的热机械分析曲线

从图 2 可以看出,当温度接近 150°C 时,硬质交联 PVC 泡沫塑料开始缓慢分解,在 260°C 左右其分解速率加快,而普通未交联的硬质 PVC 泡沫塑料则在 120°C 就已经开始分解,在温度接近 200°C 时分解加速。说明通过交联反应大大提高了 PVC 的耐热性能。

从图 3 可以看出,硬质交联 PVC 泡沫塑料的玻璃化转变温度为 180°C 左右,而普通未交联的硬质 PVC 泡沫塑料则为 90°C 左右。表明交联反应确实提高了 PVC 的耐热性能,进一步证实了 PVC 泡沫塑料发生了交联反应。

2.3 凝胶含量测定

表 2 为马来酸酐用量对硬质交联 PVC 泡沫塑料凝胶含量的影响。

表 2 马来酸酐用量对硬质交联 PVC 泡沫塑料凝胶含量的影响

马来酸酐 用量/份	预发泡模压块 凝胶含量/%	硬质交联 PVC 泡沫 塑料凝胶含量/%
17	5	67
21	6	69
25	6	70
30	8	74

由表 2 可知,预发泡模压块的凝胶含量较少,可见在水煮发泡工艺之前,只有极少数的交联反应发生且马来酸酐的用量在塑化成型阶段对交联度的影响较小;而硬质交联 PVC 泡沫塑料的凝胶含量却随着马来酸酐用量的增加而增大。这是因为在塑化成型阶段, PVC 大分子上接枝的马来酸酐会与异氰酸酯反应,而这一反应十分有限,故此时测得的凝胶含量很小^[5],一旦与水接触以后,马来酸酐形成的羧酸会与异氰酸酯形成的氨基反应形成酰胺键,马来酸酐的用量直接影响到羧酸基团的数量,所以硬质交联 PVC 泡沫塑料的凝胶含量随着马来酸酐用量的增加而明显增大。另外,可以证实主要的交联反应是在水煮发泡工艺中进行的,可见通过与水接触,酰胺键的形成对构成空间网络起了重要作用^[6]。

2.4 泡孔结构分析

用光学显微镜放大 100 倍的硬质交联 PVC 泡沫塑料的泡孔结构如图 4 所示。

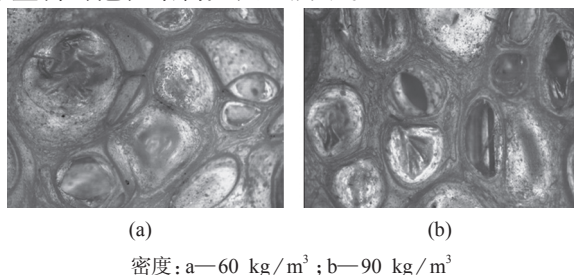


图 4 硬质交联 PVC 泡沫塑料泡孔结构光学显微镜照片 ($\times 100$)

通过改变 MDI 的用量,调整配方可以制备不同密度的硬质交联 PVC 泡沫塑料。由图 4 可以看出,密度为 60 kg/m^3 时,硬质交联 PVC 泡沫塑料的泡孔直径在 $100 \sim 130 \mu\text{m}$ 之间,密度为 90 kg/m^3 时,泡孔直径在 $70 \sim 80 \mu\text{m}$ 之间。可见硬质交联 PVC 泡沫塑料的密度越小,其泡孔直径越大。另外可以推测在熔胶黏度一定的情况下,硬质交联 PVC 泡沫塑料的泡孔直径分布不均是由发泡剂粒径不均直接造成的^[1],发泡剂粒径分布越集中,泡孔直径越均匀,泡沫塑料的物理性能越好。

2.5 力学性能测试

硬质交联 PVC 泡沫塑料的力学性能直接影响其在实际中的应用,所以显得尤为重要。硬质交联 PVC 泡沫塑料的密度小、强度大、耐热性好是其用作芯材的基本要求。采用不同配方制备密度分别为 $60, 90 \text{ kg/m}^3$ 的硬质交联 PVC 泡沫塑料——交联 PVC-1 和交联 PVC-2,测试其力学性能,并与瑞士思瑞安复合材料集团生产的牌号为 Airex C70 的硬质交联 PVC 泡沫塑料的力学性能进行对比,结果见表 3。

表 3 硬质交联 PVC 泡沫塑料与 Airex C70 的性能对比

材料	密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	压缩强 度 /MPa	压缩弹性 模量 /MPa	拉伸强 度 /MPa	拉伸弹性 模量 /MPa
交联 PVC-1	60	0.8	65	1.5	65
Airex C70.60	60	0.9	69	1.3	45
交联 PVC-2	90	1.5	100	2.3	80
Airex C70.90	90	1.5	100	2.2	75

由表 3 可知,采用 MDI、马来酸酐、三聚氰胺制备的硬质交联 PVC 泡沫塑料的力学性能优异^[6],达到国外同类产品的标准,可以用于工业生产。

3 结论

(1) 通过 FTIR、热失重和热机械分析,凝胶含量测定,可以确定硬质 PVC 泡沫塑料在水煮工艺阶段发生了交联反应,形成了空间网络结构;其玻璃化转变温度在 180°C 左右,交联反应大大提高了 PVC 的耐热性。

(2) 马来酸酐的用量在塑化成型阶段对硬质交联 PVC 泡沫塑料交联度的影响较小;硬质交联 PVC 泡沫塑料的凝胶含量随着马来酸酐用量的增加而增大。

(3) 密度为 60 kg/m^3 的硬质交联 PVC 泡沫塑料的泡孔直径分布在 $100 \sim 130 \mu\text{m}$ 之间,密度为 90 kg/m^3 的硬质交联 PVC 泡沫塑料的泡孔直径分布在 $70 \sim 80 \mu\text{m}$ 之间;该密度的硬质交联 PVC 泡沫塑料的力学性能优异。

参考文献

- [1] 张玉龙,伊阳,李萍,等. 泡沫塑料基础知识读本 [M]. 北京: 化学工业出版社,2013.
Zhang Yulong, Yi Yang, Li Ping, et al. Basic knowledge of plastic foam reader[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [2] 张广成,史爱华,潘恒太,等. 低密度硬质交联 PVC 泡沫塑料的研究进展 [J]. 工程塑料应用,2011,39(8):88-91.
Zhang Guangcheng, Shi Aihua, Pan Hengtai, et al. Research progress of rigid cross-linked PVC foam[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(8):88-91.
- [3] Elser M. Method for producing a cross-linked PVC foam body:US, 0200266[P].2007-08-30.
- [4] Vazquez J M. Rigid, closed-cell, graft-polymer foam; rigid bodies flexible cellular foam; rigid flexible cellular foam mixture; and method for manufacturing a rigid, closed-cell, graft-polymer foam:US, 0131546[P].2009-03-21.
- [5] 齐锴亮,张广成,史爱华,等. 异氰酸酯交联聚氯乙烯泡沫塑料的制备研究 [J]. 应用化工,2010,39(1):56-59.
Qi Kailiang, Zhang Guangcheng, Shi Aihua, et al. Study on preparation of polyvinylchloride(PVC) foams crosslinked by toluene diisocyanate[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(1):56-59.
- [6] 苑会林,廖前程. 交联发泡聚氯乙烯板的研究与制备 [J]. 塑料工业,2010,38(6):68-71.
Yuan Huilin, Liao Qiancheng. Study and preparation of cross-linked foamed polyvinyl chloride plate[J]. China Plastic Industry, 2010, 38(6):68-71.

康达新材将扩大聚酰亚胺绝热材料的应用

康达新材近日表示,该公司将探索及扩大聚酰亚胺绝热材料的应用,并且重点关注石墨烯领域新材料技术的发展。

该公司 3 月份曾公告,公司研制的舰艇聚酰亚胺绝热材料已于今年 3 月 14 日通过了军方的研制鉴定审查。

(工程塑料网)