

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.011

改性 PVA 热塑加工性能研究

王承刚, 余进娟, 刘苏芹, 赵红玉, 何杰

(北方材料科学与工程研究院, 余姚 315400)

摘要: 采用熔体流动速率试验机研究了以水、甘油、聚乙二醇和己内酰胺为主的四种加工改性剂对聚乙烯醇(PVA)热塑加工性能的影响。采用平板硫化机压膜观察不同改性 PVA 体系的成膜性能。结果表明,加工改性剂在不同程度上改善了 PVA 的热塑加工性能,其中己内酰胺改性 PVA 体系具有最好的热塑加工性能;通过热压成型可以将改性 PVA 制成透明性很好的薄膜;熔体流动速率试验机可以有效地判断 PVA 改性体系的热塑加工性能。

关键词: PVA; 改性; 热塑加工

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0046-03

Study on Melt-Processing Properties of Modified PVA

Wang Chenggang, She Jinjuan, Liu Suqin, Zhao Hongyu, He Jie

(North of Materials Science and Engineering Research Institute, Yuyao 315400, China)

Abstract: The effects of four processing modifiers including water, glycerine, polyethylene glycol and caprolactam on melt-processing property of PVA were studied by melt flow rate testing machine. PVA films were prepared by flat sulphuration machine and the film-forming properties of different modified PVA systems were observed. The results indicated that these processing modifiers improved the melt-processing property of PVA in varying degrees; among these, PVA modified by caprolactam had best melt-processing property. The modified PVA could be made into transparent films by hot-pressing method. Melt flow rate testing machine could determine the melt-processing property of modified PVA system effectively.

Keywords: PVA; modify; melt-processing properties

聚乙烯醇(PVA)为可生物降解树脂,降解后生成水和二氧化碳,对环境没有污染,而且在透明度、光泽、抗静电性、透湿性、耐油性、强韧性等方面都优于常用的聚烯烃,同时具有良好的水溶性,因而得到广泛的应用^[1]。但是 PVA 是一种多羟基聚合物,分子排列规整,分子间作用力大,熔点高,与分解温度接近,难以熔融挤出加工。目前,市售的 PVA 膜多为流延法生产,但由于其具有工艺复杂、能耗高、效率低、成本高等缺点限制了 PVA 薄膜的推广应用。韩国一些研究人员提出了喷射法生产 PVA 薄膜的方法,但其产品强度不高^[2-3]。若能实现 PVA 的热塑成膜,无疑将在 PVA 薄膜的生产行业带来根本性的突破。对此,国内外均投入大量人力物力竞相研究^[4-5]。笔者通过选择以水、甘油、聚乙二醇及与 PVA 有互补结构的己内酰胺为主的四种加工改性剂,在分子水平上控制 PVA 的聚集态结构,限制其结晶,降低其熔点,增加其热稳定性,从而得到可热塑成膜的改性 PVA 体系,并探讨挤出压力、温度对改性 PVA 热塑加工性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVA-1788: 工业级,皖维新材料股份有限公司;

聚乙二醇: 分析纯,江苏强盛化工有限公司;

甘油、己内酰胺: 分析纯,国药集团有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型,张家港市贝尔机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4104 型,深圳新三思计量技术有限公司;

熔体流动速率试验机: ZRZ1452 型,深圳新三思材料检测有限公司;

平板硫化机: XLB2 型,上海橡胶一厂。

1.3 试样制备

将计量好的加工改性剂加入到一定量的水中

联系人: 赵红玉,高级工程师,主要从事新材料开发和加工应用研究

收稿日期: 2011-12-21

混合均匀,再将一定量的PVA加入,于70℃下在高速混合机中高速混合15 min,其间每隔5 min清壁一次,溶胀良好后出料备用。以改性剂水、甘油、聚乙二醇及己内酰胺制成的改性PVA体系分别记为1[#],2[#],3[#],4[#]体系。

1.4 性能测试

(1) 热塑加工性能

首先将熔体流动速率试验机的料筒加热到一定温度,待温度恒定后将计量好的溶胀料加入料筒内。在一定压力下经口模挤出,用秒表记录物料在不同温度下开始挤出的时间,以评定树脂的热塑加工性能。体系的温度用电子管继电器控制,误差控制在0.1℃以内。

(2) 成膜性能

利用平板硫化机在160℃下将PVA溶胀料压制成膜。

2 结果与讨论

2.1 一定温度不同挤出压力下改性PVA体系的熔融行为

选用Ø2 mm孔径口模,在挤出温度为150℃条件下,研究挤出压力对不同改性PVA体系的熔融塑化行为的影响,如图1所示。

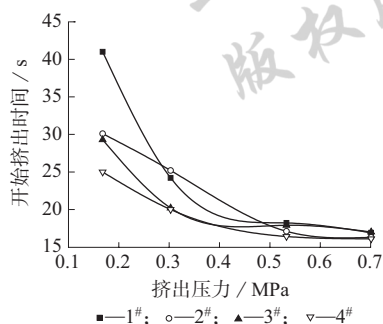


图1 挤出压力对不同改性PVA体系的开始挤出时间的影响

从图1可以看出,当挤出压力为0.168 MPa时,1[#]体系在超过40 s后才开始挤出,2[#]和3[#]体系均在30 s左右开始挤出,4[#]体系在25 s左右即开始挤出,这说明在低挤出压力下,己内酰胺改性PVA体系的熔融塑化性能最好。随挤出压力的增加,改性PVA变得更容易挤出,4种体系的开始挤出时间均缩短,即塑化时间缩短。由于物料在挤出过程中受到一定阻力(包括料筒对熔体的摩擦力、熔体自身的摩擦力、口模阻力等),物料难以挤出或只挤出少量。因此增大挤出压力,可以充分克服这些阻力,并压实物料,提高传热速率,使物料塑化均匀,流动速率增大,容易挤出。但是当挤出压力增加到一定值

(0.533 MPa)时,4种体系的开始挤出时间(塑化时间)均趋于一定值(16 s左右)。这表明0.533 MPa的挤出压力足以克服PVA在挤出过程中所受到的各种阻力,使得物料顺利的熔融挤出。但是实际生产中挤出压力并不是越大越好,因为挤出压力的增加意味着设备费用和维修费用的增加。

由实验可知,用熔体流动速率试验机挤出改性PVA体系,0.533 MPa的挤出压力即可满足挤出要求,这对实现改性PVA的熔融挤出加工具有重要指导意义。

2.2 一定挤出压力不同温度下改性PVA体系的熔融行为

选用Ø2 mm孔径口模,在挤出压力为0.533 MPa条件下,研究温度对4种不同改性PVA体系的熔融塑化行为的影响,如图2所示。

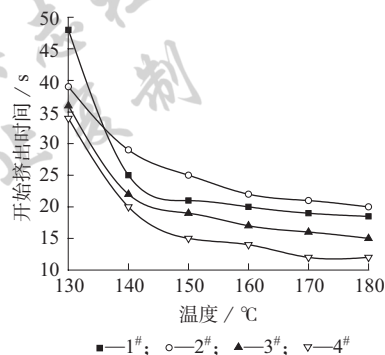


图2 挤出温度对不同改性PVA体系的开始挤出时间的影响

由图2可以看出,3[#]、4[#]体系的开始挤出时间较短,而1[#]、2[#]体系的时间较长。随着温度的上升,各体系的塑化时间均缩短,当温度达到一定值(170℃)时,各体系的开始挤出时间趋于稳定,且4[#]体系的开始挤出时间最短,为12 s左右。这表明温度达到170℃以上时,己内酰胺改性PVA体系在短时间内就可以塑化均匀,一经熔融即可挤出。

实验证明,3[#]、4[#]体系在130℃下即可挤出成型,而1[#]、2[#]体系在140℃条件下方可挤出成型。低温条件下,各体系挤出物外观皆不佳,呈半透明、半熔融状态,挤出物表面粗糙无光泽。随着温度的升高,各体系的挤出物状态明显变好,挤出条均匀透明且有光泽,而且开始挤出时间(塑化时间)变短。其中4[#]挤出物外观最佳。由于实验所使用的熔体流动速率试验机主要是依靠料筒壁传递热量来加热物料,导致物料内外层温差大,塑化不均匀,使得物料在料筒内处于未熔或者半熔的颗粒状态,影响了挤出物的外观和状态。温度升高,传热速率快,物料在短时

间内可以完全塑化均匀,塑化时间变短,挤出物状态变好。高温条件下,分子链运动加快,链段缠结减少,分子间的作用力减弱,熔体黏度变小,使得物料更容易挤出。

纯PVA由于溶解温度和分解温度接近,无法热塑加工。而加工改性剂的加入可以极大地降低PVA的熔融温度、提高分解温度,实现PVA的热塑加工。图3为各体系的加工温度区。

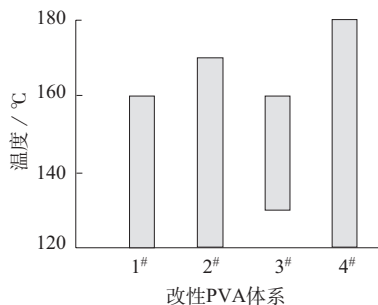


图3 各体系的加工温度区

从图3可以看出,每种体系都有自己特定的加工温度区。其中4#体系的加工温度区(120~180℃)较宽,其次是2#(120~170℃),最后是1#、3#分别是(120~160℃)和(130~170℃)。提高温度有利于原料的塑化,降低其熔体黏度,提高熔体的流动速率,但并不是温度越高越好,因为当温度较高时,PVA中的羟基易醚化或者分解变色产生异味,严重影响挤出物的外观和性能。

实验表明,当温度达到180℃时,各体系均有不同程度的发黄变色现象。综合以上分析,4#改性体

系的热塑加工性最好,即己内酰胺在改善PVA的热塑加工性能和提高PVA的稳定性方面效果最好。

2.3 改性PVA体系的成膜性能

为了进一步讨论各体系的热塑加工性能,笔者将纯PVA改性和己内酰胺改性PVA热压成膜。实验表明,在160℃下纯PVA不能熔融加工,热压的产品厚、脆、不均匀且呈淡黄色,有明显的颗粒界面,无法形成均匀一致的透明薄膜。四种加工改性剂可以大幅度提高PVA的热塑加工性能,160℃下即可热压成膜,且膜的均匀性好、柔软、有弹性、透明性也好。从压膜的过程来看,4#体系的加工性及成膜性能亦最好,这与前面测试的结果一致。

3 结论

水、甘油、聚乙二醇和己内酰胺4种加工改性剂均能不同程度改善PVA的热塑加工性能。其中己内酰胺在改善PVA热塑加工性能和成膜性能方面的效果最佳。

参考文献

- [1] 严瑞璋. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [2] 苑会林, 马沛岚, 李军. 聚乙烯醇吹膜加工性能研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(9): 23-25.
- [3] 王茹, 王琪, 李莉, 等. 改性PVA的热性能[J]. 塑料工业, 2002, 30(1): 32-34.
- [4] 鲁江, 许静雯, 郇华兴. 完全生物降解塑料的研究进展[J]. 塑料科技, 2006, 25(2): 1-20.
- [5] Zhang Yonghua. Preparation of highly substituted cationic starch using microwave irradiation in dry process[J]. Chemical World, 2000(7): 360-362.

和氏璧化工将盛装亮相 CHINAPLAS 2012

“CHINAPLAS 2012 国际橡塑展”将于2012年4月18~21日在上海新国际博览中心隆重举行。和氏璧化工作为“现在及未来市场领导者的成功伙伴”,以及专业、诚信的中国化工分销第一服务平台,将盛装亮相于Chinaplas 2012国际馆(N2-K61)。

2011年和氏璧化工的员工队伍壮大到了1300人;销售额也增长到了50亿,为历史最好水平;新增的长春、顺德、金华、济南等13个办事处,使得和氏璧的销售服务网络更趋完善;和氏璧(常熟)工业园业务办公室也于2011年6月30日正式启用。2011年,和氏璧化工获得2011年度中国塑料行业“十佳供应商”、“‘十一五’中国石油和化工优秀民营企业”等荣誉称号,并荣获“‘十一五’中国石油和化工优秀民营企业创新成就奖”,在中国化工500强企业的排名中跃居第115位。

从2004年到2011年,和氏璧化工共参加了八届CHINAPLAS盛会,每次展会都能收获颇为丰硕的成果,得到了诸多国内外参展人员和业界同行的认可和赞誉。在

CHINAPLAS 2011上,和氏璧化工以“理念 Concept, 选择 Choice 和机遇 Opportunity”为主题,向客户全方位宣扬了其“服务与制造,唇齿相依”的精神内涵。在渐行渐近的CHINAPLAS 2012上,和氏璧化工仍将继续秉承其理念、宗旨,继续面向橡塑行业推出定制化的产品、资源、行业信息和物流为一体的一站式解决方案,为客户传递最为简捷有效的服务方案。不仅如此,和氏璧化工还将通过进一步深化以客户为中心的服务理念,关注并理解客户的需求,以期最终达到“互利共赢”。

产品信息请登录公司知识管理系统网站: km.nmcchem.com,或拨打800-828-2591/400-888-8899咨询。(芳)

2011年我国共出口塑料制品近800万t

2011年,我国累计出口塑料制品近800万t,同比增长7%。海关总署近日发布了2011年12月进出口数据,统计显示,2011年12月,我国出口塑料制品73.4万t,金额23.9亿美元,2011年全年累计出口塑料制品795.1万t,金额234.7亿美元,同比分别增长了7.1%和25.8%。

(工程塑料网)