

PVC 微孔塑料加工工艺与泡孔结构及耐热性关系研究^{*}朱文利^{1,2} 周南桥¹ 王文治² 湛 丹¹

(1. 华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640; 2. 广东顾地塑胶股份有限公司技术中心, 顺德 528303)

摘要 以超临界 CO₂ 为发泡剂, 用动态发泡实验装置在不同的发泡温度、气体饱和压力及振动频率和振幅等加工工艺条件下制备了聚氯乙烯(PVC)微孔塑料。研究发现, 发泡温度存在着一个最佳温度范围, 使得泡孔密度最大、泡孔尺寸最小; 气体饱和压力越大, 泡孔结构越好; 当剪切速率较低时, 在发泡过程中施加强振动作用能显著提高泡孔密度, 减小泡孔尺寸, 当剪切速率较高时, 施加较弱的振动作用即可改善泡孔形态, 而施加较强的振动作用可能会产生较大的剪切热和脉动剪切应力, 从而破坏泡孔结构; PVC 微孔塑料的维卡软化温度与泡孔结构有着密切的关系, 泡孔密度越大、泡孔尺寸越小, 维卡软化温度就越高。

关键词 微孔塑料 聚氯乙烯 振动 维卡软化温度

微孔塑料是一种泡孔直径为 1 ~10 μm、泡孔密度为 1 ×10⁹ ~1 ×10¹² 个/cm³、泡孔分布非常均匀的新型泡沫塑料, 最先由美国麻省理工大学 N. P. Suh 教授领导的研究小组于 20 世纪 80 年代初研制成功^[1]。经过 20 多年的研究, 现已开发出以聚苯乙烯(PS)、高密度和低密度聚乙烯(HDPE、LDPE)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和尼龙(PA)等树脂为基体的微孔塑料。由于聚氯乙烯(PVC)加工性能差、发泡配方复杂, 因此有关 PVC 微孔塑料的研究报道并不多见, 而且一些关于 PVC 微孔发泡工艺与其力学性能关系的报道还给出了相互矛盾的结论^[2~4]。一般研究结果认为, 对于表观密度相同的微孔塑料, 泡孔密度越大, 泡孔尺寸越小, 其力学性能就越好。但有关微孔塑料的耐热性能与泡孔结构的关系却鲜有报道。PVC 存在着耐热性较差的缺点, 尤其是将其制成微孔塑料之后, 其耐热性能会进一步降低, 因此有必要研究其泡孔结构与耐热性能的关系。笔者用自制的动态发泡实验装置, 在不同的发泡温度、气体饱和压力、振动频率和振幅等加工工艺条件下制备了 PVC 微孔塑料, 研究了加工工艺与泡孔结构及耐热性的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

液体 CO₂: 工业级, 纯度大于 99%, 广州市金珠江化学有限公司;

PVC: 粉料, 牌号 ZS-85, 天津渤天化工有限责任公司。

1.2 设备、仪器

超临界流体恒压供应装置和动态发泡实验装

置: 详见文献[5~8], 自制;

平板硫化机: QLB-25D/Q 型, 无锡市第一橡塑机械设备厂;

高速混合机: GH100Y 型, 北京市塑料机械厂;

电子天平: BP 211D 型, 德国 Sartorius AG 公司;

飞溅喷金仪: E-1010 型, 日本日立公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL30-EFG 型, 荷兰 Philips 公司;

微机控制热变形维卡软化温度试验机: ZWK-300 型, 深圳市新三思计量技术有限公司。

1.3 试样制备

按质量比将 PVC 粉料 100 份、有机锡 2 份、聚乙烯蜡 0.1 份、丙烯酸酯类(ACR)抗冲改性剂 4 份、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)2 份置于高速混合机中混合, 然后用自制的热压传递模在平板硫化机上将已配混好的 PVC 粉料制备成内径为 45 mm、外径为 49 mm、高 8 mm 的环形试样。将环形试样放入动态发泡实验装置的发泡舱中, 对发泡舱进行升温, 温度达设定值后保温 10 min, 然后启动电机, 设置转子的转速分别为 45、65、85 r/min, 对应的剪切速率分别为 40、60、80 s⁻¹。待转子的转速稳定后向发泡舱通入超临界 CO₂, 先用小流量的 CO₂ 吹洗试样 15 s, 以排除发泡舱中的空气, 然后关闭发泡舱上的排气阀, 继续通入超临界 CO₂, 当发泡舱的压力达到设定值后保压 2 min 或 4 min。启动激振器, 设置转子的振幅(50 μm 或 100 μm)和频率(5 Hz 或 10 Hz), 对发泡舱中的 PVC 熔体施加振动。待发泡舱保压一定时

^{*} 广东省企业科技创新项目[粤经贸技术(2005)809]

收稿日期: 2006-08-09

间后, 关闭电机和激振器, 同时以极大的压力释放速率(约 1.5 MPa/s) 释放发泡舱的压力, 使试样发泡, 当压力释放至与大气压相等时, 对发泡舱进行风冷, 待温度降至 110°C 时打开发泡舱, 取出 PVC 微孔塑料试样。

1.4 性能测试

将 PVC 微孔塑料试样在液氮中脆断, 断面溅镀一层约 1 nm 厚的金粉, 其泡孔结构用 SEM 观察并拍照。

将试样裁剪成长 10 mm 、宽 10 mm 的小块, 测试不同工艺条件下所制各试样的维卡软化温度, 升温速率为 50°C/h , 载荷 10 N 。

2 结果与讨论

2.1 温度对微孔塑料泡孔结构的影响

用超临界 CO_2 作发泡剂的聚合物物理发泡一般要经历三个阶段, 即气体/聚合物熔体均相体系的形成、气泡核的形成、气泡的长大与固化定型。温度对这三个阶段的影响各有不同, 其综合影响作用决定了最终制品的泡孔结构。与 PS 相似, CO_2 在 PVC 中的溶解度随温度的升高而降低, 而扩散速率随着温度的升高而增大^[9,10]。气体的溶解度和扩散速率对发泡过程三个阶段的影响是矛盾的, 气体溶解度大, 意味着有更多的气体溶入聚合物熔体, 有可能形成较多的泡孔, 但不利于形成高的气泡成核动力; 气体扩散速率大, 说明气体可以较快地均匀分散在聚合物熔体中, 成核时也能形成较大的成核动力, 但在气泡长大过程中也可能使得气泡长大过快或者大量气体散失, 反而降低了泡孔密度, 增大了泡孔尺寸。由于本实验装置是一个密闭的高压发泡舱, 发泡过程仅几分钟, 不能像挤出机那样分段控温, 因此, 合理地设置发泡温度对于控制最终制品的泡孔结构至关重要。图 1 示出当气体饱和压力为 10 MPa 、剪切速率为 60 s^{-1} 、气体混合时间为 4 min 时, PVC 微孔塑料的泡孔密度和平均泡孔尺寸随发泡温度变化的规律。从图 1 可以看出, 当温度较低(140°C) 时, 试样的泡孔密度较低、平均泡孔尺寸较大; 随着温度的升高(150°C), 泡孔密度增加, 平均泡孔尺寸减小; 当温度升高至 160°C 时, 泡孔密度最大, 平均泡孔尺寸最小; 而当温度进一步升高时, 泡孔密度逐渐降低、平均泡孔尺寸逐步增大。显然, 在其它工艺条件一定的情况下, 发泡温度存在一个最佳温度范围, 在此范围内可以得到泡孔结构较好的 PVC 微孔塑料, 这与在超临界 CO_2 /PS 实验中得到的结论相一致^[11]。

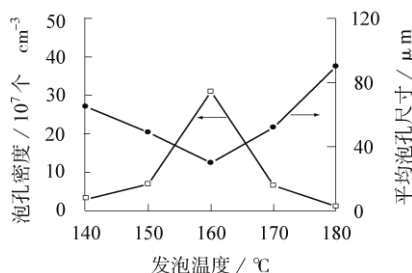


图 1 发泡温度对微孔塑料泡孔密度和平均泡孔尺寸的影响

2.2 气体饱和压力对微孔塑料泡孔结构的影响

气体饱和压力对 CO_2 在 PVC 中的溶解度及扩散速率也有显著影响^[9,10], 即气体饱和压力越高, CO_2 在 PVC 中的溶解度和扩散速率就越大, 但压力超过一定值后, CO_2 在 PVC 中的溶解度和扩散速率的增长趋势变得非常缓慢。图 2 示出发泡温度为 160°C 、剪切速率为 60 s^{-1} 、气体混合时间为 4 min 时, PVC 微孔塑料的泡孔密度和平均泡孔尺寸随气体饱和压力变化的规律。由图 2 可以看出, 当气体饱和压力较低(6 MPa) 时, 试样的泡孔密度较低, 平均泡孔尺寸也较大; 随着压力的提高, 泡孔密度增加、平均泡孔尺寸减小, 这种变化在压力从 8 MPa 升至 10 MPa 时非常明显; 而当压力进一步升高时, 泡孔密度增加和平均泡孔尺寸减小的趋势变得较缓慢, 这和 CO_2 在 PVC 中的溶解度和扩散速率的变化趋势相一致。而且在发泡过程中, 受限于超临界流体供应装置的工作压力范围和发泡舱的密封性能, 发泡过程的气体饱和压力也有一定的操作极限值, 合理地设置气体饱和压力对于控制泡孔结构和维护设备同样重要。

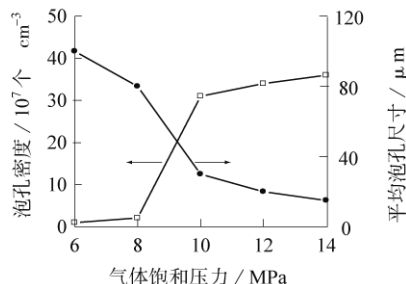
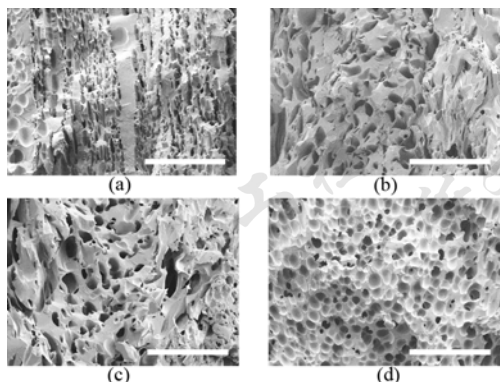


图 2 气体饱和压力对微孔塑料泡孔密度和平均泡孔尺寸的影响

2.3 振动参数对微孔塑料泡孔结构的影响

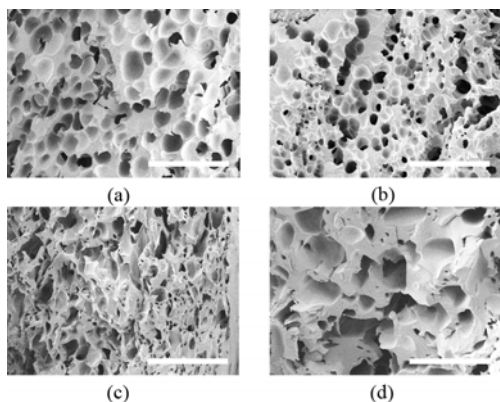
挤出过程中螺杆的剪切作用可以极大地促进气泡成核, 最终制得泡孔密度大、平均泡孔尺寸均匀细密的泡沫制品^[12~15]。然而, 仅仅通过提高螺杆转速来提高剪切应力是不可行的, 因为随着产量的增加, 不但气体与聚合物熔体的混合时间减少, 影响气体分散的均匀性, 而且气泡也可能在高的剪切应力下

发生拉伸取向,导致泡孔合并或破裂^[12]。相关研究表明,动态塑化成型技术可以强化聚合物熔体的剪切流场^[16~19]。由此可以推断,当不改变螺杆转速时,即在不影响气体混合时间和泡孔形态的情况下,施加振动有望提高气泡成核速率。图3和图4分别为发泡温度为160℃、气体饱和压力为12 MPa、气体混合时间为2 min、剪切速率分别为40 s⁻¹和80 s⁻¹,施加不同振动频率和振幅时制得的PVC微孔塑料的SEM照片。从图3、图4可看出,当剪切速率较低(40 s⁻¹)时,只有在高频率(10 Hz)和大振幅(100 μm)的工艺条件下才能得到平均泡孔尺寸较小和泡孔分布非常均匀的PVC微孔塑料(见图3d);而当剪切速率较高(80 s⁻¹)时,在低频率(5 Hz)和大振幅(100 μm)或高频率(10 Hz)和小振幅(50 μm)的工艺条件下可得到平均泡孔尺寸较小和泡孔分布较均匀的PVC微孔塑料(见图4b、图4c)。



a—5 Hz, 50 μm; b—5 Hz, 100 μm;
c—10 Hz, 50 μm; d—10 Hz, 100 μm

图3 不同振动参数下、剪切速率为40 s⁻¹时制备的微孔塑料的泡孔结构



a—5 Hz, 50 μm; b—5 Hz, 100 μm;
c—10 Hz, 50 μm; d—10 Hz, 100 μm

图4 不同振动参数下、剪切速率为80 s⁻¹时制备的微孔塑料的泡孔结构

由此可见,在不同剪切速率下泡孔结构对振动参数的响应是不同的:当剪切速率较低时,气泡成核动力严重不足,只有施加较强的振动作用才能显著提高气泡成核速率;当剪切速率较高时,加入较弱的振动作用就可使得泡孔密度显著提高,泡孔形态更加改善。然而需要注意的是,与超临界CO₂/PS发泡的情况一样,以高剪切速率加上较强的振动作用才使得聚合物熔体产生粘性耗散热,导致熔体温度升高,从而破坏泡孔结构(见图4d)。

2.4 微孔塑料泡孔结构与维卡软化温度的关系

分别测试不同发泡温度、气体饱和压力和振动参数下制得的PVC微孔塑料的维卡软化温度,结果如图5~图7所示。

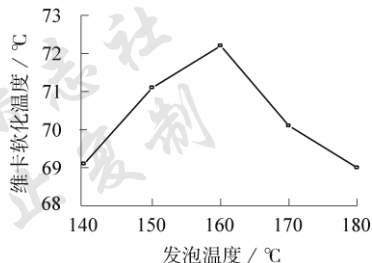


图5 不同发泡温度下制备的微孔塑料的维卡软化温度

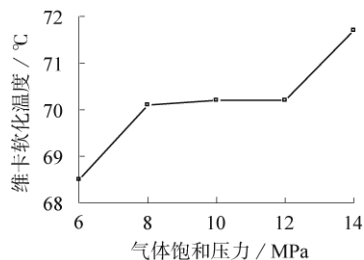


图6 不同气体饱和压力下制备的微孔塑料的维卡软化温度

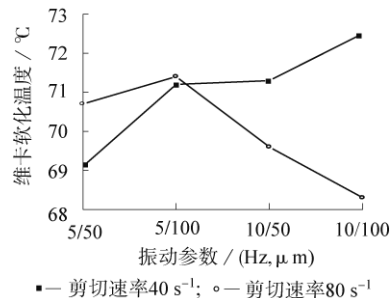


图7 不同振动参数和剪切速率下制备的微孔塑料的维卡软化温度

从图5可以看出,PVC微孔塑料的维卡软化温度随发泡温度的升高而先升高后降低,在160℃制得的微孔塑料的维卡软化温度最高。从图6可以看出,试样的维卡软化温度随着气体饱和压力的升高而升高,在14 MPa压力下制得试样的维卡软化温度最高。从图7可以看出,在低剪切速率,施加强振

动(10 Hz, 100 μm) 时制得的试样的维卡软化温度比施加强振动(5 Hz, 50 μm) 时高了近 4℃, 而在高剪切速率下, 施加频率为 5 Hz、振幅为 100 μm 的振动时制得的微孔塑料的维卡软化温度最高, 施加强振动(10 Hz, 100 μm) 时, 维卡软化温度显著降低。对比维卡软化温度、泡孔结构与加工工艺的关系后发现, 维卡软化温度与泡孔结构有着非常密切的关系, 即泡孔密度高, 平均泡孔尺寸小的 PVC 微孔塑料的维卡软化温度较高; 泡孔密度低, 平均泡孔尺寸大的 PVC 微孔塑料的维卡软化温度较低。可见, 通过加工工艺改善泡孔结构, 不仅可以提高制品的力学性能, 其耐热性能也能有所提高。

3 结论

(1) PVC 微孔塑料的发泡温度存在一个最佳温度范围, 温度过高或过低都不利于制得好的泡孔结构。

(2) 气体饱和压力越大, 泡孔结构越好, 但受限于超临界流体供应装置的工作压力范围和发泡舱的密封性能, PVC 微孔塑料发泡过程的气体饱和压力有一定的操作极限值。

(3) 当气泡成核动力不足时, 施加一定振动作用可提高气泡成核速率, 即低剪切速率下, 施加强振动可以提高泡孔密度, 减小平均泡孔尺寸; 而在高剪切速率下, 施加强振动作用就可以提高泡孔密度。但是, 在高剪切速率下施加强振动有可能破坏泡孔结构。

(4) PVC 微孔塑料的维卡软化温度与泡孔结构有着密切的关系, 即泡孔密度越高、平均泡孔尺寸越小, 其维卡软化温度就越高。

参考文献

- 1 Suh N P. Impact of microcellular plastics on industrial practice and academic research. *Macromolecular Symposia*, 2003, 201(1): 187
- 2 Matuana L M, Park C B, Balatinez J J. Structures and mechanical properties of microcellular foamed polyvinyl chloride. *Cellular Polymers*, 1998, 17(1): 1
- 3 Juntunen R P, Kumar V, Weller J E, et al. Impact strength of high density microcellular poly(vinyl chloride) foams. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2000, 6(2): 93

- 4 Weller J E, Ma M, Montecillo R, et al. Tensile properties of microcellular PVC: The effects of additives and foam density. *Annual Technical Conference, ANTEC, Conference Proceedings, Toronto*, 1997. 2 055
- 5 朱文利. 超临界 CO_2 /PS 微孔塑料在动态剪切流场中的气泡成核研究: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2005.
- 6 Zhu W L, Zhou N Q, Qu J P, et al. Effects of mechanical vibration on cell density and cell morphology in dynamic microcellular foaming process. *Journal of Cellular Plastics*, 2006, 46(1): 49
- 7 朱文利, 周南桥, 彭响方. 振动力场作用下温度对超临界 CO_2 /PS 微孔塑料气泡形态的影响. *塑料工业*, 2004, 32(10): 34
- 8 周南桥, 朱文利, 彭响方. 振动剪切场下超临界 CO_2 /PS 微孔塑料气泡成核的研究. *中国塑料*, 2004, 18(11): 63
- 9 Mush O, Hirth T, Vogel H. Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly(vinyl chloride). *J Supercritical Fluids*, 2001, 19: 299
- 10 Sato Y, Takikawa T, Takishima S, et al. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene. *Journal of Supercritical Fluids*, 2001, 19: 187
- 11 朱文利, 周南桥, 孔磊, 等. 动态发泡工艺参数对 PS 微孔塑料泡孔结构的影响. *工程塑料应用*, 2005, 33(12): 19
- 12 Chen L, Wang X, Straff R, et al. Shear stress nucleation in microcellular foaming process. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(6): 1 151
- 13 Chen L, Sheth H, Wang X. Effects of shear stress and pressure drop rate on microcellular foaming process. *Journal of Cellular Plastics*, 2001, 37(4): 353
- 14 Lee S T. Shear Effects on thermoplastic foam nucleation. *Polymer Engineering and Science*, 1993, 33(7): 418
- 15 Lee S T. Nucleation in foam extrusion. *Journal of Cellular Plastics*, 2001, 37(3): 221
- 16 Qu J P. Study on the pulsating extrusion characteristics of polymer melt through round-sectioned die. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2002, 41(1): 115
- 17 Qu J P, Xu B P, Jing G, et al. Performance of filled polymer systems under novel dynamic extrusion processing conditions. *Plastics, Rubber and Composites*, 2002, 31(10): 432
- 18 Qu J P, He G J, He H Z, et al. Effect of the vibration shear flow field in capillary dynamic rheometer on the crystallization behavior of polypropylene. *European Polymer Journal*, 2004, 40: 1 849
- 19 Qu J P, Feng Y H, He H Z, et al. Effect of the axial vibration of screw on residence time distribution in single-screw extruders. *Polymer Engineering and Science*, 2006, 46(2): 198

STUDY ON RELATIONS OF PROCESSING CONDITIONS AND CELL STRUCTURE AND HEAT RESISTANT PROPERTY FOR PVC FOAMS

Zhu Wenli^{1,2}, Zhou Nanqiao¹, Wang Wenzhi², Zhan Dan¹

(1. National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Technology Center of Guangdong Goody Plastics Co. Ltd., Shunde 528303, China)

ABSTRACT PVC foams are prepared at different processing conditions of foam temperature, gas saturation pressure, vibration

frequency and amplitude by a dynamic foaming experimental setup with supercritical CO₂ as a foaming agent. The results of cell structures by SEM show that there is an optimal foaming temperature to make cell density maximal and cell size minimal. The higher the gas saturation pressure, the better the cell structure is. When the shear rate is low, the cell density is increased and the cell size is decreased by imposing the strong vibration effect in the foaming process; when the shear rate is high, the cell structure is improved by only imposing weak vibration, and the high shear heat and high oscillatory shear stress can be generated by strong vibration effects and the microstructure of foams might be destroyed thereby. The heat resistant property testing shows that Vitca softening temperature of PVC foams is related with the cell structures. The higher the cell density and the smaller the cell size, the higher the Vitca softening temperature is.

KEYWORDS foam, poly(vinyl chloride), vibration, Vicat softening temperature

欢迎订阅 2007 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

2007 年的期刊征订工作正在进行中, 欢迎读者直接到当地邮局办理订阅 2007 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》期刊。漏订读者可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2007 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2007 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2005 年底共 33 卷 193 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2005 年底共 14 卷 47 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 中国工商银行济南八一分理处
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
合计	176		700(优惠)	700(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
合计	59		300(优惠)	300(优惠)