

成型工艺对 PVC/稻糠发泡复合材料结构与性能的影响^{*}

胡圣飞^{1,2} 陈 文¹ 麦立强¹ 赵春霞¹ 徐任信² 酆华兴²

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 湖北工业大学化学与环境工程学院, 武汉 430068)

摘要 研究了挤出法与模压法对 PVC/稻糠发泡复合材料力学性能、泡孔结构、线胀系数的影响。结果表明,挤出法和模压法制备的 PVC/稻糠发泡复合材料的泡孔分别呈椭球形和球形,挤出法比模压法制备的 PVC/稻糠发泡复合材料具有更好的力学性能,稻糠的加入能降低发泡复合材料的线胀系数。挤出法制备的 PVC/稻糠发泡复合材料的稻糠用量可达 60 份,而模压法则不宜超过 40 份。

关键词 PVC 稻糠 挤出 模压 发泡

PVC 泡沫塑料具有相对密度低、比弹性模量高、比强度高的优点,是一种理想的轻质结构材料。同时 PVC 泡沫塑料吸收冲击能力强,有良好的缓冲、隔音、隔热等性能,因此又是一种有效的防护材料。PVC/稻糠复合材料的密度(1.5 g/cm^3)比木材大,而采用低发泡工艺则可制备出一种密度为 $0.6 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 的表皮不发泡、芯层微发泡的 PVC/稻糠发泡复合材料,它比传统的碳酸钙填充 PVC 发泡复合材料有更好的仿木效果,属第三代仿木材料^[1,2]。

笔者研究模压法和挤出法两种工艺对 PVC/稻糠发泡复合材料性能的影响,以期得到制取 PVC/稻糠发泡复合材料的最佳工艺。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC: PVC-7, 北京化工二厂;

稻糠: 粒径 $100 \sim 140 \mu\text{m}$, 市售;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂: KH-550, 杭州大地化工有限公司;

偶氮二甲酰胺(AC 发泡剂): 山东海明化工有限公司;

氯化聚乙烯(PE-C): 山东淄博塑料助剂厂。

1.2 主要仪器、设备

木塑专用挤出机: HGSJ-30 型, 湖北工业大学;

开放式炼胶机: SXK-160B $\times$ 330 型, 福建永春轻工机械厂;

扫描电子显微镜(SEM): X-650 型, 日本日立公司。

1.3 成型工艺

模压法和挤出法制备 PVC/稻糠发泡复合材料的工艺流程如图 1 所示。

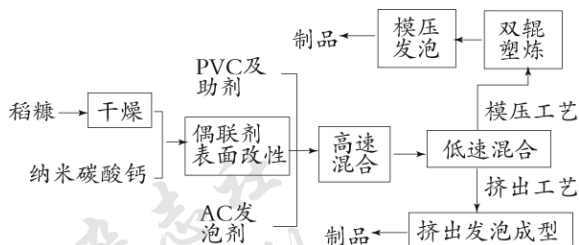


图 1 制备 PVC/稻糠发泡复合材料的工艺流程图

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2000 测试;

线胀系数按 GB/T 1036-1998 测试。

2 结果与讨论

2.1 成型工艺对发泡复合材料密度的影响

图 2 是稻糠用量对发泡复合材料密度的影响。从图 2 可以看出,挤出法比模压法制得的发泡复合材料密度小。随着稻糠用量的增加,发泡复合材料的密度增大,模压法发泡变得比挤出法更加困难;复合材料的密度在 1.0 g/cm^3 以下时,挤出法发泡稻糠用量可达 60 份,而模压法稻糠用量则不宜超过 40 份。PVC/稻糠发泡复合材料分别在模压法的开模与挤出法物料被挤出口模的瞬间形成。其原因是由于温度与环境压力突降,发泡剂分解释放的气体溶入 PVC/稻糠熔体呈过饱和状态,并在成核点上形成大量的微孔,微孔不断吸收周围熔体析出的气体而胀大,而泡孔生长的大小则取决于分解气体的饱和蒸气压和熔体的延展性及强度。一方面在气体压力的作用下泡孔不断长大,另一方面熔体强度的

^{*} 湖北省自然科学基金项目(2003ABA084)、武汉市重大攻关项目(20022005132-13)

收稿日期: 2005-12-07

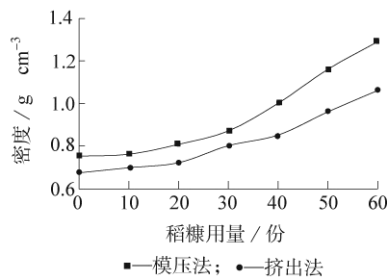


图 2 稻糠用量对发泡复合材料密度的影响

大小和延展性的优劣将决定泡孔是否生长、破泡或并泡^[3]。

C. B. Park 等^[4]研究了气泡在聚合物熔体剪切场中的溶解。他们采用数量级的近似估计方法,根据扩散时间与扩散距离的近似关系(式 1),以及混合条纹厚度与气泡平均拉伸比的关系(式 2、式 3),推导出了扩散时间的计算式(式 4)。

$$t_D \approx l_D^2 / D \approx S^2 / D \tag{1}$$

$$S = d_b / (\phi \gamma_b) \tag{2}$$

$$\gamma_b = d_{max} / d_b \tag{3}$$

$$t_D = d_b^2 / (D \phi^2 \gamma_b^2) \tag{4}$$

- 式中: t_D ——扩散时间;
 l_D ——扩散距离;
 S ——混合条纹厚度;
 D ——气体在聚合物熔体中的扩散系数;
 d_b ——气泡初始直径;
 ϕ ——气体体积分数;
 γ_b ——气泡的伸长比;
 d_{max} ——在剪切场作用下泡孔的最大长度。

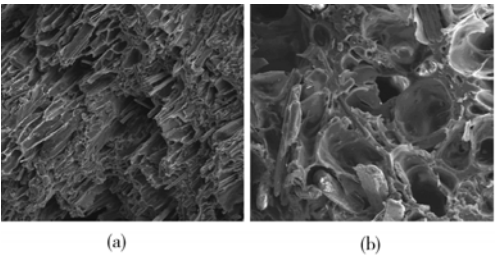
公式(4)表明,增大粘弹性熔体的剪切应变(即增加气泡的伸长比),可以极大地提高气泡的溶解速率,因为 t_D 与 γ_b 的二次幂成反比;提高熔体温度(即提高气体在熔体中的扩散系数)及减小气泡半径(即增加分散混合程度),能够加快气泡的溶解。挤出法中熔体经口模挤出是一个动态剪切过程,溶入熔体的气体成为气态增塑剂,使熔体粘度降低, PVC 熔体能更好地浸润稻糠,因而熔体的弹性、强度更高。而模压法熔体在模具中是一个静态过程,相同温度条件下,模压法熔体的粘度高,特别是当稻糠用量高时,熔体的缺陷将增多,强度与弹性下降,气体易从熔体缺陷中散失,使泡孔塌陷。当泡孔成长到一定程度时,熔体弹性就成为控制泡孔大小的主要因素了。熔体弹性大,泡孔可以长得很大且不破壁,制备的发泡复合材料密度小且孔壁薄,发泡倍率大;熔体弹性小,泡孔不能长得太大,否则泡壁在

泡孔内气体压力的作用下就会发生破壁现象,从而使得发泡复合材料的密度变大、孔壁变厚。动态的挤出法比静态的模压法制备的发泡复合材料密度更低。

2.2 成型工艺对发泡复合材料泡孔结构的影响

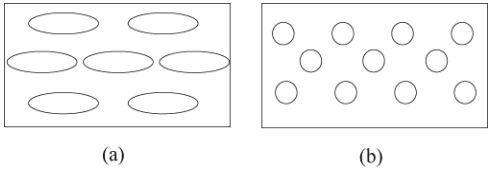
图 3 为不同工艺制备的稻糠为 40 份时的 PVC/稻糠发泡复合材料试样冲击断面的 SEM 照片。

从图 3a 可以看出,采用挤出法制备的 PVC/稻糠发泡复合材料的泡孔呈椭球形,其原因是在挤出过程中,泡孔被拉长,即挤出物料在牵引力作用下被拉伸时,泡孔也被沿着牵引力方向拉伸而呈椭球形,其相关模型如图 4a 所示。而图 3b 模压法制备的发泡复合材料由于开模后泡孔自由扩张而呈现球形,其模型如图 4b 所示。从图 3 还可看出,挤出法比模压法制备的发泡复合材料的泡孔大小更加均匀。这主要是因为泡孔成长过程中,两个大小不等相邻泡孔间的压力差^[5]与熔体的表面张力成正比。挤出法熔体的表面张力小,泡孔间的气体压力差低。当泡孔内气体压力高于熔体中气体压力时,泡孔内气体分子重新溶入熔体,导致泡孔塌陷。小泡孔内的压力高于大泡孔内的压力,大小泡孔半径差越大,泡孔间的压力差就越大,这样小泡孔内的气体通过泡孔壁进入稍大的泡孔时,泡孔增大较大;进入更大的泡孔时引起泡孔增大较小,而小泡孔则缩小甚至消失,因而导致挤出法制备的 PVC/稻糠发泡复合材料的泡孔尺寸均匀化。而模压法中,在稻糠用量高的情况下,由于熔体强度低而出现大量并泡现象,导致泡孔不均。



a—挤出法 45° 断面; b—模压法横断面

图 3 PVC/稻糠发泡复合材料试样冲击断面的 SEM 照片



a—挤出法; b—模压法

图 4 不同成型工艺下泡孔结构模型

2.3 成型工艺对发泡复合材料线胀系数的影响

表 1 是成型工艺对发泡复合材料线胀系数的影响。从表 1 可以看出, 在 PVC 树脂中加入稻糠有助于降低 PVC 发泡复合材料的线胀系数。这主要是因为稻壳纤维经表面处理且发泡后与 PVC 基体之间有较强的粘附力。在纯 PVC 中, 分子的热运动要克服相邻链上的结构链段之间的内聚力等阻力。加入稻糠后, 还需克服因稻壳纤维与高分子链粘附而产生的摩擦力, 因而分子运动更加困难, 线胀系数降低。挤出法制备的椭球形泡孔结构的 PVC/稻糠发泡复合材料比模压法制备的球形泡孔结构的材料线胀系数大, 主要原因是在热作用下, 孔壁变软, 在表面张力作用下椭球形泡孔沿长轴方向收缩。

表 1 成型工艺对发泡复合材料线胀系数的影响

成型工艺	体系	泡孔形态	线胀系数/ $10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
挤出法	PVC	椭球形	15.3
	PVC/稻糠	椭球形	8.3
模压法	PVC	球形	11.2
	PVC/稻糠	球形	5.6

2.4 成型工艺对发泡复合材料力学性能的影响

表 2 为两种成型工艺制得的发泡复合材料的物理、力学性能测试结果。从表 2 可以看出, 挤出法制得的发泡复合材料的力学性能明显优于模压法制得的发泡复合材料。这可能是因为挤出法中, 基体分子在牵引力作用下沿拉伸方向取向, 使材料刚性增大; 挤出法成型的 PVC/稻糠发泡复合材料泡孔为椭球形, 当材料受到垂直于椭球长轴方向的冲击力时, 材料裂纹扩展到与椭球长轴方向一致的大弧面, 比模压法制备的曲率半径小的球形泡孔有更好的应力分散作用, 能吸收更大的冲击能; 同时填料的取向也是影响复合材料强度的因素, 挤出法制备的

复合材料存在纤维取向, 故挤出法材料有更好的刚性。

表 2 成型工艺对发泡复合材料力学性能的影响

成型工艺	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度/ MPa	弯曲弹性模量/ MPa
挤出法	0.8	14.1	13.6	1447
模压法	0.8	12.3	12.7	1396

3 结论

(1) PVC/稻糠发泡复合材料可以通过挤出与模压两种工艺制得, 挤出法制备的 PVC/稻糠发泡复合材料稻糠用量可达 60 份, 而模压法则不宜超过 40 份。

(2) 挤出发泡过程是一个动态剪切的过程, 发泡复合材料的泡孔呈椭球形, 能增加气泡的伸长比, 可以极大地提高气泡的溶解速率; 模压发泡过程是一个静态过程, 发泡复合材料的泡孔呈球形。

(3) 挤出法比模压法制备的 PVC/稻糠发泡复合材料有更好的力学性能, 但挤出法制备的复合材料的线胀系数大。

参考文献

1 Matuana L M, Park C B, Balatinecz J J. Structures and mechanical properties of microcellular foamed polyvinyl chloride. Cellular Polymers, 1998, 17(1): 1

2 Hocine Djidjelli, Juan-Jorge Martinez-Vega. Effect of wood flour content on the thermal, mechanical and dielectric properties of poly(vinyl chloride). Macromolecular Materials and Engineering, 2002, 287(9): 611

3 吴其晔, 王新, 徐凌秀, 等. 硬质聚氯乙烯低发泡挤出专用料的研究. 青岛化工学院学报, 1999(1): 1

4 Park C B, Suh N P. Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(1): 34

5 江龙. 胶体化学概论. 北京: 科学出版社, 2004.

EFFECTS OF THE MOULDING TECHNIQS ON THE STRUCTURE AND PERFORMANCE OF PVC/RICE CHAFF FOAMED COMPOSITES

Hu Shengfei^{1,2}, Chen Wen¹, Mai Liqiang¹, Zhao Chunxia¹, Xun Renxing², Li Huaxing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT The effects on mechanical properties, cell structure, linear thermal expansion coefficient of the PVC/rice chaff foamed composites prepared by extrusion foaming and compression moulding foaming are studied. The results show that the cell structure of the PVC/rice chaff foamed composites prepared by extrusion foaming and compression moulding foaming is sphere and ellipsoid respectively. The mechanical properties of the composites prepared by extrusion foaming is better than that of prepared by compression moulding foaming. The optimum content of the rice chaff in the composites prepared by extrusion foaming processing is up to 60 phr, while the maximal content of the rice chaff in the composites prepared by mould foaming processing is 40 phr. Linear thermal expansion coefficient of foamed composites can be decreased by adding rice chaff.

KEYWORDS PVC, rice chaff, extrusion, compression moulding, foaming