

硬质低发泡 PVC 板材挤出工艺的研究

巩桂芬¹ 陈德忠² 张玉军¹ 苗 玄¹

(1. 哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150080; 2. 齐车集团金枫公司, 齐齐哈尔 150000)

摘要 对硬质低发泡聚氯乙烯(PVC)板材的挤出工艺进行了研究。结果表明, 板材密度先随复合发泡剂($\text{AC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$)用量的增加而减小, 当用量大于约 0.8 份时, 板材密度随发泡剂用量的增加而增大。当发泡调节剂和成核剂的用量分别为 8 份和 5 份时, 板材能形成优良的泡孔结构。螺杆转速为 38 ~42 r/min、口模温度为 180 ~190℃时, 板材密度较小。

关键词 低发泡板材 聚氯乙烯 泡孔结构 挤出发泡

聚氯乙烯(PVC)发泡板材是国外 20 世纪 70 年代开发的一种新型塑料材料, 由于其独特的生产工艺技术, 使其具有优异的性能, 被广泛应用于建筑、车船、家具、装饰装修、广告制作、展览标牌、市容环保、旅游等行业。硬质结皮低发泡 PVC 板材就是其中的一种性能优异的材料^[1]。若在硬质 PVC 板材配方中加入发泡剂, 在一定程度上控制其发泡量, 可制得硬质结皮低发泡 PVC 板材, 较原制品质轻、节约原料、性能好。而且板材不但具有极好的耐腐蚀性(耐盐酸、硫酸、硝酸、苛性碱和一般的有机溶剂), 还具有优良的电绝缘、隔音、隔热性能。硬质结皮低发泡 PVC 的防火性能优于一般塑料, 具有难燃、自熄的特性^[2~6]。

我国低发泡挤出制品生产近年来颇有进展, 但规模、产品品种及质量方面均与我国化工建材市场的发展态势不相适应, 在低发泡挤出过程中尚有许多基本化学-物理问题有待搞清, 挤出发泡工艺的有关配方、工艺条件、设备结构参数及它们与发泡制品的密度和性能的关系也有待于进一步研究和优化。同时, 被称为“21 世纪新材料”的微孔塑料正成为研究的热点, 低发泡材料与之有一定的相似之处。如果严格控制低发泡材料的发泡程度, 改善其泡孔结构, 在一定程度上它可达到微孔塑料的泡孔尺寸。目前, 微孔塑料主要采用物理发泡, 而低发泡材料采用化学发泡。如果采用化学发泡来制备微孔塑料, 其生产效率高, 有可能取代物理发泡制备微孔塑料。因此, 对低发泡塑料制备的研究将有更新的实际意义。笔者对硬质低发泡 PVC 板材的挤出工艺进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

PVC: PVCs-700, 山东淄博利世亚化工有限公

司;

AC 发泡剂: 工业级, 上海向阳化工厂;

Na_2CO_3 : 工业级, 上海向阳化工厂;

发泡调节剂: ZB-530, 工业级, 淄博塑料助剂厂;

成核剂: 轻质 CaCO_3 , 工业级, 山东省潍坊海化兴程化工有限公司。

1.2 仪器与设备

拉力试验机: LJ-10000 型, 承德试验机总厂;

自摩擦式高速搅拌机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

扫描电子显微镜(SEM): FEI Sirion 200 型, 荷兰飞利浦公司;

哈克转矩流变仪: C-9000 型, 德国哈克公司;

双辊开炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: QLB-350 ×350 ×2 型, 上海第一橡胶机械厂。

1.3 工艺流程

硬质低发泡 PVC 板材加工工艺流程见图 1。

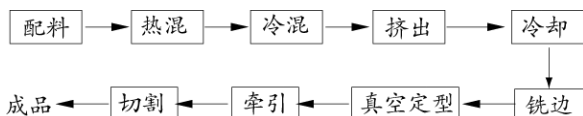


图 1 硬质低发泡 PVC 板材加工工艺流程图

1.4 性能测试

力学性能: 按 GB 13022-1991 测试;

流变性能测试: 螺杆转速为 30 r/min, 物料温度为 180℃, 测得物料的流变曲线;

SEM 测试: 在挤出板材上切割面积为 0.3 cm²、厚度为 0.5 mm 的薄片试样, 薄片两侧经喷金后观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 发泡工艺研究

(1) 发泡剂用量的确定

以 $\text{AC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为复合发泡剂,当挤出机螺杆转速为 38 r/min,挤出机的各段温度分别为 160℃、165℃和 170℃时,改变复合发泡剂的用量,其对密度的影响结果见图 2。

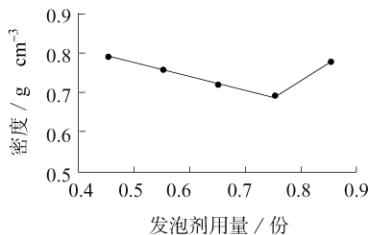
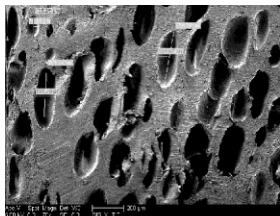


图 2 发泡剂用量对板材密度的影响

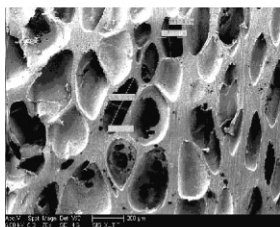
由图 1 可见,板材密度开始随复合发泡剂用量的增加而减小,尔后随之增加而增大。这是因为开始时随复合发泡剂用量的增加,发气量也随之增加,形成大量气泡,从而使板材密度降低;当复合发泡剂用量大于约 0.8 份时,发气量太大,形成的气体将冲破泡孔,造成泡孔破裂,气体逸出,最终形成的泡孔数目减少,从而使板材密度增加。由此可见,发泡剂用量为 0.6 ~0.8 份比较合适。

(2) 发泡调节剂用量的确定

在挤出发泡配方中添加一定量的发泡调节剂可促进 PVC 熔融、塑化,提高发泡体的强度及延伸性能,制得泡孔均匀细小、独立性好、密度较低的发泡制品,笔者采用 ZB-530 作为发泡调节剂,改变发泡调节剂用量时,挤出板材的泡孔结构见图 3。



(a)



(b)

a—6 份; b—8 份

图 3 不同 ZB-530 用量时试样的 SEM 图

由图 3 可见,ZB-530 用量为 6 份与 8 份的试

样在泡孔尺寸上没有太大差别,但 ZB-530 用量为 8 份的泡孔数目比 6 份的多,而且分布更均匀。这是由于 ZB-530 用量增加,PVC 熔体强度增大,气体不易冲破气泡,能够形成更多稳定的泡孔,因此板材密度降低,所以发泡调节剂 ZB-530 用量为 8 份较好。ZB-530 用量对板材性能的影响见表 1。

表 1 ZB-530 用量对板材性能的影响

项目	ZB-530 用量 / 份	
	6	8
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.830	0.755
拉伸强度 / MPa	19.8	17.3
泡孔结构及数目	不均匀,数目少	均匀,数目多

由表 1 可知,板材密度随 ZB-530 的用量增加而降低,拉伸强度的变化趋势亦然,而对应的泡孔结构则出现由坏变好的趋势。因此,在挤出生产中 ZB-530 用量以 8 份为好。

(3) 成核剂用量的确定

在挤出发泡中加入成核剂是为了诱发被包覆在熔体中的气体发泡,使泡孔更加均匀、致密。成核剂的用量对混合物的发泡性能影响甚大,笔者采用轻质 CaCO_3 作为成核剂。在物料温度为 180℃、螺杆转速为 30 r/min 的条件下,将轻质 CaCO_3 与 PVC 树脂混合,只改变轻质 CaCO_3 的填充量时的流变曲线如图 4 所示。

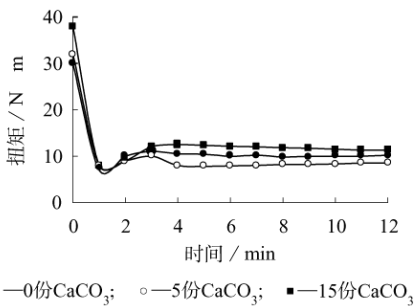


图 4 不同用量轻质 CaCO_3 的 PVC 熔体流变曲线

由图 4 可以看出,当轻质 CaCO_3 用量为 5 份时,与不加 CaCO_3 的 PVC 相比,其塑化时间减少;而当用量为 15 份时,塑化时间是 2.8 min,塑化时间是增加的。这说明加入少量的 CaCO_3 有利于促进 PVC 的熔融塑化,而过量加入 CaCO_3 却阻碍 PVC 的熔融塑化。这是由于轻质 CaCO_3 的用量较低时,它可以充当润滑剂,从而改善 PVC 熔体的流动性,而且降低了 PVC 分子间的作用力,这样更有利于物料的均匀混合,因此其平衡扭矩降低,塑化时间也缩短了。当 CaCO_3 用量较大时,它主要充当填料填充在 PVC 树脂颗粒之间的空隙中,增大了熔体的粘度,这时熔

体的流动不仅要克服分子链的缠绕, 而且还要克服被树脂包裹的 CaCO_3 颗粒之间的摩擦力, 使扭矩相应地增大, 而且熔体粘度的加大, 不利于共混料的均匀混合, 塑化时间就相应地延长。随着 CaCO_3 用量的不断增多, 熔体的粘度越来越大, 塑化时间也不断变长, 扭矩也逐渐变大, 可见 CaCO_3 用量过多是不利于 PVC 共混料的塑化的。因此 CaCO_3 用量为 5 份是比较合适的。

2.2 加工工艺参数的研究

(1) 螺杆转速的确定

螺杆转速对板材密度有很大影响。首先, 螺杆转速决定了 PVC 熔料所受剪切力的大小, 从而影响到 PVC 熔体的粘度。熔体粘度对发泡板材的密度起着至关重要的作用。其次, 螺杆旋转造成剪切生热使物料温度升高, 这对发泡剂的分解及 PVC 的降解稳定有影响, 同时也对熔体粘度有影响。因此, 选择合理的螺杆转速非常重要。在相同的配方, 相同的其它工艺条件下, 螺杆转速与板材密度的关系如图 5 所示。

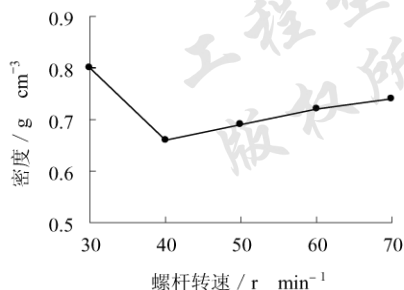


图 5 螺杆转速与板材密度的关系

由图 5 可见, 随着螺杆转速的增大, 板材密度先减小后增大。这是因为螺杆转速较小时, 物料在机筒内的滞留时间较长, 发泡剂分解程度大, 容易出现气体逸出或并泡现象, 使泡孔数目减少, 泡孔结构较差, 从而板材密度较大; 随着螺杆转速的增加, 板材密度减小, 而当螺杆转速大于 40 r/min 时, 由于螺杆转速较大, 物料滞留时间较小, 发泡剂分解程度小, 发气量不足, 形成的泡孔数量虽多但尺寸太小; 另外转速太大时, 将使塑化不均匀而造成一部分气体逸出, 从而使板材密度增大。所以选择螺杆转速为 $38 \sim 42 \text{ r/min}$ 。

(2) 模具温度的确定

口模温度设置偏低, 板材表面结皮层较厚, 表面光滑度好, 但板材密度高。反之, 口模温度设置偏高, 板材密度降低, 但板材表面光滑度相对较差, 结皮层变薄。由于挤出生产硬质低发泡 PVC 板材的

关键在于控制泡孔的形成。发泡剂受热分解所产生的气体在机筒内的高压下溶解在熔体中, 形成过饱和液。气体呈高度过饱和状态是一种非稳定状态, 易在熔体中形成气泡核。如果挤出物内生成的泡核不足, 则形成的气泡就少。因此, 在挤出发泡过程中要求熔体的流变行为、发泡剂的分解与泡核的形成、膨胀相适应, 这在很大程度上受挤出温度的控制。因为挤出温度与 PVC 熔体的粘性、弹性及气体在熔体中的溶解度和扩散速度都有密切联系。在相同的配方、相同的其它工艺条件下, 口模温度与板材密度的关系如图 6 所示。

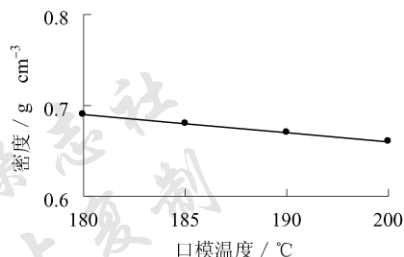


图 6 口模温度与板材密度的关系

从图 6 可以看出, 随着口模温度的升高, 板材密度逐渐降低, 这是因为当口模温度较高时, 熔体粘度较低, 流动性好, 有利于气体在其中膨胀, 因此此时熔体可发泡性较好, 板材密度低。但当温度高于 190°C 时, 熔体局部易发生热降解, 所以将口模温度选取在 $180 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 范围内, 这样既能保证板材密度较小, 又不破坏板材的性能。

3 结论

(1) 以 $\text{AC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为复合发泡剂, 制得硬质低发泡 PVC 板材。板材密度先随发泡剂用量的增加而减小, 而后将随之增加而增大。 $\text{AC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量以 $0.6 \sim 0.8$ 份为宜。

(2) 板材密度随发泡调节剂 (ZB-530) 用量增加而降低, 拉伸强度的变化趋势亦然, 而对应的泡孔结构则出现由坏变好的趋势, ZB-530 的用量以 8 份为好。

(3) 采用轻质 CaCO_3 作为成核剂, 能够诱发包覆在熔体中的气体发泡, 使泡孔更加均匀、致密, 一般以 5 份为宜。

(4) 当螺杆转速为 $38 \sim 42 \text{ r/min}$ 、口模温度为 $180 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 时, 板材的密度较低。

参考文献

- 王亚明, 申长雨, 杨广军, 等. 我国硬质 PVC 低发泡挤出制品的发展概况. 塑料科技, 2000 (1): 37

- 2 Conlton J S, Suh N P. The relation between the foamability of PVC pastes and the quality of a PVC polymer. Poym Eng Sci, 1987, 27 (7) : 493
- 3 Roy A, Camping K, John D. Development of a portable shear test fixture for low modulus porous (foam) materials. Experimental Mechanics, 2003, 43(1) : 39
- 4 张维君,蒋炜明. R-PVC 低发泡挤出技术. 天津化工, 1999(5) : 31
- 5 尹延国,朱元吉,解挺. 低发泡 PVC 型材挤出技术. 化学建材, 1996 (6) : 248
- 6 Park C B, Baldwin D F, Suh N P. Whither now in PVC plastisol coating. Polym Eng Sci, 1995(35) : 432

STUDY ON EXTRUSION TECHNOLOGY OF RIGID LOW-FOAMED PVC SHEET

Gong Guifen¹, Chen Dezhong², Zhang Yujun¹, Miao Xuan¹

(1. Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Jinfeng Company of Group of Qiqihaer vehicle, Qiqihaer 150000, China)

ABSTRACT The extrusion process of the rigid low-foamed poly(vinyl chloride) (PVC) sheet was studied. The results showed that the sheet density decreased with the increase of blowing agent (AC/Na₂CO₃) content, however, the foam density increased with the increase of blowing agent after the blowing agent reached about 0.8 phr. The sheet possessed excellent cell structure when the contents of foaming telogen and nucleator were 8 phr and 5 phr respectively. The density was low at the screw speed within 38 ~42 r/min and the extrusion temperature between 180℃ and 190℃.

KEYWORDS low-foamed sheet, poly(vinyl chloride), cell structure, extrusion foam

新型 PVC-C 管材加工方便

常州市卓成塑料有限公司目前已成功地开发出一种类似聚氯乙烯(PVC) 加工工艺的氯化聚氯乙烯(PVC-C) 管材。PVC-C 具有优异的耐热性、阻燃性和较好的刚性, 这使它的应用领域越来越广泛。但是 PVC-C 的挤出加工难度很大, 经常因工艺控制不当而产生氯化氢气体大量释放使得加工设备和模具受到严重腐蚀。为了使 PVC-C 具有类似 PVC 的可加工性能, 卓成公司作了大量的研究工作, 开发的新型管材可以用类似 PVC 加工工艺的方法加工, 其维卡软化点不低于 110℃, 耐热温度比未增塑聚氯乙烯(PVC-U) 高 30 ~ 40℃, 比 ABS 高 15 ~25℃, 耐老化及耐化学介质腐蚀性比 ABS 和 PVC-U 高出许多, 材料的韧性和抗冲击性能不比 PVC-U 差, 且能像 PVC-U 管材一样加工成柔性密封的扩口形式, 改变了以往 PVC-C 管材只有用胶粘剂粘接的连接形式, 使得它的应用领域更加广泛。

(张文英)

新型塑料油箱防渗透性极佳

据了解, 一种防渗透性极好的塑料汽车油箱已开发成功并取得专利, 这种新型六层结构油箱符合加利福尼亚州严格的“部分零污染车辆”(PZEV) 法规, 是该类产品中第一个符合 PZEV 法规的。这种新型油箱是采用阿托菲纳公司与汽车用吹塑产品生产厂商 TI Automotive 合作专为汽车油箱开发的一种新的多层结构材料生产的。据介绍, 该油箱由六层材料复合而成, 包括一个高密度聚乙烯层、一个回收层、两个树脂粘接层、一个乙烯醇共聚物(E/VOH) 层及一个聚酰胺合金层。在本结构中, 高密度聚乙烯被用作最外层以保证加工性能和油箱在低温下的冲击性能。两个树脂粘接层、一个 E/VOH 中间过渡层和一个聚酰胺合金层构成了核心层, 它们共同保证了油箱出色的整体阻隔性能。此外所用的聚酰胺合金等级达到 FT 104 等极标准, 具有出色的化学稳定性

和热稳定性, 很适合与燃料持续接触的场所, 也适用于使用标准生产工具的传统挤压吹塑成型。

(唐伟家)

汽车用耐高温电镀 PA66

法国 Rhodia(罗地亚) 公司开发出汽车车体板用改性 PA66 新牌号 Technyl A238 P5 M25 blk 5N。Technyl A238 P5 是电镀级配混料, 最高能耐 200℃ 的阴极电泳涂装温度, 而且满足有关的冲击性能、表面外观和加工性等主要性能要求。因此汽车厂生产部件时可以在电镀前组装, 电镀后经温度为 200℃ 左右的固化烘干炉处理 30 min, 而且被涂部件已成功通过高达 200℃ 的垂挂试验。该牌号的部件可以用静电涂漆(电镀) 法涂饰, 不需导电底漆。由于其体积电阻率和表面电阻率变化小, 大型部件的漆层厚度也十分均匀。另外, 与其它汽车车体用热塑性塑料比, 新牌号具有更优的耐热性和尺寸稳定性。Rhodia 公司正把这种新牌号用于在线和非在线电镀汽车部件, 如车体立板、燃油过滤器盖板、前格栅和汽车外饰件等。

(唐伟家)

PA46 汽车内冷却器末端盖

德国大众(Volkswagen) 汽车公司选用荷兰 DSM 工程塑料公司的聚酰胺(PA) 46 Stanyl 牌号 TW 200F6 制备内冷却器末端盖。内冷却器作用是冷却透平升温的空气, 撤除发动机(一般是柴油发动机) 的热能, 排气靠一个符合周围环境的小型轻质发动机。PA46 末端盖与铸铝内冷却器主体连接, 进入内冷却器的空气温度为 210℃ 左右, 末端盖和主体必须承受高温外, 还要耐一定的脉冲压力。因此要求材料具有的性能包括: 高模量、抗蠕变性和耐疲劳性, 确保末端盖与内冷却器主体密封可靠。Stanyl TW 200F6 是 30% 玻纤增强的耐高温牌号 PA, 不仅能满足使用性能要求, 而且加工的制品外观良好。另外, 该牌号熔体流动性好, 结晶速率快, 故加工成型速度快、时间短、生产成本低。

(唐伟家)