

超临界 CO₂/PVC 微孔塑料连续挤出成型技术*

朱文利 周南桥 彭响方

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室,广州 510640)

摘要 阐述超临界 CO₂ 与聚氯乙烯(PVC)的相互作用,从微孔塑料成型过程的三个阶段出发,论证了用超临界 CO₂ 作为 PVC 微孔塑料发泡剂的可行性,并提出一种适合于 PVC 微孔塑料连续挤出生产的新的成型技术——PVC 微孔塑料的电磁动态挤出成型技术。可以预见,电磁动态挤出成型可降低加工温度、提高混合效果、易于生成大量细密泡孔,以及有效控制发泡过程。

关键词 微孔塑料 超临界 CO₂ 聚氯乙烯 电磁动态塑化 连续挤出

微孔塑料是一种新型的泡沫塑料。与传统泡沫塑料相比,其泡孔直径更小(1~10 μm),泡孔密度更大(1×10⁹~1×10¹²个/cm³),泡孔分布更均匀。微孔塑料的这种独特的微孔结构,使其具有许多优异的物理和力学性能,如较高的冲击强度和韧性,良好的隔音性能,很低的电导率和导热系数等。

过去,人们往往采用低发泡聚氯乙烯(PVC)取代木材,但是这种低发泡塑料降低了 PVC 的韧性,使其变脆。后来研究者发现,在 PVC 低发泡塑料中加入丙烯酸改性剂可以提高其韧性,但是丙烯酸的价格比 PVC 树脂高好几倍,加入改性剂无疑抵消了 PVC 发泡塑料价格低的优势。微孔塑料成型技术的问世很好地解决了这一问题。J. Vanvuchelen 等人^[1]用不加任何改性剂的配方制得的 PVC 微孔塑料就有极好的韧性,其断裂伸长率超过了 60%,和未发泡试样的伸长率差不多。笔者提出了一种适合于 PVC 微孔塑料连续挤出生产的新的成型技术——PVC 微孔塑料的电磁动态挤出成型技术。

1 PVC 微孔塑料的成型技术

PVC 微孔塑料最初于 1993 年由 V. Kumar 等人^[2]研制成功,他们采用不加任何添加剂的硬 PVC 配方,以 CO₂ 气体作为发泡剂,用两步法得到泡孔密度达 1×10¹³~1×10¹⁵个/cm³、相对密度为 0.15~0.94 的微孔塑料。

目前大多数研究者^[1~3]都采用这种方法制备 PVC 微孔发泡试样以研究其力学性能和工艺技术,但是两步法生产周期长、效率低,不利于 PVC 微孔塑料的产业化。20 世纪 90 年代初, D. F. Baldwin 等人^[4]成功地开发了用惰性气体(N₂或 CO₂等)作为发泡剂,在挤出机上制备微孔塑料的技术,大大提高了生产效率且保护了环境(过去常用对臭氧层有

极大破坏作用的氟利昂等低沸点液体作为发泡剂)。图 1 为微孔塑料连续挤出成型设备示意图。

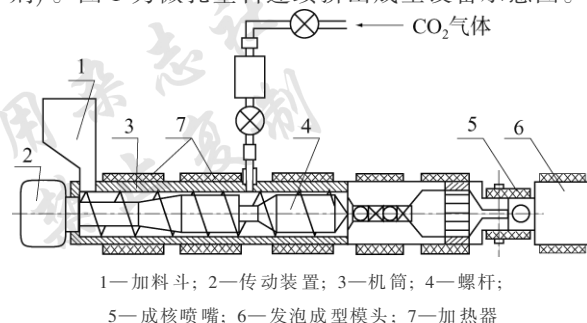


图 1 微孔塑料连续挤出成型设备示意图

现在用这种成型技术已经成功地开发出 PE、PS、PC、PET、PMMA 等微孔塑料,但是 PVC 微孔塑料的连续挤出成型却少有报道。这是因为 PVC 的热稳定性很差,纯 PVC 在 140℃左右即开始分解,分解产生的氯化氢有进一步加速 PVC 分解的作用,而 PVC 的熔融温度约为 160℃,工业上一般都要加稳定剂来提高 PVC 的分解温度,加增塑剂来降低 PVC 的流动温度,以加大其成型温度范围。由于 PVC 配方中的各种组分十分多,所以在加工过程中还要考虑诸如 PVC 的配方设计、各组分的均匀混合等问题,使得用连续挤出成型的方法制备 PVC 微孔塑料具有很大难度。对发泡挤出过程施加振动力场可以较好的解决这一问题。

使用惰性气体,用连续挤出成型方法制备微孔塑料的过程一般可分为聚合物熔体/气体均相体系的形成、气泡核的形成、气泡的膨胀和固化定型三个阶段。图 2 为微孔塑料连续挤出成型过程示意图。

* 国家自然科学基金项目(29964001);教育部科学技术研究重点项目(110C13720);广东省自然科学基金项目(20003031, 994234)

收稿日期:2002-09-29

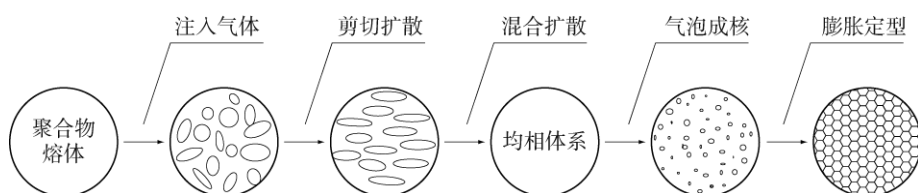


图2 微孔塑料挤出成型过程示意图

微孔塑料连续挤出成型的技术关键主要有以下两点: 第一, 要迅速形成聚合物/气体均相体系。以往用两步法制备 PVC 微孔塑料时, 试样在 CO_2 中浸润的时间非常长(一般在 48 h 以上), 所以气体能较充分的扩散进入聚合物基体从而形成均相体系。但是如果在挤出机上生产时, 聚合物/气体均相体系的形成需要在数分钟甚至几十秒内完成, 这就要求必须采用一种能快速在聚合物熔体中扩散的气体作为发泡剂。第二, 泡核的形成阶段对泡孔的密度和分布起着决定性的作用, 是控制泡体质量的关键。与一般泡沫塑料相比, 微孔塑料最显著的特点是泡孔尺寸非常小, 而泡孔密度非常大, 所以要求在成核阶段形成大量分布均匀的气泡核。笔者详细讨论了利用超临界 CO_2 与 PVC 相互作用带来的良好性质和在振动力场下连续挤出发泡所具有的优势来解决这两个关键技术的可行性。

2 用超临界 CO_2 作为 PVC 微孔塑料的发泡剂

超临界 CO_2 是指温度高于 31.1°C , 压力大于 7.38 MPa 的 CO_2 。它具有对多数有机物溶解性能好、粘度低、扩散系数大、无毒、不燃、化学惰性、无溶剂残留、价廉易得、使用安全、不污染环境等独特优点。超临界 CO_2 与聚合物不发生相互作用, 能降低聚合物的玻璃化转变温度, 并大幅度提高其它气体或小分子化合物在被增塑后的聚合物中的扩散速度和溶解吸附程度, 可兼作增塑剂^[5], 是一种十分理想的 PVC 微孔塑料物理发泡剂。

2.1 PVC 对 CO_2 的吸附作用

从以上分析可知, 用连续挤出成型的方法制备微孔塑料时, 聚合物/气体均相体系的形成必须在极短的时间内完成, 并且要求在成核阶段能够形成大量分布均匀的气泡核, 因为在体系释放压力时, 气体的过饱和度越大, 聚合物熔体中所能形成的气泡核就越多。所以, 在同样的条件下, 希望聚合物熔体对气体的吸附量和气体在熔体中的扩散率越大越好。

O. Mush 等人^[6]将厚度为 0.5 mm 的 PVC 膜在 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 、 $5\sim 40\text{ MPa}$ 压力的 CO_2 作用下浸润 $0.5\sim 7\text{ h}$, 结果发现 CO_2 的吸附量(单位质量聚合物吸附

的 CO_2 质量)在最低温度(40°C)和最高压力(40 MPa)时达到最大值(0.13); 而在最高温度(70°C)和最低压力(5 MPa)时 CO_2 的吸附量最小(0.03)。由此可见, PVC 对超临界状态下的 CO_2 的吸附比气态 CO_2 (压力小于 7.38 MPa 时)更容易, 吸附量也更大。这是因为 CO_2 很容易被压缩, 当温度相同时, 压力越高, CO_2 分子就越容易嵌入聚合物的自由空间; 当压力相同时, 温度越高, 聚合物中 CO_2 的饱和度越低, 那么聚合物对 CO_2 的吸附量就越小。在挤出过程中, 为了保证聚合物处于熔融状态, 挤出机的温度远远高于 40°C , 所以在尽量降低挤出温度的同时, 要保证挤出系统有足够的压力, 以加速 PVC 熔体对 CO_2 的吸附。同时, A. R. Berens 等人^[5]也发现 PVC 熔体中 CO_2 的扩散率随其浓度的升高而增加。这些现象对于 PVC 聚合物熔体/气体均相体系的迅速形成是非常有利的。

2.2 CO_2 协助添加剂渗透进入聚合物

由于用热塑性挤出成型的方法制备 PVC 微孔塑料时挤出配方中各种组分(如稳定剂、增塑剂等)十分多, 如何使聚合物熔体与各种小分子添加剂快速混合均匀显得十分重要。

A. R. Berens 等人在研究 PVC/ CO_2 /添加剂体系时发现, 超临界 CO_2 能促进小分子添加剂向 PVC 中渗透, 他们把这种现象称为“ CO_2 协助渗透”。试验中用的添加剂是 PVC 常用增塑剂邻苯二甲酸二甲酯(DMP), 他们发现 DMP 的扩散率随 CO_2 压力的升高而增大, 在被 CO_2 溶胀的 PVC 中的扩散率比在纯 PVC 中要大 1×10^6 倍。

CO_2 协助渗透过程实际上涉及了三种组分(PVC、添加剂和 CO_2)在所处相中的平衡分布。试验中所用的 PVC 在 CO_2 中溶解性都可以忽略, 并且被 CO_2 溶胀的程度仅 30% 或更少。在添加剂存在的情况下, 体系包括被 CO_2 溶胀后的富 PVC 相和纯 CO_2 相。随着 CO_2 的快速扩散, 渗透过程可以认为是添加剂在这两相中的分配过程。根据这一点, PVC 吸附的添加剂的浓度将依赖于添加剂在富 PVC 相和 CO_2 相中的相对溶解度。如果添加剂相

对较易溶解于聚合物中,那么它们将优先分配给被 CO₂ 溶胀后的富 PVC 相,即添加剂在 PVC 中具有较高的渗透度。所以,在 PVC/添加剂的相互作用中,超临界 CO₂ 的主要作用是加速 PVC 对小分子添加剂的吸附。如果知道了添加剂混合物在 CO₂ 和 PVC 中的相对溶解度就可以定性地预测渗透结果。所以,超临界 CO₂ 不仅仅是充当 PVC 微孔塑料的发泡剂,它还可以大大加速 PVC 熔体对各种助剂的混合和扩散。

2.3 PVC 中添加剂的解吸附

要在 PVC 熔体中形成微小的气泡核,只有大量过饱和气体是不够的。挤出成型中一般使 PVC 熔体/气体均相体系在成型口模中以极大的释放速率释放压力,利用体系的热力学不稳定性使气体析出,并克服一定的自由能垒形成气泡核。因此有人推测,由于 CO₂ 的协助渗透作用,溶解在熔体中的添加剂也会随着 CO₂ 释放而发生解吸附,从而影响了 PVC 的加工性能。

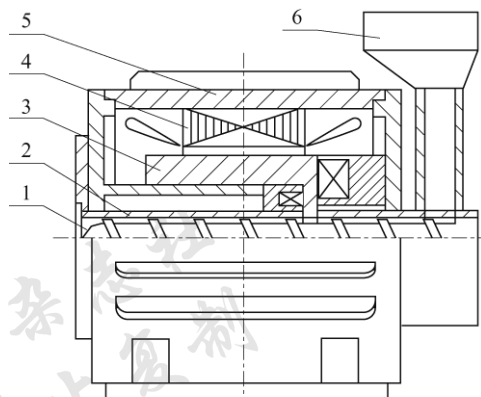
A. R. Berens 等人通过试验证明了这种猜测的不正确性。在 6.53 MPa 压力的 CO₂ 气氛中,他们将厚度为 0.6 mm 的 PVC 试样浸润在足量的 DMP 中长达 64 h,在零解吸附时刻(将已浸润完全的试样从压力容器中取出,迅速的放在分析天平上的时刻),通过称量试样的件重可以得到 PVC 所吸附的 CO₂ 和 DMP 的总量。在解吸附进行了 24 h、试样中 95% 的 CO₂ 被释放出以后,可大致估算 PVC 所吸附的 DMP 的量;64 h 以后,与被 CO₂ 处理前的试样相比,试样的件重增加了 45%,这时 DMP 在 PVC 中的溶解已经基本达到平衡;甚至在 1000 h 以后,仍然有超过 80% 的 DMP(解吸附进行 24 h 后的估计值)吸附在 PVC 中。

由此可见,在 CO₂ 解吸附过程中,添加剂的解吸附是非常缓慢的,CO₂ 的释放不会影响 PVC 加工的性能。

3 用电磁动态挤出成型技术制备 PVC 微孔塑料

将振动引入泡沫塑料成型加工是人们对泡沫塑料成型机理的深入研究而探索出的一种新型成型加工方法。过去很多专家研究了各种振动场作用下的微孔塑料成型技术,但是他们都只是对挤出机机头施加了振动,即振动只对气泡的成核阶段起作用。现在,笔者将应用电磁动态挤出成型技术^[7]把振动力场引入到超临界 CO₂/PVC 微孔塑料连续挤出成型的全过程。

电磁动态挤出成型技术是一种全新的聚合物塑化挤出加工方法,这种挤出设备的电机转子直接参与了聚合物的塑化挤出过程,可以利用转子的转动、谐波振动和轴向振动,直接将电磁功转换为热能、压力及动能,完成物料的输送、塑化挤出成型。简言之,塑料电磁动态挤出设备将机械振动场引入到聚合物塑化挤出全过程,实现了物料动态塑化挤出。图 3 为电磁动态塑化挤出机结构示意图。



1—螺杆; 2—料筒; 3—转子; 4—定子; 5—机座; 6—料斗

图 3 电磁动态塑化挤出机结构示意图

试验证明,振动力场的引入使聚合物挤出加工过程产生了许多传统成型加工中没有的新现象^[8],如加工温度明显降低,熔体的粘性、弹性减小,混合混炼效果提高,制品质量提高等。这些现象预示,若将振动力场引入到超临界 CO₂/PVC 微孔塑料挤出成型过程中,必将对其成型过程产生重大影响。

首先,电磁动态挤出成型过程中的加工温度明显低于传统的挤出方法。由前面的分析可知,PVC 熔体对超临界 CO₂ 的吸附量随着温度的降低而增大,所以使用电磁动态挤出技术、降低加工温度可以加快聚合物熔体/气体均相体系的形成,有利于提高挤出产量,也利于操作的稳定性。

其次,电磁动态挤出成型的混合效果明显高于传统的挤出方法。这是因为高分子链在振动产生的往复剪切和挤压作用下发生拉伸取向,高分子间的自由体积均匀分布,使得各种小分子添加剂、发泡剂(超临界 CO₂)能够均匀分布在 PVC 熔体中。这对于使用了大量助剂并需要使各种添加剂、气体分子迅速与熔体混合均匀的 PVC 微孔塑料的挤出成型是非常有利的。

再次,用电磁动态挤出成型技术进行微孔发泡有利于生成大量均匀细密的泡孔。这是因为,成核过程中的泡胚,在振动力场作用下受到挤压和往复

剪切作用,产生三维取向,降低了气泡长大的势能,极大诱发气泡核的形成。振动力场下的发泡过程实质上是机械能转换成了气泡成核的界面能。

最后,与传统的挤出发泡方法相比,电磁动态发泡挤出成型技术,不仅可以通过控制温度、挤出速度,而且还能通过调节振动参数(频率、振幅)来有效地控制挤出发泡过程,以获得不同泡孔形态的 PVC 微孔塑料。

4 结语

PVC 微孔塑料是一种物理、力学性能良好的新型材料,它在汽车、航空航天、建材和家具制造领域具有广阔的市场前景。但是长期以来,我国对 PVC 微孔塑料的连续挤出技术研究甚少。在经过长期的理论论证和技术准备之后,希望通过超临界 CO_2 与 PVC 相互作用带来的良好特性和引入新的成型技术——电磁动态挤出成型技术,以丰富微孔塑料挤出成型理论并开发出具有自己特色的振动力场强化聚合物微孔发泡挤出成型装备。

TECHNOLOGY OF CONTINUOUS EXTRUSION FOR SUPERCRITICAL CO_2 /PVC MICROCELLULAR PLASTICS

Zhu Wenli, Zhou Nanqiao, Peng Xiangfang

(The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The interaction of supercritical CO_2 with PVC is introduced. Starting with three stages of microcellular plastics molding process, the feasibilities are discussed when using supercritical CO_2 as the blowing agent of PVC microcellular plastics and a new molding technology is put forward, i. e. electromagnetic dynamic extrusion molding technology, which is well fit for continuous extrusion molding of PVC microcellular plastics. It can be foreseen that the electromagnetic dynamic extrusion molding may reduce the processing temperature, improve blending effect, tend to generate plenty of slender and thick cells and effectively control the foaming process.

KEYWORDS microcellular plastics, supercritical CO_2 , PVC, electromagnetic dynamic plastication, continuous extrusion

我国步入塑料制品大国行列

目前,我国塑料工业已逐步形成了门类较完整的工业体系,并成为与钢材、水泥、木材并驾齐驱的新型材料产业。我国已步入世界塑料制品大国行列。

2001 年我国塑料制品的总产量已达 2 000 万 t,在世界各国排名居第二位,其年平均增长速度高于国民经济总的增长速度,达到 10% 以上。出口量正在逐年增加,且出口远大于进口。

我国是农地膜生产和使用最多的国家,农地膜覆盖已达 1334 万 hm^2 以上,实际消费量已超过 110 万 t,居世界首位。我国塑料包装材料的产量已超过 350 万 t,占到塑料制品总产量的 18% 以上,是塑料工业中发展最快的领域。几乎全部中低档的成型模具和 60% 的高档、大型、复杂、精密的模具都可以在国内制造。

(龚浩)

参考文献

- 1 Vanvuchelen J, Perugini C, Deweerdt M, et al. Microcellular PVC foam for thin wall profile. *Journal of Cellular Plastics*, 2000, 36 (3) : 148
- 2 Kumar V, Weller J E. A progress to produce microcellular PVC. In: *International Polymer Processing*, 1993, 8 (1) : 73
- 3 Holl M R, Ma M, Kumar V. The effect of additives on microcellular PVC foams: part 1: Effect on processing and microstructure. *Cellular Polymers*. 1998, 17 (4) : 271
- 4 Baldwin D F, Park C B, Suh N P. An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36 (10) : 1425
- 5 Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer R W, et al. Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46 (1) : 231
- 6 Mush O, Hirth T, Vogel H. Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly(vinyl chloride) . *Journal of Supercritical Fluids*, 2001, 19: 299
- 7 瞿金平. 中国专利, 90101034. 0, 1990
- 8 彭响方, 瞿金平, 周南桥, 等. 聚合物动态挤出流变行为研究. *中国塑料*, 2000, 14 (1) : 42

美国推出弹性聚丙烯发泡塑料

美国威斯康星大学日前成功地研究出一种新型弹性聚丙烯(PP) 发泡塑料。它不仅具有发泡聚苯乙烯的诸多优点,还解决了聚苯乙烯的一些不足。

这种弹性 PP 发泡塑料的生产方法是,先在丙烯分子聚合反应时加入金属催化剂,使产生的 PP 分子链以硬质和弹性两种类型交替出现,形成嵌段聚合物,然后加入特殊的发泡剂进行发泡制得。其硬质分子链使材料具有一定的强度和稳定性,而弹性分子链则赋予材料坚韧和可挠曲的性能。

这种弹性 PP 发泡塑料以其优异的性能引起包装行业的浓厚兴趣,尤其是作为填充材料用于家电、易碎器皿的内包装时,在运输及装卸过程中的保护效果非常好。虽然使用这种塑料的价格较高,但因其具有牢固、回收方便、可反复使用等特点,总的使用成本还是可以大幅度下降的。

(刘工)