

低密度硬质交联 PVC 泡沫塑料的研究进展

张广成 史爱华 潘恒太 马忠雷

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要 综述了硬质交联聚氯乙烯(PVC)泡沫塑料的性能、发展概况、制备方法、结构等,并介绍了其应用情况,指出了今后硬质交联 PVC 泡沫塑料研究的方向。

关键词 硬质 交联 PVC 泡沫 制备 结构

传统泡沫塑料具有密度小、隔热性能好、吸声性能好等特征,被广泛用作漂浮材料、隔热保温材料、吸声材料、包装减震材料等。高性能泡沫塑料除了具有上述传统泡沫塑料的优点外,还具有高强度、高模量、耐高温等特点,可作为夹层结构复合材料芯材应用于结构承载^[1-3]。目前已开发出来的具有优异综合性能的高性能泡沫塑料有聚甲基丙烯酸酯胺(PMI)泡沫塑料、聚醚醚胺(PEI)泡沫塑料、硬质交联聚氯乙烯(PVC)泡沫塑料、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)泡沫塑料、苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚泡沫塑料、聚丙烯(PP)泡沫塑料等^[4-7]。

硬质交联 PVC 泡沫塑料除了具有上述优点外,还具有良好的耐化学药品性、不吸水性、离火自熄性、价格低廉等优点。虽然硬质交联 PVC 泡沫塑料早就被开发出来,但当今船舶、风能、运动器材、铁路机车、航空航天等各个领域的巨大需求使其再次成为高性能泡沫塑料研究领域的一大热点。

用于 PVC 泡沫塑料的交联剂种类繁多,如有机硅烷^[8]、过氧化物^[9]、三嗪化合物^[10]、异氰酸酯等。其中使用有机硅烷、过氧化物和三嗪化合物作交联剂制备的交联 PVC 泡沫塑料多为软质泡沫,交联程度较小,不能用作结构承载。目前研制硬质交联 PVC 泡沫塑料常使用异氰酸酯作交联剂。

1 硬质交联 PVC 泡沫塑料的发展概况

20 世纪 30 年代后期,德国人林德曼采用异氰酸酯改性 PVC 首次制得了交联 PVC 泡沫塑料,该泡沫塑料是第一种用在承载构件夹层结构中的泡沫芯材,生产初期该泡沫主要用于保温隔热车厢中。二次世界大战以后,法国将该工艺列入到战争赔偿中,开始生产 Klegecell 交联 PVC 泡沫。此后,欧洲和美国几家公司也买到了生产许可证开始生产^[11]。从 50 年代起,国外已有关于硬质交联 PVC 泡沫塑料生产的专利报道^[12],此时的交联方式还是通过异氰酸酯来实现的。到 20 世纪七八十年代,随着 PVC 交联技术的发展,制备硬质交联 PVC 泡沫的方法也丰富起来,如使用三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)做交联剂直接进行辐射交联^[13]、与甲基丙烯酸酯类单体共聚并辐射交联^[14],氯乙

烯与含羟基不饱和单体共聚后通过酸类交联剂交联^[15]等,但这些方法制备的泡沫密度较大(一般大于 100 kg/m³),交联程度较小、力学性能较差,很难制备大厚度泡沫,且制备工艺复杂,难以实现大规模生产,所以到 90 年代后,硬质交联 PVC 泡沫塑料的研究再次转向使用异氰酸酯来实现交联^[16]。目前商品化的交联 PVC 泡沫塑料主要有瑞典戴博(Diab)公司的 Divinycell[®] 系列泡沫、瑞士爱瑞柯斯(Airex)公司的 AIREX[®] C70 和 C71 泡沫和固瑞特(Gurit)公司的 PVCCellTM G 泡沫以及日本 JFC 公司的 NAVICELTM 泡沫。

我国关于交联 PVC 泡沫塑料的研究多集中于软质泡沫,采用丁腈橡胶(NBR)与 PVC 高温共混来交联改性 PVC 泡沫^[17-19]。20 世纪 90 年代张军等^[20]进行过硬质 PVC 泡沫塑料的研制工作,但他研制的是线性 PVC 泡沫。国内关于硬质交联聚氯乙烯泡沫塑料的研究起步较晚,直到最近几年才开始有相关报道^[21-23]。目前国内商业化的硬质交联 PVC 泡沫是江苏常州天晟新材料股份有限公司生产的 StruCell[®] P 泡沫。随着中国风电和高铁领域的迅速发展,对硬质交联 PVC 泡沫塑料的需求量越来越大,越来越多的研究人员及生产单位开始关注硬质交联 PVC 泡沫塑料的研制。

2 硬质交联 PVC 泡沫塑料的制备方法

目前硬质交联 PVC 泡沫塑料生产基本都还是延续最初的生产方法,使用异氰酸酯来实现交联。其制备过程主要包括四个步骤:

①将所有固体和液体原料混合搅拌均匀的糊状;

②在加热加压条件下 PVC 树脂发生凝胶化,使所有固体组分均匀分散在连续相的 PVC 树脂凝胶体中,在热作用下固体发泡剂分解产生气体并分散在其中,形成初始多孔体,为后续发泡提供气泡核;

③将该初始多孔体冷却后取出,在热水浴或蒸汽中利用异氰酸酯与水反应生成 CO₂ 进行发泡成型;

④将发泡后的半成品进行后处理,即制得硬质交联 PVC 泡沫塑料。

根据凝胶化过程的成型工艺不同可分为挤出法和模压法。

2.1 挤出法

挤出法是将物料通过挤出机的高温塑化并经过一定形状的模具(可以是平板状、管状、槽状或棒状等)挤出,随即冷却得到一定形状的初始多孔体,然后经水煮发泡制得硬质交联 PVC 泡沫塑料。因为挤出机内部压力很大,在出口处压力降低时,大孔比小孔膨胀快,所以形成的初始多孔体孔大小不均匀。

Yvan Landler 等^[24]为了解决这一缺陷,初始物料中不加高温下会产生气体的原料,而加入超细二氧化硅或硅酸盐、玻璃粉、骨煤、胶木等惰性颗粒,使用脱气挤出机挤出致密无孔的挤出制品(密度为 1200 kg/m^3)。然后将这些均匀分散在挤出制品中的固体颗粒作为气泡核,在水煮发泡过程中吸附发泡反应中产生的气体形成泡孔,得到密度是 38 kg/m^3 的硬质交联 PVC 泡沫塑料。

Guy Lemoine 等^[25]研究发现,不需要加入惰性颗粒,在加入的第二发泡剂(AIBN 或 AC)用量不超过 0.5% 时,通过连续挤出法即可得到密度低至 36 kg/m^3 的硬质交联 PVC 空心球。当第二发泡剂用量增至 1% 时,挤出制品经水煮后发泡产品有缺陷。

挤出法生产硬质交联 PVC 泡沫塑料的优点是可以连续生产,生产效率高,但缺点是该法是一个‘动态发泡’过程,需要在短时间内完成复杂的物理-化学过程,必须对该过程精确控制才能得到性能、结构均佳的发泡制品,该法制备的泡沫塑料在厚度方向上密度不均匀,表皮密度较高,且生产的硬质交联 PVC 泡沫塑料的交联程度较低,力学性能较差,不适合做结构材料。

2.2 模压法

挤出法生产的硬质交联 PVC 泡沫塑料的力学性能较差,而模压法是一种生产高强度硬质交联 PVC 泡沫塑料的有效方法,模压过程是一个静态的过程,在该过程中 PVC 树脂充分熔融塑化,发泡剂分解产生的气体在压力作用下均匀分散在整个体系中,经冷却后形成了具有大量微小气泡均匀分布的初始多孔体,初始多孔体经水煮发泡后就得到了泡孔结构良好的硬质交联 PVC 泡沫塑料。目前工业生产大多采用此法。

在 1948 年, P.J.Carpentier^[12]采用模压法生产了密度为 35 kg/m^3 的硬质交联 PVC 泡沫塑料,在其专利中给出了详细的模压工装和水煮设备图纸,使用的模具是带底的方框状钢模具,在模具上表面开有溢料槽,上模板是平板状。随后的专利报道中几乎都延续了这种模具设计,在 2007 年 Marcel Elser^[26]的专利中使用的模具也基本与此相同,只在

上模板上设计了台阶,便于加压。

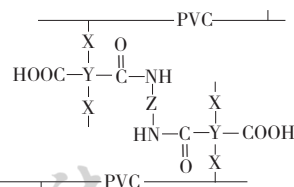
模压法生产硬质交联 PVC 泡沫塑料的优点是操作简单、易于控制,可制备交联程度高的 PVC 泡沫塑料,且因模压后得到的初始多孔体已含大量气泡,水煮后极易制备低密度泡沫。缺点是不能连续生产。

3 硬质交联 PVC 泡沫塑料的结构

根据交联结构的不同,硬质交联 PVC 泡沫可以分为两类:传统的饱和单体交联 PVC 泡沫塑料和新型的互穿聚合物网络结构的交联 PVC 泡沫塑料。

3.1 传统的饱和单体交联 PVC 泡沫塑料

饱和单体交联 PVC 泡沫塑料的结构式如图 1 所示。



X—乙烯基单体; Y—水解后的二元酸; Z—异氰酸酯

图 1 饱和单体交联 PVC 泡沫塑料的结构式

该结构式是 20 世纪 60 年代由 Kleber Colombes 公司的 Yvan Landler 等^[27]提出并一直被大家认可的,是采用 PVC、乙烯基单体、饱和酸酐、异氰酸酯、引发剂、发泡剂等原料制备的硬质交联 PVC 泡沫塑料,在该结构中, PVC 大分子链是交联网络的组成部分。在高温模压过程中,乙烯基单体与饱和酸酐共聚并在引发剂的作用下接枝到 PVC 大分子链上,然后通过酸酐、异氰酸酯与水的反应实现 PVC 的交联。他们通过测试表 1 中列的六种物质在二甲基甲酰胺和碱水中的溶解性,验证了 PVC 大分子链是聚合物网络的组成部分。当使用的乙烯基单体是苯乙烯或丙烯腈时,制备的泡沫塑料表现出了良好的尺寸稳定性和抗溶剂性能,在 90°C 下加热 200 h 后,产品收缩率仅约 5%,在苯或苯乙烯溶液中浸渍 24 h 后,压缩强度降低仅约 7%。

表 1 各物质在二甲基甲酰胺和碱水的溶解性

物 质	二甲基甲酰胺	碱水
PVC	溶解	不溶解
马来酸酐和乙烯单体共聚物	溶解	溶解
酸酐、异氰酸酯和发泡剂混合后反应得到的多孔体	溶解	不溶解
PVC、乙烯基单体、异氰酸酯和发泡剂混合后反应得到的多孔体	溶解	不溶解
PVC、马来酸酐、乙烯基单体和发泡剂混合后反应得到的多孔体	溶解	不溶解
PVC、马来酸酐、乙烯基单体、异氰酸酯和发泡剂混合后反应得到的多孔体	不溶解	不溶解

因为引入苯乙烯或丙烯腈后带来了严重的毒性和燃烧性问题, Kleber Colombes 公司^[28]提出了用液体的饱和环状烯烃(如环戊烯、环己烯、环戊二烯、蒎烯等)代替苯乙烯或丙烯腈,制备出的硬质交联 PVC 泡沫塑料热传导性低、体积

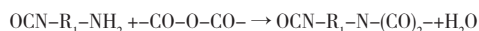
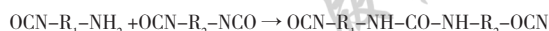
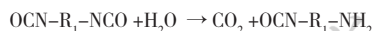
稳定性好、压缩强度高,密度为 53 kg/m^3 的泡沫在 100°C 时的体积稳定性是 99.5%, 20°C 时的压缩强度为 0.59 MPa。

随着辐射技术的发展, Juan Miguel Vazquez^[29] 采用紫外或微波辐射引发甲基丙烯酸酯类多官能度单体(如甲基丙烯酸缩水甘油酯)接枝到 PVC 大分子链上,通过多官能度单体中的环氧基团与异氰酸酯在水存在下发生反应实现交联,制备了密度为 $24\sim 200 \text{ kg/m}^3$ 的硬质交联 PVC 泡沫塑料,通过选择不同的甲基丙烯酸酯类多官能度单体可以赋予泡沫良好的硬度、韧性和耐磨损性等各种性能。这个新技术与以往技术的典型区别在于:早期技术中乙烯基单体与不饱和酸酐共聚并接枝在 PVC 大分子链上的反应是在模压过程中进行的,而在新技术中在稳定剂的作用下模压过程不发生接枝反应,甲基丙烯酸缩水甘油酯与异氰酸酯在水存在的条件下发生反应并自由发泡得到理想密度的泡沫,随后在紫外或微波辐射下通过光引发实现甲基丙烯酸类单体对 PVC 大分子的接枝而产生交联。

3.2 互穿聚合物网络结构的交联 PVC 泡沫塑料

目前出售的硬质交联 PVC 泡沫塑料实际上大都是芳香族酰胺的互穿聚合物网络改性的 PVC 泡沫塑料^[30-32]。

Diab 公司^[33] 20 世纪 90 年代采用 PVC、二异氰酸酯、酸酐、稳定剂和发泡剂经混合、预凝胶、凝胶、发泡和固化五个步骤制备的硬质交联 PVC 泡沫塑料具有互穿聚合物网络结构。在水煮发泡过程中发生了如下反应:



发泡过程中异氰酸酯与水反应生成胺,胺与未反应的异氰酸酯及酸酐反应得到聚脲/酰亚胺/酰胺网络, PVC 大分子链穿插到聚脲/酰亚胺/酰胺网络、泡沫泡壁和泡棱中形成缠绕结构,即互穿聚合物网络结构。

后来又有研究发现酸酐具有极好的亲水性,在发泡过程中酸酐先与水反应生成酸,然后酸进一步与胺及未反应的异氰酸酯反应主要生成聚酰胺网络^[26,34]。

Marcel Elser^[26] 在原料中引入环氧大豆油和环氧树脂等环氧化合物,高分子量的环氧化合物可以作为长链的交联剂,通过与水煮发泡过程中生成的胺及酸反应,形成了交联网络的一部分。与先前的技术相比,环氧化合物的加入降低了体系的交联程度,使得制备的交联 PVC 泡沫塑料呈现出更好的抗破坏性和高的断裂伸长率,适合于动态负载等特殊应用。

江苏常州天晟新材料股份有限公司^[21] 在原料中引入了三嗪化合物,由于该物质可作为反应型单体,减少了反应环境的酸度,增加了反应的网络结构,提高了材料的耐温性能。

同时三嗪化合物还起到阻燃剂的作用。

4 硬质交联 PVC 泡沫塑料的应用

4.1 风能领域

硬质交联 PVC 泡沫塑料具有轻质高强的特点,可确保风机叶片各部件达到最佳强度—质量比,是生产风机叶片及机仓罩的理想材料。其良好的耐疲劳性、抗冲击性和耐腐蚀性,也使得叶片和机仓罩具有较长的使用寿命。

4.2 船舶领域

船用结构芯材要求具有抗冲击和抗压强度高、刚性强、质量轻、成型佳及吸水率低等特点,硬质交联 PVC 泡沫塑料能满足这些要求,被广泛应用于各类船只的船体、甲板、船尾和船体的增强结构部分。使用硬质交联 PVC 泡沫作为芯材的夹层结构制造船舶减少了质量和动力需求,降低了维护成本,改进了稳定性。

4.3 交通运输领域

硬质交联 PVC 泡沫塑料质量轻、光学性能突出、防腐蚀性、刚性强,是承载交通运输中静态和动态负荷的理想材料。在成型和防火方面的优异性能,也可大大满足设计需求,被广泛应用于火车、有轨电车、长途客车、房车、公共汽车、轻型机车和跑车等各类交通工具的车头、车身、车顶、天花板、地板和增强结构部分。

4.4 航空航天领域

在航空航天结构的设计中,要求构件尽可能轻而不损伤强度是对设计人员的最大挑战。在保证强度、刚度的同时,还要求所设计的薄壁结构在承受拉、压及剪切载荷的综合作用下不失稳。使用硬质交联 PVC 泡沫做芯材的夹层结构可以满足设计需求,用在机身、机舱、蒙皮、舱门、口盖和翼身整流罩等部位,具有维护成本低、承受极端温度性能佳等优点。

4.5 工业领域

工业领域的芯材应用最为广泛。芯材的选择取决于其实际用途。工业用芯材不仅要求有合适的力学强度和刚度,还需要具备防腐、良好的介电性能和低吸水率等特点。硬质交联 PVC 泡沫塑料能满足以上各种要求,被用于起重机的外部和顶部结构、军用集装箱、工业模具、模拟器、海底推进器、桥梁、储水罐、拱顶等各种设备。

5 结语

硬质交联 PVC 泡沫塑料以其独特、优异的综合性能和低廉的价格,使其无论在传统领域还是高科技领域都有重要的应用价值。由于 PVC 基体树脂本身不耐高温,目前硬质交联 PVC 泡沫塑料的最高应用温度是 140°C ,如何进一步对交联 PVC 泡沫塑料改性,提升其耐热性能及力学性能是今后研究的关键。目前国内外关于硬质交联 PVC 泡沫塑料的研制工作大量开展,必将进一步扩展其在各个领域的应用。

参考文献

- [1] 刘铁民,等.工程塑料应用,2006,34(1):61-64.
- [2] 王宝春,等.工程塑料应用,2009,37(10):77-81.
- [3] 陈挺.高性能聚酰亚胺的合成及其泡沫塑料的研制[D].西安:西北工业大学,2009.
- [4] 赵飞明,等.宇航材料工艺,2002(3):6-9.
- [5] Hood Lawrence S, et al.positive skew styrene-acrylonitrile copolymer foam, WO131795A1[P],2009-10-29.
- [6] 霍力超,等.化学工程师,2008,153(6):39-41.
- [7] 陈志兵,等.塑料科技,2010,38(4):100-104.
- [8] Guy Poy.process for the preparation of polyvinyl chloride foams, US3975361[P],1976-08-17.
- [9] 谢正建.塑料工业,1991(4):57-58.
- [10] Isaura G.Yáñez-Flores, et al.European Polymer Journal,2000,36(10):2235-2241.
- [11] 曹明法,等.江苏船舶,2004,21(2):3-6.
- [12] Carpentier P J.method of producing light and resistant cellular bodies, US2576749,1951-11-27.
- [13] Jagadish C.Goswami, et al.process for forming a crosslinked polyvinyl chloride foam and product thereof by means of radiation crosslinking, US4187159,1980-02-05.
- [14] Georg G.A.Bohm, et al.radiation crosslinked polyvinyl chloride and process therefor, US3998715,1976-12-21.
- [15] Haruki Kakitani, et al.process for preparing a highly expanded polyvinyl chloride foam product, US4028449.1977-06-07.
- [16] Lauri Leone.producing a foamed polymer endowed with high resistance to solvents and high temperature resistance, and product obtained by means of said process, EP0513929,1992-11-19.
- [17] 张军,等.中国塑料,2000,14(7):55-61.
- [18] 钱军民,等.塑料科技,2000(4):5-8.
- [19] 汪洪洋,等.塑料,1999,28(4):24-27.
- [20] 张军,等.聚氯乙烯,1995,2:26-30.
- [21] 朱文强,等.CN101580573A,2009-11-18.
- [22] 齐锴亮,等.应用化工,2010,39(1):56-59.
- [23] 苑会林,等.塑料工业,2010,38(6):68-71.
- [24] Yvan Landler, et al.process for manufacture of cellular objects made of thermoplastic material, US3256217,1964-11-14.
- [25] Guy Lemoine, et al.process for production of objects made of rigid expanded material based on polyvinyl chloride,objects obtained by said process, and uses therefor, US4469819,1982-10-13.
- [26] Marcel Elser.method for producing a cross-linked PVC foam body, US0200266,2007-08-30.
- [27] Yvan Landler, et al.cross-linked, rigid, cellular materials and process for their obtention, US3200089,1965-08-10.
- [28] Robert Sydney Richard Parker, et al.rigid or semi-rigid cellular materials, US3277028,1966-10-04.
- [29] Juan Miguel Vazquez.rigid, closed-cell, graft-polymer foam; rigid flexible cellular foam; rigid flexible cellular foam mixture; rigid flexible cellular foam mixture; and method for manufacturing a rigid, closed-cell, graft-polymer foam, US0131546,2009-03-21.
- [30] Rigid PVC Foam NAVICELTM Technical Information [EB/OL]. [2009-01-21] http://www.jfc-inc.jp/contents_chi-new.html.
- [31] Material Safety data sheet for AIREX C70 [EB/OL]. [2010-11-23] <http://www.corematerials.3acomposites.com/airex-c70-asia-cn.html?&L=3>.
- [32] StruCell 系列产品概述 [EB/OL]. <http://www.strucell.com/products.asp?id=6&title=1>.
- [33] Mikael Danielsson, et al.Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,1998,29(8):981-988.
- [34] 史爱华,等.应用化工,2011,40(2):287-290.

RESEARCH PROGRESS OF RIGID CROSS-LINKED PVC FOAM

Zhang Guangcheng, Shi Aihua, Pan Hengtai, Ma Zhonglei

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT The performance, development situation, preparation, and structures of rigid cross-linked PVC foam plastic were summarized, and its application was introduced. The development trend of rigid cross-linked PVC foam was point out.

KEYWORDS rigid, cross-linked PVC foam, preparation, structure

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278 传真:0531-85947355 85878057 Email:epa@epa1973.com