

http://pmse.scu.edu.cn

聚氯乙烯溶胶发泡性能预测模型的建立

吉玉碧^{1,2,3}, 文强¹, 钱鹏¹, 任邵静¹, 杨照², 谭红^{1,3}

(1. 贵州理工学院 化学工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014;
3. 北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘要:文中结合旋转流变仪和差示扫描量热仪分析结果, 研究总结了填料、糊树脂和增塑剂等原料制备的聚氯乙烯(PVC)溶胶的流变温度参数和热分解温度参数间的关系, 建立了评估PVC溶胶泡孔材料发泡质量的方法模型。结果表明, PVC溶胶中发泡剂的起始分解温度($T_i(5\%)$)、分解峰温(T_f)以及 $T_i(5\%)$ 与复数黏度最大值对应温度($T_{\eta_{\max}}$)的差值($T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}}$) 3个因素对材料的发泡质量有显著影响。当 T_f 和 $T_i(5\%)$ 处于PVC溶胶的最佳温度区间时, T_f 和 $T_i(5\%)$ 越高, ($T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}}$)越大, 则发泡材料密度越小, 发泡倍率越高。建立的 T_f , $T_i(5\%)$ 和($T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}}$)与发泡材料密度和发泡倍率的三元线性回归方程, 在0.05显著性水平上有实用价值。

关键词: 聚氯乙烯; 溶胶; 发泡; 流变; 预测模型

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)02-0107-09

聚氯乙烯(PVC)溶胶发泡过程中, 发泡剂在升温过程中的分解过程必须与溶胶凝胶塑化流变进程有较好的匹配性, 才能获得好的发泡材料^[1]。因此, 影响PVC溶胶发泡质量的因素主要有两个: 一方面, 发泡剂的选择至关重要, 发泡剂在溶胶中的分解温度必须在体系黏度处于较佳的温度范围内才能获得好的发泡效果^[2]; 另一方面, PVC溶胶的流变性能变化也是获得好的发泡材料的关键。PVC溶胶流变性能与糊树脂、增塑剂等原料类型密切相关, 糊树脂颗粒形态和相对分子量^[3-5]、增塑剂相对分子质量和化学结构^[6-8]等均是影响PVC溶胶流变性能的重要因素。粒径双峰分布、相对分子量越小的糊树脂, 以及增塑剂相对分子量越小, 与糊树脂的相容性越好, 都会使PVC溶胶流变曲线上最大复数黏度所对应的温度($T_{\eta_{\max}}$)变小, 从而使发泡剂的起始分解温度($T_i(5\%)$)和分解峰温(T_f)与 $T_{\eta_{\max}}$ 的差值($T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$)和($T_f - T_{\eta_{\max}}$) 2个参数增大, 进而影响材

料最终的发泡质量^[9,10]。此外, 填料的加入除降低成本外, 也会对PVC溶胶的流变和发泡性能产生影响。那么, 在影响PVC溶胶流变和发泡性能的众多参数中, 哪些是主要影响因素, 它们之间又有何关系呢? 本文主要研究总结以4,4'-氧双(苯磺酰肼)(OBSh)为化学发泡剂, 填料、糊树脂和增塑剂等原料制备的PVC溶胶的流变温度参数和热分解温度参数间的关系, 并建立了评估PVC溶胶泡孔材料发泡质量的方法模型, 以为该类发泡材料的研发应用提供一定的理论参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

(1) PVC糊树脂各100 phr, 具体信息如Tab.1所示。

(2) 增塑剂各65 phr, 具体信息如Tab.2所示。

(3) 填料各5 phr, 具体信息如Tab.3所示。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0017

收稿日期: 2024-01-28

基金项目: 贵州理工学院高层次人才启动项目(XJGC20190953); 贵州省科技计划(黔教合支撑[2023]一般295); 贵州省地方公派留学项目; 贵州理工学院2023年大创项目

通讯联系人: 谭红, 主要从事材料表征及应用研究, E-mail: 42452040@qq.com

Tab. 1 Characteristics of the PVC paste resins

No.	Grade	Supplier	Produce method	Polymerization degree
S2	R1069	Shanghai Chlor-Alkali Chemical Co., Ltd	Seed-emulsion	1800±300
S3	P440	Shanghai Chlor-Alkali Chemical Co., Ltd	Seed-emulsion	1450±200
S4	GP62	Shanghai Chlor-Alkali Chemical Co., Ltd	Seed-emulsion	700±150
S5	P450	Tianjin Botian Chemical Co., Ltd	Seed-emulsion	1000±150
S6	PSM-10	Shenyang Chemical Co., Ltd	Micro-suspension	1300-1500
S7	PSH-10	Shenyang Chemical Co., Ltd	Micro-suspension	1580-1780
S8	PSM-31	Shenyang Chemical Co., Ltd	Micro-suspension	1230-1430
S9	PB1702	Anhui Tiancheng Chemical Co., Ltd	Seed-micro suspension	1800±300

Tab. 2 Characteristics of the plasticizers

No.	Chemical name	Abbreviation	Molecular formula	Molecular weight	Supplier
P1	Dioctyl terephthalate	DOTP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	391	Guangzhou Doumen Joint New Material Chemical Co., Ltd
P2	Acetyl tributyl citrate	ATBC	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	402	Dongguan Kaiji Chemical Co. Ltd.
P3	Di-isononyl-cyclohexane-1,2-dicarboxylate	DINCH	C ₂₆ H ₄₈ O ₄	425	BASF of Germany
P4	Dioctyl Phthalate	DOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	391	Guangzhou Li Ben Rubber Raw Material Trade Co., Ltd.
P5	Diisononyl adipate	DINA	C ₂₄ H ₄₆ O ₄	398	Nanjing division Fanke Chemical Co. Ltd.
P6	Diisononyl phthalate	DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418	Dongguan Ruiyu Chemical Co., Ltd.

Tab. 3 Characteristics of the fillers

No.	Chemical name	Abbreviation	Type	Supplier
T1	Calcium carbonate	CaCO ₃	1250 mesh	Jiangxi Gaofeng Chemical Mining Development Co., Ltd
T4	Talcum powder	Talc	1250 mesh	Guangxi Longsheng Huamei Talc Powder Development Co., Ltd
T5	Montmorillonite	MMT	Nanoscale	Zhejiang Fenghong Clay Chemical Co., Ltd
T6	Silica	SiO ₂	Nanoscale	Commercially available

(4) OBSH发泡剂, 4,4'-氧双(苯磺酰肼): 2 phr, 嘉兴市汇通化工有限公司。

(5) 钙-锌稳定剂(W1): 2.5 phr, 广州斗门联合新材料化工公司。

1.2 实验设备

GFJ-0.4高速真空分散机: 上海天辰现代环境技术有限公司; HAAKE MARS III 旋转流变仪: 赛默飞世尔有限公司; KYKY-2800B 扫描电子显微镜: 北京中科仪器有限公司; NETZSCH DSC214 差示扫描量

热仪: 耐驰仪器公司。

1.3 样品制备

1.3.1 PVC 溶胶样品的制备: 将 PVC 糊树脂、稳定剂和发泡剂固体粉料先在 70 °C 烘箱中烘干 2 h, 进行预处理后备用。按原料配比先将发泡剂、稳定剂加入到装有 70% 增塑剂的杯中, 在 1000 r/min 转速分散 10 min, 再调至 300 r/min 转速, 加入 PVC 糊树脂和剩余增塑剂, 直至树脂完全浸润。再次调整转速至 1000 r/min 分散 5 min。溶胶分散均匀后真空脱

泡,过100目滤网,制得光滑PVC溶胶。

1.3.2 PVC发泡材料制备:将1.0 g PVC发泡溶胶注入铝盖的边缘槽模具中,槽宽约7 mm,快速离心旋转后静置,待自然流平后,在220 °C烘箱中烘烤60 s,凝胶塑化成型。

1.4 测试与表征

1.4.1 流变性能分析:PVC溶胶的流变性能测试及表征与本课题组前期研究一致^[5,8,9],即:采用平板剪切、单频振动、温度扫描模式测试条件,平板直径为20 mm,板间缝隙为0.5 mm,振动频率为1 Hz,变形控制为 5×10^{-3} ,温度范围为25~220 °C,升温速率为5 °C/min。

为便于比较各PVC溶胶流变性能的差异,文中选取最低黏度(η_{\min})、最高黏度(η_{\max})、最低黏度对应温度($T_{\eta_{\min}}$)和最高黏度对应温度($T_{\eta_{\max}}$)来对溶胶的流变性能参数进行统计分析。 $(T_{\eta_{\max}} - T_{\eta_{\min}})$ 表征了PVC溶胶的凝胶温度范围, $(T_{\eta_{\max}} - T_{\eta_{\min}})$ 越大,表明溶胶的凝胶温度范围越宽。将 $T_{\eta_{\min}}$ 定义为PVC溶胶的凝胶起始温度, $T_{\eta_{\max}}$ 定义为凝胶终止温度。用PVC溶胶在凝胶温度范围内黏度的变化来表征凝胶过程的快慢,即凝胶速率(v ,单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}/^\circ\text{C}$),计算公式如式(1)

$$v = (\eta_{\max} - \eta_{\min}) / (T_{\eta_{\max}} - T_{\eta_{\min}}) \quad (1)$$

1.4.2 发泡溶胶的差示扫描量热仪分析:采用DSC仪器测试分析PVC发泡溶胶的DSC曲线,分析发泡溶胶中发泡剂的分解情况。测试温度为25~200 °C,升温速率为5 °C/min,氮气环境,气体流速为20 mL/min。

为便于比较各PVC发泡溶胶DSC热力学分解过程的差异,文中选取以下参数进行统计分析,包括:第一峰温 T_g 和峰面积H1、第二峰温 T_f 和峰面积H2,以及第二峰的起始分解温度,即第二峰面积的5%所对应温度作为发泡剂的起始分解温度,记为 $T_f(5\%)$ 。此外,发泡剂的分解温宽 $\Delta T = T_f - T_f(5\%)$ 也列为统计参数。

1.4.3 热重分析:采用氮气环境,升温速率10 °C/min,测试温度范围为室温至240 °C。

1.4.4 发泡材料的泡孔形貌表征:将发泡样品置于液氮中,低温冷却3 h后取出,迅速脆断。选取较好的断口面,在离子溅射仪中镀金200 s,放入SEM的样品室内,对发泡样进行不同视场、不同放大倍数的

观察分析,进行拍照。

1.4.5 密度测试:采用梅特勒电子天平中的密度测试模式,测试发泡样品的密度。采用五平行实验,取算术平均值作为密度测试结果,精密度不大于5%。

采用泡孔孔隙率表征材料的发泡倍率(V_f),计算公式如式(2)所示

$$V_f = (\rho - \rho_f) / \rho \quad (2)$$

式中: ρ 和 ρ_f 分别代表基体材料和发泡材料的密度, g/cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 PVC溶胶发泡性能的影响因素

在相同的发泡工艺条件下,影响PVC溶胶发泡性能的因素主要是发泡基体体系,主要包括两方面:一是发泡剂种类和含量;二是PVC溶胶构成体系,包括糊树脂、增塑剂和成核剂等对PVC溶胶体系的影响。本课题组前期研究了较为常用的碳酸氢钠(NaHCO_3)、4,4'-氧双(苯磺酰肼)(OBSH)2种环保发泡剂和AC发泡剂在PVC溶胶中的发泡行为,发现OBSH制备的PVC发泡溶胶与AC发泡溶胶发泡效果相当,可替代AC类发泡剂应用于环保产品领域;PVC溶胶熔融塑化阶段流变进程中,存在一个最佳的发泡温度区间,当发泡剂的 T_f 和 $T_f(5\%)$ 处于这个最佳温度区间时, $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ (ΔT)越大,材料发泡质量越好^[2]。后以OBSH为发泡体系,研究了不同糊树脂和增塑剂溶胶体系下,PVC溶胶的发泡性能,主要结论有:(1)糊树脂生产方法、相对分子质量和颗粒形态对发泡质量均有影响,粒径呈双峰分布的种子乳液法糊树脂S5制备的PVC泡孔材料发泡质量最好;相对分子质量越小,凝胶速率越快,发泡质量越好。(2)6种增塑体系中,P4增塑体系的发泡质量最好,其次是P2,P5的相对较差;增塑剂相对分子质量越小,与糊树脂的相容性越好,PVC材料发泡质量越好。(3)PVC溶胶中发泡剂的 $T_f(5\%)$ 、 T_f 、 $T_f - T_{\eta_{\max}}$ 和 $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 等因素对材料的发泡质量有影响。(4)糊树脂相对分子质量越小,以及增塑剂相对分子质量越小,与糊树脂的相容性越好,都会使PVC溶胶体系中的 $T_{\eta_{\max}}$ 变小,从而使 $T_f - T_{\eta_{\max}}$ 和 $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 增大,有利于获得好的发泡效果。这些研究结论已在相关文献中报道^[9,10]。

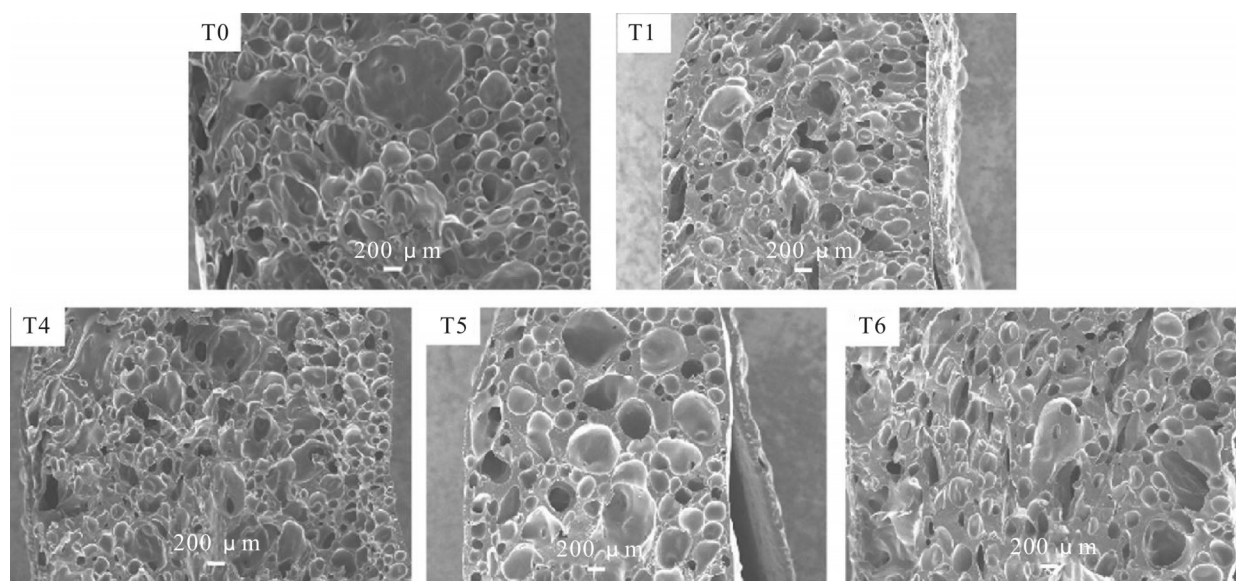


Fig. 1 Bubble morphology of foamed materials prepared with different fillers (30×)

Tab. 4 Densities of the foam materials

No.	Cell diameter / μm	Density / $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Standard deviation / $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Precision/%	$V_f/\%$
T0	150	0.562	0.013	2	56
T1	122	0.513	0.013	3	57
T4	118	0.472	0.011	2	57
T5	171	0.561	0.005	1	53
T6	140	0.571	0.005	1	51

note: V_f : foaming ratio

此外,笔者课题组还研究了不同填料对PVC溶胶发泡性能的影响,发泡材料的泡孔形貌如图1所示;发泡材料的密度、泡孔孔隙率和用Nano measurer软件统计的泡孔平均直径列于Tab.4中(T0表示未添加填料的对比样)。

从Fig.1可以看出,4种填料制备的PVC发泡材料中,T4和T6的泡孔数量较多,但有比较大的并泡出现,影响发泡效果;T1和T5的泡孔数量相对较少,泡孔较圆整。结合Tab.4结果可知,4种发泡材料的平均泡孔直径均大于100 μm ,不属于微发泡材料孔径范畴。T4发泡材料的泡孔平均直径最小,密度最小,泡孔孔隙率也相对较高,综合发泡效果最好。其次是T1,密度相对较小,泡孔孔隙率也较大。T6发泡材料密度与未添加填料的T0相比,反而略有增

加。4种填充体系中,T4填充PVC溶胶制备的发泡材料发泡效果最好,主要与T4填料粒子的针状片层结构有关。由前期研究可知^[11]:T1填料的粒子形貌为规则菱形,粒子界面清晰,T4粒子形貌呈针状,有片层结构。T5填料虽然也有片层结构,然而在PVC溶胶制备的高速分散剪切过程中,却未得到有效的剥离,没有达到纳米分散填充的效果。

Fig.2是不同填料制备的PVC溶胶的流变曲线和相应发泡溶胶的DSC曲线对应图。Tab.5是其相应的流变参数和DSC分解参数的统计。

结合Fig.2和Tab.5可知,是否添加填料,及添加填料的类型对PVC溶胶的 $T_{n_{\max}}$ 大小几乎没有影响,PVC溶胶的 $T_{n_{\max}}$ 均在100 $^{\circ}\text{C}$ 左右。也就是说,填料的加入只对PVC溶胶本身的黏度大小有影响,而对

PVC 溶胶流变进程中的相转变温度没有影响。

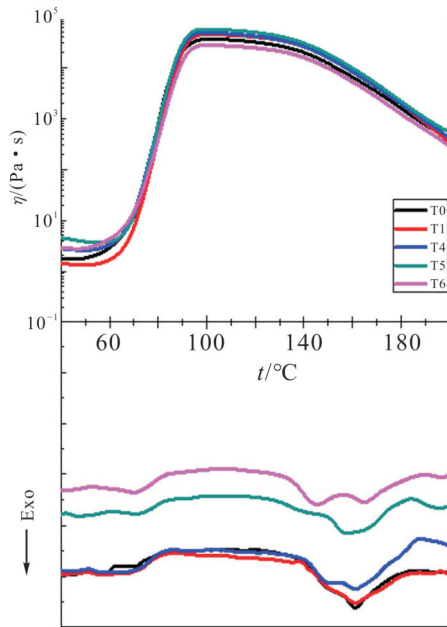


Fig. 2 Corresponding relationship between DSC curves of foamed PVC plastisols prepared with different fillers and rheological curves of corresponding PVC plastisols with temperature

4种填料制备的PVC发泡溶胶, DSC曲线在120~180 °C区间, 出现了发泡剂分解产生的放热峰。值得注意的, 同一发泡剂在不同填料体系下, 分解峰峰型有所不同, T6溶胶中发泡剂分解过程出现了双峰。4种填充溶胶体系中, 发泡剂的 T_f 和 $T_f(5\%)$ 均远远大于基体的 $T_{\eta_{\max}}$ 。发泡剂在溶胶中开始分解时, 各发泡溶胶都处于流变进程的熔融塑化阶段。 $T_f - T_{\eta_{\max}}$ 和 $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 均较大, PVC熔体已具有了一定的强度, 能够承受发泡剂分解产生的压力, 获得较好的发泡效果。因此, $T_f - T_{\eta_{\max}}$ 和 $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 越大, 越有利于熔体强度的增加, 发泡效果越好。这也是4

种填充体系中, T4发泡效果较好的另一个原因。

2.2 PVC溶胶发泡性能预测模型的建立

综合课题组前期研究, PVC溶胶的 η_{\max} , $T_{\eta_{\max}}$, T_f , $T_f(5\%)$, ΔT 以及 $T_f - T_{\eta_{\max}}$, $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 等参数均会对发泡材料的密度、发泡倍率等发泡效果产生影响。那么, 哪一种因素的影响更大, 相关性如何呢? 采用数理统计中的回归分析方法^[12], 对这些变量进行统计分析。

Tab.6列出了PVC溶胶的 η_{\max} , $T_{\eta_{\max}}$, T_f , $T_f(5\%)$, ΔT , $T_f - T_{\eta_{\max}}$, $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 和相应发泡材料的密度和发泡倍率。此外, 发泡剂分解温度 T_f 和 $T_f(5\%)$ 所对应的PVC熔体黏度值 η_f 和 $\eta_f(5\%)$ 也同样列于Tab.6中, 统计分析样本数 $n=17$ 。

以PVC溶胶的 η_{\max} , $T_{\eta_{\max}}$, η_f , T_f , $\eta_f(5\%)$, $T_f(5\%)$, ΔT , $T_f - T_{\eta_{\max}}$, $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 分别为自变量, ρ_f 和 V_f 分别为因变量, 得到变量之间的相关系数 r , 列于Tab.7中。

相关系数可以用来衡量2个变量间的相关程度, 对于显著性水平 $\alpha=0.05$, 按自由度 $=n-2$, 在相关系数临界值表查出 $r_{0.05}(15)=0.4821$ 。也就是说, 只有当 r 的绝对值大于0.4821时, 有95%的可能性认为2个变量之间有线性相关关系, 回归直线有意义。

结合Tab.7中数据可知, PVC溶胶在几个特征温度点的复数黏度 η_{\max} , η_f 和 $\eta_f(5\%)$ 与 ρ_f 和 V_f 相关系数均小于0.4821, 可认为它们之间无相关性。也就是说, PVC溶胶在熔融塑化阶段的复数黏度对 ρ_f 和 V_f 没有明显影响。此外, $T_{\eta_{\max}}$, ΔT 和 $T_f - T_{\eta_{\max}}$ 对 ρ_f 和 V_f 也没有影响。而 T_f , $T_f(5\%)$ 以及 $T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}}$ 对 ρ_f 和 V_f 有影响。

Tab. 5 Statistics of the decomposition temperatures of foamed PVC plastisols prepared with different fillers and $T_{\eta_{\max}}$ of the corresponding PVC plastisols

No.	η_{\max} / (Pa·s)	$T_{\eta_{\max}}$ / °C	T_f / °C	$T_f(5\%)$ / °C	ΔT / °C	$(T_f - T_{\eta_{\max}})$ / °C	$(T_f(5\%) - T_{\eta_{\max}})$ / °C
T0	37335	99	161.5	144.2	17.3	62.5	45.2
T1	44737	100	161.4	146.3	15.1	61.4	46.3
T4	48127	100	161.4	143.2	18.2	61.4	43.2
T5	56408	100	157.3	148.6	8.7	57.3	48.6
T6	27653	100	156.8	137.4	19.4	45.7	37.4

note: η_{\max} : the highest complex viscosity; $T_{\eta_{\max}}$: temperature corresponding to the highest complex viscosity; T_f : decomposition peak temperature; $T_f(5\%)$: initial decomposition temperature of foaming agent; ΔT : decomposition temperature width of foaming agent, $\Delta T = T_f - T_f(5\%)$

Tab. 6 Statistical sample data

Serial No.	No.	η_{\max} / (Pa·s)	$T_{\eta_{\max}}$ / °C	η_i / (Pa·s)	T_i / °C	$\eta(5\%)$ / (Pa·s)	$T_i(5\%)$ / °C	ΔT / °C	$(T_i - T_{\eta_{\max}})$ / °C	$(T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}})$ / °C	ρ_f / (g·cm ⁻³)	V_f / %
1	S2	38747	134	20858	156.7	25310	149.2	7.5	22.7	15.2	0.716	36
2	S3	35070	131	16409	156.6	20360	149.8	6.8	25.6	18.8	0.608	49
3	S4	57861	91	7010	156.8	21845	139.4	17.4	65.8	48.4	0.544	52
4	S5	37335	99	5930	161.5	25764	144.2	17.3	62.5	45.2	0.562	56
5	S6	49943	93	6609	158.4	27428	131.6	26.8	65.4	38.6	0.647	46
6	S7	49262	110	17936	152.6	43660	129.1	23.5	42.6	19.1	0.738	39
7	S8	35103	119	12269	154.7	31717	129.0	25.7	35.7	10.0	0.866	26
8	S9	2234	131	1800	150.2	2084	130.1	20.1	19.2	-0.9	0.785	31
9	P1	15227	142	7991	159.9	12572	151.8	8.1	17.9	9.8	0.498	51
10	P3	10341	152	9155	157.9	10152	150.0	7.9	5.9	-2.0	0.586	56
11	P4	27630	100	5913	163.0	13868	150.0	13.0	63.0	50.0	0.458	55
12	P5	6838	150	6242	154.4	6689	148.2	6.2	4.4	-1.8	0.657	51
13	P6	18674	140	9533	158.9	15844	147.5	11.4	18.9	7.5	0.575	52
14	T1	44737	100	7705	161.4	19410	146.3	15.1	61.4	46.3	0.513	57
15	T4	48127	100	7463	161.4	22510	143.2	18.2	61.4	43.2	0.472	57
16	T5	56408	100	11696	157.3	20091	148.6	8.7	57.3	48.6	0.561	53
17	T6	27653	100	6746	156.8	17194	137.4	19.4	45.7	37.4	0.571	51

note: η_i : complex viscosity of PVC melt corresponding to decomposition peak temperature T_i of foaming agent; $\eta(5\%)$: complex viscosity of PVC melt corresponding to initial decomposition temperature $T_i(5\%)$ of foaming agent; ρ_f : density of foam sample

Tab. 7 Correlation coefficients

Dependent variable	η_{\max} / (Pa·s)	$T_{\eta_{\max}}$ / °C	η_i / (Pa·s)	T_i / °C	$\eta(5\%)$ / (Pa·s)	$T_i(5\%)$ / °C	ΔT / °C	$(T_i - T_{\eta_{\max}})$ / °C	$(T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}})$ / °C
ρ_f	-0.156	0.279	0.324	-0.821	0.264	-0.658	0.385	-0.381	-0.571
V_f	0.113	-0.195	-0.325	0.741	-0.258	0.654	-0.419	0.289	0.479

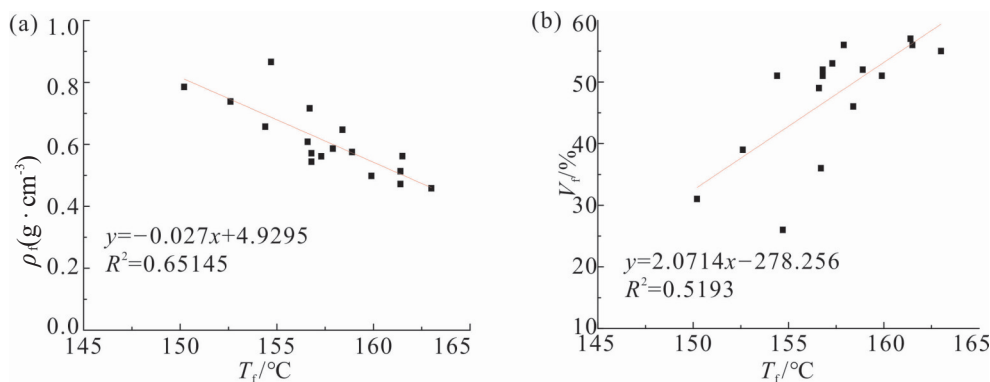
Fig. 3 Regression line and equation of T_i to (a) ρ_f and (b) V_f

Fig.3, Fig.4和Fig.5分别是采用最小二乘法原理建立的 T_f , $T_f(5\%)$ 和 $T_f(5\%)-T_{\eta_{\max}}$ 与 ρ_f 和 V_f 的回归直线(曲线)和回归方程。

由Fig.3~Fig.5可以看出, T_f , $T_f(5\%)$ 和 $T_f(5\%)-T_{\eta_{\max}}$ 与 ρ_f 呈负相关、与 V_f 呈正相关关系。也就是说, 发泡剂在不同发泡溶胶中的 T_f 和 $T_f(5\%)$ 越高, $T_f(5\%)-T_{\eta_{\max}}$ 差值越大, ρ_f 就会越小, V_f 也会增大。

此外, 由Fig.3可知, T_f 与 ρ_f 和 V_f 呈线性相关关系, 其对应的 $|r|$ 值为0.807和0.721, 远大于 $r_{0.05}(15)$

(0.4821)。可以认为, 在0.05显著性水平上, T_f 与 ρ_f 和 V_f 呈一元线性相关关系, 回归方程有意义。由Fig.4可知, $T_f(5\%)$ 与 ρ_f 和 V_f 呈非线性相关关系, 采用二次抛物线曲线进行拟合。由Fig.5(a)可知, $T_f(5\%)-T_{\eta_{\max}}$ 与 ρ_f 呈线性相关关系, 其对应的 $|r|$ 值为0.530, 大于 $r_{0.05}(15)$ (0.4821), 回归方程有意义。 $T_f(5\%)-T_{\eta_{\max}}$ 与 V_f 呈非线性相关关系, 采用二次抛物线曲线进行拟合。

理论上讲, T_f 和 $T_f(5\%)$ 主要是由发泡剂本身的性质所决定。然而, PVC溶胶制备过程中添加的各种

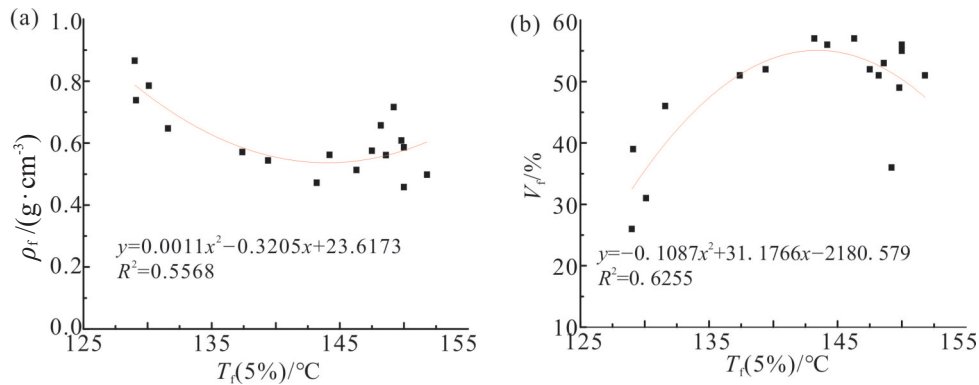


Fig. 4 Regression curve and equation of $T_f(5\%)$ to (a) ρ_f and (b) V_f

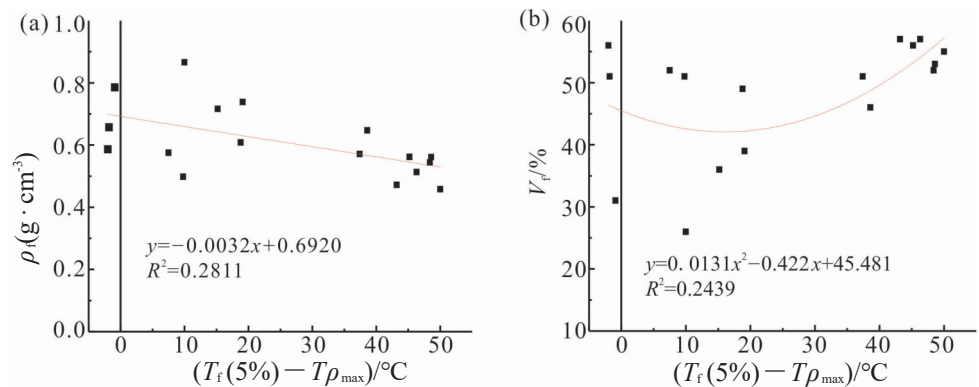


Fig. 5 Regression curve and equation of $(T_f(5\%)-T_{\eta_{\max}})$ to (a) ρ_f and (b) V_f

原料类型对 T_f 和 $T_f(5\%)$ 也同样有影响。Fig.6是OBSH发泡剂的TG和微商曲线(DTG)图。

由Fig.6可见, OBSH发泡剂在5%失重率时对应的温度约为168℃, 最大质量变化率对应的温度约为172℃。结合Tab.6中 T_f 和 $T_f(5\%)$ 的统计结果可以看出, 发泡剂在各PVC溶胶的 $T_f(5\%)$ 在129~152℃之间, T_f 在150~163℃之间, 其分解温度参数在各PVC溶胶中均降低, 有较大变化。此外, 由于 $T_f(5\%)-T_{\eta_{\max}}$ 与 ρ_f 呈线性相关, 由前期研究可知, 糊树

脂和增塑剂类型对PVC溶胶的 $T_{\eta_{\max}}$ 有影响: 糊树脂相对分子质量越低, 增塑剂相对分子质量越低, 与树脂的相容性越好, $T_{\eta_{\max}}$ 则最小。

由此可以得出: 影响发泡材料密度和发泡倍率的有发泡剂在PVC溶胶中的 T_f 和 $T_f(5\%)$ 、糊树脂和增塑剂相对分子质量几个主要因素。其中, 糊树脂和增塑剂对发泡材料的影响, 主要表现为会使其制备的PVC溶胶 $T_{\eta_{\max}}$ 发生变化。

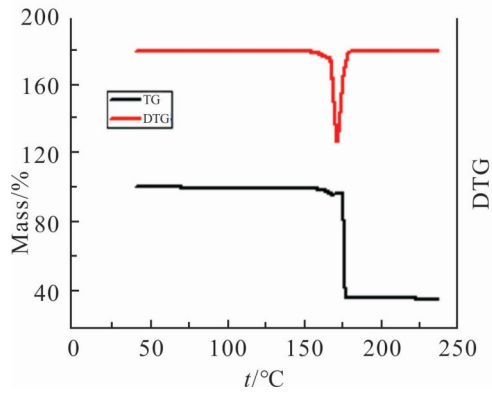


Fig. 6 TG and DTG curve of F3 foam agent

下面主要以 ρ_f 和 V_f 为因变量,分别记为 y_1 和 y_2 ,以 T_f , $T_f(5\%)$ 和 $T_f(5\%)-T_{f_{max}}$ 为自变量,分别记为 x_1 , x_2 和 x_3 。同样地,用最小二乘法原理建立三元线性回归方程模型,如式(3)和式(4)所示

$$y_1 = a_1x_1 + b_1x_2 + c_1x_3 + d_1 \quad (3)$$

$$y_2 = a_2x_1 + b_2x_2 + c_2x_3 + d_2 \quad (4)$$

采用 Tab.6 中的 17 组样本,得到三元线性回归方程模型的系数,建立的 ρ_f 和 V_f 的回归方程如式(5)和式(6)所示

$$y_1 = -0.012x_1 - 0.006x_2 - 0.002x_3 + 3.444 \quad (5)$$

$$y_2 = 0.825x_1 + 0.545x_2 + 0.137x_3 - 163.1 \quad (6)$$

y_1 的相关系数(R^2)为0.7301, y_2 的为0.5898。由于三元回归的变量总个数为4,17个样本的自由度为13,对于给定的显著性水平0.05,由多元回归相关系数临界值表查得临界值 $R_{0.05}(13)=0.664$ 。而 y_1 的 $R=0.8545$, y_2 的 $R=0.7680$,均大于 $R_{0.05}(13)$ 。因此,可以认为式(5)和式(6)回归平面方程是显著的,回归方程有实用价值。

3 结论

在影响PVC溶胶发泡质量的各因素中,发泡剂的起始分解温度($T_f(5\%)$)、分解峰温(T_f),以及 $T_f(5\%)$ 与PVC溶胶复数黏度最大值对应温度($T_{f_{max}}$)的差值($T_f(5\%)-T_{f_{max}}$)3个因素对材料的发泡质量有显著影响。当 T_f 和 $T_f(5\%)$ 处于PVC溶胶的最佳温度区间时, T_f 和 $T_f(5\%)$ 越高, $T_f(5\%)-T_{f_{max}}$ 越大,则发泡材料密度越小,发泡倍率越高。建立的 T_f , $T_f(5\%)$ 和 $T_f(5\%)-T_{f_{max}}$ 不同因素与发泡材料密度和发泡倍率的三元线性回归方程,在0.05显著性水平上有实用价值,能较好地预测发泡材料的密度和发泡倍率。在

相同发泡剂体系下,如果能使聚合物熔体的 $T_{f_{max}}$ 降低,使得 $T_f(5\%)-T_{f_{max}}$ 变大,将有利于聚合物体系获得好的发泡质量。

参考文献:

- [1] Zoller A, Marcilla A. DSC study of foamable poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate) plastisols of different commercial plasticizers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121: 3314-3321.
- [2] Ji Y B, Luo H, Yang Z, et al. Study of the rheology and foaming processes of poly(vinyl chloride) plastisols with different foaming agents[J]. Journal of Polymer Engineering, 2019, 39: 1-7.
- [3] García J C, Marcilla A. Influence of the type of resin in the gelation and fusion processes of PVC plastisols[J]. Polymer, 1998, 39: 431-435.
- [4] Verdu J, Zoller A, Marcilla A. Plastisol gelation and fusion rheological aspects[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129: 2840-2847.
- [5] Ji Y B, Tang A J, Yang Z, et al Change on rheological properties of PVC plastisols with storage time[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 1-11.
- [6] Zoller A, Marcilla A. Rheometric study of the gelation and fusion processes of poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate) plastisols with different commercial plasticizers[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2012, 18: 1-8.
- [7] Zoller A, Marcilla A. Soft PVC foams: study of the gelation, fusion, and foaming processes. I. Phthalate ester plasticizers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121: 1495-1505.
- [8] 吉玉碧,王禮均,杨照,等.增塑剂类型对PVC溶胶凝胶塑化流变性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2019,35(1):64-69. Ji Y B, Wang L J, Yang Z, et al. Rheological properties of poly (vinyl) chloride plastisols with different plasticizer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(1): 64-69.
- [9] Ji Y B, Yang Z, Fu T H, et al. Study of the effects of paste resins on the foaming properties of PVC plastisol[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29: 76-83.
- [10] 吉玉碧,蒋杰,武涛,等.增塑剂对PVC溶胶发泡性能的影响研究[J].塑料,2023,52(5):46-50.

- Ji Y B, Jiang J, Wu T, *et al.* Effect of plasticizer on foaming properties of poly(vinyl) chloride plastisols[J]. *Plastics*, 2023, 52(5): 46-50.
- [11] 杨照, 邓秋静, 吉玉碧, 等. 填料类型对PVC胶体凝胶塑化流变行为的影响[J]. *塑料工业*, 2018, 46(5): 133-137.
- Yang Z, Deng Q J, Ji Y B, *et al.* Influence of filler type on the gelation and fusion rheological properties of PVC plastisols[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(5): 133-137.
- [12] 周富臣, 王生辉, 易英, 等. 常用数理统计方法及应用实例[M]. 北京: 中国计量出版社, 2006: 222-310.

Establishment of Prediction Model for Poly(vinyl) Chloride Plastisol Foaming Performance

Yubi Ji^{1,2,3}, Qiang Wen¹, Peng Qian¹, Shaojing Ren¹, Zhao Yang², Hong Tan^{1,3}

(1. School of Chemical Engineering of Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China; 3. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: Based on the test results of rotary rheometer and differential scanning calorimeter, the relationship between the rheological temperature parameters and thermal decomposition temperature parameters of poly(vinyl) chloride (PVC) plastisol prepared from fillers, paste resins and plasticizers was studied and summarized, and a method model for evaluating the foaming quality of PVC plastisol foam materials was established. The results show that the three factors of the initial decomposition temperature $T_i(5\%)$, the decomposition peak temperature T_i , and the difference between the $T_i(5\%)$ and the temperature corresponding to the maximum complex viscosity ($T_{\eta_{\max}}$) ($T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}}$) have significant influence on the foaming quality of the material. When T_i and $T_i(5\%)$ are in the optimal temperature range of PVC plastisol, the higher T_i and $T_i(5\%)$ is, the larger the $(T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}})$ is, the smaller the density of the foaming material is and the higher the foaming ratio is. Established the ternary linear regression equations between the three factors of T_i , $T_i(5\%)$ and $(T_i(5\%) - T_{\eta_{\max}})$ and the density or foaming ratio of foaming materials, those have practical value at the level of 0.05 significance.

Keywords: poly(vinyl) chloride; plastisol; foaming; rheology; prediction model