

聚丙烯旋转成型用聚乙烯醇浆液料稳定性的研究*

王 晓, 季尧崇, 许家瑞

(中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了以 PVA 为稳定剂的聚丙烯旋转成型浆液用料配方各组分对浆液稳定性的影响。实验结果表明, 随着浆液 PP 浓度的增大, 浆液的稳定性也相应地增大。稳定剂的浓度越高, 浆液的稳定性也明显增高。浆液的配方用量以稳定剂的质量分数为 3%, 浆液的 PP 的质量分数在 20% ~ 25% 之间为宜。

关键词: 聚丙烯; 旋转成型; 浆液料; 聚乙烯醇

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0035-03

旋转成型作为一种重要的塑料成型工艺方法, 近年来发展很快^[1,2]。应用这种成型方法, 可以制备各种尺度的中空塑料制品, 尤其是大型的壳体制品。这是用注射或挤出成型方法难以实现的。作者近年来致力于旋转成型用料多组分化的研究^[3-5]。采用浆液 (slurry) 作为成型原料的物料状态, 是近年来材料成型加工的一种先进的工艺技术。包括“浆液法”在内的“湿法”工艺已经成为纤维增强复合材料成型的一种先进技术^[6-8]。将浆液法移植用于旋转成型工艺, 具有创新性和先进性。

浆液的稳定性是浆液法研究的关键课题之一。在前期的研究中, 作者曾经采用瞬时分层时间来表示浆液的稳定性^[4,5]。显然, 具有好的瞬时分层时间, 其浆液的稳定性肯定是好的。然而, 在表征旋转成型的实际加工过程中的浆液稳定性方面, 还可以采用一些较弱的指标进行表征。这是因为, 旋转成型的过程是一个不断滚动的过程, 滚动的作用会起到搅拌浆液的作用。因此, 1/2 分层时间 $t_{1/2}$ 和 1/4 分层时间 $t_{1/4}$ 也可以用来表示旋转成型浆液的稳定性。

本工作采用粉状聚丙烯为主要树脂原料, 以聚乙烯醇作为稳定剂, 并配以其它的稳定剂等, 对所配制的用于旋转成型的浆液料的稳定性进行系统地考察。总结出规律, 以期实现对原料配方的有效控制以及最佳配方的筛选。

1 实验部分

1.1 原 料

聚丙烯 (PP): 粉料, F400, 80 ~ 120 目 (180

~ 125 μm) 筛, 中国石化集团广州石油化工总厂。

羟基化物: CP, 原料批号 2000122003。

聚乙烯醇 (PVA-124): 进口分装, 广州市医药公司化学试剂玻璃仪器批发部。

1.2 浆液的配制

PVA 在体系中起着浆液稳定剂的作用。浆液的主要成分是聚丙烯粉料、PVA、羟基化物和水。

浆液的配制方法: 将具有一定浓度的羟基化物与聚丙烯粉料一边混合, 一边搅拌。至羟基化物充分浸润聚丙烯粉料颗粒之后, 倒入预先配制好的、具有预定浓度的 PVA 水溶液, 一边倒入, 一边搅拌。充分混合之后, 即得到所需的浆液。

1.3 浆液的基本配方

测定稳定性时所采用的浆液基本配方: PP 树脂粉料 5 g, 羟基化物 5 mL, 水和 PVA 溶液的用量为变量。其中 PVA 为稳定剂, 羟基化物和稳定剂的作用是改善浆液的分散性及稳定性。

配方中的固液比 k_{ls} 按下式计算:

$$k_{ls} = \frac{m_r}{V_s + V_c}$$

其中, m_r 为聚丙烯树脂的质量; V_s 为水的容积; V_c 为羟基化物的容积。

k_{ls} 可表示浆液中树脂粉料的质量浓度。为图示的方便, 采用固液比的倒数液固比 k_{ls}^{-1} 来表示。

配方中稳定剂 PVA 的溶液质量分数 $w(\text{PVA})$ 是指尚未加入浆液体系之前 PVA 溶液的浓度, 即配制 PVA 溶液时 PVA 在水中的质量分数 (%)。

1.4 分层时间的测定

用浆液在某一高度的分层时间来表征浆液的稳

* 收稿日期: 2002-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50073030); 中山大学创新化学实验研究基金资助项目

作者简介: 王晓 (1955 年生), 男, 副教授; E-mail: ceswx@zsu.edu.cn

定性。将待测的浆液倒入 20 mL 的测量量筒中,使待测的浆液的容积取为 20 mL,浆液倒入后,先进行充分搅拌,然后静置。当静置开始时,立刻进行计时。由于 PP 树脂粉料颗粒的密度比水小,所以粒子会逐渐上浮,液柱的下部会形成以水为介质的清液,而上部则会形成以 PP 树脂颗粒为主并带有一定量的水的浓浆液层。浆液中的清液柱会逐步上升。当浆液中的树脂颗粒与水性介质开始在预定的高度出现明显分层界面时,记录所需的时间,即为浆液在该高度的分层时间。分层时间越长,则浆液的稳定性越好。

采用的静置高度为浆液分界面分别处于浆液总高度的 1/4 和 1/2 的高度。观察并记录清液高度为总高度的 1/4 及 1/2 时所需要的分层时间 $t_{1/4}$ 和 $t_{1/2}$ 表示。

2 结果与讨论

2.1 液固比对浆液稳定性的影响

图 1 (a) 表示了 k_{ls}^{-1} 对 $t_{1/2}$ 的影响。图中表示了 5 种不同质量分数的 PVA 浆液在其 k_{ls}^{-1} 变化时, $t_{1/2}$ 的改变情况。由图可见,随着 k_{ls}^{-1} 的增大,即 PP 的质量分数降低,浆液的 $t_{1/2}$ 先则迅速下降,继则趋于平缓。在 k_{ls}^{-1} 较小下,浆液的稳定性较好。在加工的时候,可以采用较小的 k_{ls}^{-1} 。对于 k_{ls}^{-1} 较大的区段, $t_{1/2}$ 小得多。在一般情况下,要避免在此区段内配制浆液。由图可见,对于较高 PVA 浓度的曲线,在低 k_{ls}^{-1} 下,曲线上扬的特征明显。而当 PVA 的质量分数降低时,曲线较为平坦,而且浆液的稳定性较差。总的来说, $w(PVA)$ 的增加有利于增加浆液的稳定性。

对于 $t_{1/4}$ 的情形,由图 1 (b) 表示。其总的趋势和上述 $t_{1/2}$ 的情形十分类似,只是相比之下,数值较低。 $t_{1/4}$ 比较接近于开始分层的情形,属于较强的指标。各条曲线的变化规律仍然随着 k_{ls}^{-1} 的增加而下降。在旋转成型的实际工艺过程中,由于旋转的作用, $t_{1/4}$ 的数值较低并不意味着该配方的物料不能使用,还要参考 $t_{1/2}$ 的数值。如果 $t_{1/2}$ 的数值较大,其可用性还是较好的。

2.2 稳定剂浓度对浆液稳定性的影响

图 2 (a) 表示了稳定剂 $w(PVA)$ 对浆液 $t_{1/2}$ 的影响。PVA 在 $w = 0.5\% \sim 5\%$ 之间变化; k_{ls}^{-1} 分别取 4, 5, 6, 8 和 10 mL/g。从图中可见,随着 $w(PVA)$ 的增加,浆液的 $t_{1/2}$ 也相应增加,并且增加的速度很快。例如,对于 k_{ls}^{-1} 为 5 mL/g 的情形,当 $w(PVA)$ 超过

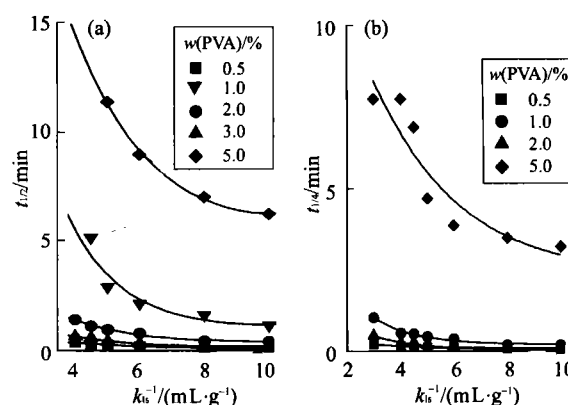


图 1 液固比对 $t_{1/2}$ 和 $t_{1/4}$ 的影响

Fig. 1 Influences of the resin concentration on $t_{1/2}$ and $t_{1/4}$

3% 之后,分层时间就增加很快。其它各条曲线也有类似的情形,不过,随着 k_{ls}^{-1} 的增大,陡然上升的现象要在更大的 PVA 浓度下才发生。

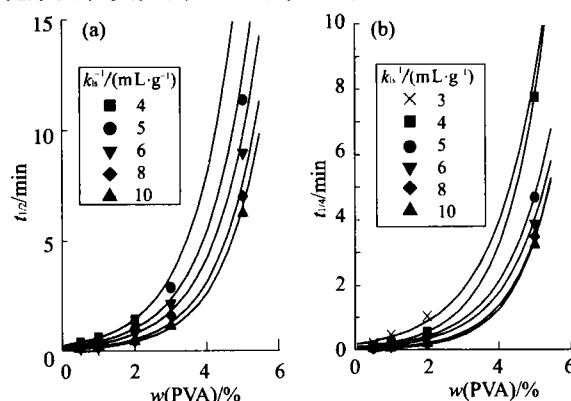


图 2 稳定剂浓度对 $t_{1/2}$ 和 $t_{1/4}$ 的影响

Fig. 2 Influences of the concentration of PVA on $t_{1/2}$ and $t_{1/4}$

图中 k_{ls}^{-1} 较小的曲线处于 k_{ls}^{-1} 较大的曲线上方,这表明,采用较大的 PP 浓度,可以在较低的稳定剂浓度下获得较大的 $t_{1/2}$ 。

对于稳定剂浓度对 $t_{1/4}$ 影响的情形,见图 2 (b),总的趋势和 $t_{1/2}$ 的情形十分类似,但 $t_{1/4}$ 的数值相对较低。

2.3 配方组分的用量

通过上述对浆液稳定性的考察,为配方工艺参数的选择奠定了基础。

在 $w(PVA)$ 为 5% 的情况下,浆液已具有非常好的稳定性。当 $w(PVA)$ 为 3% 时,在较小的 k_{ls}^{-1} 下,浆液的稳定性也是相当好的。例如,在浆液的 k_{ls}^{-1} 分别为 4 或 5 mL/g 时,其浆液的 $t_{1/2}$ 仍然有几分钟,对于不断地处于旋转滚动状态的旋转成型过程来说,这样的分层时间已经足够。考虑到要设法避免或减少稳定剂在成型制品中对力学性能等的不良

影响,稳定剂的浓度宜越小越好,故浆液的配方用量以 $w(\text{PVA})$ 为 3%,浆液的 $w(\text{PP})$ 在 20% ~ 25% 之间为宜。

参考文献:

- [1] CRAWFORD R J. A new era for rotational moulding[J]. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1991, 15(2): 71-73.
- [2] JOHN F. Putting the right spin on rotational moulding designs[J]. *Machine Design*, 2000, 72(10): 67-72.
- [3] 聂群莲,王晓,许家瑞,等. 塑料旋转成型的发展[J]. *中国塑料橡胶*, 2002, 21(3): 52-56.
- [4] 王晓,许家瑞,罗万平,等. 羧甲基纤维素对悬浮法短 GF/PP 复合材料纤维含量的影响[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 1997, 35(3): 12-16.
- [5] 王晓,许家瑞,罗万平,等. PVA 型悬浮液配方对短 GF/PP 复合材料纤维含量的控制作用// '96 中国材料研讨会论文摘要集, M 册[C]. 北京:化学工业出版社, 1996:476.
- [6] STILL R D, BOEKE P J. Stampable sheets of bonded laminate of metal sheet and fiber mat reinforced poly(arylene sulfide) and method of preparation using radio frequency energy[P]. US 4522875, 1985.
- [7] WANG X, XU J R, MAI K C, et al. Aqueous impregnation process for preparation of short glass fiber reinforced poly(phenylene sulphide) composites[J]. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Application*, 1997, 26(6): 264-270.
- [8] WANG X, XU J R, XIE B Y, et al. Preparation of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites by impregnation in suspension// *Proceedings of the 11th International Conference on Composites Materials*[C]. Australia: Woodhead Publishing Limited, 1997, 4: 452-458.

Stability of the PVA Aqueous Slurry for the Rotational Moulding of Polypropylene

WANG Xiao, JI Yao-dong, XU Jia-rui

(School of Chemistry and Chemical Engineering//

Key Laboratory for Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The effects of the variations of the ingredients of the aqueous slurry using polyvinyl alcohol (PVA) as a stabilizer on the stability of the PVA aqueous slurry for the rotational moulding of polypropylene have been investigated. Experimental results showed that the increase of the PP concentration could significantly raise the stability of the PVA aqueous slurry and the higher the adding level of the stabilizer, the greater the stability of the aqueous slurry. Optimum compounds of the slurry can be obtained by using adding level of PVA 3% and the concentration of PP at the range of 20% ~ 25%.

Key words: polypropylene; rotational moulding; aqueous slurry; polyvinyl alcohol