

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.010

发泡剂与螺杆转速对 PP 等挤出发泡性能的影响^{*}

张晓黎^{1,2}, 杨扬², 朱永轩^{1,2}, 马祥孟^{1,2}, 陈静波^{1,2}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002)

摘要:以 BIH40 为发泡剂, 采用挤出成型工艺, 分别制备了聚丙烯 (PP)、低密度聚乙烯 (PE-LD) 和聚乳酸 (PLA) 挤出发泡材料, 研究了发泡剂含量和螺杆转速对这 3 种发泡材料挤出发泡性能的影响。结果表明, 当螺杆转速为 26 r/min 时, 随着发泡剂含量从 0.5% 增加到 2.0%, 3 种发泡材料的发泡倍率均逐渐增大, PP 和 PE-LD 的泡孔平均尺寸也增大, 而 PLA 的泡孔尺寸先增大后减小。当发泡剂质量分数为 2.0% 时, 随着螺杆转速从 26 r/min 提高到 42 r/min, PP 的发泡倍率增大, 泡孔平均尺寸减小; PE-LD 的发泡倍率和泡孔平均尺寸均先增大后减小; PLA 的发泡倍率基本不变, 泡孔平均尺寸略有下降。当发泡剂 BIH40 质量分数为 2.0% 时, 在相同螺杆转速下, PLA 的发泡性能要优于 PP 和 PE-LD, 其泡孔尺寸较 PP 和 PE-LD 更小更均匀, 单位面积上的泡孔数量明显高于 PP 和 PE-LD。

关键词:发泡剂 BIH40; 聚丙烯; 低密度聚乙烯; 聚乳酸; 挤出成型; 泡孔形貌; 发泡性能; 发泡倍率

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0042-05

Effects of Foaming Agent and Screw Speed on Extrusion Foaming Properties of PP, PE-LD and PLA

Zhang Xiaoli^{1,2}, Yang Yang², Zhu Yongxuan^{1,2}, Ma Xiangmeng^{1,2}, Chen Jingbo^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: BIH40 was used as foaming agent and extrusion was applied to fabricate polypropylene (PP), low density polyethylene (PE-LD) and polylactide (PLA) foamed materials. Effects of the foaming agent content and screw speed on the foaming properties of the three foamed materials mentioned above were studied. The results show that when the screw speed is set as 26 r/min, with the mass fraction of the foaming agent increasing from 0.5% to 2.0%, the expansion ratios of the three materials are gradually enhanced, the average cell sizes of PP and PE-LD increase, but the average cell size of PLA increases firstly and then decreases. While the mass fraction of the foaming agent is given as 2.0%, with the screw speed increasing from 26 r/min to 42 r/min, the average cell size of PP decreases and the expansion ratio increases. For PE-LD, the average cell size and expansion ratio first increase but then are reduced at the same screw speed changing condition. Moreover, the screw speed has less effect on the expansion ratio of PLA and the average cell size decreases slightly under higher screw speed. When the mass fraction of the foaming agent is 2.0%, the foaming properties of PLA are obviously better than those of PP and PE-LD under same screw speed, the average cell size of PLA is more small and uniform than that of PP and PE-LD and the average cell number of PLA in the same fractured cross section area is clearly more abundant than that of PP and PE-LD.

Keywords: BIH40; polypropylene; low density polyethylene; polylactide; extrusion; foam cell morphology; foaming property; expansion ratio

泡沫塑料在工农业生产、建筑物外保温层、包装等领域有了越来越广泛的应用, 已成为塑料工业的一个重要分支方向。传统泡沫塑料给环境造成了一定的破坏, 如聚苯乙烯 (PS) 类泡沫塑料, 由于使用了含氟类化合物作其发泡剂, 在使用过程中不仅会破坏大气臭氧层, 还对环境造成了严重的“白色污染”^[1-3], 很多国家已经颁布法令禁止其生产和使用。

目前, 聚烯烃泡沫塑料及 PLA 等可生物降解类

泡沫塑料逐渐引起研究人员和工程技术人员的关注^[4-6]。聚烯烃泡沫塑料主要有聚丙烯 (PP) 泡沫塑料和低密度聚乙烯 (PE-LD) 泡沫塑料等, 其中 PP 泡

^{*} 国家自然科学基金项目 (11172272, 11372284), 郑州市科技局项目 (121PPTGG360-2), 河南省科技厅自然科学基金基础研究项目 (122300410278)

联系人: 陈静波, 教授, 主要从事聚合物材料加工工程, 塑料模具 CAE 等方面的研究

收稿日期: 2014-09-22

沫塑料具有良好的冲击性能、较高的耐化学腐蚀性、较高的使用温度和可回收性;PE-LD 泡沫塑料具有优良的韧性、耐磨性、介电性、隔热性以及耐化学腐蚀性;PLA 泡沫塑料则是由于其独特的可生物降解能力而备受青睐。上述几种泡沫塑料在包装、化工、建筑、生物医疗等领域的应用日益增多。

除使用惰性气体如 CO_2 、 N_2 等作为泡沫塑料的发泡剂外^[3,7],某些环境友好型化学发泡剂也被用于泡沫塑料的研究和生产上^[5]。环境友好型发泡剂 BIH40 的有效成分主要是柠檬酸和碳酸盐,相比于其它化学发泡剂,该发泡剂在分解后产生无毒无害的气体,对加工设备的腐蚀性较小,生产过程也更加安全和清洁,具有较好的应用发展前景。笔者使用发泡剂 BIH40 对 PP、PE-LD 和 PLA 进行挤出发泡成型,并对这 3 种泡沫塑料泡孔形貌和发泡性能进行了表征。

发泡剂含量的多少会影响到挤出成型时产生的气体量,并直接关系到泡沫塑料的形貌和性能,是一个非常重要的技术指标;而螺杆转速是挤出成型时的重要工艺参数,会对熔体在料筒中的滞留时间和所受剪切应力的大小产生影响。为此,笔者将发泡剂含量和螺杆转速作为变量,重点研究了这两种因素对上述 3 种聚合物材料挤出发泡性能的影响,以期探求该发泡剂较适宜的塑料材料和挤出发泡工艺。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:T30S,熔体流动速率(MFR)为 3.0 g/10 min (230℃,2.16 kg),兰州石化公司;

PE-LD:2426H,密度为 0.923 g/cm³,MFR 为 2.0 g/10 min (230℃,2.16 kg),大庆石化公司;

PLA:4032D,密度为 1.24 g/cm³,MFR 为 1~5 g/10 min (190℃,2.16 kg),Nature Works 公司;

无机环保发泡剂 BIH40:HYDROCEROL,初始分解温度 165℃,外观为白色颗粒,有效物质(碳酸盐、柠檬酸)含量 10%~50%,发气量 68 mL/g,瑞士科莱恩公司。

1.2 主要仪器和设备

单螺杆挤出机: SJ-20X2 型,螺杆直径 20 mm,长径比为 25,武汉维尔塑料机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6060 型,日本电子光学公司;

溅射涂覆机: SC7620 型, Quorum Technologies

公司;

恒温真空干燥箱: D2F-6050 型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试样制备

挤出发泡成型前,分别将 PP、PE-LD 和 PLA 在 120,100,52℃ 下干燥 10~12 h。将干燥后的 PP、PE-LD 和 PLA 按一定配比分别与发泡剂 BIH40 进行高速混合后在单螺杆挤出机上挤出成型。分别调整发泡剂质量分数为 0.5%,1.0% 和 2.0%,螺杆转速为 16,26,42 r/min。PP、PE-LD 和 PLA 挤出成型时口模段温度分别设定为 185,170,175℃。

1.4 发泡试样泡孔形貌观察

先用液氮充分冷却发泡试样再进行脆断,用导电橡胶将制得的试样固定在样品台上,再用溅射涂覆机在其表面喷涂一层薄的铂后用 SEM 观察并拍照。

1.5 泡孔平均尺寸和发泡倍率测试

发泡倍率和泡孔尺寸是表征泡沫泡孔结构和发泡性能的重要参数。本实验中的泡孔平均尺寸是指泡孔的平均直径。通过图形分析软件(ImageJ5.0)处理 SEM 泡孔形貌照片,并进而统计计算得到。发泡倍率定义为未发泡试样的平均密度与发泡后制品的密度的比值^[5]。

上述密度参数依据 ASTM D 792-2000(即排水法)进行测试,同一条件下要选取至少 5 个试样进行测试,然后取其平均值^[5,7]。

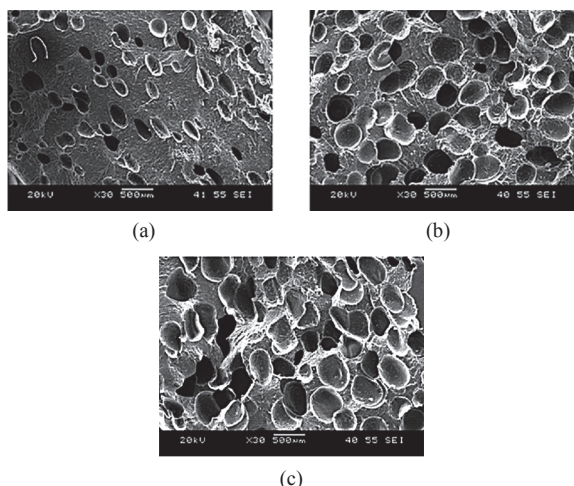
2 结果与讨论

2.1 发泡剂 BIH40 含量和螺杆转速对 PP 挤出发泡性能的影响

(1) 发泡剂 BIH40 含量的影响。

将螺杆转速定为 26 r/min,PP 在不同发泡剂 BIH40 含量下的泡孔形貌及泡孔平均尺寸和发泡倍率如图 1 和图 2 所示。

从图 1 和图 2 可以看到,发泡剂质量分数为 0.5% 时产生的泡孔较少,泡孔尺寸较小;随着发泡剂质量分数从 0.5% 增加到 1.0%,单位面积上的泡孔数量增多,泡孔尺寸变大,泡孔平均尺寸从 188.14 μm 增加到 324.45 μm,发泡倍率从 1.23 增加到 1.60;当发泡剂质量分数增加到 2.0% 时,泡孔平均尺寸和发泡倍率进一步提高,分别为 344.99 μm 和 1.84。从上述结果可见,随着发泡剂 BIH40 含量的增加,其在 PP 中分解后产生的气体量逐渐增多,PP 的可发性能随之提高。



发泡剂 BIH40 质量分数: a—0.5%; b—1.0%; c—2.0%

图1 不同发泡剂 BIH40 含量下 PP 发泡试样的泡孔形貌 SEM 照片

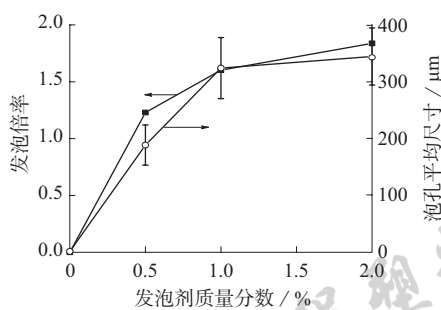
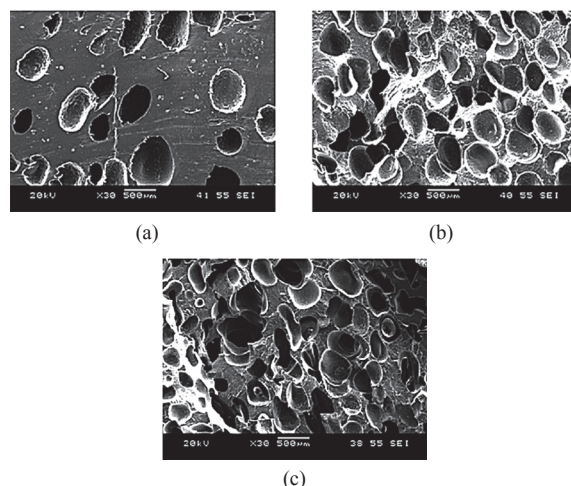


图2 发泡剂 BIH40 含量对 PP 发泡试样的泡孔平均尺寸和发泡倍率的影响

但是,实验中继续增加发泡剂质量分数至 3% 时,发现 PP 泡孔形貌出现了大量畸变,并伴随有连通和塌陷现象发生,同时在另外两种材料上也发现了这种现象,这表明发泡剂 BIH40 在这 3 种材料中的质量分数不宜超过 2%,因此笔者将最大发泡剂质量分数定为 2%。

(2) 螺杆转速的影响。

将发泡剂 BIH40 质量分数定为 2%, PP 在不同螺杆转速下的泡孔形貌及泡孔平均尺寸和发泡倍率如图 3 和图 4 所示。由图 3 和图 4 可见,当螺杆转速为 16 r/min 时,试样断面上的泡孔较少、泡孔尺寸较大,提高螺杆转速,泡孔数量增多,但泡孔尺寸减小。当螺杆转速为 42 r/min 时,试样的发泡倍率增加到 1.89,而泡孔平均尺寸降低到 223.25 μm 。这是因为当螺杆转速较慢时,发泡剂和聚合物熔体所受的剪切力相对较小,气体在熔体中的扩散能力受限,混炼效果降低,得到较少和较大的泡孔。反之,增加螺杆转速意味着熔体受到更强的剪切,有助于气体的扩散,产生更多的泡孔并使泡孔尺寸降低。



a—16 r/min; b—26 r/min; c—42 r/min

图3 不同螺杆转速下 PP 发泡试样的泡孔形貌 SEM 照片

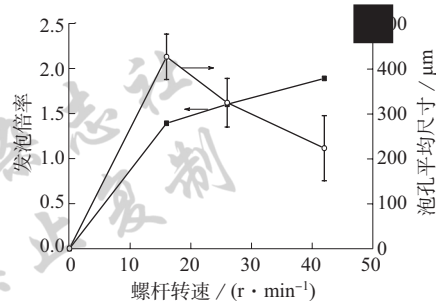


图4 螺杆转速对 PP 发泡试样的泡孔平均尺寸和发泡倍率的影响

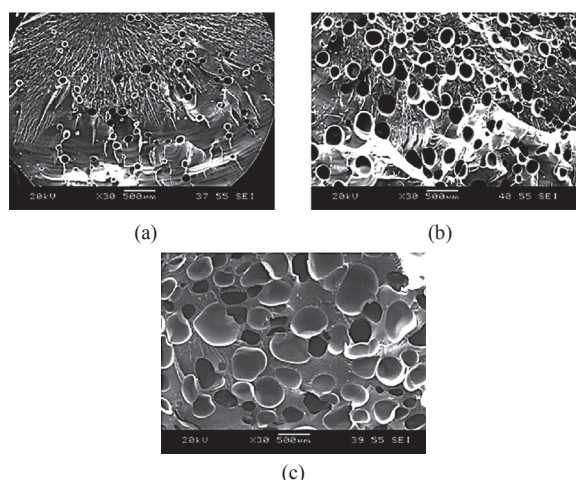
2.2 发泡剂 BIH40 含量和螺杆转速对 PE-LD 挤出发泡性能的影响

(1) 发泡剂 BIH40 含量的影响。

将螺杆转速定为 26 r/min, PE-LD 在不同发泡剂 BIH40 含量下的泡孔形貌及泡孔平均尺寸和发泡倍率如图 5 和图 6 所示。由图 5 可以看出,当发泡剂含量较小时, PE-LD 试样中只有极少数泡孔出现,随着发泡剂含量的增加,泡孔数量增多,当发泡剂质量分数为 2% 时泡孔比较均匀。由图 6 可以看出, PE-LD 试样泡孔平均尺寸和发泡倍率随发泡剂含量变化的规律与前述的 PP 类似,即随发泡剂含量的提高,平均泡孔尺寸和发泡倍率增加。当发泡剂质量分数为 0.5%, 1% 和 2% 时,对应的泡孔平均尺寸分别为 93.68, 170.05, 273.13 μm , 发泡倍率分别为 1.06, 1.17 和 1.75。这说明在考察的范围内,随着发泡剂 BIH40 含量的增加,所产生的气体量增多,更利于 PE-LD 的发泡。

(2) 螺杆转速的影响。

将发泡剂质量分数定为 2%, PE-LD 在不同螺杆转速下的泡孔形貌及泡孔平均尺寸和发泡倍率如图 7 和图 8 所示。



发泡剂 BIH40 质量分数: a—0.5%; b—1.0%; c—2.0%

图 5 不同发泡剂 BIH40 含量下 PE-LD 发泡试样的泡孔形貌 SEM 照片

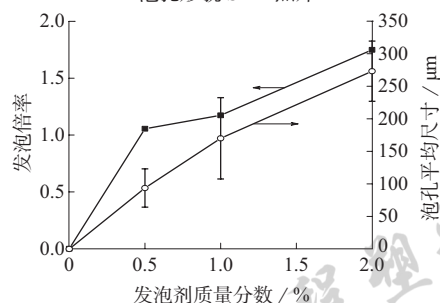
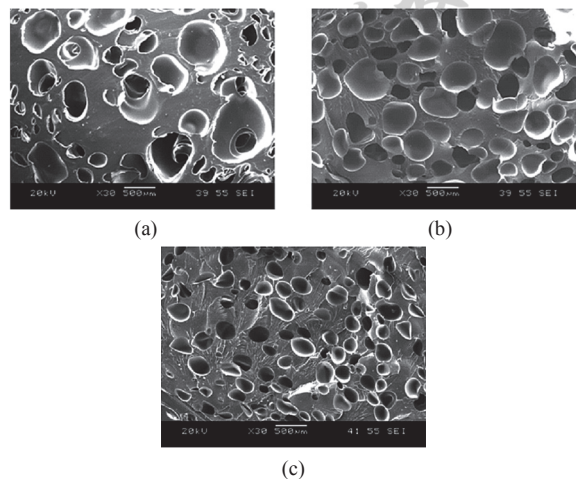


图 6 发泡剂 BIH40 含量对 PE-LD 发泡试样的泡孔平均尺寸和发泡倍率的影响



a—16 r/min; b—26 r/min; c—42 r/min

图 7 不同螺杆转速下 PE-LD 发泡试样的泡孔形貌 SEM 照片

由图 7 和图 8 看出,当螺杆转速为 16 r/min 时,泡孔数量较少,泡孔平均尺寸为 254.81 μm ,对应的发泡倍率为 1.43;提高螺杆转速到 26 r/min,泡孔平均尺寸提高到 273.13 μm ,泡倍率提高到 1.75;但继续提高螺杆转速到 42 r/min,泡孔尺寸减小为 178.55 μm ,发泡倍率也减小到 1.31。这可

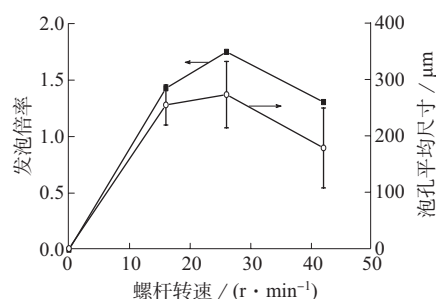


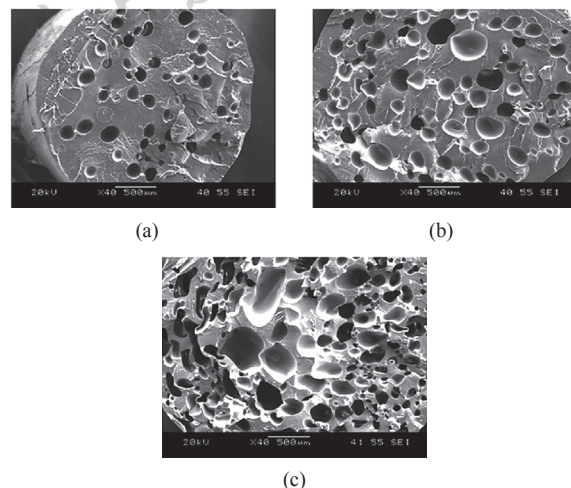
图 8 螺杆转速对 PE-LD 发泡试样的泡孔平均尺寸和发泡倍率的影响

能是因为 PE-LD 的熔体黏度较低,当螺杆转速较高时,其熔体流动的速率较快,导致熔体和气体的混合物在螺杆中的滞留时间也相应缩短^[8],发泡剂没有很好地发挥作用。

2.3 发泡剂 BIH40 含量和螺杆转速对 PLA 挤出发泡性能的影响

(1) 发泡剂 BIH40 含量的影响。

将螺杆转速定为 26 r/min, PLA 在不同发泡剂 BIH40 含量下的泡孔形貌及泡孔平均尺寸和发泡倍率如图 9 和图 10 所示。



发泡剂 BIH40 质量分数: a—0.5%; b—1.0%; c—2.0%

图 9 不同发泡剂 BIH40 含量下 PLA 发泡试样的泡孔形貌 SEM 照片

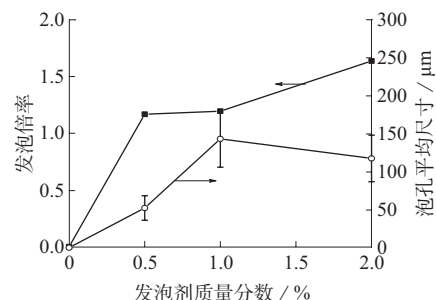
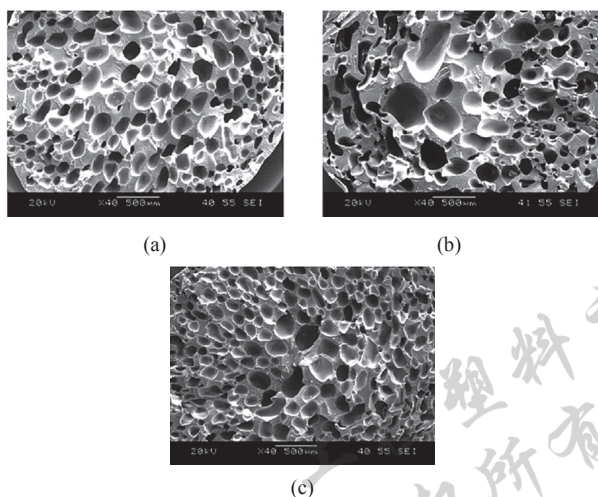


图 10 发泡剂 BIH40 含量对 PLA 发泡试样的泡孔平均尺寸和发泡倍率的影响

由图9和图10可以看出,较低的发泡剂含量同样不利于PLA的发泡,随着发泡剂含量增加,泡孔平均尺寸先增加后减小,发泡倍率则逐渐增加。当发泡剂质量分数为2.0%时,单位断面上的泡孔数量较多,靠近料筒壁处的泡孔形貌较均匀,但在芯部出现了一些连通泡孔,这是由于PLA的熔体强度较低,气体与熔体局部混合不均匀所致。

(2) 螺杆转速的影响。

将发泡剂质量分数定为2.0%,考察了PLA在不同螺杆转速下的泡孔形貌及泡孔平均尺寸和发泡倍率,如图11和图12所示。



a—16 r/min ; b—26 r/min ; c—42 r/min

图11 不同螺杆转速下PLA发泡试样的泡孔形貌SEM照片

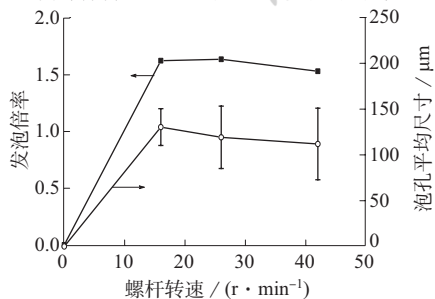


图12 螺杆转速对PLA发泡试样的泡孔平均尺寸和发泡倍率的影响

由图11和图12可以看出,在3种螺杆转速下PLA的泡孔形貌变化不大,发泡倍率也基本没有变化,泡孔平均尺寸略有下降。且在同等螺杆转速下,相对于PP和PE-LD,PLA的泡孔更小更均匀,单位面积上的泡孔数量更多。这表明PLA发泡性能明显好于PP和PE-LD。这主要是因为PLA的结晶速率明显低于前两种材料,无定型区的发泡情况要明显优于PP和PE-LD。同时,在PLA挤出的设定温度下(如口模段为175℃),BIH40的分解能力较好,尤其是在42 r/min时,螺杆的剪切作用利于

发泡气体和熔体充分混合,此时的泡孔平均尺寸为119.21 μm,发泡倍率为1.53。

3 结论

(1) 当螺杆转速为26 r/min时,随着发泡剂BIH40含量增加,PP,PE-LD和PLA的发泡倍率均逐渐增大,PP,PE-LD的泡孔平均尺寸也逐渐增大,而PLA的泡孔平均尺寸呈先增大后减小的趋势。

(2) 当发泡剂质量分数为2.0%时,随着螺杆转速的提高,PP的发泡倍率增大,泡孔平均尺寸减小;PE-LD的发泡倍率和泡孔平均尺寸均先增大后减小;PLA的发泡倍率基本不变,泡孔平均尺寸略有下降。

(3) 当发泡剂BIH40质量分数为2.0%时,在相同螺杆转速下,PLA的发泡性能要优于PP和PE-LD,其泡孔尺寸较PP和PE-LD更小更均匀,单位面积上的泡孔数量要明显高于PP和PE-LD。

参考文献

- [1] 刘铁民,张广成,陈挺,等.泡沫塑料高性能化研究进展[J].工程塑料应用,2006,34(1):61-64.
Liu Tiemin, Zhang Guangcheng, Chen Ting, et al. Research progress on developing high performance foam plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(1):61-64.
- [2] Yu Long, Toikka G, Dean K, et al. Foaming behavior and cell structure of poly (lactic acid) after various modifications[J]. Polymer International, 2013, 62(5):759-765.
- [3] Nalawade S P, Picchioni F, Janssen L P B M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts processing aspects and applications[J]. Prog Polym Sci, 2006, 31(1):19-43.
- [4] 张纯.高品质化学发泡聚烯烃材料的制备及其断裂行为的研究[D].上海:上海大学,2009.
Zhang Chun. Preparation of high-quality chemical foaming polyolefin materials and research on the fracture mechanical behavior[D]. Shanghai:Shanghai University, 2009.
- [5] Matuana L M, Faruk O, Diaz C A. Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent [J]. Bioresource Technology, 2009, 100:5 947-5 954.
- [6] 蔡畅,胡圣飞,晏翎.聚乳酸挤出发泡特性研究[J].塑料工业, 2013, 41(9):68-71.
Cai Chang, Hu Shengfei, Yan Ling, et al. Study on the extrusion foaming properties of PLA[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9):68-71.
- [7] Xu Xiang, Park C B, Xu Donglai, et al. Effect of die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO₂[J]. Polymer Engineering & Science, 2003, 43(7):1 378-1 390.
- [8] Mengelöglu F, Matuana L M. Foaming of rigid PVC / wood-flour composites through a continuous extrusion process[J]. J Vinyl Addit Technol, 2001, 7(2):142-148.