

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.014

PE 木塑发泡生产工艺研究

张建群,沙燕,李勇

(山东通佳机械有限公司, 济宁 272100)

摘要: 将发泡技术引入了聚乙烯(PE)木塑复合材料的制备过程中,研究了发泡剂种类、发泡剂用量、成核剂及发泡加工工艺等因素对PE木塑复合材料发泡质量的影响;分析了不同发泡条件下,复合材料各项性能的变化。结果表明,采用复合发泡剂、纳米无机成核剂及渐扩法挤出发泡技术可制得泡孔细密、均匀且综合性能较好的发泡木塑复合材料。

关键词: 木塑复合材料; PE; 发泡; 聚合物

中图分类号: TQ320.66+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0058-04

Study on Foam Producing Technology of PE Wood Plastic

Zhang Jianqun, Sha Yan, Li Yong

(Shandong Tongjia Machinery Co. Ltd., Jining 272100, China)

Abstract: Foam technology was introduced into producing process of PE wood plastic composite, the influences of foaming agent sorts and content, nucleation agent and foaming process technology on foam quality of PE wood plastic composite were studied. Foam properties changes of the composite in different foaming conditions were analyzed. The results showed that PE wood plastics composite with fine and uniform cell and better comprehensive properties was prepared by adopting compound foaming agent, nanoinorganic nucleation agent and expanding gradually method of extrusion foaming technology.

Keywords: wood plastic composite; PE; foam; polymer

木塑复合材料是由塑料和天然植物纤维(如锯木粉、糠壳、花生壳、稻秆等)经过挤出、模压或者注射等方法复合而成的一种新型材料。该材料具有一系列优于木材和塑料的特殊性能:有木质外观及类似木材的二次加工性,但尺寸稳定性比木材好,且吸水性小、不怕虫蛀、不会像木材那样产生裂缝;具有热塑性塑料的加工性,但硬度比塑料高,耐磨、耐老化、耐化学腐蚀。各种助剂的加入可以赋予其更多特殊性能,如抗菌性、阻燃性、抗强酸强碱性等,还可以加入着色剂或覆膜制成具有各种色彩和花纹的美观制品,可用于户外景观、物流行业及建筑模板等。所选用塑料可以是新料,也可以是回收塑料,添加的植物纤维资源丰富,价格低廉,其本身可回收利用,对减少环境污染、保护森林资源意义重大。在倡导绿色环保的今天,开发研究木塑复合材料具有深远的意义。

木塑复合材料虽具有很多优点,但是树脂和木粉的复合,会使其延展性和耐冲击性下降,材料脆,密度也是传统木制品的3~4倍,其力学强度(拉伸和弯曲)比未填充的塑料小,限制了其广泛使用。

在挤出成型的过程中材料存在极大的内应力使木塑复合材料在使用的过程中发生翘曲变形。为了克服上述缺点,扩大木塑复合材料的使用范围,笔者将发泡技术引用到木塑复合材料的加工过程中,取得了良好的效果。经发泡的木塑复合材料由于具有良好的泡孔结构,可钝化裂纹尖端并有效地阻止裂纹的扩张,从而显著地提高了复合材料的冲击性能和延展性,且大幅度降低了制品的密度,不仅节省原料,而且隔音、隔热性能也较好。在建筑结构材料、汽车内饰、航天、物流、园林、室内装潢等方面得到极为广泛的应用^[1]。

目前发泡木塑复合材料的主要成型方法是连续挤出成型和注射成型法。连续挤出法由于具有加工周期短、产量大、效率高、成型工艺简单等优点,在工业化生产中与其它加工方法(模压成型、注射成型)相比有着更广泛的应用。笔者结合数十年发泡机械制造之经验,采用先进的加工工艺研制出聚乙

联系人: 张建群, 工业应用研究员, 主要从事高分子材料成型技术及装备研究工作

收稿日期: 2012-03-13

烯(PE)木塑低发泡型材挤出生产线。该生产线具有控制精准、自动化程度高,生产产品性能稳定等优点。

1 实验部分

1.1 原材料

高密度聚乙烯(PE-HD):5000S,齐鲁石化有限公司;

低密度聚乙烯(PE-LD):俄罗斯联化公司;

杨木木粉:0.2~0.3 mm,自制;

活性CaCO₃:山东淄博增盛化工有限公司;

化学发泡剂:上海向阳化工有限公司;

助发泡剂、PE木塑专用润滑剂:山东日科公司;

偶联剂:南京曙光化工有限公司

纳米成核剂:市售。

1.2 仪器及设备

高低速混合机:500/1000型,山东通佳机械有限公司;

锥形双螺杆挤出机:65/132型,山东通佳机械有限公司;

PE木塑微发泡专用模具、磨粉机:山东通佳机械有限公司;

材料辅助机:JG-240型,山东通佳机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM26230LV型,日本电子株式会社。

1.3 工艺过程

(1)混料过程

首先加入木粉、活性CaCO₃、偶联剂混合至80℃进行排湿,然后加入树脂粉和各种助剂混合至110℃,低温混合物温度为50℃,其配方见表1。

表1 PE木塑发泡复合材料基本配方 份

组分	用量
PE-HD	80
PE-LD	20
木粉	100
偶联剂	1.4
润滑剂	1.2
发泡剂	0.8
助发泡剂	0.4
活性CaCO ₃	15
颜料	适量
纳米成核剂	0.2

(2)挤出过程

将混好的物料通过上料机送至料斗内,在PE木塑专用螺杆的挤出塑化混合作用下物料被塑化并混合均匀。模具结构采用渐扩式流道设计可控压力

挤出,有利于熔体的发泡成型。与热模融为一体的冷定型模采用循环水冷却,利用化学渐扩式工艺进行模内发泡以利于形成光滑的表皮结构,工艺流程图如图1所示。

PE木塑发泡复合材料的加工工艺参数如表2所示。

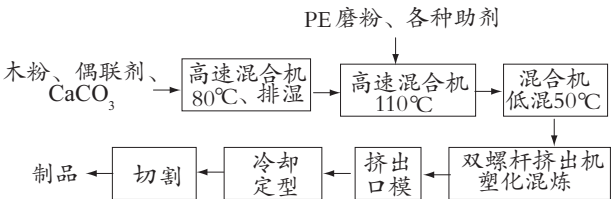


图1 工艺流程图

表2 PE木塑发泡复合材料的加工工艺参数

项 目	数 据
机身/℃	1区
	2区
	3区
	4区
合流/℃	170
模具/℃	1区
	2区
	3区
	4区
冷模/℃	60
熔体压力/MPa	12~14
主机转速/(r·min ⁻¹)	25

2 结果与讨论

2.1 发泡剂种类选择

发泡剂分为物理和化学发泡剂。化学发泡剂在发泡过程中,本身发生化学反应,分解出气体使聚合物发泡。化学发泡剂主要有吸热型发泡剂(如碳酸氢钠)和放热型发泡剂(如偶氮二甲酰胺)两种,其热分解行为不同,对聚合物熔体的粘弹性和发泡形态有不同的影响,因而根据制品的要求需选择适当的发泡剂。吸热型发泡剂可冷却基体和稳定气泡结构,而放热型发泡剂可能导致不可控制的热量发展并降低熔体黏度,结果出现气泡合并或产生大气泡现象。但是用木粉作填料时,化学发泡剂的类型对复合材料发泡成型中气泡结构形态的影响不同^[2]。

发泡木塑复合材料一般采用单一的化学发泡剂发泡,但针对PE具有结晶性很强的结构特性,在未达到结晶熔融温度之前,PE几乎不流动,而在达到结晶熔融温度之后,其熔融黏度急剧下降,结果造成气泡壁的表面张力下降,发泡时产生的气体容易造成熔体破裂,所以发泡工艺很难控制。为了调节发泡工艺的可控性,探讨了利用复合发泡剂对木塑

复合材料发泡的影响。采用单一发泡剂偶氮二甲酰胺(AC)和AC/碳酸氢钠复合发泡剂都能使复合材料密度下降20%左右,发泡后复合材料的冲击性能为发泡前体系的1.5倍左右;碳酸氢钠的加入,在一定程度上改善了AC发泡剂的不足,用吸-放热发泡剂制得的发泡材料在综合性能和微观结构上均优于放热发泡剂制得的复合材料。碳酸氢钠价格低于AC,使用复合发泡剂后AC用量降低,有利于降低制品成本。

2.2 发泡剂用量

在其余条件不变的情况下,研究发泡剂的用量对复合材料性能的影响,如表3所示。

表3 发泡剂用量对复合材料性能的影响

性能	发泡剂用量/份		
	0.6	0.8	1
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.183 ~ 1.25	0.95 ~ 1.1	0.78 ~ 0.85
邵氏硬度	90.1	76.7	66.5
拉伸强度/MPa	4.232	3.207	2.576
断裂伸长率/%	24.73	37.31	40.35

从表3可以看出,增加发泡剂的用量,所得材料的密度、硬度及拉伸强度呈下降趋势,断裂伸长率则逐步上升。其原因是,随着发泡剂用量的增加,复合材料内部成核点增多,单位体积的发气量加大,单个泡沫体的体积增大,所得复合材料密度降低。泡沫体体积增大,使泡沫体的体壁变薄,对外力的承受能力降低,表现为拉伸强度、邵氏硬度降低。与其它发泡材料类似,由于泡体结构的存在,泡体尺寸越大,其变形能力越强,材料的延展性就越好,表现为断裂伸长率增大。但是过低的制品密度使复合材料的绝对强度下降,力学强度降低,降低了PE木塑发泡制品的使用范围。笔者认为发泡密度在 1.1 g/cm^3 比较合适。在挤出的过程中若发泡倍率过高会使制品出模膨胀现象严重,导致成型困难。

2.3 纳米成核剂

由于PE-HD结晶度较高不利于气体发泡,可根据热点成核理论,加入无机成核剂,形成大量的气泡核,这样才有利于气泡的形成,并能提高泡孔细度,从而得到泡孔均匀、细密的泡沫体。成核剂的用量对复合材料的力学性能有较大的影响,其影响程度如图2~图4所示。

从图2~图4可以看出,随着成核剂用量的增加,复合材料的拉伸强度、冲击强度及弯曲强度呈现先下降后上升的趋势,当成核剂用量约为4份时,复合材料的力学性能相对其它用量最好。此时的发泡密度在 1.02 g/cm^3 ,SEM照片如图5所示。由图5

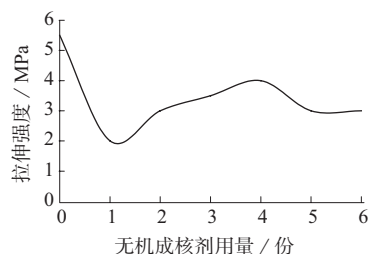


图2 无机成核剂用量对复合材料拉伸强度的影响

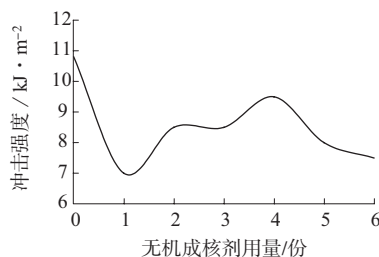


图3 无机成核剂用量对复合材料冲击强度的影响

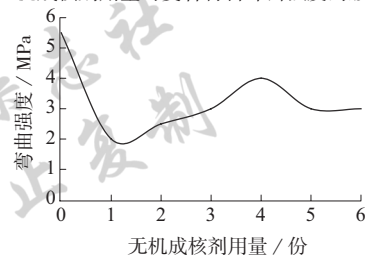


图4 无机成核剂用量对复合材料弯曲强度的影响

可见,泡孔分布较为均匀。

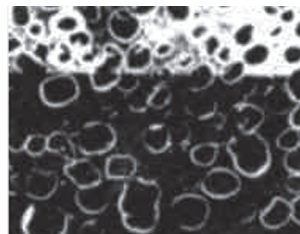


图5 复合材料的SEM照片

成核剂粒径的大小对发泡质量有着重要的影响。成核剂粒径越小,形成的泡孔越细密,材料的冲击强度和延展性就越高。当成核剂为纳米级时,复合材料的各项性能有显著的变化^[3]。

2.4 复合材料成型工艺对发泡性能的影响

(1) 挤出温度对发泡质量的影响

PE木塑微发泡制品在挤出加工过程中,挤出温度的合理控制十分重要。高质量的发泡体只能在较窄的温度范围内得到。当熔体的温度过高时,挤出物料本身的熔体强度低,则泡内的发泡压力可能超过泡沫表面张力所能承受的限度,从而使泡孔破裂,制品表面粗糙,泡孔结构出现不均匀,密度上升。当挤出温度过低时,发泡剂分解不均匀,发泡制品也不均匀,密度较低^[4]。为了增加熔体粘弹性,在配方体系加入了部分PE-LD进行调节。

(2) 挤出压力对发泡质量的影响

挤出压力和挤出温度一样,也是用以调节发泡质量和工艺的重要参数。

图6、图7示出挤出压力对泡孔直径及泡孔密度的影响。从图6、图7可以看出,随着挤出压力的升高,制品的泡孔直径明显减小,而泡孔密度随着挤出压力的升高,呈上升趋势,说明挤出压力越高越有利于细孔结构的形成。这是因为在发泡挤出过程中,体系的热力学不稳定状态是气泡成核的驱动力。在其它条件相同时,挤出压力越高,物料经过机头后,聚合物熔体中发泡剂分解气体的溶解度与实际所包含的气体含量之间的差别越大,泡孔成核的驱动力越高。因此,挤出过程中机头口模处建立的压力越高越利于获得高成核密度,更容易形成接近微孔结构的制品^[4]。

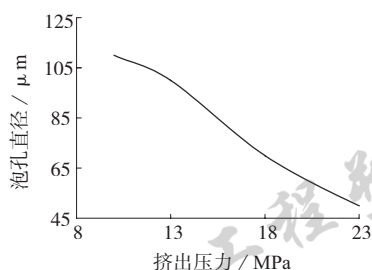


图6 挤出压力对泡孔直径的影响

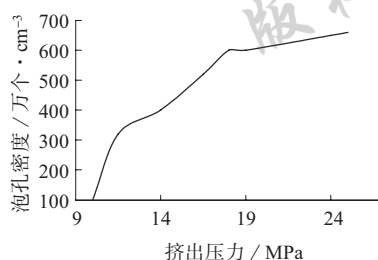


图7 挤出压力对泡孔密度的影响

(3) 螺杆转速对发泡质量的影响

在挤出发泡中,希望增加发泡复合材料的产量。螺杆的转速与生产能力成正比。因此,提高转速可以有效地增加生产能力;但木塑复合材料挤出加工过程中螺杆转速的增加受到许多限制。过高的螺杆转速会导致木料的降解和糊化;同时,螺杆转速还影响物料的停留时间和挤出压力。只有在满足

日本三井化学拓展车用聚丙烯市场

近日,日本三井化学公司计划在美国、墨西哥和我国三地扩大车用聚丙烯(PP)树脂生产能力共计6.3万t/a,以满足全球汽车生产市场需求的不断增加。

其在美国俄亥俄州的子公司先进复合材料公司将通过新建一条产能为2.8万t/a的PP生产线,使其美国产能由22.6万t/a扩大至25.4万t/a,预计2013年第3季度开始

物料的挤出温度、剪切强度、混合质量及挤出机功率限制的前提下,才能最大限度地提高转速以提高生产率。

(4) 口模结构对发泡质量的影响

挤出口模方式是影响发泡质量的关键因素。普通口模均是在一定空间内突然减压发泡到规定尺寸,而渐扩式挤出发泡是在小部分突然发泡后,紧接着一个渐扩的喇叭形通道,使发泡空间逐渐扩大至规定尺寸。在出口膨胀的同时,表面层与温度低于塑料软化点温度的冷却模内壁接触而结成硬皮。当制品达到喇叭口发泡区出口时,已经形成初步定型的表皮硬度,内层为发泡体的制品。然后,再由定型部分继续冷却定型。

采用渐扩法挤出发泡技术,可以减少泡孔内发泡气体的逸出,提高发泡剂的效率。同时也减少了泡孔的破裂,为使制品表皮外观更加完美创造了条件。渐扩法发泡是循序渐进进行的,因此,其泡沫芯层的泡孔分布比较均匀。

3 结论

经发泡的木塑复合材料具有优异的性价比和较好的比强度,复合发泡剂相比单一的发泡剂发泡效果更好,增加发泡剂的用量,所得材料的密度、硬度及拉伸强度下降,而断裂伸长率则逐步上升。添加纳米无机成核剂,有助于形成泡孔细密,泡孔尺寸较小的制品。复合材料的加工工艺中挤出温度、挤出压力、螺杆转速等对发泡质量及材料的性能等有着显著的影响。PE木塑微发泡材料具有良好的力学性能和性价比,市场应用前景广阔,将逐步取代现有的木塑制品。

参考文献

- [1] 王清文,王伟宏.木塑复合材料与制品[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 高巧春,柏雪源,蔡红玲.稻壳/PP-LDPE微孔发泡木塑复合材料[J].塑料,2009,38(6):100-102.
- [3] 张婧婧,黄汉雄.细小泡孔结构木塑泡沫的制备及形态[J].塑料,2009,38(3):39-41.
- [4] 于慧洁,何亚东,信春玲.超临界二氧化碳/聚苯乙烯挤出发泡实验研究[C]//中国化学年会(IESC),2006.

商业化生产。三井化学还将在墨西哥阿瓜斯卡连特斯建设一条产能2.5万t/a的PP生产线,使该地的产能由4.5万t/a扩大到7万t/a,计划2013年第四季度投产。

三井先进复合材料(中山)公司还将在中国广东省新建一条产能1万t/a聚丙烯树脂生产线,使其总产能从6万t/a提高到7万t/a,该工厂预计在2013年第4季度投产。

(慧聪网)