

PP/改性纳米 CaCO_3 /AC 复合挤出发泡体系 泡孔形态预测模型的研究

王喜顺 单燕飞

(华南理工大学机械与汽车工程学院,广州 510640)

摘要 以 AC 发泡剂对聚丙烯(PP)/改性纳米 CaCO_3 发泡体系进行挤出发泡,对发泡体系进行单因素轮换法实验,通过观察纵截面泡孔形态,分析各工艺参数对泡孔形态的影响规律,利用正交实验与实验统计软件相结合的方法对实验数据进行回归,得到泡体平均直径、泡孔面积比的预测模型,并进行了实验验证。通过模型预测最佳的加工参数范围,可对实验和实际生产进行指导。

关键词 聚丙烯 改性纳米 CaCO_3 挤出发泡 泡孔形态 工艺参数 预测模型

微孔发泡聚合物材料具有独特的微孔形态和优良的力学性能,其研发和应用日益受到人们的重视。但是基体材料微发泡后,某些性能明显降低,限制了其在工业上的应用^[1]。而填入纳米级填料后得到的具有纳米泡孔的复合发泡材料,由于纳米微粒在发泡过程中起到明显的泡孔成核剂的作用,能增加泡孔密度,改善泡孔结构,可有效实现发泡材料的高性能化和功能化。在众多纳米填料中,纳米 CaCO_3 的主要优点是原料来源广泛、价格便宜、无毒^[2]。在制备和应用纳米 CaCO_3 时,可对纳米粒子进行表面改性或改变晶体粒径和形状^[3],减少或阻止其团聚,增强与有机体的亲和力,改进材料的性能^[4]。

在对发泡制品泡孔形态的研究领域中,前人^[5-7]多数以对泡孔结构形态的影响因素研究为主要途径,而制品泡孔纵截面能够更直观地反映出流场的拉伸与剪切对泡孔形态的影响。笔者拟通过小型挤出设备搭配平缝机头对聚丙烯(PP)/改性纳米 CaCO_3 /AC 进行挤出发泡,采用单因素轮换法,从机头温度、螺杆转速、AC 发泡剂含量、改性纳米 CaCO_3 含量 4 个影响因素的研究入手,对制品纵截面泡体平均直径、泡孔面积比两个指标进行评价和分析,从而得出各工艺参数对泡孔形态的影响规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:WH-T30S,熔点 167.1℃,结晶度 43.6%,熔体流动速率 1.6 g/10 min(190℃,2.16 kg),武汉凤凰股份有限公司;

非活性纳米 CaCO_3 :粒径尺寸 40~60 nm,立方体形,主含量(以 CaCO_3 计)97.5%,广东省连南宏鑫化工有限公司;

硬脂酸:1801,化学式 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$,市售;
钛酸酯偶联剂:DNZ-131,分子量 956,市售;
AC 发泡剂:经过改性,分解温度 180℃,市售;
聚丙烯蜡:CS-52NC,熔点(150±3)℃,平均分子量 8000,东莞市瑞鸿贸易有限公司。

1.2 仪器及设备

高温加热混合机:HRK-10 型,上海化工设备厂;

数字显示电子天平:量程 500 g,精度为 0.1 g,常熟市双杰测试仪器厂;

挤出装置:采用布拉本德塑料实验工作站接一个平缝收敛机头组成挤出装置,螺杆直径 19.1 mm,长径比 22/1,机头平缝口模参数为 20 mm×1 mm,塑料实验工作站型号为 PLASTI-CORDER,德国 Brabender 公司;

高分辨率显微镜:Leica DMR 型,最大放大倍数为 630 倍,德国 Leica Microsystems 公司。

1.3 试验步骤

将纳米 CaCO_3 在高温加热混合机中经过表面改性处理后,与 PP 混合经过挤出装置制备粒料,加入一定量的 AC 发泡剂进行挤出发泡,通过改变机头温度、螺杆转速、AC 发泡剂含量、改性纳米 CaCO_3 含量进行挤出发泡实验。

1.4 表征

挤出制品纵截面的泡孔形态一般使用泡体平均直径、视野内泡孔面积比、泡体形变程度、泡体倾斜角进行表征,配合使用 image-pro 图像分析软件进行研究。泡体平均直径($\bar{d}$)的计算公式见式(1)^[8]:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{M \cdot n} \tag{1}$$

式中: d_i ——第*i*个泡体的直径;
 M ——放大倍数;
 n ——视图区域的泡孔个数。
视野内泡孔面积比(N)是泡孔面积和与视野面积之比,其计算公式见式(2)^[2]:

$$N = \frac{\text{泡孔面积和}}{\text{视野面积}} \times 100\% \tag{2}$$

气泡在挤出过程中由于受到拉伸、剪切作用,在纵截面上会沿挤出方向形成椭圆形状,如图 1 所示,泡体形变程度(D_i)计算公式见式(3):

$$D_i = \frac{L}{B} \tag{3}$$

式中: L ——泡体长轴长度
 B ——泡体短轴长度。

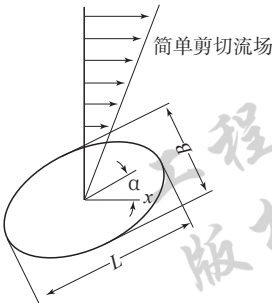


图 1 简单剪切流场中气泡形变示意图

泡体倾斜角是指椭圆形泡体长轴与流场方向 x 轴的夹角 α 。
考虑到实验过程中,设备的不稳定性对泡体形变程度和泡体倾向角的影响比较大,同时考虑到工业生产中,对发泡制品的要求仅是希望泡体尺寸更小、发泡率更高两方面,因此在根据实验结果建立比极差分析更为精确的回归模型时,笔者以泡体平均直径和泡孔面积比为评价指标。

利用 Design Expert 试用版对复杂的实验数据进行统计处理,通过软件对回归方程中每个变量的作用用 F 检验来评价,在给定的置信水平下,一般是 95%,当 F 检验不显著时,表明该回归系数不显著,可忽略该项对方程的影响,修改回归模式,将其归入误差项。当软件的分析结果表现为 $\text{Prob} > F$ 值时,该值越小表示该回归系数越显著。对所求得的回归方程,软件也是用 F 来进行显著性检验。软件在 ANOVA 分析中还给出了残余平方和正态分布的图,残余平方和反映了实验误差及其它未加控制的因素

的影响,如果残余平方和服从正态分布,在图上表现为残余平方和在一条直线上,表示回归方程与所测实验数据拟合良好,可以用它来对结果进行预测和控制。

2 PP/改性纳米 CaCO₃/AC 发泡体系工艺参数的影响分析

2.1 正交实验结果的极差分析

实验具有 4 个影响因素和 2 个评价指标,因此采用指标叠加法对正交实验结果进行极差分析。采用极差分析可以解决两个问题,分别是求出影响因素的主次顺序,以及求出各因素的最佳水平组合。
制品具有更大的泡孔面积比、更小的泡体平均直径是最佳结果,因此将综合指标 y 定义为:

$$y = \text{面积比} - \text{平均直径} \tag{4}$$

表 1 是以泡孔平均面积比为指标的统计结果。

表 1 以泡孔平均面积比为指标的统计结果

试验号	AC 含量/%	机头温度/℃	转速/ r · min ⁻¹	CaCO ₃ 含量/%	面积比/%
1	0.3	190	30	2.5	66.18
2	0.5	190	20	1.0	39.89
3	1.0	190	25	4.0	50.89
4	0.3	200	25	1.0	49.20
5	0.5	200	30	4.0	50.16
6	1.0	200	20	2.5	23.84
7	0.3	210	20	4.0	43.21
8	0.5	210	25	2.5	35.24
9	1.0	210	30	1.0	32.73
$T_{j1}^{1)}$	158.59	156.96	106.94	121.82	
T_{j2}	125.29	123.20	135.33	125.26	
T_{j3}	107.46	111.18	149.07	144.26	
$K_{j1}^{2)}$	52.86	52.32	35.65	40.61	
K_{j2}	41.76	41.07	45.11	41.75	
K_{j3}	35.82	37.06	49.69	48.09	
$R^{3)}$	17.04	15.26	14.04	7.48	

注: 1) T_{ij} 为因素 j 水平对应的试验指标总和; 2) K_{ij} 为 T_{ij} 的 j 水平平均值; 3) R 为极差。

由表 1 可看出,各影响因素对泡孔面积比的影响程度的主次顺序为:AC 含量 > 机头温度 > 螺杆转速 > CaCO₃ 含量;最佳水平组合为:AC 含量为 0.3%,机头温度为 190℃,螺杆转速为 30 r/min, CaCO₃ 含量为 4.0%。因此在其它实验条件不变的前提下,要得到大的泡孔面积比,必须控制好发泡剂 AC 的含量。

表 2 为以泡体平均直径为指标的统计结果。

由表 2 可看出,影响泡体平均直径的影响因素的主次顺序为:CaCO₃ 含量 > AC 含量 > 螺杆转速 > 机头温度;最佳水平组合为:CaCO₃ 含量为 1.0%,

表 2 以泡体平均直径为指标的统计结果

试验号	AC 含量/%	机头温度/℃	转速/ r · min ⁻¹	CaCO ₃ 含量/%	平均直径/ μm
1	0.3	190	30	2.5	99.53
2	0.5	190	20	1.0	57.87
3	1.0	190	25	4.0	70.85
4	0.3	200	25	1.0	55.13
5	0.5	200	30	4.0	60.91
6	1.0	200	20	2.5	18.10
7	0.3	210	20	4.0	34.83
8	0.5	210	25	2.5	37.18
9	1.0	210	30	1.0	36.65
<i>T_{i1}</i>	189.49	228.25	110.80	149.65	
<i>T_{i2}</i>	155.96	134.14	163.16	154.81	
<i>T_{i3}</i>	125.60	108.66	197.09	166.59	
<i>K_{i1}</i>	63.16	76.08	36.93	49.88	
<i>K_{i2}</i>	51.99	44.71	54.39	51.60	
<i>K_{i3}</i>	41.87	36.22	65.70	55.53	
<i>R</i>	21.29	39.86	28.77	5.65	

AC 含量为 1.0%,螺杆转速为 20 r/min,机头温度为 210℃。在实验条件一定的前提下,CaCO₃ 含量对泡体平均直径影响显著,所以必须控制好 CaCO₃ 含量来得到较小的泡体平均直径。

2.2 影响因子分析

采用 Linear 二次回归的方式对各影响因素进行分析,图 2 是各因素对泡体平均直径的影响因子分析。

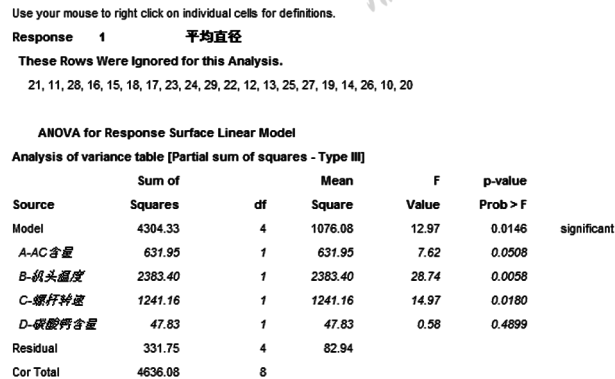


图 2 各因素对泡体平均直径的影响因子分析

由图 2 可以看到,模型总体的 p-value prob > F 为 0.0146,可见模型的回归能准确说明各加工参数对泡体平均直径的影响程度。p-value prob > F 越小,说明该因素对因变量的影响越大,因此对泡体平均直径影响最明显的因子是机头温度,说明在已有设备条件下,机头温度对泡体平均直径有着很大的作用。从机理上分析,主要是机头温度对熔体强度的影响很大,同时前面的实验结果分析也反映出当改性纳米 CaCO₃ 含量较小时对熔体强度的提升作用

并不大,因而机头温度对熔体强度的变化起主要作用。此外螺杆转速对泡体平均直径也有较大影响,这是因为转速的快慢决定了熔体在挤出机中的停留时间和所受的机头压力,故对实验结果能够产生很大影响。AC 含量和 CaCO₃ 含量对所选变量的影响程度分别排后。

图 3 是各因素对泡孔面积比的影响因子分析。

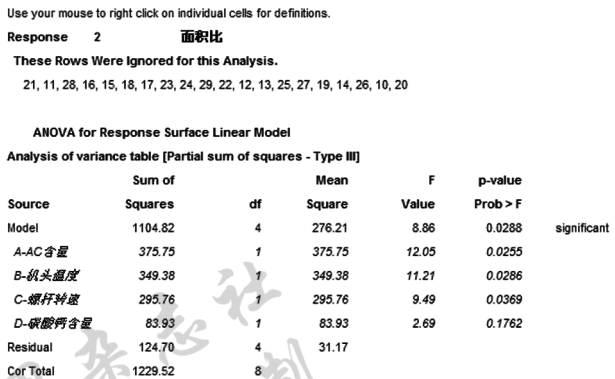


图 3 各因素对泡孔面积比的影响因子分析

由图 3 可以看到,对于因变量,即泡孔面积比,模型的总体回归 p-value prob > F 的值为 0.0288,说明模型对实验的影响显著。影响泡孔面积比的因子中,AC 发泡剂的含量对泡孔面积比的影响最大,机头温度、螺杆转速、纳米 CaCO₃ 含量的影响居后。

从上述分析可知,4 个影响因子在对于泡体平均直径和泡孔面积比的影响中处于相互竞争的关系,因而发泡过程是一个非常复杂的过程,如何设置各个影响因子的参数,对于制品的最终泡孔形态有着很重要的影响。

3 发泡体系泡孔形态预测模型的回归与验证

笔者通过正交实验所得到的数据,利用统计软件对实验结果进行回归拟合后,得到如下的回归预测模型,见图 4。

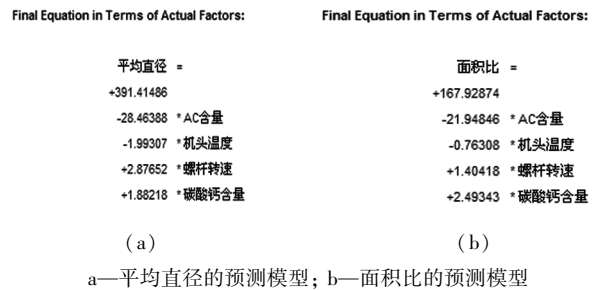


图 4 泡孔形态预测模型

考虑建立 PP/改性纳米 CaCO₃/AC 三元复合发泡体系预测模型的目的是指导实际生产和实验,则发泡体系平均直径的预测模型是:

$$\bar{d} = 391.41 - 28.46C_{AC} - 1.99T_{head} + 2.88n + 1.88C_m \tag{5}$$

式中: C_{AC} ——AC发泡剂含量,%;
 T_{head} ——机头温度,℃;
 n ——螺杆转速,r/min;
 C_m ——改性纳米CaCO₃含量,%。

由软件分析得到复合发泡体系泡孔面积比的预测模型是:

$$N = 167.93 - 21.95C_{AC} - 0.76T_{head} + 1.4n - 2.49C_m \tag{6}$$

为了对模型的准确性进行验证,利用软件对各个回归结果进行残差分析,得到图5所示的平均直径和面积比残差分析图。

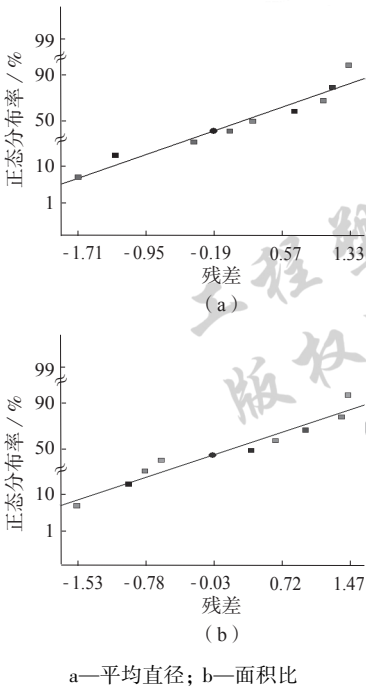


图5 平均直径和面积比的残差正态分析图

由图5可见,平均直径预测模型和面积比预测模型的残差平方和基本在一条直线上分布,符合正态分布规律,说明模型可以用于实验的指导和预测。

4 最佳加工范围段的预测与验证

在寻找优化目标的条件时,设置目标是在现有设备及实验数据的基础上,泡体平均直径最小,泡孔面积比最大。以此为目标让统计软件利用模型寻找最佳加工范围段。限制条件如图6所示。

其中AC含量、机头温度、螺杆转速、CaCO₃含量是自变量,而平均直径和面积比是优化目标,其中平均直径的目标是最小、面积比的目标是最大。且二者的重要因子都是4。基于实验所得数据,考虑到

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
AC含量	is in range	0.3	2	1	1	3
机头温度	is in range	185	210	1	1	3
螺杆转速	is in range	10	30	1	1	3
碳酸钙含量	is in range	0.5	4	1	1	3
平均直径	minimize	18.1001	99.5273	1	1	4
面积比	maximize	23.8433	66.1754	1	1	4

图6 目标优化的限制条件

实用性,将各影响因素值和表征量结果的小数点后的位数进行相应保留,统计分析软件得到的预测最佳加工范围段为:AC含量为0.3%~0.8%,机头温度为186.6~210.0℃、螺杆转速为12.8~30.0 r/min、CaCO₃含量为1.1%~4.0%,优化后的总体指标,平均直径最小达到39.31 μm、最大面积比达到51.67%。

由于本实验机头温度与螺杆转速控制无法达到软件求得的优化数据的精度,且优化值之间的变化对于本实验设备来说是比较难以控制和保持的,故笔者只选取了一组优化参数进行实验对比,即取 $C_{AC}=0.3\%$, $T_{head}=210\text{℃}$, $n=27\text{ r/min}$, $C_m=4.0\%$ 。经实验得到面积比预测值为48.63%,实验值为51.48%,误差5.54%;平均直径预测值为48.41 μm,实验值为49.54 μm,误差1.5%。可以看出,回归模型得到的最佳加工工艺参数对实验结果的确起到了预测优化作用。实验数据也与优化结果很接近,误差在6%以内,说明了模型得到的优化范围具有一定实验指导作用。

5 结论

(1)利用统计软件Design Exeprt处理实验数据,发现机头温度是对泡孔平均直径影响最明显的因子,AC发泡剂的含量对泡孔面积比的影响是最大的。

(2)模型预测值误差保持在6%以内,可以用于指导实验的进行和实验结果的预测,为指导泡体在线测量及工业生产提供了实验基础与指导作用。

(3)统计分析软件得到的预测最佳加工范围段为:AC含量为0.3%~0.8%,机头温度为186.6~210℃、螺杆转速为12.8~30 r/min、CaCO₃含量为1.1%~4%,优化后的总体指标,平均直径最小达到39.31 μm、最大面积比达到51.67%。经实验验证预测模型对实验有一定的指导作用。

参考文献

[1] Turng L S, Kharbas H A. Effect of conditions on the weld-line strength and microstructure of microcellular injection molded parts [J]. Polymer Engineering and Science,2003,43(1):157-168.

- [2] 张奕. 纳米 CaCO_3 改性及其与 PP/AC 挤出复合发泡塑料泡孔形态的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [3] Manoli F, Kanakis J, Malkaj P, et al. The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 126(2): 129–133.
- [4] 王焕英. 同晶形纳米碳酸钙的制备及其表面改性研究进展[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(6): 1446–1449.
- [5] Parks K L, Beckman E J. Generation of microcellular polyurethane foams via polymerization in carbon dioxide: II. Foam formation and characterization[J]. Poly Eng Sci, 1996, 36(19): 2417–2431.
- [6] Lee C H, Lee K J, Jeong H G, et al. Growth of gas bubbles in the foam extrusion process[J]. Advances in Polymer Technology, 2000, 19(2): 97–112.
- [7] 徐志娟, 何继敏, 薛平, 等. 工艺参数对 PP 挤出发泡泡孔结构的影响[J]. 塑料工业, 2004, 32(11): 25–27.
- [8] 孔磊, 周南桥. 纳米 CaCO_3 含量对 PS 发泡塑料泡孔形态的影响[J]. 中国塑料, 2006, 20(2): 78–81.

RESEARCH ON MODEL FOR PREDICTING OF BUBBLE MORPHOLOGY OF PP/MODIFIED NANO- CaCO_3 /AC COMPOSITE EXTRUDING FOAMING SYSTEM

Wang Xishun, Shan Yanfei

(School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT PP/modified nano- CaCO_3 /AC foaming system taking AC as foaming agent is experimented with single factor rotation method to analyze the impact rule of the process parameters on the bubble morphology by observing the shape of bubble morphology on the longitudinal. The experimental data is regressed with orthogonal experiment method and statistical software to acquire the model of average diameter and the cell area ratio, and the result is validated by experiment. The model can predict the best range of process parameters, and it can be a guidance for the experiments and the actual production.

KEYWORDS PP, modified nano- CaCO_3 , foaming extrusion, bubble morphology, process parameter, prediction model

“CHINAPLAS 2011 国际橡塑展”荣登全球第二橡塑展

第二十五届中国国际塑料橡胶工业展览会(简称“CHINAPLAS 2011 国际橡塑展”)于 2011 年 5 月 20 日在广州中国进出口商品交易会琶洲展馆成功落下帷幕。今届展会无论在规模、展商及观众数目均突破历届纪录。观众方面,展会四天共迎来了 94084 名来自全球各地的专业观众,较去届上升了 15.5%;海外观众达 19069 人,占观众总数 20.27%。

在 5 月 17 日的开幕式上,雅式展览服务有限公司朱裕伦董事长很高兴地宣布:“随着‘CHINAPLAS 国际橡塑展’的规模不断扩大,以及对整个橡塑行业产生的深远影响,展会已跃升成为全球第二大国际塑料橡胶展,规模仅次于德国 K 展。”今届展会获得了来自 34 个国家及地区的 2441 家展商,连同来自奥地利、加拿大、法国、德国、意大利、日本、英国、美国、土耳其、中国及中国台湾省的 11 个国家及地区展团的鼎力支持,令展会面积达到破纪录的 180000 m^2 。其中土耳其展团是首次参展,他们正考虑在“CHINAPLAS 2012 国际橡塑展”扩大展区面积。

“CHINAPLAS 2011 国际橡塑展”现场展示超过 1900 台机械以及各种化工及原材料。最新推出的展品有来自克劳斯玛菲贝尔斯托夫的新型 ZE 30 UTX 双螺杆挤出机;巴斯夫在太阳能工业及农业的最新应用方案以及为亚洲市场而设的全新光稳定剂;德国凯孚尔的 IV 袋-高速生产机。此外, Croda Coatings & Polymers 推出了不同系列生物基建筑用砌块的塑料、弹性体和泡沫塑料;包括 Priplast™、Pripol™ 和 Priamine™ 等;ISRA Vision 展示了他们塑料薄膜检查设备;PolyOne 介绍他们首次在亚洲保健市场投放的一种 USP 系列 VI 的色油-OnColor™ HC Plus。

另外,今年新增的两大展区——生物塑料及降解塑料专区和橡胶机械及设备专区同样精彩,它们为与会观众建立了一个了解行业信息和获取最新市场资讯的专业平台,并为企业提供了各种产品解决方案和寻求合作伙伴的宝贵机会。

为倡导环保理念,现场举行的环保创举——“回收‘瓶’台共创纪录”带来了巨大的反响。3528 个废旧塑料瓶化身成 4 m 高的“再生树”,矗立于“CHINAPLAS 2011 国际橡塑展”的现场,旨在推动橡塑行业积极应用回收技术,多方面实现环保及低碳生产。另外,此项创举将申请列入吉尼斯世界纪录,现场获得了多位重量级嘉宾、观众、展商及媒体等同时见证,场面震撼!

另外,5 月 18–19 日为期两天的“低碳塑料论坛”取得了空前成功,论坛的三个主题——“生物塑料和降解塑料的应用与可持续发展面临的挑战”、“应用回收再利用技术减少碳排放”和“节能塑料科技实现能源效率”及多位重量级讲者的出席,获得了业内人士关注,现场报名火爆,听众争相进入会场,倾听来自世界各地和中国橡塑业知名企业及协会代表分享现时的热点话题。

此外,“CHINAPLAS 2011 国际橡塑展”在展会举办前后合计举行了超过 40 场技术交流会和论坛,为各行业观众提供了技术交流及深度探讨的重要机会。

“CHINAPLAS 2011 国际橡塑展”的成功举办为来年上海展会打造了良好的铺垫。众多展商、观众、媒体纷纷表示将一如既往支持展会。“CHINAPLAS 2012 国际橡塑展”将于 2012 年 4 月 18–21 日在上海新国际博览中心隆重举办。届时展会面积将达到 200000 m^2 ,并有 2600 家展商的参与。

(工塑)