

聚丙烯挤出增强结构发泡成型的研究

李春艳 何继敏

(北京化工大学,北京 100029)

摘要 通过加入高熔体强度聚丙烯(HMSPP)、低密度聚乙烯(LDPE)及(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)对聚丙烯(PP)进行共混改性,提高其熔体强度;并在此基础上,以玻璃纤维(GF)改性PP母粒对PP进行增强,使用单螺杆挤出机获得了PP挤出增强结构发泡制品。重点分析了PP挤出增强结构发泡中HMSPP、LDPE、EPDM、GF改性PP母粒含量及工艺参数对PP挤出增强结构发泡制品的影响。结果表明,当PP为100份、LDPE为15份、EPDM为5份、GF改性PP母粒为15份,机头温度160℃,螺杆转速20 r/min,机头压力12.5 MPa时,能获得较好的PP增强结构发泡制品。

关键词 聚丙烯 结构发泡 增强 共混改性 工艺参数

泡沫塑料是一种性能卓越的聚合物/气体复合材料,具有许多优异性能,如质轻、比强度高、冲击强度高、隔热隔音性能好等,因而用途很广,已遍及各行各业,特别是在包装、建筑、生活日用品和高科技等领域,已占有不可取代的地位。泡沫塑料根据泡体结构可以分为自由发泡塑料和结构发泡塑料。结构发泡塑料是指表皮层不发泡或少发泡、芯部发泡的泡沫塑料。结构发泡塑料这种不发泡或少发泡的皮层不仅使泡沫塑料制品表面光滑平整,而且提高了泡沫塑料制品表面的硬度,其力学性能明显优于自由发泡塑料。因此,结构泡沫塑料使得泡沫塑料的应用更加广泛。

挤出结构发泡成型最早出现于20世纪60年代,应用于挤出聚氯乙烯(PVC)结构发泡仿木材料。国外于20世纪70年代初开始了聚丙烯(PP)结构发泡的研究,80年代完成了研制工作,90年代形成了工业化生产。目前,美国、德国、日本等国家已经具备相当的研究、开发与生产能力。近年来PVC挤出结构发泡成型的研究和开发已成为我国塑料加工业的热点课题之一。鉴于PVC挤出结构发泡成型的研究技术,其它塑料挤出结构发泡成型也相应地受到了关注,PP挤出结构发泡成型趋势看好。

PP泡沫塑料具有杰出的特性,尤其是可回收性,有利于环保,对于当今注重环保的社会具有很重要的意义,已被应用于很多行业,有取代其它热塑性泡沫塑料的趋势,具有良好的发展前景^[1]。国外PP发泡材料的生产方法较多,产品类型主要有低发泡片材、高发泡片材、发泡珠粒等。我国在PP发泡材料方面的研究起步较晚,有很大的发展空间。

笔者在单螺杆挤出机上进行了PP挤出增强结

构发泡成型的研究,在已有提高PP熔体强度研究的基础上^[2],通过加入高熔体强度聚丙烯(HMSPP)、低密度聚乙烯(LDPE)及(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)对PP进行共混改性,提高其熔体强度;并在此基础上,以玻璃纤维(GF)改性PP母粒对PP进行增强,获得了PP挤出增强结构发泡制品。笔者分析了PP挤出增强结构发泡中上述改性增韧剂含量及工艺参数对PP挤出增强结构发泡制品的影响,得出了一定结论。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP、LDPE:中国石化齐鲁股份有限公司;

EPDM:美国Dow化学公司;

GF改性PP母粒:苏州虹利塑胶有限公司;

发泡剂AC:市售;

助发泡剂:ZnO、Zn(St)₂,市售;

成核剂:钛白粉,市售。

1.2 主要仪器及设备

单螺杆挤出机:PSJ-32×28 A型精密挤出实验台,北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所;

成型机头:自制;

扫描电子显微镜(SEM):S-4700型:日本日立公司;

拉伸及弯曲试验机:1185型,英国Instron公司;

冲击试验机:P/N6957.000型,意大利CEAST公司。

1.3 试样制备

按比例称量PP、LDPE、EPDM、GF改性PP母粒

和各种助剂,在 PP 混合体系中加入适量液体石蜡,使粒料表面均匀润湿,然后加入发泡剂 AC、助发泡剂、成核剂等,充分混合均匀。当挤出机温度达到设定温度后,将混合好的物料加入到料斗中,在一定螺杆转速下使物料在挤出机中塑化、熔融、反应;含有溶解气体的聚合物熔体在专门设计的成型机头口模处因压力突然释放而发泡,经冷却定型得到结构发泡制品,制成标准试样。

1.4 性能测试

- 制品表观密度由单位体积质量得到;
- 制品结皮厚度由游标卡尺进行多次测量,求平均值得到;
- 制品泡孔尺寸利用图形分析软件 Image-Pro-Plus 对 SEM 照片进行处理得到,泡孔密度根据 H. E. Naguib^[3]提出的方法计算得到;
- 拉伸强度按 GB/T 1042-1992 测试;
- 弯曲弹性模量按 GB/T 1042-1979 测试;
- 冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 HMSPP、LDPE 和 EPDM 含量对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

当 PP 为 100 份、发泡剂为 2.0 份、助发泡剂为 0.025 份、成核剂为 0.1 份,螺杆转速为 20 r/min,机头温度为 165℃,机头压力在 13 MPa 左右时,HM-SPP 和 LDPE 含量对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响如表 1、表 2 所示。

表 1 HMSPP 对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

含量/份	表观密度/ g·cm ⁻³	结皮厚度/ mm	泡孔平均直径/ μm	泡孔密度/10 ⁴ 个·cm ⁻³
5	0.440	2.3	790.4	5.501
10	0.425	2.5	530.6	11.962
15	0.400	2.6	374.8	19.201
20	0.373	2.8	345.1	19.468

表 2 LDPE 对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

含量/份	表观密度/ g·cm ⁻³	结皮厚度/ mm	泡孔平均直径/ μm	泡孔密度/10 ⁴ 个·cm ⁻³
5	0.536	2.1	810.5	4.9767
10	0.497	2.3	605.8	10.383
15	0.443	2.4	386.3	16.453
20	0.405	2.5	447.4	13.174

如表 1、表 2 所示,随着 HMSPP 和 LDPE 含量的增加,制品的表观密度降低,结皮厚度增大。HM-SPP 的含量越高,制品的泡孔尺寸越小,泡孔密度越高;LDPE 的含量在 15 份以内时,随其含量的增加,制品的泡孔尺寸减小,泡孔密度升高;超过 15 份之

后,制品的泡孔尺寸开始增大,泡孔密度开始降低。

这是因为 HMSPP 具有支链结构,能提高 PP 的熔体强度,使其能包裹住气泡,有效地抑制泡孔的合并与塌陷,获得具有较好微观结构的发泡芯层。具有较高熔体强度的表层受到冷却,发泡受到抑制,结皮厚度增大。在一定范围内,LDPE 与 PP 共混后,温度升高时,LDPE 因熔点低而先熔化,PP 后熔化,从而使共混物的熔融范围变宽,而且具有支链结构的 LDPE 提高了 PP 的熔体强度,从而有利于阻止泡孔的合并或塌陷,改善了 PP 结构发泡制品的发泡效果,同时提高了结皮能力。但其超过一定的含量,熔体强度低的 LDPE 反而会降低共混物的熔体强度,不利于发泡。

通过比较 HMSPP 与 LDPE 的影响效果,可以看出,如果 LDPE 的含量适宜,可以达到与 HMSPP 对制品一样的影响效果。考虑到经济性,LDPE 要优于 HMSPP。

笔者在添加了 LDPE 的基础上,又添加了 EPDM。当 PP 为 100 份、LDPE 为 15 份、发泡剂为 2.0 份、助发泡剂为 0.025 份、成核剂为 0.1 份,螺杆转速为 20 r/min,机头温度为 165℃,机头压力为 13 MPa 时,EPDM 含量对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响如表 3 所示。

表 3 EPDM 对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

含量/份	表观密度/ g·cm ⁻³	结皮厚度/ mm	泡孔平均直径/ μm	泡孔密度/10 ⁴ 个·cm ⁻³
未添加	0.443	2.4	386.3	16.453
5	0.427	2.6	307.9	16.674

由表 3 可知,添加了 EPDM 之后,制品的表观密度降低,结皮厚度增大,泡孔尺寸减小,泡孔密度升高,制品综合质量得到改善。这是因为 EPDM 分子是无定形结构,其与 PP 具有相似的丙烯结构,相容性较好,而且其分子链中含有长支链,有利于物理缠结微区的形成,提高熔体的弹性,进而能提高熔体强度,有利于获得泡孔尺寸小、泡孔密度高的制品,从而改善了发泡效果,也获得了较厚的结皮。

2.2 GF 改性 PP 母粒含量对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

在以上实验的基础上,添加 GF 改性 PP 母粒对 PP 挤出结构发泡制品进行增强。当 PP 为 100 份、LDPE 为 15 份、EPDM 为 5 份、发泡剂为 2.0 份、助发泡剂为 0.025 份、成核剂为 0.1 份,螺杆转速为 20 r/min,机头温度为 165℃,机头压力为 13 MPa

时,GF 改性 PP 母粒含量对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响如表 4 所示。

表 4 GF 改性 PP 母粒对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

项 目	GF 改性 PP 母粒 /份				
	未添加	5	10	15	20
表观密度 / g · cm ⁻³	0.427	0.416	0.403	0.391	0.382
结皮厚度 /mm	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2
泡孔平均直径 /μm	307.9	367.4	486.7	615.3	1138.4
泡孔密度 /10 ⁴ 个 · cm ⁻³	16.674	14.337	9.430	3.286	1.228
拉伸强度 /MPa	8.215	11.23	12.793	14.697	18.018
冲击强度 / kJ · m ⁻²	2.512	3.883	4.300	5.817	7.992
弯曲弹性模量 / MPa	739.596	775.952	872.552	883.992	1060.700

由表 4 可知,随着 GF 改性 PP 母粒含量的不断增加,PP 结构发泡制品的表观密度降低,结皮厚度减小,泡孔尺寸增大,泡孔密度升高。最重要的是拉伸强度、冲击强度及弯曲弹性模量不断增大。当 GF 改性 PP 母粒含量为 15 份时,制品的拉伸强度比与未加 GF 改性 PP 母粒时提高了 44.1%,冲击强度提高了 56.8%,弯曲弹性模量提高了 16.3%;当 GF 改性 PP 母粒含量增加到 20 份时,PP 结构发泡制品的拉伸强度则提高了 54.4%,冲击强度提高了 68.6%,弯曲弹性模量提高了 30.3%。

这是因为 GF 改性 PP 母粒中的 GF 与 PP/LDPE/EPDM 共混物分子起到了一定的交联作用^[4]。在受到外力拉伸、冲击及弯曲时,GF 与 PP/LDPE/EPDM 共混物共同承受外力,提高了 PP 结构发泡制品的拉伸、冲击及弯曲性能。另一方面由于 GF 改性 PP 母粒中的 PP 在某种程度上提高了 PP 熔体强度,抑制了泡孔的合并及塌陷,使所得的制品泡孔尺寸较小、泡孔密度较高、芯部综合发泡效果较好,并且制品的结皮厚度较大,从而在一定程度上也提高了制品的拉伸、冲击及弯曲性能。

因此,适当地加入 GF 改性 PP 母粒可以改善 PP 挤出结构发泡制品的力学性能,起到增强 PP 挤出结构发泡制品的作用。但考虑到制品的综合质量,加入比例不宜超过 15 份。

2.3 机头温度对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

在 PP 挤出结构发泡过程中,温度的准确控制是限制气体损失最重要的措施。要使熔体在机头内的粘度足够高,以维持机头内熔体的高压,使之在机头内不发泡。控制机头温度至关重要,因为它会影

响机头内体系的粘度,从而影响发泡^[5]。当 PP 为 100 份、LDPE 为 15 份、EPDM 为 5 份、GF 改性 PP 母粒为 15 份、发泡剂为 2.0 份、助发泡剂为 0.025 份、成核剂为 0.1 份时,在螺杆转速 20 r/min 下,机头温度对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响如表 5 所示。

表 5 机头温度对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

项 目	机头温度 /℃				
	150	160	170	180	190
表观密度 / g · cm ⁻³	0.548	0.435	0.367	0.327	0.302
结皮厚度 /mm	3.1	2.4	2.2	1.8	1.5
泡孔平均直径 / μm	249.4	546.3	761.7	935.3	1590.4
泡孔密度 /10 ⁴ 个 · cm ⁻³	5.640	3.309	2.017	1.799	1.024
拉伸强度 /MPa	18.694	15.328	12.209	9.375	7.375

由表 5 可知,在一定温度范围内,随着温度的升高,发泡剂分解产生的气体增多,泡孔尺寸逐渐变大,泡孔密度逐渐降低,结皮厚度减小,从而导致 PP 增强结构发泡制品力学性能降低。之后温度继续升高,体系的粘度降低,发生泡孔合并或塌陷,泡孔尺寸变大,泡孔密度降低,发泡效果变差,结皮厚度继续降低,从而导致制品力学性能下降。

因此,对于本实验,最适宜 PP 挤出增强结构发泡成型的机头温度范围为 160℃左右。

2.4 螺杆转速及机头压力对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

当 PP 为 100 份、LDPE 为 15 份、EPDM 为 5 份、GF 改性 PP 母粒为 15 份、发泡剂为 2.0 份、助发泡剂为 0.025 份、成核剂为 0.1 份时,在机头温度 160℃下,螺杆转速及机头压力对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响如表 6 所示。

表 6 螺杆转速及机头压力对 PP 结构发泡制品发泡结构的影响

项 目	螺杆转速 /r · min ⁻¹					
	5 6.3 ¹⁾	10 8.4 ¹⁾	15 10.2 ¹⁾	20 12.5 ¹⁾	25 13.6 ¹⁾	30 16.2 ¹⁾
表观密度 / g · cm ⁻³	0.693	0.625	0.526	0.435	0.392	0.327
结皮厚度 /mm	3.2	2.8	2.6	2.4	2.1	1.8
泡孔平均直径 / μm	1340.9	1056.8	935.2	546.3	714.6	843.6
泡孔密度 /10 ⁴ 个 · cm ⁻³	1.799	2.759	3.209	3.309	3.145	2.974
拉伸强度 /MPa	17.268	16.309	15.937	15.328	11.375	7.177

注:1) 为机头压力,MPa

由表 6 可知,在一定范围内,螺杆转速越高,机头压力越大,在聚合物/气体溶液中气体的饱和度也

越高,成核速度增大,使泡孔密度增大,发泡效果较好,但结皮厚度较薄,从而制品的力学性能下降。螺杆转速过高,物料在挤出机中的停留时间过短,发泡剂或其它添加剂等来不及完全分解,使发气量不够或熔体强度还没有达到所需粘弹性的要求,所以无法制得高质量的结构发泡制品。还有一种可能是,螺杆转速过高,剪切速率超过临界剪切速率,使熔体在管壁产生滑移,而熔体的弹性回复力很强,于是在挤出制品表面发生熔体破裂现象,大量气体从制品表面逃逸,不仅导致挤出制品表面不光滑,而且很难得到高质量的结构发泡制品,从而导致制品的力学性能降低。

因此,螺杆转速有一个最佳值。对于本实验最优的螺杆转速为 20 r/min,此时机头压力为 12.5 MPa。

3 结论

(1) HMSPP、LDPE 及 EPDM 均可提高 PP 的熔体强度,改善发泡效果,获得较好质量的制品。考虑到经济性,LDPE 要优于 HMSPP。

(2) GF 改性 PP 母粒可以对 PP 挤出结构发泡制品起到增强的作用,而且含量越多,其增强效果越明显。但考虑到制品的综合性能,加入的比例不宜超过 15 份。

(3) 在较低的机头温度 160℃左右,螺杆转速为 20 r/min,机头压力为 12.5 MPa 左右时,能获得较好的 PP 增强结构发泡制品。

参考文献

- [1] 赵敏,高俊刚,邓奎林,等.改性聚丙烯新材料[M].北京:化学工业出版社,2002:3-5.
- [2] 李春艳,何继敏.提高发泡聚丙烯熔体强度的研究进展[J].工程塑料应用,2008,36(2):76-79.
- [3] Naguib H E, Park C B. Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams[J]. Polymer Engineering and Science, 2002,42(7):1481-1492.
- [4] 吴舜英,徐敬一.泡沫塑料成型[M].第2版.北京:化学工业出版社,1999:20-23.
- [5] 徐志娟,何继敏,薛平.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.

RESEARCH ON REINFORCED POLYPROPYLENE (PP) STRUCTURAL FOAM EXTRUSION

Li Chunyan, He Jimin

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Melt strength of PP was improved through blending modification with high melt strength polypropylene (HMSPP), low density polyethylene (LDPE) and ethylene propylene diene monomer (EPDM). Reinforced PP structural foam extrusion products were got by adding GF modified PP mater batch into the reinforced PP. Effects of HMSPP, LDPE, EPDM, GF modified PP mater batch and process parameters on reinforced PP structural foam extrusion products were mainly researched. The results showed that better products could be got with the contents of PP, LDPE, EPDM, GF modified PP mater batch corresponding to 100 portions, 15 portions, 5 portions, 15 portions, under the conditions of die temperature, screw rotation speed, die pressure corresponding to 160℃, 20 r/min and 12.5 MPa, respectively.

KEYWORDS polypropylene, structural foam, reinforced, blending modification, process parameters

陶氏环氧系统用于风能的 AIRSTONE™ 系统

组合产品全线获得德国船级社认证

陶氏化学公司及其子公司(“陶氏”)环氧产品下辖的陶氏环氧系统组合产品于2008年7月29日宣布,用于风能的AIRSTONE™系统组合产品已经全线获得了德国船级社认证。德国船级社的认证标准是著名的全球性标准,用来验证风能系统的安全、可靠及表现等。“AIRSTONE系统组合产品全线获得认证,使陶氏在确保向客户提供可靠的货源和高质量的解决方案方面,又迈出了重要的一步。”陶氏环氧系统组合产品风能解决方案全球市场经理 Jean Luc Guillaume 解释。“陶氏的AIRSTONE系统组合产品中的一些核心部分已于更早时获得了该项认证。现在,AIRSTONE系统组合产品全线获得认证,当客户需要开发新的风能解决方案时,陶氏就能够提供更多的符合标准的产品供挑选。”

用于风能的AIRSTONE系统组合产品基于可靠的环氧化学性质和技术。它们包括用于真空灌注、湿法手糊成型、模具树脂和粘结剂的系统组合产品。多种产品选择可使客户基于特定的市场条件来量身定做个性化的最终产品。

“这项认证进一步巩固了陶氏环氧系统作为该领域内一个可靠的、高品质的、领导性供应商的地位,”陶氏环氧系统组合产品全球业务总监康力伟(Pepe Carnevale)说。“风能领域是陶氏公司发展增长的一个重要平台,我们希望与业界进一步开发出可再生能源产品和技术。我们将继续支持产品开发商开发新的解决方案,拓展新的全球市场。”

在德国和美国,陶氏有大规模的设施生产用于风能的AIRSTONE™系统组合产品,并可以运送给世界各地的客户。全球生产商已经开始将AIRSTONE系统组合产品用于商业或用于产品试验的最后阶段。

(付力)