

# 剪切对 PP/HDPE 共混体系微孔发泡成型的影响

张 平<sup>1,2</sup> 周南桥<sup>2</sup> 文生平<sup>2</sup>

(1. 广东技术师范学院机电学院, 广州 510000; 2. 华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

**摘要** 在熔体流动方向垂直叠加一个轴向脉动剪切, 研究转子转动产生的剪切和轴向脉动剪切对 PP/HDPE 共混体系微孔发泡成型的影响。研究表明, 随着转子转速增加, 泡孔尺寸减小, 气泡成核密度增大。但是转子转速过快, 泡孔沿剪切的方向被拉长, 泡孔取向严重, 泡体质量变差。在熔体流动方向垂直叠加一个轴向脉动剪切以后, 泡孔的取向现象减小, 泡孔逐渐趋于圆形, 泡孔结构得到改善。而且随着振动振幅和频率的增加, 泡孔直径减小, 泡孔密度增加。

**关键词** 聚丙烯 脉动剪切 微孔发泡

实际发泡过程中均相体系的形成、气泡成核和长大都是在流场中发生的, 因而流场的剪切作用对聚合物熔体/CO<sub>2</sub> 均相体系的形成、气泡的成核和长大都将产生不同程度的影响, 从而影响到最终发泡制品的泡孔结构和制品性能。在单向剪切流场中, 聚合物分子链段或大分子链会沿剪切的方向取向, 这种取向会影响泡孔结构。L. Chen 等<sup>[1]</sup> 的实验结果表明, 经过单向剪切混合作用的发泡体系, 得到的泡孔形态为椭球形, 其长轴沿着剪切的方向以一定角度取向。这种泡孔结构会使发泡制品的物理力学性能产生各向异性, 平行于流场方向断面上的物理力学性能降低。

为了在聚合物微孔发泡过程中得到良好的微孔发泡制品, 研究者们对微孔发泡新技术及新工艺进行了不少探索性的研究, 如优化口模设计、寻求合理的挤出工艺条件等。另外, 将振动场引入到微孔发泡过程、改善微孔发泡体系局部的流场分布及微观的聚集态结构也引起了人们的关注。国外学者对超声振动与微孔发泡过程的关系进行了研究<sup>[2~7]</sup>, 他们的实验结果表明, 加入超声振动后能够得到比不加超声振动时泡孔分布更均匀、泡孔数量更多的低密度泡体。周南桥、高长云及朱文利等人在垂直于熔体流动方向叠加一个轴向机械振动, 研究机械振动产生的脉动剪切对无定形聚合物聚苯乙烯 (PS) 微孔发泡成型的影响。他们的研究表明, 脉动力场的引入可以提高混合性能, 增加气体扩散速率, 加快均相体系的形成<sup>[8~9]</sup>。而且, 振动力场还可以提高剪切速率, 促进气泡成核<sup>[10~11]</sup>。

笔者研究了施加轴向脉动剪切对聚丙烯 (PP) 微孔发泡成型的影响。PP 是一种线性、结晶性聚合物, 其熔体强度低, 微孔发泡性能差, 笔者以前的研

究表明<sup>[12]</sup>, 在 PP 中混入少量高密度聚乙烯 (HDPE) 可以提高 PP 的熔体强度, 改善发泡性能, 而且 PP/HDPE 共混比例为 70/30 时熔体强度提高最多<sup>[12]</sup>。笔者现采用 PP/HDPE 为 70/30 的共混体系为发泡材料, 在不同转子转速和振动参数下进行微孔发泡成型, 在电子显微镜下观察其微孔结构, 分析转子转动剪切和轴向脉动剪切对 PP/HDPE 共混体系泡孔结构的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

PP: EPS30R, 熔点 168.3℃, 结晶度 37.1%, 熔体流动速率 (MFR) 0.6 g/10 min (190℃, 2.16 kg), 中国石油独山子石化公司;

HDPE: 5000S, 熔点 135.3℃, 结晶度 52.6%, MFR 0.9 g/10 min (190℃, 2.16 kg), 大庆石油化工总厂。

### 1.2 实验设备

实验采用动态发泡模拟机进行脉动剪切作用下的微孔发泡成型。该系统主要包括传动部分、电磁激振装置和发泡装置, 结构如图 1 所示, 自制;

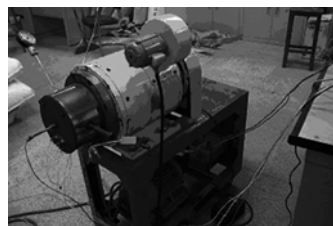


图 1 动态发泡模拟机

超临界 CO<sub>2</sub> 恒压供应装置: 该装置可供最大 15 L/25 MPa 的恒压超临界 CO<sub>2</sub>, 自制;

Brabender 混合器: PLASTI-CORDER 型, 德国 Brabender 公司;

平板硫化机: QLB-25D/Q 型, 无锡市第一橡塑机械厂;

扫描电镜 (SEM): XL30 型, 荷兰 Philip 公司。

### 1.3 实验过程

#### (1) 材料共混

将 PP 和 HDPE 按 70/30 比例初步混合, 用 Brabender 混合器进行熔融共混, 温度设定 180℃, 混合 8 min, 此时间可保证物料混合均匀。

#### (2) 微孔发泡

将 PP/HDPE 共混体系在平板硫化机上压制成与发泡室差不多大小的环状坯料。将环状坯料放入发泡室中, 加热到设定的温度, 保温 15 min。转子转动, 同时设定振动振幅和频率, 对熔体施加振动作用, 转子转动并振动 2 min 使环状坯料熔融塑化, 然后将超临界 CO<sub>2</sub> 注入到熔融的聚合物熔体中, CO<sub>2</sub> 和聚合物熔体在转子转动和轴向振动的剪切混合作用下形成物理性质均匀一致的聚合物/气体均相体系; 5 min 后停止转动并关掉激振器, 冷却发泡室到设定温度 (此温度为发泡温度), 打开快速释压阀至全开释压, 聚合物/超临界 CO<sub>2</sub> 均相体系在热力学不稳定状态下成核、长大、冷却定型, 最后打开发泡室取出样品。保证其它实验条件不变, 变化振动振幅或频率, 重复上面实验步骤, 得到不同振动参数下的微孔发泡样品。通过 SEM 观察样品的泡孔结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单向剪切对 PP/HDPE 共混体系微孔发泡成型的影响

图 2 是发泡温度 152℃、发泡压力 12 MPa 下转子转速分别为 33、65、98 r/min 时的发泡样品断面的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 转子转速对泡孔尺寸、泡孔密度和泡孔形状均有影响。随着转子转速加快, 熔体受到的剪切速率增大, 熔体强度提高。S. Muke 等在实验的基础上给出了剪切速率与熔体强度的关系<sup>[13]</sup>, 见式 (1):

$$M_s = k \exp(B \dot{\gamma}_e) \quad (1)$$

式中:  $M_s$ ——熔体强度;

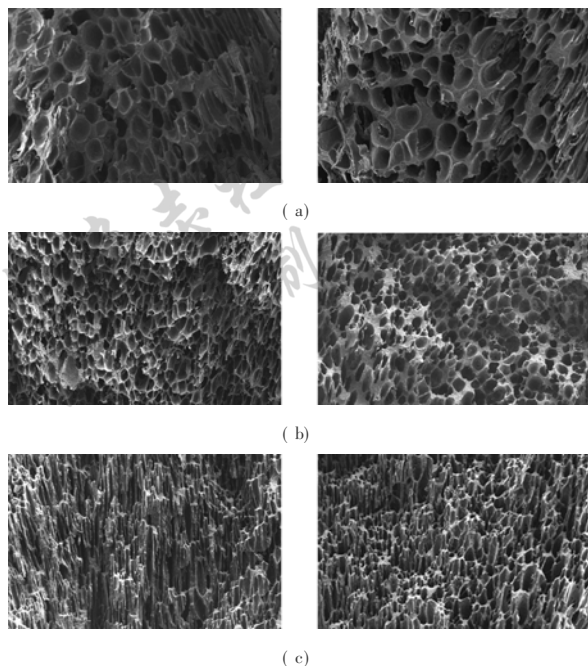
$k$ ——零剪切熔体强度;

$B$ ——熔体强度增长速率;

$\dot{\gamma}_e$ ——表观剪切速率。

由式 (1) 可以看出, 随着剪切速率的增加, 熔体强度增大。熔体强度的增大提高了泡孔长大过程中

的抗破裂能力, 增加了泡孔长大的阻力, 所以泡孔尺寸会减小。从图 2 可以看出, 随着转子转速加快, 泡孔直径减小, 泡孔密度有逐渐增加的趋势。另一方面, 发泡体系在剪切混合过程中聚合物分子链段会沿剪切方向取向, 使泡孔在长大过程中受力不均, 泡孔沿剪切的方向被拉长, 泡孔形状为椭球形。剪切速率越大, 分子取向越多, 泡孔被拉长越严重。从图 2c 可以看出, 在转子转速非常快的情况下, 椭球形泡孔的长轴沿熔体流动方向取向非常严重, 泡孔受到破坏。



a—转子转速 33 r/min; b—转子转速 65 r/min; c—转子转速 98 r/min

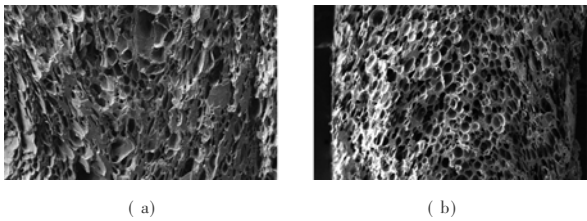
图 2 转子转速不同时微孔发泡样品断面的 SEM 照片

(左侧是流动方向, 右侧是垂直流动方向)

### 2.2 复合剪切对泡孔分布的影响

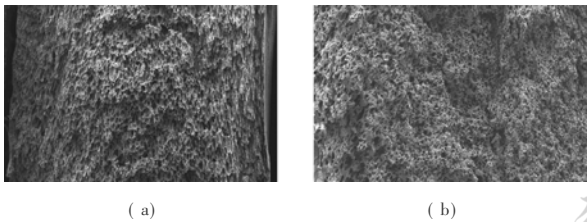
图 3 和图 4 分别是发泡温度为 156℃ 和 152℃ 时单向剪切和复合剪切作用下发泡样品的 SEM 照片。比较图 3、图 4 的泡孔结构可以看出, 发泡温度高, 发泡体系的粘度和熔体强度都较低, 泡孔较大, 泡孔密度较小。单向剪切发泡得到的微孔样品边缘的泡孔密度大, 但泡孔取向严重。因为剪切混合过程中, 靠近转子表面和模腔内侧的聚合物熔体受到的剪切较大, 气泡成核多, 泡孔密度大, 但较大的剪切速率使分子取向增多, 从而影响到泡孔的形状, 如图 3a 和图 4a 所示。在垂直于熔体流动方向叠加一个轴向振动以后, 在复合剪切场作用下, 熔体的混合强度增大, 发泡过程中模腔内的熔体受到较均匀的剪切作用, 发泡体系受到剪切的不均衡性得到改善,

所以微孔样品边缘和内部的泡孔分布都很均匀。而且叠加的脉动剪切可以促进聚合物/超临界 CO<sub>2</sub> 均相体系快速形成和气泡成核, 泡孔的尺寸分布也变得更均匀。



a—单向剪切; b—复合剪切( 振动频率  $f = 10$  Hz, 振幅  $A = 0.06$  mm)

图 3 156℃发泡时不同剪切作用下微孔发泡样品流动方向断面的 SEM 照片



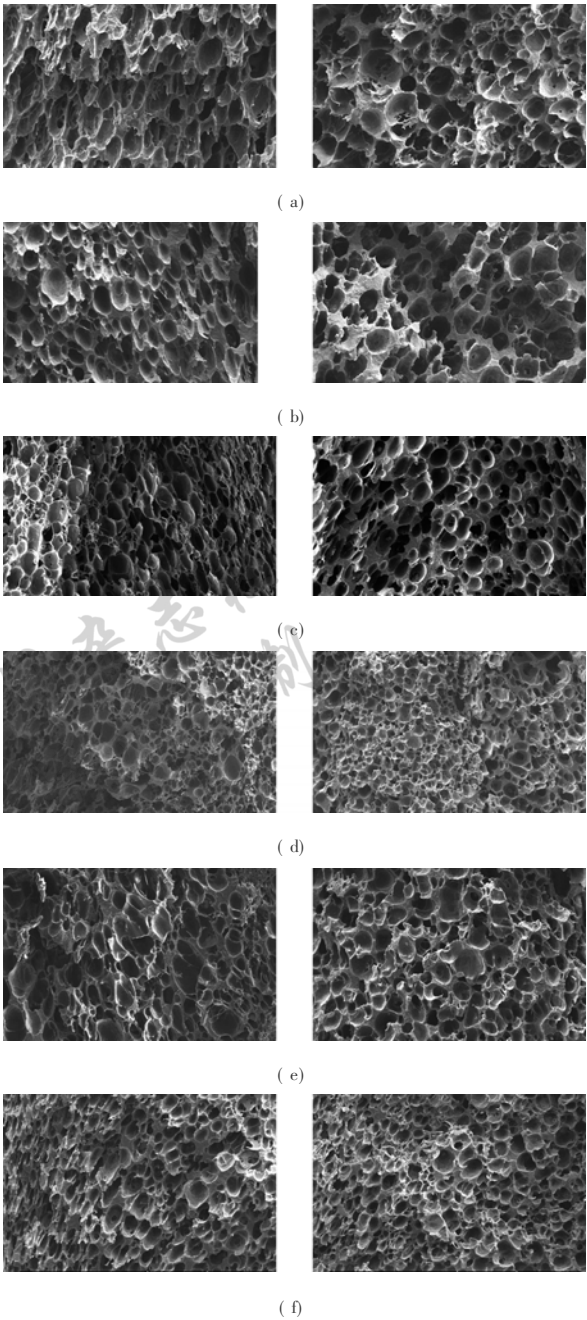
a—单向剪切; b—复合剪切 ( $f = 15$  Hz,  $A = 0.04$  mm)

图 4 152℃发泡时不同剪切作用下微孔发泡样品流动方向断面的 SEM 照片

2.3 复合剪切对微孔样品泡孔结构的影响

图 5 是发泡温度 152℃、发泡压力 12 MPa、转子转速 65 r/min 时不同振动参数下的微孔发泡样品断面的 SEM 照片。图 6 和图 7 是根据图 5 计算出的泡孔直径和泡孔密度。没有施加振动时, 熔体流动方向的取向使泡孔被拉长, 如图 5a 所示。在螺杆轴向施加振动后, 轴向振动产生的脉动剪切和流动方向剪切使聚合物多向取向, 泡孔长大过程中受力较均匀, 所以随着振动振幅和频率的增加, 泡孔的取向减小, 泡孔逐渐向球形形状( 严格上应是正多面体结构) 变化, 如图 5b ~图 5f 所示。

由图 6a 和图 7a 可以看出, 随着振动振幅和频率的增加, 泡孔尺寸是逐渐减小的。因为振动振幅和频率增加, 熔体受到的剪切速率增加, 熔体强度升高, 泡孔长大的阻力增大。另一方面, 剪切速率增大, 聚合物熔体和超临界 CO<sub>2</sub> 的混合程度增强, 形成均相体系的时间缩短, 且较高的剪切速率有利于降低体系的粘度, 促使更多的气泡成核和长大。所以随着振幅和频率的增加, 泡孔密度逐渐增大, 如图 6b 和图 7b 所示。在振幅为 0.04 mm、频率为 15 Hz 时, 泡孔直径最小, 接近 10  $\mu\text{m}$ , 泡孔密度最大, 为  $2.66 \times 10^8$  个/ $\text{cm}^3$ 。比较图 6 和图 7 可以看出, 频率对泡孔结构的影响更大些, 增大振动频率更容易得



a— $A = 0, f = 0$ ; b— $A = 0.04$  mm,  $f = 5$  Hz;

c— $A = 0.04$  mm,  $f = 10$  Hz; d— $A = 0.04$  mm,  $f = 15$  Hz;

e— $A = 0.02$  mm,  $f = 10$  Hz; f— $A = 0.06$  mm,  $f = 10$  Hz

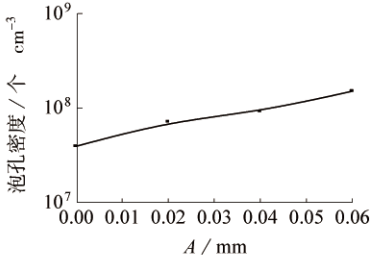
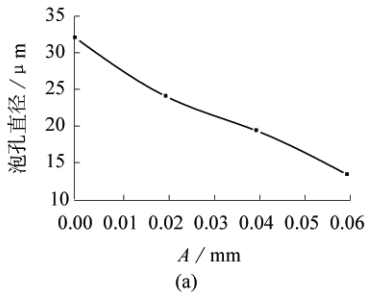
图 5 不同振动参数下的微孔发泡样品断面的 SEM 照片

( 左侧是流动方向, 右侧是垂直流动方向)

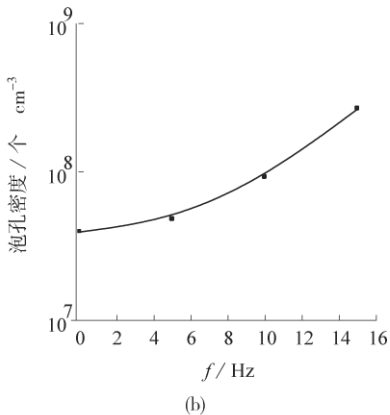
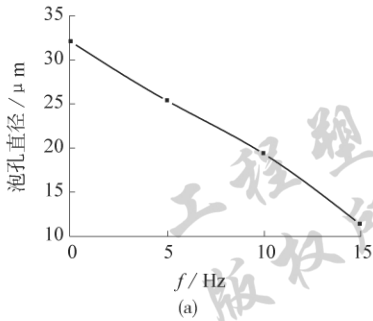
到更细更均匀的微孔发泡制品。

3 结论

(1) 随着转子转速加快, 熔体受到的剪切作用增大, 熔体强度提高, 泡孔尺寸减小, 气泡成核密度增大。但转子转速过快, 泡孔沿剪切的方向被拉长, 泡孔取向严重, 泡孔受到破坏。



a—泡孔直径; b—泡孔密度

图6  $f$  为 10 Hz 时,  $A$  对微孔发泡样品泡孔直径和泡孔密度的影响

a—泡孔直径; b—泡孔密度

图7  $A$  为 0.04 mm 时,  $f$  对微孔发泡样品泡孔直径和泡孔密度的影响

(2) 在复合剪切力场作用下, 发泡剂与共混体系混合作用增强, 不仅可缩短形成均相体系的时间, 而且复合剪切力场有利于气体成核, 提高泡孔密度。

(3) 没有施加振动时, 泡孔沿熔体流动方向取向, 泡孔成椭球形状。越靠近样品边缘熔体受到的

剪切越大, 泡孔被拉长越严重。另外, 由于样品边缘的剪切速率较大, 泡孔成核多, 泡孔密度比内部大。

(4) 在流动方向垂直叠加一轴向脉动剪切后, 轴向脉动剪切和流动方向剪切使聚合物多向取向, 泡孔长大过程中受力较均匀, 泡孔的取向现象减小, 泡孔逐渐向球形形状变化。而且, 由于熔体受到复合剪切力场作用, 微孔样品边缘和内部泡孔分布得到改善。

### 参考文献

- [1] Chen L, Wang X, Straff R, et al. Shear stress nucleation in microcellular foaming process[J]. Poly Eng Sci, 2002, 42(6): 1151-1158.
- [2] Byon S K, Youn J R. Ultrasonic processing of thermoplastic foam[J]. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(3): 147-152.
- [3] Cho W J, Park H, Youn J R. Ultrasonic bubble nucleation in polyurethane for RIM applications[C]. Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers, Anaheim: 1992-08-13.
- [4] Cho W J, Park H, Youn J R. Ultrasonic bubble nucleation in reaction injection molding of polyurethane[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 1994, 208(B2): 121-128.
- [5] Park H, Youn J R. Processing of cellular polyurethane by the reaction injection molding[C]. Proceedings of the 1994 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Chicago: 1994-06-11.
- [6] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. Axiomatic approach to the design of a continuous microcellular polymer processing system II: Shaping and cell growth control[C]. Proceedings of the 1995 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New York: 1995-12-17.
- [7] Youn J R, Park H. Bubble growth in reaction injection molded parts foamed by ultrasonic excitation[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(3): 457-468.
- [8] 高长云, 周南桥, 何丹超. 微孔发泡过程中脉动剪切对聚合物/超临界  $\text{CO}_2$  均相体系形成的影响[J]. 塑料工业, 2004, 32(12): 25-45.
- [9] 高长云. 脉动强化 PS/超临界  $\text{CO}_2$  均相体系形成技术及其研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005: 78-81.
- [10] 朱文利. 超临界  $\text{CO}_2$ /PS 微孔塑料在动态剪切流场中的气泡成核研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005: 78-87.
- [11] 周南桥, 朱文利, 彭响方. 振动剪切场下超临界  $\text{CO}_2$ /PS 微孔塑料气泡成核的研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(11): 63-66.
- [12] 张平, 周南样, 李兵, 等. PP/HDPE 共混体系发泡成型及机理分析[J]. 中国塑料, 2007, 21(2): 59-63.
- [13] Muke S, Ivanov I, Kao N, et al. The melt extensibility of polypropylene[J]. Polym Int, 2001, 50: 513-515.

## EFFECT OF SHEAR ON MICROCELLULAR FOAMING OF PP/HDPE BLEND

Zhang Ping<sup>1,2</sup>, Zhou Nanqiao<sup>2</sup>, Wen Shengping<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510000, China;

2. National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT** The dynamic shear was superposed on the melt flow direction. The effect of rotation shear and dynamic shear in the axial direction of the rotor on the microcellular foaming of PP/HDPE blend was investigated. The experimental results showed that the cell diameter decreased and cell density increased as the rotation rate increased. However, the cell orientation enhanced because of the extension of cell induced by rotation shear and the foam properties deteriorated with higher rotation rate. The cell orientation decreased, cell shape tended to round and cell structure improved when the axial dynamic shear was superposed in the melt flow direction. Furthermore, the cell diameter decreased and cell density increased with the increase of vibration amplitude and frequency.

**KEYWORDS** PP, dynamic shear, microcellular foaming

## 英威格斯公司 PEEK 用于晶圆光罩盒半导体

英国威格斯公司 (Victrex plc) 近日宣布,世界领先光罩全方位解决方案供货商——家登精密股份有限公司 (Gudeng Precision Industrial) 已采用 VICTREX PEEK 材料作为其最新款 150 mm 单光罩标准机械接口传送盒 (简称光罩传送盒) 应用的主要组件材料。

通过将 VICTREX PEEK 材料具有的高硬度、极少的颗粒产生量、高洁净度以及强 ESD 性能等特性用于与光罩的所有接触点上,此款专门设计的光罩传送盒能有效地在生产、传送以及处理光罩过程中,减少产生任何颗粒或释气。

光罩传送盒应用的关键在于处理传送盒的过程中,包括打开与关上输送箱时,需减少或避免产生任何颗粒或释气。因此,用户必须仔细选择输送箱的材料。家登精密选择 VICTREX PEEK 材料,是因为该材料具有硬度高、颗粒产生量极少、洁净度高及 ESD 性能强等特性。此外,这种材料还具有卓越的耐化学腐蚀性、耐磨损性、耐水解性、优异的介电强度及出色的耐辐射性能,因此能够满足、甚至超越该应用对关键材料的全部要求。特别是 VICTREX PEEK 的粒子脱落特性较其它竞争材料更为优越,而且具有极低的可萃取物特性或挥发特性。

目前利用这些性能的关键半导体应用包括 CMP 保持环、晶圆传输、晶圆存储及晶圆箱 (FOUP)。(中聚网)

## 罗门哈斯推出高级化学机械研磨 (CMP)

## 专用新型 VisionPad 产品

新型 VisionPad 3200 及 VisionPad 3500 研磨垫在金属研磨方面兼具软、硬研磨垫之优点。在全球半导体行业化学机械研磨 (CMP) 技术及创新方面处于领先地位的罗门哈斯电子材料公司 CMP 技术事业部近日宣布其 VisionPad 研磨垫系列又增添了两款新品。这两款产品可提供世界级的低生产缺陷率,极高的研磨能力和更长的使用寿命。

产品亮点: VisionPad 3200 可大幅降低生产缺陷率,并具备 Politex 的标准研磨能力以及更长的铜阻障层研磨寿命。这些改进设计可增加客户所在企业的产能,提高产量,减少停工时间。VisionPad 3500 在铜阻障层研磨方面同时具备 IC1000 的研磨效果和 Politex 的低缺陷率水平。此外,

它还适用于钨研磨及铜清洗作业。VisionPad 3200 及 VisionPad 3500 专为需要使用高级金属加工工艺的半导体制造商设计。这两款研磨垫应用独特的化学研磨技术,可最大程度地减少晶圆上的划痕、振纹及其它缺陷,从而提高晶粒产量。罗门哈斯在制造这两种新型研磨垫时采用了已获专利的聚氨酯配方,使其表面比传统硬研磨垫更软,可有效降低缺陷率,同时又具有必要的硬度,以确保一流的研磨性能。VisionPad 3200 及 VisionPad 3500 的使用寿命要长于传统的软研磨垫,与传统硬研磨垫相当,因此十分方便用户在各种研磨机平台上均衡使用,减少因研磨垫更换或条件限制而导致的停工时间。

与传统的软研磨垫不同, VisionPad 3200 及 VisionPad 3500 的性能及配置可调。用户可重新配置这两款研磨垫的表面特性以获得长期稳定的最佳研磨效果。用户可配置范围包括这两款研磨垫的多沟槽,子研磨垫及粘性配置。

罗门哈斯在 VisionPad 产品的生产过程中应用了 SPC / SQC 系统,以确保该系列产品的高质量和稳定性能。目前,这两款新品已经面市,供用户试用。(中国工程塑料网)

## 华北工业塑料装备公司托辊产品荣获国家专利

汤阴县华北工业塑料装备有限公司生产的拳头产品托辊荣获国家专利。

汤阴县华北工业塑料装备有限公司生产的托辊具有极高的耐磨性,超高的摩擦系数,超强的抗粘附能力,可延长皮带使用寿命 1 ~2 倍,终身免去维护之忧,该产品具有阻燃性,抗静电,耐老化,耐各种化学介质的腐蚀,密封性能优越,噪音低,旋转阻力小,运转平稳,使用寿命长,是传统托辊的 2 ~3 倍。适温性宽 (可长期在 -40 ~80℃ 工作),质量轻,安装方便,安全卫生无毒,可接触食品和药物。

托辊广泛适用于露天粉尘较大、腐蚀性高的环境中,如采矿业、化工、焦化、钢铁、热电、洗煤、粮食加工、糖业、食盐、水泥、石灰、砂石、玻璃、冶金、港口码头等行业。专利产品托辊是汤阴县华北工业塑料装备有限公司研制开发的新一代高科技产品,用于替代目前使用的笨重落后金属托辊。专利产品托辊的广泛应用对企业降耗增产提高经济效益具有重大意义。(中国工程塑料网)