

超临界 CO₂ 发泡聚丙烯挤出工艺研究

钱敏伟 信春玲 郭奕崇 何亚东

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要 通过对普通等规聚丙烯(PP)共混改性,实现PP的超临界CO₂挤出发泡成型。考察了熔体温度、机头压力和CO₂浓度对改性PP发泡过程和泡孔结构的影响。采用优化的工艺参数制备出发泡倍率高、泡孔形态完整的改性PP发泡材料。

关键词 聚丙烯 超临界CO₂ 挤出发泡 泡孔密度 泡孔尺寸

近年来,泡沫塑料在各个工业领域得到广泛的应用,其中聚丙烯(PP)泡沫塑料由于其独特的优点而受到人们的关注。PP泡沫塑料以其韧性好、刚度、耐疲劳性和耐环境应力开裂性能好等优异的性能有逐渐取代其它热塑性泡沫塑料的趋势。但由于PP是部分结晶的线性聚合物,其熔体强度和流动性都较低,因而对温度比较敏感,不适合直接用于挤出发泡。随着国外高熔体强度PP(HMSPP)的开发成功^[1]及性能的提高^[2-5],这个问题得到了解决。但是HMSPP开发成本较高,目前国内开发较少。笔者通过对普通PP共混改性,得到可用于挤出发泡的PP体系,然后采用超临界CO₂(临界温度31.5℃、临界压力7.3 MPa)作为发泡剂,在同向双螺杆挤出机和熔体泵组成的系统上进行挤出发泡实验,研究了熔体温度、机头压力和CO₂浓度对改性PP发泡效果和泡孔结构的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

等规PP: T30S, 湖南长盛石化有限公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM): J-3080P,

吉林化学工业股份有限公司;

接枝聚乙烯: 自制;

CO₂: 纯度99.5%, 北京氧气厂;

硬脂酸单甘油酯: 沈阳科瑞化工有限公司;

滑石粉: 0.8 μm, 市售;

液体石蜡: 分析纯, 北京精益化工厂。

1.2 设备及仪器

高速搅拌机: GRH-10型, 辽宁省阜新轻工机电设备厂;

同向双螺杆挤出机: ZSK25-WLE型, 螺杆长径比为40, 直径为2.5 cm, 德国科倍隆公司;

熔体泵: Extrex 28型, 流量10.2 cm³/r, 英国玛格公司;

超临界CO₂注气系统: 自制;

分析天平: 精度0.1 mg, 上海精密仪器设备厂;

扫描电子显微镜(SEM): 250MK3型, 英国Cambridge Stereoscan公司。

1.3 试样制备

按比例称取等规PP、EPDM、接枝聚乙烯及其它助剂, 并加入滑石粉作为成核剂, 装入高速搅拌机中混合均匀, 然后在同向双螺杆挤出机上挤出造粒。将得到的粒料在图1所示装置上进行连续挤出发泡。用超临界CO₂作发泡剂, 在熔融段注入, 初始注气量设定为0.3 kg/h左右。

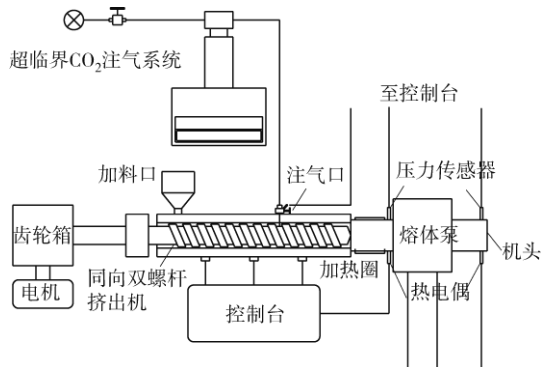


图1 挤出发泡实验装置示意图

挤出发泡初始工艺条件为: 机筒从加料段到出口各部分温度初始设定依次为165、175、185、180、180、180、175、175℃; 熔体泵各段温度初始设定为170、170、165℃; 口模温度为170℃。所用机头口模均为圆孔形, 直径分别为1 mm和2 mm, 平直段长度均为10 mm。螺杆转速初始设定为200 r/min。在挤出过程中, 熔体泵必须维持一定的压力以防止预发泡。由于气泡成核与长大对泡孔结构的影响比较大, 因此在获得高压降速率的同时, 将挤出发泡物料迅速水冷, 以促使气泡稳定和固化, 抑制气泡膨

胀合并和气体的逃逸。

1.4 测试与表征

表观密度按 GB/T 1033-1986 测试;

口模膨胀比以样品直径和口模直径之比计算。

泡孔结构主要是指泡孔尺寸和泡孔密度, 具体测试方法为: 将样品浸入液氮, 然后取出脆断并制成小片, 再对其断口表面喷金, 用 SEM 在不同放大倍率下观察断口形貌; 利用图形分析软件 Image-pro 对 SEM 照片进行处理, 所统计泡孔数量大于 100 个。泡孔尺寸是发泡样品泡孔的平均直径, 由软件直接计算得出; 泡孔密度按 (1) 式、(2) 式计算^[6]:

$$N_0 = \frac{nM^2}{A} \times \frac{1}{1 - V_f} \quad (1)$$

$$V_f = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2)$$

式中: N_0 ——泡孔密度, 个/ cm^3 ;

n ——统计面积中泡孔数量, 个;

M ——SEM 照片的放大倍数;

A ——SEM 照片中所选择的统计面积, cm^2 ;

V_f ——发泡材料中气泡所占体积比例;

ρ ——发泡样品的密度, g/cm^3 ;

ρ_0 ——未发泡样品的密度, g/cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 熔体温度对发泡效果和泡孔结构的影响

在螺杆转速 315 r/min、进料量 200 kg/h、口模温度 150℃、 CO_2 注入量 7.5% 的条件下采用直径为 1 mm 的口模挤出发泡样条。假设从熔体泵到口模处的压力(称为口模机头压力)均匀一致。当机头压力稳定时, 改变熔体温度然后取样。图 2 示出熔体温度对改性 PP 发泡样品表观密度和口模膨胀比的影响。由图 2 可知, 熔体温度是改性 PP 挤出发泡过程中重要的工艺参数, 显著影响着发泡效果。只有在适合的温度下才能够得到表观密度较小(低于 0.08 g/cm^3) 的样品。

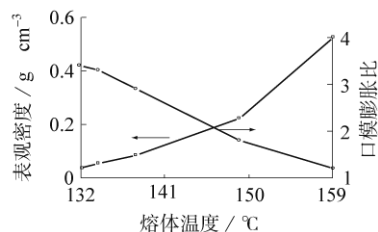


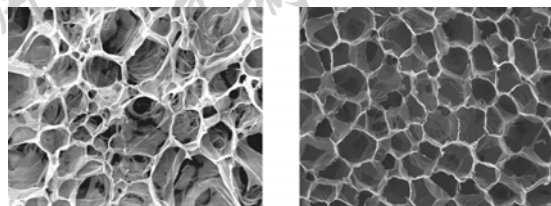
图2 熔体温度对改性 PP 发泡样品表观密度和口模膨胀比的影响

对于本研究的改性 PP 体系来说, 适合于挤出发泡的熔体温度在 135℃ 以下, 但应高于其结晶温

度(124℃), 并且越接近结晶温度发泡效果越好。如果熔体温度低于改性 PP 的结晶温度, 则其熔体粘度迅速增加, 熔体压力迅速上升, 导致挤出不稳定, 严重时堵塞机头, 无法进行挤出。

温度对改性 PP 发泡过程有显著影响的主要原因是: (1) CO_2 在改性 PP 中的溶解度随着温度的升高而降低, 因此控制在较低的熔体温度下发泡时体系中发泡剂含量较高, 有利于气泡成核和生长; (2) 熔体温度越高, 熔体强度越低, 泡孔结构越不稳定, 容易引起泡孔合并、塌陷和破裂; (3) 熔体温度越高, 气体的扩散速率越快, 气体也更容易从体系中逃逸, 从而降低发泡效率。

图3为不同熔体温度下改性 PP 发泡样品的 SEM 照片。由图3可以看出, 温度较高时泡孔尺寸分布不均匀, 有泡孔合并和破裂现象; 而温度较低时, 泡孔尺寸分布均匀, 泡孔密度较高, 泡孔合并和破裂现象很少。



(a) (b)

a—150℃; b—126℃

图3 不同熔体温度下改性 PP 发泡样品的 SEM 照片

2.2 机头压力对发泡效果和泡孔结构的影响

在熔体温度 132℃、螺杆转速 270 r/min、口模温度 110~130℃、 CO_2 注入量 7.5% 的条件下采用直径为 2 mm 的口模, 通过调节加料量和熔体泵转速来控制口模处的熔体压力, 研究机头压力变化对改性 PP 发泡效果和泡孔结构的影响。

改性 PP 发泡样品的表观密度和机头压力的关系如图4所示。由图4可以看出, 随着机头压力的增大, 改性 PP 发泡样品的表观密度下降, 但下降趋势随机头压力的增大而减缓。当机头压力低于 6.5 MPa 时, 改性 PP 发泡样品的表观密度仍较大, 在 0.05 g/cm^3 以上; 当机头压力达到 7.0 MPa 以上时, 其表观密度随压力的变化趋势减缓; 继续升高机头压力, 表观密度基本保持在 0.035 g/cm^3 左右。这说明改性 PP 发泡时需要保持一个适当的机头压力才能得到高发泡倍率的样品; 但机头压力超过一定值之后, 对发泡效果的影响减小, 说明物料熔体对压力的敏感性降低。另外机头压力由熔体泵的泵后压力

来控制,机头压力过高意味着熔体泵转速较快,转矩较大,容易造成挤出不稳定,工艺过程较难控制。因此机头压力应该控制在一定范围内。

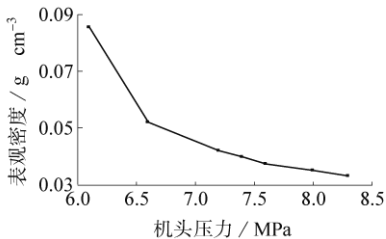


图4 改性 PP 发泡样品表观密度与机头压力的关系

改性 PP 发泡样品的泡孔结构参数与机头压力的关系如图5所示。由图5可以看出,随着机头压力的增加,样品的泡孔密度增加,泡孔直径减小,说明机头压力对泡孔结构的影响非常显著。机头压力越大,泡孔结构趋向于越均匀,泡孔合并、塌陷和破裂的现象减少。在机头压力达到8.3 MPa时泡孔密度达到10⁸数量级,平均泡孔直径为43 μm左右。

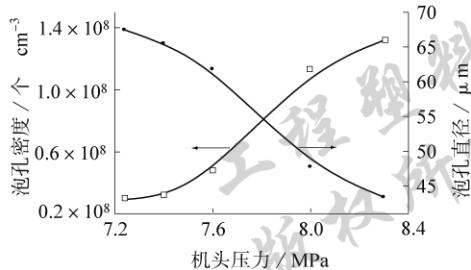


图5 改性 PP 发泡样品泡孔结构参数与机头压力的关系

可以认为机头压力是物料流经机头所产生的压力降。在聚合物挤出发泡过程中,在机头内所产生的压力降速率决定着泡孔成核。S. Douroudiani等^[7]在考虑发泡机头设计的影响因素时,假设聚合物/气体体系为幂律流体,粘度由剪切速率决定,推导出了压力降速率计算公式:

$$\frac{dp}{dt} \approx \frac{\Delta P}{\Delta t} = 2m(3 + \frac{1}{n})^n (\frac{Q}{\pi R^3})^{n+1} \quad (3)$$

式中:*p*——压力;
t——时间;
m——稠度;
n——幂律指数;
Q——容积流率;
R——口模半径。

由(3)式可看出,在已知物料稠度*m*和幂律指数*n*(1/3)的情况下,压力降速率仅是容积流率*Q*和口模半径*R*的函数。对于同一个机头,若*R*不变,压力降速率只与容积流率*Q*有关,而熔体泵的容积

流率由(4)式^[8]计算:

$$Q = a_g N_g \quad (4)$$

式中:*a_g*——容积流率系数;
N_g——熔体泵转速。

由(4)式可知,容积流率*Q*与熔体泵转速为线性关系。因此理论上可以通过改变熔体泵的转速来实现对挤出发泡过程中压力降速率的控制。但在实际操作中还需要考虑与加料量的联动,因为改变熔体泵的转速也会直接影响泵前压力,从而有可能造成预发泡或泵前压力过高等情况。

2.3 CO₂浓度对发泡效果和泡孔结构的影响

采用直径1 mm的口模,在螺杆转速270 r/min、进料量200 kg/h、熔体温度130℃、机头温度140℃、机头压力15 MPa下通过调节CO₂注入量来改变体系中的CO₂浓度。

图6示出CO₂注入量与改性 PP 发泡样品表观密度、口模膨胀比的关系曲线。由图6可以看出,随着注气量的增加,表观密度减小,口模膨胀比增大。实验表明,在一定的注气量(小于20%)范围内,注气量的增大能获得较好的发泡效果。

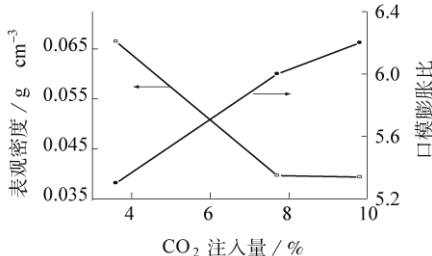


图6 CO₂注入量与改性 PP 发泡样品表观密度、口模膨胀比的关系曲线

图7是不同CO₂注入量时改性 PP 发泡样品的SEM照片。由图7可以看出,注气量较低时改性 PP 发泡样品的泡孔分布和泡孔壁厚度比较均匀,泡孔塌陷和破裂的现象较少;而注气量较高时样品中会产生较大的气泡。这是因为要将注入的气体完全溶解于熔体中才能形成均相的聚合物/气体体系,因此

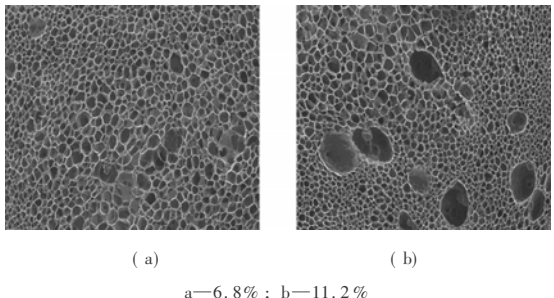


图7 不同 CO₂注入量时改性 PP 发泡样品的 SEM 照片

注入气体的浓度应低于在该条件下的溶解度;若超过该溶解度,则会有未溶解的气泡存在于体系中,物料经过机头释压后,气体总是倾向于进入原有的气泡,从而降低了泡孔成核数目。同时含有少量未溶解的气泡的熔体经过机头口模时,机头压力瞬时降低,容易导致挤出不稳定,从而加速气泡的膨胀,严重时出现中空现象。

3 结论

(1) 熔体温度对改性 PP 挤出发泡过程和样品的泡孔结构有显著的影响,存在一个适合发泡的熔体温度范围。

(2) 在改性 PP 发泡过程中,保持较高的机头压力,有利于获得高发泡倍率和优良泡孔结构的制品。但机头压力超过一定值后,其对泡孔结构的影响减小。

(3) CO₂ 注入量应维持在一定范围内才能获得较好的泡孔结构和高的发泡倍率;注气量过大则可能出现大气泡,严重时出现中空现象。

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON EXTRUSION FOAMING OF POLYPROPYLENE BY SUPERCRITICAL CO₂

Qian Minwei, Xin Chunlin, Guo Yichong, He Yadong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Polypropylene foam was well extruded by using supercritical CO₂ and blending conventional linear polypropylene with a small proportion of grafted polyethylene. The main processing parameters of foaming extrusion such as melt temperature, die pressure and concentration of supercritical CO₂ were investigated. Effects of these processing parameters on foaming process and cell structure were studied. Polypropylene foams of good cell structure and cell integrity was obtained by optimized parameters.

KEYWORDS polypropylene, supercritical CO₂, extrusion foaming, cell density, cell size

我塑料防腐设备有望实现特大型化

据了解,塑料防腐设备是一类重要的非金属材料防腐设备。相比于不锈钢、搪玻璃、石墨、玻璃钢、钛锆钽铌等材质制作的防腐设备,塑料防腐设备具有抗腐蚀性能好、质量轻、价格低廉的显著优势。但同时这类设备目前也存在大型化难度大、承压性能差的缺陷。

我国冶金、化工等行业每年需要酸洗槽、储罐等耐腐蚀特大型塑料防腐设备 3 万余台,由于目前我国还不具备生产特大型塑料防腐设备的能力,只能依靠进口,每年耗费 70 亿 ~80 亿元。阿丽贝(鞍山)公司生产的各类塑料储罐、反应罐等设备的最大直径为 2.9 m,最大高度 9.1 m,最大容积为 60 m³,在国内同类产品居中居冠,已属大型容器范畴,但离特大型化尚有不小差距。此外,这类设备还只能用作非压力容器,使应用范围大打折扣。

为突破塑料防腐设备的特大型化局限,阿丽贝(鞍山)公司计划在其挤出缠绕无缝管专有技术基础上,突破成型系统技术、厚材焊接技术、特种模具技术等技术障碍,使设备容

- ### 参考文献
- [1] 刘振龙,张丽晔,刘军团.高熔体强度 PP 的技术进展[J].塑料工业,2005(5):17-19.
 - [2] Lee S T, Remesh N S. Polymeric foams: Mechanisms and materials[M]. [S. I.]: CRC Press, 2004: 75.
 - [3] Park C B, Cheung L S. A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(1): 1-10.
 - [4] Park J J, Katz L, Gayland N G. Polypropylene foam sheets: US, 5116881[P]. 1992-05-26.
 - [5] Feichtinger K. Crosslinked foamable compositions of silanegrafted, essentially linear polyolefins blended with polypropylene: US, 5929129[P]. 1999-07-27.
 - [6] Haguib H E, Park C B. Strategies for achieving ultran low-density polypropylene foams[J]. Polym Eng Sci, 2002, 42(7): 1481-1492.
 - [7] Douroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends[J]. Polym Eng Sci, 1998, 38(7): 1205-1215.
 - [8] 江波,李云玲,许澍华,等.聚合物熔体齿轮泵的研究[J].塑料工业,2001(7):48-21.

积达到 200 m³ 以上。更进一步的目标是,通过材料改性与优化焊接技术水平等措施,使设备的承压性能达到中低压力容器的要求。(中化报)

道康宁公司推出新硅烷偶联剂

美国道康宁公司推出硅烷偶联剂新牌号 Z-6172 Silane,适用于处理粘土、玻纤等无机物和橡胶、塑料等材料的表面。

Z-6172 Silane 是乙烯基烷氧基硅烷,有两种反应性基团:乙烯基和甲氧基乙烷基甲硅烷基。后者可与无机填料和塑料表面基团反应形成硅烷键,也可与其它硅烷分子反应生成交联网络。乙烯基参加以过氧化物引发的塑料或橡胶的固化反应。这种偶联剂能改进无机填料在 EPDM 和热塑性塑料中的分散性,提高玻纤增强聚酯或其它树脂的初始强度和湿强度,使无机填料填充弹性体或塑料的电性能等最佳化。新牌号的应用包括处理电线电缆料用氢氧化铝、氢氧化镁和粘土等无机填料,由于它比其它硅烷偶联剂挥发性小,因此更适应双螺杆挤出机的挤出工艺过程。(伟家)