

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.019

组合发泡剂对聚丙烯发泡行为的影响研究^{*}

王向东,周洪福,刘伟,刘本刚

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:采用物理发泡剂和化学发泡剂的组合发泡剂对聚丙烯(PP)和高熔体强度聚丙烯(HMSPP)在自制的单螺杆串联单螺杆挤出发泡机组上进行挤出发泡试验。通过真密度计/开闭孔率测定仪和扫描电子显微镜对发泡制品的密度、发泡倍率和泡孔形态进行测试。研究表明,采用组合发泡剂后,大部分PP和HMSPP发泡制品的泡孔密度提高,发泡倍率增加,泡孔尺寸分布更加均匀,泡体结构优于单独使用物理发泡剂或化学发泡剂的发泡制品。

关键词:线形聚丙烯;高熔体强度聚丙烯;组合发泡剂;发泡行为

中图分类号:TB324

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2012)07-0076-05

Effects of Compound Foaming Agents on Foaming Behavior of Polypropylene

Wang Xiangdong, Zhou Hongfu, Liu Wei, Liu Bengang

(School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The foaming extrusion of linear polypropylene (PP) and high melt strength PP (HMSPP) was processed using the combination of physical and chemical agents on the self-designed single-screw extruder tandem reactive extrusion line. The foam density and foam morphology of linear PP and HMSPP were tested by densimeter and scanning electron microscopy. The results showed that the cell density and foaming ratio of most samples increased, and the cell morphology of both linear PP and HMSPP could be improved effectively using compound foaming agents, compared with the foaming product produced by single foaming agent.

Keywords: linear polypropylene; high melt strength polypropylene; compound foaming agents; foaming behavior

挤出发泡根据所使用发泡剂不同,通常可以分为物理发泡法和化学发泡法。化学发泡法是将化学发泡剂先与物料进行机械混合,然后在挤出过程中化学发泡剂在一定温度下分解出发泡剂气体,进行发泡成型;而物理发泡法是将物理发泡剂定量定压直接注入到挤出机机筒内,与聚合物熔体进行混合溶解,然后在一定条件下发泡成型。

聚丙烯(PP)发泡材料是近年的研究热点,一些研究专注于采用物理发泡剂或化学发泡剂进行PP的发泡成型^[1-12]。高熔体强度聚丙烯(HMSPP)发泡成型过程中,聚合物熔体呈现出“应变硬化”的特性^[13-17],能促进泡孔的稳定增长和抑制泡孔壁的破坏,不仅泡孔增长可控而且不会出现破空塌陷的问题,因此在PP发泡成型研究中正引起人们越来越多的关注。

笔者采用物理发泡剂和化学发泡剂的组合发泡剂进行普通线形PP和HMSPP的连续挤出发泡成型,旨在探讨组合发泡剂的协同作用(物理发泡剂是主发泡剂,用于PP发泡,有利于环保;化学发泡

剂是助发泡剂,用于提高泡孔密度)对PP发泡材料泡体结构的影响,以进一步推动PP挤出发泡成型的研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

线形PP:T36F,中石化燕山石化公司;

HMSPP:1684,巴塞尔公司;

物理发泡剂:CO₂,北京绿氧天罡气体应用开发有限公司;

化学发泡剂:碱金属碳酸盐母料,自制;

抗氧剂:Irganox 1010,汽巴精化有限公司。

1.2 主要设备及仪器

超临界CO₂挤出发泡成型机组:自制;

同向双螺杆挤出造粒机组:PIE35型,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

^{*} 科技部科研院所技术开发研究专项资金项目(2008EG111015)

联系人:王向东,博士,高级工程师,主要从事聚合物发泡材料的研究开发

收稿日期:2012-05-08

扫描电子显微镜(SEM): VEGA II 型, 捷克 Tescan 公司;

真密度计 / 开闭孔率测定仪: ULTRAPYC 1200e 型, 美国 Quantachrome 公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG 型, 上海一恒科技有限公司。

1.3 试样制备

首先将 PP 与 HMSPP 在 80 ℃ 的烘箱中干燥 4 h, 使用自制的串联单螺杆挤出发泡机组将已经造粒并烘干的 PP 和 HMSPP 进行挤出发泡, 物理发泡剂的注入量和化学发泡剂的添加量如表 1 所示。挤出发泡机组的温度设定在 170 ~ 190 ℃, 控制螺杆转速至合理范围, 从机头挤出后发泡材料经过牵引, 冷却定型。将发泡后的 PP 和 HMSPP 制品放置 5 h 进行熟化, 从中随机截取一定长度的试样, 以备发泡样品性能测试使用。

表 1 实验配方

样品编号	PP / 份	HMSPP / 份	抗氧剂 / 份	化学发泡剂 / 份	物理发泡剂 / mL · min ⁻¹
1 [#]	100	0	0.1	1	0
2 [#]	100	0	0.1	2	0
3 [#]	100	0	0.1	1	2
4 [#]	100	0	0.1	2	2
5 [#]	100	0	0.1	0	2
6 [#]	100	0	0.1	0	3
7 [#]	0	100	0.1	1	0
8 [#]	0	100	0.1	2	0
9 [#]	0	100	0.1	1	2
10 [#]	0	100	0.1	2	2
11 [#]	0	100	0.1	0	2
12 [#]	0	100	0.1	0	3

1.4 性能测试与表征

PP 和 HMSPP 发泡行为测试: 采用真密度计 / 开闭孔率测定仪对 PP 和 HMSPP 发泡制品的表观密度进行测试, 每组样品测试 3 次, 取平均值;

采用 SEM 对 PP 和 HMSPP 发泡样品的泡孔结构进行表征, 将发泡样品浸泡在液氮中冷却并淬断, 将断面表面喷金, 在不同放大倍率下观察泡体的结构。泡孔密度通过计算机软件 Image Tool 分析 SEM 照片, 并通过式(1) [18] 进行计算:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \times M \quad (1)$$

式中: N_0 ——泡孔密度, 个 / cm³;

n ——统计面积中的泡孔数量, 个;

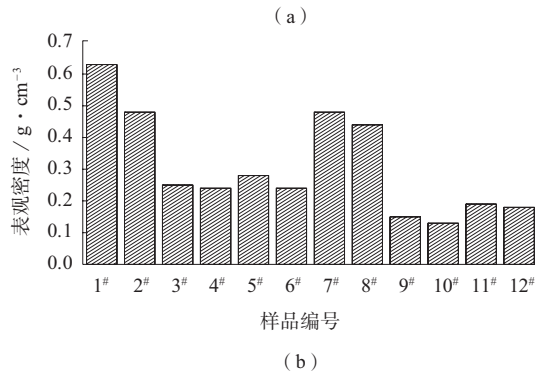
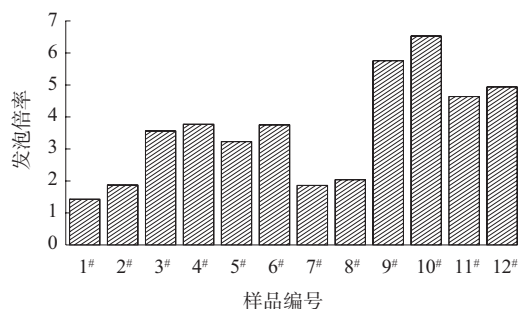
A ——SEM 照片中所选择的统计面积, cm²;

M ——SEM 照片的放大倍数。

2 结果与讨论

2.1 组合发泡剂对发泡倍率的影响

不同配方 PP 和 HMSPP 的发泡倍率和表观密度如图 1 所示。从图 1 可以看出, 对于两种不同分子构型的 PP, 在单纯使用化学发泡剂时, 1[#], 2[#], 7[#] 和 8[#] 样品的表观密度高, 大于 0.44 g / cm³; 对应的发泡倍率值低, 几乎所有使用化学发泡剂的组分, 其发泡倍率值都在 2 倍以下, 这与化学发泡剂本身的特性有关, 化学发泡剂达到分解温度时释放出气体的量较物理发泡剂少。仅通过化学发泡剂要得到高倍率的 PP 发泡材料很困难, 即使是可发性较好的 HMSPP 也只能得到 2 倍左右的发泡样品。而对于单纯使用物理发泡剂的样品, 如图 1 中 5[#], 6[#], 11[#] 和 12[#], 能够大大降低两种不同分子构型的 PP 的表观密度, 提高发泡倍率, 且随着物理发泡剂使用量的增加而更加明显。这与物理发泡剂的特性有关, 物理发泡剂气体能够更简便、直接地进入到机筒中, 而不需要经历受热分解释放气体的过程, 从而保证大量的发泡气体与物料熔体混合。此外, HMSPP 的熔体强度较高, 可发性较好, 所以在相同的物理发泡剂注入量条件下, 发泡倍率更高, 发泡密度值更低, PP 和 HMSPP 的发泡倍率最高可分别达到 3.75 和 4.94 倍。



a—不同配方的发泡倍率; b—不同配方的表观密度

图 1 PP 和 HMSPP 的发泡倍率和表观密度

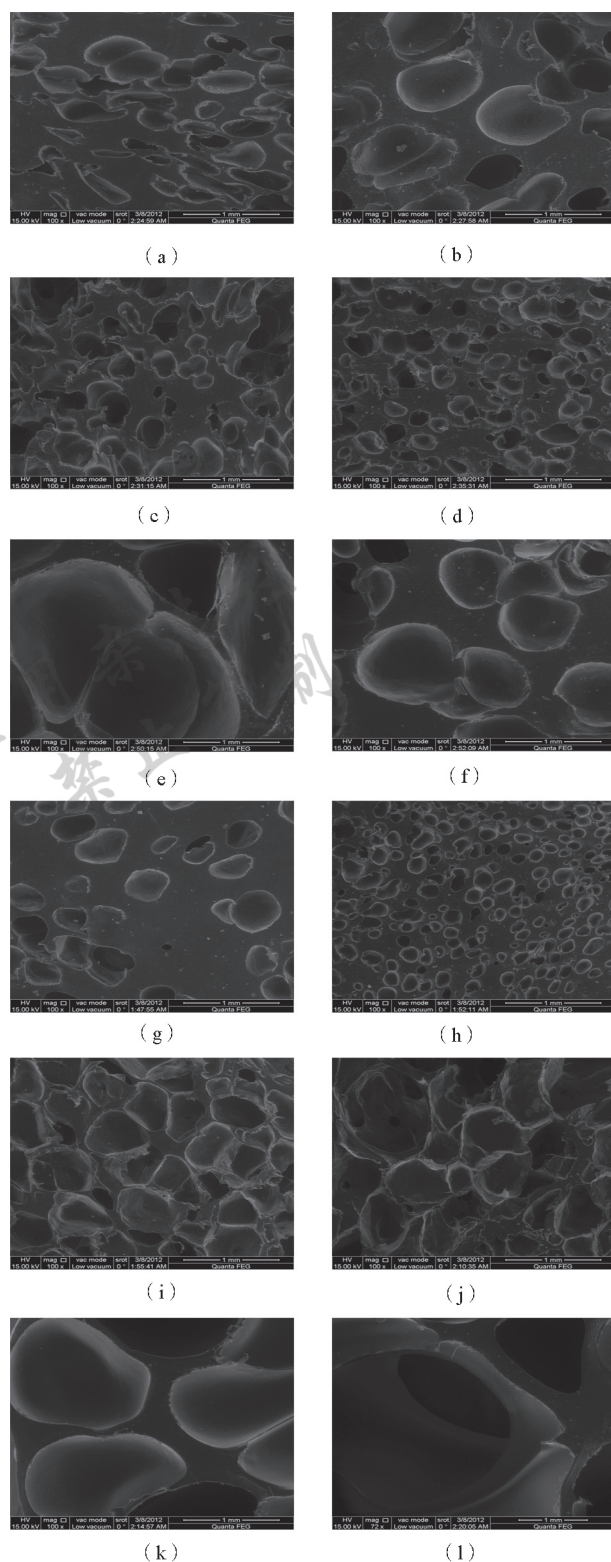
将两种发泡剂进行组合使用后, 两种分子构型

的 PP 样品,其发泡倍率值比单纯使用化学发泡剂或物理发泡剂时更高,表观密度值更低。其中,线形 PP 因为熔体强度较低,使用复合发泡剂后的 3[#],4[#] 样品的发泡倍率值与使用物理发泡剂相差不大,而具有宽分子量分布的 HMSPP,发泡倍率值大大高于单纯使用物理发泡剂时的 11[#],12[#],将发泡倍率值从 4.94 倍提高到了 6.53 倍。这主要是因为化学发泡剂分解的气体量较少,同时还因为分解残余一些杂质,在连续挤出发泡过程中容易起到泡孔成核点的作用,从而减少了因泡孔成核而造成气体损失,而更多的物理发泡剂气体可以进入到成核的泡孔中,促进泡孔的生长,发泡样品的表观密度降低,发泡倍率提高。而线形 PP 因为熔体强度较差,在泡孔生长过程中,出现泡孔合并和破裂的现象,降低了发泡倍率。

2.2 组合发泡剂对泡孔形态的影响

图 2 为两种不同分子构型的 PP 在使用不同化学发泡剂和物理发泡剂挤出发泡后的 SEM 照片。从图 2 可以看出,对于单纯使用化学发泡剂的 1[#] 和 7[#] 样品,两种不同分子构型 PP 的泡孔结构较为相似,均为较小的球形泡孔,即使提高化学发泡剂用量的 2[#] 和 8[#] 样品,也不能明显改变球形泡孔的形态,其球形泡孔数量有一定程度的提高,泡孔尺寸变化较小,且泡孔有一定的开孔率。与线形 PP 相比,具有宽分子量分布的 HMSPP,使用化学发泡剂发泡后泡孔数量明显增多,且泡孔分布更加均匀,这与 HMSPP 更好的熔体强度有关。对于单纯使用物理发泡剂,可以看出图 2 中的 5[#],6[#],11[#] 和 12[#] 样品,泡孔尺寸比使用化学发泡剂时更大,但是泡孔数量比较少,因为物理发泡剂气体量比较大,但是泡孔成核数量较少,所以气体容易进入到少量成核的泡孔之中,从而形成较大且较少的泡孔。由于两种 PP 熔体强度有差别,可以看出线形 PP 的物理发泡 SEM 照片中,5[#] 和 6[#] 样品的泡孔尺寸差异较大,尺寸分布均匀性较差,且有一定程度的泡孔合并后产生开孔;而 HMSPP 因为熔体强度高,可发性较好,使用物理发泡剂发泡后,泡孔尺寸大,泡孔数量少,泡孔壁较薄,泡孔分布均匀且闭孔率较高。提高物理发泡剂的使用量后,泡孔的尺寸进一步提高,线形 PP 为椭圆形泡孔,而 HMSPP 为五边十二面体泡孔。

将化学发泡剂和物理发泡剂进行组合使用后,可以看出,不同分子构型的 PP 和 HMSPP 的泡孔结构都有较大幅度的改善。泡孔数量大幅提高,比单



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]; f—6[#];
g—7[#]; h—8[#]; i—9[#]; j—10[#]; k—11[#]; l—12[#]

图 2 PP 和 HMSPP 发泡后的 SEM 照片(放大 50 倍)

纯使用物理发泡剂更多;泡孔尺寸分布更均匀。而因为线形 PP 本身的熔体强度较差,可发性差,所以

造成其泡孔壁比 HMSPP 复合发泡后的泡孔壁更厚,泡孔呈椭圆形。相比之下, HMSPP 因为宽分子量分布的特点,熔体强度值高,所以,能够承受更大程度的泡孔生长过程中对熔体产生的拉伸应力,泡孔壁很薄也不发生大范围的破裂或合并,最后形成五边十二面体的泡孔形态。所以将两种发泡剂进行复合使用后,能够发挥化学发泡剂泡孔成核点多,物理发泡剂发泡气体量大的优势,从而提高发泡倍率,降低发泡密度;同时改善泡孔尺寸分布,使其更均匀。

2.3 组合发泡剂对泡孔结构参数的影响

泡孔结构参数主要包括泡孔尺寸、泡孔密度和泡孔尺寸分布等。泡孔尺寸和泡孔密度的计算结果如表 2 所示,从表 2 可以看出,单纯使用物理发泡剂或化学发泡剂时,泡孔密度都很低(8[#]除外),尤其是单独使用物理发泡剂的 5[#],6[#],11[#] 和 12[#] 样品, HMSPP 的泡孔密度最低达到 7.13×10^2 个/cm³。这主要是因为使用物理发泡剂时成核点较少,泡孔密度值降低。单纯使用化学发泡剂时,因为发泡气体量较少,其泡孔尺寸也很小,线形 PP 和 HMSPP 分别为 530 μm 和 474 μm。如果单纯使用物理发泡剂,发泡气体量较大,泡孔尺寸也随之上升,两种 PP 的泡孔尺寸分别为 2063 μm 和 2879 μm。

表 2 PP 和 HMSPP 发泡样品的泡孔形态数据

样品编号	泡孔尺寸 / μm	泡孔密度 / 个 · cm ⁻³
1 [#]	530	1.23×10^5
2 [#]	740	7.97×10^4
3 [#]	364	3.09×10^5
4 [#]	372	4.28×10^5
5 [#]	2021	1.10×10^4
6 [#]	2063	2.02×10^4
7 [#]	532	1.82×10^5
8 [#]	474	3.09×10^5
9 [#]	898	2.60×10^5
10 [#]	934	2.25×10^5
11 [#]	2067	2.54×10^3
12 [#]	2879	7.13×10^2

从表 2 还可以看出,将两种发泡剂复合使用后,泡孔结构参数会发生变化。PP 发泡样品的泡孔密度增加,泡孔尺寸小于单纯使用两种发泡剂。而 HMSPP 的发泡样品的泡孔密度则增加有限,泡孔尺寸介于单纯使用两种发泡剂之间。HMSPP 的分子量分布宽,可发性好,所以能够维持泡孔的继续增长,即使在泡孔壁不断变薄的情况下,也不会出现泡孔破裂的现象。综合泡孔形态参数数据可以看出,使用复合发泡剂,同时保证 PP 熔体具有一定的强

度,是获得泡孔结构更加稳定、均一,性能优异发泡材料的基础。

3 结论

(1) 单纯使用化学发泡剂进行 PP 发泡成型时,发泡倍率低,制品密度高;单纯使用物理发泡剂发泡时,发泡倍率较高。

(2) 物理发泡剂和化学发泡剂混合使用后,线形 PP 和 HMSPP 的泡孔数量提高,泡孔尺寸介于物理发泡法和化学发泡法之间,发泡倍率增加,制品密度降低,泡孔尺寸分布更加均匀,有利于得到优质 PP 发泡材料。

参考文献

- [1] 王向东,刘本刚,张玉霞.挤出发泡聚丙烯研究[J].中国塑料,2005,11:74-77.
- [2] Wang Xiangdong, Zhang Yuxia, Liu Bengang, et al. Crystallization behavior and crystal morphology of linear / long chain branching polypropylene blends [J]. Polymer Journal, 2008, 40: 450-454.
- [3] Arcana M, Bundjali B, Yudistira I, et al. Study on properties of polymer blends from polypropylene with polycaprolactone and their biodegradability [J]. Polymer Journal, 2007, 39 (11): 1337-1344.
- [4] 刘伟,刘本刚,王向东,等.线性聚丙烯/低密度聚乙烯发泡体系的结晶行为研究[J].中国塑料,2010,24(12):79-88.
- [5] 刘伟,刘本刚,王向东,等.线性聚丙烯/低密度聚乙烯共混体系的流变行为和发泡行为研究[J].塑料,2011,40(1):25-28.
- [6] Gao Xiang, Mao Lixin, Jin Riguang, et al. Structure and mechanical properties of PP/EPDM/attapulgite ternary blends [J]. Polymer Journal, 2007, 39 (10): 1011-1017.
- [7] Hashimoto K, Saito H. Crystallization after orientation relaxation in polypropylene [J]. Polymer Journal, 2008, 40 (9): 900-904.
- [8] 刘伟,王向东.高熔体强度聚丙烯/低密度聚乙烯共混体系的挤出发泡行为研究[J].工程塑料应用,2011,38(10):78-83.
- [9] Bradley M B, Philips E M. ANTEC: Novel foamable polypropylene polymers [C]. US: SAE Tech, 1990: 717-720.
- [10] Park J J, Katz L, Gaylord N G. Polypropylene foam sheets: US, 5116881 [P]. 1992-05-26.
- [11] Lugao A B, Cardoso E L, Gouveia A S, et al. Eetrochemistry-OPP Progress Report: High melt strength PP [C]. Brazilian: Embrarad, 2001: 7-8.
- [12] Burt J G. The elements of expansion of thermoplastics: Part II [J]. Journal of Cellular Plastic, 1978, 4 (6): 341-345.
- [13] Manfred H W, Heike B, Peter H, et al. The strain-hardening behaviour of linear and long-chain-branched polyolefin melts in extensional flows [J]. Rheologica Acta, 2000, 39 (2): 97-109.
- [14] Dietmar A, Jens S, Helmut M. Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological

- properties [J]. Macromolecules, 2004, 37 (11): 9465-9472.
- [15] Gotsis A D, Zeevenhoven B L, Hogt A H. The effect of long chain branching on the Processability of Polypropylene in Thermoforming [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44 (5): 973-982.
- [16] Pieter S, Christopher W, Macosko. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44 (11): 2090-2100.
- [17] Pham H N, Pralay M, Okamoto M. Foam processing and cellular structure of polypropylene / clay nanocomposites [J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42 (9): 1907-1918.
- [18] Han Xiangmin, Zeng Changchun, Lee J, et al. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂ [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43 (06): 1261-1275.
- [19] Kolodka E, Wang Wenjun, Zhu Shiping, et al. Rheological and thermomechanical properties of long chain branched polyethylene prepared by slurry polymerization with metallocene catalysts [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92 (2): 307-316.

埃克森美孚化工将在德克萨斯州建世界规模乙烯厂

总部设在休斯敦的埃克森美孚化工的一名发言人近日表示,埃克森美孚化工计划在其位于德克萨斯州贝敦的烯烃联合体内建造一个世界规模的乙烯厂,并计划在贝敦附近建造两个聚乙烯装置,埃克森美孚化工希望能从蓬勃发展的页岩气生产中利用低成本的原料。

发言人玛格丽特·罗斯在一份电子邮件中说,为了利用美国国内充足的天然气供应,这个数十亿美元的项目将包括在德州贝敦综合联合体内建造一个新的乙烯裂解装置和优质产品生产设施。埃克森美孚公司日前已向有关部门提交了这个扩建项目所需的许可证申请。

计划规定 2013 年 3 月前在贝敦联合体内开始建造 500 万 t/a 的乙烯蒸汽裂解装置,贝敦联合体位于休斯敦以东 30 英里的地方,那里是美国石化工业的中心。

据埃克森美孚化工提交给美国环境保护署和德州环境质量委员会的一份文件所说,扩建项目将在 2016 年初启动。

(石化网)

全球两大乙烯裂解装置制造商合并

据报道,法国工程公司德希尼布目前正在以 3 亿美元的价格收购美国绍尔集团的能源和化学品业务部斯通韦伯斯特过程技术公司。此项收购案将把全球领先的两个乙烯裂解装置制造商合并。收购完成后,行业垄断将进一步加剧。

据了解,目前全球 260 套裂解装置中的 120 套是由斯通韦伯斯特公司设计或制造的。此外,许多聚合物生产厂包括聚乙烯厂也是由该公司设计或制造的。这笔 3 亿美元的交易还包括绍尔集团在其与埃克森美孚的合资企业贝格许可公司中所占的股份,贝格许可公司主要为用户提供包括苯乙烯和双酚 A 等在内的芳烃产品生产技术。此外,德希尼布还将得到绍尔集团与能源和精炼业务相关的技术,如气液转化及催化裂解技术等。

德希尼布还将从绍尔集团手中接管与此部分业务相关的、分布在美国马萨诸塞州坎布里奇、休斯敦,英格兰米尔顿凯恩斯和印度孟买的几个办事处,以及美国马萨诸塞州威茅斯研发中心。

绍尔集团的能源和化学品业务部,基本由斯通韦伯斯特公司组成,在 2011 年 8 月 31 日结束的财年,共完成税前收入 5.93 亿美元,比预期少 1.9 亿美元。造成这种结果的原因

是承接新项目的速度有所减慢,同时新加坡厂的项目建设也比预期要慢。

不过,德希尼布公司 CEO 蒂埃里·皮雷科仍很看好石化项目的建设前景,特别是美国丰富且低廉的页岩气正在刺激石化生产商上马新裂解项目。他表示:“目前看来人们建设新项目的热情要比过去 10 年高,不管是石化项目还是肥料项目。通过此次的项目收购,公司将拥有下游技术及工程人力资源,业务向下延伸有了更好的平台。此次的项目收购将有助于我们在美国石化市场上发挥更大的作用。”

(中化报)

日本帝人向市场投放防汗舒适聚酯面料

日本帝人纤维公司将向市场投放一种新的适合各个季节的运动服面料,该面料同时还适合制作休闲服和制服。

这种新的聚酯面料由三层结构组成,内层全部是排潮气的聚酯面料的疏水层,中间是吸收潮气层,外层是扩散潮气层。一旦汗水被中间层吸收,内层疏水层将避免潮气返回到皮肤,防止穿用者变冷,防止面料在大量出汗的情况下粘结在皮肤上。在这三层结构当中的毛细管式的泵能够快速吸收并排出汗水,促进快干。

这种斥水纤维在原纱中包含一种排斥剂,同表面处理纤维不同,因此,即使在反复洗涤之后仍能够维持高性能。

(中纺网)

圣戈班收购 Celotex 增强保温市场地位

法国圣戈班日前签订协议,将收购英国高性能保温泡沫产品公司 Celotex。Celotex 已为英国建筑市场提供了 30 多年的能效改善解决方案。

截至 2011 年 8 月, Celotex 年收入达 6970 万英镑(合 8670 万欧元)。Celotex 拥有 170 名员工,在英国伊普斯维奇附近的哈德利设有两条生产线,近期还投资 300 万英镑(370 万欧元)设立新的分配和创新中心,以支持其在建筑市场的成长。

圣戈班目前已经通过伊索维尔品牌打入了英国和爱尔兰的保温市场,而收购 Celotex 后,除了能增强其在建筑和整修保温市场的地位,还扩大了保温产品的应用范围。

Celotex 被收购后商标名称和管理团队不变,将为圣戈班建筑产品部门提供内饰解决方案。英国公平交易办公室批准后,收购得以完成。

(PUWORLD)