PP 材料泡孔及表面品质的研究

周贞飞[1] 何 力[2] 付 海[1] 龙 强[1] 尹晓刚[1] 龚 维[1,2*]

(1.贵州师范大学材料与建筑工程学院,贵阳 550025;
2.国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘 要 采用注塑成型方式制备微发泡聚丙烯(PP)材料,结合电子扫描显微镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)及热重分析(TG)等技术,研究了发泡剂对微发泡 PP 的泡孔及表面品质的影响。研究结果表明:不同发泡剂对微发泡 PP 泡孔及表面品质有显著的影响,以 FPE-20 为发泡剂,制得的微发泡 PP 的泡孔尺寸分布均匀,泡孔尺寸较小,为 53.39μm;泡孔密度较大,为 8.76×10^{12} 个/cm^3;同时表面明显无气痕。

关键词 聚丙烯,发泡剂

Study on the cell and surface quality of PP material

Zhou Zhenfei[1] He Li[2] Fu Hai[1] Long Qiang[1] Yin Xiaogang[1] Gong Wei[1,2]

(1.Department of Material and Building Engineering,Guizhou Normal University,
Guiyang 550025;2.National Engineering Research Center for Compounding and Modification
Polymeric Materials,Guiyang 550014)

Abstract Micro foamed polypropylene (PP) materials were prepared by injection molding.The effect of foaming agents on the bubble hole and surface quality of PP was studied by scanning electron microscope (SEM),differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyzer (TG).The results showed that the effect of different foaming agents on the bubble hole and surface quality was obvious.The size distribution of PP prepared by using FPE-20 as foaming agent was uniform,and the bubble hole size was smaller,which was 53.39μm.The density of bubble hole was larger,which was 8.76×10^{12}/cm^3.Meanwhile,there was no gas mark on the surface.

Key words polypropylene,foaming agent

近年来,各种各样的聚烯烃微孔发泡材料被广泛开发及应用,其中聚丙烯(PP)微发泡材料由于具有密度小、比强度高、能量吸收能力强和隔音隔热性能好等优良的综合性能,越来越受人们的重视,应用领域不断扩大,广泛应用于包装、汽车、运输业及建筑等行业[1-5]。由于发泡制品表面品质的问题,限制了其在汽车、交通等领域的应用。因此,有效改善 PP 发泡材料的泡孔及表面品质成为亟待解决的关键性技术问题。

陈明杰等[6]研究了 PP 共混体系结(PP-H)/嵌段共聚 PP(PP-B)共混体系中,PP-B 不仅可以作为结晶成核剂,细化球晶并提高结晶密度,而且还可以作为物理交联点,提高体系的熔体强度。李帅等[7]对微发泡注塑件的表面进行了研晶行为及发泡性能的研究,研究结果发现模具型腔气体压力对微发泡注塑件表面螺旋纹及银纹、塑件表面光泽度和塑件表面粗糙度都有显著的影响。随着模具型腔气体压力的提高,微发泡注塑件表面品质明显提高。Bledzki 等[8]采用不同类型化学发泡剂用于制备木纤维/PP 等复合泡沫材料,研究结果表明,采用放热性化学发泡剂得到的泡沫微孔结构最好。Turng 等[9]采用共注塑工艺的方法,获得了表层为实体层、内部为发泡层的微发泡注塑件,使用此方法可以得到与常规注塑产品表面品质相当的微发泡塑件。

Lee 等[10]对微发泡 PP/炭纤维(SCF)复合件表面品质的影响进行了研究,发现熔体中 SCF 用量减

基金项目:贵州省"百"层次人才项目([2016]5673 号);大学生创新项目(201510663029);贵州省科技创新人才团队项目([2015]4006 号);贵州省科技优秀人才项目[黔科合人字(2015)29 号]

作者简介:周贞飞(1992-),女,学士,研究方向为发泡聚合物材料。

联 系 人:龚维(1974-),男,博士,教授,主要从事高分子结构与性能研究。

少可以降低填充过程中气泡的成核率，熔体的泡孔破裂大幅度减少，显著提高了微发泡注塑件的表面品质。以上主要以物理发泡为主，通过共混改性来解决材料的特性以改善材料发泡的品质，而以化学发泡为主，针对使用不同发泡剂来研究 PP 发泡品质及对表面品质影响的研究未见相关的报道。

本研究以化学发泡为主线，通过注塑成型法制备了 PP 微发泡材料，研究了发泡剂对 PP 微发泡材料的泡孔及表面品质的影响，为理想聚合物发泡材料及制品的制备提供思路。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PP(T30S)，工业级，北京燕山石化股份有限公司；塑料发泡剂(FPE-20)，江苏永和精细化工(常熟)有限公司；4，4-氧代双本磺酰肼(OBSH 发泡剂，LE-344)，江西峡江县恒通助剂有限公；AC 发泡母粒，实验室自制；乳胶发泡剂(PN-40E)，青岛瑞诺化工有限公司。

注塑机(BT80V-H 型)，博创机械股份有限公司；热重分析仪(TG，TGA-Q50 型)，美国杜邦公司；差示扫描量热分析仪(DSC，822e 型)，瑞士梅特勒-托利多公司；扫描电子显微镜(SEM，KYKY-1800B 型)，北京中科议仪器有限公司；高低温测试箱(GDW-800 型)，南京泰斯实验设备有限公司；偏光显微镜(XPT-7 型)，上海天省仪器有限公司。

1.2 PP 微发泡材料的制备

采用注塑机(BT80V-H 型，博创机械股份有限公司)将 PP(T30S)与不同发泡剂母粒按表 1 配方制备微发泡 PP 试样，注塑温度分别为 180℃、170℃、150℃，注塑压力分别为 60MPa、55MPa、55MPa，分别制得不同配方的 PP 微发泡材料。

表 1 PP 微发泡材料的配方①

样品编号	PP(T30S)用量	AC 发泡母粒用量	PN-40E 用量	FPE-20 用量	LE-344 用量
1	95	5	—	—	—
2	95	—	5	—	—
3	95	—	—	5	—
4	95	—	—	—	5

注：①材料用量均为%(wt，质量分数，下同)。

1.3 样品测试

1.3.1 热重测试

采用热重分析仪(TG，TGA-Q50 型，美国杜邦公司)测试样品的 TG 曲线，分别取不同样品约 10mg，在氮气保护下，以 5℃/min 的升温速度加热到 300℃，记录样品随温度升高的 TG 曲线。

1.3.2 结晶熔融测试

分别称取 5 组不同样品 5～10mg 置于铝坩埚中，采用差示扫描量热分析仪(DSC，822e 型，瑞士梅特勒-托利多公司)对样品进行测试，氮气流量为 40mL/min，升温速率为 10℃/min，由 40℃快速升温至 250℃，恒温 5min 以消除热历史，然后以 10℃/min 的速率降温至 40℃，再以 10℃/min 的升温速率升温至 250℃，记录样品的结晶熔融曲线。

样品的结晶度采用二次熔融热焓(X_c)计算见式(1)[11]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \tag{1}$$

式中，ΔH_m 为样品的熔融热焓，g/J；ΔH_m^0 为样品 100%结晶时的熔融热焓，其值为 208g/J。

1.3.3 泡孔结构测试

将样条在液氮条件下深冷 3h 后脆断，断口喷金处理后采用扫描电子显微镜(SEM，KYKY-1800B 型，北京中科议仪器有限公司)对样品的形貌进行观察并拍照，采用图像处理软件 Image-pro 对样品的泡孔结构进行统计，且统计的泡孔个数需大于 100 个。其中泡孔的平均直径用 $\overline{D}$ 表示；N_0 是泡孔密度，表示发泡材料每 cm^3 中泡孔的个数，按式(2)、式(3)、式(4)和式(5)计算[12]。

$$\overline{D} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} D_i \tag{2}$$

$$N_0 = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \times \left(\frac{1}{1-V_f}\right) \tag{3}$$

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \tag{4}$$

$$S_d = \left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(D_i - \overline{D})^2\right]^{1/2} \tag{5}$$

式中，n 为统计面积中的泡孔个数，个；M 为电镜照片放大倍数；A 为电镜照片中所选择的统计面积，cm^2；V_f 为发泡材料中气体所占的比例，%；ρ_f 发泡样品的密度，g/cm^3；ρ 未发泡样品的密度，g/cm^3；D_i 单个泡孔的直径，μm；$\overline{D}$ 泡孔的平均直径，μm；S_d 为泡孔尺寸分布及泡孔尺寸的分散度，μm。

1.3.4 密度测试

采用高低温测试箱(GDW-800，南京泰斯实验设备有限公司)对样品的密度进行测试，每种样品测

试 5 根,然后取平均值。

1.3.5　表面形貌表征

采用偏光显微镜(XPT-7 型,上海天省仪器有限公司)对样品的表面形貌进行观察,在目镜筒中看到物像,取其一特征点移至观察中心,然后转动载物台(0～180°)转动而其特征点仍在中心或略偏离中心少许,拍摄各个照片。

2　结果与讨论

2.1　发泡剂对 PP 微发泡材料泡孔结构的影响

采用不同发泡剂,PP 微发泡材料泡孔结构的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,当发泡剂为 AC 时,PP 微发泡材料的泡孔形状不规则,且泡孔分布大小不均匀,泡孔并泡和塌陷的现象严重。从图 1(b)可以看出,当发泡剂为 PN-40E 时,PP 微发泡材料的泡孔形态呈圆形且泡孔较大,发泡不理想。从图 1(c)可以看出,发泡剂为 LE-344 时,PP 微发泡材料的泡孔呈较为规整的圆形,泡孔变形较小且泡孔尺寸较小,但泡孔尺寸分布不均匀。从图 1(d)可以看出,当发泡剂为 FPE-20 时,PP 微发泡材料的发泡较理想,泡孔尺寸较小,泡孔尺寸分布均匀,泡孔个数最多,并泡较少。

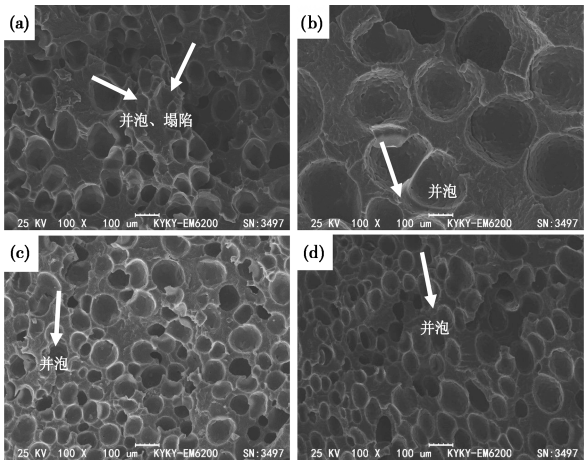

图 1　不同发泡剂下 PP 微发泡材料泡孔结构的 SEM 图

[(a)AC;(b)PN-40E;(c)LE-344;(d)FPE-20]

采用不同发泡剂,PP 微发泡材料泡孔的平均直径、密度及尺寸分布见图 2。从图可以看出,发泡剂为 FPE-20 条件下,制得的 PP 微发泡材料的泡孔尺寸较小,平均直径为 53.39μm[见图 2(a)];泡孔个数最多,泡孔密度最大,为 8.76×10^{12} 个/cm^3[见图 2(b)];泡孔尺寸分布均匀,值为 17.47μm[见图 2(c)],比添加其他发泡剂各项性能都较理想。

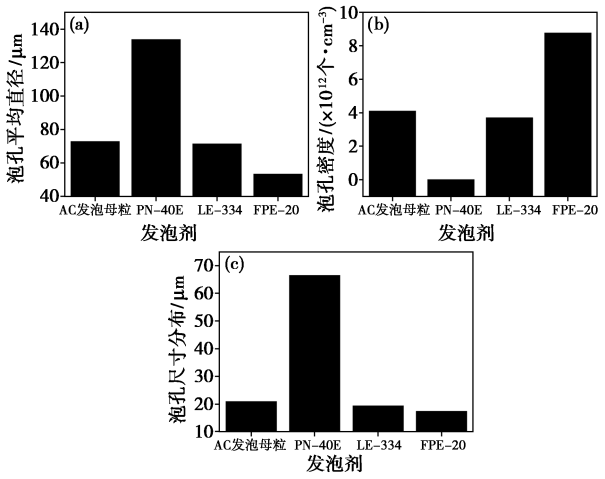

图 2　不同发泡剂下 PP 微发泡材料泡孔的平均直径(a)、泡孔密度(b)、尺寸分布(c)

2.2　发泡剂对 PP 微发泡材料 TG 的影响

采用不同发泡剂,PP 微发泡材料的 TG 曲线见图 3。从图可以看出,不同发泡剂的起始分解温度和终止温度差异显著,从图 3(a)可以看出,在添加 AC 发泡剂条件下,PP 微发泡材料由于 AC 发泡剂的起始分解温度较高,超过了 PP 的溶解温度,导致溶体黏度迅速下降,气体在树脂中的扩散不均匀,容易溢出制品表面,表面气痕较多;泡孔塌陷并泡严重。从图 3(b)可以看出,发泡剂为 PN-40E 条件下,制得的 PP 微发泡材料的分解温度范围为 84.64～169.74℃,失重率为 14.28%,由于结晶度较大,导致 PP 微发泡材料泡孔的平均直径较大,表面品质不是很理想。从图 3(c)可以看出,发泡剂为 LE-334 条件下,制得的 PP 微发泡材料的热分解起始温度为 45.28℃,热分解范围为 45.28～136.38℃,分解温度范围较宽为 91.10℃,失重率为 24.05%,

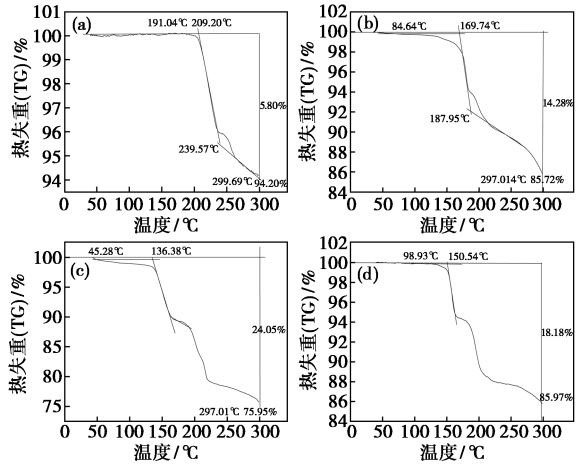

图 3　不同发泡剂下 PP 微发泡材料的 TG 曲线图

[(a)AC;(b)PN-40E;(c)LE-334;(d)FPE-20]

由于失重率大，产气速度快，气体在树脂中扩散不均匀，PP 微发泡材料表面出现气痕。从图 3(d)可以看出，发泡剂为 FPE-20 条件下，制得的 PP 微发泡材料的分解温度范围为 98.93～150.54℃，失重率为 14.03%，比添加发泡剂 LE-334 的样品低了 10.02%，有利于获得均匀的泡孔结构，使得 PP 微发泡材料的泡孔及表面品质较理想。

2.3 发泡剂对 PP 微发泡材料结晶特性的影响

不同发泡剂对 PP 微发泡材料结晶特性的影响见图 4。PP 微发泡材料的结晶数据见表 2。从图 4 和表 2 可知，发泡剂为 LE-344 时，PP 微发泡材料开始结晶温度分别比加入 PN-40E、FPE-20 及 AC 稍高，表明添加发泡剂 LE-334，PP 微发泡材料过早发生了结晶；添加发泡剂 AC，PP 微发泡材料的结晶度较小，为 35.87%，导致泡孔黏度低，包裹气体的能力差，气体易溢出表面，使泡孔容易塌陷和并泡，材料表面出现严重的高低不平的凹坑；发泡剂为 PN-40E 条件下，PP 微发泡材料结晶度高达 41.43%，由于结晶度较高使气泡在树脂中扩散困难，大量气泡聚集而形成较大的泡孔直径；添加发泡剂 FPE-20 条件下，PP 微发泡材料的结晶度较大达到 39.69%，而且有较宽的分解温度范围，有利于改善其泡孔及表面品质。

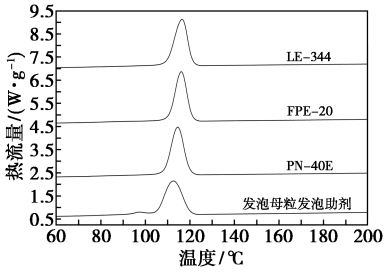

图 4 不同发泡剂对 PP 微发泡材料结晶特性的影响

表 2 PP 微发泡材料的结晶数据

样品添加的发泡剂	开始结晶温度/℃	最高结晶温度/℃	熔融热焓/(J·g⁻¹)	结晶热焓/(J·g⁻¹)	结晶度/%
AC	120.02	112.74	74.60	45.11	35.87
PN-40E	119.96	114.66	86.17	47.09	41.43
FPE-20	120.98	116.30	82.55	49.98	39.69
LE-344	121.20	116.63	85.87	43.60	41.28

3 结论

(1)采用发泡剂为 FPE-20 条件下，制得的 PP 微发泡材料的泡孔较理想，泡孔尺寸分布均匀，泡孔尺寸较小，为 53.39μm，泡孔密度较大，为 8.76×10^{12} 个/cm^3，发泡剂为 FPE-20 是聚烯烃类材料发泡的理想发泡剂。

(2)发泡剂对 PP 微发泡材料的表面有显著的影响。当采用发泡剂 FPE-20，PP 微发泡材料的表面品质明显优于相同条件下分别使用 AC、PN-40E 及 LE-334 发泡剂条件下的表面品质，表面明显无气痕，且光滑平整。

参考文献

[1] 李小虎，陈勇，王谋华，等.辐射增敏交联聚丙烯片材的超临界二氧化碳发泡[J].功能高分子学报，2015，28(4)：367-372.

[2] 熊丽君，吴璧耀.发泡聚丙烯材料的研究生产现状[J].化工新型材料，2004，32(2)：8-22.

[3] 刘庄，黄旭江，张翔，等.HDPE 微发泡塑木复合材料的制备及其性能研究[J].化工新型材料，2014，42(3)：71-73.

[4] 苏丽芬，张伟，夏茹，等.高弹性发泡聚丙烯的制备及性能表征[J].塑料工业，2015，43(2)：69-72.

[5] 高长云.聚丙烯交联发泡结构和性能的研究[J].塑料工业，2009，37(1)：42-44.

[6] 陈明杰，马卫华.聚丙烯共混体系结晶行为及发泡性能研究[J].工程塑料应用，2014，42(8)：1-5.

[7] 李帅，赵国群，管延锦，等.模具型腔气体压力对微孔泡注塑件表面质量的影响[J].机械工程学报，2015，51(10)：79-85.

[8] Bledzki A K，Fank O.Injectionmoulded micro-cellular wood fiber polypropylene composites[J].Composites Part A Applied Science and Manufacturing，2006，37(9)：1358-1367.

[9] Turng L S，Kharbas H.Development of a hybrid solidmicrocellular co-injection molding process[J].International Polymer Processing，2004，19(1)：77-86.

[10] Lee J，Turng L S，Dougherty E，et al.A novel method for improving the surface quality of micro-cellular injection molded parts[J].Polymer，2011，52(6)：1436-1446.

[11] Gong W，Gao J C，Jiang M，et al.Modeling and characterization of the relationship between cell size and mechanical behavior of microcellular PP/Mica composites[J].International Polymer Processing，2010，25(4)：270-274.

[12] 龚维，鲍安坤，李宗华，等.碳酸钙晶须对微发泡聚丙烯材料泡孔的影响[J].塑料，2010，39(3)：79-81.

收稿日期：2017-03-13

修稿日期：2018-04-24