

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.001

聚酰胺原位微纤增强聚丙烯复合材料制备及其微孔受限发泡行为

何峻巍^{1,2}, 刘桢琦^{1,2}, 贾彩宜^{1,2}, 蒋晶^{1,2}, 李倩²

(1. 郑州大学机械与动力工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学微纳成型技术国家国际联合研究中心, 郑州 450001)

摘要: 为解决聚丙烯(PP)熔体强度低、难以制备高性能微孔泡沫的问题,本研究采用“熔融共混-高速热拉伸”原位成纤技术,以聚酰胺6(PA6)作为成纤相,制备了PP/PA6原位微纤复合材料(IFC)。系统研究了PA6含量对IFC微观形貌、流变行为、结晶特性及力学性能的影响,并通过超临界微孔发泡实验探究发泡温度、微纤结构与受限空间对泡孔成核、生长及取向结构的协同调控作用。结果表明,PA6质量分数为10%时,IFC中形成平均直径为252.8 nm且分散均匀的PA6微纤,因而与纯PP相比,IFC的储能模量大幅提升,半结晶周期大幅缩短,拉伸强度与缺口冲击强度分别提高17%和92%。开展“高温饱和、低温发泡”的超临界微孔受限发泡实验后,发现在105 °C发泡温度、20 MPa饱和压力条件下,IFC中的PA6微纤具有较强的异相成核诱导作用,对应微孔泡沫材料的平均泡孔直径为8.9 μm,泡孔密度比纯PP提升三个数量级。通过精确调控受限空间高度,实现了泡孔取向的动态反转,同时发泡倍率随受限空间高度增大而线性增加。本研究表明,原位成纤结合微孔受限发泡工艺的协同作用,可实现PP微孔泡沫的泡孔细密、均匀化和泡孔结构的多维调控,为制备具有定向泡孔结构的高性能PP泡沫材料提供了新的技术途径。

关键词: 聚丙烯;聚酰胺6;原位成纤;受限发泡;泡孔结构

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0001-10

Preparation and confined microcellular foaming behavior of polypropylene composites reinforced by in-situ polyamide microfibrils

HE Junwei^{1,2}, LIU Anqi^{1,2}, JIA Caiyi^{1,2}, JIANG Jing^{1,2}, LI Qian²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. National Center for International Joint research of Micro-Nano Molding Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To address the challenge of fabricating high-performance microcellular foams of polypropylene (PP) with inherently low melt strength, utilizing polyamide 6 (PA6) as the fibrillated phase, an in-situ fibrillation technology combining melt blending and high-speed hot stretching was employed to prepare PP/PA6 in-situ fibrillated composites (IFC). The effects of PA6 content on the micro morphology, rheological behaviors, crystallization characteristics, and mechanical properties of IFC were systematically investigated. Subsequently, supercritical microcellular foaming experiments were conducted to elucidate the synergistic effects of foaming temperature, microfibril architecture, and confined space on cell nucleation, growth, and orientation evolution. The results reveal that uniform-dispersed PA6 microfibrils with an average diameter of 252.8 nm are formed in the IFC when the mass fraction of PA6 is 10%, leading to a substantial increase in storage modulus and a marked reduction in semi-crystallization time compared to pure PP. Furthermore, the tensile strength and notched impact strength are enhanced by 17% and 92%, respectively. Upon subjecting the IFC to a protocol combining high-temperature saturation and low-temperature foaming under supercritical CO₂ at 105 °C and 20 MPa, the PA6 microfibrils act as potent heterogeneous nucleation sites, resulting in the microcellular foam with an average cell diameter of 8.9 μm and a cell density three orders of magnitude higher than that of pure PP. By precisely manipulating the confined space

基金项目: 国家自然科学基金项目(52575462, U1909219)

通信作者: 蒋晶, 工学博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为轻质、高强和功能化聚合物泡沫材料制备及成型加工

收稿日期: 2026-03-19

引用格式: 何峻巍, 刘桢琦, 贾彩宜, 等. 聚酰胺原位微纤增强聚丙烯复合材料制备及其微孔受限发泡行为[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 1-10.

HE Junwei, LIU Anqi, JIA Caiyi, et al. Preparation and confined microcellular foaming behavior of polypropylene composites reinforced by in-situ polyamide microfibrils[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 1-10.

height, a dynamic inversion of cell orientation is achieved, meanwhile, the expansion ratio increases linearly with the increase of the height of the confined space. This study demonstrates that the synergy of in-situ fibrillation and confined microcellular foaming enables the realization of fine, uniform cell structures and multi-dimensional control over cell architecture in PP microcellular foams, offering a novel technological pathway for fabricating high-performance PP foams with oriented cellular morphologies.

Keywords: polypropylene; polyamide 6; in-situ fibrillation; confined foaming; cell structure

聚丙烯(PP)作为一类应用广泛的通用热塑性聚合物,具备密度低、价格相对低廉、化学稳定性高等特点,已在多个领域得到广泛应用。然而,由于PP分子链呈线型结构,在发泡过程中熔体强度通常较低,较难获得均匀的泡孔结构,这使其在高性能发泡材料的应用中受到一定程度的限制。

为提高PP的熔体强度,国内外研究普遍采用聚合、交联、熔融共混、无机纳米填料、玻璃纤维或碳纤维增强改性等技术^[1-2],但这些工艺均面临诸如改性效率低、高硬度无机纤维导致螺杆磨损增加、纳米填料分散均匀性难以协同调控等问题。原位成纤技术的应用较好地解决了上述问题,该技术可以在加工过程中使分散相原位形成微纤,从而显著增强基体并优化加工性能。Zhao等^[3-4]将原位成纤工艺与超临界微孔发泡技术耦合,成功制备出泡孔微细均匀、综合性能突出的功能性泡沫材料。

超临界二氧化碳(scCO₂)微孔发泡技术以scCO₂为物理发泡剂,通过高压溶解与快速卸压诱导气泡均相成核与生长,可在聚合物基体内构筑均匀细密的微孔结构,是一种绿色成型工艺,在包装、运输、建筑及生物医用等领域获得广泛关注^[5-6]。受限发泡是scCO₂微孔发泡的一种特殊情况,指在泡孔生长过程中利用特定形状模具对泡孔生长空间施加约束,使其形成符合使用要求的特定孔形态,以区别于无约束的自由发泡。在自由发泡条件下,超临界流体的塑化效应会降低聚合物熔体黏度,加之表面张力驱动下泡孔各向生长速率不一致,易导致材料翘曲变形;同时,冷却速率较慢使泡孔过度生长,孔径偏大,不利于材料性能提升。受限发泡虽在原理和制备流程上与自由发泡并无本质差异,常与间歇发泡、连续挤出及注射发泡结合使用^[7],但因其对泡孔孔径、密度及取向的显著调控作用,可有效提升材料综合性能,因而被视为一种具有发展潜力的微孔发泡材料制备方法。

本文以PP为基体,选取黏弹性与PP差异较大的聚酰胺6(PA6)为成纤相,将原位成纤增强技术与scCO₂微孔发泡工艺结合制备原位微纤复合材料

(IFC)泡沫。首先研究PA6含量对IFC微观结构、流变行为、结晶行为以及力学性能的影响,其次开展材料微孔发泡行为研究,确定合适的发泡温度后,进一步将PA6原位成纤与受限发泡相结合,重点探讨微纤网络与受限空间的协同作用对泡孔取向结构的调控机制,并阐明PA6微纤作为异相成核剂促进泡孔成核、增强熔体强度、诱导基体结晶的多重作用,为高性能PP微孔发泡材料的设计与制备提供新策略。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: Z30S, 熔体流动速率为25 g/10 min (190 °C/2.16 kg), 熔点为164 °C, 密度为0.9 g/cm³, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

PA6: M3400, 熔体流动速率为8 g/10 min (235 °C/2.16 kg), 熔点为225 °C, 密度为1.14 g/cm³, 广东恒申美达新材料股份公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH): CA100, 熔体流动速率为10 g/10 min (190 °C/2.16 kg), 熔点为167 °C, 密度为0.9 g/cm³, 法国阿科玛公司;

二甲苯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

烘箱: DZF-630AB, 北京中兴伟业仪器有限公司;

双螺杆挤出机: SJZS-10B, 南京瑞鸣实验仪器有限公司;

破碎机: PC-400, 乐清市华锦机械设备厂;

造粒机: YCT132-4A, 郑州豫达电机制造有限公司;

压膜机: K14L20VHE, 郑州工匠机械设备有限公司;

溅射镀膜仪: SC7620, 英国 Quorum Technologies 公司;

流变仪: TADHR2, 美国 TA 仪器公司;

万能拉伸机: UTM2203, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta250FEG, 美国

FEI公司;

注塑机:SA900,宁波海天塑机集团有限公司;

冲击试验机:PTM7000,美国康塔仪器公司;

超声波清洗仪:DR-MS07,深圳市德瑞超声波设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:TA Q2000,美国TA仪器公司;

加热磁力搅拌器:DF-101T,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

电加热间歇发泡装置:微孔间歇发泡装置由实验室自行搭建,该装置为高分子微孔发泡领域的常

规实验室设备,主要由超临界气体产生和注射设备、发泡釜及水浴加热设备构成,故无特定商业型号及生产厂家。

1.3 试样制备

改变PA6的质量分数(0%、10%、15%、20%)以研究其含量对复合材料性能的影响。其中,在PA6质量分数不为0%的复合材料中均添加了质量分数为1%的增容剂PP-g-MAH。此外,还制备了具有相同组分含量的熔融共混材料来对比微纤结构的贡献。各组分质量分数见表1,其中“S”代表普通共混材料,“F”代表微纤复合材料。

表1 不同PP基材料的配方

Tab. 1 Formulations of different PP-based materials

Samples	PP mass fraction/%	PA6 mass fraction/%	PP-g-MAH mass fraction/%	Note
PP	100	0	0	—
PP/PA6(S)-10	89	10	1	Blend containing 10 wt% PA6 spherical particles
PP/PA6(S)-15	84	15	1	Blend containing 15 wt% PA6 spherical particles
PP/PA6(S)-20	79	20	1	Blend containing 20 wt% PA6 spherical particles
PP/PA6(F)-10	89	10	1	Composite containing 10 wt% PA6 microfibrils
PP/PA6(F)-15	84	15	1	Composite containing 15 wt% PA6 microfibrils
PP/PA6(F)-20	79	20	1	Composite containing 20 wt% PA6 microfibrils

1.3.1 原料预处理

将PA6颗粒在真空烘箱中于80℃条件下干燥10 h,PP及PP-g-MAH颗粒于70℃条件下干燥6 h。

1.3.2 材料制备

采用螺杆直径为22 mm,长径比为40:1的同向旋转双螺杆挤出机,沿挤出方向共设置七段挤出温度,依次为160、200、235、250、250、250、245℃。螺杆转速设定为75 r/min。熔体经口模挤出后按照以下两种工艺处理。

①微纤复合材料(F):挤出物料经水浴冷却后立即导入高速滚筒(直径25 cm)牵引。通过调节滚筒转速至80 r/min产生拉伸作用,使PA6液滴在PP基体中原位成纤并均匀分散,随后冷却后收卷,具体流程如图1所示。

②普通共混材料(S):挤出物料经冷却后直接造粒,获得共混粒料。

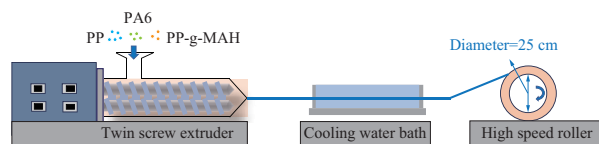


图1 原位成纤流程图

Fig. 1 In-situ fibrillation process

1.3.3 注射成型

先将收卷后的微纤复合材料在压膜机中持续

热压10 min,压膜机的温度设定为180℃,压力为0.37 MPa,冷却后切片造粒。将制备好的各组分料于80℃下干燥8 h后,用注塑机制备标准冲击及拉伸样条。注塑工艺参数如下:塑化温度200℃,注射速度75 mm/s,注射压力80 MPa,保压压力8 MPa,冷却时间10 s。

1.3.4 微孔发泡样品制备

将各材料热压成7 mm×5 mm×2 mm块体并置于发泡釜内,在180℃、20 MPa的scCO₂环境中保持5 min进行饱和,随后以4℃/min的冷却速度降至预期发泡温度(105、110、115、120℃),开启液压阀,迅速泄压。最后待温度降低至室温后取出样品。

1.4 测试与表征

1.4.1 SEM形貌表征

利用SEM观察复合材料的微观形貌。对于纯PP及常规熔融共混样品(S),将其经液氮低温脆断、断面喷金处理后,进行SEM观察。对于微纤复合材料样品(F),先置于140℃的二甲苯溶液中刻蚀3 h,利用二甲苯可刻蚀PP而对具有较好耐化学性的PA6微纤维无影响的特性,实现PA6微纤形貌的清晰暴露。将刻蚀后保留的PA6微纤复合材料样品经清洗干燥、低温脆断及喷金处理后,再通过SEM观察其形貌。采用Image-J软件对相结构尺寸进行量

化统计,每个样本的有效统计数量不少于100个,并根据公式(1)计算纤维平均直径 d 。

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

式中: d_i 是颗粒或纤维的直径; n_i 为颗粒或纤维的数量。

1.4.2 DSC 测试

等温结晶试验:取4~6 mg样品置于铝坩埚中,在DSC仪中以30 °C/min从40 °C升温至200 °C,保温3 min以消除加工热历史;随后以30 °C/min冷却至125 °C,并在该温度下恒温保持,通过DSC记录热流随时间的变化曲线。

1.4.3 流变性能测试

将各组分粒料在190 °C条件下经压膜机热压制备成直径为25 mm、厚度为1 mm的标准流变测试样品。将流变仪板间距设置为1 000 μm ,角频率(ω)范围为0.03~300 rad/s,在190 °C(确保温度高于PP熔融温度且可保持PA6纤维形态)进行动态频率扫描测试,测定其储能模量(G')、复数黏度(η^*)和损耗因子($\tan\delta$)。

1.4.4 力学性能测试

拉伸性能依据GB/T 1040.2-2006测试,在室温下采用传感器载荷2 000 N、拉伸速率为20 mm/min的条件,对原位成纤前后注塑样品进行单轴拉伸测试,每组样品平行测试6次。缺口冲击强度依据GB/T 1043.1-2008测试,采用简支梁方式,设定摆锤的释放角度为150°,跨距为62 mm,每组样品平

行测试6次。

1.4.5 泡孔结构表征

将间歇发泡样品置于液氮中浸泡15 min后进行脆断处理,断面经喷金处理后,利用SEM观察泡孔结构。基于SEM图像,至少选取100个泡孔开展定量分析,利用Image-J软件统计泡孔结构,泡孔尺寸和泡孔密度分别用公式(2)、公式(3)计算。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (2)$$

$$N_t = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

式中: $\bar{d}$ 是泡孔的平均直径,单位 μm ; d_i 是样品中单个泡孔的直径,单位 μm ; n 是泡孔的数量(n 值至少为100),单位个; N_t 是泡孔密度,单位个/ cm^3 ; M 是SEM的放大倍率; A 是所选取区域的实际面积,单位 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 材料微观形貌分析

图2a至图2d展示了纯PP及PP/PA6共混材料的断面形貌。纯PP断面较平整,加入PA6后,共混材料断面呈现出“海-岛”相结构^[8],部分PP与PA6的相界面处因界面张力及热力学不相容性导致了“空隙”的出现。图2e至图2h进一步统计了熔融共混物中PA6颗粒的尺寸分布。PA6质量分数为10%时的平均直径为1.7 μm ,以球状颗粒均匀分布于PP基体中。随PA6含量增加,颗粒尺寸分布宽化并向大尺寸偏移。

当PA6质量分数达到20%时,部分PA6分散相

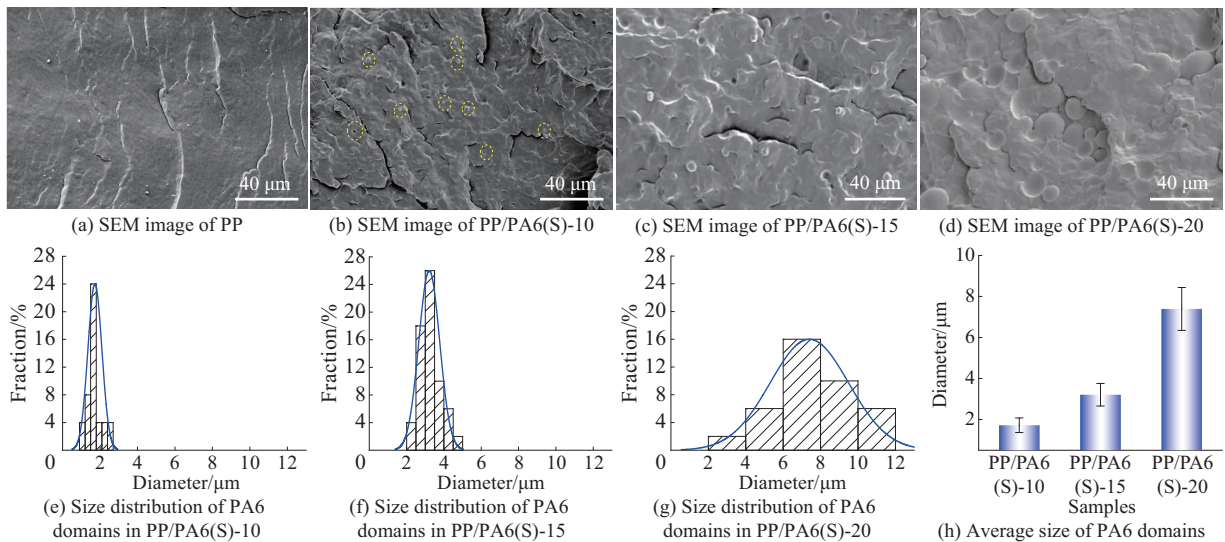


图2 PP及PP/PA6共混物断面形貌和PA6分散相直径的统计

Fig. 2 Fracture surface morphology of PP and PP/PA6 blends and statistics of PA6 domain diameters

颗粒尺寸增大至 $12.0\ \mu\text{m}$, 并出现团聚现象, 分散均匀性下降。这表明过多的分散相易因碰撞聚集成大尺寸颗粒, 这不仅削弱了 PA6 的增强效果, 还可能加剧应力集中, 促使裂纹在大颗粒周围萌生并扩展。

图 3 显示了原位成纤后复合材料中 PA6 纤维的形貌及直径分布。在滚筒拉伸作用下, PA6 球形颗

粒演变为高长径比的微纤状。其中, PP/PA6(F)-10 中微纤平均直径为 $252.8\ \text{nm}$ 。随 PA6 含量的增加, 纤维平均直径逐渐增大, PP/PA6(F)-15 和 PP/PA6(F)-20 的纤维平均直径分别达到 $531.3\ \text{nm}$ 和 $691.2\ \text{nm}$, 这是由于 PA6 含量增多引起分散相尺寸变大的结果, 印证了 PA6 含量是调控分散相尺寸及成纤形貌的关键因素。

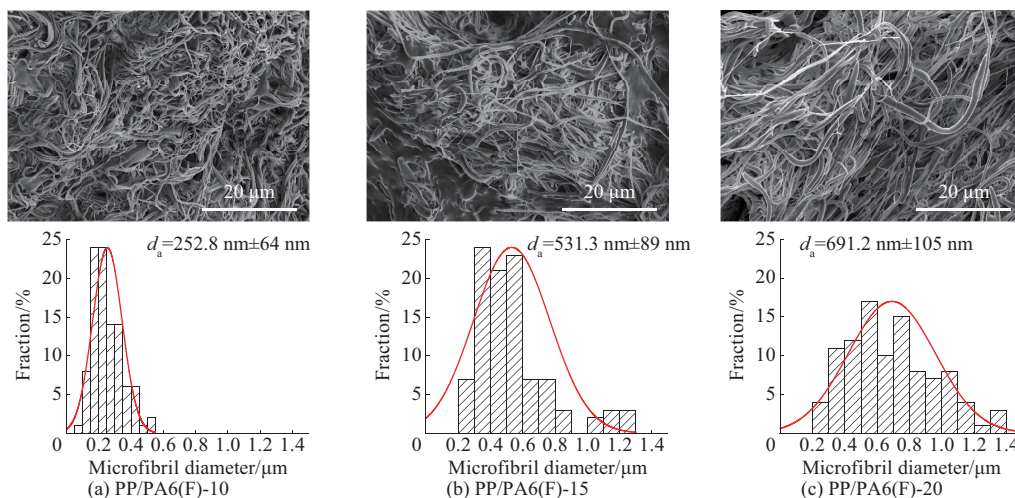


图 3 PA6 微纤形貌及其直径分布(图中 d_a 为平均直径)

Fig. 3 Morphology and diameter distribution of PA6 microfibrils (in the figure, d_a represents average diameter)

2.2 材料的等温结晶性能分析

在 scCO_2 发泡过程中, 样品在高压釜内的恒温饱和阶段可等效视为一个等温热力学过程, 该阶段材料的结晶行为将直接影响后续泡孔的成核与生长, 为了研究发泡条件下 PP 基体的结晶状态并揭示微纤对成核的调控机制, 图 4 给出了 $125\ ^\circ\text{C}$ 下 PP 及不同 PP/PA6 材料的等温结晶热流曲线。由图 4 不难发现纯 PP 结晶峰宽且强度低, 表明成核点少, 成

核速率慢。相比之下, 相同 PA6 含量下, 微纤复合材料的结晶峰更窄, 结晶更快。表 2 的半结晶周期($t_{1/2}$)结果表明, 纯 PP 的 $t_{1/2}$ 长达 $479.8\ \text{s}$, PA6 加入后, $t_{1/2}$ 显著缩短, 且随 PA6 含量增加逐渐缩短, 成纤后, PP/PA6(F)-10、PP/PA6(F)-15、PP/PA6(F)-20 的 $t_{1/2}$ 依次为 61.8 、 45.0 、 $37.0\ \text{s}$ 。这预示 PA6 微纤凭借更大的比表面积, 能提供丰富的异相成核位点, 从而可显著提升泡孔成核速率与成核效率^[9]。

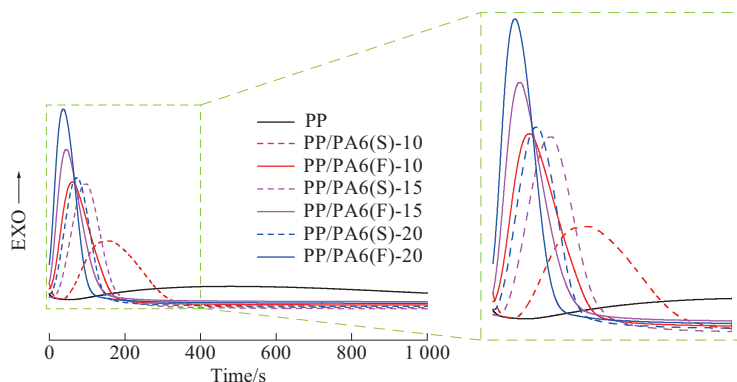


图 4 PP 和不同 PP/PA6 材料在 $125\ ^\circ\text{C}$ 时的等温结晶行为

Fig. 4 Isothermal crystallization behaviors of PP and different PP/PA6 materials at $125\ ^\circ\text{C}$

2.3 材料的流变性能分析

图 5 显示了纯 PP、PP/PA6 共混物及 IFC 的储能模量(G')、复数黏度(η^*)和损耗因子($\tan\delta$)随频率的

变化。由图 5a 和图 5b 可知, 在低频区, IFC 的 G' 和 η^* 明显高于相同 PA6 含量下的共混材料, 表明 IFC 熔体的黏弹行为由“类液体”向“类固体”转变, 缠结

表2 PP和不同PP/PA6材料的半结晶周期($t_{1/2}$)Tab. 2 Half-crystallization time ($t_{1/2}$) of PP and different PP/PA6 materials

Samples	$t_{1/2}/s$
PP	479.8
PP/PA6(S)-10	158.2
PP/PA6(F)-10	61.8
PP/PA6(S)-15	98.2
PP/PA6(F)-15	45.0
PP/PA6(S)-20	73.6
PP/PA6(F)-20	37.0

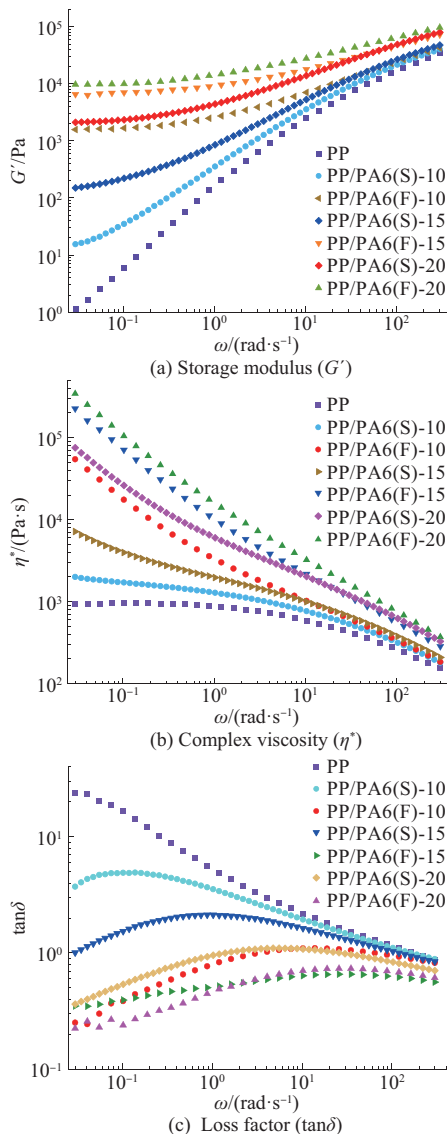


图5 PP和不同PP/PA6材料的黏弹性行为

Fig. 5 Viscoelastic behaviors of PP and different PP/PA6 materials

的PA6微纤限制了PP链段的运动,增强了弹性响应,证实了PA6微纤化网络结构的存在^[10]。在图5b中可以看出,所有组分的 η^* 出现典型的“剪切变稀”现象,源于分子链之间的相互缠结程度降低,减少了颗粒之间的碰撞和相互干扰,导致黏度下降^[11]。图5c中,

PP的 $\tan\delta$ 值随频率上升而下降,共混材料的 $\tan\delta$ 随频率的上升呈现先升高后降低的趋势,而IFC的 $\tan\delta$ 值在频域内变化整体相对平缓,再次印证了微纤复合材料熔体的“类固体”特性^[12],体系黏弹性的提升有利于后续发泡过程中泡孔的生长与稳定。

2.4 材料的力学性能分析

图6对比了纯PP、PP/PA6共混材料和IFC的力学性能。图6a和图6b拉伸测试结果表明,所有复合材料的拉伸强度均高于纯PP,其中PP/PA6(F)-10达到31.8 MPa,较纯PP提升约17%,且优于对应共混材料。这归因于PA6微纤具有高比表面积与长径比,能够有效传递界面应力、增强两相的相互作用^[13]。随着PA6质量分数增至15%和20%,PP/PA6 IFC的拉伸强度分别减小至28.9 MPa和27.8 MPa,这主要是高含量下微纤直径增大、纤维粗化及界面空穴增多,导致应力集中加剧(图6d),削弱了增强效果^[14]。此外,部分PA6微纤发生团聚限制了载荷的有效传递,也一定程度降低了拉伸强度。值得指出的是,纯PP及PA6质量分数为10%和15%的PP/PA6材料均表现为韧性断裂,而PA6质量分数为20%的PP/PA6材料的应力-应变曲线呈现典型的脆性断裂特征(图6a),其断裂伸长率显著降低,断面形貌(图6d)显示纤维团聚严重、界面脱黏明显,进一步证实了过量微纤对材料韧性的不利影响。

冲击性能测试结果(图6c)显示,PA6的引入显著提升了复合材料的冲击韧性,且IFC普遍优于共混材料。其中PP/PA6(F)-10的缺口冲击强度达4.9 kJ/m^2 ,较纯PP提升92%,这主要归因于PA6微纤可通过引发银纹、抑制裂纹扩展及诱导裂纹偏转等方式耗散能量,当裂纹扩展至PA6微纤时会发生一定角度的偏转(图7),从而改变裂纹扩展路径,延长能量耗散过程。另一方面,微纤形成的三维缠结网络亦有助于应力分散,缓解界面缺陷的不利影响^[15-16]。此外,随着PA6含量增加,复合材料缺口冲击强度呈下降趋势,这归因于分散相尺寸增大引起的应力集中及界面缺陷。

2.5 发泡温度对IFC泡孔结构的影响

选取PA6质量分数为10%的共混材料和IFC开展 scCO_2 发泡实验。图8列出了不同发泡温度下 scCO_2 发泡后材料的泡孔形貌和泡孔结构尺寸。纯PP因熔体强度低,泡孔易发生合并与塌陷,因此泡孔尺寸偏大且难以形成稳定结构^[17]。PP/PA6(S)-10

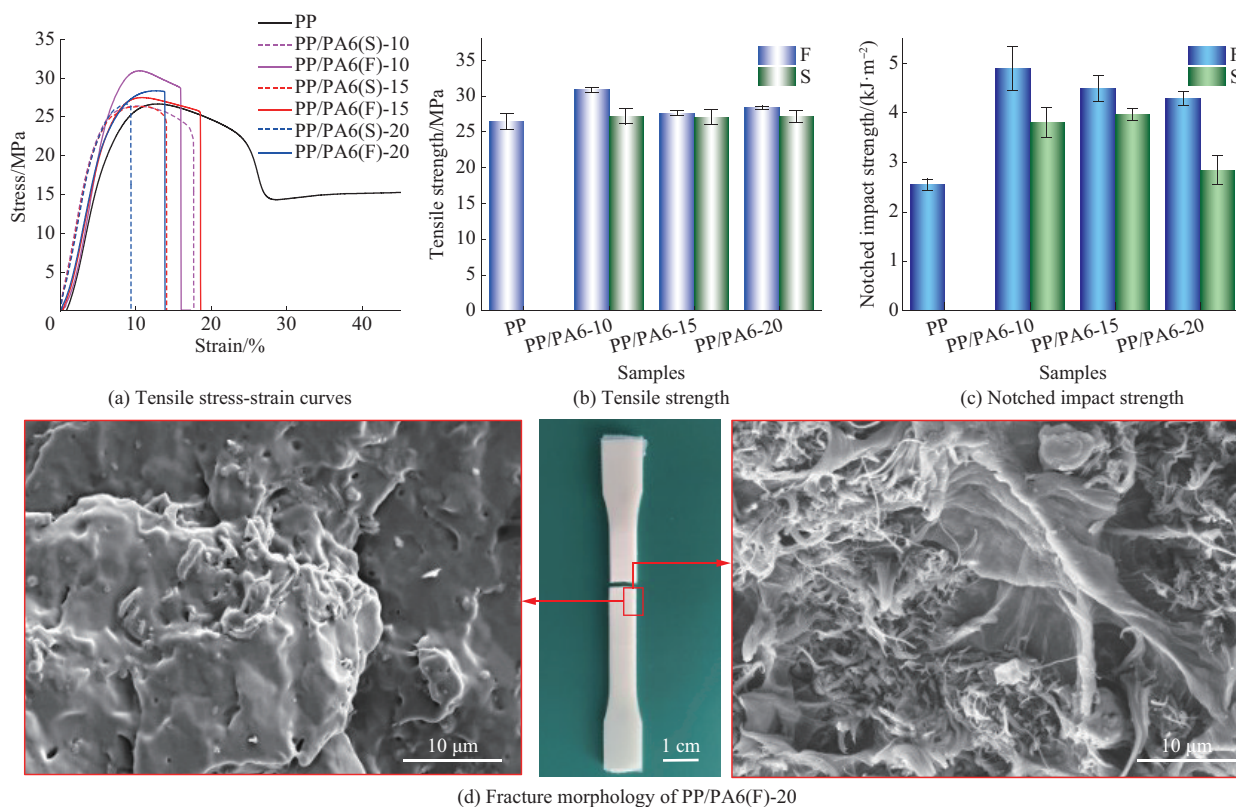


图6 PP 和不同 PP/PA6 材料的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of PP and different PP/PA6 materials

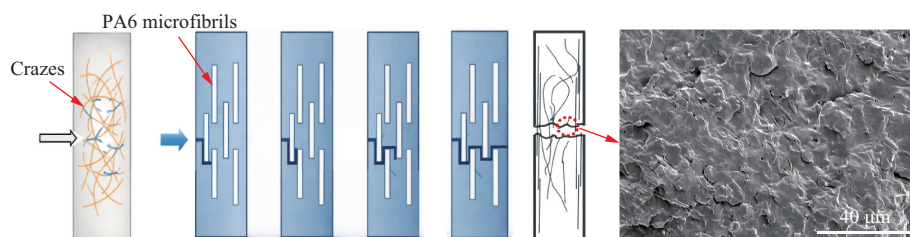


图7 纤维诱导银纹增韧机理与冲击断面形貌

Fig. 7 Fiber-induced crazing toughening mechanism and impact fracture surface morphology

中PA6颗粒作为异相成核剂,在一定程度上细化了泡孔,但其成核效率受限于颗粒比表面积。相比之下,相同PA6含量的IFC中PA6微纤具有较大的长径比与比表面积,能够提供大量异相成核位点,显著降低成核自由能垒与临界泡孔半径,同时微纤可诱导基体结晶,异相成核效应更强^[18-19],因此泡孔结构更加细密。另一方面,不同发泡温度作用下体系泡孔结构也呈现显著差异。对于纯PP,低温(105℃)时熔体强度较低,泡孔壁开始破裂、合并,在110℃时合并现象加剧,泡孔尺寸略有增大;当温度进一步升至115℃,熔体强度出现急剧下降,泡孔壁在内部气体压力下破裂,泡孔未能充分生长,尺寸反而减小。当温度继续升高至120℃,熔体强度进一步

降低,泡孔出现大规模合并、塌陷,泡孔结构破坏严重。对于PP/PA6共混材料和复合材料,较低发泡温度下熔体强度与黏度较高,泡孔生长受到较大阻力,因此最终的泡孔尺寸较小;随温度升高,熔体强度与黏度降低,CO₂分子扩散速率提高,泡孔生长阻力减小,泡孔尺寸呈现增加趋势。

图8b和图8c进一步定量统计泡孔结构,105℃时纯PP的泡孔直径和密度分别为80.2 μm和1.7×10⁶个/cm³,PP/PA6(S)-10的泡孔密度增至7.5×10⁸个/cm³,泡孔直径减至13.7 μm。原位成纤后,IFC的泡孔尺寸(8.9 μm)相比纯PP和共混物分别减小89%和35%,泡孔密度(1.9×10⁹个/cm³)较纯PP提升三个数量级。

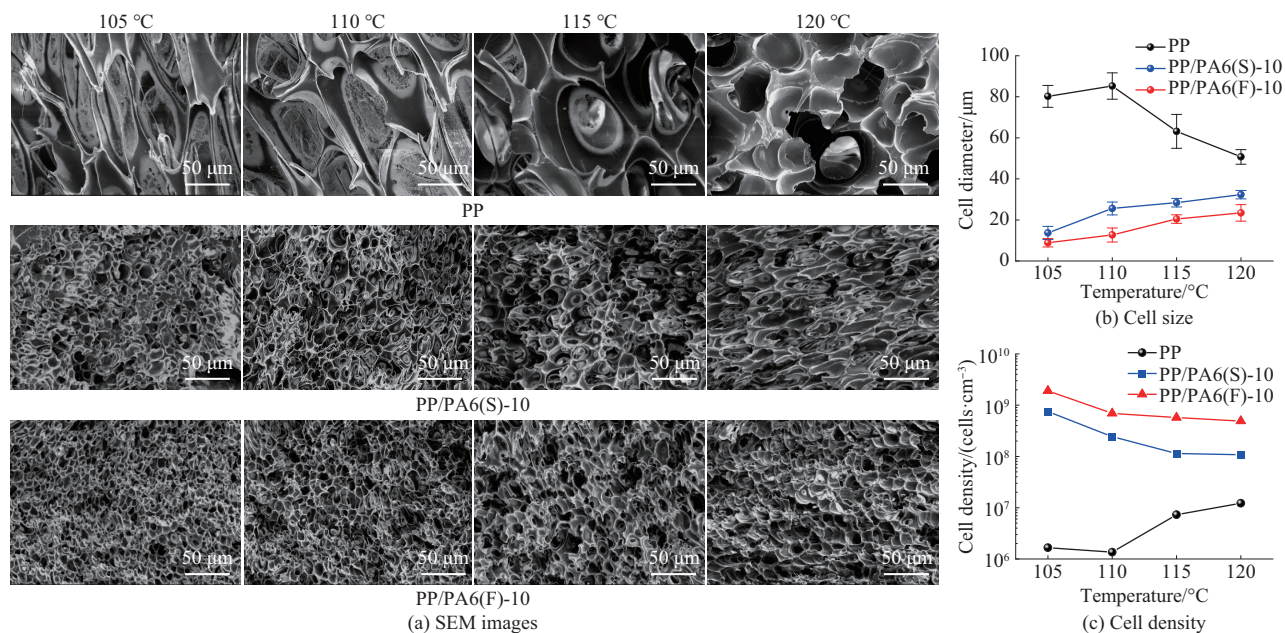


图8 发泡样品在不同发泡温度下的泡孔结构SEM图和尺寸统计分析

Fig. 8 SEM images and size statistical analysis of cell structure of foamed samples at different foaming temperatures

2.6 受限空间对IFC泡孔结构的影响

为探究受限空间对IFC泡孔结构的影响,选取PP/PA6(F)-10微纤复合材料在105 °C开展受限发泡实验(y 轴受限),通过调节 z 轴的空间高度 h (0、2、4 mm)控制受限程度,如图9所示,其中Free代表自由发泡, h_2 、 h_4 、 h_6 分别代表 h 为0、2、4 mm时的受限空间。结果发现,随着受限程度改变,泡孔取向程度发生明显变化^[20]。自由发泡状态下,泡孔生长遵循各向同性原则,各截面泡孔形貌近似圆形。 $h=0$ mm时(图9的 h_2 受限空间),样品处于 y 轴与 z 轴均受限的二维受限状态,泡孔仅能沿 x 轴方向生长,因此 xoz 截面呈显著的泡孔取向,而 yo 截面泡孔形貌仍以圆形为主。当 h 增大至2 mm时(图9的 h_4 受限空间), z 轴获得有限生长空间, yo 截面泡孔直径增大,泡孔生长虽仍以 x 轴方向为主,但取向程度较 $h=0$ mm时明显减弱。当 h 进一步增大至4 mm时(图9的 h_6 受限空间),此时仅 y 轴一维受限而 z 向空间充足, yo 截面泡孔呈现明显 z 轴取向; xoz 截面中泡孔虽呈圆形投影,但由于 y 轴受限,泡孔在三维空间实际呈扁平状。因此,随着发泡空间 h 的增大,泡孔取向从 x 轴方向逐渐转变为 z 轴方向。

泡孔长径比(d)可定量表征取向变形程度。对于 xoz 截面, $d>1$ 表示沿 x 轴取向, $d<1$ 表示沿 z 轴取向;对于 yo 截面, d 定义为泡孔在 y 轴与 z 轴方向的尺寸比,因 y 轴始终受限,该截面 d 值主要反映 z 轴

方向生长程度。图10a统计了不同受限空间下各截面泡孔 d 值变化。自由发泡时 d 值接近1,随着受限空间 h 从0 mm增大到4 mm, xoz 截面泡孔 d 值先升至2.7后逐步降至1; yo 截面内 d 值在 $h=0\sim 2$ mm时接近1,在 $h=4$ mm时降至0.26,进一步证实泡孔取向从 x 轴逐渐转变为 z 轴。图10b显示,自由发泡样品发泡倍率为5.2,三种受限空间下的样品发泡倍率依次降至3.1、4.0、5.0,虽低于自由发泡样品,但呈近似线性增加趋势。图10c示出泡孔取向转变的演化机理。受限条件下,熔体内产生非平衡应力场,驱动泡孔沿低约束方向优先膨胀。随受限空间 h 增大,垂直方向(VD)泡孔直径增大,水平方向(HD)取向减弱,最终取向方向随约束强度动态反转。

3 结论

(1)基于“熔融共混-高速热拉伸”工艺,成功制备了PA6微纤增强PP的IFC。通过引入增容剂PP-g-MAH,有效改善了PP/PA6两相界面相容性。研究表明,PA6含量是调控分散相形态的关键因素,当PA6质量分数为10%时,可形成平均直径为252.8 nm、分布均匀的PA6微纤;PA6质量分数增至20%则导致微纤粗化(直径约691.2 nm)与团聚。

(2)流变性能测试结果表明,PA6微纤网络显著提升了复合体系的熔体黏弹性,为泡孔的稳定生长奠定了基础。DSC分析发现,质量分数为10%的PA6微纤作为高效异相成核剂,可将PP的结晶半周

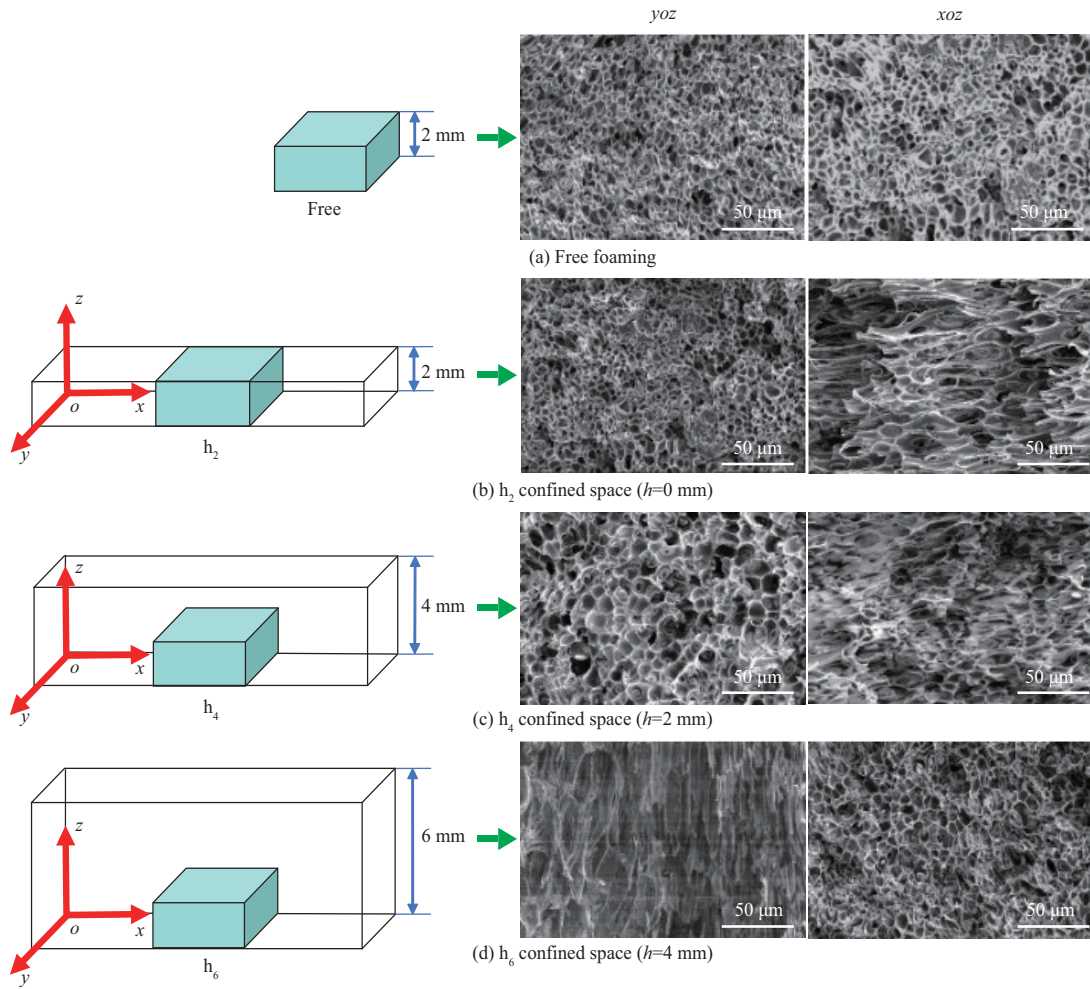


图9 受限发泡示意图及不同受限空间下的截面泡孔形貌

Fig. 9 Schematic of confined foaming process and cellular morphology on orthogonal cross-sections under different confined spaces

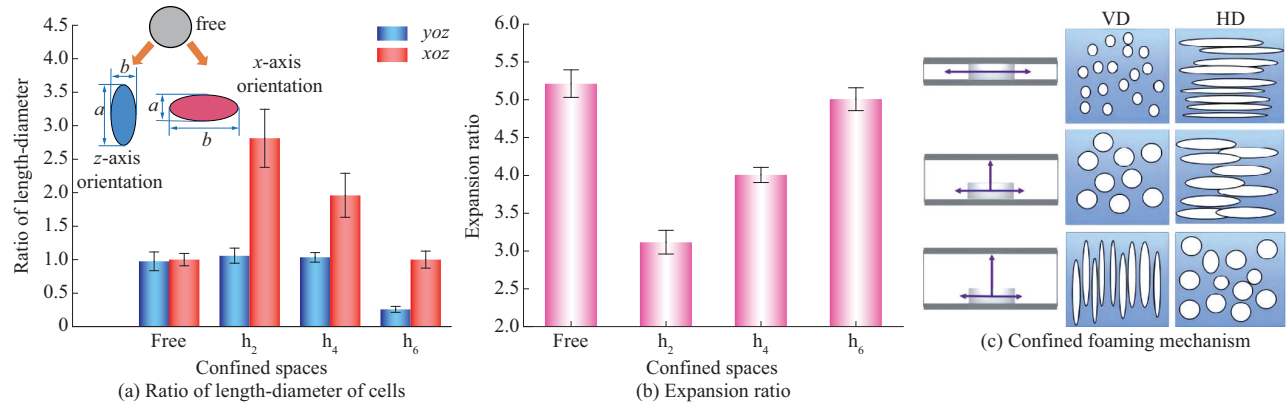


图10 泡孔长径比和发泡倍率随受限空间的变化及受限发泡机理

Fig. 10 Variation of aspect ratio of cells and expansion ratio as a function of confined space and confined foaming mechanism

期从纯PP的479.8 s大幅缩短至61.8 s,结晶速率显著提升。力学性能方面,当PA6质量分数为10%时,材料综合性能最优,拉伸强度和缺口冲击强度分别较纯PP提升17%和92%,实现了强度与韧性的同步改善。

(3)PA6微纤网络显著改善了材料的发泡行为。105 °C下PP/PA6(F)-10的泡孔密度高达 1.9×10^9 个/cm³,较纯PP提升三个数量级,平均孔径减小至8.9 μm。进一步通过受限发泡实验调节发泡空间约束,成功实现了泡孔结构从随机分布到沿特

定方向(x轴或z轴)高度取向的可控转变。

参考文献

- [1] SUN J W, LI Q, JIANG Y F, et al. Lightweight and high impact toughness PP/PET/POE composite foams fabricated by in situ nanofibrillation and microcellular injection molding[J]. *Polymers*, 2023, 15(1). DOI:10.3390/polym15010227.
- [2] JIANG J, YANG S Y, LI Z H, et al. Biodegradable poly(lactic acid)-based composite open-cell foam fabricated by supercritical CO₂ foaming for reusable and selective oil-adsorption[J]. *ENGINEERING Chemical Engineering*, 2026, 20(1). DOI:10.1007/s11705-026-2626-x.
- [3] ZHAO J C, WANG G L, ZHANG L, et al. Lightweight and strong fibrillary PTFE reinforced polypropylene composite foams fabricated by foam injection molding[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 119:22–31.
- [4] ZHAO J C, WANG G L, CHEN Z L, et al. Microcellular injection molded outstanding oleophilic and sound-insulating PP/PTFE nanocomposite foam[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 215. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.108786.
- [5] 刘金花, 方存炯, 姜贺扬, 等. 超临界流体发泡制备生物可降解塑料泡沫应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(4):175–180.
LIU Jinhua, FANG Cunjong, JIANG Heyang, et al. Application progress of biodegradable plastic foam prepared by supercritical fluid foaming[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(4):175–180.
- [6] SHARUDIN R W, AKHBAR S, SHAYUTI M S M, et al. Supercritical carbon dioxide (scCO₂) promising eco-friendly physical blowing agent for foaming process: A review[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2025, 3322(1). DOI:10.1063/5.0290939.
- [7] SARVER J A, SUMEY J L, WHITFIELD R M, et al. Confined batch foaming of semi-crystalline rubbery elastomers with carbon dioxide using a mold[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(26). DOI:10.1002/app.50698.
- [8] XING J, LI R N. Enhanced hydrophilicity of low melting point polylactic acid by butenediol vinyl alcohol copolymer via melt blending[J]. *Materials Research Express*, 2024, 11(3). DOI:10.1088/2053-1591/ad2d1f.
- [9] JIANG J, JIA C Y, YANG S Y, et al. Unveiling lightweight and high impact tough polypropylene foams through compatibilized in situ fibrillation integrated chemical foam injection molding[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2025, 19(6). DOI:10.1007/S11705-025-2555-0.
- [10] ZHANG L, XU R Y, GUO M W, et al. Structural compatibility-driven performance enhancement: PA6 in-situ microfibrillated Pebax composites with improved rheological, crystallization, and foaming properties[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2026, 229. DOI:10.1016/J.SUPFLU.2025.106829.
- [11] HAJIRAISSE R, JAHANI Y, HALLMANN T. Investigation of rheology and morphology to follow physical fibrillar network evolution through fiber spinning of PP/PA6 blend fiber[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58(8):1 251–1 260.
- [12] 杨莲, 蒋晶, 贾彩宜, 等. 聚酰胺6微纤增强聚丙烯复合材料制备及化学注塑发泡性能研究[J]. *中国塑料*, 2024, 38(6):12–18.
YANG Lian, JIANG Jing, JIA Caiyi, et al. Preparation of polyamide 6 microfiber reinforced polypropylene composite and its property of chemical foam injection molding[J]. *China Plastics*, 2024, 38(6):12–18.
- [13] DING W W, CHEN Y H, LIU Z, et al. In situ nano-fibrillation of microinjection molded poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends and comparison with conventional injection molding[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(113):92 905–92 917.
- [14] WANG B, SUN C C, WANG Y Y, et al. Improved mechanical properties of in situ microfibrillar polypropylene/polyamide6 composites through constructing strong interfacial adhesion[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(8):3 343–3 357.
- [15] YU P, LI S, WEI Z, et al. In-situ generation of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) nanofibrillar composites via a facile and cost-effective strategy of pressure-induced flow processing[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(6):1 868–1 880.
- [16] JIANG J, YANG L, JIA C Y, et al. Lightweight and high mechanical properties of in situ poly(ethylene terephthalate) reinforced polypropylene composite foams by chemical foam injection molding[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(49):21 498–21 508.
- [17] BHAGAT A B, PAL R, GHOSH A K. Foam processability of polypropylene/sisal fiber composites having near-critical fiber length for acoustic absorption properties[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(1):555–568.
- [18] 姜林, 曹尚刚, 刘鸣飞, 等. 增容剂含量对PP/PA66原位微纤复合材料微观形态和性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(7):38–44.
JIANG Lin, CAO Shanggang, LIU Mingfei, et al. Effect of compatibility content on micromorphology and properties of PP/PA66 in-situ microfiber composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(7):38–44.
- [19] LI M C, HUANG T K, QIN Y L, et al. Preparation process orthogonal optimization and mechanical properties of microcellular foam polypropylene[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(10). DOI:10.1002/mame.202100350.
- [20] HAN S, JIANG C, MI J G, et al. Influence of fibrillated poly(tetrafluoroethylene) on microcellular foaming of polyamide 6 in the presence of supercritical CO₂[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(43). DOI:10.1002/app.51258.