

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.006

聚丙烯/硬脂酸锌/纳米氧化锌发泡材料的制备

陈立鑫,李凤红,师岩,姜天赐,李鹏珍,石军鹏,刘杰,赫雨竹,郭林

(沈阳工业大学石油化工学院,辽宁辽阳 111003)

摘要:采用模压成型和注射成型两种成型工艺,通过化学发泡法制备聚丙烯(PP)/填料发泡材料。探究填料对模压成型发泡材料的泡孔形貌和热学性能影响。结果表明:加入单一填料,硬脂酸锌使泡孔分布更加均匀,泡孔形状均一;纳米氧化锌提高熔体强度,减小了泡孔尺寸;同时二者对结晶性能的影响显著,最大的结晶度为57%,熔融温度较纯PP有所降低。加入复合填料,其泡孔尺寸介于单纯加入硬脂酸锌和氧化锌之间;在结晶行为方面,与单一填料相比,结晶度有所下降,尤其在5:1时,结晶度大幅度下降,而熔融温度仍保持在168℃左右。此外,研究了不同填料对注射成型发泡材料的力学性能影响,硬脂酸锌和氧化锌均使发泡材料的力学性能得到提升。

关键词:聚丙烯;硬脂酸锌;氧化锌;泡孔形态;热学性能;力学性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0032-08

Preparation of Polypropylene/Zinc Stearate/Nanometer Zinc Oxide Blend Foaming Material

Chen Lixin, Li Fenghong, Shi Yan, Jiang Tianci, Li Pengzhen, Shi Junpeng, Liu Jie, He Yuzhu, Guo Lin

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract: Polypropylene (PP) / filler foaming materials were prepared by chemical foaming method with two molding processes of molding and injection molding. The effects of fillers on the morphology and thermal properties of foam materials were investigated. The results show that adding a single filler, zinc stearate makes the distribution of the bubble more uniform, the shape of the bubble is uniform. Nano zinc oxide improves the melt strength, reduces the size of the bubble. At the same time, the effect of the two on the crystallization performance is significant, the maximum crystallinity is 57%, and the melting temperature is lower than that of pure PP. In addition to the composite filler, the bubble size is between zinc stearate and zinc oxide. In terms of crystallization behavior, compared with the single filler, the crystallinity is decreased, especially when the ratio is 5 : 1, the crystallinity is greatly reduced, while the melting temperature is still around 168℃. In addition, the effects of different fillers on the mechanical properties of the foam materials were studied. Zinc stearate and zinc oxide both improve the mechanical properties of the foam materials.

Keywords: polypropylene ; zinc stearate ; zinc oxide ; bubble hole shape ; thermal performance ; mechanical property

聚丙烯(PP)泡沫塑料具有较好韧性、刚度/重量比、疲劳寿命和热稳定性,是其它热塑性泡沫塑料的理想替代品^[1]。因此,PP泡沫塑料被广泛应用于用于包装、运动器材、工业绝缘产品、汽车零部件等领域^[2]。然而,由于PP基泡沫具有半结晶性、熔体强度低和熔体弹性弱等特性,从而使泡沫的泡孔壁在泡孔生长过程中膨胀破裂,导致PP难以产生较高泡孔密度,泡孔易发生并泡和塌陷造成较大的泡

孔尺寸和泡孔分布不均匀的现象,会影响其力学性能变差^[3]。为制备性能较好的PP泡沫塑料,需要对PP进行改性。一般采用支化、共混和复合3种改性方法来提升PP的发泡性能。在这些方法中,聚合物共混被认为是制备具有所需性能的最可行和最经济的方法,对PP泡沫塑料的形貌、力学和热性能方面都有一定的改善^[4]。近年来,以填料来提升聚合物的性能受到研究者的广泛关注。

基金项目: 辽宁省高等学校基本科研重点项目(LZGD2017040),大学生创新创业计划项目(201950,2019244)

通讯作者: 李凤红,博士,教授,主要从事可降解功能材料的研究 E-mail: lfhy@aliyun

收稿日期: 2020-04-02

引用格式: 陈立鑫,李凤红,师岩,等. 聚丙烯/硬脂酸锌/纳米氧化锌共混发泡材料的制备[J]. 工程塑料应用,2020,48(6):32-39,45.

Chen Lixin, Li Fenghong, Shi Yan, et al. Preparation of polypropylene / zinc stearate / nanometer zinc oxide blend foaming material[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):32-39, 45.

对于 PP 等半结晶聚合物,填料作为异相成核剂,不仅可以降低填料与聚合物大分子间相互作用形成的成核势垒,而且可以诱导聚合物结晶,并通过改变 PP 的结晶行为来影响 PP 的发泡性能^[5]。

笔者以 PP 为基体,纳米氧化锌和硬脂酸锌为填料,采用化学发泡法以及模压成型工艺制备 PP/填料发泡材料。分别探究了氧化锌、硬脂酸锌以及不同比例的硬脂酸锌和氧化锌复合填料对 PP 发泡材料泡孔形态和热性能的影响。采用注射成型工艺制备力学样条,探究 PP/填料发泡材料的力学性能,为研究开发新型 PP/填料发泡材料提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: PPB4228, 中国石油大庆炼化公司;

发泡剂: TA-220, 江苏常州托普精细化工厂;

氧化锌: A10195, 石家庄龙力化工有限公司;

硬脂酸锌: G1, 湖州市菱湖新望化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TSE240A 型, 南京瑞亚共聚物制备有限公司;

注塑机: HTF90W1 型, 宁波海天注塑机集团有限公司;

平板硫化机: XLB-DY 型, 青岛华博机械科技有限公司;

密炼机: SU-70C 型, 常州苏岩科技有限公司;

电子万能试验机: CMT 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热仪: DSC822 型, METTLER TOLEDO 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): SU8010N 型, 日本日立公司。

1.3 PP 发泡材料的制备

(1) 模压成型法制备 PP 发泡材料。

将 PP 和填料按一定质量比放入密炼机中, 在温度为 190℃, 转速为 60 r/min 的工艺条件下, 将混合物料熔融共混 15~20 min; 共混后进行剪切造粒, 并与发泡剂进行混合; 共混后在 190℃、保压压力为 8 MPa、发泡时间为 5 min 的平板硫化机下压制成型, 制得材料 1[#](纯 PP)、2[#](PP/发泡剂=100/0.2)、3[#](PP/发泡剂/硬脂酸锌=100/0.2/1)、4[#](PP/发泡剂/氧化锌=100/0.2/1)、5[#][PP/发泡剂/(硬脂酸锌/氧化锌=6:1)复合填料=100/0.2/1]、6[#][PP/发泡剂/(硬脂酸锌/氧化锌

=5:1)复合填料=100/0.2/1]和 7[#][PP/发泡剂/(硬脂酸锌/氧化锌=4:1)复合填料=100/0.2/1]。

(2) 注射成型法制备 PP 发泡材料。

将 PP 和填料按一定质量比放入双螺杆挤出机中, 在筒料温度为 170~200℃、喂料速度为 2 kg/h、转速为 60 r/min 的工艺条件下, 进行混合并造粒备用; 将发泡剂与混合好的粒料按一定质量比放入注塑机中, 在注射温度为 185~195℃, 注射速度为 11.5 g/s, 冷却时间 25 s, 注射压力为 75 MPa 的工艺条件下, 进行注射成型, 制备力学样条, 其配比与 1[#]、2[#]、3[#]和 4[#]相同。

1.4 测试与表征

(1) SEM 测试。

采用 SEM 对模压样品的微观结构进行观察, 将各样品材料进行裁割, 选内部适当部分进行液氮淬断, 并在断面上喷金以提高其导电性, 喷金时间为 30 s 左右, 放入扫描电镜载样台固定, 进行测试得到样品的扫描图像。

泡孔的平均尺寸通过 Image J 图像分析软件测量得到, 并依据泡孔平均尺寸计算出泡孔密度, 泡孔密度按公式 (1) 计算:

$$N_c = \frac{1 - \rho/\rho_p}{10^{-4}d} \quad (1)$$

式 (1) 中: N_c 为泡孔密度; ρ 为发泡材料的密度; ρ_p 为发泡基体密度; d 为泡孔平均直径。

(2) 热性能分析测试。

使用差示扫描量热仪进行分析, 每次称取样品 5~10 mg。首先, 在氮气保护下以 10℃/min 的速率从 20℃升温至 200℃, 然后维持 3 min 以消除热历史, 然后继续以 10℃/min 的降温速率降至 25℃。

结晶度按式 (2) 计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_f 为复合材料结晶熔融焓; ΔH_0 为相同高聚物完全结晶的熔融热, PP 为 190 J/g。

(3) 力学性能分析测试。

拉伸性能: 采用电子万能试验机, 按照 GB/T1040.3-2006 对注射样条进行拉伸力学性能测试, 设置拉伸速率为 50 mm/min, 每组样品平均测试 3 次, 取其平均值为测试数据。测试样品的拉伸强度。

弯曲强度: 采用电子万能试验机, 按照 GB/

T9431-2008 对注射样条进行弯曲力学性能测试,设置弯曲速率为 2 mm/min ,每组样品平均测试 3 次,取其平均值为测试数据。测试样品的弯曲强度。

2 结果与讨论

2.1 模压成型工艺

(1) 不同填料对 PP 发泡性能的影响。

采用模压成型制备样条观测泡孔形貌,对于模压发泡成型方法,选择模压发泡须考虑发泡剂的分解温度、分解速度及基体材料的熔融特点。选择合适的加工温度、保压压力和发泡时间对泡孔形貌有着重要的影响。表 1 为工艺参数对 PP 泡孔形貌影响的描述^[6]。

表 1 工艺参数对 PP 泡孔形貌影响

项目	数值高	数值低
加工温度	温度高,熔体包裹能力下降 出现泡孔并泡和破裂现象	温度低,熔体黏度大,泡孔 尺寸小
保压压力	压力大,泡孔生长受限。压 力小,气体容易从泡孔中 和破裂现象	压力小,气体容易从泡孔中 逃逸出来,出现并泡、破泡 的现象
发泡时间	时间长,泡孔间发生合并, 泡孔尺寸增大	时间短,发泡剂未完全分解

本实验是在 190°C ,保压压力为 8 MPa ,发泡时间 5 min 的工艺参数下进行模压发泡,所得泡孔发生并泡的现象较少,泡孔之间有明确的泡孔壁,存在大的泡孔尺寸。此现象表明,在该工艺条件下,熔体对泡孔的包裹能力没有下降,泡孔的生长也未受到影响,能够较好制备出发泡材料。

①不同填料对泡孔尺寸影响。

图 1 为不同填料填充下 PP 发泡材料的 SEM 图。

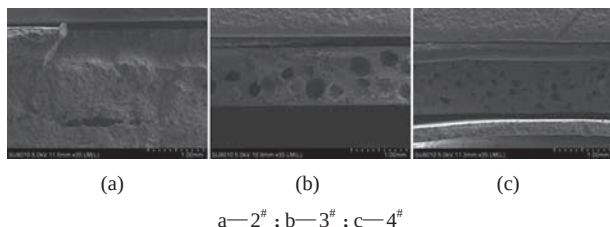


图 1 不同填料下 PP 发泡材料 SEM 图

通过观察图 1a 发现,单纯加入发泡剂并没有呈现出泡孔,这是由于笔者采用模压发泡的成型方式制备 PP 样条,在制备过程中,在没有加入分散剂的情况下,发泡剂的分散情况不好,使得发泡材料出现泡孔分布不均匀,所以发泡材料的截面上可能会出现没有泡孔的现象。Zhou Yuhui 等^[7]研究了新型无机-有机成核剂对 PP 发泡性能的影响,其中探究了单纯加入发泡剂时 PP 泡孔的形态。结果表明,单纯加入发泡剂泡孔会呈现不均匀分布。此外,

图 1a 中能明显观察到一条较大的裂口,说明单纯加入发泡剂,在 PP 熔体中可能有团聚现象,泡孔发生并泡和破裂,从而形成大泡孔或者不完整的泡孔结构。图 1b 和图 1c 通过 Image J 图像分析软件对 PP 发泡材料的泡孔尺寸进行测量,并通过公式 (1) 进行泡孔密度的计算,得到 PP/硬脂酸锌发泡材料的泡孔尺寸为 0.254 mm ,泡孔密度为 $1.81 \times 10^5\text{ 个/cm}^3$,PP/氧化锌发泡材料的泡孔尺寸为 0.1 mm ,泡孔密度为 $4.6 \times 10^5\text{ 个/cm}^3$ 。通过数据和图像分析,加入硬脂酸锌,所制的泡孔尺寸大,但未出现不完整的泡孔,这是由于其润滑性改善发泡剂的分散性,减少团聚现象发生,但对 PP 熔体强度无太大的影响,所以泡孔尺寸并未降低。而加入氧化锌比加入硬脂酸锌所制得泡孔要小的多,泡孔尺寸减小了 0.154 mm ,这是由于纳米氧化锌为纳米无机材料,而纳米无机材料与聚合物之间具有较好的表面黏附性,使得聚合物与纳米无机粒子具有高强度的结合力,从而改善了聚合物的熔体强度和力学性能,发泡时泡孔生长阻力增大,产生小尺寸泡孔^[8]。PP 的熔体强度提高,发泡时泡孔生长阻力增大,产生的泡孔不易破裂且泡孔尺寸小。通过这一现象表明氧化锌对 PP 发泡材料泡孔尺寸的影响较为显著。

②不同填料对泡孔形貌的影响。

通过图 1 的分析,且由前文可知,单纯加入发泡剂泡孔分布不均匀。硬脂酸锌的加入改善了发泡性能,泡孔分散均匀。这可能是由于硬脂酸锌的润滑性导致的,其降低了 PP 分子间的内聚能,削弱分子间的相互摩擦,从而降低 PP 熔体的黏度,改善发泡剂分散性,产生的泡孔均匀分布^[9]。但低黏度会造成气体在发泡过程中难以保持,有核泡孔更容易结合,所以加入硬脂酸锌会观察到泡孔形貌结构不均匀^[10]。而加入氧化锌后能明显观测到泡孔分布不均匀,这是由于氧化锌不具有硬脂酸锌的润滑性,在 PP 熔体中不能较好的分散,从而导致泡孔分布不均匀。总的来说,硬脂酸锌可以起到分散剂的作用,改善泡孔分布情况,而氧化锌能够提高 PP 熔体强度,降低泡孔尺寸。

(2) 复合填料对 PP 发泡性能的影响。

①复合填料对泡孔尺寸的影响。

在研究硬脂酸锌和氧化锌对 PP 发泡材料的形貌影响的基础上,又探究了硬脂酸锌和氧化锌在不

同比例下对泡孔形貌的影响。图2为不同比例的硬脂酸锌/氧化锌复合填料下PP发泡材料的微观形貌SEM图。

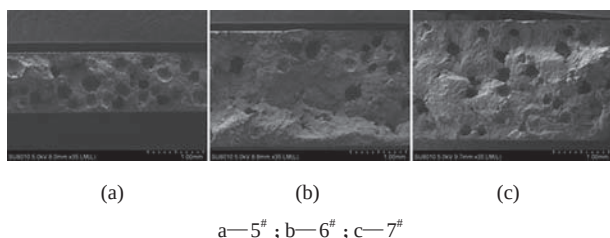


图2 不同比例硬脂酸锌/氧化锌复合填料下PP发泡材料SEM图

通过Image J图像分析软件对PP发泡材料的泡孔尺寸进行测量,并通过公式(1)进行泡孔密度的计算,得到比例为6:1时发泡材料泡孔的平均直径为0.414 mm左右,密度为 1.11×10^5 个/ cm^3 ,比例为5:1时发泡材料的泡孔的平均直径为0.242 mm左右,密度为 1.9×10^5 个/ cm^3 ,比例为4:1时发泡材料泡孔的平均直径为0.184 mm,密度为 2.5×10^5 个/ cm^3 。通过对比泡孔的尺寸,我们发现随着氧化锌的比例增大,泡孔的尺寸减小。这可能是由于氧化锌的含量增大,增加了树脂与颗粒之间的界面结合力,也就是增强了PP的熔体强度。较强的熔体强度可以抑制泡孔生长,从而泡孔尺寸减小。与单纯加入硬脂酸锌相比,在硬脂酸锌和氧化锌比例为6:1时,泡孔尺寸是增大的,这可能是在硬脂酸锌的基础上,加入少量的氧化锌增加了成核点位,有更多的气泡核产生,在一定的熔体体积内,会发生并泡现象,导致泡孔尺寸增大。而比例为5:1和4:1时,泡孔尺寸是减小的,这可能是由于随着纳米氧化锌含量的增加,大量泡孔同时成核,泡孔壁发生应变硬化效应,并且氧化锌会发生取向,使泡孔壁强度提高,泡孔生长受阻,从而泡孔尺寸减小^[11]。与单纯加入氧化锌相比,任何比例的复合填料,泡孔尺寸都是增大的,这是由于复合填料中氧化锌含量低于单纯加入氧化锌的含量,对于PP熔体强度的提升幅度小,所以泡孔尺寸较大。因此,通过对复合填料的探究,其泡孔尺寸介于单纯加入硬脂酸和氧化锌之间。

②复合填料对泡孔形貌的影响。

通过对图2的观察,对于泡孔的形貌而言,当比例为5:1时,泡孔的形貌大小不均一。这可能是由于在熔融共混时,硬脂酸锌与PP熔体形成均相结构,导致脂肪酸盐提供的成核点较少,再加上此时氧化锌的含量较低,从而无法引导气泡进入势能低

的两相界面,结果材料断面泡孔大小不一^[12]。对于泡孔分布而言,当比例为6:1时分布最为均匀,这是由于在硬脂酸锌的润滑作用下,氧化锌能够有序分布,但随着氧化锌含量的增多,相应的硬脂酸锌含量的减少,PP熔体黏度增大,使其分散性变差,从而影响泡孔的分布。通过与单一填料相比,复合填料的泡孔形貌明显更好。

(3)不同填料对PP发泡材料的热性能影响。

①不同填料对PP发泡材料的结晶性能影响。

图3为不同填料下PP发泡材料的结晶性能DSC曲线。表2为不同填料下PP发泡材料的结晶性能参数。

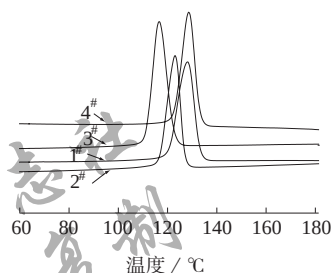


图3 不同填料下PP发泡材料的结晶性能DSC曲线

表2 不同填料下PP发泡材料的结晶性能参数

试样编号	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$(T_{\text{onset}} - T_p) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
1 [#]	128.23	132.65	4.42	99.60	52
2 [#]	123.21	126.53	3.32	93.64	49
3 [#]	116.83	122.14	5.31	109.44	57
4 [#]	128.72	132.78	4.06	103.05	54

注: T_p 为结晶温度, T_{onset} 为起始温度, ΔH_c 为结晶焓。

图3和表2为PP发泡材料的结晶性能,结晶度由公式(2)计算得到。通过分析可知,与纯PP相比,单纯加入发泡剂和加入硬脂酸锌,PP发泡材料的结晶峰向左移,结晶温度减小。对于单纯加入发泡剂而言,通过图2发泡剂的分散性可知,发泡剂在发泡过程中,并未完全分解,残留的发泡剂阻碍了PP分子链的平移重排,影响分子链的规整性,所以导致PP的结晶温度下降^[13]。硬脂酸锌的加入,PP发泡材料的结晶温度下降更为明显,大约下降了12℃,说明硬脂酸锌的加入明显推迟了PP结晶开始过程,硬脂酸锌并未促进晶核的形成,阻碍了晶核的形成速度。这可能是由于小分子与高分子链产生界面粘结的作用,抑制晶核的形成,从而使得高聚物结晶温度下降^[14]。而氧化锌的加入与硬脂酸锌以及单纯加入发泡剂不同,结晶峰向右移,结晶温度有所提升,表明氧化锌的加入提高了PP的结晶能力,起到促进结晶的能力。这是由于氧化锌能够提供大量的成核点位,起到异相成核作用,减弱了成核的能

垒,从而使得 PP 在高温下进行结晶^[15]。 $(T_{\text{onset}}-T_p)$ 为起始结晶温度与峰值温度的差值,可以直观的反映出结晶的速度,差值越小,结晶速度越大^[16]。通过表 2 分析可知,单纯加入发泡剂时,PP 的结晶速率最大,但由于发泡剂的存在阻碍了 PP 结晶,使得 PP 在较快的结晶速率下,结晶不够完善,结晶度降低。加入硬脂酸锌后,结晶速率最慢,在 PP 结晶过程中,会有更长的平移重排的过程,PP 结晶会更加充分完善,从而结晶度有所提升。在发泡过程中体系可能会有更长的气泡定型过程,使气泡生长过程更长,进而产生更大的泡孔直径^[17]。这也验证了图 1 加入硬脂酸锌会导致大泡孔的产生。对于氧化锌的加入,结晶速率较纯 PP 有所提高,这是由于纳米氧化锌的尺寸小,表面活性大,起到异相成核作用,从而结晶速率快。并且氧化锌的起始结晶温度比纯 PP 的高,一般认为聚合物材料的热结晶温度越高,结晶速度越快,材料的结晶性能也越好,所以结晶度有所提高^[15]。

②不同填料对 PP 发泡材料熔融性能的影响。

图 4 为不同填料下 PP 发泡材料的熔融性能 DSC 曲线。表 3 列出不同填料下 PP 发泡材料的熔融性能参数。

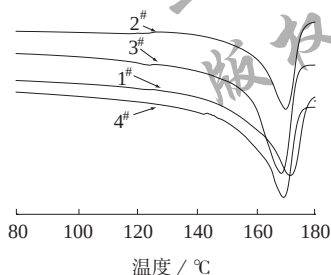


图 4 不同填料下 PP 发泡材料的熔融性能 DSC 曲线

表 3 不同填料下 PP 发泡材料的熔融性能参数

试样编号	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1 [#]	158.13	171.27	-93.61
2 [#]	158.79	169.96	-87.63
3 [#]	155.82	168.19	-107.92
4 [#]	159.45	168.90	-84.335

注: T_m 为熔融温度, ΔH_m 为熔融焓。

通过分析图 4 和表 3 可知,与纯 PP 相比,发泡材料的熔融温度都有所降低。对于单纯加入发泡剂而言,这可能是由于发泡剂对 PP 的结晶有所影响,使得 PP 发泡材料的结晶不完善,因而使得 PP 熔融需要更少的能量,在较低的温度下就能熔融。对于硬脂酸锌而言,这可能是由于硬脂酸锌影响了 PP 的结晶晶型,形成少量的其他晶型,导致熔融温度的

下降。对于氧化锌导致熔融温度的下降。这可能是由于氧化锌在诱导 PP 结晶时,形成的晶体尺寸小且均匀。此外,氧化锌使 PP 的熔融起始温度提高,表明熔体中残存晶核较少,导致熔融温度下降^[18]。

(4) 复合填料对 PP 热性能的影响。

①复合填料对 PP 结晶性能的影响。

图 5 为不同比例的复合填料下 PP 发泡材料的结晶性能 DSC 曲线。表 4 为不同比例的复合填料下 PP 发泡材料的结晶性能参数。

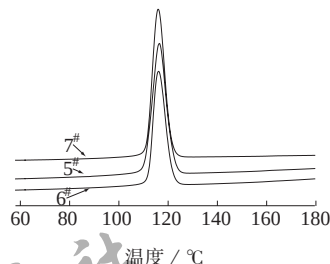


图 5 不同比例的复合填料下 PP 发泡材料的结晶性能 DSC 曲线

表 4 不同比例的复合填料下 PP 发泡材料的结晶性能参数

试样编号	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$(T_{\text{onset}}-T_p) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
5 [#]	118.39	123.34	4.95	104.63	55
6 [#]	117.90	122.87	4.97	79.96	42
7 [#]	117.97	122.49	4.52	101.85	53

图 5 为复合填料对 PP 发泡材料的结晶影响,从图中可以看出,改变硬脂酸锌和氧化锌的比例,PP 发泡材料的结晶温度和结晶峰位置变化不大。从表 4 中可以看出,三者之间结晶速率变化不是十分明显,但是结晶度存在显著的差异。在硬脂酸锌与氧化锌的比例为 5 : 1 时,其结晶度为 42%,明显小于 6 : 1 时的 55% 和 4 : 1 时的 53%。这可能是此时的纳米氧化锌与 PP 产生了相互竞争的关系:一是氧化锌的异相成核作用,促进结晶;二是阻碍高聚物分子链或链段运动的作用,抑制结晶。此时对 PP 分子链扩散的阻碍作用大于异相成核作用,表现为抑制结晶^[19]。随着氧化锌的含量增加,能够清楚地观察到结晶度是降低的,比例为 4 : 1 比 6 : 1 结晶度下降了 2%,但较 5 : 1 变化幅度小。这可能是由于氧化锌含量的增大,会阻碍 PP 大分子链有序进入到晶格中,导致结晶度降低^[20]。通过与图 3 对比发现,复合填料与单纯加入某一种填料,PP 发泡材料的结晶性能变化不同。与单纯加入氧化锌相比,复合填料的结晶峰位置和结晶温度均向低温方向移动,这可能是复合填料的结晶速率减小,导致 PP 分子链克服成核的能垒做规则排列的时间长,需要在更大的过冷度才能结晶,因此,只能在较

低的温度下才能开始结晶。同时,在较低温度下分子链活性较差,结晶不完善程度增大,因此,结晶度降低^[21]。而与单纯加入硬脂酸锌相比,结晶峰位置和结晶温度向高温方向移动,说明复合填料使 PP 分子链的迁移率增大,结晶速率增大,在较高的温度下就能形成晶核,所以结晶温度较高。而且结晶温度高会导致 PP 分子链运动较快从而不能更好地进行有序排列,所以结晶度降低^[20]。

②复合填料对 PP 熔融性能的影响。

图 6 为不同比例复合填料下 PP 发泡材料的熔融 DSC 曲线。表 5 为 PP 发泡材料的熔融性能。

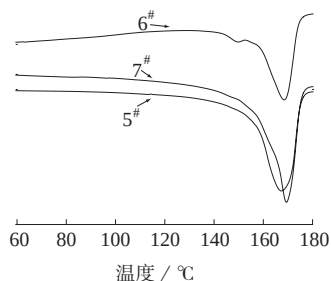


图 6 不同比例复合填料下 PP 发泡材料的熔融 DSC 曲线

表 5 不同比例复合填料下 PP 发泡材料的熔融性能参数

试样编号	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
5 [#]	155.49	166.91	-93.42
6 [#]	156.07	168.46	-66.07
7 [#]	161.06	168.96	-86.88

通过分析图 6 和表 5 发现,随着氧化锌的含量增大,熔融温度也随之升高,这可能是由于氧化锌的含量增加,PP 熔体中未熔晶体的分子活性增强,分子更容易重排而形成完善程度更好、熔点更高的晶体,故熔融温度升高^[22]。但熔体温度变化不大,与单纯加入氧化锌和硬脂酸锌基本相同,熔融温度均在 168℃左右。

2.2 注射成型工艺

笔者采用注射成型制备样条测试力学性能,对于注射成型方法,选择合适的注射压力、注射速度、冷却时间和发泡温度对发泡样条和泡孔的形貌有着重要影响。表 6 为工艺参数对 PP 发泡材料的样条和泡孔形貌的描述^[23]。

表 6 工艺参数对 PP 发泡材料的样条和泡孔形貌的描述

项目	数值	
	高	低
注射压力	会产生飞边现象	气体容易从泡孔中逃逸出来,出现并泡、破泡的现象
注射速度	泡孔间发生合并,泡孔尺寸增大	不利于发泡剂的扩散和溶解
冷却时间	样条发生翘曲变形	样条未完全固化
发泡温度	熔体强度大幅度下降	发泡剂分解不完全

探究单一填料对 PP 发泡材料的力学性能影响。在发泡温度为 170~200℃、保压压力为 75 MPa、加工时间为 25 s、转速为 60 r/min 的工艺条件下进行注射成型,所得样条没有发生翘曲变形,样条飞边现象并未发生,未对样条表面的厚度产生影响,这些现象表明,此工艺条件下,制备出的力学样条非常适于进行力学性能的测试。

①不同填料对 PP 发泡材料拉伸性能影响。

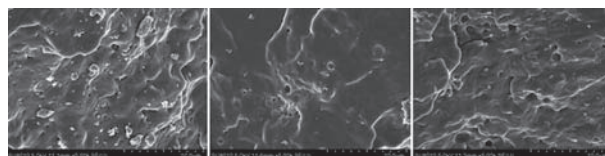


图 7 不同填料在 PP 发泡材料中分散性 SEM 图
a—2[#]; b—3[#]; c—4[#]

图 7 不同填料在 PP 发泡材料中分散性 SEM 图

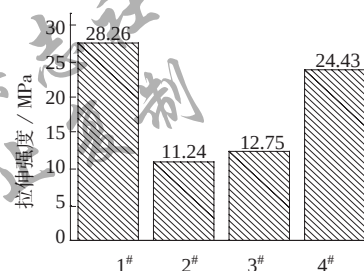


图 8 不同填料下 PP 发泡材料的拉伸性能

通过分析图 8 PP 发泡材料的拉伸性能发现,PP 发泡材料较纯 PP 材料拉伸强度下降。对于单纯加入发泡剂的 PP 发泡材料,其有最低的拉伸强度为 11.24 MPa,通过观察图 7 PP 发泡材料的分散度,能够清楚观察到有较大的颗粒附着在 PP 熔体中,其颗粒为发泡剂。这可能是由于发泡剂在有效的时间内,发泡剂分解并不完全,导致有残留的发泡剂颗粒存在于 PP 熔体中。这些残留的发泡剂颗粒在受外力的作用下,应力不能充分转移,承载载荷的能力下降,从而导致拉伸强度下降^[24]。另一方面,泡孔孔径大,泡孔分布不均匀,孔壁对载荷的分散作用小,裂纹在泡孔之间扩展较快,也会导致拉伸强度下降^[25]。加入硬脂酸锌后,PP 发泡材料的拉伸强度有所提高,但提升幅度不大。通过观察其分散性以及泡孔的结构,这可能是两个原因造成的。一方面,硬脂酸锌作为润滑剂的存在降低了 PP 分子间的相互作用,从而有利于聚合物分子链的相对滑动和旋转,促进熔体流动,使得发泡剂分散性得到改善,防止了发泡剂团聚现象的发生,从而制得均匀分布的泡孔结构^[26]。另一方面,硬脂酸锌具有活化发泡剂

的作用,并且通过路易斯酸碱配位理论进行分析,硬脂酸锌为离子化合物,活化效果好,使得发泡剂产生大量气体,造成泡孔尺寸增大,导致有效承载面积减小^[27]。对于加入氧化锌而言,氧化锌也具有活化发泡剂的作用,但氧化锌为共价化合物,氧化锌比硬脂酸锌的配位作用弱的多,导致发泡剂发气量相比于硬脂酸锌提高较少^[27]。而且氧化锌能够改善聚合物分子间结合力,提高PP的熔体强度,使得发泡过程中,泡孔生长受阻,形成尺寸小的泡孔。对于PP发泡材料的拉伸强度,由于泡孔尺寸小,泡孔所占材料的比例减小,孔与孔之间的间距增加即孔壁增厚,拉伸过程中将用更多的PP基体来抵抗外力形变使得拉伸强度增加,所以氧化锌的加入能明显提高PP发泡材料的力学性能^[28]。

②不同填料对PP发泡材料的弯曲性能影响。

图9为不同填料下PP发泡材料的弯曲性能。

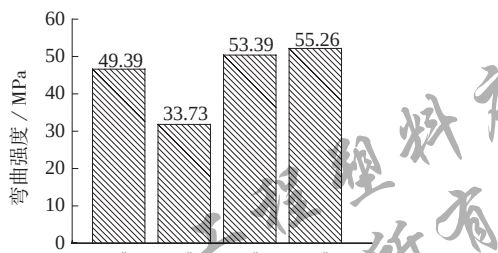


图9 不同填料下PP发泡材料的弯曲性能

从图9可以看出,加入硬脂酸锌和氧化锌,PP发泡材料的弯曲强度有所提高,尤其是加入氧化锌,提高了5.87 MPa。造成这一现象可能是由于孔径存在差异,分解气体量相对较少,闭孔率高、孔径小,含有大量细小且较均匀的泡孔,这些细小泡孔能够钝化高聚物中的微小裂纹扩展,在外力作用下微孔周围可引发大量银纹和剪切带,吸收能量以达增韧效果,承载能力加强,提高了复合材料弯曲强度^[29]。而加入硬脂酸锌,发泡材料泡孔孔径大,复合材料的弯曲强度本应该下降,但硬脂酸锌的润滑性提高了PP分子间的相对运动能力,在承受外力时,基体材料能够保持良好的连续性,表面附近熔体内部的分子链沿流动方向发生取向,从而对基体也起到一定增强作用,提高了弯曲强度^[9,26]。此外,单纯加入发泡剂的发泡材料弯曲强度大幅下降,正如图2所示,发泡不均匀,泡孔孔径的大小不一,存在团聚粒子,使得在受力后,孔壁对载荷的分散作用差,复合材料在力的作用下每个方向的变形不均匀,大尺寸泡孔附近容易产生应力集中,材料承受载荷的能力下降,

导致复合材料的弯曲强度差^[30]。

3 结论

(1) 模压成型法制备的PP/单一填料的发泡材料中,硬脂酸锌可以起到分散剂作用,改善泡孔分布情况,而氧化锌能够提高PP熔体强度,降低泡孔尺寸。且硬脂酸锌的缓慢结晶速率,使PP发泡材料的结晶度得到提高,晶核的形成完善,但熔融温度有所降低。而纳米氧化锌发挥了异相成核作用,增加了PP发泡材料结晶度,熔融温度也存在下降现象。

(2) 模压成型法制备的PP/复合填料发泡材料,经检测其泡孔尺寸介于单纯加入硬脂酸锌和氧化锌之间,复合填料的泡孔形貌较单一填料明显更好。但在结晶行为方面,复合填料的结晶度有所下降,尤其在5:1时发生了竞争关系,结晶度大幅度下降,而在熔融行为方面几乎没有变化,熔融温度保持在168℃左右。

(3) 采用挤出注射成型工艺,并研究了单一填料对PP发泡材料的影响,加入硬脂酸锌后,PP发泡材料的拉伸强度和弯曲强度略有增加。加入氧化锌可增加PP熔体强度,使得PP发泡材料的泡孔尺寸变小,泡孔密度增大。受力时,孔与孔之间的孔壁能够承受更大的外力变形,从而PP发泡材料的拉伸强度和弯曲强度明显增大。

(4) 根据所需产品的性能和形状要求可选择模压或者注射成型工艺。模压成型法制备的PP发泡材料泡孔尺寸小且相对均一,泡孔之间有明显的泡孔壁,泡孔发生并泡的现象较少,并且操作简单,便于控制。而挤出注射成型工艺制备的PP发泡材料,填料在基体中分散均匀,测试标准样条尺寸稳定性好,力学性能好,可成型复杂形状的发泡产品。

参考文献

- [1] Yang Chenguang, Wang Mouhua, Zhang Mingxing, et al. Supercritical CO₂ foaming of radiation cross-linked isotactic polypropylene in the presence of TAIC[J]. *Molecules*, 2016, 21(12):1660.
- [2] Fu Long, Shi Qiankun, Ji Youxin, et al. Improved cell nucleating effect of partially melted crystal structure to enhance the microcellular foaming and impact properties of isotactic polypropylene[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 160:104794.
- [3] Kumar A, Patham B, Mohanty S, et al. Effect of temperature on thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene foams prepared by single step and two step batch foaming process[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(3):80.

- [4] Fu Dajiong, Chen Feng, Peng Xinagfang, et al. Polyamide 6 modified polypropylene with remarkably enhanced mechanical performance, thermal properties, and foaming ability via pressure - induced - flow processing approach[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(8):2 721-2 729.
- [5] Li Zhishan, Chen Mingjie, Ma Weihua. Polypropylene/hydroxyl-multiwall carbon nanotubes composites:crystallization behavior, mechanical properties, and foaming performance[J]. *Journal of materials science*, 2016, 51(9):4 566-4 579.
- [6] 秦立祥. 高性能 PVC 结构泡沫的制造装备及工艺性能研究 [D]. 河南工业大学, 2019.
- Qin Lixiang. Research on manufacturing equipment and process performance of high-performance PVC structural foam [D]. Henan University of Technology, 2019.
- [7] Zhou Yuhui, Wang Lijun, Xiao Xin, et al. Preparation of a novel inorganic-organic nucleating agent and its effect on the foaming behavior of polypropylene[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, 27(5):1 538-1 545.
- [8] Altan M, Yildirim H. Effects of compatibilizers on mechanical and antibacterial properties of injection molded nano-ZnO filled polypropylene[J]. *Journal of composite materials*, 2012, 46(25):3 189-3 199.
- [9] 宋月华. 医用聚丙烯润滑改性的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2012.
- Song Yuehua. Research on lubricating modification of medical polypropylene [D]. Shanghai: Donghua University, 2012.
- [10] Huang Hanxiong, Wang Jiankang. Improving polypropylene microcellular foaming through blending and the addition of nano-calcium carbonate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(1):505-513.
- [11] Bhattacharya S, Gupta R K, Jollands M, et al. Foaming behavior of high melt strength polypropylene / clay nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(10):2 070-2 084.
- [12] 陈俊伟. 聚丙烯微发泡复合材料的制备及其性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- Chen Junwei. Preparation and properties of polypropylene microfoaming composites[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [13] 何跃, 郝明洋, 张纯, 等. 聚丙烯 / 无机纳米粒子复合材料的发泡行为 [J]. *高分子通报*, 2016(4):80-87.
- He Yue, Hao Mingyang, Zhang Chun, et al. Foaming behavior of polypropylene / inorganic nanoparticle composites [J]. *Polymer Bulletin*, 2016(4):80-87.
- [14] 蒋东升, 王永忠, 卢康利, 等. 载银纳米二氧化钛对聚丙烯结晶性能影响 [J]. *中国塑料*, 2008, 22(3):18-22.
- Jiang Dongsheng, Wang Yongzong, Lu Kangli, et al. Effect of silver-bearing nano titanium dioxide on crystallization properties of polypropylene [J]. *China Plastics*, 2008, 22(3):18-22.
- [15] 刘华斌. 纳米氧化物颗粒的表面改性及其应用研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- Liu Huabin. Surface modification and application of nano-oxide particles [D]. Changsha: Hunan University, 2012.
- [16] 于芳, 马伊, 梁文斌, 等. 改性聚丙烯的结晶行为和熔体强度研究 [J]. *塑料科技*, 2018, 46(6):37-41.
- Yu Fang, Ma Yi, Liang Wenbin, et al. Study on crystallization behavior and melt strength of modified polypropylene[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(6):37-41.
- [17] 张玉良, 杨镇源, 李荣勋, 等. 石墨烯对聚丙烯发泡性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(7):39-43.
- Zhang Yuliang, Yang Zhenyuan, Li Rongxun, et al. Effect of graphene on foaming properties of polypropylene[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2019, 47(7):39-43.
- [18] 杨华明, 曹建红, 敖伟琴, 等. 无机粒子 / 聚合物复合材料的结晶行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003(3):68-71.
- Yang Huaming, Cao Jianhong, Ao Weiqin, et al. Crystallization behavior of inorganic particle / polymer composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003(3):68-71.
- [19] 帅宇, 王家俊, 孙玉廷. 纳米二氧化钛粒子对聚乳酸非等温结晶过程的影响 [J]. *浙江理工大学学报*, 2015, 33(11):776-780.
- Shuai Ning, Wang Jiajun, Sun Yuting. Effect of nano-sized titanium dioxide particles on non-isothermal crystallization of PLA [J]. *Journal of Zhejiang University of Science and Technology*, 2015, 33(11):776-780.
- [20] 贾鹏月. 纳米氧化锌改性聚酯结晶行为研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.
- Jia Pengyue. Study on crystallization behavior of nano-ZnO modified polyester[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2016.
- [21] 毛桂洁, 王鹏. 聚乙烯醇 / 纳米氧化锌复合材料的非等温结晶动力学 [J]. *材料科学与工艺*, 2009, 17(3):422-426.
- Mao Guijie, Wang Peng. Non-isothermal crystallization kinetics of polyvinyl alcohol / nanometer zinc oxide composites[J]. *Materials Science and Technology*, 2009, 17(3):422-426.
- [22] 熊业志, 刘月香, 胡圣飞, 等. 聚丙烯发泡珠粒的结晶熔融行为与发泡特性 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(9):49-53.
- Xiong Yezhi, Liu Yuexiang, Hu Shengfei, et al. Crystallization melting behavior and foaming characteristics of polypropylene foam beads [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(9):49-53.
- [23] 伍文宗. 微孔发泡聚丙烯的注塑工艺优化及增强机理的研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2017.
- Wu Wenzong. Research on injection molding process optimization and strengthening mechanism of microporous foaming polypropylene [D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2017.
- [24] Wacharawichanant S, Thongyai S, Siripattanasak T, et al. Effect

- based on benzoxazine chemistry[J]. Appl Polymer Science, 1998, 70:1 299-1 306.
- [10] 郭祚强. 新型邻苯二甲腈树脂及其透波复合材料的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- Wu Zuoqiang. Study on novel phthalonitrile resins and wave-transparent composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [11] 张彤, 苯并噁嗪 / 邻苯二甲腈共混树脂的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- Zhang Tong. Study on novel phthalonitrile resins and wave-transparent composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016.
- [12] 邹兴强. 含烯丙基邻苯二甲腈树脂合成、改性及复合材料研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- Zou Xingqiang. Synthesis, modification and research of the allyl-fuctional phthalonitrile and its composites[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [13] 李兴建, 白宝仕, 刘升, 等. 具有相分离结构的 PMMA / PEG 半互穿网络形状记忆高分子 [J]. 材料导报, 2020, 34(2):2 142-2 146.
- Li Xingjian, Bai Baoshi, Liu Sheng, et al. PMMA / PEG semi-interpenetrating network shape memory polymer with phase separation structure[J]. Materials Reports, 2020, 34(2):2 142-2 146.
- [14] 李曼曼. 基于半互穿网络体系的三聚氰胺甲醛树脂改性研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- Li Manman. Study on modification of melamine formaldehyde resin based on semi-interpenetrating network system [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [15] 赵占玉. 半互穿网络聚酰亚胺的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- Zhao Zhanyu. Preparation and properties of semi-interpenetrating polyimide networks[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
-
- (上接第 39 页)
- of mixing conditions and particle sizes of titanium dioxide on mechanical and morphological properties of polypropylene / titanium dioxide composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2009, 18(8):607-616.
- [25] 侯俊吉. 聚丙烯泡沫材料的微孔发泡制备工艺及其性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2019.
- Hou Junji. Preparation technology and properties of polypropylene foam by microporous foaming [D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [26] Dai Lu, Wang Xia, Zhang Jieming, et al. Effects of lubricants on the rheological and mechanical properties of wood flour / polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(25):47 667.
- [27] 张国栋. AC / NaHCO₃ 复合发泡剂的改性及在 PVB 发泡材料中的应用研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- Zhang Guodong. Modification of AC / NaHCO₃ compound foaming agent and its application in PVB foaming material[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [28] 白海阔. 聚丙烯微孔材料的泡孔形貌调控及其性能的研究 [D]. 宁波: 宁波大学, 2018.
- Yan Haikuo. Study on pore morphology regulation and properties of polypropylene microporous materials [D]. Ningbo: Ningbo University, 2018.
- [29] 龚维, 何力, 罗筑, 等. 微孔发泡对聚丙烯力学性能的影响 [J]. 现代机械, 2005(6):81-82.
- Gong Wei, He Li, Luo Zhu, et al. Effect of microporous foam on the mechanical properties of polypropylene[J]. Modern Machinery, 2005(6):81-82.
- [30] 段焕德. 微发泡聚丙烯复合材料力学性能的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- Duan Huande. Study on mechanical properties of microfoaming polypropylene composites [D]. Guiyang: Guizhou University, 2015.