

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.012

PP 材料的发泡行为及表面质量*

梅泽敏¹, 何力², 王伟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:以聚丙烯(PP)为基体材料,通过注射成型法制备PP微发泡材料,结合热重分析、差示扫描量热分析及扫描电子显微镜观察等技术,研究了发泡剂KEE-25C, RAZ-70, NaHCO₃, PE-80对PP材料发泡行为及表面质量的影响。结果表明,不同发泡剂添加到PP中进行发泡,对材料的发泡行为及表面质量有显著的影响。当发泡剂为KEE-25C时,发泡材料的发泡行为较理想,泡孔直径最小,泡孔密度最大,分别为38.703 μm, 1.7005 × 10¹⁶个/cm³;表面质量无明显气痕出现,呈现较光滑的表面。其他三种发泡剂添加到PP材料中,其发泡行为及表面质量较差。

关键词:聚丙烯;发泡剂;发泡行为;表面质量

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0059-05

Foaming Behavior and Surface Quality of PP Materials

Mei Zemin¹, He Li², Wang Wei¹, Yin Xiaogang¹, Gong Wei^{1,2}

(1. School of Material and Architectura Engineering of Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Micro-foaming polypropylene (PP) material was prepared by injection molding method, the effects of foaming agents such as KEE-25C, RAZ-70, NaHCO₃, PE-80 on the foaming behavior and surface quality of PP was studied by TG, DSC and SEM technology. The results show that different foaming agents have obvious effect on the foaming behavior and the surface quality of PP foaming materials. When the foaming agent is KEE-25C, the foaming behavior of PP foaming materials is ideal, the cell diameter is the smallest, and the cell density is the highest, which is 38.703 μm and 1.7005 × 10¹⁶ number/cm³ respectively. There is no obvious gas mark on the surface quality of PP foaming materials. PP foaming materials using the other three foaming agents have poor foaming behavior and surface quality.

Keywords: polypropylene; foaming agent; foaming behavior; surface quality

近年来,聚丙烯(PP)发泡材料由于具有密度小、冲击韧性好、绝缘、绝热、隔音和保温等优异的性能而引起学术界和工业界的注意,在汽车、家电、交通等领域获得广泛应用^[1-5]。但是由于其发泡质量差及制品表面质量问题,限制了在以上领域的更多应用。

目前,国内外专家学者为了改善PP发泡材料的发泡质量开展了大量的研究。信春玲等^[6]采用超临界法制备PP发泡材料,研究物理发泡剂CO₂对其发泡倍率和泡孔结构的影响规律。结果表明,随发泡剂注入量(一定范围)增大,PP发泡倍率提高,控制熔体温度在PP材料结晶温度以上5℃左右,能够得到发泡倍率高,泡孔结构好的PP发泡材料。李帅等^[7]对微发泡注塑件的表面质量进行了研究。结果表明,型腔气体压力对注塑件的表面质量有显著的影响,当压力逐渐增加时,微发泡注塑件表面气

痕逐渐减少直至消除,表面光泽度显著提高,塑件表面粗糙度明显降低。LEE J等^[8]研究了微发泡PP/短切碳纤维(SCF)复合件的表面质量,发现熔体中SCF的质量分数减少可以降低填充过程中的气泡成核率,熔体前沿的泡孔破裂大幅度减少。上述研究主要通过物理发泡及工艺以达到改善材料发泡行为及表面质量,然而,从发泡剂的本征特性去研究PP材料发泡行为及表面质量的影响,近几年的文献报道较少。所以,笔者通过化学发泡法注射成型技术制备发泡PP材料,从发泡剂本征特性角度,对发泡PP材料发泡行为及表面质量进行研究。

* 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([2015]29号),贵州省“百”层次人才项目[2016]5673号

联系人: 龚维,教授,博士,主要从事高分子结构与性能研究

收稿日期: 2017-01-16

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 工业级, 北京燕山石化股份有限公司;

橡塑发泡剂 (KEE-25C): 有效物质含量 80%, 产气量 60 mL/g, 分解温度 160℃, 江苏永和精细化工 (常熟) 有限公司;

改性 N, N-二亚硝基五亚甲基四胺 (RAZ-70): 有效物质含量 98%, 产气量 90 mL/g, 分解温度 200℃, 江苏永和精细化工 (常熟) 有限公司;

改性 4,4-氧代双本磺酰肼 (PE-80): 有效物质含量 99%, 产气量 76 mL/g, 分解温度 140~160℃, 南阳市鸿富橡塑有限公司;

碳酸氢钠 (NaHCO₃): 昆山雅炆复合材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

注塑机: BT80V-H 型, 博创机械股份有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA-Q50 型, 美国杜邦公司;

偏光显微镜: XPT-7 型, 深圳市盛天仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科仪器有限公司;

高低温试验箱: GDX200 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司。

1.3 试样制备

以 PP 为基体材料, 按表 1 配方通过注塑机制备标准 PP 发泡材料样条, 注塑机各段温度依次为 180, 175, 150℃; 注塑压力按 60, 60, 60, 55 MPa 控制。样条干燥, 冷却, 待用。

表 1 实验配方

样品	PP(T30)	KEE-25C	RAZ-70	NaHCO ₃	PE-80
PP/KEE-25C	95	5			
PP/RAZ-70	95		5		
PP/NaHCO ₃	95			5	
PP/PE-80	95				5

1.4 测试与表征

(1) TG 测试。

分别将四种发泡剂称取 12 mg, 在氮气保护下, 于 TG 仪上进行测试。升温速率为 10℃/min, 终止温度为 300℃。

(2) DSC 测试。

在 PP 发泡材料试样上分别削取 5~10 mg, 并

置于铝坩埚中, 按 GB/T 19466.1-2004 采用 DSC 仪分析, 氮气流量为 40 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 首先由 40℃ 快速升温至 250℃, 让其恒温 5 min 以消除热历史。然后以 10℃/min 的速率降温至 40℃, 并保温 5 min, 再以 10℃/min 的升温速率将其升温至 250℃, 记录不同类型发泡剂试样的结晶熔融曲线。结晶度 (X_c) 按式 (1)^[9] 计算。

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_{m0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为材料的熔融热焓; ΔH_{m0} 为 100% 结晶时材料的熔融热焓, 其值为 208 g/J。

(3) 表面质量测试。

将 PP 发泡材料试样放在偏光显微镜载物台上进行表面质量测试, 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°) 使其特征点仍在中心或略偏离中心少许, 拍不同部位的照片。

(4) 泡孔结构表征。

将 PP 发泡材料试样在液氮环境中冷却 3 h, 取出样条迅速冲断, 断口表面喷金, 于 SEM 下观察其不同倍数的泡孔结构。用图像处理软件 Image-pro 对 SEM 照片的泡孔结构进行统计计算, 统计的泡孔个数需大于 120 个; 泡孔在聚合物材料中尺寸大小的分布反映泡孔分散度, 发泡材料每立方厘米中泡孔的个数是泡孔密度, 按式 (2)~(3) 计算^[10]。

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

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \quad (3)$$

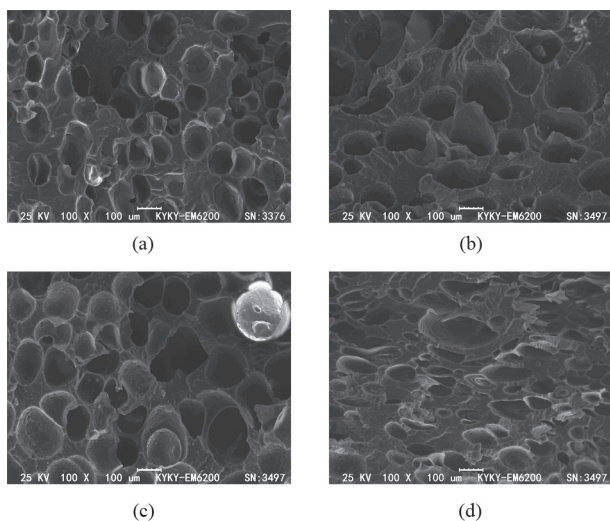
式中: N_0 为泡孔密度, 个/cm³; n 为泡孔个数, 个; M 为放大倍数; A 为统计面积, cm²; V_f 为发泡材料中气体所占的体积比例, %; ρ_f 为发泡样品的密度, g/cm³; ρ 为未发泡样品的密度, g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 发泡行为分析

图 1 为添加不同发泡剂的 PP 发泡材料的微观泡孔结构。从图 1a 可以看到, PP/KEE-25C 发泡材料的泡孔形状规则且分布均匀, 存在少量泡孔合并及泡孔塌陷现象。由图 1b 可知, 当发泡剂为 RAZ-70 时, PP 发泡材料的泡孔尺寸有所改善, 而泡孔尺寸分布不均匀, 泡孔塌陷较为严重, 这是由于结晶行为改变所产生的结果。由图 1c 可知, 当发泡剂为 NaHCO₃ 时, 发泡材料的发泡行为较理想, 泡孔尺寸较小, 泡孔分布较均匀, 这是因为 NaHCO₃

发泡剂的发泡温度较宽,有利于PP发泡。由图1d可知,PP/PE-80发泡材料的泡孔形状不规则,泡孔平均直径大且分布不均匀。



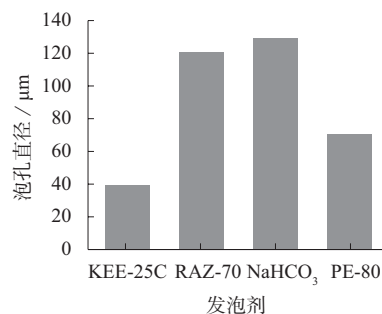
a—PP/KEE-25C ; b—PP/RAZ-70 ; c—PP/NaHCO₃ ; d—PP/PE-80

图1 PP发泡材料的泡孔结构

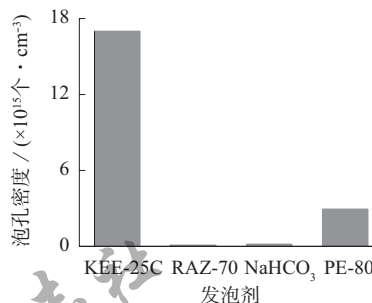
图2示出不同发泡PP材料的发泡质量。由图2a可知,PP/KEE-25C的泡孔直径最小,为38.703 μm ,而PP/NaHCO₃的泡孔直径较大,为128.575 μm ,较之PP/KEE-25C增加了2.322倍。由图2b可知,PP/KEE-25C的泡孔密度最大,为 1.7005×10^{16} 个/ cm^3 ,PP/RAZ-70的泡孔密度最小,为 1.045×10^{14} 个/ cm^3 ,相比PP/KEE-25C发泡材料降低了99.39%。由图2c可知,PP/RAZ-70的泡孔尺寸最大,为60.046 μm ,PP/KEE-25C的泡孔尺寸为15.671 μm ,较PP/RAZ-70发泡材料降低了73.9%。即当发泡剂为PP/KEE-25C时,PP发泡材料的发泡质量最理想。

2.2 表面质量分析

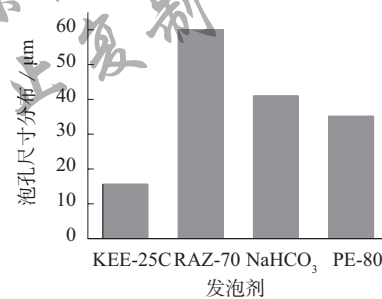
图3为不同发泡剂对PP发泡材料表面质量的影响。从图3可知,当加入发泡剂RAZ-70及PE-80时,PP发泡材料的表面出现高低不平的凹坑,而且在表面可以看到气痕。这主要是因为发泡剂RAZ-70及PE-80失重率大,产气速度太快,气体在树脂里的扩散导致表面形成大量的气痕,表面质量不好;同时熔体在进入型腔后发泡,随着流动前沿的喷泉效应和型腔壁摩擦力的作用,流动前沿熔体在接触到型腔壁后,温度降低,熔体的强度增加,泡孔容易发生破裂,气体溢出熔体,然后在后来熔体的挤压下,产生拖曳痕迹,这种痕迹一直持续到发泡制品的末端,从而造成表面质量缺陷^[11]。当发



(a)



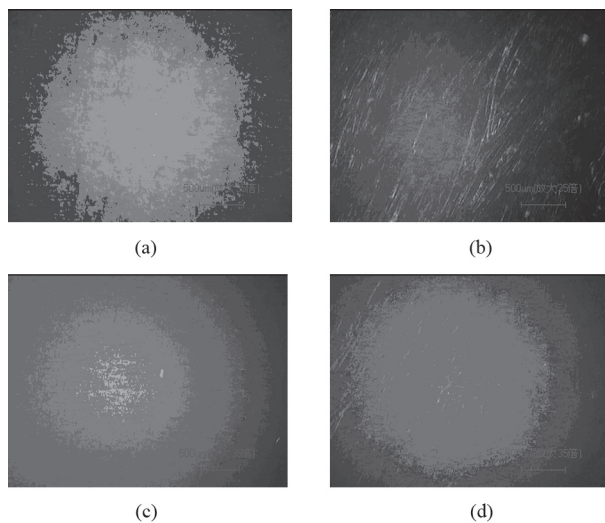
(b)



(c)

a—泡孔直径; b—泡孔密度; c—泡孔尺寸分布

图2 不同发泡PP材料的发泡质量



a—PP/KEE-25C ; b—PP/RAZ-70 ; c—PP/NaHCO₃ ; d—PP/PE-80

图3 PP中加入不同发泡剂发泡的表面质量

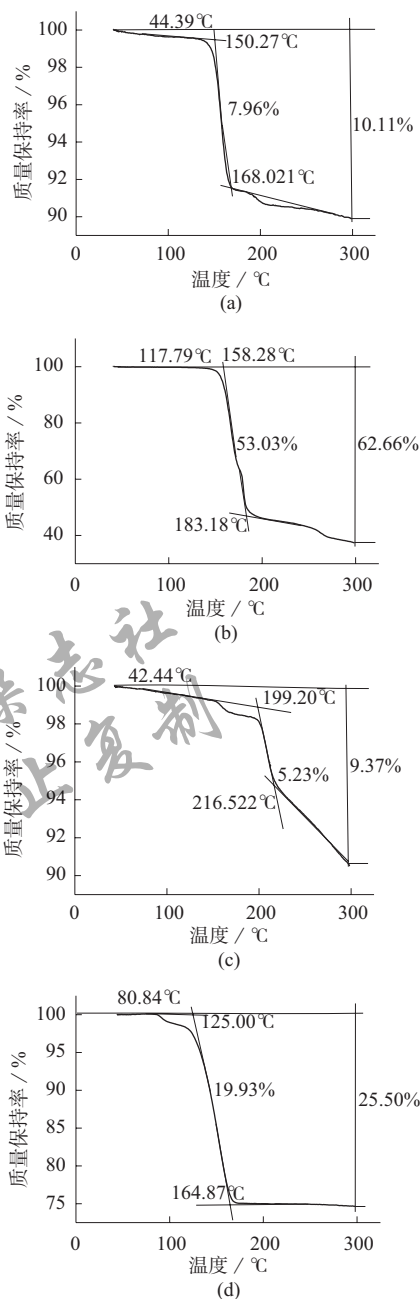
泡剂为 NaHCO_3 时,发泡制品的表面形貌得到了明显的改善,如图 3c 所示;当发泡剂为 KEE-25C 时,发泡制品的表面更加光滑平整。这归功于熔体进入到模具型腔后,温度的升高有利于减缓熔体的冷却速率,减小摩擦力的作用,有利于降低填充时间,减少流动前沿的泡孔破裂,从而改善泡孔的表面质量。

2.3 TG 分析

图 4 为不同发泡剂的 TG 曲线。从图 4 可知,不同发泡剂的失重率、起始分解温度和终止温度差异显著。从图 4a 可知,发泡剂 KEE-25C 失重率为 10.11%,热分解范围为 44.39 ~ 150.27℃,分解温度宽度为 105.88℃;当在 PP 中加入发泡剂 KEE-25C 发泡时,由于该发泡剂的失重率小,产气速度慢,气体在树脂中扩散均匀,不易扩散制品表面,因此表面质量较好(如图 3a 所示);分解温度较宽,最高分解温度接近 PP 树脂结晶温度,所以 PP 发泡质量较理想(如图 2a 所示)。从图 4b 可知,发泡剂 RAZ-70 失重率为 62.66%,热分解范围为 117.79 ~ 158.28℃,分解温度宽度为 40.49℃;当在 PP 中加入发泡剂 RAZ-70 发泡时,由于该发泡剂的失重率大,产气速度较快,气体在树脂中扩散不均,易扩散制品表面,因此表面质量较差(如图 3b 所示);分解温度窄,PP 发泡质量较理想(如图 2a 所示)。从图 4c 可知,发泡剂 NaHCO_3 失重率为 9.37%,热分解范围为 42.44 ~ 199.20℃,分解温度宽度为 156.76℃;当在 PP 中加入发泡剂 NaHCO_3 发泡时,由于该发泡剂的失重率小,产气速度慢,气体在树脂中扩散均匀,不易扩散制品表面,因此表面质量较好(如图 3c 所示)。从图 4d 可知,发泡剂 PE-80 失重率为 25.50%,热分解范围为 80.84 ~ 125.00℃,分解温度宽度为 44.16℃;当在 PP 中加入发泡剂 PE-80 发泡时,由于该发泡剂的失重率小,产气速度慢,气体在树脂中扩散均匀,不易扩散制品表面,因此表面质量比 RAZ-70 好(如图 3d 所示);分解温度较窄,其 PP 发泡质量没有 KEE-25C 的理想(如图 2a 所示)。

2.4 结晶性能分析

图 5 为不同发泡 PP 材料的 DSC 曲线,相关 DSC 结晶数据见表 2。结合图 5 及表 2 可知,不同发泡剂对 PP 发泡材料结晶行为有显著的影响;当发泡剂为 NaHCO_3 时,PP 发泡材料的结晶度较大,为 40.6%;而 PP/PE-80 发泡材料的结晶度最小,为 34.8%,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



a—KEE-25C ; b—RAZ-70 ; c— NaHCO_3 ; d—PE-80

图 4 不同发泡剂的 TG 曲线

出现严重的高低不平的凹坑及表面有流动痕迹(如图 3d 所示)。由于 PP 的发泡发生在结晶温度附近,其结晶行为对于发泡过程中气泡成核、气泡增长和稳定、气泡的固定定型均有显著影响。在气泡成核过程中,若 PP 熔体开始结晶温度提前,将会使用于成核的发泡剂浓度减小,成核的速率降低,引起初始成核的气泡数量降低,使最终的泡孔密度大大减小^[12];在泡孔长大过程和稳定阶段,较高的熔体结晶度导致气体在 PP 熔体中扩散和溶解度显著减小。

因此,当发泡剂为 NaHCO_3 时,PP 发泡材料的发泡质量差、表面质量不好。而当发泡剂为 KEE-25C 时,其结晶度适合发泡体系,有利于改善其发泡行为及表面质量。这与图 1a 及图 3a 的影响规律一致。

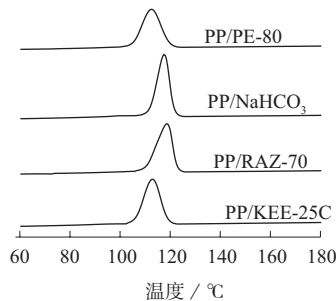


图5 发泡PP材料的DSC曲线

表2 发泡PP材料的DSC结晶数据¹⁾

试样	$T_s / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	ΔH_m	$X_{c-DSC} / \%$
PP/KEE-25C	118.8	112.9	105.8	76.7	36.9
PP/RAZ-70	122.8	118.7	110.1	81.8	39.3
PP/ NaHCO_3	121.5	117.6	111.1	84.4	40.6
PP/PE-80	119.5	112.5	105.3	72.4	34.8

注: 1) T_s 为结晶起始温度; T_c 为结晶最快时的温度; T_m 为最后结晶温度; ΔH_m 为熔融热焓; X_{c-DSC} 为 DSC 法测试的结晶度。

3 结论

(1) 不同发泡剂对 PP 发泡材料发泡行为有着显著的影响。当发泡剂为 KEE-25C 时,泡孔结构较理想,泡孔直径、泡孔密度分布分别为 $38.703 \mu\text{m}$, $1.7005 \times 10^{16} \text{个}/\text{cm}^3$ 。

(2) 不同发泡剂添加到 PP 中进行发泡,其表面质量明显不同。当发泡剂为 KEE-25C 时,PP 发泡材料表面质量较理想,表面光滑平整,无气痕,是制备发泡 PP 材料的首选发泡剂。

(3) PP 中加入不同发泡剂后结晶行为有明显的影 响,当发泡剂为 NaHCO_3 时,PP 发泡材料的结晶度较大,为 40.6%;而 PP/PE-80 发泡材料的结晶度最小,为 34.8%;发泡剂 KEE-25C 添加到 PP 中,结晶度居中,为 36.9%,适合于基体材料 PP 的发泡。

参考文献

[1] Rodriguez-Perez A, Velasco J I, Arencon D. Mechanical characterization of closed-cell polyolefin foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 75:156-166.

[2] Dubios A, Karande S, David P. The use of ethylene / styrene interpolymers in crosslinked foams for the footwear industry[J]. Journal of Cellular Plastics, 2002, 38(3):119-161.

[3] Jacobs A A. Foam processing of poly(ethylene-covin acetate)rubber using super critical carbon dioxide[J]. Polymer, 2004, 45:7 539-

7 542.

[4] Peng J, Turng L S, Peng X F. A new microcellular injection molding process for polycarbonate using water as the physical blowing agent[J]. Polym Eng Sci, 2012 ; 52:1 464-1 473.

[5] Chen S C, Hsu P S, Hwang S S. The effects of gas counter pressure and mold temperature variation on the surface quality and morphology of the microcellular polystyrene foams[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 127:4 769-4 776.

[6] 信春玲,何亚东,李庆春,等. 影响聚丙烯发泡倍率和泡孔结构的主要工艺参数研究 [J]. 塑料, 2008, 37(2):1-7.

Xin Chunling, He Yadong, Li Qingchun, et al. The processing factors of effect on expansion ratio and cell structure of PP foam[J]. Plastics, 2008, 37(2):1-7.

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

Li Shuai, Zhao Guoqun, Guan Yanjin, et al. Influence of mold cavity gas pressure on the surface quality of a microcellular injection molding part[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(10):79-85.

[8] Lee J, Turng L S, Dougherty E, et al. A novel method for improving the surface quality of microcellular injection molded parts[J]. Polymer, 2011, 52(6):1 436-1 446.

[9] 陈逸新,曹贤武. β 成核剂对聚丙烯发泡材料的结晶行为和发泡性能的影响 [J]. 塑料工业, 2016, 44(3):63-68.

Chen Yixin, Cao Xianwu. Effect of nucleating agent on the crystallization behaviors and foaming properties of PP foams[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(3):63-68.

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

Gong Wei, Bao Ankun, Li Zonghua, et al. Effect of calcium carbonate whisker on foaming bahavior of polypropylene composite[J]. Plastics, 2010, 39(3):79-81.

[11] 龚维,何力,高家诚,等. 聚丙烯微孔发泡材料发泡助剂实验 [J]. 重庆大学学报, 2009, 32(2):181-186.

Gong Wei, He Li, Gao Jiacheng, et al. Foaming accelerators for polypropylene microcellular foamed plastics[J]. Journal of Chongqing University, 2009, 32(2):181-186.

[12] Gong W, Zhang C, Yu J, et al. Numerical simulation of the effects of cell size on the mechanical property of microcellular polypropylene[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193:57-61.