

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.001

聚丙烯共混体系结晶行为及发泡性能研究^{*}

陈明杰, 马卫华

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要:以均聚聚丙烯 (PP-H), 嵌段共聚聚丙烯 (PP-B) 及其共混体系为研究对象, 以超临界 CO₂ 为发泡剂, 选择典型工艺条件进行发泡实验, 采用差示扫描量热仪和偏光显微镜研究共混前后样品的结晶行为和球晶形貌, 通过熔体流动速率测试仪间接表征其熔体强度, 然后采用扫描电子显微镜观察发泡样品的泡孔形态, 比较其发泡行为。研究表明: 在共混比例为 70 : 30 的 PP-H / PP-B 共混体系中, 由于结晶温度较高, 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。这两方面的改变有效地改善了共混体系的发泡性能, 使其泡孔尺寸显著减小, 泡孔密度有所提高并且没有明显的泡孔塌陷。

关键词: 聚丙烯; PP-H / PP-B 共混体系; 结晶行为; 熔体强度; 超临界 CO₂; 发泡

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0001-05

Study on Crystallization Behavior and Foaming Property of Polypropylene Blend System

Chen Mingjie, Ma Weihua

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract : Foaming of polypropylene homo polymer (PP-H), polypropylene block copolymer (PP-B) and PP-H / PP-B blend system by using supercritical CO₂ as foaming agent at a typical condition were studied. The crystallization behavior, crystal structure and morphology were characterized using differential scanning calorimetry and polarized optical microscope. The melt strength was characterized indirectly using melt flow rate tester. The morphology of the foams was observed by scanning electron microscope. The foaming behaviors of them were compared. Results show that PP-B is not only used as crystallization nucleating agent to make the spherocrystal fine and increase the density of crystallization, but also used as physical cross-link point to enhance the melt strength in the PP-H / PP-B blend system at the rate of 70 : 30. The changes of the two aspects improve the foaming property of the blend system effectively, resulting in much smaller cell size, higher cell density and unbroken cells.

Keywords : polypropylene ; PP-H / PP-B blend system ; crystallization behavior ; melt strength ; supercritical CO₂ ; foaming

聚合物发泡材料可以视为以气体为填料的复合材料, 具有密度低、隔热隔音性能好以及比强度高等特点。在交通工具、包装材料、绝缘材料、阻燃材料、电器等行业以及军事、航空航天等尖端领域发挥了重要作用^[1-3]。超临界 CO₂ 作为一种新型的发泡剂, 以其环境友好、价廉易得且临界点容易获取等特性目前已成功替代了许多物理和化学发泡剂, 成为微孔发泡研究和生产的必然趋势之一^[4]。

聚合物发泡材料品种繁多, 其中应用最广泛的是聚苯乙烯 (PS) 和聚乙烯 (PE) 发泡材料。但是, PS 和 PE 发泡材料存在许多缺陷, 比如 PS 难降解且燃烧时会产生有毒气体; PS 和 PE 的耐热性差, 在 105℃时会发生明显的热变形, 不适宜在较高的温度下使用^[5]。聚丙烯 (PP) 发泡材料不仅具有许多优异的性能^[6-8], 而且可回收利用可降解, 有取代

其它发泡材料的趋势^[9-10], 但由于其半结晶性和较低的熔体强度, 导致其发泡难度大, 发泡效果差。与其它改性方式相比, 共混改性被认为是改善聚合物发泡性能比较简单易行有效的方法^[11-12]。

而传统的共混体系如 PP / PE 和 PP / PS 等都会存在不同程度的相容性问题, 而且共混组分的加入也会影响到 PP 本身的优异性能。笔者以均聚聚丙烯 (PP-H), 嵌段共聚聚丙烯 (PP-B) 及其共混体系为研究对象, 以超临界 CO₂ 为发泡剂进行发泡实验, 采用差示扫描量热 (DSC) 仪和偏光显微镜 (POM) 研究共混前后样品的结晶行为和球晶形貌, 通过熔

^{*} 国家自然科学基金项目 (21276127)

联系人: 马卫华, 教授, 主要从事超临界流体应用及催化反应相关领域的研究

收稿日期: 2014-06-02

体流动速率 (MFR) 测试仪间接表征其熔体强度, 然后采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察发泡样品的泡孔形态, 计算泡孔孔径和泡孔密度, 比较分析了 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的发泡行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP-H 颗粒: F401, 中国石化扬子石化公司;

PP-B 颗粒: K8003, 中国石化扬子石化公司;

CO₂: 纯度为 99%, 南京第五十五所技术开发有限公司。

1.2 主要仪器与设备

微型锥型双螺杆挤出机: SJZS-10A 型, 武汉市汉阳区瑞鸣塑料机械制造有限公司;

超临界流体发泡装置: 杭州华黎泵业有限公司;

DSC 仪: DSC823E 型, 瑞士梅特勒公司;

POM: PM6000 型, 南京江南永新光学有限公司;

MFR 仪: ZRZ1452 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

SEM: JSM6380 型, 日本电子株式会社。

1.3 PP-H/PP-B 共混体系的制备

将 PP-H 和 PP-B 按质量比 70 : 30 于微型双螺杆挤出机中熔融挤出, 挤出的样条用造粒机造粒后再次熔融挤出。挤出机一至四段 (从进料口到机头方向) 温度分别为 180, 185, 185, 180 °C, 螺杆转速为 25 r/min。通过两次剪切得到混合均匀的直径为 3 mm 左右的样条, 用造粒机造粒后得到长度为 5 mm 左右的粒料, 用于发泡性能研究。

1.4 发泡材料的制备

首先称取 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混材料各 2 g, 分别用 150 μm 的铁丝网包好并保证给材料留有充分的膨胀空间, 将其放入高压釜内, 升高温度至 156 °C, 然后使用高压泵向反应釜中注入 CO₂ 至 25 MPa, 保温保压 4 h 后, 在 10 s 内迅速泄压至常压, 自然冷却后得到上述材料的发泡制品。

1.5 性能测试与形态表征

(1) DSC 测试。

分别称取 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混材料各 5 mg 左右。测试条件为 N₂ 气氛, 温度由室温快速升到 250 °C 并保温 5 min 以消除热历史, 然后再以 10 °C/min 的降温速率冷却到 30 °C, 得到样品的结晶曲线。

(2) POM 测试。

分别将适量的 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混材料样品热压成厚度约为 0.5 mm 的薄片, 然后在 POM 下观察其结晶形貌并拍摄照片。

(3) MFR 测试。

分别称取 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混材料各 7 g。测试条件为 2.095 mm 毛细管孔径, 3 800 g 负荷, 230 °C 筒内温度和 30 s 切样间隔时间, 各选取十根样条用于 MFR 计算。

(4) SEM 测试。

将发泡材料切成适合 SEM 测试的薄片, 用离子溅射仪喷金处理后, 利用 SEM 对其断面进行观察并拍摄照片。

(5) 泡孔尺寸和泡孔密度。

泡孔尺寸指泡孔的平均直径, 由图形分析软件 Image-Pro Plus 分析测得。泡孔密度指单位体积发泡材料的泡孔数, 由以下公式计算得到^[13]:

$$\rho_c = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \quad (1)$$

式中: ρ_c —泡孔密度;

n —测量面积 A 中的泡孔数;

M —放大倍数;

A —SEM 照片中测量的面积。

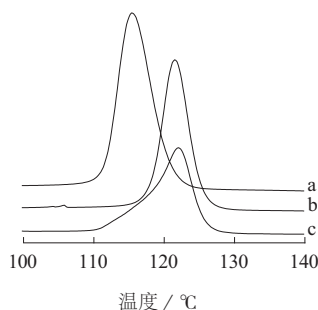
2 结果与讨论

2.1 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的结晶行为比较

图 1 为 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的结晶曲线, 从中可以看出, 在同样的结晶条件下, 三者的结晶行为有明显的区别。主要有如下几点: (1) PP-B 的起始结晶温度比 PP-H 高 5 °C 左右; (2) 共混体系的起始结晶温度与 PP-B 相近; (3) PP-B 和共混体系的结晶峰温都要高于 PP-H, 而且 PP-B 和共混体系的起始结晶温度与结晶峰温的差值都小于 PP-H。F. Rybníkar 的研究^[14]表明, 在相同的结晶条件下, 体系结晶峰温的高低与结晶成核速率密切相关, 成核速率越大则结晶峰温越高; 而体系总结晶速率的相对大小则与起始结晶温度和结晶峰温的差值有关, 差值越小表示总结晶速率越大。由此可知 PP-B 和共混体系的结晶成核速率和总结晶速率均高于 PP-H。

聚合物本身的结构特性从根本上决定了其不同的结晶能力和结晶速率。PP-B 分子链由大比例的丙烯均聚物链段和少量的乙烯均聚物链段交替排

列组成,在结晶过程中,那些乙烯均聚物链段就相当于异相成核剂,而相比于均相成核,异相成核具有较低的成核能垒,因此晶核更容易形成,所以 PP-B 的初始结晶温度和结晶峰温均高于 PP-H。在 PP-H/PP-B 共混体系中,PP-B 在较高温度下率先结晶,这些晶核可以作为异相成核剂诱导 PP-H 结晶成核,这种异相成核方式与 PP-B 的结晶成核方式类似,因此 PP-H/PP-B 共混物的结晶行为类似于 PP-B 的结晶行为。



a—PP-H; b—PP-H/PP-B 共混体系; c—PP-B

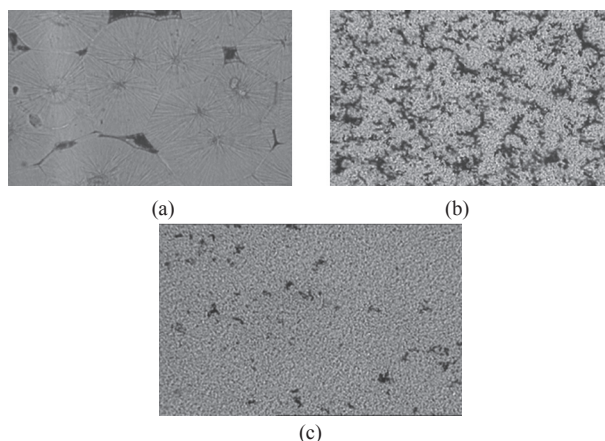
图1 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的结晶曲线

2.2 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的结晶形貌比较

在不存在应力或流动的情况下,聚合物由熔体冷却结晶时趋向于形成球晶,球晶是以一个晶核为中心沿各径向方向生长而成的。晶核的形成是一个热力学过程,其形成的方式分为均相成核和异相成核两种。在均相成核中,无定形的聚合物分子链由于热涨落形成折叠链晶片从而形成晶核,晶核的形成会持续整个结晶过程,因此生成的球晶尺寸分布较宽。而在异相成核中,晶核是在相界面同时形成的,因此生成的球晶尺寸分布较窄。晶核一旦在聚合物熔体中形成,为了减少表面能,分子链会以晶核为中心做有序的排列同时向四面八方进行生长,最后形成球状的多晶聚集体。

由上可知,PP-H 的结晶成核速率小于 PP-B,则说明 PP-H 的初始成核密度低于 PP-B,而共混体系的结晶成核方式与 PP-B 类似,因此可以推测,PP-H 的球晶形貌将大而少,PP-B 的球晶形貌将小而多,两者共混体系的球晶形貌将与 PP-B 类似。图 2 的 POM 照片证实了这一推测。

由图 2 可以看出,PP-H 的球晶尺寸大、数量少且边界清晰,表现出典型的均相成核行为特征;PP-B 的球晶非常小,数量多且边界模糊;两者共混体系的球晶形貌与 PP-B 类似,球晶尺寸较 PP-H 大



a—PP-H; b—PP-H/PP-B 共混体系; c—PP-B

图2 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的偏光显微镜照片 ($\times 100$)
大减小,球晶数量较 PP-H 大大增多且边界模糊,这有力地证明了共混物的结晶成核可以视为异相成核这一推测。

2.3 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的 MFR 比较

MFR 是表征热塑性材料在熔融状态时流动性的参数,它在数值上与熔体强度呈负相关,因此也可以通过比较 MFR 的大小来间接比较熔体强度。测试结果表明,PP-B 的 MFR 最大,为 $8.0437 \text{ g}/(10 \text{ min})$,PP-H 低于 PP-B,为 $6.9025 \text{ g}/(10 \text{ min})$,而共混体系的 MFR 最小,为 $6.0243 \text{ g}/(10 \text{ min})$,即共混体系的熔体强度高于纯 PP-H 和 PP-B,这表明两者共混可以有效提高体系的熔体强度。

在 PP-H/PP-B 共混体系中,由于 PP-B 在较高温度下率先结晶,先形成的晶核不仅可以作为 PP-H 的结晶成核点,而且还可以作为聚合物分子链的缠结在聚合物熔体中形成网络结构,使分子链的运动受到周围分子链的羁绊和限制,导致聚合物熔体的纠缠度变高从而提高了共混体系的熔体强度。

2.4 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系的发泡行为比较

图 3 为 PP-H, PP-B 和 PP-H/PP-B 共混体系在相同发泡条件下的泡孔形貌,图 4 为其对应的泡孔尺寸和泡孔密度。

由图 3 及图 4 可以看出,在相同的发泡条件下,PP-H 发泡材料的泡孔密度为 $4.19 \times 10^7 \text{ 个}/\text{cm}^3$,泡孔尺寸较大,平均孔径达到 $64.36 \mu\text{m}$,而且泡孔尺寸分布较宽。PP-B 发泡材料的泡孔密度为 $5.49 \times 10^7 \text{ 个}/\text{cm}^3$,平均孔径为 $52.99 \mu\text{m}$,其泡孔发生了明显的聚并和泡壁破裂。与纯 PP-H 和 PP-B

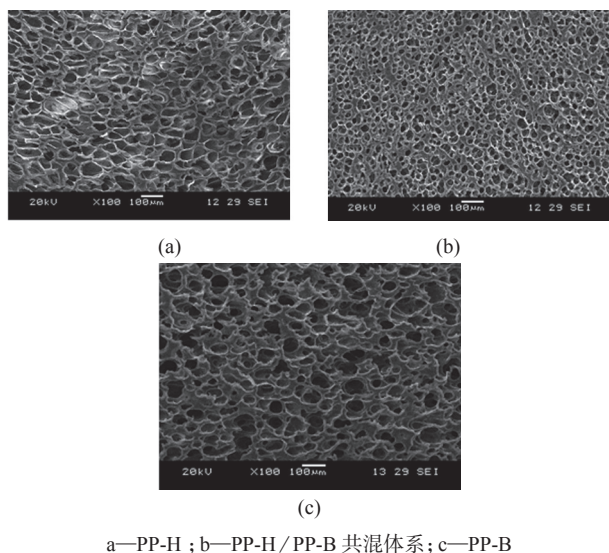


图3 PP-H, PP-B 和 PP-H / PP-B 共混体系发泡材料的 SEM 照片

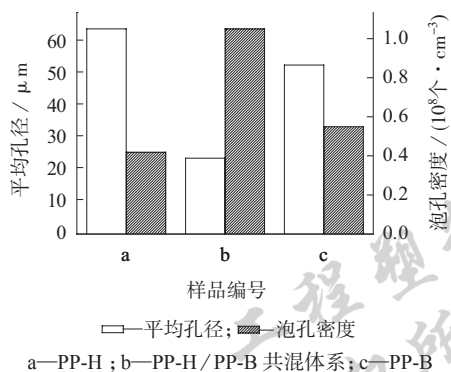


图4 PP-H, PP-B 和 PP-H / PP-B 共混体系发泡材料的泡孔平均孔径和泡孔密度

相比,两者共混体系发泡试样的泡孔密度增加了一倍左右,达到 1.05×10^8 个 / cm^3 ,泡孔尺寸明显减小,平均孔径降至 $23.78 \mu\text{m}$,泡孔尺寸分布变得均匀,而且泡孔完整,没有发生明显塌陷,说明 PP-H 和 PP-B 共混可有效改善发泡材料的泡孔形貌。

对于像 PP 这类半结晶性聚合物来说,晶区对其微孔发泡的成核过程有很大的影响,主要表现在两个方面:(1) 诱导异相成核,提高泡孔成核速率,因为相对于非晶区域,晶区 / 非晶区界面的成核能垒更低,晶区的作用相当于外加的成核剂;(2) 减少对超临界流体的吸收,因为结晶区域不吸收发泡剂。晶区的实际作用取决于晶区的形貌,小的晶区尺寸、大的结晶密度有利于加强泡孔成核,从而减小泡孔尺寸,提高泡孔密度;而大的晶区尺寸则对泡孔成核不利,甚至导致泡孔无法成核。由上述可知,相比于纯 PP-H, PP-H / PP-B 共混体系可以显著减小球晶尺寸并增大球晶密度,因此,相比于纯 PP-H 发泡材料, PP-H / PP-B 共混体系发泡材料的泡孔尺寸明

显减小,泡孔密度明显增加。

泡孔的形成包括泡孔成核和泡孔生长两个阶段,像 PP 这类半结晶性聚合物除了在泡孔成核过程受晶区影响之外,在泡孔生长过程还受到熔体强度的显著影响。熔体强度太低,泡孔在生长时无法承受气体的膨胀从而导致泡壁破裂,因此难以形成均匀细密的泡孔。这就解释了为什么 PP-B 和 PP-H / PP-B 共混体系在有类似的结晶行为和球晶形貌的情况下,其发泡行为仍有明显的差别。由上述可知,相比于纯 PP-B, PP-H / PP-B 共混体系可以有效增大体系的熔体强度,因此,与纯 PP-B 发泡材料不同, PP-H / PP-B 共混体系发泡材料没有发生明显的泡孔塌陷,可以得到完整且有较好形貌的泡孔。

综上所述, PP-H 和 PP-B 两者共混可以起到一个协同作用,使其纯组分各自的缺陷都可以得到有效地改善,从而提高体系的发泡性能。

3 结论

(1) 纯 PP-H 球晶尺寸大、结晶密度低,通过与 PP-B 共混可以显著细化球晶尺寸并提高结晶密度,其共混体系的结晶行为和球晶形态与 PP-B 类似。

(2) 纯 PP-B 熔体强度较低,而 PP-H / PP-B 共混体系的熔体强度较两种纯组分都有所提高。

(3) 通过 PP-H 和 PP-B 共混,体系的结晶行为和熔体强度得到改善,从而分别影响了发泡过程的泡孔成核和泡孔生长两个阶段。与纯 PP-H 和 PP-B 相比,在相同的发泡条件下,共混比例为 70 : 30 的 PP-H / PP-B 共混体系发泡材料的泡孔尺寸明显减小,泡孔密度明显增加,并且没有发生明显的泡孔塌陷,发泡性能得到有效地提高。

参考文献

- [1] Corre Y M, Maazouz A, Duchet J, et al. Batch foaming of chain extended PLA with supercritical CO_2 : Influence of the rheological properties and the process parameters on cellular structure[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2011(58):177-188.
- [2] Yeh J M, Chang K C, Peng C W, et al. Preparation and insulation property studies of thermoplastic PMMA-Silica nanocomposite foams[J]. Polymer Composites, 2009(30):715-722.
- [3] Antunes M, Mudarra M, Velasco J I. Broad-band electrical conductivity of carbon nanofiber-reinforced polypropylene foams[J]. Carbon, 2011(49):708-717.
- [4] Saha M C, Nilufar S. Nanoclay-reinforced syntactic foams: Flexure and thermal behavior[J]. Polymer Composites, 2010(31):1 332-1 342.
- [5] Park C B, Cheung L K. A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams[J]. Polymer Engineering and Science, 1997,

- 37(1):1-10.
- [6] Guo M C, Heuzey M C, Carreau P. Cell structure and dynamic properties of injection molded polypropylene foams[J]. Polymer Engineering and Science, 2007(47):1 070-1 081.
- [7] Krause B, Haubler L, Voigt D. Comparison of the molecular properties and morphology of polypropylenes irradiated under different autmospheres and after annealing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006(100):634-639.
- [8] Sahagun C Z, Nunez R G, Rodrigue D. Effects of postextrusion conditions on the morphology of foamed high-density polyethylene / polypropylene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007(106):1 215-1 227.
- [9] 李春艳,何继敏. 聚丙烯挤出增强结构发泡成型的研究[J]. 工程塑料应用. 2008, 36(8):35-36.
- Li Chunyan, He Jimin. Research on reinforced polypropylene(PP) structural foam extrusion[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(8):35-36.
- [10] 何继敏. 聚丙烯发泡材料的应用现状[J]. 工程塑料应用. 2002, 30(6):50-57.
- He Jimin. Present situation of application of polypropylene foam[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(6):50-57.
- [11] Rachtanapun P, Selke S E M, Matuana L M. Relationship between cell morphology and impact strength of microcellular foamed high-density polyethylene / polypropylene blends[J]. Poly Eng Sci, 2004, 44 (8):1 551 -1 560.
- [12] Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene / isotactic polypropylene blends[J]. Poly Eng Sci, 1998, 38 (7):1 205-1 215.
- [13] Kumar V, Suh N P. A process for making microcellular thermoplastic parts[J]. Polymer Engineering & Science, 1990, 30(20):1 323-1 329.
- [14] Rybníkar F. Character of crystallization nuclei in isotactic polypropylene [J]. J Appl Polym Sci, 1982, 27 (5):1 479-1 486.

全球医用聚合物需求年增长率将达 5.6%

近年来,随着全球老龄化步伐的不断加快,各地区医用聚合物消耗量正在逐年增加。因造价低廉、性能优异,一些特殊聚合物材料在医疗领域的应用范围正在进一步扩大。

专家指出,医用聚合物即医用高分子材料,主要用来制造人体的内脏器官、体外器官、医疗器械等。该种聚合物材料在医疗领域的应用已长达 20 年之久。就种类而言,医用聚合物可分为聚丙烯、聚乙烯、聚酯、天然橡胶等材料。

数据显示,2013 年全球医用聚合物市场总需求为 490 万 t。预计未来 6 年,该种材料将以 5.6% 的速度逐年增长,2020 年市场对医用聚合物的需求将增至 715 万 t。

业内人士表示,高性能聚合物取代金属、玻璃传统医用材料的趋势日渐显著,2020 年全球医用聚合物市场有望突破 70 亿美元大关,至 70.5 亿美元。

当前,北美地区是全球最大的医用聚合物市场。其 2013 年市场总销售业绩为 41.8 亿美元。与此同时,市场分析师认为,未来几年,亚洲将超越北美,成为需求增长速度最快的医用聚合物市场。

研究人员称,尽管医疗事业的快速发展及人口老龄化进程的加快推高了全球医用聚合物市场走势,但近年来医疗领域对该种聚合物的要求也越趋严格。据悉,合格的医用聚合物材料不但要求生产环境必须清洁,而且还得具备极强的适应性。例如,用于做人体器官的聚合物材料就需要和人体的组织有很好的相容性和适应性,否则会对人体的血液造成不良的影响。

(工程塑料网)

中日合作项目将废塑料变废为宝

将固体废物变废为宝并在区域内实现循环利用,一直是天津开发区尝试推动的资源循环利用方式之一。日前,这一设想终于成为现实,在经历了与日本茨城县长达 4 年的合作

之后,开发区终于成功促成一涉及废塑料再利用项目的对接落地——落户开发区西区的天津佛强再生资源环保科技有限公司(简称佛强)与株式会社利泰姆将合作开展资源循环再利用项目。这既是 2010 年本市与日本茨城县环境合作备忘录签署以来推动的首例在绿色、低碳、循环经济领域对接成功的中日合作案例,也是开发区近几年通过国际交流合作,推进中外合作低碳项目在区内“开花结果”的又一成果。

通过大型分拣中心将企业产生的废塑料回收并分拣计量,然后经破碎物性处理初步原料化,再根据需要增减添加物进行改性设计,最后将改性后的原料加工成颗粒化的再生塑料原料。“根据初步统计,开发区每年的工业废塑料产出约在 25~30 万 t,约折合 1 亿元人民币。”佛强总经理张强说,“作为本市首家工业废弃物资源回收示范基地,此次与日本的合作项目每年约可处理 30 万 t 废塑料;同时,通过引进先进循环经济再生技术,废塑料的重新利用率还有望提升至 95% 以上。”他告诉记者,后续他们还会尝试将再生的塑料原料直接制作成再生塑料产品,尝试推动区域性工业生产资料闭合循环。

(工程塑料网)

云天化抗静电聚甲醛通过三方认证

云天化重庆研发中心聚甲醛技术开发部改性组研发的永久型抗静电聚甲醛,日前通过了第三方广东国规防静电技术检测中心的测试认证。其开发的本色和黑色永久型抗静电聚甲醛产品的 5 个项目测试结果均符合国家相关标准及要求,并且符合电子产品制造与应用系统防静电检测通用规范 SJ/T 10694-2006 的要求,表明云天化的抗静电聚甲醛已获得进入防静电领域的“通行证”。云天化开发的这两款产品的体积电阻率和表面电阻率分别达到了 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $10^9 \Omega$,并且电阻率稳定、持久,是市场上的主流产品。目前,本色抗静电聚甲醛已通过了两家客户的试用。(慧聪塑料网)