

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.020

无机粉体形状对微发泡聚丙烯材料发泡行为的影响^{*}

龚维^{1,2}, 李宏¹, 张纯², 何颖¹, 何力²

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵阳 550014; 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: 选取粒径约为 20 μm 的针状 MgSO_4 晶须、片层状云母粉和粒状 SiO_2 , 以 5% 的用量加入到聚丙烯 (PP) 中, 在二次开模条件下制备微发泡 PP 复合材料; 通过异相成核理论和粉体分布的特性, 分析了无机粉体形状对微发泡 PP 复合材料发泡行为的影响。结果表明, 片层状云母粉具有良好的相容性、比表面特性和异相成核作用, 发泡效果理想; 泡孔直径达到 22.10 μm 左右、泡孔密度为 6.92×10^8 个/ cm^3 ; 聚烯烃类材料发泡的成核剂中, 以片层状的云母粉较为理想。

关键词: 聚丙烯; 无机粉体; 二次开模; 发泡行为

中图分类号: TQ325.14 文献标识码: B 文章编号: 1001-3539(2012)02-0078-05

Effect of Shape of Inorganic Powder on Foaming Behavior Polypropylene Composite

Gong Wei^{1,2}, Li Hong¹, Zhang Chun², He Ying¹, He Li²

(1. School of Material and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550014, China;

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

Abstract: The modified inorganic powder of the same diameter (acicular MgSO_4 whisker, flake mica, granular SiO_2) was added into polypropylene with 5%. The microcellular foam PP composite was prepared under the condition of twice-open mold. According to heterogeneous nucleation theory and characteristics of particle distribution, the effects of different shape inorganic powder on foaming behavior was analyzed in microcellular foam polypropylene. The results showed that flake mica had good compatibility, specific surface area and heterogeneous nucleation action. There was ideal foaming effect in PP/mica composite, cell diameter was 22.10 μm , cell density was 6.92×10^8 number/ cm^3 , flake mica was ideal nucleating agent in microcellular foam PP composite.

Keywords: PP; inorganic powder; twice-open mold; foaming behavior

微发泡材料具有质轻、比强度高、隔热、隔音好、抗震能力强等优点。但泡孔在受力时, 常常成为泡体裂纹的发源地, 降低材料的综合性能。为了克服普通泡沫塑料由于发泡行为较差而使力学性能劣化的缺点, 1980 年美国麻省理工学院的 Nam. P. Suh 教授等人通过研究高分子材料中的添加剂发现, 当添加剂的粒子在微米级, 且小于高分子材料中的临界孔隙尺寸时, 能有效地提高材料的力学性能, 微米级泡孔引入基材也能产生同样的效果, 提出通过气体核将非常小的泡孔引入到塑料中去, 从而达到既降低成本, 又能提高性能的双重效果^[1-4]。

微发泡聚合物复合材料理想的发泡行为一般是获得泡孔平均直径小、尺寸分布均匀的材料。国内的邴华兴等^[5]采用马来酸酐改性的聚丙烯 (PP) 作为基体树脂, 在发泡体系中添加纳米硅酸盐, 研究了纳米硅酸盐对 PP 泡沫材料各项性能的影响。结果表明, 纳米硅酸盐能显著改善 PP 的泡孔形态,

提高 PP 泡沫材料的压缩模量; 当纳米硅酸盐的用量为 4% 时, 泡孔直径、泡孔密度及泡孔壁厚均较为理想。方少明等^[6]在微孔发泡 PP 体系中加入 CaCO_3 , 以求改善复合材料的综合性能, 采用化学发泡法研究微发泡的 PP/ CaCO_3 复合体系的注射成型工艺。复合体系中 CaCO_3 填充量可达 80 份, 发泡剂用量为 0.6 ~ 1.0 份, 交联剂用量为 0.1 ~ 0.3 份, 成核剂适量时, 所得 PP/ CaCO_3 复合材料的综合性能优良, 比 PP 降低成本 30%。可是, 针对无机粉体形状对发泡行为的影响国内外未见相关报道。

笔者以异相成核理论为基础, 从无机粉体的比表面特性和分布均匀性角度, 分析粉体不同形状对微发泡 PP 复合材料微观结构和发泡行为的影响,

^{*} 国家 973 前期项目 (2007CB616912)、贵州省工业攻关项目 [黔科合 GY 字 (2011) 3011]

联系人: 何力, 教授、博士生导师, 从事高分子结构与性能研究

收稿日期: 2011-11-18

获得了泡孔细小、均匀致密的微发泡 PP 复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与助剂

PP : T30S,工业级,北京燕山石化股份有限公司;

发泡母粒、助剂母粒: 贵州凯科特材料有限公司;

马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH): 宁波能之光新材料科技有限公司;

硅烷偶联剂: 南京曙光偶联剂有限公司;

云母粉: 20 μm ,河北京龙矿业有限责任公司;

MgSO₄ 晶须: 20 μm ,上海伟兆实业有限公司;

SiO₂: 20 μm ,杭州万景新材料有限公司。

1.2 样品制备

(1) 改性 PP 母粒的制备

采用硅烷偶联剂对 MgSO₄ 晶须、云母粉、SiO₂ 进行改性,将改性后的 MgSO₄ 晶须、云母粉、SiO₂ 分别与 PP 和 PP-g-MAH 以 90:5:5 的比例混合均匀,通过同向双螺杆挤出机 (SE40A,南京瑞亚高聚物制备有限公司) 进行混炼挤出,制备改性 PP 母粒;放入烘箱中于 80℃ 下烘 12 h,以待备用。挤出机各段温度如下: 一区 175℃、二区 180℃、三区 185℃、四区 190℃、五区 195℃、六区 200℃、七区 205℃、机头 210℃。螺杆转速为 40 r/min。

(2) 微发泡 PP 复合材料的制备

将改性 PP 母粒、发泡母粒、发泡助剂母粒以一定比例均匀混合,在注塑机 (CJ80m3v,广州震德机械有限公司) 中于二次开模成型条件下制成标准的哑铃型发泡芯层测试试样,工艺如表 1 所示。

表 1 微发泡 PP 复合材料的注塑工艺参数

注射温度 / °C	注射速度 / %	注塑压力 / MPa	注射时间 / s
170	95	45	35

1.3 测试与表征

(1) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

将微发泡样品在液氮温度下深冷 3 h 后,取出迅速冲断,断口表面喷金后在 SEM (KYKY-2800B 型,北京中科仪器有限公司) 下观察并拍照。

(2) 泡孔尺寸及泡孔密度的表征

用 Image-Pro 图像处理软件对泡孔结构的电子扫描电镜照片进行统计计算,统计的泡孔个数大于 100 个;泡孔尺寸是发泡样品泡孔的平均直径;泡孔密度是发泡材料每立方厘米中泡孔的个数,按照 (1),(2),(3) 式计算^[7-8]:

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i \quad (1)$$

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

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

式中: $\bar{D}$ 为泡孔的平均直径; D_i 为第 i 个泡孔的直径; N_0 为泡孔密度,个 / cm³; n 为统计面积中泡孔个数,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, cm²; V_f 为发泡材料中气体所占的比例; ρ_f 为发泡样品的密度, g / cm³; ρ 为未发泡样品的密度, g / cm³。

(3) 无机粉体比表面积测试

比表面积的测试按 GB / T 19587-2004 进行,即每种粉体质量为 0.15 ~ 0.20 g,先抽真空,再退出真空程序开始加热,直到温度达到 200℃ 为止;加热完成后,再次称量,记录样品质量,以保证测试样品的质量范围。对于密度较小的无机粉体,可以把质量增加到 0.3 ~ 0.4 g 进行测试。

(4) 无机粉体润湿性的分析

通过设计专用模具,其“长 × 宽”为“120 mm × 60 mm”;将含有各种形状无机粉体的模具于压片机上压制成厚度为 10 mm 的压片,在 200℃ 的箱式电阻炉中保温以待备用。

分别称取 5 g PP 加热到 250℃,待完全熔化成液态后,以相同高度倾倒在无机粉体材料的压片上,待 PP 凝固后用相机拍下相应照片,可以观察到 PP 在针状 MgSO₄ 晶须、片状云母粉、粒状 SiO₂ 压片上的铺展面积,进一步分析 PP 与各种形状无机粉体的润湿性。

2 结果与讨论

2.1 不同形状无机粉体与 PP 材料的润湿性分析

图 1 示出不同形状无机粉体对 PP 材料润湿性的影响。

由图 1 可知,相同量的 PP 熔体滴在不同形状无机粉体材料压片上,在片状云母粉压片上 PP 熔体铺展面积最大,粒状 SiO₂ 压片上的铺展面积次之,而针状 MgSO₄ 晶须压片上的铺展面积最小;说明了云母粉添加到 PP 中相容性较好,分布较均匀,能够形成大量供气泡成核的液-固界面成核点;而针状 MgSO₄ 晶须添加到 PP 中相容性较差,晶须发生了部分团聚,分布不均匀,所形成的液-固界面成核点少,其发泡效果受到较大的影响。

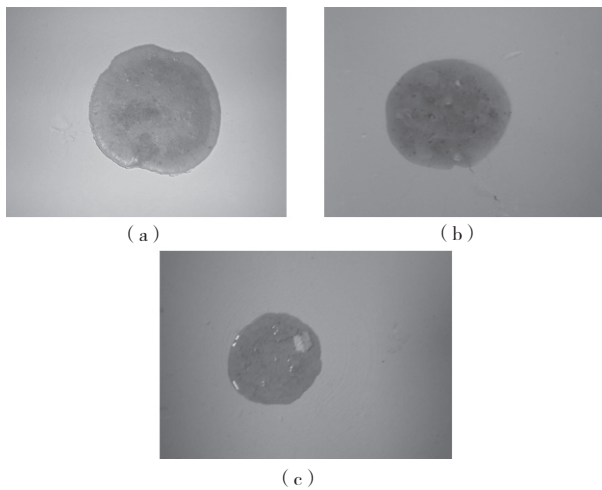
a—片状云母粉; b—粒状 SiO₂; c—针状 MgSO₄ 晶须

图1 不同形状无机粉体对 PP 材料润湿性的影响

2.2 不同形状无机粉体对微发泡 PP 复合材料发泡行为的影响

图2示出不同形态无机粉体对 PP 材料发泡行为的影响。由图2可以看出,添加片状云母粉的微孔发泡材料泡孔直径最小,为 22.10 μm ,粒状 SiO₂ 的次之,为 31.05 μm ,针状 MgSO₄ 晶须较大,为 36.92 μm ,而 PP 微孔发泡材料的泡孔平均直径最大为 48.91 μm ;加入云母粉后 PP 材料的泡孔平均直径减小了 51.57%,其它粉体的添加也同样使 PP 微发泡材料的泡孔直径减小;纯 PP 经过发泡后的泡孔密度仅为 1.38×10^6 个/ cm^3 ,随着 MgSO₄ 晶须、SiO₂ 和云母粉的加入,其泡孔密度逐渐增加,分别为 2.45×10^8 , 4.76×10^8 , 6.92×10^8 个/ cm^3 ,说明了无机粉体材料的加入对气体的异相成核有很好的促进作用。

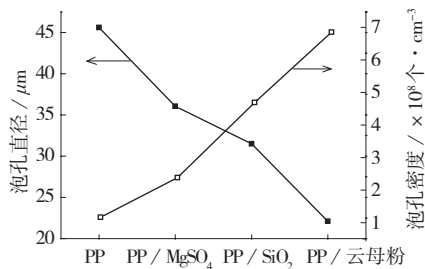


图2 不同形态无机粉体对 PP 材料发泡行为的影响

不同形状无机粉体其异相成核的作用不同,其机理如图3和表1所示。从图3可知,片状云母粉由于具有较高的比表面积,与 PP 接触机会增多,加之与 PP 材料的相容性较好,在基体材料中分布均匀,因而 PP/云母粉界面成核点较多,异相成核率最大;如果 PP 基体材料中的所有界面都长大为泡

孔,这样材料的泡孔个数大幅度增加;又因单位体积材料中产气量相同,PP/云母粉成核点多,每个界面上吸附气体分子少(如图3b所示);所以,微发泡 PP/云母粉材料的泡孔直径最小,泡孔密度最大。粒状 SiO₂ 的比表面积为 55.28 m^2/g ,在三种粉体中处于中间位置,PP/SiO₂ 界面成核点较云母粉少,而比针状 MgSO₄ 晶须多,如图3c所示;PP/SiO₂ 界面上聚集的气体分子长大而发展成泡孔,因而泡孔密度较云母粉小,而泡孔直径较云母粉大。对于针状 MgSO₄ 晶须,其比表面积最小(49.33 m^2/g),与 PP 接触机会最小;PP/MgSO₄ 晶须界面成核点最少,成核作用较差,因而泡孔密度最小;由于产气量相同,单个 PP/MgSO₄ 晶须界面吸附气体分子较多,这些气体分子在 MgSO₄ 晶须长度方向形成一通道(如图3a所示),聚集于通道内的气体分子合并、长大而发展成大泡孔,在 PP 材料中添加针状 MgSO₄ 晶须,其泡孔密度较小,泡孔直径较大。

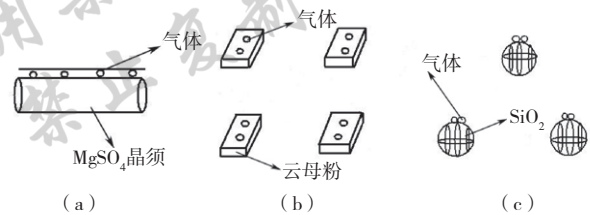
a—MgSO₄ 晶须; b—云母粉; c—SiO₂

图3 不同形状无机粉体对气体吸附和钉扎作用的示意图

表1 不同形态无机粉体的比表面积

项目	云母粉	MgSO ₄ 晶须	SiO ₂
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	79.03	49.33	55.28

图4为不同形状无机粉体的泡孔分布的影响。从图4可知,泡孔呈正态分布,添加粉体后由于液-固界面有较低势能点,会大幅增加气泡的成核点,使泡孔直径向左偏移,小直径的泡孔个数增加,片状云母粉最为明显,泡孔直径主要分布在 18~26 μm ,分布较均匀,而 MgSO₄ 晶须稍差,泡孔直径主要分布在 25~35 μm ,每种泡孔尺寸在材料中所占泡孔个数明显减少,尺寸分布不均匀。这也证实了图2中泡孔直径和泡孔密度的变化规律。

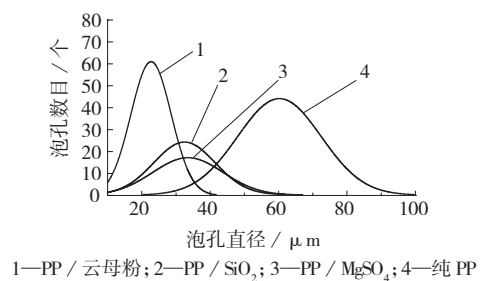
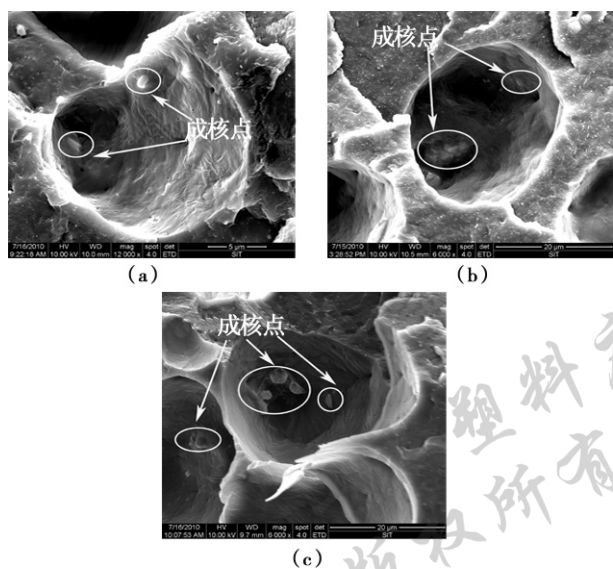
1—PP/云母粉; 2—PP/SiO₂; 3—PP/MgSO₄; 4—纯 PP

图4 不同形状无机粉体对泡孔分布的影响

为了进一步反映不同形状无机粉体对 PP 微孔发泡体系的影响,从发泡材料的微观结构中获得了 PP/无机粉体界面异相成核的典型特征,见图 5。从图 5 可知,三种粉体与 PP 形成的界面都有明显的异相成核和吸附气体作用,如图 5 中圆圈部分所示;特别是片状云母粉相邻泡孔中都有明显的异相成核作用,而且片状的特征能够在图中清晰看出来;说明了云母粉由于较大的比表面积而使 PP/云母粉界面成核点较多,充分给 PP 发泡体系提供吸附气体分子的机会。



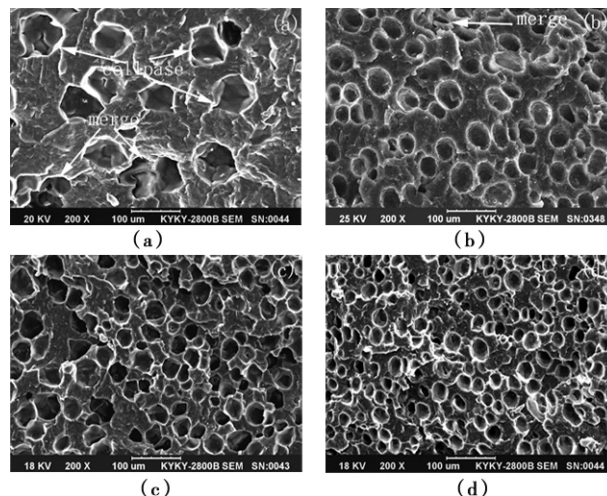
a—PP/MgSO₄ 晶须; b—PP/SiO₂; c—PP/云母粉

图 5 不同形态无机粉体的异相成核点

2.3 不同形状无机粉体对微发泡 PP 复合材料泡孔结构的影响

图 6a 为纯 PP 微孔发泡的泡孔结构,泡孔形状不规则,泡孔平均直径较大,有泡孔合并和塌陷现象(图中箭头所示);图 6b、图 6c、图 6d 是加入不同形状无机粉体的微孔发泡 PP 复合材料的泡孔结构,相比于图 6a,后者泡孔形状越来越规则,泡孔尺寸逐渐减小,有部分泡孔出现合并现象(如图 6b 所示),但无泡孔塌陷现象。纯 PP 中除了气泡在发泡剂附近产生成核点外,由于含有少量的发泡助剂杂质,PP/杂质界面也会给气体的吸附提供一些机会,但大量的气体聚集在有限的界面上,气体会继续长大成为大泡孔,直到气泡内压力与熔体压力平衡为止^[9-10],因而泡孔密度较小,泡孔直径较大;加入不同形状的无机粉体后,泡孔结构及发泡质量得到明显的改善,特别以片状云母粉较为典型;主要是 PP/云母粉界面吸附气体分子少,而且片状云母粉

在基体材料 PP 中有阻碍泡孔长大的趋势,因而泡孔直径细小。



a—PP; b—PP/MgSO₄ 晶须; c—PP/SiO₂; d—PP/云母粉

图 6 不同形状无机粉体的泡孔结构图

3 结论

无机粉体的加入对 PP 材料的发泡具有明显的成核作用。但不同形状的无机粉体发泡效果差异较大,片层状的云母粉由于具有较好的比表面特性和相容性,其发泡行为最理想,泡孔平均直径最小为 22.10 μm,而泡孔密度最大为 6.92 × 10⁸ 个/cm³;粒状 SiO₂ 的次之,泡孔直径和泡孔密度分别为 31.05 μm, 4.76 × 10⁸ 个/cm³;针状 MgSO₄ 晶须由于比表面积较小和相容性较差,在基体 PP 材料中分布较差,发泡效果不理想,泡孔直径和泡孔密度分别为 36.92 μm, 2.45 × 10⁸ 个/cm³;在聚烯烃类材料的发泡中,以添加片层状的无机粉体作为成核剂较为理想。

参考文献

- [1] Rodriguez-Perez A, Velasco J I, Arencon D, et al. Mechanical characterization of closed-cell polyolefin foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 75: 156–166.
- [2] Abbert Dubios, Seema Karande, David P. The use of ethylene / styrene inter-polymers in crosslinked foams for the footwear industry [J]. Journal of Cellular Plastics, 2002, 38 (3): 119–161.
- [3] Arc A, Jacobs. Foam processing of poly (ethylene co-vinacetate) rubber using super critical carbon dioxide [J]. Polymer, 2004, 45: 7539–7542.
- [4] Hen L, Blizard K, Strsff R, et al. Effect of filler size on cell nucleation during foaming process [J]. Journal of Cellular Plastics, 2002, 38 (2): 139–148.

- [5] 郇华兴,刘伟,胡圣飞,等. 纳米硅酸盐改性 PP 发泡材料的研究. 工程塑料应用,2005,33(9):10-15.
- [6] 方少明,周立明,王振保,等. 注塑成型微泡 PP/CaCO₃ 复合体系研究[J]. 郑州轻工业学院学报,1999,14(3):7-10.
- [7] 龚维,高家诚,何力,等. 纳米蒙脱土在聚丙烯微发泡材料中的应用[J]. 塑料科技.2009,21(37):47-51.
- [8] 龚维,何力,高家诚,等. 聚丙烯微孔发泡材料发泡助剂的研究[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2009(2):181-186.
- [9] 龚维,高家诚,何力,等. 耗散结构理论在聚丙烯微孔发泡材料中的应用[J]. 塑料,2009,38(6):56-59.
- [10] 张纯,周国治,于杰. 高品质化学发泡聚烯烃材料的制备及其断裂行为的研究[D]. 上海:上海大学,2009.

欢迎订阅 2012 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355 85878057

电话:(0531)85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993,1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
合计	237		1200(优惠)	1300(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	
2003	6	6	36	72
2004	6	7	42	
2005	6	7.5	45	93
2006	6	8	48	
2007	6	9	54	108
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
合计	89		600(优惠)	650(优惠)