

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.004

聚丙烯/玻璃纤维复合泡沫的制备及隔声隔热性能

刘仿军², 徐焕辉¹, 沈晨曦², 姚楚², 谭南枢¹, 温碧霞¹

(1. 长园长通新材料股份有限公司, 广东深圳 518107; 2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430205)

摘要: 以二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)和苯乙烯(St)为单体, 过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂, 玻璃纤维(GF)为填料, 通过熔融共混法和模压发泡法制备了聚丙烯(PP)/GF复合泡沫, 利用PP分子上熔融接枝形成的TPGDA-St共聚物长链支化结构作为相容剂, 促进GF在PP基体中的分散, 通过GF与TPGDA-St共聚物长链支化结构的协同作用, 有效改善PP熔体和复合泡沫的性能。研究了支化结构相容剂和填料用量对PP熔体强度、热稳定性、结晶性能以及复合泡沫微观形貌、隔热性能、声学性能、力学性能的影响。结果表明, TPGDA-St共聚物长链支化结构相容剂能够有效促进GF在PP基体中的分散, 强化界面相互作用, 形成较为完善的填料网络, 显著提升了PP的熔体强度、发泡性能和结晶性能。当GF用量为10份时, PP/GF复合泡沫的泡孔均匀、形状规则、压缩性能良好, 具备优异的隔声性能和隔热性能, 平均声音传输损耗达到59.7 dB, 相较于纯PP泡沫提高了84.8%, 导热系数低至0.055 W/(m·K), 相较于纯PP泡沫降低了65.6%。

关键词: 聚丙烯; 玻璃纤维; 复合泡沫; 隔声性能; 隔热性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0019-08

Preparation of polypropylene/glass fiber foam composite and its sound and thermal insulation properties

LIU Fangjun², XU Huanhui¹, SHEN Chenxi², YAO Chu², TAN Nanshu¹, WEN Bixia¹

(1. Changyuan Changtong New Material Co., Ltd., Shenzhen 518107, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract : Using tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) and styrene (St) as comonomers, dicumyl peroxide (DCP) as initiator, glass fiber (GF) as filler, the polypropylene (PP)/GF foam composites were prepared by melt blending technology and die-pressing foaming technology. The branched structures of TPGDA-St copolymer long-chain on the PP molecule were formed by melt grafting, and were used as compatilizer to promote the dispersion of GF in the PP matrix. Properties of the PP melt and the foam composite were enhanced effectively via the synergistic effect of glass fiber and the branched structures of TPGDA-St copolymer long-chain. The effects of the branched structures as compatilizer and the filler content on the melt strength, the heat stability, the crystallization behavior of the PP and the microstructure, the sound and thermal insulation properties, the mechanical property were studied. The results show that the branched structures of TPGDA-St copolymer long-chain as compatilizer are beneficial to the dispersion of GF in the PP matrix, the reinforcement of the interfacial interaction, the formation of the more perfect filler network, and the improvement of the PP's melt strength, foaming properties and crystallization behavior. When the GF content is 10 phr, the PP/GF foam composite has uniform cells with regular shape and shows good compressive mechanical property. Moreover, its sound and thermal insulation properties are excellent, and its average sound transmission loss (59.7dB) increases by 64% and thermal conductivity [0.055 W/(m·K)] decreases by 65.6% compared with pure PP foam, respectively.

Keywords : polypropylene ; glass fiber ; foam composite ; sound insulation property ; thermal insulation property

随着经济社会的发展和生活方式的改变, 人类 烯(PP)作为五大塑料中增速最快的原料, 其泡沫制品具有优异的耐热性和环境友好性等特点, 在隔声

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2022CFB630), 湖北省教育厅研究项目(Q20221511)

通信作者: 徐焕辉, 博士研究生, 正高级工程师, 研究方向为高分子材料改性、工程塑料成型加工等

收稿日期: 2024-08-28

引用格式: 刘仿军, 徐焕辉, 沈晨曦, 等. 聚丙烯/玻璃纤维复合泡沫的制备及隔声隔热性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 19-26.

LIU Fangjun, XU Huanhui, SHEN Chenxi, et al. Preparation of polypropylene/glass fiber foam composite and its sound and thermal insulation properties[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 19-26.

隔热领域具备广阔的前景^[1]。然而,传统均聚的 PP 熔体强度较低,难以包覆发泡剂产生的气体,导致泡孔壁产生破裂坍塌、并孔和固结等问题,极大地限制了其发泡成型。

迄今为止,研究者们通过改进合成工艺、化学改性、共混改性等方法在提高 PP 的熔体强度、改善其发泡能力方面做了大量尝试。在改进合成工艺方面,通过在 PP 聚合过程中引入支链或调控分子量分布,可合成高熔体强度的 PP^[2-4]。在化学改性方面,可以利用过氧化物和带有反应官能团的助剂,通过熔融接枝在 PP 分子链上引入支化结构^[5-7];也可通过适量的交联反应,使 PP 大分子链上叔碳原子位置发生断裂和重组形成三维网状结构,从而提高其熔体强度^[8-10]。在共混改性方面,可将 PP 与其他塑料、橡胶、热塑性弹性体或无机填料共混,改善其包括熔体强度在内的各种性能^[11-12]。

共混改性因简单有效,一直是高分子加工领域的热点。滑石粉、碳纤维、木粉和黄麻纤维等填料对 PP 进行共混改性,由于它们会提高熔体强度、加快结晶行为,被证明是提高 PP 发泡能力的有效方法^[13-15]。碳纤维虽然具有较高的力学强度,但脆性高,使碳纤维复合泡沫材料易受到应力集中的影响,且生产成本昂贵;木粉、黄麻纤维等植物纤维的阻燃和稳定性能较差,应用场景受限。玻璃纤维(GF)具有高模量、高强度、优异的稳定性、耐高温、耐化学腐蚀、易加工、成本低廉等特点,可以有效改善 PP 的综合性能。尽管已有研究者探究 GF 增强 PP 复合材料的力学性能和发泡行为,但对使用含氮发泡剂模压发泡行为的研究及隔声隔热领域应用的报道很少。

前期研究发现,以二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)和苯乙烯(St)为单体、过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,通过熔融接枝法可以在 PP 分子上形成 TPGDA-St 共聚物长链支化结构^[16]。笔者在此基础上,利用该长链支化结构作为相容剂促进 GF 在 PP 基体的分散,制备了 PP/GF 复合泡沫,研究了支化结构相容剂和填料用量对 PP 熔体强度、泡沫性能的影响规律,优化了 PP/GF 复合泡沫的微观形貌和力学性能,并探索其在隔声和隔热领域的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:040,熔体流动速率(MFR)为 52 g/10 min,广

东茂名化工有限公司;

TPGDA:分析纯,上海阿拉丁工业有限公司;

St:化学纯,使用前除去阻聚剂,上海国药集团化学试剂有限公司;

DCP:化学纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

GF:预复合长度为 2 mm,直径 13~17 μm,使用前表面用硅烷偶联剂官能团化,安徽中纤新材料有限公司;

AC 发泡剂:AC-601,江西世龙实业股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:RM200A,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JS-5510LV,日本电子光学实验室;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC-200-F3,德国耐驰仪器制造有限公司;

热重(TG)分析仪:STA409PC,德国耐驰仪器制造有限公司;

阻抗管:AWA6128A,北京世纪 JT 技术发展有限公司;

热流导热仪:DRL-III,湘潭湘仪仪器有限公司;

MFR 测试仪:HT-3682 V-BA,广东宏拓仪器科技有限公司。

1.3 试样制备

将高熔体强度的 PP 粉末和束状的 GF 在 80 °C 下干燥 4 h 除去水分后,根据表 1 所示配方与 TPGDA,St 和 DCP 一同加入转矩流变仪,在 170 °C 和 60 r/min 下混合 10 min,而后通过破碎机破碎并在 80 °C 下干燥 4 h 制得 PP/GF 复合颗粒。

表 1 复合材料配方

Tab. 1 Composite formulation

Sample	Formulation/phr				
	PP	TPGDA	St	DCP	GF
PP/5GF	100	0	0	0	5
PP/TPGDA/St/5GF	100	1.8	0.6	0.03	5
PP/TPGDA/St/10GF	100	1.8	0.6	0.03	10
PP/TPGDA/St/15GF	100	1.8	0.6	0.03	15

图 1 为 PP/GF 复合泡沫制备流程图。如图 1 所示,PP/GF 复合颗粒和 AC 发泡剂混合物在 75 °C 真空烘箱中干燥 6 h 后,在 175 °C,15 MPa 下热压 10 min,随后冷压 10 min 制备成尺寸为 30 mm × 4 mm 和 30 mm × 0.5 mm 的圆柱形预发泡母片。分别将

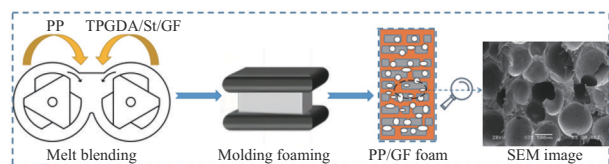


图1 PP/GF复合泡沫制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of PP/GF composite foam

这两种发泡母片放置在尺寸为 30 mm × 12 mm 和 30 mm × 1.5 mm 的模具中,在 190 °C 和 10 MPa 条件下进行模压发泡,30 min 后通过水冷对其进行快速冷却,从而稳定泡孔结构。

1.4 测试与表征

SEM 形貌分析:使用 SEM 分析 PP/GF 复合材料的横截面。为了制备用于 SEM 观察的试样,将 PP/GF 复合试样在液氮中冷冻断裂。在 SEM 观察之前,使用自动溅射镀膜机在断裂表面进行喷金处理。

MFR 测试:依据 GB/T3682.1-2018,用 MFR 测试仪对样品的熔体流动速率进行测试。将设备调至 230 °C,将 5~8 g 颗粒样品放进测试模具中,并填充均匀,随后预热 4 min,随后加载 2.16 kg 的砝码,记录试样从口模流出的时间和质量。重复测试三次取平均值。

熔体强度(MS)测试:通过 MFR 测试仪来间接测量 MS,MS 与 MFR 的关系如式 1 所示,式中以 S 表示熔体强度, M 表示熔体流动速率。

$$S = \frac{3.54 \times 10^5 \times \Delta l^2 r_0^2}{M} \quad (1)$$

式中: Δl 为挤出熔体直径减小为刚出口模一半时挤出熔体长度,单位为 in; r_0 为挤出熔体刚出口模时的半径,单位为 in。由于这段熔体较长并且流速较快,并容易相互黏贴,所以收集时用装有无水乙醇的烧杯来接收产物,以此来保证熔体迅速冷却不会相互粘黏。收集样条,并测量样条在 1 in, 2 in, 3 in, 4 in, 5 in 处的直径,并在 origin 中用曲线插值拟合,得到 Δl 和 r_0 ,从而计算 MS^[17]。

DSC 分析:使用 DSC 仪,取 5~10 mg 待测样品放置在铝坩埚内压实,在流速 60 mL/min 的 N_2 气氛下,将测试样品从 50 °C 以 10 °C/min 升温到 200 °C,然后保温 5 min 以消除材料的热历史。然后从 200 °C 以 10 °C/min 降温到 50 °C,最后将样品以同样的速率从 50 °C 升温到 200 °C,测试完成后记录降温曲线和第二次升温曲线,并通过公式(2)计算结晶度 X_c 。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\Delta H_m^0 = 207.1$ J/g,表示 100% 结晶等规聚丙烯的融化焓^[18]。

TG 分析:样品 25 °C 升温至 700 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气氛围,记录试样的质量变化。

隔声性能测试:泡沫样品为圆柱形,直径 30 mm,厚度为 12 mm,根据美标 ASTM E1050 标准,采用阻抗管进行表征。

导热系数测试:泡沫样品直径为 30 mm,厚度 1.5 mm。采用热流导热仪进行表征,圆片形试样两侧均匀涂上导热银硅脂置于冷、热电极之间的间隙,压力设置为 300 N,稳定测试时间为 300 s。

压缩性能测试:样品的厚度为 12 mm,直径为 30 mm。采用压缩测试机进行表征,依据 GB/T8813-2020,压缩速率为 1.2 mm/min,压缩到试样原始高度的 30%。

2 结果与讨论

2.1 PP/GF 复合材料微观形貌

添加相容剂以及不同含量 GF 制备的 PP/GF 复合材料横截面微观形貌如图 2 所示。通过硅烷偶联剂浸渍的 GF 在 PP 基体中没有明显的聚集(图 2a),表明采用的熔融共混法可以实现 GF 在 PP 基体中的均匀分布。此外,GF 表面比较光滑,与基体之间的界限清晰,基体中的 GF 拔出的孔洞较多且形状规整,说明 GF 与 PP 之间的结合交叉,没有形成有效的相互作用,所以 GF 的增强效果得不到充分发挥。PP/TPGDA/St/5GF 样品中 GF 的表面被 PP 树脂包覆,变得粗糙不平,GF 与基体之间的界限变得模糊,

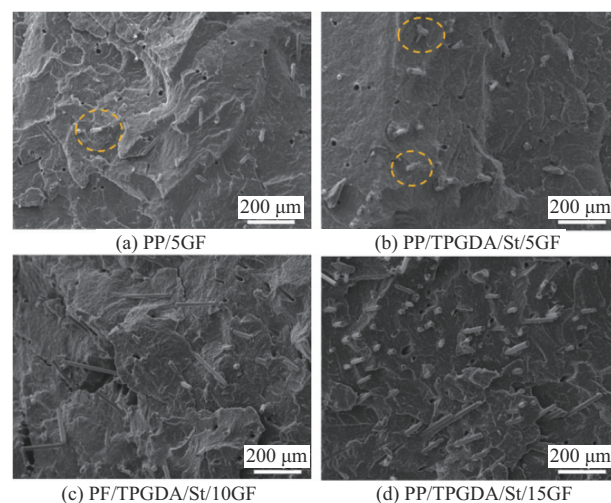


图2 PP/GF复合材料断面形貌

Fig. 2 Cross-sectional morphology of PP/GF composites

基体中 GF 拔出的孔洞也变少(图 2b)。表明 GF 与 PP 基体具有较好的界面结合强度,使 GF 对 PP 基体的显著增强具有重要意义。这是因为表面极性极强的无机纤维和非极性聚合物 PP 相容性较差,难以形成有效的界面结合,无法起到高效传导外力作用的桥梁。当相容剂加入时,GF 表面的羟基与增容剂中的酸酐基团发生了化学反应,有效地改善了 GF 与 PP 基体的相容性,增强了界面结合,相容剂的引入可以极大地改善 GF 和 PP 亲和性以及 GF 的分散性(图 2b~图 2d)。

2.2 PP/GF 复合材料的熔体强度和 MFR

纯 PP 和 PP/GF 复合材料的 MFR 和 MS 如图 3 所示。从图 3 可以看出,引入 GF 的 PP/GF 复合材料的 MFR 明显低于纯 PP,而熔体强度远高于纯 PP。这是因为 GF 是一种高强度、高模量的材料,引入 PP 中会增加材料的整体黏度,起到锚固效应,使流动性变差。熔体强度是指聚合物在熔融状态下抵抗外力的能力,在发泡过程中,这是一个非常重要的性质,当熔体强度低时,会引起泡孔塌陷和泡孔壁的不稳定,导致不均匀的泡沫形态。而 GF 本身具有很高的强度和刚度,在 PP 中会显著提高材料的整体强度,对材料的熔体强度产生了积极作用。此外,当添加相同含量的 GF 时,添加 TPGDA 和 St 复合样品的熔体强度明显高于未添加 TPGDA 和 St 样品的熔体强度。这是因为 TPGDA 和 St 能够让 GF 在 PP 基体中分散更均匀,并且在 PP 基体中形成网状结构,提高熔体强度。此外随着 GF 含量的增加,样品的 MFR 出现了减小的趋势,这是因为 GF 在 PP 熔体中作为 PP 链缠结点,随着 GF 含量的增加,PP/GF 复合材料的整体黏度发生显著的变化,PP/GF 复合材料的 MFR 较纯 PP 的 MFR 迅速降低。当添加 5

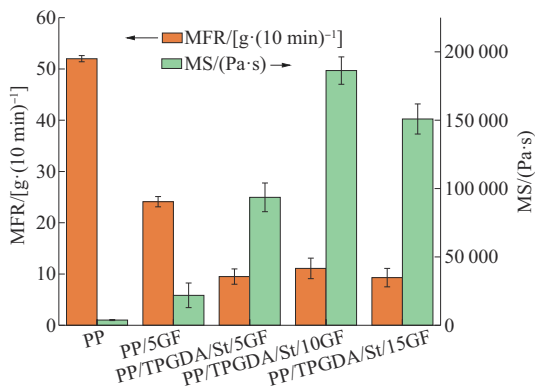


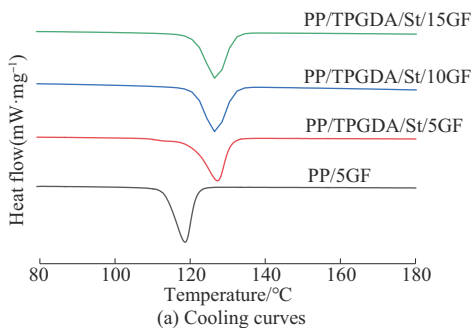
图3 PP/GF 复合材料的 MFR 和 MS

Fig. 3 MFR and MS of PP/GF composites

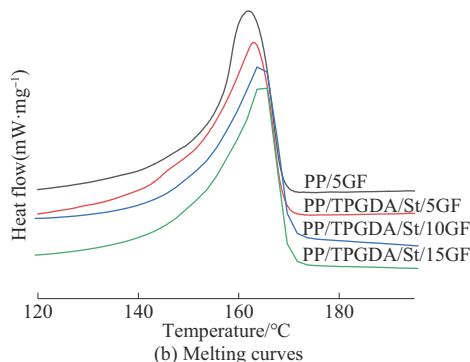
份 GF 时,PP/GF 复合材料的 MFR 迅速下降到 9.5 g/10 min。优异的熔体强度有助于提高 PP 发泡能力,对 PP 的高性能应用有着重要意义。

2.3 PP/GF 复合材料的 DSC 分析

结晶是影响半结晶聚合物发泡行为的重要因素。晶体通过为泡孔成核提供异质位点,提高聚合物的熔体强度,从而提高发泡能力。为了探究 PP/GF 复合材料的结晶性能,进行了 DSC 分析。图 4a 是以 10 °C/min 的降温速率得到的 PP/GF 复合材料的降温曲线,从图 4a 可以看出,引入 GF 试样复合材料的结晶起始温度和结晶温度(T_c)均明显高于纯 PP 试样。主要是由于 GF 在 PP 基体中起到了异相成核的作用。而较高的 T_c 有利于试样在发泡过程中气泡的固定,能够抑制泡孔破裂、塌陷从而形成均匀细腻的泡沫制品。此外,未添加 TPGDA 和 St 的 PP/5GF 试样的 T_c (118.6 °C) 低于 PP/TPGDA/St/5GF 试样的 T_c (127.3 °C),这种显著的差异是因为 TPGDA 和 St 的引入。图 4b 是以 10 °C/min 的升温速率得到的 PP/GF 复合材料的二次升温曲线。每个样品均只有一个熔融峰,说明 GF 引入未对 PP 晶型产生影响。表 2 为 PP/GF 复合材料的结晶温度、熔化温度和结晶度数据,从表 2 可以看出,引入 GF 后,PP 的结晶度均有所降低,出现这种现象可能是因为 GFs 的存在阻碍 PP 分子链的自由运动,同时会在 PP 中形成



(a) Cooling curves



(b) Melting curves

图4 PP/GF 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PP/GF composites

表2 PP/GF复合材料的 T_c , T_m 和 X_c Tab. 2 T_c , T_m and X_c of PP/GF composites

Sample	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
Pure PP	116.9	161.3	51.4
PP/5GF	118.6	161.9	48.5
PP/TPGDA/St/5GF	127.3	163	52.7
PP/TPGDA/St/10GF	121.5	164.1	38.6
PP/TPGDA/St/15GF	126.9	164.9	43.3

Notes: T_c is Crystallization temperature; T_m is melting temperature; X_c is crystallinity.

异质核扰乱PP分子链的结晶排序和PP的链迁移率,从而抑制结晶。此外,随着GF含量的增加,PP基体的结晶峰略微向较低温度移动,熔融峰向较高温度移动, T_c 降低,熔融温度(T_m)升高。因此合理调控GF含量对高性能PP复合材料的制备至关重要。

2.4 PP/GF复合材料的TG曲线

相容剂和GF对PP/GF复合材料热稳定性的影响如图5所示。将样品失重10%的温度定义为热分解温度。结果表明,添加GF的试样的分解温度明显高于纯PP(390 $^\circ\text{C}$),PP/TPGDA/St/15GF试样的热稳定性最好(热分解温度为421 $^\circ\text{C}$),许多天然填料加入通常会加速PP的热降解,而GF的加入有利于复合材料热稳定性的提高。此外,纯PP残炭率为0%,PP/5GF的残炭率为3.04%,添加相容剂TPGDA和St的PP/TPGDA/St/5GF体系的残炭率为6.97%,PP/TPGDA/St/10GF体系的残炭率为9.46%,PP/

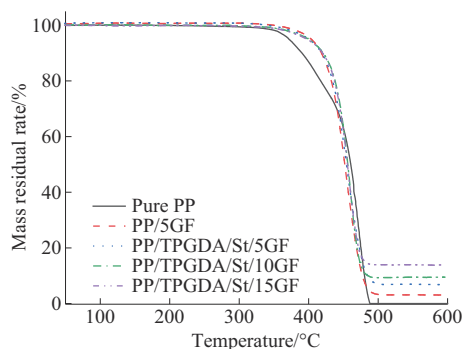


图5 PP/GF复合材料的TG曲线

Fig. 5 TG curve of PP/GF composites

TPGDA/St/15GF体系的残炭率为13.85%,这些样品的残炭率非常接近预期的组成比。该现象表明加入相容剂TPGDA和St后有助于提高残炭率,增加GF的含量也有助于提高残炭率,而残炭率的提高有助于复合材料隔绝氧气并阻止热传递。

2.5 PP/GF复合泡沫形貌

不同成分组成的四种PP/GF复合泡沫泡孔形貌如图6所示。从图6可以看出,只添加GF的PP泡沫样品的泡孔尺寸明显大于其他三种添加了相容剂的泡沫制品,并且其泡沫制品中许多泡孔出现破裂、塌陷、固结,泡孔形状不规则,尺寸不均匀的现象。而添加了相容剂的PP/GF复合泡沫的泡孔更加均匀致密、泡孔尺寸明显减小。

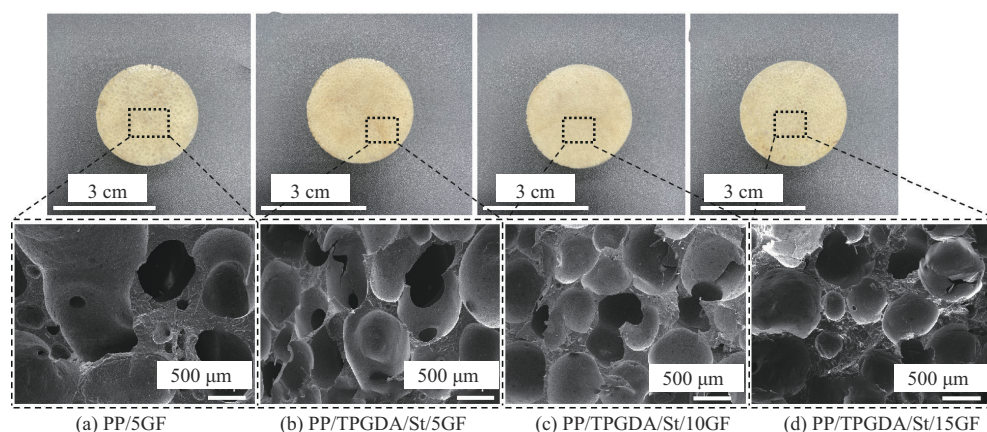


图6 PP/GF复合泡沫形貌

Fig. 6 Morphology of PP/GF composites foam

为了进一步定量研究相容剂以及GF含量对泡沫形貌的影响,计算了制备的所有泡沫材料的泡孔尺寸和泡孔密度,如图7所示。从图7可以看出,PP/TPGDA/St/5GF泡沫试样相较于PP/5GF泡沫试样,泡孔密度从8 427个泡孔/ cm^3 增加到14 838个泡孔/ cm^3 ;这表明在相同的GF含量下,添加TPGDA和St

相容剂可以显著改善发泡性能。此外随着GF含量的增加,PP/GF复合泡沫的泡孔尺寸出现先增大后减小的情况;添加5份GF的PP/GF复合泡沫泡孔平均直径和泡孔密度分别为555.7 μm 和17 838个泡孔/ cm^3 ;添加10份GF后,泡孔平均直径增加至580.5 μm ,泡孔密度降至11 747个泡孔/ cm^3 。随着

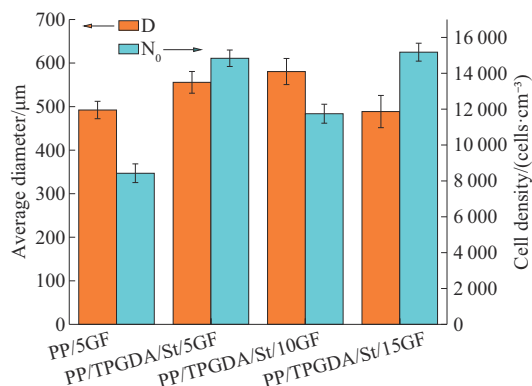


图7 PP/GF复合泡沫的平均泡孔直径和泡孔密度

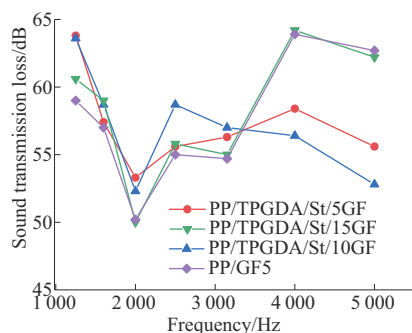
Fig. 7 Average cell diameter and cell density of PP/GF composite foams

GF含量的进一步增加,泡孔大小减小,泡孔密度增加。结果表明,适当含量的GF可以有效减小PP/GF复合泡沫的泡孔尺寸,提高泡孔密度。GF提高发泡能力的潜在机理分析如下。首先,GF的掺入提供了大量的异质界面,降低了泡孔成核的能量势垒,从而促进泡孔成核。其次,GF可以加快PP的结晶,从而促进泡孔成核和稳定泡沫结构。此外,GF不仅可以通过局部能量波动来促进泡孔成核,还可以通过减少泡孔塌陷和聚集来稳定泡孔结构。

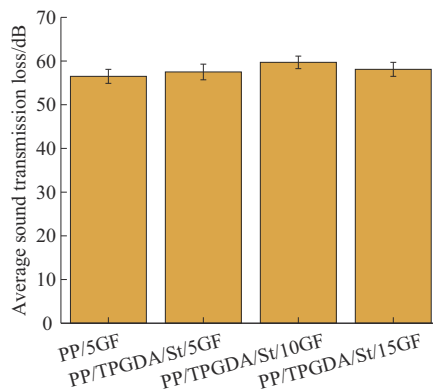
2.6 PP/GF复合泡沫的隔声性能

图8为不同配方PP/GF复合泡沫在声波频率为 $1.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^3$ Hz时的声波传输损耗。从图8可以看出,添加10份GF的PP/GF复合泡沫的隔声性能最佳,平均声音传输损耗约为59.7 dB,相较于纯PP泡沫增加了84.8%。这表明GF的引入对PP泡沫的隔声性能有着非常积极的作用。

材料的隔声机理如图9所示。对于固体复合材料,当空气中的声波撞击其表面时,一部分声能被反射,而其余部分则穿过材料或转移到材料中,并



(a) Sound insulation coefficient



(b) Average sound insulation coefficient

图8 PP/GF复合泡沫的隔声性能

Fig. 8 Sound insulation performance of PP/GF composite foams

通过内摩擦的耗散被吸收。对于PP/GF复合泡沫,其隔声机理主要包括:(1)材料内部的空间被划分为许多微小的通道。当声波到达泡沫表面时,一部分被反射,另一部分进入材料内部,引起空气振动。振动的空气与GF之间周期性能摩擦,将声能转化为热能。(2)当声波通过泡沫内部时,由于结构引起的不同位置的空气介质密度差异而产生温度梯度,从而通过传热消耗部分能量;此外声波在泡沫中传输时会产生界面散射,使声波的传输路径变长,增加声音传输损失。(3)部分能量被PP基体和GF振动消耗。

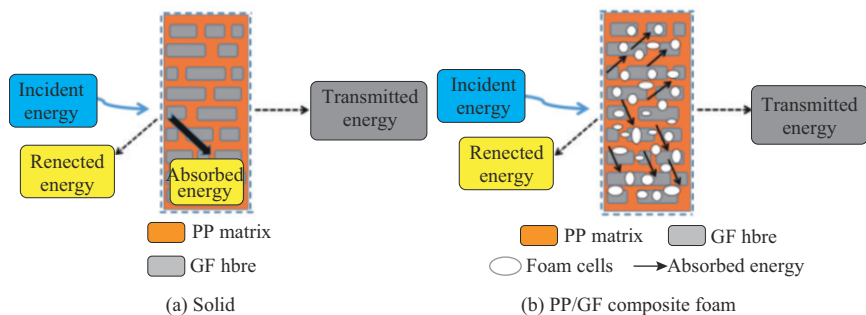


图9 不同材料吸收和反射能量的示意图

Fig. 9 Schematic diagram of energy absorption and reflection of different materials

2.7 PP/GF复合泡沫的隔热性能

PP/GF复合泡沫的导热系数如图10所示。PP/GF复合泡沫的导热系数(T_c)相比于纯PP泡沫明显降低,且PP/TPGDA/St/10GF泡沫试样的导热系数值[0.055 W/(m·K)]最低。为了阐明聚合物泡沫结构对隔热性能的影响机理,采用理论传热模型对泡沫材料的导热系数进行了分析。一般来说,聚合物泡沫中的传热依赖于热传导、热对流和热辐射。但是PP/GF复合泡沫的泡孔尺寸非常小(<3 mm),泡孔内的空气对流完全被泡孔壁抑制,热对流的影响可以忽略不计。因此,PP/GF泡沫的导热系数 T_c 可以用式(3)表示。

$$T_c = \varepsilon K_{\text{gas}} + \xi(1 - \varepsilon)K_{\text{sol}} + K_{\text{rad}} \quad (3)$$

式中: ε 为泡沫的孔隙率, K_{gas} 为气体的固有导热系数。 K_{sol} 为聚合物固有导热率, ξ 为泡孔结构的固有弯曲度,可以假设 $\xi=1$ 将公式(3)简化为简单的混合规则, K_{rad} 是由热辐射贡献的热导率。

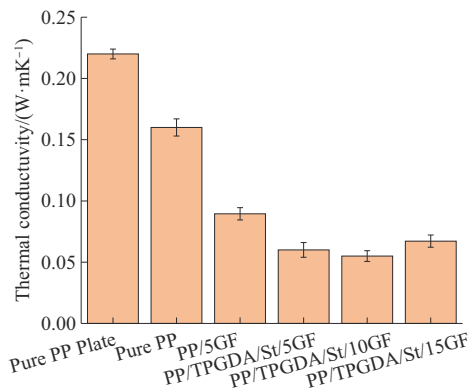


图10 PP/GF复合泡沫的隔热性能

Fig. 10 Thermal insulation performance of PP/GF composite foams

由于每个样品具有相同的初始体积和膨胀率,它们的孔隙率都相等。PP/TPGDA/St/10GF泡沫的低导热系数主要是由于GF本身固有导热系数低于PP,GF的引入会降低聚合物的固有热导率。同时,泡沫内部包含的许多球形封闭的泡孔破坏了孔隙的连续性,导致了热传导途径的受限。此外,高密度的泡孔和均匀的泡孔分布表明在泡沫内存在大量的泡孔壁,这将在材料中创造更复杂的热传导路径,并有效地阻断更多的热辐射。此外,含有大量支链和低结晶度泡沫可能会增强声子散射,从而降低固相贡献的导热系数。最后考虑到PP和GF均具有较强的红外波吸收能力,当泡沫的膨胀比不大时,热辐射对PP/GF传热的贡献应该非常有限。正因为如此,PP/GF复合泡沫的最小导热系数可以低

至0.055 W/(m·K)。PP/GF复合泡沫比常用的聚苯乙烯(PS)泡沫具有更优异的隔热性能,因为PS的红外波吸收能力很弱,热辐射相对显著。

2.8 PP/GF复合泡沫的力学性能

PP/GF复合泡沫的压缩强度如图11所示。从图11可以看出,随着GF含量的增加,压缩强度呈现出先增大后减小的趋势。在添加10份GF时,压缩强度最大,相较于纯PP泡沫增加了约3.3倍。这是因为在GF含量较小时,GF会增强PP的发泡性能,制备的PP/GF复合泡沫尺寸更均匀,泡孔密度更大;同时GF具有较高的弹性模量和强度,可以有效承担复合材料中的载荷,并有效限制基体受压变形,从而增强泡沫材料的压缩强度。随着GF含量的进一步增加,纤维在基体中均匀分散变得更加困难,可能出现纤维团聚的现象,同时高含量的GF可能引起界面相容性的问题,导致GF和PP基体之间黏结不足;此外,高含量的GF会对PP/GF发泡过程有负面影响,会导致泡沫结构不均匀,泡孔壁变薄或破裂,这些影响会导致抗压性能的下降。

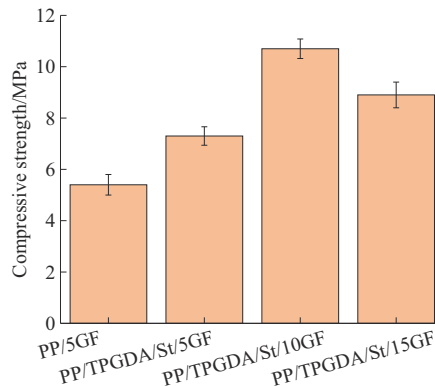


图11 PP/GF复合泡沫的力学性能

Fig. 11 Mechanical properties of PP/GF composite foams

3 结论

(1) TPGDA-St共聚物长链支化结构相容剂中的酸酐基团可以与GF表面的羟基反应,有效促进GF在PP基体中的分散,强化界面相互作用,在PP基体中形成了较强、较完善的填料网络,有利于PP的熔体强度、结晶性能和热稳定性的提高。高模量的GF提升了PP的黏度,通过锚固效应降低其流动性,PP/TPGDA/St/10GF的熔体强度超过180 000 Pa·s,有效提高了PP的发泡能力;GF阻碍PP分子链的自由运动,扰乱其结晶排序,长链支化结构相容剂的存在消弱了GF对PP结晶的不利影响;相较于纯PP的热分解温度(390 °C),PP/TPGDA/St/15GF的热

分解温度可达421℃,热稳定性显著提高。

(2)制备的PP/GF复合泡沫具有优异的性能。长链支化结构相容剂的存在使复合泡沫的泡孔均匀致密、尺寸明显减小,PP/TPGDA/St/10GF复合泡沫的泡孔均匀、形状规则;PP/GF复合泡沫具备优异的隔声性能,PP/TPGDA/St/10GF复合泡沫的平均声音传输损耗达到59.7 dB,相较于纯PP泡沫提高84.8%;PP/GF复合泡沫具备优异的隔热性能,PP/TPGDA/St/10GF复合泡沫的导热系数低至0.055 W/(m·K),相较于纯PP泡沫降低了65.6%;适量的GF可以显著提高PP泡沫的力学性能,PP/TPGDA/St/10GF复合泡沫的压缩强度较纯PP泡沫增加约3.3倍。

参考文献

- [1] HOSSAON M T, SHAHID M A, MAHMUD N, et al. Research and application of polypropylene: A review[J]. Discover Nano, 2024, 19. DOI:10.1186/s11671-023-03952-z.
- [2] 王铁军,严淑芬.高熔体强度PP制备方法的研究进展[J].现代塑料加工应用,2022,34(4):52-55.
WANG Tiejun, YAN Shufen. Research progress on preparation methods of high melt strength PP[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2022, 34(4):52-55.
- [3] MAPLESTON P. PP foam sheet emerges as a contender for a range of applications[J]. Modern Plastics, 1997, 74(10):110-115.
- [4] 张志箭,王莉,祖风华,等. α -烯烷基甲基二氯硅烷调控丙烯多相共聚制备高熔体强度高抗冲聚丙烯[J].高分子学报,2020,51(7):744-753.
ZHANG Zhijian, WANG Li, ZU Fenghua, et al. Preparation of high-melt-strength, high-impact-strength polypropylene by α -alkenylmethylchlorosilane-mediated heterophasic copolymerization of propylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(7):744-753.
- [5] LI Y, YAO Z, QIU S, et al. Influence of molecular structure on the rheological properties and foamability of long chain branched polypropylene by "one-pot" reactive extrusion[J]. Journal of Cellular Plastics, 2021, 57(4):433-449.
- [6] HE G J, YUAN B Y, ZHENG T T, et al. In situ ozonolysis of polypropylene during extrusion to produce long-chain branches with the aid of TMPTA[J]. RSC Advances, 2017, 7(36):22 531-22 539.
- [7] 史为轩,黎剑浩,赵世成.高熔体强度聚丙烯的制备及性能表征[J].塑料工业,2024,52(3):56-61.
SHI Weixuan, LI Jianhao, ZHAO Shicheng. Preparation and characterization of high melt strength polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(3):56-61.
- [8] MOUSAVI S N, ENTEZAM M, MULLER M T, et al. Molecular and thermo-mechanical assessment of long-chain branched polypropylene: effect of irradiation dose, multifunctional monomer content and molecular weight[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2023, 212. DOI:10.1016/j.radphyschem.2023.111186.
- [9] KRIEG D, SERGEIEVA O, JUNGKIND S, et al. Influence of e-beam irradiation on compounds from linear low density polyethylene and thermoplastic vulcanized rubber consisting of a polypropylene and ethylene propylene diene monomer rubber phase[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(17). DOI:10.1002/app.53765.
- [10] OTAGURO H, DE L L, PARRA D, et al. High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(3):318-324.
- [11] RACHTANAPUN P, SELKE S, MATUANA L. Microcellular foam of polymer blends of HDPE/PP and their composites with wood fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(12): 2 842-2 850.
- [12] LI Z, SHI Y J, SUN C X, et al. In situ micro and nano fibrillar reinforced elastomer composites based on polypropylene (PP)/olefinic block copolymer (OBC)[J]. Composites Science and Technology, 2015, 115:34-42.
- [13] 吴容川,郭巍.微孔发泡PP/OBC/滑石粉复合材料的泡孔结构和力学性能[J].塑料工业,2022,50(8):69-73,88.
WU Rongchuan, GUO Wei. The cell structure and mechanical properties of microcellular foaming PP/OBC/talc composites[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(8):69-73, 88.
- [14] DO KHOA T L,傅强.木粉的表面改性及其对聚丙烯/木粉复合材料力学性能的影响[J].塑料工业,2016,44(7):102-106.
DO KHOA T L, FU Qiang. Surface modification of wood flour and its effect on mechanical properties of polypropylene/wood flour composites[J]. Composites Science and Technology, 2016, 44(7):102-106.
- [15] 詹修彦,陈必承,宫玉梅,等.碳材料增强聚丙烯复合材料的研究进展[J].塑料科技,2024,52(3):116-120.
ZHAN Xiugan, CHEN Bicheng, GONG Yumei, et al. Research progress in carbon materials reinforced polypropylene composites [J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(3):116-120.
- [16] LIU F, SHEN C, YOU F, et al. Enhancing the sound and thermal insulation properties of polypropylene foam by preparing high melt strength polypropylene[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 20. DOI:10.1002/marc.202300344.
- [17] LIU F, SHEN C, JIANG X, et al. Enhancing the mechanical properties and foaming performance of polypropylene through melt grafting reaction by using trimethylolpropane triacrylate[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(11):12 447-12 462.
- [18] VELASCO J, MORHAIN C, MARTNEZ A, et al. The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties[J]. Polymer, 2003, 43 (25):6 813-6 819.