

文章编号:1000-582X(2009)02-0181-06

聚丙烯微孔发泡材料发泡助剂实验

龚 维^{1,2,3}, 何 力², 高家诚³, 于 杰², 何 颖^{1,2}

(1. 贵州师范大学材料与建筑学院, 贵州 贵阳 550001; 2. 贵州省复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014; 3. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030)

摘 要: 讨论了发泡助剂纳米 ZnO、普通 ZnO、复合助剂对发泡剂分解及在聚丙烯基体中形成微孔的影响。通过 TG 技术讨论发泡剂、发泡剂加不同助剂在塑料中热分解的影响, 扫描电镜观察助剂在塑料中的分散情况, 复合助剂较好。并对不同助剂的 PP 发泡材料进行性能的比较和探索, 冲击强度得到极大提高; 筛选出了制备优质 PP 微孔发泡材料的理想发泡助剂。

关键词: 微孔发泡; 热分解; 发泡助剂

中图分类号: TQ413.1

文献标志码: A

Foaming accelerators for polypropylene microcellular foamed plastics

GONG Wei^{1,2,3}, HE Li², GAO Jia-Chen³, YU Jie², HE Ying^{1,2}

(1. Department of Materials and Building Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, P. R. China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modifying Polymeric Materials, Guiyang 550014, P. R. China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: The effects of three foaming accelerators, ZnO, nanometer ZnO, and ZnO/Zn(st)2, on the thermal decomposition property of foaming agents and the ability to create microcellular foam in polypropylene (PP) microcellular foaming plastics are studied. The influence of these accelerators on the microcellular structure of PP microcellular foaming plastics is analyzed by using a thermogravimetry technique. The dispersion of foaming accelerators in resins is observed using scanning electron microscopy. It is shown that the compositing foaming accelerators exhibit a comparatively better dispersion. The properties of different accelerators containing foaming materials are investigated and compared. Compared to those without foaming accelerators, the impact strength of PP microcellular foaming plastics with foaming accelerators is significantly enhanced.

Key words: microcellular foaming; thermal decomposing; foaming accelerator

聚丙烯(PP)是五大通用塑料之一,具有熔点高、耐热性好、密度小、机械性能优异和化学稳定性好等优点,广泛地应用于包装材料、机械零部件、家

用电器、医疗器械等领域^[1]。在美国、日本、欧洲等国家和地区工程聚合物发泡材料无论是产量还是品种都在迅速增加,许多著名公司已致力于微孔发泡

收稿日期:2008-09-08

基金项目:国家 973 前期专项资助项目(200722S700812);贵州省教育厅自然科学基金资助项目(50101050222007)

作者简介:龚维(1974-),男,重庆大学博士研究生,主要从事高分子材料结构与性能方向研究,(Tel)13608547566;

(E-mail)gongwei1974@126.com。

欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

技术的实际应用开发及商业化推广^[2]。PP 同其它材料相比具有较高的刚性、优良的力学性能、良好的耐热性,是制备发泡制品的理想材料。通过机械、化学发泡方法得到的发泡 PP 由于气孔尺寸较大且分布不均匀,泡孔的存在使材料内部缺陷更严重,材料的整体综合性能较差^[3];加上聚丙烯是一种结晶形聚合物,其发泡最好在结晶熔点附近进行,超过熔点后粘度迅速下降,熔体强度降低,容易出现并泡现象,发泡成型非常困难^[4]。因此要获得泡孔大小均匀致密的微孔聚合物,除了选择好适合的发泡剂,研究发泡助剂对发泡剂的分解影响和助剂在载体塑料

中对发泡剂分散性的影响至关重要。研究讨论了发泡助剂纳米 ZnO、ZnO、复合助剂对发泡剂分解的影响,获得较理想的发泡助剂。以实验方法对 PP 的微孔发泡进行探讨,通过对样条整体综合性能探讨和泡孔大小分布的微观分析,得到泡孔均匀致密的微孔 PP 材料,使发泡聚合物制品在综合性能、质量得到提高。

2 实验部分

2.1 实验流程

实验流程如图 1 所示。

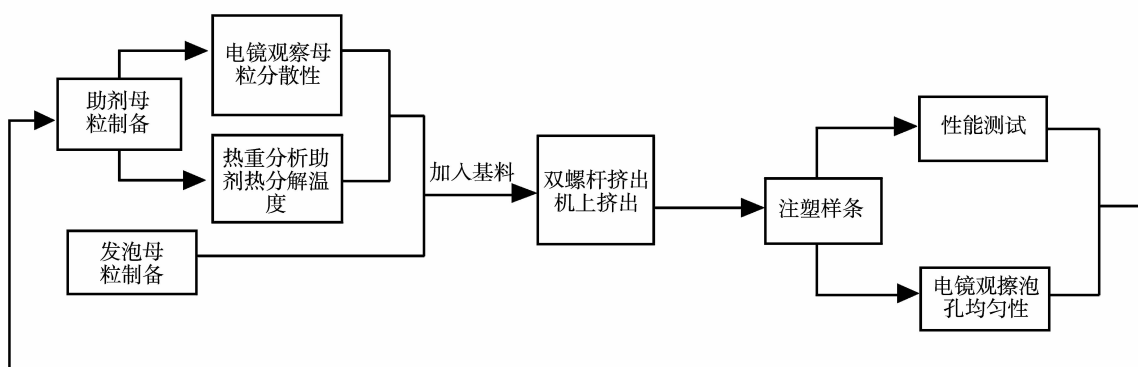


图 1 实验流程

2.2 发泡母粒和助剂母粒制备

2.2.1 发泡母粒的制备

在挤出母粒过程中,由于不允许发泡剂产生分解,所以选用 LDPE(1F7B)(工业级)为载体。将复合发泡剂(自制)10 份,LDPE90 份混合均匀,在表 1 的工艺条件下于 TSE40A 型同向双螺杆混炼挤出造粒机挤出发泡母粒如表 1 所示。

表 1 发泡母粒制备工艺

段区	第一段	第二段	第三段	第四段	第五段
挤出温度/°C	110	115	120	125	130
螺杆转速/(rad·min ⁻¹)	60				

2.2.2 助剂母粒及其热重分析试样的制备

将各种助剂 10 份{复合助剂(ZnO: Zn(st)₂ 为 7:3)}, PP(T30S)(工业级)90 份均匀混合制备以 T30 s 为载体的助剂母粒;将每种助剂母粒样品用量 12 mg,在氮气保护下,升温率 10 °C/min,最高温度 280 °C,在 TGA-Q50 热重仪上进行热重测试。

2.3 发泡剂母粒、助剂母粒的扫描电镜样品的制备

1)将发泡剂母料称取 500 g 于 CJ80m3v 型塑料

注射机上注射标准样条,以 LDPE 为载体的助剂母料和以 PP(T30s)为载体助剂母料按照表 2 工艺条件在 CJ80m3v 型塑料注射机上注射标准样条。

表 2 微孔发泡材料注塑工艺

试验编号	注射温度 /°C	注射速度 /%	注射压力 /MPa	冷却时间 /s
发泡样	170	95	60	35
纯样	185	80	60	20

2)制备好各种发泡母粒、助剂母粒样条后,将样条于制样机上开 2 mm 缺口,在液氮中深冷 3 h,取出冲断,将断口进行喷金处理,然后用 KyKy-2800B 型扫描电镜观察,在 2 000 倍电镜下观察发泡剂、助剂在塑料中的分布情况。

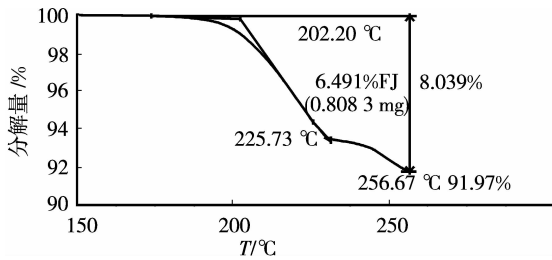
2.4 含有各种助剂的微孔发泡材料制备及其性能测试

1)将发泡剂母粒、助剂母粒、PP(T30s)按一定配方和工艺在 CJ80m3v 注射机上于二次开模条件下注射样条^[5]。通过 WDW-10C 型电子万能试验机和 ZBC-4 型冲击试验机进行性能测试和扫描电镜观察。

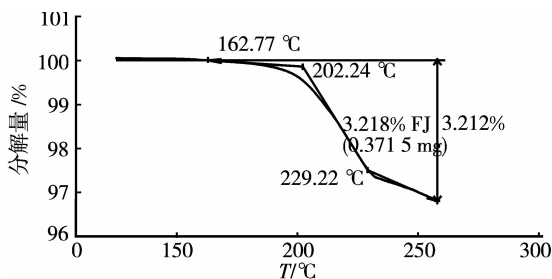
3 分析讨论

3.1 塑料中发泡剂对发泡剂分解的影响

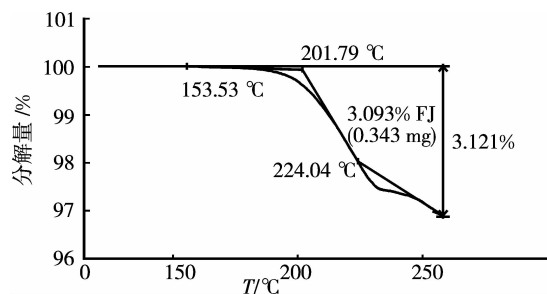
对于聚丙烯发泡来说,单纯复合发泡剂的分解温度远远高于 PP 的熔点(约在 195~205 °C),通过选择其不同种类及其用量的发泡剂,可以调制适应不同制品的加工需要,制备分解温度在 150~200 °C 范围的专用品种,讨论发泡剂在塑料中对发泡剂分解的影响至关重要如图 2 所示。



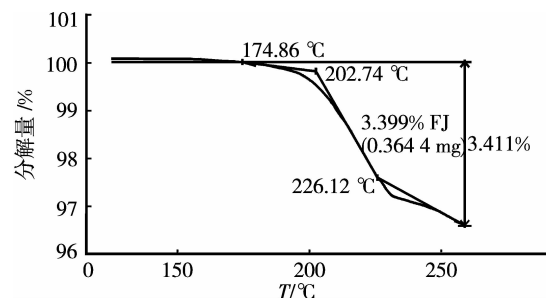
(a) 发泡剂母粒



(b) PP+ZnO+发泡剂母粒



(c) PP+纳米 ZnO+发泡剂母粒



(d) PP+复合助剂+发泡剂母粒

图 2 复合发泡剂和助剂加入到 PP 中的 TG 分析图

从图 2 中(a)可以看出,单纯发泡剂母粒在塑料中热分解温度范围为 174.09~202.2 °C,分解温度宽度为 28.11 °C,聚丙烯是一种结晶型聚合物,温度范围要宽,其发泡最好在结晶熔点附近进行,超过熔点熔体粘度迅速下降,获得大量弥散微孔非常困难^[6];而单纯发泡剂母粒的分解温度都在熔点之上,此温度下熔体粘度低,塑件泡孔较少。(b)中是加入助剂纳米 ZnO,其分解温度范围为 146.06~202.32 °C。温度宽度为 56.26 °C。(c)中是加入普通 ZnO 助剂,分解温度范围 169.52~202.79 °C,温度宽度为 33.27 °C,分解温度范围较窄,显然对微孔发泡是不利的。而(d)是加入复合助剂,分解温度 117.98~202.43 °C(该助剂在 117.98 °C 就开始分解,远低于 PP 的起始熔融温度 195 °C,温度宽度为 84.45 °C,在 PP 熔点范围之内进行发泡的几率比前三者大,而且失重率为 3.375%,比 ZnO 2.855%,纳米 ZnO 3.034% 要快。加入复合助剂后能够促进发泡剂的分解,主要是由于锌化合物中锌离子的外围电子排布为 4S²4P²,具有空轨道,而发泡剂的分子式为 H₂NCON=NCONH₂,其中 N、O 上皆有孤对电子,根据路易斯酸-碱配位原理二者进行络合,发泡剂的 N、O 原子上的孤对电子进入 Zn²⁺ 空轨道,由于 N、O 原子上的孤对电子流失,使-N-C-电子浓度流向两边,中间重叠程度减小,导致-N-C-键断裂,从而使发泡剂活化解^[7-9],所以,复合助剂为理想的复合发泡剂。

3.2 发泡剂在塑料中的分散性的影响

在微孔塑料的发泡成型中,复合发泡剂在塑料中的分散性起着至关重要的作用。假如分散性不好,塑件中的泡孔大,没有起到增韧的作用,反而为裂纹扩展增加更多机会,使材料内部缺陷大大增加,材料整体综合性能降低^[10],因此,提高复合发泡剂及助剂在塑料中的分散程度,首先得在母粒中获得良好分散。图 3 就是通过扫描电镜分析各种助剂在母粒载体 PP 中的分散情况,从而找出适合微孔发泡材料的最佳助剂。

从图 3(a)中可以看出,复合发泡剂在 PP 中的分散情况不好,有的聚集成一片,有的零星分散在基体中。说明单独用这种方式进行发泡所得发泡材料泡孔大且不均匀;(b)中可以看出,复合助剂在基体中成白色点状均匀分布在基体中,与其它几种助剂在基体中的分布比较,分散性较好;(c)中纳米 ZnO 在基体中的分布比较模糊,原因是纳米级 ZnO 与基体相溶性好,且通过它所发泡材料容易并泡而造成泡孔不均匀;(d)中 ZnO 也呈点状分布在基体中,但

分散效果一般,与(b)中的复合助剂的分散情况比较,助剂 ZnO 的分散情况差一些。综合来说,复合助剂是促进复合发泡剂分解的首选助剂,因为复合助剂的分散性好,当加入到发泡剂母粒中时,与复合

发泡剂接触的机会增多,对复合发泡剂的促进作用更显著,从而使复合发泡剂的分解速度更快,分解产生的气体量大,发泡产生的泡孔小且致密分布在基体中,有助于提高材料的整体综合性能。

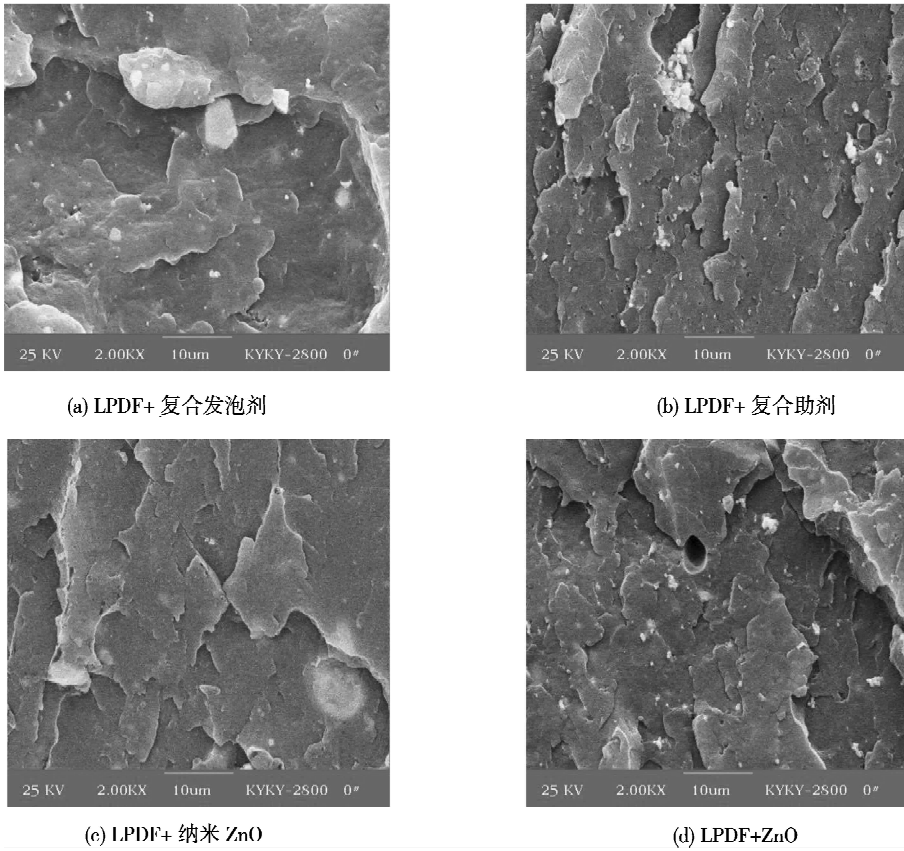
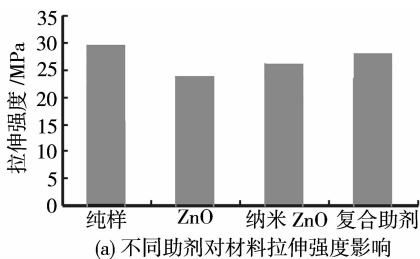


图3 发泡剂及助剂在 LPDE 中的分布照片

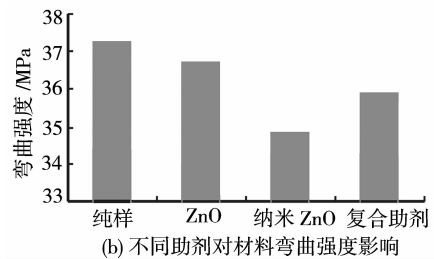
3.3 发泡助剂的不同对微孔材料力学性能的影响

讨论了五大通用塑料之一聚丙烯,因为它具有较高的刚性,优良的力学性能,良好的耐热性和化学

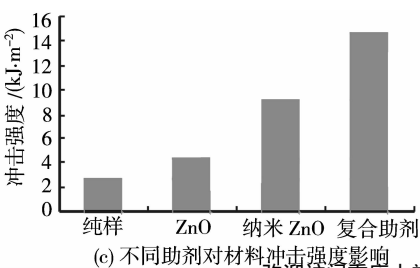
稳定性,同时也是制备微孔发泡的理想材料之一如图4所示。



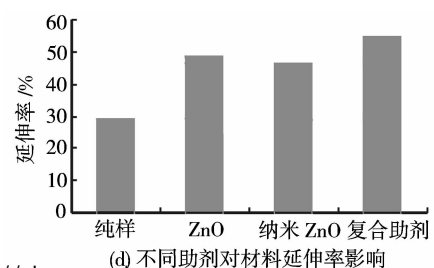
(a) 不同助剂对材料拉伸强度影响



(b) 不同助剂对材料弯曲强度影响



(c) 不同助剂对材料冲击强度影响



(d) 不同助剂对材料延伸率影响

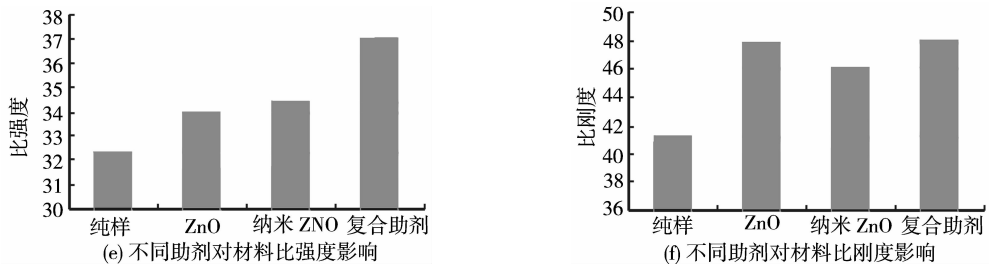


图 4 不同助剂对材料性能的影响

由图 4(a)、(b)中可以明显看出,加入各种助剂发泡后样条与纯样对比,其拉伸强度、弯曲强度都有所降低,是微孔的存在降低聚合物有效截面积所致;由图 4 中(c)、(d)可看出加入助剂后的微孔发泡材料,断裂伸长率,缺口冲击强度都得到提高。原因是在微孔增韧的塑料中,应力场发生变化,起作应力集中的作用,材料受到冲击力时,在微孔的周围,特别是在微孔赤道平面附近会引起大量银纹,大量银纹的产生和发展要消耗大量的能量^[11-12]。同时,大量银纹的产生和发展要消耗大量能量,阻止裂纹的进一步发展,因而大大提高了材料的韧性。由于微孔使银纹引发的能量大大增加,所以加入助剂的微孔 PP 冲击强度比纯样的冲击强度要大得多。由图 4

中(c)可知,加入复合助剂的冲击强度是纯样冲击强度的 5~6 倍,其它助剂的冲击强度也提高了 3~4 倍;且它们的比强度由图 4 中(e)可看出发泡样都比纯样高,尤其是加入复合助剂的发泡材料达到 37.2。同样比刚度也比纯样明显的提高,加入复合助剂的发泡材料达到 49.73。说明微孔发泡后材料的部分性能得到提高,而成本降低了,给制品生产企业带来效益。

3.4 不同助剂中微观结构与性能的影响

PP 树脂发泡性差,不容易得到独立气泡的发泡体。此外,结晶时放出较多热量,会使熔体强度降低,发泡后容易破坏;图 5 是 PP(T30s)微孔材料和纯样的扫描电子显微镜图。

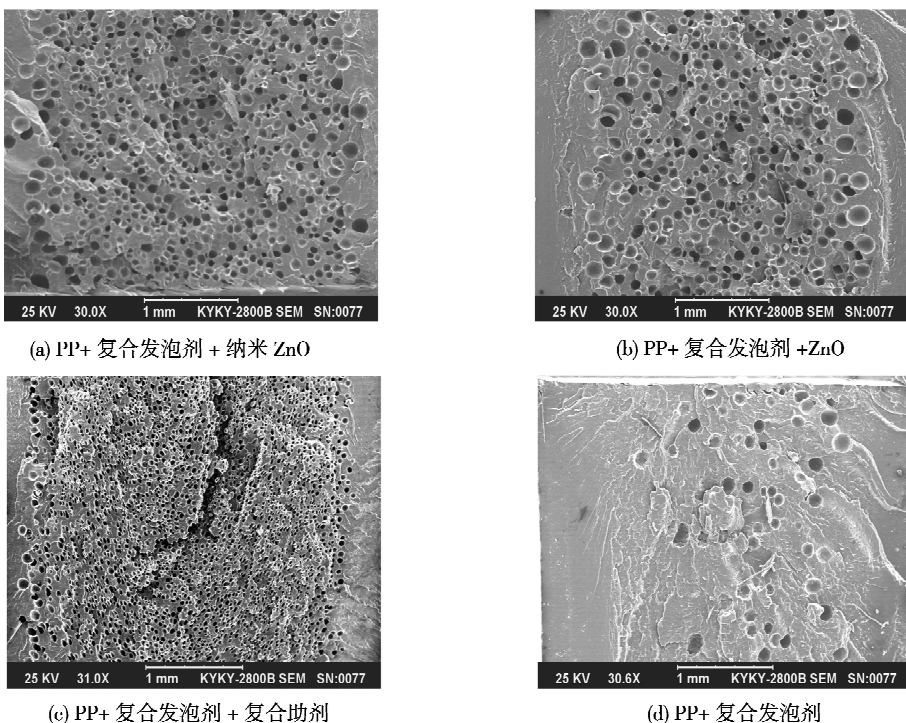


图 5 不同结构的扫描电子照片

从以上图 5 中(a)、(b)、(c)可看出,加入纳米 ZnO,泡孔不均匀,泡孔横纵向直径为 80 μm ,加入 ZnO 泡孔不均匀,泡孔横纵向直径为 100 μm ,加入

复合助剂泡孔比较均匀,横纵向直径为 40 μm ,断面比较粗糙,呈现塑性断裂特征;(d)只加发泡剂未加助剂,泡孔大而不均匀,横纵向直径 150 μm ,裂纹有

柱状分布的趋势。

从断力学角度来看,塑料的冲击断裂及拉伸断裂过程是一个裂纹扩展过程,因此塑料的冲击强度和拉伸强度的改变与塑件中裂纹的扩展或中止相关^[13-15]。对于加入纳米 ZnO,普通 ZnO 的微孔材料,泡孔大且不均匀是材料内部结构缺陷,大泡孔形成过大应力集中,大泡孔之间的较大间距有利于裂纹释放储能而快速扩展,从而降低其力学性能,而加入复合助剂后泡孔小而均匀,弥散细小的泡孔产生适度的应力集中而产生银纹化消耗能量,并且均匀泡孔使裂纹尖端钝化,被终止而转化为银纹,延迟了材料的破裂,因此需要再消耗更多的外界能量或更大的应力才使材料断裂,从而提高了塑料的冲击强度;而单独加入复合发泡剂的 PP(T30s)发泡材料,由于泡孔大以及不均匀化程度高,与纯样比较,材料整体综合性能降低更严重,因此,复合助剂微孔发泡材料中理想发泡助剂。

4 结 论

1)通过对 ZnO、纳米 ZnO、复合助剂三种助剂在塑料中进行热重分析,它们对发泡剂的分解温度范围都有促进作用,但比较而言,纳米材料价格昂贵,并在塑料中易并泡成大泡孔;复合助剂为最理想发泡助剂。

2)通过 SEM 观察助剂在基体中的分布,纳米 ZnO 在基体中的分布不均,原因是纳米级 ZnO 与基体相溶性好,但是通过它所发泡材料容易并泡而造成泡孔不均匀;从三种助剂在塑料中的分散情况的观察和分析来看,复合助剂是最理想的助剂。

3)在 PP 中加入发泡剂和助剂注射的样条,同纯样比较,其整体综合性能表明,在相同的工艺条件下,加复合助剂的塑件泡孔致密而均匀,部分性能较好,特别以冲击强度、比强度和比刚度最为显著,具有一定经济价值。

参考文献:

- [1] 孙刚,刘预,冯芳. 模压法制备微孔发泡聚碳酸酯片材[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 29-32.
SUN GANG, LIU YU, FENG FANG. Development of research on polyurethane foams[J]. Materials Review, 2006, 20(3): 29-32.
- [2] 姜修磊,赵玲,许志美. 微孔聚丙烯的分形特征[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 113-116.
JIANG XIU-LEI, ZHAO LING, XU ZHI-MEI. Study on the fractal characteristics of microcellular

polypropylene processing[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5): 113-116.

- [3] MARCA J. Foam processing of poly (ethylene-co-vin acetate) rubber using super critical carbon dioxide[J]. Polymer, 2004, 45: 7539.
- [4] CHEN L, BLIZARDK, STRSFFR, et al. Effect of filler size on cell nucleation during foaming process [J]. Journal of Cellular Plastics, 2002, 38(2): 139-148.
- [5] RELYN A A, ALAN J L, TOMAS J M. Compressive behavior of microcellular, polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide [J]. Polymer Eng Science, 1998, 38(12): 14-26.
- [6] ROBBERT D, 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.
- [7] YAMAGUCHI M, SUZUKI K J. Polym science part B: polym[J]. Phys, 2001, 39: 2159.
- [8] TAKI K, MURAKAMI T, OHSHIMA M, Presented at proceedings of the asian workshop on polymer processing in singapore 2002[C]. Singapore: National University of Singapore, 2002.
- [9] CLEMEUR N, RUTGERS R P G, DEBBAUT B. Rheol[J]. Act, 2003, 42: 217.
- [10] NAGUIB H E, PARK C B, REICHEL T N J. Appl polymer[J]. Science, 2004, 91: 2661.
- [11] 成国华, 彭玉成. 微孔塑料物理发泡新技术[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 16(1): 169-182.
CHEN GUO-HUA, PENG YU-CHENG. New technology of physic foaming for microcellular plastics[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 16(1): 169-182.
- [12] 龚维, 何力. 聚丙烯微孔发泡材料发泡剂的研究[J]. 昆明理工大学学报, 2006(6): 19-23.
GONG WEI, HE LI, Study on the foaming agent for the PP microcellular foamed plastics[J]. Journal of Kunming University Technology, 2006(6): 19-23.
- [13] 张平. PP/PE-HD 共混体系发泡成型及机理分析[J]. 中国塑料, 2007(2): 18-23.
ZHANG PING. Foaming of PP/PE-HD blends and its working mechanism[J]. China Plastics, 2007(2): 18-23.
- [14] 吴舜英, 徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [15] 吴培熙. 高分子共混改性[M]. 北京: 轻工业出版社, 2002.

(编辑 侯 湘)