

# 聚丙烯发泡工艺、泡孔结构与性能研究

李 巍 周文强 陈 伟 周会鹏

江苏中科聚合新材料产业技术研究院有限公司 江苏常州 213018

**摘 要:** 本文使用超临界CO<sub>2</sub>流体制备了聚丙烯微孔发泡材料, 通过聚丙烯密度、力学性能、泡孔结构、泡孔直径、泡孔密度等表征。结果表明: 发泡温度和饱和压力越大, 则聚丙烯微孔材料的密度越小、发泡倍率越大; 聚丙烯微孔材料的力学性能随密度的增加呈上升的趋势; 聚丙烯的晶体导致部分区域的泡孔分布密集、直径微小, 聚丙烯密度为30kg/m<sup>3</sup>时, 泡孔直径分布较宽。微孔材料的密度上升, 泡孔平均直径减小, 泡孔密度显著升高。

**关键词:** 超临界CO<sub>2</sub>; 聚丙烯; 微孔材料; 发泡温度; 饱和压力

## Study on foaming process, bubble structure and properties of polypropylene

Wei Li, Wenqiang Zhou, Wei Chen, Huipeng Zhou

Jiangsu Zhongke Polymerization New Material Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu 213018

**Abstract:** In this paper, polypropylene microcellular foam material was prepared by supercritical CO<sub>2</sub> fluid. The density, mechanical properties, bubble structure, bubble diameter, and density of polypropylene were characterized. The results showed that the higher the foaming temperature and saturation pressure, the smaller the density of polypropylene microporous material and the higher the foaming ratio. The mechanical properties of polypropylene microporous materials increased with the increase in density. Polypropylene crystals lead to the dense distribution of bubble holes and small diameters in some areas. When the density of polypropylene is 30 kg/m<sup>3</sup>, the bubble hole diameter distribution is wider. As the density of microporous material increased, the average diameter of the bubble hole decreased and the density of the bubble hole increased significantly.

**Keywords:** supercritical CO<sub>2</sub>; Polypropylene; Microporous materials; Foaming temperature; Saturation pressure

### 一、聚丙烯发泡的背景

聚丙烯(PP)作为目前应用最广泛的通用塑料之一, 具有如低密度、高强度(良好的弯曲模量、较高的拉伸强度和洛氏硬度)、耐腐蚀、低成本、易加工等诸多优点<sup>[1]</sup>。另外, 聚丙烯因较好的机械强度和耐磨耐候性赋予其广阔的应用<sup>[2, 3]</sup>。鉴于PP的众多优点, 近些年来其用量在不断增长, 其应用领域也在不断拓宽。

聚丙烯微孔发泡材料具有轻量化、高强度、无毒环保等特点, 一直被认为是代替工业中常用的其他热塑性发泡材料(PE、PS等发泡材料)的最佳替代物。PP发泡材料在电子产品包装、一次性餐具、冰箱保温层、汽车

内饰等领域得到了广泛的使用<sup>[4, 5]</sup>。

本实验以超临界CO<sub>2</sub>作为发泡剂, 采用间歇法进行聚丙烯微孔发泡, 探究了聚丙烯材料的发泡工艺、泡孔结构与微孔材料的力学性能, 旨在建立发泡条件与发泡材料性能之间的关系, 为聚丙烯的微孔发泡工作提供借鉴。

### 二、实验部分

#### 2.1 主要原料

聚丙烯: E02ES, 中国石化镇海炼化化工股份有限公司。

#### 2.2 实验设备

热压机: FCC-D, 宜兴市宜轻机械有限公司;

发泡平台: ZRY-1500 kN, 威迪机电科技有限公司;

**基金项目:** 常州市科技计划项目(CM20197005)。

微机控制电子万能试验机: CMT 5105, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

扫描电镜: JSM 6360LA, 日本电子株式会社。

### 2.3 发泡材料的制备

使用热压机将聚丙烯粒子模压成用于发泡的板材, 将板材置入发泡模腔。向模具内充入一定压力的CO<sub>2</sub>, 待达到扩散平衡时间后, 快速卸掉模具内的气体, 迅速开模, 得到聚丙烯微孔发泡材料。

### 2.4 测试与表征

密度, 测量发泡制品的质量和外形尺寸通过下式计算得到其密度:

$$(\rho_f = m/V) \quad (1)$$

其中,  $\rho_f$  为发泡材料的密度, kg/m<sup>3</sup>; m 为发泡材料的质量, kg; V 为发泡材料的体积, m<sup>3</sup>。

压缩强度, 按照 GB/T 8813-2008 对材料的压缩强度进行测试。

拉伸强度, 按照 GB/T 6344-2008 对材料的拉伸强度进行测试。

采用扫描电镜观察聚丙烯微孔发泡材料的泡孔形态。

使用下式计算泡孔密度和泡孔直径<sup>[6]</sup>:

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

$$\bar{D} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1 - \rho_f / \rho_0}{N_f}} \quad (3)$$

其中,  $N_f$  为泡孔密度, 个/cm<sup>3</sup>; n 为照片上的泡孔数; A 为照片的面积, cm<sup>2</sup>; M 为照片放大倍数;  $\bar{D}$  为泡孔直径,  $\mu\text{m}$ ;  $\rho_0$  为聚丙烯的密度, kg/m<sup>3</sup>;  $\rho_f$  为聚丙烯微孔泡沫的密度, kg/m<sup>3</sup>。

## 三、结果与讨论

### 3.1 发泡温度和压力对聚丙烯发泡的影响

图1是不同饱和温度下材料密度和发泡倍率随饱和压力的变化曲线图, 从图1(a)中可以看出, 聚丙烯微孔发泡材料的密度随CO<sub>2</sub>饱和压力的增加而减小。饱和压力到达12 MPa时, 聚丙烯的密度趋于稳定, 因为增大饱和压力时, 泡孔密度和泡孔直径是相互竞争的关系。在相同的饱和压力下, 发泡温度越高, 密度越小, 因为温度较高时聚丙烯的熔体强度降低, 易于泡孔进行生长。需要注意的是, 当发泡温度过高时, 熔体难以包裹泡孔, 造成泡孔合并、塌陷, 从而导致发泡材料外观不整、性能下降。从图1(b)中可以看出, 聚丙烯的发泡倍率随发泡温度和饱和压力的增加而增大。压力12 MPa时, 聚丙烯发泡倍率达25倍。通过调节发泡温度和饱和压力, 可以使发泡倍率达到4~25倍。

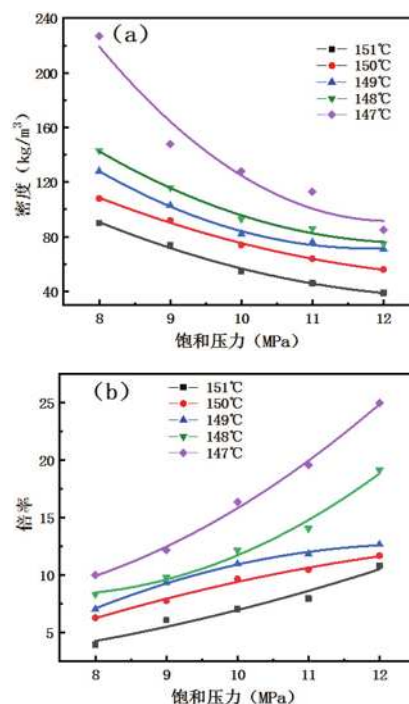


图1 不同温度下材料密度(a)和发泡倍率(b)随饱和压力的变化曲线

### 3.2 微孔材料密度对力学性能的影响

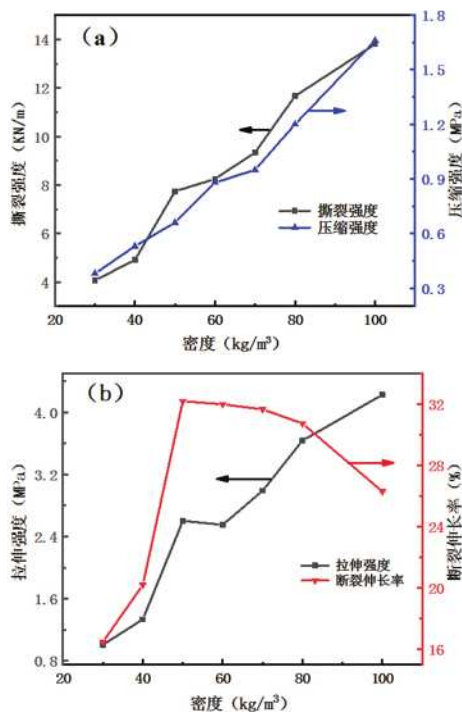


图2 不同密度聚丙烯微孔材料的撕裂强度、压缩强度(a)和拉伸强度、断裂伸长率(b)曲线

图2是不同密度聚丙烯微孔材料的力学性能曲线图, 从图2(a)可以看出, 随着聚丙烯微孔材料密度的增加, 样品的撕裂强度和压缩强度增大。图2(b)中, 样品的断裂伸长率随材料密度的增大先增加后减小, 密度为50

$\text{kg/m}^3$ 时, 对应的断裂伸长率为32.2%, 此时的微孔材料的泡孔尺寸均匀、规则分布, 完整的气泡结构使材料具有良好的拉伸弹性, 同时拉伸强度有所提高。另外, 一定尺寸的泡孔结构使聚丙烯泡沫在拉伸作用下产生的裂纹尖端钝化, 从而提高断裂伸长率<sup>[7]</sup>。同时, 气泡在体系中起到增韧增塑的作用, 断裂需要更高的能量。当泡孔进一步增长, 材料的密度降低, 泡孔出现合并、塌陷的现象, 此时断裂伸长率和拉伸强度迅速下降。

### 3.3 泡孔结构

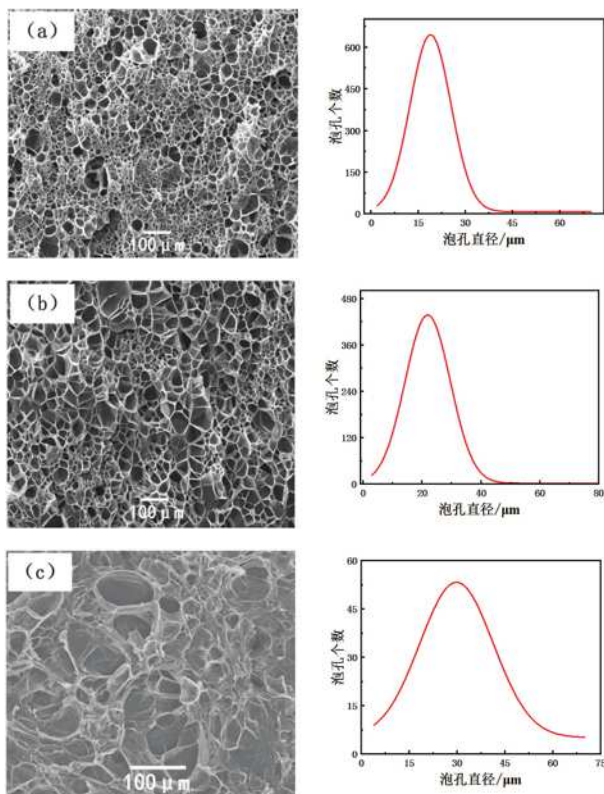


图3 密度分别为  $90 \text{ kg/m}^3$  (a)、 $60 \text{ kg/m}^3$  (b) 和  $30 \text{ kg/m}^3$  (c) 的聚丙烯微孔材料泡孔形貌和泡孔直径分布图

从图3聚丙烯微孔材料的泡孔结构和泡孔直径分布可以看出, 密度为  $90 \text{ kg/m}^3$  和  $60 \text{ kg/m}^3$  时, 泡孔直径微小且密集的区域为聚丙烯的结晶点,  $\text{CO}_2$  环境中, 聚丙烯的大球晶转化为小球晶或不规则晶体<sup>[8]</sup>, 气体很难完全扩散进入晶体, 快速泄压时结晶区域的气泡核增长困难<sup>[9]</sup>。无定型区域则生长成直径较大的泡孔。升高发泡温度制备密度为  $30 \text{ kg/m}^3$  的聚丙烯微孔材料, 高温下气体的扩散加快, 过多的饱和气体在溶剂中形成大泡孔, 大泡孔增长时融合周围的小泡孔, 形成图3(c)中比较宽的泡孔直径分布曲线。

将聚丙烯微孔泡沫密度、泡孔直径、泡孔密度统计数据, 如表1所示:

从表1中可以看出, 随着聚丙烯微孔泡沫密度的升高, 泡孔直径增加, 泡孔密度降低。聚丙烯微孔泡沫密

表1 聚丙烯微孔泡沫密度对泡孔直径和泡孔密度的影响

聚丙烯微孔泡沫密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	泡孔平均直径 ( $\mu\text{m}$ )	泡孔密度 ( $\text{个}/\text{cm}^3$ )
30	30.2	$3.6 \times 10^7$
60	22.8	$9.7 \times 10^7$
90	14.5	$1.85 \times 10^8$

度为  $30 \text{ kg/m}^3$  时, 平均泡孔直径为  $30.2 \mu\text{m}$ , 泡孔密度为  $3.6 \times 10^7 \text{ 个}/\text{cm}^3$ ; 聚丙烯微孔泡沫密度为  $90 \text{ kg/m}^3$  时, 平均泡孔直径为  $14.5 \mu\text{m}$ , 泡孔密度为  $1.85 \times 10^8 \text{ 个}/\text{cm}^3$ 。

### 四、结论

(1) 发泡温度和饱和压力越大, 则聚丙烯微孔材料的密度越小、发泡倍率越大;

(2) 聚丙烯微孔材料的力学性能随密度的增加呈上升的趋势, 密度为  $50 \text{ kg/m}^3$  时, 材料具有最佳的断裂伸长率。

(3) 聚丙烯中的结晶体导致部分区域的泡孔分布密集、直径微小, 聚丙烯密度为  $30 \text{ kg/m}^3$  时, 泡孔直径分布较宽。微孔材料的密度上升, 泡孔平均直径减小, 泡孔密度显著升高。

### 参考文献:

- [1] X.-L. Jiang, T. Liu, Z.-M. Xu, L. Zhao, G.-H. Hu, W.-K. Yuan. Effects of crystal structure on the foaming of isotactic polypropylene using supercritical carbon dioxide as a foaming agent, *J. Supercritical Fluids*, 2009, 48: 167-175.
- [2] 苏志强, 董穆, 郭朝霞, 等. 刚性高分子聚合物作为特殊的  $\beta$  成核剂诱导等规聚丙烯结晶行为的研究 [C]//2006年全国高分子材料科学与工程研讨会论文集. 2006.
- [3] 陈宗藩, 李完华, 高松涛. 聚丙烯共聚物耐候性的试验研究 [J]. *合成材料老化与应用*, 1988 (01): 10-15.
- [4] 黄少云, 李东立, 许文才. 发泡聚丙烯研究进展及应用展望 [J]. *包装工程*, 2009, 30 (5): 5.
- [5] 李超, 游峰, 王大威, 等. 发泡聚丙烯制备与应用研究进展 [J]. *高分子通报*, 2015 (5): 7.
- [6] 孙晓辉. 聚丙烯/高密度聚乙烯共混物超临界流体的微孔发泡 [J]. *塑料*, 2010 (6): 4.
- [7] 龚维, 何力, 罗筑, 等. 微孔发泡对聚丙烯力学性能的影响 [J]. *现代机械*, 2005 (6): 2.
- [8] Teramoto G, Oda T, et al Morphology control of polypropylene by crystallization under carbon dioxide [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(14): 2738-2746.
- [9] 张壮, 许治昕, 郑安呐, 等. 工艺温度对超临界  $\text{CO}_2$  发泡聚丙烯泡孔结构的影响 [J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2010, 36 (5): 7.