

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.02.004

聚丙烯微孔发泡材料泡孔结构控制的研究进展

陈浪¹, 毛兰兰², 石璞¹

(1. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007;
2. 湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 聚丙烯微孔发泡材料具有较好的性能和较高的比强度, 泡孔结构是影响聚丙烯微孔发泡材料性能的关键因素, 其主要由聚丙烯基体性质、共混改性、添加纳米粒子、控制工艺条件等因素控制。从这些影响因素出发, 综述了近年来聚丙烯微孔发泡材料泡孔结构控制的研究进展, 并展望了其应用前景。

关键词: 聚丙烯; 微孔发泡; 泡孔结构; 基体性质; 共混改性; 纳米粒子

中图分类号: TQ325.1+4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)02-0020-08

Research on Effect of Cell Structure of Microcellular Polypropylene Foams

CHEN Lang¹, MAO Lanlan², SHI Pu¹

(1. Key Laboratory of New Materials and Technology for Package, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Hunan Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Microcellular polypropylene (PP) foams is of good properties and high specific strength. The cell structure of microcellular PP is the key element in determining the properties which are mainly influenced by factors such as PP matrix properties, blend modification, added nanoparticles, and controlling process conditions. Recent progress in the effect of cell structure was introduced, with the application prospect of microcellular PP foams predicted.

Key words: PP; microcellular; cell structure; matrix property; blend modification; nanoparticle

0 引言

20世纪80年代初期, 美国麻省理工学院 J. E. Martini 等人^[1-2]首次提出微孔发泡塑料的概念, 并以二氧化碳 CO₂、氮气 N₂ 等惰性气体作为发泡剂, 研制出泡孔直径为微米级的发泡塑料。微孔发泡塑料是指泡孔直径为 1.0~10 μm、泡孔密度为 10⁹~10¹² 个/cm³ 的闭孔结构发泡塑料。与常规的发泡塑料相比, 在

降低材料密度的前提下, 微孔发泡塑料仍能基本保持较好的力学性能, 其可用作食品包装材料、飞机和汽车的零部件、保温隔热材料、催化剂载体、药物缓释材料等。

聚丙烯 (polypropylene, PP) 是仅次于聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 的第三大通用塑料, 其优异的性能与较低的

收稿日期: 2015-09-18

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金资助项目 (14K032), 湖南省研究生科研创新基金资助项目 (CX2015B561)

作者简介: 陈浪 (1990-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为包装新材料与技术,

E-mail: clhezll@163.com

通信作者: 石璞 (1976-), 男, 安徽宿松人, 湖南工业大学副教授, 主要从事发泡高分子材料方面的教学与研究,

E-mail: shipu1976@163.com

价格决定了它具有较强的市场竞争力。将PP制成发泡材料,可进一步降低生产成本,扩大其应用范围。但是将PP发泡材料商业化生产较困难,原因有二:1)PP是高结晶型聚合物,在加工温度未达到熔融温度时,PP树脂几乎不流动;而一达到熔融温度,其熔体黏度急剧下降,熔体强度迅速降低,发泡剂分解放出的气体在低黏度、无弹性的PP熔体中扩散和合并的速度很快,气体难以保留。2)PP树脂的热容较大。PP树脂从熔融状态转变为结晶态要放出大量的热,这会使其熔体强度降低,且冷却时间变长,发泡后气泡易被破坏。如胡少强等人^[3]在370 K条件下测得PP的比热容为 $2.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。总之,由于PP的发泡工艺难以控制,在实际生产中难以获得具有独立泡孔结构、细密均匀、质量优良的PP微孔发泡材料。因此,对PP微孔发泡材料的泡孔结构控制研究十分必要。

微孔发泡聚合物的泡孔结构对最终产品的性能有着极其重要的影响^[4-7]。控制微发泡聚合物泡孔结构的因素主要有塑料基体性质、共混改性、添加纳米粒子、控制工艺条件等,它们影响着泡孔的直径、密度及分布情况等。制备泡径小、泡孔密度大且分布均匀的微孔发泡材料已成为近年来该材料发展的主要目标。本文将从上述几类因素出发,综述近年来PP微孔发泡材料泡孔结构的研究进展。

1 聚丙烯基体性质

PP基体的性质(包括结晶性能和流变性能)是影响泡孔结构的重要因素。流变性能能够反映材料的黏度。另外,由于PP是高结晶型聚合物,其加工温度区间窄。传统PP树脂进行发泡只能在结晶熔点附近约 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行^[8]。在这个温区以下,PP树脂几乎不流动,不能进行发泡;而在这个温区以上,其黏度变得极低,熔体强度显著下降,在发泡过程中泡孔容易塌陷或破泡,难以得到完好的泡孔结构。因此,课题组通过研究PP结晶性能和流变性能与泡孔结构之间的关系来指导PP微孔发泡。

由于PP是高结晶型聚合物,因此其结晶性能对气泡成核、增长和稳定阶段都有着很大的影响,进而影响泡孔结构。结晶性能主要包括结晶温度、结晶度、晶体形态等,它们都随着结晶条件的改变而改变。

H. E. Naguib等人^[9]研究发现在气泡成核阶段,若熔体在高温下快速结晶,会减小气泡成核速率,导致成核的初始气泡数量下降,进而影响最终的泡孔

密度。吴一歌^[10]研究发现热处理可以提高PP的结晶度,热处理温度越高(不超过其分解温度),其结晶度越大,但是这不利于微孔发泡,所以热处理温度要适当。

S. Doroudiani等人^[11]使用通过控制降温速率来控制晶体形态的方法,研究了结晶度对PP等几种结晶聚合物微发泡行为的影响,发现这几种材料在低的降温速率下结晶度增大,并且发现当PP的结晶度低于某一值时,聚合物具有较好的泡孔结构,超过这一值时泡孔结构变差,会出现一些较大的泡孔,甚至很难得到微孔发泡材料。其原因是随着PP结晶度的提高,发泡气体 CO_2 在聚合物中的溶解性能和扩散性能大幅度降低,这不利于形成均一的泡孔。随后,该课题组成员进一步研究发现结晶度的减小可增加发泡气体 CO_2 在聚合物中的溶解性能和扩散性能,得到泡孔更细、分布更均匀的微孔发泡材料^[12]。P. Rachtanapun等人^[13]研究发现降低PP的球晶尺寸和破坏PP晶体的规整性,可以得到高质量的泡孔结构和高发泡倍率的微发泡材料。

总之,PP的结晶性能(尤其是结晶度)对泡孔结构具有显著的影响。结晶度增大可使体系的黏度迅速增加,这对发泡过程中气泡增长非常有利,但过高的结晶度会降低发泡气体在聚合物中的溶解和扩散性能。因此,需要找到二者的平衡点,这有待今后继续深入研究。

流变性能也是影响PP发泡的重要因素,它能够反映材料的黏度,而黏度对泡孔的长大过程和最终的泡孔结构都有一定的影响。PP分子链的支链化、交联等因素可以影响其流变性能。G. J. Nam等人^[14]通过正交试验研究了PP种类、发泡剂种类、发泡剂用量等几个参数对发泡行为的影响,发现PP种类(支链化)是影响发泡材料泡孔密度的首要原因,支链的存在使PP的熔体强度、弹性、零切黏度等都有所提高,可以得到密度更低的发泡材料。Zhang Ying等人^[15]在PP中加入不同的助剂,使PP分子链上带有一定的支链,发现加入三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(trimethylolpropane trimethacrylate, TMPTMA)并没有明显使PP带有支链和缺少应变硬化现象,从而使微发泡材料出现泡孔合并等不良现象;而加入PP接枝三苯氧胺(PP-grafted tamoxifen, PP-g-TAM)得到了发泡倍率较高、泡孔结构较好的微发泡材料。原因是加入PP-g-TAM使PP分子链上带有长支链,使低黏度和高应变硬化系数达到一个良好的平衡。Liu Chunsheng等人^[16]也对接枝改性PP的微发泡行为进行了研究,不过他们用的是不饱和和线性聚酯接枝改

性的PP, 这使PP熔体具有更高的黏度和熔体强度, 从而能够保留住更多的气体于熔体之中, 并且使PP对温度改变的敏感度有所降低, 扩大了PP的发泡温度范围, 可控性更好。

Zhai Wentao等人^[17]研究了交联PP的微发泡行为, 在提高熔体黏度的同时也可使PP的结晶度降低, 并且随着交联程度的增加而持续降低; 另外, 非结晶区的增加使CO₂在熔体中的溶解度提高, 形成泡核的能垒下降, 这有利于增加泡孔密度。

综上可知, PP熔体的黏度对微发泡材料泡孔结构具有重要的影响, 黏度越大, 越有利于气泡的稳定增长。通过适当控制PP的结晶温度、降低PP的结晶度、减小球晶的尺寸等结晶性能, 适当增加支链化程度、交联等流变性能, 可以得到泡孔结构理想的微发泡材料(支链化和交联在一定程度上也对结晶性能有影响)。

2 加工条件

目前, 微孔发泡材料的制备方法主要有间歇成型法、注射成型法、连续挤出成型法、热成型法等几种^[18]。为了更好地控制各参数, 实验室通常采用间歇法和注射成型法对其进行研究。因此, 本文主要概述间歇发泡法和注射成型法中的加工条件对泡孔结构的影响。

间歇发泡法采用物理发泡剂, 主要有设备简单、气泡成核速率较高、泡孔易控制等特点。其主要工艺参数包括发泡时间、发泡温度、饱和压力、降压速率等, 它们对泡孔的成核和长大具有一定的影响, 进而影响产品最终的泡孔结构。

首先, 发泡时间和温度对泡孔结构具有很大影响。P. Rachtanapun等人^[13,19]采用间歇发泡法研究高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)/PP体系的发泡时发现: 在低的发泡温度条件下, 不论发泡时间多长, 都得不到泡孔密度高的微发泡材料; 在较短的发泡时间条件下, 不论发泡温度多高, 也都得不到泡孔密度高的微发泡材料; 而当发泡温度超过材料的熔点时, 泡孔密度随着发泡温度和发泡时间的增加而增大, 但是要得到泡孔直径较小的微发泡材料, 发泡温度也不宜太高。Zhai Wentao等人^[17]和Huang Hanxiong等人^[20]在研究中同样发现较长的发泡时间和较高的发泡温度能够显著提高泡孔的密度。Kim Y. H.等人^[21]在研究PP等4种聚合物的微发泡工艺和介电常数之间的关系时, 发现在发泡温度范围内, 当发泡温度每增加10℃, 泡孔的尺寸、密

度和发泡倍率逐渐增加, 并且发泡倍率增加的幅度随着温度的升高而减小。因此可以得出: 为得到高质量的泡孔结构, 不仅要求发泡温度在聚合物的熔点以上, 还需要适宜的发泡时间。

其次, 饱和压力也是影响泡孔结构的一个重要因素。汪菊英^[22]采用间歇发泡法制备了PP微孔发泡材料, 通过控制微发泡时的温度和饱和压力来控制泡孔结构和密度, 除了发现提高发泡温度会使泡孔尺寸增大外, 还发现在较低的饱和压力下形成的泡孔数量少且不均匀, 当饱和压力增大时, 会使泡孔密度增大、泡孔直径减小。原因是低饱和压力使溶解在聚合物中的气体减少, 当压力突降(释压)时, 气体只在杂质(异相成核点)存在的位置有成核的趋势, 成核点较少; 当饱和压力增加, 除异相成核外, 还存在均相成核, 这使成核点增多, 导致泡孔密度增加。Li D.等人^[23]和J. I. Velasco等人^[24]在研究PP微孔发泡时也得到同样的结论。Ding Jie等人^[25]研究了一种新的间歇发泡工艺——在达到饱和压力后到卸压前的这个过程中, 适当、适时地降低温度, 可以得到泡孔结构较好的微发泡材料, 它与传统间歇发泡工艺相比, 具有发泡时间短、发泡温度范围广等特点。运用此法时也发现, 增加饱和压力可以减小泡孔的直径及增加泡孔的密度。

此外, 降压过程是间歇发泡法中的一个重要过程。在这个过程中, 降压速率对泡孔结构也会有一定的影响。M. Antunes等人^[26]研究了降压速率对发泡行为的影响, 发现降压速率对泡孔尺寸的影响不大, 但是通过快速降压却可获得较高的发泡倍率。其原因可能是快速降压会产生较大的压差, 致使成核点增多。

总体而言, 用间歇发泡法微发泡时, 发泡温度超过PP的熔点后, 其泡孔结构随着发泡温度和发泡时间的增加而变好, 但发泡温度和时间一直增加会对微发泡材料的泡孔尺寸不利, 因此需要结合实际情况找到最适宜的发泡温度和发泡时间。此外, 饱和压力越高对微发泡材料的泡孔结构越有利, 快速卸压可以提高发泡倍率。由于间歇发泡法在工业化中生产周期长、产率低, 且工艺已相当成熟, 所以近几年对其研究热情稍有降低。

注射微发泡技术因具有节能、能减少产品收缩和翘曲程度等显著优点^[27], 近年来引起了研究者的广泛关注。根据所用发泡剂类型的不同, 可将注射发泡法分为化学发泡剂法和超临界流体法。

化学发泡剂法注射成型的工艺条件对微发泡制品最终的泡孔形态有直接影响, 其中, 主要影响参

数包括喷嘴温度、注射速度、注射压力、模具温度、背压等。龚维等人^[28]研究了注塑工艺参数对微发泡 PP/SiO₂ 纳米复合材料发泡行为的影响,其主要对喷嘴温度、注射压力、注射速度和冷却时间进行研究。结果显示,对微发泡 PP/SiO₂ 纳米复合材料泡孔直径的影响顺序为:喷嘴温度>注射速度>注射压力>冷却时间;而对泡孔密度的影响顺序为:喷嘴温度>注射速度>冷却时间>注射压力;且喷嘴温度和注射压力不断增加会使泡孔平均直径先减小再逐渐增大;泡孔密度随喷嘴温度的不断升高呈现先增大再逐渐减小的趋势,随注射速度的减小呈减小趋势。随后,这一课题组成员研究了模具温度对 PP 微发泡行为的影响,结果表明,模具温度升高,会使泡孔直径变大、泡孔密度变小且分布不均匀^[29-30]。原因是模具温度升高使熔体散热变慢,增加了气泡长大和并泡的可能性,其本质就是改变了型腔内熔体的冷却时间,延长了复合发泡材料的发泡时间,从而影响了泡孔的长大、迁移和定型等过程。此外,这一课题组成员还研究了背压和释压量对泡孔结构的影响。如段焕德等人^[31]在研究压力场对微发泡 PP 复合材料发泡行为的影响时发现,PP 复合材料泡孔密度和直径随着背压的增大而呈下降趋势。这是因为背压逐渐增大,减小了型腔内的压力场,这会阻止发泡过程中泡孔成核和抑制泡孔长大。何海等人^[32]采用自制可控变体积释压装置,研究了释压量对聚烯烃复合材料微发泡行为的影响,结果发现 PP/nano-SiO₂ 微发泡复合材料的泡孔平均直径、尺寸分散度随着释压量的增大先减小后增大;泡孔密度则相反,随释压量的增大先增大后减小。

超临界流体注射微发泡的影响因素除上述注射速度、注射压力、模具温度、背压等之外,注气量及注气速度也是影响其泡孔结构的重要因素。Lee J. 等人^[33]在制备表面较好的微孔发泡材料时发现:适度或者较多注气量的发泡效果优于低注气量的。Liu Tao 等人^[34]进行聚醚酰亚胺/聚丙烯 (polyetherimide/polypropylene, PEI/PP) 混合物微发泡时研究了注气量和注气速度对泡孔结构的影响,发现逐渐增多注气量,会使泡孔密度增大,但是泡孔结构在中间某个值时达到最好,继续增加注气量,泡孔严重变形且不均匀。注气速度对泡孔密度的影响规律性不强,但总体趋势是随着注气速度的增大而降低。

总之,注射微发泡具有连续生产性,在工业生产中的应用价值较大,而其中超临界流体注射微发泡技术成本较高,影响了其广泛应用。因此,目前化学发泡剂法应用较多,但此法制备出的微发泡产品

距理想的微孔发泡材料还有一段距离,需要进一步的深入研究。

3 共混改性

共混是控制 PP 微发泡材料泡孔结构的一种优良方法,目前,PE、聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 等易于发泡的树脂与 PP 共混研究较多。如前文所述,PP 属结晶型聚合物,其微发泡的温度范围较窄,将 PP 与其他树脂共混改性可有效提高 PP 的熔体强度,减小其结晶度,从而可以改善泡孔结构。

但 PP 与其他树脂共混改性的作用远不止于此。P. Rachtanapun 等人^[13]对 HDPE/PP 共混的微发泡行为进行研究,发现纯 HDPE 和纯 PP 在任何加工条件下都很难得到高质量的微孔发泡材料,而当其共混后却能得到泡孔结构较为优良微发泡材料,其泡孔密度为 10⁹ 个/cm³,泡孔直径小于 10 μm。Sun Xiaofei 等人^[35-36]和 Zhang Ping 等人^[37]也得到了泡孔结构较好的 PE/PP 共混微孔发泡材料,并且文献[37]还指出二者的共混扩大了发泡温度的范围,这在一定程度上减小了加工的难度。原因是二者共混产生了新的界面,而新界面处成核能垒低,有利于泡孔成核,能够促进微孔结构的形成。

Zhai Wentao 等人^[38]以 PS 接枝 PP 的共聚物 (PS-grafted PP copolymers, PS-g-PP) 来改善 PP 与 PS 共混物的界面相容性,使界面处的相互作用变得强烈,与未添加 PS-g-PP 相比,共混后的产物能形成更多的气泡核,使泡孔密度增大。原因是其界面处成核能垒较低,会优先成核发泡;此外,这种界面间强烈的作用还可以减少气体逸出,有利于形成高质量的泡孔。Huang Hanxiong 等人^[39]研究了 PP/PS 共混的微发泡性能,并探究了最佳共混比,结果表明,PP 和 PS 质量比为 90:10 或 80:20 时,可得较佳泡孔结构;并发现 PS 质量分数低于 30% 时都能得到闭孔气泡。T. Nemoto 等人^[40]研究了 PP 与热塑性弹性体聚苯乙烯 (thermo-plastic polystyrene elastomer, TPS) 共混的微孔发泡行为,得到了平均泡孔直径为 200~400 nm 的微发泡材料。可见,通过 PP 与 PS 共混增加相互界面,能起到异相成核作用,显著提高发泡性能,并且减小泡孔尺寸,增加泡孔密度。

此外, T. Nemoto 等人^[41]研究了 PP 与橡胶共混的微孔发泡行为。在研究 PP 与乙烯共聚物 (propylene-ethylene copolymer, PER) 共混体系时发现,分散的 PER 可控制泡孔的成核位置和长大过程,最终影响泡孔尺寸,并制得了平均泡孔直径为 0.5~2.0 μm 的泡

孔。陈明杰等人^[42]研究了均聚聚丙烯 (homopolymer polypropylene, hPP) / 嵌段共聚聚丙烯 (polypropylene block copolymer, bPP) 共混体系的微发泡, 研究表明, 其泡孔尺寸显著减小, 泡孔密度有所提高, 且没有明显的泡孔塌陷出现。原因是 bPP 的加入, 相当于引入了物理交联点, 共混体系的熔体强度增加, 有效地改善了其发泡性能。

总之, 共混物的加入从多方面影响着微发泡材料的泡孔结构。通过加入和 PP 相容性较好的树脂与之共混是控制发泡材料泡孔结构的一种方法, 相容性越好, 会使各处成核的机率越均等, 形成的泡孔大小和位置也会越均匀。

4 纳米添加剂

纳米粒子也可影响微孔发泡材料的泡孔结构, 其主要是通过影响气泡成核和气泡长大 2 个过程来实现。当纳米粒子均匀混在 PP 熔体中时, 在液-固两相交界面的势能较低, 气体容易在此交界处成核, 也即所谓的异相成核, 从而提高泡孔密度, 减小泡孔直径。纳米粒子除了可以给体系中提供大量的交界面外, 其对气体还有一定的阻隔作用, 可有效防止气体逃逸, 从而影响气泡的长大过程。纳米添加剂一般为无机粒子, 如 nano-CaCO₃、nano-SiO₂、纳米蒙脱土 (nano-montmorillonite, nano-MMT)、滑石粉和云母粉等, 另外, 还包括目前研究较多的多壁碳纳米管 (multiwalled carbon nanotubes, MWCNT)。nano-CaCO₃ 价格低廉, 无毒, 被广泛应用于塑料工业中。Huang Hanxiong 等人^[20]研究了 nano-CaCO₃ 对 PP 微孔发泡的影响, 发现 nano-CaCO₃ 在微发泡过程中起到了成核剂的作用, 并且 nano-CaCO₃ 的分散效果影响着泡孔的均匀程度。Ding Jie 等人^[43]也对 nano-CaCO₃ / PP 微孔发泡材料进行了研究, 除了得到与文献[20]同样的结论外, 还发现加入 nano-CaCO₃ 不仅促使该体系冷却阶段的结晶速度加快, 导致材料出现部分没有发泡的区域, 还使发泡温度向低温移动, 将发泡温度区间扩大到 50 °C。Chen Jie 等人^[44]重点研究了 PP/nano-CaCO₃ 结晶行为对微孔发泡的影响, 发现加入 nano-CaCO₃ 可以促进 β 晶型的形成, 并且降低了结晶度和取向度, 使形成的气泡更均匀。Li D. 等人^[23]在短碳纤维 / PP 复合材料中加入 nano-CaCO₃ 来改善其微发泡, 并探究适宜的填充量, 转矩流变曲线表明, 加入 nano-CaCO₃ 增加了体系的熔体强度, 并得到泡孔直径为 6.29 μm、密度为 8.87 × 10⁸ 个/cm³ 的微发泡材料。

纳米 SiO₂ 粒子也是一种常用的无机填料, 将其加入塑料中, 可以改变复合体系的黏度。Hwang S. S. 等人^[45-46]研究了不同粒径的 SiO₂ 粒子对 PP 微孔发泡行为的影响, 发现当加入的 SiO₂ 粒子为纳米级时, 可得到泡孔尺寸更小、泡孔密度更大的微发泡材料; 其中, nano-SiO₂ 添加质量分数为 4% 时, 泡孔结构最好。原因是过多纳米 SiO₂ 粒子的比表面积大, 可以增加熔体的黏度, 但是加入过多的 nano-SiO₂ 会产生团聚现象, 这会对泡孔产生不利的影响。

MMT 是一种具有层状结构的无机填充料。龚维等人^[47]用硅烷偶联剂改性不同类型 (DK1N、DK4、DK1) 的 nano-MMT, 并研究了其对 PP 微孔发泡行为的影响, 结果表明, DK4 型的 nano-MMT 得到的微发泡材料泡孔尺寸在 18 μm 左右、泡孔密度为 3.94 × 10⁷ 个/cm³。原因是 DK4 型 nano-MMT 的粒径较其他 2 种的粒径大, 加工过程中不易发生团聚, 能很好地分散在 PP 中; 另外, 还发现 nano-MMT 能使 PP 的结晶度明显增加, 这能够阻止气泡长大。Zheng W. G. 等人^[48]将一种经季铵盐改性的 MMT 应用于线型 PP 微孔发泡, 研究发现, nano-MMT 能很好地分散于 PP 中, 并且气泡合并现象减少, 当 nano-MMT 的添加质量分数为 5% 时, 阻止气泡合并效果最好。原因是加入适量的 nano-MMT 可使高分子链运动困难, 在发泡过程中阻止气泡长大, 增大泡孔密度。文献[47-48]的研究表明, 加入 nano-MMT 能阻止气泡长大的原因有二: 一是 PP 结晶度增加; 二是 PP 熔体黏度增加, 使得高分子链运动困难。此外, 高俊强等人^[49]在通过加入马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-grafted maleic anhydride, PP-g-MAH) 来增加 PP 与 nano-MMT 的相容性研究中, 除得到上述结论外, 还发现 nano-MMT 和 PP-g-MAH 有较好的协同效应。原因是 PP-g-MAH 分子同时带有极性基团和非极性基团, 可以改善 PP 与 MMT 的相容性, 从而很好地发挥 MMT 的泡孔成核作用及气体阻隔作用。但 PP-g-MAH 达到一定用量后, 大量接枝物吸附于 MMT 表面, MMT 被包覆, 限制了其作用, 导致发泡材料泡孔质量降低。

龚维等人^[50]将滑石粉和云母粉加入 PP 中制备微孔发泡材料, 研究结果表明, 添加滑石粉改性的 PP 材料结晶度与改性前相比较相差不大, 但是它们会过早地发生结晶, 明显降低发泡质量, 泡孔直径和泡孔密度分别为 36.98 μm、3.92 × 10⁷ 个/cm³; 添加云母粉改性的 PP 材料具有合适的结晶温度和结晶度, 发泡质量较理想, 能够获得泡孔较小且均匀的微孔发泡材料, 泡孔直径和泡孔密度分别为 22.09 μm、4.76 × 10⁸ 个/cm³。

MWCNT是一种具有特殊结构的一维量子材料,是目前研究的重点。A. Ameli 等人^[51]在PP中加入MWCNT进行微发泡,制得泡孔尺寸为70 nm~70 μm、泡孔密度为 $3 \times 10^7 \sim 2 \times 10^{14}$ 个/cm³的PP微发泡材料,同时,还赋予了其小的介电损耗和高的介电常数,这使微孔发泡材料功能化,拓宽了其应用范围。可见加入MWCNT能得到泡孔结构较好的微发泡材料,但是其泡孔分布不均。

上述几种纳米添加剂都是较为常见的,它们在PP微发泡材料中会影响泡孔结构,而且尺寸越小对泡孔结构越有利,但是这会带来纳米粒子分散性问题,而分散性问题会对泡孔结构产生负面影响。因此,关键需要解决纳米添加料的分散性问题,这是极其重要的。

5 研究展望

综上所述,以上4个方面的因素可有效控制PP微孔发泡材料的泡孔结构,这为制备泡孔结构优良的PP微孔发泡材料提供了十分有效的依据。PP微孔发泡材料因具有优良的力学性能和广泛的用途而吸引了越来越多研究者的关注。目前,研究较多的发泡技术是超临界CO₂发泡技术,从总体发泡效果来说,这种技术能够满足一定的要求,但生产成本较高,不适合工业化生产。因此,采用成本低廉、无毒的化学类发泡剂制备泡孔结构良好的PP微发泡材料将是今后研究的热点。此外,对化学类发泡剂进行细化、均匀分散研究则是解决泡孔结构问题的另一个研究方向。

参考文献:

- [1] MARTINI J E. The Production and Analysis of Microcellular Foam[D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 1981.
- [2] MARTINI-VVEDENSKY J E, SUH N P, WALDMAN F A. Microcellular Closed Cell Foams and Their Method of Manufacture[P]. US: 4473665, 1984-09-25.
- [3] 胡少强,张少民. 聚丙烯保温材料连续比热容的测定[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005(3): 35-37.
HU Shaoqiang, ZHANG Shaomin. Determination of the Continuous Heat Capacity of Polypropene Heat Isolating Material[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2005(3): 35-37.
- [4] ZHOU Changchun, WANG Peng, LI Wei. Fabrication of Functionally Graded Porous Polymer via Supercritical CO₂ Foaming[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(2): 318-325.
- [5] 曾广胜,陈三梅. 淀粉基生物质发泡材料发泡倍率的影响因素[J]. 包装学报, 2014, 6(2): 1-5.
ZENG Guangsheng, CHEN Sanmei. The Influencing Factors of the Expansion Ratio of Starch-Based Biomass Foaming Material[J]. Packaging Journal, 2014, 6(2): 1-5.
- [6] RUIZ J A R, VIOT P, DUMON M. Microcellular Foaming of Polymethylmethacrylate in a Bath Supercritical CO₂ Process: Effect of Microstructure on Compression Behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 320-331.
- [7] 张礼,曾广胜. 淀粉/PVA挤出发泡复合材料的流变行为及泡孔形态[J]. 包装学报, 2016, 8(1): 25-29.
ZHANG Li, ZENG Guangsheng. Rheological Behavior and Cell Morphology of Extruding Foaming Starch/PVA Composites[J]. Packaging Journal, 2016, 8(1): 25-29.
- [8] 吴建. 微孔发泡聚丙烯材料的制备与性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.
WU Jian. Study on the Preparation and Properties of Micro-Foaming PP[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011.
- [9] NAGUIB H E, PARK C B, REICHEL T N. Fundamental Foaming Mechanisms Governing the Volume Expansion of Extruded Polypropylene Foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(4): 2661-2668.
- [10] 吴一歌. 多元SCF在BF/PP微孔发泡过程中的吸附与扩散[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
WU Yige. The Adsorption and Diffusion of Multiple SCF in BF/PP Microcellular Foaming Process[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [11] DOROUDIANI S, PARK C B, KORTSCHOT M T. Effect of the Crystallinity and Morphology on the Microcellular Foam Structure of Semicrystalline Polymers [J]. Polymer Engineering & Science, 1996, 36(21): 2645-2662.
- [12] DOROUDIANI S, PARK C B, KORTSCHOT M T. Processing and Characterization of Microcellular Foamed High-Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends [J]. Polymer Engineering & Science, 1998, 38(7): 1205-1215.
- [13] 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]. Polymer Engineering & Science, 2004, 44(8): 1551-1560.
- [14] NAM G J, YOO J H, LEE J W. Effect of Long-Chain Branches of Polypropylene on Rheological Properties and Foam-Extrusion Performances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(5): 1793-1800.
- [15] ZHANG Ying, PARENT J S, KONTOPOULOU M, et al. Foaming of Reactively Modified Polypropylene: Effects

- of Rheology and Coagent Type[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2014, 51(5): 1-18.
- [16] LIU Chunsheng, WEI Dafu, ZHENG Anna, et al. Improving Foamability of Polypropylene by Grafting Modification[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(6): 4114-4123.
- [17] ZHAI Wentao, WANG Hongying, YU Jian, et al. Cell Coalescence Suppressed by Crosslinking Structure in Polypropylene Microcellular Foaming[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48(7): 1312-1321.
- [18] 何继敏. 新型聚合物发泡材料及技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 336-363.
- HE Jimin. Novel Polymer Foam Material and Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 336-363.
- [19] RACHTANAPUN P, SELKE S E M, MATUANA L M. Microcellular Foam of Polymer Blends of HDPE/PP and Their Composites with Wood Fiber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(12): 2842-2850.
- [20] HUANG Hanxiong, WANG Jiankang. Improving Polypropylene Microcellular Foaming Through Blending and the Addition of Nano-Calcium Carbonate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(1): 505-513.
- [21] KIM Y H, CHA S W, AHN J, et al. Studies of the Variation in the Dielectric Constant and Unique Behaviors with Changes in the Foaming Ratio of the Microcellular Foaming Process[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, 50(8): 762-767.
- [22] 汪菊英. 物理法聚丙烯微孔发泡的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2006.
- WANG Juying. Study on Microcellular Polypropylene Foamed by Physical Blow Agent[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2006.
- [23] LI D, WANG C, WANG Z. Foaming Behaviour of Microcellular Foam Short Carbon Fibres/Polypropylene/Nano-CaCO₃ Composites[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2014, 43(4): 130-137.
- [24] VELASCO J I, ANTUNES M, REALINHO V, et al. Characterization of Rigid Polypropylene-Based Microcellular Foams Produced by Batch Foaming Processes[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(11): 2120-2128.
- [25] DING Jie, MA Weihua, SONG Fujiao, et al. Foaming of Polypropylene with Supercritical Carbon Dioxide: An Experimental and Theoretical Study on a New Process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(4): 2877-2885.
- [26] ANTUNES M, REALINHO V, VELASCO J I. Study of the Influence of the Pressure Drop Rate on the Foaming Behavior and Dynamic-Mechanical Properties of CO₂ Dissolution Microcellular Polypropylene Foams[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2010, 46(6): 551-571.
- [27] KRAMSCHUSTER A, CAVITT R, ERMER D, et al. Quantitative Study of Shrinkage and Warpage Behavior for Microcellular and Conventional Injection Molding[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(10): 1408-1418.
- [28] 龚维, 高家诚, 何力, 等. 注塑工艺参数对微发泡 PP/SiO₂ 纳米复合材料发泡行为及力学性能的影响[J]. *中国塑料*, 2010, 24(2): 66-72.
- GONG Wei, GAO Jiacheng, HE Li, et al. Effect of Injection Molding Parameters on Foaming Behavior and Mechanical Properties of Microcellular PP/SiO₂ Nanocomposites[J]. *China Plastics*, 2010, 24(2): 66-72.
- [29] 邱启航, 何海, 何力, 等. 模具温度对 PP/SiO₂ 发泡行为的影响[J]. *塑料*, 2013, 42(5): 30-33.
- QIU Qihang, HE Hai, HE Li, et al. Effect of Mold Temperature on Foaming Behavior of PP/SiO₂[J]. *Plastics*, 2013, 42(5): 30-33.
- [30] 龚维, 张纯, 刘卫, 等. 模具温度对聚烯烃材料发泡行为及过程的影响[J]. *现代塑料加工应用*, 2013(2): 32-35.
- GONG Wei, ZHANG Chun, LIU Wei, et al. Effect of Mold Temperature on Foaming Behavior and Process of Polyolefin Materials[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2013(2): 32-35.
- [31] 段焕德, 何力, 蒋团辉, 等. 压力场对微发泡 PP 复合材料发泡行为的影响[J]. *塑料科技*, 2014(9): 44-47.
- DUAN Huande, HE Li, JIANG Tuanhui, et al. Effect of Pressure Field on Micro-Foaming Behavior of PP Composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2014(9): 44-47.
- [32] 何海, 何力, 张纯, 等. 释压量对聚烯烃复合材料微发泡行为的影响[J]. *现代塑料加工应用*, 2014(1): 13-16.
- HE Hai, HE Li, ZHANG Chun, et al. Effect of Pressure Release Volume on Micro-Foaming Behavior of Polyolefin Composite[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2014(1): 13-16.
- [33] LEE J, TURNG L S, DOUGHERTY E, et al. A Novel Method for Improving the Surface Quality of Microcellular Injection Molded Parts[J]. *Polymer*, 2011, 52(6): 1436-1446.
- [34] LIU Tao, LEI Yajie, CHEN Zhenglun, et al. Effects of Processing Conditions on Foaming Behaviors of Polyetherimide(PEI) and PEI/Polypropylene Blends in Microcellular Injection Molding Process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(7): 41443.
- [35] SUN Xiaofei, KHARBAS H, PENG Jun, et al. Fabrication of Super Ductile Polymeric Blends Using Microcellular Injection Molding[J]. *Manufacturing Letters*, 2014, 2(2): 64-68.
- [36] SUN Xiaofei, KHARBAS H, PENG Jun, et al. A Novel

- Method of Producing Lightweight Microcellular Injection Molded Parts with Improved Ductility and Toughness[J]. *Polymer*, 2015, 56: 102-110.
- [37] ZHANG Ping, ZHOU Nanqiao, WU Qingfeng, et al. Microcellular Foaming of PE/PP Blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(6): 4149-4159.
- [38] ZHAI Wentao, WANG Hongying, YU Jian, et al. Foaming Behavior of Polypropylene/Polystyrene Blends Enhanced by Improved Interfacial Compatibility[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(16): 1641-1651.
- [39] HUANG Hanxiong, XU Hongfei. Preparation of Microcellular Polypropylene/Polystyrene Blend Foams with Tunable Cell Structure[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(6): 822-829.
- [40] NEMOTO T, TAKAGI J, OHSHIMA M. Nanoscale Cellular Foams from a Poly(Propylene)-Rubber Blend[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, 293(12): 991-998.
- [41] NEMOTO T, TAKAGI J, OHSHIMA M. Control of Bubble Size and Location in Nano-Microscale Cellular Poly(Propylene)/Rubber Blend Foams[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, 293(7): 574-580.
- [42] 陈明杰, 马卫华. 聚丙烯共混体系结晶行为及发泡性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2014(8): 1-5.
CHEN Mingjie, MA Weihua. Study on Crystallization Behavior and Foaming Property of Polypropylene Blend System[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014(8): 1-5.
- [43] DING Jie, MA Weihua, SONG Fujiao, et al. Effect of Nano-Calcium Carbonate on Microcellular Foaming of Polypropylene[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(6): 2504-2511.
- [44] CHEN Jie, SUN Xiaofei, TURNG L S, et al. Investigation of Crystallization Behavior of Solid and Microcellular Injection Molded Polypropylene/Nano-Calcium Carbonate Composites Using Carbon Dioxide as a Blowing Agent[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2013. Doi: 10.11.1177/0021955X13488400.
- [45] HWANG S S, YANG J P, HUANG S Y. Effects of Silica's Particle Size on the Mechanical/Foaming Properties of Microcellular Injection Molded PP/Silica Composites[J]. *Seikei-Kakou*, 2012, 24(8): 491-497.
- [46] HWANG S S, HSU P P. Effects of Silica Particle Size on the Structure and Properties of Polypropylene/Silica Composites Foams[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(4): 1377-1383.
- [47] 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(9): 47-51.
GONG Wei, GAO Jiacheng, HE Li, et al. Application of Nano-MMT in PP Microcellular Foam Composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2009(9): 47-51.
- [48] ZHENG W G, LEE Y H, PARK C B. Use of Nanoparticles for Improving the Foaming Behaviors of Linear PP[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(5): 2972-2979.
- [49] 高俊强, 何力, 张纯, 等. PP/PP-g-MAH/MMT 纳米复合材料微孔发泡的研究[J]. *化工新型材料*, 2010(3): 100-102.
GAO Junqiang, HE Li, ZHANG Chun, et al. Study on the Microcellular Foaming of the PP/PP-g-MAH/MMT Nanocomposites[J]. *New Chemical Materials*, 2010(3): 100-102.
- [50] 龚维, 李宏, 张纯, 等. 结晶特性对微发泡聚丙烯材料发泡行为的影响[J]. *塑料*, 2012, 41(2): 52-55.
GONG Wei, LI Hong, ZHANG Chun, et al. The Effect of Crystallization Characteristics on Foaming Behavior Polypropylene Materials[J]. *Plastics*, 2012, 41(2): 52-55.
- [51] AMELI A, NOFAR M, PARK C B, et al. Polypropylene/Carbon Nanotube Nano/Microcellular Structures with High Dielectric Permittivity, Low Dielectric Loss, and Low Percolation Threshold[J]. *Carbon*, 2014, 71(7): 206-217.

(责任编辑:徐海燕)

