

## 宁波材料所纳米粒子调控聚丙烯发泡机制研究获系列进展

文章来源：宁波材料技术与工程研究所

发布时间：2013-11-13

【字号：小 中 大】

聚苯乙烯发泡材料广泛应用于保温、缓冲包装、餐饮包装等多个领域，聚苯乙烯树脂本身具有的特点，如难于环境降解性、较低的耐温性、冲击性能差、加工过程易产生有毒有害气体等，影响了聚苯乙烯泡沫材料的加工回收方式，决定了其的应用温度范围。开发更高耐温等级、更优冲击性能的聚合物发泡材料一直得到学术界和工业界的关注。相对于聚苯乙烯，聚丙烯（PP）具有明显的力学性能优势和耐温优势，以及一定的价格优势，采用超临界流体连续挤出发泡技术，开发新型PP发泡材料一直是研究热点。不过，通用PP具有低的熔体强度，表现出明显的拉伸软化行为，这不利于发泡；高熔体强度PP具有改善的熔体粘弹行为，但较高的价格限制其在发泡领域的大规模应用。如何基于通用PP树脂制备PP发泡材料是这一领域的技术难点。

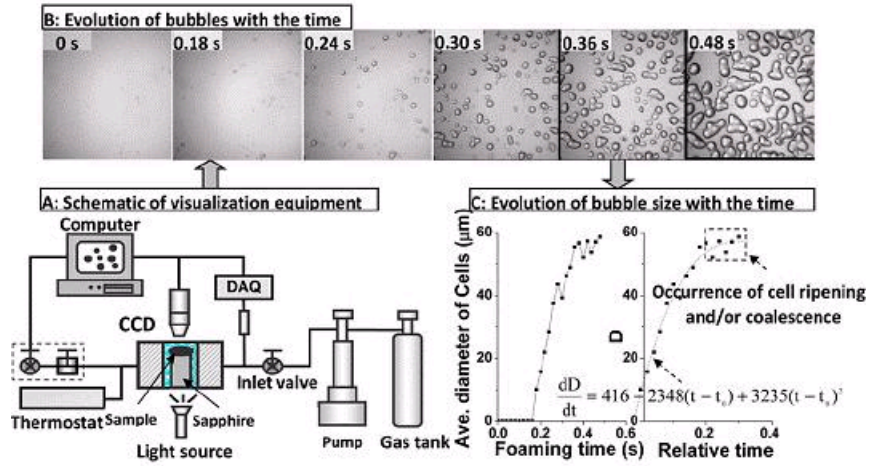
在国家自然科学基金的支持下，中科院宁波材料技术与工程研究所翟文涛副研究员等开展了纳米粒子调控PP连续挤出发泡机制的研究。高熔指的均聚PP熔体强度很低，超临界CO<sub>2</sub>流体挤出发泡行为很差，降低挤出机模口温度一定程度上提高了PP的熔体强度，但熔体一旦结晶将会堵住挤出机口模，这不但阻碍了实验的进行而瞬间在口模处形成的高压对设备有一定的损害。研究人员发现，当在PP中复合1—5wt%的纳米蒙脱土或者纳米二氧化硅时，PP的挤出发泡行为显著改善，表现为泡孔结构变得均匀，泡孔密度增加，膨胀倍率提高，发泡窗口拓宽（*Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 9834; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 7282.; *Polym. Eng. Sci.* 2011, 51, 2387.）。聚合物发泡过程主要包括泡孔成核和泡孔增长过程。经典成核理论一般认为：纳米粒子与聚合物熔体界面之间的能垒较低，纳米粒子周围容易发生泡孔成核，这有利于增加发泡材料的泡孔密度。经典成核理论关注的是热力学静态过程，而连续挤出发泡更多是热力学动态过程。通过计算机模拟等方法，研究者发现，惰性粒子在聚合物熔体流场中会在其周围诱导应力场波动；相当运动越大时，应力场波动越大。研究者认为：纳米粒子周围的应力场变化影响了泡孔成核能垒，这是纳米粒子影响泡孔成核的机制（*Ind Eng Chem Res*, 2010, 49, 12783.）。

改善成核过程并不能保证所形成的气核都能在泡孔增长阶段“存活”下来，尤其对于PP这种低熔体强度的树脂，泡孔增长过程所产生的双向拉伸作用可以把泡孔壁拉断，而发生泡孔聚并过程，这显著降低了发泡材料的泡孔密度和膨胀程度。

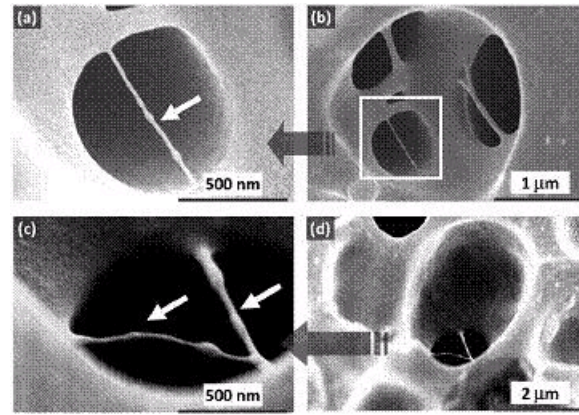
为了定量说明纳米粒子作用于聚合物发泡的机制，研究人员采用聚合物发泡过程原位观察系统（图1），通过检测泡孔尺寸随时间的变化规律，定量计算了泡孔壁在泡孔增长过程中受到的拉伸速率可以高达20—130s<sup>-1</sup>。相应地，研究人员通过拉伸流变仪测得，0.1—1s<sup>-1</sup>的拉伸速率就可以让聚合物/碳纳米管熔体发生明显的应变硬化；而不加碳纳米管时，熔体不会发生应变硬化（*Polym. Eng. Sci.* 2012, 52, 2078–2089.）。上述结果使研究人员有理由认为，聚合物纳米复合材料发泡过程时，纳米粒子的存在可能会显著影响聚合物熔体的粘弹性，使之适于发泡。通过电镜照片等直观研究手段，研究人员发现碳纳米管发生了沿泡孔壁的取向（图2）。泡孔增长过程调控实验进一步地表明，碳纳米管的存在有利于泡孔结构的稳定。宁波材料所研究人员关于纳米粒子取向调控PP发泡机制的研究工作得到国际同行认可，分别受邀在美国工程学会的网站上撰写一个短综述（*SPE Plastics Research Online*, 2012, 10. 1002/spepro. 004263.）和撰写了英文著作的一个章节（“Chapter 3- Extrusion foaming of polypropylene/clay nanocomposite foams” in *Polymer Nanocomposite Foams*, Vikas Mittal, Taylor & Francis Group, 2013.）

纳米粒子赋予通用PP改善的超临界CO<sub>2</sub>连续挤出发泡行为，但所制备的发泡材料存在开孔率高的问题，这影响了PP发泡材料的下游应用。为了解决这一问题，研究者往往采用釜压发泡技术，利用结晶提高PP熔体强度的机制，制备高闭孔率的PP发泡材料，如PP发泡粒子（EPP）。EPP作为粒子形态的发泡材料，经常需要通过水蒸气成型工艺来制备大尺寸的成型体才能使用，EPP发泡粒子在水蒸气成型过程中的粘结强度直接决定材料的力学性能。研究人员通

过DSC模拟等手段，研究了国外公司商品化EPP珠粒热行为的演变规律；同时，结合EPP成型体的力学性能，揭示了EPP珠粒热粘结的可能机制。这种机制在于，EPP发泡粒子中存在一个明显的双重熔融峰，其中高温熔融峰对应的晶区用于稳定发泡结构，使之在热成型过程中不至于坍塌，而低熔融峰对应晶区的熔融和再结晶提供可以扩散的分子链和实现粘结（*Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 9822.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 5523.）。宁波材料所研究人员通过釜压发泡技术，成功制备了带有双重甚至多重熔融峰的EPP珠粒（*Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 5655.），并验证了它们在EPP水蒸气成型中的重要作用。



原位可视化系统模拟聚合物的泡孔成核和增长过程



碳纳米管在发泡结构中发生取向，用于稳定泡孔结构。

打印本页

关闭本页