

· 快报 ·

利用水的相变热调控聚丙烯发泡材料的泡孔结构*

李明罡 樊东蕾 邱 健 邢海平 姜治伟** 唐 涛**

(高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 为了控制发泡体内部泡孔结构,以制备聚丙烯(PP)泡沫为例,提出在CO₂作为发泡剂进行物理发泡过程中,以水为助发泡剂,利用其发泡过程中汽化吸热,原位冷却发泡体内部.将PP与聚乙二醇(PEG)熔融共混制备共混物(PP/PEG),PEG的存在赋予了共混物吸水的能力.采用红外线成像仪测试发泡体表层和芯部温度,利用扫描电子显微镜表征了泡孔结构.结果表明,与纯PP发泡体相比,在同样发泡条件下,PP/PEG共混物发泡体内部温度明显降低,内部与表层泡孔结构相近,且发泡倍率提高.进一步分析讨论了PP/PEG共混物发泡体内部温度明显降低的机理.这种方法适用于不同聚合物体系和不同发泡工艺,如:模压、挤出、釜式发泡工艺.

关键词 聚丙烯泡沫, 发泡剂, 原位冷却, 结构调控

聚合物发泡材料因其具有质量轻、隔热保温、降噪、吸收冲击能等特性而备受关注.制备聚合物发泡材料的方法,按使用的发泡剂性质可分为化学发泡和物理发泡,按实施工艺主要分为挤出发泡、模压发泡、釜式发泡和注射发泡.物理发泡是采用低沸点的物质作为发泡剂,先将发泡剂溶解在聚合物基体中,再通过升高温度或降低压力实现发泡^[1,2].目前,采用超临界二氧化碳作为物理发泡剂逐渐成为物理发泡的主要方法,这归因于这种制备技术环保,且制品中有机挥发物(VOC)含量很低^[3,4].

从原理上,任何一种聚合物,只要在发泡过程中具有适当的变形能力,且能包裹住气体,均可以发泡.通常发泡经历3个过程:泡孔成核、生长和定型.在定型阶段,理想状态是在实现聚合物发泡后能快速固定泡孔结构.针对此问题,已有研究表明,在CO₂发泡过程中,当CO₂从聚合物基体中析出,导致泡孔壁聚合物熔体黏度增大或变强^[5-7].依据是溶解CO₂的聚合物,相对于纯聚合物,其玻璃化温度或熔点降低^[8].然而,实际制

备发泡材料过程中,采用CO₂发泡制备聚合物发泡材料,特别是结晶性聚合物(如:聚丙烯(PP)等)进行发泡,无论采用模压发泡还是挤出发泡,所制备的发泡样品厚度均有限,特别是挤出发泡.目前国际上采用CO₂挤出发泡,只能制备PP发泡片材,厚度在5 mm以下(通常在3~4 mm).主要原因是若制备厚度大的发泡板材,聚合物发泡的成核与泡孔增长过程相对容易控制,而由于内部热量不能及时移除,泡孔结构的定型相对难以控制.然而,目前报道的研究主要侧重于发泡的成核与生长控制,对于泡孔的定型控制问题关注与研究很少.以往通过发泡体外部冷却调控内部温度的方法作用不显著,主要因为发泡体的导热系数很小,传热速率低.最近,有文献报道采用CO₂与乙醇、水并用(后两者作为助发泡剂),可以显著改善聚苯乙烯(PS)的发泡性能^[9].究其原因,一方面采用混合发泡剂可以改变发泡剂在PS中的溶解度^[10],另一方面可能乙醇和水在发泡过程中起到原位冷却的作用.然而,这些助发泡剂是否真正起到原位冷却的作用还有待证明.

* 2017-10-07收稿, 2017-11-09修稿; 国家自然科学基金委(基金号 21304089, 51233005)、国家高技术研究发展计划(863计划, 项目号 2015AA033901)资助.

** 通讯联系人, E-mail: jiangzw@ciac.ac.cn; ttang@ciac.ac.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊载在本刊网站<http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17283

如何设计一个材料体系使其自身在发泡过程中能起到原位冷却的作用,进而控制泡孔定型,是一个有待探索的重要问题.对于PP体系,理想的途径是在基体中引入一种物质,该物质在发泡条件下能发生相变,选择具有较大吸热的物质成为了关键.尽管多种极性液体具有上述特性,但考虑到被引入物质应该易于引入且对于基体及其发泡制品没有副作用,如:不能给泡沫制品引入VOC.我们认为水是最合适的候选物质.本文通过共混方法将亲水性聚乙二醇(PEG)引入到PP内形成聚合物合金(PP/PEG),采用水作为助发泡剂的CO₂模压发泡工艺制备发泡样品,对比分析了PP和PP/PEG共混物发泡样品的泡孔结构差异(具体实验见电子支持信息),分析讨论了水对于泡孔结构的作用,阐明了在发泡过程中水起到的原位冷却作用对泡孔结构的影响.

首先对比了纯PP和PP/PEG共混物对于CO₂和水的溶解度.由表1可见,在单独CO₂气氛下,CO₂在2个样品的溶解度基本相同;单独水存在下,纯PP的吸水量为0,而PP/PEG共混物的吸水量为2.58 wt%.当CO₂和水共存在时,PP对于发泡剂的吸附量为3.10 wt%,其中水吸附量为0.08 wt%,CO₂吸附量为3.02 wt%,而PP/PEG共混物的吸附量为5.27 wt%,其中水吸附量为2.45 wt%,CO₂吸附量为2.82 wt%.含有PEG的共混物对水的吸附量明显增加.为了阐明上述2个样品对于水吸附量的差异不是由于界面的存在造成的,我们对比了含有相同分数的PP/PS共混物对于CO₂和水的溶解度(表1).可以看到,PP/PS共混物在相同饱和

条件下对于CO₂、CO₂ + 水以及单独水的吸附量与纯PP非常近似,且该共混物对于水的吸附量非常低(0.19 wt%).这说明PP/PEG共混物对于水的吸附作用不是来源于共混物的界面区域,而是源于PEG的引入.

图1对比了在相同发泡条件下PP和PP/PEG共混物发泡样品表层和芯部的泡孔结构.表1列出了泡孔参数和发泡倍率.可以看到,纯PP发泡样品的芯部区域的泡孔有塌陷现象,且泡孔尺寸比表层区域的泡孔尺寸大(68.9 μm versus 35.2 μm),同时,芯部的泡孔密度也比表层区域低.而PP/PEG共混物的发泡样品中,芯部和表层的泡孔结构非常相似,即:泡孔平均孔径和泡孔密度非常相近.可以看到,在相同发泡条件下,PP/PEG共混物的发泡倍率(33.1倍)比PP (21.4倍)提高50%左右,且样品内外区域的泡孔结构均匀.此外,从表1还可以看到,PP样品的表层泡孔孔径比发泡的PP/PEG共混物的泡孔大,且泡孔密度小.这说明加入少量的PEG起到了发泡成核作用.图2中展示了PP和PP/PEG共混物的脆断面SEM照片.与纯PP样品相比,PP/PEG断面上有很多圆形的凸起和凹陷(箭头处所示),这是添加的PEG形成的分散相.从图1中可以看到,PEG的分散较不均匀,由于PEG在发泡过程中起成核剂的作用,这种不均匀性可能造成发泡后样品的泡孔不均匀,我们将在以后的工作中进行改善.

正如前面所述,发泡过程中泡孔成核、生长和定型的加工条件是否相互匹配是制备结构均匀的发泡材料的关键问题.其中,如何选择发泡

Table 1 The adsorption amounts (μ) of CO₂ and water for PP and PP blends and foam structure parameters of PP and PP/PEG foams

Sample	PP	PP/PEG	PP/PS
CO ₂ ^a (wt%)	2.95	2.96	2.88
Water ^b (wt%)	0	2.58	0.19
Water + CO ₂ ^c (wt%)	3.1 (0.08 ^d + 3.02 ^e)	5.27 (2.45 ^d + 2.82 ^e)	3.05 (0.12 ^d + 2.93 ^e)
Surface layer cell diameter (μm)	35.2	30.6	—
Surface layer cell density (cells/cm ³)	4.1 × 10 ⁸	1.3 × 10 ⁹	—
Percentage of close cell in surface layer (%)	72.3	89.1	—
Core layer cell diameter (μm)	68.9	34.3	—
Core layer cell density (cells/cm ³)	6.5 × 10 ⁷	1.0 × 10 ⁹	—
Percentage of close cell in core layer (%)	40.2	76.8	—
Volume expansion ratio	21.4	33.1	—

^a Under CO₂ alone at 160 °C for 2 h; ^b Under water alone at 160 °C for 2 h; ^c Under CO₂ + water at 160 °C for 2 h; ^d The adsorption amounts of water under CO₂ + water; ^e The adsorption amounts of CO₂ under CO₂ + water

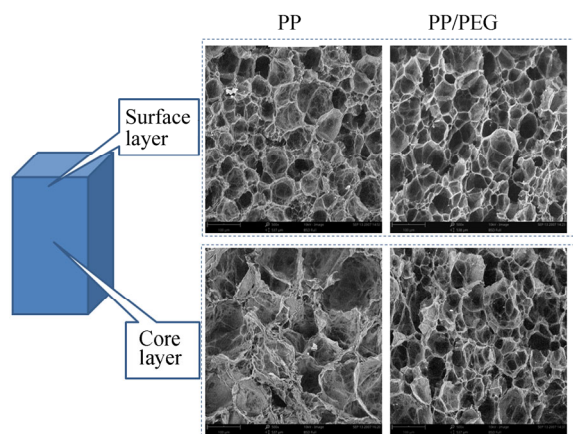


Fig. 1 SEM images of cell morphology of the surface layer and core for PP and PP/PEG foam (Under the same foaming conditions)

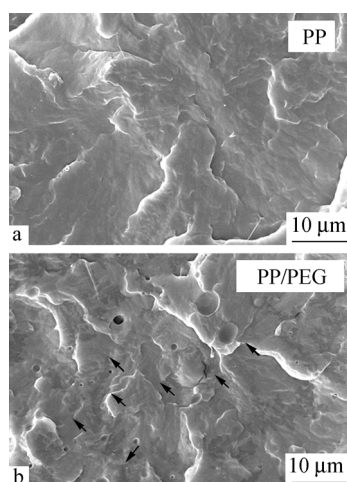


Fig. 2 SEM images of fractured surfaces of PP (a) and PP/PEG blend (b) (2 wt% PEG)

过程的温度至关重要,既要适合成核与发泡成长,又要适合泡孔的定型.然而,在实际发泡过程中,找到一个温度区间能兼顾不同发泡阶段的需求相对较难,特别是结晶性聚合物体系(如:PP).对比PP、PP/PEG共混物发泡样品的泡孔结构(图1),主要差别是前者芯部泡孔尺寸大且有塌陷现象,而后者表层与芯部泡孔结构均匀.从PP和PP/PEG共混物发泡样品的闭孔率可以看出(表1),PP泡沫表层的闭孔约为72.3%,而芯部的闭孔率仅为40.2%,表明芯层泡孔出现了严重的破孔现象;而PP/PEG共混物泡沫样品表层闭孔率为89.1%,芯部闭孔率约为76.8%,破孔现象明显较纯PP样品减少.我们推测是PP/PEG共混物内吸附的水在泄压发泡过程发生汽化,起到原位冷却的作用.通过查阅物理化学手册^[1]及简单计算可得到水

在165 ~ 170 °C下(PP发泡温度范围)具有较高的汽化潜热(2046 ~ 2066 kJ/kg),且水的比热容约为4.2 kJ/(kg·°C),而CO₂在此条件下没有相变热. PP比热容约为1.9 kJ/(kg·°C),其100%结晶的热焓为209 kJ/kg.由此计算,若不考虑PP发生结晶的放热效应,每吸收1%的水,在迅速汽化时,将可降低体系温度约10 °C.从理论计算结果可以看出,水的引入可以迅速降低发泡体内部温度,促进PP结晶.通过红外成像仪对比了纯PP发泡样品和PP/PEG共混物发泡样品的内外温度分布(图3).2个发泡样品为同一批制备的,所处环境条件相同.可以看到,PP/PEG共混物发泡体芯部温度比PP发泡体芯部温度低11 °C左右.尽管实际检测到的温度与理论分析有差距,但水存在所起到的原位冷却作用非常明显.内部水原位冷却作用对于发泡内部泡孔结构的保持与定型起到的关键作用,从而保证了PP/PEG共混物发泡体表层与芯部泡孔结构的均匀.

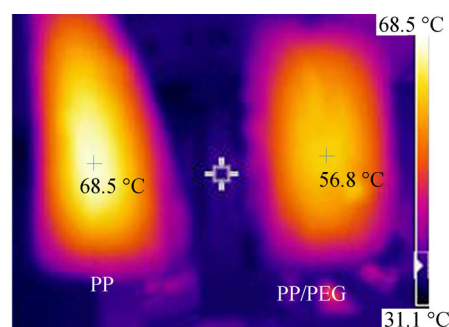


Fig. 3 Infrared imaging picture of the surface layer and core for PP and PP/PEG blends foam samples (Foaming conditions: 168 °C, 5 MPa)

为了进一步明确PP、PP/PEG共混物发泡结构的差异来源于所吸收水份在发泡过程中发生汽化所导致的冷却作用,我们对2个样品结晶性能和流变性能的差异.图4(a)给出了2个样品的DSC第2次升温曲线. PP、PP/PEG共混物的熔点几乎相同,结晶度分别为48.6%和52.4%,在发泡温度下(168 °C)残留结晶度分别为8.4%和10.2%.由此可见,加入少量的PEG对PP的结晶性能影响不大.图4(b)对比了2个样品的线性流变性能.可以看到,PP、PP/PEG共混物的储能模量、复合黏度没有明显的差别,说明加入PEG导致的PP发泡行为变化与基体的结晶性能和流变性能关系不大.

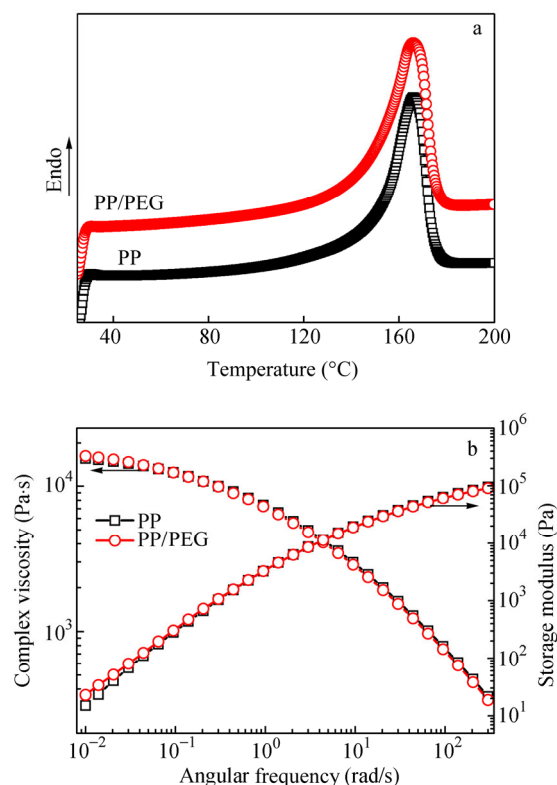


Fig. 4 (a) DSC melting thermograms and (b) complex viscosities and storage modulus for PP and PP/PEG blend

综上所述, 本文通过实验证明了PP、PP/PEG共混物发泡结构的差异主要来源于后者吸水所导致的发泡体内部原位冷却作用. 利用这种原理可以从根本上解决发泡过程中泡孔成核、发泡成

长与泡孔定型3个阶段温度相互匹配的问题. 目前, 针对PP等结晶性聚合物, 为了制备出泡孔结构均匀且性能优异的发泡材料, 除了要求发泡设备温度控制精度很高外, 还需要对于聚合物发泡基体体系进行调控, 如: 可以采用引入长支链或提高分子量分布等方法提高熔体强度, 或降低发泡温度在半固态下利用残留结晶结构作为物理交联点进行发泡, 防止塌陷或融并的发生, 提高发泡质量. 然而, 上述这些改进方法均不能彻底解决结晶聚合物发泡所面临的问题. 为了得到可控性好的发泡材料, 目前在发泡工艺方面采用降低发泡体尺寸, 先制备出尺寸小的发泡珠粒或发泡细条, 再进行二次成型获得制品. 这是因为发泡珠粒或发泡细条尺寸小, 发泡体内部热量可以较快速移除, 进而避免了泡孔结构的塌陷或融并发生. 然而, 上述方法效率低, 同时所制备的制品由小发泡珠粒或细泡条间界面融合而成, 导致其力学性能等均有一定损失. 而采用本文提出的策略, 先用亲水性组分对聚合物基体进行共混或复合改性, 以水作为助发泡剂, 通过二氧化碳模压发泡或挤出发泡直接制备具有一定厚度发泡板材, 不但效率高, 且制品的力学性能等均可提高. 这一方法具有一定的普适性, 因此, 本文的结果对于进一步发展和完善聚合物物理发泡技术具有重要的科学意义和应用价值.

REFERENCES

- 1 Wong A, Leung S N, Hasan M M, Park C B. In: Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference. Milwaukee: Society of Plastics Engineers, 2008. 2534 – 2538
- 2 Xu Z M, Jiang X L, Liu T, Hu G H, Zhao L, Zhu Z N, Yuan W K. J Supercrit Fluid, 2007, 41: 299 – 310
- 3 Wong A, Guo Y, Park C B. J Supercrit Fluid, 2013, 79: 142 – 151
- 4 Wang B, Wang M, Xing Z, Zeng H, Wu G. J Appl Polym Sci, 2012: 37826
- 5 Lee M, Tzoganakis C, Park C B. Polym Eng Sci, 1998, 38: 1112 – 1120
- 6 Xue A, Tzoganakis C. J Polym Eng, 2003, 23: 1 – 22
- 7 Raps D, Köppl T, Heymann L, Altstädt V. Rheol Acta, 2017, 56: 95 – 111
- 8 Chen C X, Liu Q Q, Xin X, Guan Y X, Yao S J. J Supercrit Fluid, 2016, 117: 279 – 288
- 9 Gendron R, Champagne M F. J Cell Plast, 2006, 42: 127 – 138
- 10 Luo Y W, Xin C L, Sun J, Yan B R, He Y D. Adv Mater Res, 2013, 748: 112 – 116
- 11 Haynes W M, Lide D R, Bruno T J. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 95th. 6 – 2

Controlling Cellular Structure of Polypropylene Foams through Heat of Phase Transition of Water

Ming-gang Li, Dong-lei Fan, Jian Qiu, Hai-ping Xing, Zhi-wei Jiang*, Tao Tang*

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract At present, a problem in the field of polymer foaming is how to efficiently prepare polymer foamed products with large size, especially for semi-crystalline polymers (for example, polypropylene (PP)). A difficulty is that the polymer melt inside the foam samples cannot be quickly cooled after the formation of foam structure, resulting in collapse and merging of the cell structure, which may lead to form the gradient cellular structure between inside and outer layers. This problem severely restricts the development of polymer foaming technology and the application of foam products. In this work, we use PP as an example to demonstrate a novel foaming method with water as an *in situ* cooling medium for the first time. PP/hydrophilic polyethylene glycol (PP/PEG) blends are prepared by melt mixing, and then the blends are subjected to moulding physical foaming using CO₂ as a foaming agent and water as an assistant foaming agent. The temperatures in the surface and core of the foamed samples are measured by the infrared imager. The results show that the addition of PEG makes PP has an ability to absorb water in the saturation stage. Owing to the water penetrating into the PP/PEG samples, the adsorption amount (μ) of foaming agent for PP/PEG blends is significantly higher than that for pure PP. In the foaming processing, water can quickly vaporize as a co-foaming agent. At the same time, the vaporization of water absorbs a lot of heat, which leads to the temperature drop in the inside of foam samples. Therefore the foam structures are cooled and shaped. As a result, under the same foaming conditions, the internal temperature of the PP/PEG foam is quickly fallen, and the foaming materials with higher expansion ratio are obtained compared with the case of pure PP. The mechanism of the obvious reduction in internal temperature of PP/PEG foam is discussed. This method has a universality, which can be applied in different polymer systems and different foaming processes such as moulding foaming, extrusion foaming and batch foaming.

Keywords Polypropylene foam, Foaming agent, *In situ* cooling, Structural control

* Corresponding authors: Zhi-wei Jiang, E-mail: jiangzw@ciac.ac.cn

Tao Tang, E-mail: ttang@ciac.ac.cn

电子支持信息·

利用水的相变热调控聚丙烯发泡材料的泡孔结构*

李明昱 樊东蕾 邱 健 邢海平 姜治伟** 唐 涛**

(高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

实验原料、试验方法、检测方法

1.1 原料与样品制备

聚丙烯 (T30S, $M_w=2.89 \times 10^5 \text{ g/mol}$, $PDI=3.45$, 熔融指数 230°C : 6.8 g/min) 采购于大庆石化分公司, 聚乙二醇 (纯度 99.5%, $M_w=2000$) 采购于国药集团化学试剂有限公司. 所有聚丙烯共混物样品均通过密炼机进行熔融混合制备, 密炼机温度 180°C , 转速 100 转/分钟, 混合 8 分钟. PP 为纯 PP 树脂经过熔融混炼后的样品, PP/PEG(PP/PS) 表示 PP 树脂与 2wt% PEG (PS) 进行熔融混炼得到的样品.

样品被放入 1mm 和 15mm 厚的模具中, 在热压机上加热到 190°C , 待样品熔融软化后, 10MPa 压力下热压 2 分钟, 然后取出带有样品的模具, 再在冷压机上 10MPa 压力下冷却到室温. 1mm 用来测试发泡剂溶解度, 15mm 厚的样片用于发泡使用.

1.2 发泡过程及样品表征测试

发泡过程采用模压发泡过程进行. 15mm 厚的 PP 和 PP/PEG 样品同时放入模压发泡模具中, 加入水浸没样品, 然后升高体系温度到 168°C , CO_2 压力一直保持在 5MPa, 吸附平衡 4 小时后, 泄压开模迅速取出泡沫样品, 泡沫样品厚度大约 50mm 左右, 迅速将泡沫样品从中间位置切开, 使用 FLUKE Tis40 热成像仪断面温度分布.

样品发泡前后的密度依照标准 ISO-845 进行测量. 体积膨胀率 (R) 为发泡前密度 ρ_b 与发泡后密度 ρ_f 之比:

$$R = \frac{\rho_b}{\rho_f} \quad (1)$$

用复纳科学仪器有限公司的 Phenom ProX 台式扫描电子显微镜 (SEM) 来观察泡沫断面的形貌, 样品用液氮脆断. 使用软件 Nano Measurer 对 SEM 照片进行分析计算泡孔大小和孔密度. 数均孔径 D 和孔密度 N 按照公式 (2) 和 (3) 计算.

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (2)$$

$$N = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} R \quad (3)$$

* 2017-10-07 收稿, 2017-11-09 修稿; 国家自然科学基金委 (基金号 21304089, 51233005)、国家高技术研究发展计划 (863 计划, 项目号 2015AA033901) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: jiangzw@ciac.ac.cn; ttang@ciac.ac.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊载在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17283

d_i 和 n 分别为照片区域内的泡孔直径和泡孔数目, A 为照片区域面积, R 为体积膨胀倍率.

使用XL30ESEM FEG场发射扫描电子显微镜对PP和PP/PEG样品的脆断面进行观察, 分析PEG在PP中的分散状态.

采用美国麦克Accupyc1340真密度仪, 依据ASTM D6226标准对泡沫闭孔率进行测量, 得到泡沫的闭孔体积 V_{closed} . 泡沫总体积为 $V_{geometric}$. 闭孔率 C_v 用公式(4)计算:

$$C_v = \frac{V_{closed}}{V_{geometric}} \times 100\% \quad (4)$$

DSC测试使用Perkine-Elmer DSC-7分析仪, 测试条件为加热速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 测试温度 $25-200^\circ\text{C}$, 测试气氛为 N_2 气氛样品质量 $5-10\text{mg}$.

旋转流变测试在TA仪器公司的DHR-2Discovery流变仪上进行. 剪切测试磨具采用 25mm 间距 1.0mm 的平行板, 频率范围 $0.01-300\text{rad/s}$, 温度 180°C .

发泡剂吸附量实验采用三种方法进行: (1)样品放在高压釜中, 通入 CO_2 , 并升温至 160°C , 吸附平衡2小时, 然后降温到 30°C , 整个过程 CO_2 压力保持 5MPa , 然后迅速泄压取出样品, 测量吸附后质量增加率. (2)样品放在高压釜中, 加入水浸没样品, 并升温至 160°C , 吸附平衡2小时, 然后降温到 30°C , 整个过程压力随水蒸气压力变化, 然后迅速泄压取出样品, 测量吸附后质量增加率. (3)样品放在高压釜中, 加入水浸没样品, 并通入 CO_2 , 升温至 160°C , 吸附平衡2小时, 然后降温到 30°C , 整个过程 CO_2 压力保持 5MPa , 然后迅速泄压取出样品, 测量吸附后质量增加率. 该吸附前、后样品质量分别记为 M_1 和 M_2 , 发泡剂吸附量通过公式(5)计算:

$$\mu = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (5)$$

为了表征在水和 CO_2 共存条件下, 总吸附量中水和 CO_2 分别的吸附量, 进行下面实验: 吸附完成后的样品称重后, 放在空气中2小时, 使其内部 CO_2 充分脱附, 记录此时样品质量 M_3 , 再用公式(6)和(7)分别水和 CO_2 分别的吸附量.

$$\mu_{\text{water}} = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \quad (6)$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = \frac{M_2 - M_3}{M_1} \quad (7)$$