

# 聚合物超临界流体模压发泡综合实验设计

\*赵丹 田方伟 翟文涛\*

(中山大学 材料科学与工程学院 广东 510275)

**摘要:** 本综合实验设计选用发泡性能更为优异的共聚聚丙烯 (CPP) 材料, 通过超临界流体模压发泡的方式制备了共聚聚丙烯发泡板材 (CPPB), 研究了多个发泡参数对 CPP 发泡行为的影响, 测定了发泡材料的力学性能。本实验设计涵盖了聚合物发泡材料的制备、泡孔形态表征、力学性能研究与评价, 学生通过实验能够学习聚合物发泡材料的加工工艺, 理解聚合物物理模压发泡的原理, 较为系统地完成聚合物发泡材料加工成型、结构表征和性能测试三个阶段的综合训练。

**关键词:** 共聚聚丙烯; 环保发泡剂; 模压发泡

**中图分类号:** TQ      **文献标识码:** A

**DOI:** 10.20087/j.cnki.1672-8114.2024.16.019

## Comprehensive Experimental Design of Supercritical Fluid Compression-molding Foaming of Copolymer Polypropylene Sheet

Zhao Dan, Tian Fangwei, Zhai Wentao\*

(School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangdong, 510275)

**Abstract:** This comprehensive experiment selected copolymer polypropylene (CPP) material with better foaming performance, and prepared CPPB foam sheets through supercritical fluid molding foaming. The influences of multiple foaming parameters on the foaming behavior of CPP, the mechanical properties of foams were studied. This experimental design covers foam preparation, cell morphology characterization, mechanical properties evaluation. Through the experiments, students can learn the foam processing technology, understand the principles of compression-molding foaming, and the evolution mechanism of cell structure, and will get a systematical training in foam preparation, material structural characterization, and performance testing.

**Key words:** copolymer polypropylene; environmentally friendly blowing agent; compression-molding foaming

聚合物发泡材料具有低密度、优异的隔热和隔音性能等特点, 已被广泛应用于航空、军工、声学、运动防护、医疗和建筑等领域。如爆米花颗粒—热塑性聚氨酯弹性体发泡材料 (ETPU) 被广泛应用于运动鞋中底、免充气轮胎等减震缓冲领域<sup>[1]</sup>。聚酰亚胺 (PI) 发泡材料具有耐热、隔热、自阻燃等特点, 被应用在航空航天、船舶舰艇等军工领域<sup>[2]</sup>。聚丙烯 (PP) 发泡材料具有超轻的密度、优秀的隔热耐腐蚀性, 以及低成本等优势, 在新能源电池、5G、汽车、物流运输、运动器材及人们的日常生活中都有非常广泛的应用<sup>[3]</sup>。同时, 发泡材料还在催化剂载体、气体捕捉及分离等新兴领域展现出巨大的发展前景<sup>[4]</sup>。超临界二氧化碳作为物理发泡剂与传统的化学发泡剂如偶氮二甲酰胺 (AC) 相比具有更加环保、无毒无害、可循环等优点, 得到了广泛的关注<sup>[5]</sup>。

中山大学材料科学与工程学院根据高分子材料与工程专业的特点和培养方案, 开设了“高分子加工与成型”实验课程。通过本课程, 学生了解高分子材料的成型原理、加工过程、工艺参数等相关知识, 掌握高分子成型加工所需的设备、工具和操作流程, 提高学生的实践操作技能。该课程是高分子材料与工程专业的专业核心课, 面向高年级本科生, 是在学习“高

分子化学”“高分子物理”“高分子加工与成型”等理论课程之后开设的独立实验课程。自 2019 年实验课程开设以来, 老师们积累了一定的教学经验。在“高分子加工与成型”实验课程中设置了聚合物发泡成型及性能表征实验项目, 本综合性实验设计是依托该聚合物发泡成型实验项目进行的实验教学探索。

本综合性实验教学设计选用发泡能力较强的无规共聚聚丙烯 (CPP), 以超临界流体模压发泡的方式直接进行板材的发泡。本综合性实验教学设计可以拓展学生的知识面, 深化相关理论知识学习, 培养学生的实践操作能力、问题解决能力和创新能力。

### 1. 试验部分

(1) 试验原料。共聚聚丙烯颗粒平均直径为 4~5 mm, 密度为 0.87 g/cm<sup>3</sup>, 熔点 146 °C, 由广东佛山炜林纳新材料股份有限公司提供; 高纯二氧化碳 (CO<sub>2</sub>, 99.9%), 从广州广气有限公司购买, 用作发泡剂。

(2) 试验仪器。快速多功能密度测试仪 (DA~300M), 深圳达宏美拓; 扫描电子显微镜 (COXEM, EM~30AX), 韩国库塞姆公司; 万能材料试验机 (Instron 5569), 美国英斯特朗公司; 热对流鼓风干燥烘箱, 上海一恒科学仪器有限公司。

(3) 共聚聚丙烯发泡板材制备。本研究采用超临

界流体模压发泡工艺进行共聚聚丙烯发泡板材的制备。具体而言, 即将聚丙烯颗粒放入烘箱进行干燥 6~8 h, 再将颗粒进行注塑成为注塑样板板材, 其中, 注塑样板板材尺寸为 100 mm×100 mm×5 mm。注塑机的温度条件设置为 180 °C、195 °C、200 °C。然后将聚丙烯板材放入模压发泡腔室中, 向模压发泡腔室中充入 CO<sub>2</sub> 达到合适的发泡压力, 通过控制温度、压力、饱和时间以达到超临界流体的溶解平衡, 随后在 5 s 内快速泄压得到发泡样品。

(4) 测试与表征。采用深圳达宏美拓快速多功能密度测试仪 DA~300M 基于排水法测量样品密度, 并通过式 (1) 计算样品膨胀倍率 ( $\theta_0$ )。

$$\theta_0 = \frac{\rho_s}{\rho_f} \quad (1)$$

其中,  $\rho_s$  和  $\rho_f$  分别为样品发泡前和发泡后的密度。

使用扫描电子显微镜 (COXEM, EM~30AX) 进行泡孔形貌分析。通过 Nano-Measurer 软件来分析发泡样品的泡孔尺寸和泡孔密度。泡孔密度 ( $N_0$ ) 可以通过式 (2) 计算。

$$N_0 = \left[ \frac{n}{A} \right]^{3/2} \theta_0 \quad (2)$$

式中,  $n$  是 SEM 电镜照片中泡孔数量;  $A$  为 SEM 电镜照片的面积尺寸, cm<sup>2</sup>;  $\theta_0$  是发泡样品的膨胀倍率。

在万能材料试验机 (Instron 5569 型号, 美国英斯特朗公司) 上选用拉伸模式按照 GB/T 228.1—2010 的测试标准对发泡样品进行拉伸性能测试, 拉伸速度为 10 mm/min。拉伸样品尺寸为 50 mm×10 mm×5 mm, 每组样品测试 3 次取平均值。

## 2. 结果与讨论

(1) CPP 发泡行为分析。共聚聚丙烯在发泡过程中会受到不同条件的影响, 本实验教学设计了 CPP 在不同饱和温度、压力及时间下的发泡行为。CO<sub>2</sub> 在模压发泡腔内与 CPP 达到溶解平衡需要一定的时间, 时间的长短会影响到气体对共聚聚丙烯板材的浸透程度, 从而影响发泡效果。为了寻找合适的发泡时间, 将发泡温度饱和压力分别控制在 132 °C 和 7 MPa。如图 1 所示, 当饱和时间为 5 min 时, CPP 膨胀倍率为 4.9 倍, 膨胀倍率很低。在饱和时间达到 10~15 min 时, 膨胀倍率会迅速上升达到 8.3 倍。随着饱和时间继续增加至 30 min, 此时膨胀倍率上升到 10.4 倍, 但膨胀倍率上升速率已明显减缓, 如图 1 (f) 所示。当饱和时间达到 60 min, 此时膨胀倍率上升速率已经不明显, 增加一倍时间, 膨胀倍率只达到 11.9 倍。从发泡样品泡孔形貌图中也可以看出来, 如图 1 (a~e) 所

示, 在饱和时间较短时, 泡孔较大, 且发泡程度不充分; 随着饱和时间增加, 泡孔数目逐渐增加, 泡孔尺寸减小, 泡孔形貌变得致密而均匀。通过此部分内容, 使学生了解超临界流体模压发泡中饱和时间对泡孔形态和发泡倍率的影响, 进而学习掌握发泡过程和发泡机理。

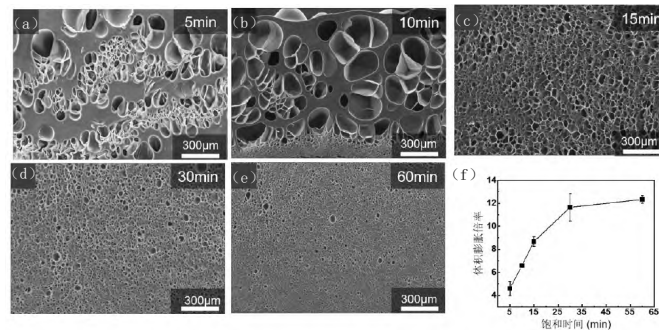


图 1 (a~e) 不同饱和时间 (132 °C, 7 MPa) 制备的 CPPB 泡孔形态; (f) CPPB 发泡材料的膨胀倍率 (132 °C, 7 MPa)

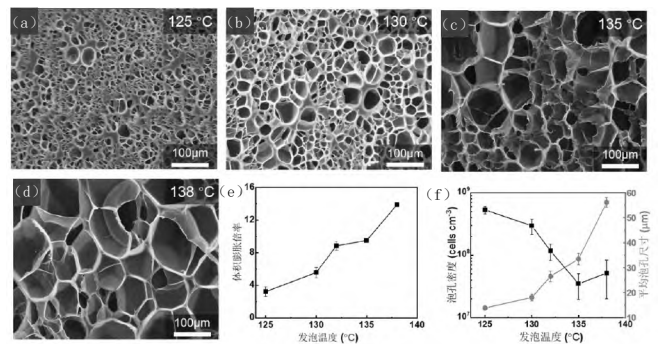


图 2 (a~d) 不同发泡温度下制备的 CPPB 发泡材料的 SEM 图像 (7 MPa, 60 min); (e) CPPB 发泡材料的膨胀倍率; (f) CPPB 发泡材料的泡孔尺寸和泡孔密度

共聚聚丙烯材料在发泡过程中相较于普通线性聚丙烯受到温度的影响较小, 发泡温度范围较宽。图 2 (a~d) 是在不同发泡温度条件下得到的 CPPB 发泡样品 SEM 图, 为了研究发泡温度对 CPP 发泡行为的影响, 选择饱和压力为 6 MPa, 饱和时间为 60 min。其中发泡温度分别为 125 °C、130 °C、135 °C 和 138 °C。伴随温度逐渐升高, CPPB 板材膨胀倍率会逐渐增大, 如图 (e) 所示, 从 125 °C 的 3.1 倍上升到 138 °C 的 14 倍。但是泡孔尺寸会逐渐变大, 如图 2 (f) 所示, 从 13.83 μm 逐渐增大到 51.64 μm。在温度从 125 °C 升高到 138 °C 的过程中, 泡孔密度从 5.3 × 10<sup>8</sup> 个/cm<sup>3</sup> 降低到 5.2 × 10<sup>7</sup> 个/cm<sup>3</sup>。这一结果从泡孔形貌的 SEM 图中也可以直观地看到, 如图 2 (a~d) 所示, 这是因为在较低温度时, 聚合物材料具有较高的模量和熔体强度, 使得泡孔的增长受到很大限制, 这就导致形成的泡孔尺寸小, 膨胀倍率低。但是, 当温度过高后, 会导致 CPP 的模量和熔体强度低, 泡孔孔壁薄弱而无法支撑, 泡孔破裂发生融合, 从而出现泡孔密度降低, 但是泡孔很大的现象。通过此部

分内容,使学生了解超临界流体模压发泡中发泡温度对泡孔形态和发泡倍率的影响,在掌握发泡机理的基础上认识发泡过程的复杂性。

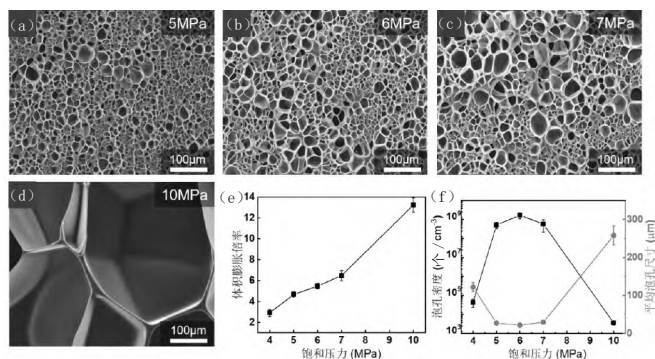


图3 (a~d)不同发泡压力下制备的CPPB发泡材料的SEM图像(132℃,60min);(e)CPPB发泡材料的膨胀倍率;(f)CPPB发泡材料的泡孔尺寸和泡孔密度

CPPB发泡材料在不同饱和压力下泡孔形貌及发泡行为分析如图3所示。随着压力增高,膨胀倍率会逐渐升高。在压力从4MPa上升到10MPa的过程中, CPPB发泡材料膨胀倍率从3倍扩大到13.2倍。可是值得注意的是膨胀倍率越高,并不意味着泡孔的密度和泡孔的尺寸具有更好的性能。如图3(f)所示,可以清晰地看到泡孔尺寸与泡孔密度随饱和压力的升高呈现“鱼”型的特点。在压力为低压4MPa时,泡孔尺寸为121.8 $\mu\text{m}$ ,当压力处在5~7MPa的中压区时,泡孔尺寸和泡孔密度会分别稳定在21~30 $\mu\text{m}$ 和 $5.1 \times 10^8 \sim 1.7 \times 10^9$ 个/ $\text{cm}^3$ 区间内;在压力达到高压区10MPa时,泡孔尺寸会迅速增大到257.5 $\mu\text{m}$ ,随之而来的是泡孔密度下降为 $3.6 \times 10^3$ 个/ $\text{cm}^3$ ,与稳定区间的泡孔密度相差6个数量级。这是因为随着压力升高,超临界 $\text{CO}_2$ 会大量扩散到高分子材料中,这将有利于泡孔的成核与增长。但是随着饱和压力的进一步增加,高压流体的塑化作用会逐渐增强,降低了CPP的熔体强度,导致泡孔孔壁强度降低,泡孔坍塌融并。结果表明,适当的压力(即7MPa左右)有利于获得较高的膨胀倍率,同时保持比较好的泡孔形貌。通过此部分内容,使学生了解超临界流体模压发泡中发泡压力对泡孔形态和发泡倍率的影响,在掌握发泡机理的基础上分析各种因素对发泡过程的影响作用。

(2) CPPB发泡材料的力学性能分析。发泡材料在日常生活中使用会受到各种外力的作用,因此, CPPB发泡材料的力学性能是一个重要指标。在不同密度下 CPPB发泡材料的拉伸应力应变性能如图4所示,在密度从0.18 $\text{g}/\text{cm}^3$ 降低到0.04 $\text{g}/\text{cm}^3$ 过程中,拉伸强度会从0.12MPa降低到0.02MPa,而拉伸模量则会从0.58MPa下降至0.07MPa。CPPB发泡材料的拉伸强度随着密度降低会逐渐降低。这是由于随着CPPB发泡材

料密度降低,发泡倍率升高,发泡材料内部出现许多微孔结构,这些微孔的泡孔壁较薄,力学性能相对较差,这就使得CPPB发泡材料相较于未发泡材料,损失了一部分拉伸强度和刚度,但是增加了材料的轻便性和柔韧性。对力学性能表征可以使学生学习材料拉伸性能测定方法并直观认识理解发泡材料结构与性能的关系。

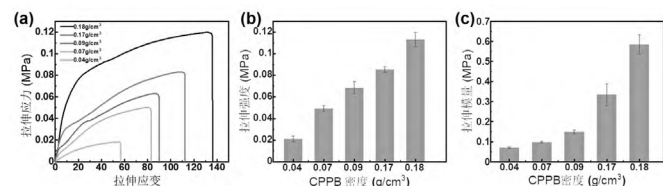


图4 (a)应力-应变曲线;(b)不同密度CPPB发泡材料的拉伸强度柱状图;(c)拉伸模量柱状图

### 3. 结论

本实验教学设计通过超临界流体模压发泡的方式将共聚聚丙烯板材进行发泡,制备聚合物发泡板材。本实验可使高分子材料与工程专业学生熟悉了解聚合物发泡材料的制备、结构表征和性能研究的完整流程,深化学生对高分子材料加工与成型相关理论知识的理解。实验需要使用注塑机、万能材料试验机、SEM等仪器设备,培养学生的动手能力和独立科研能力,为后续学习和科研工作奠定坚实的基础。

#### 【参考文献】

- [1]GE C B, REN Q, WANG S P, et al. Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 174: 337-346.
- [2]ZHAI W T, FENG W W, LING J Q, et al. Fabrication of Lightweight Microcellular Polyimide Foams with Three-Dimensional Shape by  $\text{CO}_2$  Foaming and Compression Molding[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(39): 12827-12834.
- [3]MAO H J, HE B, GUO W, et al. Effects of Nano-CaCO3 Content on the Crystallization, Mechanical Properties, and Cell Structure of PP Nanocomposites in Microcellular Injection Molding[J]. Polymers, 2018, 10(10): 1160.
- [4]TANG M, PURCELL M, STEELE J A M, et al. Porous Copolymers of epsilon-Caprolactone as Scaffolds for Tissue Engineering[J]. Macromolecules, 2013, 46(20): 8136-8143.
- [5]KIM C W, CHO J H, LEEM J H, et al. Occupational asthma due to azodicarbonamide[J]. Yonsei Medical Journal, 2004, 45(02): 325-329.

#### 【基金项目】

国家自然科学基金面上项目“高压流体界面受限扩散调控多孔聚合物薄膜孔结构的机制研究”(项目编号:51873226);国家自然科学基金面上项目“高压流体微挤出发泡聚合物纤维泡孔结构的限时增长调控机制研究”(项目编号:52173053)

#### 【作者简介】

赵丹(1980-),女,满族,吉林吉林人,博士,实验师,研究方向:材料物理实验教学和管理。

#### 【通信作者】

翟文涛(1979-),男,汉族,安徽砀山人,博士,教授,研究方向:聚合物发泡与多孔功能材料。