

滑石粉对微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料 结晶行为及泡孔结构的影响

李浩, 宋永明*, 王海刚, 王清文, 曹军

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要: 以滑石粉为成核剂, 超临界 CO_2 为发泡剂, 采用间歇釜式方法制备微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料。采用 DSC、XRD 和 SEM 对微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶行为与泡孔结构进行了测定与分析。结果表明: 滑石粉的添加能够提高微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶温度, 诱导产生不完善的 α 晶型; 能够提高聚合物基体的熔体黏度, 减小泡孔尺寸, 增加泡孔密度, 促使泡孔尺寸分布更均匀, 最终能够形成泡孔密度为 1.0×10^9 个/ cm^3 、平均泡孔半径为 $16.4 \mu\text{m}$ 、发泡倍率为 18 倍、表观密度约为 0.055 g/cm^3 的微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料。

关键词: 滑石粉; 超临界 CO_2 ; 微孔发泡; 结晶; 木粉/聚丙烯复合材料; 泡孔结构

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)08-1636-09

Influence of talc on crystallization behavior and cellular structure of microcellular foamed wood flour/PP composites

LI Hao, SONG Yongming*, WANG Haigang, WANG Qingwen, CAO Jun

(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The microcellular foamed wood flour/polypropylene composites were prepared by a microcellular batch foaming process using talc as the nucleating agent and supercritical CO_2 fluid as foaming agent. The crystallization behavior and microcellular structure of impact fractured of microcellular foamed composite were investigated by differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that talc increases the crystallization rate and temperature of microcellular foamed wood flour/polypropylene composites and induces imperfect α crystal. The addition of talc improves the melt viscosity of the polymer matrix. The talc also decreases the size of the cellular, inhibit the formation of big cellular, cellular coalescence and collapse. The cellular density of wood flour/polypropylene composites can be up to $1.0 \times 10^9/\text{cm}^3$, the average radius is $16.4 \mu\text{m}$, and the expansion ratio can reach 18, the apparent density is 0.055 g/cm^3 .

Keywords: talc; supercritical CO_2 ; microcellular foaming; crystallization; wood flour/polypropylene composites; cellular structure

木塑复合材料作为一种兼有木材和塑料双重优点的环保型复合材料, 同时受到木材工业界和塑料加工行业的关注, 产品不断在建筑、家具、装饰、运输和汽车等领域得到应用^[1-4]。但由于传统木塑

复合材料存在密度大、韧性差、冲击强度低等缺点, 限制了木塑复合材料的进一步发展使用^[5]。为了克服传统木塑复合材料的以上缺点, 微孔发泡木塑复合材料应运而生。

收稿日期: 2016-09-05; 录用日期: 2016-11-14; 网络出版时间: 2016-11-23 15:36

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161123.1536.004.html

基金项目: 省留学归国人员科学基金(LC2015011); 中国博士后科学基金(2014T70303); 国家自然科学基金青年项目(31100425)

通讯作者: 宋永明, 博士, 副教授, 研究方向为生物质聚合物复合材料 E-mail: ymsong@nefu.edu.cn

引用格式: 李浩, 宋永明, 王海刚, 等. 滑石粉对微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料结晶行为及泡孔结构的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1636-1644.

LI Hao, SONG Yongming, WANG Haigang, et al. Influence of talc on crystallization behavior and cellular structure of microcellular foamed wood flour/PP composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1636-1644 (in Chinese).

微孔发泡木塑复合材料能够克服传统木塑复合材料的缺点, 具有刚度/质量比高、使用寿命长、隔热性能好、冲击强度高和热稳定性高等优点^[6-9], 但同时存在操作困难, 发泡效果对加工温度和压力敏感、木纤维加入不利于均匀泡孔的形成^[10]等困难, 导致发泡效果不理想。在微孔发泡过程中, 通常加入无机或者有机微粒作为成核剂, 诱发异相成核, 增加泡孔成核密度。滑石粉作为无机粉体能够增加异相成核点, Naguib 等^[11]和张平等^[12]都研究了滑石粉作为成核剂对微孔发泡材料泡孔密度及分布的影响, 发现滑石粉的添加能够明显增加泡孔密度, 使泡孔分布更加均匀。本文采用更易操作控制的间歇式釜压发泡装置, 使用快速降压法^[13-14]制备微孔发泡木塑复合材料, 探究滑石粉作为成核剂对微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料结晶行为、发泡效果的影响, 并对其泡孔结构及形态进行分析。

1 实验方法

1.1 实验原料与助剂

聚丙烯(Polypropylene, PP): PF814, 熔融指数为 2.5 g/10 min(230℃/2.16 kg), 利安德巴塞尔公司; 木粉: 杨木, 粒径 150 μm 左右; 滑石粉(Talc), 粒径 0.1 μm 左右, 化学式为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, 其中 SiO₂ 含量占 61%、MgO 含量占 31.5%, 上海灵动化工有限公司; 偶联剂: 马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH), 熔融指数 100 g/10 min(190℃/2.16 kg), 上海日之升新技术发展有限公司; 润滑剂: PE 蜡, 山东齐鲁石化工程有限公司; CO₂: 工业级(纯度 99.9%), 上海空气厂。

1.2 实验过程

使用鼓风干燥箱在 103℃ 条件下干燥木粉 12 h, 将干燥处理后的木粉与 PP、PE 蜡、PP-g-MAH、滑石粉准确称量, 倒入高速混合机中混合均匀, 选用南京橡塑机械厂生产的同向平行双螺杆挤出机 JSH-30 进一步熔融混合, 然后将挤出的熔融混合料快速放入哈尔滨特种塑料制品有限公司生产的塑料压力成型机 SL-6 中, 热压成厚度为 2.0 mm 的片材, 放置两周后将板材裁剪成 10.0 mm×20.0 mm 的条形试样。

将条形试样放入高压釜中, 在温度为 160℃ 和压力 15 MPa 下保温保压 30 min, 之后以约 40 MPa/s 的速率快速泄压, 快速取出发泡试样进行空冷定型。所用间歇式釜压装置如图 1 所示。发泡试样放

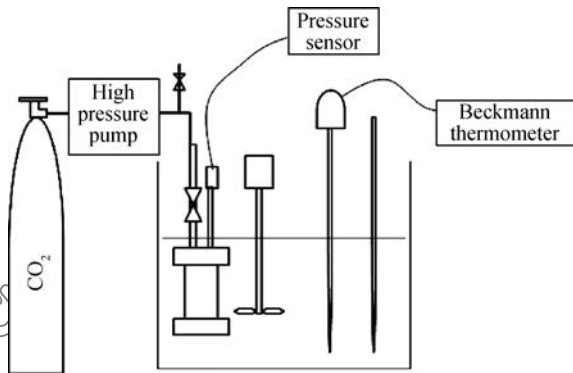


图 1 微孔发泡装置原理图

Fig. 1 Schematic of the microcellular foaming apparatus

置两周后使用荷兰 FEI 公司 QUANTA 200 扫描电子显微镜进行断面微观形貌观察; 使用美国珀金埃尔默公司 PerkinElmer 差示扫描量热仪和日本理学 D/max2200 型 X 射线衍射仪进行结晶行为的分析; 使用美国 TA 公司 AR2000ex 旋转流变仪进行流变性能测试。

1.3 性能测试与形态表征

1.3.1 表观密度测试

表观密度测试按照 GB1033—86^[15] 塑料密度和相对密度试验方法, 计算公式:

$$\rho = \frac{m}{\Delta m} \rho_w \quad (1)$$

发泡倍率用未发泡试样的表观密度与发泡试样的表观密度的比值来表示:

$$R = \frac{\rho_0}{\rho} \quad (2)$$

式中: ρ 为发泡试样的表观密度(g/cm³); ρ_w 为蒸馏水的密度(g/cm³); m 为发泡样品的质量(g); Δm 为发泡试样完全浸入蒸馏水后的增加质量(g); R 为发泡倍率; ρ_0 为未发泡试样的密度(g/cm³)。

1.3.2 泡孔尺寸、密度及形态表征

将已发泡试样和未发泡试样置于液氮中深冷, 取出后快速脆断, 断面表面喷金处理后进行扫描电镜(SEM)观察, 得到不同发泡倍率的 SEM 图像。

使用 Image-pro Plus 图像处理软件对 SEM 电镜照片中泡孔数目进行统计计算, 统计泡孔个数大于 200 个; 泡孔半径使用 Image-pro Plus 图像处理软件计算得到。

泡孔密度按下式计算^[16-17]:

$$N_0 = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

式中: N_0 为泡孔密度(个/ cm^3); n 为测量面积中泡孔个数; M 为试样 SEM 图像的放大倍数; A 为试样 SEM 图像中所测量的面积(cm^2)。

1.3.3 DSC 测试与结晶行为表征

使用美国珀金埃尔默公司 PerkinElmer 差示扫描量热仪, 在 N_2 保护下测试: (1) 快速升温至 200°C , 恒温 3 min 消除热历史, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 40°C , 记录降温过程中的 DSC 曲线; (2) 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 由 40°C 升温至 200°C , 记录升温过程中的 DSC 曲线。

在实验中 DSC 曲线得到的只有 α 晶型峰, 因此试样的结晶度可用下式进行计算^[18]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(1 - W_w) \Delta H_0} \quad (4)$$

式中: X_c 为绝对结晶度(%); ΔH_f 为样品的熔融焓(J/g); W_w 为木粉/聚丙烯复合材料中木粉的质量分数; ΔH_0 为 100% 结晶时的聚丙烯完美结晶焓, 取 209.3 J/g ^[19]。

1.3.4 XRD 测试

使用日本理学 D/max2200 型 X 射线衍射仪, 测试温度为室温, 加速器电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 25^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.3.5 熔体黏度测试

采用旋转流变仪 AR2000ex 在材料的线性黏弹性区域内, 在温度为 180°C , 应变为 5%, 频率范围为 $0.6283 \sim 628.3 \text{ rad/s}$ 的条件下进行频率扫描测试。

2 结果与讨论

2.1 滑石粉对木粉/聚丙烯熔体黏度的影响

图 2 是不同滑石粉含量下木粉/聚丙烯复合材料的复数黏度 η^* 与角频率 ω 的关系。可知, 木粉/聚丙烯复合材料的黏度随着剪切频率的增加而减小, 属于典型的假塑型流体。在高频下黏度降低速度比低频降低速度明显, 说明在高剪切频率下非牛顿假塑型流体现象更加明显。随着滑石粉添加量的增加, 复合材料的黏度明显增加。这是因为滑石粉作为固体粒子, 不发生形变, 流动性较差, 滑石粉分布在复合材料体系中阻碍了 PP 分子链的流动; 在低频区域, 由于木粉/聚丙烯复合材料体系中木粉具有一定的极性, 滑石粉易于吸附在木粉表面进行团聚, 使滑石粉颗粒之间、滑石粉与木粉以及滑石粉与树脂之间的相互作用力增强, 因此熔体复数黏度随滑石粉含量变化更加明显。

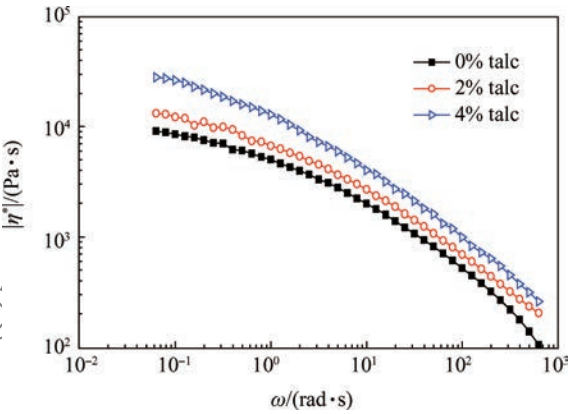


图 2 不同滑石粉含量下木粉/聚丙烯复合材料的复数黏度 η^* 与角频率 ω 关系

Fig. 2 Complex viscosity η^* versus frequency ω curves for different talc content of wood flour/polypropylene composites

2.2 滑石粉对木粉/聚丙烯结晶行为的影响

由图 3 中木粉/聚丙烯 DSC 曲线可知, 随着滑石粉添加量的增加, $T_{c,s}$ 、 T_c 和 $T_{c,e}$ 增大, 结晶峰向高温移动。这是因为滑石粉的加入起到了异相成核的作用, 降低了结晶成核所需克服的能垒, 促进球晶的形成, 促使结晶发生在高温区^[20]。

表 1 为不同滑石粉含量未发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度和结晶参数, 可知, 随着滑石粉添加量的增加, 结晶度先增加后减小, 这主要是由于 2% 的滑石粉添加量能够起到较好的异相成核作用, 继续增加滑石粉的添加量则会干扰 PP 结晶过程的链段迁移和有序排列, 阻碍晶型的生长^[21]。

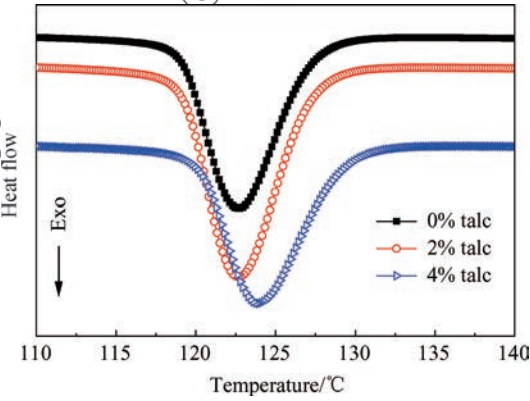


图 3 不同滑石粉含量未发泡木粉/聚丙烯复合材料 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of unfoamed wood flour/polypropylene composites with different mass ratios of talc

表 2 为不同滑石粉含量发泡复合材料的结晶度和熔融参数, 可知, 与未添加滑石粉相比, 添加 2% 滑石粉微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度

表 1 不同滑石粉含量未发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度和结晶参数

Table 1 Crystallinity and crystallization parameters of unfoamed wood flour/polypropylene composites with different mass ratios of talc

Talc/%	$T_{c, s}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_{c, e}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	131.0	122.6	107.5	82.87	49.9
2	132.3	122.8	108.6	103.82	63.6
4	133.7	124.0	110.8	83.40	52.4

Notes: $T_{c, s}$ —Starting crystallographic temperature; T_c —Crystallization temperature; $T_{c, e}$ —Ending crystallographic temperature.

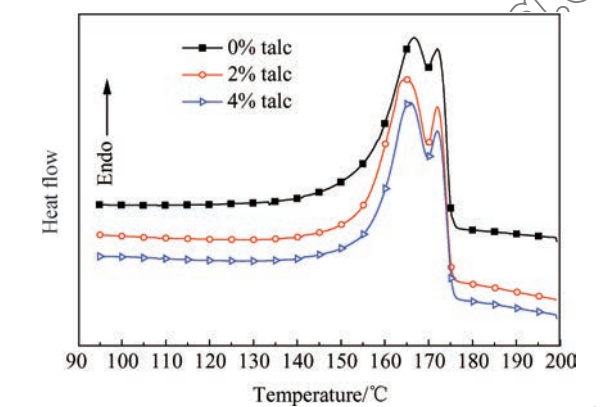


图 4 不同滑石粉含量发泡木粉/聚丙烯复合材料的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of foamed wood flour/polypropylene composites with different mass ratios of talc

表 2 不同滑石粉含量发泡复合材料的结晶度和熔融参数
Table 2 Crystallinity and melting parameters of foamed wood flour/polypropylene composites with different mass ratios of talc

Talc/%	$T_{m, l}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m, h}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	166.7	172.0	61.78	37.2
2	165.7	171.9	64.92	39.8
4	165.8	171.8	57.81	36.3

Notes: $T_{m, l}$ —Lower melting temperature; $T_{m, h}$ —Higher melting temperature.

有较明显的增大,而当滑石粉添加量增加至 4% 时,结晶度减小,低于未添加滑石粉的结晶度。主要原因是当添加 2% 滑石粉时,滑石粉增加了结晶所需的成核点,降低了结晶成核的驱动力,促进结晶成核,同时滑石粉易于吸附在聚丙烯分子链和木粉大颗粒表面,促使结晶成核更易发生,使结晶度增加;当添加 4% 滑石粉时,滑石粉与聚丙烯分子链之间的相互作用进一步增加,提高了熔体黏度,限制了聚丙烯分子链运动,阻碍 PP 的分子链归入晶格,使参与结晶的分子链减少,同时,还可能是由于发泡过程中原本用来结晶的成核点用作泡孔的成

核,减少了结晶的成核点,降低了结晶度。

图 4 为不同滑石粉含量发泡木粉/聚丙烯复合材料的 DSC 曲线,可以看到无论添加滑石粉与否,发泡木粉/聚丙烯复合材料都出现了两个熔融峰,说明微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料有两种不同的晶型,除了 PP 典型的 α 晶型外,另一种晶型可能是诱导产生的不完善的 α 晶型,或者是新的 β 晶型。图 5 是不同滑石粉添加量的微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料 X 射线衍射谱图。图中 2θ 在 $10^{\circ}\sim 31^{\circ}$ 之间时,PP 不同晶型的特征峰值只出现在 $10^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 之间,木粉中纤维素的结晶在 (040) 晶面的衍射峰位于 31° ,PP 与木粉纤维素的结晶互不影响^[21]。由图 5 中对应的 X 射线衍射图谱得知,发泡复合材料的衍射峰主要集中在 14.0° 、 16.8° 、 18.4° 、 21.1° 、 21.8° ,分别对应聚丙烯 α 晶型在 (110)、(040)、(130) 及交叠的 (111)、(131) 晶面产生的衍射,是典型的 α 晶衍射结果,并没有出现聚丙烯 β 晶 (300) 面的特征衍射峰,故在图 4 中 DSC 熔融曲线出现两个熔融峰的原因不是产生了新的 β 晶型,而是发泡过程中诱导产生了一种不完善的 α 晶,且低温峰对应的是这种不完善 α 晶型的熔融峰,高温峰对应的是完善的 α 晶型的熔融峰。随着滑石粉的增加,两个熔融峰的位置都向低温方向移动,熔融温度减小,低温峰有 1°C 的降低,而高温峰降低不明显,这说明滑石粉对完善的 α 晶型没有影响,但会影响不完善的 α 晶型,不完善 α 晶型的熔融温度降低的原因可能与发泡过程中细化的结晶形态和泡孔结构有关。

图 6 中分别是未添加滑石粉和添加 4% 滑石粉复合材料的升温 DSC 曲线。与未发泡木粉/聚丙烯

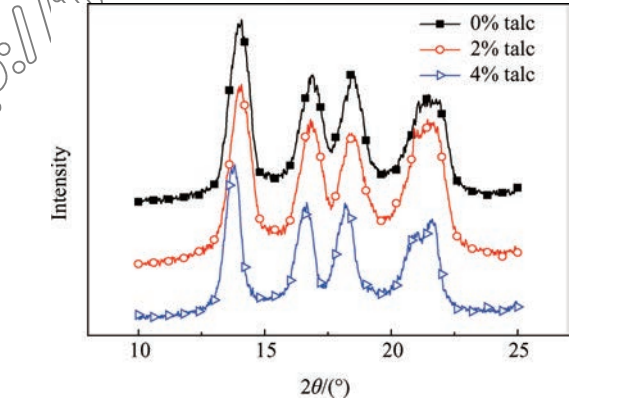


图 5 不同滑石粉添加量微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料 X 射线衍射谱图
Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the foaming wood flour/polypropylene composites with different mass ratios of talc

复合材料相比,发泡木粉/聚丙烯复合材料有两个熔融峰,前文已提到这是发泡过程中拉伸应力诱发产生的不完善的 α 晶型。由表3对比发现,添加4%滑石粉后,未发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度有较明显的增加,而发泡木粉/聚丙烯复合材料结晶度却稍有降低。其主要原因可能是:未发泡木粉/聚丙烯复合材料添加滑石粉后,滑石粉促进成核,结晶驱动力减小,结晶度增加;相比而言,在

滑石粉添加量相同的情况下,成核点数量一定,发泡木粉/聚丙烯复合材料原本用于结晶的成核点更多成为泡孔的成核点,导致结晶成核点减少,结晶度减小,同时泡孔结构的引入起到细化结晶的作用,导致结晶度降低。

对比发泡木粉/聚丙烯复合材料与未发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度发现(见表3),无论添加滑石粉与否,发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度都有一定程度的减小,这可能是因为发泡木粉/聚丙烯复合材料中部分成核点用于泡孔的成核,降低了结晶的成核点,以及发泡过程中的泡孔结构导致结晶度降低。图7(a)和图7(b)分别为未添加滑石粉和添加4%滑石粉的木粉/聚丙烯复合材料的X射线衍射图谱,对比发现,发泡木粉/聚丙烯复合材料的衍射峰强度有了明显的减弱,说明发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度有较明显的减小,晶型的完善程度遭到破坏,这与DSC分析计算结果相一致。与未发泡木粉/聚丙烯复合材料相比,发泡木粉/聚丙烯复合材料熔融温度有了明显的提高,主要原因是泡孔的引入导致片晶的厚度增加^[22-23]。

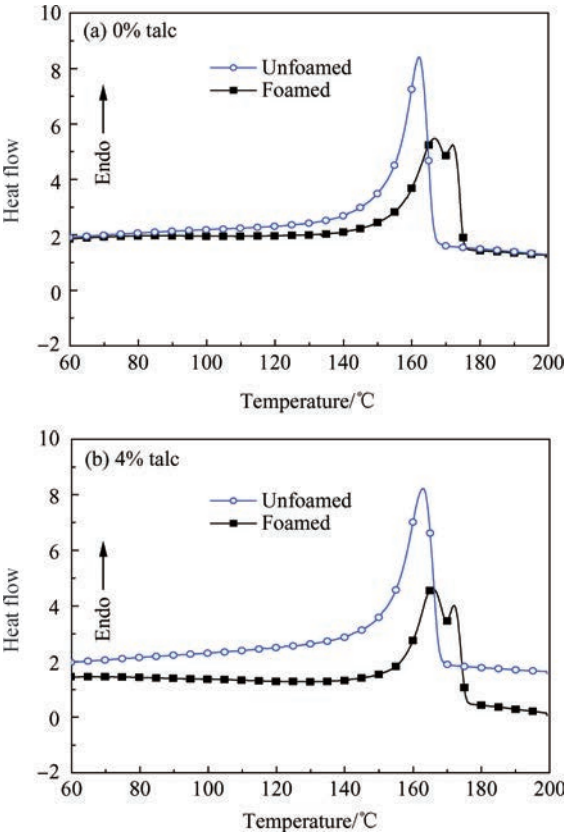


图6 发泡与未发泡木粉/聚丙烯复合材料 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curves of foamed and unfoamed wood flour/polypropylene composites

表3 发泡与未发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度和熔融参数

Table 3 Crystallinity and melting parameters of foamed and unfoamed wood flour/polypropylene composites				
Type	0% talc			
	$T_{m, l}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m, h}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
Unfoamed	162.1	—	66.35	39.9
Foamed	166.7	172.0	61.78	37.2
Type	4% talc			
	$T_{m, l}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m, h}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
Unfoamed	163.2	—	68.91	43.3
Foamed	165.8	171.8	57.81	36.3

Notes: $T_{m, l}$ —Lower melting temperature; $T_{m, h}$ —Higher melting temperature.

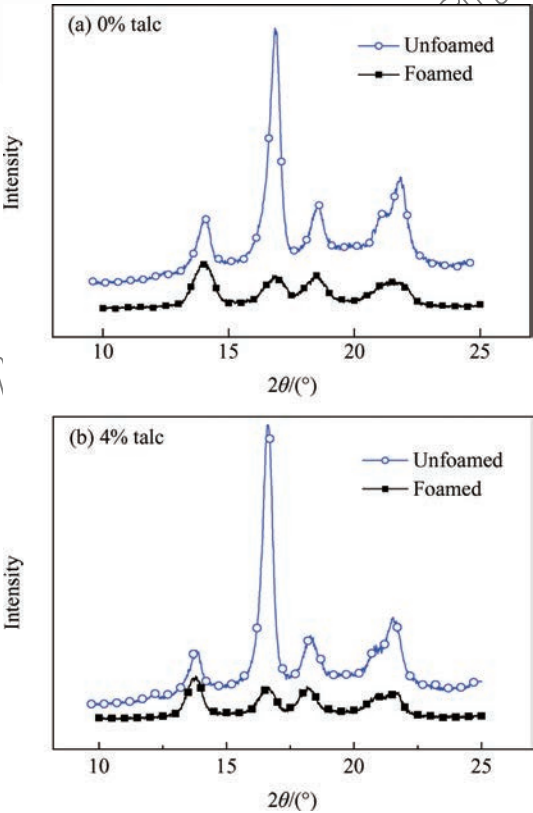


图7 发泡与未发泡木粉/聚丙烯复合材料 X 射线衍射图谱
Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the foamed and unfoamed wood flour/polypropylene composites

2.3 滑石粉在木粉/聚丙烯复合材料中的分布

图 8 为滑石粉在木粉/聚丙烯复合材料中分散的 SEM 图像。可以看出,滑石粉的直径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下,当添加 2%滑石粉时,在电镜中不易发现滑石粉颗粒,滑石粉在木粉/聚丙烯复合材料基体中分散较均匀,聚合物基体对滑石粉的包裹性较好,由图 8(b)可以发现,即使在木粉裸露区滑石粉也没有出现明显的团聚现象;而当滑石粉添加至 4%时,在电镜中能够明显发现滑石粉颗粒,滑石粉分布较为均匀,但由图 8(d)可以发现,在木粉存在区域能够明显地发现滑石粉吸附在木粉表面,有较明显的团聚现象。

2.4 滑石粉对木粉/聚丙烯泡孔结构的影响

多种因素影响微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料泡孔结构,除了温度、压力、卸压速率等工艺参数

有重要的影响外,滑石粉作为成核剂对最终泡孔形态结构起很重要的作用^[24]。

图 9 中分别是滑石粉对微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料发泡倍率和表观密度的影响。发现添加滑石粉后发泡倍率和表观密度分别有较明显的减小和增加。主要是因为滑石粉作为成核剂增加了泡孔成核的成核点,泡孔密度增加,泡孔尺寸减小,导致发泡倍率减小,表观密度会有所增大。虽然滑石粉的添加降低了微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料的发泡倍率,增加了表观密度,但微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料在添加滑石粉后,发泡倍率仍高达 18 倍,表观密度约为 0.055 g/cm^3 ,仍具有很高的发泡倍率和较低的表现密度。

图 10 是使用 Image-pro Plus 图像处理软件计算得到的泡孔平均半径和泡孔半径的频率分布直方

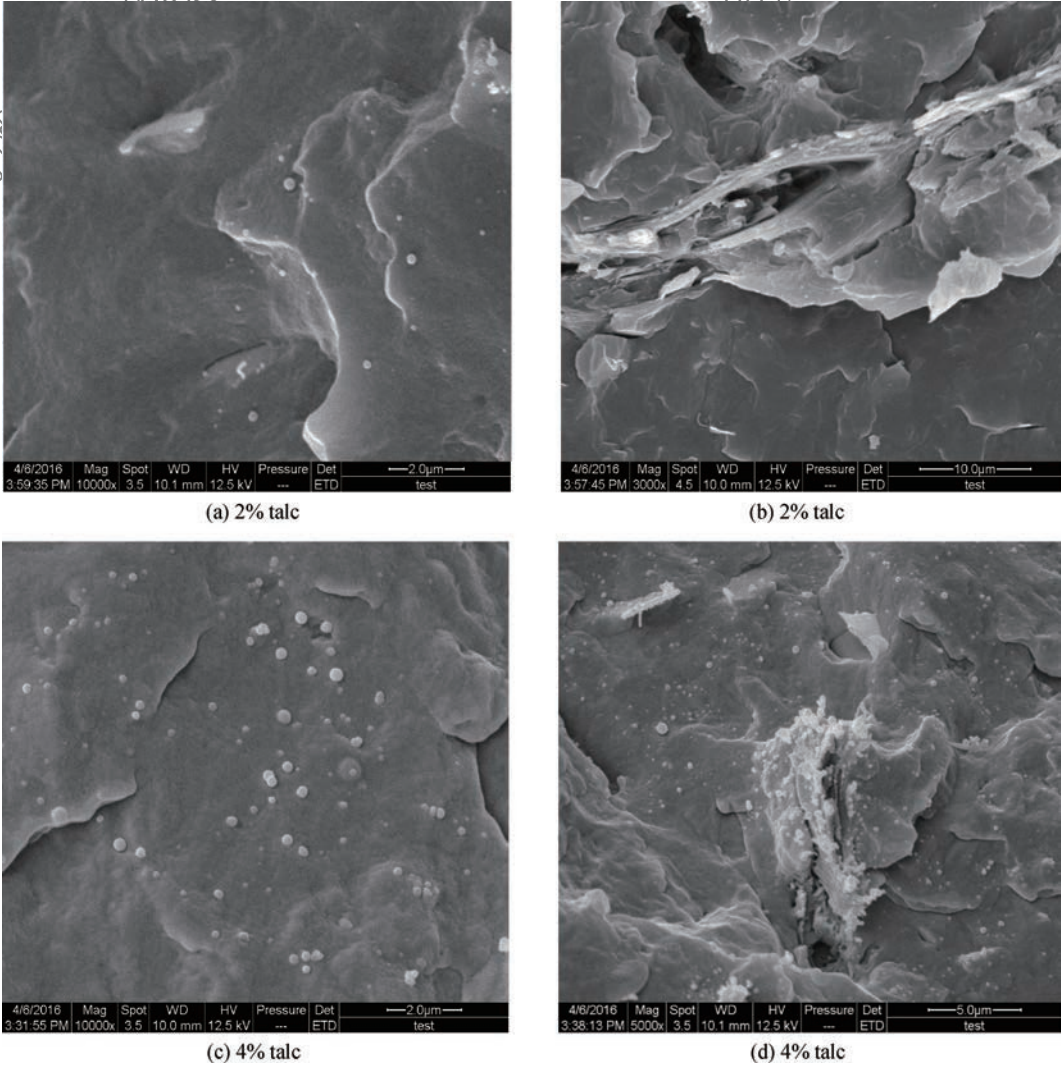


图 8 滑石粉在木粉/聚丙烯复合材料中分散的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of fracture surface of wood flour/polypropylene composites with different talc content

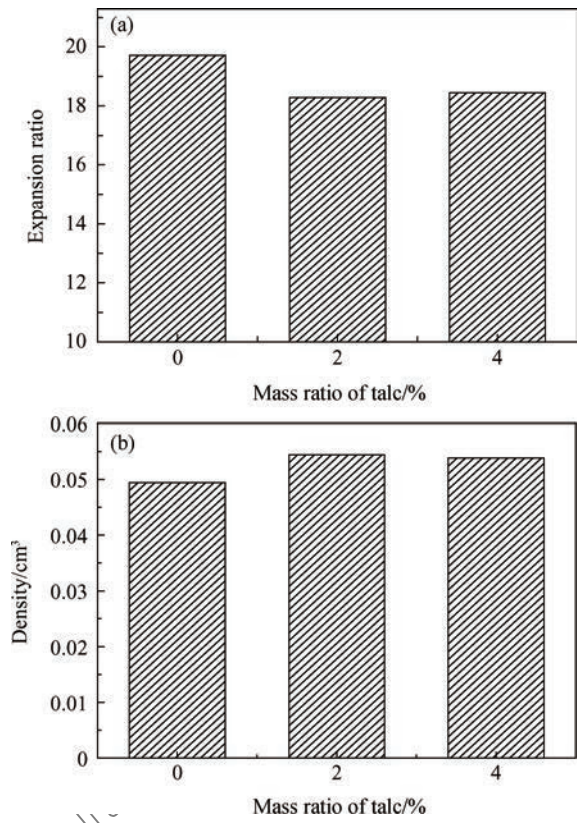


图9 滑石粉对发泡木粉/聚丙烯复合材料发泡倍率和表观密度的影响

Fig. 9 Influence of talc mass ratio on expansion ratio and density of the foamed wood flour/polypropylene composites

图,图 10(a)和 10(b)分别是添加 0% talc 和 4% talc 时泡孔半径的频率分布图。对比图 10(a)和 10(b)可以明显的发现,未添加滑石粉时,泡孔孔径分布范围较宽,为 2~37 μm ,且大尺寸泡孔较多;添加 4% 滑石粉后,泡孔孔径分布范围减小,大泡孔和小泡孔频率降低,泡孔半径分布更加均匀。图 10(c)对比分析了不同滑石粉含量对泡孔平均半径的影响,未添加滑石粉,泡孔平均半径为 18.3 μm ,添加 2% 和 4% 滑石粉后,泡孔平均半径减少为 16 μm 左右。添加滑石粉后,泡孔平均半径有一定程度的减小,这主要是由于基体中 CO_2 气体溶解量是相同的,添加滑石粉后,促使产生更多的成核点,最终泡孔的平均半径减小,这与前面所得到的关于发泡木粉/聚丙烯复合材料的表观密度升高和发泡倍率降低的结果相吻合。但 2% 和 4% 滑石粉添加量的效果相差不大,泡孔平均半径减小不明显。可见添加适量的滑石粉作为成核剂能够增加成核点、减小泡孔半径,改善发泡效果。由 SEM 图像计算得知,该发泡木粉/聚丙烯复合材料的泡

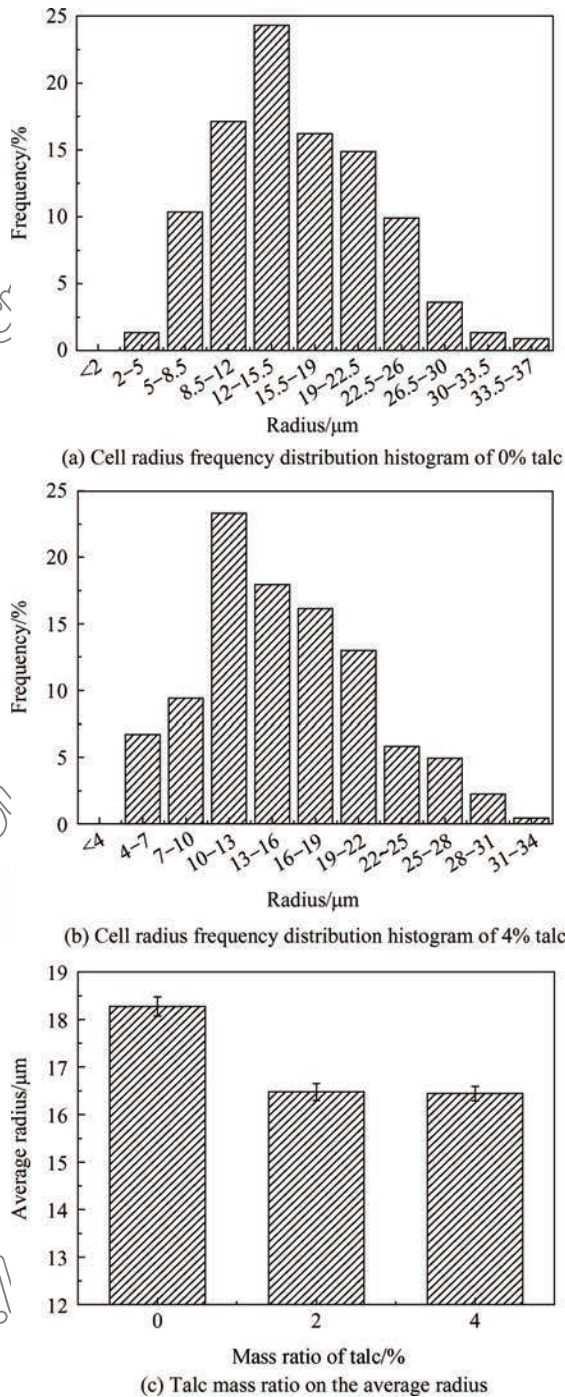


图10 木粉/聚丙烯复合材料泡孔平均半径和泡孔半径频率分布直方图

Fig. 10 Average of cell radius and the frequency distribution histogram of wood flour/polypropylene composites of cell radius

孔密度达到了 1.0×10^9 个/ cm^3 ,属于微孔发泡材料^[25]。

由图 11 微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料的 SEM 图像可知,在未添加滑石粉时,木粉/聚丙烯复合材料中出现大泡孔、泡孔合并以及不发泡现

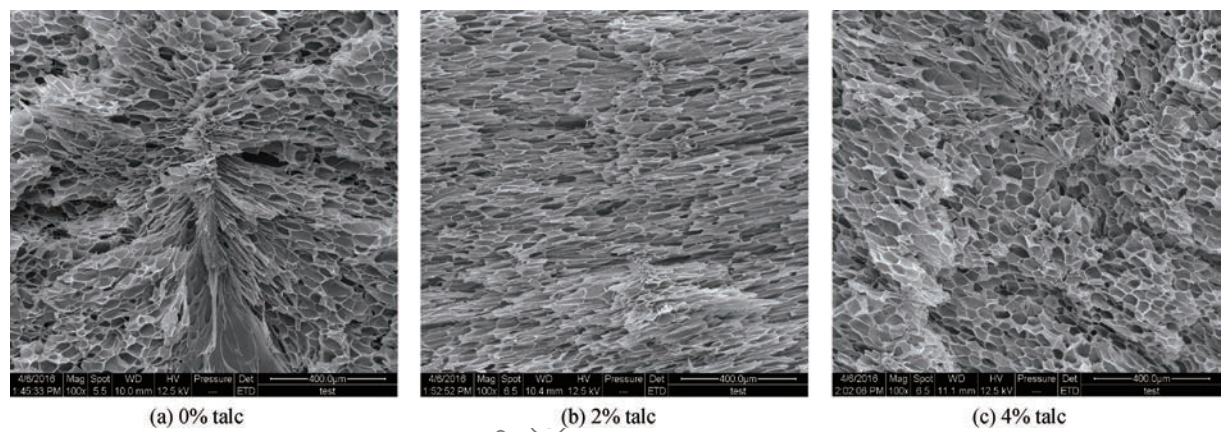


图 11 不同滑石粉含量发泡木粉/聚丙烯复合材料的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of fracture surface of the foaming wood flour/polypropylene composites with different mass ratios of talc

象,当滑石粉添加量增加至 2% 时,不发泡现象明显改善,但仍存在泡孔尺寸分布不均、泡孔结构不规则等现象,当滑石粉添加量增加至 4% 时,泡孔尺寸分布均匀,泡孔孔径减小,泡孔结构更规则,趋向较为规则的多边形,发泡效果更好。这与图 10 的分析结果是一致的。出现这种现象的主要原因可分为两个重要的方面:一方面滑石粉作为成核剂较为均匀的分散至基体中促进异相成核,降低了成核所需要的能量,增加了成核点,加快了成核速率,促使泡孔尺寸减小,改善了发泡效果;另一方面,滑石粉的添加提高了熔体黏度,增加了聚合物的结晶度及结晶速率,应变硬化效应明显增加,可以抑制泡孔长大过程中的合并和破裂现象,有利于形成致密均匀的微孔结构。同时前面提到添加 4% 滑石粉时,微孔发泡复合材料的结晶度最小,这可能是发泡过程中良好的泡孔结构形态和尺寸分布引起结晶形态细化的结果。

3 结 论

(1) 添加 4% 滑石粉能够明显的提高木粉/聚丙烯复合材料的熔体黏度,有利于阻止泡孔长大过程中出现泡孔合并、破裂现象的发生,有利于形成致密均匀的泡孔结构,最终形成泡孔密度为 1.0×10^9 个/ cm^3 、泡孔半径为 $16.4 \mu\text{m}$ 、发泡倍率为 18 倍、表观密度约为 $0.055 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料。

(2) 滑石粉的添加能够提高木粉/聚丙烯复合材料结晶温度,当添加量为 2% 时效果不明显,添加量为 4% 效果明显。

(3) 随着滑石粉添加量的增加,微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料泡孔平均直径减小,泡孔密度

增加,泡孔尺寸分布更均匀,结晶度先增加后减小。

(4) 微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料中能够产生一种不完善的 α 晶型,结晶度明显减小,熔融温度升高。添加 4% 滑石粉时,未发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度随之增加,而微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料的结晶度随之减小。

参考文献:

[1] 王清文,王伟宏,宋永明,等. 木塑复合材料与制品[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
WANG Qingwen, WANG Weihong, SONG Yongming, et al. Wood plastic composite materials and products[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007 (in Chinese).
[2] OGAH A O, AFIUKWA J N, NDUJI A A. Characterization and comparison of rheological properties of agro fiber filled high-density polyethylene bio-composites[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2013, 33(1): 37-46.
[3] KHOSHKA V, KAMAL M R. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) particle morphology on dispersion and rheological and mechanical properties of polypropylene/CNC nanocomposites[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(11): 8146-8157.
[4] 赵永生,王克俭,朱复华,等. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC 复合材料[J]. 复合材料学报,2007, 24(3): 63-71.
ZHAO Yongsheng, WANG Kejian, ZHU Fuhua, et al. Properties of montmorillonite/silane-modified woodfloor/PVC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 63-71 (in Chinese).
[5] 敖欢,刘廷华. 木塑复合材料发泡成型技术研究进展[J]. 塑料工业,2005, 33(9): 1-4.
AO Huan, LIU Tinghua. The progress of wood plastic composite foaming technology studies [J]. Plastics Industry, 2005, 33(9): 1-4 (in Chinese).

- [6] FUJI M, TAKEI T, WATANABE T, et al. Wettability of fine silica powder surfaces modified with several normal alcohols[J]. *Colloids and Surfaces*, 1999, 154(1): 13-24.
- [7] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极(修订版)[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 501-538.
DONG Shaojun, CHE Guangli, XIE Yuanwu. Chemical modified electrodes (revision)[M]. Beijing: Science Press, 2003: 501-538 (in Chinese).
- [8] SUH K W, PARK C P, MAURER M J, et al. Light weight cellular plastics[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(23): 1779-1789.
- [9] KROS A, GERRITSEN M, SPRAKEL V S I, et al. Silica-based hybrid material as bio compatible coating for glucose sensor[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2001, 81(1): 68-75.
- [10] TSUBOKAWA N, YOSHIKAWA S. Grafting of polymers with controlled molecular weight on to ultrafine silica surface[J]. *Polymers Science (Part A): Polymer Chemistry*, 1995, 33(3): 581-586.
- [11] NAGUIB H E, PARK C B, LEE P C. Effect of talc content on the volume expansion ratio of extruded PP foams[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2003, 39(6): 499-511.
- [12] 张平, 王晓军, 彭海燕, 等. PP/HDPE/滑石粉复合材料微孔发泡实验研究[J]. *塑料工业*, 2011, 39(10): 42-44.
ZHANG Ping, WANG Xiaojun, PENG Haiyan, et al. Experimental study on micro porous foaming of PP/HDPE/Talc composites[J]. *China Plastics Industry*, 2011, 39(10): 42-44 (in Chinese).
- [13] GOEL S K, BECKMAN E J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide I: Effete of pressure and temperature on nucleation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(14): 1137-1147.
- [14] GOEL S K, BECKMAN E J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(14): 1138-1156.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 塑料密度和相对密度测试方法: GB1033-86—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Test method for density and relative density of plastics: GB1033-86—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [16] XU Zhimei, JIANG Xiulei, LIU Tao, et al. Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 41: 299-310.
- [17] LI Dachao, LIU Tao, ZHAO Ling, et al. Foaming of linear isotactic polypropylene based on its non-isothermal crystallization behaviors under compressed CO₂ [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 60: 89-97.
- [18] YIN Jun, WANG Shaohui, ZHANG Yong, et al. Isothermal crystallization kinetics of PP in PP/Mg(OH)₂ composites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(14): 1914-1923.
- [19] ARROYO M, LOPEZ M, AVALOS F. Crystallization kinetics of polypropylene. II: Effect of the addition of short glass fibers[J]. *Polymer*, 1997, 38(22): 5587-5593.
- [20] 孙剑, 李涛, 张俊平, 等. 滑石粉对 PB-1 熔融/结晶行为的影响[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(7): 71-75.
SUN Jian, LI Tao, ZHANG Junping, et al. Effect of talc powder on the melting and crystallization behavior of PB-1 [J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(7): 71-75 (in Chinese).
- [21] 王鹏. 高填充木塑复合材料流变行为与结晶性质研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
WANG Peng. High fill wood plastic composite rheological behavior and crystallization properties [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011 (in Chinese).
- [22] LI Bin, ZHU Xinyuan, HU Guohua, et al. Supercritical carbon dioxide-induced melting temperature depression and crystallization of syndiotactic polypropylene[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2008, 48(8): 1608-1614.
- [23] JIANG Xiulei, LIU Tao, XU Zhimei, et al. Effects of crystal structure on the foaming of isotactic polypropylene using supercritical carbon dioxide as a foaming agent[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, 48(2): 167-175.
- [24] CHEN L, SHETH H, WANG X. Effects of shear stress and pressure drop rate on microcellular foaming process[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2001, 37(4): 353-363.
- [25] AREFMANESH A, ADVANI S G, MICHAELIDES E E. A numerical study of bubble growth during low pressure structure foam molding process[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1990, 30(20): 1330-1337.