

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0302

## 乙烯-1-辛烯嵌段共聚物交联改性与混合气体发泡技术的协同效应研究

王越铭<sup>1</sup>, 赵宝艳<sup>2</sup>, 张利<sup>1\*</sup>

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 浙江纺织服装职业技术学院 纺织学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 乙烯-1-辛烯嵌段共聚物(OBC)具有独特的嵌段结构, 展现出优异的热力学稳定性和回弹性, 被视为制备高性能微孔泡沫的理想基体材料。然而, OBC材料存在发泡倍率低、尺寸稳定性差等问题。为此, 采用过氧化物交联剂(二叔丁基过氧化异丙基苯(BIPB))对OBC进行交联改性, 结合N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>混合气体发泡技术, 研究交联程度及发泡气体组成对OBC发泡性能的影响。结果表明, 微交联结构(OBC-0.2B)可以显著提高OBC的熔体强度, 拓宽发泡温度范围。在纯N<sub>2</sub>气体条件下, OBC-0.2B样品的发泡倍率达12.9倍, 表现出良好的发泡性能和尺寸稳定性。使用N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>混合气体时, 发泡效果进一步优化, 当CO<sub>2</sub>分压占比为25%时, 发泡倍率提升至16.5倍, 并在高发泡倍率与抗收缩性之间达到最佳平衡。该成果为OBC在高性能聚烯烃泡沫材料的开发以及其他热塑性弹性体的发泡改性研究提供了新思路。

**关键词:** 超临界发泡; 乙烯-1-辛烯嵌段共聚物; 交联改性; 混合气体

**中图分类号:** TQ328.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-5132(2025)05-0086-10

乙烯-1-辛烯嵌段共聚物(OBC)是一种新型热塑性聚烯烃弹性体材料, 其独特的链穿梭聚合技术赋予OBC低辛烯含量的结晶型硬段与高辛烯含量的无定形软段<sup>[1-2]</sup>, 这种独特的结晶型嵌段结构使OBC具有优异的热力学稳定性、回弹性和耐疲劳性, 被广泛应用于家具家电、汽车密封件和发泡鞋材等领域, 已成为高性能弹性体材料中的重要代表<sup>[3-4]</sup>。相较于传统低熔点(小于100℃)的聚烯烃弹性体(如乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、乙丙橡胶(EPDM)和聚烯烃弹性体(POE)等), OBC硬段熔点较高(约120℃), 在常温下起到物理交联点作用, 会限制软段运动, 并赋予材料一定的强度和热稳定性; 而具有较低玻璃化转变温度的软段可有效提升材料的柔韧性和回弹性能<sup>[5-6]</sup>。

尽管OBC具有优异的力学性能, 但其规整的晶体结构及狭窄的熔融温度范围限制了其发泡性

能<sup>[7-8]</sup>。在低温无定形区的发泡区间, 结晶网络抑制了无定形区的膨胀, 导致熔体强度过高难以发泡; 而在高温下结晶区域熔融后, 无定形区的熔体强度过低, 无法维持泡孔生长, 导致气体逃逸和泡孔塌陷<sup>[9-10]</sup>。因此, OBC材料难以通过物理发泡法获得理想的发泡区间, 发泡倍率较低。

交联反应形成的三维网状结构可以有效限制分子链运动, 提升材料的高温熔体强度和热稳定性, 从而改善发泡性能<sup>[11-13]</sup>。对于缺乏反应性官能团的聚烯烃材料, 过氧化物交联(如过氧化二异丙苯(DCP)、二叔丁基过氧化异丙基苯(BIPB))和辐照交联成为其理想的交联方式<sup>[14-15]</sup>。有研究表明<sup>[14,16-17]</sup>, 微交联结构不仅能显著提升发泡倍率, 拓宽发泡温度区间, 还可以改善材料的回弹性和耐疲劳性。Zheng等<sup>[14]</sup>根据交联网络的完善程度, 将其细分为局部交联网络、微交联网络和完整

收稿日期: 2025-03-04

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波高新区重大科技专项(2024CX050003); 宁波市“科创甬江2035”科创生态育成计划项目(2024Z035)

第一作者: 王越铭, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子轻量化。E-mail: 574689058@qq.com

\*通信作者: 张利, 博士/教授, 主要研究方向为高分子轻量化。E-mail: zhangli2@nbu.edu.cn

交联网络。其中,微交联结构(基体同时存在有效交联网络和大量无效交联点)可以提升基体模量,稳定泡孔生长并提供发泡空间,使 EPDM 的发泡倍率从 5.8 倍增至 6.8~7.1 倍,最佳发泡温度从 60~70 °C 扩展至 80~200 °C。

尽管交联弹性体可以提升发泡能力和力学性能,但其发泡倍率普遍较低<sup>[17-21]</sup>,主要原因如下:

(1) 过氧化物交联网络由高键能、高稳定性的碳-碳共价键构成,微交联时分子链间保持较高的自由度,表现出良好的松弛能力<sup>[22]</sup>;弹性体材料通常结晶度较低,对松弛现象的抑制作用较弱,发泡后容易因分子链松弛产生收缩现象<sup>[23]</sup>。(2) 发泡剂种类和气体溶解度显著影响泡孔成核率、膨胀倍率和尺寸稳定性<sup>[24-26]</sup>。Zhang 等<sup>[24]</sup>研究了 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 物理发泡剂的气体特性,表明 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 泡孔成核能力较弱,N<sub>2</sub> 溶解度低,泡孔生长能力受限;CO<sub>2</sub> 虽具有较强的溶解度和气体扩散能力,但发泡后尺寸稳定性较差。针对纯气体发泡的局限性,采用混合气体发泡技术可协同不同气体的扩散特性与溶解度,显著提高发泡倍率并降低收缩率<sup>[27-28]</sup>。

本研究分析了交联改性对 OBC 熔融结晶行为、流变特性、凝胶含量及发泡性能的影响规律。基于循环压缩、压缩永久变形和落球回弹的实验结果,筛选出具有最佳弹性的交联 OBC 泡沫,并利用 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气体发泡技术的协同效应,进一步提高发泡倍率。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

聚烯烃弹性体 OBC 颗粒 (Infuse™ 9100) 由美国陶氏化学公司提供,密度 0.877 g/cm<sup>3</sup>,熔融指数 0.1 g/min (190 °C, 2.16 kg)。过氧化物交联剂采用 BIPB,购自阿克苏诺贝尔公司。发泡气体 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> (纯度 99.99%) 由宁波方辛气体有限公司提供。

### 1.2 OBC 及其交联物泡沫的制备

将 OBC 颗粒置于 60 °C 真空烘箱中干燥 8 h;然后将充分干燥的 OBC 颗粒加入转矩流变仪 (PolyLab OS, 赛默飞世尔科技公司),115 °C 下完全熔融后加入 BIPB 粉末,50 r/min 转速下密炼 5 min 后排胶;随后使用平板硫化机在 180 °C、

10 MPa 条件下硫化交联 15 min,制备厚度为 5 mm 的样条。固定 OBC 为 100 份,按 BIPB 添加量 (0.1~0.5 份) 命名样品,如含 0.1 份 BIPB 样品命名为 OBC-0.1B。

将发泡机加热至预设饱和温度 (110~200 °C),模腔内放入 OBC 及其交联物后,注入 N<sub>2</sub> 并加压至 16 MPa 饱和压力。在混合气体实验中,先注入 CO<sub>2</sub>,待压力稳定后调节至设定压力,随后补充 N<sub>2</sub> 至 16 MPa。样品在超临界气体环境中饱和 2 h,然后迅速卸至常压,获得 OBC 及其交联物的泡沫样品。

## 1.3 表征

### 1.3.1 差示扫描量热法

采用差示扫描量热仪 (DSC214, 德国耐驰集团) 分析 OBC 及其交联物的热性能和结晶行为。在 N<sub>2</sub> 保护下,称取 5~10 mg 样品,以 10 °C/min 速率从室温升至 160 °C,恒温 5 min,以消除热历史;随后以相同速率降温至 30 °C 获得降温曲线,再升温至 160 °C 获得二次升温曲线。结晶度  $\chi_c$  的计算公式为

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\Delta H_m$  为样品熔融焓;  $\Delta H_m^0 = 293$  J/g, 为 100% 结晶聚乙烯 (PE) 的标准熔融焓。

### 1.3.2 流变学分析

流变测试样品由转矩流变仪与平板硫化机制备,参数设置同交联 OBC 制备,流变样品直径 20 mm,厚度 1.5 mm,样品随室温自然冷却。采用旋转流变仪 (HAAKE Rheo Stress 1, 赛默飞世尔科技公司) 表征 OBC 及其交联物的流变性能,测试采用直径 25 mm 平行板夹具。测试应变设定为 1%,以确保测量在线性黏弹性区域内进行。测试温度 130 °C,保证晶区能够完全熔融,动态频率扫描的角频率  $\omega$  为 0.1~100 rad/s。

### 1.3.3 凝胶含量测定

采用梅特勒分析天平 (ME104, 梅特勒托利多科技有限公司) 准确称取 800~1 000 g 样品,用 150 目不锈钢筛网封装。向圆底烧瓶中加入 500 mL 二甲苯,用金属丝固定封装样品的不锈钢网袋,确保其完全浸没于溶剂中。安装冷凝回流装置,加热至二甲苯沸点,持续萃取 8 h。取出样品后置于 140 °C 真空烘箱中干燥 3 h,称量萃取后样品与筛网质量。

凝胶含量  $G$  的计算公式为

$$G = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $m_1$  为筛网质量;  $m_2$  为萃取前样品与筛网质量;  $m_3$  为萃取后样品与筛网质量。

#### 1.3.4 发泡倍率和收缩率

根据 ASTM D792 排水法<sup>[29]</sup>, 采用电子密度天平 (MH-300A, 厦门雄发仪器仪表有限公司) 测定 OBC 及其交联物发泡前密度  $\rho_s$  和泡沫密度  $\rho_f$ 。膨胀率  $\phi$  的计算公式为

$$\phi = \frac{\rho_s}{\rho_f} \quad (3)$$

为表征泡沫收缩行为, 定义发泡结束后 1 min 内的发泡倍率为初始发泡倍率  $\phi_1$ , 48 h 后的发泡倍率为最终发泡倍率  $\phi_2$ 。收缩率  $S$  的计算公式为

$$S = \frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_1} \times 100\% \quad (4)$$

#### 1.3.5 微观形貌分析

采用扫描电子显微镜 (TM 3000, 日本日立集团) 表征 OBC 及其交联物泡沫的泡孔形貌。样品经液氮充分冷却后快速淬断, 真空环境下进行 Pt 喷涂处理。

#### 1.3.6 机械性能

采用万能试验机 (C43.104, 美国美特斯公司) 测试交联 OBC 泡沫的循环压缩性能。将样品切割为  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ,  $23^\circ\text{C}$  循环压缩的最大应变设定为 50%, 应变垂直加载速率为  $20 \text{ mm/min}$ , 循环 30 次。

根据 GB/T 6669—2008<sup>[30]</sup> 测试交联 OBC 泡沫的压缩永久变形性能。将样品切割叠加至  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ , 初始厚度  $d_0$ 。 $23^\circ\text{C}$  下使用平行板夹具压缩至 50% 厚度并保持 24 h; 卸除夹具后, 样品在  $23^\circ\text{C}$  下恢复 30 min, 测量样品最终厚度  $d_r$ 。压缩永久变形  $B_{CS}$  的计算公式为

$$B_{CS} = \frac{d_0 - d_r}{d_0} \times 100\% \quad (5)$$

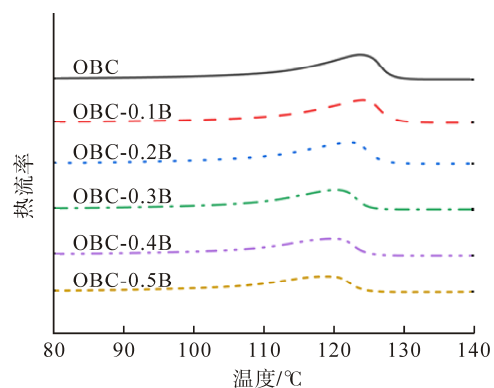
使用落球回弹试验仪 (PMLQ-500, 北京中科微纳公司) 测试交联 OBC 的落球回弹性能, 测试方法参照 GB/T 6670—2008<sup>[31]</sup>。将 16.8 g 钢球置于样品中心上方 500 mm 处自由下落, 记录最大回弹

高度。样品尺寸为  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ , 每个样品重复测量 3 次。

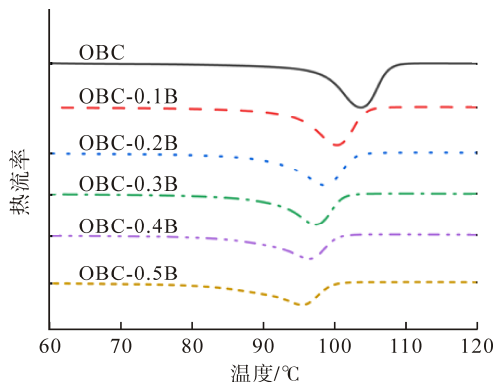
## 2 结果与讨论

### 2.1 OBC 及其交联物的熔融和结晶行为

结晶性能显著影响弹性体发泡材料的泡孔形貌和尺寸稳定性<sup>[23]</sup>。图 1 (a) 和 (b) 分别表示差示扫描量热仪测得的 OBC 及其交联物的熔融与结晶曲线。表 1 为 OBC 及其交联物相关的热性能参数。



(a) 二次升温曲线



(b) 降温曲线

图 1 OBC 及其交联物的熔融和结晶行为

表 1 OBC 及其交联物的热性能

| 样品       | 熔点/ $^\circ\text{C}$ | 结晶温度/ $^\circ\text{C}$ | 熔融焓/( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 结晶度/% |
|----------|----------------------|------------------------|----------------------------------------|-------|
| OBC      | 123.4                | 104.2                  | 38.8                                   | 13.3  |
| OBC-0.1B | 123.4                | 100.7                  | 34.2                                   | 11.7  |
| OBC-0.2B | 122.1                | 99.5                   | 32.4                                   | 11.1  |
| OBC-0.3B | 120.2                | 97.7                   | 28.8                                   | 9.9   |
| OBC-0.4B | 120.0                | 96.7                   | 25.2                                   | 8.6   |
| OBC-0.5B | 119.3                | 95.8                   | 24.9                                   | 8.5   |

从图 1 和表 1 可见, 随着 BIPB 份数增加, OBC

的熔融范围拓宽,且熔点、结晶温度和结晶度均呈现下降趋势。原因是 BIPB 热分解产生的自由基引发 OBC 分子链交联反应。交联点限制了分子链的自由运动,阻碍了结晶过程中的链段重排,从而抑制了结晶能力,导致熔点、结晶温度和结晶度降低。

## 2.2 OBC 及其交联物的流变性能

流变测量是表征弹性体熔体黏弹性的有效方法。交联结构显著改变 OBC 的流变行为,直接影响发泡过程中的熔体强度、泡孔形貌及其最终物理性能。图 2(a)和(b)显示,交联 OBC 在低频区的储能模量  $G'$  始终高于损耗模量  $G''$ ,证实交联网络的形成,且其完善程度随 BIPB 份数增加而提高<sup>[32]</sup>。随着 BIPB 份数的增加,交联 OBC 在低频区的  $G'$  持续增大,而  $G''$  呈现先增大后减小趋势。 $G'$  持续上升的主要原因是交联密度提高促使分子链形成三维网络结构,从而增强弹性响应。相反,  $G''$  的变化是由于初期交联点的形成未完全锁定分子链,使得链段运动受限、局部滑移和构象调整。这种状态造成了黏性摩擦耗散增加,表现为  $G''$  伴

随 BIPB 份数的增加而上升;但当交联密度超过临界值时,链的松弛运动受到抑制,材料表现出接近理想弹性体的特性,黏性耗散机制显著降低,最终导致  $G''$  呈现下降趋势。

图 2(c)显示,交联 OBC 的复数黏度随 BIPB 份数增加显著提高。复数黏度的提升有利于增强 OBC 熔体强度,稳定泡孔结构,从而改善发泡性能。然而过高的复数黏度会抑制泡孔生长,形成尺寸较小的泡孔结构。图 2(d)显示,纯 OBC 和 OBC-0.1B 的损耗角正切  $\tan\delta$  随频率增加而递减, OBC-0.2B 的  $\tan\delta$  则基本保持恒定。根据 Winter 等<sup>[33]</sup>研究,聚合物处于凝胶点时,  $G'$  和  $G''$  的频率依赖性曲线趋于平行,且  $\tan\delta$  与频率无关。表明 OBC-0.2B 的交联程度略高于凝胶点,材料内部已形成三维网络结构,同时保留大量未交联分子链。

## 2.3 OBC 及其交联物泡沫的发泡性能

### 2.3.1 凝胶含量和发泡倍率

在 BIPB 与 OBC 自由基反应过程中,交联与降解反应同时发生<sup>[34]</sup>,导致分子量分布改变,形成

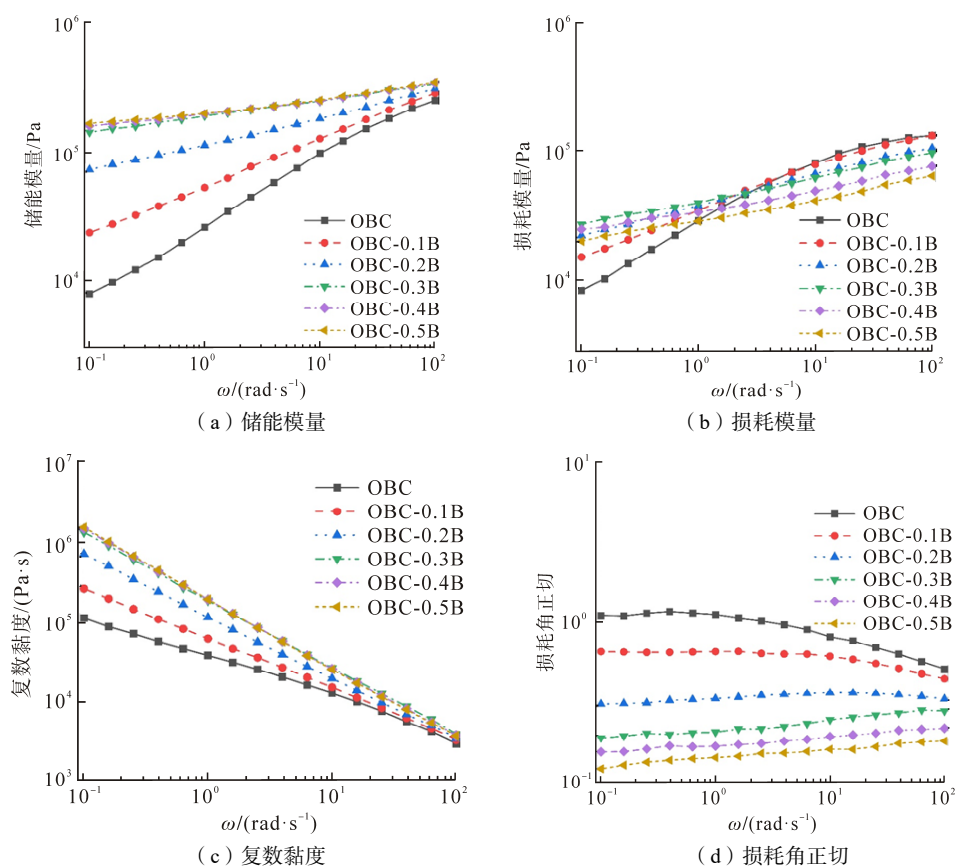
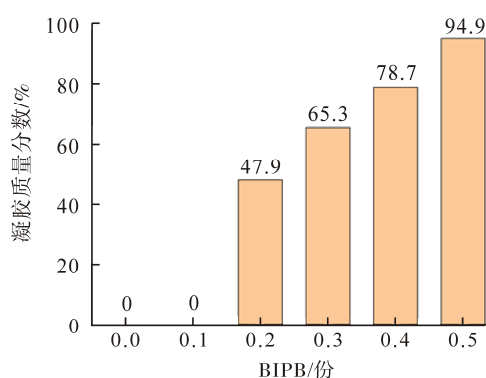


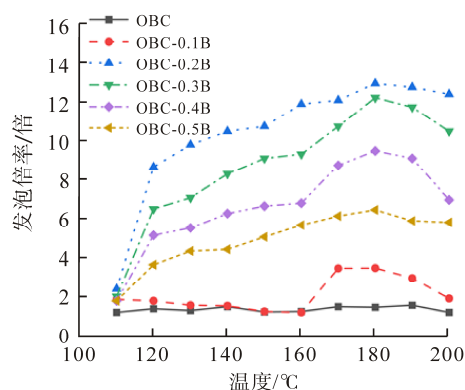
图2 OBC 及其交联物的储能模量、损耗模量、复数黏度及损耗角正切的变化

非理想的三维网络结构。除大分子间化学交联外,反应还涉及自由基引发、侧链断裂、长支链形成及副反应等多种机制,最终形成复杂的支化结构<sup>[35-36]</sup>。采用二甲苯溶胀法测定交联 OBC 的凝胶含量,以表征其交联网络结构。二甲苯可以有效溶解聚烯烃的非交联部分,但对三维网络交联结构仅产生溶胀作用。

图 3(a)显示,纯 OBC 在二甲苯中完全溶解,证实二甲苯对 OBC 溶解性良好。结合流变学测试与 Zheng 等<sup>[14]</sup>对交联网络的定义,将交联 OBC 归类三种结构:(1)局部交联,OBC-0.1B(凝胶质量分数 0%)仅形成部分支化结构与局部交联结构;(2)微交联,OBC-0.2B(凝胶质量分数 47.9%)与 OBC-0.3B(凝胶质量分数 65.3%)已形成轻度交联网络,保留较强的分子链运动能力;(3)过度交联,OBC-0.4B(凝胶质量分数 78.7%)与 OBC-0.5B(凝胶质量分数 94.9%)形成较为完善的交联网络,分子链运动能力受到较大限制。



(a) 凝胶含量



(b) 交联程度和发泡温度对发泡性能的影响

图3 OBC及其交联物的凝胶含量及发泡性能  
交联结构是决定发泡材料熔体强度的关键因

素,影响发泡行为显著。采用  $N_2$  作为发泡剂,发泡压力 16 MPa 研究交联程度对发泡性能的影响,避免  $CO_2$  发泡可能导致的收缩问题。图 3(b)显示了交联程度和发泡温度对 OBC 发泡性能的影响。可以发现,随着温度从 120  $^{\circ}C$  升高至 180  $^{\circ}C$ ,发泡倍率逐渐增大,在 180  $^{\circ}C$  达到最大值后开始下降。这一趋势在不同交联度样品中均有体现,但峰值倍率存在差异。随着温度升高(120~180  $^{\circ}C$ ),OBC 基体的黏弹性下降,熔体强度降低,有利于泡孔的成核与生长,此时熔体仍具有一定强度,能够维持稳定的泡孔形态,因而发泡倍率随温度升高而提升。当温度进一步升高(大于 180  $^{\circ}C$ ),此时熔体强度不足以维持泡孔结构的稳定,发生泡孔破裂、合并和塌陷现象,导致发泡倍率下降。

纯 OBC 与局部交联的 OBC-0.1B 熔体强度较低,在发泡过程中容易受温度波动影响,适宜发泡温度窗口较窄,难以实现有效发泡。与之相比,OBC-0.2B 的发泡倍率显著提升,在 180  $^{\circ}C$  时达到最大值(12.9 倍),且发泡温度窗口拓宽至 120~200  $^{\circ}C$ 。由于三维网状结构限制了分子链的运动,提高了熔体强度,使其在较高温度下仍能保持泡孔结构的稳定,同时 OBC-0.2B 的微交联结构保留较强的分子链运动能力,为泡孔生长提供了空间,因此发泡倍率最大。而随着交联度的进一步增加,发泡倍率逐渐降低,OBC-0.5B 的最大发泡倍率降至 6.4 倍,表明过度交联网络抑制了发泡倍率的提升。

### 2.3.2 交联程度对泡孔形貌的影响

在最佳发泡条件(180  $^{\circ}C$ , 16 MPa)下,对比分析 OBC 及其交联物泡沫的微观形貌,结果如图 4 所示。图 4(a)和(b)显示,纯 OBC 和 OBC-0.1B 泡沫材料中几乎未形成有效的泡孔结构,表明在该发泡条件下,过低的熔体强度无法有效包覆快速膨胀的  $N_2$  气体,导致气体逃逸和泡孔塌陷,最终使泡孔结构消失。图 4(c)~(f)显示,BIPB 为 0.2~0.5 份时,交联 OBC 泡沫呈现完整闭孔结构,且泡孔孔径随 BIPB 份数增加而减小。微交联结构可以有效稳定泡孔形貌,而过高的交联度则会抑制泡孔生长。与开孔泡沫不同,这种闭孔结构在受压时各泡孔可独立变形,有效分散应力,避免应力集中。这种特性使闭孔泡沫具有优异的吸能效果,同时其抗压能力和回弹性能显著提升。

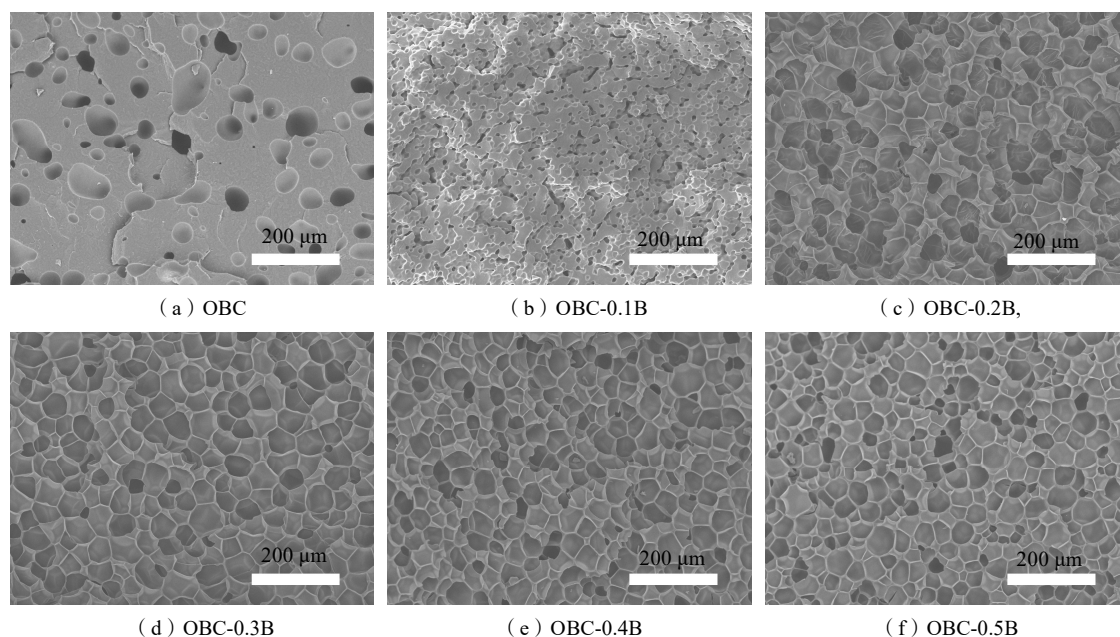


图4 交联程度对 OBC 泡孔形貌的影响

## 2.4 交联 OBC 泡沫的机械性能

交联程度与弹性体发泡材料的机械性能表现出明显的相关性。通过循环压缩实验(图5)、压缩永久变形和落球回弹实验(图6(a))评估交联 OBC 泡沫的压缩和回弹性能,图6(b)和(c)展示了循环压缩实验的能量损耗和残余应变。实验选取密度均为  $0.110 \text{ g/cm}^3$  的发泡样品,排除不具备发泡能力的 OBC 和 OBC-0.1B 泡沫,以确保结果具有可比性。从图5可见,50%应变下的最大抗压强度随交联度增加而增大,表明 BIPB 显著提升了 OBC 泡沫的刚性和抗压强度。图6(b)和(c)显示,循环压缩实验中 OBC-0.2B 的能量损耗和残余应变最低,表现出最佳的回弹性能,这与图6(a)的压缩永久变形和落球回弹结果一致。交联 OBC 泡沫在加载-卸载过程中产生能量损耗,且损耗值随循环次数增加趋于稳定。这种能量损耗源于泡孔壁的塑性变形或应力集中所导致的不可逆结构变化,使材料无法完全恢复至初始状态<sup>[37]</sup>。微交联泡沫具有一定的交联网络结构,同时保持足够的分子链柔韧性,可以发生较大程度的弹性形变,能够较好地缓冲和释放应力,从而降低能量损耗。而高度交联的泡沫刚性较大、变形能力差,分子链运动能力受到严重限制,难以通过链段运动分散应力,更容易出现局部断裂或微观结构破

坏,导致更多的能量损耗。因此,微交联结构有利于应力分散和回弹性能提升,而过高的交联度则会导致回弹性能降低<sup>[38]</sup>。

## 2.5 OBC-0.2B 在 $\text{N}_2/\text{CO}_2$ 混合气体下发泡

纯  $\text{N}_2$  气体溶解度较低,难以实现较高的发泡倍率。鉴于  $\text{CO}_2$  在聚合物中高溶解度和较强的泡孔生长能力<sup>[24]</sup>,以回弹性最佳的 OBC-0.2B 为研究对象,在 16 MPa 恒定压力下,通过调控  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  气体分压占比,研究混合气体下 OBC-0.2B 的发泡能力和抗收缩性能,结果如图7所示。

图7(a)显示, OBC-0.2B 初始发泡倍率随  $\text{CO}_2$  含量增加而增大,表明在相同压力下,  $\text{CO}_2$  比  $\text{N}_2$  具有更强的泡孔生长驱动力。值得注意的是,在  $\text{CO}_2$  分压占比低于 20% 时,初始发泡倍率随温度升高单调递增;超过 20% 时初始发泡倍率随温度升高呈现先增后减趋势。主要原因是温度对熔体强度与气体溶解度的双重影响:(1)在 180  $^{\circ}\text{C}$  以下,温度升高导致熔体强度降低,有利于提高发泡倍率;(2)  $\text{N}_2$  溶解度随温度升高而增加,而  $\text{CO}_2$  则呈现相反趋势<sup>[39]</sup>,当  $\text{CO}_2$  分压占比超过 20% 时,低温(110  $^{\circ}\text{C}$ )条件下熔体强度会影响发泡倍率,因此 140  $^{\circ}\text{C}$  的初始发泡倍率高于 110  $^{\circ}\text{C}$ ,而高温(180  $^{\circ}\text{C}$ )条件下  $\text{CO}_2$  的气体溶解度成为影响发泡倍率的关键因素,因此 180  $^{\circ}\text{C}$  的初始发泡倍率较

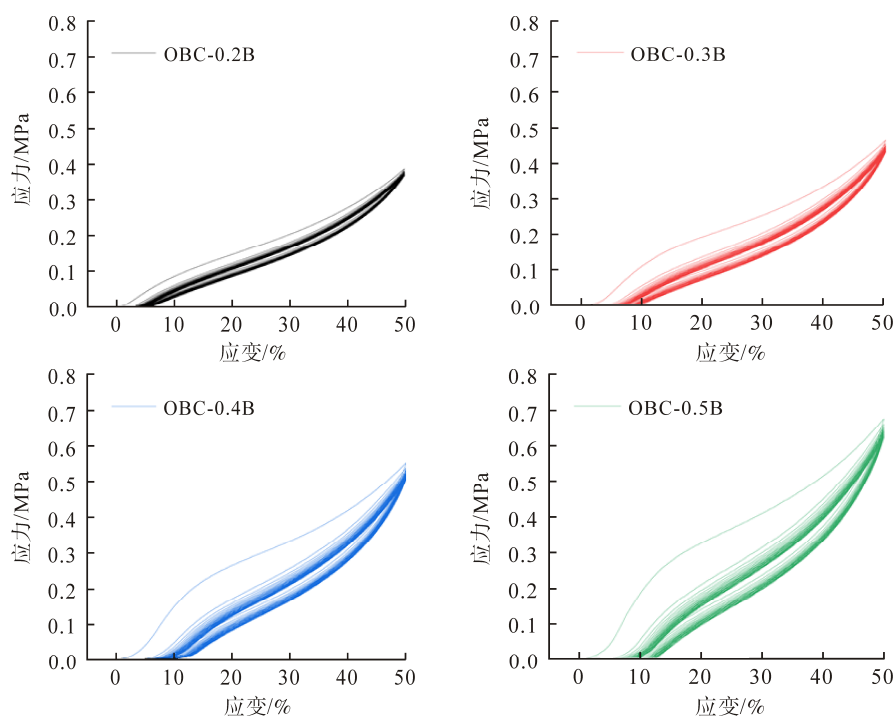


图5 交联 OBC 泡沫 30 次循环压缩曲线

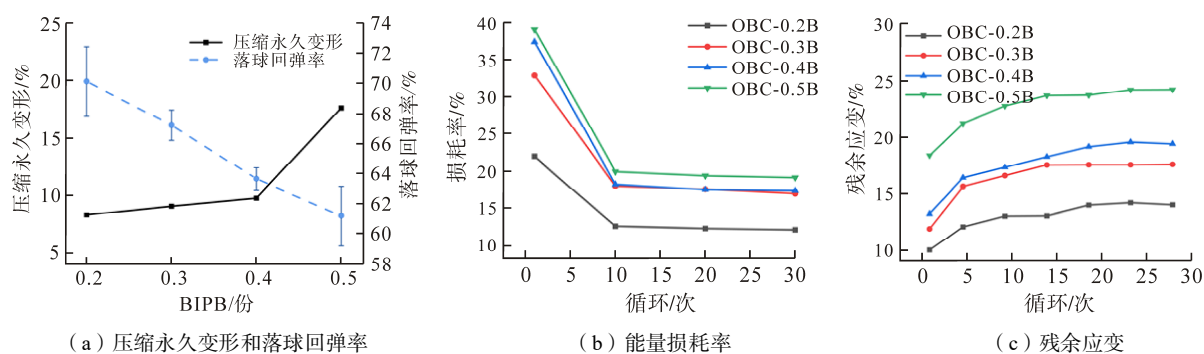
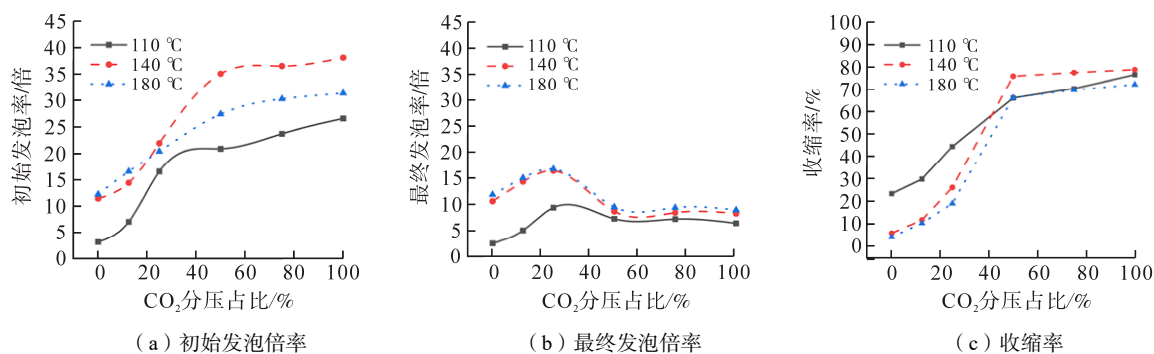


图6 交联 OBC 泡沫的弹性回复及能量损耗行为

图7 CO<sub>2</sub>分压占比对 OBC-0.2B 泡沫材料的影响

140 °C有所下降。

图 7 (b) 和 (c) 显示, OBC-0.2B 的收缩率随着 CO<sub>2</sub> 分压占比的增加而增大。发泡过程结束后

的初始阶段, 泡沫内部仍残留大量的发泡气体。由于 N<sub>2</sub> 的扩散系数与空气相近, 而 CO<sub>2</sub> 的扩散系数约为空气的 10 倍, 因此 CO<sub>2</sub> 分压占比比较高的泡沫

因气体快速逸散产生显著的负压效应。OBC-0.2B 泡沫因模量较低,难以抵抗负压引起的压缩应力,导致不可逆的永久变形。当  $\text{CO}_2$  分压占比达 25% 时,泡沫在  $\text{CO}_2$  的高倍率和  $\text{N}_2$  的抗收缩性能之间取得最佳平衡,发泡倍率达最大值(16.5 倍)。

OBC-0.2B 泡沫稳定后的泡孔形貌如图 8 所示。当发泡气体含有  $\text{CO}_2$  时,泡孔壁出现褶皱,表明泡孔存在收缩现象。图 8 对应的泡孔尺寸与泡孔密度如图 9 所示。

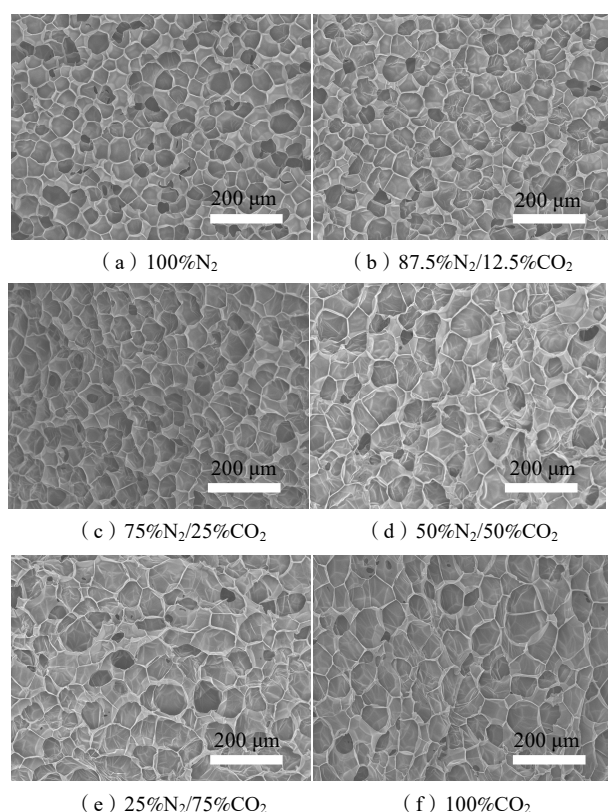


图 8  $\text{CO}_2$  分压占比对 OBC-0.2B 泡沫材料微观形貌的影响

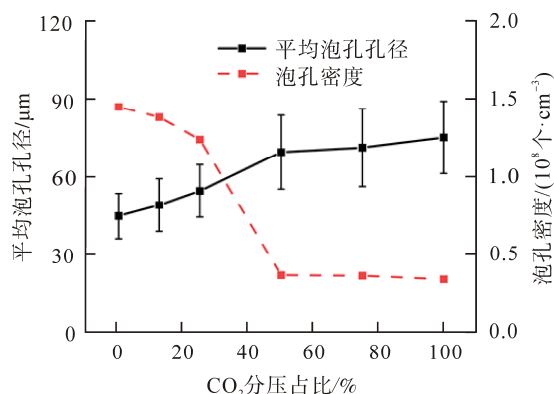


图 9  $\text{CO}_2$  分压占比对 OBC-0.2B 泡孔尺寸与泡孔密度的影响

随着  $\text{CO}_2$  分压占比不断增加,平均泡孔孔径不断增大,泡孔密度逐渐下降。主要原因是  $\text{N}_2$  与  $\text{CO}_2$  在溶解度和扩散速率上存在差异。当饱和压力相同时,  $\text{N}_2$  溶解度低导致卸压瞬间产生较高的过饱和驱动力,有利于形成高密度泡孔;而  $\text{CO}_2$  较高的扩散速率使泡孔间气体迁移速率加快,当相邻泡孔间存在较大压力差时,容易出现奥斯特瓦尔德熟化效应,即小泡内的气体向大泡扩散,最终导致泡孔合并<sup>[40]</sup>。因此,过高的  $\text{CO}_2$  分压占比会抑制高密度泡孔的生成。

### 3 结论

(1) 形成微交联网络的 OBC-0.2B (凝胶质量分数 47.9%) 泡沫的发泡倍率显著提升至 12.9 倍,发泡温度区间拓宽至 120~200  $^{\circ}\text{C}$ ,并形成完整的闭孔结构,解决了纯 OBC 无法发泡的问题。

(2) OBC-0.2B 泡沫表现出最低的能量损耗和残余应变,展现出优异的回弹性能,微交联结构显著改善了材料的力学性能。

(3) 在  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  混合气体发泡实验中发现,气体的扩散行为显著影响泡沫的尺寸稳定性。 $\text{CO}_2$  虽然提高了发泡倍率,但是其较高的扩散速率明显增加了泡沫的收缩率。当  $\text{CO}_2$  分压占比为 25% 时,泡沫高倍率和抗收缩性能达到最佳平衡,发泡倍率达到 16.5 倍。

### 参考文献:

- [1] CHUM P S, SWOGER K W. Olefin polymer technologies: history and recent progress at The Dow Chemical Company[J]. Progress in polymer science, 2008, 33(8):797-819.
- [2] ARRIOLA D J, CARNAHAN E M, HUSTAD P D, et al. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization[J]. Science, 2006, 312(5774): 714-719.
- [3] FENG T, GUO W, YAN K, et al. Investigation of foaming and mechanical properties of olefin block copolymer/talc/polypropylene composites in IMD/MIM processes[J]. Materialia, 2024, 36:102185.
- [4] 刘三荣, 刘超, 赵卿波, 等. 运动鞋用橡塑材料的研究进展[J]. 应用化学, 2023, 40(10):1376-1395.
- [5] BARZEGARI M R, HOSSIENY N, JAHANI D, et al. Characterization of hard-segment crystalline phase of

- poly(ether-block-amide) (PEBAX®) thermoplastic elastomers in the presence of supercritical CO<sub>2</sub> and its impact on foams[J]. *Polymer*, 2017, 114:15-27.
- [6] QIU Y X, WU D F, XIE W Y, et al. Thermoplastic polyester elastomer composites containing two types of filler particles with different dimensions: structure design and mechanical property control[J]. *Composite structures*, 2018, 197:21-27.
- [7] ZHAO Y S, YAO C, CHANG T, et al. The influence of DMDBS on crystallization behavior and crystalline morphology of weakly-phase-separated olefin block copolymer[J]. *Polymers*, 2019, 11(3):552.
- [8] WANG Y X, ZOU C Y, BAI N, et al. Effect of octene block copolymer (OBC) and high-density polyethylene (HDPE) on crystalline morphology, structure and mechanical properties of octene random copolymer[J]. *Polymers*, 2023, 15(18):3655.
- [9] HE M Z, HU S F. A strategy for extending the processing temperature for polypropylene in foam extrusion and its theoretical validation[J]. *Journal of cellular plastics*, 2023, 59(4):293-312.
- [10] TAMMARO D, LOMBARDI L, MAFFETTONE P L. Bimodal cell distributions in foaming of olefin block copolymers using high-throughput experimentation[J]. *Chemical engineering science*, 2025, 304:121067.
- [11] 翟文涛, 江俊杰. 热塑弹性体超临界流体间歇发泡过程中的基本问题[J]. *高分子学报*, 2024, 55(4):369-395.
- [12] ZHOU X M, LIU Y F. Preparation and properties of high melt strength PBS and its environmentally friendly foaming materials[J]. *Cellular polymers*, 2022, 41(1):30-38.
- [13] 段续远, 郑红娟. 改性聚乳酸发泡技术研究进展[J]. *中国塑料*, 2021, 35(7):134-139.
- [14] ZHENG H, PAN G, HUANG P K, et al. Fundamental influences of crosslinking structure on the cell morphology, creep property, thermal property, and recycling behavior of microcellular EPDM foams blown with compressed CO<sub>2</sub>[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2020, 59(4):1534-1548.
- [15] MAIMAITIMING A, SUN X L, LU Y, et al. Thermal insulative 2D-oriented bimodal micro-foams and high strength photonic thermoplastic elastomers by assembling olefin multiblock copolymers[J]. *Composites part B: engineering*, 2022, 246:110283.
- [16] 信支援. 弹性体发泡材料的往复压缩性能及其寿命预测[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
- [17] 郑皓. 微交联三元乙丙橡胶泡沫的物理发泡行为及其材料性能研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2020.
- [18] CHANG B P, KURKIN A, KASHCHEEV A, et al. Enhancing dynamic impact performance and cushioning of EVA copolymer foams with thermoplastic elastomers[J]. *Materials today communications*, 2024, 38:107888.
- [19] ZHAI W T, JIANG J J, PARK C B. A review on physical foaming of thermoplastic and vulcanized elastomers[J]. *Polymer reviews*, 2022, 62(1):95-141.
- [20] LI Y Z, JIANG J J, HUANG H Y, et al. Comparative study of the foaming behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer foams fabricated using chemical and physical foaming processes[J]. *Materials*, 2024, 17(15):3719.
- [21] 艾则孜·麦麦提明. 高性能聚烯烃基形状记忆及发泡材料的微纳层次结构调控[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
- [22] 代欣, 刘长顺, 郝良赐, 等. 不同过氧化物交联体系对 SBR/POE 共混硫化胶性能的影响[J]. *橡塑技术与装备*, 2024, 50(1):57-61.
- [23] ZHENG H, HUANG P K, LEE P C, et al. Lightweight olefin block copolymers foams with shrinkable and recoverable performance via supercritical CO<sub>2</sub> foaming[J]. *The journal of supercritical fluids*, 2023, 200:105981.
- [24] ZHANG H, LIU T, LI B, et al. Foaming and dimensional stability of LDPE foams with N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures as blowing agents[J]. *The journal of supercritical fluids*, 2020, 164:104930.
- [25] NOFAR M, TABATABAEI A, AMELI A, et al. Comparison of melting and crystallization behaviors of polylactide under high-pressure CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and He[J]. *Polymer*, 2013, 54(23):6471-6478.
- [26] LI R S, LEE J H, WANG C D, et al. Solubility and diffusivity of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in TPU and their effects on cell nucleation in batch foaming[J]. *The journal of supercritical fluids*, 2019, 154:104623.
- [27] WONG A, MARK L H, HASAN M M, et al. The synergy of supercritical CO<sub>2</sub> and supercritical N<sub>2</sub> in foaming of polystyrene for cell nucleation[J]. *The journal of supercritical fluids*, 2014, 90:35-43.
- [28] CHEN Y C, LI D Y, ZHANG H, et al. Antishrinking strategy of microcellular thermoplastic polyurethane by comprehensive modeling analysis[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2021, 60(19):7155-7166.
- [29] Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement: ASTM D792-20[S]. <https://store.astm.org/standards/d792>.
- [30] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 软质泡沫聚合材料 压缩永久变形的测定: GB/T 6669—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

- [31] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 软质泡沫聚合材料 落球法回弹性能的测定: GB/T 6670—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [32] ZHAO Y S, LI J L, MA Y Q, et al. One-step reactive processing of vitrimeric thermoplastic polyolefin elastomer with greatly improved thermo-mechanical property[J]. *Polymer*, 2023, 282:126185.
- [33] WINTER H H, CHAMBON F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point[J]. *Journal of rheology*, 1986, 30(2):367-382.
- [34] 陆丽萍. 过氧化物在橡胶硫化中的交联机理[J]. *世界橡胶工业*, 2003, 30(4):36-38.
- [35] YOLSAL U, NEAL T J, RICHARDS J A, et al. A versatile modification strategy to enhance polyethylene properties through solution-state peroxide modifications [J]. *Polymer chemistry*, 2024, 15(14):1399-1412.
- [36] FU Z, SUN Q D, YANG S Q, et al. Molecular-level kinetic modelling for the pyrolysis of high-density polyethylene in a two-stage process[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2024, 178:106428.
- [37] YANG J W, ILLEPERUMA W, SUO Z G. Inelasticity increases the critical strain for the onset of creases on hydrogels[J]. *Extreme mechanics letters*, 2020, 40: 100966.
- [38] 李桂芝, 叶美玲, 施良和, 等. 轻度交联 PMMA 的结构转变及自由体积特性[J]. *高分子材料科学与工程*, 1997, 13(4):73-77.
- [39] SATO Y, YURUGI M, FUJIWARA K, et al. Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure[J]. *Fluid phase equilibria*, 1996, 125(1/2):129-138.
- [40] SCHMELZER J, SCHWEITZER F. Ostwald ripening of bubbles in liquid-gas solutions[J]. *Journal of non-equilibrium thermodynamics*, 1987, 12(3):255-270.

## Synergistic effect of crosslinking modification and mixed gas foaming technology on olefin block copolymer

WANG Yueming<sup>1</sup>, ZHAO Baoyan<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>

( 1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.School of Textiles, Zhejiang Fashion Institute of Technology, Ningbo 315211, China )

**Abstract:** Olefin block copolymer (OBC), with its unique block structure, exhibits excellent thermodynamic stability and resilience, making it an ideal candidate for foam materials. However, it faces challenges such as low expansion ratio and poor dimensional stability. To address these issues, OBC was crosslinked using di-tert-butyl peroxide isopropyl benzene (BIPB) as a peroxide-based crosslinking agent, and the effects of crosslinking degree and foaming gas composition on the foaming performance of OBC were systematically investigated, with N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixed gas foaming technology being exploited. The results demonstrate that moderate crosslinking (OBC-0.2B) can significantly enhance the melt strength of OBC and broaden its foaming temperature window. Under pure N<sub>2</sub> gas condition, the OBC-0.2B sample achieved a foaming expansion ratio of 12.9, exhibiting excellent foaming performance and dimensional stability. When using N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixed gas, the foaming performance was further optimized. At a CO<sub>2</sub> content of 25%, the expansion ratio increased to 16.5, while maintaining excellent anti-shrinkage properties, achieving an optimal balance between high expansion ratio and shrinkage resistance. These findings provide new insights for the development of high-performance polyolefin foam materials based on OBC, as well as for the foaming modification of other thermoplastic elastomers.

**Keywords:** supercritical foaming; olefin block copolymer; crosslinking modification; mixed gas

( 责任编辑 史小丽 )