

发泡聚丙烯的改性及其应用研究

宋秉坤 何小芳 康冬冬 曹新鑫*

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

摘 要 发泡聚丙烯作为聚烯烃泡沫塑料的一种, 凭借其耐化学腐蚀、机械性能良好、耐热及易降解回收等优点, 近年来越来越多地应用于包装、汽车制造、保温材料等领域。然而, 常规聚丙烯发泡性较差, 直接对其进行发泡处理不易得到泡沫塑料产品, 针对这一缺点国内外进行了诸多研究。综述了近年来在热学性能、力学性能及缓冲性能方面对聚丙烯进行改性、提升其发泡性能的研究以及发泡聚丙烯产品在生产生活当中的应用。

关键词 聚丙烯, 发泡, 改性, 应用

Research on modification and application of foamed polypropylene

Song Bingkun He Xiaofang Kang Dongdong Cao Xinxin

(1.School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000)

Abstract Foamed polypropylene, as a part of polyolefin plastic foam, has many advantages such as corrosion resistant, excellent mechanical properties, heat resistance, easy degradation recovery and so on. In recent years, more and more polypropylene products are applied to packing, vehicle production, thermal insulation and so many other areas. However, conventional polypropylene has poor formability, it's hard to get plastic foam product from general polypropylene by method of foaming process. There are a sea of studies aim at this disadvantage by the researches of polypropylene modification at home and abroad. The modification advance of thermal properties, mechanical properties and cushioning properties, and the application of polypropylene products in daily life recent years were described.

Key words polypropylene, foam, modification, application

近年来, 随着社会经济快速发展以及自然环境恶化, 国内外科学家在开发新型材料时, 越来越重视材料对环境可能造成的污染和破坏, 在此情况下, 具有良好综合性能的发泡聚丙烯(PP)得到了人们的关注。

泡沫塑料的主要品种包括聚苯乙烯(PS)、聚氨酯(PU)和聚烯烃三大类^[1], 这些聚合物泡沫具有质轻、热稳定性良好等优点, 广泛用于生产生活中的各方面。然而, 随着近年来人们环保意识的增强, PU 泡沫在发泡过程中会产生有毒的异氰酸酯残留物, 产品废弃物难以处理, 焚烧释放有害气体等缺点逐渐受到了人们的重视^[1-2]。而作为聚烯烃泡沫塑料之一的发泡 PP 材料, 与聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)相比, 拥有更好的拉伸性能^[3], 此外, 还具有价格低廉^[4]、机械性能良好^[5-7], 易于降解回收^[8-9]等优点, 在包装、保温材料方面具有明显优势^[10], 并且逐渐取代了传统发泡 PS 材料, 应用前景广泛。

但是, 由于 PP 自身结晶度很高、熔体强度低、发泡性能差且发泡温度区间过窄, 通过对常规 PP 进行发泡处理难以获得 PP 泡沫^[11-12], 因此, 需要运用合适的方法, 对 PP 进行改性, 以获得性能优良的发泡 PP 产品。

1 发泡 PP 的改性

为了制得性能优异的发泡 PP 材料, 使其能更好地满足应用需求, 需要对常规 PP 进行改性。目前, 国内外科学家已尝试多种改性方法, 例如以植物或玻璃纤维做改性剂, 形成 PP/纤维发泡复合材料^[13-19], 利用植物和玻璃纤维的性能优点对发泡 PP 进行改性, 或是通过改变发泡过程中的发泡条件^[20-27], 调整发泡 PP 的泡孔分布及大小, 优化其泡孔结构, 最终制得性能良好的发泡 PP 材料。笔者主要介绍了发泡 PP 材料在热学性能、力学性能和缓冲吸能性能方面的改性研究。

基金项目: 国家大学生创新创业训练计划项目(201610460003); 河南省高等学校重点科研项目(17B560005)

作者简介: 宋秉坤(1996-), 男, 本科生, 主要从事高聚物共混改性方面的研究。

联系人: 曹新鑫(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为复合材料。

1.1 发泡 PP 热学性能的改性研究

PP 常用做管道的保温材料及食品、贵重仪器的包装材料^[10],材料的工作环境普遍较高,因此提升导热性、热稳定性及阻燃性是改性研究的重点,在 PP 发泡改性过程中,研究人员使用不同的加工方法,或是采用不同种类的发泡剂,制得热学性能优异的发泡 PP 材料。

刘卉等^[1]以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,通过硅烷交联法制备高熔体强度聚丙烯(HMSPP),进而制得高发泡倍率的 PP 制品。观察热重(TGA)曲线,发现改性过程中会引入分子量较大的接枝和交联物,使改性 PP 的分解温度提升至 433.01℃,与纯 PP 相比提高了 10%。此外,熔体强度提升至原来的 5.01 倍。热学性能与未改性发泡 PP 相比有较大的提高。

Ghanbar 等^[13]通过改变反应条件,探究如何制得热学性能优良的甘蔗/PP 木塑复合泡沫(WPCF),发现不同类型的化学发泡剂会影响泡沫的热稳定性,放热型发泡剂偶氮二甲酰胺(AZ)会降低复合物的熔体黏度及降解开始温度,相反,吸热型发泡剂碳酸氢钠(SB)则能够提升降解开始温度,增强甘蔗/PP 木塑泡沫的热稳定性。

Realinho 等^[20]以水菱镁矿作为填充剂,改性高密度硬质发泡 PP,对释热速率-时间曲线进行分析,发现水菱镁矿是有效的改性剂,起到降低火焰温度、稀释可燃气体的作用,并且能够形成金属氧化层保护膜,阻碍燃烧过程中可燃挥发物及氧气的传递。当水菱镁矿含量为 60%(wt,质量分数,下同)时,改性样品在 600℃时热降解剩余产物含量为 29.0%,远远高于未改性 PP 的 2%,证明水菱镁矿可以显著提升发泡 PP 的热稳定性。

Antunes 等^[28]分别用化学压塑法和物理发泡法制得具有不同泡孔结构的发泡 PP,发现泡孔结构会影响热量在不同方向的传播速度。测定化学压塑法制得蜂窝泡孔结构 PP 的热导率,轴向与径向热导率之比在 1.0~1.1 之间,各方向导热率基本相同,而物理法制得 PP 泡孔成细长条状结构,有利于热量沿轴向传递。相对密度为 0.08 的泡沫,其导热率各向异性比,即径轴向热导率之比为 14.9,热量在不同方向的传递速度差别较大。这说明化学压塑法生产出的发泡 PP 具有更加优良的泡孔结构,能够均匀散热、导热。

1.2 发泡 PP 力学性能的改性研究

发泡 PP 的泡孔结构对其力学性能存在多方面

的影响,其压缩性能与泡孔分布有关^[29],断裂延伸率、冲击强度取决于泡沫的相对密度和泡孔大小,拉伸强度与泡沫相对密度的平方成正比^[21]。因此,通过调整改性剂种类和含量,或是改变发泡条件,优化发泡 PP 的泡孔结构,可以对材料的力学性能起到良好的改性效果。

Zhou 等^[14]以不同用量的铅铝偶联剂(TL)对竹粉/PP 发泡复合物进行改性,发现 TL 提升了竹粉与 PP 之间的界面相互作用,增加能量传递效率,有利于提升发泡复合物的力学性能,但当 TL 含量大于 1%时,竹粉与 PP 结构的均匀性会有所降低,不利于提高复合物的弯曲强度和拉伸强度,当 TL 含量为 1%时,可获得综合力学性能最佳的产物,与未处理样品相比,其弯曲强度、拉伸强度和缺口悬臂梁冲击强度分别增加了 9.0%、9.7%和 16.1%。

Moscoso-Sánchez 等^[15]以 PP-马来酸酐接枝复合物为耦合剂,研究发泡过程中纤维素含量以及耦合剂对 PP/龙舌兰纤维素发泡聚合物力学性能的影响。发现耦合剂能与纤维素中的羟基形成共价键和氢键,增强了 PP 与纤维素的兼容性,进而提升了复合物的应力,此外,增加纤维素含量也可提升 PP/纤维素复合物的应力及拉伸模量,当纤维素含量为 30%(wt,质量分数,下同)时,发泡聚合物拥有最大应力和杨氏模量。

郭于林等^[16]以玻璃纤维(GF)为改性剂,采用二次开模成型方法制备发泡 PP/GF 复合材料,研究不同含量 GF 对复合物力学性能的影响。扫描电镜结果显示,当 GF 含量较低时,可在 PP 基体中均匀分散,泡孔与 GF 之间存在协同增强作用,使复合物表现出较高的拉伸强度。当 GF 含量为 20%(质量分数)时,复合物的综合力学性能最优,发泡 PP 复合材料的拉伸强度与未发泡纯 PP 相比提高了 59.5%。

Junior 等^[21]采用超临界 CO₂ 作发泡剂,通过控制反应条件改变泡孔尺寸,研究泡孔大小对发泡 PP 力学性质的影响。拉伸测试结果表明,当泡孔直径小于 3μm 时,泡沫会在拉伸过程中由圆形变为椭圆形,临近细胞壁互相触碰,此机制能够降低应力集中度,利于提高发泡 PP 的断裂延伸率。150℃发泡样品的断裂延伸率为 232.8%±8.1%,未发泡 PP 样品为 126.2%±6.3%。说明使用超临界 CO₂ 为发泡剂,将等规 PP 泡孔直径控制在一定范围内,可显著提升其力学性质。

Kuboki^[22]以天然纤维素为改性剂,通过注塑发

泡法对 PP 进行改性,测定不同孔隙率下纤维素含量对发泡 PP 力学性能的影响。发现当孔隙率一定时,纤维素含量增加会提升发泡 PP 的挠曲强度。孔隙率为 20% 时,未经改性 PP 的挠曲模量约为 1.5 MPa,加入含量为 20% 和 40% 的纤维素后,发泡 PP 的挠曲模量分别提升至 2.1 MPa 和 3.6 MPa,改性效果显著。

Mi 等^[23]以超临界 CO₂ 为发泡剂,用一种震荡推拉装置(LOPPM)制备纳米等规发泡 PP,力学性能测试结果表明,LOPPM-PP 发泡材料与未改性材料相比,得到了明显的增韧和加固,其极限强度为 37.0±7.3 MPa,比未改性 PP 高出 100%,结构中存在的纳米泡孔结构起到了增强材料弹性的作用,使其拥有更优良的力学性能。

1.3 发泡 PP 缓冲吸能性能的改性研究

在实际生产应用中,发泡 PP 制品也被用做缓冲保护材料,例如汽车保险杠芯材、后备箱等^[10],此外,也有研究在探索制造高性能的隔音发泡 PP 材料^[24],即提升材料吸收声波的能力。与力学性能相似,从改善发泡 PP 的泡孔结构开始着手,利用不同的改性剂和改性方法,可获得缓冲吸能性能良好的发泡 PP 材料。

Ardanuy 等^[17]以不同方法处理蔬菜纤维,将其作为改性剂,在发泡剂作用下与 PP 形成发泡聚合物,综合扫描电镜和动态机械-热性能分析结果,发现预水碱处理的纤维(PATF)可使聚合物形成密闭且具有各向同性的泡沫结构,能够增加纤维与 PP 相互作用的表面积,提升聚合物的缓冲性能。20℃ 时,用 25%(wt,质量分数,下同)PATF 处理的发泡聚合物储能模量为 629.4 MPa,与未处理 PP 相比提升了 168.2 MPa,改性效果显著。

Jahani 等^[24]通过注射成型法,制得具有开孔腔结构的隔音 PP 泡沫,对比不同样品的扫描电镜及隔音性能测试结果,发现开孔腔 PP 泡沫拥有更多的空气间隙,允许气体自由流动,提升了隔音效率,且提升效果随着腔深度增加而增加。当腔平均深度为 9~10 mm 时,最大吸收系数为 0.95,平均传输损耗由 16.1 dB 提升至 28.1 dB。证明使 PP 泡沫形成一定的腔结构可以显著提升其隔音效果。Kuo 等^[25]以超临界 CO₂ 为发泡剂,蒙脱土、海翠等材料为改性剂,对发泡 PP 进行改性,发现蒙脱土能够提升 PP 的结晶度,海翠赋予 PP 泡沫更高的弹性。向发泡 PP 中加入含量为 10%(质量分数)的蒙脱土,可使其缺口悬臂梁冲击强度提升 137.5%,加入 1%

(质量分数)海翠,发泡 PP 的缺口悬臂梁冲击强度最高可提升 75%。

Maheo 等^[30]探究了多层结构对介观发泡 PP 吸能能力的提升效果,此多层结构样品中每层泡沫的密度不同。通过准静态压缩实验,发现单层样品在压力小于 0.5 MPa 时不吸收能量,多层样品在压力大于 0.2 MPa 时便开始吸收能量。此外,对比不同组别样品的实验数据表明,若不同层之间的密度差距过大,密度小的层会发生致密化,此过程只吸收少量的能量。说明多层结构可提升发泡 PP 对外界压力的敏感性,增加安全系数,在压力较小时便可起到缓冲作用,同时层与层之间的密度差距不能过大。

2 发泡 PP 的应用

PP 发泡材料凭借缓冲性能良好、易于降解回收等优点,近些年来广泛用于食品包装、汽车制造业和保温绝热材料领域^[10]。

PP 由于耐化学腐蚀、耐热性优良等特点,在泡沫塑料行业逐渐升温。发泡 PP 片材广泛应用于食品包装和可重复使用的盘、碟等。国外使用共挤出法,制得密度为 0.1~0.5 g/cm³、厚度为 1~3.5 mm 的 PP 片材,用于食品或肉类包装。日本将 PP 单层发泡材料正式应用于可微波加热餐具以及制造食品包装容器。此外,PP 的可降解回收性优于聚乙烯(PE)及 PS,在一次性包装市场具有明显优势。据不完全统计,我国每年消耗一次性餐具约 180 亿个,如果以纸质餐具代替现在使用的发泡 PS,则会消耗大量森林资源,给环境带来危害,而 PP 在阳光下只需 15 d 左右便降解为粉粒状,是比较理想的环保餐具材料,若将一次性餐具中的一半以交联发泡 PP 材料替代,则 PP 发泡片材的年需求量在 15 万 t 以上,应用前景广泛。

近年来,发泡 PP 在汽车行业的应用日趋扩大,在内外饰件方面,PP 零件占市场份额的 42%,且以每年 8% 的速度上升。此外,发泡 PP 还被用于生产保险杠、后备箱和仪表盘等器件,采用发泡 PP 代替其他材料可使汽车零部件轻量化,从而达到汽车轻量化。PP 发泡制作的保险杠芯材较 PU 保险杠芯材轻 40%~50%,且抗冲击能力更强,在冲击力相同的情况下,PU 泡沫塑料在 5 次冲击后受到破坏,而 PP 泡沫在 7 次冲击后仍无破损。国外汽车行业正在逐步增加发泡 PP 的使用,美国已开始生产用于汽车保险杠的 PP 发泡珠粒材料,丰田公司已经采用日本 Syrtex Paper 公司生产的非交联发泡保险

杠,其生产原料是 PP 发泡珠粒,法国标致公司已为其 306 型车配备了发泡 PP 保险杠系统。

PP 发泡材料耐热性良好,被广泛用作隔热材料。在建筑方面,防水屋面施工时,先在屋顶铺一层 PP 泡沫塑料,之后浇上温度为 170℃ 的沥青,可起到良好的隔热效果。同时,PP 泡沫还用作石油化工管道、热水器、蒸汽管等方面的保温材料。此外,由于 PP 的综合性能明显优于发泡 PS 材料,国外已广泛将发泡 PP 用于发泡 PS 无法达到耐热要求的场合,例如 90~120℃ 热载体循环蓄电池的隔热材料、汽车顶棚材料、发动机及车间的隔热材料等。日本古河电气公司已将发泡 PP 用作太阳能水加热器上铜管和橡胶软管的保温材料,此热水器在工作时管道中水温可达 100℃,屋顶周围温度有时可达 120℃,在此情况下,除发泡 PP 外,其他材料都不能胜任。甚至可以说,在所有使用发泡 PS、发泡 PE 材料时存在耐热问题的部位,均可使用发泡 PP 进行替代。

3 结语

发泡 PP 作为一种新型泡沫塑料,具有易降解的特点,是一种环境友好型材料,这种特性迎合了新产品开发中环保、可持续发展的理念。近年来,国外市场在各方面已经逐步开始使用发泡 PP 取代发泡 PS,说明发泡 PP 材料具有广阔的市场前景。然而,发泡 PP 片材生产难度较大,仅美国、日本和德国等少数国家有能力制造^[10],我国尚未掌握工业化生产的核心技术,没有发泡 PP 的工业生产线,所有生产厂家均依赖国外进口的 PP 预发泡粒子^[5]。因此,我国科研机构及有关单位应加快研发步伐,早日实现发泡 PP 的工业化生产,摆脱国外技术垄断,缩小差距。

参考文献

- [1] 刘卉,韩雪山,牛淑梅,等.发泡用高熔体强度聚丙烯的研究[J].现代化工,2011,31(1):201-206.
- [2] Yang Wenqing, Dong Qingyin, Liu Shili, et al. Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 167-175.
- [3] Yeh S K, Hsieh C C, Chang H C, et al. Synergistic effect of coupling agents and fiber treatments on mechanical properties and moisture absorption of polypropylene-rice husk composites and their foam[J]. Composites Part A, 2015, 68: 313-322.
- [4] Zhang Z X, Zhang J, Lu B X, et al. Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites[J]. Composites Part B, 2012, 43(2): 150-158.
- [5] 杨忠敏.聚丙烯泡沫塑料发展趋势分析[J].化学工业,2015,33(11):15-17.
- [6] 祖立武,王旭,张晓宇,等.改性聚丙烯/聚苯胺复合材料的制备及抗静电性能[J].化工新型材料,2016,44(3):192-195.
- [7] Hwang Shyhshin, Hsu Peming P. Effects of silica particle size on the structure and properties of polypropylene/silica composites foams[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(4): 1377-1383.
- [8] 周吓星,陈礼辉,林巧佳,竹粉/聚丙烯发泡复合材料的增韧效果[J].农业工程学报,2013,29(2):266-272.
- [9] 吴超,钱晶.玻纤增强阻燃聚丙烯的研制[J].工程塑料应用,2015,43(8):35-38.
- [10] 朱俊.聚丙烯泡沫塑料的应用发展市场观察[J].聚氨酯,2014(1):78-83.
- [11] Fu Dajiong, Chen Feng, Kuang Tairong, et al. Supercritical CO₂ foaming of pressure-induced-flow processed linear polypropylene[J]. Materials and Design, 2016, 93: 509-513.
- [12] Li Yan, Yao Zhen, Chen Zhanhua, et al. High melt strength polypropylene by ionic modification: preparation, rheological properties and foaming behaviors[J]. Polymer, 2015, 70: 207-214.
- [13] Ghanbar Sadegh, Yousefzade Omid, Hemmati Farkhondeh, et al. Microstructure and thermal stability of polypropylene/baggasse composite foams: design of optimum void fraction using response surface methodology[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 29(6): 799-816.
- [14] Zhou X X, Yu Y, Chen L H. Effects of zirconaluminate coupling agent on mechanical properties, rheological behavior and thermal stability of bamboopowder/polypropylene foaming composites[J]. Eur J Wood Prod, 2015, 73(2): 199-207.
- [15] Moscoso-Sánchez F J, Ríos Díaz O J, Flores J, et al. Effect of the cellulose of agave tequilana weber onto the mechanical properties of foamed and unfoamed polypropylene composites[J]. Polym Bull, 2013, 70(3): 837-847.
- [16] 郭于林,柯昌月,武毅,等. GF 对微发泡 PP/GF 复合材料力学性能影响[J].现代塑料加工应用,2012,24(3):1-4.
- [17] Ardanuy Mónica, Antunes Marcelo, Velasco José Ignacio. Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams[J]. Waste Management, 2012, 32(2): 256-263.
- [18] Gong Wei, Yu Jie, Fu H, et al. Strengthening and toughening mechanisms for polypropylene/glass fiber composite foams under three-phase coexistence[J]. Polimery, 2015, 60(7-8): 457-461.
- [19] Yang Jinian, Li Ping. Characterization of short glass fiber reinforced polypropylene foam composites with the effect of compatibilizers: a comparison[J]. Journal of Reinforced Plastic-sand Composites, 2015, 34(7): 534-546.
- [20] Realinho Vera, Haurie Laia, Antunes Marcelo, et al. Thermal stability and fire behaviour of flame retardant high density rigid foams based on hydromagnesite-filled polypropylene composites[J]. Composites Part B, 2014, 58: 553-558.