

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.009

沸石改性聚丙烯的发泡性能

李荣勋,张玉良,杨镇源

(青岛科技大学高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心,山东青岛 266042)

摘要:以不同含量的沸石改性聚丙烯(PP)为原料,CO₂为发泡剂,使用自制高压反应釜进行发泡。采用差示扫描量热表征改性后 PP 的熔融性能,并通过扫描电子显微镜分析发泡后的泡孔形态。结果表明,沸石能充当异相成核点,明显增加 PP 的泡孔密度并减小泡孔直径,并且沸石具有特殊的多孔结构可在一定程度上提高发泡倍率;发泡温度对沸石成核性能影响明显,146℃下发泡综合成核效果较好;随着发泡压力的升高沸石改性效果先提高后降低,6 MPa 下泡孔成核效率最高,当沸石含量为 1 份时泡孔密度为 1.98×10^6 个/cm³,泡孔直径最小为 210.5 μm。

关键词:聚丙烯;共混;沸石;发泡;改性

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0042-06

Foaming Properties of Zeolite Modified Polypropylene

Li Rongxun, Zhang Yuliang, Yang Zhenyuan

(Engineering Research Center of High Performance Polymer and Molding Technology, Ministry of Education,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : Different fractions of zeolite modified polypropylene (PP) were added as raw materials, and CO₂ was used as a foaming agent, and foaming was carried out using a self-made autoclave. The melting properties of the modified PP were characterized by differential scanning calorimetry, and the morphology of the foamed cells was analyzed by scanning electron microscopy. The results show that zeolite can act as a heterogeneous nucleation point to significantly increase PP cell density and reduce the cell diameter, and the zeolite has a special porous structure, which can increase the expansion ratio to a certain extent, and the effect of temperature on the nucleation performance of the zeolite is obvious, the comprehensive nucleation effect is better at 146℃. The effect of zeolite modification with the increase of pressure increases first and then decreases. The nucleation efficiency of the cell at 6 MPa is the highest 1.98×10^6 /cm³, the smallest cell diameter is 210.5 μm, when the content of zeolite is 1 phr.

Keywords : polypropylene ; blending ; zeolite ; foaming ; modification

随着人们环保意识的提高,传统的发泡材料日渐不能满足人们对生活的要求。聚丙烯(PP)发泡材料不仅具备传统发泡材料优异的力学、热学以及化学稳定性,而且具备很高可回收性能。成为近年来高速增长的新型泡沫塑料。特别在汽车、食品包装以及建筑保温等方面都有着广泛的应用^[1-3]。

但对于传统发泡工艺而言,PP 的发泡较为困难,主要体现在 PP 熔体强度随温度变化过快,发泡区间狭窄^[4]。因此许多研究者对 PP 进行改性,其中以无机填料共混较为常见,如加入滑石粉^[5-7]、石墨

烯^[8]以及碳酸钙^[9-11]等,这些填料的加入一方面可以作为增强剂改善 PP 熔体强度^[12],另一方面可以作为异相成核点增加泡孔密度提高发泡性能。

目前针对沸石改性 PP 发泡研究较少,笔者通过改变沸石含量、发泡温度以及发泡压力探究沸石的加入对 PP 发泡性能的影响,并希望沸石多孔结构能够对 PP 发泡产生有益的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP 粒料: RP242G,利安德巴塞尔公司;

通讯作者:李荣勋,博士,教授,主要研究方向为环保型橡塑材料与助剂 E-mail: 214131022@qq.com

收稿日期: 2019-03-10

引用格式:李荣勋,张玉良,杨镇源. 沸石改性聚丙烯的发泡性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):42-47.

Li Rongxun, Zhang Yuliang, Yang Zhenyuan. Foaming properties of zeolite modified polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):42-47.

沸石: 粒径 $5\ \mu\text{m}$, 青岛万鸿矿业有限公司;

CO_2 : 纯度 99.5%, 青岛通达气体有限公司;

抗氧化剂 1010: 纯度大于 99%, 巴斯夫公司。

1.2 主要仪器设备

高温高压反应釜系统: 自制;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 1 / 700 型, 梅特勒-托利多精密仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): GSM7500F 型, 日本电子株式会社;

平行双螺杆挤出机: KS-20 型, 昆山科信橡塑机械有限公司;

密度天平: FA2004B 型, 上海精密仪器仪表有限公司。

1.3 试样制备

(1) PP / 沸石共混物的制备。

首先将 PP 颗粒与沸石分别以 100 / 0.25, 100 / 0.5, 100 / 1 和 100 / 2 的比例混合, 再各加入 0.4 份的抗氧化剂后加入高速搅拌机中, 待混合均匀后加入早已设定好温度的平行双螺杆挤出机中, 挤出各段温度分别为 200, 195, 175, 155 $^{\circ}\text{C}$, 挤出机转速 20 r/min, 喂料转速 10 r/min, 切料转速 300 r/min, 得到质量约为 5 mg 的 PP 小颗粒, 放入温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 的数显鼓风干燥箱干燥备用。

(2) 发泡 PP 珠粒制备。

称取一定质量的 PP / 沸石共混小颗粒、碳酸钙以及烷基苯磺酸钠加入高压反应釜中, 并加入制备好的去离子水 800 mL, 通入 CO_2 排空气 30 s 左右, 待空气排干净后升温并开启搅拌, 搅拌转速 600 r/min, 等到温度升到预定发泡温度后, 再通入一定 CO_2 使其达到反应压力, 保压一定时间后打开卸压阀卸压, 后将反应釜发泡珠粒取出, 放入数显鼓风干燥箱中干燥 10 h 后进行性能测试。

1.4 性能测试

表观密度根据 GB / T 6343-2009 测试;

发泡倍率: 以发泡之前的密度与发泡之后的密度之比进行计算;

DSC 测试: 先升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min 后降温到 30 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 速率升温到 200 $^{\circ}\text{C}$;

SEM 测试: 将发泡 PP 切成薄片, 其断面喷金后进行观察并拍摄照片;

泡孔尺寸与泡孔密度: 通过图形分析软件 Image-Pro Plus 分析测得泡孔尺寸, 并用 Kumar 公式对泡孔密度进行计算。

2 结果讨论

2.1 沸石对 PP 熔融峰的影响

图 1 为不同含量沸石改性 PP 的熔融 DSC 曲线, 可以看到随着沸石添加量的改变, PP 的熔融峰并未发生变化, PP 的熔点在 142 ~ 143 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 这表明沸石的加入并未对 PP 熔融过程中链段运动造成影响。沸石改性 PP 的发泡温度可以选在熔点的峰值附近^[13]。

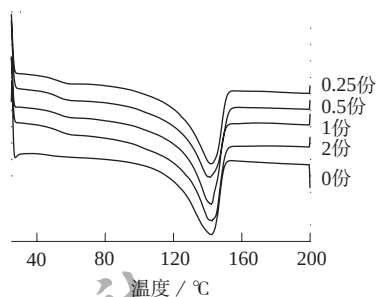
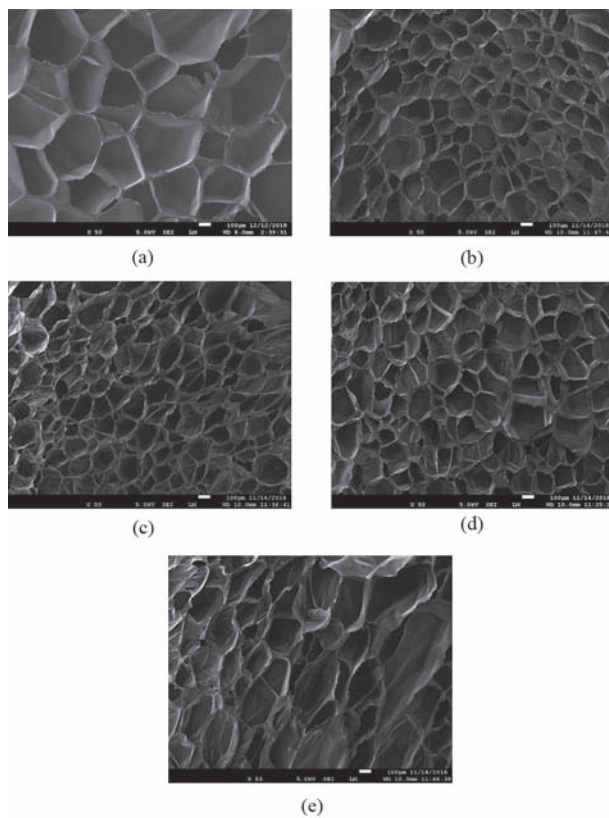


图 1 不同含量沸石改性 PP 的熔融 DSC 曲线

2.2 沸石含量对 PP 发泡的影响

设置发泡温度为 146 $^{\circ}\text{C}$, 发泡压力为 6 MPa, 保压 40 min 后的不同沸石含量的 PP 发泡材料的 SEM 照片如图 2 所示。

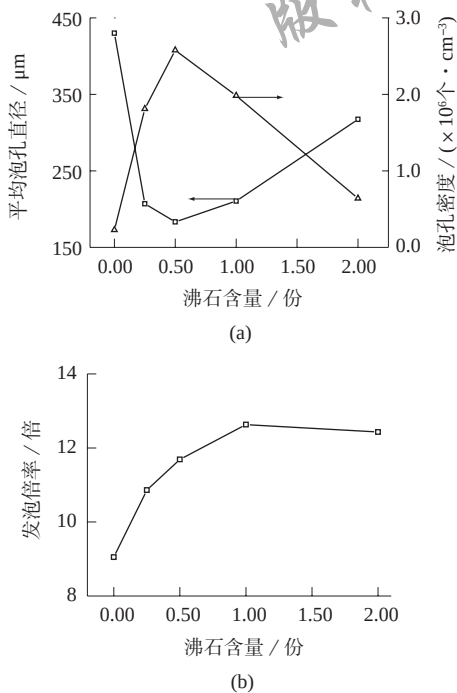


a—0 份; b—0.25 份; c—0.50 份; d—1 份; e—2 份

图 2 不同沸石含量改性 PP 发泡材料的断面 SEM 照片

由图2可以看到,当添加沸石后泡孔直径下降明显,从429 μm 最低下降到183 μm 。随着沸石含量从0.25份增加到2份,泡孔直径先减小后增大,在0.5份时有最小的泡孔直径183 μm 。这说明沸石在PP发泡过程中能够有效降低泡孔成核所需要的自由能势垒,充当异相成核点,从而增加泡孔密度。当沸石含量为0.5份时,沸石浓度和分散性最佳,有最优的成核效果。另外沸石本身具有特殊的多孔结构^[14],这些多孔结构使得直径小于孔道的分子如 CO_2 很容易被吸附在孔道里,这使得沸石改性的PP有更多的 CO_2 可以利用,所以当沸石含量超过1份时有更大的泡孔直径,此时的泡孔直径为210 μm ,但当沸石含量继续提高到2份时泡孔直径增大到317 μm ,此时相对1份时有较大的增幅,这一方面是因为沸石含量提高, CO_2 的总吸收量也随之提高,进而在快速释压阶段有着更多的 CO_2 可以利用,另一方面也因为此时沸石更容易团聚在一起进而使泡孔更大。可以看到2份时泡孔形态较差,泡孔合并和破裂现象较多。

图3为泡孔密度、泡孔直径及发泡倍率随沸石含量的变化曲线。随着沸石含量的增加泡孔密度先增加后减小,在0.5份沸石时有最大值 2.58×10^6 个/ cm^3 。发泡倍率先增加后减小,在沸石含量为1份



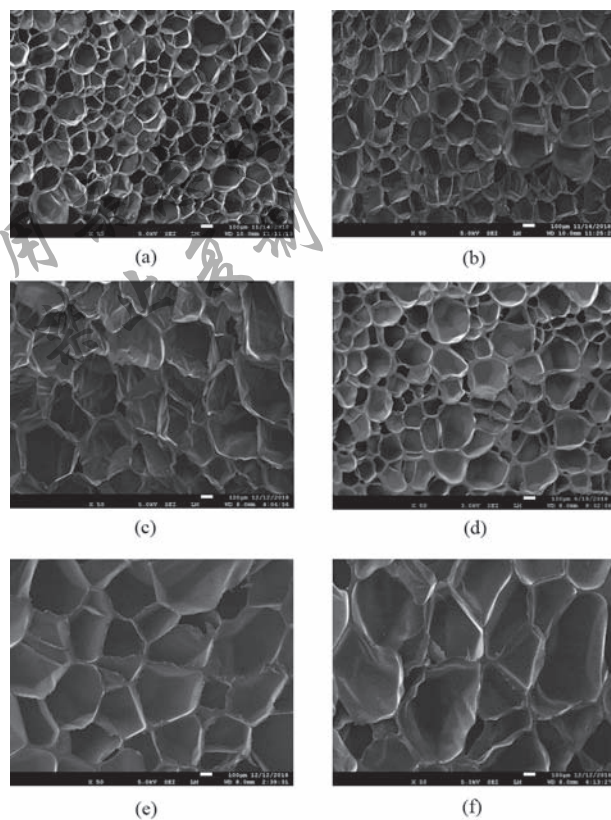
a—泡孔直径和泡孔密度; b—发泡倍率

图3 不同沸石含量PP的泡孔直径、泡孔密度和发泡倍率

时有最高发泡倍率12.63倍。可以看到沸石对PP发泡倍率提高显著,添加1份沸石时发泡倍率能够提高30%左右,这归功于沸石具有特殊的多孔结构从而有更高的发泡倍率,但不是沸石越多越好,一方面过量的沸石团聚影响了对 CO_2 的吸附,另一方面体系内 CO_2 渗入PP是缓慢的,这就表明在一定时间内体系内可利用 CO_2 趋于定值。结合发泡SEM照片,1份的沸石含量最优。

2.3 温度对沸石改性PP发泡的影响

控制发泡压力为6 MPa,发泡时间为40 min,将添加1份沸石的PP与PP纯料分别在143, 146, 149 $^{\circ}\text{C}$ 下发泡,其SEM照片如图4所示。



a, b, c—沸石改性PP在143, 146, 149 $^{\circ}\text{C}$ 下发泡;

d, e, f—PP纯料在143, 146, 149 $^{\circ}\text{C}$ 下发泡

图4 不同发泡温度下发泡PP的形貌

由图4可以看到,随着温度的升高,不管沸石改性PP还是PP纯料的泡孔尺寸均逐渐增大,这是因为PP是半结晶聚合物,在升温过程中,体系内的晶体含量很大程度上决定了熔体强度,温度过低,晶体含量高,不利于 CO_2 的溶解和气泡膨胀,泡孔尺寸较小,温度升高时,晶体溶解使得熔体强度下降从而泡孔尺寸增大。另外可以看到沸石改性后的PP泡孔尺寸在各个温度下均小于未改性PP,特

别是在 146℃ 下,沸石改性 PP 的泡孔尺寸减小了 210 μm ,相比较而言 143℃ 和 149℃ 下的下降幅度较小,仅有 13 μm 和 150 μm 左右。这可能是因为 143℃ 下体系内晶体含量较高,本身未熔晶体就可作为异相成核点来促进泡孔成核,但温度升高后晶体大量减小,体系由异相成核向均相成核转变,成核难度增大,故而泡孔密度下降较大,但温度继续升高后由于 PP 材料本身特性熔体强度下降太快,即便有较高的成核点也容易合并成较大泡孔故而泡孔密度相差不大。

将不同发泡温度下沸石改性 PP 和未改性 PP 泡孔密度、泡孔直径及发泡倍率进行比较,见图 5。由图 5 可看出,不论在泡孔直径还是在泡孔密度上,146℃ 下发泡提高较为明显,此时的发泡倍率也是最高的。但注意到 143℃ 下改性 PP 发泡倍率为 10.11

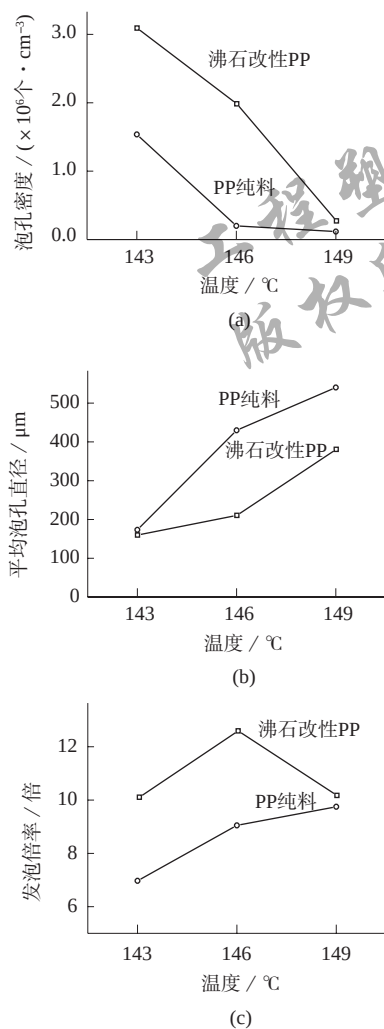
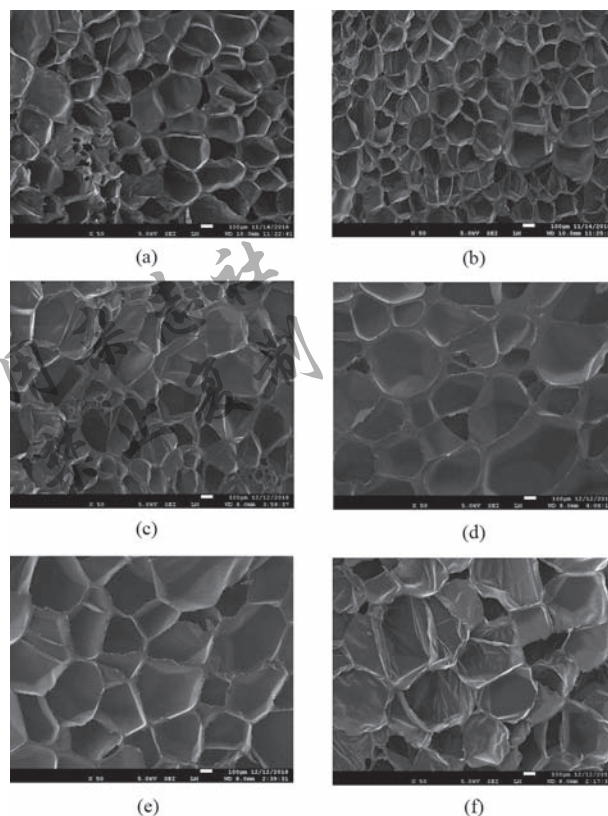


图 5 不同发泡温度下 PP 的泡孔直径、泡孔密度及发泡倍率

倍,相对于未改性的 PP 提高了 45% 左右,并且超过未改性 PP 的最高发泡倍率,这说明沸石在一定温度下能够使 PP 发泡提前,这得益于沸石的多孔结构。这对 PP 发泡研究十分重要,因为 PP 本身熔体强度随温度变化过大,理论上发泡区间只有 4℃^[15]。

2.4 压力对沸石改性 PP 发泡的影响

控制发泡温度为 146℃,发泡时间为 40 min,将添加 1 份沸石的 PP 与 PP 纯料分别在 4, 6, 8 MPa 下发泡,其 SEM 照片如图 6 所示。



a, b, c—沸石改性 PP 在 4, 6, 8 MPa 下发泡;

d, e, f—PP 纯料在 4, 6, 8 MPa 下发泡

图 6 不同发泡压力下 PP 的形貌

由图 6 可以看出,同温度对 PP 发泡的影响一样,相同压力条件下沸石改性 PP 具有更小的泡孔直径和更高的泡孔密度。随着压力的增加,沸石改性 PP 在 6 MPa 有最高的泡孔密度 1.98×10^6 个 / cm^3 和最小的泡孔直径 210.5 μm ;而未经改性的 PP 泡孔直径和泡孔密度随着压力的增加而增加,在 8 MPa 有最大泡孔密度 1.92×10^5 个 / cm^3 和最大泡孔直径 486 μm 。

经改性的 PP 泡孔直径和泡孔密度随发泡压力的变化有所不同,压力的提高意味着有更多的 CO_2 进入体系中进而有更高的膨胀驱动力,但实际上随

着压力的提高,除了使 CO_2 溶解度增大外,对卸压过程也有非常重要的影响,使卸压时有更高的卸压速率,进而产生更多的不稳定点,得到更高泡孔密度和更小的泡孔直径。但从纯 PP 料发泡和沸石改性 PP 料的发泡状态看,这可能也是有条件的,如果体系内有促进成核的物质如沸石,这种现象可能更加明显,这可能是为什么 6 MPa 下沸石改性 PP 有最高泡孔密度和最小泡孔直径的原因,而纯 PP 料中几乎不含促进泡孔成核的物质,虽然高的发泡压力趋向于更高的成核效果,但 CO_2 对 PP 的塑化膨胀作用明显要大于其成核效果。

图 7 为不同发泡压力下沸石改性 PP 和未改性 PP 的泡孔密度、泡孔直径及发泡倍率。由图 7 可以看到,随着压力的提高,发泡倍率均逐渐增大,4 MPa 和 6 MPa 下沸石对 PP 改性效果明显,8 MPa 时沸石改性不明显,推测这是由于 8 MPa 下

CO_2 本身处于超临界状态,此时对材料的渗透性大大提高,一方面使熔体强度大大下降,利于气泡生长更易得到高倍率珠粒,另一方面 CO_2 渗透性加强使沸石吸附 CO_2 这一独特优势不复存在,两方面条件作用下使得发泡倍率相差无几。

3 结论

(1) 沸石的加入不影响 PP 的熔融行为,加入沸石后 PP 熔点仍在 142 ~ 143℃ 范围内。

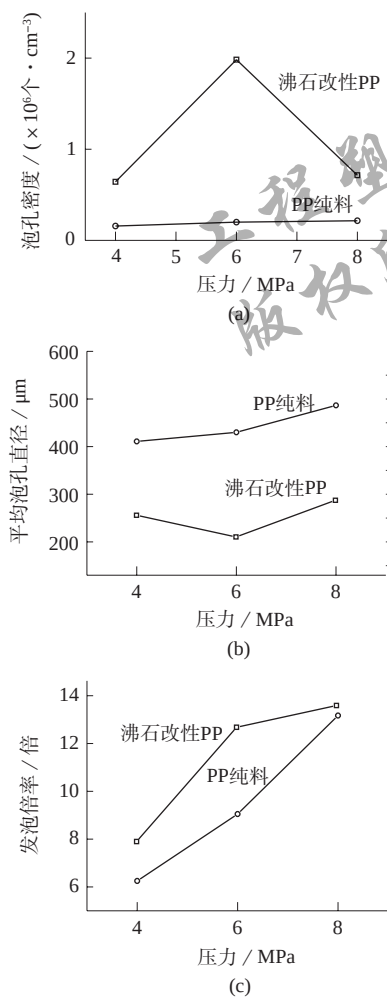
(2) 沸石的加入能明显提高 PP 泡孔尺寸并增加泡孔密度,随着沸石含量的增加泡孔直径先减小后增大,泡孔密度先增大后减小,在 0.5 份时有最小泡孔直径 183 μm 和最大泡孔密度 2.58×10^6 个/ cm^3 ,发泡倍率在 1 份时有最大发泡倍率 12.63 倍。

(3) 试验不同发泡温度发现,146℃ 下有最佳发泡效果,发泡倍率最大值为 12.63 倍,比未改性 PP 提高 30% 左右,并且利用沸石多孔结构能够拓宽 PP 发泡区间。

(4) 试验不同发泡压力发现,6 MPa 下泡孔直径有最小值 210.5 μm ,泡孔密度有最大值 1.98×10^6 个/ cm^3 ,发泡倍率在 8 MPa 有最大值 13.54 倍。沸石更有利于改善 PP 在低压状态下的发泡情况。

参考文献

- [1] 作东亮,史秀梅.聚丙烯发泡材料生产污染与危害性探究[J].化工管理,2017(8):112.
Zhai Dongliang, Shi Xiumei. Research on pollution and harmfulness of polypropylene foam material production[J]. Chemical Industry Management, 2017(8):112.
- [2] 陈明,高山俊,沈春晖.聚丙烯微发泡材料改性研究进展[J].中国塑料,2018,32(5):14-20.
Chen Ming, Gao Shanjun, Shen Chunhui. Research progress in modification of polypropylene micro-foaming materials[J]. China Plastics, 2018, 32(5):14-20.
- [3] 矫阳,汪文昭,陆永俊,等.高熔体强度聚丙烯制备进展[J].塑料包装,2018,28(3):8-12.
Jiao Yang, Wang Wenzhao, Lu Yongjun, et al. Progress in preparation of high melt strength polypropylene[J]. Plastic Packaging, 2018, 28(3):8-12.
- [4] 李文光.聚丙烯微孔发泡材料制备技术中的难点及解决的途径[C].2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(下册),2007.
Li Wenguang. Difficulties and solutions in the preparation technology of polypropylene microcellular foaming materials [C]. 2007 National Polymers Academic Papers Conference Abstracts (Volume 2), 2007.
- [5] 程实,胡凌骁,丁玉梅,等. PP/EPDM/滑石粉微孔发泡复合材料



a—泡孔密度; b—泡孔直径; c—发泡倍率

图 7 不同发泡压力下 PP 的泡孔密度、泡孔直径及发泡倍率

- 料的制备和性能[J]. 塑料, 2014, 43(5):75-77.
- Cheng Shi, Hu Lingxiao, Ding Yumei, et al. Preparation and properties of PP / EPDM / talc powder microcellular foam composites[J]. Plastics, 2014, 43(5):75-77.
- [6] 王琪, 卢朝亮, 李振华, 等. 滑石粉填充聚丙烯材料注塑微发泡性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):21-33.
- Wang Qi, Lu Chaoliang, Li Zhenhua, et al. Injection molding micro-foaming performance of talc-filled polypropylene material[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):21-33.
- [7] 王滨, 蒋顶军. 填充剂对聚丙烯微发泡材料性能和表观质量的影响[J]. 塑料, 2018, 47(6):58-61.
- Wang Bin, Jiang Dingjun. Effect of fillers on properties and apparent quality of polypropylene microcellular foams[J]. Plastics, 2018, 47(6):58-61.
- [8] 周仕龙, 刘定谦, 周子晨, 等. PP / GO 发泡复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(12):56-60.
- Zhou Shilong, Liu Dingqian, Zhou Zichen, et al. Study on properties of PP / GO foam composites[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(12):56-60.
- [9] 王鹤, 马秀清. 成核剂对聚丙烯釜压发泡的影响[J]. 中国塑料, 2015, 29(3):75-78.
- Wang Hu, Ma Xiuqing. Effect of nucleating agent on the pressure foaming of polypropylene[J]. China Plastics, 2015, 29(3):75-78.
- [10] 曹贤武, 何丁, 伍巍, 等. 成核剂 CaCO_3 对聚丙烯开孔发泡性能影响的研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(9):57-60.
- Cao Xianwu, He Ding, Wu Wei, et al. Study on the effect of nucleating agent CaCO_3 on the foaming performance of polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(9):57-60.
- [11] 李刚, 范杰. 纳米碳酸钙填充聚乙烯 / 聚丙烯共混体系的发泡性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(12):49-51.
- Li Gang, Fan Jie. Study on foaming properties of nanometer calcium carbonate filled polyethylene / polypropylene blend system[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(12):49-51.
- [12] 潘书刚, 沈昊, 张宁. 石墨 / PP / 淀粉发泡复合材料的力学性能和结晶性能的研究[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11):11-14.
- Pan Shugang, Shen Hao, Zhang Ning. Study on mechanical properties and crystallization properties of graphene / PP / starch foam composites[J]. Adhesives in China, 2018, 27(11):11-14.
- [13] 郭艳婷. 使用高压釜制备聚丙烯发泡珠粒 (EPP) 的理论及技术[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- Guo Yanting. Theory and technology of preparing polypropylene foam beads (EPP) using autoclave[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [14] 范新素, 吕志平, 李爱秀, 等. 沸石分子筛对聚丙烯的晶型及力学性能的影响研究[J]. 太原理工大学学报, 2004, 35(5):507-509.
- Fan Xinsu, Lyu Zhiping, Li Aixiu, et al. Effect of zeolite molecular sieve on the crystal form and mechanical properties of polypropylene[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2004, 35(5):507-509.
- [15] 张壮. 超临界二氧化碳中聚丙烯釜式发泡行为的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- Zhang Zhuang. Study on polypropylene foaming behavior in supercritical carbon dioxide[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.

(上接第 41 页)

- [10] 韩利雄, 曾庆文. 高强度高模量玻璃纤维特性与应用[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8):1-3.
- Han Lixiong, Zeng Qingwen. Characteristic and application of high-strength and high-module glass fiber[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(8):1-3.
- [11] 张彦庆. 长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的制备与研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- Zhang Yanqing. Preparation and research of long glass fiber reinforced polypropylene composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [12] 唐可. 连续纤维增强热塑性复合材料制备及界面结合的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Tang Ke. Preparation of continuous fiber reinforced thermoplastic composites and study on the interface[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [13] Ishida O, Okumura W, Saito H. Effects of press molding conditions on impregnation and mechanical properties of carbon fiber fabric / PA6 film composite[C]. The 19th International Conference on Composite Materials, 2017.
- [14] 陈同海, 贾明印, 杨彦峰, 等. 连续纤维增强热塑性复合材料制备与熔融浸渍机理研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(7):52-56.
- Chen Tonghai, Jia Mingyin, Yang Yanfeng, et al. Study on preparation of continuous fiber reinforced thermoplastic composites and melt impregnation mechanism[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(7):52-56.
- [15] Bates P J, Charrier J M. Pulling tension monitoring during the melt impregnation of glass roving[J]. Polymer Composites, 2000, 21(1):104-113.