

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.007

石墨烯对聚丙烯发泡性能的影响

张玉良¹, 杨镇源¹, 李荣勋¹, 栗磊²

(1. 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; 2. 青岛新材料科技工业园发展有限公司, 山东青岛 266042)

摘要: 通过平行双螺杆挤出机制备聚丙烯/石墨烯复合材料, 然后在高压反应釜内以 CO₂ 为发泡剂制备了聚丙烯/石墨烯发泡粒子, 使用旋转流变仪和差示扫描量热仪表征了石墨烯含量对聚丙烯流变行为和熔融结晶行为的影响, 并采用扫描电子显微镜对发泡粒子的泡孔密度和泡孔形态进行了表征与测试。结果表明, 石墨烯的加入明显改善聚丙烯的成核性能, 石墨烯含量为 0.25 份时, 泡孔密度比未加石墨烯时提高了一个数量级, 石墨烯加入同时降低体系黏度与体系结晶性能, 使气泡有更大的生长空间进而有更高的发泡倍率, 综合发泡性能添加 1 份石墨烯时最优, 此时泡孔直径为 213 μm, 泡孔密度为 1.1×10^6 个/cm³, 发泡倍率为 10.49 倍。

关键词: 聚丙烯; 共混; 石墨烯; 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)07-0039-05

Effects of Graphene on Foaming Properties of Polypropylene

Zhang Yuliang¹, Yang Zhenyuan¹, Li Rongxun¹, Li Lei²

(1. Engineering Research Center of High Performance Polymer and Molding Technology, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao New Material Technology Industrial Park Development Co. Ltd., Qingdao 266042, China)

Abstract: Polypropylene/graphene composites were prepared by a parallel twin-screw extruder, and then polypropylene/graphene foamed particles were prepared in a high-pressure reactor using CO₂ as a foaming agent, using a rotary rheometer and a differential scanning calorimeter. The effects of graphene content on the rheological behavior and melt crystallization behavior of polypropylene particles were investigated by rotational rheometer and DSC. The cell density and cell morphology of the foamed particles were characterized and tested by scanning electron microscopy. The results show that the addition of graphene significantly improves the nucleation performance of polypropylene. The cell density is increased by an order of magnitude with addition of 0.25 phr graphene compared with the absence of graphene. Graphene is added to reduce system viscosity and system crystallization. The performance makes the bubbles have a larger growth space and thus a higher expansion ratio is gained. The overall foaming performance is optimal when 1 phr graphene is added. At this time, the cell diameter is 213 μm, the cell density is 1.1×10^6 /cm³, and the expansion ratio is 10.49 times.

Keywords: polypropylene; blending; graphene; foaming; modification

聚丙烯发泡材料是一种以气体为“填料”形成了内部具有无数气泡微孔的材料, 与未发泡材料相比, 由于聚丙烯泡沫具有轻质、高强度质量比、绝缘性极佳、高热稳定性、高冲击强度和韧性以及高疲劳寿命等优点, 所以具有很强的市场竞争力, 从小到食品包装产品(如盘、碗等), 大到汽车用零部件(汽车吸能块、保险杠)等方面都具有广泛应用^[1-3]。

目前, 随着对聚丙烯发泡研究的深入, 关于成

核剂改善聚丙烯发泡研究越来越多, 如像纳米二氧化硅^[4]、纳米碳酸钙^[5-6]、碳纳米管^[7-8]以及蒙脱土^[9]等可以作为异相成核剂来降低泡孔成核所需要克服的自由能垒, 进而提高成核点数量从而改善发泡质量。石墨烯^[10-11]作为一种优异的二维碳纳米材料, 由于其形态为片状结构, 具有较大的比表面积, 有文献表明, 具有高扁平结构的成核剂(如黏土)^[12], 能够更有效地提供成核位点, 而这方面关于石墨

通讯作者: 李荣勋, 博士, 教授, 主要从事环保型橡塑材料与助剂的教学、科研工作 E-mail: lirongxun163@163.com

收稿日期: 2019-04-23

引用格式: 张玉良, 杨镇源, 李荣勋, 等. 石墨烯对聚丙烯发泡性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 39-43.

Zhang Yuliang, Yang Zhenyuan, Li Rongxun, et al. Effects of graphene on foaming properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 39-43.

烯改善聚丙烯发泡的研究相对较少。

笔者通过添加不同份数的石墨烯对聚丙烯进行改性,并通过差示扫描量热(DSC)仪、旋转流变仪表征体系的熔融结晶行为以及流变行为,最终通过扫描电子显微镜(SEM)测试表征石墨烯含量对聚丙烯发泡形态的影响,确定了最优的石墨烯含量。

1 实验部分

1.1 主要原料

低熔点共聚聚丙烯: RP242G, 熔体流动速率为 1.5 g/10 min (230℃/2.16 kg), 利安德巴塞尔工业公司;

CO₂: 纯度大于 99%, 青岛通达气体有限公司;

碳酸钙: 平均粒径为 5 μm, 济南启明化工有限公司;

烷基苯磺酸钠: 工业级, 济南鼎赞化工有限公司;

抗氧剂 1010: 纯度大于 99%, 巴斯夫公司;

多层石墨烯: 工业级, 青岛天源达石墨烯有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高温高压反应釜系统: 自制;

平行双螺杆挤出机: KS-20 型, 昆山科信橡塑机械有限公司;

DSC 仪: 1/700 型, 梅特勒-托利多精密仪器有限公司;

SEM: GSM7500F 型, 日本电子株式会社;

旋转流变仪: ARES G2 型, 美国 TA 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

首先在 100 份聚丙烯颗粒中分别加入 0 份、0.25 份、0.5 份、1 份和 2 份石墨烯, 混合均匀后加入到同向平行双螺杆挤出机中进行熔融共混, 挤出机一至四区温度分别为 155, 175, 195, 200℃, 螺杆转速为 100 r/min, 切粒后得到质量为 5 mg 左右的小颗粒, 80℃下干燥备用。

称取 10 g 左右干燥好的共混颗粒与去高纯水 800 mL 加入到反应釜中, 并加入 0.1 g 碳酸钙以及 0.5 g 烷基苯磺酸钠作为分散剂, 通入 CO₂ 将空气排干净后升温并开启搅拌, 使颗粒均匀分散在水中, 设置发泡温度, 待达到温度后再通入一定 CO₂ 达到所需要的反应压力, 保压 30 min 后卸压, 将得到的聚丙烯珠粒 80℃下干燥 10 h 后测试。

1.4 性能测试

发泡倍率测试: 通过密度测试分别测出发泡前和发泡后颗粒的密度, 然后将发泡前密度除以发泡后密度得到发泡倍率, 其中密度通过 GB/T 1033-2008 中浸渍法进行测试。

DSC 测试: 先升温至 200℃保温 5 min 后消除热历史, 然后降温到 25℃以 10℃/min 的升温速率升至 200℃。

流变性能测试: 设定扫描频率为 0.1~100 rad/s, 在应变为 5%、温度为 160℃下进行测试。

SEM 表征: 将已发泡聚丙烯珠粒用锋利刀片切成薄片喷金, 再放入样品台进行观察。

泡孔尺寸与泡孔密度测试: 通过 image-Pro Plus 分析得到的 SEM 照片, 自动标注泡孔尺寸并计算泡孔密度。

2 结果讨论

2.1 石墨烯含量对聚丙烯熔融结晶行为的影响

图 1 为不同石墨烯含量的聚丙烯熔融曲线, 可以看到随着石墨烯含量的增加聚丙烯熔融温度变化不大, 表 1 显示熔融温度在 143℃左右, 这说明石墨烯的加入对聚丙烯的熔融行为影响较小, 便于选择相同的温度进行发泡。

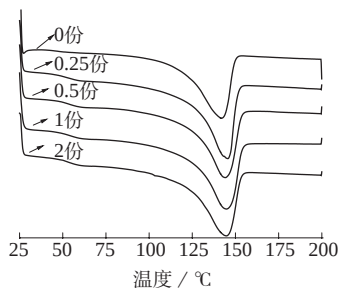


图 1 不同石墨烯含量的聚丙烯熔融曲线

表 1 不同石墨烯含量的聚丙烯熔融和结晶温度

石墨烯含量 / 份	熔融温度 / °C	结晶温度 / °C
0	142.96	117.81
0.25	144.52	116.59
0.5	143.35	115.73
1	143.68	115.08
2	143.89	111.55

图 2 为不同石墨烯含量的聚丙烯结晶曲线, 可以看到, 随着石墨烯含量的增加, 聚丙烯的结晶温度逐渐降低, 从表 1 可以看出, 当石墨烯含量为 2 份的时结晶温度下降了 6℃左右, 这说明在研究的体系中, 添加石墨烯会阻碍聚丙烯的结晶。这可能是由片层石墨烯的加入阻碍了链段运动而导致的。由于结晶受到阻碍, 在发泡过程中体系可能会有更长的气泡定型过程, 使气泡生长过程更长, 进而产生更大

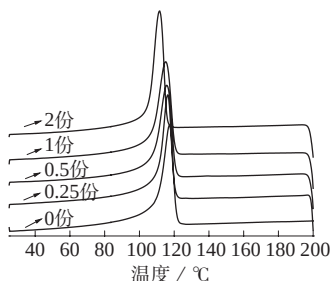


图2 不同石墨烯含量的聚丙烯结晶曲线

的泡孔直径以及更高的发泡倍率。

2.2 石墨烯含量对聚丙烯流变行为的影响

旋转流变仪可以通过简单的剪切流动快速确定材料黏弹性,也可用来间接的表征体系的熔体强度^[13]。由图1知聚丙烯右极限熔融温度在153℃附近,故当测试温度在160℃时,此时聚丙烯的晶相能够完全熔融。

图3是添加不同含量石墨烯的聚丙烯复数黏度随剪切频率的变化曲线,可以看到随着剪切频率的增加,复数黏度呈现明显的降低趋势,这就是高分子聚合物中常提到的剪切变稀现象,并且在低频区的曲线逐渐平缓,符合牛顿流体的特点。同时可以看到随着石墨烯含量的提高复数黏度呈现逐渐降低的趋势。

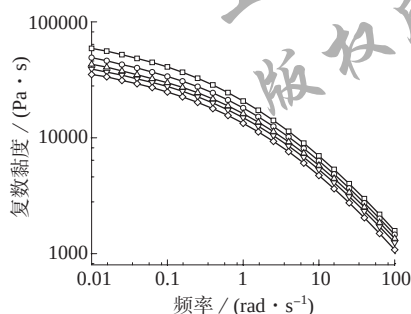


图3 不同石墨烯含量的聚丙烯复数黏度变化曲线

图4、图5和图6分别为储能模量、损耗模量和损耗因子随剪切频率的变化曲线,可以看到随石墨烯含量的提高,储能模量和损耗模量也逐渐减小。这表示由储能模量所代表的弹性力和损耗模量所代表的粘滞力也随石墨烯加入量的提高逐渐减小,同时图6显示损耗因子随着石墨烯含量的提高也逐渐增加,这表明石墨烯的加入使体系趋于黏性流动。总之,石墨烯的加入能够明显改善聚丙烯体系中分子链的流动性,石墨烯可能在其中起到了类似润滑剂的作用,降低了分子间的作用力,同时平面结构也有利于分子间滑动从而更加有利于分子间的流动。

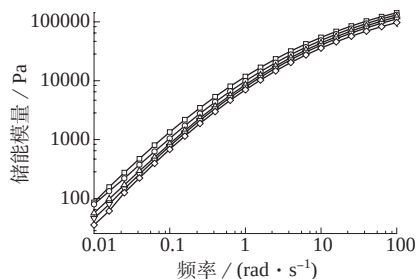


图4 不同石墨烯含量的聚丙烯储能模量变化曲线

石墨烯含量:○—0份;○—0.25份;△—0.5份;▽—1份;◇—2份

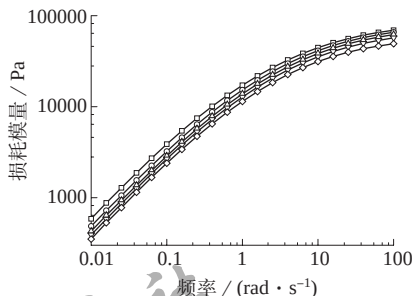


图5 不同石墨烯含量的聚丙烯损耗模量变化曲线

石墨烯含量:○—0份;○—0.25份;△—0.5份;▽—1份;◇—2份

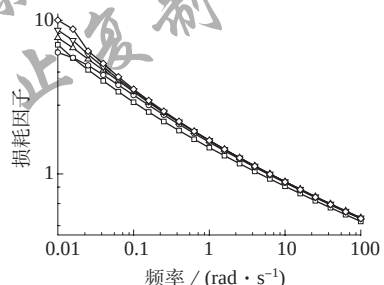


图6 不同石墨烯含量的聚丙烯损耗因子变化曲线

石墨烯含量:○—0份;○—0.25份;△—0.5份;▽—1份;◇—2份

2.3 石墨烯含量对聚丙烯发泡性能的影响

控制反应压力在6 MPa,反应温度为146℃,得到发泡珠粒的SEM照片如图7所示。从图7可以看到,当加入0.25份石墨烯后聚丙烯发泡试样的泡孔直径明显减小,但随着石墨烯含量的继续增加泡孔直径逐渐增大。

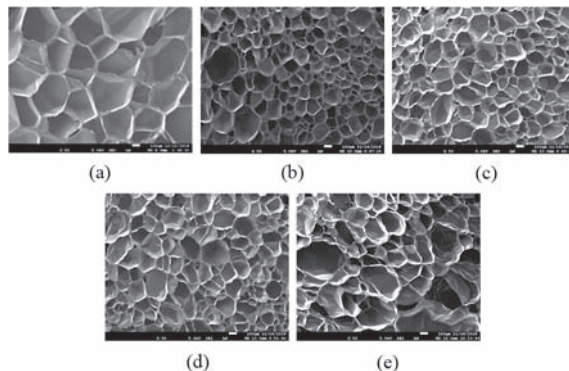


图7 不同石墨烯含量的聚丙烯发泡试样 SEM 照片

图8描述了泡孔直径随石墨烯含量的变化曲线。由图8可知,在石墨烯含量为0份、0.25份、0.5份、1份、2份时,泡孔直径分别为430,149,192,213,288 μm ,这是因为石墨烯是一种具有高扁平结构的填料,这种高扁平结构能够更加有效地提供成核位点^[12],并且由于相同条件下气体总量是几乎一定的,在此时的熔体强度能够包裹气体的前提下,气体被分到更多的气泡中去,导致泡孔直径大大降低。但当石墨烯含量增加时,由流变行为测试结果可知,石墨烯的加入使体系更趋于黏性流动,高填充石墨烯使得体系中分子链间润滑性增加,降低体系的黏度和熔体强度,导致泡孔直径的增加。结合图7看到在石墨烯改性的聚丙烯发泡试样中存在泡孔不均一的现象,在石墨烯含量为0.25份和0.5份时大多数泡孔还相对均一,石墨烯含量为1份时可以看到大泡孔周围存在很多小泡孔,而石墨烯含量为2份时这种现象更加明显,这是由石墨烯在基体的分散性好坏而导致的。众所周知,石墨烯由于其较高的表面能在体系中容易造成聚集倾向^[14-15],从而在聚丙烯等材料中的分散性较差。当石墨烯含量在2份时,大量的石墨烯片层聚集到一起从而产生较大的泡孔结构。

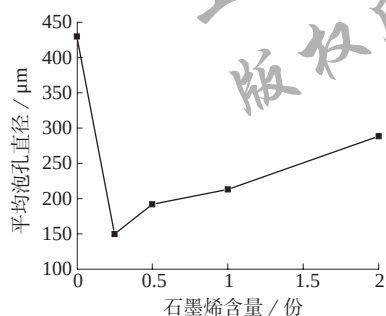


图8 不同石墨烯含量的聚丙烯发泡试样泡孔直径

图9和图10为石墨烯含量对泡孔密度和发泡倍率的影响。由图9可以看到,当石墨烯含量从0份增加到0.25份然后再增加到2份时,泡孔密度先从 1.99×10^5 个/ cm^3 增加到 2.4×10^6 个/ cm^3 然后又降到 7.2×10^5 个/ cm^3 ,可以看到石墨烯改性后泡孔密度提高了一个数量级左右,这是因为具有扁平结构的石墨烯能够降低成核所需要的势能,因此具有较高的成核密度。继续增加石墨烯含量后虽然泡孔密度有所下降但总体上变化不大,远高于未改性的聚丙烯。由图10可以看到,发泡倍率随石墨烯含量的增加从9.15倍增加到10.57倍,这是因为虽然石墨烯的加入降低了熔体黏度,但此时熔体仍能包

裹住气体,从而使发泡倍率有一定增长空间,即提高了15%左右,但当石墨烯含量超过1份时发泡倍率变化不大,综合发泡效果来看,石墨烯添加量为0.5~1份时较为合适,添加量过低没有充分发挥石墨烯填充的优势,添加量过高则由于石墨烯团聚导致泡孔形态较差。

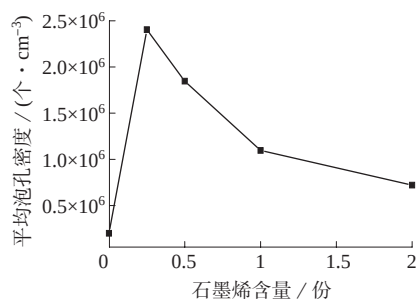


图9 不同石墨烯含量的聚丙烯发泡试样泡孔密度

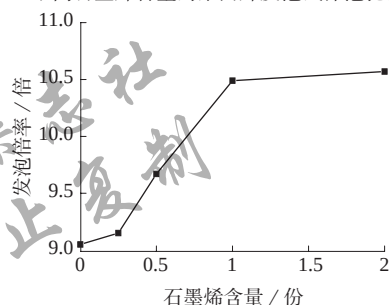


图10 不同石墨烯含量的聚丙烯发泡试样发泡倍率

3 结论

(1) DSC 测试结果表明,石墨烯的加入对聚丙烯的熔融温度影响不大,但会降低体系的结晶性能,随着石墨烯含量的增加结晶温度逐渐下降,添加2份石墨烯使结晶温度下降了约 6°C 。

(2) 旋转流变仪测试发现,随着石墨烯含量的增加体系复数黏度、储能模量和损耗模量均逐渐降低,损耗因子逐渐升高,这表明石墨烯在体系中促进分子间运动,降低体系黏度,起到了一定润滑作用,使体系趋于黏性流动。

(3) SEM 测试表明,加入0.25份石墨烯可明显增大泡孔密度并减小泡孔直径,但继续增加石墨烯含量,泡孔直径逐渐增大泡孔密度逐渐减小。随着石墨烯含量的增加发泡倍率逐渐增加。这表明石墨烯具有很好的成核作用,加入0.25份石墨烯比未加石墨烯泡孔密度提高了一个数量级,但由于石墨烯对体系有润滑作用,高添加量降低熔体强度反而使成核性能下降。

(4) 综合发泡性能,石墨烯含量为1份时聚丙烯发泡效果最好,此时泡孔直径为213 μm ,泡孔密度为 1.1×10^6 个/ cm^3 ,发泡倍率达到10.49倍。

参考文献

- [1] 王岗,陈静波. 聚合物发泡成型研究进展[J]. 精密成形工程, 2016(1):21-26.
Wang Gang, Chen Jingbo. Progress in polymer foaming mold[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2016(1):21-26.
- [2] 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 the fabrication of expanded polypropylene (EPP) beads using an autoclave system[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2013.
- [3] 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 on modification of Micro-foamed PP[J]. China Plastics, 2018, 32 (5):14-20.
- [4] 高俊强,张建华. 发泡倍率对聚丙烯/纳米二氧化硅复合微孔发泡材料结构与性能的影响[J]. 广东化工,2013,40(1):42-45.
Gao Junqiang, Zhang Jianhua. The effect of foaming ratio on microcellular structure and mechanical properties of PP / SiO₂ nanocomposite microcellular foams[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(1):42-45.
- [5] 李驰祥,姜修磊,刘涛,等. 纳米碳酸钙/IFR对聚丙烯发泡材料的协同阻燃[J]. 塑料,2016,45(2):40-43.
Li Chixiang, Jiang Xiulei, Liu Tao, et al. Synergistic flame resistant effect of nano-CaCO₃ / IFR on polypropylene foams[J]. Plastics, 2016, 45(2):40-43.
- [6] Mao H, 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):1160-1178.
- [7] Li Z, Chen M, Ma W. Polypropylene / hydroxyl-multiwall carbon nanotubes composites:Crystallization behavior, mechanical properties, and foaming performance[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(9):4566-4579.
- [8] Wan F, Tran M P, Leblanc C, et al. Experimental and computational micro-mechanical investigations of compressive properties of polypropylene / multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams[J]. Mechanics of Materials, 2015, 91.doi:10.1016/j.mechmat.2015.07.004.
- [9] Ester L G, Alberto L G, Cristina S A, et al. Extensional rheology, cellular structure, mechanical behavior relationships in HMS PP / montmorillonite foams with similar densities[J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23(12):251-267.
- [10] 杨旭宇,朱滨,陈建文. 聚丙烯/石墨烯纳米复合材料的非等温结晶动力学研究[J]. 塑料科技,2014,42(1):60-63.
Yang Xuyu, Zhu Bin, Chen Jianwen. Study on nonisothermal crystallization kinetics of PP / RGO nanocomposites[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(1):60-63.
- [11] 冯安,赵金铁,袁文平,等. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. 化工管理,2019(3):125-126.
Feng An, Zhao Jinyi, Yuan Wenping, et al. Research progress of graphene / polymer composites[J]. Chemical Enterprise Management, 2019(3):125-126.
- [12] 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 performances of PP / GO foam composites[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(12):56-60.
- [13] 周峰,吕奇,张月航,等. 扩链剂联用对PETG扩链反应与流变性能的影响[J]. 中国塑料,2016,30(3):94-98.
Zhou Feng, Lyu Qi, Zhang Yuehang, et al. Effect of combining different chain extender agents on the chain extending reaction and rheological behavior of PETG[J]. China Plastics, 2016, 30(3):94-98.
- [14] 段亚强,何险峰,武桐,等. 极压石墨烯润滑油添加剂的制备与应用[J]. 化工学报,2019,70(1):360-369.
Duan Yaqiang, He Xianfeng, Wu Tong, et al. Preparation and application of graphene lubricant additive with extreme-pressure performance[J]. CIESC Journal, 2019, 70(1):360-369.
- [15] 孙帅. 双官能团反应型氧化石墨烯的制备及其对聚苯乙烯阻燃性能影响的研究[D]. 广州:广东工业大学,2018.
Sun Shuai. Covalently-functionalized graphene oxide via introduction of bifunctional phosphorus-containing molecules as an effective flame retardant for polystyrene[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2018.

新技术能让塑料垃圾高效转化为航油

美国华盛顿州立大学宣布,该校研究人员与同行开发出一种可将日常塑料垃圾转化为航空燃料的方法,未来有望变废为宝。研究报告已发表在英国《应用能源》杂志网络版上。

研究人员将矿泉水瓶、奶瓶、塑料袋等聚乙烯材料碾磨成米粒大小的碎片,并将这些碎片置于催化剂活性炭之上。在管式反应器中以430~571℃的高温“烘烤”,这些碎片最终可转化成85%的航油和15%的柴油。

研究人员说,塑料中有很多氢原子,这是燃料的重要组成部分。但塑料很难降解,只有加入催化剂才能打断其化学键,使其转化为燃料。

美国华盛顿州立大学副教授雷寒武表示,利用这种方法可让500 kg塑料转换为350 kg燃料,其中300 kg为航油,还能产生氢气、甲烷、乙烷和丙烷等可燃气体。使用该方法可以收集塑料中几乎所有的可用能源,且能源质量好,工艺适合大规模生产。

(新华网)