

# 纳米硅酸盐改性 PP 发泡材料的研究

郇华兴 刘 伟 胡圣飞 叶晓丽

(湖北工业大学化学与环境工程学院,武汉 430068)

**摘要** 采用马来酸酐改性的聚丙烯(PP)作为基体树脂,在发泡体系中添加纳米硅酸盐,研究了纳米硅酸盐对 PP 泡沫材料各项性能的影响。结果表明,纳米硅酸盐能显著改善 PP 的泡孔形态,提高 PP 泡沫材料的压缩弹性模量;当纳米硅酸盐的用量为 4% 时,泡沫密度、泡孔直径、泡孔密度及泡孔壁厚均较为理想,泡沫材料性能最佳。

**关键词** 聚丙烯 发泡 纳米硅酸盐 压缩弹性模量 列队行为

泡沫塑料是一种性能卓越的聚合物/气体复合材料。它具有质轻、隔热、隔音、缓冲、比强度高、价格低廉等优点,在包装业、工业、农业、交通运输业、军事工业、航天工业及日用品等领域得到广泛应用。近年来,美国市场对泡沫塑料的需求量以每年 4.2% 的速度持续增长。我国自 20 世纪 90 年代以来泡沫塑料的发展也十分迅速,主要品种有发泡聚苯乙烯(PS)、发泡聚乙烯(PE)和发泡聚氨酯(PUR)等。

众所周知,PS 发泡制品在制造过程中使用的氟氯碳化物会破坏大气臭氧层,其废弃物由于体积大、不腐烂、难回收,对周围环境造成“白色污染”。1991 年欧洲共同体制定了强制性的“包装规则”,将发泡 PS 列入“避免使用”范围。联合国环保组织已决定到 2005 年在世界范围内停止生产和使用发泡 PS<sup>[1]</sup>。PUR 泡沫片材在发泡过程中存在对人体有害的异氰酸酯残留物,且发泡材料无法回收利用,所以人们开始考虑更符合环保要求的聚丙烯(PP)发泡材料。与其它聚烯烃材料相比,PP 具有较高的刚性、优良的力学性能、良好的耐热和化学稳定性,且生产 PP 泡沫片材总的加工成本低,因此人们便将其作为取代发泡 PS 的无氟、轻量化的环境适应性包装材料,如采用发泡 PP 作包装材料,用于食品、化妆品及电子产品等的包装。目前美国、日本、德国等一些发达国家正大力发展发泡 PP 以替代发泡 PS。

PP 是一种结晶聚合物,其发泡只能在熔点附近进行,超过熔点时熔体粘度迅速下降,在成型加工过程中极易产生泡孔聚并,形成的泡孔大小不均,而且通用 PP 树脂的熔体强度很低,成型过程中容易发生泡孔塌陷,发泡成型非常困难<sup>[2]</sup>。因此尽快研制开发出适应市场需求的发泡 PP 材料并实现工业化生产是当务之急。

笔者在传统模压法发泡的基础上,在 PP 发泡体系中添加纳米硅酸盐对其进行改性<sup>[3]</sup>。试验结

果表明,纳米硅酸盐的加入,明显地改善了泡孔的形态,提高了泡孔的稳定性,并且使 PP 泡沫材料的力学性能得到了提高。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PP: 武汉石油化工总厂;

偶氮二甲酰胺(AC): 化学纯,市售;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

助交联剂: HG-1, 自制;

氧化锌(ZnO): 分析纯,上海外岗化工二厂;

苯甲酸钠: 分析纯,成都市联合化工试剂研究所;

马来酸酐(MAH): 分析纯,合兴石化有限公司;

纳米硅酸盐: 自制。

### 1.2 仪器与设备

平板硫化机: QLB-350 ×350 ×2 型,无锡市第一橡塑机械设备厂;

开放式炼胶(塑)机: X(S)K-160 ×320 型,无锡市第一橡塑机械设备厂;

热机械分析(TMA)仪: TMA4020S 型,日本 MAC Science 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JCM35C 型,日本 Jeol 公司。

### 1.3 试样制备

将经过 MAH 改性的 PP 树脂、纳米硅酸盐、发泡剂、助发泡剂、交联剂、助交联剂、成核剂等搅拌均匀;在辊距 1 mm、辊温 165 ℃ 的开放式炼胶机上混炼 6 min;然后迅速填入发泡模具中,置于温度 180 ℃、压力 8 MPa 的平板硫化机上进行化学交联发泡;15 min 后卸去压力,开启模具,使其在压力瞬间

降低的条件下膨胀;取出制品,将成型好的发泡 PP 置于 80℃ 的烘箱中熟化 6 h<sup>[4,5]</sup>。

#### 1.4 性能测试

采用 SEM 和 TMA 对泡孔结构、泡沫材料性能和纳米硅酸盐微粒在泡孔壁中的分布排列情况进行研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米硅酸盐含量对泡沫材料性能的影响

在实验工艺、配方保持一定的条件下,单纯改变纳米硅酸盐的含量,考察 MAH 改性 PP 树脂中纳米硅酸盐含量对泡沫材料密度、泡孔直径、泡孔密度及其泡孔平均壁厚的影响。

#### 2.1.1 纳米硅酸盐含量对密度的影响

纳米硅酸盐含量对泡沫材料密度的影响见图 1。由图 1 可以看出,当纳米硅酸盐含量由 0 增加到 3% 时,泡沫材料的密度没有什么变化,大致维持在 0.06 g/cm<sup>3</sup>。在这个阶段,加入的纳米硅酸盐起到了成核剂的作用,随着含量的增加,一方面形成的泡孔数量增加,起到降低泡沫材料密度的作用;另一方面随着泡孔数量的增加,泡孔之间相遇而发生聚并或泡孔粗化的几率增加,起到增大材料密度的作用。因此泡沫材料的密度没有太大变化。

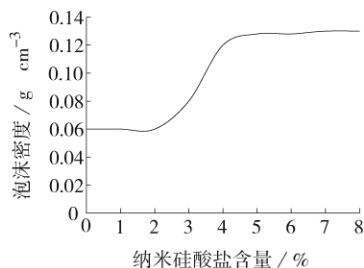


图1 纳米硅酸盐含量对密度的影响

当纳米硅酸盐含量超过 3% 时,泡沫材料的密度骤增。这是因为纳米硅酸盐的大量加入,使成核作用更加明显,泡孔数量迅速增加,泡孔之间发生聚并或泡孔粗化的几率迅速增大,导致泡沫材料密度迅速上升。当纳米硅酸盐含量进一步增加,泡孔成核与泡孔聚并、粗化之间已形成平衡,泡沫材料的密度又趋于稳定。随着纳米硅酸盐含量的增加,泡沫材料的密度均呈现上升趋势,这是纳米硅酸盐的密度大于基体树脂的密度所致。

#### 2.1.2 纳米硅酸盐含量对平均泡孔直径的影响

通过分析发泡 PP 切削端面的 SEM 照片,得出不同纳米硅酸盐含量泡沫材料的平均泡孔直径数据,见图 2。由图 2 可以看出,随着纳米硅酸盐含量

的增加,泡孔直径一直减小。这表明,纳米硅酸盐起到了成核点的作用。纳米硅酸盐含量增加,成核点数目增加,形成的泡孔更多,泡孔结构更加细密,泡孔直径更小。

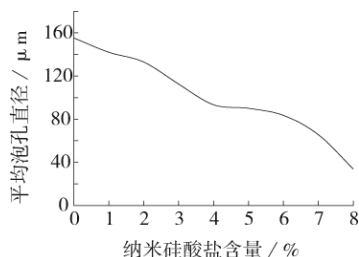


图2 纳米硅酸盐含量对平均泡孔直径的影响

#### 2.1.3 纳米硅酸盐含量对泡孔密度的影响

纳米硅酸盐含量对泡孔密度的影响见图 3。

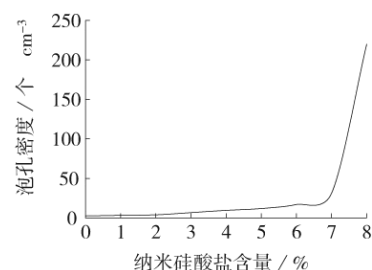


图3 纳米硅酸盐的含量对泡孔密度的影响

由图 3 可以看出,随着纳米硅酸盐含量的增加,泡孔密度先略有增大,当纳米硅酸盐含量超过 7% 时,泡孔密度迅速增大。这是因为当纳米硅酸盐的加入量低于 7% 时,体系中的纳米硅酸盐所起到的成核作用受到泡孔聚并等因素的影响,反映在泡孔密度方面的作用还不是太明显,故泡孔密度只是略有增大,而当纳米硅酸盐含量超过 7% 时,纳米硅酸盐所起到的成核作用对泡孔密度的影响突现出来。根据经典泡孔密度公式:

$$N_c \approx (1 - \rho / \rho) / 10^{-4} d^3$$

式中:  $N_c$ ——泡孔密度, 个/cm<sup>3</sup>;

$\rho$ ——泡沫密度, g/cm<sup>3</sup>;

$\rho$ ——基体树脂密度, g/cm<sup>3</sup>;

$d$ ——平均泡孔直径,  $\mu\text{m}$ 。

随着纳米硅酸盐含量的增加,泡孔直径持续降低,而  $N_c$  与  $d^{-3}$  存在的相互关联使得  $N_c$  迅速增大,泡孔直径迅速减小,生成的泡孔结构更加细密,单位体积中所包含的泡孔数目迅速增多。

#### 2.1.4 纳米硅酸盐含量对泡孔平均壁厚的影响

纳米硅酸盐含量对泡孔平均壁厚的影响见图 4。由图 4 可以看出,随着纳米硅酸盐含量的增加,泡孔壁厚先缓慢地减小,继而变大,在其含量为 4%

附近达到一个最大值,而后又继续减小。出现这种现象的原因可能是,在 MAH 改性 PP 树脂中纳米硅酸盐的成核作用使得泡孔数量增多,平均壁厚减小,而当纳米硅酸盐的含量由 2% 变为 4% 时,泡孔直径仍持续减小,但是此时泡沫材料的密度是上升的,根据经典壁厚公式:

$$\delta = d(1/\sqrt{1 - \rho/\rho_s} - 1)$$

其结果必然是泡孔壁厚迅速增加,而当纳米硅酸盐含量继续增加时,泡沫材料的密度  $\rho$  的变化开始不明显,但是泡孔直径还在减小,因而泡孔壁厚减小。

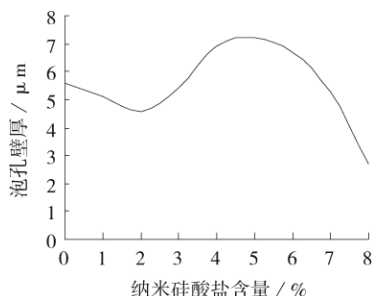
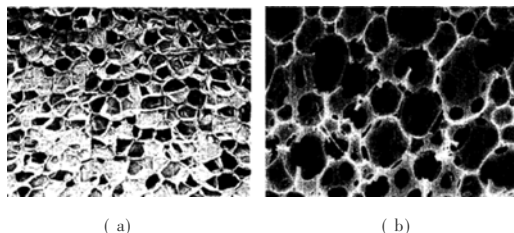


图 4 纳米硅酸盐含量对泡孔平均壁厚的影响

## 2.2 泡孔结构比较

图 5 为含有 4% 纳米硅酸盐和不含纳米硅酸盐的发泡 MAH 改性 PP 切削端面的典型 SEM 照片。从图 5a 和图 5b 可以看出,两种泡沫材料都是五边形或六边形的封闭泡孔结构,都为能量最为稳定的结构。形成这种结构的原因是因为两者都属于高聚物泡沫材料,都具有较高的气相体积(大于 0.74),而正因为包含有这么高的气相体积,泡孔壁中的聚合物就会被挤出而形成薄壁结构,泡孔之间必然会相互连接,根据受力平衡和多边形的稳定性,泡孔最终堆砌成五面体或六面体,断面表现为五边形或六边形<sup>[6]</sup>。



a—纳米硅酸盐含量为 4%; b—不含纳米硅酸盐

图 5 发泡 PP 切削端面的 SEM 照片

从图 5 可很明显地看出,含有 4% 纳米硅酸盐的泡沫材料比不含纳米硅酸盐的泡沫材料泡孔直径更小而泡孔密度更大。这表明分散的纳米硅酸盐微粒在泡孔结构形成时起到了成核点的作用,随着微

粒量的增加,泡孔直径变小,泡沫材料的泡孔壁厚变大。最终的泡沫密度主要取决于泡孔成核中泡孔长大、泡孔聚并这两种竞争过程。在含纳米硅酸盐的多相成核泡沫体系中,成核过程大多发生在 MAH 改性 PP 树脂和分散的微粒边界上,成核过程中泡孔的长大与聚并主要由熔体的表面能和熔体强度决定<sup>[7]</sup>。同时还可以看到,含 4% 纳米硅酸盐的泡沫材料泡孔结构更加均匀,泡孔形态要优于 MAH 改性 PP 泡沫材料。泡孔直径越小,泡孔密度越大,泡孔壁厚越厚,泡孔结构越均匀,在使用过程中,泡沫材料就会具有更高的冲击强度,能吸收更多的能量,其疲劳寿命可以提高数倍甚至数十倍,同时其绝缘、绝热、隔音、保温性能也会大幅度提高。

## 2.3 纳米硅酸盐对提高后期泡孔壁稳定性的作用

为了研究纳米硅酸盐微粒在泡孔壁中的形态,在频率恒定为  $\omega = 6.28 \text{ rad/s}$ 、加热速率为  $5^\circ\text{C/min}$  的条件下,采用 TMA 测试尺寸为  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  的泡沫试样的压缩弹性模量,结果见图 6。

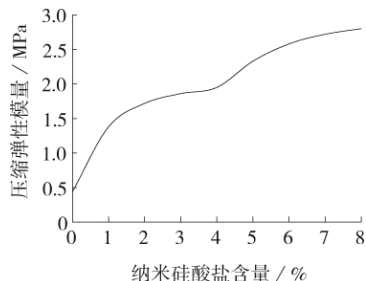


图 6 纳米硅酸盐含量对泡沫材料压缩弹性模量的影响

从图 6 可以看出,加入纳米硅酸盐后泡沫材料的压缩弹性模量都要高于不含纳米硅酸盐的 MAH 改性 PP 泡沫材料。这是因为,在 MAH 改性 PP 与纳米硅酸盐组成的复合体系以模压方式发泡。混炼好的发泡材料在平板硫化机上处于  $180^\circ\text{C}$ 、 $8 \text{ MPa}$  的条件下,经过足够长的时间,发泡剂分解形成的气体在密闭模具、高温、高压的条件下充分溶解在聚合物熔体中。开启模具后压力瞬间消失,溶解在聚合物中的气体迅速释放出来,在 MAH 改性 PP 与纳米硅酸盐微粒之间成核并成长为气泡。气泡膨胀过程中,泡孔壁的延展可看作为一种近似的双轴流动,在这种双轴流动中,对纳米硅酸盐微粒产生了诱导流动,使得分散在泡孔壁中的微粒沿着固相与气相的界面进行排列,即纳米硅酸盐微粒沿着泡孔边界进行排列。正是这种纳米硅酸盐微粒的列队行为产生的诱导硬化现象帮助了泡孔结构抵抗外力造成的薄泡孔壁的破坏<sup>[8]</sup>。宏观上表现为纳米硅酸盐的加

入提高了泡沫材料的压缩弹性模量,增强了泡沫材料使用时的力学性能。

#### 4 结论

(1) 在传统的模压法发泡基础上,控制一定的配方、工艺条件,在聚丙烯发泡体系中加入纳米硅酸盐,能显著改善发泡聚丙烯的泡孔形态,提高发泡聚丙烯的压缩弹性模量。

(2) 纳米硅酸盐用量为 4% 时是试验的最优值。此时泡沫密度、泡孔直径、泡孔密度及泡孔壁厚均达到较理想的值。

#### 参考文献

- 1 何继敏. 聚丙烯发泡材料的应用现状. 工程塑料应用, 2002, 30 (6): 54

- 2 鲍洪杰, 何继敏. 一步法交联聚丙烯挤出发泡材料的开发与应用. 塑料, 2001, 30(3): 37
- 3 鲍洪杰, 何继敏. 聚丙烯改性技术发展. 塑料科技, 2000(6): 40
- 4 李迎春, 韩朝昱, 张素艳, 等. 交联过程对交联发泡 PP 板材性能的影响. 塑料工业, 2003, 31(7): 43
- 5 李迎春, 谭能超, 韩朝昱, 等. 发泡工艺对交联发泡 PP 板材性能的影响. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 25
- 6 韩国彬, 吴金添, 徐晓明. 二维泡沫稳定性与拓扑学性质的关系研究. 高等学校学报, 2001(7): 1177
- 7 Pop - Iliev R, Liu F Y, Liu G B. Rotational foam molding of polypropylene with control of melt strength. Advances in Polymer Technology, 2003, 22(4): 280
- 8 Okamoto M, Nam P H, Maiti P. Biaxial flow - induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam. Nanoletters, 2001(9): 503

## STUDY ON THE EFFECT OF NANO-SILICATE IN POLYPROPYLENE FOAMING

Li Huaxing, Liu Wei, Hu Shengfei, Ye Xiaoli

(College of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Science and Technology, Wuhan 430068, China)

**ABSTRACT** Via introducing nano-silicate into the foamable system, with PP resin modified by maleic anhydride as matrix, the effects of nano-silicate on the properties of PP foam were studied. The result showed that the nano-silicate could improve the configuration of the foam cell obviously and increase the compress modulus of PP foam. The density of the foam, the diameter of the foam cell, the density of the cell and the thickness of the cell wall were very preferable and the integrative properties of the foam were optimal when the weight content of nano-silicate was 4%.

**KEYWORDS** polypropylene, foaming, nano-silicate, compress modulus, alignment behavior

### Polyval 膜用聚乙烯醇树脂扩能

英国 Polyval 公司用于生产生物降解和水溶性 Enpol 牌薄膜的聚乙烯醇树脂产量将于 8 月翻番。该公司为扩能新购了产能为原来 2 倍的新混合器和吹塑机及薄膜生产线。Polyval 公司已为该树脂及薄膜技术申请了全球专利, 目前正计划向生产商发放 Enpol 牌薄膜生产许可证。公司称, 该树脂具有成本和环境优势, 是市场上最便宜的聚乙烯醇树脂, 可用于食品包装、水溶性洗衣袋、静电包装等。(童全生)

### 超高纯度 VICTREX PEEK 聚合物

英国威格斯公司现已推出超高纯度 VICTREX PEEK (VICTREX UHP PEEK) 材料。VICTREX UHP PEEK 是专门制造的聚合物, 能够满足清洁室、医药加工与分析化学应用的最严格纯度要求。VICTREX UHP PEEK 不仅具有 VICTREX 标准级别产品的全部力学性能、化学性能、热性能与摩擦性能, 而且不含任何可能析出到液体或在真空或高温环境下发生释气的成分。

VICTREX UHP PEEK 具有卓越的耐等离子腐蚀性能, 适用于半导体蚀刻加工过程。在样品板测试中所测试的全部气体混合物中, VICTREX UHP PEEK 均表现出较聚酰亚胺优异的耐久性。此外, VICTREX UHP PEEK 还能够耐受半导体生产过程所用的各种湿化学品。

VICTREX UHP PEEK 具有优良的摩擦性能。其固有润

滑性能可提供非常光滑的表面外观, 而且具有出色的耐磨耗性能, 可防止微粒产生或剥落。VICTREX UHP PEEK 具有热塑性塑料中最高的室温刚性; 在宽泛的温度范围内具有卓越的耐疲劳性能; 低吸水性, 可减少释气和改善部件尺寸公差; 极低的蠕变; 而且与含氟聚合物相比, 具有更卓越的力学性能。(李家慧)

### 朗盛公司亚洲首个工程塑料产品基地落户无锡

2005 年 7 月 12 日, 朗盛公司在亚洲的首个工程塑料产品生产线落户无锡。预计 2006 年初投产运行, 设计年产量将达到 2 万 t。据了解, 这将是朗盛公司在中国争取更大市场份额的重要生产基地。

在朗盛(无锡)化工有限公司举行的工程塑料项目奠基仪式上, 朗盛全球总裁贺德满博士介绍, 目前, 亚洲市场对尼龙 6 和尼龙 66 的需求增长幅度保持在 7% 左右, 而中国更达到了 13%。在未来 5 年内, 朗盛高性能尼龙 6 和尼龙 66 的销售将实现 50% 的增长。贺德满博士说, 作为在中国争取更大市场份额的重要生产基地, 无锡的地位对于朗盛公司来说是不可替代的。该项目计划在第一期厂房完工后于 2006 年第一季度投入生产, 如果需求增加, 还将进一步增加生产规模, 进一步提高产能。其工程塑料业务部门计划在 2010 年前实现工程塑料销售 50% 的增长, 无锡的工厂将成为实现这一目标的中坚力量。(中化)