

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.027

微发泡 PP 复合材料研究进展

栾维涛¹, 韩友泉², 栾昊³, 姜宇⁴

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 山东北方现代化学工业有限公司, 济南 250033;

3. 中电建建筑集团有限公司, 北京 100120; 4. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东青岛 266590)

摘要: 综述了无机纤维、纳米材料、无机粉体、植物粉体、微球母粒等助剂对微发泡 PP 复合材料发泡行为和力学性能影响的研究进展, 并对微发泡 PP 复合材料的发展趋势进行了展望。

关键词: 微发泡; 聚丙烯; 发泡行为; 力学性能

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0145-06

Research Progress of Microcellular PP Composites

Luan Weitao¹, Han Youquan², Luan Hao³, Jiang Yu⁴

(1. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China;

2. Shandong North Modern Chemistry Industry Co., Ltd., Jinan 250033, China; 3. Power China Construction Group Ltd., Beijing 100120, China;

4. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The research progress of effects of inorganic fibers, nano materials, inorganic powder, plant powder and micro-sphere masterbatch on foaming behaviors and mechanical properties of microcellular polypropylene (PP) composites were summarized. The development trend of microcellular PP composites was predicted.

Keywords: microcellular; polypropylene; foaming behavior; mechanical property

微发泡塑料是一种新型泡沫塑料, 密度可比发泡前显著降低, 最高减少比例可达 98%, 其泡孔直径一般为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$, 泡孔密度为 $10^9 \sim 10^{12}$ 个/ cm^3 。聚合物中的微孔可以使材料内部的应力集中程度降低, 同时由于材料内部缺陷被微孔所取代, 使材料的抗冲击性能得到提升。聚丙烯 (PP) 是五大通用树脂之一, 具有价格低廉、牌号丰富、密度低、高耐热性、耐化学腐蚀等特点, 被广泛应用于汽车、家电、电子、包装等工业生产的诸多领域。微发泡 PP 已经成为发泡材料领域的研究热点, 与未经发泡的 PP 相比, 不但密度得到明显降低, 而且冲击强度和比强度都有数倍提升, 可以替代发泡聚苯乙烯 (PS)、发泡聚氨酯 (PUR) 等, 在工业领域的应用前景日益广阔^[1-4]。

由于微发泡 PP 经发泡处理后, 拉伸强度相对于未发泡材料下降较多, 为了提高微发泡 PP 的拉伸强度、弯曲强度等力学性能, 通常采用添加填料的方式提高微发泡 PP 的力学性能^[5]。笔者综述了微发泡 PP 复合材料近几年的研究进展, 并对微发泡 PP 复合材料改性技术的发展趋势进行了展望。

1 无机纤维对微发泡 PP 复合材料发泡行为和力学性能的影响

微孔的引入提高了 PP 的韧性, 但同时降低了材料的拉伸强度, 为了使微发泡 PP 兼具高强度与高韧性, 采用无机纤维增强是微发泡 PP 改性常用的方法。

王昌银等^[6]采用玻璃纤维 (GF)、芳纶纤维 (AF) 和碳纤维 (CF) 对微发泡 PP 进行增强处理。研究表明, 由于纤维的成核作用和对复合材料流变性能的作用, 可有效改善微发泡 PP 复合材料的泡孔结构, 其中 CF 的增强效果最好。未增强的微发泡 PP 的泡孔平均直径为 $55.923 \mu\text{m}$, 泡孔密度为 1.45×10^6 个/ cm^3 ; 加入 CF 使微发泡 PP 复合材料的泡孔直径减少为 $27.689 \mu\text{m}$, 泡孔密度提高到 8.67×10^6 个/ cm^3 。比表面积越大、长度越短和分散性越好的纤维, 在微发泡 PP 复合材料中可以提供更多的成核点位置, 由于 CF 具有较大的比表面积和较短的长度, 因此微发泡 PP/CF 复合材料的泡孔尺寸和泡孔密度最低。段焕德等^[7]的研究表明, 相对于纯微发泡 PP, PP/CF 复合材料的拉伸强度、压缩强度、弯曲强度分别提高了 100.9%、80.4%、126.5%; PP/AF 复合材料的冲击强度提高了 151.2%。相比于 GF, AF 和 CF 更易与 PP 结合, PP/AF 和 PP/CF 复合材料中的 α 晶型含量均大于 PP/GF 复合材料中的 α 晶型含量。

郭于林等^[8]将不同含量的 GF 加入到经马来酸酐 (MAH) 接枝 PP (PP-g-MAH) 改性的 PP 中, 制得 PP/GF 复合材料。按一定比例将 PP/GF 复合材料、发泡剂母粒和助

联系人: 栾维涛, 高级工程师, 主要从事期刊编辑工作

收稿日期: 2017-03-09

剂母粒均匀共混后,采用二次开模成型方法注塑制备微发泡 PP/GF 复合材料。分析了不同含量 GF 对微发泡 PP/GF 复合材料力学性能的影响。结果表明,GF 具有明显的填充增强作用,当加入 20% GF 时,微发泡 PP/GF 复合材料的密度低于纯 PP 的密度,力学性能得到提高,拉伸强度、冲击强度分别达到 50.24 MPa, 7.37 kJ/m²,相比未发泡纯 PP 分别提高了 59.5%, 93.9%, 密度下降约 15.2%。

何海等^[9]采用熔融共混挤出的方法,用 PP-g-MAH 对 PP 基体进行改性,通过双螺杆挤出机造粒得到不同 GF 含量的 PP/GF 母粒 A,其中 GF 质量分数分别为 10%, 20%, 30%, 40%。取 GF 质量分数为 40% 的 PP/GF 母粒 A,添加改性的 PP 分别配成 GF 质量分数为 10%, 20%, 30%, 40% 的混合物,然后在双螺杆挤出机中挤出造粒,得到 PP/GF 母粒 B。按比例将两种 PP/GF 母粒与自制发泡母粒、助剂母粒混合后,在二次开模条件下,制备微发泡 PP/GF 复合材料。研究表明,PP/GF 母粒 A 制备的微发泡 PP/GF 复合材料的性能优于 PP/GF 母粒 B。这是由于 PP/GF 母粒 A 制备的微发泡 PP/GF 复合材料的结晶度更低。对于韧性较差的 PP 基体,结晶度提高,力学性能降低。GF 质量分数为 30% 时,PP/GF 母粒 A 制备的微发泡 PP/GF 复合材料的拉伸强度为 55.72 MPa,冲击强度为 7.58 kJ/m²,与 B 母粒制备的微发泡 PP/GF 复合材料相比,其拉伸强度和冲击强度分别提高了 9.97 MPa, 1.1 kJ/m²。

郝智等^[10]对 GF 含量及长径比对微发泡 PP/GF 复合材料力学性能的影响进行了研究,用扫描电子显微镜 (SEM) 对发泡样品的微观形貌进行了表征。结果表明,加入 GF 后,微发泡 PP/GF 复合材料的拉伸强度和弯曲强度得到改善,但冲击韧性下降。加入含量为 30% 的 GF (长径比为 10:3),微发泡 PP/GF 复合材料的拉伸强度比纯微发泡 PP 提高 15%,弯曲强度提高 50%。相对于长径比为 10:3 的 GF,长径比为 13:3 的 GF 对微发泡 PP/GF 体系的增强效果更好。尽管 GF 加入后抑制了泡孔的长大,但是总体上看,泡孔的尺寸在 20 ~ 40 μm 之间。

程实等^[11]研究了三元乙丙橡胶 (EPDM) 对微发泡 PP/GF/EPDM 复合材料微观形态和力学性能的影响。先将偶联剂处理的 GF 与 PP 以质量比 1:4 在双螺杆挤出机中造粒,得到 PP/GF 颗粒,然后分别以质量分数为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 将 EPDM 与 PP/GF 共混造粒,得到 PP/GF/EPDM 复合材料,并用微发泡注塑成型机成型。结果表明,随着 EPDM 用量的增加,泡孔直径呈先变小后变大、泡孔密度呈先变大后变小的趋势;当 EPDM 质量分数为 15% 时,微发泡 PP/GF/EPDM 复合材料的微观形态最好。随着 EPDM 用量的增加,微发泡 PP/GF/EPDM 复合材料的拉

伸强度降低,冲击强度提高,且拉伸强度和冲击强度下降比值均呈先减小后增大的趋势。

2 纳米材料对微发泡 PP 复合材料发泡行为和力学性能的影响

纳米材料在发泡 PP 改性研究中的应用是该领域重点关注的方向之一,其中纳米 CaCO₃、纳米 SiO₂、纳米 TiO₂、蒙脱土 (MMT)、纳米 ZnO、碳纳米管 (CNTs) 等纳米粉体在改性 PP 力学性能方面尤为令人瞩目^[12]。

龚维等^[13]研究了发泡质量对微发泡 PP/GF 复合材料力学性能的影响。在微发泡 PP/GF 复合材料中添加质量分数为 5.0% 的纳米 SiO₂ 后,纳米 SiO₂ 对 PP 与 GF 的相容性无太大影响;当 GF 质量分数为 30% 时,添加纳米 SiO₂ 的微发泡 PP/GF 复合材料的拉伸强度和冲击强度得到较大提高,分别达到 70.30 MPa 和 8.95 kJ/m²。未添加纳米 SiO₂ 的微发泡 PP/GF 复合材料的拉伸强度和冲击强度提高的幅度较小,分别为 55.72 MPa 和 8.64 kJ/m²。

武毅等^[14-15]通过熔融共混法将改性过的超细 SiO₂ 加入到 PP 中,制备 PP/SiO₂ 复合材料母粒,通过化学发泡注塑工艺制备微发泡 PP/SiO₂ 复合材料。在添加 SiO₂ 后,微发泡 PP/SiO₂ 复合材料的泡孔平均直径均降低,添加纳米 SiO₂ 时泡孔平均直径降低的幅度比添加微米 SiO₂ 时大,当 SiO₂ 质量分数为 4% 时泡孔平均直径达到最小值。随着纳米 SiO₂ 添加量的增加,PP/SiO₂ 复合材料熔体的平衡扭矩增大。这是由于纳米 SiO₂ 在微孔发泡过程中能抑制气体及气泡在 PP 熔体中的迁移扩散,使 PP 熔体黏度得到提高,减少并泡现象。

高俊强等^[16]研究了发泡倍率对微发泡 PP/纳米 SiO₂ 复合材料结构与性能的影响。纳米 SiO₂ 在 PP 中添加的质量分数为 2%。研究表明,微发泡 PP/纳米 SiO₂ 复合材料的微孔尺寸随着发泡倍率的增加先减小后增大,当发泡倍率为 15.7% 时,复合材料的微孔尺寸达到最小值,为 19.5 μm;复合材料的泡孔密度随着发泡倍率的增加先增大后减小,在发泡倍率为 15.7% 时达到最大值,为 7.7 × 10⁸ 个/cm³。微发泡 PP/纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸强度随着发泡倍率的提高而降低,而缺口冲击强度随着发泡倍率的增加而增大。

邱启航等^[17]采用化学发泡法制备微发泡 PP/纳米 SiO₂ 复合材料,探讨了不同模具温度对 PP/纳米 SiO₂ 复合材料发泡行为的影响。结果表明,模具温度对微发泡 PP/纳米 SiO₂ 复合材料发泡行为的影响。模具温度越高,熔胶散热越慢,泡孔的直径越大,泡孔密度越小,分散状态越不稳定;模具温度越高,PP/微发泡 PP/纳米 SiO₂ 复合材料制品内部发泡区域面积越大,冲击强度和拉伸强度随着模具温度的升高而明显下降。

王昌银等^[18]研究了发泡量与微发泡 PP/纳米 SiO₂ 复

合材料泡孔结构和力学性能之间的关系。随着发泡量的增加,复合材料逐渐呈现欠发泡、均衡发泡、过发泡状态,拉伸强度呈降低趋势,而冲击强度先增大后减小,在发泡量为8%时达到最大值,为5.398 kJ/m²。柯昌月等^[19]在研究中指出,随着纳米SiO₂含量的增加,微发泡PP/纳米SiO₂复合材料的平均泡孔直径减小,泡孔密度增大;当纳米SiO₂含量为4%时,复合材料的泡孔直径为16.3 μm,泡孔密度达1.41 × 10⁹个/cm³,具有理想的发泡效果。

陈俊伟等^[20]研究了OMMT、PP-g-MAH及发泡母料等对微发泡PP/OMMT性能的影响。SEM研究表明,OMMT在树脂中的剥离比例随着PP-g-MAH含量的增加而增大。这是由于PP-g-MAH有利于降低OMMT与PP之间的界面张力,并有利于气体扩散形成泡孔结构。泡孔的尺寸和均匀性随着发泡母料含量的增加而变好,泡孔密度增加,发泡密度在发泡母料质量分数为5%时达到最大;OMMT的质量分数为3%时,复合材料的综合力学性能最优。

何跃等^[21]研究了无机纳米粒子(纳米CaCO₃、纳米OMMT、纳米SiO₂)对PP发泡行为的影响。研究表明,无机纳米粒子在发泡体系中提高了PP的黏弹响应,抑制了PP泡孔结构在相同体积膨胀率下的恶化,从而使PP发泡材料的泡孔结构优良、尺寸分布较均一。无机纳米粒子有利于降低PP的结晶度,纳米OMMT的效果最明显,大约降低7.5%。这是因为无机纳米粒子阻碍了PP分子链的平移重排,分子链排列的规整性受到影响,导致PP的结晶度降低。微发泡PP/纳米OMMT复合材料的发泡质量最优,泡孔密度为2 × 10⁶个/cm³,尺寸为24.2 μm。

3 无机粉体对微发泡PP复合材料发泡行为和力学性能的影响

微发泡材料泡孔在受力时,容易成为泡体裂纹的发源地,使微发泡材料的综合性能降低。为了提高普通泡沫塑料的力学性能,1980年,Nam P. Suh教授等研究发现,当高分子材料中的添加剂粒子为微米级,且小于材料的临界孔隙尺寸时,可有效地提高材料的力学性能。无机粉体的比表面特性和分布均匀性都对材料的微孔结构和发泡行为有重要的影响^[22]。

赵丽萍等^[23]的研究结果表明,滑石粉对PP材料的发泡具有异相成核作用,加入质量分数为5%的滑石粉,可以使发泡PP的泡孔变得细小、均匀且致密,力学性能降低幅度最小。随着滑石粉质量分数的增加,滑石粉在基体中的分散性变差,容易团聚,从而恶化发泡PP的泡孔结构。

龚维等^[24-25]制备了不同含量云母粉的微发泡PP/云母粉复合材料,研究表明,随着云母粉含量的增加,复合材料的泡孔平均直径逐渐减小,泡孔密度逐渐增大。当云母粉质量分数为8%时,可得到泡孔直径为22.1 μm左右、泡孔密

度接近2.7 × 10⁷个/cm³、冲击强度达到7.85 kJ/m²的微发泡PP/云母粉复合材料,可以作为PP发泡材料的良好发泡体系。郑祥等^[26]的研究表明,当云母粉含量为6%时,微发泡PP/云母粉复合材料的泡孔尺寸最小,为27 μm,泡孔密度最大,为2.3 × 10⁷个/cm³。

谢敏訥等^[27]采用注塑发泡方法制备了发泡PP/EPDM(质量比为75/25)共混物和发泡PP/EPDM/云母粉(质量比为75/25/7.5)复合材料,研究结果表明,相对于发泡PP/EPDM共混物,发泡PP/EPDM/云母粉复合材料的拉伸屈服强度、拉伸断裂强度、断裂伸长率和无缺口冲击强度分别提高约5%、48%、206%和22%。发泡PP/EPDM/云母粉复合材料呈现应变硬化现象,材料的结晶度较高,泡孔直径显著减小,泡孔密度明显较大且分布较均匀,因此使该发泡材料具有较高的力学性能。

龚维等^[28-29]将改性MgSO₄和CaCO₃晶须加入PP中,在二次开模条件下制备微发泡PP/晶须复合材料,研究结果表明,晶须具有一定成核效应,当晶须质量分数为10%时,PP/CaCO₃晶须复合材料的泡孔尺寸为25.27 μm左右,填充增强效果差,而MgSO₄晶须的泡孔尺寸为26.75 μm左右填充增强效果好。MgSO₄晶须在微发泡PP中既能达到降低成本又能起到增强的效果,当MgSO₄质量分数为25%时,PP/MgSO₄晶须复合材料的拉伸强度提高到30.5 MPa,接近纯PP的拉伸强度(30.8 MPa)。

李少华等^[30]先用硅烷偶联剂(KH-550)对中空玻璃微珠(HGB)进行表面预处理,然后采用型内二次发泡工艺制备了HGB改性PP泡沫复合材料。基材为PP与低密度聚乙烯(PE-LD)的共混物,质量比为4/1。研究不同添加量HGB对发泡PP性能的影响,HGB的质量分数分别为0%、5%、10%、15%、20%和25%。研究结果表明,HGB能够显著改善PP发泡的效果,添加质量分数15%的HGB时发泡PP的力学性能最佳,冲击强度、弯曲强度和压缩强度分别为25.6 kJ/m²、11.2 MPa和17.6 MPa。这是由于HGB能够使发泡PP形成分布均匀、直径细小的闭孔发泡结构,泡孔直径为568 μm,泡孔密度为5206个/cm³。KH-550能够增强HGB与PP基体之间的界面结合性能,且对泡壁强度起到了显著增强效果。

4 植物粉体对微发泡PP复合材料发泡行为和力学性能的影响

普通木塑复合材料具有仿木材外观、低吸湿、不开裂的特点,但是密度大,影响推广应用。经发泡后,可以使木塑材料的密度显著降低,同时提高隔音隔热性能。国内的木塑发泡产品主要为挤出发泡成型的异型材,表面质量较差,附加值较低,难以制成形状较为复杂的功能性产品。木塑发泡材料经过注塑成型后,可以按形状要求,满足工业设计使用要

求,同时经发泡后的产品外观良好,尺寸控制更加精确,密度显著降低,可以降低生产成本,具有良好的经济效益和社会效益^[31-33]。

葛正浩等^[34]以乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)为增韧剂,PP-g-MAH为界面改性剂,研究了微发泡PP/秸秆粉复合材料的发泡工艺。当偶氮二甲酰胺(AC发泡剂)质量分数为4%时,发泡材料的密度最小,为0.95 g/cm³,冲击强度最大为14.88 kJ/m²;随EVAC含量的增加,发泡材料的密度减小,冲击强度增大,当EVAC质量分数达到12%以后,发泡材料的密度与冲击强度基本不变,密度最小为0.84 g/cm³,冲击强度最大为11.4 kJ/m²;PP-g-MAH质量分数为6%时,发泡材料的冲击强度达到最大,为11.56 kJ/m²;制备发泡母粒的挤出机螺杆温度为150℃时,发泡材料的密度达到0.94 g/cm³,冲击强度达到12.04 kJ/m²。

谢博等^[35]研究了发泡PP/木纤维复合材料的注塑工艺参数与微孔结构和冲击性能的关系。木塑粒料的配方为:木粉质量分数为30%,PP质量分数为70%,PP-g-MAH质量分数为6%。发泡粒料的配方为:AC发泡剂质量分数为20%,超微细滑石粉质量分数为10%,PE-LD质量分数为70%。将所制得的木塑粒料、发泡母料按9:1的比例注塑成型。结果表明,注射温度为180℃、保压压力为10 MPa时,所得发泡PP/木纤维复合材料的微孔平均孔径为53 μm,微孔密度为 2.8×10^6 个/cm³,微孔呈“蜂窝”状。相比未发泡的PP/木纤维复合材料,密度降低22%,冲击韧性提高60%。这是因为微孔在受到冲击时,裂纹扩展方向被改变或终止,同时材料受外力变形后,微孔易产生强迫高弹形变。

付菁菁等^[36]研究了发泡PP/麦秸秆粉复合材料的热稳定性和微观结构,将PP与麦秸秆粉以1:1的质量比混合后,添加不同量的AC发泡剂,分别为PP/麦秸秆粉混合物总质量的0.5%,1.0%,1.5%和2.0%,添加发泡助剂ZnO,其添加量为AC发泡剂的50%。AC发泡剂添加量不同,其自身的热分解程度亦不同,对发泡PP/麦秸秆粉复合材料内部泡孔结构的影响亦不同。AC发泡剂添加量为1.0%时,发泡PP/麦秸秆粉复合材料内部泡孔结构均匀,泡孔界面稳定;当AC发泡剂添加量较高时,发泡PP/麦秸秆粉复合材料内部泡孔结构坍塌,泡孔界面不稳定。内部泡孔结构对发泡PP/麦秸秆粉复合材料的热稳定性、热膨胀性能和力学性能有较大影响。具有均匀泡孔结构的复合材料具有更高的热稳定性,更小的热膨胀系数和较好的力学性能。

周吓星等^[37]研究了冻融循环对不同竹粉含量的发泡PP/竹粉复合材料的材色、物理力学性能、热学性能的影响。发泡材料的配方为:PP/高熔体强度PP(HMSPP)质量比

为4/1,竹粉质量分数分别为0%,20%,33%和42%,PP-g-MAH占竹粉质量的9%、润滑剂(硬脂酸和硬脂酸钙以质量比1:1比例混合)和AC发泡剂均占复合材料总质量的1%。结果表明,随着竹粉含量的增加,冻融循环老化对复合材料的材色和物理力学性能影响越明显,且随着冻融循环次数的增加,复合材料产生的色差越大,力学性能降低越多。经9次冻融循环后,竹粉质量分数分别为0%,20%,33%和42%的发泡PP/竹粉复合材料产生的色差分别为0.9,2.4,7.0和9.9,弯曲弹性模量、弯曲强度、拉伸强度和缺口冲击强度的保留率分别为95.2%~99.1%,97.3%~98.9%,94.9%~97.5%和92.0%~95.6%。热重(TG)分析结果表明,经过9次冻融循环老化后,竹粉质量分数分别为0%和33%的发泡PP/竹粉复合材料的初始热分解温度分别下降19℃和8℃。

张桂新等^[38]研究了超临界CO₂对发泡PP/木粉复合材料性能的影响。木粉的质量分数分别为30%,40%,50%。研究表明,当木粉质量分数大于30%时,PP/木粉复合材料的发泡能力减弱;当木粉质量分数达到50%时,体系失去发泡能力;木粉质量分数为30%则较为适宜。随着发泡体系温度的升高,成核点逐步减少,泡孔孔径先快速增大后减小;体系中泡孔孔径呈现由均匀转为不均匀,再到均匀的变化规律。在饱和压力为12 MPa、降压速率为25.0 MPa/s、保压时间为20 min、发泡温度为153℃的发泡工艺条件下,发泡材料的泡孔呈现出较好的均匀性,且泡孔孔径相对较小。

5 微球母粒对微发泡PP复合材料发泡行为和力学性能的影响

聚合物/微球发泡材料是发泡材料研究领域的热点,由于其有较好的表面质量而在工业领域得到广泛应用^[39]。在常用的微发泡技术中,虽然物理发泡或化学发泡方法可通过调整工艺条件,一定程度上实现发泡材料的发泡质量和综合力学性能的可控,可是在发泡过程中,由于气体迁移表面造成表面质量较差。因此,通过将微球母粒添加到聚合物基体中进行发泡,可有效抑制气体扩散至制品表面,从而改善微发泡材料制品的表面质量。

张涛等^[40-41]选用两种PP(EPS30R,K9928)为基体材料,分别加入EK405,EK406微球母粒(为特殊核壳结构的发泡剂,外壳为丙烯酸聚合物,内核为烷烃气体的球状塑料颗粒,直径为20 μm,壳体的厚度为2~15 μm),在二次开模条件下制备微发泡PP/微球复合材料。PP与微球母粒的质量比为9:1,其注塑工艺为:温度200℃,注塑速度为最大注塑速度的95%,注塑压力45 MPa,注塑时间35 s。以微球母粒EK406制备的微发泡PP/微球复合材料的泡孔细小、均匀而致密,发泡倍率达12%,泡孔平均直径为29.94 μm,泡孔密度为 7.93×10^6 个/cm³。采用熔体流动速率低的PP发

泡质量较好,综合性能较高,拉伸强度为 18.52 MPa,冲击强度为 13.18 kJ/m²,比强度达到 23.03。

6 结语

微发泡 PP 复合材料具有低密度、物理力学性能优异的特点,具有低成本、力学性能好、隔热等特点,受到塑料加工工业界的普遍重视。不同的泡孔形态、泡孔结构的发泡材料,性能上相差迥异。如何有效控制微发泡 PP 复合材料的泡孔结构、泡孔形态,得到具有更加理想结构的发泡材料,需要对发泡 PP 复合材料的泡孔成核、泡孔增长、泡孔合并和泡壁破裂等过程进行深入研究,以指导 PP 复合材料的微发泡工艺。微发泡 PP 复合材料以其优异性能及其广泛的应用前景,必将进入人们生产和生活的诸多领域。

参考文献

- [1] 闫达,等. 天津建设科技,2013,23(2):34-36.
Yan Da, et al. Tianjin Construction Science and Technology, 2013, 23(2):34-36.
- [2] 李超,等. 高分子通报,2015(5):36-41.
Li Chao, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2015(5):36-41.
- [3] 张泉. 橡塑技术与装备,2016,42(4):20-23.
Zhang Quan. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2016, 42(4):20-23.
- [4] 王文丰. 石油化工,2015,44(10):1 262-1 270.
Wang Wenfeng. Petrochemical Technology, 2015, 44(10):1 262-1 270.
- [5] 施辉忠. 国外塑料,2011,32(4):36-41.
Shi Huizhong. World Plastics, 2011, 32(4):36-41.
- [6] 王昌银,等. 高分子材料科学与工程,2016,32(1):131-136.
Wang Changyin, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(1):131-136.
- [7] 段焕德,等. 高分子材料科学与工程,2016,32(2):71-76.
Duan Huande, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(2):71-76.
- [8] 郭于林,等. 现代塑料加工应用,2012,24(3):1-4.
Guo Yulin, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2012, 24(3):1-4.
- [9] 何海,等. 塑料科技,2013,41(9):47-51.
He Hai, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(9):47-51.
- [10] 郝智,等. 广州化工,2015,43(17):67-70.
Hao Zhi, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(17):67-70.
- [11] 程实,等. 塑料科技,2014,42(5):55-58.
Cheng Shi, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(5):55-58.
- [12] 赵运启,等. 塑料助剂,2013(1):4-9.
Zhao Yunqi, et al. Plastics Additives, 2013(1):4-9.
- [13] 龚维,等. 塑料科技,2012,40(5):44-47.
Gong Wei, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(5):44-47.
- [14] 武毅,等. 现代塑料加工应用,2011,23(6):21-24.
Wu Yi, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(6):21-24.
- [15] 武毅,等. 塑料工业,2011,39(4):87-95.
Wu Yi, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(4):87-95.
- [16] 高俊强,等. 广东化工,2013,40(1):42-43.
Gao Junqiang, et al. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(1):42-43.
- [17] 邱启航,等. 塑料,2013,42(5):30-33.
Qiu Qihang, et al. Plastics, 2013, 42(5):30-33.
- [18] 王昌银,等. 塑料科技,2014,42(7):84-88.
Wang Changyin, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(7):84-88.
- [19] 柯昌月,等. 塑料科技,2011,39(4):55-59.
Ke Changyue, et al. Plastics Science and Technology, 2011, 39(4):55-59.
- [20] 陈俊伟,等. 塑料工业,2012,40(11):54-58.
Chen Junwei, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(11):54-58.
- [21] 何跃,等. 高分子通报,2016(4):80-86.
He Yue, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2016(4):80-86.
- [22] 龚维,等. 工程塑料应用,2012,40(2):78-82.
Gong Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):78-82.
- [23] 赵丽萍,等. 上海塑料,2016(3):55-58.
Zhao Liping, et al. Shanghai Plastics, 2016(3):55-58.
- [24] 龚维,等. 塑料,2011,40(3):45-47.
Gong Wei, et al. Plastics, 2011, 40(3):45-47.
- [25] 龚维,等. 现代塑料加工应用,2011,23(1):36-39.
Gong Wei, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(1):36-39.
- [26] 郑祥,等. 现代塑料加工应用,2012,24(2):39-42.
Zheng Xiang, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2012, 24(2):39-42.
- [27] 谢敏讷,等. 塑料工业,2011,39(12):85-89.
Xie Minne, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(12):85-89.
- [28] 龚维,等. 高分子材料科学与工程,2011,27(3):67-70.
Gong Wei, et al. Polymer Material Science and Engineering, 2011, 27(3):67-70.
- [29] 龚维,等. 高分子通报,2011(12):109-114.
Gong Wei, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2011(12):109-114.
- [30] 李少华,等. 机械工程材料,2014,38(1):42-45.
Li Shaohua, et al. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(1):42-45.
- [31] 曾广胜,等. 包装学报,2011,3(4):27-32.
Zeng Guangsheng, et al. Packaging Journal, 2011, 3(4):27-32.
- [32] 葛正浩,等. 塑料,2015,44(4):115-118.
Ge Zhenghao, et al. Plastics, 2015, 44(4):115-118.
- [33] 葛正浩,等. 塑料,2014,43(2):56-59.

- Ge Zhenghao, et al. *Plastics*, 2014, 43(2):56-59.
- [34] 葛正浩,等. 陕西科技大学学报, 2012, 30(6):24-27.
- Ge Zhenghao, et al. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2012, 30(6):24-27.
- [35] 谢博,等. 塑料, 2011, 40(1):69-72.
- Xie Bo, et al. *Plastics*, 2011, 40(1):69-72.
- [36] 付菁菁,等. 复合材料学报, 2016, 33(3):469-476.
- Fu Jingjing, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(3):469-476.
- [37] 周吓星,等. 农业工程学报, 2014, 30(10):285-292.
- Zhou Xiaying, et al. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(10):285-292.
- [38] 张桂新,等. 华东理工大学学报:自然科学版, 2016, 42(1):58-64.
- Zhang Guixin, et al. *Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2016, 42(1):58-64.
- [39] 杨经涛,等. 发泡塑料制品与加工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- Yang Jingtao, et al. *Foamed plastic products and processing* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [40] 张涛,等. 塑料, 2012, 41(3):46-50.
- Zhang Tao, et al. *Plastics*, 2012, 41(3):46-50.
- [41] 张涛,等. 塑料科技, 2012, 40(6):32-36.
- Zhang Tao, et al. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(6):32-36.

国内聚丙烯产能扩张带来的连锁反应

众所周知,我国是聚丙烯消费大国,高速升温的消费市场带来聚丙烯产业的投资热潮,自2010年始,国内大型炼油、乙烯联合项目以及煤制烯烃项目下游大多配套聚丙烯装置,随着一系列装置的审批、建成与投产,我国聚丙烯产能迅猛增长的帷幕拉开。年均增长率则高达13.89%。截止2016年底,我国聚丙烯整体产能已达到1944.5万t,数字相当可观。

2017年,聚丙烯产能继续扩张,年内将有7家企业计划投产,其中以煤化工产品为主,预计产能将达到2036万t,可谓爆发式增长,而增长所引发的一系列连锁反应,亦已不可避免。

(1) 供应商竞争激烈化。

近年来,国内聚丙烯货源供应格局正悄然改变,由最初的“两桶油”各霸一方,到煤化工企业的异军突起,直至如今丙烷脱氢项目的横空出世,已然形成了群雄割据、多足鼎立的局面。当然,这可能仅仅只是一个开始,随着高科技的不断研发,新兴产能的继续投放,货源品种势必更趋丰富,聚丙烯市场的价格战将因此愈演愈烈。

(2) 销售模式多元化。

生产与销售历来都是两大不可分割的部分,而销售无法跟上产能急剧扩张的脚步,则逼迫市场去寻求更为多元化的销售途径。随着时代的发展,电商销售开始在各行各业中脱颖而出,自然也包括聚丙烯行业。早前,“两桶油”的销售模式只分为石化厂家直销与代理商分销两种,但电商的出现即刻打破了这种传统,电商凭借其稳定的渠道、丰富的货源,以及优越的价格,在短时间内便吸引了业者人士的目光。另外,神华集团的网站拍卖模式因其拍卖价与市场价贴近,也备受贸易商青睐。

(3) 企业生产高端化。

在煤化工企业进入市场前,“两桶油”可根据市场需求来决定生产方向,换言之,其具备对市场整体货源自由调控的能力。而近年来煤制烯烃装置的陆续投产彻底改变了这一局面,由于多数煤化工企业只具备单一生产拉丝料或注塑

料的能力,市场拉丝料与注塑料的货源近乎疯狂的增加,且凭其低价的优势,不断蚕食着市场份额。“两桶油”在通用料方面的竞争力被逐渐削弱,低端产品的价格愈加贴近成本线,几乎无利润可图,倒逼石化企业及少部分煤化工企业走上创新道路,向高端产品的方向发展。(中塑在线)

汽车工业继续带动 TPE 市场增长

热塑弹性体(TPE)全球市场因汽车工业驱动需求,未来五年内(至2022年)将有强力增长。

这一观点是由 Smithers Pira 最新发布的研究提出,其报告“热塑弹性体2022年前的未来”指出,未来五年内TPE将有平均5.5%的综合增长率,在2020年产量达到424万t。

该报告指出了汽车工业在驱动TPE增长中的重要性,汽车工业相关的TPE在2012~2017年间平均增长率为5.9%,2017年消费量达到184万t,占据TPE总体市场份额的43.4%。

预计至2022年,汽车工业的TPE消费量将达到246万t,占据总量的44.4%,年复合增长率预计为6.0%。

该报告同时给出了TPE分类的详细预测,比如苯乙烯嵌段共聚物基TPE,即TPS,长期占据TPE主要份额,但未来可能逐渐减少比例,而其他烯族基的TPE所占比例将逐渐上升。

报告同时认为,至2022年,TPS仍将是最重要的TPE,不过这种情况不会持续很久。TPS的主要缺陷在于其价格较高和精炼程度较低。

近年来出现的交联TPS产品前景较好,但离商业化推广还有一定距离。而且TPS的低技术门槛使该产品在2017~2022年间都将保持供应过量的情况,特别是在亚洲地区,尤其是中国。

报告作者 Patrick Ellis 说道,“热塑产品的成功取决于几个不同工业的增长和对产品的接受情况。汽车工业是TPE最重要的消费方,决定了TPE的发展速度。”

“同样的,任何国家和地区的经济健康度和发展速度会对TPE的供求情况造成实质影响。如果一个市场因外部竞争而萎缩,则会对TPE消费造成迎头一击。”(中塑在线)