

# 提高发泡聚丙烯熔体强度的研究进展

李春艳 何继敏

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

**摘要** 介绍了聚丙烯(PP)泡沫塑料的特点、国内外发展概况及其发泡研究中存在PP熔体强度较低的普遍问题。重点概述了提高PP熔体强度的4种方法,即采用高熔体强度PP、PP部分交联、PP共混改性及PP/无机物复合材料,并分别介绍了这4种方法的国内外研究进展、特点。指出PP化学交联及共混改性仍是今后PP发泡研究的重点及热点。

**关键词** 聚丙烯 发泡 熔体强度 交联 共混 复合材料

聚丙烯(PP)泡沫塑料是20世纪70年代初开发的一种新型材料,它除具有一般发泡制品已知的特点外,还有良好的热稳定性、耐应力开裂性能及较高的拉伸强度和冲击强度,而且具有良好的可回收性,有利于环保。所有的这些特点使得PP泡沫塑料在汽车、包装、日用品和结构材料等各个领域具有显著的优越性。

目前,国外少数国家如美国、德国及意大利等已经实现了PP泡沫塑料的工业化生产。我国近些年才开始PP泡沫塑料方面的研究,至今技术仍不成熟,工业化生产还处于起步阶段。

## 1 PP发泡中的普遍问题

PP发泡研究中普遍存在的问题是PP为结晶性聚合物,结晶度较高,在温度到达结晶熔融温度后,其熔体粘度迅速下降,使发泡过程中产生的气体很难保持住。因此如何提高PP的熔体强度是其发泡成型中一个必须解决的问题。

## 2 提高PP熔体强度的方法

为了解决PP的发泡问题,必须改善PP的熔体强度。目前主要有下列4种方法,即采用高熔体强度PP(HMSPP)、PP部分交联、PP共混改性、PP/无机物复合材料。

### 2.1 采用HMSPP

分子中含有支链结构的PP即为HMSPP。HMSPP的熔体强度一般是普通PP的1.5~15倍。长支链结构改变了普通PP所具有的应变软化的特征,改善了PP在加工过程中的缺陷。

20世纪90年代,HMSPP在发泡成型方面的优势开始显现。1992年,J. J. Park等<sup>[1]</sup>采用HMSPP进行发泡成型研究,发现HMSPP可以有效阻止气体流失,减少泡孔合并,提高PP泡沫塑料的体积膨胀率。2002~2004年,H. E. Naguib等<sup>[2-3]</sup>研究发现,在使用CO<sub>2</sub>和异戊烷作发泡剂进行挤出发泡时,HMSPP所得制品与线性PP相比,泡孔密度小,泡孔合并现象少。2006年,Y. Masayuki等<sup>[4]</sup>在研究中指出,HMSPP的拉伸粘度明显高于普通PP,熔体强度提高。2007年Hee-Soo Kim等<sup>[5]</sup>用不同分子量的马来酸酐对PP进行接枝然后进行后处理,发现在一定范围内,PP的分子量越高,接枝后PP的热稳定性越好,熔体强度提高。

由于具有支链结构的HMSPP的熔体强度高,在发泡过程中泡孔不易合并或塌陷,开孔率低,泡孔结构好,因此对其开发利用具有很大意义。然而,HMSPP的制备需经过复杂的化学反应过程,而且工艺条件难以控制。目前国外一些公司相继开发出了HMSPP,如奥地利PCD聚合物公司开发的B6033,Chisso America公司推出的Expan PP,比利时Montell公司生产的Profax PF814,以及Exxon、Rmoco、Shell等公司通过改变聚合方法生产出的HMSPP。此外,Rexene、Quantum Chemical、ICI及Huntsman等公司也开发了不同牌号的HM-SPP产品<sup>[6]</sup>。而国内在该方面的研究才刚刚起步,目前只有北京化工研究院和扬子石化研究院成功研制出了HMSPP。

### 2.2 PP部分交联

交联就是高分子链之间通过支链连结成一个三维空间网状结构。PP经过适当交联之后,熔体强度会有显著提高<sup>[7]</sup>。交联的方法有辐射交联和化学交联两种。

#### 2.2.1 辐射交联

辐射交联是在光或各种高能射线的作用下进行的,比较常用的是电子辐射和<sup>60</sup>Co γ射线辐射。

20世纪80年代中期,日本Nojiri等研究了PP辐射交联发泡过程,通过加入酚类化合物提高交联效率。1987年,Himont公司采用电子阴极射线辐射直链PP,使其产生长链支化,生产出较高重均分子质量和较高支化度的PP<sup>[8]</sup>。1995年,Basell等研究了一种制备具有高熔体强度PP的方法。在氮气气氛、室温条件下,通过小剂量辐射高分子量PP,在其结晶阶段诱发边界反应,使其分子链断裂并移植、交联,从而获得具有支链结构的PP,并发现该种产物有利于发泡。2004年,Debras等研究了电子辐射量至少为5 MeV,使用10 kGy辐射剂量的情况下制备具有高熔体强度的PP,这种方法类似于Basell的技术。2007年,A. B. Lugao等<sup>[9]</sup>对PP辐射交联做了系统的研究,分析了PP辐射交联的技术并对PP辐射交联进行了展望。

国内,北京化工研究院的乔金梁等成功进行了低辐射剂量辐射交联生产发泡PP材料及制品的研究,并申请了专利。

2003年,北京化工大学王永斌等<sup>[10]</sup>在PP中加入双官能度敏化剂SR213,再经<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 射线辐射后,制得了具有长链支化结构、微凝胶含量的PP。这种PP克服了普通PP熔体强度方面的缺陷,其拉伸强度、冲击强度等力学性能都有较大程度的提高,并且凝胶含量很小,能满足进一步成型加工的需要。

然而,PP与其它聚烯烃相比,由于其本身分子结构的特点,交联比较困难,而且成本较高,因此目前实际应用仍比较少。

### 2.2.2 化学交联

化学交联在PP中的应用比辐射交联要晚一些,是改善PP熔体强度的一种较常见的方法。化学交联是在有机过氧化物作用下生成自由基,然后进一步分解或发生交联反应。

初期PP的化学交联研究主要是加入少量的有机过氧化物进行化学交联。PP在有机过氧化物的作用下发生交联,但同时又易发生降解,解决方法是添加合适的助交联剂。通常采用多官能团的物质作为助交联剂。国外Chodak公司研究了在有多官能团单体存在情况下PP的化学交联,选用的单体是双马来酸二丙烯酸酯(DAM)和四甲基丙烯酸季戊四醇酯(PETM)。结果表明,多官能团单体可显著提高交联效率。

20世纪80年代,关于PP化学交联发泡过程的研究较多,国外发表了很多专利。1982年,德国Elohar通过PP和聚丁烯或(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)混合,利用有机过氧化物交联进行低密度发泡PP制品的生产。1985年,日本Kimura等在其专利中介绍了一种新的化学交联方法。首先将交联剂、发泡剂与基体PP熔融混合后注入到加有润滑剂的长形口模中,然后加热熔体使交联剂和发泡剂分解,使PP交联和发泡剂分解都在口模中完成,最后将混合物熔体注入低压区发泡成型。制得的泡沫样品泡孔均匀、泡孔结构较好。1996年,日本Ueno等利用PP和1,2-聚丁二烯共混进行发泡。在高温高压下,1,2-聚丁二烯中具有化学活性的乙烯基侧链在热和剪切作用下发生分子间交联或分子内环化,反应后的产物与PP分子链紧密缠绕在一起,降低了混合体系的粘弹特性的温度敏感度,扩大了PP的发泡温度范围,提高了PP的发泡倍率和发泡性能,制得了泡孔结构均匀、表面规整的泡沫塑料制品。2002年,G. Kotzev<sup>[11]</sup>用叔丁基过氧化乙烷和对苯二酚分别作为交联剂和交联助剂,对PP/低密度聚乙烯(LDPE)共混物进行交联反应注射成型,制得的交联发泡样品的泡孔大部分是球形结构,且泡孔分布均匀。研究表明,作为交联助剂的对苯二酚的含量对凝胶含量和泡孔结构影响很大。当对苯二酚含量过多或过少时,PP分子降解严重,粘度低,从而使泡孔合并增加,泡孔形状不规则且分布不均匀。2005年,A. Marcilla等<sup>[12]</sup>研究了不同的过氧化物及聚丁二烯浓度对PP交联的影响,发现随着聚丁二烯用量的增加,交联度提高。2006年,A. Thitithammawong等<sup>[13]</sup>研究了PP与环氧天然橡胶的交联,讨论了不同的氧化

剂类型、浓度及温度对交联效率的影响,并指出合适的氧化剂是获得良好交联的重点。

国内在PP交联发泡研究方面起步较晚,近些年也做了很多研究。1998年,北京燕山石化研究所的孟翠省<sup>[14]</sup>使用过氧化二异丙苯(DCP)作为交联剂和二乙烯基苯作为助交联剂,通过合理选择发泡剂和工艺路线,得出了制备PP发泡专用料的合理配方和最佳的工艺路线。2001年,北京化工大学鲍洪杰等<sup>[15]</sup>介绍了一步法交联PP挤出发泡成型技术。首先将混有发泡剂、交联剂和其它助剂的PP在挤出机内进行塑化,与此同时发生适度的交联反应。控制工艺条件,在具有适当的熔体粘度后令发泡剂完全分解。而后混合体系经挤出在机头口模处发泡。山西省应用化学研究所的张红宇<sup>[16]</sup>在PP中加入不同含量的引发剂DCP及交联剂对PP进行化学交联,提高了PP的熔体强度。2002年,四川大学的孙洲渝<sup>[17]</sup>利用DCP与乙烯类化合物分别作为交联剂和助交联剂、双氰胺改性偶氮二甲酰胺(ADC)为发泡剂,制得了可发性微孔PP注射粒料。2003年,华北工学院李迎春等<sup>[18-19]</sup>以DCP为交联剂,二乙烯基苯为助交联剂,使PP在发泡前交联,并利用压制成型方法制得了泡孔均匀、细密的泡沫板材。

PP部分交联之后,提高了熔体强度,改善了发泡性能。然而,由于PP分子结构的特点,在交联的同时易发生降解,交联过程比其它聚烯烃要困难得多。此外,在PP交联反应时加入的化学交联剂通常对人体有害,所制得的交联发泡产品可降解回收性差,不利于环保,PP的部分交联方法仍有待于进一步研究、改善。

### 2.3 PP共混改性

PP与其它聚合物共混改性可以获得良好的发泡性能,此技术受到了足够重视,发展很快,是当今研究的热点。

#### 2.3.1 不同PP共混

由于聚合方法不同,分子量及分子结构不同,PP性能也有很大差异。通过将不同PP共混可以提高PP的发泡性能。早在1969年,德国Eberle等就进行了相关的研究,将高分子量等规PP和低分子量PP进行混合。由于低分子量PP不仅与化学发泡剂具有较好的亲和性,又与高分子量PP充分相容,因而化学发泡剂可均匀分散于整个聚合物体系中,从而制得泡孔结构较好的制品。1990年,美国Amoco公司通过将不同比例的低粘度等规PP和高粘度无规PP共混进行挤出发泡成型,制得了密度低于 $0.2\text{ g/cm}^3$ 、泡孔结构较好的制品<sup>[20]</sup>。2002年,A. C. Chang等<sup>[21-22]</sup>分别从结构和力学性能方面对普通PP和HMSPP的混合物进行了大量的研究,发现HMSPP的加入提高了材料的拉伸弹性模量及熔体强度,与此同时,材料的横纵断面强度也得到了提高。国内也开始通过不同PP共混进行PP发泡制品的生产。2004年,中国石油华北石化公司刘振龙等<sup>[23]</sup>采用普通挤出机,以掺混了质量分数10%~15%的HSMPP的普通PP为原料,加入化学发泡剂、成核剂生产出PP低发泡片材。

### 2.3.2 与 PE 共混

PP 和 PE 都是结晶性聚合物,都难以发泡,但两者共混后,情况发生了变化。温度升高时,PE 熔点低先熔化,PP 后熔化,使共混物的熔融温度范围变宽,又因为 PE 的熔体强度高于 PP,所以提高了 PP/PE 共混物的熔体强度。

20 世纪 90 年代中期到 21 世纪初的一段时间内,对于 PP/PE 共混发泡的研究较多。1994 年,日本住友化学公司采用 PP 嵌段共聚物与 PE 共混获得了离模膨胀比大于 1.7 的发泡材料,并实现了工业化生产。1998 年,Doroudiani 等将高密度 PE(HDPE)和等规 PP 共混,研究结晶度和结晶形态对微孔尺寸及其分布的影响。研究表明,结晶性聚合物的结晶形态对发泡气体的溶解度、扩散性及样品的泡孔结构有很大影响。晶核越少,结晶度越低,泡孔结构越好。2002 年,C. P. Park<sup>[24]</sup>采用间规立构 PP 与 LDPE 共混进行挤出发泡成型,制得了柔软的、尺寸稳定性较好的泡沫产品。研究表明,随着 LDPE 含量的增加,开孔率减小。可见,两者共混以后,PP 熔体强度提高,泡孔合并减少。2003~2004 年,P. Rachtanapun 等<sup>[25-26]</sup>用光学显微镜观察了间歇发泡过程中 HDPE 和 PP 及两者混合后的结晶形态,发现共混后两种物料的结晶度都减小,熔点降低,微孔结构得到改善,泡孔分布更加均匀。2005 年,A. Dhoble 等<sup>[27]</sup>研究了 PP/LDPE 共混物的特性,不仅改善了熔体强度,而且提高了力学性能。2007 年,T. Koch 等<sup>[28]</sup>也对 PP/PE 共混物进行了研究,发现熔体强度得到了提高,并得到了较好的微观结构。

### 2.3.3 与橡胶及其它材料共混

20 世纪 90 年代中期,Wang Chicheng 等利用玻璃化转变温度低的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)与 PP 基体共混,制得了适用于注塑发泡的 PP 共混材料。混合物中的 HIPS 在发泡过程中起到稳定微孔的作用。1996 年,日本 Takahiro 等在 PP 中加入聚四氟乙烯(PTFE)来提高 PP 的挤出发泡性能。在熔融过程中,PTFE 在 PP 熔体中形成许多微纤维。这些微纤维增加了发泡体系的熔体张力,提高了泡孔长大过程中的防破裂能力,从而提高了 PP 的发泡性能,增加了膨胀率。此外,日本积水塑料公司报道了采用合适的熔体强度 PP 与聚丁烯混合树脂挤出成型高发泡 PP 的工艺。2004 年,美国 GE 高性能材料公司开发的聚苯醚(PPO)/PP 共混物 Noryl PPX 具有很高的熔体强度,加工适应温度范围宽,是食品类发泡材料的良好替代品<sup>[29]</sup>。2006 年,T. Anoma 等<sup>[30]</sup>进行了天然橡胶与 PP 的共混研究,发现合适的混合温度有利于获得高效的混合产物。国内,孟翠省通过实验发现,三元乙丙橡胶及 E/VAC 都能提高 PP 的熔体强度。

与 PP 交联相比,PP 与其它树脂共混不需加入对人体有害的化学交联剂,制得的发泡产品可回收性好,有利于环保。与使用 HMSPP 相比,制备过程简单,成本低,有利于工业化发展。但是,通过此方法来改善 PP 熔体强度需要选用合适的共混材料和共混比例,而这必须进行大量的实验才能实现。

### 2.4 PP/无机物复合材料

21 世纪初,出现了 PP/无机物复合材料发泡成型的研究。PP 与无机物共混后,其熔体强度提高的原因各异。

2004 年,K. Taki 等<sup>[31]</sup>研究了间歇发泡过程中 PP/粘土纳米复合材料的气泡成核泡孔长大行为,认为 PP 的剪切硬化性能对发泡性能有很大影响。在 PP 中混入粘土可以提高模量,从而在单轴拉伸作用下获得较高的剪切硬化性能,增加了熔体的拉伸粘度,阻止了泡孔破裂及合并。此外,聚合物中的粘土不会影响 CO<sub>2</sub>在混合物中的溶解度,但会降低其扩散速率,从而降低初始阶段的气泡长大速率。而且粘土与有机物质亲和性好,在混合物中起到了异向成核的作用。随着粘土含量增加,泡孔尺寸减少,泡孔密度增加。

国内在此方面的研究较少。2001 年,北京工商大学的赵玉玲等<sup>[32]</sup>用 PP/CaCO<sub>3</sub>复合材料制得了低发泡片材。2003 年,中山大学材料科学研究所的裴翌昕等<sup>[33]</sup>研究了 PP/Mg(OH)<sub>2</sub>复合材料,发现 PP 的熔体强度也有提高。无机粒子对提高 PP 的熔体强度作用不是很明显,但是可以起到成核剂的作用。共混以后,提高了泡孔密度,增加了泡孔之间的相互挤压作用,从而限制了泡孔的长大,在一定程度上减小了泡孔尺寸。因此在 PP 发泡过程中加入无机粒子也可以改善 PP 的发泡性能。

### 3 结语

改善 PP 熔体强度的 4 种方法各有特点。对于 PP 的共混只需使用常用的发泡设备和发泡工艺,操作简单,过程容易控制,但须进行大量的实验才能找到合适的共混物和共混比例。对于 PP 的支化和交联,要严格控制工艺参数,目前通常使用对人体有害的助剂。目前逐渐出现了几种方法的综合使用,混合交联是出现最多的。然而,从发泡过程的难易程度和最终泡沫制品的质量及工业化方面考虑,PP 化学交联及共混改性仍是 PP 发泡研究的重点及热点。

### 参考文献

- [1] Park J J, et al. Polypropylene foam sheets: US, 5116881 [P]. 1992-05-26.
- [2] Naguib H E, et al. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(7): 1481-1492.
- [3] Naguib H E, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(4): 2661-2668.
- [4] Masayuki Y, et al. Polymer, 2006, 47(10): 3629-3635.
- [5] Hee-Soo Kim, et al. Composites, 2007, 38(6): 1473-1482.
- [6] 刘振龙,等. 塑料工业, 2005, 33(21): 17-19.
- [7] 张旭峰,等. 广东塑料, 2005, 12(8): 53-56.
- [8] 黄成. 现代塑料加工应用, 2001, 13(5): 38-41.
- [9] Lugao A B, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(11-12): 1688-1690.
- [10] 王永斌,等. 上海塑料, 2004, 32(1): 15-20.
- [11] Kotzev G. Cellular Polymers, 2002, 21(6): 431-443.
- [12] Marcilla A, et al. Polymer Testing, 2005, 24(7): 925-931.
- [13] Thitithammawong A, et al. European Polymer Journal, 2007, 43

(9):4 008-4 018.

[14] 孟翠省. 塑料科技,1998,24(2):33-38.

[15] 鲍洪杰,等. 塑料,2001,30(3):37-40.

[16] 张红宇. 山西化工,2002,22(2):12-15.

[17] 孙洲渝. 可发性微孔聚丙烯材料的研究[D]. 四川大学,2002.

[18] 李迎春,等. 工程塑料应用,2003,31(7):25-27.

[19] 李迎春,等. 塑料工业,2003,31(7):43-45.

[20] 张平,等. 塑料,2006,35(3):34-39.

[21] Chang A C, et al. Polymer,2002,43(18):4 923-4 933.

[22] Chang A C, et al. Polymer,2002,43(24):6 515-6 526.

[23] 刘振龙,等. 塑料工业,2004,32(3):58-60.

[24] Park C P. Journal of Cellular Plastics,2002,38(2):129-138.

[25] Rachtanapun P, et al. Journal of Applied Polymer Science,2003,88(12):2 842-2 850.

[26] Rachtanapun P, et al. Polymer Engineering and Science,2004,44(8):1 551-1 560.

[27] Dhoble A, et al. Polymer,2005,46(7):2 244-2 256.

[28] Koch T, et al. Polymer Testing,2007,26(7):927-936.

[29] 一佳. 上海塑料,2004,32(3):51-52.

[30] Anoma T, et al. Polymer Testing,2007,26(4):537-546.

[31] Taki K, et al. Polymer Engineering and Science,2004,44(6):1 004-1 011.

[32] 赵玉玲,等. 现代塑料加工应用,2001,14(1):14-16.

[33] 袭翌昕,等. 塑料,2003,33(2):6-8,23.

RESEARCH DEVELOPMENT IN MELT STRENGTH IMPROVEMENT  
OF FOAMED POLYPROPYLENE

Li Chunyan, He Jimin

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT** The characteristic of polypropylene(PP) foaming plastic, development situation at home and abroad and general problem in foaming( low melt strength) was introduced. The four methods to improve melt strength of PP includes using high melt strength PP, PP crosslinking, PP mixing modification and PP/nanocomposites. The research development at home and abroad of each method and characteristic were summarized. Research on PP chemical crosslinking and mixing modification was emphasis and hot for the future.

**KEYWORDS** polypropylene, foaming, melt strength, crossliking, mixing, composites

塑料造粒机需求大型化趋势明显

目前,石油石化行业所用塑料造粒机越来越趋于大型化,且因需求旺盛而供应偏紧、交货期延长的局面越来越突出。

塑料造粒机是指根据不同用途在树脂中加入不同添加剂,经过加热、混炼、挤出把树脂原料制成适合二次加工的颗粒状产品的机组,塑料造粒机被广泛应用于石油、石化行业。目前世界上大型造粒机生产企业有日本两家和德国一家,日本神户制钢公司产品在中国市场的占有率非常高。

业内专家表示,由于近年来全球石油化工行业发展异常迅猛,对造粒机的需求快速增加,对造粒机组的机械稳定性及节能降耗要求也越来越高。导致目前造粒机供给困难、交货期延长的主要原因是源于需求量增加。(中石网)

深圳成功投产国内首批低损耗塑料光纤套装

国内首批低损耗塑料光纤生产项目由深圳中技源专利城和深圳大圣光电技术有限公司携手国际著名的塑料光纤以太网光模块制造公司,完成了百米百兆塑料光纤家庭系统集成套装的搭建工作和产品实验。

据介绍,该套装备具有自主知识产权,成本在1千元(人民币)左右,仅是国际同类产品价格的1/8,并可替代现有的铜网络电缆,与现有的玻璃(石英)通信光纤技术共同完成光纤到户任务,使家庭光纤网络的商用成为可能。

据了解,塑料光纤是最近几年实现大规模应用的边缘高新技术,与传统的玻璃通信光纤相比,塑料光纤可随意弯曲,

连接方便,成为家庭高速网络、短距离通信网络的理想传输介质。

面对光纤到户的庞大市场,深圳中技源专利城和深圳大圣光电公司加大了通信级塑料光纤生产能力,把初期日产12万芯米的生产能力迅速扩大到36万芯米,并与北京邮电大学合作做好了量产套装产品的准备。(工塑网)

美国研发出有自洁功能的抗污新材料

美国麻省理工学院和空军研究实验室研究人员最近研发出一种能实现自清洁功能的新型抗油污材料。该材料可以自动清除手机屏幕上留下的指纹痕迹,因而在手机屏幕制造等领域拥有广泛应用前景。

专家认为,这种新型材料的工作原理将给相关研究者带来更多灵感,据此可能研制出性价比更高的抗油材料。利用这种材料,手机制造商可开发出真正具有自洁功能的手机屏幕。(芳)

哈尔滨市产学研联手攻克国产碳纤维应用技术

哈尔滨市科技局两次组织哈尔滨工业大学材料学院、哈尔滨玻璃钢研究院、哈尔滨飞机工业集团有限责任公司的有关技术人员,探讨研究国产碳纤维原料应用技术,最终3家产学研单位强强联手,以攻破国产碳纤维应用技术的瓶颈。

3家单位签署的校所企技术攻关联盟协议显示,合作攻关的主要方向和任务是联合开展国产碳纤维结构复合材料应用技术研究,提高碳纤维复合材料的国产化率和制造水平。(中聚)