

聚丙烯发泡珠粒的耐热改性研究

李 巍 陈 伟 周文强 周会鹏

江苏中科聚合新材料产业技术研究院有限公司 江苏常州 213018

摘 要: 使用片层状硅酸盐粉末改性聚丙烯, 然后通过超临界二氧化碳发泡技术制备了发泡聚丙烯珠粒。采用差示扫描量热仪和扫描电子显微镜探讨了硅酸盐粉末的添加对EPP结晶熔融行为和微观形貌的影响, 以及对EPP成型板材高温下变形量的影响。实验表明, 适量的硅酸盐粉末可以有效提高EPP成型板材在高温下的抗形变能力, 在硅酸盐粉末添加量为4%时, EPP成型板材的高温下变形量最小, 抗形变能力最强。

关键词: 发泡聚丙烯; 耐热改性

Study on Heat Resistance Modification of Polypropylene Foamed Beads

Wei Li, Wei Chen, Wenqiang Zhou, Huipeng Zhou

Jiangsu Zhongke Polymerization New Material Industry Technology Research Institute Co., Ltd. Changzhou 213018, Jiangsu

Abstract: Polypropylene was modified by lamellar silicate powder and then foamed polypropylene beads were prepared by supercritical carbon dioxide foamed technology. The effects of silicate powder addition on crystallization melting behavior and microstructure of EPP and the deformation of EPP sheet at high temperature were investigated by differential scanning calorimeter and scanning electron microscope. The experimental results show that the appropriate amount of silicate powder can effectively improve the deformation resistance of EPP sheets at high temperatures. When the content of silicate powder was 4%, the deformation of the EPP sheet was the smallest and the deformation resistance was the strongest.

Keywords: foamed polypropylene; Heat resistance modification

一、发泡聚丙烯珠粒的背景

发泡聚丙烯是一种高性能发泡树脂, 具有轻质省料、节能环保、抗冲吸能等优点, 不仅可以节约大量的原料, 而且具有优异隔热性, 被应用于建筑保温、汽车隔热等领域^[1]。

但是在用于汽车顶棚时, 其要求发泡聚丙烯在90℃下的形变率 $\leq 0.5\%$, 而目前采用的发泡聚丙烯材料在90℃下的形变率为2~3%, 无法满足作为汽车顶棚使用时的要求^[2]。针对现有技术存在的上述不足, 本文的目的在于提供一种改性聚丙烯耐热发泡材料, 该改性聚丙烯耐热发泡材料在90℃下的尺寸变化率 $\leq 0.5\%$ 。

二、实验部分

2.1 实验原料

聚丙烯(W331): 熔体指数7g/10min (230℃/2.16kg), 新加坡聚烯烃私营有限公司; 蒸馏单硬脂酸甘油酯(GMS): 杭州富春食品添加剂有限公司; 硅酸盐粉末: 2000目, 河北恒光矿产品有限公司; 聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH, P-606): 南通瑞诚高分子材料有限公司。

2.2 样品制备

(1) PP微粒的制备: 将PP树脂, 硅酸盐粉末, 单甘脂与聚丙烯接枝马来酸酐按比例混合均匀, 使用双螺杆挤出机组(SHJ-65B, 南京聚力化工机械有限公司)挤出拉丝, 经过水冷后造粒, 得到长径比为1:1.2, 直径1mm的PP微粒。挤出机的加工温度为180~230℃, 转速160r/min。

(2) EPP颗粒的制备: 将改性PP微粒(5kg)、分散剂(150g)、去离子水(30L)加入高压釜(50L, 中科聚

基金项目: 常州市科技计划项目(CM20197005)。

合研究院自制)中,搅拌,通入CO₂至4MPa;开始升温达到发泡温度(T_f)后,保压30min,打开出料口,卸料到空气中得到EPP颗粒。EPP颗粒经过清洗烘干后放入保压罐中保压24h。

(3) EPP水蒸气成型:使用水蒸气成型机(杭州普盛机械有限公司)将EPP粒子成型得到200mm*200mm*25mm的EPP发泡板,烘箱80℃干燥定型4h,得到EPP板材样品。

根据配方的不同得到下面5组样品:

表1 五组实验样品的配方组成表

样品代号	PP	硅酸盐粉末	GMS	PP-g-MAH
EPP-0	100	0	0	0
EPP-2	93	2	2	3
EPP-4	91	4	2	3
EPP-7	88	7	2	3
EPP-15	80	15	2	3

2.3 表征与测试

EPP珠粒结晶/熔融行为的测试与表征:差示扫描量热仪(DSC, TAQ20),测试步骤为:①以10℃/min从30℃升温至200℃。记录样品的熔融曲线,结晶度用式(1)计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中: X_c, ΔH_m和ΔH_m⁰——分别为样品结晶度、样品熔融焓和完全结晶PP的熔融焓(取207J/g)。

EPP珠粒泡孔微观形貌表征:用刀片将发泡粒子切开,对其表面进行喷金处理,通过扫描电镜(SEM, JSM6360LA)直接观察泡孔形态。

EPP板材耐热性能的测试与表征:在90℃下热处理1h、3h、6h和24h。通过计算热处理前后的尺寸变化计算热形变率,测定样品的热尺寸稳定性。

三、结果与讨论

3.1 硅酸盐粉末含量与发泡粒子DSC结晶度的关系

图1是PP微粒和EPP珠粒的DSC曲线,为了使发泡珠粒在蒸汽模塑成型阶段具有良好的粘结性能,且最终的发泡制品具有优异的力学性能和较佳的外观质量,EPP应具备双峰熔融结晶特性^[3-5],如图1中的b所示。当EPP在蒸汽模塑成型机的模腔内被一定压力的蒸汽加热时,其熔点处于较低温度范围的晶体结构会首先熔化,使得发泡珠粒的表面软化或略微熔化,同时,在蒸汽压力下,发泡珠粒得到进一步膨胀,从而相互粘结在一起,并最终充满整个模腔,成型出所需形状的发泡制品。另一方面,发泡珠粒中熔点处于较高温度范围的晶

体结构并未熔化,起到维持整个制品泡孔形态和力学性能的作用^[6]。

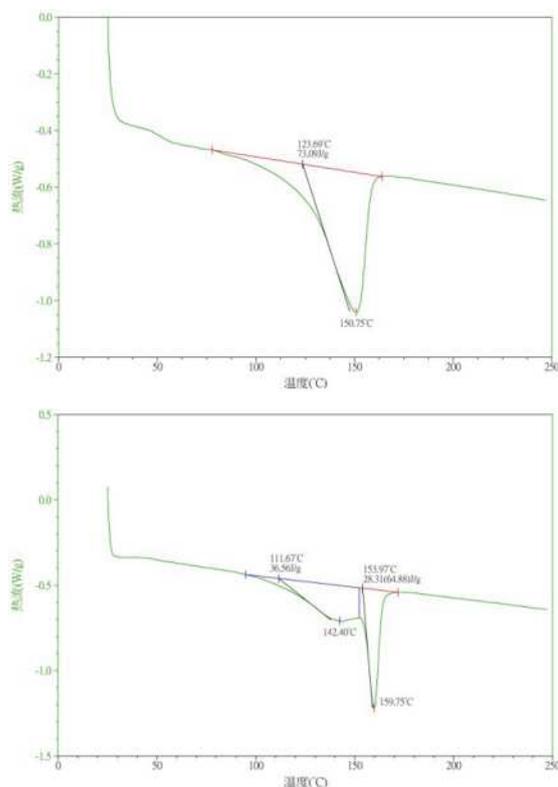


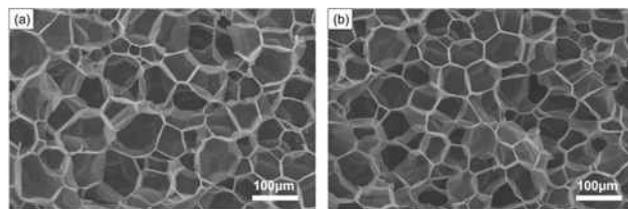
图1 PP微粒(a)和EPP珠粒(b)的DSC曲线

表2是五组实验样品的DSC曲线熔融结晶特性参数。从表中可以发现,随着硅酸盐粉末含量的提高,高温熔融峰所代表的高温结晶度呈现先升高后降低的趋势,因为高温结晶在EPP成型的过程中起到支撑泡孔形态、力学性能以及抗形变能力的效果,可以发现EPP-4样品具有最高的高温结晶度14.65%。综合判断EPP-4样品的综合性能最好,最有利于成型样品的耐形变性能。

表2 五组实验样品的DSC曲线熔融结晶特性参数

样品名称	总结晶度/%	高温峰结晶度/%	低温峰结晶度/%	高温峰熔点/℃	低温峰熔点/℃
EPP-0	32.3	7.1	25.2	159.00	141.30
EPP-2	36.5	11.0	25.6	159.03	141.44
EPP-4	39.6	14.6	24.9	159.77	140.86
EPP-7	31.3	13.7	17.7	159.75	142.4
EPP-15	26.4	9.8	16.5	158.48	140.6

3.2 硅酸盐粉末含量与对发泡粒子微观形貌的影响



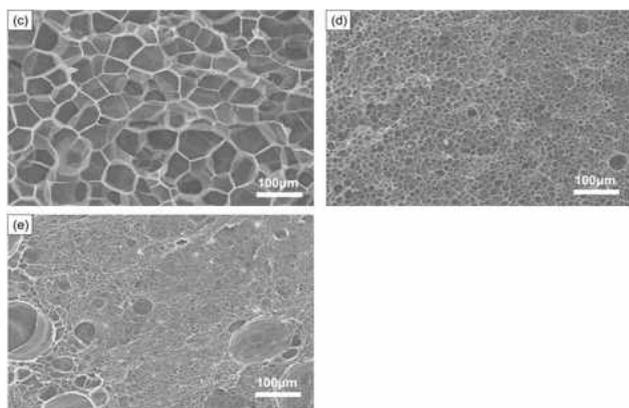


图2 EPP-0 (a)、EPP-2 (b)、EPP-4 (c)、EPP-7 (d) 和EPP-15 (e) 截面的扫描电子显微镜图像

图2是不同配方下制得的EPP的泡孔形态的SEM图像。可以发现当硅酸盐粉末添加量为2%和4%时,泡孔平均直径与纯EPP相比,100 μm降低到80 μm,这是因为硅酸盐粉末在PP基体中充当了成核剂的作用,使得发泡过程中发泡体系里用了更多的成核点,所以EPP的泡孔密度变大,泡孔直径变小。在c图中,可以看到泡孔壁的形态有所不同,这是因为有硅酸盐粉末进入到了聚丙烯链段之中,可以提高泡孔壁强度。随着硅酸盐粉末含量的进一步提高,7%含量以上时可以发现此时泡孔平均直径进一步急剧下降到20 μm,但是由于釜式发泡聚丙烯发泡粒子技术的限制,过低的孔径导致水蒸气成型时水蒸气与携带的热量无法穿透EPP粒子导致融化程度不足,粒子间的粘接强度不足。

3.3 硅酸盐粉末含量对EPP成型板高温下形变程度的影响

表3 改性EPP成型板在90度烘箱中
热处理不同时间后的尺寸变化率

	0h	1h	3h	6h	24h
EPP-0	0%	2.8%	2.8%	4.2%	5.5%
EPP-2	0%	0%	1.0%	1.7%	1.8%
EPP-4	0%	0.2%	0.2%	0.4%	0.4%
EPP-7	0%	0.9%	2.3%	2.8%	3.0%
EPP-15	----	----	----	----	----

表3是不同EPP成型板在90度烘箱中热处理不同时间后的尺寸变化率。从表中可以看出,EPP-0板在经过24小时热处理后,尺寸发生明显变化,尺寸变化率达到5.5%,而添加硅酸盐粉末之后EPP成型板的尺寸变化率明显降低,其中EPP-4成型板的尺寸变化率最低,24小

时90℃环境下尺寸变化率只有0.4%,从DSC曲线中也可以发现EPP-4拥有最高的高温结晶度,这使得成型板中EPP-4成型板有着更多的高温结晶作为骨架支撑整个结构,减少形变。EPP-15粒子由于其低温结晶度过小,而且泡孔直径太小,在成型过程中水蒸气与携带的热量无法穿透,无法制备有结合强度的EPP成型板。

四、结论

(1) 通过硅酸盐粉末改性的聚丙烯通过釜式发泡法制备聚丙烯发泡珠粒,且具有双熔融峰结构。随着硅酸盐粉末含量的提高,高温熔融峰所代表的高温结晶度呈现先升高后降低的趋势,在硅酸盐粉末含量达到4%时,得到最高的高温结晶度14.6%。

(2) EPP的泡孔特性与硅酸盐粉末含量是密切相关的,少量的硅酸盐粉末可以降低泡孔平均直径到80 μm,提高泡孔密度。硅酸盐粉末达到7%以上后,过多的硅酸盐粉末会导致泡孔尺寸不均匀,过小的泡孔会导致无法成型;4%硅酸盐粉末含量的EPP拥有最佳的微观形貌。

(3) 硅酸盐粉末的加入可以提高聚丙烯发泡珠粒的耐热形变性能,其中4%硅酸盐粉末含量的EPP90℃处理24h后尺寸变化率仅为0.4%。

参考文献:

- [1]郭艳婷.使用高压釜制备聚丙烯发泡珠粒(EPP)的理论及技术.华南理工大学.
- [2]Zhang B, Wei F. Application of Foamed Polypropylene Material in Automobile Interior Design[J]. Auto Engineer, 2019.
- [3]Jiang X L, Tao L, Xu Z M, et al. Effects of crystal structure on the foaming of isotactic polypropylene using supercritical carbon dioxide as a foaming agent[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 48(2):167-175.
- [4]刘有鹏.聚丙烯发泡珠粒的双熔融峰形成及影响因素[J].石油化工, 2013, 42(9): 4.
- [5]熊业志, 刘月香, 胡圣飞, 等.聚丙烯发泡珠粒的结晶熔融行为与发泡特性[J].高分子材料科学与工程, 2016, 32(9): 5.
- [6]Hou J, Zhao G, Wang G. Polypropylene/talc foams with high weight-reduction and improved surface quality fabricated by mold-opening microcellular injection molding[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021(3).