

# 钛酸酯偶联剂干法改性碳酸氢钾及其在PP/LDPE微发泡材料中的应用

周业富<sup>1</sup>, 童张法<sup>1\*</sup>, 廖丹葵<sup>1</sup>, 陈小鹏<sup>1</sup>, 梁志超<sup>2</sup>, 李增福<sup>2</sup>

(1. 广西大学化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530000;

2. 广西田东锦桂科技有限公司, 广西 百色 531500)

**摘要:** 为提高碳酸氢钾(PB)的初始热分解温度,使其满足聚丙烯(PP)/低密度聚乙烯(LDPE)微发泡材料工艺条件的要求,对比不同改性剂对PB的改性效果。采用钛酸酯偶联剂(TCA)对PB进行包覆改性,考察配方比例对微发泡功能的影响,对改性样品以及PP/LDPE微发泡材料进行分析和表征。结果表明:当 $m(\text{PB}):m(\text{TCA})$ 为1.0:0.8时,改性PB(TCA@PB)的初始热分解最高温度为201.7℃,热分解温度区间为32℃。由于TCA在PB表面形成了致密的包覆层,TCA@PB的初始热分解温度得到大幅提升。当 $m(\text{PP}):m(\text{LDPE})$ 为9:1、TCA@PB添加量为1.5 phr时,PP/LDPE微发泡材料具有最小的表观密度(0.811 g/cm<sup>3</sup>)以及最大的拉伸强度(28.45 MPa)、弯曲强度(41.37 MPa)和冲击强度(29.37 kJ/m<sup>2</sup>)。

**关键词:** 钛酸酯偶联剂;碳酸氢钾;聚丙烯;微发泡材料;干法改性

中图分类号: TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0007-06

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.002

## Dry Modification of Potassium Bicarbonate with Titanium Coupling Agent and Its Application in PP/LDPE Micro-foam Materials

ZHOU Yefu<sup>1</sup>, TONG Zhangfa<sup>1\*</sup>, LIAO Dankui<sup>1</sup>, CHEN Xiaopeng<sup>1</sup>, LIANG Zhichao<sup>2</sup>, LI Zengfu<sup>2</sup>

(1. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resources Processing and Process Strengthening Technology,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China;

2. Guangxi Tiandong Jingui Technology Co., Ltd., Baise 531500, China)

**Abstract:** To increase the initial thermal decomposition temperature of potassium bicarbonate (PB) so that it meets the process requirements for polypropylene (PP)/low-density polyethylene (LDPE) microfoamed materials, the modification effects of different modifying agents on PB were compared. Titanate coupling agent (TCA) was used to coat and modify PB, and the influence of the formulation ratio on the microfoaming functionality was investigated. The modified samples and PP/LDPE microfoamed materials were analyzed and characterized. The results showed that when the  $m(\text{PB}) : m(\text{TCA})$  was 1.0 : 0.8, the modified PB (TCA@PB) exhibited a maximum initial thermal decomposition temperature of 201.7 °C and a thermal decomposition temperature range of 32 °C. Due to the formation of a dense coating layer of TCA on the surface of PB, the initial thermal decomposition temperature of TCA@PB was significantly increased. When the  $m(\text{PP}) : m(\text{LDPE})$  was 9 : 1 and the adding amount of TCA@PB was 1.5 phr, the PP/LDPE microfoamed material achieved the lowest apparent density (0.811 g/cm<sup>3</sup>) and the highest tensile strength (28.45 MPa), flexural strength (41.37 MPa), and impact strength (29.37 kJ/m<sup>2</sup>).

**Keywords:** TCA; PB; PP; Micro-foam material; Dry modification

收稿日期 Submitted date 2025-01-11; 修回日期 Revised date 2025-02-05; 录用日期 Accepted date 2025-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(52162004); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金资助项目(2021Z011); 广西田东锦桂科技有限公司-广西大学横向项目(1416312AJS210625034)

\*联系人, zhftong@sina.com

引用本文: 周业富, 童张法, 廖丹葵, 等. 钛酸酯偶联剂干法改性碳酸氢钾及其在PP/LDPE微发泡材料中的应用[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 7-12.

Citation: ZHOU Y F, TONG Z F, LIAO D K, et al. Dry modification of potassium bicarbonate with titanium coupling agent and its application in PP/LDPE micro-foam materials[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 7-12.

聚丙烯(PP)是用途广泛的传统塑料材料之一<sup>[1]</sup>,通常为半透明无色固体,无毒无味,密度小,成本低<sup>[2]</sup>,具有良好的电性能<sup>[3]</sup>和绝缘性能<sup>[4]</sup>,广泛用于包装工业<sup>[5]</sup>、汽车工业<sup>[6]</sup>、建筑行业<sup>[7]</sup>、体育休闲<sup>[8]</sup>等领域。PP微发泡材料是新型材料,可以进一步降低PP材质部件的质量<sup>[9]</sup>。微发泡材料指的是泡孔尺寸为1~100  $\mu\text{m}$ 、泡孔密度为 $10^7\sim 10^{12}$ 个/ $\text{cm}^3$ 的材料,材料总密度相比发泡前下降5%~95%<sup>[10]</sup>。PP微发泡材料以其轻量化的特性、优异的保温隔热性能、出色的吸声降噪效果以及良好的缓冲减震能力,逐渐成为研究的热点<sup>[11]</sup>。发泡剂分为有机发泡剂和无机发泡剂<sup>[12]</sup>,相比有机发泡剂,无机发泡剂具有价格低廉、绿色环保等优点<sup>[11]</sup>,但无机发泡剂热初始分解温度远远未达到PP加工温度,发泡剂会过早地分解产生气体,气体难以保留在PP材料中,导致PP发泡材料泡孔较少,性能不佳<sup>[13]</sup>。

常用于碳酸氢盐发泡的改性剂包括硬脂酸<sup>[14]</sup>、柠檬酸<sup>[15]</sup>等。韩媛迪等<sup>[16]</sup>通过铝酸酯熔融包覆碳酸氢钾(PB),使其分解温度由150  $^{\circ}\text{C}$ 提升至203.9  $^{\circ}\text{C}$ ;谢度坤等<sup>[17]</sup>使用硬脂酸包覆碳酸氢钙,使其分解温度提高至170.2  $^{\circ}\text{C}$ ;罗丹<sup>[18]</sup>在碳酸氢钠表面聚合包覆一层环氧树脂后,采用软脂酸进行二次包覆,使碳酸氢钠胶囊的分解温度提高至178  $^{\circ}\text{C}$ ;FASIHI等<sup>[19]</sup>发现,用碳酸氢钠与柠檬酸的混合物作为化学发泡剂,用膨脹石墨成核剂代替滑石,可使泡沫材料具有更高的泡孔密度和更均匀的泡孔结构;GOUISSEM等<sup>[20]</sup>研究发现,碳酸氢钠与柠檬酸混合使用,低密度聚乙烯材料的泡孔密度更大,尺寸更细、更规则。用于包覆碳酸氢盐的改性剂多为柠檬酸、硬脂酸,但采用钛酸酯偶联剂(TCA)对碳酸氢盐改性的研究鲜有报道。

本文对比不同改性剂对PB的改性效果,选择TCA作为改性剂,考察TCA的最佳用量并分析其包覆机理。将TCA改性后的PB(TCA@PB)与低密度聚乙烯制备发泡母粒后,与PP共混注塑成型,对样条进行发泡性能以及力学性能分析,得到最佳的发泡剂用量。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PB、碳酸氢钠、碳酸氢钙,分析纯,天津市众联化学试剂有限公司;铝酸酯偶联剂,DL-411,分析纯,康锦新材料科技有限公司;硬脂酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;柠檬酸,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;TCA, KR-TTS,分析纯,淮安和元化工有限公司;棕榈酸,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,质量分数99.7%,天津市大茂化学品有限公司;去离子水,自制;PP, M17,东莞市樟木头鑫毅城塑胶经营部;低密度聚乙烯(LDPE), 2426H,东莞市樟木头鑫毅城塑胶经营部。

### 1.2 仪器与设备

磁力搅拌水浴锅, H CJ-4E, 常州朗越仪器制造有限公司;电热恒温干燥箱, JB/T5520-91, 上海圣欣科学仪器有限公司;热重分析仪(TG), TG 209 F3, 德国耐驰公司;扫描

电子显微镜(SEM), ZEISS Sigma 300, 德国蔡司公司;X射线衍射仪(XRD), Rigaku D/MAX 2500V, 日本理学公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), Nicolet 6700, 美国赛默飞世尔公司;注塑机, HTZB-5T, 海天科技有限公司;转矩流变仪-锥双挤出平台, RM-200C, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;高速混合机, SMF-500, 杭苏机械有限公司;小型混料机, GH-5L, 龙的仪器有限公司;万能试验机, TH210, 海天科技有限公司;筒支梁无缺口冲击试验机, CB-YQ-50D, 济南川佰仪器设备有限公司。

## 1.3 样品制备

### 1.3.1 湿法改性

分别称取20 g PB和10 g改性剂,加入装有100 mL无水乙醇的烧杯中,用磁力搅拌器加热至60  $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌,直到无水乙醇完全蒸发,将样品置于50  $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥24 h,研磨备用。

### 1.3.2 干法改性

分别称取4、8、12、16、20 g改性剂,加入烧杯中,通过磁力搅拌器加热至70  $^{\circ}\text{C}$ ,待改性剂完全熔融后,加入20 g PB持续搅拌均匀,在常温环境下冷却,研磨待用。

### 1.3.3 PP/LDPE微发泡材料的制备

表1为PP/LDPE微发泡材料配方。将改性PB和LDPE按照表1比例加入混料机中,混合均匀后倒入挤出机中,挤出,制得发泡母粒。温度设置为:喷嘴温度160  $^{\circ}\text{C}$ ,一区温度155  $^{\circ}\text{C}$ ,二区温度150  $^{\circ}\text{C}$ ,三区温度145  $^{\circ}\text{C}$ ,四区温度140  $^{\circ}\text{C}$ ,转速30 r/min。使用注塑机将发泡母粒与PP进行注塑成型,设置注塑机的5个操作区温度分别为175、195、205、210、220  $^{\circ}\text{C}$ ,挤出压力5 MPa。制备的样品裁剪好后干燥保存。

表1 PP/LDPE微发泡材料配方

Tab.1 Formula of PP/LDPE micro-foam materials 单位:g

样品	$m_{\text{PP}}$	$m_{\text{LDPE}}$	$m_{\text{TCA@PB}}$
T0	1 000	0	0
T1	900	100	5
T2	900	100	10
T3	900	100	15
T4	900	100	20
T5	900	100	25

### 1.4 性能测试与表征

TG测试:称取8 mg试样,升温速率设置20 K/min,在 $\text{N}_2$ 气氛下从40  $^{\circ}\text{C}$ 升温至800  $^{\circ}\text{C}$ 。

SEM测试:将样品均匀地铺展在导电胶表面,将PP/LDPE微发泡材料样条经液氮脆断后固定截面,随后进行喷金处理,以赋予材料良好的导电性能。处理完毕后,使用扫描电子显微镜对样品微观形貌进行测试和表征。

FTIR测试:将测试样品与KBr以1:100的质量比研磨均匀,在红外灯下充分烘干,使用压片机将其压制成片。

最后,将压片后的样品置于傅里叶变换红外光谱仪中测量波数范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的吸收光谱。

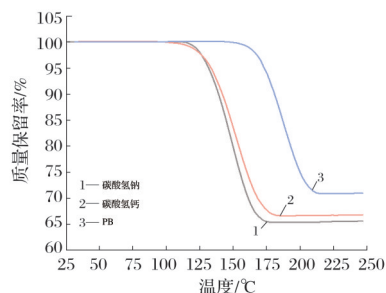
**XRD测试:**将烘干后的样品装入带凹槽的载玻片内,使用平整的玻璃片压实。最后,将制备好的样品置于X射线衍射仪中进行物相分析。扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ ,步长 $0.02^\circ$ ,扫描速度 $10\ (^{\circ})/\text{min}$ 。

**力学性能测试:**按照GB/T 1040.1—2018测试PP/LDPE微发泡材料的拉伸性能,样条尺寸 $150.0\text{ mm}\times 20.0\text{ mm}\times 6.2\text{ mm}$ ,拉伸速率 $10\text{ mm}/\text{min}$ 。按照GB/T 9341—2008测试材料的弯曲性能,样条尺寸 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ,弯曲速率 $2\text{ mm}/\text{min}$ 。按照GB/T 1040.1—2018测试材料的简支梁无缺口抗冲击强度,样条尺寸 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

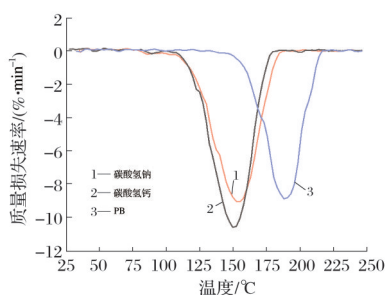
## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸氢盐的热分解性能

图1为碳酸氢盐的TG与DTG曲线。从图1可以看出,碳酸氢钙、碳酸氢钠、PB热分解反应均为吸热反应,碳酸氢钙的初始热分解温度为 $98.57^\circ\text{C}$ ,碳酸氢钠的初始热分解温度为 $106.38^\circ\text{C}$ ,PB的初始热分解温度为 $147.3^\circ\text{C}$ ,相比碳酸氢钠、碳酸氢钙,PB具有更高的初始热分解温度。同时,PB的热分解温度区间为 $63.96^\circ\text{C}$ ,比碳酸氢钙、碳酸氢钠均低。热分解温度区间较窄,更有利于发泡剂在注塑时形成更均匀稳定的泡孔<sup>[21]</sup>。



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

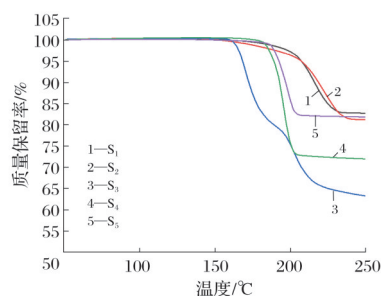
图1 碳酸氢盐的TG与DTG曲线

Fig.1 TG and DTG curves of bicarbonate

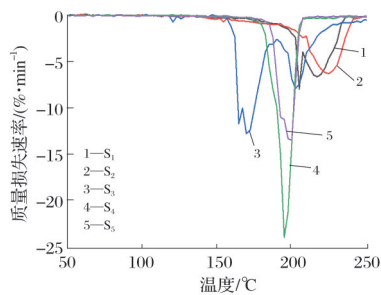
### 2.2 改性剂对PB热性能的影响

由于柠檬酸熔点较高,不适用干法改性,所以采用湿法改性的方法以 $m(\text{PB}):m(\text{改性剂})$ 为 $1.0:0.5$ 的比例制备不同改性剂改性的PB,考察TCA、铝酸酯偶联剂、硬脂酸、棕榈酸、柠檬酸等改性剂对其改性的效果。图2为不同改

性剂改性PB的TG与DTG曲线,表2为不同改性剂改性PB的热分解数据。从图2和表2可以看出,TCA、铝酸酯偶联剂、硬脂酸、棕榈酸、柠檬酸均能提高PB的初始热分解温度( $t_0$ ),但相比其他改性剂,TCA的改性效果最佳,TCA@PB的 $t_0$ 最高,达到 $193.6^\circ\text{C}$ 。由于干法改性和湿法改性对碳酸氢盐的热力学性质影响不大<sup>[22]</sup>,加上TCA在乙醇中的溶解度较小,容易导致包覆不佳,所以采用干法改性进行TCA@PB样品的制备。其在工业生产上更加便利,有利于进行大批量制备,进一步节约企业成本。



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图2 不同改性剂改性PB的TG与DTG曲线

Fig.2 TG and DTG curves of PB modified by different modifiers

表2 不同改性剂改性PB的热分解数据

Tab.2 Thermal decomposition data of PB modified by different modifiers

编号	改性剂	$t_0/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$	$t_f/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$	$L/\%$
S <sub>1</sub>	TCA	193.6	202.7	228.0	34.4	17.5
S <sub>2</sub>	铝酸酯偶联剂	172.3	217.2	239.7	67.4	20.2
S <sub>3</sub>	硬脂酸	163.1	170.7	206.8	43.7	37.6
S <sub>4</sub>	棕榈酸	170.2	193.9	208.4	38.2	26.7
S <sub>5</sub>	柠檬酸	176.8	192.5	209.2	32.4	18.5

注:  $t_p$ 为最大失重速率温度,  $t_f$ 为终止热分解温度,  $\Delta t$ 为 $t_f$ 与 $t_0$ 的差值,  $L$ 为分解量; 下表同。

图3为PB和不同改性剂改性PB的SEM照片。从图3a可以看出,PB颗粒整体分明,分布均匀。从图3b可以看出,在TCA@PB中,TCA已完整地包覆在PB表面,颗粒较为匀称,分散性较好,无明显团聚或结块现象。从图3c~图3e可以看出,经铝酸酯偶联剂、硬脂酸、棕榈酸3种改性剂包覆的PB样品均呈一定的层状或片状结构,出现团聚现象,这可能会导致其在挤出混合过程中无法均匀分布在母粒中。从

图3f可以看出,柠檬酸改性后的PB,柠檬酸能够较好地包覆PB,颗粒分明,但其改性PB的初始热分解温度相对较低。为此,选用TCA作为PB的改性剂。

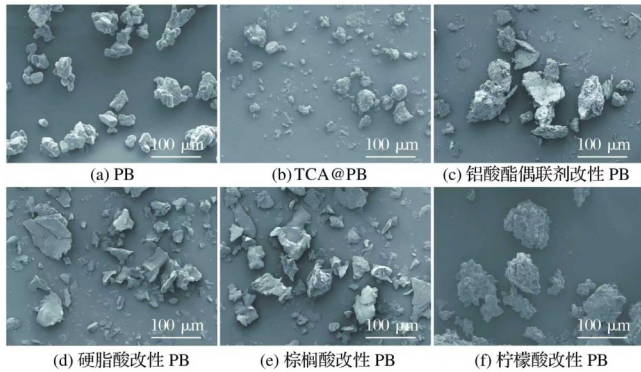


图3 PB和不同改性剂改性PB的SEM照片(100×)

Fig.3 SEM images of PB and PB modified by different modifiers (100×)

### 2.3 TCA用量对PB热性能的影响

选用TCA为改性剂,采用干法改性的方法制备不同TCA用量的改性PB样品,考察TCA用量对PB的热性能影响。图4为TCA@PB的TG与DTG曲线,表3为TCA@PB的热分解数据。

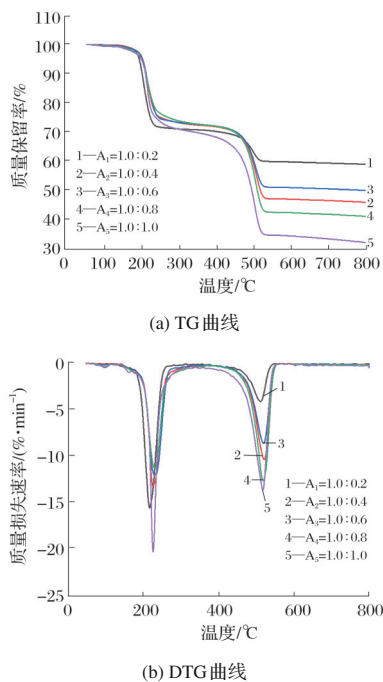


图4 TCA@PB的TG与DTG曲线  
Fig.4 TG and DTG curves of TCA@PB

从图4和表3可以看出,TCA的加入使PB的 $t_0$ 提高。这是因为TCA表面活泼官能团可以与PB表面的羟基反应,通过键合作用TCA在PB表面形成了致密的包覆层。TCA的 $t_0$ 较高,能够起到隔热效果,进而延缓芯层PB的分解,从而使TCA@PB的 $t_0$ 得到提高。随着TCA用量的增加,TCA@PB的 $t_0$ 呈上升趋势,当 $m(\text{PB}):m(\text{TCA})$ 为1.0:0.8时,TCA@PB的 $t_0$ 达到最大值,为201.7℃,较纯

PB的147.3℃提高54.4℃,分解区间最小,为32.0℃。继续增加TCA的用量,TCA@PB的 $t_0$ 有所降低。究其原因,可能是当TCA用量过大时,整体的黏度过大,大量的TCA发生偶联作用,不利于TCA均匀完整地包覆在PB上。所以,TCA@PB的最佳配比 $m(\text{PB}):m(\text{TCA})$ 为1.0:0.8。

表3 TCA@PB的热分解数据

Tab.3 Thermal decomposition data of TCA@PB

编号	$m(\text{PB}):m(\text{TCA})$	$t_0/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$	$t_f/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$	$L/\%$
A <sub>1</sub>	1.0:0.2	192.1	216.3	246.6	54.5	30.1
A <sub>2</sub>	1.0:0.4	196.0	209.8	246.3	50.3	28.2
A <sub>3</sub>	1.0:0.6	199.3	216.6	242.4	43.1	28.1
A <sub>4</sub>	1.0:0.8	201.7	214.5	233.7	32.0	28.5
A <sub>5</sub>	1.0:1.0	198.5	213.8	236.9	38.4	30.9

### 2.4 FTIR分析

图5为TCA、PB、TCA@PB的FTIR谱图。从图5可以看出,样品中834、1 010、1 400  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰为PB中碳酸根( $\text{CO}_3^{2-}$ )的弯曲振动峰,1 460  $\text{cm}^{-1}$ 和2 850  $\text{cm}^{-1}$ 处为TCA的亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )的振动峰,在2 910  $\text{cm}^{-1}$ 处有明显的峰强,这属于TCA甲基( $-\text{CH}_3$ )的吸收峰,在TCA和TCA@PB均有出现。1 700  $\text{cm}^{-1}$ 处为酯基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动峰,698  $\text{cm}^{-1}$ 和1 630  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的峰为可归因于PB表面羟基( $-\text{OH}$ )的弯曲振动峰和拉伸振动峰,此处的振动峰在改性PB样品并没有显示,证实了在TCA改性PB过程中形成新的键合,TCA已包覆在PB表面,且在包覆的过程中发生化学偶联,TCA以化学包覆与物理包覆的方式包覆在PB表面。

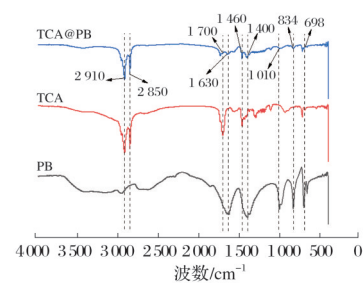


图5 TCA、PB、TCA@PB的FTIR谱图  
Fig.5 FTIR spectra of TCA, PB and TCA@PB

### 2.5 XRD分析

图6为PB、TCA、TCA@PB的XRD谱图。从图6可以看出,TCA@PB在 $2\theta$ 为21.68°和23.92°等位置出现新的衍射峰,该出峰位置与TCA样品的衍射峰一致,表明TCA已包覆在PB表面。在TCA@PB样品中发现与PB的衍射峰一致的出峰位置,但有所减弱。分析表明,TCA的加入并没有改变PB颗粒的晶体结构,可以证实TCA已成功包覆在PB表面,形成TCA@PB复合材料,从而显著改善其热分解性能。

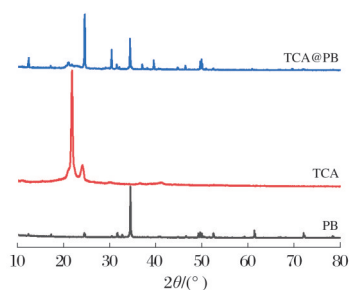


图6 PB、TCA、TCA@PB的XRD谱图

Fig.6 XRD patterns of PB, TCA and TCA@PB

## 2.6 发泡剂含量对PP/LDPE微发泡材料的影响

由于在加工温度下PP熔体强度及黏度急剧下降,发泡气体容易逃逸,所以采用与PP具有较好相容性且熔体强度较高的LDPE作为母粒树脂基体,TCA@PB作为发泡剂制备母粒,与PP共混。注塑成型后,考察发泡剂用量对PP/LDPE微发泡材料力学性能、表观密度、微观形貌的影响。

### 2.6.1 力学性能

表4为TCA@PB用量对PP/LDPE微发泡材料力学性能的影响。从表4可以看出,与PP相比,PP/LDPE微发泡材料的拉伸强度和弯曲强度均有所下降。随着TCA@PB用量的增加,材料的拉伸强度和弯曲强度呈先升高后降低的趋势。当TCA@PB的添加量为1.5 phr时,材料的拉伸强度达到28.45 MPa,弯曲强度为41.37 MPa,冲击强度为29.37 kJ/m<sup>2</sup>。然而,随着TCA@PB用量的进一步增加,材料的力学性能逐渐下降。这主要是由于过量的发泡剂会导致材料内部气体过多,引起泡孔合并、塌陷以及泡孔尺寸过大等问题<sup>[22]</sup>,最终对材料的力学性能产生不利影响。因此,当TCA@PB的添加量为1.5 phr时,材料的力学性能达到最佳。

表4 TCA@PB用量对PP/LDPE微发泡材料力学性能的影响

Tab.4 Effect of TCA@PB content on mechanical properties of PP/LDPE micro-foam materials

样品	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )
T0	30.39	43.72	24.49
T1	26.84	37.55	25.78
T2	27.13	40.16	27.82
T3	28.45	41.37	29.37
T4	27.29	40.43	27.29
T5	25.64	38.93	26.25

### 2.6.2 表观密度

图7为TCA@PB用量对PP/LDPE微发泡材料表观密度的影响。从图7可以看出,加入发泡母粒后,PP/LDPE微发泡材料的密度得到大幅降低。一方面是发泡剂分解后产生的气体占据了PP的内部空间,内部形成泡孔结构,从而降低PP材料的密度;另一方面由于发泡母粒基体树脂为LDPE,其密度也比PP稍小,也为PP轻质化作出贡

献。PP/LDPE微发泡材料的密度先降低后升高,在改性PB添加量为1.5 phr时具有最小的表观密度0.811 g/cm<sup>3</sup>。其原因可能是随着TCA@PB用量的增加,微发泡材料中的泡孔增加,泡孔较小,泡孔分布较为均匀。而TCA@PB用量继续增加,会导致材料内部泡孔发生逃逸、并孔、塌陷等现象。加入过多的TCA@PB会使其更多的热分解产物留在发泡材料中,这都会导致PP/LDPE微发泡材料表观密度的增加。

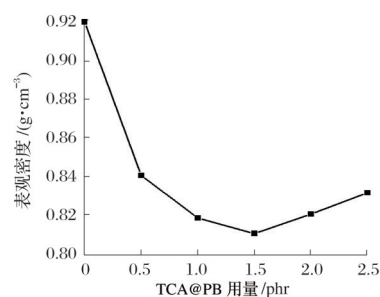


图7 TCA@PB用量对PP/LDPE微发泡材料表观密度的影响

Fig.7 Effect of TCA@PB content on apparent density of PP/LDPE micro-foam materials

### 2.6.3 微观形貌

图8为PP/LDPE微发泡材料的SEM照片。从图8a可以看出,T<sub>0</sub>为PP树脂,其表面光滑,无颗粒且未出现任何空隙。从图8b和图8c可以看出,当TCA@PB的添加量为0.5、1.0 phr时,PP/LDPE微发泡材料T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>泡孔数量较少且分布不均匀。这是因为发泡剂含量不足,生成的气体不足以均匀饱满地分散至PP材料中。从图8d可以看出,TCA@PB的添加量为1.5 phr的发泡材料T<sub>3</sub>泡孔数量多且大小均一,分布均匀。从图8e和图8f可以看出,当发泡剂添加量继续增加时,会导致发气量过大,T<sub>4</sub>、T<sub>5</sub>泡孔相互合并,出现并孔、泡孔塌陷等现象。

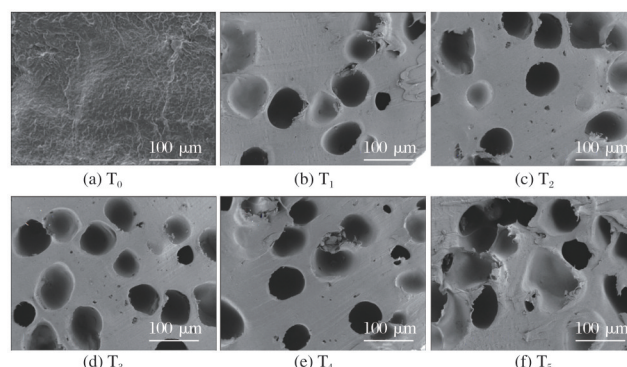


图8 PP/LDPE微发泡材料SEM照片(100×)

Fig.8 SEM images of PP/LDPE micro-foam materials (100×)

## 2.7 TCA干法改性PB及其微发泡机理

图9为TCA干法改性PB及其微发泡机理。从图9可以看出,PB表面的羟基与TCA表面活泼官能团反应<sup>[23]</sup>,TCA通过键合作用在PB表面形成致密的包覆层,由于TCA的 $t_0$ 较高,能够起到隔热效果,进而延缓了内层PB的

分解,从而使包覆改性后的PB的 $t_0$ 得到提高。将TCA@PB和LDPE、PP进行挤出注塑后,随着PP注射温度的提高,PB的包覆层逐渐软化分解,PB不断热分解生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,导致PP内部充满 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 而形成微发泡材料。

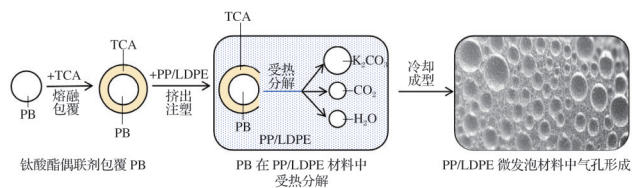


图9 TCA干法改性PB及其微发泡机理

Fig.9 Dry modification of PB by TCA and its micro-foam mechanism

### 3 结论

本研究结果表明,TCA@PB的效果比其他改性剂效果更好。当 $m(\text{PB}):m(\text{TCA})$ 为1.0:0.8时,TCA@PB的 $t_0$ 最高,为201.7 $^{\circ}\text{C}$ ;热分解温度区间最小,为32.0 $^{\circ}\text{C}$ 。TCA是以化学包覆与物理包覆的方式包覆在PB表面,在包覆的过程中未改变PB的晶体结构,而且采用干法改性PB不需要烦琐的工艺设备,操作简单方便,具有广阔的工业化应用前景。与未发泡PP相比,PP/LDPE微发泡材料的拉伸强度、弯曲强度有所降低,但是冲击强度有所提高。当 $m(\text{PP}):m(\text{LDPE})$ 为9:1,改性PB为1.5 phr时,PP/LDPE微发泡材料具有最小的表观密度0.811 $\text{g}/\text{cm}^3$ 、最大的拉伸强度28.45 MPa、最大的弯曲强度41.37 MPa和最大的冲击强度29.37 $\text{kJ}/\text{m}^2$ 。

### 参考文献

- [1] HOSSAIN M T, SHAHID M A, MAHMUD N, et al. Research and application of polypropylene: A review[J]. Discover Nano, 2024, 19(1): 2.
- [2] DERBALI I, TEREKHINA S, GUILLAUMAT L, et al. Rapid manufacturing of woven comingled flax/polypropylene composite structures[J]. International Journal of Material Forming, 2019, 12(6): 927-942.
- [3] WANG M T, HU S X, ZHANG W J, et al. Electrical properties enhancement of dually grafting modification for polypropylene cable insulation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, DOI: 10.1002/app.56169.
- [4] ZHANG Y Y, SHI K S, ZANG C Y, et al. Improved insulation properties of polypropylenes in HVDC cables using aqueous suspension grafting[J]. Materials, 2022, 15(18): 6298.
- [5] LIU Y L, WANG Y R, DU M R, et al. Polypropylene packaging alleviates the quality deterioration of *Lentinus edodes* through antioxidant system and phenylpropane pathway[J]. Food Bioscience, 2024, 58: 103602.
- [6] SINGH B, DESSALEGN Y, MOHAMMED J, et al. Analyses on flexural properties and process optimization of bamboo fiber-polypropylene composites for automobile applications[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024, DOI: 10.1007/s13399-024-05961-z.
- [7] KARIMI F, SOLTANI P, ZARREBINI M, et al. Acoustic and thermal performance of polypropylene nonwoven fabrics for insulation in buildings[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 50: 104125.
- [8] ALZEBDEH K I, NASSAR M M A. An integrated approach to evaluate mechanical performance of date palm filler reinforced polypropylene[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105583.
- [9] 董成磊, 张旭, 马令庆, 等. 化学微发泡聚丙烯材料研究进展[C]//2022年中国家用电器技术大会论文集. 宁波: 中国家用电器协会, 2023.
- [10] 谢紫龙, 唐小红, 张琴, 等. 新能源汽车用聚丙烯基微发泡复合材料[J]. 塑料工业, 2022, 50(6): 49-55.
- [11] CHEN M X, JIANG Z L, ZHU M, et al. Effect of secondary foaming on the structural properties of polyurethane polishing pad[J]. Materials, 2024, 17(11): 2759.
- [12] 高贺勇, 郭超, 高贺昌, 等. 丁腈橡胶丙烯腈含量对丁腈橡胶/聚苯乙烯发泡材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2024, 71(1): 29-34.
- [13] 熊鹏, 罗丹, 裴响林, 等. 微胶囊碳酸氢钠合成工艺及热分解特性的研究[J]. 高分子通报, 2021(2): 38-45.
- [14] 杨贵昌, 王灿耀, 易庆锋, 等. 闭模发泡聚丙烯材料的研究[J]. 海峡科学, 2018(5): 25-27.
- [15] TSAGDI A, DROSSOS I, GEORGIU D, et al. Injection molded PP foams using food ingredients for food packaging applications[J]. Polymers, 2021, 13(2): 288.
- [16] 韩媛迪, 邹昀, 梁志超, 等. 高温型碳酸氢钾发泡剂制备及其在聚丙烯微发泡材料中的应用[J]. 化工进展, 2025, 44(3): 1599-1606.
- [17] 谢度坤, 邹昀, 陈小鹏, 等. 碳酸氢钙改性及其热分解动力学[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2023, 48(1): 181-191.
- [18] 罗丹. 碳酸氢钠改性及其在聚烯烃材料中发泡行为的影响[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2021: 32-33.
- [19] FASIHI M, TARGHI A A, BAYAT H. The simultaneous effect of nucleating and blowing agents on the cellular structure of polypropylene foamed via the extrusion process[J]. e-Polymers, 2016, 16(3): 235-241.
- [20] GOUISSEM L, BENMEKIDECHE A. Contribution to the expansion of low density polyethylene by the use of chemical blowing agents based on sodium bicarbonate and/or citric acid[J]. Polymer Science, Series A, 2021, 63(5): 542-555.
- [21] 曹贤武, 张轶钧, 伍巍, 等. 碳酸氢钠的改性及其热分析[J]. 化工进展, 2012, 31(10): 2176-2182.
- [22] 葛铁军, 唐昊洋, 张美玲. 注塑用聚丙烯化学发泡专用料的研制与性能[J]. 塑料, 2020, 49(3): 42-46.
- [23] SABRI BALI, SATGUNAM M, MANAP A, et al. Physical and chemical investigation of  $\text{TiO}_2$  nanotubes treated with isopropyl triisostearoyl titanate (KR-TTS) [J]. Journal of Nanomaterials, 2023, 2023(1): 7961857.