

辐射改性聚丙烯的超临界二氧化碳发泡性能研究

王谋华 邢哲 刘伟华 张文发 张文礼 吴国忠

(中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

摘要 对 γ -射线辐射改性聚丙烯(PP)进行超临界二氧化碳(CO_2)发泡研究。用差示扫描热仪(DSC)、高级流变扩展系统(ARES)、熔体流动速率测试仪和扫描电镜(SEM)分别对辐射改性 PP 样品的熔点、粘度、熔体流动速率和 PP 泡沫的微孔形貌进行了表征。结果表明,经过 γ -射线辐照后 PP 熔点略有降低,粘度随吸收剂量的增加而明显降低。PP 经过辐射改性后的发泡性能得到改善,辐射改性 PP 容易获得发泡倍率更高的泡沫,同等发泡压力下辐射改性 PP 需要较低的发泡温度。

关键词 聚丙烯泡沫, 超临界二氧化碳, 辐射改性

中图分类号 TL13, O631.3+4

聚丙烯(PP)是重要的合成高分子,产量大,应用范围广。与其它常见的发泡材料相比,PP 发泡材料在使用性能、生产成本以及环保方面具有独特的优势。PP 发泡制品热稳定性可达 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,比聚苯乙烯(PS)的高 $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$,力学性能则明显优于聚乙烯(PE)发泡制品^[1]。然而,PP 分子链柔性大,分子链柔顺使其在熔融温度以上,熔体粘度迅速下降,这使得发泡过程难以控制,适宜的发泡温度区间只有几摄氏度^[2-3]。鉴于 PP 发泡的困难性,常使用改性的 PP 作为发泡基材。Sugimoto 等^[4]发现辐射改性可以使 PP 产生高分子量的接枝链,Lugao 等^[5]用辐射交联显著提高了 PP 的熔体强度,Hong^[6]研究了凝胶含量对 PP 发泡性能的影响,结果表明辐射交联可以提高 PP 的可发泡性。国内的熊茂林^[7]和汪永斌等^[8]用辐射增敏剂辐射交联 PP 制备高熔体强度聚丙烯,刘太闯等^[9]研究了这类高熔体强度聚丙烯的化学发泡性能,获得了很好的实验结果。

超临界二氧化碳(CO_2)作为一种泡沫塑料的物理发泡剂具价廉易得、不燃、不破坏臭氧层等诸多优点,使其成为最理想的“绿色”发泡剂^[10]。其基本发泡原理为:利用超临界 CO_2 的高扩散速率和对聚合物的渗透、溶胀和塑化能力,在高压下让 CO_2 溶于聚合物中,形成聚合物/气体均相饱和体系,然后通过降低聚合物/气体体系压力的方法引起热力

学上的过饱和,引发均相体系相分离,导致气泡成核、长大,最终形成聚合物泡沫。PP 的超临界 CO_2 发泡温度通常在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,甚至更低,明显低于化学发泡温度。Zhao 等^[3,11]研究了 PP 的超临界 CO_2 发泡行为,表明 PP 的发泡温度虽然较低,但可发的温度范围仍然较窄,因此改善 PP 的可发泡性依然非常重要。综合辐射改性 PP 的研究和超临界 CO_2 发泡 PP 的最新研究成果,本文采用 ^{60}Co γ -射线对 PP 进行辐射改性,用超临界 CO_2 对辐射改性 PP 进行发泡,研究辐射改性 PP 在超临界 CO_2 发泡条件下的发泡性能。

1 材料和方法

1.1 材料

PP, T30S (标准料),上海石油化工股份有限公司产;二氧化碳,纯度 $>99.5\%$,上海娄塘气站;二甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 设备与仪器

平板硫化机 QRB-350 $\times$ 2,上海第一橡胶机械厂;DSC822e 型差示扫描量热仪,瑞士梅特勒-托利多公司;ARES/RFS 型高级旋转流变仪,美国 TA 公司;场发射扫描电子显微镜(S-4800),日本

基金资助:国家自然科学基金“聚丙烯的辐射改性及其微孔发泡行为的同步辐射研究”(11079048)资助

第一作者:王谋华,男,1978年11月出生,2005年毕业于中国科学院山西煤炭化学研究所,目前在中国科学院上海应用物理研究所从事辐射高分子的科研工作,副研究员,E-mail: wangmouhua@sinap.ac.cn

通讯作者:吴国忠,男,研究员,E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn

收稿日期:初稿 2013-9-29,修回 2013-10-31

HITACHI 公司; 熔体流动速率测试仪, MFI452 型, 深圳万测实验设备有限公司; 超临界流体发泡实验装置, HL-F1/30+F0.3/30 型, 杭州华黎泵业有限公司; 钴源, 源强 1.9×10^{15} Bq, 中国科学院上海应用物理研究所世龙公司。

1.3 样品制备

将 PP 塑料粒子在平板硫化机上 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热压成 1 mm 厚的样品片。将样品隔绝空气后置于钴源中进行辐照, 吸收剂量分别为 10、20、30、40 kGy, 样品辐照后未经退火处理。使用超临界二氧化碳发泡装置将适当样片进行发泡, 具体步骤如下: 先将样品置于发泡高压釜内, 用二氧化碳反复充入和释放三次以置换出反应釜内的空气, 之后充入二氧化碳至 20 MPa 并维持压力, 升温至所需温度, 饱和 30 min, 快速打开放气阀门释放出反应釜中的二氧化碳, 平均减压速度 $10\text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 凝胶含量测试

称取约 0.3 g 辐照后的 PP 样品用 200 目不锈钢滤网包裹, 置于三口烧瓶中以沸腾二甲苯作为溶剂加热回流 8 h, 取出样品包用无水乙醇洗涤两次, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温干燥 24 h 直至恒重, 称重并按下式计算凝胶含量(R_{Gel} , %):

$$R_{\text{Gel}} = \frac{(W_t - W_f)}{W_0} \times 100$$

式中, W_t 为原样品和滤网的总质量, W_f 为剩余样品和滤网的总质量, W_0 为辐照交联 PP 样品的质量。

1.4.2 熔点和熔融焓测试

将约 7–10 mg PP 样品封入铝坩埚内, 在差示扫描量热仪上进行测试, 温度扫描范围为 $30\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气气氛, 流速 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的熔点由仪器从 DSC 曲线上测得, 熔融放热由 DSC 曲线积分获得, 并计算获得每克样品的放热量即为该样品的熔融焓。

1.4.3 动态流变性能分析

取 1 mm 厚片材样片, 采用平行板夹具($D\ 25\text{ mm}$), 测试温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 频率范围为 $0.1\text{--}100\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, 动态频率扫描。

1.4.4 熔体流动速率测定

熔体流动速率按 GB/T 3682-2000 测试。

1.4.5 体积膨胀率的测定

用排水法测量泡沫样品的密度, 按照下式计算体积膨胀率:

$$\phi = \frac{\rho_p}{\rho_f}$$

式中, ϕ 为体积膨胀率, ρ_p 和 ρ_f 分别为未发泡材料的密度和发泡材料的密度。

1.4.6 泡孔形貌分析

将发泡样品在液氮中充分冷却后脆断, 脆断面喷金处理, 然后利用扫描电镜(SEM)对断面进行拍照。用图像处理软件 Image Pro 分析电镜照片, 平均孔径 D 由下式计算:

$$D = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i}$$

式中, d_i 和 n_i 分别为电镜照片内统计泡孔的直径和具有该直径泡孔的数目。

2 结果与讨论

2.1 辐照处理对 PP 结构和流变性能的影响

真空条件下, PP 属于受辐射裂解和辐射交联共同作用的高分子材料, 两类反应的速率相当, 在没有充分杜绝氧气的实际实验条件下 PP 往往表现出明显的辐射裂解现象^[12-13]。表 1 列出了辐照处理前后 PP 的一些性能变化。从表中数据得, 当吸收剂量达到 40 kGy 时才产生微量的凝胶, 这与 PP 的凝胶点剂量较高一致。用 DSC 测得的 PP 的熔点随吸收剂量的增加逐渐降低, 从 $170.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至 40 kGy 时的 $168.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这是因为 PP 辐射裂解造成部分 PP 微晶的相互作用力减弱, 熔点降低。根据 DSC 曲线计算样品的熔融焓则随吸收剂量先增大后减小, 低剂量辐照熔融焓明显提高, 吸收剂量为 10 kGy 时, 熔融焓从 $76.38\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $98.04\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 然后随辐照剂量增加逐渐降低, 这是因为低剂量辐照时 PP 的裂解使得原来无定型区发生了分子链的重排, 结晶度增加。随着辐照剂量的增加, PP 分子间因交联产生了大量交联结构, 限制了 PP 裂解链段的自由移动和结晶重排, 导致吸收剂量增加结晶度逐渐降低。未辐照 PP 的熔体流动速率(MFR)为 $3.15\text{ g}\cdot(10\text{ min})^{-1}$ (表 1), 经过 γ -射线辐照后 PP 的 MFR 迅速增加, 表中数据显示, 从 10–20 kGy 样品的 MFR 变化不大, 当吸收剂量达到 30 kGy 后 PP 的 MFR 迅速增

加, MFR 增加说明 PP 经辐照处理后流动性大幅度提高, 这与 PP 的辐射裂解密切相关。

表 1 辐照处理对 PP 热性能和熔体流动速率的影响
Table 1 Effects of absorbed doses on the thermal and rheological properties of PP

吸收剂量/kGy Absorbed dose	凝胶含量/% Gel fraction	熔融温度/℃ T_m	熔融焓/ $J \cdot g^{-1}$ ΔH_f	熔体流动速率/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ MFR
0	0	170.4	76.38	3.15
10	0	169.7	98.04	19.5
20	0	169.8	92.15	21.3
30	0	168.2	92.15	42.6
40	0.6	168.2	82.46	57.0

对辐照处理前后 PP 的粘度进行了测量, 样品粘度与剪切频率的关系见图 1。可以看出, 未辐照的 PP 粘度在低频处粘度较高, 随着剪切频率增加, 粘度下降较快, 剪切变稀现象明显。随着吸收剂量的增加 PP 的粘度逐渐变小, 吸收剂量为 10 kGy 时 PP 的粘度较未辐照样品大幅降低, 继续增大辐照剂量, PP 的粘度降低幅度较小。粘度降低必然造成熔体流动速率数增加, 这与 MFR 的测量数据吻合。从图中还可看出, 辐照处理后 PP 的剪切变稀现象趋于缓和, 随着剪切频率的提高粘度下降幅度较小, 这可能和辐照时 PP 分子链发生了部分交联有关。

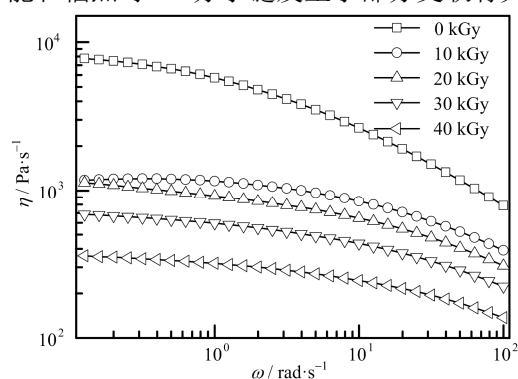


图 1 PP 样品的粘度随剪切频率的变化曲线
Fig.1 Complex viscosity of PP samples as a function of frequency with different absorbed doses

2.2 PP 发泡温度的影响

PP 的发泡温度和发泡压力是 PP 发泡控制的重要参数, 两个因素相互影响, 发泡压力高则发泡温度相对低, 反之亦然, 总体而言发泡压力适当提高有利于获得较好的发泡效果^[3,14]。实验中固定发泡压力为 20 MPa, 饱和时间 30 min, 考察了发泡温度对 PP 发泡过程的影响。图 2 是未经辐射改性的 PP 在不同发泡温度下获得的泡沫断面 SEM 图。图 2 中, 发泡温度为 147 ℃时, PP 可以发泡, 但是只有少量规则泡孔, 高倍 SEM 照片中显示泡沫断面存在大量海绵状微孔。当发泡温度提高到 150 ℃时,

大泡孔变得较多, 断面布满海绵状的微孔。发泡温度达到 152 ℃时, 产生了连续的大泡孔, 每个泡孔比较完整, 泡孔壁为完整的高分子连续相。当发泡温度达到 154 ℃时, 泡孔变大, 泡孔不规则, 泡孔壁破裂严重, 壁厚薄不均匀。对泡沫的密度测试和泡孔直径统计结果列于表 2。

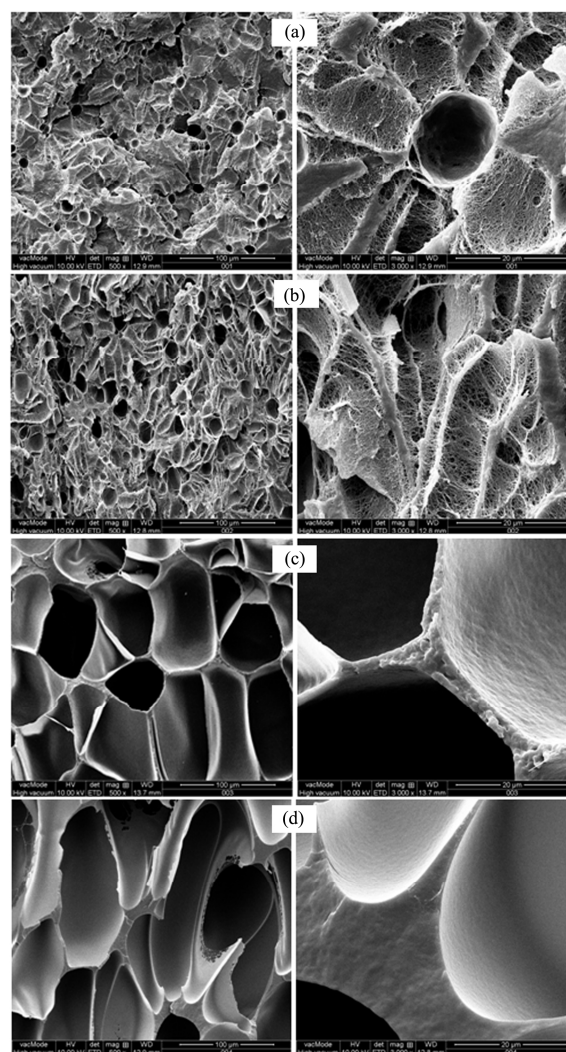


图 2 不同温度下获得的 PP 泡沫断面电镜照片
Fig.2 SEM micrographs of foamed PP obtained at different foaming temperatures: (a) 147 ℃, (b) 150 ℃, (c) 152 ℃, and (d) 154 ℃

表 2 发泡温度对 PP 泡沫的体积膨胀率和平均孔径等的影响
Table 2 Effects of foaming temperature on the foam volume expansion ratio and average cell diameter of PP foam

发泡温度 Foaming temperature / °C	泡沫密度 Foam density / g·cm ⁻³	体积膨胀率 Foam volume expansion ratio	平均孔径 Average cell diameter / μm
147	0.59	1.52	8
150	0.45	2.00	11
152	0.36	2.49	49
154	0.20	4.60	82

发泡温度为 147 °C 和 150 °C 时, PP 泡沫的体积膨胀率为 1.52 和 2.00, 此时体积的膨胀主要是微孔的贡献, 观测到的大孔平均直径约 10 μm, 说明样品虽然发泡, 但发泡不充分。当发泡温度提高至 152 °C 时, 虽然 PP 泡沫的体积膨胀率只有 2.49, 但此时泡孔主要以大孔存在, PP 本体中的小孔基本消失。发泡温度达 154 °C 时, 泡孔变大且破裂严重, 说明发泡过程中 PP 熔体已经不足以承受气泡胀大, 气泡破裂严重。上述 PP 的发泡现象同文献中的结果一致^[3], 根据选定的 PP 材料, 以 4 °C 的发泡温度区间计算, 较为合适的发泡温度为 150–154 °C。

2.3 辐照处理 PP 样品的超临界 CO₂ 发泡

将 PP 样品用 γ-射线进行辐照, 然后用超临界 CO₂ 发泡。为了研究辐照处理后 PP 的发泡行为, 固定发泡条件为发泡温度 150 °C, 发泡压力 20 MPa。PP 泡沫的断面 SEM 照片见图 3。图中未经辐照处理的 PP 泡沫有少量大而圆的泡孔, 断面处存在大量海绵状的微孔, 这与图 2(b)中图的照片形貌一致。由图 3 得, 随着辐照剂量变大, PP 泡沫的圆形大孔数量变多, 直径变大, 大孔间的细小泡孔直径也逐渐变大、变圆。当吸收剂量达 40 kGy 时, 泡孔变为多边形, 泡孔壁上不再有小泡孔出现。对泡沫的密度测试和断面 SEM 照片的泡孔直径统计结果列于表 3。可得, 随着吸收剂量的增加, PP 泡沫的体积膨胀率逐渐变大, 泡沫中大孔的平均孔径逐渐增大。低剂量辐照处理条件下, PP 泡沫体积膨胀率主要由微孔贡献; 高剂量辐照处理条件下, PP 泡沫体积膨胀率主要由大孔贡献。

对比图 2 和图 3, 从泡孔的形貌变化可以看出, 辐照改性的效果与提高发泡温度的结果类似。由 2.1 节中辐照对 PP 流动性的分析测试可得, 辐照处理对 PP 的粘度和流动性影响较大, 吸收剂量越大 PP 熔体粘度越小, 这与温度越高 PP 的粘度越小一致。反映到在超临界 CO₂ 发泡过程中, 粘度降低造成二氧化碳容易扩散和聚集, 容易形成规则的泡孔。

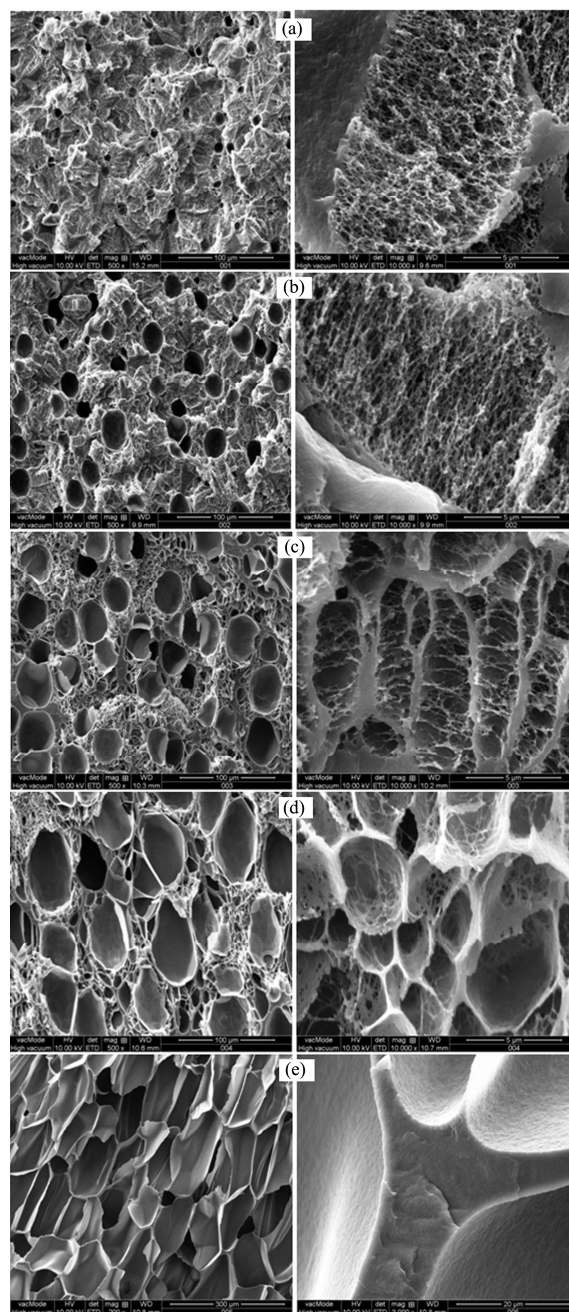


图 3 辐照改性 PP 泡沫断面的电镜照片 (发泡温度 150 °C)
Fig.3 SEM micrographs of radiation modified PP foams at a given foaming temperature of 150 °C: (a) 0 kGy, (b) 10 kGy, (c) 20 kGy, (d) 30 kGy, and (e) 40 kGy

另一方面, 对比表 2 和表 3 中 PP 泡沫的体积膨胀率可得, 辐射改性 PP 泡沫的数值明显高于未辐照的 PP 泡沫, 例如, 表 3 中吸收剂量为 40 kGy 的 PP 泡沫与表 2 中 154 ℃下获得的 PP 泡沫比较, 两者都充分发泡, 前者体积膨胀率达到 8 倍以上,

后者体积膨胀率只有 4.6 倍。这是由于 PP 经过辐照改性, 分子中产生了交联结构, 使得熔体强度得到增强, 发泡时气泡容易长大, 泡孔壁不容易破裂, 因此辐照改性容易获得膨胀系数较高的 PP 泡沫。

表 3 吸收剂量对 PP 泡沫结构参数的影响 (发泡温度 150 ℃)

Table 3 Effects of absorbed doses on the foam volume expansion ratio and average cell diameter of foamed PP at a given foaming temperature of 150 ℃

吸收剂量/ kGy Absorbed dose	泡沫密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Foam density	体积膨胀率 Foam volume expansion ratio	平均孔径/ mm Average cell diameter
0	0.40	2.25	10
10	0.30	3.02	18
20	0.20	4.56	25
30	0.20	4.49	40
40	0.11	8.09	96

3 结论

(1)PP 经过 γ -射线辐照后熔点降低, 熔融热焓先提高后降低, PP 的粘度随吸收剂量的增加而降低, 粘度受剪切频率的影响变小。PP 在辐射作用下裂解和交联并存, 辐射裂解导致 PP 的粘度降低, 辐射交联使 PP 的粘度稳定, 两种作用共同改善了 PP 的流动性, 对调变 PP 的发泡性有重要意义。(2)对于选用的 PP 材料, 在发泡压力为 20MPa 时较为适宜超临界二氧化碳发泡的温度为 150–154 ℃。(3)PP 经过辐射改性后的发泡性能得到改善。辐射改性对 PP 发泡的影响与提高发泡温度对 PP 发泡的影响类似, 即在同等发泡压力下辐射改性 PP 需要较低的发泡温度。与提高发泡温度不同, 辐射改性 PP 容易获得发泡倍率更高的泡沫。

参考文献

- 谷正, 杨淑静, 宋国君, 等. 聚丙烯发泡材料的生产现状及应 [J]. 现代化工, 2007, **27**: 24-29
GU Zheng, YANG Shujing, SONG Guojun, *et al.* Application of polypropylene foam and present situation in production [J]. Modern Chemical Industry, 2007, **27**: 24-29.
- James G B. The Elements of Expansion of Thermo plastics Part II [J]. Journal of Cellular Plastics, 1979, **14**: 341-345.
- Xu Z M, Jiang X L, Liu T, *et al.* Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, **41**(2): 299-310.
- Sugimoto M, Tanaka T, Masubuchi Y, *et al.* Effect of chain structure on the melt rheology of modified polypropylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, **73**(8): 1493-1500.
- Lugao A B, Hutzler B, Ojeda T, *et al.* Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under various atmospheres [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, **57**(3-6): 389-392.
- Hong D, Yoon K J, Baek W S, *et al.* Effects of irradiation crosslinking and molecular weight properties on crosslinked PP foaming process [J]. Polymer-Korea, 2002, **26**(4): 508-515.
- 熊茂林, 张丽叶. 增感辐照改性聚丙烯及其表征 [J]. 塑料, 2003, **32**(1): 77-81
XIONG Maolin, ZHANG Liye. Modification of polypropylene by sensitized radiation and its characterization [J]. Plastics, 2003, **32**(1): 77-81.
- 汪永斌, 杨锐, 张丽叶. 辐照改性聚丙烯抗熔垂能力的研究 [J]. 中国塑料, 2005, **19**(11): 20-25
WANG Yongbin, YANG Rui, ZHANG Liye. Research on sag resistance of polypropylene modified by gamma ray irradiation [J]. China Plastics, 2005, **19** (11): 20-25.
- 刘太闯, 郑云生, 李令尧, 等. 电子束辐照交联制备聚丙烯发泡片材 [J]. 中国塑料, 2006, **20**(9): 49-52.
LIU Taichuang, ZHENG Yunsheng, LI Lingyao, *et al.* Polypropylene foam sheet prepared by electron beam irradiation [J]. China Plastics, 2006, **20**(9): 49-52.
- Tomasko D L, Li H B, Liu D H, *et al.* A review of CO₂ applications in the processing of polymers [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2003, **42**: 6431-

- 6456.
- 11 Jiang X L, Liu T, 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.
- 12 张石玉, 罗腊生, 张世枚. 聚丙烯辐射效应的研究 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1985, **3**(1): 48-53.
ZHANG Shiyu, LUO Lasheng, ZHANG Shimei. The studies on radiation effect of isotactic polypropylene [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 1985, **3**(1): 48-53.
- 13 吕恭序, 飴谷和夫, 土家满明, 等. 聚丙烯的 γ 辐射效应 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1988, **6**(2): 17-22.
LU Gongxu, Ametani W, Tsuchiya M, *et al.* The effect of γ irradiation on polypropylene [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 1988, **6**(2): 17-22.
- 14 张壮, 许治昕, 郑安呐, 等. 工艺温度对超临界 CO_2 发泡聚丙烯泡孔结构的影响 [J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2010, **36**(5): 655-661.
ZHANG Zhuang, XU Zhixin, ZHENG Anna, *et al.* Effect of foaming temperature on cell structure of foamed polypropylene using supercritical CO_2 [J]. *Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2010, **36**(5): 655-661.

Study on supercritical carbon dioxide foaming properties of radiation modified polypropylene

WANG Mouhua XING Zhe LIU Weihua ZHANG Wenfa ZHANG Wenli WU Guozhong
(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT Polypropylene (PP) was irradiated by γ -rays, and then foamed with supercritical carbon dioxide. The effect of absorbed dose on melting temperature, shearing viscosity, and melt mass-flow rate (MFR) of radiation modified PP was characterized by means of differential scanning calorimeter (DSC), advanced rheology expand system (ARES), melt flow rate testing instrument, and the morphology of PP foam was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the melting temperature and viscosity of PP decreased after γ -ray irradiation. The foamability of radiation modified PP is improved and a higher foam volume expansion ratio is obtained after radiation modification. At a given foaming pressure, foaming of radiation modified PP needs a lower temperature than that of original PP.

KEYWORDS Polypropylene foam, Supercritical carbon dioxide, Radiation modification

CLC TL13, O631.3+4