

辐射改性聚丙烯/纳米伊蒙土共混材料的 超临界二氧化碳发泡性能研究

赵 全^{1,2} 曾虹燕¹ 杨晨光² 邢 哲² 王谋华² 吴国忠^{2*}

(1.湘潭大学化工学院,湘潭 411105;2.中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800)

摘 要 用聚丙烯(PP)与纳米伊蒙土(ISIC)熔融共混制备片材,采用 γ 射线辐照 PP/ISIC 共混片材,并利用超临界二氧化碳(scCO₂)发泡技术对其进行发泡。研究了吸收剂量、ISIC 添加量和发泡温度对泡孔结构的影响。结果表明,吸收剂量为 30kGy 时,PP/ISIC 样品泡沫具有较好的泡孔结构,且随着 ISIC 含量增加,发泡材料孔径减小,孔密度增大。加入 3%(wt,质量分数)的 ISIC 后,发泡样品的平均孔径从 57 μ m 减少到 25 μ m,泡孔密度从 1.3×10^7 个/cm³ 提高至 1.1×10^8 个/cm³。经过共混和辐照处理的 PP 发泡温度窗口变宽。

关键词 聚丙烯,辐射改性,纳米伊蒙土,超临界 CO₂,发泡

Foaming of radiation modified PP/ISIC composite by supercritical carbon dioxide

Zhao Quan^{1,2} Zeng Hongyan¹ Yang Chenguang² Xing Zhe² Wang Mouhua² Wu Guozhong²

(1.College of Chemical Engineering,Xiangtan University,Xiangtan 411105;
2.Shanghai Institute of Applied Physics,Chinese Academy of Sciences,Shanghai 201800)

Abstract Polypropylene(PP)/nano-clay (ISIC) blend samples were prepared by melt mixing, followed by γ -ray irradiation. Batch foaming of irradiated PP/ISIC samples by using supercritical carbon dioxide (scCO₂) was investigated in detail. The effects of absorbed doses, nano-clay content and foaming temperature on the morphology of PP/ISIC foam were also investigated. The results indicated that the PP/ISIC foam had a well-defined cellular structure at a dose of 30kGy. Smaller cell size and higher cell density were obtained at high nano-clay content. The average cell size of PP/ISIC foam was reduced to 25 μ m, and the cell density reached 1.1×10^8 cell/cm³ at a nano-clay content of 3wt%. After the addition of nano-clay and irradiation, the foaming temperature window of PP increased from 4 $^{\circ}$ C to 10 $^{\circ}$ C as compared to the virgin PP.

Key words polypropylene(PP), radiation modification, nano-clay (ISIC), supercritical carbon dioxide, foaming

聚丙烯(PP)是重要的合成高分子化合物,产量大,应用范围广。PP 发泡材料以其优良的耐热性、力学强度和良好的环境适应性等优点备受青睐。常规 PP 的超临界 CO₂ (scCO₂) 发泡面临的问题在于熔体强度比较差,因为 PP 是高度结晶性塑料,达到熔点后,熔体强度迅速降低,发泡气体逸出时的扩张力极易造成泡孔破裂^[1-3],进而影响发泡材料的机械性能。因此通常情况下 scCO₂ 发泡 PP 的开孔率较高、泡孔分布不均匀,且 PP 的发泡窗口范围较窄^[3-4],泡孔形貌控制难度大,不易实现工业化应用。

国内外文献报道了多种提高 PP 树脂的熔体强度与改善其发泡行为的方法。其中交联^[5-9]和填充^[10-14]是两种常见的改性方法。对于线性高分子聚合物,通过辐照诱导分子链交联可以有效提高基材的发泡性能。Yang 等^[15]通过辐照使无规 PP 发生微交联,提高了熔体强度,制备的泡孔材料结构完整、孔径均匀,但孔密度低。Pötschke 等^[16]研究发现,通过电子束辐照和多壁碳纳米管填充对 PP 进行改性后,其泡孔结构均比未改性的发泡 PP 有很大改善。另外,无机粒子作为成核剂能够有效地抑

基金项目:国家自然科学基金(11079048)

作者简介:赵全(1992-),男,硕士研究生,主要从事聚丙烯辐射改性及其超临界二氧化碳发泡行为研究。

联系人:吴国忠,研究员,博士研究生导师。

制泡孔合并,减小泡孔尺寸,提高泡孔密度。无机填料种类较多,其中纳米黏土因具有较高比表面积、低成本和资源丰富的特性,成为一种高效的无机填料。国内外关于用交联和填充两种方法对 PP 发泡性能影响的研究很多,但对于 PP 发泡的协同效应研究较少。本研究主要采用纳米伊蒙土(ISIC)与 PP 共混,并通过 γ 射线对 PP/ISIC 共混材料进行改性,研究辐照对 PP/ISIC 混合体系的 scCO_2 发泡性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

无规 PP(SEP-540,发泡级),熔体质量流动率(MFR)为 7.0g/10min,乐天化学;伊蒙土(ISIC,纳米级),中科纳达控股有限公司; CO_2 (工业级),上海娄塘气站;二甲苯(分析纯),国药化学试剂有限公司。

1.2 设备与仪器

平板硫化机(QRB-350×2),上海第一橡胶机械厂;差示扫描量热(DSC)仪(TA-Q10),美国 TA 公司;扫描电子显微镜(SEM,1530VP),德国 LEO 公司;电子分析天平(FA2104),鸿翔实业有限公司;X 射线粉末衍射仪(XRD,Aeria),荷兰帕纳科公司;辐照钴源,中国科学院上海应用物理研究所。

1.3 样品制备

将 PP 和 ISIC 放置在 60℃ 的烘箱中干燥 12h,以去除原料表面的水分,并根据一定比例在密炼机中进行熔融共混;然后于 190℃ 和 10MPa 下热压 15min 制成 1mm 厚的样片。将样品装入玻璃辐照管中,充入氮气置于钴源中辐照至所需吸收剂量。样品辐照后未经退火处理。使用 scCO_2 发泡装置将样片进行发泡,具体步骤如下:将 PP 样品片取出置于高压发泡釜内,用 CO_2 气体冲洗 3 次,排除釜内空气;然后充入 CO_2 至 20MPa,保持压力不变,将釜温升至设定的温度后保温 30min,快速打开放气阀门释放发泡釜中的 CO_2 气体,平均减压速率为 10MPa/s。

1.4 测试和表征

1.4.1 凝胶含量测定

称取一定量辐照后的 PP/ISIC 样品,用 200 目不锈钢滤网包裹,置于索氏提取器中以沸腾二甲苯作溶剂回流 72h;取出样品包用无水乙醇洗涤两次,在 60℃ 下恒温干燥 24h 直至恒重,称重并根据式

(1)计算凝胶含量(R_{Gel})。

$$R_{\text{Gel}}(\%) = \frac{W_t - W_f}{W_o} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_t 为抽提后样品和滤网的总质量,g; W_f 为滤网的质量,g; W_o 为 PP 样品片的质量,g。

1.4.2 DSC 分析

将一定量 PP 和 PP/ISIC 样品封入铝坩埚内,在 DSC 仪上进行测试,温度扫描范围为 45~200℃,速率为 10℃/min,氮气气氛,流速为 50mL/min。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,计算获得每克样品的放热量即为该样品的熔融焓。

1.4.3 XRD 分析

X 射线衍射(XRD)谱图采用荷兰帕纳科多晶 XRD 仪测定,连续记谱扫描,Cu K α 辐射($\lambda = 0.154\text{nm}$),电压为 40kV,电流强度为 40mA,扫描范围 2θ 为 5~80°。

1.4.4 泡孔形貌分析

为了观察泡孔形貌,将泡沫样品浸没在液氮中充分冷却,并于液氮温度下脆断样品。样品断面经过喷金处理后,使用 SEM 观察断面形貌,并用图像处理软件 Image Pro 分析 SEM 照片。孔密度(N_f)即单位体积泡沫中孔的数目,由式(2)计算。

$$N_f = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

式中, n 为 SEM 照片中孔的总数,个; A 为 SEM 照片的面积, cm^2 。

平均孔径(D)由式(3)计算。

$$D = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

式中, n_i 表示直径为 d_i 的泡孔数目,个。

2 结果与讨论

2.1 辐照对 PP/ISIC 结构的影响

图 1 为不同吸收剂量的 PP/ISIC[纳米伊蒙土含量 0.5%(wt,质量分数,下同)]共混材料的 DSC 曲线图,相关热性能参数见表 1。从图 1 和表 1 可以看出,纯 PP 熔点为 163.4℃,ISIC 的加入导致 PP 的熔点升高,这是因为具有较高面积/厚度比的 ISIC 片层有效地阻隔了热量的侵袭。经过辐照后,随吸收剂量增加,PP/ISIC 的熔点逐步降低。由于 PP 辐射裂解造成部分 PP 微晶的相互作用力减弱,从而使熔点降低。

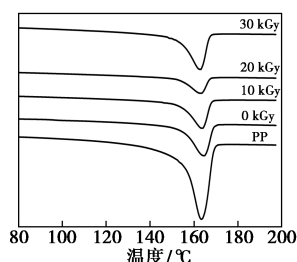


图 1 PP/ISIC 在不同吸收剂量下的 DSC 曲线图

用 XRD 测得 PP 的结晶度为 49.9% (见表 1), 添加 ISIC 后 PP 结晶度有所增加, 这是因为在无机填料含量较少时, 纳米粒子作为一种异相成核剂从而提高了 PP 的结晶度。辐照后样品结晶度随吸收剂量先增大后减小, 吸收剂量为 10kGy 时, 结晶度有所增加, 然后随辐照剂量增加逐渐降低。因为低剂量辐照时, PP 的裂解使原来无定型区发生分子链重排, 结晶度增加; 随着辐照剂量增加, PP 分子间因交联产生了立体网状结构, 限制了 PP 裂解链段的自由移动和结晶重排, 导致结晶度逐渐降低。

表 1 PP/ISIC 共混材料的热性能参数及结晶度

项目	样品编号				
	PP	PP/ ISIC	PP/ ISIC-10kGy	PP/ ISIC-20kGy	PP/ ISIC-30kGy
$T_m/^\circ\text{C}$	163.4	164.3	163.7	163.1	162.6
$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	104.1	104.4	109.2	108.3	103.0
$X_c/\%$	49.9	50.4	52.8	52.3	49.8

注: T_m 为熔融峰温度, ΔH_m 为熔融焓, X_c 为 XRD 测定的绝对结晶度。

图 2 显示了辐照后 PP/ISIC(0.5%) 样品凝胶含量随吸收剂量变化的情况。由图可见, 样品在吸收一定吸收剂量后, PP 中形成少量凝胶, 且凝胶含量随着吸收剂量的增加而升高。真空条件下, PP 分子的辐射裂解和辐射交联同时发生, 尽管无规立构 PP 的交联与降解比例小于 1, 但辐照后产生微凝胶可以促进发泡过程中的成核^[17]。

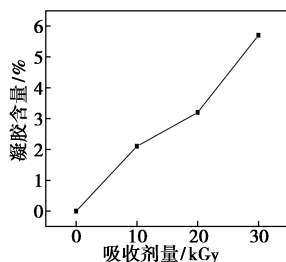


图 2 PP/ISIC 样品凝胶含量和吸收剂量的关系曲线图

2.2 辐照对 PP/ISIC 泡孔结构和形貌的影响

图 3 是纯无规 PP 和辐照不同剂量的 PP/ISIC(0.5%) 样品在 150°C 和 20MPa 下发泡后的泡沫断面 SEM 图以及孔径分布图。由图可见, 各泡沫样品均含有泡孔, 但泡孔尺寸分布受剂量影响比较明显。纯 PP[图 3(a)] 在高温高压条件下熔体强度较低, CO_2 难以稳定地包裹在 PP 熔体结构中, 所以经过快速降压得到的发泡样品结构表现为泡壁较厚、泡孔大小不均匀, 而且有孔壁坍塌、泡孔合并现象。加入 ISIC 后, 其颗粒在 PP 熔体中起到物理交联作用^[18], 可有效地提高熔体强度, 而且 ISIC 的片层结构在熔体中还可以起到明显的阻透作用, 减少泡孔合并和破裂等情况发生, 减少 CO_2 气体的逸出, 表现出很好的保气性。从图 3(b) 中可以看出, 添加少量 ISIC 后的 PP 发泡材料泡孔结构完整, 没有出现

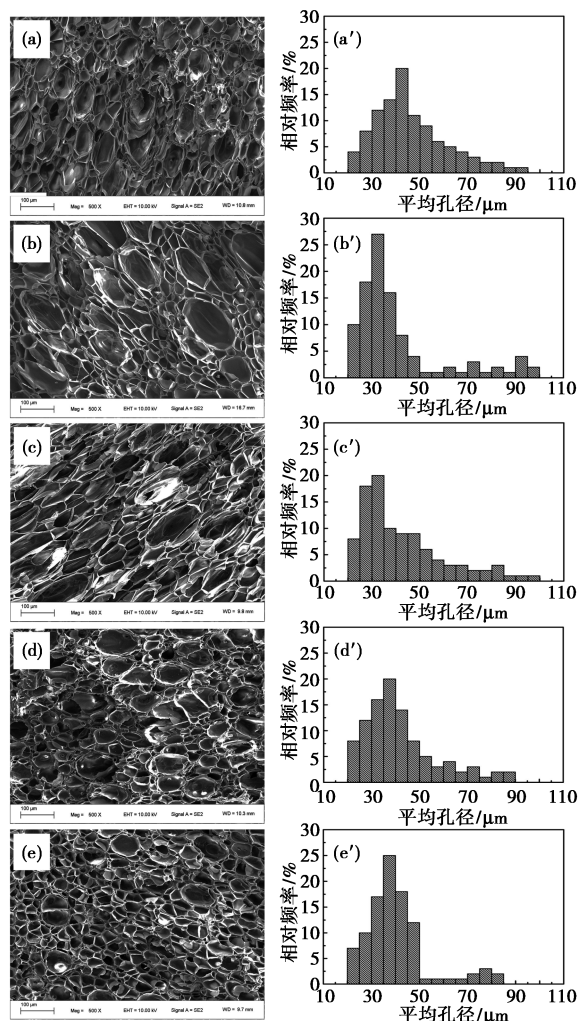


图 3 PP 和辐射改性 PP/ISIC(0.5%) 发泡样品 SEM 断面照片和孔径分布图

[(a)、(a') PP; (b)、(b') PP/ISIC; (c)、(c') PP/ISIC-10kGy; (d)、(d') PP/ISIC-20kGy; (e)、(e') PP/ISIC-30kGy]

明显的泡孔变形、并泡现象,同时孔壁变薄。经过辐照的 PP/ISIC 样品[图 3(c)、(d)、(e)]发泡后的泡孔结构随剂量的增加孔径分布范围变窄,孔径更均匀。在低剂量下,PP 发生交联,产生微凝胶,提高了聚合物熔体强度,有效地束缚了泡孔的生长,抑制了泡孔间的合并,使得辐照后的发泡材料有更小的孔径和更均匀的孔径分布;当吸收剂量超过 30kGy 时,PP 裂解严重,对其发泡过程会产生不利影响^[15]。

2.3 ISIC 对 PP/ISIC 泡孔结构和形貌的影响

图 4 显示了在 150℃、20MPa 条件下发泡得到的辐照交联 PP/ISIC-30kGy 样品的 SEM 图。本实验选取 3 个不同的黏土含量进行了研究。从图中可以看到,ISIC 含量较低时[0.5%,图 4(a)],泡沫孔径均匀,相较于纯 PP 泡孔形貌具有明显的改善;进一步提高 ISIC 含量[图 4(b)],泡沫孔径逐渐减小,泡孔密度显著增加;当 ISIC 的含量为 3%[图 4(c)]时,泡沫材料具有较小的孔径和较高的孔密度。尽管 ISIC 的添加可以有效地促进成核,进而提高泡孔密度,但继续增加黏土含量会导致聚合物分子链硬化,在发泡过程中阻碍泡孔生长。

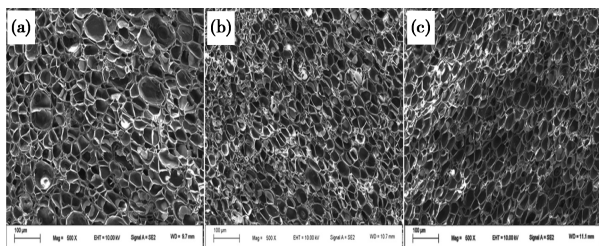


图 4 不同黏土含量的 PP/ISIC-30kGy 样品断面 SEM 图
[(a)PP/ISIC(0.5%);(b)PP/ISIC(1.0%);
(c)PP/ISIC(3.0%)]

图 5 显示了根据图 4 SEM 图统计出的 PP/ISIC 平均泡孔直径和泡孔密度,与无规 PP 相比,经过辐照后 PP/ISIC 样品的泡孔结构更为均匀,且随着纳米黏土的增加泡孔直径显著减小,泡孔密度明显增加。例如,泡孔的平均孔径从无规纯 PP 的

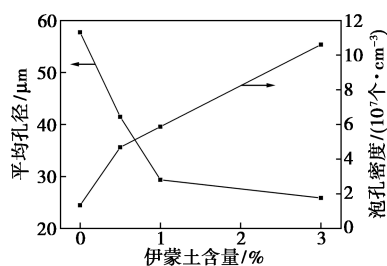


图 5 PP 和不同黏土含量 PP/ISIC-30kGy 样品发泡后的孔径和孔密度

57.7μm 下降为 PP/ISIC(3%)的 25.8μm,泡孔密度从 1.3×10^7 增加到 1.1×10^8 。可见,ISIC 的加入对泡孔密度有着显著的影响。根据异相成核理论,在发泡过程中,ISIC 作为异相成核剂,能够降低 PP/ISIC 的气泡成核自由能垒,增加气泡数量,提高成核速率,进而增加泡孔数量,减小泡孔直径。

2.4 温度对 PP/ISIC 泡孔结构和形貌的影响

固态发泡较大的缺点是当样品进入高温饱和过程中,样品表面迅速融化而内部仍保持完整,这会对泡孔结构产生不利影响,因此需要更高的发泡温度。然而,发泡温度的升高会使聚合物熔体强度降低,导致泡孔在生长过程中容易发生破裂。PP 的发泡温度是 PP 发泡控制的重要参数之一,纯 PP 发泡温度窗口只有 4℃^[4]。

本研究将辐照 30kGy 的 PP/ISIC(3%)样品在 20MPa 下被 scCO₂ 饱和后选择 6 个不同的温度进行发泡处理,实验中固定饱和时间为 30min。图 6 显示了发泡温度对 PP/ISIC 的泡孔形貌的影响。由图可见,发泡温度为 146℃时[图 6(a)],PP/ISIC 可以发泡,但是泡孔较小且发泡不充分;在 156℃时[图 6(f)]PP/ISIC 样品发泡较差,出现明显的泡孔破裂和收缩现象。改性后的 PP 在 148~156℃的温度下[图 6(b)~(f)]可以发泡,相对于纯的 PP[图 3(a)]发泡窗口有所增加。

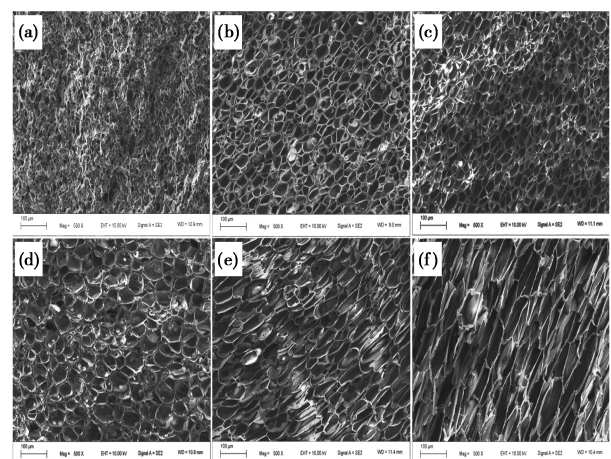


图 6 PP/ISIC-30kGy(3%)样品在不同温度下
发泡样品 SEM 断面图
[(a)146℃;(b)148℃;(c)150℃;(d)152℃;(e)154℃;(f)156℃]

图 7 显示了发泡温度与 PP/ISIC 的泡孔密度和孔径的关系。由图可见,发泡温度升高,PP/ISIC 的泡孔密度增大,然后随着发泡温度的进一步升高而减小,同时平均孔径随温度升高而明显增大。这主要是由于快速减压发泡过程中,发泡温度越高

PP/ISIC 样品的熔体黏度越小,气泡生长的阻力越小、生长速率加快,再加上发泡温度高时也会延长气泡的生长时间,使气泡能够生长得更大。另外,熔体黏度减小,气泡壁容易破裂,引起气泡塌陷与合并,导致孔密度减小。

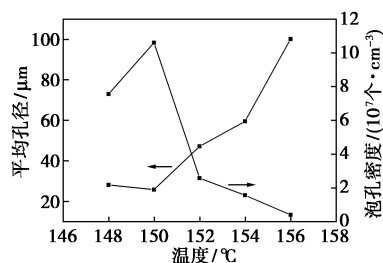


图 7 PP/ISIC-30kGy(3%)样品发泡后的孔径和孔密度与温度的关系

3 结论

利用 γ 射线辐照处理 PP/ISIC 样品,然后以 scCO_2 作为物理发泡剂,使用快速降压法对辐照后的 PP/ISIC 样品进行了发泡处理。实验发现,ISIC 的加入可以提高 PP 发泡体系的熔体强度,同时也有利于气泡的成核和泡孔的稳定。辐照对 PP/ISIC 发泡样品的泡孔结构有明显的改善作用,其中辐照 30kGy 的 PP/ISIC(3%)发泡样品具有均匀的泡孔结构,平均孔径为 $25\mu\text{m}$,泡孔密度为 1.1×10^8 个/ cm^3 。同时,通过泡孔形貌分析,发现经过改性处理的 PP 样品发泡温度窗口明显增加。

参考文献

- [1] Chong M K, Kim J H, Wang K H, et al. Melt-extensional properties and orientation behaviors of polypropylene-layered silicate nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2005, 43(2): 158-167.
- [2] Yu C, Wang Y, Wu B, et al. Evaluating the foamability of polypropylene with nitrogen as the blowing agent[J]. Polymer Testing, 2011, 30(8): 887-892.
- [3] Yang C G, Xing Z, Zhang M X, et al. Supercritical CO_2 foaming of radiation crosslinked polypropylene/high-density polyethylene blend: cell structure and tensile property[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 141: 276-283.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Lugão A B, Cardoso E C L, Lima L F C P, et al. Characterization study of gamma-irradiated, high melt-strength polypropylene[J]. Nuclear Inst & Methods in Physics Research B, 2003, 208(3): 252-255.
- [7] Dahal P, Kim Y C. Preparation and characterization of modified polypropylene by using electron beam irradiation[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19(6): 1879-1883.
- [8] Yang C G, Wang M H, Zhang M X, et al. Supercritical CO_2 foaming of radiation cross-linked isotactic polypropylene in the presence of TAIC[J]. Molecules, 2016, 21(12): 1660.
- [9] 王谋华,邢哲,刘伟华,等.辐射改性聚丙烯的超临界二氧化碳发泡性能研究[J].辐射研究与辐射工艺学报, 2014, 32(2): 40-45.
- [10] Jie D, Ma W, Song F, et al. Effect of nano-calcium carbonate on microcellular foaming of polypropylene[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(6): 2504-2511.
- [11] Nam P H, Maiti P, Okamoto M, et al. Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2002, 42(9): 1907-1918.
- [12] Jiang X L, Bao J B, Liu T, et al. Microcellular foaming of polypropylene/clay nanocomposites with supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Cellular Plastics, 2009, 45(6): 515-538.
- [13] Zhai W, Kuboki T, Wang L, et al. Cell structure evolution and the crystallization behavior of polypropylene/clay nanocomposites foams blown in continuous extrusion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(20): 9834-9845.
- [14] 高俊强,何力,张纯,等.PP/PP-g-MAH/MMT 纳米复合材料微孔发泡的研究[J].化工新型材料, 2010, 38(3): 100-102.
- [15] Yang C, Zhe X, Zhang M, et al. Radiation effects on the foaming of atactic polypropylene with supercritical carbon dioxide[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2017, 131: 35-40.
- [16] Pötschke P, Krause B, Stange J, et al. Elongational viscosity and foaming behavior of PP modified by electron irradiation or nanotube addition[J]. Macromolecular Symposia, 2007, 254(1): 400-408.
- [17] Keyser R W, Clegg B, Dole M. Radiation chemistry of isotactic and stactic polypropylene II intrinsic viscosity studies[J]. Journal of Physical Chemistry, 1963, 67(2): 300-303.
- [18] 陈斌艺,刘本刚,陈士宏,等.相容剂对聚丙烯/纳米黏土复合材料抗熔垂性能影响的研究[J].中国塑料, 2009(1): 55-58.

收稿日期: 2017-09-20