

竹纤维改性聚丙烯超临界 CO₂ 发泡性能的研究*

王传宝 应三九** 肖正刚

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 为了提高竹纤维的分散性,借鉴打浆造纸法制备得到了已表面处理的竹纤维和聚丙烯纤维的复合材料,并在扫描电镜下对复合材料样品的断面进行了表征.结果表明,打浆造纸法这种工艺很好地解决了竹纤维在聚丙烯中的分散,得到了竹纤维分布均匀的竹纤维/聚丙烯复合材料;并以竹纤维含量为 25% 的复合材料作为超临界 CO₂ 发泡的研究对象,根据异相成核机理通过快速降压法制备得到了竹纤维/聚丙烯发泡材料,并探讨了发泡工艺条件(饱和压力、饱和时间和饱和温度)对泡孔参数的影响.用扫描电镜对发泡样品的泡孔结构进行了表征,结果表明,竹纤维的加入大大改善了聚丙烯的发泡能力,得到了泡孔尺寸均一、分布均匀的竹纤维/聚丙烯发泡材料,泡孔直径最小达到 5.24 μm 时,泡孔密度则达到最大值 1.92×10^9 cells/cm³.

关键词 超临界 CO₂, 聚丙烯, 竹纤维, 发泡, 打浆造纸法

微孔材料是 80 年代初发明的一种新型多孔材料,其特征是泡孔直径 1~10 μm,泡孔密度 $10^9 \sim 10^{12}$ cells/cm³,与一般泡沫塑料相比,微孔材料的泡孔要小得多,而泡孔密度要大得多,因而称为微孔聚合物^[1].微孔材料和未发泡材料相比具有缺口冲击强度高、韧性好、介电常数低、导热系数低等优异性能^[2~4],因而可用于制造食品包装材料、轻质高强隔音的飞机和汽车部件、重量轻缓冲性强的运动器材和生物医学制品等^[5~7].

由于聚丙烯微孔材料本身的特性以及低成本,已经被认为可用来代替其他热塑性微孔材料.但是很多研究表明,很难制备得到泡孔结构理想的聚丙烯微孔材料,主要因为:第一,聚丙烯是半结晶聚合物,和无定形聚合物相比,要控制半结晶聚合物的泡孔结构非常困难,由于高的结晶度和结晶尺寸^[8,9],以至于气体不溶解在结晶区,聚合物的晶区难以形成气体/聚合物均相体系,所以泡孔成核不均匀,因此得到的泡孔是不均匀的;第二,聚丙烯的熔体强度低,在发泡过程中容易出现泡孔的合并和塌陷^[10~12].

要想制备泡孔尺寸均一、分布均匀的聚丙烯发泡材料,通常对聚丙烯进行共混改性^[12~14]和纳米粒子改性^[15~17],共混改性是想通过两种聚合物的相界面提供成核位置,而纳米粒子作为成核剂提供了大量的成核点.根据超临界 CO₂ 发泡异相

成核的原理^[18],本文选用竹纤维共混改性聚丙烯,采用打浆造纸法解决了竹纤维的分散性问题,通过快速降压法制备得到竹纤维/聚丙烯的微孔材料,并探讨了工艺条件对泡孔参数的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯纤维 6 mm,南京派尼尔科技实业有限公司,结晶度 73%,平均分子量 234500,熔点 170℃;竹纤维,市售;偶联剂 Y-氨丙基三乙氧基硅(KH550),南京康普顿曙光有机硅化工有限公司产品;高纯 CO₂,99.99%,南京五十五所.

1.2 主要设备

高速分散机 XHF-D 型,宁波新芝生物科技股份有限公司;低速分散机,上海现代环境工程技术有限公司;循环水式真空泵,巩义市予化仪器有限责任公司;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学技术有限公司;HAAKE MiniJet II 和 Minilab II,德国 Thermo 公司;超临界发泡装置,自制;扫描电镜,日本 JEOL 公司, JSM-6360 型;傅里叶红外光谱仪,日本岛津 8400s(CE).

1.3 实验步骤

1.3.1 竹纤维的表面处理

竹纤维中含有大量的木质素、聚戊糖及果胶等杂质,首先必须对竹纤维进行脱胶脱脂处理,其

* 2011-01-04 收稿,2011-03-25 修稿;国家重大预研项目(项目号 40406010103)资助;** 通讯联系人,E-mail:yingzijian_luo@163.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10368

过程是在 500 mL 三口烧瓶中加入 10 g 的竹纤维和 200 mL 质量分数 10% 的 NaOH 溶液, 90℃ 下加热回流 6 h, 然后用稀 H_2SO_4 进行中和, 再保温 2 h, 最后去离子水洗净, 将物料放入烘箱内烘干至恒重备用。

1.3.2 竹纤维/聚丙烯复合材料的制备

为了提高竹纤维在聚丙烯中的分散性, 采用了打浆造纸法对竹纤维和聚丙烯纤维进行共混。首先按比例称取竹纤维和聚丙烯纤维, 初步共混, 再以水为分散介质在高速分散机中高速分散, 混合均匀后加入偶联剂 KH550 (约竹纤维含量的 1.5 wt%), 然后在分散机中低速分散 10 min, 进行抽滤, 再将物料在 80℃ 下烘干至恒重。

发泡样品的制备是在 HAAKE 微型挤出机以温度 180℃ 转速 70 r/min 共混 5 min, 然后在 HAAKE 微型注塑机以温度 200℃, 压力 2.5×10^7 Pa, 模温 50℃ 的条件下注塑成样条。

1.3.3 竹纤维/聚丙烯微孔材料的制备

本文采用了快速降压法^[19], 对竹纤维/聚丙烯复合材料在超临界 CO_2 中进行发泡, 并研究了工艺条件对泡孔参数的影响, 具体过程如下: 首先将竹纤维/聚丙烯复合材料的样条放入到高压反应釜中, CO_2 低流速下吹 3 min, 关紧放气阀门, 并进行增压。达到设定压力后, 放入设定温度的甘油浴中让 CO_2 处于超临界状态, 恒温恒压一定的时间后, 降温到设定的发泡温度, 突然卸压, 在空气中冷却, 让样品充分发泡。其流程原理如图 1 所示。

1.4 竹纤维/聚丙烯微孔材料的表征

样品在液氮中淬断, 用日本 JEOL 公司的 JSM-6360 型 SEM 对断面进行观察; 利用 Image-Pro 图像处理软件分析, 得到泡孔平均直径; 单位体积微孔聚合物的泡孔密度 N_v (cells/cm³) 用 Kumar 的方法^[20] 计算。

2 结果与讨论

2.1 竹纤维及其复合材料红外图谱分析

图 2(a), 2(b) 分别是竹纤维和竹纤维/聚丙烯复合材料的红外图谱。FTIR 表明, 竹纤维与聚丙烯纤维共混后, 其化学结构产生了显著的变化。复合材料在 3425.69 cm^{-1} 处的羟基伸展振动吸收峰明显小于竹纤维的峰, 说明复合材料中的羟基基团数目已明显减少。在 2932.34 cm^{-1} 附近峰面积显著变大, 峰强度增强, 是 $-CH_2-$ 基团的强吸收峰。在 1639.55 cm^{-1} 处的吸附水形变峰也明显减弱。在 1458.23 cm^{-1} 是 $-CH_2-$ 的形变振动, 在 1377.22 cm^{-1} 处可能是 $-CH_2-$ 、 $-CH_3$ 和 $-OCH_3$ 的形变振动, 在 1000 cm^{-1} 附近的 C—O 的伸展振动。在 $1535.38 \sim 1797.61\text{ cm}^{-1}$ 范围内是 $C=O$ 的对称与不对称伸展振动以及羧基的 $C=O$ 伸展振动, 而且明显变弱。这些都间接证明了竹纤维/聚丙烯复合材料的界面黏合性很好。

2.2 竹纤维/聚丙烯复合材料样品的微观形态

图 3 是竹纤维含量为 25% 的竹纤维/聚丙烯复合材料的 SEM 图片。从图 3(a) 中可以看出竹纤维在聚丙烯基体中分散很均匀, 无纤维局部过分集中的现象, 竹纤维和聚丙烯基体结合紧密, 界面粘结牢固, 纤维的分散有一定程度的取向性, 图 3(b) 进一步看到独立的单根纤维表面比较光滑, 且直径大约在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右。由此证明打浆造纸这种工艺方法很好地解决了竹纤维在聚丙烯中的分散性问题。

2.3 纯聚丙烯和复合材料发泡的样品形貌对比

图 4(a), 4(b) 分别是纯聚丙烯和竹纤维含量 25% 的复合材料发泡的 SEM 照片。图 4(a) 的具体工艺条件是, 纯聚丙烯在压力 20 MPa、饱和温度 80℃、饱和时间 8 h、发泡温度 165℃ 条件下

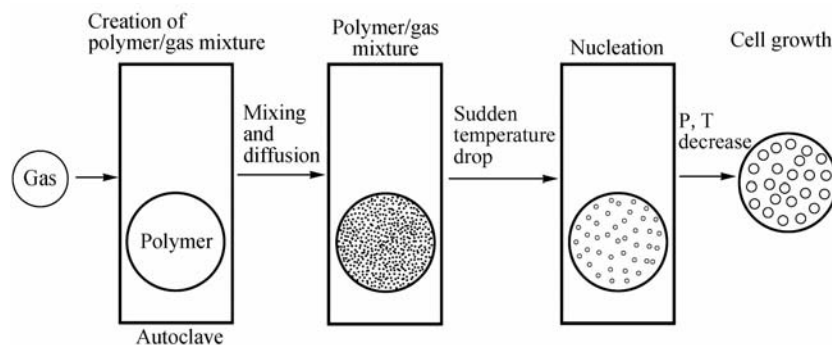


Fig. 1 Schematic of the foaming process in $scCO_2$

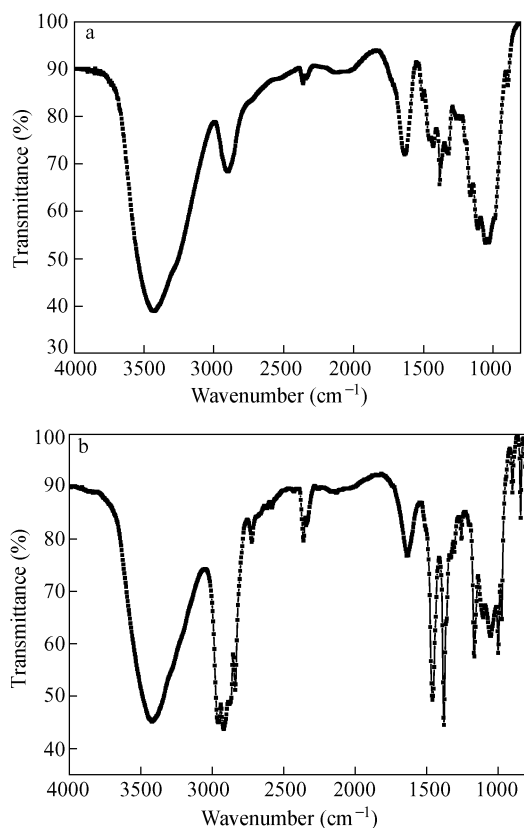


Fig. 2 The infrared spectrum analysis of the bamboo fiber (a) and the bamboo fiber/PP composite (b)

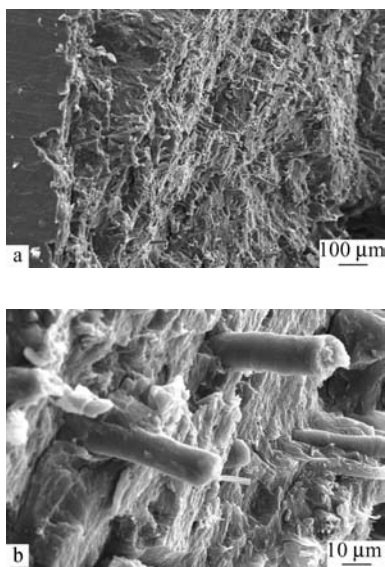


Fig. 3 The SEM images of the fracture surface of the bamboo fiber/PP composite

用分布升温法发泡,从图中看出纯聚丙烯样品中几乎不存在泡孔,这是因为聚丙烯是半结晶型聚合物,气体只能溶解在无定形区,不能溶解在晶区,聚合物的晶区难以形成气体/聚合物均相体系,导致了泡孔成核不均匀;使用快速降压法制备

聚丙烯微孔材料时,由于熔体强度低,出现了大量泡孔的合并和塌陷,无法在液氮中制样;图 4(b)是样品在压力 20 MPa 饱和时间 2 h 发泡温度 165℃ 下快速降压法的 SEM 图片.从图中可以看出竹纤维加入后,有效地改善了聚丙烯的发泡能力,泡孔均匀分布.因为竹纤维均匀地分散在聚丙烯中,竹纤维和聚丙烯两相界面结合较弱的地方提供了大量异相成核的位置^[21],在泡孔成核时形成了的气核均匀分布,所以得到泡孔分布均匀的微孔材料,但由于聚丙烯的熔体强度低,使得少量的泡孔合并.

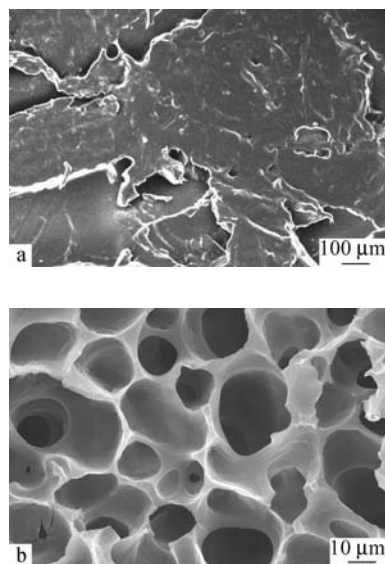


Fig. 4 The SEM images of the fracture surface of PP (a) and the foamed bamboo fiber/PP composite (b) at saturated pressure 20 MPa, saturated time 8 h (a) and saturated time 2 h (b), foaming temperature 165℃

2.4 饱和压力对泡孔参数的影响

图 5 是不同饱和压力下样品发泡的 SEM 照片,饱和压力分别是 10, 15 和 25 MPa,发泡温度是 165℃,饱和时间为 2 h.从表 1 和图 5 可以发现随着饱和压力的逐渐增大,泡孔直径也逐渐增大,并出现了少量的开孔结构.原因可能是当压力增大时,聚丙烯的晶区被破坏,复合材料吸收 CO₂ 的量越来越多,在泡孔生长的过程中,更多的 CO₂ 气体用来进行泡孔的长大,因此得到的泡孔开始变大.虽然大量竹纤维的存在对泡孔的增长起到了抑制的作用,但当泡孔的张力大于聚丙烯的熔体强度和纤维的抑制力时,就形成少量的泡孔合并^[22].

2.5 饱和时间对泡孔参数的影响

图 6 是在不同饱和时间下样品发泡的 SEM

照片,饱和时间分别是 1,2 和 4 h,发泡温度是 165℃,饱和压力是 20 MPa. 从图 6(a)中看到当饱和时间是 1 h 时,吸收 CO₂ 的量不够,很多泡孔生长不完全,还出现少量没有泡孔的区域;图 6(b)饱和时间是 2 h,大多数泡孔结构不是圆形,说明竹纤维在一定程度上限制了泡孔的长大,因此较多泡孔和泡孔间的壁存在有一定的厚度,也

有几处出现了泡孔合并;图 6(c)饱和时间是 4 h,图中出现较多泡孔合并,说明饱和时间越长,溶解的 CO₂ 越多,有利于泡孔的长大,但在泡孔生长的过程中,又由于聚丙烯的熔体强度低,产生了泡孔合并. 从表 2 还看出溶解时间对泡孔参数的影响并不是很大,泡孔直径和泡孔密度很接近.

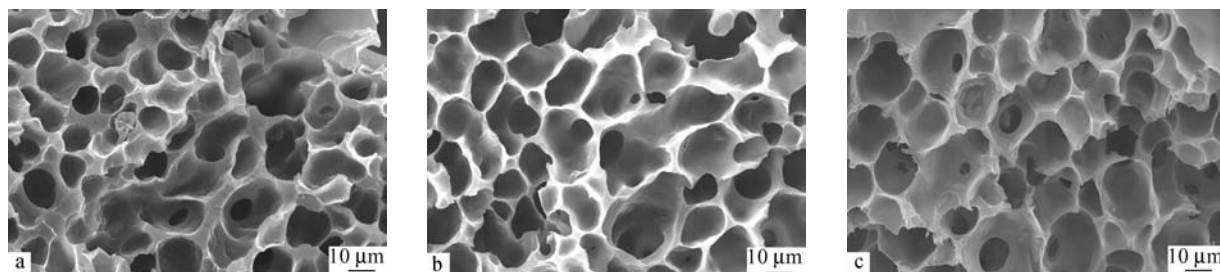


Fig. 5 The SEM images of the foamed bamboo fiber/PP composite with different saturated pressures: (a) 10 MPa, (b) 15 MPa and (c) 25 MPa

Table 1 The morphological parameters of foamed bamboo fiber/PP composite with different saturated pressure

Samples	Saturated pressure (MPa)	d (μm)	N_c (cells/ cm^3)
a	10	9.82	5.71×10^8
b	15	11.2	4.36×10^8
c	25	12.5	3.73×10^8

2.6 发泡温度对泡孔参数的影响

图 7 是在不同发泡温度下样品发泡的 SEM 照片,发泡温度分别是 155℃,160℃ 和 170℃,饱和压力是 20 MPa,饱和时间 2 h. 从表 3 中发现随着发泡

温度的逐渐升高,复合材料的泡孔从小开始变大,并出现一定程度泡孔合并. 当发泡温度较低时,由于聚丙烯是半结晶聚合物,CO₂ 只能溶解在无定形区,无法进入晶区,由于聚丙烯的弹性模量和硬度较高,其变形能力非常弱,因此生成的泡孔直径很小;而温度逐渐上升到熔融温度附近时,晶区将被破坏,可以吸收更多的气体,在晶区和非晶区进行溶解和扩散,此时聚丙烯的变形能力得到提高,因此得到的泡孔直径较大,又由于聚丙烯的熔体强度低,熔体不能完全裹住气体,CO₂ 气体容易冲破泡孔壁而导致一定程度的开孔结构^[23,24].

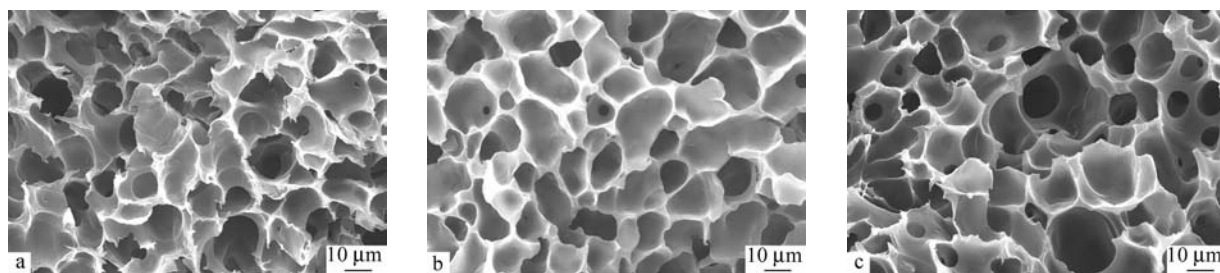


Fig. 6 The SEM images of the foamed bamboo fiber/PP composite with different saturated time: (a) 1 h, (b) 2 h and (c) 4 h

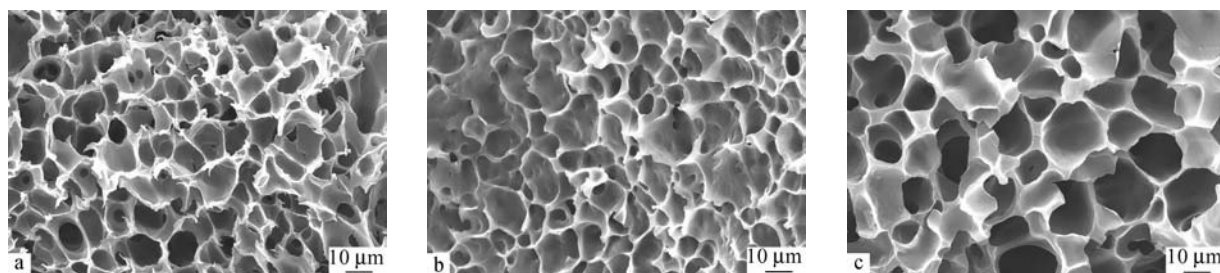


Fig. 7 The SEM images of foamed the bamboo fiber/PP composites with different foaming temperature: (a) 155℃, (b) 160℃ and (c) 170℃

Table 2 The morphological parameters of foamed the bamboo fiber/PP composite with different saturated time

Samples	Saturated time (h)	d (μm)	N_c (cells/cm ³)
a	1	10.4	4.84×10^8
b	2	10.8	4.68×10^8
c	4	11.3	4.51×10^8

Table 3 The morphological parameters of foamed the bamboo fiber/PP composites with different foaming temperature

Samples	Foaming temperature(℃)	d (μm)	N_c (cells/cm ³)
a	155	5.24	1.92×10^9
b	160	7.65	1.39×10^9
c	170	13.3	2.58×10^8

3 结论

运用打浆造纸法,使用高速分散机对竹纤维和聚丙烯进行共混,可以得到竹纤维分布均匀的竹纤维/聚丙烯的复合材料.研究了在超临界 CO₂ 下用快速降压法对复合材料进行微孔发泡,结果表明,竹纤维的加入,改善了样品的发泡能力,得到泡孔尺寸均一、分布均匀的微孔材料,并出现少量的泡孔合并.在研究工艺条件对泡孔参数的影响时,发现了当饱和压力的逐渐提高,得到的泡孔直径也随之变大;饱和时间的影响类似于饱和压力,但饱和时间太短,出现了少量没有发泡的区域;发泡温度的逐渐升高,样品的泡孔从小开始变大.由于聚丙烯的熔体强度,只出现了少量的泡孔合并,说明竹纤维的加入增强了聚丙烯的黏弹性,在一定程度上提高了熔体强度.

REFERENCES

1 Martini J E, Suh N P, Waldman F A. US patent, 4473665. 1984-09-25

2 Suh N P, Park C B, Maurer M J, Tusim M H, Genova R D, Broos R, Daniel P S. Adv Mater, 2000, 12(23): 1779 ~ 1789

3 Shimbo M, Baldwin D F, Suh N P. Polym Eng Sci, 1995, 35(17): 1387 ~ 1393

4 Collias D I, Baird D G, Borggreve R J M. Polymer, 1994, 35(18): 3978 ~ 3983

5 Reverchon E, Cardea S. J Supercrit Fluids, 2007, 40(1): 144 ~ 152

6 Siripurapu S, Gay Y J, Royer J R, DeSimone J M, Spontak R J, Khan S A. Polymer, 2002, 43(20): 5511 ~ 5520

7 Kumar V. Cell Polym, 1993, 12(3): 207 ~ 223

8 Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Polym Eng Sci, 1996, 36(21): 2645 ~ 2662

9 Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Polym Eng Sci, 1998, 38(7): 1205 ~ 1215

10 Naguib H E, Park C B, Panzer U, Reichelt N. Polym Eng Sci, 2002, 42: 1481 ~ 1492

11 Naguib H E, Park C B, Reichelt N. J Appl Polym Sci, 2004, 91(4): 2661 ~ 2668

12 Pop-Iliev R, Rizvi G M, Park C B, Lin W S. Polym Eng Sci, 2003, 43(7): 1347 ~ 1360

13 Rachtanapun P, Selke S E M, Matuana L M. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 2842 ~ 2850

14 Rachtanapun P, Selke S E M, Matuana L M. Polym Eng Sci, 2004, 44: 1551 ~ 1560

15 Huang H X, Wang J K. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 505 ~ 513

16 Zheng W G, Lee Y H, Park C B. J Appl Polym Sci, 2010, 117: 2972 ~ 2979

17 Huang H X, Wang J K, Sun X H. J Cell Plast, 2008, 44: 69 ~ 85

18 Shen J, Zeng C C, Lee L J. Polymer, 2005, 46: 5218 ~ 5224

19 Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34: 1137 ~ 1147

20 Kumar V, Suh N P. Polym Eng Sci, 1990, 30(20): 1323 ~ 1329

21 Zhai W T, Wang H Y, Yu J, Dong J Y, He J S. Polymer, 2008, 49: 3146 ~ 3156

22 Xu Z M, Jiang X L, Liu T, Hu G H, Zhao L, Zhu Z N, Yuan W K. J Supercrit Fluids, 2007, 41: 299 ~ 311

23 Qi Bing(祁冰), Xu Zhimei(许志美), Liu Tao(刘涛), Zhao Ling(赵玲). Polymer Material Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2010, 26(3): 138 ~ 141

24 Sun Xinghua(孙兴华), Li Gang(李刚), Liao Xia(廖霞), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1): 93 ~ 97

INVESTIGATION OF PP/BAMBOO FIBER BLEND FOAMS USING SUPERCRITICAL CO₂

WANG Chuanbao, YING Sanjiu, XIAO Zhenggang

(*School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

Abstract In order to solve the problem of the dispersion of bamboo fiber, the preparation of the surface treated bamboo fiber and polypropylene composite was carried out in reference to the way of papermaking. The fracture surface of the composite was characterized by the scanning electron microscope. The result showed: the processes of papermaking method solved the problem of the dispersion of bamboo fiber in the composite, and obtained the uniform bamboo fiber distribution of the bamboo fiber/PP composite materials. The composites which contained 25 wt% bamboo fiber were autoclave-foamed in a batch process in supercritical CO₂ according to the heterogeneous nucleation mechanism using supercritical CO₂ as physical blowing agents, and the influences of the foam process conditions (such as saturated pressure, saturated time and saturated temperature) on the bubble pore parameters were discussed. Using a scanning microscope, the cell structures of the foaming samples were also investigated, the result indicated: the bamboo fiber had a great positive impact on improving the cell morphology and the cell density. There would be uniform cell size and distribution in the bamboo fiber/PP composite foams. When a minimum bubble diameter was 5.24 μm, the cell density reached a maximum, 1.92×10^9 cells/cm³

Keywords Supercritical CO₂, PP, Bamboo fiber, Foam, Papermaking