

# 超临界二氧化碳制备辐射交联微孔聚丙烯材料的研究进展

杨晨光<sup>1,2</sup> 邢哲<sup>1</sup> 谭海容<sup>1</sup> 吴国忠<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

<sup>2</sup>(中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 利用超临界 CO<sub>2</sub> 发泡技术制备的微孔聚合物材料具有发泡效率高, 绿色环保及机械性能好等优点。少量聚合物(例如聚丙烯)由于熔体强度较低, 不足以支撑泡孔膨胀, 容易造成发泡过程中孔壁破裂和泡孔融合, 严重影响发泡材料的力学性能。辐射交联可以使聚合物从二维结构变为三维网状结构, 显著提高聚合物熔体强度, 明显拓宽聚合物的发泡温度区间。因此, 辐射交联技术在超临界 CO<sub>2</sub> 发泡工艺中具有重要的潜在应用。本文主要综述了超临界 CO<sub>2</sub> 发泡改性聚丙烯发泡的研究进展以及辐射交联在超临界 CO<sub>2</sub> 发泡聚丙烯工作中应用的可行性。

**关键词** 聚丙烯, 超临界 CO<sub>2</sub>, 辐射交联, 发泡, 机械性能

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2019.rj.37.010101

## Research progress in preparation of cross-linked polypropylene foam using supercritical CO<sub>2</sub>

YANG Chenguang<sup>1,2</sup> XING Zhe<sup>1</sup> TAN Hairong<sup>1</sup> WU Guozhong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT** Manufacture of microcellular plastic foams using supercritical CO<sub>2</sub> foaming technology has attracted considerable research attention from industries, owing to its numerous excellent advantages like efficient foaming, environmental preservation, good mechanical performance of polymer foam, and good appearance of finished products. Because the melt strength of some types of polymers (e.g. polypropylene (PP)) is very low, i.e. they are easy to rupture and collapse, the mechanical properties of the obtained foams are poor. Radiation cross-linking can change the polymer from a 2-dimensional structure to a 3-dimensional network structure, significantly improving its melt strength, and making it favorable for foaming using supercritical CO<sub>2</sub>. Hence, radiation technology has great application potential in supercritical CO<sub>2</sub> foaming of polymers. This paper briefly summarized the characteristics of PP foaming using supercritical CO<sub>2</sub> and the application of radiation cross-linking in the same.

**KEYWORDS** Polypropylene (PP), Supercritical CO<sub>2</sub>, Radiation cross-linking, Foaming, Mechanical property

**CLC** TL13

基金资助: 国防基础科研核科学挑战计划(TZ2018004)资助

第一作者: 杨晨光, 男, 1988 年 4 月出生, 2014 年 6 月毕业于郑州大学, 现为中国科学院上海应用物理研究所无机化学专业博士研究生, E-mail: yangchenguang@sinap.ac.cn

通信作者: 吴国忠, 博士, 研究员, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2018-11-19; 修回 2018-12-06

Supported by National Defense Fundamental Science Research Nuclear Science Challenge Program (TZ2018004)

First author: YANG Chenguang (male) was born in April 1988, and received his bachelor's degree from Zhengzhou University in June 2014. Now he is a Ph.D. candidate at Shanghai Institute of Applied physics, Chinese Academy of Sciences, University of Chinese Academy of Sciences. E-mail: yangchenguang@sinap.ac.cn

Corresponding author: Ph.D. WU Guozhong, professor, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

Received 19 November 2018; accepted 06 December 2018

在20世纪80年代初期,美国麻省理工学院的Matini等<sup>[1]</sup>首先提出微发泡塑料的概念,并发展了相关的成型技术。希望在聚合物中引入大量比原有缺陷尺度更小的空隙,在减重的同时提高其刚性,并且对其机械强度的影响不明显。微孔聚合物是一种泡孔直径小于10  $\mu\text{m}$ ,泡孔密度超过 $10^8 \text{ cells/cm}^3$ 的新型高分子材料。与致密聚合物相比,微孔聚合物泡沫材料质量轻、机械性能好、疲劳寿命长、冲击强度高、韧性高、刚度/质量比高、介电常数和热导系数低,被誉为“21世纪的新型材料”<sup>[1-19]</sup>。微孔材料因具有以上优点以及特殊蜂窝结构等,在隔热、包装、能量吸收、汽车内饰、耐缓冲材料以及储能等领域得到广泛应用<sup>[16,20-29]</sup>。与聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)等高分子材料相比,聚丙烯(PP)具有突出的热稳定性,刚度及可回收等特性,是理想的泡沫基材。但PP熔体强度差,难以通过超临界流体进行发泡。研究表明,常规PP熔体强度较差,孔壁无法承受泡孔膨胀的伸长应力而容易破裂和合并,因此PP的超临界流体发泡工艺比较苛刻。

采用超临界 $\text{CO}_2$ 发泡的微孔泡沫塑料具有更小的泡孔直径(0.1~10  $\mu\text{m}$ )、更高的泡孔密度( $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{15} \text{ cells/cm}^3$ )和均匀的泡孔尺寸。由于微孔泡沫的泡孔尺寸极小,使材料原来存在的裂纹尖端钝化,有利于阻止裂纹在应力作用下的扩展,材料力学性能明显优于一般的泡沫塑料。另外,由于传统氟氯烃类物理发泡剂破坏臭氧层的问题日益突出,环境友好型发泡剂的开发和应用备受关注。因此,超临界 $\text{CO}_2$ 在聚合物微孔发泡中的应用引起了科研工作者和工业界广泛的关注。本文主要介绍超临界 $\text{CO}_2$ 发泡聚合物的特点和辐射交联应用的优点,重点介绍近年来辐射技术在超临界 $\text{CO}_2$ 发泡PP材料中的应用。

## 1 聚合物超临界 $\text{CO}_2$ 特点以及发泡机理

### 1.1 超临界 $\text{CO}_2$ 的性质和特点

超临界现象早在1850年被英国女王学院的Andrews博士<sup>[11,30]</sup>最先发现。超临界流体(Supercritical fluid, SCF)<sup>[31]</sup>是指温度和压力都超过或接近临界点的非凝缩性高密度流体,是一种性质介于气体和液体之间的流体,兼具近似液体密度、溶剂强度和传热系数,以及气体的低黏度和高扩散性系数。由于超临界流体具有近似液体的密度、溶解能力和传热

系数以及近似气体的低黏度和高扩散系数,超临界流体技术在萃取、合成、环境保护、材料加工、油漆印染、生物技术和医药等领域获得广泛的研究。

常用的超临界流体主要包括 $\text{CO}_2$ 、水、氨、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷等。相比之下,超临界 $\text{CO}_2$ 更容易制备,与聚合物也有更强的相互作用。 $\text{CO}_2$ 的临界温度为31.1  $^\circ\text{C}$ ,临界压力只为7.38 MPa,临界条件容易实现,如图1所示<sup>[32]</sup>。在超临界状态下,其密度、黏度、极性、表面张力、溶解能力、传递性能等诸多性质具有显著的特点和优势<sup>[31,33]</sup>。另外,超临界 $\text{CO}_2$ 可以降低聚合物体系的界面张力,对聚合物熔体有很好的增塑作用,因而可以降低聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ ),并能降低聚合物熔体的黏度和提高熔体的流动性,降低发泡温度。超临界 $\text{CO}_2$ 还可以大幅度提高其他气体或小分子化合物在被塑化聚合物中的扩散速度和溶解吸附程度。超临界 $\text{CO}_2$ 存在的诸多优点使其成为一种十分理想的微孔塑料物理发泡剂。因而,超临界 $\text{CO}_2$ 在聚合物反应介质、聚合物微球和溶胀聚合物制备复合材料等领域应用非常广泛<sup>[8,34-36]</sup>。

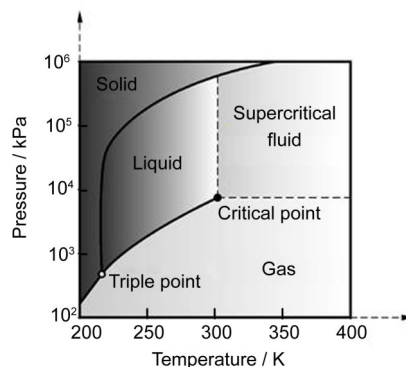
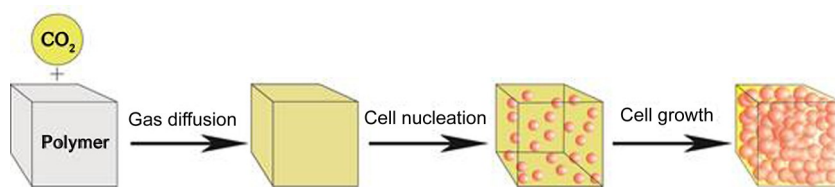


图1 超临界 $\text{CO}_2$  P-T相图<sup>[32]</sup>  
Fig.1 Supercritical  $\text{CO}_2$  P-T phase diagram<sup>[32]</sup>

### 1.2 超临界 $\text{CO}_2$ 发泡机理

聚合物微孔发泡是一个不稳定热力学变化过程,其间发泡气体与聚合物之间发生一系列相变。以超临界 $\text{CO}_2$ 作为发泡剂制备微孔聚合物泡沫的基本原理,是利用超临界 $\text{CO}_2$ 的高扩散速率和对聚合物的渗透、溶胀和塑化能力,在高压下溶入聚合物中,形成聚合物/气体均相饱和体系,然后通过升高聚合物温度或者降低体系压力产生热力学上的过饱和态,引起体系相分离,引发气泡核生成、长大,最后定型得到微孔泡沫塑料<sup>[37-39]</sup>,这一系列过程决定了微孔塑料的泡孔结构和性能,如图2所示<sup>[28]</sup>。

图2 超临界CO<sub>2</sub>微孔发泡机理图<sup>[28]</sup>Fig.2 Supercritical CO<sub>2</sub> foaming microporous plastic process diagram<sup>[28]</sup>

## 2 研究现状

早期的研究主要关注聚合物发泡材料制备工程的工艺参数,如饱和温度、饱和压力、饱和时间、发泡温度、发泡时间、卸压速率等材料泡孔形态和力学性能具有较大的影响。Xu等<sup>[39]</sup>研究了超临界CO<sub>2</sub>发泡PP的发泡行为,包括发泡温度,饱和压力以及泄压速率对泡孔结构和膨胀率的影响。结果显示:较低的发泡温度和较高的饱和压力有利于得到均匀性好,闭孔率高的泡孔结构;泡孔尺寸和膨胀率开始都是随着泄压率的增加而增加,在达到饱和后开始下降。

近几年,随着人们对聚合物微发泡实验研究和理论认知的不断深入,更多有效的方法被用于改善微发泡聚合物材料的泡孔形态。聚合物微发泡的形貌特征一般为泡孔尺寸、孔密度及孔径分布等。根据发泡机理及异相成核理论,通过增强发泡过程中的异相成核和控制泡孔生长可以有效改善聚合物微发泡材料的微观形貌,即减小孔径、增加孔密度以及均化孔径分布。

Jiang等<sup>[40]</sup>研究了晶体结构对等规PP超临界CO<sub>2</sub>发泡行为。结果表明,球晶结构对泡孔形成有很大的影响,在相当低的压力下,微孔最先形成于开始熔融的等规PP球晶的中心区域、球晶之间和球晶层之间的区域;无定形区域越大,诱导形成的微孔的饱和压力越小。Fu等<sup>[14]</sup>通过压力诱导流动(Stress induced flow, PIF)的方法提高了超临界CO<sub>2</sub>发泡线形PP的起泡性,有效增强了线形PP泡沫的抗压性能和热稳定性。发泡前对PP进行压缩处理,再进行发泡,然后进行抗压性能测试,结果显示,经过压力诱导流动处理的PP泡沫相比于未处理的PP泡沫具有更好的抗压强度。另外,有研究表明,异相成核的能垒远低于均相成核,聚合物在微发泡过程中发生异相成核在能量上是有利的<sup>[18]</sup>。Zhai等<sup>[41]</sup>在研究纳米黏土填充改性PP超临界CO<sub>2</sub>发泡行为时得到类似的结果。

本课题组研究了中空结构纳米分子筛(Hollow

molecular-sieve, MS)填充等规PP及其超临界CO<sub>2</sub>发泡行为<sup>[42]</sup>。研究表明,纳米分子筛可以高效增强PP发泡过程中的异相成核,提高泡沫孔密度。在CO<sub>2</sub>溶胀及发泡过程中,空结构可以促进大量气穴的产生,存在的气穴可以有效降低异相成核所需能量势垒。另外,气穴的出现会导致局部应力的变化,进一步增强发泡过程的异相成核作用。还研究了具有纳米孔洞的聚四氟乙烯(PTFE)微粉改性PP超临界CO<sub>2</sub>发泡行为<sup>[43]</sup>。结果显示,高压CO<sub>2</sub>可以充分溶胀PTFE纳米孔洞,结合PTFE中氟元素与CO<sub>2</sub>较好的亲和性,CO<sub>2</sub>溶解度明显增加。发泡PP表现出超高的孔密度,可以达到10<sup>11</sup> cells/cm<sup>3</sup>,力学强度有较大提高。

注塑成型发泡作为一种成本低,易于实现的发泡方法,近年来受到了国内外各研究学者的关注<sup>[19,44-48]</sup>。日本京都大学Wang等<sup>[45]</sup>通过添加可降解纳米纤维素改性PP注塑成型发泡倍率,其发泡倍率达到了18倍。Zhao等<sup>[46]</sup>在PP中添加纳米纤维状PTFE用于改善其超临界CO<sub>2</sub>发泡行为。结果表明,经双螺杆共混剪切后,纳米级PTFE在PP基体中形成网状结构,极大提高了PP的熔体强度,改善PP泡沫微孔形貌,并且表现出优异的热绝缘性能。

## 3 辐射技术应用在超临界CO<sub>2</sub>发泡中的优点

聚合物的超临界CO<sub>2</sub>发泡主要集中于基材发泡前的改性及发泡实验条件的控制,改性过程主要基于提高熔体强度,增强异相成核,减少孔径,增加孔密度以及得到不同发泡倍率泡沫材料等。将在提高PP熔体强度,改善微孔形貌及泡沫力学性能3方面介绍辐射技术在超临界CO<sub>2</sub>发泡PP中的应用。

聚合物超临界CO<sub>2</sub>发泡过程由于分子链之间的结合力不强等因素,使微孔材料在受到外力及环境温度变化时容易产生变形;部分高分子聚合物软化点和熔点很接近,超过熔点后基材熔体强度就会迅速下降,从而限制了热成型工艺。因此,发泡前需

要对聚合物进行改性以提高熔体强度。辐射交联可以提高聚合物熔体强度,改善聚合物的耐热性及耐开裂性,绝缘性能和机械性能也明显提高。PP经过辐照后(存在交联剂情况下),分子链之间产生交

联网状结构,使熔体强度增强,如图3所示。通过超临界 $\text{CO}_2$ 发泡时气泡容易长大,泡孔壁不易破裂,因此,辐射改性容易获得膨胀率较高的PP泡沫。

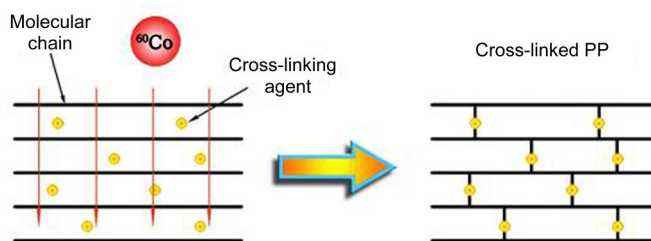


图3 聚丙烯辐射交联示意图  
Fig.3 Schematic diagram of radiation cross-linking of PP

刘太闯等<sup>[49]</sup>讨论了敏化剂、吸收剂量、辐照气氛对PP交联程度的影响,分析了发泡温度对发泡材料拉伸强度的影响。实验表明:敏化剂用量与吸收剂量相匹配时,体系才会有较高的凝胶含量;体系降解程度低。另外,从发泡结果得知,PP容易热氧化降解,且热氧化对高温敏感,在较高温度下发泡得到的片材力学强度较低。钟果平等<sup>[50]</sup>研究了吸收剂量和发泡剂含量对辐射交联PP发泡材料形态的影响。结果表明,当交联剂含量和吸收剂量相匹配时,达到合适的交联程度,可以得到发泡倍率高、泡孔尺寸均匀的PP发泡材料。如果将辐射交联技术应用于这些研究路径,不仅可以达到提高样品的熔体强度的目的,而且可以简化操作步骤,大大降低成本,并且实验过程简单易行。

近年来,课题组将辐射交联应用于PP超临界 $\text{CO}_2$ 发泡行为的研究,如图4所示<sup>[16]</sup>。在不同交联度情况下,研究了不同PP辐射改性后的超临界 $\text{CO}_2$ 发泡行为<sup>[16,27-29,51]</sup>。首先,研究了无规PP伽马射线辐照后的超临界 $\text{CO}_2$ 发泡变化<sup>[28]</sup>。结果表明,辐照后PP结晶区受到一定破坏,使得PP变得更容易发

泡;PP辐照后能够产生微量凝胶点。研究发现,发泡过程中微凝胶的存在可以触发周围成核位点的出现,显著增加发泡材料孔密度。等规PP辐射后的发泡行为也表现出类似结果。

在添加交联剂三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC,质量分数2.0%)情况下,PP熔体强度显著增加,制备

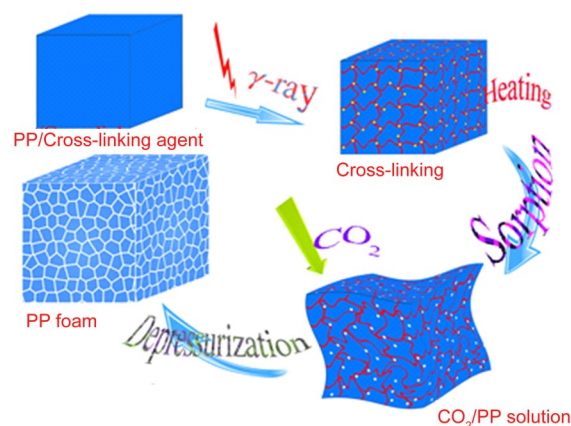


图4 制备辐射交联PP发泡材料机理图<sup>[16]</sup>  
Fig.4 Scheme of preparation of crosslinked PP foam using the sc $\text{CO}_2$ <sup>[16]</sup>

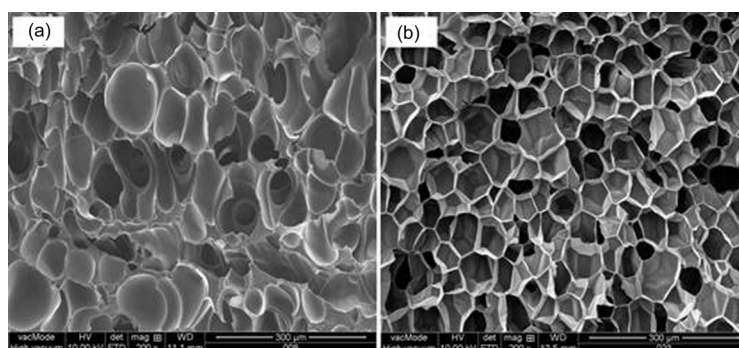


图5 辐射交联前(a)后(b) PP泡沫SEM形貌<sup>[16]</sup>  
Fig.5 SEM micrographs for non-crosslinked (a) and (b) crosslinked foamed PP samples<sup>[16]</sup>

泡沫材料具有规整泡孔结构,泡孔破裂和合并现象明显减少,PP适宜发泡温度窗口明显增加,如图5所示<sup>[16]</sup>。辐射交联聚丙烯与高密度聚乙烯(PP/HDPE)共混物超临界CO<sub>2</sub>发泡行为结果表明,辐射后PP/HDPE共混物产生大量凝胶,见图6<sup>[27]</sup>。凝胶的产生,不仅可以提高PP熔体强度有效抑制泡孔破

裂,而且有助于增加CO<sub>2</sub>在PP相中溶解度,增加PP发泡率<sup>[27]</sup>。另外,通过辐射交联的方法制备高闭孔率(87%)的PP泡沫材料,拉伸应力可达20.7 MPa,尤其需要特别指出的是,适宜的发泡温度窗口可达10℃,相比未改性PP的4℃增加明显<sup>[29]</sup>。

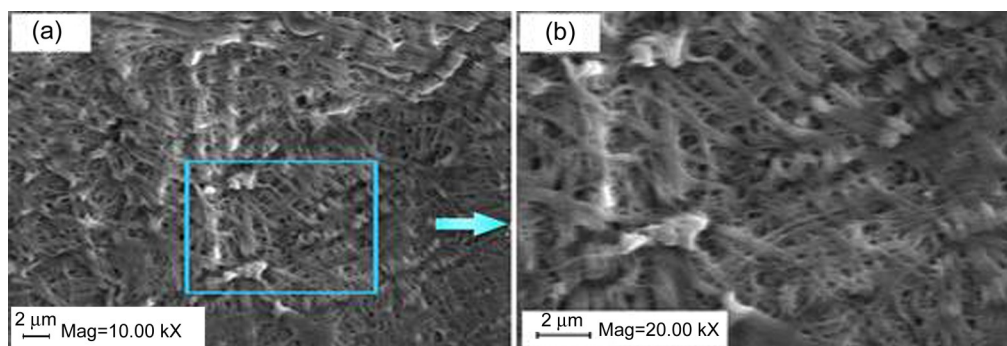


图6 辐射交联PP/HDPE样品二甲苯刻蚀后凝胶SEM低倍率(a)和高倍率(b)的断面图<sup>[27]</sup>

Fig. 6 Low- (a) and high-magnification (b) micrographs of the gel structure of radiation cross-linking PP/HDPE etched by xylene<sup>[27]</sup>

综上,辐射交联技术的应用不但可以改善聚合物熔体强度,提高膨胀率,增加泡孔结构的规整性和均匀性,而且对提高产品质量、改善聚合物可加工性更有利:辐射交联反应没有过氧化物,避免了过氧化物裂解产物的污染;辐射交联一般在常温下进行,材料无须加热,交联度依赖于吸收剂量,即使有温度升高也远低于结晶熔点,交联主要发生在非结晶区,具有良好的尺寸稳定性;化学交联必须在接近结晶熔点附近温度下,过氧化物分解,产生自由基引发聚合物发生交联,体系处于熔态,是均匀交联,易发生变形;辐射交联由于不含过氧化物,它可以更容易和更快地挤出或注塑成型,提高表面质量;材料纯净更无过氧化物残留和污染;辐射交联加工与生产加工可分开进行;交联剂的添加可以减少吸收剂量,节约成本。

辐射技术如果能够很好地应用于超临界CO<sub>2</sub>连续挤出型发泡工艺,不仅能够大大提高生产效率,而且可以极大提高发泡材料的质量,有效降低生产成本,促进超临界CO<sub>2</sub>发泡行业的发展,对于开拓发泡材料的商业前景,扩大应用范围等意义重大。

#### 4 总结与展望

超临界CO<sub>2</sub>发泡聚合物微孔塑料因许多优异性能而具有广泛的应用前景和经济价值。辐射技术应用于超临界CO<sub>2</sub>微孔发泡涉及多个学科领域的知识。目前,同时涉及辐射技术和超临界CO<sub>2</sub>发泡PP

的报道还比较少,如何使聚合物经辐照后达到比较理想的空间网状结构是各国科研工作者共同努力的方向;如何有效控制微发泡聚合物的微观形貌,需在实验方法、理论模拟和机理模型等基础研究领域开展大量工作。随着超临界CO<sub>2</sub>发泡工艺的不断发展,此项研究也将不断深入,其应用前景将更加广阔。

#### 参考文献

- 1 Martini J E. The production and analysis of microcellular foam[D], Boston: Massachusetts Institute of Technology, 1981.
- 2 Kumar V. Microcellular polymers-novel materials for the 21st-century[J]. Cellular Polymers, 1993, **12**(3): 207-223.
- 3 Collias D I, Baird D G, Borggreve R J M. Impact toughening of polycarbonate by microcellular foaming[J]. Polymer, 1994, **35**(18): 3978-3983. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90283-6.
- 4 Park C B, Cheung L K. A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams[J]. Polymer Engineering and Science, 1997, **37**(1): 1-10. DOI: 10.1002/pen.11639.
- 5 Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide[J]. Macromolecules, 1998, **31**(14): 4614-4620. DOI: 10.1021/ma971811z.

- 6 Arora K A, Lesser A J, Mccarthy T J. Compressive behavior of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1998, **38**(12): 2055-2062. DOI: 10.1002/pen.10375.
- 7 Baldwin D F, Park C B, Suh N P. Microcellular sheet extrusion system process design models for shaping and cell growth control[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1998, **38**(4): 674-688. DOI: 10.1002/pen.10232.
- 8 Kung E, Lesser A J, Mccarthy T J. Morphology and mechanical performance of polystyrene/polyethylene composites prepared in supercritical carbon dioxide[J]. *Macromolecules*, 1998, **31**(13): 4160-4169. DOI: 10.1021/ma980140h.
- 9 Matuana L M, Park C B, Balatinez J J. Structures and mechanical properties of microcellular foamed polyvinyl chloride[J]. *Cellular Polymers*, 1998, **17**(1): 1-16.
- 10 Park C B, Behraves A H, Venter R D. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO<sub>2</sub>[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1998, **38**(11): 1812-1823. DOI: 10.1002/pen.10351.
- 11 陈国华, 彭玉成. 国外微孔塑料物理发泡研究现状[J]. *中国塑料*, 1998(1): 15-21. DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.1998.01.003.  
CHEN Guohua, PENG Yucheng. The status of research on physical foaming of microcellular plastics abroad [J]. *China Plastics*, 1998(1): 15-21. DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.1998.01.003.
- 12 钟亚林, 黄汉雄. 基于相形态的微孔发泡 PP/POE 共混物泡孔结构调控[J]. *高分子学报*, 2015, **6**: 720-726. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2015.14406.  
ZHONG Yalin, HUANG Hanxiong. Cellular structure manipulation of microcellular PP/POE blends based on phase morphology[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015, **6**: 720-726. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2015.14406.
- 13 Bao J B, Junior A N, Weng G S, *et al.* Tensile and impact properties of microcellular isotactic polypropylene (PP) foams obtained by supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, **111**: 63-73. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.01.016.
- 14 Fu D J, Chen F, Kuang T, *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> foaming of pressure-induced-flow processed linear polypropylene[J]. *Materials & Design*, 2016, **93**: 509-513. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.01.012.
- 15 Kong W L, Bao J B, Wang J, *et al.* Preparation of open-cell polymer foams by CO<sub>2</sub> assisted foaming of polymer blends[J]. *Polymer*, 2016, **90**: 331-341. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.03.035.
- 16 Yang C G, Wang M H, Zhang M X, *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> Foaming of radiation cross-linked isotactic polypropylene in the presence of TAIC[J]. *Molecules*, 2016, **21**(12): 1660. DOI: 10.3390/molecules21121660.
- 17 Tawil E A, Monnier A, Nguyen Q T, *et al.* Microarchitecture of poly(lactic acid) membranes with an interconnected network of macropores and micropores influences cell behavior[J]. *European Polymer Journal*, 2018, **105**: 370-388. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.06.012.
- 18 Sun J, Xu J, He Z, *et al.* Role of nano silica in supercritical CO<sub>2</sub> foaming of thermoplastic poly (vinyl alcohol) and its effect on cell structure and mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2018, **105**: 491-499. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.06.009.
- 19 Zhao J, Zhao Q, Wang L, *et al.* Development of high thermal insulation and compressive strength BPP foams using mold-opening foam injection molding with in-situ fibrillated PTFE fibers[J]. *European Polymer Journal*, 2018, **98**: 1-10. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.001.
- 20 Suh K W, Park C P, Maurer M, *et al.* Lightweight cellular plastics [J]. *Advanced Materials*, 2000, **12**(23): 1779-1789. DOI: 10.1002/1521-4095(200012)12: 23<1779::AID-ADMA1779>3.0.Co;2-3
- 21 Cooper A I. Recent developments in materials synthesis and processing using supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Advanced Materials*, 2001, **13**(14): 1111-1114. DOI: 10.1002/1521-4095(200107)13:14.
- 22 邢哲, 吴国忠, 黄师荣, 等. 用超临界二氧化碳发泡制备辐射交联聚乙烯微孔材料[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2008, **26**(4): 193-198.  
XING Zhe, WU Guozhong, HUANG Shirong, *et al.* Preparation of microcellular cross-linking polyethylene foams using supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2008, **26**(4): 193-198.
- 23 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.  
WANG Mouhua, XING Zhe, LIU Weihua, *et al.* Study on supercritical carbon dioxide foaming properties of radiation modified polypropylene[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Process*, 2014, **32**(2): 020303.
- 24 Damian R M, Tiuc A E, Vermesan H, *et al.* Improved sound absorption properties of polyurethane foam mixed

- with textile waste[J]. *Energy Procedia*, 2016, **85**:559-565. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.12.245.
- 25 Xu D Y, Chen X, Huang S F. Investigation on fabrication and property of acoustic gradient composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, **122**: 90-96. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.11.024.
  - 26 Koh D Y, Mccool B A, Deckman H W, *et al.* Reverse osmosis molecular differentiation of organic liquids using carbon molecular sieve membranes[J]. *Science*, 2016, **353**(6301): 804-807. DOI: 10.1126/science.aaf1343.
  - 27 Yang C G, Xing Z, Zhang M X, *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> foaming of radiation crosslinked polypropylene/high-density polyethylene blend: cell structure and tensile property[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, **141**: 276-283. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.07.028.
  - 28 Yang C G, Zhe X, Zhang M X, *et al.* Radiation effects on the foaming of atactic polypropylene with supercritical carbon dioxide[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, **131**: 35-40. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.10.018.
  - 29 Yang C G, Xing Z, Zhao Q, *et al.* A strategy for the preparation of closed-cell and crosslinked polypropylene foam by supercritical CO<sub>2</sub> foaming[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(6): 45809. DOI: 10.1002/APP.45809.
  - 30 张国宏, 孙奇. 高新技术在现代食品工业中的应用——超临界流体萃取技术[J]. *食品科学*, 1998, **19**(12): 4-7. ZHANG Guohong, SUN Qi. The application of high-technology in modern food industry-supercritical fluid extraction[J]. *Food Science*, 1998, **19** (12): 4-7.
  - 31 Kumar V, Suh N P. A process for making microcellular thermoplastic parts[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1990, **30**(20): 1323-1329. DOI: 10.1002/pen.760302010.
  - 32 Nalawade S P, Picchioni F, Janssen L P B M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, **31**(1): 19-43. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2005.08.002.
  - 33 韩布兴. 超临界流体科学与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005. HAN Buxing. *Supercritical fluid science and technology* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2005.
  - 34 Lunabarcenas G, Kanakia S K, Sanchez I C, *et al.* Semicrystalline microfibrils and hollow fibers by precipitation with a compressed fluid antisolvent[J]. *Polymer*, 1995, **36**(16): 3173-3182. DOI: 10.1016/0032-3861(95)97881-F.
  - 35 Watkins J J, Mccarthy T J. Polymerization in supercritical fluid swollen polymers-a new route to polymer blends[J]. *Macromolecules*, 1994, **27**(17): 4845-4847. DOI: 10.1021/ma00095a031.
  - 36 Arora K A, Lesser A J, Mccarthy T J. Synthesis, characterization, and expansion of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)/polystyrene blends processed in supercritical carbon dioxide[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(8): 2562-2568. DOI: 10.1021/ma981794t.
  - 37 Prabhakaran K, Singh P K, Gokhale N M, *et al.* Processing of sucrose to low density carbon foams[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(11): 3894-3900. DOI: 10.1007/s10853-006-0481-1.
  - 38 Reverchon E, Cardea S. Production of controlled polymeric foams by supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, **40**(1): 144-152. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.04.013.
  - 39 Xu Z M, Jiang X L, Liu T, *et al.* Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of supercritical fluids*, 2007, **41**(2): 299-310. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.09.007.
  - 40 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. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.10.006.
  - 41 Zhai W T, 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. DOI: 10.1021/ie101225f.
  - 42 Yang C G, Wang M H, Xing Z, *et al.* A new promising nucleating agent for polymer foaming: effects of hollow molecular-sieve particles on polypropylene supercritical CO<sub>2</sub> microcellular foaming[J]. *RSC Advances*, 2018, **8**(36): 20061-20067. DOI: 10.1039/C8RA03071E.
  - 43 Yang C G, Xing Z, Wang M H, *et al.* Merits of the addition of PTFE micropowder in supercritical carbon dioxide foaming of polypropylene: ultrahigh cell density, high tensile strength, and good sound insulation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, **57**(5): 1498-1505. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04644.
  - 44 Wang G L, Zhao J, Mark L H, *et al.* Ultra-tough and

- super thermal-insulation nanocellular PMMA/TPU[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **325**: 632-646. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.116.
- 45 Wang L, Ishihara S, Hikima Y, *et al.* Unprecedented development of ultrahigh expansion injection-molded polypropylene foams by introducing hydrophobic-modified cellulose nanofibers[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, **9**(11): 9250-9254. DOI: 10.1021/acsami.7b01329.
- 46 Zhao J C, Zhao Q L, Wang C D, *et al.* High thermal insulation and compressive strength polypropylene foams fabricated by high-pressure foam injection molding and mold opening of nano-fibrillar composites[J]. Materials and Design, 2017, **131**: 1-11. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.05.093.
- 47 Wang G, Zhao G, Zhang L, *et al.* Lightweight and tough nanocellular PP/PTFE nanocomposite foams with defect-free surfaces obtained using in situ nanofibrillation and nanocellular injection molding[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **350**: 1-11. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.161.
- 48 Wang L, Hikima Y, Ohshima M, *et al.* Unusual fabrication of lightweight injection-molded polypropylene foams by using air as the novel foaming agent[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, **57**(10): 3800-3804. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b05331.
- 49 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. DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2006.09.013.
- 50 钟果平, 崔志鹏, 张丽叶. 辐照交联聚丙烯发泡材料的制备工艺[J]. 塑料, 2010, **39**(1): 12-15.  
ZHONG Guoping, CUI Zhipeng, ZHANG Liye. Preparation of polypropylene foaming materials by electron-beam irradiation[J]. Plastics, 2010, **39**(1): 12-15.
- 51 杨晨光, 赵全, 王谋华, 等. 伽马射线辐照对聚丙烯超临界二氧化碳发泡的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2018, **36**(1): 10301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.010301.  
YANG Chenguang, ZHAO Quan, WANG Mouhua, *et al.* Gamma-ray irradiation effects on scCO<sub>2</sub> foaming behavior of polypropylene[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Process, 2018, **36**(1): 10301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.010301.