

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.013

微孔聚碳酸酯的制备工艺与泡孔结构研究

杨全,张广成,马忠雷

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:使用超临界 CO_2 流体作为发泡剂在不同条件下制得一系列微孔聚碳酸酯(PC)。通过扫描电子显微镜观察分析了各种制备工艺参数对微孔PC泡孔结构和分布的影响。结果表明,饱和阶段的时间超过3.5 h时,试样中的 CO_2 基本达到饱和;饱和阶段压力的增加会使泡孔直径减小,泡孔密度增大;而发泡温度的增加和发泡时间的延长则会使泡孔直径增大,泡孔密度减小。当完全发泡时,试样的泡孔结构在厚度方向上有明显区别:试样表皮部分未发泡,有致密的表皮结构;试样表层附近泡孔直径较小,泡孔密度较大;试样中心处的泡孔直径较大,泡孔密度较小。

关键词:超临界 CO_2 ; 微孔聚碳酸酯; 泡孔结构

中图分类号: TQ328.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0057-04

Preparation and Cell Structure of Microcellular Polycarbonate

Yang Quan, Zhang Guangcheng, Ma Zhonglei

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: A series of microcellular polycarbonate foam were prepared using supercritical CO_2 as the foaming agent under different preparation conditions. The effects of process parameters on the cell structure and cell distribution were analyzed with the graphs observed by scanning electron microscopy. The results show that CO_2 is almost saturated in the specimen when the time of saturation stage is more than 3.5 h. With the pressure of saturation stage increasing, the cell diameter is reduced and the cell density is increased. Differently, when the foaming temperature or the foaming time increases, the cell diameter is increased and the cell density is reduced. The completely foamed specimen has a significant difference of the cell structure in the thickness direction. The scarf skin of the specimen is unfoamed with dense epidermal structure, and the surface layers of the specimen have larger cell diameter and smaller cell density than the central layer.

Keywords: supercritical CO_2 ; microcellular polycarbonate; cell structure

微孔泡沫塑料是指泡孔直径为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右,泡孔密度大于 1×10^8 个/ cm^3 ,泡孔分布均匀的一种新型泡沫材料^[1]。微孔泡沫塑料具有冲击韧性高、吸能抗震性强、疲劳寿命高、隔音隔热性好等优点^[2],可以用作航空航天等轻质结构材料、特殊用途的包装材料、汽车工业零部件、建筑材料、隔音材料等。此外,微孔泡沫塑料的泡孔非常小,用于一些较薄的发泡器件时可以避免采用普通发泡材料容易引起的泡孔塌陷问题^[3]。

超临界流体具有类似气体的可压缩性和类似液体的流动性,具有很强的扩散能力^[4]。超临界 CO_2 具有临界点低(31.1°C , 7.38 MPa)、传质系数高、环境友好等优点^[5],非常适用于制备微孔泡沫塑料。

笔者使用超临界 CO_2 流体通过分步快速升温法制备微孔聚碳酸酯(PC)。分步快速升温法由饱和(聚合物-气体均相体系形成)、降压(气泡核形

成)和发泡(气泡核的膨胀和泡孔的固化定型)三个阶段组成。通过控制工艺参数制得了一系列不同发泡程度的微孔PC试样,并通过扫描电子显微镜(SEM)观察分析了饱和阶段的压力、发泡温度和发泡时间对微孔PC泡孔结构与分布的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CO_2 (纯度为99.99%):西安长特气体有限责任公司;

PC粒料:德国拜耳公司。

1.2 主要仪器设备

永磁旋转搅拌高压釜:FYXD型,大连通产高

联系人:张广成,教授,博士生导师,主要研究方向为高性能泡沫塑料的制备及应用研究、树脂基复合材料的结构与性能研究、工程塑料的改性研究等

收稿日期:2013-04-12

压釜容器制造有限公司;

高压釜控温器:FDK 型,大连通产高压釜容器制造有限公司;

超临界流体泵:S10SNXP1 型,美国科学仪器公司;

SEM:JSM-6360LV 型,日本电子株式会社;

恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,郑州长城科工贸有限公司。

1.3 试样制备

首先将 PC 粒料在 190℃ 左右、20~40 MPa 条件下进行热压,得到厚约 2 mm 的板材,用裁刀将其切成尺寸为 60 mm×30 mm 的试样,称重。

然后将试样放入高压釜内,通入低压 CO₂ 将高压釜中的空气排除干净。升温至实验饱和阶段预定的 60℃^[7]。打开超临界流体泵,向釜内通入高压 CO₂ 使压力达到预定压力,恒温恒压一段时间,使试样中的 CO₂ 达到完全饱和,即形成聚合物-气体均相体系。快速降压,控制降压时间小于 30 s,快速取出试样并迅速在分析天平上称重。

最后将饱和后的试样迅速放入温度恒定在发泡温度的甘油浴中,发泡一段时间后从甘油浴中取出,用冷水清洗试样表面的甘油,干燥,即制得微孔 PC 试样。

1.4 结构与性能表征

(1) 泡孔直径。

将微孔 PC 试样在液氮中脆断,并在断口表面喷金,采用 SEM 观察泡孔结构。运用 Photoshop, Image-Pro Plus 对 SEM 图像进行处理。平均泡孔直径 d 的计算方法如下^[8]:

$$d = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

式中: d_i 为 SEM 图像中单个泡孔的直径, μm ; n 为统计的泡孔个数,一般至少为 50 个。

(2) 泡孔密度。

每立方厘米中泡孔个数 N_f 的计算方法如下^[9]:

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

式中: m 为测量面积中的泡孔个数; M 为放大倍数; A 为 SEM 图像中所测量的面积, cm^2 。

(3) 试样中的 CO₂ 气体浓度。

在饱和一段时间后试样中 CO₂ 浓度 M 的计算方法如下:

$$M = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: M_1 、 M_2 分别为饱和前的试样质量和饱和后的试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 影响 PC 中 CO₂ 气体浓度的因素

饱和阶段设定预定压力分别为 12 MPa 和 14 MPa 时,在不同时间后测量试样中的 CO₂ 气体浓度,以确定 CO₂ 气体达到饱和时所需要的时间。以试样中的 CO₂ 气体浓度对时间作图,结果见图 1。由图 1 可知,随着时间的延长,试样中的气体浓度逐渐增大,在 3.5 h 时基本达到饱和。在本实验的制备过程中,控制饱和阶段的时间为 4~6 h,可使试样达到完全饱和。比较压力为 12 MPa 和 14 MPa 的气体浓度曲线可知,压力越大,试样中的气体浓度越高。进一步用压力对试样中的 CO₂ 气体浓度作图,时间为 5.5 h 时试样中的 CO₂ 气体浓度与压力的关系如图 2 所示。由图 2 可知,试样中的气体浓度随压力的增加而增加,且呈线性关系。

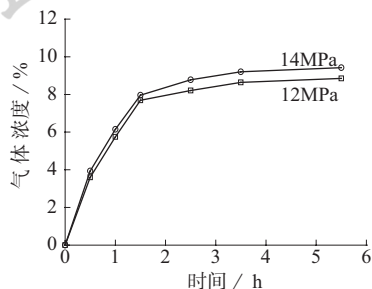


图 1 试样中 CO₂ 气体浓度与时间的关系

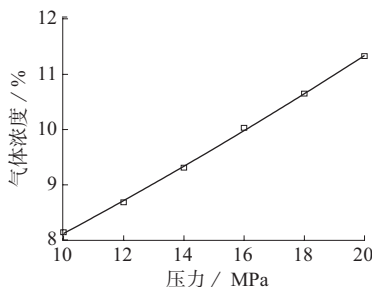


图 2 试样中 CO₂ 气体浓度与压力的关系

2.2 饱和阶段的压力对微孔 PC 泡孔结构的影响

饱和阶段的时间为 5.5 h,发泡温度为 130℃,发泡时间为 30 s 时,发泡后试样的泡孔密度、泡孔直径与压力的关系如图 3 所示。由图 3 可知,随着压力的增加,泡孔直径减小,泡孔密度增大。其原因是在释压(压力突降)时,聚合物-气体均相体系迅速成为过饱和状态,使聚合物和气体产生相分

离,从而产生气泡核。当压力较低时,溶解在聚合物中的气体较少,在释压时由均相成核产生的气泡核数量较少,在发泡时产生的泡孔数量较少,使泡孔密度较小,泡孔直径相对较大;随着压力的增加,溶解在聚合物中的气体增加,在释压时均相成核变得更加容易,气泡核数量增加,发泡时形成的泡孔数量增加,泡孔密度增大,泡孔直径相对减小,泡孔分布更加均匀。所以饱和阶段的压力越大,越有利于形成泡孔结构规整的微孔 PC。

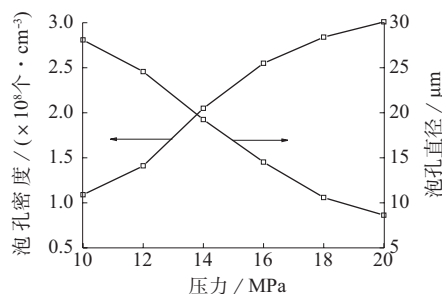
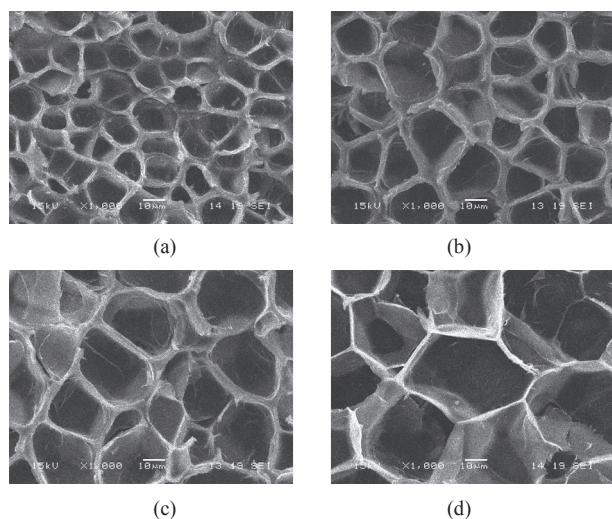


图3 泡孔密度、泡孔直径与压力的关系

2.3 发泡温度对微孔 PC 泡孔结构的影响

图4和图5分别为饱和阶段的压力为12 MPa、时间为5.5 h,发泡时间为30 s时,不同发泡温度下发泡后试样的SEM照片和泡孔密度、泡孔直径与发泡温度的关系曲线。由图4、图5可以看出,随着发泡温度的升高,泡孔直径逐渐增大,泡孔密度逐渐减小,泡壁变薄,泡孔结构更加规整。这是因为在发泡温度较低时,试样的热力学不稳定性较弱,基体黏度较大,气泡核长大受到的阻力较大,所以气泡核的生长速率较低且长大程度相对较小,泡孔直径较小,泡孔密度较大。随发泡温度的升高,试样的热力学



a—130℃; b—140℃; c—150℃; d—160℃

图4 不同发泡温度下发泡后试样的泡孔结构对比

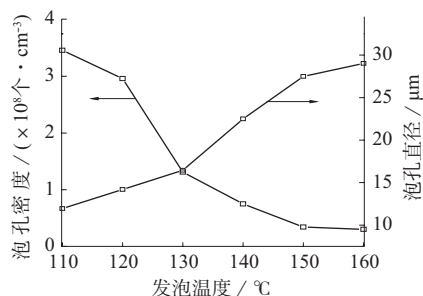


图5 泡孔密度、泡孔直径与发泡温度的关系

不稳定性逐渐增强,聚合物基体的黏度逐渐降低,气泡核的生长速率增大,有利于泡孔的增长与合并,使得泡孔直径增大,泡孔密度减小。因此在发泡过程中,存在一个比较适宜的发泡温度,140℃时可制得泡孔直径相对较小、泡孔密度相对较大、泡孔结构较为规整的微孔 PC。

2.4 发泡时间对微孔 PC 泡孔结构的影响

图6为饱和阶段的压力为16 MPa、时间为5.5 h,发泡温度为140℃时,发泡后试样泡孔密度、泡孔直径与发泡时间的关系。当发泡时间小于5 s时,试样内部未发泡或试件表层和内部发泡程度不均一。这是因为在发泡时,试样表层区域首先形成温差产生热力学不稳定性,从而最先出现发泡区域,通过热传递作用发泡区域逐渐向内部扩展。当发泡时间为15 s时,试样完全发泡且泡孔大部分是孤立的圆孔,随着发泡时间延长,泡孔直径增大,泡孔密度减小,泡壁变薄,泡孔结构更加规整。当发泡时间大于60 s时会发生泡孔破裂(图中未示出),因为在发泡后期,泡孔的不断增长使泡壁越来越薄,最终泡壁破裂,使相邻的泡孔发生合并,而溶解在聚合物基体中的气体越来越少,泡孔增长的驱动力不断降低,使得合并后的大泡孔不能够继续增长,就容易表现为泡孔破裂,使泡孔结构和分布的规整性下降。

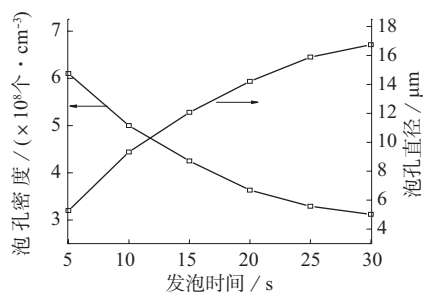


图6 泡孔密度、泡孔直径与发泡时间的关系

2.5 泡孔结构在微孔 PC 厚度方向上的分布

图7为饱和阶段的压力为14 MPa、时间为5.5 h,发泡温度为140℃,发泡时间为30 s时,完全

发泡时微孔 PC 试样的 SEM 照片。由图 7 可知,当完全发泡时,试样表皮部分没有发泡,有致密的表皮结构,厚约 0.1 mm,占总厚度的 3% 左右;试样表层附近(约占总厚度的 30%) 泡孔直径较小,泡孔密度较大;试样中心区域(约为总厚度的 34%) 泡孔直径较大,泡孔密度较小。这些现象形成了泡孔结构在厚度方向上的区域分布。究其原因主要有:(1) 在由高压釜到甘油浴的转移期间气体会从试样表面解吸附,使得发泡时表皮部分的发泡程度降低;此外在发泡时,试样表皮温度较高,虽然首先产生热力学不稳定性形成泡核,但是较高的温度使得分子链段运动加剧,导致表皮部分聚合物基体较软,难以包缚住形成的泡孔,同时较高的发泡温度使气体分子运动剧烈,加剧了基体中气体的渗出现象,从而使试样表皮部分没有发泡,而是形成致密的表皮结构。(2) 在快速降压后由高压釜到甘油浴的转移期间,试样中心区域的 CO_2 不容易溢出, CO_2 浓度较高,发泡时泡孔增大的程度较大;在发泡时,中心区域的 CO_2 不容易溢出,更容易发生泡孔合并,使泡孔直径更大。(3) 试样表层附近区域在降压时部分 CO_2 溢出, CO_2 浓度比试样中心部分浓度低,泡孔增长程度相对于中心区域较小;在发泡时,气体也比较容易溢出,所以使泡孔直径较小,泡孔密度较大。

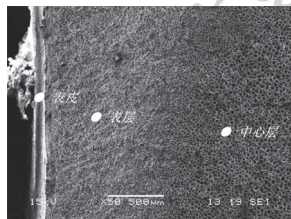


图 7 完全发泡时微孔 PC 试样中的泡孔分布

3 结论

(1) 饱和阶段压力的增加使得试样中的 CO_2 气体浓度增加,在降压时试样中形成的气泡核数量增加,发泡后试样的泡孔直径减小,泡孔密度增大;发泡温度的升高和发泡时间的延长都会使试样的泡孔直径增大,泡孔密度减小,但是发泡温度过高和发泡时间过长时会使泡孔破裂,泡孔的规整性下降。

(2) 完全发泡时试样的泡孔结构在厚度方向上

有区域分布:试样表皮未发泡,有致密的表皮结构;试样表层附近泡孔直径较小,泡孔密度较大;试样中心泡孔直径较大,泡孔密度较小。

(3) 各阶段的工艺参数控制分别为:饱和阶段的温度为 60°C 、压力为 12~20 MPa、时间为 4~6 h,降压时间小于 30 s,发泡温度为 $130\sim 150^\circ\text{C}$,发泡时间为 10~30 s 时,上述工艺条件下可以得到较好泡孔结构的微孔 PC。

参考文献

- [1] Kwon Y K, Bae H K. Production of microcellular foam plastics by supercritical carbon dioxide[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(1): 127-132.
- [2] 李静莉, 罗世凯, 沙艳松, 等. 超临界流体微孔发泡塑料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(3): 109-113.
Li Jingli, Luo Shikai, Sha Yansong, et al. Research process of microcellular foams prepared by supercritical fluid technique [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3): 109-113.
- [3] Okamoto K T. Microcellular processing [M]. Munich: Hanser Verlag, 2003.
- [4] Saucieu M, Nikitine C, Rodier E, et al. Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 43(2): 367-373.
- [5] Eaves D. Handbook of polymer foams [M]. Shrewsbury: Rapra Technology Ltd., 2004, 25: 1-2.
- [6] 刘涛, 罗世凯, 王先忠. 微孔泡沫塑料的研究综述[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(5): 78-81.
Liu Tao, Luo Shikai, Wang Xianzhong. Overview on the research of microcellular foams [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(5): 78-81.
- [7] Kumar V, Weller J. Production of microcellular polycarbonate using carbon dioxide for bubble nucleation [J]. Journal of Engineering for Industry, 1994, 116(4): 413-420.
- [8] 杨勇, 郑文革, 张好斌, 等. CO_2 微孔发泡聚碳酸酯/聚苯乙烯 [J]. 塑料, 2010, 39(1): 35-37.
Yang Yong, Zheng Wenge, Zhang Haobin, et al. Microcellular foaming of polycarbonate/polystyrene blends with CO_2 [J]. Plastics, 2010, 39(1): 35-37.
- [9] Matuana L M, Park C B, Balatinecz J J. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites [J]. Polymer Engineering and Science, 1997, 37: 1137-1147.

亚什兰与芬欧汇川开发生物纤维技术

亚什兰集团和芬欧汇川集团 (UPM) 近日宣布, 两家公司已达成合作协议, 对 UPM 一种生物纤维技术——Biofibrils 的产品进行开发和商业化。Biofibrils 可用于材

料成型并赋予材料新的特性。本次合作中, 芬欧汇川和亚什兰将共同研究 Biofibrils 在各种工业领域中的用途, 如将 Biofibrils 用于提高各种聚合物产品, 包括涂料和建筑材料、家居及汽车护理产品和能源钻探应用的品质和性能。(中化)