

间歇式超临界流体微孔发泡的成核机理研究

刘 涛 罗世凯 余雪江 王宪忠

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要 采用间歇式超临界流体微孔发泡技术制备出一系列的聚碳酸酯(PC)微孔泡沫塑料,通过扫描电子显微镜研究了间歇式超临界流体微孔发泡的成核机理。结果表明,间歇式超临界流体微孔发泡其泡核的成核位置是由外部开始,逐渐向内部扩散,最终形成了微孔泡沫塑料,这与传统发泡其泡核初始位置存在明显的不同。同时,在间歇式超临界流体微孔发泡过程中,PC微孔泡沫塑料的结构由初期的多层结构转变为最终的层芯结构。

关键词 超临界流体 聚碳酸酯 微孔 泡沫塑料 成核 结构

泡沫塑料因其基体内含有大量气泡,从而具有质轻、省料、隔热、吸收冲击载荷等特性,被广泛应用于包装、建筑、运输等领域^[1-3]。近20年来,国内外泡沫塑料工业发展迅速,应用面越来越广,泡沫塑料新品种和新的成型方法也在不断地出现^[4-5]。自20世纪80年代中期以来,人们对微孔泡沫塑料日益感兴趣。微孔泡沫塑料的泡孔孔径为0.1~10 μm ,并且泡孔密度相对较大,约为 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{15}$ 个/ cm^3 。微孔泡沫塑料因其自身的独特结构,其表现出优异的综合性能。

微孔泡沫塑料的研究在国外得到了很大的发展,以美国麻省理工大学 N. P. Suh 为首的学者自20世纪80年代初便致力于微孔泡沫塑料的研究,部分研究成果申请了专利。

国内研究则是近几年才刚刚起步,其研究主要集中在微孔泡沫塑料的制备方面,而在微孔发泡成核及泡孔控制方面的研究较少。笔者采用超临界流体微孔发泡技术制备聚碳酸酯(PC)微孔泡沫塑料,通过PC微孔泡沫塑料发泡过程控制手段、扫描电子显微镜(SEM)测试方法探索了间歇式超临界流体微孔发泡成核机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 201-15型,韩国LG Dow PC有限公司;

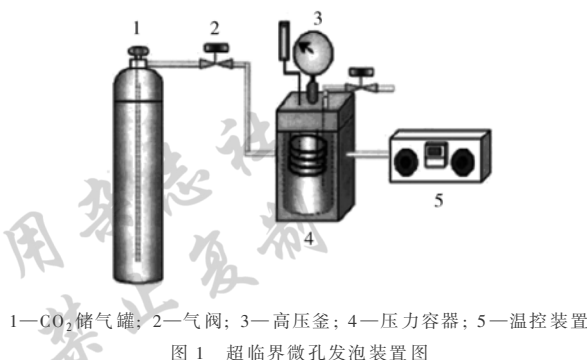
CO_2 气体: 纯度大于等于99.995%,四川天一科技股份有限公司。

1.2 主要仪器、设备

超临界微孔发泡装置: 装置示意图见图1,自制;

注塑机: SM55EJ型,台湾亚塑机械股份有限公司;

SEM: KYKY2800型,北京科学仪器公司。



1.3 试样制备

利用注塑机将粒状PC注塑成尺寸为50 mm × 13 mm × 2 mm的标准试样,然后采用分步快速升温法制备PC微孔泡沫塑料:将试样放入超临界微孔发泡装置的高压釜内,把高压釜的温度降至5℃左右,然后将 CO_2 注入釜内,使 CO_2 沉积一定量后开始升温至80℃,温度恒定后,将釜内压力控制在9.00 MPa,使试样被超临界 CO_2 (温度高于31.05℃,压力大于7.38 MPa)完全饱和。笔者设定的实验时间为48 h,以使试样充分饱和,然后在尽可能短时间内迅速卸压,使高压釜内压力降为常压,取出试样。在开始卸压前,将油浴(硅油)温度升温至一定值,维持恒温。从高压釜内取出试样迅速放入油浴中,发泡一定时间后从油浴中取出,洗净其表面油污得到PC微孔泡沫塑料试样。

1.4 性能测试

PC微孔泡沫塑料横截面观察:将不同发泡时间的PC微孔发泡试样用美工刀取其横截面,观察发泡区域和未发泡区域位置;

SEM观察:将发泡试样在液氮中脆断,并在断口表面喷金,用SEM观察断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 间歇式超临界流体微孔发泡对 PC 基体的影响

图 2 为 PC 塑料发泡前后试样的对比图。

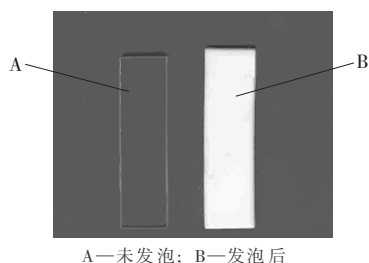
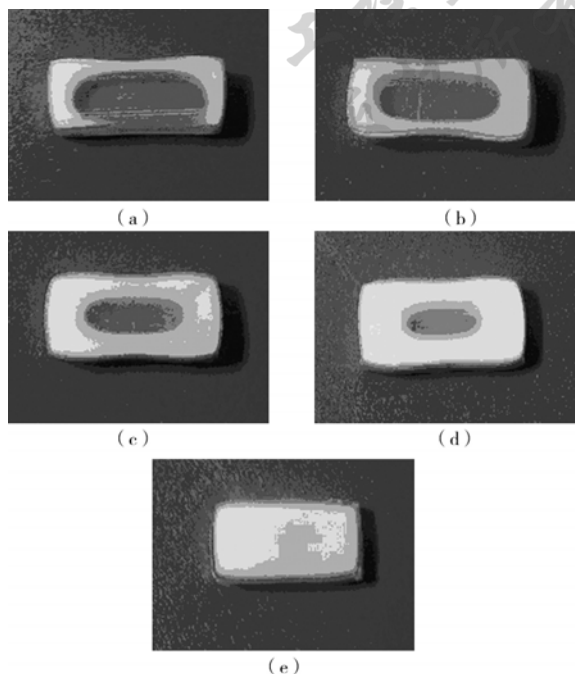


图 2 PC 塑料发泡前后试样对比图

由图 2 可以看出, 经间歇式超临界流体微孔发泡后, PC 塑料试样由透明状变成白色不透明状。这可能是由于 PC 基体形成微孔结构后, 其微孔的直径 ($2 \sim 10 \mu\text{m}$) 大于可见光的波长 ($0.39 \sim 0.77 \mu\text{m}$), 因而变得不透明。

2.2 发泡时间对 PC 微孔发泡区域的影响

超临界流体温度为 40°C 、压力为 10 MPa 、发泡温度为 100°C 时, 发泡时间对 PC 微孔发泡区域的影响如图 3 所示。



白色部分为发泡区域, 透明部分为未发泡区域
发泡时间: a—15 s; b—40 s; c—65 s; d—90 s; e—115 s

图 3 发泡时间对 PC 微孔发泡区域的影响

由图 3 可知, 在间歇式超临界流体微孔发泡中, PC 微孔发泡区域出现位置首先是从外部开始, 然后逐渐向内部扩展, 最终形成了 PC 微孔泡沫塑料。

其原因可能是与间歇式超临界流体微孔发泡方法有关, 间歇式超临界流体微孔发泡的原理是利用热力学不稳定性产生高成核速率。当发泡温度与试样相差越大, 越有利于热力学不稳定性, 从而有利于产生高的成核速率, 即生成微孔发泡区域。将固态 PC/ CO_2 均相体系放入恒温油浴时, 距 PC 表面越近的区域越先形成温差, 从而产生了热力学不饱和状态, 导致 PC 外部首先出现发泡区域。随发泡时间的延长, 通过热传递作用, PC 内部也逐步形成热力学不饱和状态, 因而发泡区域向内部扩展, 最终得到完整的 PC 微孔泡沫塑料。

图 4 为间歇式超临界流体微孔发泡与传统发泡初始泡核生成区域对比示意图。

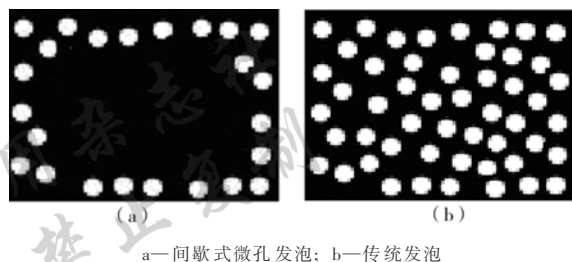


图 4 间歇式超临界流体微孔发泡与传统发泡初始泡核生成区域对比示意图

通过对图 3 所示不同发泡时间的 PC 微孔发泡试样横截面的观察发现, 间歇式超临界流体微孔发泡与传统的发泡初始成核位置存在明显不同。由图 4 可知, 间歇式超临界流体微孔发泡初始泡核出现的位置在 PC 基体的外部, 传统的发泡初始泡核则是同时出现在基体的各个位置。

2.3 间歇式超临界流体 PC 微孔泡沫塑料的结构

图 5 为间歇式超临界流体 PC 微孔泡沫塑料断面的 SEM 照片。

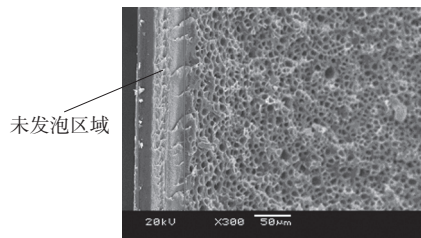


图 5 间歇式超临界流体 PC 微孔泡沫塑料断面的 SEM 照片

由图 5 可知, 距离 PC 微孔泡沫塑料外表面约有 $70 \mu\text{m}$ 厚度的区域未实现发泡。这可能是因为当将固态 PC/ CO_2 均相体系放入恒温油浴时, PC 表层区域温度较高, 虽然其首先产生热力学不饱和状态而形成泡核, 但该区域较高的温度使得 PC 分子链段运动加剧, 导致 PC 基体较软, 难以包缚住形成

的泡核,同时较高的温度使 CO_2 分子运动剧烈,使 CO_2 气体从基体表面渗出现象加剧,这与在发泡过程中观察到油浴表面出现大量气泡的现象是一致的。 CO_2 从 PC 基体中释放的过程如图 6 所示。因此利用间歇式超临界流体微孔发泡这一特点,笔者可以制备出表面达到 A 级标准的微孔泡沫塑料,而传统发泡技术难以实现制备表面达 A 级的泡沫塑料。

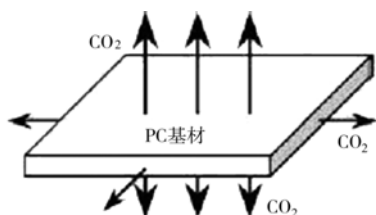
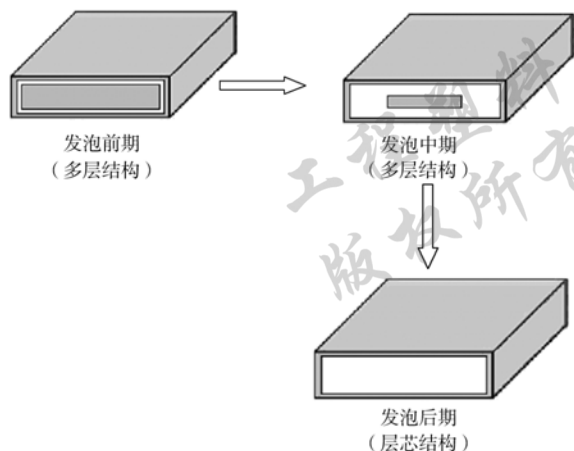


图 6 CO_2 从 PC 基体中释放的示意图

图 7 为间歇式超临界流体 PC 微孔泡沫塑料试样结构随发泡时间变化的横截面示意图。



灰色区域为未发泡区域,白色区域为发泡区域

图 7 间歇式超临界流体 PC 微孔泡沫塑料试样结构

随发泡时间变化横截面示意图

由图 7 可知,在超临界流体 PC 微孔泡沫塑料发泡前期,PC 微孔泡沫塑料为多层结构(表层为未发泡区域,与表层相连的中间部分为发泡区域,内部为未发泡区域)。随发泡时间的延长,多层结构中中间部分(与表层相连的发泡区域)增加,最终变为层芯结构(表层为未发泡区域,表层以内为发泡区域)。由此可以看出,因间歇式超临界流体微孔发泡法的特性所在,从发泡过程来讲,由间歇式超临界流体微孔发泡法制备出的 PC 微孔泡沫塑料是发泡完全的制件(如图 3e 所示)。但从结构上来讲,由间歇式超临界流体微孔发泡法制备出的 PC 微孔泡沫塑料是内部发泡、表层未发泡的制件(如图 5 所

示)。

结合笔者对间歇式 PC 微孔泡沫塑料力学性能的研究发现^[6],随发泡时间的延长,间歇式 PC 微孔泡沫塑料冲击强度逐渐降低(当发泡时间由 15 s 延长至 120 s 时,间歇式 PC 微孔泡沫塑料的冲击强度由 70.63 kJ/m^2 降至 32.02 kJ/m^2)。由此可见,间歇式 PC 微孔泡沫塑料制件为多层结构时的冲击强度高于其为层芯结构时的冲击强度,即间歇式 PC 微孔泡沫塑料制件结构为多层结构时更有利于对冲击能量的吸收。

3 结论

(1) 间歇式超临界流体微孔发泡法与传统发泡法的初始成核位置存在明显的不同,间歇式超临界流体微孔发泡法的初始成核位置在 PC 基体的表层,而传统发泡法的初始成核位置则是在基体内部各个部分同时出现。

(2) 运用间歇式超临界流体微孔发泡法制备的 PC 微孔泡沫塑料的表层约有 $70 \mu\text{m}$ 厚度的区域未实现发泡,即运用该发泡法可制备出表面为 A 级的泡沫塑料。

(3) 在间歇式超临界流体微孔发泡过程中,PC 微孔泡沫塑料制件存在结构的转变,其由初始的多层结构转变为最终的层芯结构。

参考文献

- [1] Han Xiangmin, Koelling K W, Tomasko D L. Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO_2 [J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42: 2094 - 2106.
- [2] Wang Jin, Cheng Xingguo, Zheng Xuejing, et al. Preparation and characterization of microcellular polystyrene/polystyrene ionomer blend with supercritical carbon dioxide [J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2003, 41(4): 368 - 377.
- [3] Holl M R, Garbini J L, Murray W R, et al. A steady-state mass balance model of the polycarbonate- CO_2 system reveals self-regulating cell growth mechanism in the solid-state microcellular process [J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2001, 39: 868 - 880.
- [4] Shimbo M, Baldwin D F, Suh N P. The viscoelastic behavior of microcellular plastics with varying cell size [J]. Polymer Engineering and Science, 1995, 35: 1387 - 1393.
- [5] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. A microcellular processing study of poly (ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: microcell nucleation [J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36: 1437 - 1445.
- [6] 刘涛, 罗世凯, 王宪忠. 聚碳酸酯微孔泡沫塑料力学性能的研究 [J]. 塑料科技, 2008, 36(2): 60 - 64.

STUDY ON MECHANICS OF NUCLEATION OF BITCH-TYPE SUPERCRITICAL MICROCELLULAR FOAMING

Liu Tao, Luo Shikai, Yu Xuejiang, Wang Xianzhong

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT A series of microcellular polycarbonate foams were prepared by bitch-type supercritical microcellular foaming technology. By means of SEM, mechanics of nucleation of bitch-type supercritical microcellular polycarbonate foaming was studied. The results showed that in the process of bitch-type supercritical microcellular foaming, the initial point of nucleation was from the outside in, which was different from the traditional foaming. At the same time, the structure of microcellular polycarbonate foam changed from multi-layer to layer-core.

KEYWORDS supercritical, polycarbonate, microcellular, foam plastics, nucleation, structure

欢迎订阅 2010 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2010 年定价 13 元/期,全年 156 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2010 年定价 13 元/期,全年 78 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2009 年底共 37 卷 242 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2009 年底共 18 卷 71 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编:250031 传真:(0531) 85947355 85878057
电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行:济南市工商银行经十一路支行
帐号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	156(单册)
合计	213		1000(优惠)	1100(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1999~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	78(单册)
合计	77		450(优惠)	500(优惠)