

聚碳酸酯微孔泡沫塑料研究进展

黄目张 周南桥 文生平 李 兵

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 阐述了聚碳酸酯(PC)微孔泡沫塑料的制备方法,包括间歇成型法、连续挤出成型法、模压成型法;综述了PC纳米复合微孔泡沫塑料的制备;介绍了PC微孔泡沫塑料的拉伸性能、疲劳性能、时温效应及电性能;并提出了PC微孔泡沫塑料的应用前景和研究方向。

关键词 微孔泡沫塑料 聚碳酸酯 成型方法 纳米复合微孔泡沫塑料 性能研究

聚碳酸酯(PC)是一种无定形的热塑性塑料,它具有透明、高的热变形温度及良好的冲击强度等特性,到目前为止还没有其它工程塑料能够同时拥有这么多的优点。它常用于制造光盘、齿轮、管件、电动工具外壳、电器仪表零件与外壳、防护罩及仪表板等。但是PC有一个很大的缺点,就是易引起应力开裂,而使其微孔发泡之所以能较好地解决这个问题,主要是因为微孔泡沫塑料中的泡孔尺寸小于泡沫塑料内部的缺陷,这种微小泡孔的存在不但不会降低泡沫塑料的力学强度,反而会由于这些微孔的存在而使得泡沫塑料中原来存在的裂纹尖端钝化,从而有利于防止材料内已有的裂纹在应力的作用下发生扩展,因此改善了PC微孔泡沫塑料的力学性能。PC经微孔发泡后不仅能减小密度,节约成本,而且其冲击韧性也会得到提高,有效地改善其易应力开裂的缺点。另外,PC微孔泡沫塑料的隔热、隔音性能好,电导率和导热系数低,具有较强的光反射能力等诸多优点^[1]。

国内有关PC微孔泡沫塑料制备及研究的报道不多,笔者现就近年来PC微孔发泡塑料的研究进展作一综述。

1 PC微孔泡沫塑料的成型方法

1.1 间歇成型法

在PC微孔泡沫塑料制备的研究中,普遍采用的是间歇法,也称为两步法,其主要加工步骤分为两步:(1)在室温和等静压(一般为5~7 MPa)条件下,将PC试件置于CO₂或N₂等惰性气体中,经过一段时间(一般在24 h以上)后形成过饱和状态;(2)将PC试件从等静压容器中取出,快速降低压力或提高温度,使CO₂或N₂等惰性气体在PC中的溶解度迅速降低,从而在含有饱和气体的PC中诱导出极大的热力学不稳定性,激发气泡的成核和长大。

V. Kumar等^[2-5]利用间歇成型法成功地制得了PC微孔泡沫塑料,它的成核密度很大,泡孔的密度达到 10^{10} 个/cm³,相对密度低至PC的10%。研究表明,由于超临界流体的增塑作用,PC/CO₂系统可以在60℃时成核,此温度比PC的玻璃化转变温度(T_g)低了90℃。PC微孔泡沫塑料的密度与发泡温度呈现相反的增长趋势,因此可以通过控制温度来控制PC微孔泡沫塑料的密度,在发泡温度为60~160℃范围内,泡孔的成核密度与温度没有关系,这种现象与Arrhenius-type经典成核理论相反,显然,这种经典成核理论不适用于

PC在其 T_g 附近成核。

Liang Ming-Tsai等^[6]也通过间歇法得到PC微孔泡沫塑料。他们首先把工业级的CO₂预冷并泵入到一个预装好PC粒料的圆筒中,使得PC达到饱和状态,然后快速释压,以引起相的不稳定,从而使PC成核并发泡。降压后打开圆筒冷却发泡的PC使泡沫结构定型。压力释放采用的3种方法为:(1)直接通过一个球阀释压;(2)直接通过一个针阀释压;(3)首先降压到6 MPa,然后在30 s之内降压到环境压力值。第一种方法的释压速度很快;第二种释压方法是为了研究释压速度对成核的影响;第三种方法是检验发泡过程中成核动力学的影响。实验结果表明,①PC微孔发泡时,发泡倍率随着饱和压力值的增加而增大并有最大值;②饱和压力可以在过饱和度和降压速度两个方面影响发泡过程;③两步降压抑制了泡孔的长大,但很难影响泡孔的成核;④降压过程中所经过的压力值(即6 MPa)不是成核压力;⑤降压速度的增加可以提高成核的速度。

1.2 连续挤出成型法

间歇法生产周期长、生产效率低,不适合工业化生产。C. B. Park等^[7-9]于1995年开发出微孔泡沫塑料的连续挤出工艺和设备。它是将聚合物粒料及助剂由料斗喂入挤出机中,熔融并混合均匀,然后将惰性气体或超临界流体(SCF)由高压泵增压后经计量装置连续定量地注入聚合物熔体中,通过螺杆的剪切作用、SCF的极好扩散性及静态混合器的增强混合作用在较短的时间内形成气体-聚合物熔体均相体系,然后经过快速释压元件使熔体压力快速下降,熔体中溶解的气体产生极大的热力学不稳定性,瞬间形成大量的微细气泡核,最后泡体膨胀并进入成型定型装置以冷却成型,得到微孔泡沫塑料。因为成核后膨胀过程是在聚合物处于熔融状态下进行的,所以膨胀阻力小、速度快。

1999年Huang Quan等^[10]报道了在双螺杆挤出机中用CO₂制得PC开孔泡沫塑料。他们的研究表明,闭孔或开孔结构的形成依赖于CO₂的浓度、熔体温度及模压,但他们只能获得2倍的发泡倍率。

R. Gendron等^[11]通过连续挤出法得到了PC与n-戊烷

(发泡剂)混合物的微孔泡沫塑料。该泡沫塑料密度为 $400 \sim 700 \text{ kg/m}^3$, 泡孔直径为 $2 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 。他们研究了线性、支链形两种类型的 PC 微孔泡沫塑料的泡沫结构, 结果表明支链的出现并没有改变其密度和泡孔直径。他们还用 CO_2 为发泡剂制得密度接近 900 kg/m^3 、泡孔直径小于 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 的 PC 微孔泡沫塑料。

W. S. L. John 等^[12]也在挤出机中利用超临界 CO_2 制得了低密度 PC 微孔泡沫塑料, 并研究了发泡倍率与各种参数的关系。结果表明, PC 微孔泡沫塑料的发泡倍率与模温的对应关系图显示为山峰状外形; 随着 CO_2 用量的增加, 发泡倍率增大。另外, 较大的降压速度容易制得高发泡倍率和高泡孔密度的微孔泡沫塑料; 而太小的降压速度使得发泡倍率和泡孔密度均减小。通过控制 CO_2 用量、温度、模压及降压速度等参数制得了发泡倍率大于 14、泡孔密度高于 1×10^{10} 个/ cm^3 的 PC 微孔泡沫塑料。

1.3 模压成型法

Xiang Banglong 等^[13]研究出一种生产 PC 微孔薄膜的新方法, 它是通过将 PC 置于温度高于 PC 的 T_g 、低于其熔点的模具中发泡几分钟而制得的。采用的发泡剂为偶氮二甲酰胺 (AC), 他们研究了发泡时间、发泡压力、发泡温度及发泡剂的比例对微孔薄膜泡孔直径、泡孔密度和相对密度的影响。结果表明, 发泡温度、发泡时间、发泡压力对其泡孔结构有着很大的影响。在发泡时间为 8.5 min 时, 可获得最小泡孔直径和最大泡孔密度; 随着发泡时间的增加, 泡孔直径变大、泡孔密度减小; 另外, 发泡压力对其泡沫结构也有较大的影响, 增加发泡压力导致其泡孔直径减小而泡孔密度增大, 显然, 压力的增加有利于成核; 发泡温度对 PC 微孔泡沫塑料的结构也有很重要的影响, 泡孔直径和泡孔密度与发泡温度呈指数关系, 随着发泡温度的增加, 泡孔直径变大而泡孔密度减小。

2 PC 纳米复合微孔泡沫塑料

纳米粒子是指尺寸为 $1 \sim 100 \text{ nm}$, 处在原子簇与宏观物体交界的过渡区域的粒子。纳米粒子具有很大的相界面面积, 具有许多宏观物体所不具有的新异的物理化学特性。由于它有着较大的表面积/体积比并提供一种更容易控制的微观结构, 因而纳米填料在泡沫塑料中能提高树脂基体的性能, 同时纳米粒子在发泡过程中起到明显的泡孔成核剂的作用^[14-15], 使用纳米级成核剂, 粒子的尺寸小、比表面积大, 因而使其与基体接触面积增大, 且纳米粒子表面活性中心多, 可形成更多成核热点, 使泡孔数目增多。

纳米复合泡沫塑料是由 P. H. Nam 等^[16-17]发起研究的一种最新革命性技术, 他们通过间歇成型法制得插层型 PC/粘土纳米复合 (PCCN) 泡沫塑料, 所用的发泡剂为超临界 CO_2 。结果发现 PCCN 泡沫塑料比 PC 泡沫塑料的泡孔直径更小, 泡孔密度更大。I. Yasuhito 等^[18]研究了纳米粘土对 PCCN 泡沫塑料泡孔形状的影响。他们利用间歇成型法制得了 PC/SMAH (苯乙烯/顺丁烯二酸酐) 共聚物] 微孔泡沫

塑料和 PC/SMAH/MAE 1 (氟锂蒙托石, 质量分数为 1%) 和 PC/SMAH/MAE 2.5 (质量分数 2.5%) 两种纳米复合微孔泡沫塑料。结果表明, 在低饱和 CO_2 压力 (约 10 MPa) 下, PC/SMAH/MAE 1 和 PC/SMAH/MAE 2.5 两种纳米复合泡沫塑料的泡孔直径都比 PC/SMAH 的大, 这说明分散的纳米粘土粒子阻碍了 CO_2 的扩散。然而在较高的压力 (约 24 MPa) 下, PC/SMAH/MAE 1 和 PC/SMAH/MAE 2.5 两种纳米复合泡沫塑料的泡孔直径都很小, 其泡孔密度比 PC/SMAH 的大。这是因为在高压下溶解了更充足的 CO_2 分子, 同时分散的纳米粘土粒子充当了成核剂的作用, 由于更低的活化能引起了异相成核的发生, 因此在降压时能够形成更多的泡核, 从而减小了泡孔直径。

Zhai Wentao 等^[19]研究了 PC 纳米复合微孔泡沫塑料异相成核的泡孔直径分布, 他们首先通过升温的方法制备了 PC 微孔泡沫塑料和 PC/纳米硅土复合 (PCSN) 微孔泡沫塑料, 采用的发泡剂为超临界 CO_2 。结果发现 PC 微孔泡沫塑料的泡孔直径分布很宽; 而在同样的发泡条件下, 加入纳米硅土的 PCSN 泡沫塑料有着均匀的泡孔直径分布, 泡孔直径为 $0.3 \sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, 泡孔密度为 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$ 个/ cm^3 , 这是因为纳米硅土粒子大大提高了成核的速度, 缩短了成核的间隔时间, 有利于泡孔的均匀生长。通过分布均匀的成核粒子制得了泡孔直径分布范围较窄的 PCSN 泡沫塑料。

3 PC 微孔泡沫塑料的性能

3.1 拉伸性能

卢子兴等^[20-21]对 PC 微孔泡沫塑料的拉伸性能及失效机理进行了分析, 他们得出的结论为: PC 微孔泡沫塑料在拉伸时存在明显的屈服现象, 材料屈服后的变形分成两个阶段: 其一, 对应均匀屈服流动过程; 其二, 对应非均匀屈服流动过程。其中非均匀屈服过程宏观上表现为颈缩的产生及其颈缩区的逐渐扩展。密度是影响 PC 微孔泡沫塑料模量和强度的最重要因素。随着密度的增加, PC 微孔泡沫塑料的模量和强度迅速增加, 断裂应变也增加。此外, 在低应变率范围内 PC 微孔泡沫塑料的应变率效应是不敏感的, 孔隙度高的材料具有更明显的效应。通过对 PC 微孔泡沫塑料小试件拉伸的显微观察, 发现低密度 PC 微孔泡沫塑料与高密度 PC 微孔泡沫塑料的拉伸变形和失效机制有相似之处。在拉伸载荷作用下泡体被拉长, 泡体壁指向加载方向, 泡体壁变薄导致拉伸失稳而形成撕裂, 从而引起相邻泡体的连通和汇合, 最终导致微孔泡沫塑料整体失效。

V. Kumar 等^[22-23]报道了 PC 微孔泡沫塑料拉伸行为的实验研究结果。他们首先研究了发泡过程中气体溶解及气体从 PC 中脱去这一循环过程 (饱和循环) 对 PC 拉伸性能的影响, 发现 PC 微孔泡沫塑料制备过程中的气体溶解和脱气循环导致了除模量外所有拉伸性能的明显降低, 而经饱和循环但不发泡的 PC 材料的极限强度比未经处理 (原始) 材料约低 20%。根据这一结果, 在模拟和表征 PC 微孔泡沫塑料力学行为时必须考虑气体饱和循环对 PC 力学性能的影响。

另外 PC 微孔泡沫塑料的拉伸断裂强度和屈服强度与其密度成正比。对于给定密度的 PC 微孔泡沫塑料,其屈服强度比拉伸断裂强度约低 15%。他们认为 PC 微孔泡沫塑料的拉伸强度在相同的相对密度下同普通结构泡沫塑料的拉伸强度相差不大,但是当 PC 泡沫塑料的相对密度降低时,普通结构泡沫塑料的拉伸强度比 PC 微孔泡沫塑料降低得更快。他们进行了系列的试验以验证泡孔直径对 PC 微孔泡沫塑料拉伸性能的影响,所用试样的泡孔直径为 2 ~ 37 μm ,它们的相对密度均为 0.56。结果表明,PC 微孔泡沫塑料的拉伸行为没有受到平均泡孔直径大小的影响;其硬度、强度和韧性也没有随泡孔直径的变化而有明显的变化,从而可以确定拉伸性能的参数在本实验范围内仅仅决定于微孔泡沫塑料的相对密度。

3.2 疲劳性能

K. A. Seeler 等^[24]进行了 PC 微孔泡沫塑料的拉伸-疲劳实验,研究发现 PC 微孔泡沫塑料的疲劳寿命是名义应力和相对密度的函数。疲劳寿命随着最大名义周期应力的变化而变化,随着相对密度的减小而缩短,相对密度为 0.97 的 PC 微孔泡沫塑料的疲劳寿命为实体 PC 疲劳寿命的 4.6 倍,相对密度为 0.83 的 PC 微孔泡沫塑料的疲劳寿命与实体 PC 的疲劳寿命相当,微孔和实体 PC 疲劳行为的区别是由于泡沫塑料的几何形状削弱了原先存在的裂缝和剪切平面的增长所致,当然也会受到其它因素如应力和张力不均匀等的影响。他们^[25]还进一步讨论了 PC 微孔泡沫塑料的疲劳问题,给出的实验结果表明,PC 微孔泡沫塑料在亚玻璃化转变温度(135 $^{\circ}\text{C}$)下退火 100 h 后,虽然其屈服强度增加,但是其疲劳寿命和韧性却降低。与之相反,PC 在经过饱和循环处理后极大地提高了其疲劳寿命。他们给出的解释是:根据 T. Takemori 等^[26-27]确定的 PC 材料在周期应力作用下的两种疲劳机制:一种是发丝裂纹快速的发展;另一种是剪切疲劳裂纹缓慢的增长。PC 微孔泡沫塑料通过退火处理减小了其自由体积,从而导致发丝裂纹快速发展的疲劳机制占据主导地位,由此降低了 PC 微孔泡沫塑料在高循环应力下的疲劳寿命;而饱和循环处理增加了 PC 的自由体积,这就决定了剪切疲劳裂纹缓慢增长的机制占据主导地位,因此增加了其高循环应力下的疲劳寿命。由此可以得出这样的结论:自由体积的大小决定了 PC 的疲劳机制,进而决定了其疲劳寿命。

3.3 时温效应

Greory Wing 等^[28]通过实验确定了微孔泡沫塑料的室温蠕变响应,并将实验结果同实体 PC 材料的蠕变行为进行了比较。得出的结论为:(1)同实体 PC 材料相比,PC 微孔泡沫塑料在较低应力水平下就存在蠕变响应;对于给定的应力水平,PC 微孔泡沫塑料的蠕变响应比实体 PC 材料的大;(2)无论实体 PC 材料还是 PC 微孔泡沫塑料,它们的室温蠕变行为都可以由 Scharpery 非线性弹性理论来表征;(3)PC 微孔泡沫塑料同实体 PC 材料相比,蠕变期结束时的粘弹性

应变占总应变的比例更大些;在蠕变断裂前,PC 微孔泡沫塑料比实体 PC 材料能够承受更大的应变。

3.4 电性能

Xiang Banglong 等^[13]对 PC 微孔薄膜进行了电性能测试,发现 PC 微孔薄膜的绝缘性能得到明显提高,介电强度较实体 PC 材料有所降低。

4 结语

综上所述,可以得到以下结论:

(1) PC 微孔发泡时,发泡的温度、时间及压力都对其泡孔结构有着很大的影响,较大的降压速度有利于制得高发泡倍率的 PC 微孔泡沫塑料。

(2) 作为成核剂的纳米粒子的加入,能够提高 PC 微孔泡沫塑料的成核速度及泡孔密度,有利于制得泡孔直径分布范围较窄的 PC 微孔泡沫塑料。

(3) PC 微孔泡沫塑料的拉伸弹性模量和拉伸强度主要取决于其相对密度,随着密度的增加,其模量和强度增高。

(4) PC 微孔泡沫塑料的疲劳寿命是名义应力和相对密度的函数,从微观上看,PC 微孔泡沫塑料的疲劳寿命取决于其自由体积的大小。

由于 PC 微孔泡沫塑料的性能优良,它被广泛应用于光盘的生产,机械零件的制造,以及建筑、食品等行业。目前针对 PC 微孔泡沫塑料制备的研究较少,很多的研究方向都未有涉足,比如目前还没有关于在 PC 中添加助剂或与其它聚合物共混对其发泡性能影响方面的研究。另外,有文献^[29-32]称,在聚合物发泡过程中引入振动可以较好地改善其泡孔结构及泡沫塑料的性能,因此可以考虑在 PC 微孔泡沫塑料的制备过程中加入振动。笔者深信,随着微孔泡沫塑料制备工艺的日益成熟,PC 微孔泡沫塑料的应用前景十分看好,进一步开展 PC 微孔发泡成型工艺的研究是很有必要的。

参考文献

- [1] Kabumoto A, et al. USA, 5844731-A[P]. 1998-12-01.
- [2] Kumar V, et al. Polym Mater Sci and Eng, 1992, 67: 501 - 502.
- [3] Kumar V, et al. Journal of Engineering for Industry, 1994, 116 (4) : 413 - 420.
- [4] Kumar V, et al. Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings, 1991, 37: 1401 - 1405.
- [5] Kumar V, et al. Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings, 1991, 37: 1406 - 1410.
- [6] Liang Ming-Tsai, et al. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(12) : 4622 - 4626.
- [7] Park C B, et al. Polym Eng Sci, 1995, 35(5) : 432 - 440.
- [8] Baldwin D F, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36(10) : 1425 - 1435.
- [9] Park C B, et al. Research in Engineering Design, 1996, 8(3) : 166 - 177.
- [10] Huang Quan, et al. Journal of Membrane Science, 1999, 161(1) : 287 - 291.
- [11] Gendron R, et al. Polym Eng Sci, 2003, 43(7) : 1361 - 1377.

- [12] John W S L, et al. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(1): 92 - 99.
- [13] Xiang Banglong, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 99(4): 1760 - 1766.
- [14] Han Xiangmin. Annual Technical Conference ANTEC, Conference Proceedings, 2003, 2: 1732 - 1734.
- [15] Zeng Changchun. Polym Eng Sci, 2003, 43(6): 1261 - 1275.
- [16] Nam P H, et al. Polymer, 2001, 42(23): 9623 - 9640.
- [17] Nam P H, et al. Polym Eng Sci, 2002, 42: 1907 - 1918.
- [18] Yasuhito I, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291(7): 773 - 783.
- [19] Zhai Wentao, et al. Polymer, 2006, 47(21): 7580 - 7589.
- [20] 卢子兴,等. 中国塑料, 2003, 17(1): 39 - 43.
- [21] 卢子兴. 中国塑料, 2002, 16(9): 53 - 56.
- [22] Kumar V, et al. J Eng Mater Tech, 1994, 116(4): 439 - 445.
- [23] Kumar V, et al. American Society of Mechanical Engineers, Material Division(Publication) MD, 1996, 76: 17 - 25.
- [24] Seeler K A, et al. J Rein Plast Comp, 1993, 12(3): 359 - 376.
- [25] Seeler K A, et al. J Rein Plast Comp, 1995, 14(14): 1054 - 1068.
- [26] Michael T T. Polym Eng Sci, 1987, 27(1): 46 - 54.
- [27] Michael T T. Polym Eng Sci, 1982, 22(15): 937 - 945.
- [28] Gregory Wing, et al. Polym Eng Sci, 1995, 35(8): 673 - 679.
- [29] 占国荣,等. 塑料, 2001, 30(5): 43 - 47.
- [30] 高长云,等. 塑料工业, 2004, 32(12): 25 - 27.
- [31] Gao Changyun, et al. Polymer-Plast Tech Eng, 2006, 45(9): 1025 - 1029.
- [32] 湛丹. 振动力场作用下 PVC 微孔发泡成型的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.

RESEARCH PROGRESS OF MICROCELLULAR PC FOAM

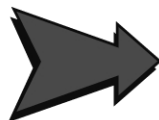
Huang Muzhang, Zhou Nanqiao, Wen Shengping, Li Bing

(Polymer Processing Equipment National Engineering and Research Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The progress of research on preparing methods of microcellular PC foams was summarized, including batch microcellular foaming, continuous extrusion and mould pressing. The preparation of microcellular polycarbonate-based nanocomposites was presented. The properties of microcellular PC foams such as tensile property, fatigue performance, effect of time and temperature, electrical property were discussed. The perspective application and research direction were stated.

KEYWORDS microcellular foam, polycarbonate, processing technology, nanocomposite foam, performance study

硅酮母粒



高品质塑料加工助剂
优质、低价、取代进口产品

在工程塑料中应用

- 改善工程塑料制品表面性能(光滑、光亮、无浮纤、易脱模)及注塑性能(降低注塑温度、注塑压力)
- 优异的耐高温性: 可用于PA66、PC、PPS等作润滑剂
- 突出的耐磨性: 添加1%~3%即可达到传统聚四氟乙烯(PTFE)粉5%~10%的耐磨效果。摩擦系数和磨损大幅度下降

在聚烯烃无卤阻燃电缆料中应用

- 改善加工性能: 极大地降低高填充无卤阻燃聚烯烃电缆料的熔体粘度, 使电缆制品挤出表面更加光滑、平整。挤出扭矩更小。降低加工温度, 减少材料分解
- 是 $Mg(OH)_2 / Al(OH)_3$ 的阻燃协效剂。可使氧指数大幅度提高, 降低无机阻燃剂的用量



本公司同时着力于有机硅材料在塑料中的应用和无卤阻燃材料的开发、应用, 各种开口爽滑等功能粒的生产。

成都思立可科技有限公司

通讯地址: 成都市双林路22号仁禾商务楼5-5室
电话: (028) 84332845 84332840 84202128
传真: (028) 84332840

邮编: 610066
热线: 13308066379 13388168449
E-mail: silike@sina.com