

## 分次降压法研究微孔聚合物发泡的成核及增长过程\*

孙兴华 李 刚 廖 霞 何嘉松\*\*

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

**摘 要** 将环烯烃共聚物样品在超临界  $\text{CO}_2$  条件下饱和后,先将体系降至一中间压力,而后采用4种不同的方法分次降压和快速冷却.通过4种降压和冷却模式的比较,初步研究了快速降压法微孔发泡的成核及增长过程.并得到了几种新颖结构的微孔,如具有过渡层结构以及直径呈双峰分布的微孔等.研究表明,泡孔充分增长过程中绝大部分气核消失或合并,只有很少一部分最终生长为稳定的泡孔结构,而不同的泡孔增长过程对最终的泡孔结构有很大影响.二次成核只有在一定的压降范围内才能发生.两次降压得到的泡孔结构与该降压幅度下气体溶解度的变化密切相关.

**关键词** 超临界  $\text{CO}_2$ , 微孔发泡, 成核及泡孔增长, 微孔结构, 环烯烃共聚物

微孔聚合物是80年代初发明的一种新型多孔材料,其特征为泡孔直径  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ , 泡孔密度  $10^9 \sim 10^{12} \text{ cells/cm}^3$ , 相对密度  $0.05 \sim 0.95$ . 具有缺口冲击强度高、韧性高、比强度高、疲劳寿命长、热稳定性高、介电常数低和导热系数低等优异性能<sup>[1]</sup>. 在微孔聚合物中使用超临界流体是90年代初提出的新方法<sup>[2,3]</sup>, 可缩短加工时间,同时制得泡孔直径更小、泡孔密度更大的微孔材料. 使用超临界流体制备微孔聚合物方法分为连续法和分步法,分步法又包括油浴法和快速降压法. 油浴法是将气体中饱和的样品卸压后取出,而后放入高于纯样品  $T_g$  温度的甘油浴中发泡. 快速降压法是将聚合物饱和后快速卸压直接得到微孔材料,而不需要采用甘油浴升高温度到聚合物基体的  $T_g$  之上. 油浴法和快速降压法所基于的微孔成核和泡孔增长机理不同,加工参数对于微孔结构的影响也不相同. 由于快速降压法在过程和机理上最接近工业采用的连续法,因而在研究微孔发泡的机理及工艺参数对泡孔结构的影响时广泛采用<sup>[4]</sup>.

研究微孔成核及增长过程,对于认识微孔发泡的机理以及控制微孔的结构从而得到预定结构的微孔聚合物,具有至关重要的意义. 以往对于微孔发泡的研究,多是研究泡孔稳定后的微孔结构<sup>[5~10]</sup>, 对于实际的成核密度以及泡孔增长过程的研究,鲜见文献报道. 本工作以超临界流体作为

介质,选用玻璃化温度适中,非晶的环烯烃共聚物作为对象,通过4种相互关联的分次降压和冷却模式,初步研究了快速降压法微孔发泡的成核及泡孔增长过程,并由此得到了几种新颖的微孔结构.

## 1 材料与实验方法

### 1.1 实验材料

环烯烃共聚物 Cyclic olefin copolymer (简称COC),为乙烯-降冰片烯的共聚物,由IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)大分子部1999-039-1-400项目组收集提供,其化学结构式及性质分别如图1及表1所示. 高纯  $\text{CO}_2$  由北京分析气体厂生产,纯度大于99.95%.

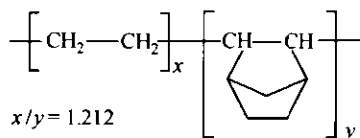


Fig. 1 Chemical structure of cyclic olefin copolymer (COC)

Table 1 Properties of cyclic olefin copolymer (COC)

| $T_g$ (°C) | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w \times 10^{-4}$ | $M_z \times 10^{-4}$ | $M_w/M_n$ | Density (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------|------------------------------|
| 137        | 6.29                 | 10.99                | 17.82                | 1.75      | 1.02                         |

### 1.2 发泡样品的制备

实验样品采用注塑样条,首先将COC粒料在

\* 2003-02-12 收稿,2003-03-11 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59873026);\*\* 通讯联系人

80℃、真空条件下干燥 24 h, 然后用美国 Custom Scientific 公司的 CS-183 微型注塑机在 225℃ 下加热 1~1.5 min, 注塑成厚 1.54 mm 的平片试样。

实验方法参照 Goel 等提出的快速降压法<sup>[2]</sup>。将样片置于高压釜内, 升温到设定温度 (120℃) 后, 先用小流量 CO<sub>2</sub> 吹洗 3~5 min, 然后使用高压泵注入 CO<sub>2</sub> 使高压釜内压力达到实验设定压力。恒温恒压使样片完全饱和 (达到平衡吸收所需时间由 McCarthy 的实验方法确定<sup>[11]</sup>) 后, 在 3 s 内将体系压力释放至 0~40 MPa 的一中间压力。最后

采用 4 种方法得到微孔材料。(a) 立即用循环水将体系在 3 min 内冷却至 50℃, 以抑制泡孔增长, 而后缓慢释放剩余压力;(b) 保持 120℃ 1 h, 让泡孔充分增长, 而后重复 a 步骤;(c) 120℃ 保持 1 h, 让泡孔充分增长, 而后将体系自然冷却至 50℃, 缓慢释放剩余压力;(d) 120℃ 保持 1 h, 而后在该温度下 10s 内释放剩余压力, 保温 1 h 后再关闭加热, 以得到双峰分布的微孔材料。4 种冷却降压的过程如示意图 2。

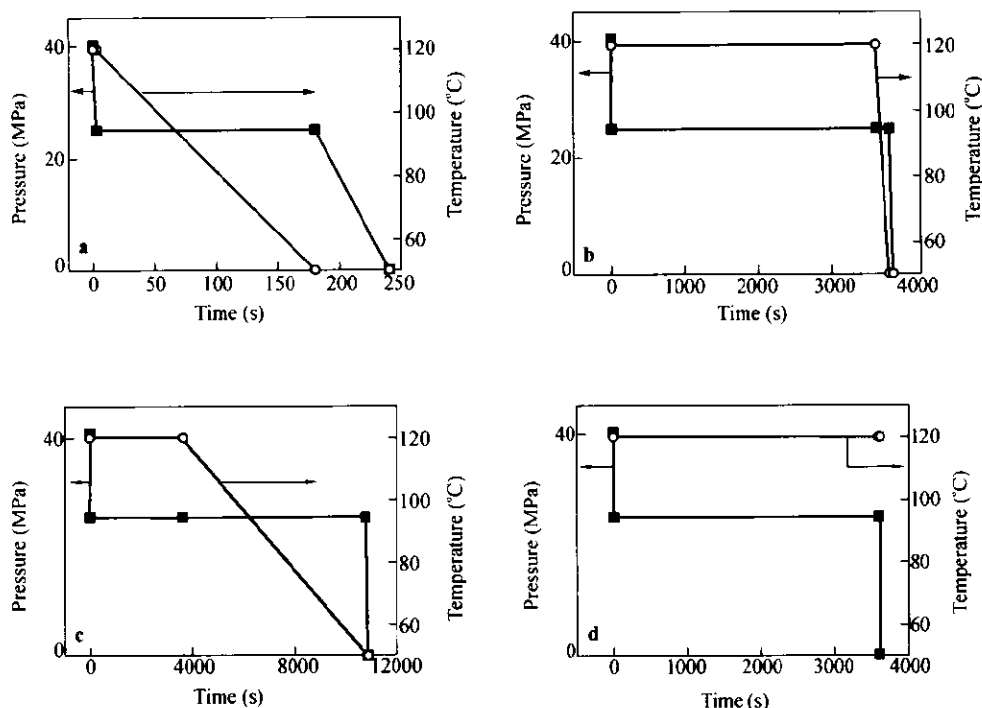


Fig. 2 Scheme of dual depressurization and colling

### 1.3 试样表征

发泡样品在液氮中脆断, 断口表面喷金后用 Hitachi S-530 扫描电子显微镜 (SEM) 观察形貌。泡孔直径采用 SEM 照片上所有泡孔的平均直径, 统计个数大于 100 个, 泡孔密度采用 Kumar 的方法<sup>[12]</sup>计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同冷却方式

a, b, c 法中的释压速率及释压时的温度相同, 差别仅在于释压后的冷却方式不同。即三者的成核过程相同, 但成核后泡孔的增长过程不同, 因而通过比较 3 种过程, 可以更深入地了解泡孔的增长过程。3 种方法所得到材料的微孔结构参数

随释压幅度的变化如图 3 所示。3 种条件下的泡孔密度都随释压幅度的增加而增大。根据经典成核理论<sup>[13]</sup>, 压降越大, 成核的自由能越低, 成核的引发速率越高, 因而生成的气核越多, 最终得到的泡孔密度越大。三者相比, b、c 所得到的泡孔密度相差不大, 分别为  $4 \times 10^7$  至  $6.4 \times 10^9$  cells/cm<sup>3</sup> 及  $2.5 \times 10^7$  至  $3.5 \times 10^9$  cells/cm<sup>3</sup>; 而 a 所得泡孔密度为  $1.3 \times 10^9$  至  $8.9 \times 10^{10}$  cells/cm<sup>3</sup>, 比 b、c 高出 1~2 个数量级之多。3 种方法下的成核过程相同, 所得到的成核密度相同, 但 a 最后得到的泡孔密度明显高于 b、c, 说明 b、c 在泡孔增长过程中绝大部分形成的气核发生发生了消失和合并, 只有 5% 左右最后成长为稳定的泡孔。以往研究快速降压法中泡孔的成核和增长时多以最终得到泡孔密

度代替成核密度, 并认为二者差别不大<sup>[14-18]</sup>. 成核密度与泡孔密度之间如此大的差别, 表明泡孔增长过程对泡孔密度的影响很大. 从泡孔直径上看, **a** 所得到的泡孔直径约为  $3\ \mu\text{m}$ , 基本不受释压幅度影响, 而 **b**、**c** 所得泡孔直径在相同释压幅度下相差不大, 分别为  $6.2\ \mu\text{m}$  至  $11.5\ \mu\text{m}$  以及  $8.0\ \mu\text{m}$  至  $12.8\ \mu\text{m}$ . 这表明 **a** 中快速冷却有效抑制了泡孔的增长, 同时泡孔消失与合并的很少, 因

而最终得到的泡孔直径基本不变, 泡孔密度明显高于 **b**、**c**. 从 **a** 与 **b**、**c** 泡孔结构的比较可以看出, 最终形成的泡孔结构与泡孔的增长过程密切相关, 而不是只由成核过程决定. **b**、**c** 的泡孔密度和直径都基本相同, 只是 **b** 所得泡孔直径略小于、泡孔密度略大于 **c**, 说明泡孔充分长大后快速冷却对泡孔结构的影响很小.

除以上结构参数外, 从泡孔的微观形态上, **a**

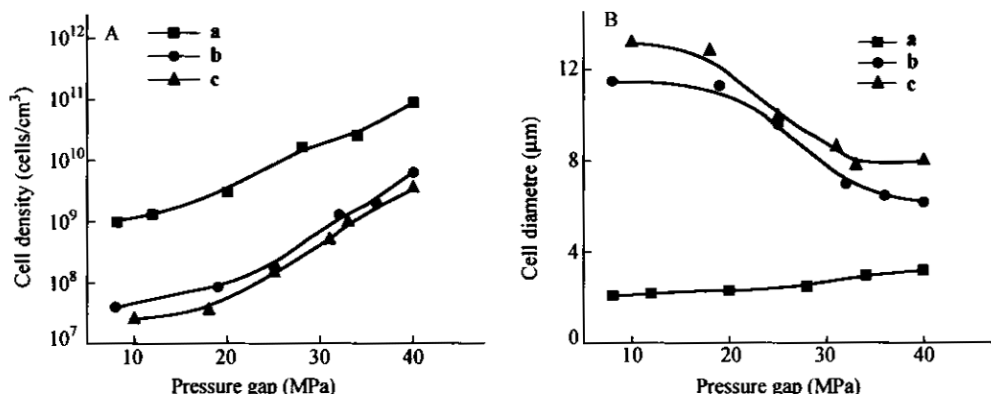


Fig. 3 Cell structures of procedure **a**, **b**, and **c**

A) Cell density; B) Cell diameter

过程得到了一种明显不同于 **b**、**c**、**d** 的有趣泡孔结构(见图 4). 即 **a** 所得到的泡孔与基体之间存在明显的界面层和过渡区域, 出现了类似两相的嵌入结构. 在均相成核中得到这种泡孔形状还没有被报导过. 考虑 **a** 与 **b**、**c** 冷却方式的差别, 认为可能是在泡孔增长过程中对 **a** 快速冷却, 泡孔内部气体的收缩率明显大于基体的收缩率, 从而出现了泡孔皮层向内拉伸的结构. 其具体的形成机理有待进一步研究.

## 2.2 不同释压方式

**d** 过程与前 3 种过程的区别在于 **d** 的两次释

压是在同一温度下进行的, 因而有可能得到直径呈双峰分布的泡孔结构(如图 5). 实验结果表明, 只有当第一次降压  $\Delta P = 10\ \text{MPa}$ 、 $15\ \text{MPa}$ , 第二次降压  $\Delta P = 30\ \text{MPa}$ 、 $25\ \text{MPa}$  的条件下得到了双峰尺寸的泡孔结构. 而当第一次降压的  $\Delta P > 15\ \text{MPa}$  时, 第二次降压不再生成气核, 最终形成的泡孔不存在双峰尺寸分布. 分析其原因, 由于已形成泡孔的阻碍作用, 二次成核所需要克服的势垒明显高于一次成核, 当第一次降压的  $\Delta P > 15\ \text{MPa}$  时, 第二次降压的压差小于  $25\ \text{MPa}$ , 不足以克服已形成泡孔与基体之间的能垒, 因而无法第二次形成气核.

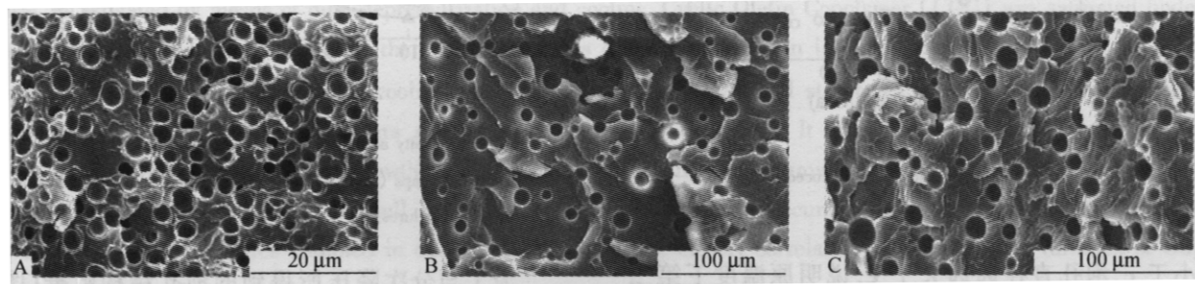


Fig. 4 Comparison of cell structures obtained from procedure **a**, **b** and **c**

A) Procedure **a**,  $\Delta P = 28\ \text{MPa}$ ; B) Procedure **b**,  $\Delta P = 25\ \text{MPa}$ ; C) Procedure **c**,  $\Delta P = 25\ \text{MPa}$

将 **d** 所得到的泡孔结构参数与 **c** 相比较(如图 6), 其中  $\Delta P = 10$ 、 $15\ \text{MPa}$  时采用第一次降压所

形成大孔的结构参数. 当 **d** 形成双峰尺寸的泡孔结构时, 第一次降压所形成的大孔泡孔密度明显

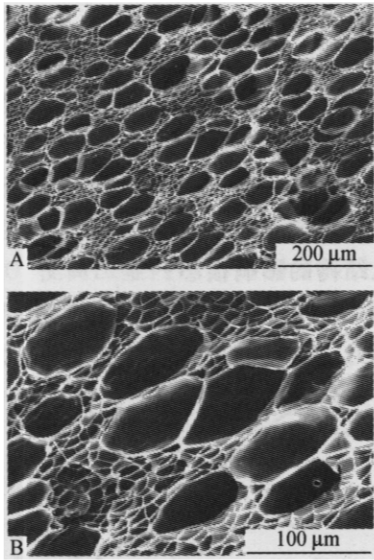


Fig. 5 Microscope of cells obtained from procedure d,  $\Delta P = 15$  MPa  
A) Magnification = 150; B) Magnification = 400

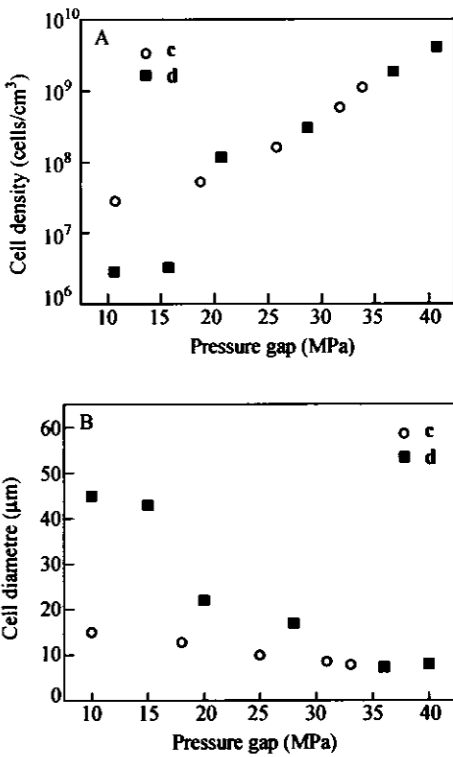


Fig. 6 Cell structure comparison of procedure c and d  
A) Cell density; B) Cell diameter

第二次降压仍然促进了已有泡孔的生长.随着 $\Delta P$ 的增大,第二次释压的幅度减小,对于已形成泡孔的影响减弱,c、d 所得到泡孔直径的差别减小.

### 2.3 气体溶解性的影响

气体在聚合物中的溶解度和扩散能力是微孔发泡中重要的加工参数<sup>[19-21]</sup>.为了进一步探讨微孔发泡的成核及增长机理,同时采用 McCarthy 的方法<sup>[11]</sup>测定了  $\text{CO}_2$  在基体中的溶解度.图 7 为  $120^\circ\text{C}$ ,不同压力下 COC 吸收  $\text{CO}_2$  气体的重量百分比.可以看出,随压力升高,气体在样品中的溶解度增大,20 MPa 以上,溶解度随压力增加的趋势变缓,这同文献报道的  $\text{CO}_2$  在 PS、PVC、PP、PC 等聚合物中的溶解度变化规律相同<sup>[19,22]</sup>.

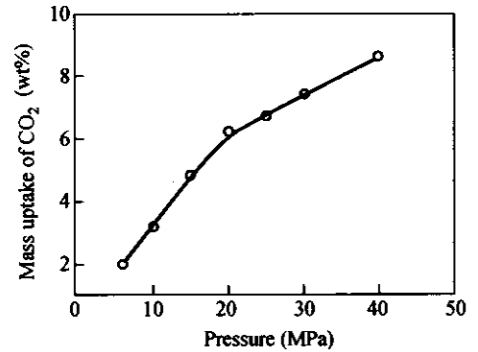


Fig. 7 Mass uptake of  $\text{CO}_2$  in COC at the temperature of  $120^\circ\text{C}$

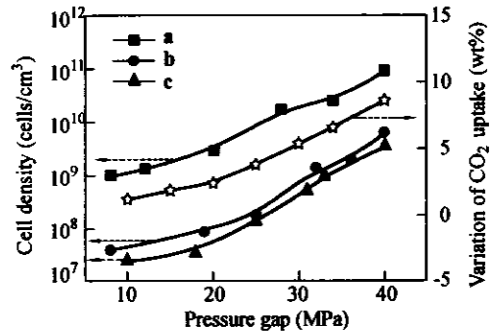


Fig. 8 Cell density and variation of  $\text{CO}_2$  uptake in COC (☆) under various pressure gaps (a, b, c) signify corresponding depressurization and cooling procedures)

小于 c,泡孔直径远远大于 c,说明原温度下第二次降压成核导致大量已形成的泡孔消失及合并,同时大大促进了原有泡孔的增长.当  $\Delta P > 15$  MPa 时,d 的第二次降压不再成核,c 与 d 所得到的泡孔密度基本相同,说明第二次降压没有对原有泡孔造成破坏.但 d 的泡孔直径仍明显大于 c,说明

为了与分次降压所得到的泡孔结构数据(图 3)相对应.将图 7 中的 40 MPa 下的溶解度与其他压力下溶解度的差值作为纵坐标,相应的压力变化幅度作为横坐标作图.图 8 表示出了不同压降幅度下的泡孔密度以及相应的气体溶解度的变化.可以看出,溶解度差值的变化曲线与 3 条泡孔

密度曲线完全平行, 说明不同降压幅度下得到的泡孔密度与该压降下的气体溶解度变化正相关。相应地, 泡孔充分增长后的尺寸(a、b 过程, 见图 3B)与气体溶解度的变化负相关。由以上讨论可

以得出, 双次降压中, 第一次降压所得到的泡孔密度与该压降下气体溶解度的变化成正比关系, 而泡孔尺寸(图 3B)由降压幅度以及泡孔增长过程共同决定。

## REFERENCES

- 1 Kumar V. Cell Polym, 1993, 12(3): 207 ~ 233
- 2 Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34(14): 1137 ~ 1147
- 3 Kung E, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 1998, 31(13): 4160 ~ 4169
- 4 Krause B, Mettinkhof R, van der Vegt N F A, Wessling M. Macromolecules, 2001, 34: 874 ~ 884
- 5 Goel S K, Beckman E J. AIChE J, 1995, 41(2): 357 ~ 367
- 6 Goel S K, Beckman E J. Generation of Microcellular Polymers Using Supercritical CO<sub>2</sub>. In: Herriot-Watt University, Cellular Polymers International Conference, Edinburgh: Rapra Technology Ltd., 1993. 1 ~ 11
- 7 Goel S K, Beckman E J. Cell Polym, 1993, 12(4): 251 ~ 274
- 8 Wang Jin(王进), Cheng Xingguo(程兴国), Yuan Mingjun(袁明君), He Jiasong(何嘉松). Polymer Bulletin(高分子通报), 2001, (6): 8 ~ 17
- 9 Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34(14): 1148 ~ 1156
- 10 Kazarian S G. Polym Sci Ser C, 2000, 42(1): 78 ~ 101
- 11 Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 1998, 31(14): 4614 ~ 4620
- 12 Kumar V, Suh N P. Polym Eng Sci, 1990, 30(20): 1323 ~ 1329
- 13 McHugh M A, Krukonis V J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. 1 ~ 25
- 14 Colton J S, Suh N P. Polym Eng Sci, 1987, 27(7): 485 ~ 492
- 15 Colton J S, Suh N P. Polym Eng Sci, 1987, 27(7): 493 ~ 499
- 16 Colton J S, Suh N P. Polym Eng Sci, 1987, 27(7): 500 ~ 503
- 17 Kumar V, Weller J E, Montecillo R. J Vinyl Tech, 1992, 14(4): 191 ~ 197
- 18 Kumar V, Weller J E. ASME J Eng For Industry, 1994, 116(Nov.): 413 ~ 420
- 19 Wong B, Zhang Z, Handa P. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1998, 36: 2025 ~ 2036
- 20 Wang J, Cheng X G, Zheng X J, Yuan M J, He J S. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2003, 41(4): 368 ~ 377
- 21 Handa Y P, Zhang Z Y, Nawaby V, Tan J. Cell Polym, 2001, 20(4): 241 ~ 253
- 22 Handa Y P, Zhang Z Y. Cell Polym, 2002, 21(4): 221 ~ 235

## AN INVESTIGATION ON THE CELL NUCLEATION AND CELL GROWTH OF MICROCELLULAR FOAMING BY MEANS OF DUAL DEPRESSURIZATION

SUN Xinghua, LI Gang, LIAO Xia, HE Jiasong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The cell nucleation and cell growth of microcellular foaming in supercritical CO<sub>2</sub> pressure quench process was investigated by means of dual depressurization and cooling. Cyclic Olefin Copolymer (COC) was saturated under supercritical CO<sub>2</sub> circumstance, and then the system was depressurized to an intermediate pressure. After that, four methods of re-depressurization and cooling were adopted. Several novel cell structures were prepared in this way, such as cells with transitional layers and bimodal-size-distribution cells. It was found that most of the nuclei disappear or coalesce during cell growth process with only a small fraction growing to stable cells, and the final cell structure strongly depends on the cell growth process. Dual nucleation occurs only in a certain depressurization range. Final cell structures obtained in dual depressurization are closely correlative to the solubility variation of CO<sub>2</sub> under corresponding pressures.

**Key words** Supercritical CO<sub>2</sub>, Microcellular foaming, Cell nucleation and growth, Cell structure, Cyclic olefin copolymer