

超临界 CO₂ 在微孔聚合物制备中的应用

王 进, 程兴国, 袁明君, 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:微孔聚合物是 80 年代初发明的一种新型材料, 在 90 年代由于超临界 CO₂ 的使用而得到了很大发展, 并被誉为“二十一世纪的新型材料”。本文介绍了微孔聚合物的基本制备方法、结构特点和性能, 以及研究现状。特别介绍了在微孔聚合物制备中应用超临界 CO₂ 的优点, 详细介绍分步快速升温法、快速降压法和连续法的基本过程和研究成果, 并对微孔聚合物的进一步发展进行了展望。

关键词:微孔聚合物; 超临界 CO₂

微孔聚合物是指泡孔尺寸从一微米到几十微米的多孔聚合物材料。与一般泡沫塑料毫米级的泡孔相比, 微孔聚合物的泡孔要小得多, 而泡孔密度要大得多, 因而称为微孔聚合物^[1~4]。与泡沫塑料的分类相同, 微孔聚合物也有开孔和闭孔两种形式, 本文主要介绍闭孔型微孔聚合物(microcellular polymer), 如图 1 所示^[5], 其特点是泡孔之间无任何连通, 与结构泡沫塑料相近, 因而可作为结构材料使用。本文将介绍此种微孔聚合物的研究进展, 特别是超临界流体在其制备中的应用, 文中使用的微孔聚合物一词专指闭孔型微孔聚合物。

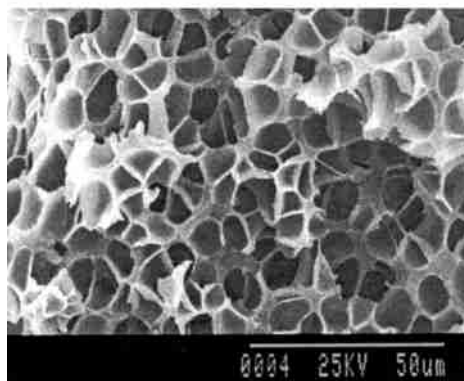


图 1 微孔聚苯乙烯的电镜照片

1 微孔聚合物的基本性质和研究进展

1.1 基本性能和应用

微孔聚合物的基本概念是在 1980 年由美国麻省理工学院的 Suh 教授提出的。他的基本设想是如果泡孔尺寸小于聚合物材料中业已存在的临界裂纹尺寸, 则可加入足够数目的泡孔, 使得材料密度降低而又不会失去必要的力学性能, 从而达到降低成本、提高材料性价比的目的^[2~4]。经过近 20 年的研究, 目前已成功地制造出以高抗冲聚苯乙烯^[1,6~13]、聚苯乙烯^[14~17]、聚氯乙烯^[18~27]、聚碳酸酯^[28~43]、聚对苯二甲酸乙二醇酯^[44~55]、聚乙烯^[54,56]、聚丙烯^[54,57]等为基体的微孔聚合物。其结构特征为^[2~4]泡孔尺寸 1~10 μm , 泡孔密度(定义为单位体积内的泡孔数目) $10^9 \sim 10^{12} \text{ cells/cm}^3$, 相对密度(定义为发泡后的密度与原聚合物密度之比) 0.05~0.95。研究表明, 微孔聚合物有很好的物理机械性能, 如缺口冲击强度高(与纯塑料相比最高可提高 5 倍)^[6~8,25,57,58]、韧性高(与纯塑料相比最高可提高 5 倍)^[45,58,59]、比强度高(比纯塑料高 3~5 倍)^[60]、疲劳寿命长(比纯塑料可提高 5

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号 59873026);

作者简介:王进, 现为中国科学院化学研究所博士生, 研究方向为超临界流体在聚合物中的应用和聚合物流变学;

* 通信联系人

倍)^[33,35]、热稳定性高^[51]、介电常数低^[61]和导热系数低^[60]等。因而可用于制造食品包装材料、轻质高强隔音的飞机和汽车部件、重量轻、缓冲性强的运动器材、保温绝缘的纤维材料、低摩擦的表面改性材料和生物医学制品等。从应用的角度出发,微孔聚合物由于泡孔直径小,可用于制造截面小于1mm的薄壁制件,如微电子线路绝缘层、导线包皮和内存条密封层等,因而扩大了传统泡沫塑料的应用范围。另外,在传统泡沫塑料物理发泡中大量使用对臭氧层有害的氯氟烃(氟利昂)和易燃的碳氢化合物等做为物理发泡剂,而在过饱和法制造微孔聚合物时采用无公害、易回收的CO₂和N₂作为发泡剂,符合当前绿色环保科技的要求,因而微孔聚合物也被称为“二十一世纪的新型材料”^[2~4]。

1.2 制备方法

微孔聚合物的制备主要基于Suh等研制的气体过饱和法^[1,6~8]。基本过程为:首先使高压气体(CO₂和N₂)溶解于聚合物中形成聚合物/气体饱和体系;然后通过压力骤降和(或)温度骤升使之进入过饱和状态,从而大量气核同时引发和增长;最后通过淬火等方法使微孔结构定型。Suh等对传统泡沫塑料物理发泡的改进在于严格控制温度、压力、时间等工艺参数,使得大量气核能够同时引发,且不归并成大泡,从而得到微孔结构。采用过饱和原理制备微孔聚合物的工艺方法,根据操作的连续程度不同主要有分步法^[1,6~16,18~59]、半连续法^[17,62,63]以及挤出^[1,13,64]、注塑^[65]、滚塑^[66]等连续法。分步法及半连续法由于形成聚合物/气体饱和体系所需时间由气体向聚合物基体的扩散速度决定,因而耗时长,无法满足工业生产的需要,主要应用于理论研究。而与实际塑料加工相一致的连续法的出现,使得微孔聚合物的实际应用成为可能。

1.3 微孔聚合物的表征和理论研究

微孔聚合物的结构主要用泡孔直径(μm)、泡孔密度(cells/cm³)和相对密度(膨胀比)来表征。微孔聚合物的泡孔直径在微米数量级以下,因而需要用扫描电镜(SEM)来测量,一般采用SEM照片上所有泡孔的平均直径,统计的个数通常大于100个。泡孔密度多采用Kumar方法^[17]计算。微孔聚合物相对密度是表征微孔聚合物实际节约材料重量的标度,其测量可采用测量塑料密度的标准方法:GB1033-86、ASTMD792、ISO/R1183-1970^[23,25,55],

当前,微孔聚合物的研究多集中于开发新方法、采用新基体、以及控制参数和产品性能的研究上,而微孔成型机理的研究以及性能提高机理的研究相对较少,此方面的研究比较有代表性的有Colton等提出的泡孔成核理论^[14~16]、Ramesh等对泡孔增长的研究^[9,10]以及Collias等对微孔增韧机理的研究^[57~59,68]。

2 超临界流体在微孔聚合物制备中的应用

20世纪90年代,微孔聚合物研究领域的最重要进展就是使用超临界CO₂作为发泡剂,替代普通的高压CO₂和N₂,最早的报道始于1992年Suh研究组的专利^[69]。

超临界流体^[70~73]是指当流体的温度和压力处于它的临界温度和临界压力以上时,称该流体处于超临界状态,为与通常所说的气体和液体状态相区别,故称为流体状态。图2所示为物质的压力-温度图,其中C点为物质的临界点,该点相对应的温度和压力分别称为临界温度 T_c 和临界压力 p_c ,图中高于临界温度和临界压力的阴影区域即为超临界状态。处于超临界状态的流体称为超临界流体,此时气-液的分界面消失,体系的性质变得均一,不再分为气体和液体。常见的几种超临界流体的临界参数列于表1中。其中二氧化碳由于临界温度较低,在室温附近即可实现超临界操作,

且临界压力并不高,设备加工也不困难,同时还具有无毒、不可燃和有高纯的工业产品等特点,因而为超临界流体技术中最常用的溶剂^[71]。

表 1 几种物质的临界参数^[89]

物质	临界温度 $T_c/^\circ\text{C}$	临界压力 p_c/MPa
二氧化碳	31.1	7.37
乙烷	32.3	4.88
乙烯	9.3	5.04
氮	-147.0	3.39
氨	132.5	11.28
苯	288.9	4.89
环己烷	280.3	4.07
水	374.2	22.05

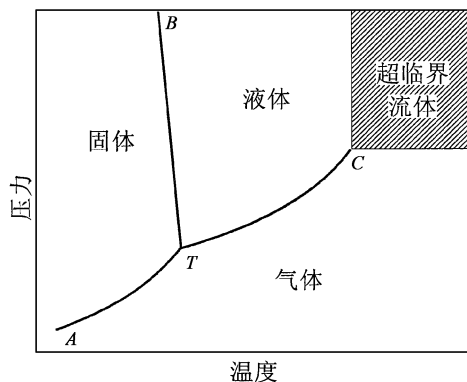


图 2 纯物质的压力-温度图

超临界流体具有与液体相近的密度,因而有很强的溶剂强度,同时具有与气体相近的粘度,流动性比液体好得多,传质系数也比液体大得多。且流体的密度、溶剂强度和粘度等性能均可通过压力和温度的变化方便地进行调节,因而有广泛的应用前景。采用超临界 CO_2 进行萃取已得到广泛研究和工业应用。在聚合物加工中采用超临界 CO_2 虽然不多,但已得到相当的重视和广泛的研究,如超临界 CO_2 为介质的聚合反应^[74~76]、采用超临界 CO_2 向聚合物中加入添加剂^[77]、超临界 CO_2 溶胀聚合得到共混物和复合材料^[78~80]、聚合物分级、萃取齐聚物和溶剂、微球和微纤制备^[70~72]、结晶^[81]等,上述这些方面的研究已有许多综述性文章和专著,在此不再重复。

在微孔聚合物制备中使用超临界流体具有以下优点。

(1) 传质系数高,可在较短的时间内达到平衡浓度,因而缩短了加工时间,使微孔聚合物制备的工业应用成为可能。如早期采用高压 N_2 室温饱和聚苯乙烯(1.6mm 厚)达到平衡浓度的 98% 需要 3 天的时间^[17],而采用超临界 CO_2 在 80°C , 25MPa 下饱和聚苯乙烯(1.6mm 厚),仅需 2~3h,而且可达到 11.8%(wt)的高浓度^[82]。理论上,传质系数与温度关系一般满足 Arrhenius 定律,在超临界流体中需要进一步考虑传质系数的浓度依赖性^[83,84],即:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{Ac}{B+c}\right) \exp\left(-\frac{E_d}{R_g T}\right) \quad (10)$$

其中 D 为扩散系数, D_0 为常数, E_d 为活化能, T 为绝对温度, R_g 为普适气体常数, A 和 B 为系数。一般认为,由于 CO_2 的吸收对自由体积的影响, CO_2 在聚合物中的传质系数随吸收的气体浓度提高而增高。因而使用超临界 CO_2 饱和聚合物,由于可采用较高温、达到较高的浓度,传质系数可显著增高,缩短了平衡时间^[83]。

(2) 在相同温度下,使用超临界 CO_2 可达到更高的平衡浓度,因而可得到更高的泡孔密度和更小的泡孔直径。对超临界流体饱和聚合物的研究表明,超临界流体在聚合物中的平衡浓度随压力的升高而增大,例如超临界 CO_2 饱和聚苯乙烯、PMMA、PC 等^[82,83]。使用高压 CO_2 ,在一定温度下随压力升高到气液平衡线则气体将液化(见图 2, $T-C$ 线),此时的饱和压力只能为 CO_2 的饱和蒸汽

压。在临界点 C 之上的超临界区,则压力可连续变化,因而可采用较高的饱和压力。例如,采用高压 CO_2 饱和聚碳酸酯,室温下压力只能达到 5.4MPa ,而采用超临界流体压力可达到 8MPa 以上的压力。根据经典成核理论^[14~16],平衡浓度增大和饱和压力提高,可使成核速度显著增加,从而泡孔密度增高,泡孔直径减小。

由于在微孔聚合物制备中使用超临界 CO_2 具有上述优点,90 年代中后期,有关微孔聚合物的研究多围绕着超临界 CO_2 展开。以下介绍相关的制备方法和研究成果。

2.1 分步快速升温法

1992 年,Cha 等^[69]首先申请了使用超临界流体制备微孔聚合物的专利。他们使用的基本装置如图 3 所示,基本步骤为:首先,使用超临界 CO_2 在高压釜内饱和和样品,达到饱和后,卸压降温到标准实验条件,最后,在高于纯样品 T_g 温度的甘油浴中发泡。其基本原理和步骤与以前采用的高压气体过饱和法中的分步法基本相同,主要差别在于:(1)高压釜增加了温度控制装置,而不是象以前一样在室温饱和,使体系可在超临界条件下工作;(2)增加了高压泵以使 CO_2 可达到临界点之上的压力。Cha 等采用的聚合物材料、工艺条件、所得微孔聚合物的泡孔密度、泡孔直径^[69]与相同材料高压气体过饱和法的对比参见表 2。

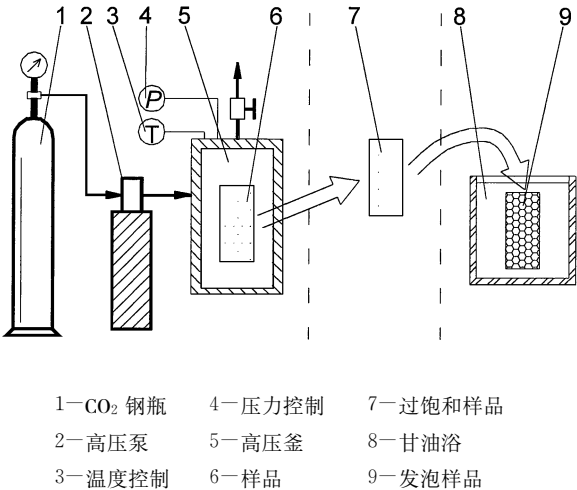


图 3 分步快速升温法示意图

表 2 分步快速升温法制备微孔聚合物与高压气体过饱和法的对比*

材料	饱和			发泡温度 /℃	发泡时间 /s	泡孔密度 cells·cm ⁻³	泡孔直径 /μm
	压力/MPa	温度/℃	时间/h				
软 PVC	20.4	43	1/12	室温	~120	2×10 ¹²	0.8
PETG	20.4	43	10	室温	~120	3×10 ¹⁰	5
硬 PVC	10.2	43	15	160	10	2×10 ¹²	1.0
LDPE	20.4	43	10	160	10	5×10 ¹⁴	0.1
HDPE	20.4	43	10	160	10	6×10 ¹³	0.2
PC	10.2	43	15	160	10	2×10 ¹¹	2
PVC * * [19]	4.8	20	300	120	10	2×10 ⁹	7
HDPE [56]	5.51	25	20	133	15	—	~1
PETG * * * [55]	5.6	25	3	60	10	5×10 ⁸	10
PC [37]	4.8	22	70	150	10	1×10 ¹⁰	5

* 无特别注明,样品厚度为 1.59mm(1/16inch),发泡剂为 CO_2 ;
* * 样品厚度 2mm;
* * * 样品厚度 0.76mm。

由表 2 可以看到,使用超临界 CO_2 作为发泡剂时,相同聚合物制备微孔材料所需的饱和时间大大缩短,得到的泡孔密度增高,泡孔直径下降。以聚碳酸酯为例,饱和压力和温度升高约 2 倍,则饱和时间仅需原来的五分之一,得到的泡孔密度上升了 20 倍,泡孔直径仅为原来的 40%。同时,由表可见,采用软聚氯乙烯、聚乙烯等,得到的微孔直径在 $1\mu\text{m}$ 以下,小于通常微孔材料的 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。Suh 等^[69,85]称之为超微孔聚合物(super-microcellular polymer),定义为泡孔密度在 $10^{12}\sim 10^{15}\text{ cells/cm}^3$,泡孔直径在 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 。此外,Suh 的研究组还在致力于开发泡孔直径更小的、达到纳米数量级的极微孔聚合物(ultra-microcellular foams)^[85],此种材料除介电性能、隔热性能和韧性进一步提高外,由于泡孔直径小于可见光波长,因而可得到透明泡沫塑料,具有更为广泛的应用前景。

2.2 快速降压法

使用超临界流体在高压釜内制备微孔聚合物除上述快速升温法外,Goel 等提出的另一种快速降压法,目前在研究中也得到广泛采用^[5,79,83,86~97]。快速降压法的装置与快速升温法相同,基本步骤与快速升温法的区别在于聚合物饱和之后在很短的时间内快速卸压,直接得到微孔材料而不需要再采用甘油浴升温到聚合物基体的 T_g 之上。

Goel 等提出快速降压法是基于 CO_2 饱和聚合物后,会与其它小分子液体一样对聚合物基体产生明显的增塑作用。研究表明,由于 CO_2 的增塑作用,聚合物的 T_g 可大大降低,甚至达到室温附近,如 PMMA、PS 和 PVC 等^[83,98~101]。在采用高压气体制备微孔聚合物的研究中,也有相关报道,如 Kumar 在研究聚碳酸酯时指出,由于 CO_2 的增塑作用,微孔结构可在远低于聚碳酸酯 $T_g(150^\circ\text{C})$ 的 60°C 甘油浴中得到^[37]。在研究 PVC 时,也得到相似结果,即在 55°C 甘油浴中可得到微孔材料(PVC 的 T_g 为 75°C)^[19]。Goel 等^[97~99]认为快速降压法的基本原理与升温法完全不同,升温法是将过饱和的样品升温到聚合物基体的 T_g 之上使气核引发和泡孔增长,并通过淬火的方法使泡孔定型。而快速降压法是在一定温度下饱和聚合物,由于 CO_2 的增塑作用使得聚合物的 T_g 降到实验温度之下;此时快速降压,使得聚合物进入过饱和状态。由于聚合物的 T_g 低于实验温度,因而基体内气核引发并增长;由于 T_g 下降的幅度与 CO_2 的浓度直接相关,所以,随着 CO_2 从基体中扩散到泡孔中及扩散出聚合物,基体的 T_g 不断上升;当 T_g 高于实验温度时,基体固化,微孔不再增长,微孔结构定型。

Goel 等采用快速降压法制备了微孔 PMMA,对制备的工艺条件、微孔结构、皮层厚度进行了详尽研究,并采用 Colton 的经典成核理论和 Arefmanesh-Advani 泡孔增长模型对所得结果进行了数值模拟^[83,86~89]。Goel 的实验结果为,采用快速降压法可在 PMMA 中形成微孔结构,如在 34.47MPa , 40°C 的条件下,泡孔直径为 $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$,泡孔密度为 $10^{12}\text{ cells/cm}^3$ 。在 40°C 条件下,泡孔密度与压力的关系为:在 14MPa 之前,泡孔密度与压力无关;在 14MPa 之后,泡孔密度快速增高,在 27MPa 之上变化不大;在 34.47MPa 条件下, $40^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$,泡孔密度随温度上升而减小,但变化不明显。Goel 在考虑了 CO_2 吸收对 PMMA 表面张力的影响后,采用经典成核理论中的均相成核,成功地定量模拟了高压下的泡孔密度变化,在 14MPa 之前存在的误差被归结为在低压条件下不能忽略异相成核的贡献。泡孔直径与压力和温度的关系与泡孔密度相反。随压力升高而减小,随温度升高而增大。但随温度变化不如压力明显,且同样在 14MPa 和 27MPa 处出现转折,采用 Arefmanesh-Advani 泡孔增长模型可定量模拟变化趋势。

McCarthy 的研究组对聚苯乙烯进行了研究^[91,92],研究温度、压力、降压速度对微孔结构的影响。研究表明,泡孔直径随降压速度的加快而减小,相对密度则为在很快的降压速度下,随降压速度减

慢而增加;而在一临界值后,随降压速度减慢而减小。Liang 等^[94]同样报道了采用小于 1s 的降压速度可制得极高膨胀比的微孔聚丙烯材料。此外,McCarthy 采用分步降压的方法,在聚苯乙烯中制备出两种直径分布的微孔材料。在研究分子量及分子量分布对微孔聚苯乙烯的影响时^[93],McCarthy 发现采用单分散的聚苯乙烯得到的微孔材料,其泡孔直径比采用商品树脂要小得多,泡孔密度要大得多,且与单分散样品的分子量无关;进一步研究表明,采用单分散样品混合得到的宽分散样品与单分散样品的泡孔直径和泡孔密度相仿,只有在加入低分子量的齐聚物后才与商品树脂相仿。McCarthy 认为此现象无法用 Colton 的经典成核理论解释,需用亚稳相分离来解释。

此外,采用快速降压法的相关报道还有制备微孔可降解聚合物^[90],制备微孔 SAN^[95],及对聚合物多相体系的研究^[5,96,97]等。

2.3 连续法

如前所述,采用超临界 CO₂ 可大大缩短饱和聚合物所需时间,从而使微孔聚合物的工业应用成为可能,但前述的分步快速升温法和快速降压法仍然需要若干小时才能饱和样品,还是不能达到工业要求,因此,需要开发与通常塑料加工相一致的挤出和注塑等方法。

在微孔聚合物诞生之初,此方面的研究工作即已展开。Baldwin^[102]认为,不易采用传统的发泡方法挤出制造微孔泡沫塑料的原因主要在于:(a)需要较高的气体饱和浓度,比传统方法要高 10 倍以上;(b)需要高的成核速度,使泡孔密度为传统方法的 1000 倍以上;(c)需要控制泡孔增长,使泡孔比传统方法小 100 倍左右。因而需要设计专用设备和采用特殊工艺。

在采用高压气体饱和聚合物的研究阶段,最早提出采用挤出成型制造微孔聚合物的是 Waldman^[8],但因无法控制气泡增长以得到微孔结构而失败。此后,该方法得到 Martini 等^[1]和 Eastman Kodak 公司的 Hardenbrook 等^[64]进一步发展。其中 Hardenbrook 等的专利方法可得到具有微孔结构的塑料板,其方法是首先用挤出机挤出饱和了气体的塑料板,通过复杂的模具设计使之冷却定型,然后控制一定时间使表层的气体逸出,最后在挤出机外的另一加热装置内加热塑料板使之发泡,通过控制温度和在加热装置内的时间来控制所得的泡体结构。产品为具有光滑、未发泡皮层的微孔泡沫塑料板。这种方法的局限在于二次加热发泡的限制。由于需要使产品快速升温得到微孔结构,因而仅能加工极薄的塑料片(0.508mm 厚),同时需特殊设计复杂模具,因而成本较高。此外在模具中需使用润滑剂和冷却剂,易使板材表面出现缺陷。

此后,在 Kumar 发现保压升温可得到微孔泡沫塑料的基础上^[17],Park 等^[103~105]开发出挤出微孔聚合物的新方法。其关键点是在机头处特殊设计的气核引发装置,使饱和了超临界流体的聚合物熔体在离开挤出机前能够引发足够数目的气核。该方法的装置如图 4 所示。基本过程为,聚合物

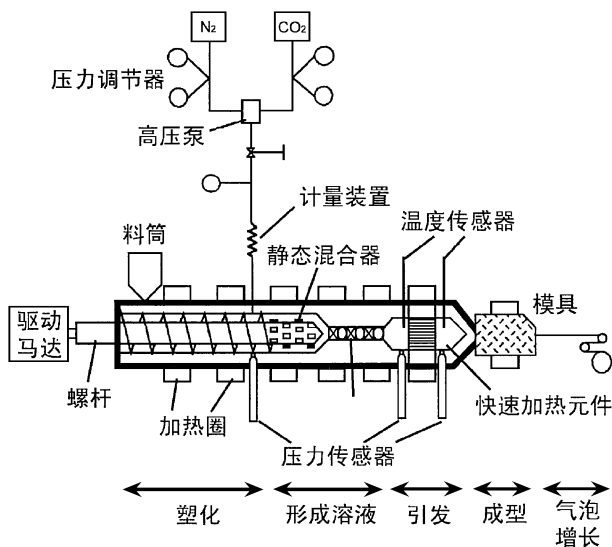


图 4 挤出发泡装置示意图

首先在螺杆中熔融塑化,然后超临界流体通过机筒注入到聚合物熔体中,通过螺杆的剪切混合作用以及随后混合器的作用,得到聚合物/气体浓度均匀的溶液。此过程可大大缩短分步法所需的饱和时间。此后,聚合物/气体溶液进入引发装置引发足够数量的气核,然后流经成型流道流出模具,定型。控制引发后到定型之间的发泡时间和温度可控制泡体结构。Park 设计的引发装置为一升温装置,通过使饱和溶液升温达到热力学不稳定状态来引发气核。Park 用此方法成功地制造出具有微孔结构的塑料细丝。

尽管如此,上述 Park 的升温引发挤出法仍有不足。首先对耐温性差的聚合物材料不易使用,其次在熔融塑化加工温度之上的可升温范围并不大,因而难于得到足够的引发成核推动力。对此, Park 和 Baldwin 等^[102, 103, 106~113]又设计出另一种引发装置,即如图 5 所示的喷嘴装置,利用熔体流过喷嘴所产生的瞬时压力降 ΔP 来引发气核,同样得到了良好的引发结果,尽管存在需要较高的机头压力以及喷嘴的流量受到一定限制等缺点。

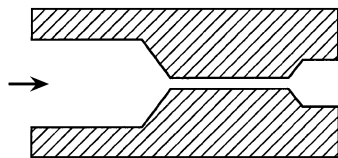


图 5 喷嘴示意图

对连续挤出微孔聚合物的研究表明,工艺中重要的控制因素为超临界流体注入后的均匀混合、通过适当方法(升温或降压)得到热力学不稳定状态以引发气核、控制泡孔增长(定型)等。从设备角度出发,制造微孔聚合物的挤出设备与普通挤出设备的差别主要在超临界流体的增压和注入设备、特殊设计的机头以及结构与泡沫塑料生产相似的定型装置,设备改造不大,拥有良好的应用前景。

有关微孔聚合物注塑加工的研究报道较少,主要是工业应用的报道。在注塑加工中采用超临界流体制备微孔聚合物有三个优点^[114, 115]。

(1)加工薄壁产品,减少产品重量,如聚苯乙烯,壁厚 1.5mm,减重 30%;HDPE,壁厚 5mm,减重 60%;PC,壁厚 7.2mm,减重 45%。

(2)缩短加工周期,一般可节约 50%的加工时间。主要原因为:内部气体压力的存在可以减少充模时间和保压时间;泡孔的引发和增长过程为吸热过程;产品重量减少使得冷却时间缩短;泡孔的均匀分布增加了尺寸稳定性因而缩短了加工周期;超临界流体溶入聚合物使聚合物粘度下降,因而减少了剪切生热,从而缩短了冷却时间。

(3)减小注射压力和锁模力。由于超临界流体溶入聚合物可大大降低聚合物的粘度,从而减少了注射压力和锁模力。

3 发展展望

在本文中,笔者介绍了微孔聚合物材料的研究历史和现状。随着在微孔聚合物制备中采用超临界流体技术研究的深入和相关技术的成熟,目前该领域的研究已进入研究和产业化相结合的阶段。一方面,仍然有新的制备方法不断出现,如粉末熔结法^[116, 117];在密封的模具中采用超临界流体饱和和聚合物粉末,由于粉末的粒径在微米数量级,因而在一到数十秒内即可达到饱和,然后加热模具,使聚合物熔化成型,模具减压得到微孔结构,最后定型。此外, Beckman 等提出的在超临界 CO_2 中凝胶单体的方法^[118],发表在美国的 Science 周刊上,相信会吸引更多的研究人员投入到微孔聚合物的研究工作中。另一方面,微孔聚合物的优异性能吸引了塑料加工行业的普遍重视。如近两年,

拥有微孔聚合物专利权的由美国麻省理工学院成立的 Trexel 公司已将其开发成功的微孔聚合物成型的挤出、注塑和吹塑技术转让给了许多知名的塑机生产商,如 Milacron, Krauss Maffei, Battenfeld, Dupont, Japan Steel Works 等,有关塑料行业的专业杂志对微孔聚合物也多有报道^[119,120]。可以预见,随着上述厂商加入微孔聚合物制造领域,在二十一世纪,微孔聚合物可以形成相当的工业生产规模,因此相应的理论问题需要进行更深入的研究。

参考文献:

- [1] Martini-Vvedensky J E, Suh N P, Waldman F A. US. Patent 4,473,665, 1984.
- [2] Kumar V. Cell Polym., 1993, 12(3): 207~223.
- [3] Kumar V. In Cellular Polymers II, 2nd International Conference, Edinburgh, Rapra Technology Ltd, 1993, Paper 6; 1~8.
- [4] Kumar V, Weller J E. in Polymeric Foams; Science and Technology, Kishan, Khemani C Eds, ACS SYMPOSIUM SERIES 669, ACS; Washington, 1997, Chapter 7; 101~104.
- [5] Wang J, Yuan M J, He J S. In 6th Pacific Polymer Conference, Guangzhou, 1999; 520.
- [6] Martini J E, Waldman F A, Suh N P. ANTEC '82, 1982, 28; 674~676.
- [7] Martini J E, The Production and Analysis of Microcellular Foam, S. M. Thesis, Dept. Mech. Eng., MIT, 1981.
- [8] Waldman F A. The Processing of Microcellular Foam, S. M. Thesis, Dept. Mech. Eng., MIT, 1982.
- [9] Ramesh N S, Rasmussen D H, Campbell G A. Polym Eng Sci, 1991, 31(23): 1657~1664.
- [10] Ramesh N S, Dontula N, Rasmussen D, Campbell G A. ANTEC '91, 1991, 37; 1292~1296.
- [11] Kweeder J A, Ramesh N S, Campbell G A, Rasmussen D H. ANTEC '91, 1991, 37; 1398~1400.
- [12] Ramesh N S, Kweeder J A, Campbell G A, Rasmussen D H. ANTEC '92, 1992, 38; 1078~1081.
- [13] Campbell G A, Rasmussen D H. US. Patent 5,358,675, 1994.
- [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, Suh N P. Polym Eng Sci, 1990, 30(20): 1323~1329.
- [18] Kumar V, Weller J E, Montecillo R. ANTEC '92, 1992, 38; 1452~1456.
- [19] Kumar V, Weller J E, Montecillo R. J Vinyl Tech, 1992, 14(4): 191~197.
- [20] Holl M R, Kumar V, Ma M, Kwapisz R R. ANTEC '96, 1996, 42; 1908~1913.
- [21] Malanda L M, Park C B, Balatinecz J J. J Cell Plast, 1996, 32(Sep.): 449~469.
- [22] Weller J E, Ma M, Montecillo R, Kumar V. ANTEC '97, 1997, 43; 2055~2059.
- [23] Malanda L M, Park C B, Balatinecz J J. Polym Eng Sci, 1997, 37(7): 1137~1147.
- [24] Malanda L M, Park C B, Balatinecz J J. Polym Eng Sci, 1998, 38(11): 1862~1872.
- [25] Malanda L M, Park C B, Balatinecz J J. Cell Polym, 1998, 17(1): 1~16.
- [26] Holl M R, Ma M, Kumar V, Kwapisz R R. Cell Polym, 1998, 17(4): 271~283.
- [27] Kumar V, Weller J E, Ma M, Montecillo R. Cell Polym, 1998, 17(5): 351~361.
- [28] Kumar V, Weller J E. ANTEC '91, 1991, 37; 1401~1405.
- [29] Kumar V, Vander Wel V. ANTEC '91, 1991, 37; 1406~1410.
- [30] Seeler K A, Kumar V. ANTEC '92, 1992, 38; 1496~1502.
- [31] Kumar V, Weller J E. ANTEC '92, 1992, 38; 1508~1512.
- [32] Seeler K A, Kumar V. in Cellular Polymers, ASME, 1992, 38; 93~107.
- [33] Seeler K A, Kumar V. J Rein Plast Comp, 1993, 12(Mar.): 359~376.
- [34] Kumar V, Weller J E. Polym Eng Sci, 1994, 34(3): 169~173.
- [35] Seeler K A, Kumar V. ANTEC '94, 1994, 40; 1972~1976.

- [36] Kumar V, Weller J E. In Cellular and Microcellular Materials, ASME, 1994, 53, 255~267.
- [37] Kumar V, Weller J E. ASME J. Eng. For Industry, 1994, 116(Nov.), 413~420.
- [38] Wing G, Pasricha A, Tuttle M, Kumar V. Polym Eng Sci., 1995, 35(8), 673~679.
- [39] Kumar V, Weller J E. In Cellular and Microcellular Materials, ASME, 1996, 76, 17~25.
- [40] Holl M R, Kumar V, Garbini J L, Murray W R. In Cellular and Microcellular Materials. ASME, 1996, 76, 33~46.
- [41] Weller J E, Kumar V. ANTEC '97, 1997, 43, 1974~1978.
- [42] Weller J E, Kumar V. ANTEC '97, 1997, 43, 2037~2041.
- [43] Kumar V, Weller J E. In Cellular Polymers IV, 4th International Conference, Shawbury, Rapra Technology Ltd, 1997, Paper 12, 1~7.
- [44] Colton J S. in Materials and Manuf. Proc. 1989, 4, 253~262.
- [45] Baldwin D F, Suh N P. ANTEC '92, 1992, 38, 1503~1507.
- [46] Shimbo M, Baldwin D F, Suh N P. In the Division of Polymeric Materials; Sci and Eng, Proc. of Am Chem Soc, 67(Fall Meeting), 1992, 512~513.
- [47] Colton J S, Suh N P. U S. Patent, 5, 160, 674, 1992.
- [48] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. ANTEC '94, 1994, 40, 1951~1958.
- [49] Kumar V, Schirmer H G. ANTEC '95, 1995, 41, 2189~2192.
- [50] Baldwin D F, Shimbo M, Suh N P. ASME J Eng For Industry, 1995, 117(Jan.), 62~74.
- [51] Shimbo M, Baldwin D F, Suh N P. Polym Eng Sci, 1995, 35(17), 1387~1393.
- [52] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. Polym Eng Sci, 1996, 36(11), 1437~1445.
- [53] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. Polym Eng Sci, 1996, 36(11), 1446~1453.
- [54] Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Polym Eng Sci, 1996, 36(21), 2645~2662.
- [55] Handa Y P, Wong B, Zhang Z, Kumar V, Eddy S, Khemani K. Poly Eng Sci, 1999, 39(1), 55~61.
- [56] Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Polym Eng Sci, 1998, 38(7), 1205~1215.
- [57] Collias D I, Baird D G, Borggreve R J M. Polymer, 1994, 35(18), 3978~3983.
- [58] Collias D I, Baird D G. Polym Eng Sci, 1995, 35(14), 1178~1183.
- [59] Collias D I, Baird D G. Polym Eng Sci, 1995, 35(14), 1167~1177.
- [60] Klempner D, Frisch K C Eds. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Publishers, Munich, 1991.
- [61] Guria K C, Tripathy D K. Int J Polym Mater, 1997, 37(1), 53~64.
- [62] Kumar V. Process Synthesis for Manufacturing Microcellular Thermoplastic Parts; A Case Study in Axiomatic Design, Ph. D. Thesis, Mech. Eng, Dept, MIT, 1988.
- [63] Kumar V, Schirmer H G. ANTEC '95, 1995, 41, 2189~2192.
- [64] Hardenbrook S B, Harasta L P, Faulkenberry S T, Bomba R D. US. Patent, 4, 761, 256, 1988.
- [65] Wang C C, Cox K, Campbell G A. J Vinyl & Addi Tech, 1996, 2(2), 167~169.
- [66] Liu G, Park C B, Lefas J A. Polym Eng Sci, 1998, 38(12), 1997~2009.
- [67] Doroudiani S, Kortschot M T, Park C B. ANTEC '97, 1997, 43, 2046~2050.
- [68] Collias D I, Baird D G. ANTEC '92, 1992, 38, 1532~1535.
- [69] Cha S W, Suh N P, Baldwin D F, Park C B. US. Patent, 5, 158, 986, 1992.
- [70] McHugh M A, Krukoni V J. Supercritical Fluid Extraction; Principles and Practice, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
- [71] Tayler L T. Supercritical Fluid Extraction, New York, John Wiley & Sons, 1996.
- [72] 陈维木 编著, 超临界流体萃取的原理和应用, 北京: 化学工业出版社, 1998, 1~18.
- [73] 朱自强 编著, 超临界流体技术. 北京: 化学工业出版社, 2000, 1~14.
- [74] Canelas D A, Desimone J M. Adv in Polym Sci, 1997, 133, 103~140.
- [75] Kendall J L, Canelas D A, Young J L, Desimone J M. Chem Rev, 1999, 99(2), 543~564.
- [76] Kirby C F, McHugh M A. Chem Rev, 1999, 99(2), 565~602.
- [77] Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer R W, Kunig F W. J Appl Polym Sci, 1992, 46(2), 231~242.
- [78] Watkins J J, McCarthy T J. Macromolecules, 1994, 27(17), 4845~4847.
- [79] Kung E, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 1998, 31(13), 4160~4169.

- [80] Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1999, 32(8):2562~2568.
- [81] Stejny J, Whitfield A F, Pritchard G M, Hill M J. *Polymer*, 1998, 39(17):4175~4179.
- [82] Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1998, 31(14):4614~4620.
- [83] Goel S K, Beckman E J. *AIChE J*, 1995, 41(2):357~367.
- [84] Vieth W R. *Diffusion in and Through Polymers; Principles and Applications*, New York: Hanser Publishers, 1991, 97~99.
- [85] Gaspari J D. *Plast Tech*, 1993, Feb.: 63~65.
- [86] Goel S K, Beckman E J. In *Cellular Polymers II*, 2nd International Conference, Edinburgh, Rapra Technology Ltd., 1993, Paper 5: 1~11.
- [87] Goel S K, Beckman E J. *Cell Polym*, 1993, 12(4):251~274.
- [88] Goel S K, Beckman E J. *Polym Eng Sci*, 1994, 34(14):1137~1147.
- [89] Goel S K, Beckman E J. *Polym Eng Sci*, 1994, 34(14):1148~1156.
- [90] Sparacio D, Beckman E J. *Polym Preprint*, 1997, (2):422~423.
- [91] Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1998, 31(14):4614~4620.
- [92] Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. *Polym Eng Sci*, 1998, 38(12):2055~2062.
- [93] Stafford C M, Russell T P, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1999, 32(22):7610~7616.
- [94] Liang M T, Wang C M. *Proceedings of 6th Meeting on Supercritical Fluids*, Nottingham, UK, 1999, 151~156.
- [95] Lee K N, Lee H J, Kim J H. *Polym Int*, 2000, 49(7):712~718.
- [96] Wang J, Cheng X G, Yuan M J, He J S. *Polymer*, 2001, 42(19):8265~8275.
- [97] 程兴国, 王进, 何嘉松. *科学通报*, 2001, 46(1):17~19.
- [98] Chiou J S, Barlow J W, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30(6):2633~2642.
- [99] Condo P D, Johnston K P. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1994, 32(3):523~533.
- [100] Zhang Z Y, Handa Y P. *ANTEC '97*, 1997, 43:2051~2054.
- [101] Zhang Z Y, Handa Y P. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1998, 36(6):977~982.
- [102] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(10):1425~1435.
- [103] Park C B. *The Role of Polymer/Gas Solutions in Continuous Processing of Microcellular Polymers*, Ph.D. Thesis, Dept Mech Eng, MIT, 1993.
- [104] Park C B, Suh N P. In *Cellular Polymers*, ASME, 1992, 38:69~91.
- [105] Park C B, Suh N P. *ANTEC '92*, 1992, 38:1513~1518.
- [106] Baldwin D F. *Microcellular Polymer Processing and the Design of a Continuous Sheet Processing System*, Ph.D. Thesis, Dept Mech Eng, MIT, 1994.
- [107] Baldwin D F, Suh N P, Park C B, Cha S W. *US Patent* 5,334,356, 1994.
- [108] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. In *Cellular and Microcellular Materials*, 1994, 53:85~107.
- [109] Park C B, Suh N P. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(1):34~48.
- [110] Park C B, Suh N P. *ASME Trans, J Manu Sci Eng (J. Eng. For Ind.)*, 1996, 118(4):639~645.
- [111] Park C B, Behraves A H, Venter R D. in *Polymeric Foams; Science and Technology*, Kishan, Khemani C, Eds, ACS SYMPOSIUM SERIES 669, ACS: Washington, 1997, Chapter 8:115~129.
- [112] Baldwin D F, Park C B, Suh N P. *Polym Eng Sci*, 1998, 38(4):674~688.
- [113] Park C B, Baldwin D F, Suh N P. *Polym Eng Sci*, 1995, 35(5):432~440.
- [114] Jacobsen K, Pierick D. *ANTEC 2000*, 46:1929~1932.
- [115] Moulinie P, Daigneault L E, Woelfle C, Gendron R. *ANTEC 2000*, 46:1862~1866.
- [116] Clark M H N, Seeler K A. *ANTEC '91*, 1991, 37:1411~1413.
- [117] Seeler K A, Billington S A, Drake B D, Kumar V. *ANTEC '97*, 1997, 43:2032~2036.
- [118] Shi C, Huang Z, Kilic S, Xu J, Enick R M, Beckman E J, Carr A J, Melendez R E, Hamilton A D. *Science*, 1999, 286(19 Nov.):1540~1543.
- [119] *Euro. Plast. News*, 1997, (Jul./Aug.):21.
- [120] *Modern Plast*, 1998, (Dec.):31.

Magnetic Polymer Microspheres

XIE Gang¹, ZHANG Qiu-yu¹, LI Tie-hu²

(1. Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In this paper the recent research progresses of magnetic polymer microspheres are reviewed with 48 references. Several kinds of preparation methods and the applied developments of magnetic polymer microspheres in cell separations, organic synthesis and environment/food microorganism detections are discussed in detail. And the prospects of magnetic polymer microspheres are also proposed.

Key words: Magnetic polymer microsphere; Preparation; Cell separation; Organic synthesis; Microorganism detection

(上接第 17 页)

Preparation of Microcellular Polymers by Using Supercritical Carbon Dioxide; a Review

WANG Jin, CHENG Xing-guo, YUAN Ming-jun, HE Jia-song

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

Abstract: Microcellular polymers, as a group of foamed materials invented in 1980s have got a great development in 1990s due to the application of supercritical CO₂ in their processing. They are usually called as “novel materials for 21 Century”. In this review, the preparation, structure and properties of microcellular polymers, theoretical progress are summarized. The advantages of using supercritical CO₂ in making microcellular polymers are emphasized. A detail description of basic methods, such as batch method, pressure quenching method and continuous method, is presented together with the progress in the research of these methods. Finally, the future of microcellular polymers is also predicted.

Key words: Microcellular polymers; Supercritical CO₂