

开孔型聚合物微发泡材料制备技术

何亚东

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要:微发泡塑料是上世纪 80 年代以后出现的一种新型材料,其特点是孔径小(一般在 $10\mu\text{m}$ 以下),分布均匀,泡孔密度非常高(一般大于 10^9 个/ cm^3)。目前微发泡塑料制备技术已经比较成熟,也得到了不同类型的商业化制品。聚合物微孔材料是一种功能性材料,相互连通的微孔洞结构使其具有相当广泛的应用。本文介绍了目前几种微孔材料成型的主要方法,讨论了微发泡成型技术用于制备开孔型微发泡材料的必要性。对几种关于开孔型聚合物微发泡材料制备技术及研究方法进行了探讨,其分别是不相容聚合物共混、泡孔合并模型、熔融挤出发泡、开孔剂法和气体浓度阈(值)等方法。这些方法的微孔成型机理各不相同,所制备的材料微观结构也各有特点。文献分析表明微发泡方法用于开孔型微孔材料的制备是一种非常有前景的技术。

关键词:开孔;微发泡;聚合物

1 概述

聚合物微孔材料制备技术在过去的几十年中得到了长足的发展,这些材料由于其独特的微观结构,在医疗卫生、化学化工、装饰包装、汽车工业等领域具有重要的应用。目前微孔材料的制备方法主要有以下几种(本文所指的微孔材料不包括聚氨酯和橡胶类的发泡材料):

1.1 相分离法(Phase Inversion)

相分离法工艺是两相、三相或多相混合物体系(聚合物、添加剂和溶剂)在温度或溶剂等作用下产生分相,从而在聚合物基体内形成特定微孔结构的方法。相分离法是目前制备聚合物膜材料的主要方法,制品在各行各业有着广泛的应用。这种方法可以制备表层和内部结构不同的微孔材料,孔径分布在 0.1nm 到 $10\mu\text{m}$ 之间。

相分离法需要使用大量昂贵的、有害的溶剂,而且出于环境和产品价格方面的考虑,这些溶剂必须回收再利用,也使得整个生产过程非常复杂。除此以外,如果产品用于食品和医药领域,还必须脱除材料中残余的少量溶剂,这就又增加了产品的成本并限制了其应用。而且由于这种方法需要将聚合物溶解到溶剂中,因此可选择的聚合物材料大部分是非交联的无定型聚合物(热致相分离法除外^[1]),对聚合物种类有很大限制。

1.2 拉伸法(Stretching)^[2,3]

对半结晶聚合物进行控制拉伸,能够在聚合物基体中形成微孔。经过一定数量的拉伸过程,结晶区域之间的无定型相由于变形而产生空隙,其几何尺度在 20 到 250nm 之间,微孔尺寸的控制可以通过调整拉伸程度来实现。这种工艺可生产平片或纤维类材料,但对于材料的选择有比较严格的限制,通常只适用于半结晶型聚合物材料,如聚四氟乙烯(PTFE)或聚丙烯(PP)。

1.3 核径迹法(Track Etching)

核径迹法采用高能射线垂直辐照聚合物膜,聚合物分子链发生断裂而形成缺陷,然后将聚合物膜浸入蚀刻槽中(酸或碱溶液)去除缺陷部分,从而在聚合物膜中形成圆柱状孔洞,材料的孔径主要

由蚀刻时间来控制,孔隙率依赖于辐照时间。通常这种工艺制备的材料表面孔袭率小于5%,孔径在0.05 μm 到12 μm 之间。商业化的材料通常由聚碳酸酯(PC)和聚脂(Polyester)为基材。

1.4 颗粒烧结法(Sintering)

颗粒烧结法是将聚合物颗粒通过机械压实后在高温下进行烧结,使聚合物颗粒表面熔融后粘接在一起,颗粒之间的缝隙就形成了微观的通道。这种方法可以生产孔径在0.1 μm 到10 μm 之间的微孔材料,所形成的微孔孔径和孔隙率主要受颗粒直径、粒径分布和压制成型条件等影响。这种方法成型工艺比较简单,可适用于热塑性塑料和无法熔融加工的塑料,如PTFE膜材料,就是采用这种方法加工的。

1.5 热分解法(Thermal Decomposition)^[4,5]

热分解法主要是通过加热使特定类型的嵌段共聚物发生降解,这种共聚物中含有热稳定的嵌段和热不稳定的嵌段部分。也可以对具有高玻璃化温度 T_g 的聚合物与热不稳定物质(聚合物或其它有机物)的共混物进行加热处理。这种方法也可以用于制备具有低介电常数的聚合物材料,孔径取决于上述热不稳定部分的构成比例,一般在0.01 μm 到100 μm 之间。其缺点是只有很少的聚合物能够满足要求,因为聚合物需要在较高的温度下保持稳定如聚酰亚胺(Polyimide),而且如果热不稳定物质未完全分解而残留在聚合物基体中,会造成一定程度的污染。

以上只是介绍了一些最常用的和较重要的聚合物微孔材料的成型方法,还有相当数量的新颖的方法也能够用于制备聚合物微孔材料,如将结晶型聚合物与可升华的物质(如水杨酸)等熔融共混,然后在低压条件下进行热处理脱除挥发物,能够在聚合物基体中形成微孔结构^[6];尼龙6微孔膜也可采用相分离方法成型,采用尼龙6和溶剂[2,2,2-三氟乙醇(2,2,2-Trifluoroethanol)]体系,然后使用压缩的超临界二氧化碳作为反溶剂以引发相分离^[7]等。

尽管现在有如上所述的多种成型方法可用来制备聚合物微孔材料,但随着技术的发展,对微孔材料的成型技术提出了更高的要求,如环境友好性要求,不使用有可能对聚合物基体造成污染的添加剂(物质),可以适用于大多数的聚合物材料,微观结构的可控及能够实现连续生产等,要满足这些要求,必须开发新的聚合物微孔材料制备技术,而采用微发泡技术成型聚合物微孔材料能够满足这些要求,因此成为最近的研究热点。

在上世纪80年代初期,美国Massachusetts Institute of Technology(MIT)的Suh等首先提出微发泡塑料的概念并发展了相关的成型技术^[8],微发泡概念最初的提出是希望在聚合物基体中引入大量比聚合物原已存在的缺陷尺度更小的空隙,从而能够在降低制品重量的同时提高其刚性,并不对强度等性能造成明显的影响。这种工艺制备的微发泡材料孔径一般小于10 μm ,尤其突出的是泡孔密度非常高,在 10^9 到 10^{15} 个/ cm^3 。微发泡成型过程可分成三个阶段,首先是将高浓度的非反应性气体(主要是二氧化碳和氮气)溶解到聚合物中,并形成聚合物/气体的单相溶液;然后通过温度或压力等条件引发体系的热力学不稳定性,使得气体在溶液中的溶解度下降;由于气体平衡浓度的降低,从而在聚合物基体中形成大量的气泡核,然后逐渐长大生成微小的孔洞。

关于聚合物微发泡成型技术已经有了相当多的文献报道,研究了无定型和半结晶型聚合物微发泡材料的成型过程,如聚氯乙烯(PVC)^[9]、聚苯乙烯(PS)^[10,11]、聚碳酸酯(PC)^[12]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[13,14]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[15]和聚砜(Polysulfone)等^[16]。但这些研究都是针对闭孔型微发泡材料的成型过程而展开的。有关采用 CO_2 制备无定型聚合物发泡材料的综述见文献^[17]。

一些国外的研究单位在此基础上展开了开孔型微发泡材料的制备和成型机理研究,从事此方

面的研究单位主要有美国的 Massachusetts Institute of Technology, George Institute of Technology, 德国的 GKSS Research Center, 荷兰的 University of Twente 等。

本文将重点讨论采用微发泡成型技术制备开孔型聚合物微孔材料的最新进展及不同的研究思路。开孔型聚合物微发泡材料的制备过程与前面所描述的微发泡材料成型过程类似,但由于最后形成的微观结构需要相互贯通以形成开孔,而开孔结构的形成可以采用不同的方式,因此本文将对开孔结构的不同形成机理及相关方法进行重点探讨,而较少涉及具体的成型工艺过程,对此感兴趣的读者可参见相关的文献。

2. 开孔型聚合物微发泡材料制备技术

2.1 不相容聚合物共混 (Immiscible Polymer Blending)^[18]

这种开孔型聚合物微发泡材料制备方法是由 Derrick Tate 等于 1994 年首先提出的。其基本原理是利用不相容的聚合物共混后形成的两相结构。研究者认为新相(气泡核)的形成在两相界面比在两相各自的内部所需的自由能更低,因此当含饱和气体的聚合物在升高温度或降低压力的条件下,气体在聚合物中的溶解度降低,会首先在两相界面处形成气泡核,由于是不相容聚合物体系,因此两相界面之间的相互作用非常弱,随后气泡的生长会导致聚合物两相界面粘接的脱离,从而使微孔连通,形成开孔结构。从本质上说,这是一种异相成核 (Heterogeneous Nucleation)的过程。

研究者认为应通过强烈的机械剪切使共混物形成互锁(Interlocking)的相结构,也尝试了多种聚合物体系,尽管许多都能在三相界面形成气泡核,但由于共混程度决定了最终的微观结构,作者最终选定了 PC/PP 体系作为研究对象,并进行了深入研究。

研究者采用压汞仪(Mercury Porosimeter)对所制备的微孔材料进行了测试,结果表明在不同比例的聚合物体系中均产生了连通的微孔,但没有给出孔径分布、孔隙率、孔密度等能够更准确描述微孔形态的数据。

2.2 熔融挤出发泡 (Melting Extrusion Foam)

这种方法是由 Klotzer 等^[19]于 1995 年首先提出的,后来 Huang 等^[20~23]进行了更深入的研究。这种方法目前主要是用于制备中空纤维膜(Hollow Fiber Membrane),其主要优点是能够实现连续的生产。在成型过程中超临界 CO₂ 作为发泡剂用于成型微孔结构。

在研究中主要采用 PC 作为基体树脂,讨论了各种工艺参数对孔形态和孔径、孔密度等参数的影响。得到的 PC 中空纤维孔径小于 10 μ m,具有均匀的孔径分布。在制备过程中,通过调节工艺参数能够在聚合物中形成开孔和闭孔结构。样品的扫描电子显微镜(SEM)照片并未能显示孔洞之间的连通,但气体渗透(Gas Permeation)数据表明了孔洞的连通性。

此外他们还还对以无定型的聚醚砜(PES)和半结晶的低密度聚乙烯(LDPE)为材料的中空纤维成型过程进行了研究。

2.3 开孔剂法(Pore Opener Method)

含有痕量四氢呋喃(THF)的聚砜膜在以 CO₂ 为发泡剂的条件下,可得到开孔型的微发泡材料。这种方法是由 Krause 等^[24]提出的。在其研究过程中发现,将含饱和 CO₂ 的聚合物样品在常压下加热至聚合物/气体体系的玻璃化温度以上时,当体系中 THF 达到 0.04%(wt)以上时,就会将闭孔结构转化为开孔结构,其开孔机理是在泡孔壁上形成点状的孔洞(直径在 10 到 100nm 之间)。

采用气体渗透对所制备的微孔材料质量输运阻力的测试表明,所遵循的是努森型分离机理

(Knudsen-type Separation Mechanism), 可以通过两个参数来调节微孔材料的输运阻力, 一是聚合物中开孔剂(THF)的含量, 二是发泡温度。

在其研究过程中也发现, 只有处于特定的发泡温度区间, 才能得到所需的微孔材料。当将饱和的聚合物试样从高压容器中取出, 进行快速升温至某一特定温度(发泡温度)时可得到微发泡结构, 如果仅仅是将试样从高压容器中取出, 由于聚合物的刚性阻止了气泡的成核和生长, 因此无法得到微发泡的结构。

他们在研究中所提出的另一个观点就是, 对于薄型聚合物材料的微发泡过程, 经典的成核理论不再适用, 这是由于气体向环境中的扩散导致在成核过程体系不再满足质量守恒。

Mooney 等^[25]采用了不同的研究思路来制备开孔型聚合物发泡材料。他们将聚合物颗粒磨细后与 NaCl 的细颗粒混合压制成片, 样片在高压室中与气体达到平衡后释压, 就在样片内部形成大量的微观孔洞, 然后将发泡样片浸入蒸馏水中反复浸泡直至将 NaCl 完全滤去, 样片内部就形成了大量连通的孔洞。NaCl 颗粒在这里也起着一种成孔剂的作用。

采用这种方法是为了制备具有生物吸附功能的医用组织材料, 其显著的优点就是无需采用有机溶剂和无需经历高温条件, 这些对于生物医用材料来说都是应该尽量避免的。

聚合物采用了丙交酯和乙交酯的共聚物(PLG), 研究中发现所有未加 NaCl 组分的发泡样片均生成闭孔结构, 加入 NaCl 以后, 在发泡过程中, 原先不连续的 PLG 颗粒, 在 NaCl 颗粒周围膨胀, 当 NaCl 抽提出去以后, 基体中就形成了开孔的结构, 采用压汞仪进行的测试证实了其开孔结构的存在。采用这种方法制备的材料其孔隙率最高可达到 95%。

2.4 泡孔合并(Bubble Coalescence)^[26]

Rodeheaver 在分析了以前闭孔型微发泡材料的成型过程及所具有的微孔形态后认为, 在泡孔生长过程中相邻泡孔之间最终会发生接触, 在泡孔间就形成了非常薄的泡孔壁, 因此就提出了泡孔合并模型用于预测使这些薄的泡孔壁同时发生破裂所需的工艺条件, 在此基础上进行了一系列的实验研究。

Rodeheaver 提出的泡孔合并模型包括两个部分, 一部分是泡孔接触模型(Cell Impingement Model), 在这部分模型中, 关键的参数是材料表面张力, 发泡温度和饱和压力。这部分模型也可以用于描述闭孔型微发泡材料的成型过程。另一部分是泡孔合并模型, 主要描述泡孔壁的破裂使两个泡孔合并成一个, 其中主要是通过分析作用于泡孔壁上的不同压力之间的相互作用, 并借助 Young-Laplace 方程和热力学不稳定性所引发的表面波(Surface Wave)的方程, 导出了泡孔壁的不稳定条件, 在这一部分模型中的关键参数是发泡时间。

在上述理论研究的基础上, Rodeheaver 还采用氮气作为发泡气体, 对以 PS 为基体树脂的发泡过程进行了实验研究, 结果表明理论预测与试验数据相当吻合, 采用扫描电子显微镜(SEM)和压汞仪对微观结构参数进行了研究, 并在试验数据的基础上确定了所成型材料的孔径分布曲线。

2.5 气体浓度阈(值)(Gas Concentration Threshold)^[27]

Krause 等在研究聚合物微发泡过程中发现, 采用发泡相图(Foam Diagrams)能够很好地描述聚合物/气体混合物转变为微孔结构的温度-浓度区间。这个区间由下临界温度和上临界温度所构成, 下临界温度为体系(聚合物/气体)的玻璃化转变温度, 上临界温度取决于气体的扩散。

他们的研究表明, 当混合体系中气体(CO₂)的浓度达到某一临界值时, 不再形成闭孔形式的微发泡材料, 而是形成具有纳米尺度的开孔型材料。对于聚醚酰亚胺(PEI)和聚醚砜(PES)来说, 当 CO₂ 的浓度达到 50 cm³ [STP (标准温度压力条件下)] / cm³ (聚合物) 时, 可得到孔径为 40 nm 的开孔型

微孔材料。

不同的饱和压力条件下,试样所吸收的 CO_2 气体量不同,当饱和压力达到 5MPa 条件下,PEI 材料中 CO_2 浓度达到 $54\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$,超过上述的浓度阈值,就能够得到开孔型的微观结构。

后续的研究还发现,对于聚合物共混物来说,也存在这样一个浓度临界值,而且该值不依赖于共混物的组成。

3 小结

微孔材料以其独具的功能性,在过去的几十年中,已经在很多领域获得广泛应用,最典型的用途包括:绝缘隔热材料、包装材料、控制释放材料、骨骼替代材料、液体分离膜材料及低介电常数材料等方面。本文主要介绍了近期关于开孔型聚合物微发泡材料制备技术的研究进展,通过对这些不同方法研究思路的分析,我们可以看出,采用微发泡成型技术制备聚合物微孔材料是一种新的途径,这种方法的优点可以总结如下:(1)环境友好性突出,加工过程中不产生和使用任何对环境有害的物质;(2)不使用任何可能对基体树脂造成污染的添加剂,材料的适用性更加广泛;(3)这种成型工艺能够适用于更广泛的聚合物材料,包括无定型和半结晶的聚合物材料;(4)这种加工方法能够实现工艺的连续化,容易实现工业化生产。

通过上述的文献分析可以看出,不同的研究方法或制备技术所得到的材料微观结构不尽相同,这些结构之间的优劣及对材料性能影响方面的研究还处于空白,在最近的将来还可能涌现出更多种新的制备技术。本文对上述几种研究思路的分类是根据不同研究者的研究侧重而进行的,可能还有些值得商榷的地方,即虽然归为不同的类别,但有可能是相同的成型机理,这些方面的探讨将在后续的文章中继续进行。

在微发泡材料制备技术方面,还有许多新的思路值得期待,如将导电聚合物与热塑性塑料共混后微发泡成型制备具有屏蔽电磁干扰(EMI)性能的材料;利用微发泡孔径小于可见光波长的特点,制备透明性的微发泡材料;皮层发泡材料成型等。

关于开孔型聚合物微发泡材料制备技术方面的研究,本文也未能尽述全部的研究动态和掌握其进一步可能的研究方向,希望以此文能够促进国内在此方面的研究工作的开展。

参考文献:

- [1] 何亚东,薛平,何继敏,等.中国塑料,1999,13(5):48.
- [2] Gore R W. USP, 3, 953, 566, 1973.
- [3] Druin M L, Loft J T, Plovan S G. USP, 3, 801, 404, 1972.
- [4] Xu Y, Tsai Y, Tu K N, Zhao B, et al. Appl Phys Lett, 1999, 75(4): 853.
- [5] Kim D W, Hwang S S, Hong S M, et al. Polym, 2001, 42(1): 83.
- [6] Shalaby S W, Roweton S L. USP, 5, 847, 012, 1998.
- [7] Kho Y W, Kalika D S, Knuston B L. Polym, 2001, 42(10): 6119.
- [8] Martini J E. The Production And Analysis of Microtellular Foam, S. M. Thesis, Dept. Mech. Eng, MIT, 1981.
- [9] Kumar V, Weller J E. Int Polym Processing, 1993, 8(1): 73.
- [10] Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 1998, 31(14): 4614.
- [11] Stafford C M, Russell T P, McCarthy T J. Macromolecules, 1999, 32(22): 7610.
- [12] Kumar V, Weller J. ASME J Eng for Industry, 1994, 116(Nov.): 413.
- [13] Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34(14): 1137.
- [14] Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34(14): 1148.

- [15] Kumar V, Schimmer H G. *Antec* '95, 41, 2202.
- [16] Wessling M, Borneman Z, Boomgaard T V D, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53, 1497.
- [17] Kazarian S G. *Polym Sci, Ser C*, 2000, 42(1), 78.
- [18] Tate D. *Processing and Analysis of Microcellular Open-Cell Foams*. S. M. Thesis, Dept. Mech. Eng. MIT, 1994.
- [19] Klotzer R, Seibig B, Paul D, et al. *DEP*, 19, 520, 188, 1995.
- [20] Huang Q, Seibig B, Paul D. *J Mem Sci*, 1999, 161, 287.
- [21] Huang Q, Paul D, Seibig B. *Mem Technology*, 2001, 140, 6.
- [22] Huang Q, Seibig B, Paul D. *J Cellular Plastics*, 2000, 36(2), 112—125.
- [23] Huang Q. *Solvent-Free Formation of Porous Polymeric Membrane by Foam Extrusion* (in German). Ph. D. Thesis, University of Hamburg, Germany, 2000.
- [24] Krause B, Boerrigter M E, Vegt V D, et al. *J Mem Sci*, 2001, 187, 181.
- [25] Sheridan M H, Shea L D, Peter M C, et al. *J Contr Release*, 2000, 64, 91.
- [26] Rodeheaver B A, Colton J S. *Polym Eng Sci*, 2001, 41(3), 380.
- [27] Krause B. *Polymer Nanofoams*. Ph. D. Thesis, University of Twente, Netherlands, 2001.

Preparation Technology of Open-cell Polymeric Microcellular Foam

HE Ya-dong

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: A new type of polymeric materials called microcellular plastics was first proposed in the early 1980s. The materials are characterized with very small cell sizes (generally smaller than $10\mu\text{m}$ in diameter), uniform cell size distributions and very high cell densities (more than 10^9 cells/ cm^3). Now the process technologies of microcellular plastics have been successfully developed and various products have been commercialized. Microporous materials have got extensive applications for their interconnected porous structure. In this paper, different techniques for the preparation of porous polymer are overviewed. Necessity of applying microcellular foaming technology to form open-cell polymeric porous material is discussed. Various approaches of preparing open-cell polymeric porous material are presented such as immiscible polymer blending, bubble coalescence model, melting extrusion foam, pore opener method and gas concentration threshold. Different method adopts different forming mechanism and has different morphology of microstructure. It can be concluded that microcellular foaming technology is a very promising means to prepare open-cell polymeric porous material.

Key words: Open-cell; Microcellular foam; Polymer