

微波技术在高分子材料加工中的应用

王 志 沈家瑞

(华南理工大学高分子系, 广州, 510641)

摘要 讨论了微波加工高分子材料的基本原理及影响因素, 综述了微波技术在高分子材料加工中应用的研究进展, 指出了阻碍这一技术广泛运用的关键问题。

关键词 微波, 高分子材料, 加工

微波炉以其加热速率快, 经济节电, 加热食品营养成分损失少等独特优点, 在现代家庭中得到了广泛运用。目前, 微波能又被应用到食品、纸类、木材加工、橡胶硫化、热塑性树脂挤出前的干燥等广阔的工业领域, 并取得了积极的效果。随着微波技术应用的进一步开拓和发展, 微波能在反应模塑、低剪切挤出、复合材料等高分子复杂的成型和加工中具有潜在的应用价值, 并成为一个个十分新颖诱人的课题。

与传统加热相比, 微波加热的优点在于: (1) 加热速率快; (2) 利用脉冲技术易实现温度控制; (3) 无热滞后效应, 微波能被材料直接吸收, 勿经容器传导; (4) 极小的热梯度, 微波穿透深度强, 加热均匀; (5) 赋予高分子材料理想的性能。

1 基本原理及影响因素

微波加热的实质在于材料的介电位移或材料内部不同电荷的极化以及这种极化不具备迅速跟上交变电场的能力。在高频下, 极化滞后于电场并且极化所产生的电流有一与电场同相位的分量, 从而导致材料内部耗散功率。

在一固定电场强度的电磁场中, 材料吸收的微波能与电磁辐射的频率、材料的介电损耗及电场强度的平方成正比, 数学上表示为:

$$P = KfE^2\epsilon'\tan\delta \quad (1)$$

式中, P 为单位体积材料吸收的微波功率, W/cm^3 ; K 为恒等于 55.61×10^{-14} 的常数; f 为频率, Hz ; E 为电场强度, V/cm ; ϵ' 为介电常数; $\tan\delta$ 为介电损耗角正切。 ϵ' 和 $\tan\delta$ 取决于电

磁场频率及样品温度, 其乘积定义为介电损耗因数 ϵ'' [1]。

由方程(1)可知, 材料吸收的微波能可通过改变电场强度或材料的介电性质来控制, 但多数高分子材料的介电损耗因数很小, 微波通常透过材料而不耗散 [2]。

忽略反应热对加热速率的影响, 加热速率与材料吸收的微波能量间的关系可表示为:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{KfE^2\epsilon'(T)\tan\delta(T)}{\rho C_V} \quad (2)$$

式中, $\frac{dT}{dt}$ 为加热速率, ρ 为材料的密度, C_V 为材料的定容比热。

显然, 加热速率直接依赖于高分子材料的介电行为。值得注意的是, 由于 ϵ'' 随温度而变化, 材料的介电行为是温度的函数。

2 微波设备

微波加工高分子材料的效率以及加工后材料性能与所使用的微波设备密切相关。

目前, 最常见且在实验中运用最多的是商品化的多模式微波炉 [3~5]。它是一种多波设备, 由于这一特性, 在这种炉子中控制温度和获



王 志 生于 1967 年, 1987~1994 年就读于华南理工大学轻化系化学纤维专业, 并获得学士和硕士学位, 曾从事化学纤维成型及加工、导电纤维的研究。毕业后继续在本校高分子材料科学与工程系攻读博士学位。

研究的领域是微波加工高分子材料以及高性能聚合物合金。

得所需的加热曲线非常困难,使用这种设备难以得到性能均匀的产品。

微波行波加热器是利用矩形波导或圆波导产生行波,物料在其中通过时吸收微波能而达到加热目的^[6~8]。该设备仅适用于单位长度具有足够大的介电损耗因数的材料,且有工作负载时可利用的带宽太窄。因微波炉和行波加热器存在上述缺点,微波设备的研究开发一直受到重视。

设备开发的重点在于微波发生器的设计,以便最有效地利用微波能。Michigan 大学的 Hawleg 和 Asmussen 发明了一种间歇加工聚合物材料的单模可调谐振腔^[9]。它由金属铜或铝的圆波导制成,两端用同样的金属短路,其结构如图 1 所示^[10]。上短路板可调,由此可改变腔体长度 L_c ,底板可拆除以装样品,微波能由共轴耦合探针引入腔体,共轴耦合探针在辐射方向上可调,变化 L_p 可确定出临界耦合条件,使用荧光或红外测温仪等微波敏感元件测量微波环境中的样品温度。

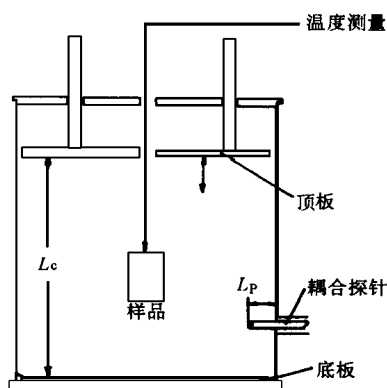


图 1 圆柱形可调谐振腔结构示意图

上述 3 种微波设备加工高分子材料的应用实践表明,谐振腔能够最有效地耦合微波能进入材料,并被成功地用于加工厚件复合材料^[11,12]。

单模可调谐振腔发明出来以后,两种微波加工系统相继问世,即计算机辅助微波加工系

统^[13]和计算机控制脉冲微波加工系统^[14],后者通过功率输入开关的脉冲使样品温度控制在选定值,并可同时检测反应过程中介电损耗因数变化。

3 研究进展

过去的大多数报道,仅局限于聚合物及复合材料微波加工可行性研究,对聚合物结构与微波辐射效应间的关系少有探讨,但早期工作对人们认识微波加热特性不无裨益。近年来,随着单模可调谐振腔的出现以薄膜红外技术的应用^[15,16],高分子材料微波加工研究的深度和广度上都有了重大进展。

微波加工高分子材料可行性研究主要针对环氧树脂^[3,7,13,17~19]、聚酯^[5]、聚氨酯^[20,21]等热固性树脂及其复合材料^[22~24]。这是因为这些体系介电损耗因数较大,具有微波加工的可行性。另外交联过程中没有挥发性物质存在,保证了微波加工的安全性。基于以上原因,这些体系仍是目前研究的热点,但研究内容除微波辐射是否加快反应速率之外,主要体现在以下 3 个方面:(1)微波加热与传统加热诱导的聚合反应是否服从同一反应机理;(2)制备的聚合物网络结构是否相同;(3)加工的聚合物的物理机械性能是否相同。

Singer 等^[25]研究了传统加热、微波以及微波/传统加热组合 3 种方法固化双酚 A 型二甘油醚(DGEBA)/4,4'-二氨基二苯基砜(DDS)样品的拉伸强度和杨氏模量,其结果如图 2、图 3 所示。在完全固化之前,对于固化度相同的样品,微波固化和微波/传统加热固化比传统加热固化具有较低的拉伸强度和较高的杨氏模量。固化完全样品的拉伸强度和杨氏模量与固化方式无关,但微波固化显著减少了反应时间。环氧树脂的拉伸强度强烈依赖于样品的内分子排列,杨氏模量取决于样品密度和分子间堆砌的紧密程度^[26]。微波固化样品的拉伸强度较低可能是由于偶极随电场的转向导致分子网络形成过程中较少缠结,杨氏模量较高可能归因于微波固化样品中分子堆砌更加紧密,具有较

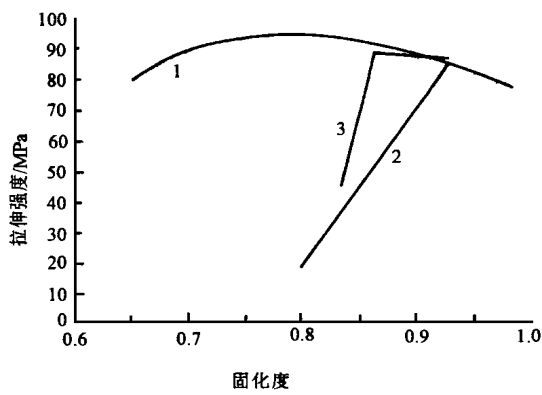


图2 环氧树脂的拉伸强度与固化度间的关系
1—传统加热固化;2—微波固化;
3—微波/传统加热组合固化

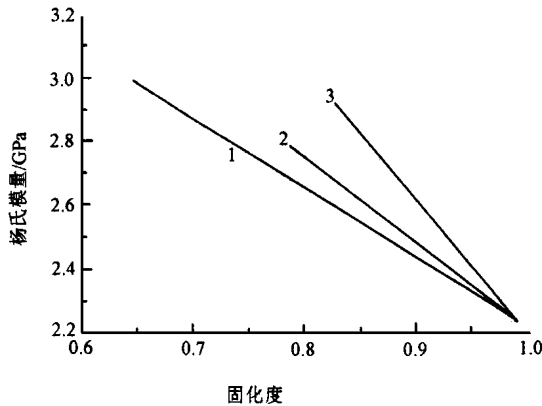


图3 环氧树脂的杨氏模量与固化度间的关系
1—传统加热固化;2—微波固化;
3—微波/传统加热组合固化

小自由体积和较大密度。遗憾的是这项研究对聚合物网络结构与固化方式间的关系没有探讨,只有根据实验结果做了一些推测。

Fianghua 等^[13]研究了微波固化和传统固化 DGEBA/DDS 和 DGEBA/mPDA (间苯二胺) 环氧树脂的反应动力学及玻璃化转变温度 (T_g)。结果表明,微波固化样品具有较高的最终固化度和较快的反应速率。固化度较低时,微波固化与热固化样品的 T_g 相近;当固化度大于 α_{gel} ($\alpha_{gel}=0.58$) 时,微波固化具有较高的 T_g ,这可能是由于在固化度高时,微波固化样品中聚合物交联网络结构与热固化的不同。同时,微波环境中的反应速率、最终固化度以及

T_g 的提高是所用固化剂特性的函数, DGEBA/DDS 体系比 DGEBA/mPDA 体系提高的更为显著。

为了更清楚说明微波固化对环氧树脂性能的改善, DGEBA/DDS 和 DGEBA/mPDA 体系的时间—温度—转变 (TTT) 图已绘制出来^[18],图 4 为微波固化和热固化 DGEBA/mPDA 体系的 TTT 图。

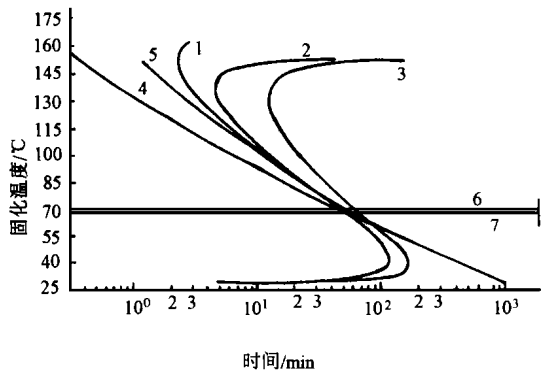


图4 微波固化与热固化 DGEBA/mPDA 体系的 TTT 图
1—微波玻璃化曲线;2—微波玻璃化曲线;
3—热玻璃化曲线;4—微波凝胶;5—热凝胶;
6—微波凝胶 T_g ;7—热凝胶 T_g

TTT 图通常用来解释固化过程^[27]。它表示热固性树脂在固化过程中到达凝胶、玻璃化所需的时间以及热降解行为。微波固化缩短玻璃化时间有两个机理:一是通过加快反应速率;二是通过提高固化样品 T_g 。由图 4 可见,微波固化样品到达凝胶及玻璃化所需时间比热固化少,特别是在较高的固化温度下。热玻璃化曲线 3 与微波玻璃化曲线 2 之间的偏移归因于提高的微波反应速率;微波曲线 1 与微波曲线 2 间的偏移是由于微波固化样品增大的 T_g 。如果将玻璃化时间最小时的温度作为加工温度,微波固化时间可比传统加热固化减少 5 倍。

Phillips 石油公司对难以微波加热的热塑性树脂的微波加工取得了突破性进展^[28]。其方法是把一种吸收微波能的添加剂,通常是 N

一乙基甲苯磺酰胺加入到不吸收微波能的树脂中,通过热传递来加热聚合物。采用该技术可对分子量高的 PE 和聚苯撑硫进行微波加工,避免了传统加工过程中高剪切带来的聚合物降解。

Ward 和 Mcgrath 公布了其利用微波化学合成和加工的最新成果。他们把特殊的微波吸收基团引入到聚合物分子链上,以此减少加工时间和控制同一单体的多活性点。例如,当官能化聚芳撑醚酮经受微波辐射时,其加工速率提高了 10~20 倍^[29]。

VPI(virginia polytechnic institue)的研究者们进行了微波加工改变聚合物体系形态结构的研究^[30]。他们利用微波辐射制得的热塑性塑料改性的环氧树脂体系与传统加热制得的相比,具有较小的塑料相和较少的相分离。该研究开创了利用微波控制共混物相分离,进而改善其性能的先河。

微波加工的热固性复合材料^[22~24]包括聚酯/玻璃纤维、聚酯/石墨纤维、环氧树脂/石墨纤维以及环氧树脂/玻璃纤维等。

微波加工复合材料的机械性能强烈依赖于谐振腔的加热模式,且与样品中温度分布均匀性有关^[11]。温度分布越均匀,加工后复合材料的断裂强度越大,纤维与耦合探针的夹角对单方向性复合材料的性能也有重要影响,当夹角为 45°时,样品的断裂强度有最大值。

微波加工的复合材料具有较高强度的一个可能原因是微波辐射增强了纤维与基体之间的粘合。对微波成型和加热热压成型的 AS₄/3501-6^[12]及环氧树脂/石墨纤维复合材料^[31]剥离表面的 SEM 观察表明,微波处理样品的脱层是由于基体的破裂,而热压样品的脱层是由界面和基体破裂共同造成的。

在单模谐振腔中微波加热玻璃纤维或复杂形状复合材料的一个难题是材料内部温度分布不均匀。为了改变这种状况,一种称为模式变换技术被发展起来^[32],使用模式变换,腔体以与电磁场互补的模式交替谐振,从而在复合材

料内部得到所需的加热曲线。

最近,Chen 等^[33~36]开始构建聚合物结构与微波吸收特性间的关系。他们测量了频率一定时,聚合物的介电性质随温度的变化和温度一定时,介电性质随频率的变化。用介电损耗因数 ϵ'' 、介电损耗角正切 $\tan \delta$ 以及振荡强度 $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ (ϵ_s 是静介电常数, ϵ_∞ 是光频介电常数)作为衡量聚合物微波加工性能的标准,研究了一系列不同化学及物理结构的聚合物的微波吸收特性,并将这种方法推广运用到制备复合材料和聚合物共混物^[36]。结果表明,对于极性高聚物,例如丁腈橡胶^[33],微波加热可从室温开始,起始吸收的微波能使样品温度升高,介电损耗增大,导致温度继续升高,如此继续。相比之下,玻璃态热塑性塑料则需要不同的加工条件,这是因为它们在微波区域及室温时的介电损耗很小^[34],并且每一聚合物都有一个强烈吸收微波能的临界温度 T_c 。根据这一特性,可通过传统加热将样品温度升高到 T_c ,此时介电损耗最大值进入微波频率范围,微波加热得以实现。也可利用石墨或炭黑等填料来耦合微波辐射,再通过热传递使聚合物基体温度升高到 T_c 。对于半结晶聚合物材料^[35],可观察到优先加热现象发生,既当温度升高到非晶相的临界温度 T_c 时,非晶相优先吸收微波辐射,然后热量传导给结晶相。当材料熔融时,整个高聚物开始强烈地吸收微波能。

综上所述,微波辐射以传统加热无法比拟的优势在高分子材料加工领域展示了潜在的应用价值,微波加工材料性能的研究以及聚合物结构与微波吸收特性关系的构建,将为微波技术在这一领域的推广应用提供理论依据,最终将导致特殊用途的具有特定微波吸收基团的分子设计的诞生。

4 存在的问题

阻止微波加工聚合物材料广泛运用的关键问题在于对影响微波加热的因素缺乏全面的了解。目前,研究者们开始设计分子结构和微波加工系统以便充分利用这一研究手段。随着基

础知识的增长,总的经济效益和加工设计将越来越明了,从而加速这一技术在工业上的应用。其他依然存在的问题是加工安全性、设备问题、加工规模的扩大、最佳频率的确定以及与传统加工材料性能的比较等。

5 参考文献

- Mijovic J, Wijawa J. *Polym Composites*, 1990, 11, 184~191
- Demuse M T, Ryan C L. *Adv Polym Tech*, 1993, 12, 197~203
- Gourdenne A. *Proceeding International Conference on Reactive Processing of Polymers*. 1982, 23~25
- Karmazin E, Satre P, Rochas J F. *Thermochimica Acta*, 1985, 93, 305~309
- Strand N S. *Preprints of the 35th ANTEC of Reinforced Plastic/Composites institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. Section 24-c*, 1980, 1~3
- Wilson L K, Salerno J P. *Technical Report. AVRADCOM TR-78-46*, 1978
- Mijovic J, Wijaya J. *Macromolecules*, 1990, 23, 3672~3678
- Strand N S. *Modern Plastics*, 1980, 57, 64~67
- Asmussen J, Hawley M, Manring B, et al. *Rev Sci Instrum*, 1987, 58, 1477~1481
- Hawley M C, Wei J, Adegbite V, et al. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1994, 347, 669~672
- Wei J, Jow J, Delong J D, et al. *SAMPE Journal*, 1991, 27, 33~39
- Wei J, Chang Y, Thomas B, et al. *Proceeding of ICCM/VIII*, 1991, 10-L, 1~4
- Wei J, Hawley M C, Jianghua W, et al. *Polym Eng Sci*, 1993, 33, 1132~1140
- Jow J, Delong J D, Hawley M C. *SAMPE Quarterly*, 1989, 20, 46~50
- Delong J D, Jow J, Hawley M C. *AICHE 2nd Conf Emerg Tech Mater*, 1989
- Wei J, Delong J D, Hawley M C. *Proc 5th Amer Soc Comp*, 1990, 239~242
- Lewis D A, Ward T C, Mcgrath J E, et al. *Polym Mater Sci Eng Prep*, 1989, 60, 435~439
- Wei J, Hawley M C, Demeuse M T. *Polym Eng Sci*, 1995, 35, 461~470
- Jordan C, Galy J, Pascault J P, et al. *Polym Eng Sci*, 1995, 35, 233~239
- Silinski B, Kuzmycz C, Gourdenne A. *Eur Polym J*, 1987, 23, 273~275
- Jullien H, Valot H. *Polymer*, 1985, 25, 506~512
- Williams N H. *Microwave Power*, 1967, 2, 123~126
- Chen Y F, Lee C Y C. *Proc of ACS Div of Polym Mater Sci and Eng*, 1989, 60, 680~683
- Hawley M C, Wei J. *MRS Symp Proc* 1993, 189, 413~417
- Singer S M, Jow J, Delong J D, et al. *SAMPE Quarterly*, 1989, 20, 14~18
- Gupta V B, Drzal L T, Rich M J, et al. *Polym Eng Sci*, 1985, 25, 812~817
- Gillham J K. *Developments in Polymers Characterization-3*, Applied Science Publisher, London, U K, 1982, 159~164
- Thorsud A K. In *Microwave Processing of Materials*, Sutton W H, Brooks M H (Eds), *MRS Symp Proc*, MRS Pittsburgh, 1988, 124, 195
- Hedrick J C, Ward J D, Mcgrath J E, et al. *Polym Preprints*, 1987, 28, 330~331
- Hedrick J C, Lewis D A, Ward J D, et al. *Polym Preprints*, 1988, 29, 363~364
- Agrawal R, Drzal L T. *J Adhesion*, 1989, 29, 63~65
- Fellow L A, Adegbite V O, Hawley M C, et al. *AICHE National Summer Meeting*, Seattle, W A, August, 1993, 15
- Chen M, Siochi E J, Ward T C, et al. *Polym Eng Sci*, 1993, 33, 1092~1109
- Chen M, Siochi E J, Ward T C, et al. *Polym Eng Sci*, 1993, 33, 1110~1118
- Chen M, Siochi E J, Ward T C, et al. *Polym Eng Sci*, 1993, 33, 1122~1130
- Chen M, Heugeth J W, Ward T C, et al. *Polym Eng Sci*, 1995, 35, 144~150

Microwave Processing of Polymer Material

Wang Zhi, Shen Jiarei

(Department of Polymer Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641)

Summary An overview is presented of the currently studied microwave processing of polymer materials. The fundamental principle and the influential factors which microwave processes polymer materials are discussed. The key problem which has limited more widespread acceptance of this technology is highlighted.

Key words Microwave, Polymer material, Processing