

微孔发泡机理研究进展

向帮龙, 管 蓉^{*}, 杨世芳

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要:微孔发泡塑料是一种泡孔直径在微米级的新型发泡材料。本文对微孔发泡机理的研究进展进行了综述, 分别介绍了微孔发泡过程中聚合物-气体均相体系形成、气泡成核、气泡增长以及定型 3 个关键步骤机理的研究进展, 阐述了其中的基本理论和模型, 最后提出了机理研究中亟待解决的问题, 并对微孔发泡机理今后的研究进行了展望。

关键词:微孔发泡; 机理; 进展

引言

微孔发泡塑料是一种泡孔直径为微米级的新型发泡材料。它是为了满足工业上降低某些塑料产品的成本而不降低其主要机械性能的要求, 在 20 世纪 80 年代初期, 由美国麻省理工学院(MIT)的 Suh 课题组首先提出并成功研制的^[1~5]。

与未发泡的塑料相比, 微孔发泡塑料密度可降低 5%~95%, 冲击强度可增加高达 5 倍, 韧性提高 5 倍, 比刚度增加 3~5 倍, 疲劳寿命延长 5 倍, 更低的介电常数和热传导系数^[1,2,6]。由于这些独特的性能, 使得微孔发泡塑料的应用领域非常宽广^[7], 被称为“21 世纪的新型材料”。

从发泡机理的角度来说, 微孔发泡塑料可用相分离法^[8]、单体聚合法^[9]、压缩流体反溶剂沉淀法^[10]、超饱和气体法等^[3]多种方法制备, 其中最具有工业应用潜力的当属超饱和气体法。但由于受釜压法生产周期长, 挤出法和注射法生产成本低, 模压法应用范围狭窄等限制, 至今仍没有大批量生产。而微孔发泡塑料的性能、外观及生产成本都跟发泡过程密切相关, 这个过程包括聚合物-气体均相体系形成、气泡成核、气泡增长及定型等关键步骤。因此, 很有必要对这 3 个关键步骤的机理问题进行研究, 它将指导我们进一步改进生产工艺, 得到生产成本较低的优质微孔发泡塑料。

本文较为全面地综述了微孔发泡过程中 3 个关键步骤机理的研究进展。

1 聚合物-气体均相体系形成过程

聚合物-气体均相体系的形成是微孔发泡的第一步, 按其所采用的加工方法的不同, 其机理和影响因素也不尽相同。譬如, 采用间歇法, 是通过聚合物在有一定压力和温度的气体中长时间浸润来实现的; 采用挤出法, 是在聚合物成型过程中的熔融段注入定量的 CO₂ 或 N₂, 经过螺杆的剪切以及气体的扩散作用, 大气泡分裂为很多小气泡, 直至形成气体-聚合物均相体系。Park 研究了高温和高压下气体在聚合物中的溶解度、扩散系数及体系的对流扩散, 并对对流扩散过程进行了详细的分析^[11]。为了建立更好的聚合物-气体均相体系形成模型, Park 等提出需对气体在聚合物中的扩散系数、溶解度和混合设备中气体-聚合物混合行为等高温高压条件下进行研究。

在此之后, 很多学者对气体在聚合物中的扩散系数、溶解度及气体溶入后对聚合物-气体体系玻璃化转变温度等方面进行了大量卓有成效的研究。

1.1 气体在聚合物中的扩散系数

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号: 50473026);

作者简介:向帮龙(1982-), 男, 湖北省宜昌人, 硕士研究生, 主要从事塑料微孔发泡方面的研究。

^{*} 通讯联系人

Goel 对气体在聚合物中的扩散进行研究后,认为在超临界流体中要进一步考虑传质系数的浓度依赖性^[12~14],即:

$$D = D_0 \exp\left[\frac{Ac}{B+c}\right] \exp\left[-\frac{E_d}{RT}\right] \quad (1)$$

式中 D 为扩散系数, D_0 为常数, A, B 为系数, c 为气体浓度, E_d 为活化能, T 为绝对温度, R 为气体常数。一般认为,由于吸收的 CO_2 对自由体积的影响, CO_2 在聚合物中的传质系数随吸收气体浓度的增大而增大,采用超临界饱和和气体法,能在较高温度下达到较高的浓度,就可显著提高传质系数。

Sun 研究发现聚合物结晶度增大,不利于气体的扩散^[15]。Doroudiani 也对此进行了研究^[16],认为气体在聚合物中的扩散过程是一个极其复杂的过程,在这个过程中同时存在聚合物对气体的吸收和解吸两个可逆过程,但都满足以下关系:

$$M_t/M_\infty = 4(D/\pi)^{0.5} (t^{0.5}/l) \text{ (吸收)} \quad (2)$$

$$M_t/M_\infty = 1 - 4(D/\pi)^{0.5} (t^{0.5}/l) \text{ (解吸)} \quad (3)$$

式中 M_t 为在时间 t 内聚合物基材吸收(解吸)的气体总量, M_∞ 为聚合物基材能吸收(解吸)的气体最大量, D 为气体扩散系数, t 为气体扩散时间, l 为聚合物基材厚度。同时这一理论也得到了 Grank 的认同,他们将聚合物基材吸收(解吸)气体的关系表述为:

$$\frac{M_t}{M} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2i+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right] \quad (4)$$

扩散时间很短时, (4) 式可以简化为:

$$\frac{M_t}{M} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (5)$$

但当扩散时间较长或处于饱和态时, (4) 式就只能近似为:

$$\frac{M_t}{M} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{D\pi^2 t}{l^2}\right] \quad (6)$$

(4)、(5)、(6) 式对吸收和解吸都适用,而且吸收(解吸)气体的扩散系数一般与温度和压力成正比^[17]。Doroudiani 还得出了气体在半晶态聚合物中扩散系数的表达式^[16]:

$$D = D^* / \tau^\beta \quad (7)$$

式中 D^* 为气体在聚合物完全为非晶态时的扩散系数, τ 为几何阻抗因子, β 为链阻因子。

后来, Chen 对加入填料聚合物体系的发泡进行了研究,发现加入填料对气体的扩散速率影响不大^[18]。中科院化学所的何嘉松等对聚合物中气体的扩散系数进行了大量研究工作^[19],他们认为气体的扩散系数主要由聚合物-气体体系的界面张力决定。

1.2 气体在聚合物中的溶解度

Holl 等将 PC 中 CO_2 的溶解度表示为^[20]:

$$C(T_{\text{CV}}, P_{\text{gas}}) = k_D(T_{\text{CV}}) P_{\text{gas}} + \frac{C'_H(T_{\text{CV}}) b(T_{\text{CV}}) P_{\text{gas}}}{[1 + b(T_{\text{CV}}) P_{\text{gas}}]} \quad (8)$$

式中 $C(T_{\text{CV}}, P_{\text{gas}})/[\text{kg}(\text{CO}_2)/\text{kg}(\text{PC})]$ 为气体平衡浓度, $k_D/[\text{kg}(\text{CO}_2)/\text{kg}(\text{PC})\text{Pa}]$ 为亨利定律常数, $C'_H/[\text{kg}(\text{CO}_2)/\text{kg}(\text{PC})]$ 为兰缪尔吸附常数, b 为兰缪尔孔穴亲和常数, T_{CV} 为聚合物-气体体系的绝对温度。另外,他们还通过实验总结出了 k_D, C'_H, b 的实验表达式。

Doroudiani 在对半晶态聚合物发泡研究后认为 CO_2 的溶解度与结晶度有很大关系,结晶度对气体在聚合物中溶解度的影响关系可以表示为^[16]:

$$K = K^* (1 - X_c) \quad (9)$$

式中 X_c 为聚合物的结晶度, K^* 为气体在聚合物完全为非晶态时的溶解度。他还发现聚合物的结晶度对气体在聚合物中的扩散系数、溶解度以及最终的泡孔结构都有较大影响。

Sun 等^[21]在用超临界 CO_2 发泡的过程中,通过采用快速降压和骤冷等方法,对泡孔成核、增长以及它们与气体在聚合物中的溶解度、扩散系数的关系进行了详细的研究,结果发现在泡孔生长达平衡后所得

到的泡孔结构是由泡孔生长所决定,而不是由泡孔成核决定,并且指出泡孔成核密度不能用最终的泡孔密度来表示。

1.3 聚合物-气体体系玻璃化转变温度

气体溶解到聚合物中削弱了聚合物分子间的相互作用力,改变了聚合物分子间的缠结方式,使分子的活动性增强,聚合物的玻璃化转变温度降低,目前主要用 Chow 模型和 Cha-Yoon 模型两种模型来描述。Chow 在 1980 年提出玻璃化转变温度的计算公式为^[22]:

$$\ln\left(\frac{T_g}{T_{g^0}}\right) = \beta\{(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln\theta\} \tag{10}$$

式中 $\beta = \frac{zR}{M_p \Delta C_p}$, $\theta = \frac{M_p w}{z M_d (1-w)}$, T_g 为溶入溶剂或气体后聚合物的玻璃化转变温度, T_{g^0} 为聚合物材料本身的玻璃化转变温度, z 为配位数(1 或 2), R 为气体常数, M_p 为聚合物的分子量, ΔC_p 为玻璃化转变温度时的焓变, $w/(%)$ 为吸收气体后的重量增加率, M_d 为溶剂或气体的分子量。这是一个早期模型,虽然可以用于预测溶入溶剂后聚合物的玻璃化转变温度,但不能很好的预测微孔发泡塑料的玻璃化转变温度。

后来,Cha-Yoon 在研究微孔发泡塑料的玻璃化转变温度后建立了 Cha-Yoon 模型^[23,24]:

$$T_g = T_{g^0} \exp\left[-M_p^{-1/3} \rho^{-1/4} \alpha v\right] \tag{11}$$

式中 α 为与气体、聚合物材料有关的特性常数。

就目前的研究所知,气体在聚合物中的扩散过程进行得极为缓慢,例如,CO₂在绝大多数热塑性塑料中的扩散系数仅仅接近 $5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[23]。所以,实现微孔发泡塑料的连续生产,要解决的关键问题就是如何增大气体在聚合物中的扩散速率,使气体快速扩散并溶解到聚合物中形成均相体系。但是,目前对聚合物-气体均相体系形成过程的研究仍没有进入到实质性阶段,尚需进一步探索。

2 气泡成核过程

目前,微孔发泡的成核理论主要有 Colton 的经典成核理论和由该理论发展而来的一系列新理论。

2.1 经典成核理论

经典成核理论是 Gibbs 于 20 世纪初建立的,他假设亚稳态临界气泡核的形成是在热力学平衡条件下发生的^[25],主要用于研究金属材料的相变过程。但是微孔发泡气泡成核过程是在气体过饱和态下发生的,此时形成气泡核所需克服的自由能垒与热力学平衡条件下不相同,聚合物大分子链的相互作用将引起体系势能的变化,而且由于气体过饱和和引起的体系自由能的变化还会引起体系自由能的改变,因此,Colton^[26,27]、Suh 等^[28]在考虑了这些因素后,以经典成核理论为基础建立了微孔发泡气泡成核的经典成核理论,并将微孔发泡的成核过程分为均相成核、非均相成核、空穴成核三种类型,并分别进行了初步研究,得出了各种成核类型下所需克服的自由能垒和成核速率的计算公式。一般地说,三种状态下的自由能均可按下式计算:

$$G = \sum_i \mu_i N_i + \sum_j A_j \gamma_j - PV + SE \tag{12}$$

式中 μ_i 为组分的化学势, N_i 为分子数, γ_j 为界面的界面能, A_j 为界面面积, P 、 V 分别为压力和体积, SE 为体系的弹性能。

后来,Colton 又作了进一步研究,他们假设气泡核的体积相对于体系的体积可以忽略不计,从而气泡核外的气体-聚合物体系的化学势的变化也可忽略不计,所以 Gibbs 自由能垒就可以计算如下:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = N_b RT \ln \frac{P_b}{P_s} + \sum_j A_j \gamma_j - (P_b - P_0) V_b \tag{13}$$

式中 N_b 为气泡内的气体分子数, R 为气体常数, P_b 为气泡内的压力, P_s 为过饱和压力, P_0 为熔体压力。(12)、(13)式均适用上述三种成核情况,只是不同情况下的表面能、界面面积、气泡体积和气泡内的分子数不相等。

但在考虑到不同的具体条件时,各种不同类型的成核过程在成核时所需克服的自由能垒和 Gibbs 自

由能的计算方法又有所差别,具体如下:

2.1.1 均相成核

均相成核是指发生在均相体系中的成核过程。假设均相体系中聚合物无任何可能诱发成核的杂质,在体系的压力释放过程中每个气体分子都是理论上的成核点,因此具有最理想的成核密度和最小的泡孔半径,但由于无成核点的依附和诱导,此时成核所需克服的自由能垒最大,这就要求体系的气体含量必须有很大的过饱和度。均相成核过程示意图如图 1 所示:

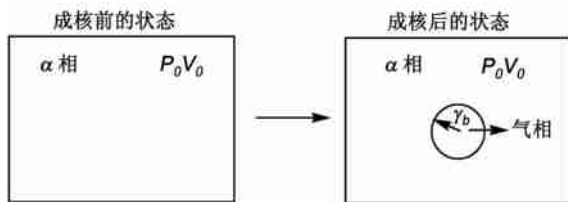


图 1 均相成核前后的状态示意图

Figure 1 The state before and after homogeneous nucleation

假设气体为理想气体,均相成核时气泡的临界半径和所需克服的自由能垒分别为:

$$r_b^* = 2\gamma / (P_b - P_0) \quad (14)$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = 16\pi\gamma^3 / 3(P_b - P_0)^2 \quad (15)$$

式中 r_b^* 为临界气泡半径, γ 为界面张力, P_b 为气泡内的压力, P_0 为熔体压力。

均相成核的成核速率为:

$$N_{\text{hom}} = C_0 f_0 \exp(-\Delta G_{\text{hom}}^* / kT) \quad (16)$$

式中 C_0 为气体分子的浓度, f_0 为均相成核的频率因子, k 为 Boltzman 常数, T 为绝对温度。

2.1.2 非均相成核 非均相成核是指熔体中存在除气体和聚合物本身以外的游离态杂质,在气-液-固三相共存时,在三相共存的界面处存在一个低能点,以这个低能点作为诱发点产生相变成核。其成核过程示意图如图 2 所示:

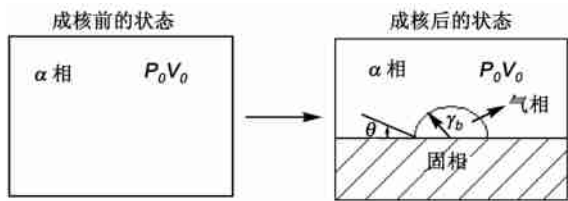


图 2 非均相成核前后的状态示意图

Figure 2 The state before and after heterophase nucleation

气泡核的临界尺寸及所需的 Gibbs 自由能垒分别为:

$$r_b^* = 2\gamma / (P_b - P_0) \quad (14)$$

$$\Delta G_{\text{het}}^* = 16\pi\gamma^3 / 3(P_b - P_0)^2 f(\theta) \quad (17)$$

式中 $f(\theta) = (1/4)(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$, θ 为聚合物、添加剂和气体界面的润湿角,一般非均相成核中, $0 < \theta < \pi$, 即 $0 < f(\theta) < 1$, 故有 $\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*$, 说明非均相成核所需克服的 Gibbs 自由能垒低于均相成核所需克服的 Gibbs 自由能垒。

非均相成核的成核速率为:

$$N_{\text{het}} = C_1 f_1 \exp(-\Delta G_{\text{het}}^* / kT) \quad (18)$$

式中 C_1 为非均相成核点的浓度, f_1 为非均相成核的频率因子。

2.1.3 空穴成核 空穴成核指聚合物-气体熔体体系依靠本身存在的或人为原因使其生成的空穴成核。当体系中存在成核剂或其他固体微粒杂质时,空气等气体被吸附在微粒的内部或表皮内层,正是这些粗糙表面内的劈楔作用,以及劈楔的阻力和气体的存在,外部熔体不易进入到劈楔的内部,结果劈楔的尖端被熔体封闭成微小的空穴。所以,在成核过程中,熔体中的气体分子将优先向这些空穴聚集而发生空穴成核。其成核过程示意图如图 3 所示。

气泡核的临界尺寸及所需的 Gibbs 自由能垒分别为:

$$r_b^* = 2\gamma(P_b - P_0)$$

(18)

$$\Delta G_{cav}^* = 16\pi\gamma^3/3(P_b - P_0)^2 f(\beta, \theta)$$

(19)

式中 $f(\beta, \theta) = \frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos\alpha + \frac{1}{4}\cos^3\alpha + \frac{1}{4}\sin^3\alpha\cos\beta/\sin\beta$, $\alpha = \pi/2 + \beta - \theta$ 。

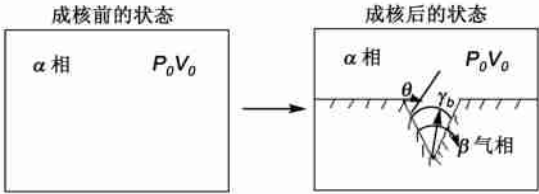


图 3 空穴成核前后的状态示意图

Figure 3 The state before and after cavity nucleation

空穴成核的成核速率为：

$$N_{cav} = C_2 f_2 \exp(-\Delta G_{cav}^*/kT)$$

(20)

式中 C_2 为空穴成核中空穴的浓度, f_2 为空穴成核的频率因子。在空穴成核中, $0 < \theta < \pi$, $0 < \beta < \pi$, 即 $0 < f(\beta, \theta) < 1$, 因此, $\Delta G_{cav}^* < \Delta G_{hom}^*$, 即空穴成核所需克服的自由能垒低于均相成核, 气体分子易于从高能态激活跃迁到低能态, 相对较易成核。

Youn 对 CO_2 -PE 体系的研究结果表明, 提高体系的过饱和压力可以有效地降低成核所需的活化能, 引入成核剂和有效的空穴则可以有效地降低成核所需的气体压力^[27]。

Ramesh 以 Kweeder 的理论为基础, 分析讨论了残余应力导致空穴成核的过程, 对其成核机理也进行了研究, 并提出了一种新的空穴成核理论模型^[29]: 在聚合物中引入某种玻璃化温度较低的弹性橡胶微粒, 由于弹性橡胶与聚合物本体的热膨胀率不同, 因此, 热膨胀引起聚合物本体与弹性橡胶微粒的膨胀量也不一样, 从而在橡胶组分中产生很大的应力, 致使橡胶粒子形成微小裂纹, 这些微小的裂纹起到空穴的作用, 可以促进泡核的形成。

Park 研究了超声振动对气泡成核地影响^[30], 发现超声振动也能促进气泡成核, 实际上, 超声振动也是利用超声作用产生的空穴成核。

但是, 在对 HIPS、PS、PVC、PC、PET、PS 等进行研究后, 发现经典成核理论不能较好的解释成核过程中的活度问题^[31~33]。于是, Kweeder 设想成核之前已经存在的微小气孔引起了成核。后来, Stafford 在研究分子量, 多分散性及低分子量组成对成核的影响后, 认为在成核的过核的过程中存在一个亚稳态的相分散过程。Wang 在研究聚苯乙烯和聚苯乙烯离子交联聚合物体系的发泡之后, 也认为均相成核和非均相成核存在很大差别^[19]。

综上所述, 经典成核理论虽然考虑到了聚合物大分子链的相互作用将引起体系势能的变化以及气体过饱和和引起的体系自由能的变化, 却没有考虑到聚合物本身性质对气泡成核的影响, 而聚合物本身的物理性质(如分子量大小、单体分子量等)对临界气泡成核也有一定影响, 以致无法解释微孔发泡成核过程中的一些现象, 存在较大的局限性。因此, 在经典成核理论的基础上, 迅速发展和建立了一些新的成核理论, 概括起来主要有以下五种理论: 自由体积理论、热点成核理论、剪切成核理论、界面成核理论和移植核理论。

2.2 自由体积理论

Hall 等从聚苯乙烯的可压缩性推断出分子架结构存在着自由体积, 并假设其内压为零, 同时提出了自由体积理论^[34]。自由体积理论认为: 不同的聚合物具有不同的分子架结构, 分子架中所存在的自由体积大小及力学性能各不相同。聚合物分子的自由体积中可以聚集一定数量的易挥发液体, 这些易挥发的液体在适当的条件下挥发, 发生相变, 从而形成气泡核。

但此理论应用范围极其有限, 它要求发泡剂能溶入聚合物中, 而且其沸点必须低于聚合物的软化点; 同时聚合物的分子架中具有足够的自由体积, 可以溶入足够多的发泡剂。由此可见, 自由体积理论只对成核机理进行了定性描述, 并且由于对高聚物分子中自由体积的各种性能参数认识不够, 仍只能凭经验

进行控制,存在很大局限性,无法应用到微孔发泡成核过程中。

2.3 热点成核理论

热点成核理论可以概括为:当聚合物熔体中存在大量温度高于周围介质的热点饱和气体时,由于热点处的温度较高,使其周围熔体粘度降低、表面张力减小、气体在熔体中的溶解度下降,从而使聚合物熔体中的气体分子向热点聚集,形成气泡核。热点的形成有物理和化学两种方法,物理方法即热点由外加能和物料中的微粒物质相互作用而生成,化学方法是在可发泡性物料中加入热点发泡剂,即成核剂,通过这些不稳定的化合物的化学分解或重排生成热点,在过饱和的熔融物-气体体系中形成气泡核^[35]。

由此可见,热点成核理论的基础是必须有热点的存在,即必须加入微粒物质或热点发泡剂。而且,热点成核理论仍只是定性的分析,没有涉及临界气泡核的大小、成核速率及成核密度等参数。因此,这种理论并不适合那些没有引入成核剂的微孔发泡成核。Hanson 和 Blyler 等在这方面做了大量的实验工作,证明了热点成核理论^[36,37]。

2.4 剪切成核理论

Deshpande^[38], Djelveh 等^[39]提出了剪切成核理论,即成核过程是通过强烈的机械搅拌,使混入聚合物中的气体来不及全部溶解,就聚集在一起形成了气泡核。此理论完全依靠机械搅拌的剪切应力作用使气体分散再聚集成核,要想进行有效地控制使泡孔均匀十分困难,而且对加工的设备和工艺要求较高。目前该理论还处于研究阶段,尚未确定泡孔的大小和分布与剪切力作用的定量关系。

Guo 对剪切成核理论进行了不少研究^[40]。Chen 通过对微孔发泡的研究发现^[41]:剪切应力和压力降速率对发泡过程中的气泡成核密度有较大影响,特别是当饱和压力或气体浓度较低时,剪切应力和压力降速率的影响会更大,剪切应力能降低有效成核所需的气体浓度。比较而言,剪切应力对成核速率的影响比压力降的影响要大。

2.5 界面成核理论

界面成核理论实际上就是一种非均相成核理论^[42,43]。在发泡机机头表面与聚合物熔体的界面上,或固体粒子(如成核剂、填料、杂质等)与聚合物熔体的界面上,由于气体分子对固相表面的润湿性,使得其界面上成核所需克服的自由能垒降低,当外界条件改变时,气体分子将优先聚集在固体-液体界面上形成气泡核。另外,当体系中存在成核剂或其它固体颗粒时,某些颗粒为疏松多孔的结构,或者具有粗糙不平的表面,这些颗粒在进入机筒之前,空气等气体已被吸附在颗粒的内部或表层深处。由于粗糙表面内的劈楔作用,以及劈楔的阻力和气体的存在,外部熔体不易进入到劈楔的内部,结果劈楔的尖端被熔体封闭成微小的空穴。在这种空穴存在的情况下,也会优先成核。所以文献所说的界面成核理论实际上就是一种非均相成核,也是经典成核理论所涉及到的成核。

Chen 对加入填料聚合物体系的发泡过程进行了研究^[41],他发现当气体扩散进入聚合物时,大量气体会聚集到聚合物-填料的界面上,较容易地形成气泡,所以加入适量填料,会减少形成理想泡孔所需的气体量。

2.6 移植核理论

最近,Guo 等作了不少塑料-木质纤维体系发泡的研究^[44],他们利用塑料和木质纤维的复合物进行发泡,以加入的木质纤维作为气泡核,无需加入发泡剂,仅依靠木质纤维释放出的水分和挥发性气体使气泡膨胀,故称为移植核理论。这种方法与传统的微孔发泡相比,减少了气体在聚合物中扩散这个缓慢过程,大大缩短了发泡所需的时间,使大批量连续性生产微孔发泡塑料成为可能。虽然目前对这种发泡方法的研究还不够深入,但为我们进行微孔发泡研究提供了一种很有意义的尝试。

总之,虽然有关微孔发泡成核的理论较多,但是多数成核理论往往只是考虑了成核的一个方面,有这样或那样的不足,很难用于多种成核方式混合的实际生产。最近以来,广大学者除了继承传统的成核理论外,将成核机理研究进一步拓展到了聚合物结晶度等其它因素。Doroudiani 研究了结晶度对成核的影响^[16],成功解释了为何 PC 等非晶态的聚合物比 HDPE、PB、PP、PET 等半晶态聚合物容易形成均匀泡孔。

Wang 对聚苯乙烯-液晶混合物发泡的研究进一步证明聚合物的结晶度会对气体的扩散及气泡成核产生

较大影响^[45],最终也会影响泡孔分布。

3 气泡增长及定型过程

由于聚合物熔体性质的复杂性,气体与熔体间又存在质量、动量及热量的复杂传递过程,要准确描述气泡增长过程十分困难。

早在1917年,Leigh就研究了在静止液体中,球形气泡的膨胀与塌陷。Street研究了等温条件下,单个气泡在幂律流体中,扩散控制的气泡增长过程。接着,Epstein和Plesset又将研究的范围扩展到静态聚合物的熔体,并给出了如下气泡增长随时间的变化关系:

$$\frac{dR}{dt} = \alpha \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] \quad (21)$$

式中 R 为气泡半径, D 为气体扩散系数, α 为与气体扩散系数、浓度、压力、气泡临界半径等因素有关的系数。

后来,Hobbs将(21)式应用于纯弹性介质,在考虑小气泡向大气泡集结后,将Epstein和Plesset的理论进一步扩展为:

$$R(t) = R_0 + ABt^{1/2} + \frac{(1-A)B^2t}{2R_0 + Bt^{1/2}} \quad (22)$$

式中 R_0 为气泡初始半径, A 、 B 为与体系参数有关的常数。

另外一些学者研究了流体的弹性对扩散控制下气泡增长的影响,得到如下经验公式:

$$R(t) = kt^n \quad (23)$$

n 为熔体的幂律常数,并且发现气体的增长速度与气泡初始半径的大小无关^[46]。

在所有的这些研究中,较为成功的有Zarembka DeWitt和Leonov^[47]提出的海岛模型和Amon提出的细胞模型^[48]。

3.1 海岛模型

海岛模型即用单个气泡在无限大熔体中的增长行为来描述整个体系气泡的增长过程。美国学者Han用海岛模型研究了等温条件下,无限静止粘流弹体中单个气泡的增长过程^[49]。由于考虑了粘弹性及界面张力的影响,因此可以较为近似地反映气泡增长过程。在该模型中体系的各个参数都得到了定性的描述,特别指出熔体的弹性可以显著地加速气泡的增长,但由于他的试验结果都是针对某一聚合物体系进行的,不具有普适性。他还在试验中利用可视化试验手段研究了多种因素(如压力、温度、气体浓度等)对气泡增长的影响^[50],取得了一系列有意义的实验结果。Papanastasiou用数学计算方法分析了海岛模型下单个气泡在无限粘弹流体中增长和塌陷过程。由于他的分析是基于压差恒定,静止、等温及熔体的不可压缩假设,而且同时忽略了质量传递和泡与泡之间的相互影响及泡之间的合并,因此与实际情况有一定差距。

3.2 细胞模型

由于海岛模型具有很大局限性,所以很快又建立了适用范围较广的细胞模型。细胞模型认为大量气泡的存在使得每个气泡拥有熔膜的质量在气泡的增长过程中保持不变,气泡只能与各自的熔膜进行质量、动量及能量的传递。为了使研究更接近实际,Amon和Denson也采用细胞模型进行描述^[51],认为泡孔外面包裹着一层很薄的熔膜,而被无限的熔体包围,并且考虑了熔体压力和流速等参数对泡核增长的影响,但仍然对单个泡孔进行描述。实际上在大量泡孔存在的条件下,泡孔间距远小于泡孔的直径,泡孔间的影响不能忽略,基于这种考虑,Arefmneesh采用细胞模型研究了多个气泡在等温、可压缩牛顿流体中的增长过程^[52],他假设在气泡增长过程中外层的熔膜质量保持不变,用数值分析的办法,描述了气泡增长过程。

Afremaneesh还以细胞模型为基础,采用数值模拟手段在气泡增长控制方面做了大量的研究工作^[53],首次将气泡与熔膜间的质量传递、动量传递和能量传递等复杂的交换过程作为气泡增长的控制参数,不足之处是没有把计算直接与实验研究结合起来,模拟的准确性有待进一步考证。

总而言之,从海岛模型到细胞模型,气泡增长控制的研究又更进了一步。

最近,Naguib 研究了聚丙烯挤出发泡过程中体积膨胀机理^[54]。他们认为体积膨胀主要由两个参数决定;在高温条件下,气体逸失参数起主导作用;在低温条件下,结晶度参数起主导作用。当气体逸失参数起主导作用时,温度降低使气体逸失量减少,从而使体积膨胀率增加;当结晶度参数起主导作用时,升高温度会推迟聚合物的结晶固化,从而也会使体积膨胀率增加。

其实,气泡在流场中的增长过程远比上述考虑的情况复杂,许多不可忽略的影响因素都没有纳入到控制方程中去,例如熔体剪切场对气泡物理形态的影响、剪切引起的气泡熔膜界面更新对气体传递的影响、剪切及扩散引起的气泡塌陷及合并,表征熔体粘弹性本构方程的选用以及高温、高压下处于临界状态时发泡剂的物理性质等。

归纳起来,影响气泡增长的影响因素大致可以分为两大类。一类属于发泡体系的物性参数,如气体的种类、扩散系数、溶解度,熔体的粘弹性,气体-聚合物熔体的界面张力等,他们主要通过界面间的物理传递来影响气泡增长,另一类属于加工工艺参数,如压力、温度、剪切速率、加入的添加剂等,这一类参数主要通过热力学性能来影响气泡增长。

同时,气泡增长决定泡孔大小,当气泡增长停止,也就意味着泡孔定型,所以研究泡孔定型过程归根结底还是要研究气泡增长过程。

4 展 望

微孔发泡塑料作为一种迅速发展的新型发泡材料,具有极其广泛的应用领域。而且微孔发泡技术的研究涉及了高分子物理、聚合物流变学、物理化学、动力学及机械制造等学科知识,正好处在学科的“边缘交叉地带”,具有极其广阔的理论研究前景。但目前所提出的有关微孔发泡机理的数学模型假设条件较多,可变参数较多,比较复杂,当用于定量分析时,理论值和实际值尚有一定差距,更重要的是还没有一种能普遍适用的理论模型,所以有关微孔发泡机理的研究还任重而道远。今后的研究工作应该充分利用计算机资源,将软件模拟与实验研究相结合,使微孔发泡模型设计进一步数字化,研究对象进一步微观化,先期建立微孔发泡的微观模型,来指导我们实验研究工作。同时,在实验研究中采取可视化实验手段,更直观的考察微孔发泡过程,重点去解决一些关键问题,譬如聚合物中气体的扩散通道,气泡成核能垒及成核密度,气泡增长速度等问题,建立关键步骤的普适性数学模型。然后加以关联,并引入实际应用中所涉及的相关条件参数,争取早日得到工业化生产适用的可控数字化模型。

参考文献:

- [1] Martini J E, Ellen J, Suh N P. Master's Thesis, MIT, 1981.
- [2] Martini J E, Waldman F A, Suh N P. SPE ANTEC Tech Papers, 1982, 674~676.
- [3] Martini J E, Suh N P, Waldman F A. USP, 4, 473, 665, 1984.
- [4] Collias D I, Baird D G. Polym Eng Sci, 1995, 35(14): 1167~1177.
- [5] Collias D I, Baird D G. Polym Eng Sci, 1995, 35(14): 1178~1183.
- [6] Waldman F A. S M Thesis, Dept Mech Eng MIT, 1982.
- [7] 王进,程兴国,何嘉松,等. 高分子通报, 2001, 6: 8~17.
- [8] Castro A J. USP, 4, 247, 498, 1981.
- [9] Raj W R P, Sasthav M, Cheung H M. J Appl Polym Sci, 1993, 47(3): 499~511.
- [10] Dixon D J, Johnston K P. J Appl Polym Sci, 1993, 50(11): 1929~1942.
- [11] Matuana L M, Park C B. Cellular Polymers, 1998, 17(1): 1~16.
- [12] Goel S K, Beckman E J. Polymer, 1993, 34(7): 1410~1417.
- [13] Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34: 1137~1147.
- [14] Goel S K, Beckman E J. AICHE Journal, 1995, 41(2): 357~367.
- [15] Sun H C, Mark J E. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1692~1701.
- [16] Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Polym Eng Sci, 1996, 36(21): 2645~2662.
- [17] Muth O, Hirth T, Vogel H. The Journal of Supercritical Fluids, 2001, 19: 299~306.

- [18] Chen L, Sheth H, Kim R. ANTEC (Annual Technical Conference), 2000.
- [19] Wang J, Cheng X G, He J S, et al. J Polym Sci; Part B, 2003, 41, 368~377.
- [20] Holl M R, Garbini J L, Kumar V, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 39, 868~880.
- [21] Sun X H, Liu H J, Li G, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 93, 163~171.
- [22] Chow T S. Macromolecules, 1980, 13, 362.
- [23] Yoon J D, Cha S W. Polymer Testing, 2001, 20, 287~293.
- [24] Hwang Y D, Cha S W. Polymer Testing, 2002, 21, 269~275.
- [25] 徐祖耀. 相变原理, 北京: 科学出版社, 1998, 151~156.
- [26] Colton J S, Suh N P. Polym Eng Sci, 1987, 27(7), 485~495.
- [27] Colton J S, Suh N P. Polym Eng Sci, 1987, 27(7), 500~509.
- [28] Youn J R, Suh N P. Polym Eng Sci, 1985, 6(3), 175~180.
- [29] Ramesh N S, et al. Polym Eng Sci, 1994, 34(22), 1685~1697.
- [30] Park H, Youn J R, Polym Eng Sci, 1995, 35(23), 1899~1906.
- [31] Kumar V, Suh N P. Polym Eng Sci, 1990, 30(20), 1323~1329.
- [32] Kumar V, Weller J E. Polym Eng Sci, 1994, 34, 169~173.
- [33] Shimbo M, Baldwin D F. Polym Eng Sci, 1995, 35(17), 1387~1395.
- [34] Hall P G, Stoeckli H F. Trans Faraday, 1969, 65(564), 3334~3346.
- [35] 傅志红. 微孔塑料气泡成核的聚合物刷子模型, 华南理工大学博士学位论文, 2001, 1~24.
- [36] Hanson R H, Martin W M. J Polym Sci, 1965, 13, 325~330.
- [37] Blyler L L, Kwei T K. J Polym Sci; Part C, 1971, 35, 165~176.
- [38] Deshpande N S, Barigou M. J Chem Technol Biotechnol, 1999, 74(10), 979~987.
- [39] Djelveh G, Gros J B, Cornet J F. Chem Eng Sci, 1998, 53(17), 3157~3160.
- [40] Guo M C, Peng Y C. Polymer Testing, 2003, 22, 705~709.
- [41] Chen L, Sheth H. SPE Annual Technical Conference, present volume, 2000.
- [42] Matuana L M, Park C B, Balatinez J J. Polym Eng Sci, 1997, 37(7), 1137~1147.
- [43] Matuana L M, Park C B, Balatinez J J. Polym Eng Sci, 1998, 38(11), 1862~1872.
- [44] Guo G, Rizvi G M, Park C B, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 91, 621~629.
- [45] Wang J, He J S, et al. Polymer, 2001, 42, 8265~8275.
- [46] 陈国华, 彭玉成. 塑料科技, 1998, 3, 30~33.
- [47] Leonov A I. Rheol Acta, 1976, 15, 85.
- [48] Amon M, Denson C D. Polym Eng Sci, 1984, 24, 1026~1034.
- [49] Han C D, Ma C Y. J Appl Polym Sci, 1983, 28, 2961~2982.
- [50] Han J H, Han C D. Polym Eng Sci, 1988, 28(24), 1616~1627.
- [51] Amon M, Denson C D. Polym Eng Sci, 1986, 26, 255~267.
- [52] Arefmnessh A, Adyani S G. Polym Eng Sci, 1990, 30, 1330~1337.
- [53] Arefmnessh A, Adyani S G. Polym Eng Sci, 1995, 35(3), 252~260.
- [54] Naguib H E, Park C B, Reichlet N. J Appl Polym Sci, 2004, 91, 2661~2668.

The Development of Microcellular Foaming Mechanism

XIANG Bang-long, GUAN Rong, YANG Shi-fang

(The Faculty of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Microcellular plastics is a newly-developed material which cell size is less than $100\mu\text{m}$. In this paper, the development of microcellular foaming mechanism is reviewed. Three critical progresses of microcellular foaming mechanism (the formation of polymer-gas homogeneous phase system, nucleation, bubble growth and shaping) are discussed respectively, and some fundamental models and theories of them are introduced. Lastly, some proposals of mechanism study are put forward and the prospect of microcellular foaming study is proposed also.

Key words: Microcellular; Foaming mechanism; Development