

文章编号: 1001-4322(2004)02-0181-04

# 低密度微孔聚合物泡沫的制备\*

罗炫<sup>1,2</sup>, 张林<sup>2</sup>, 杜凯<sup>2</sup>, 刘宁<sup>1</sup>

(1. 四川大学 原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064;  
2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 介绍了一种利用聚合物和溶剂的相分离, 经过冷冻干燥来制备聚合物泡沫(特别是聚苯乙烯类泡沫)的通用技术。采用该技术制备的具有开放状孔洞结构的聚苯乙烯泡沫的密度为  $0.02 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ , 平均孔径为  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ , 而且泡沫具有各向同性, 孔径非常均匀。通过对聚合物泡沫的表征, 对影响泡沫形貌和密度的因素, 如聚合物/溶剂体系, 冷却速率等进行了研究, 结果表明: 所用溶剂对于该聚合物的  $\theta$  温度(溶剂与聚合物作用力为零的温度)必须高于该溶剂的熔点; 采用单轴冷却方式可以减小由于溶液中心处和外围处的温差而引起的热应力对泡沫形貌的影响, 冷却速率为  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

**关键词:** 冷冻干燥; 相分离; 聚苯乙烯; 泡沫

中图分类号: TQ316.334 文献标识码: A

低密度、微孔 CH 聚合物泡沫材料在激光惯性约束聚变(ICF)研究中有非常重要的作用, 可以作为内爆靶丸的烧蚀层和缓冲层, 在激光转换过程中纯化 X 射线, 促使 X 射线均匀辐照内爆靶丸, 减小内爆过程中流体力学的不稳定性等。如果泡沫孔径小到接近于  $1 \mu\text{m}$ , 就可以平滑内爆过程, 使之更加呈球形状<sup>[1,2]</sup>。近来, 在 X 光激光实验中需要用到掺杂聚合物泡沫材料, 以吸收超热电子和对内爆过程的诊断<sup>[3]</sup>。在医学中微孔泡沫也可以作为人造皮肤和血管。这些泡沫物质具有的小孔径和高表面积特性使得它们在过滤、催化基体和多孔模型介质等研究中有潜在应用。

目前有多种制备微孔泡沫的方法, 如经典的相转变、烧结和核轰击等技术, 但是这些方法均局限于制备高于  $0.1 \text{ g/cm}^3$  的高密度泡沫。在 Castro<sup>[4]</sup>的专利中介绍了一种制备多孔聚合物泡沫方法, 但该方法也局限于高密度(一般大于  $0.1 \text{ g/cm}^3$ ); Young<sup>[5]</sup>等人报道了一种类似 Castro 专利的方法, 该方法利用了聚合物溶液形成的凝胶来制备聚合物泡沫, 能够获得密度接近  $0.01 \text{ g/cm}^3$  的泡沫; Rinde<sup>[6]</sup>等人描述了一种利用醋酸纤维来制备低密度、微孔泡沫的方法, 该方法也源于凝胶的形成。

本文所述方法不在于形成凝胶, 而在于通过溶剂和聚合物间的相分离行为<sup>[7,8]</sup>, 采用冷冻干燥技术<sup>[9]</sup>, 使制备出的泡沫的孔径在相同密度下比通常泡沫的孔径小 1 到 2 个数量级。例如采用该技术制备的聚苯乙烯泡沫在  $0.02 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$  时平均孔径为  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ , 而采用通常的热塑喷挤技术制备的泡沫在相同密度下为  $100 \sim 200 \mu\text{m}$  或更大<sup>[10]</sup>。此外, 这种泡沫具有各向同性, 孔径非常均匀, 且呈开放状结构。本文以聚苯乙烯泡沫的结果为例说明该技术, 实际上这种技术也适用于制备其它聚合物, 以及含有高 Z 元素的聚合物和其对应的溶剂体系, 例如低密度聚乙烯泡沫、聚甲基丙烯酸酯泡沫和对溴苯乙烯泡沫等。

## 1 制备原理

该方法利用在不同温度下溶剂对聚合物溶解性的不同, 通过相分离, 再经过冷冻干燥脱出溶剂而制得聚合物泡沫, 图 1 为该制备方法的基本过程, 在一定温度  $\theta$ (溶剂与聚合物作用力为零的温度)下混合聚合物和有机溶剂, 使聚合物完全溶解, 此时聚合物达到完全舒展。对于不同聚合物在不同溶剂里, 其  $\theta$  值不同, 一般可以通过聚合物手册查得<sup>[11]</sup>。泡沫密度通过改变聚合物在溶剂中的浓度来控制。泡沫形貌结构依赖于聚合物溶液在冷冻过程中所经历的不同相分离过程, 即在溶剂冷冻前, 聚合物和溶剂发生液-液相分离, 以及直接进行液-固相分离两种过程。图 2 为经典的聚合物-溶剂相图<sup>[6]</sup>, 图中 A 为双节点线, B 为旋节点线, C, D 为溶剂凝

\* 收稿日期 2003-07-11; 修订日期 2003-11-03

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金资助课题(20030869)

作者简介: 罗炫(1976—), 男, 1998年毕业于大连理工大学有机化学专业, 现为四川大学核技术及应用专业硕士研究生; E-mail: lx2492469@263.net。

刘宁(1966—), 男, 研究员; E-mail: 5416507@mail.sc.cninfo.net。

固线  $T_c$  为液相分离的临界温度,  $T_f$  为溶剂的凝固温度。液-液相分离如图 2 中箭头所示过程, 经历了从  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$  二个过程,  $A$  到  $B$  通过形成聚合物微核而实现液相分离, 在  $B$  到  $C$  过程, 由于浓度变化引起整个体系热力学不稳定, 从而不经过成核就自发地进行液相分离, 如果在  $A$  线外经过降温, 聚合物溶液将不经过液-液相分离, 而直接进行液-固相分离。

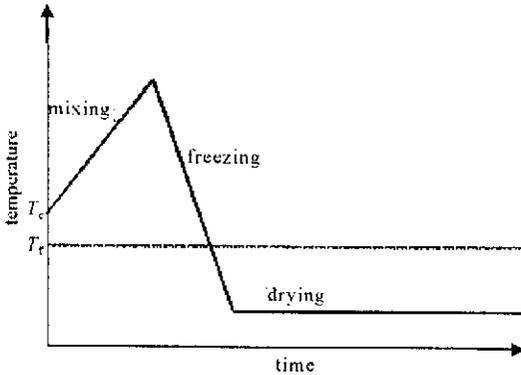


Fig. 1 Fabrication process of polymeric foams

图 1 聚合物泡沫的制备过程

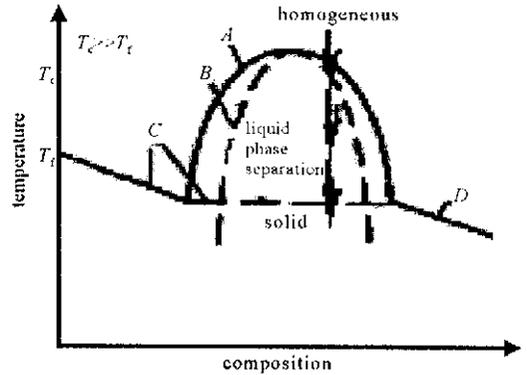


Fig. 2 Phase diagram of polymer/solvent

图 2 聚合物-溶剂相图

### 2 实验过程

在  $\theta$  温度下溶解聚合物于相应的溶剂中, 然后转入轴向冷却模具, 进行单向冷却, 冷却速率为  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , 直到溶剂完全冷冻, 最后取出冷冻样置于冷冻干燥仪中进行冷冻干燥, 待溶剂完全脱出后, 取出样品即得泡沫。

### 3 结果与讨论

影响聚合物泡沫结构和形貌的因素比较多, 如聚合物/溶剂体系, 冷却速率, 不同的相分离过程, 聚合物相对分子质量, 冷冻干燥条件及冷却方式等。聚合物相对分子质量及分布对最终泡沫的形貌、泡沫强度及泡沫密度都有十分重要的影响, 冷冻干燥过程如图 3 中箭头所示。本文主要针对相分离原理及相应实验条件进行了讨论。

#### 3.1 相分离过程的选择

相分离过程对于泡沫的最终结构及形貌有重要的影响。如采用液-液相分离过程, 则在整个体系中就会存在两个连续相, 即聚合物富集相和聚合物稀薄相, 随着溶剂的凝固, 聚合物的网状结构就会形成, 并最终得到开放状网状结构的泡沫, 如图 4 所示, 如采用液-固相分离, 则聚合物在溶剂中始终处于舒展状态, 直到溶剂凝固, 最终得到栅栏状聚合物泡沫, 而不是网状结构, 如图 5 所示。

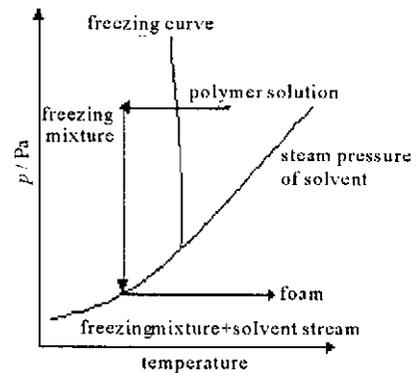


Fig. 3 Theory diagram of freezing-dry process

图 3 冷冻干燥原理简图

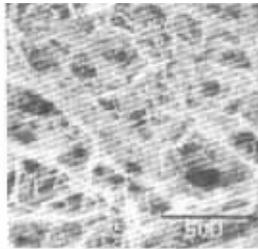


Fig. 4 Polystyrene foam by liquid-liquid phase separation

图 4 液-液相分离所得聚苯乙烯泡沫

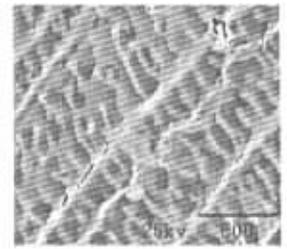


Fig. 5 Polystyrene foam by liquid-solid phase separation

图 5 液-固相分离所得聚苯乙烯泡沫

#### 3.2 溶剂的选择

对于不同的聚合物, 应该选择不同的溶剂, 但应该遵循相同的原则: 所用溶剂对于该聚合物的  $\theta$  温度必须高于该溶剂的熔点, 否则就不可能发生液-液相分离, 只能发生液-固相分离, 所形成泡沫的形貌如图 5。由图 2 可知理想的溶剂体系是在双节线点和旋节点线的交界处, 即双节线点的顶点处, 此处聚合物在冷冻过程中将不经过双节线到旋节点的成核过程, 而直接进行旋节点线液-液相分离。在实际中, 为了满足不同密度泡沫的制

备 聚合物溶剂体系在冷冻过程中都要经历双节点线和旋节点线,此时如果  $\theta$  温度和溶剂的熔点相差太大,就会造成聚合物溶液通过双节点线-旋节点线的时间太长,使得聚合物成核变得粗大,也就对最终聚合物泡沫形貌造成影响,如产生团簇现象,以及生成聚合物皮,使得泡沫孔洞分布不均匀。图6为以环己烷为溶剂所得聚苯乙烯泡沫( $\theta = 34.6^\circ\text{C}$ ),由图可知其中存有许多没有孔洞的聚合物区,由此我们可以选择共溶剂来降低单溶剂的  $\theta$  温度,从而缩短聚合物溶液通过双节点线-旋节点线的时间,减小聚合物成核的粗化。图7就是采用相对分子质量分别为60/40的环己烷/二噁烷作共溶剂( $\theta = 20^\circ\text{C}$ )制备的聚苯乙烯泡沫的SEM图,其孔洞分布明显变得均匀,而且孔径相对减小。



Fig. 6 Polystyrene foam is prepared by the cyclohexane  
图6 以己环烷为溶剂所得的聚苯乙烯泡沫



Fig. 7 Polystyrene foam is prepared by the co-solvent  
cyclohexane/dioxane  
图7 以环己烷/二噁烷共溶剂所得的聚苯乙烯泡沫

### 3.2 冷却速率的影响

冷却速率对于采用液-液相分离过程制备的泡沫的形貌和结构也非常重要。由于聚合物溶液在通过双节点线-旋节点线区域时会出现成核现象,如果在通过该区域时的冷却速率足够大,就不会给聚合物核长大的机会,如果冷却速率太小,任由聚合物核生长,最终就只能得到由聚合物微粒堆积的块体材料,而不是聚合物网状泡沫,如图8所示(冷却速率为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ )。冷却速率越大,所得泡沫的孔径就越小,一般比较合适的冷却速率是  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ (液氮可以达到)。在冷却过程中如果采用轴向单向冷却的方式,可以减小由于溶液中心处和外围处的温度差而引起的热应力,以相应地优化最终泡沫的形貌。

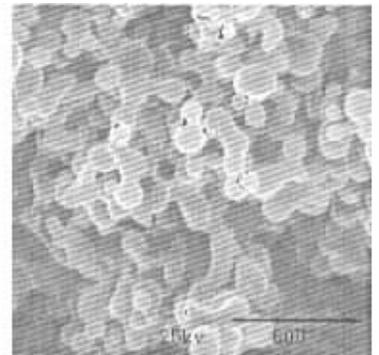


Fig. 8 Morphology of polystyrene foam by slow  
freezing rate

图8 冷却速率缓慢制得聚苯乙烯泡沫的形貌

## 4 结 论

通过对聚合物与溶剂间的相分离行为的研究,确定了影响泡沫形貌结构和密度的主要因素,如聚合物/溶剂体系、相分离过程和冷却速率等,得到了一条利用冷冻干燥技术制备聚合物泡沫的通用技术路线,特别是聚苯乙烯类泡沫。一般选择的溶剂对于聚合物应该是  $\theta$  温度在溶剂熔点之上,在进行冷冻时冷冻速率应该控制在  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  以上。采用该制备技术制备的开放状孔洞结构的聚苯乙烯泡沫的密度为  $0.02 \sim 0.1\text{g}/\text{cm}^3$ ,平均孔径为  $1 \sim 20\mu\text{m}$ 。

### 参考文献：

- [1] Guglielmi F. Summary abstract : low density foam for self-focusing inertial fusion targets[J]. *J Vac Sci Technol*, 1985, **A3**(3):1208—1209.
- [2] Gromov A I, Borisenko N G, Guskov S Y, et al. Fabrication and monitoring of advanced low-density medial for ICF targets[J]. *Laser and Particle Beams*, 1999, **17**(4):661—670.
- [3] Schneir I G, Mcquillan B. Preparation of a low density polymer foam with dopants[J]. *Fusion Technology*, 1995, **28**(5):1849—1853.
- [4] Castro A J. Methods for making microporous products[P]. U S :4247498. November 24, 1978.
- [5] Young A T. Low density, microcellular foams, preparation and articles[P]. U S :4430451. Fabrication 7, 1984.
- [6] Rinde J A. Low-density microcellular foam and method of making same[P]. U S :4012265. March 15, 1977.
- [7] Aubert J H, Clugh R L. Low-density, microcellular polystyrene foams[J]. *Polymer*, 1985, **26**(12):2047—2054.

- [ 8 ] Aubert J H. Structural coarsening of demixed polymer solutions[ J ]. *Macromolecules* ,1990 ,**23**( 5 ) :1446—1452.
- [ 9 ] Lee J P , Lee K H , Song H K. Manufacture of biodegradable packaging foams from agar by freeze-drying[ J ]. *J Materials Science* ,1997 ,**32**( 10 ) : 5825—5832.
- [ 10 ] 孙洲渝 吴智华. 微孔泡沫塑料技术进展[ J ]. *中国塑料* ,2001 ,**15**( 7 ) :7—10.( Sun Z Y , Wu Z H. Technological progress in microcellular foam. *China Plastics* ,2001 ,**15**( 7 ) :7—10 )
- [ 11 ] Brandrup J , Immergut E H. *Polymer handbook* ( 2nd Ed. [ M ] ). Wiley Europe ,1975.

## Fabrication of low density microporous polymeric foams

LUO Xuan<sup>1,2</sup> , ZHANG Lin<sup>2</sup> , DU Kai<sup>2</sup> , LIU Ning<sup>1</sup>

( 1. *Key Laboratory of Radiation Physics and Technology , Ministry of Education , Institute of Nuclear Science and Technology , Sichuan University , Chengdu 610064 , China ;*  
2. *Research Centre of Laser Fusion , CAEP , P. O. Box 919-987 , Mianyang 621900 , China* )

**Abstract** : By the general freezing-dry technology , low density , open-celled microporous polymeric foams , such as polystyrene , can be fabricated. The density of polystyrene foam is  $0.02 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$  , and the average cell size is  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ . The factors that affect the cellular structure of foams , such as the process of phase separation between polymer and solvent , the system of polymer and solvent , and the freezing rate have been studied. In order to obtain the homogeneous defect-free foams , the technology must pick a system in which the theta temperature of solvent to polymer is higher than the solvent melting point temperature , and use unidirectional freezing whose quench rate exceeds  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Key words** : Freezing-dry ; Phase separation ; Polystyrene ; Foam