

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.012

超临界 CO₂ 发泡聚苯乙烯工艺研究

汪文昭^{1,2}, 矫阳², 陆永俊²

(1. 北京市辐射中心, 北京 100875; 2. 北京市射线应用研究中心, 辐射新材料北京市重点实验室, 北京 100015)

摘要: 以超临界 CO₂ 为发泡剂, 采用釜压法在不同发泡工艺条件下制备了聚苯乙烯 (PS) 发泡试样, 通过扫描电子显微镜对 PS 发泡试样的泡孔形貌进行了表征, 探讨了不同发泡工艺对 PS 发泡试样发泡性能的影响。结果表明, 随发泡温度的升高, PS 发泡试样泡孔尺寸增大, 泡孔密度下降, 而泡沫密度呈现先降低后升高的趋势, 发泡倍率与此相反; 增大保压时间和保压压力, 可提高试样的发泡效果。当发泡温度为 136℃, 保压压力为 20 MPa, 保压时间为 4 h 时, PS 发泡试样的发泡效果最好, 其泡沫密度为 0.043 g/cm³, 发泡倍率为 24.4, 泡孔尺寸为 59.8 μm, 泡孔密度为 6.20 × 10⁷ 个/cm³。

关键词: 超临界二氧化碳; 聚苯乙烯; 发泡工艺

中图分类号: TQ328.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0060-05

Study of Polystyrene Foaming Processes with Supercritical Carbon Dioxide as Foaming Agent

Wang Wenzhao^{1,2}, Jiao Yang², Lu Yongjun²

(1. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China; 2. Beijing Key Laboratory of Radiation Advanced Materials, Beijing Research Center for Radiation Application, Beijing 100015, China)

Abstract: Taking supercritical carbon dioxide as foaming agent, polystyrene (PS) foams were prepared by the autoclave foaming method with different foaming processes. The foaming morphologies of PS foams were observed by scanning electron microscope and the effects of different foaming processes on foaming performances of PS foams were discussed. The results show that with the increase of foaming temperature, the cell size of the PS foam increases and cell density decreases, but the foam density decreases firstly and increases lastly, the change of expansion ratio is opposite. Increasing the holding time and holding pressure can improve the foaming effects. When the foaming temperature is 136℃, holding pressure is 20 MPa, holding time is 4 h, the foaming effects of the PS foam are best, the foam density is 0.043 g/cm³, expansion ratio is 24.4, cell size is 59.8 μm and cell density is 6.20 × 10⁷ cells/cm³.

Keywords: supercritical carbon dioxide; polystyrene; foaming process

在过去的 40 年里, 含氢氯氟烃 (HCFCs) 常作为聚苯乙烯 (PS) 发泡材料的发泡剂^[1-3]。但是, 由于 HCFCs 的臭氧消耗潜能值 (ODP) 和全球温室效应影响指数 (GWP) 较高, 给环境和气候造成了一系列的问题。所以, 许多国家和地区在逐步淘汰 HCFCs 的使用^[4-5]。在众多 PS 发泡材料的发泡剂中, 二氧化碳 (CO₂) 由于具有成本低、来源广、无毒、环境友好等优点, 被认为是未来可替换 HCFCs 的发泡剂^[6-7]。

然而, 采用 CO₂ 制备 PS 发泡材料也存在一些技术方面的挑战^[8-9]。例如: CO₂ 在 PS 熔体中有较低溶解度和较高的扩散系数, 导致所制备的 PS 发泡材料发泡倍率低, 影响了 PS 发泡材料的使用。在该方面, 已经有许多专家和学者进行了相应的研究工作^[10-11], 研究了不同发泡温度和保压压力对

发泡行为的影响, 通过调节这些发泡参数, 可以控制泡孔尺寸范围为 0.2~200 μm, 泡沫密度范围为 0.30~1.00 g/cm³^[12]。

笔者以超临界 CO₂ 为发泡剂, 采用釜压法制备了 PS 发泡材料, 研究了发泡工艺 (发泡温度、保压压力和保压时间) 对 PS 发泡材料泡沫形貌和发泡性能的影响。旨在通过探寻合适的 PS 发泡工艺, 为制备环保且高性能的 PS 发泡材料提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PS: 158K, 扬子石化-巴斯夫有限责任公司;

CO₂: 纯度 99.5%, 市售。

联系人: 矫阳, 高级工程师, 主要从事聚烯烃和橡胶的改性研究

收稿日期: 2015-12-28

1.2 主要设备及仪器

高压反应釜发泡装置:自制;

密炼机:LH-60型,上海科创公司;

平板压片机:LP-S-50型,Labtech公司;

全自动真密度分析仪:Ultra PYC 1200e型,美国康塔仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490LV型,日本电子株式会社;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9203A型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试样制备

为了防止PS粒料在压片过程中产生气泡,先将其加入到密炼机中进行密炼,密炼机的三区温度均设为190℃,加工时间为8 min。将密炼好的样品用平板压片机进行压片,压片的模具尺寸为100 mm×100 mm×2 mm,将压制好的试样裁切为10 mm×10 mm×2 mm的薄片试样,用于超临界CO₂发泡。

PS发泡试样的制备在高压反应釜发泡装置中进行,其结构如图1所示。将上述制备的PS薄片试样放入图1所示的高压发泡釜中,打开CO₂气源,将阀门A、阀门B、阀门C打开,以2.0 MPa的压力通入CO₂,以便将高压发泡釜内的空气置换出来。关闭泄压阀C,将高压发泡釜的温度升至设定温度,然后将CO₂注入高压发泡釜内至指定压力。当CO₂注入完成并保压一定时间后,快速打开泄压阀C,泄压至常温。泄压过程中,釜内压力随时间的变化曲线如图2所示(以保压压力20 MPa为例)。在上述发泡工艺中,发泡温度选为130,133,136,140℃;保压时间选为1,2,4 h;保压压力选为12,16,20 MPa。

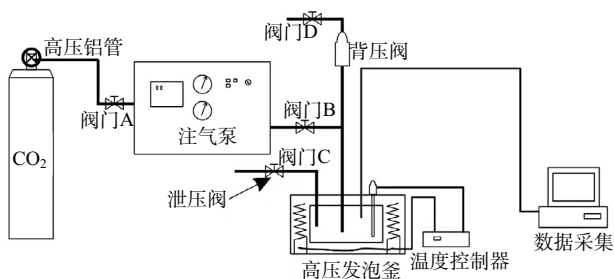


图1 超临界CO₂高压反应釜发泡装置

1.4 性能测试与结构表征

PS发泡试样泡沫密度测试:采用全自动真密度分析仪对PS发泡试样进行测试,每组试样测试3次,取平均值。

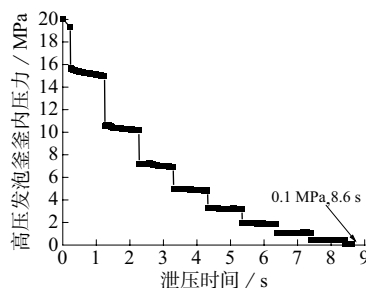


图2 高压发泡釜内压力随时间变化曲线

PS发泡试样泡孔形貌表征:采用液氮将PS发泡试样进行脆断,利用SEM对PS发泡试样的泡孔形貌进行观察并拍照。

发泡倍率及泡孔密度计算:根据PS发泡试样的SEM照片,采用Image-Pro软件进行分析。发泡倍率及泡孔密度计算公式如下所示。

$$\phi = \rho_p / \rho_f \quad (1)$$

$$n = (n_b / L^2)^{3/2} \times 10^3 \times \phi \quad (2)$$

式中: ϕ ——发泡倍率;

ρ_p ——未发泡材料的密度, g/cm³;

ρ_f ——发泡材料的密度, g/cm³;

n ——泡孔密度, 个/cm³;

n_b ——统计面积中的泡孔数量, 个;

L ——统计面积的边长, cm。

2 结果与讨论

2.1 发泡温度对PS发泡试样性能的影响

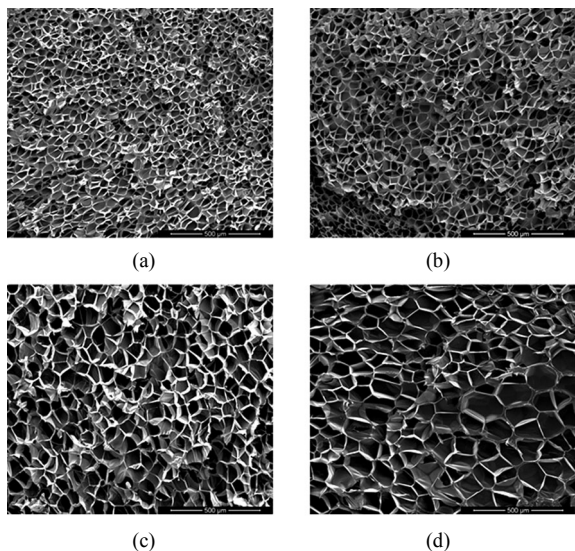
在不同的发泡温度下,CO₂在PS熔体中的溶解度、扩散系数不同,并且发泡温度影响着PS熔体的黏度和强度。因而,发泡温度对PS发泡行为的影响很大。在保压压力为20 MPa,保压时间为4 h的条件下,研究了不同发泡温度对PS发泡试样性能的影响。图3为不同发泡温度下PS发泡试样的泡孔形貌,放大倍率为200倍。

从图3可以看出,不同温度下PS发泡试样的泡孔分布较为均匀,随着发泡温度的上升,泡孔尺寸逐渐增大。根据图3统计泡孔尺寸及泡孔密度如表1所示。

表1 不同发泡温度下PS发泡试样的泡孔尺寸及泡孔密度

发泡温度/℃	泡孔尺寸/μm	泡孔密度/(个·cm ⁻³)
130	28.5	1.18×10^8
133	36.3	9.18×10^7
136	59.8	6.20×10^7
140	86.8	2.47×10^7

从表1可以看出,随着发泡温度从130℃上升到140℃,PS发泡试样的泡孔尺寸从28.5 μm增加到86.8 μm,泡孔密度从 1.18×10^8 个/cm³减少到 2.47×10^7 个/cm³。



发泡温度: a—130℃; b—133℃; c—136℃; d—140℃

图3 不同发泡温度下 PS 发泡试样的泡孔形貌

随着发泡温度的升高, PS 熔体黏度逐渐降低, 熔体强度下降, 泡孔破裂及合并的现象加剧。故在泡孔增长阶段, 泡孔尺寸随着温度的升高而增大, 由于在泡孔成核阶段所形成的成核点数相同, 因而较高的发泡温度会导致所形成的泡孔数目减少^[13-14], 即泡孔密度降低。

表2为不同发泡温度下 PS 发泡试样的泡沫密度及发泡倍率。从表2可以看出, 随着发泡温度从130℃增至140℃, 泡沫密度呈现先降低后升高的趋势, 而发泡倍率变化的趋势与其相反。当发泡温度升高时, PS 熔体黏度的降低有助于泡孔的增长, 即对 PS 发泡有利。但同时, 随着发泡温度的升高, PS 的熔体强度降低, CO₂ 在 PS 熔体中扩散系数增大。PS 熔体强度越低, 泡孔壁能够维持泡孔增长的强度越低; 扩散系数越大, 泡孔增长过程中, 将会有更多的 CO₂ 气体直接扩散到 PS 熔体外。这两者对 PS 发泡是不利的。因而, PS 发泡试样的泡沫密度和发泡倍率所呈现的变化趋势是上述因素的综合竞争结果。

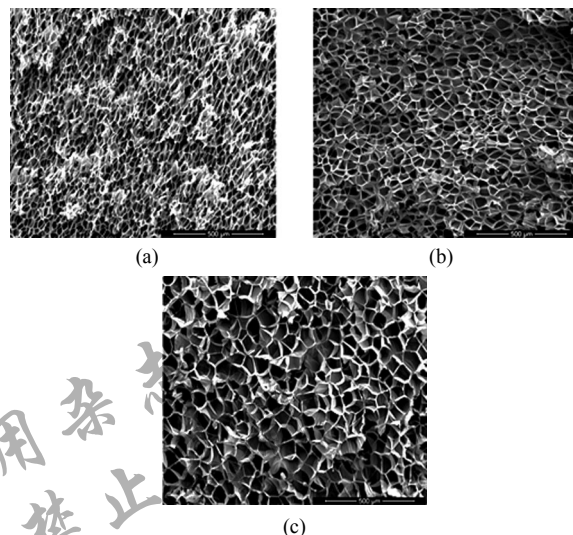
表2 不同发泡温度下 PS 发泡试样的泡沫密度及发泡倍率

发泡温度 / °C	泡沫密度 / (g · cm ⁻³)	发泡倍率
130	0.172	6.1
133	0.141	7.5
136	0.043	24.4
140	0.051	20.5

从表2可以看出, 当发泡温度为136℃时, PS 发泡试样的泡沫密度最低, 为0.043 g/cm³, 发泡倍率最高, 为24.4, 发泡效果最好。此时, 泡孔尺寸为59.8 μm, 泡孔密度为6.20 × 10⁷ 个/cm³。

2.2 保压时间对 PS 发泡试样性能的影响

在发泡温度为136℃, 保压压力为20 MPa的条件下, 研究了不同保压时间对 PS 发泡试样性能的影响。图4为不同保压时间下 PS 发泡试样的泡孔形貌, 放大倍率为200倍。从图4可以看出, 不同保压时间下的 PS 发泡试样泡孔分布也较为均匀, 随着保压时间的增加, 泡孔尺寸逐渐增大。



保压时间: a—1 h; b—2 h; c—4 h

图4 不同保压时间下 PS 发泡试样的泡孔形貌

表3为不同保压时间下 PS 发泡试样的泡沫密度、发泡倍率、泡孔尺寸及泡孔密度。从表3可以看出, 随着保压时间的增加, 泡沫密度和泡孔密度呈下降趋势, 发泡倍率与泡孔尺寸呈上升趋势。

表3 不同保压时间下 PS 发泡试样的泡沫密度、发泡倍率、泡孔尺寸及泡孔密度

保压时间 / h	泡沫密度 / (g · cm ⁻³)	发泡倍率	泡孔尺寸 / μm	泡孔密度 / (个 · cm ⁻³)
1	0.151	6.9	38.3	1.75 × 10 ⁸
2	0.062	16.9	55.3	9.66 × 10 ⁷
4	0.043	24.4	59.8	6.20 × 10 ⁷

随着保压时间的增加, CO₂ 在保压过程中扩散进入 PS 熔体的溶解度增大。因而, 在相同发泡温度及保压压力下, 保压时间越长越能形成泡沫密度较低且发泡倍率高的发泡试样。在相同的压力下, 如式(3)所示^[15], 均相成核的活化能相同, 即突破成核的能垒相同。同时, 溶解 PS 熔体中 CO₂ 含量大, 如式(4)所示^[15], 在相同的成核能垒下, 形成的成核点数量增多。

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi}{3\Delta P^2} \gamma_{\text{bp}}^3 \quad (3)$$

$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \quad (4)$$

式中: ΔG_{hom}^* ——均相成核的吉布斯自由能;

ΔP ——压力降;

γ_{bp} ——聚合物和泡孔间的表面能;

N_{hom} ——均相成核点数目;

f_0 ——气体分子进入临界气泡核的速率因子;

C_0 ——气体分子的溶度;

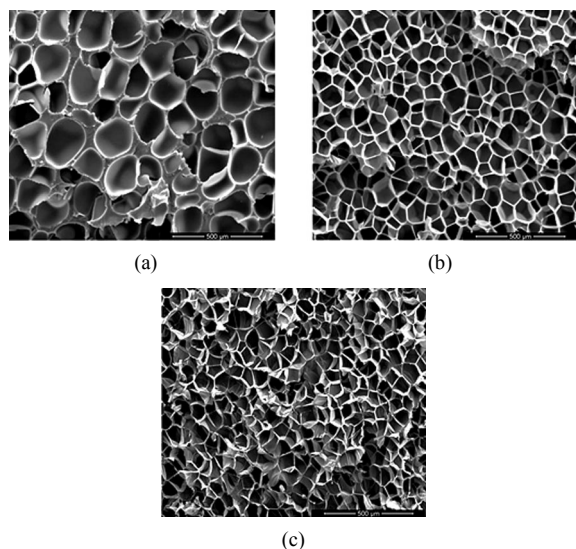
k ——玻尔兹曼常数;

T ——绝对温度。

从式 (3) 可以看出,在相同的保压压力条件下,即压力降 ΔP 的值相同时,均相成核自由能值相同;从式 (4) 可以看出,均相成核点数目和气体分子的溶度 C_0 有关, C_0 值越大,均相成核点数目 N_{hom} 越大。成核过程之后,形成的成核点进入泡孔增长阶段。在泡孔增长过程中,泡孔中的 CO₂ 含量越高,其在增长过程中越能够成长为更大的尺寸。因而,随着保压时间的增加,泡孔尺寸从 38.3 μm 增长至 59.8 μm 。同时,随着泡孔尺寸增大,相同面积内的泡孔数量减少。因而,在泡孔增长阶段 CO₂ 含量越大泡孔数量越少,与之前成核阶段 CO₂ 含量越大成核密度越大相比,两者是互逆的过程。在这两种因素的影响下,当保压时间较长时,泡孔密度虽然有所下降,但下降幅度较小。

2.3 保压压力对 PS 发泡试样性能的影响

在发泡温度为 136℃,保压时间为 4 h 的条件下,研究了不同保压压力对 PS 发泡试样性能的影响。图 5 为不同保压压力下 PS 发泡试样的泡孔形貌,放大倍率为 200 倍。



保压压力: a—12 MPa; b—16 MPa; c—20 MPa

图 5 不同保压压力下 PS 发泡试样的泡孔形貌

从图 5 可以看出,随着保压压力的增大,泡孔尺

寸降低。同时,泡孔壁厚度变薄,泡孔形貌也从球形过度到五棱十二面体形状。

表 4 为不同保压压力下 PS 发泡试样泡沫密度、发泡倍率、泡孔尺寸及泡孔密度。从表 4 可以看出,随着保压压力的增加,泡沫密度与泡孔尺寸呈下降趋势,发泡倍率和泡孔密度呈上升趋势。

表 4 不同保压压力下 PS 发泡试样的泡沫密度、发泡倍率、

泡孔尺寸及泡孔密度				
保压压力 / MPa	泡沫密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	发泡倍率	泡孔尺寸 / μm	泡孔密度 / ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-3}$)
12	0.173	6.0	163.0	1.69×10^6
16	0.098	10.7	99.0	1.54×10^7
20	0.043	24.4	59.8	6.20×10^7

在相同的保压温度及保压时间下,保压压力越大,溶入 PS 熔体中 CO₂ 含量越大,导致 PS 发泡试样泡沫密度越低,发泡倍率越高。同时,随着保压压力增大,发泡过程中压力降 ΔP 越大,由式 (3) 和式 (4) 可以看出,发泡的成核能垒越低,PS 熔体中能形成更多的泡孔,同时随着保压压力的增大,溶入 PS 熔体中 CO₂ 含量也会随之增大,生产的泡孔数目增多,导致泡孔密度进一步增加。在泡孔增长阶段,虽然较高的 CO₂ 含量会促进泡孔的增长,但随着保压压力的提高,泡孔密度也随之提高,泡孔之间的相互作用变大,从而抑制了泡孔的增长趋势。如图 5a 中,泡孔与泡孔之间相互作用小,泡孔壁厚度很大,形成球形泡孔,泡孔生长阻碍小;如图 5c 中,泡孔与泡孔之间相互作用大,泡孔壁厚度变薄,泡孔由于相互挤压形成了五棱十二面体状,泡孔生长阻碍大。因而,随着保压压力从 12 MPa 增加到 20 MPa,泡孔尺寸从 163.0 μm 减小到 59.8 μm 。

3 结论

(1) 在相同的保压压力和保压时间下,随着发泡温度的升高,超临界 CO₂ 发泡的 PS 试样的泡孔尺寸增大,泡孔密度下降,而泡沫密度呈现先降低后升高的趋势,发泡倍率与泡沫密度的变化趋势相反。

(2) 在相同的发泡温度和保压压力下,随着保压时间的增加,PS 发泡试样的泡沫密度和泡孔密度呈下降趋势,发泡倍率与泡孔尺寸呈上升趋势。

(3) 在相同发泡温度和保压时间下,随着保压压力的增加,PS 发泡试样的泡沫密度与泡孔尺寸呈下降趋势,发泡倍率和泡孔密度呈上升趋势。

(4) 当发泡温度为 136℃,保压压力为 20 MPa,保压时间为 4 h 时,PS 发泡试样的发泡效果最好,其泡沫密度为 0.043 g/cm^3 ,发泡倍率为 24.4,泡孔尺寸为 59.8 μm ,泡孔密度为 6.20×10^7 个/ cm^3 。

参考文献

- [1] Bao Jinbiao, Liu Tao, Zhao Ling, et al. A two-step depressurization batch process for the formation of bi-modal cell structure polystyrene foams using scCO_2 [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 55(3):1104–1114.
- [2] Han W F, Kennedy E M, Mackie J C, et al. Conversion of a CFCs and HCFCs waste mixture via reaction with methane[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184:696–703.
- [3] Han Xiangmin, Shen Jiong, Huang Hanxiong, et al. CO_2 foaming based on polystyrene / poly(methacrylate) blend and nanoclay[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(2):103–111.
- [4] Zhang Cailiang, Zhu Bin, Lee L J. Extrusion foaming of polystyrene / carbon particles using carbon dioxide and water as co-blowing agents[J]. Polymer, 2011, 52(8):1847–1855.
- [5] Wu Jing, Fang Xuekun, Xu Wanyun, et al. Chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons, and hydrofluorocarbons in the atmosphere of four Chinese cities[J]. Atmospheric Environment, 2013, 75:83–91.
- [6] Li Yan, Yao Zhen, Chen Zhenhua, et al. High melt strength polypropylene by ionic modification: Preparation, rheological properties and foaming behaviors[J]. Polymer, 2015, 70:207–214.
- [7] Forest C, Chaumont P, Cassagnau P, et al. Polymer nano-foaming for insulating applications prepared from CO_2 foaming[J]. Topical Issue on Polymer Chemistry, 2015, 41:122–145.
- [8] Monnereau L, Urbanczyk L, Thomassin J-M, et al. Supercritical CO_2 and polycarbonate based nanocomposites: A critical issue for foaming[J]. Polymer, 2014, 55(10):2422–2431.
- [9] Ameli A, Nofar M, Jahani D, et al. Development of high void fraction polylactide composite foams using injection molding: Crystallization and foaming behaviors[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262:78–87.
- [10] Wong A, Mark L H, Hasan M M, et al. The synergy of supercritical CO_2 and supercritical N_2 in foaming of polystyrene for cell nucleation[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 90:35–43.
- [11] Hopmann C, Latz S. Foaming technology using gas counter pressure to improve the flexibility of foams by using high amounts of CO_2 as a blowing agent[J]. Polymer, 2015, 56:29–36.
- [12] Zhang Cailiang, Zhu Bin, Li Dachao, et al. Extruded polystyrene foams with bimodal cell morphology[J]. Polymer, 2012, 53(12):2435–2442.
- [13] Park C B, Cheung L K. A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams[J]. Polymer Engineering & Science, 1997, 37(1):1–10.
- [14] Naguib H E, Park C B, Reichelt N. Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(4):2661–2668.
- [15] Colton J S, Suh N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations[J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27:485–492.

2016年塑料价格整体重心将小幅下移

相比于2015年,2016年塑料价格的整体重心将出现小幅下移的状态。从基本面上看,上游方面,2016年全球经济仍然面临较大的下行压力,预计需求面难以大幅释放。原油方面,美国解禁长达40多年的原油出口禁令,再加上美联储在2015年12月份首次加息,意味着美元进入升息周期,未来美元强势格局较为明确,将压制以美元计价的原油价格。2015年12月初OPEC不实行减产政策,且不设产油上限,预计后市全球油市供需矛盾加剧,且储存能力也将达到饱和。在供需无实质利好转变情况下,预计油市行情难以出现转机,整体仍以弱势震荡为主,对下游商品无成本利好支撑。此外,乙烯价格受油价影响难以大幅上涨,但因产能扩产有限,预计供应维持偏紧态势,价格重心稳定为主,对塑料存在小幅支撑。

从行业新增产能投产情况来看,2016年有国内5套PE装置计划投产,合计产能约169万t/a:中安联合煤业化工有限公司2016年1月投产,产能35万t/a;中煤蒙大推迟至2016年3~4月份,产能45万t/a;神华新疆计划2016年4月份投产,产能27万t/a;中天合创计划2016年7月份投产,产能37万t/a;九台能源内蒙古有限公司的投产时间待定,产能约为25万t/a。

从供给端方面看,多套煤化工装置准备投产,而装置检修集中在二三季度,预计市场供应压力下半年有所增加,但

新环保政策的实施,部分不达标聚烯烃生产企业将面临较大考验;1~4月来看市场库存不多,期现价差贴水较大,后市存在一定修复要求,且一季度部分下游企业备货。而下半年煤化工投产、装置检修力度较小及宏观经济环境欠佳需求难以回升,预计供应压力逐步显现,塑料价格难以上涨,2016年整体价格重心较2015年将出现小幅下移。(中塑机网)

PET材料试血管成功生产

PET材料试血管已成功生产,其质量不足4g,是一件真正的轻质产品,可满足医用血液试血管高度光滑、透明、高精度的要求,质量轻、不易破坏,优于玻璃试血管。

据悉,该试血管是通过MHT模具与热流道技术公司所制模具生产的。生产时,选择最佳注射点并均衡熔体流动尤为重要。只有热力学和流变学上精确平衡的热流道,才能在这样的壁厚下实现稳定的生产过程。

研究团队考虑到高品质水口的要求,专门开发出针式导管,通过预先校正来锁闭针阀。在芯部和顺着模腔的位置,轮廓闭合的模具冷却系统确保试血管不仅具有必要的尺寸精确度,而且结晶度低,绝对透明。模具表面通过镜面打磨,可获得光滑的制品表面。

在注塑时,会产生水口。如果有隆起或锋边出现在试血管中,有可能损坏在试验室中穿戴的防护手套。由于这一原因,MHT已把水口缩到试管底部。(医用塑料)