

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.012

相态结构对 PS/PETG 合金发泡行为的影响^{*}

汪文昭,王向东,刘本刚,刘伟,刘海明

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:制备了聚苯乙烯(PS)/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己二甲醇酯(PETG)合金体系,以超临界二氧化碳为物理发泡剂,采用间歇法制备了PS和PS/PETG合金发泡试样。通过旋转流变仪对PS和PS/PETG合金的流变性能进行测试,并用扫描电子显微镜对PS/PETG合金微观形貌和泡孔形貌进行表征,探讨了相态结构对PS/PETG合金发泡行为的影响。结果表明,在PS/PETG合金体系中,PETG为分散相,PS为基体相;在PS与PS/PETG合金发泡过程中,由于PS/PETG合金相界面处成核能垒低,利于泡孔成核,PS/PETG泡沫试样较PS泡沫试样泡孔密度大,泡孔尺寸小且均一。

关键词:聚苯乙烯;PETG;合金;超临界二氧化碳;泡孔成核;间歇发泡

中图分类号:TQ328.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)05-0051-05

Effect of Dispersion Morphology of Polystyrene / Poly(ethylene terephthalate glycol) Alloys on Their Foaming Behavior

Wang Wenzhao, Wang Xiangdong, Liu Bengang, Liu Wei, Liu Haiming

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : Polystyrene(PS)/poly(ethylene terephthalate glycol) (PETG) alloys were prepared. Then, PS and PS/PETG alloys were foamed by the solid-state foaming. Supercritical carbon dioxide was used as physical foaming agent. The rheological properties of PS and PS/PETG alloys were tested by the dynamic rotational rheometer, and dispersion morphologies and foam morphologies were observed by the scanning electron microscope. The effect of dispersion morphology of PS / PETG alloys on their foaming behavior was discussed. The results showed that PETG phase was well dispersed in PS. Compared with PS foam, the increased cell density, decreased cell size and homogenous cellular size distribution was formed in PS/PETG alloy foam, due to its the easier cellular nucleation in the interface of PS and PETG phases.

Keywords : polystyrene ; poly(ethylene terephthalate glycol) ; alloy ; supercritical carbon dioxide ; cell nucleation ; solid-state foaming

聚苯乙烯(PS)发泡材料常被做为绝热保温材料,在外墙保温、冷库、土木工程等领域应用广泛,目前在国内主要以含氢氯氟烃(HCFCs)作为发泡剂制备PS发泡材料^[1-3]。HCFCs是一种臭氧消耗潜能值(ODP)和全球温室效应影响指数(GWP)较高的发泡剂,使用过程中造成了环境和气候等方面的问题,被列入限制使用的行列^[4-6]。二氧化碳(CO₂)作为一种可替换发泡剂,具有价格低廉、来源广泛、无毒、环境友好等优点,被认为是最具发展潜力的HCFCs替代品^[7-9]。

与HCFCs相比,CO₂在PS熔体中的溶解度低、扩散速率快^[10],制备的发泡材料的发泡倍率低,绝热性能差,对PS发泡材料的使用产生了影响,众多研究者为解决CO₂缺点进行了相应的研究工作

^[11-15],如J. W. S. Lee等在PS基体中添加炭黑粒子挤出发泡PS,通过制备特殊泡孔结构改善了泡沫的绝热性能;Yang Jintao等^[15]在PS基体中添加改性二氧化硅,制得泡孔尺寸小,泡孔密度大的PS发泡材料,改善了PS发泡材料的性能。一个典型的发泡过程包括均相溶液形成、气泡成核、气泡增长和固化成型四个阶段,其中气泡成核阶段常加入无机粒子^[16]。然而,无机粒子作为成核剂添加到基体中,存在易团聚、易损失、加工困难等问题^[17]。有研究

^{*} 科技部科研院所技术开发研究专项资金项目(2010EG111016),北京工商大学2013年度研究生科研创新基金项目

联系人:王向东,副教授,研究生导师,主要从事聚烯烃和聚酯发泡材料方面的研究

收稿日期:2014-02-16

表明,制备聚合物合金,以合金相界面替代无机粒子作为发泡过程中的成核点,有利于解决上述问题^[18]。

笔者通过熔融共混制备了 PS/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己二甲醇酯 (PETG) 合金,以超临界 CO₂ 为物理发泡剂,采用间歇法制备了 PS/PETG 合金和 PS 发泡材料,探讨了 PS 与 PETG 两相界面作为成核剂对 PS/PETG 合金体系发泡行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS: 158K, 扬子巴斯夫化工公司;

PETG: S2008, 韩国 SK 化工公司;

CO₂: 纯度 99.5%, 北京天罡气体公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: GH-10 型, 北京塑胶机械厂;

密炼机: LH-60 型, 上海科创公司;

平板压片机: LP-S-50 型, 美国 Labtech 公司;

高压发泡釜: 自制;

真密度测定仪: Ultra PYC 1200e 型, 美国康塔仪器公司;

旋转流变仪: MARS II 型, 美国 Thermo 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6490LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) PS/PETG 合金试样。

将 PETG 在烘箱中于 60℃ 烘干 2 h, 然后将 PS, PETG 分别按表 1 配方进行称量, 采用高速混合机进行混合。设置密炼机加热温度为 190℃, 转速为 40 r/min, 密炼时间为 8 min, 制备不同配比的 PS/PETG 合金, 并采用平板压片机进行压片制得试样。

表 1 PS/PETG 合金配方

配方编号	PS	PETG	%
1 [#]	100	0	
2 [#]	90	10	
3 [#]	80	20	

(2) 高压釜发泡。

将样品放入高压发泡釜中, 在 CO₂ 环境中加热至 170℃, 注入超临界 CO₂ 流体至压力 13 MPa, 保压 4 h。随后迅速降温至 140℃, 8 s 内释放釜内压力至大气压。

1.4 性能测试

采用旋转流变仪对 PS 和 PS/PETG 合金的动

态剪切流变性能进行研究, 取直径为 20 mm、厚度为 1.0 mm 的试验样品至于平行板夹具间, 温度为 190℃, 剪切频率范围为 0.1 ~ 100 s⁻¹。

将 PS 和 PS/PETG 合金及发泡试样在液氮中冷冻、脆断, 表面进行喷金。采用 SEM 在不同放大倍数下观察合金及发泡泡体形貌, 加速电压为 10 kV。

发泡材料的泡孔尺寸和泡孔密度: 采用计算机软件分析 SEM 照片, 由式 (1), 式 (2) 计算^[19]。

$$\varphi = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (1)$$

$$n = \left(\frac{n_b}{L^2} \right)^{3/2} \times \varphi \quad (2)$$

式中: φ ——体积膨胀率;

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;

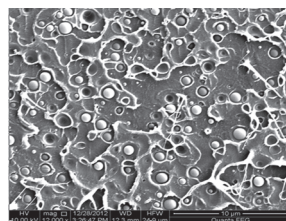
n_b ——统计面积中的泡孔数量, 个;

L ——统计面积的边长, cm。

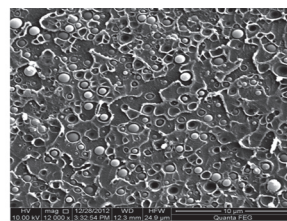
2 结果与讨论

2.1 PS/PETG 合金的相态结构

图 1 为 2[#] 和 3[#] 配方 PS/PETG 合金断面形貌 SEM 照片。从图 1 可以看出, PS/PETG 合金相态呈“海-岛”结构的两相体系, PETG 为分散相, PS 为连续相^[20]。由于 PS 与 PETG 不相容, 在图中可以看到, 连续相与分散相之间存在明显的相界面, 两相的界面能高^[21]。



(a)



(b)

a—2[#] 配方; b—3[#] 配方

图 1 不同配方 PS/PETG 合金断面形貌 SEM 照片 (放大 12 000 倍)

表 2 示出不同配方 PS/PETG 合金分散相平衡粒径和分散相密度。从表 2 可以看出, 2[#] 配方合金和 3[#] 配方合金的分散相平衡粒径分别为 0.800 μm 和 0.767 μm, 两种配方分散相平衡粒径几乎接近。随着 PETG 的添加量从 10% 增加至 20%, 分散相密度从 2.26 × 10¹¹ 个/cm³ 增加至 5.17 × 10¹¹ 个/cm³。在共混过程中, 分散相平衡粒径与多方面因素

相关,随着分散相在基体中“破碎”和“积聚”,分散相尺寸大小发生改变^[22]。当共混趋于动态平衡,分散相“破碎”程度与“积聚”程度相当,分散相粒径趋于一定值。

表 2 PS/PETG 合金分散相平衡粒径及分散相密度

项目	PS/PETG 合金配方	
	2 [#]	3 [#]
分散相平衡粒径 / μm	0.800	0.767
分散相密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.26×10^{11}	5.17×10^{11}

分散相平衡粒径按式 (3)^[20] 计算。

$$R^* = \frac{\frac{12}{\Pi} P \sigma v_d}{\eta \gamma - \frac{4}{\Pi} P v_d E_{dk}} \quad (3)$$

式中: R^* ——分散相平衡粒径, μm ;

P ——有效碰撞几率, %;

σ ——两相间的界面张力, N/m ;

v_d ——分散相体积分数, %;

η ——熔体黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

γ ——剪切速率, s^{-1} ;

E_{dk} ——分散相物料的宏观破碎能, J 。

从式 (3) 可以看出,随着分散相体积分数的增加,有效碰撞几率增加,分散相平衡粒径呈增大的趋势。但是,随着分散相含量的增加,共混物黏度和分散相的宏观破碎能等因素也会随之改变。因而, PS/PETG 合金中分散相的平衡粒径为各个因素综合的结果。在 PS/PETG 合金中,随着 PETG 添加量从 10% 增加到 20%,分散相平衡粒径变化不大,分散相密度增大。

2.2 PS/PETG 合金的动态流变性能研究

图 2、图 3 分别为不同配方 PS/PETG 合金储能模量 (G') 和损耗角正切 ($\tan\delta$) 与剪切频率 (ω) 关系曲线。从图 2 可以看出,随着 ω 的增加, G' 总体呈上升的趋势。 G' 值体现了材料熔体弹性的强弱,当 ω 提高时,应变程度增加,材料弹性响应所对应的值也越大, G' 值呈上升的趋势。从图 3 可以看出,随着 ω 的增加, $\tan\delta$ 总体呈下降的趋势。 $\tan\delta$ 体现了材料应变和应力相位差的大小, $\tan\delta$ 值越小时,材料的弹性响应速度越快,相应的粘性耗散不明显。当 ω 增加时,应变速度加快,材料的弹性响应速度随之增加,因而 $\tan\delta$ 值呈下降的趋势^[23]。

发泡过程中,低频区的流变性能对聚合物的可发性影响大。如图 2 中低频区, PS/PETG 合金的 G' 值较 PS 的 G' 值高,并随着 PS/PETG 合金中

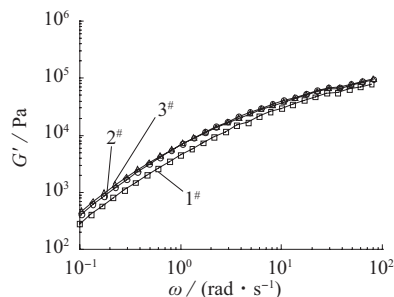


图 2 PS/PETG 合金 G' 和 ω 的关系

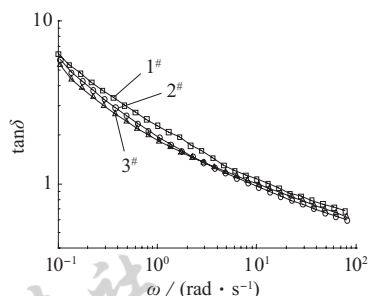
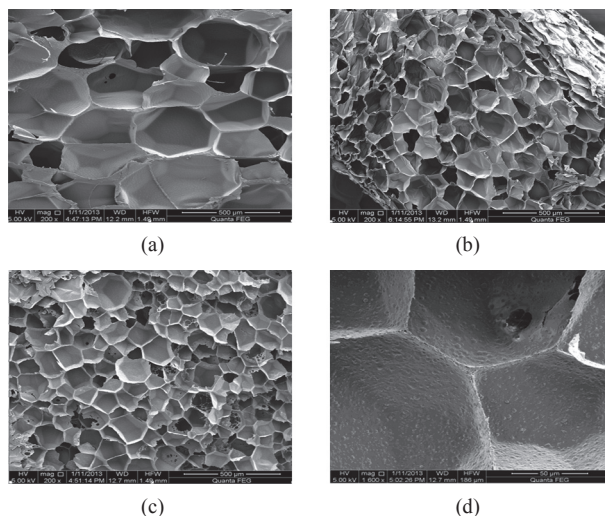


图 3 PS/PETG 合金 $\tan\delta$ 和 ω 的关系

PETG 含量的增加, G' 值继续上升,但 G' 值增长幅度较小。实验选用的 PS/PETG 合金配方小幅度提高了 PS 的熔体弹性和可发性。图 3 中低频区 PS/PETG 合金的 $\tan\delta$ 值小于 PS 的 $\tan\delta$ 值。 $\tan\delta$ 值下降,即弹性响应速度上升,可发性增大,这与 G' 的结果相符。结果表明,在 PS 基体中添加 PETG,能够在低频区小幅度提高熔体弹性和弹性响应速度,但总体对 PS 熔体的可发性影响不大。

2.3 PS/PETG 合金的发泡行为

图 4 为 PS/PETG 合金发泡泡孔形貌 SEM 照片。从图 4 可以看出,纯 PS 发泡试样泡孔尺寸大,



a—1[#] 配方,放大 200 倍;b—2[#] 配方,放大 200 倍;
c—3[#] 配方,放大 200 倍;d—3[#] 配方,放大 1600 倍

图 4 PS/PETG 合金发泡泡孔形貌 SEM 照片

泡孔密度小;PS/PETG 合金发泡试样泡孔尺寸小,泡孔密度大。在图 4d 中,PS/PETG 发泡试样的泡孔壁上分布着许多 PETG 粒子。

图 5 为不同配方发泡试样泡孔尺寸分布图。从图 5 可以看出,1[#],2[#],3[#] 配方发泡试样泡孔尺寸分别在 100~600 μm ,80~240 μm ,40~200 μm 之间。PS/PETG 合金发泡试样较 PS 发泡试样的泡孔尺寸分布窄,泡孔尺寸均一。

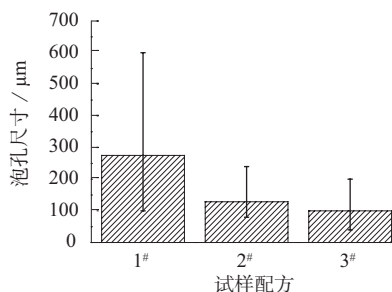


图 5 不同配方发泡试样泡孔尺寸分布图

2.4 发泡成核机理

在图 1 的 PS/PETG 合金断面 SEM 照片可以看出,相界面处存在明显的界面层。界面层越清晰,界面能越高,成核能垒越低。在发泡过程中,PS 熔体为均相熔体,无相界面,发生均相成核;PS/PETG 熔体中存在相界面,界面处能垒低,气泡在界面处发生异相成核。式 (4)、(5) 为异相成核与均相成核关系公式^[24]:

$$\Delta G_{\text{hetero}} = \Delta G_{\text{homo}} f(\theta) \quad (4)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (5)$$

式中: ΔG_{hetero} ——异相成核能垒, J;

ΔG_{homo} ——均相成核能垒, J;

θ ——湿润角, $^\circ$;

$f(\theta)$ ——异相因子。

从式 (4)、(5) 可以看出,湿润角 θ 的取值范围为 $0^\circ \sim 180^\circ$, 故 $0 < \cos \theta < 1$, $f(\theta)$ 的取值小于 1, ΔG_{hetero} 值小于 ΔG_{homo} 值, 即异相成核的能垒较均相成核能垒小。图 2、图 3 结果表明, 在低频区, PETG 的添加对 PS 熔体的流变性改变不大, 对其可发性影响不大。因而, 在 PS 与 PS/PETG 熔体可发性相近条件下, PS 熔体中发生均相成核, 形成了泡孔密度小、泡孔尺寸大的泡体结构; PS/PETG 合金熔体中发生异相成核, 形成了泡孔密度大、泡孔尺寸小的泡体结构。

表 3 为 PS 和 PS/PETG 合金体系发泡试样泡孔密度统计表。2[#], 3[#] 配方发泡试样的分散相尺寸相近, 而 3[#] 发泡试样中 PETG 的添加量多一倍, 因而相界面面积也增加一倍左右。在表 3 中, PS/PETG 合金发泡试样的泡孔密度较纯 PS 发泡试样的泡孔密度增加 1 个数量级。随着 PETG 含量添加一倍, 即分散相密度从 2.26×10^{11} 个/ cm^3 提高到 5.17×10^{11} 个/ cm^3 , 泡孔密度也相应地从 1.20×10^7 个/ cm^3 增加到 2.31×10^7 个/ cm^3 。这进一步证明, PS/PETG 合金中的相界面能在发泡过程中为泡孔成核提供成核点。随着添加量的增加, 分散相密度提高, 相界面的密度也随着提高, 从而能够提高发泡过程中的成核密度。

表 3 不同发泡试样泡孔密度

项目	发泡试样配方		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
泡孔密度/(个· cm^{-3})	1.23×10^6	1.20×10^7	2.31×10^7

3 结论

(1) 在 PS/PETG 合金体系中, 2[#] 配方合金与 3[#] 配方合金的分散相尺寸接近, 随着 PETG 的添加量从 10% 增加至 20%, 分散相密度从 2.26×10^{11} 个/ cm^3 增加至 5.17×10^{11} 个/ cm^3 ;

(2) 在低频区, PS/PETG 合金的储能模量 G' 较 PS 的储能模量 G' 大, 损耗角正切 $\tan \delta$ 较 PS 的小, 但流变性能改变幅度较小, 对 PS 可发性影响不大;

(3) 在 PS/PETG 合金中, 分散相与连续相中存在大量的界面。在发泡过程中, 相界面处成核能垒低, 形成泡孔尺寸较小、均一和泡孔密度大的泡孔。

参考文献

- [1] Han Xiangmin, Shen Jiong, Huang Hanxiong, et al. CO₂ foaming based on polystyrene / poly(methyl methacrylate)[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47:103-111.
- [2] Tomasko D L, Burley A, Feng L, et al. Development of CO₂ for polymer foam applications[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47:493-499.
- [3] 王勇. 中国挤塑聚苯乙烯 (XPS) 泡沫塑料行业现状与发展趋势[J]. 中国塑料, 2010, 24(4):12-16.
Wang Yong. Current status and trends of extruded polystyrene (XPS) foams in China [J]. China Plastics, 2010, 24(4):12-16.
- [4] 王向东, 王勇, 郭鑫齐, 等. 挤塑聚苯乙烯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Wang Xiangdong, Wang Yong, Guo Xinqi, et al. Extruded polystyrene foam[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [5] 王勇, 王向东, 李莹. 中国挤塑聚苯乙烯泡沫塑料 (XPS) 行业 HCFCs 替代技术现状与发展趋势 [J]. 中国塑料, 2011,

- 25(10):1-6.
- Wang Yong, Wang Xiangdong, Li Ying. Situation and developing trend of HCFCs phase-out of XPS foam sector in China[J]. China Plastics, 2011, 25(10):1-6.
- [6] 王勇,王向东,李莹. 挤塑聚苯乙烯泡沫塑料(XPS)的主要性能及应用领域分析[J]. 中国塑料, 2011, 25(8):75-80.
- Wang Yong, Wang Xiangdong, Li Ying. Research on properties and applications of XPS boards[J]. China Plastics, 2011, 25(8):75-80.
- [7] Miura K, Otake K, Kurosawa S, et al. Solubility and adsorption of high pressure carbon dioxide to poly(styrene)[J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 144:181-189.
- [8] Gutierrez C, Rodriguez J F, Gracia I, et al. Development of a strategy for the foaming of polystyrene dissolutions in scCO_2 [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 76:126-134.
- [9] Jose Antonio R R, Eric C, Michel D. Investigation of the nanocellular foaming of polystyrene in supercritical CO_2 by adding a CO_2 -philic perfluorinated block copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126:38-45.
- [10] David L T, Adam B, Lu F. Development of CO_2 for polymer foam applications[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47:493-499.
- [11] Lee J W S, Wang K Y, Park C B, et al. Challenge to extrusion of low-density microcellular polycarbonate foams using supercritical carbon dioxide[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 757:87-94.
- [12] Guo Zhihua, Yang Jintao, Wingert M J, et al. Comparison of carbon nanofibers and activated carbon on carbon dioxide foaming of polystyrene[J]. Journal of Cellular Plastics, 2008, 44:453-468.
- [13] Shen Jiong, Zeng Changchuan, James Lee. Synthesis of polystyrene-carbon nanofibers nanocomposite foams[J]. Polymer, 2005, 46:5 218-5 224.
- [14] 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, 52:1 847-1 855.
- [15] Yang Jintao, Sang Yan, Chen Feng, et al. Synthesis of silica particles grafted with poly(ionic liquid) and their nucleation effect on microcellular foaming of polystyrene using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 62:197-203.
- [16] Zhai Wentao, Yu Jian, Wu Lichuan, et al. Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams[J]. Polymer, 2006, 47:7 580-7 589.
- [17] Yang Jintao, Sang Yan, Chen Feng, et al. Synthesis of silica particles grafted with poly(ionic liquid) and their nucleation effect on microcellular foaming of polystyrene using supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 62:197-203.
- [18] Jiang Xiulei, Liu Tao, Zhao Ling, et al. Effects of blend morphology on the foaming of polypropylene / low-density polyethylene blends during a batch foaming process[J]. Journal of Cellular Plastics, 2009, 45(3):225-241.
- [19] 张玉霞,刘本刚,王向东,等. 超临界二氧化碳挤出发泡聚丙烯研究[J]. 中国塑料, 2010, 24(1):69-73.
- Zhang Yuxia, Liu Bengang, Wang Xiangdong, et al. Study on extrusion foaming of polypropylene with supercritical CO_2 as foaming agent[J]. China Plastics, 2010, 24(1):69-73.
- [20] 邓本诚,李俊山. 橡胶塑料共混改性[M]. 北京:中国石化出版社, 1996:50-53.
- Deng Bencheng, Li Junshan. Blending modification of rubber and plastic[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 1996:50-53.
- [21] Macaubas P H P, Demarquette N R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene / polystyrene blends modified with triblock copolymers[J]. Polymer, 2001, 42:2 543-2 554.
- [22] 王国全. 聚合物共混改性原理及其应用[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2013.
- Wang Guoquan. Polymer blending modification theories and applications [M]. Beijing:Chinese Light Industry Press, 2013.
- [23] 刘伟,刘本刚,王向东,等. 线性聚丙烯 / 低密度聚乙烯共混体系的流变行为和发泡行为[J]. 塑料, 2011, 40(1):25-28.
- Liu Wei, Liu Bengang, Wang Xiangdong, et al. Rheology and foaming behavior of linear polypropylene / low density polyethylene blends[J]. Plastics, 2011, 40 (1):25-28.
- [24] Uhlmann D R, Chalmers B. Nucleation phenomena[M]. ACS Symposium, 1965:1-12.

索尔维 PEEK 树脂开辟航天航空新应用领域

日前,索尔维 Keta Spire 系列聚醚醚酮(PEEK)树脂顺利通过知名飞机制造商 Airbus 的权威论证。该公司因此成为 Airbus 飞机零部件材料指定供应商。这意味着索尔维 PEEK 树脂业务在航天航空领域迈出了关键性的一步。

“近年来,航天航空领域对高性能热塑性塑料的需求力度不断加大。与此同时,该市场对塑料的质量也提出了更加严格的要求。因此,能够顺利通过 Airbus 的质量把控关,公司感到十分自豪。我们日后将一如既往地致力于产品研发和创新,争取为客户在产品轻量化、成本造价以及性能方面

带来最优化的解决方案。”索尔维 Spire 聚合物业务部经理 Art Tigera 说道。

此外,索尔维方面表示,公司希望联手 Airbus 及其它航天器材生产商共同打造更多创新性解决方案,从而更好地满足航天领域对特种塑料的需求。

公司通过 Airbus 质量论证的 PEEK 树脂包括:KT-820NT 纯树脂、KT-880GF30BG20 (含 30% 玻璃纤维)、KT-880CF30 (含 30% 碳纤维)。

此前,索尔维 RadelR-7000 牌聚苯砜树脂已被 Airbus 采纳并应用于航天器材的生产。(中塑在线)