

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.022

组合发泡剂对聚苯乙烯发泡行为的影响研究

王向东,汪文昭,周洪福,刘本刚,刘伟

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:采用物理发泡剂和化学发泡剂的组合发泡剂对聚苯乙烯(PS)在串联挤出发泡机组中进行连续挤出发泡,探讨了不同含量发泡剂和不同发泡温度对 PS 发泡行为的影响。通过真密度测定仪和扫描电子显微镜对发泡制品的密度、发泡倍率和泡孔形态进行测试。研究表明,采用组合复合发泡剂后,PS 发泡制品的泡孔密度明显提高,发泡倍率增加,泡体结构优于单独使用物理发泡剂或化学发泡剂的发泡制品。在发泡温度为 120℃,CO₂ 注气量为 5 mL/min,化学发泡剂用量为 3 份, SiO₂ 用量为 1 份时,样品具有最佳泡孔形态,发泡倍率为 18.42,泡孔密度为 3.53×10^6 个/cm³。

关键词:挤出发泡;聚苯乙烯;组合发泡剂;泡沫材料;泡孔形态

中图分类号:TQ328.4, TB324

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2013)01-0091-05

Effects of Compound Foaming Agents on Foaming Behavior of Polystyrene

Wang Xiangdong, Wang Wenzhao, Zhou Hongfu, Liu Bengang, Liu Wei

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

Abstract : Foaming extrusion of polystyrene(PS) was processed using the combination of physical and chemical foaming agents on the single-single screw extruder tandem extrusion line. The effects of foaming agents and foaming temperature on the foaming behaviors of PS were discussed. The foam density and foam morphology of PS were tested by densitometer and scanning electron microscopy. The results show that the cell density and expansion ratio of samples increase, and the cell morphology of PS improves effectively using compound foaming agents, compared with the foaming products produced by physical or chemical foaming agent alone. From the experiment data, when the forming temperature is 120 °C, CO₂ volume flow rate is 5 mL/min, chemical agent content is 3%, and SiO₂ content is 1%, PS form has optimal cell morphology, whose expansion ratio and cell density of sample is 18.42 and 3.53×10^6 cells/cm³, respectively.

Keywords : extrusion foaming ; polystyrene ; compound foaming agent ; foaming materials ; cell morphology

挤塑聚苯乙烯(PS)是 20 世纪 60 年代研制成功的一种新型绝热材料。由于具有闭孔的泡体结构,因而其绝热性能、尺寸稳定性、压缩强度等性能十分优异,所以广泛应用到墙体保温、倒置式屋面保温、复合钢管等领域^[1]。

在挤出发泡过程中,根据所使用发泡剂种类不同,通常可以分为物理发泡法和化学发泡法。化学发泡法是将化学发泡剂先与物料进行机械混合,然后在挤出过程中化学发泡剂在一定温度下分解出发泡气体,随后与聚合物熔体混合并发泡成型;而物理发泡法是将物理发泡剂定量定压直接注入到挤出机机筒内,与聚合物熔体进行混合溶解,然后在一定温度下发泡成型^[2]。

PS 挤出发泡早期,科研人员采用氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)作为发泡剂,由于 CFC 和

HCFC 在 PS 中有较高的溶解度。如 Y. Sato 等^[3]在研究中发现,在温度 348.16 K 时, HFC-134a 在 0.333, 1.308 MPa 压力下的溶解度分别为 10.9, 44.3 g/kg,由此能得到质量较好的泡沫制品^[4]。然而, CFC, HCFC 释放到大气中将破坏臭氧层,造成很大的环境危害。随着《蒙特利尔议定书》的规定,将淘汰或逐步淘汰对这些发泡剂的使用。一种新的发泡剂的需求迫在眉睫^[5]。CO₂ 作为一种环境友好型发泡剂,价格便宜,对环境无污染,近年来被人们当作一种 CFC 和 HCFC 发泡剂的替代物^[6-9]。但 CO₂ 存在溶解度较低、扩散系数大等不足,很难得到稳定的加工条件^[10],要利用 CO₂ 作为发泡剂,还需

联系人:王向东,博士,高级工程师,主要从事聚合物发泡材料的研究开发

收稿日期:2012-10-19

要进行一定的发泡剂组合,以弥补 CO₂ 发泡剂单独使用时的不足,然而目前在这方面的研究仍然较少。

笔者采用物理发泡剂和化学发泡剂的组合发泡剂进行 PS 连续挤出发泡成型,旨在探讨组合发泡剂的协同作用(物理发泡剂 CO₂ 是主发泡剂,用于 PS 发泡,有利于环保;化学发泡剂是助发泡剂,用于提高补充 CO₂ 在加工过程中的损失并改善泡孔形态)对 PS 发泡材料泡体结构的影响,以得到稳定加工条件,从而进一步研究 PS 挤出发泡成型,为挤塑 PS 产品的研究和生产提供更多理论支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS: 666D, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

化学发泡剂: A1, 市售;

微米级二氧化硅 (SiO₂): 市售;

CO₂: 纯度 99.5%, 市售。

1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q100 型, 美国 TA 仪器公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: XNR-400 型, 承德市金建仪器检测有限公司;

双螺杆挤出机: CTE35 型, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司;

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;

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

单螺杆发泡成型机组: 自制。

1.3 试样制备

使用恒温箱, 将 SiO₂ 在 80℃ 下烘干 8 h, 然后按照 PS 100 份, SiO₂ 0~3 份, 化学发泡剂 1~3 份的配比, 采用双螺杆挤出机制备成核母料, 挤出机从加料口到口模温度依次为 175, 195, 200, 200, 200, 195℃, 螺杆转速为 100 r/min。

分别将成核母料、PS 纯料和化学发泡剂按配比在高速混合机中高速混合 5 min, 然后在单螺杆挤出机上进行挤出发泡, 物理发泡剂 CO₂ 在单螺杆挤出机的熔融段 (2 区) 注入, 设定合适的螺杆转速和挤出机各段的温度, 经过冷却后取样, 制备 PS 发泡试样^[11], 试样配方见表 1。

表 1 试样配方

配方编号	PS / 份	SiO ₂ / 份	化学发泡剂 / 份	CO ₂ / (mL · min ⁻¹)
1 #	100	0	1	2
2 #	100	1	1	2
3 #	100	3	1	2
4 #	100	1	1	5
5 #	100	1	3	5

1.4 性能测试和结构表征

PS 发泡行为测试: 采用真密度分析仪对 PS 发泡制品的表观密度进行测试, 每组样品测试 3 次, 取平均值。

将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泡体的结构, 加速电压 10 kV。

发泡材料泡孔尺寸和泡孔密度计算: 泡孔密度即每立方厘米未发泡材料中泡孔的个数, 采用计算机软件分析 SEM 照片, 由式 (1)、式 (2) 进行计算^[12]:

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

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

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 成核剂 SiO₂ 对 PS 发泡行为的影响

按照 1 #, 2 #, 3 # 配方, 设定适当的转速, 在 180℃ 的发泡温度 (挤出机第二阶温度都设于 180℃, 由于第二阶生产线长, 足够熔体进行热交换, 因而将发泡温度代指挤出机第二阶温度) 进行挤出发泡, 不同成核剂 SiO₂ 含量下泡孔形态参数见表 2。从表 2 可以看出, SiO₂ 含量为 1 份时, 与不加 SiO₂ 的样品相比泡孔密度并没有发生较大的改变, 而当 SiO₂ 含量增加到 3 份时, 其泡孔密度提高到 3.87×10^5 个/cm³。当 SiO₂ 的添加量为 1 份时, 由于添加量少, 泡孔密度并没有发生较大改变。而随着 SiO₂ 含量添加到 3 份, 泡孔密度增加了近一倍。这是由于 SiO₂ 在发泡过程中充当着异相成核剂。根据经典的成核理论, 添加 SiO₂ 将会降低泡孔成核的能垒^[13]。所以, 在较低的过饱和压力下, 泡孔便

可以更早地成核。随后,形成 CO_2 泡孔核被活化并开始成长。形成的 CO_2 泡孔和更低的成核自由能将会促进泡孔的成核,泡孔增长,导致样品有更高的泡孔密度。3[#]配方试样中添加了3份 SiO_2 ,因而其自由能垒较1[#]配方试样降得更低,成核较泡孔增长更有优势,所以泡孔尺寸增长较小。

表2 不同配方下泡孔形态参数

配方编号	泡孔尺寸/ μm	泡孔密度/(个 $\cdot\text{cm}^{-3}$)
1 [#]	212.23	2.03×10^5
2 [#]	221.01	2.41×10^5
3 [#]	131.28	3.87×10^5

图1分别为1[#],2[#],3[#]配方试样在放大200倍的SEM照片。从图1可以看出,1[#],2[#]试样泡孔形状为椭球形,这是由于成核密度太小,泡孔与泡孔之间的距离大于两者之间的半径和,因而泡孔彼此之间的生长不受到干扰,最终形成了球形泡孔。3[#]试样中的泡孔较1[#],2[#]试样明显增多,并且泡孔壁也较薄,因而可以看出增加 SiO_2 用量将导致泡孔密度的增加。但是在高温下, CO_2 扩散系数较大,导致发泡剂大部分扩散到大气中,因而3[#]试样在泡孔生长阶段因发泡剂不足而导致泡孔尺寸较小,泡孔彼此之间没有发生生长过程中的碰撞,不能形成规整的五棱十二面泡孔形貌。同时,由于高温下PS熔体强度低,图1中出现了明显的泡孔破裂现象。

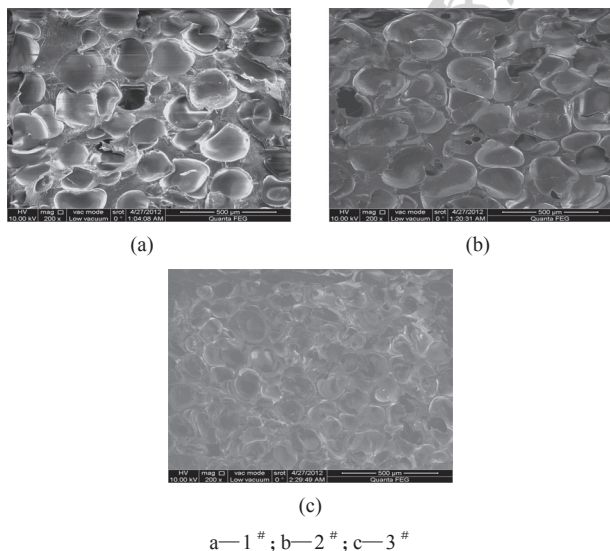
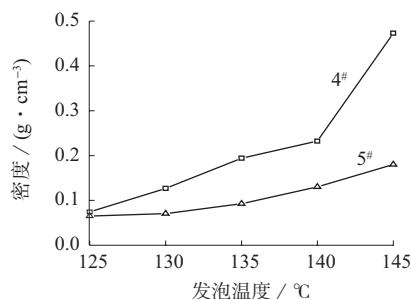
a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]

图1 不同配方试样放大200倍的SEM照片

2.2 化学发泡剂对PS发泡行为的影响

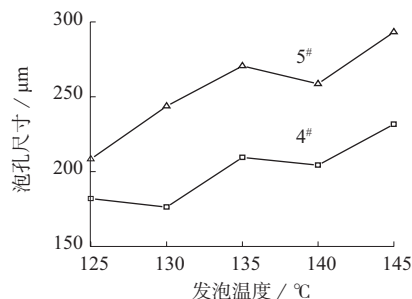
图2为4[#],5[#]试样在不同温度下的密度对照图。从图2可以看出,在145℃时,4[#]试样的密度较5[#]试样大很多。而随着温度的下降,4[#]试样密度下降很快,当发泡温度降到125℃时,两者之间的密度

越来越接近。

图2 不同温度下4[#],5[#]试样的密度对照图

当温度较高时,由于 CO_2 扩散系数很大^[6],大部分的气体扩散到空气中去,在发泡过程中,只有少量的 CO_2 在PS熔体中成核发泡,因而并不能生产出很高倍率的制品。添加的化学发泡剂在一定的温度下分解产生气体,对于物理发泡剂的不足起到了一定的补充作用,所以3份化学发泡剂较1份化学发泡剂有更高的发泡倍率,并且随着温度的降低,其制品密度降低的程度较小。随着温度的降低, CO_2 的扩散系数减少,同时PS的熔体强度也提高,扩散到大气中的 CO_2 的量减少,因而其制品的密度随着温度的降低迅速降低。当温度降低到125℃时,二者的密度接近。所以,在较高的发泡温度下单独采用 CO_2 作为发泡剂不能生产出较高倍率的发泡制品,当加入适量的化学发泡剂,在一定程度减缓了由于 CO_2 不足而产生的发泡倍率不高。

泡孔的形成一般分为三个阶段,即成核阶段、泡孔增长和泡孔成型^[14]。图3示出4[#],5[#]配方试样在不同温度下的泡孔尺寸。

图3 不同温度下4[#],5[#]试样的泡孔大小

从图3可以看出,5[#]试样的泡孔尺寸较4[#]试样的泡孔尺寸大,两者的泡孔尺寸随着温度的下降呈下降趋势。在高温下,由于大部分 CO_2 气体扩散到大气中,在泡孔增长阶段没有足够的气体可以使泡孔成长。在添加了3份的化学发泡剂的制品中,由于化学发泡剂分解产生了气体,可以促使泡孔在

泡孔增长阶段的生长,所以加入 3 份化学发泡剂的泡沫制品较 1 份化学发泡剂的泡沫泡孔的尺寸大,因而,也能生产出密度更低的泡沫制品。

2.3 温度对 PS 发泡行为的影响

按照 5[#] 配方,调整发泡温度从 180 ℃ 降到 120 ℃,并以 5 ℃ 为间隔,研究温度对 PS 发泡行为的影响,结果见图 4。通过玻璃化转变温度 (T_g) 测试,发现 PS 的 T_g 为 97℃ 左右。随着 CO₂ 的注入,将对 PS 有增塑的效果,降低 PS 的 T_g ,从理论上讲,只要保证在链段运动的最低温度以上,就可以对 PS 进行挤出发泡。在挤出发泡过程中,PS 发泡的温度越低,则会有更高的熔体强度,在适当的注气量下,会减少甚至消除泡孔破裂的现象,有利于提高闭孔率和发泡倍率^[15-16]。当降温到 120 ℃ 以下时,物料黏度过大,导致发泡机组的扭矩增大,可加工性差,挤出发泡加工困难。

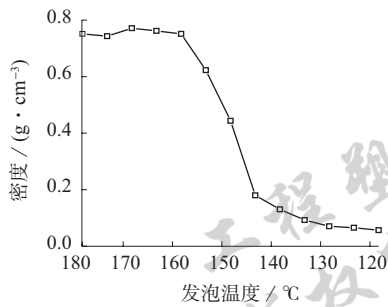


图 4 不同发泡温度下 PS 泡沫的密度

从图 4 可以看出,随着发泡温度的降低,泡沫密度先是维持不变,在 160 ℃ 之后,密度急剧下降,当温度在 140 ℃ 时,密度又开始维持不变,在 120 ℃ 有最低密度,为 0.057 g/cm³。

图 5 示出不同发泡温度下泡孔结构的 SEM 照片,对应的发泡倍率、泡孔尺寸和泡孔密度见表 3。发泡温度为 180 ℃ 时,当 PS 与 CO₂ 均相体系从机头挤出时,由于压力降的作用,CO₂ 快速成核发泡。而此时熔体的温度很高,CO₂ 在 PS 熔体中扩散系数很大,从而大部分 CO₂ 气体扩散到大气中,由于物理发泡剂的量不足,因而有较小的发泡倍率。同样由于发泡剂的不足,不易成核,因而泡孔密度很小,泡孔壁很厚。由于熔体温度很高,物料的熔体黏度小,强度低,因而即使在泡孔密度很小的情况下,也出现了泡孔合并和破裂的现象^[17]。

从 180 ℃ 降到 160 ℃,由于温度仍较高,PS 的熔体强度很低,大部分 CO₂ 气体扩散到大气中,因而存在于制品中的 CO₂ 量很少,其对改变 PS 制品密

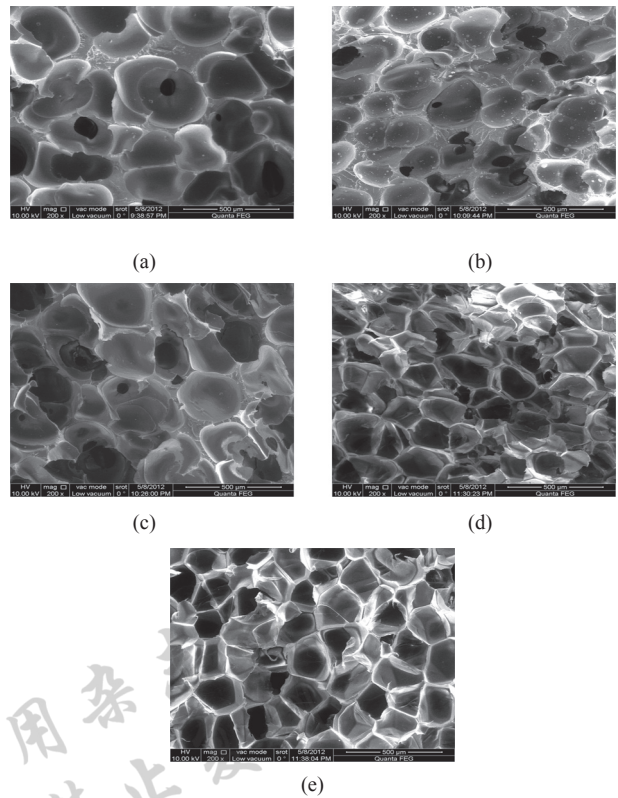


图 5 不同发泡温度下泡孔结构的 SEM 照片

表 3 不同温度的发泡倍率、泡孔尺寸和泡孔密度

发泡温度 / ℃	发泡倍率	泡孔尺寸 / μm	泡孔密度 / (个 · cm ⁻³)
180	1.40	362.67	7.31 × 10 ⁴
160	1.40	256.10	2.07 × 10 ⁵
150	2.37	310.55	2.49 × 10 ⁵
125	16.10	208.30	3.16 × 10 ⁶
120	18.42	221.59	3.53 × 10 ⁶

度的程度并不大,所以,在此区间内,PS 制品的密度都很大,温度的降低并不能使密度发生改变。而在这个过程中,由于温度的降低,PS 熔体强度增加,泡孔合并现象减少,泡孔尺寸会逐渐减少,从 362 μm 减少到 256 μm,成核数增加,最终形成的泡孔密度会逐渐增加,由表 3 可以看出,泡孔密度增加了近 2 倍,然而,泡孔密度的增加,会使相邻之间的泡孔壁变薄,而此时 PS 的熔体强度很低,因而从图 5b 中看出,泡孔破裂现象较 180 ℃ 更加明显。

当温度继续降低时,PS 泡沫的密度急剧减少,随着温度降低,CO₂ 在 PS 熔体中的扩散系数急剧减小,存在于制品中的发泡剂含量的增加,导致了泡孔成核数和泡孔尺寸的进一步增长,从表 3 数据中可以看出,泡孔尺寸和泡孔密度都有了增加。

当温度降低到 125 ℃ 时,气体的扩散系数进一步减少,存在于制品中发泡剂的含量增加,因而密度

下降。随着温度的降低,黏度增加很大,黏度的增加阻碍了泡孔的增长,因而从图 5d 可以看出,泡孔的尺寸变小。随着泡孔密度的增加,导致泡孔之间有了相互挤压,形成了五边十二面体泡孔形态,同时,泡孔壁的逐渐变薄也造成了泡孔的破裂。从表 3 可以看出,120℃较 125℃的泡孔尺寸增加,这是由于温度的降低,CO₂ 的扩散系数进一步降低,存在于制品中的 CO₂ 气体增加,导致了泡孔尺寸和泡孔密度的增长。而在 120℃的 PS 熔体强度很大,从图 5e 可以看出,虽然泡孔壁很薄,但泡孔破裂现象不明显,因而有着较为完整的五边十二面体泡孔形貌。此时,产生最好的泡沫制品,其发泡倍率在 18.42,泡孔密度为 3.53×10^6 个/cm³。

3 结论

(1)SiO₂ 作为成核剂,当用量为 1 份时,对泡孔密度没有太大的影响,当用量为 3 份时,泡孔密度增加了一倍,泡孔尺寸减少了 40% 左右。

(2) 在高温下,CO₂ 的扩散系数很大,大部分气体扩散到大气中,化学发泡剂在受热的情况下分解产生气体,在一定程度上填补了发泡过程中的物理发泡剂不足,使样条有更大泡孔尺寸和发泡倍率。

(3) 当发泡温度为 120℃,CO₂ 注气量为 5 mL/min,化学发泡剂用量为 3 份,成核剂用量为 1 份时,样品具有最佳泡孔形态,发泡倍率为 18.42,泡孔密度为 3.53×10^6 个/cm³。

参考文献

- [1] 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. Plastic foam of extruded PS [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [2] 王向东,周洪福,刘伟,等.组合发泡剂对聚丙烯发泡行为的影响研究[J].工程塑料应用,2011,40(7):76-80.
Wang Xiangdong, Zhou Hongfu, Liu Wei, et al. Effects of compound foaming agents on foaming behavior of polypropylene [J]. Engineering Plastics Application, 2011, 40(7):76-80.
- [3] Sato Y, Iketani T. Solubility and adsorption of high pressure carbon dioxide to poly(styrene)[J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 144 (1-2):181-189.
- [4] Shankland I R. CFC alternatives for thermal insulation foams [J]. International Journal of Refrigeration, 1990, 13 (2):113-121.
- [5] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone [J]. Nature, 1974, 249:810-812.
- [6] Kumar V, Vanderwel M, Weller J, et al. Experimental characterization of the tensile behavior of microcellular polycarbonate foams [J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 1994, 116(4):439-445.
- [7] Tsivintzelis I, Angelopoulou A G, Panayiotou C. Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study [J]. Polymer, 2007, 48(20):5 928-5 939.
- [8] Tsivintzelis I, Pavlidou E, Panayiotou C. Biodegradable polymer foams prepared with supercritical CO₂-ethanol mixtures as blowing agents [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 42(2):265-272.
- [9] Han X M, Koelling K W, Tomasko D L, et al. Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO₂ [J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(11):2 094-2 106.
- [10] Tomasko D L, Burley A, Feng Lu, et al. Development of CO₂ for polymer foam applications [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3):493-499.
- [11] 刘伟,王向东.高熔体强度聚丙烯/低密度聚乙烯共混体系的挤出发泡行为研究[J].工程塑料应用,2011,39(10):78-83.
Liu Wei, Wang Xiangdong. Study on high melt strength polypropylene/low density polyethylene blends extrusion foaming behavior [J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):78-83.
- [12] 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 CO₂ as foaming agent [J]. China Plastic, 2010, 24(1):69-73.
- [13] Guo Zhihua, Burley A C, Kurt W, et al. CO₂ bubble nucleation in polystyrene: Experimental and modeling studies [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(3):2 170-2 186.
- [14] Shafi M A, Joshi K, Flumerfelt R W. Bubble size distributions in freely expanded polymer foams [J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(4):635-644.
- [15] Zhang Zhiyi, Handa Y P. An in situ of plasticization of polymers by high-pressure gases [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1998, 36(6):977-982.
- [16] Pantoula M, Panayiotou C. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems Part I. Sorption [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2006, 37(2):254-262.
- [17] Park C B, Behraves H A, Venter R D. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂ [J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(11):1 812-1 823.

波兰科学家发明用糖制造聚酰胺方法

据波兰通讯社报道,格但斯克理工大学的科学家在波兰科技基金会新聚酰胺和合成物特性研究项目资助下成功开发出用糖制造聚酰胺纤维的方法。

据介绍,这种用糖的单体合成的聚酰胺,其物理特性和耐热性能与从石油中提取的类似。新型聚酰胺产品用途广泛,由于其吸收性能优越,可以制作运动服装,由于是天然材料可以制作生物医学材料,用于包扎伤口。(慧聪网)