

偏氯乙烯-丙烯腈-苯乙烯共聚物颗粒发泡行为研究*

周树学 翁志学** 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘要 用显微镜实时监测实验方法研究了偏氯乙烯(VDC)-丙烯腈(AN)-苯乙烯(St)共聚物颗粒的发泡行为,考察的影响因素包括共聚物组成、发泡剂浓度、颗粒粒径、发泡温度等.实验发现,共聚物中AN或St单元含量提高,发泡速率降低.提高发泡温度或增加发泡剂浓度,均加快发泡速率.由于在聚合物颗粒发泡时存在发泡剂损失,小粒径的VDC-AN-St共聚物颗粒发泡速率快.当颗粒发泡生长较快时,发现有生长过头现象,这可能是由惯性生长造成的.

关键词 偏氯乙烯-丙烯腈-苯乙烯共聚物, 颗粒, 发泡行为

中空聚合物微球在用作轻量化填料及制备泡沫塑料方面具有重要用途,它们一般由聚合物颗粒发泡后制得.颗粒发泡与注模发泡和挤出发泡相比,虽然气泡形成都经过三个过程:成核、生长、合并,但聚合物颗粒属于自由发泡,尤其是粒径较小时,与外界接触的比表面大,发泡剂的扩散损失对中空聚合物微球制备的影响已变得不能忽略.有关注模发泡和挤出发泡的理论与实践,多有报道,例如,Amon和Deson^[1]提出了用于不可压缩牛顿流体中气泡生长的细胞模型,在考虑扩散系数随浓度变化后,此模型可很好描述LDPE的挤出发泡情况^[2];Upadhyay^[3]则基于Leonov本构方程提出了在注塑成型发泡中的变温单气泡生长模型,并用Han和Yoo^[4]的气泡生长实验数据进行验证.但有关颗粒发泡方面的研究,报道较少.本文选择偏氯乙烯(VDC)-丙烯腈(AN)-苯乙烯(St)三元共聚物颗粒作为研究对象,它具有耐溶剂性好、耐化学腐蚀性优、阻燃性好、尺寸稳定性好、对水汽、发泡剂阻隔性高等优点^[5],可用作冰箱的防结露隔热材料、人工合成木材等,也可用作涂料、混凝土、塑料的轻量化填料.专利中^[6]虽提出了VDC-AN-St共聚物中空微球制备工艺,但未研究其发泡行为,而发泡行为又是控制中空聚合物微球形态所必需的.因此,本文开展了VDC-AN-St共聚物颗粒发泡行为的研究,同时探讨了小粒径聚合物颗粒的发泡特点.

1 实验

1.1 含发泡剂 VDC-AN-St 共聚物颗粒的制备

VDC-AN-St共聚物颗粒采用悬浮聚合法自制,制备参见文献[7,8]方法.以氟里昂替代品1-氟-1,1-二氯乙烷(HCFC-141b,由杭州联发化工有限公司提供)作发泡剂,用悬浮浸渍法制备含发泡剂的VDC-AN-St共聚物颗粒.实验时,将VDC共聚物颗粒、水及HCFC-141b发泡剂按一定比例密闭在不锈钢封管中,将不锈钢封管置于恒温水浴中进行发泡剂吸收实验.HCFC-141b在VDC共聚物中的溶解量由溶解热力学平衡及发泡剂的加入量来控制.

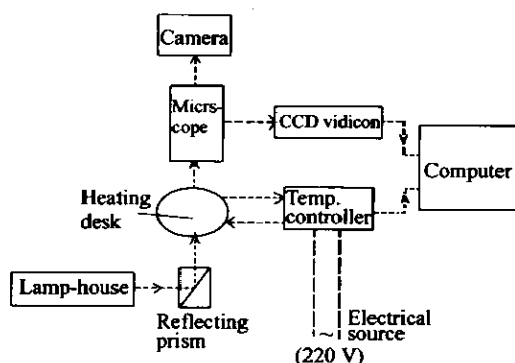


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for on-line monitoring the growth of VDC-AN-St terpolymer particle

1.2 发泡过程的实时监测

用计算机实时监测 VDC-AN-St 共聚物颗粒的

* 2001-12-24 收稿, 2002-02-28 修稿; ** 通讯联系人

发泡过程,其实验装置示意图如图 1 所示.

实时发泡实验过程如下:将载物热台温度调节至所需的温度,设置好计算机实时摄影程序的拍摄时间间隔.调节好显微镜的光路.把含发泡剂的 VDC-AN-St 共聚物颗粒轻置于载物热台上,同

时启动计算机自动摄影程序.按该方法得到的典型颗粒发泡过程照片见图 2 所示.测量图中的颗粒粒径变化,取同一实验条件下两个颗粒的粒径变化平均值来考察颗粒的发泡行为.

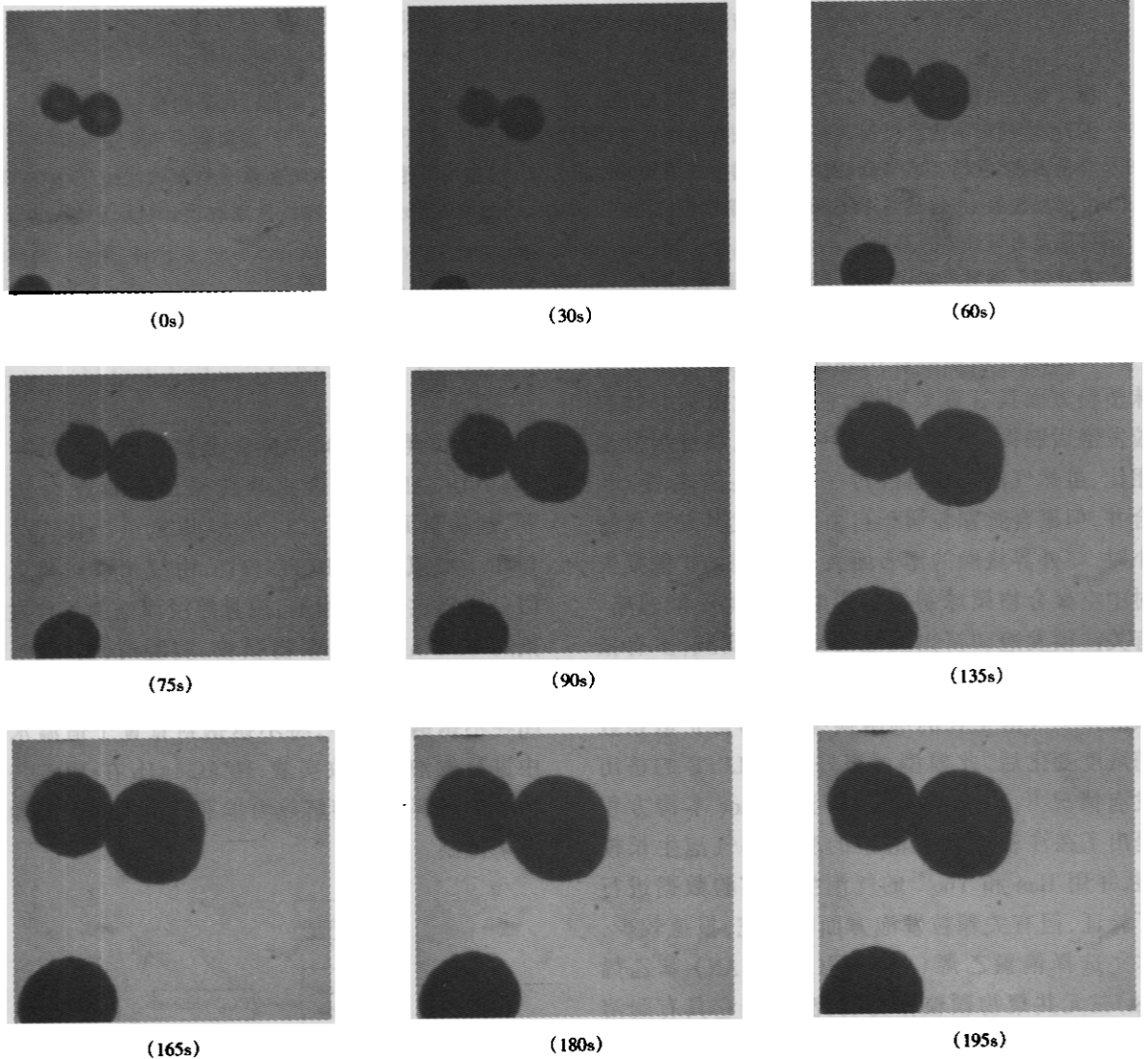


Fig. 2 Typical growth of VDC-AN-St terpolymer particles during heating at 80°C

2 结果与讨论

2.1 颗粒发泡过程分析及特点

VDC 聚合物颗粒从室温移至热空气中发泡,要经历吸热、成核、生长、定型等几个阶段.吸热通过颗粒外表层的空气自然对流和聚合物颗粒中的热传导来进行,对于球形颗粒,VDC 共聚物颗粒达传热平衡的时间可按球体内的一维瞬态导热形式求得^[9,10],其热吸收曲线见图 3.由图可见,当粒径小于 200 μm 时,VDC 共聚物颗粒在 1 s 以内就达到了吸热平衡.因此,对于发泡生长时间相对

较长的体系,聚合物颗粒吸热时间几乎可以忽略不计.

VDC 共聚物颗粒在加热条件下,除了吸热外,同时也开始成核.由于成核难于被实验单独观察到,因此,在研究发泡行为时,一般均认为成核同时发生且是一个瞬间过程.

VDC 共聚物颗粒发泡结束后,还要经历冷却到室温的定型阶段.图 4 表示 VDC 共聚物中空颗粒在程序降温后的粒径变化.由图可见,只有在初始降温时,颗粒粒径稍有回缩,这是由于降温后气泡体积收缩造成的.图中同时显示,在大于共聚物

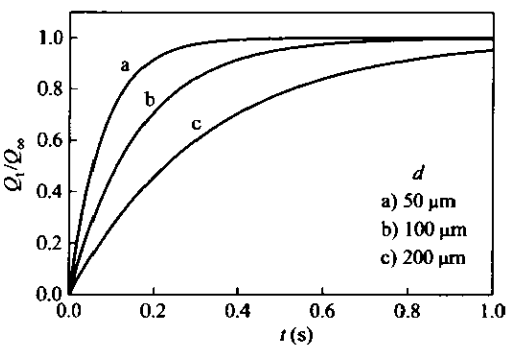


Fig. 3 Curves of heat transfer kinetics in VDC polymer particle with different diameter
 $\lambda = 0.15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $\alpha = 162.6 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, $C_p = 1.1392 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, $\rho = 1.37 \text{ g/cm}^3$

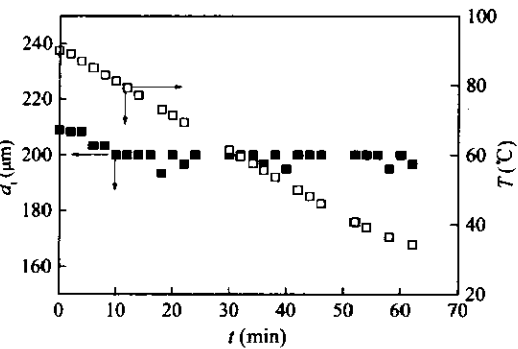


Fig. 4 Variation of the diameter of expanded VDC-AN-St terpolymer particle during cooling stage

T_g (62℃)以上的温度(80℃)下,粒径就停止了变化.这是因为回缩过程中也需要聚合物的流动,因此,粒径的变化不但与气泡体积收缩有关,也与聚合物的流动性有关.随着温度的下降,聚合物的流动性迅速降低,限制了聚合物的回缩,使聚合物颗粒并不一直达到力的平衡.可以预计,发泡温度越高,回缩率越大;降温速率越快,回缩率越小.因此,发泡颗粒在室温下的骤冷对颗粒的粒径影响较小.

在吸热和成核时间均可以忽略的情况下,VDC-AN-St 共聚物颗粒置于热空气中的膨胀生长主要属于气泡生长过程.

2.2 共聚物组成的影响

图 5 是共聚物组成对 VDC 共聚物颗粒发泡行为的影响.不同组成的 VDC-AN-St 三元共聚物的一些特性见表 1.由图可见,AN 含量高的样品 VAS1 和 VDC 结晶的样品 VAS5 均没有观察到颗粒的生长.而能发泡的高 St 含量的共聚物颗粒 (VAS2)由于聚合物流动性较差,也生长较慢.而

流动性较好的 VDC 共聚物颗粒(VAS4)则大大加快.因此,在相同温度下,VDC 共聚物中的 AN 或 St 含量增加后,VDC 共聚物颗粒的生长速度减慢.

Table 1 Some properties of VDC-AN-St terpolymer with different composition

Sample no	Molar composition VDC/AN/St	Crystallinity (%)	T_g	Density (g/cm^3)
VAS1	11.1/73.1/15.7	-	107.99	1.09
VAS2	15.6/19.9/64.5	Amorphous	97.83	1.07
VAS3	30.7/47.7/21.6	Amorphous	97.36	1.27
VAS4	51.0/21.6/27.4	Amorphous	62.59	1.37
VAS5	77.8/10.9/11.3	22.4	27.18	1.58

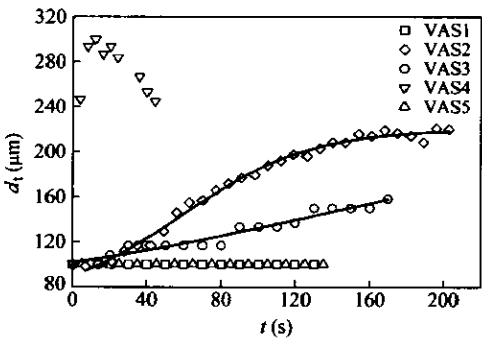


Fig. 5 Effects of composition on the growth of VDC-AN-St copolymer particle
Expanding temperature:110℃,original particle size:100 μm

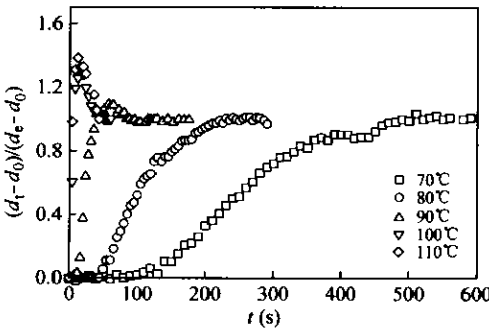


Fig.6 Effects of temperature on the growth of VDC copolymer particle
VAS4 sample, concentration of blowing agent: 13.6 g HCFC-141b/100 g, original particle size (d_0): 100 μm, d_t , d_e : the diameter of particles at t and at equilibrium time respectively

2.3 发泡温度的影响

发泡温度对 VDC 共聚物颗粒生长动力学的影响见图 6 所示.由图可见,温度升高,颗粒生长加快,温度的影响十分明显.在温度高达 100℃以上时,发泡在几秒中内就可以完成.温度升高能加

快发泡速率是由于高温下,聚合物的流动性好,发泡剂在聚合物中的扩散速率大造成的.另外,从图中还可见,在较高温度时,发泡颗粒存在先长大后又回缩至平衡的阶段,而且温度越高,这种现象越明显.产生这种现象可以是泡孔破裂、发泡剂扩散损失或惯性生长造成的.在上述高温发泡实验时,并没有观察到明显的破泡现象,如果是发泡剂扩散损失,则聚合物颗粒粒径将一直减小,不会达到平衡.因此,我们认为“生长过头”现象应是由惯性生长造成的.温度越高,生长速率越快,因而惯性生长越严重.在其它文献^[11]中,均忽略惯性生长的影响,因为在一般的成型发泡工艺中,气泡之间影响大,有相互抑制作用,因而抵消了可能的惯性生长.而对于 VDC 共聚物颗粒来说,其粒径小,气泡可以自由生长,因而快速生长时表现出高的惯性生长分量.

2.4 发泡剂浓度的影响

发泡剂浓度对颗粒生长动力学的影响见图 7.由图可见,随着发泡剂浓度的增加,VDC 共聚物颗粒生长速率加快,而且在快速发泡过程中也出现了同样的生长过头现象.聚合物中发泡剂含量的增加,一使聚合物流动性增加,二使发泡剂向气泡或环境的扩散速率增大,因而导致生长速率加快.但发泡颗粒平衡粒径随着发泡剂浓度的增加先增大后减小,见图 8,这表明发泡剂浓度过高,发泡剂在发泡过程中的损失量增加.因此,对于颗粒发泡而言,高的发泡剂浓度并不一直能得到高的发泡倍率.

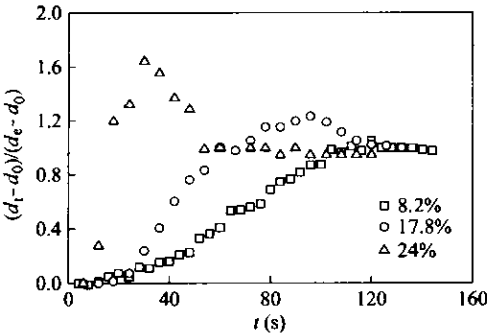


Fig. 7 Effects of concentration of blowing agent on the growth of VDC copolymer particle
VAS4 sample, expanding temperature: 90℃, original particle size: 100 μm

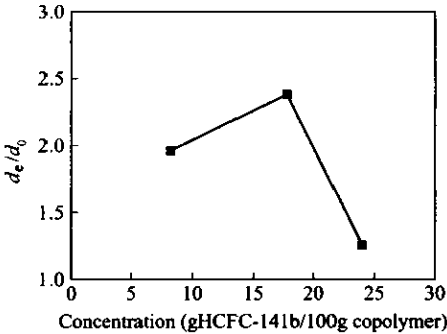


Fig. 8 Dependence of equilibrium diameter of particle on the concentration of blowing agent
VAS4 sample, expanding temperature: 90℃, original particle size: 100 μm

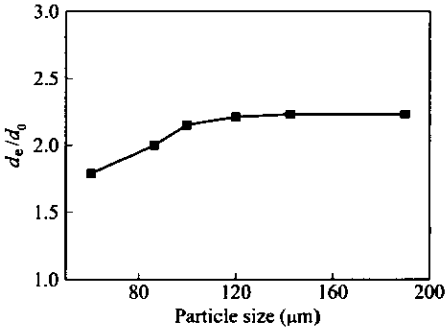


Fig. 9 Dependence of equilibrium diameter of particle on the original particle size
VAS4 sample, expanding temperature: 90℃, concentration of blowing agent: 13.6 g HCFC-141b/100 g dry VDC polymer

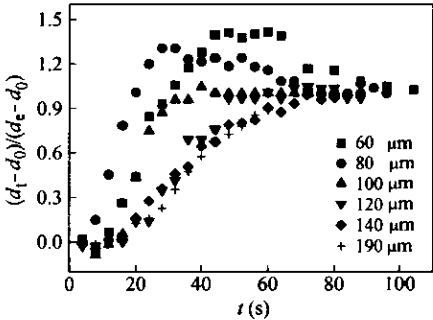


Fig. 10 Effects of particle size on the growth of VDC copolymer particle
VAS4 sample, expanding temperature: 90℃, concentration of blowing agent: 13.6 g HCFC-141b/100 g dry VDC polymer

2.5 VDC 共聚物颗粒粒径的影响

聚合物颗粒在发泡过程中,发泡剂向气泡中扩散与向环境中的扩散损失是一个竞争过程,粒径越小,发泡剂的损失比例将越大.颗粒初始粒径对 VDC-AN-St 共聚物发泡颗粒平衡粒径及生长动力学的影响分别见图 9 和图 10.由图可见,在粒径大于约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 时,颗粒初始粒径对发泡颗粒的平衡粒径影响较小,相应的颗粒生长动力学相差

不大,而当粒径小于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 时,发泡颗粒平衡粒径随着颗粒初始粒径的减小而减小,表明发泡剂的损失量增加,因此,图 10 中粒径小的颗粒生长较快,应是发泡剂扩散损失快,发泡能较早达到平衡造成的.图 10 中同时可见,只要颗粒生长速率一快,就存在“生长过头”现象,再一次证明了 VDC 共聚物颗粒发泡过程中存在惯性生长.

REFERENCES

- 1 Amon M, Denson C D. Polym Eng & Sci, 1984, 24(13): 1026 ~ 1034
- 2 Ramesh N S, Malwitz N. Polym Preprint, 1996, 37(2): 783 ~ 784
- 3 Upadhyay R K. Adv Polym Technol, 1985, 5: 55 ~ 64
- 4 Han C D, Yoo H J. Polym Eng & Sci, 1981, 21: 518
- 5 Lü Qun(吕群), Zhou Shuxue(周树学), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Polymer Materials(高分子材料), 1997, 4(30): 8 ~ 12; 52
- 6 Asahi Chemical Industry Corporation Limited. Japanese patent, C0j 6-136177. 1994-05-17
- 7 Zhou Shuxue, Weng Zhixue, Huang Zhiming, Pan Zuren. J Appl Polym Sci, 2001, 79(8): 1431 ~ 1438
- 8 Zhou Shuxue(周树学), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). J Chem Eng Chin Univ(高校化学工程学报), 2000, 14(6): 563 ~ 569
- 9 Yang Qiangsheng(杨强生), Pu Baorong(浦保荣). Advanced heat transfer(高等传热学). Shanghai(上海): Shanghai Jiaotong University Press(上海交通大学出版社), 1996. 62 ~ 64
- 10 Jiang Weijun(蒋维钧), Dai Youyuan(戴猷元), Gu Huijun(顾惠君). Principle of Chemical Engineering(化工原理). Beijing(北京): Tsinghua University Press(清华大学出版社), 1992. 481 ~ 484
- 11 Barlow E J, Langlois W E. IBM J, 1966, 329(21): 367

STUDY ON THE EXPANDING BEHAVIOR OF VINYLIDENE CHLORIDE-ACRYLONITRILE-STYRENE TERPOLYMER PARTICLES

ZHOU Shuxue, WENG Zhixue, HUANG Zhiming, PAN Zuren

(Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The expanding behavior of vinylidene chloride(VDC)-acrylonitrile(AN)-styrene(St) terpolymer particles containing 1-fluoro-1,1-dichloroethane(HCFC-141b) was monitored on line by a microscope equipped with a heating apparatus and an automatically photographing system. Effects of the factors such as copolymer composition, expanding temperature, concentration of blowing agent and particle size on the expanding behavior were investigated. It was found that an increase of AN or St units in VDC-AN-St terpolymer led to a decrease of expanding rate of particles. The expanding rate of VDC-AN-St copolymer particles increased with the increase of temperature and concentration of blowing agent, and decreased with the increase of the size of VDC terpolymer particles due to the loss of blowing agent to the surroundings. An “overshoot” phenomenon of particle growth was observed at high expanding rate, which may be attributed to the existence of inertia growth in free expansion of polymer particles.

Key words Vinylidene chloride-acrylonitrile-styrene terpolymer, Particle, Expanding behavior