

双峰泡孔结构聚苯乙烯材料的制备^{*}

许琳琼 黄汉雄^{**}

(华南理工大学 塑料橡胶装备及智能化研究中心 聚合物成型加工工程教育部重点实验室 广州 510640)

摘 要 以超临界二氧化碳(Sc-CO_2)为物理发泡剂,在高压釜中采用两种温度设定方式和降压对聚苯乙烯(PS)进行发泡,测试、分析发泡样品的泡孔结构、泡体密度和断面润湿性能.结果表明,仅通过降压只获得单峰的泡孔结构,而升温与降压协同作用可获得双峰的泡孔结构,大、小泡孔分别在升温 and 降压阶段成核形成;在发泡温度 100 °C、饱和温度 30 ~ 70 °C 下制备的发泡样品中,大、小泡孔的平均直径分别为 50 ~ 216 和 10 ~ 15 μm . 大泡孔的直径较大和密度较高都有利于降低样品的泡体密度,最低达 0.15 g/cm^3 . 单峰泡孔结构能在一定程度上提高样品断面的疏水性,使静态接触角(CA)从 PS 的本征值(87.1°)增大至 138.8°;双峰泡孔结构可赋予样品断面更高的 CA(155.1°),呈现超疏水特性.

关键词 双峰泡孔结构,超临界二氧化碳,发泡,过饱和,超疏水

双峰泡孔结构高分子材料的内部存在两种不同直径的泡孔^[1~6],兼具大、小泡孔的性能,小泡孔可提高材料的力学性能和绝热性能等,大泡孔可降低材料的泡体密度^[3, 6]. 相比于单峰泡孔结构材料,这种材料的开孔率明显提高^[4],有利于拓宽发泡材料在生物医学中组织工程方面的应用.此外,呈现双峰泡孔结构的材料断面可望呈现荷叶表面的超疏水性能.因此,双峰泡孔结构的高分子材料已越来越受到学术界和工业界的重视.

双峰泡孔结构高分子材料的制备方法主要有 3 种:两步降压法^[1, 2, 4, 5]、降温与降压协同法^[7]和双发泡剂法^[3, 6]. 其中前两种方法是以超临界二氧化碳(Sc-CO_2)为物理发泡剂,在高压釜中使聚合物产生两次泡孔成核而形成双峰泡孔结构高分子材料. Arora 等^[1]采用两步降压法首次制备了具有双峰泡孔结构的聚苯乙烯(PS)发泡材料;之后,一些研究者^[2, 5]对双峰泡孔结构形成的机理和影响因素进行了较详细的研究. Li 等利用降温与降压协同法对聚丙烯(PP)发泡获得了双峰泡孔结构^[7],但对聚乳酸(PLA)发泡时却没有获得双峰泡孔结构^[8],原因是降温前后 CO_2 在 PP 内的溶解度差别较大,而在 PLA 内的差别较小. 双发泡剂法是指在挤出发泡过程中通过两种物理发

泡剂,如水和正丁烷^[3]或 CO_2 ^[6],制备双峰泡孔结构高分子材料. 然而,这 3 种制备方法对设备或材料性能有特殊要求,因此,寻找一种更为可行的双峰泡孔结构高分子材料的制备方法具有重要的科学意义和应用价值.

本文采用高压釜间歇发泡方法,以 Sc-CO_2 为物理发泡剂,尝试通过调控高压釜中样品的升温方式并与降压作用协同制得双峰泡孔结构的 PS 发泡材料,并分析双峰泡孔结构形成的机理和饱和温度对泡孔结构的影响.

1 实验部分

1.1 原料和设备

PS, 牌号 951F, 熔体流动速率为 31.4 $\text{g}/10\text{min}$ (5 kg, 200 °C), 台湾台达化学工业股份有限公司; CO_2 , 市售工业级, 纯度为 99.5%.

单螺杆挤出机, 直径为 25 mm; 高压计量泵, 型号为 500D, 美国 ISCO 公司; 高压釜发泡装置, 自制^[9].

1.2 样品制备

将 PS 粒料置于真空干燥箱中在 80 °C 下干燥 8 h, 用挤出机在 180 °C 下挤出成型直径约 1.5 mm 的棒状样条并裁成约 10 mm 长.

利用高压釜发泡装置对 PS 进行发泡, 具体步

^{*} 2013-02-20 收稿, 2013-04-18 修稿; 国家自然科学基金(基金号 11172105)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: mmhuang@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13070

骤为:(1)将高压釜升温至设定的饱和温度,待温度稳定后将上述制备的棒状 PS 样条置于高压釜内,然后用小流量 CO₂ 吹洗高压釜 3~5 min;(2)关闭高压釜的卸压阀,通过高压计量泵注入 CO₂ 使釜内达到饱和压力(14 MPa);(3)采用 2 种温度设定方式,如图 1 所示. 其中方式(1)为传统方法,即饱和温度和发泡温度相同(均为 100 ℃),饱和时间为 340 min;方式(2)为两步升温法,即在饱和温度(30,50 或 70 ℃)下饱和 300 min 后,在约 15 min 内升温至发泡温度(100 ℃)并达到稳定,再保温 25 min;(4)打开卸压阀,将高压釜内的压力在 0.5 s 内降至大气压,并将制得的发泡样品置于空气中冷却至室温.

为获得上述方式(2)在快速降压前样品内的泡孔结构,通过快速冷却制备样品. 具体地,按上述设定饱和温度和发泡温度,经稳定、保温后将高压釜置于冰水中快速冷却 20 min 至约 0 ℃,在约 25 s 内缓慢降压至大气压,以在降压阶段尽量使样品内不产生泡孔.

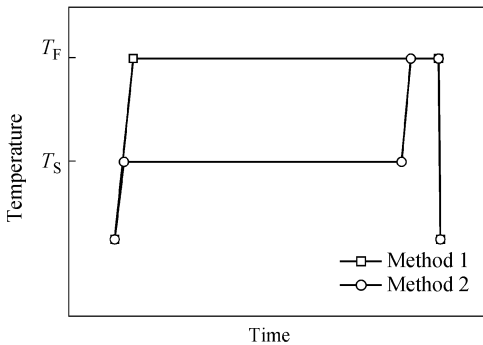


Fig. 1 Schematic of temperature evolution versus time in batch foaming process
 T_F : foaming temperature; T_S : saturation temperature

1.3 样品泡孔结构、泡体密度和润湿性能表征

将上述发泡样品在液氮中浸泡 10 min 后脆断,并对样品进行喷金,利用 SEM(Quanta 200, 荷兰 FEI 公司)观察其断面的泡孔结构,加速电压为 15 kV. 利用 Image Pro PLUS 5.1 软件分析发泡样品的 SEM 照片,计算得到泡孔的平均直径和密度,统计泡孔个数大于 100.

采用 ASTM D792-00^[10],根据式(1)计算样品的泡体密度(ρ_f):

$$\rho_f = \frac{w_s \rho_0}{w_s + w_1 - w_2} \tag{1}$$

式中, ρ_0 是水的密度, w_s 是样品的质量, w_1 是充满

水后比重瓶的质量, w_2 是包含水和样品的比重瓶的质量. 将发泡样品用刀片切成 5 mm × 5 mm × 15 mm 的长方体,采用 25 mL 的比重瓶,利用电子天平分别称取相应的质量.

利用接触角测量仪(OCA 40, 德国 Dataphysics),在室温下测定发泡样品在液氮中浸泡 10 min 后脆断的平整断面的静态接触角(CA)(座滴法),水滴体积为 4 μ L. 测试同一条件下制备的 5 个样品的 CA,结果取平均值.

2 结果与讨论

2.1 不同升温方式与降压协同对泡孔结构的影响

采用上述方式(1)和(2),其中饱和温度分别为 100 ℃ 和 30 ℃,制备得到的发泡样品的 SEM 照片如图 2 所示. 可见,通过方式(1)制得的样品呈现单峰的泡孔结构,其泡孔平均直径和泡孔密度分别为 23.25 μ m 和 1.24×10^8 cells/cm³;通过方式 2 制得的样品呈现双峰的泡孔结构,其大、小泡孔的平均直径分别为 49.99 和 10.46 μ m、泡孔密度分别为 3.63×10^6 和 5.58×10^7 cells/cm³. 前者单峰泡孔结构的泡孔平均直径介于后者双峰结构的大、小泡孔平均直径之间,且前者的泡孔密度大于后者的大、小泡孔的密度.

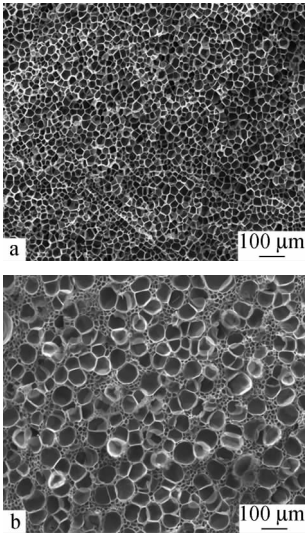


Fig. 2 SEM micrographs of PS foams prepared by (a) method (1) at T_S of 100 ℃ and (b) method (2) at T_S of 30 ℃

为分析方式(2)形成双峰泡孔的机理,采用上述的快速冷却方法获得快速降压前 PS 样品内的泡孔结构,结果如图 3 所示. 从图 3 可看出,降压之前样品内已有泡孔产生,不过泡孔尺寸分布

不均匀,泡孔壁较厚.此时样品内泡孔的平均直径和密度分别为 $13.02\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.12\times 10^8\text{ cells/cm}^3$,与快速降压后所制备发泡样品(图 2(b))内的大泡孔相比,泡孔平均直径明显较小,泡孔密度要大两个数量级.这表明利用方式(2)对 PS 发泡时,在升温-保温阶段所形成的泡孔(图 3)在快速降压阶段会进一步长大甚至合并.这是因为该 H 形成的泡孔的直径明显比降压时因热力学不稳定而成核形成的新泡孔的大,使前者泡孔内的压力比后者的低^[11],从而导致降压时产生的过饱和气体容易进入大泡孔内使其进一步长大.

根据以上分析,对无定形高分子材料,采用方式(2)通过升温与降压协同制备双峰泡孔结构的泡孔演变可由图 4 描述.在一定温度和压力下,将超临界二氧化碳(Sc-CO_2)溶解于高分子材料中形成高分子材料/ Sc-CO_2 饱和体系(图 4(a));在升温至发泡温度的阶段,产生大的热力学不稳定

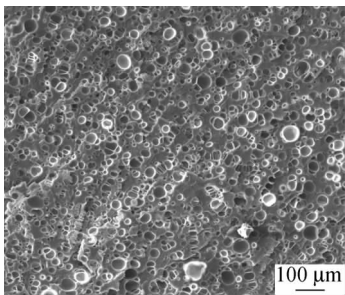


Fig. 3 SEM micrograph of PS foam prepared before depressurization in method (2)
 $T_{\text{S}}: 30\text{ }^{\circ}\text{C}; T_{\text{F}}: 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

以致在材料中产生大量气泡核,气泡核在保温阶段逐渐长大而形成较大的泡孔(图 4(b));快速降压 H,材料中未发泡区域会产生大量气泡核,最终形成小泡孔,由于过饱和气体的进入和泡孔的合并使前述升温阶段形成的大泡孔的直径增大、密度减小(图 4(c)),最终形成双峰的泡孔结构.

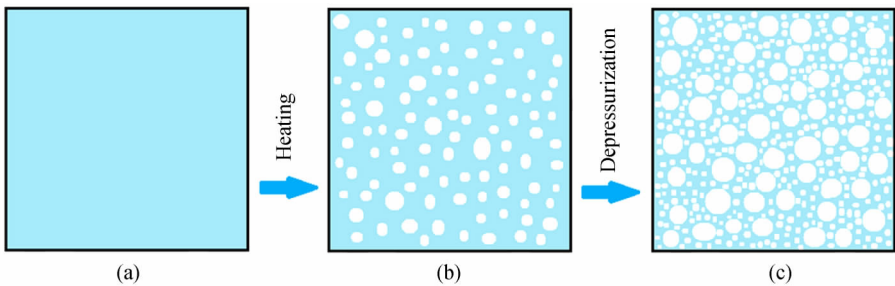


Fig. 4 Schematic of formation mechanism of bi-modal cellular structure: (a) initial state, (b) large bubble nucleation and growth and (c) small bubble nucleation and growth, and large bubble further growth

2.2 饱和温度对双峰泡孔结构的影响

图 5 为采用方式(2)在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 饱和温度下发泡的 PS 样品断面的 SEM 照片.可见,这两种样品也呈现双峰的泡孔结构.结合图 2(b)和图 5 可看出,饱和温度明显影响大、小泡孔的平均直径和密度.当其从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,大泡孔的平均直径近似线性地由 49.99 增大至 $215.97\text{ }\mu\text{m}$ 、密度由 3.63×10^6 急剧减小至 $7.38\times 10^4\text{ cells/cm}^3$,原因简述如下:当发泡温度一定、饱和温度提高时,这两者温度差减小,升温产生的气体过饱和度减小,使泡孔的临界自由能和临界直径增大,导致成核速率减小、泡孔密度减小^[12];其次,饱和温度提高使泡孔长大的阻力减小,导致泡孔的直径增大、密度减小^[5,13-15].而从图 6(b)可看出,随饱和温度提高,小泡孔的平均直径略有增大、密度先增加后降低.这是因为,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 饱和温

度下,高的大泡孔密度(见图 2(b)和图 6(a))导致降压前样品内的未发泡区域较小,第二次成核区域较小,最终形成低的小泡孔密度;当饱和温度提高至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,大泡孔密度降低近一个数量级,使第二次成核区域增大,导致小泡孔密度增加;而当饱和温度继续提高至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,第二次成核区域未见明显变化,小泡孔密度随饱和温度提高而降低.

为验证双峰泡孔结构的形成机理,本文也对 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 饱和温度下快速降压前的 PS 样品进行快速冷却处理,发现样品内也有泡孔(本文未示出).经统计,两样品内泡孔的平均直径分别为 43.40 和 $109.58\text{ }\mu\text{m}$ 、密度分别为 3.91×10^6 和 $2.01\times 10^5\text{ cells/cm}^3$,与快速降压后所制备发泡样品(图 5)内的大泡孔相比,泡孔平均直径明显较小,泡孔密度则明显较大,与在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 饱和温度下

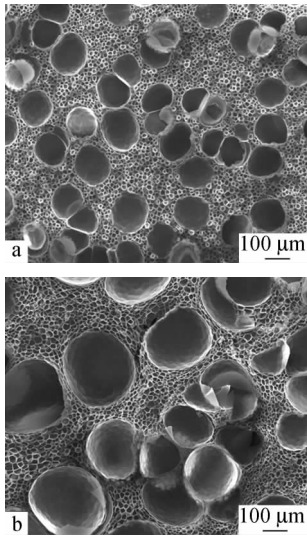


Fig. 5 SEM micrographs of PS foams prepared by method (2) at T_s of (a) 50 °C and (b) 70 °C

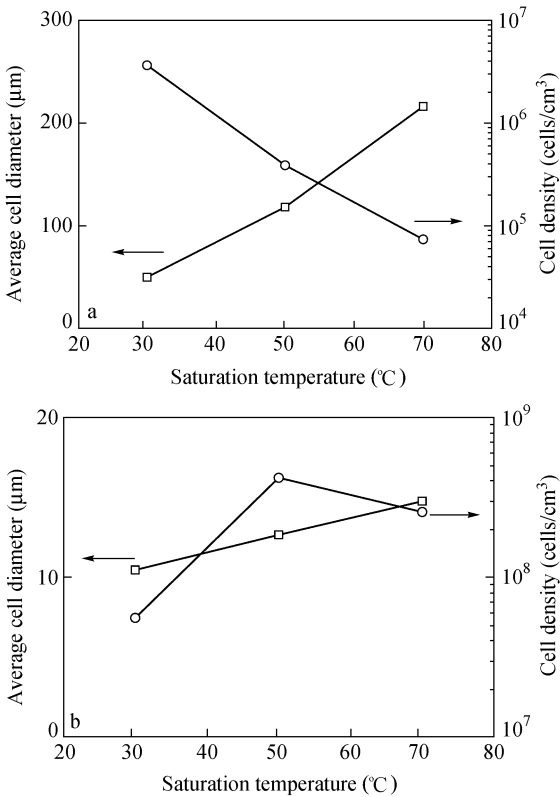


Fig. 6 Average diameter and density of (a) large and (b) small cells in PS foams prepared by method (2) under different saturation temperatures

快速降压前后制备的发泡样品泡孔结构的变化规律一致(见图 2(b)和图 3). 此外,结合图 3 的统计结果可得,当饱和温度从 30 °C 提高至 70 °C 时,快速降压前样品内泡孔的平均直径逐渐增大、密度急剧减小,与快速降压后所制备的发泡样品内

大泡孔的平均直径和密度随饱和温度的变化规律(见图 6(a))一致. 这两者结果进一步验证了上述双峰泡孔结构的形成机理.

图 7 为采用方式(2)制备的发泡样品中大、小泡孔的平均直径比和密度比以及样品泡体密度随饱和温度的变化曲线. 从图 7(a)可看出,当饱和温度从 30 °C 提高至 70 °C 时,大、小泡孔的平均直径比由 4.78 线性增加至 14.64,泡孔密度比由 6.50×10^{-2} 急剧减小至 2.89×10^{-4} . 因此,改变饱和温度可调控发泡样品的泡孔结构和性能. 从图 7(b)可见,当饱和温度为 30 °C 时,高的大泡孔密度使样品具有较低的泡体密度(0.30 g/cm^3),明显低于通过方式(1)制得的样品的泡体密度(0.50 g/cm^3);而当饱和温度为 70 °C 时,大的大、小泡孔平均直径使样品具有更低的泡体密度(0.15 g/cm^3).

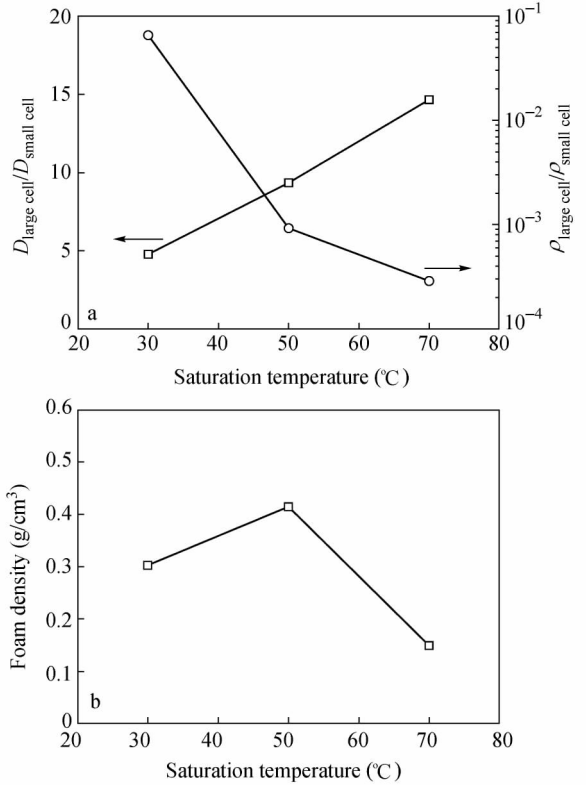


Fig. 7 (a) Ratios of average diameters and densities of large cells to small cells and (b) foam density of PS foams prepared by method (2) under different saturation temperatures

2.3 泡孔结构对润湿性能的影响

本文尝试测试上述两种方式制备的 4 种 PS 样品断面的润湿性能. 图 8 显示水滴在 4 种样品断面的润湿状态. 从图 8 可看出,通过方式(1)制备的单峰泡孔结构样品断面的 CA 为 138.8°,明显高于 PS 的本征值 87.1°(本文未示出);通过方

式(2)在 30,50 和 70 ℃ 饱和温度下制备的双峰泡孔结构样品断面的 CA 分别为 153.3°,147.7° 和 155.1°,可见,在 30 和 70 ℃ 饱和温度下制备的样品断面出现超疏水特性(大于 150°).

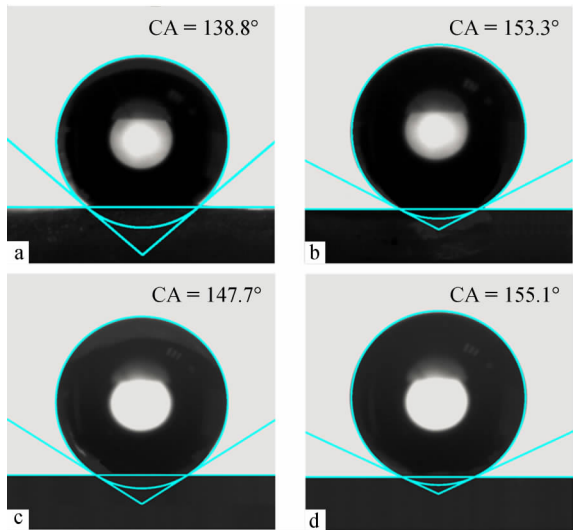


Fig. 8 Water droplets on fractured surfaces of PS foams prepared by (a) method (1) at T_s of 100 ℃ , (b) method (2) at T_s of 30 ℃ (c) method (2) at T_s of 50 ℃ and (d) method (2) at T_s of 70 ℃ , respectively

下面对单、双峰泡孔结构样品断面所呈现的疏水性进行解释.如图 9 所示,可以把发泡样品断面的泡孔壁当做表面微结构,泡孔半径和泡孔直径分别当做表面微结构的高度和间距.对单峰泡孔结构样品断面(图 9(a)),一方面由于表面微结构具有较大(约 6.68)的深宽比(即泡孔半径与泡孔壁厚度之比),能有效阻碍表面的水滴润湿微结构底部,使被困在水滴与微结构之间的空气体积较大,促进复合润湿状态的形成^[16-18];另一方面,较薄(约 1.74 μm)的泡孔壁和较大(约 23.25 μm)的微结构间距使固-液接触面积较小,从而促进断面 CA 的增加^[18,19].对双峰泡孔结构样品断面(图 9(b)),大泡孔的存在使固-液接触面积进一步减小,且大、小泡孔之间的泡孔壁构成的微结构的深宽比增大,使被困的空气体积增大,这两者均可促进 CA 的进一步增加,增加的幅度则由固-液接触面积和被困的空气体积的大小共同决定.对 30 ℃ 饱和温度下制备的双峰泡孔结构样品的断面,高的大泡孔密度使断面具有较小的固-液接触面积,且大、小泡孔之间的泡孔壁构成的微结构的深宽比达 14.37,使被困的空气体积

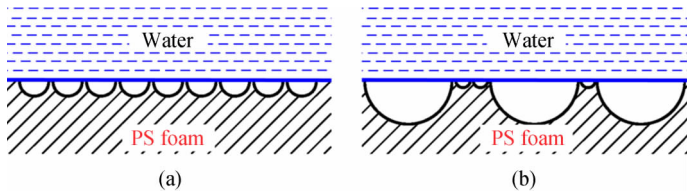


Fig. 9 Schematic of wetting states on fractured surfaces with (a) mono-modal and (b) bi-modal cell structure

较大,这两者使断面具有较大的 CA;当饱和温度升高至 50 ℃ 时,虽然大泡孔直径增加,使大、小泡孔之间的泡孔壁构成的微结构的深宽比增大至 33.96,但大泡孔密度由所降低,导致大泡孔所占面积减小(见图 5(a)),使固-液接触面积有所增大,最终使样品断面的 CA 有所减小;当饱和温度继续升高至 70 ℃ 时,大的大、小泡孔直径使固-液接触面积更小,且大、小泡孔之间的泡孔壁构成的微结构的深宽比达 62.06,使被困的空气体积更大,从而使其 CA 最大.

比较图 7(b) 和图 8 可见,当饱和温度从 30 ℃ 提高至 70 ℃ 时,样品断面的接触角的变化趋势与泡体密度的变化趋势相反.这说明大泡孔的直径较大和密度较高在有利于降低泡体密度的同时,也有利于增大样品断面的 CA.

3 结论

在高压釜发泡过程中,通过升温与降压协同作用可制得双峰泡孔结构的 PS 发泡样品.这种双峰泡孔结构形成的机理是 PS/Sc-CO₂ 饱和体系在升温和降压阶段都发生泡孔成核;在升温阶段成核的泡孔由于有较长的长大时间和在降压阶段有过饱和气体的进入而形成较大的泡孔,而在降压阶段成核的泡孔由于发泡时间较短而形成较小的泡孔.随饱和温度从 30 ℃ 提高至 70 ℃,大泡孔的平均直径从 50 增大至 216 μm、密度从 3.6×10^6 减小至 7.4×10^4 cells/cm³,小泡孔的平均直径从约 10 增大至 15 μm、密度从 5.6×10^7 先增加至 4.2×10^8 cells/cm³ 后略有降低,其中当饱和温度为 70 ℃ 时,发泡样品具有最低的泡体密度(0.15 g/cm³)和最大的接触角(155.1°).

REFERENCES

- 1 Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1998, 31 (14) : 4614 ~ 4620
- 2 Sun Xinghua(孙兴华), Li Gang(李刚), Liao Xia(廖霞), He Jiasong(何嘉松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1) : 93 ~ 97
- 3 Lee K M, Lee E K, Kim S G, Park C B, Naguib H E. *J Cell Plast*, 2009, 45 (6) : 539 ~ 553
- 4 Salerno A, Di Maio E, Iannace S, Netti P A. *J Supercrit Fluids*, 2011, 58 (1) : 158 ~ 167
- 5 Bao J B, Liu T, Zhao L, Hu G H. *J Supercrit Fluids*, 2011, 55 (3) : 1104 ~ 1114
- 6 Zhang C, Zhu B, Li D, Lee L J. *Polymer*, 2012, 53 (12) : 2435 ~ 2442
- 7 Li D C, Liu T, Zhao L, Yuan W K. *J Supercrit Fluids*, 2011, 60 : 89 ~ 97
- 8 Li D C, Liu T, Zhao L, Lian X S, Yuan W K. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50 (4) : 1997 ~ 2007
- 9 Huang H X, Xu H F. *Polym Adv Technol*, 2011, 22 (6) : 822 ~ 829
- 10 Designation: D 792-00, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. ASTM International, 2001
- 11 Lee S T, Park C B, Ramesh N S. *Polymeric Foams: Science and Technology*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2007. 40 ~ 80
- 12 Lee S T, Ramesh N S. *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2004. 82 ~ 90
- 13 Tsivintzelis I, Angelopoulou A G, Panayiotou C. *Polymer*, 2007, 48 (20) : 5928 ~ 5939
- 14 Reverchon E, Cardea S. *J Supercrit Fluids*, 2007, 40 (1) : 144 ~ 152
- 15 Corre Y M, Maazouz A, Duchet J, Reignier J. *J Supercrit Fluids*, 2011, 58 (1) : 177 ~ 188
- 16 Cassie A B D, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40 : 546 ~ 551
- 17 Patankar N A. *Langmuir*, 2004, 20 (17) : 7097 ~ 7102
- 18 Yamamoto K, Ogata S. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 326 (2) : 471 ~ 477
- 19 Huovinen E, Hirvi J, Suvanto M, Pakkanen T A. *Langmuir*, 2012, 28 (41) : 14747 ~ 14755

PREPARATION OF POLYSTYRENE FOAMS WITH BI-MODAL CELLS

Lin-qiong Xu, Han-xiong Huang

(Center for Polymer Processing Equipment and Intellectualization, The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Using supercritical carbon dioxide (Sc-CO₂) as the physical foaming agent, polystyrene (PS) foams were prepared in a batch process *via* two different heating modes and depressurization. The cellular structures, foam densities and wetting properties of the PS foams were investigated by means of scanning electron microscope, electronic balance and contact angle measuring device, respectively. The results showed that a mono-modal cell structure was obtained only through depressurization, whereas a bi-modal cell structure was achieved through the synergistic effect of heating and depressurization. The large and small cells were formed by nucleation in the heating and depressurization stages, respectively. For the PS foams prepared at 100 °C foaming temperature and 30 ~ 70 °C saturation temperatures, the large and small cells had average diameters of 50 ~ 216 and 10 ~ 15 μm, respectively. Increasing the diameter and density of the large cell was favourable to the decrease of the foam density, and the lowest foam density was 0.15 g/cm³. The mono-modal cell structure yielded an increase in static contact angle (CA) from the intrinsic value of the PS (87.1°) to 138.8° on the fractured surface of the foam; the CA value on the surface with a bi-modal cell structure prepared at 70 °C saturation temperature increased up to 155.1°, displaying the superhydrophobic wetting properties.

Keywords Bi-modal cell structure, Supercritical CO₂, Foaming, Supersaturation, Superhydrophobicity