

·研究简报·

用超临界 CO₂ 制备 微孔聚苯乙烯/热致液晶聚合物原位复合材料*

王 进 程兴国 袁明君 何嘉松**

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 微孔聚合物, 超临界 CO₂, PS/LCP 原位复合材料, 磺化聚苯乙烯

微孔聚合物是 80 年代初发明的一种新型多孔材料,其特征为:泡孔直径 1~10 μm ,泡孔密度 $10^9 \sim 10^{12} \text{ cells/cm}^3$,相对密度 0.05~0.95.具有缺口冲击强度高、韧性高、比强度高、疲劳寿命长、热稳定性高、介电常数低和导热系数低等优异性能.同时,制备微孔聚合物使用无公害、易回收的 CO₂ 和 N₂ 替代对臭氧层有害的氯氟烃(氟利昂)和易燃的碳氢化合物等作为发泡剂,是一种新型绿色材料^[1].在微孔聚合物中使用超临界流体是 90 年代初提出的新方法^[2-4],可缩短加工时间,同时制得泡孔直径更小、泡孔密度更大的微孔材料.目前研究中,对聚合物多相体系的研究报道很少,只有 HIPS^[5]、PE/iPP^[6] 和 PVC/木纤维复合材料^[7]等少数体系的报道,而聚合物多相体系的研究是材料科学的主要研究领域.可以预见,加入少量第二组分的共混物为基体的微孔材料可以达到更为优异的性能.本工作选择聚苯乙烯与热致液晶聚合物的原位复合材料为研究对象,采用超临界 CO₂ 快速降压法^[3]制备微孔材料.在前期工作中,报道了该材料是一种综合了液晶聚合物的高强度和聚苯乙烯微孔材料轻质、高抗冲、保温隔音性能的具有仿生结构的新型复合材料^[8].本文在此基础上,进一步研究热致液晶聚合物的加入对微孔结构的影响以及界面相容剂在微孔成型中的作用.

1 实验

实验采用北京燕山石化公司生产的聚苯乙烯 666D,其分子量 $M_w = 2.43 \times 10^5$, $M_n = 3.6 \times 10^4$.热致液晶聚合物为 Hoechst-Celanese 公司的 Vectra A950,以下简称 LCP.实验中采用的界面相容剂为轻度磺化聚苯乙烯锌盐,以下简称 ZnSPS,由本实

验室参照 Makowski 的专利方法制备^[9],用元素分析法分析硫元素得到磺化度为 3.3 mol%.CO₂ 购自北京分析气体厂,纯度为 99.9%.

采用熔融共混的方法制备 PS/LCP 原位复合材料.共混加工前,所有材料均在真空 80℃下干燥 24 h.PS 与 LCP 的重量比为:90/10、80/20、70/30 和 40/60.加入界面相容剂的样品中,ZnSPS 的比例为 LCP 用量的 10 wt%.样品使用 CS-194 微型挤出机在 285℃共混挤出,每种比例重复挤出两次以达到更好的混合效果.然后,使用 CS-183 微型注塑机在 285℃将共混样品以及纯 PS、纯 LCP 注塑成厚 1.54 mm、宽 15.4 mm 的平板样片.

微孔聚合物的制备采用 Goel 等提出的快速降压法^[3].具体步骤为:将样片装入高压釜内,先用少量 CO₂ 吹洗 3~4 min,然后用钢瓶注入 CO₂ 到室温下的饱和蒸汽压.升温到 80℃后,使用高压泵注入 CO₂ 使压力达到 25 MPa.恒温恒压 6 h,令样片被超临界 CO₂ 完全饱和,然后在 30 s 左右的时间内迅速卸压至常压,保温 30 min 使引发的气核能够充分增长,最后将样片取出进行表征.

发泡和未发泡样片均在液氮中脆断,断口表面喷金,用日立 S-530 扫描电子显微镜(SEM)观察断口形貌.泡孔直径采用 SEM 照片上所有泡孔直径的平均值,统计个数大于 100 个.泡孔密度采用 Kumar 方法^[10]计算.

2 结果

2.1 微孔共混物的断面形貌 图 1 所示为微孔 PS/ZnSPS/LCP 皮层和芯部断面形貌的 SEM 照片,以及相同实验条件下制备的微孔纯 PS 的 SEM 照片,由微孔共混物的 SEM 照片中可以清楚地观察

到以下现象:(1)微孔共混物中存在着明显的两相结构,由于样品断面是沿着注塑成型的流动方向剖开,因而可清晰地观察到 LCP 沿流动方向形成的微纤以及在芯部形成的微球,而 PS 相形成的微孔结构分布在 LCP 微纤和微球之间;(2)微孔从样品表面到芯部有明显的大小分布,即存在一个皮层,在皮层中微孔直径从样品表面向内不断增加,到样品芯部后微孔大小均匀分布;(3)与通常

的原位复合材料相同,LCP 在微孔聚合物中也存在着明显的皮芯结构,即 LCP 在皮层富集,并形成微纤,而在芯部含量较少,形成微球;最后,由图 1 中微孔大小的定性比较可知,微孔共混物的泡孔大小与微孔 PS 在同一数量级上.因此,可采用与纯聚合物相同的超临界 CO_2 快速降压法制备微孔聚合物共混材料.

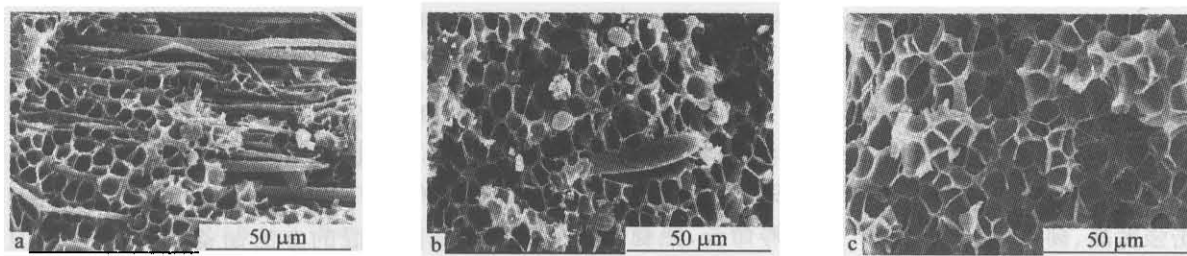


Fig. 1 SEM micrographs showing microcellular structure of polystyrene and blends foaming at 25 MPa, 80°C
a) PS/ZnSPS/LCP, 80/2/20, skin; b) PS/ZnSPS/LCP, 80/2/20 core; c) Pure polystyrene

为解释微孔结构仅存在于 PS 相中,而 LCP 保持其初始形态的现象,按照 McCarthy 使用的方法^[4],进行了样品的饱和吸收实验,以确定 CO_2 在样品内的平衡浓度.图 2 给出了实验结果.处理得到在本实验条件下, CO_2 在 PS 中的平衡浓度为 11.8 wt%,与 McCarthy 的报道^[4]相同,而在 LCP 样品中约为 0,也与 CO_2 不能进入样品晶区的基本假定相一致.同时,在实验误差范围内,共混物中 CO_2 的平衡浓度基本与共混比例成比例.

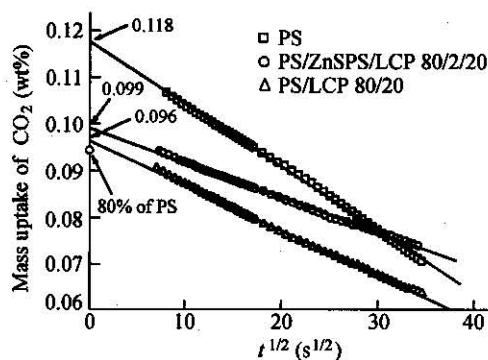


Fig. 2 Mass uptake of CO_2 by PS, PS/LCP and PS/ZnSPS/LCP

由于采用快速降压法制备微孔聚合物,需要满足两个条件^[4],一是 CO_2 达到较高平衡浓度使得在降压后气核引发和微孔增长有足够的推动力;另一是样品的玻璃化转变温度 T_g .由于 CO_2 的塑化作用可降到实验温度以下,使得微孔可以引发和增长.而研究的体系中,LCP 不吸收 CO_2 ,

因而无法满足微孔聚合物成核和增长的需要,所以在 LCP 中不能形成微孔结构.

2.2 微孔共混物的泡孔直径 图 3 所示为微孔共混物的泡孔直径与 LCP 含量的关系.由图可见,少量 LCP 加入即使泡孔直径与微孔纯 PS 相比有显著下降,而 LCP 含量进一步增加,泡孔直径的变化不大.另外,皮层的泡孔直径明显小于芯部.而加入 ZnSPS 的样品,泡孔直径变大.

微孔聚合物的泡孔直径一般认为是微孔增长的直观表示,由聚合物基体的刚性^[11]和 CO_2 在基体中的扩散过程^[12]控制.因此,LCP 和 ZnSPS 对微孔聚合物泡孔直径的影响需从聚合物的粘弹性和扩散竞争两方面进行分析.首先,LCP 的加入,可使聚合物基体的刚性增加,从而使微孔增长的阻力增加,因此微孔共混物的泡孔直径小于纯 PS 的泡孔直径.同时,原位复合材料存在 LCP 的皮芯结构,使得皮层由于 LCP 含量高,刚性大于芯部,微孔增长会遇到更大的阻力,所以泡孔直径存在从皮层到芯部的由小到大的分布.其次,聚合物吸收的 CO_2 并不能完全用于微孔增长,存在着扩散入泡孔使泡孔增长与扩散出样品表面逸出之间的竞争^[12].由于皮层中的 CO_2 更容易扩散出样品表面,因而皮层的泡孔直径较小.这也是微孔聚合物一般具有不发泡光滑表面的主要原因^[3].最后,ZnSPS 的加入提高了 PS 和 LCP 之间的界面粘结是微孔 PS/ZnSPS/LCP 的泡孔直径大于微孔 PS/LCP 的主要原因.研究表明,ZnSPS 与 PS 虽不相

容,但由于有相同的单体单元结构,因此有很好的界面粘结性^[13].同时,ZnSPS 与本发明使用的 LCP (Vectra A950)具有一定的相容性^[14].因此,在本实验中使用 ZnSPS 做为界面相容剂.通过对 PS/LCP 体系和 PS/ZnSPS/LCP 体系的断面 SEM 照片对比以及 DMA 实验结果,发现 ZnSPS 加入后,改善了 PS 与 LCP 之间粘结性.限于篇幅,在此不再给出有关相容性研究的具体内容.由于 CO₂ 在空气中

的扩散速度远大于在固体中的扩散速度,因此在扩散出样品表面与扩散入微孔的竞争中,更多的 CO₂ 扩散掉而不是用于微孔增长.由图 2 也可看出,CO₂ 扩散出 PS/LCP 的速度明显大于 PS/ZnSPS/LCP.由于较多的 CO₂ 可用于微孔增长,因此微孔 PS/ZnSPS/LCP 的泡孔直径较大.Park^[7] 研究 PVC/木纤复合材料时,也观察到同样现象,即表面处理过的木纤得到的微孔直径更大.

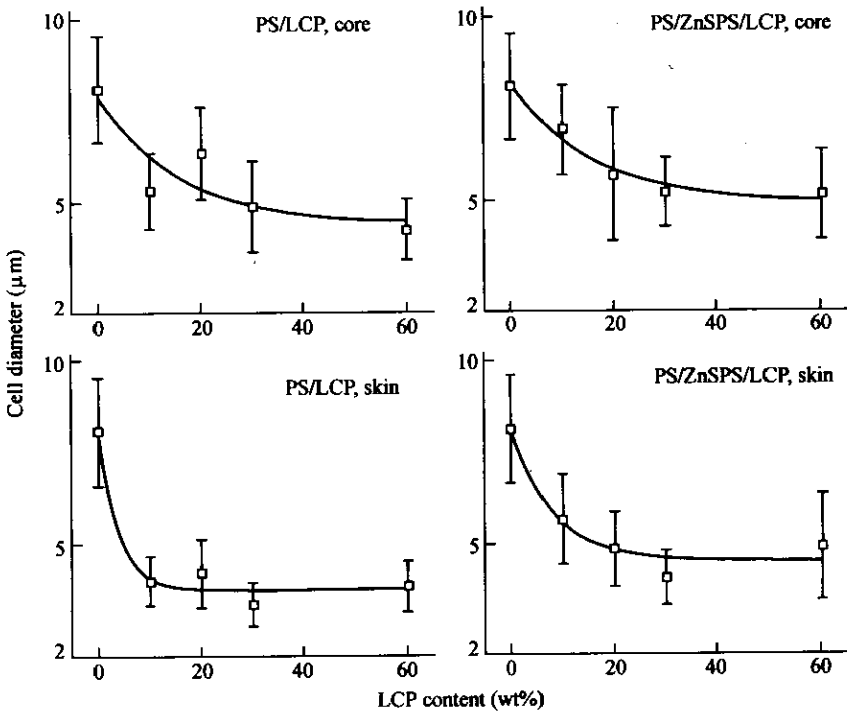


Fig. 3 Effects of LCP content and ZnSPS on the average cell diameter of microcellular PS/LCP blends foaming at 25 MPa, 80℃

2.3 微孔共混物的泡孔密度 在微孔聚合物成核机理的研究中,常用泡孔密度做为成核数的表观参数.在本实验中,微孔共混物的泡孔密度与纯 PS 在同一数量级,但高出 2~5 倍.根据文献报道^[4],微孔 PS 按均相成核机理引发.由图 3 可知,由于共混物的 PS 相中 CO₂ 的平衡浓度与纯 PS 相同,且实验条件相同.因此,共混物的成核机理不会是单纯的均相成核,泡孔密度的增大显然是由于 LCP 的异相成核作用造成的.但是,在有关异

相成核的报道中,例如 HIPS 体系中橡胶颗粒为异相成核剂^[5],PET 和 CPET 体系中聚烯烃颗粒和 PET 晶粒为成核剂^[15],PE/iPP 共混体系中含少量的组份为成核剂^[6]等,均有微孔在成核剂表面引发并包裹成核剂的典型结构.而在本实验中,无此典型结构存在.因此,需要进一步设计实验来进行微孔 PS/LCP 和微孔 PS/ZnSPS/LCP 成核机理的研究.

REFERENCES

1 Kumar V. Cell Polym, 1993, 12(3): 207 ~ 223
2 Cha S W, Suh N P, Baldwin D F, Park C B. US patent, 5, 158, 986. 1992-10-27
3 Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34(14): 1137 ~ 1156
4 Kung E, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 1998, 31(14): 4160 ~ 4169
5 Campbell G A, Rasmussen D H. US patent 5, 358, 675. 1994-10-25

- 6 Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. *Polym Eng Sci*, 1998, 38(7): 1205 ~ 1215
- 7 Malanda L M, Park C B, Balatinecz J J. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(7): 1137 ~ 1147
- 8 Cheng Xingguo(程兴国), Wang Jin(王进), He Jiasong(何嘉松). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2001, 46(1): 17 ~ 19
- 9 Liu Jie(刘杰), He Jiasong(何嘉松). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1998, (4): 126 ~ 132
- 10 Kumar V, Suh N P. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(20): 1323 ~ 1329
- 11 Park C B, Baldwin D F, Suh N P. *Polym Eng Sci*, 1995, 35(5): 432 ~ 440
- 12 Behraves A H, Park C B, Venter R D. *Cell Polym*, 1998, 17(5): 309 ~ 326
- 13 Bellinger M A, Sauer J A, Hara M. *Macromolecules*, 1994, 27(21): 6147 ~ 6155
- 14 Weiss R A, Ghebremeskel Y, Charbonneau L. *Polymer*, 2000, 41(9): 3471 ~ 3477
- 15 Baldwin D F, Shimbo M, Suh N P. *ASME J Eng For Ind*, 1995, 117(1): 62 ~ 74

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MICROCELLULAR POLYSTYRENE/LCP *in situ* COMPOSITES BY USING SUPERCRITICAL CO₂

WANG Jin, CHENG Xingguo, YUAN Mingjun, HE Jiasong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Microcellular polystyrene/LCP *in situ* composites with cell diameter less than 4 μm are prepared by using pressure quenching after supercritical CO₂ saturating at 25 MPa, 80 °C for 6 h. Characterization of the microcellular structure of these blends is conducted to reveal the influence of LCP addition, LCP ratio and compatibilizer on the microcellular blends. The typical structure of these microcellular PS/LCP blends is that the microvoids only exist in the polystyrene phase. This structure results from the poor adsorption of supercritical CO₂ by LCP under the experimental conditions. The cell diameter of the microcellular blends is smaller than that of microcellular PS. An increase of cell size is also found from skin to core in microcellular blends. The microcellular blends with ZnSPS has larger cell size than those without ZnSPS, which is the consequence of the improvement of interfacial adhesion. It is because CO₂ could easily diffuse out through the gap between poor adhesion interface of blends without ZnSPS.

Key words Microcellular polymer, Supercritical CO₂, PS/LCP *in situ* composites, Sulfonated PS