http://pmse.scu.edu.cn

聚苯乙烯共混体系发泡过程中气泡壁不均匀性的实验与模拟

江 翠，葛宇凯，刘 涛
（华东理工大学 化工学院，上海200237）

摘要：将2种不同相对分子质量的聚苯乙烯（PS）共混，并采用超临界CO_2间歇发泡工艺制备其发泡材料。采用高倍扫描电镜实验测量PS共混体系发泡后气泡壁的形状参数，即气泡壁厚度分布$\delta_\theta/\delta_{max}$，同时基于气泡壁形状演变模型（BWSE）模拟计算对应样品发泡过程中的$\delta_\theta/\delta_{max}$，将模拟结果与实验值进行对比，发现模拟所得$\delta_\theta/\delta_{max}$曲线与实验所测结果具有相同趋势。在多种比例共混的PS体系中，模型预测的气泡壁非均匀因子（γ）与实验值呈现良好的相关性和一致性，表明BWSE模型能用于半定量化分析不同PS在泡孔生长过程中的微观气泡壁形状和泡孔结构。模拟结果揭示了PS流变行为与其发泡材料微观泡孔结构的内在关联：流变性能影响PS的气泡壁不均匀拉伸行为，通过BWSE模型能够基于流变性能数据计算出泡孔壁的变形规律。

关键词：聚苯乙烯泡沫；气泡壁形状；不均匀拉伸；模型预测
中图分类号：TQ328.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0099-08

聚合物发泡材料具有抗冲击、抗疲劳、隔热、吸声等优异的性能，广泛应用于食品包装、建筑、电子、汽车工业、航空航天、体育运动等众多领域[1,2]。泡孔结构是决定发泡材料综合性能的重要因素，其评价参数包括泡孔数量、泡孔尺寸分布、泡孔壁厚度、气泡壁形状等[3]。在气泡生长过程中，气泡壁受到双轴拉伸应力，发生不均匀变形，呈现出几何结构上的不均匀性，影响最终的泡孔结构。在Amon和Otsuki等[4,5]建立的一系列预测气泡生长与聚并行为的模型基础上，一些针对气泡壁厚度及形状影响最终泡孔结构的模型也相继建立。例如，Enayati等[6]研究了气泡壁拉伸形成纳米孔结构的机理；Tammaro等[7,8]提出的气泡壁破裂模型描述了气泡壁最大拉伸变形程度对泡孔壁破裂与收缩的影响，发现泡孔破裂后的收缩程度取决于聚合物本身的弹性。这些模型描述了气泡壁拉伸行为，但并未反映出气泡壁形状不均匀性与泡孔结构之间的数值关系。在笔者之前的工作中[9]，提出了气泡壁形状演变模型（BWSE）并定量计算了聚苯乙烯(PS)/成核剂体系中泡孔壁不均匀变形的程度，但未将模型预测结果与实际发泡结果中气泡壁拉伸后的不均匀性进行对比，且研究仅针对单一分子量PS。

本文采用超临界CO_2间歇发泡PS共混物，并基于材料流变性质，采用BWSE模型预测计算气泡生长过程中气泡壁形状的不均匀性，并与实验结果对比，验证模型计算的可靠性。

1 实验部分

1.1 实验原料

高分子量聚苯乙烯（H-PS）：牌号为158K，扬子石化-巴斯夫有限公司，密度1.03 kg/cm^3，熔融指数为3.0 g/10 min（200 ℃/5 kg），数均分子量为1.07×10^5；低分子量聚苯乙烯（L-PS）：牌号为PG22，镇江奇美有限公司，数均分子量为6.17×10^4，密度1.03 kg/cm^3，

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0099
收稿日期：2023-07-21
基金项目：国家重点研发计划（2016YFB0302200）
通讯联系人：刘涛，主要从事聚合物发泡工程化方向的研究，E-mail: liutao@ecust.edu.cn

熔融指数为17.5 g/10 min(200 ℃/5 kg);CO_2:由液化空气有限公司提供,气体纯度为99.99%(质量分数)。

1.2 PS共混体系制备

将充分干燥后的2种PS原料按不同质量比例共混,采用双螺杆挤出机(SHJ-20,南京杰恩特)进行熔融挤出造粒。共混比例及样品命名方式如Tab.1所示。挤出的PS样条经水冷后由切粒机造粒,干燥后将PS共混物分别热压成10 mm×1 mm(直径×厚度)和25 mm×1 mm(直径×厚度)的圆形样品,用于发泡实验和流变测试。

Tab. 1 Formula of the PS blends

Sample names	w(H-PS) /%	w(L-PS)/%
H0/L100	0	100
H20/L80	20	80
H30/L70	30	70
H40/L60	40	60
H60/L40	60	40
H70/L30	70	30
H80/L20	80	20
H100/L0	100	0

1.3 PS共混体系间歇发泡

采用超临界CO_2制备PS发泡样品。将热压后的PS样品圆片放置在自制高压釜中进行发泡。油浴加热温度为135 ℃和140 ℃,使用增压泵(S486-JN-60,特力得)向釜内注入CO_2至15 MPa,饱和时间1 h,泄压速率约150 MPa/s。所有发泡实验都在同一工艺条件下重复2次。

1.4 测试与表征

1.4.1 动态流变性能分析:使用高温流变仪(Haake Mars III)在小幅振荡模式(SAOS)下分析PS共混物的剪切流变行为。首先通过动态应变扫描确定PS的线性黏弹区,选择合适的恒定剪切应力(20 Pa)。动态流变测试温度为135 ℃和140 ℃,扫描速率由100 rad/s到0.1rad/s。

1.4.2 发泡样品形貌表征:将共混PS发泡样品冷冻淬断和断面喷金后,使用扫描电子显微镜(SEM,日本JEOLJSM-6360LV)表征其泡孔形貌。使用低倍镜时,SEM的加速电压为3 kV;切换高倍镜后,SEM的加速电压为5 kV。低倍镜用于表征发泡样品断面的局部区域中泡孔的数量和基本形态;高倍镜用于表征单个气泡的泡孔壁的形貌。采用Image J软件统计泡孔数量,并结合相关公式计算出发泡样品的泡孔密度和泡孔尺寸分布,其分析方法可参考之前的工作[9]。然后切换高倍镜表征PS发泡样品内部单个气泡的泡孔壁形状结构,使用Image J软件测量每条气泡壁上不同位置点的厚度值。

1.4.3 发泡倍率测定:采用密度测量组件(FK-120S,深圳弗布斯仪器)测定PS发泡后的密度(ρ_f)。PS的发泡倍率(E_r)等于发泡前样品的真实密度(ρ_{ps})与ρ_f之比[10]。

1.5 气泡壁形状不均匀性的数值模拟

在聚合物发泡的气泡生长阶段,气泡壁在两侧双轴拉伸力作用下发生变形,由于泡孔壁上不同位置点受到的拉伸力存在差异,进而演变成形状不均匀的泡孔壁,变形过程如Fig.1所示。Ge等[11]针对气泡生长过程中泡孔壁的不均匀拉伸行为,采用BWSE模型计算拉伸后气泡壁的最终形状,并且定义了非均匀因子(γ)表征气泡拉伸变形的不均匀性。其中,气泡壁形状参数(δ_0/δ_{max})用于描述气泡壁厚度分布,如Fig.1所示,δ_{max}表示在成核密度(ρ_n)下,相邻2个气泡的平均中心点距离(即初始厚度δ_0);δ_θ表示气泡壁上角度为θ的位置所对应的气泡壁厚

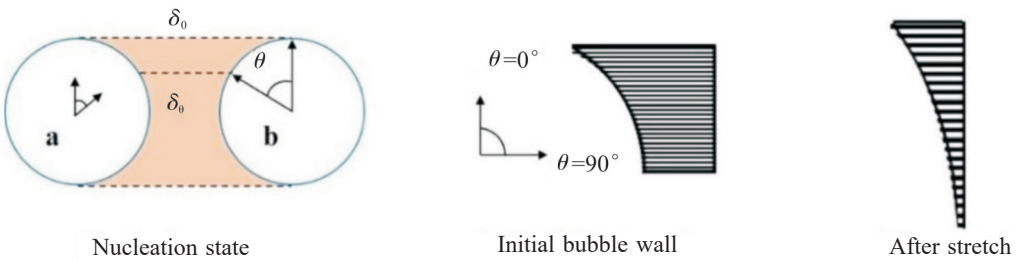


Fig. 1 Schematic of geometrical inhomogeneity during bubble growth period[11]

度。γ是形状参数δ_0/δ_{max}~θ曲线与图像对角线的交点所对应横坐标(θ)的值。根据BWSE模型的计算机程序，以发泡倍率(E_r)和成核密度(ρ_n)为独立变量，可以求出每组PS发泡样品的δ_0/δ_{max}~θ曲线，进一步可获得各组共混PS发泡样品的非均匀因子，其计算公式和流程可参考笔者之前的工作[9]。

2　结果与讨论

2.1　PS共混物的流变行为

气泡生长过程中，泡孔壁在气泡内外压差作用下发生形变，其流变性质是其力学响应和气泡壁形貌演化的关键影响因素。Fig.2是135 ℃下2种PS及共混体系的黏弹性曲线。结果表明，2种PS共混极大地改变了原料PS的黏弹性。从Fig.2(a)可以看出，共混PS的弹性模量增幅明显，其中共混比例为7:3的PS体系弹性模量提升最为明显。如Fig.2(b)所示，PS共混体系的黏性模量(G'')在低频阶段出现明显的平台区，但曲线整体呈上升趋势。其中，H70L30的黏性模量随角频率(ω)变化的增幅最显著。

PS共混体系的复数黏度($|\eta^*|$)和损耗角(δ)随剪切频率的变化关系如Fig.2(c)和Fig.2(d)所示。共混后PS的复数黏度有所提高，虽然整体提升程度不明显，但所有体系中H70L30的$|\eta^*|$曲线在最上方，并且在低频区出现了不甚明显的平台区。随着测试频率加快，体系中分子链的缠结重建的速率落后于解缠结速率，表现为复数黏度逐渐减小。损耗因子(tanδ)等于黏性模量与弹性模量之比，反映了材料内部分子链松弛的难易程度[12]。如Fig.2(d)所示，低频下PS共混体系的损耗因子更接近于1，通常被认为这种材料更有利于发泡[13]。

2.2　PS共混物的间歇发泡

分别在135 ℃和140 ℃对2种PS及其共混物进行间歇发泡，其发泡倍率、泡孔密度及泡孔尺寸如Fig.3所示。可以看出，在同一温度下，随着共混体系中H-PS含量增加，除个别样品的发泡倍率有明显减小以外，整体差值小于8，共混体系的发泡倍率差异较小。共混后PS的泡孔密度明显提高，135 ℃泡孔密度从10^{13} m^{-3}提高至10^{15} m^{-3}，140 ℃泡孔密度最高能达到10^{16} m^{-3}，相比共混前提高了约3个数量级。并且在同一发泡温度下，H70L30共混体系的泡孔密度最

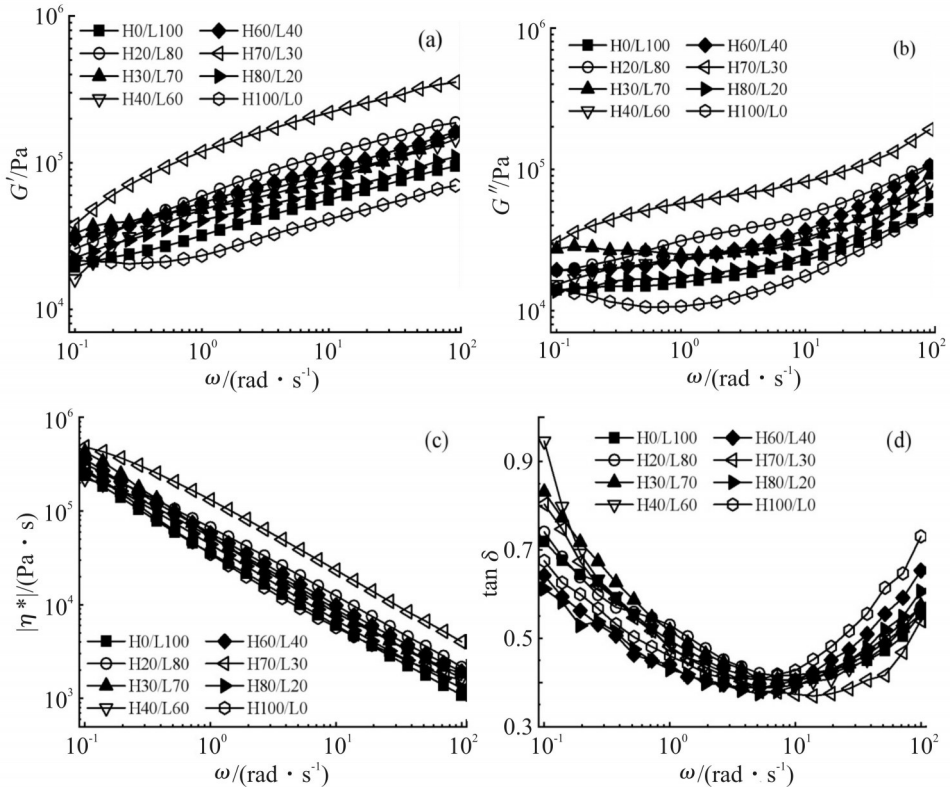


Fig. 2　Viscoelasticity data of the PS blends measured by SAOS at 135 ℃

(a): storage modulus G'; (b): loss modulus G''; (c): complex viscosity curves; (d): loss tangent vs. frequency ω

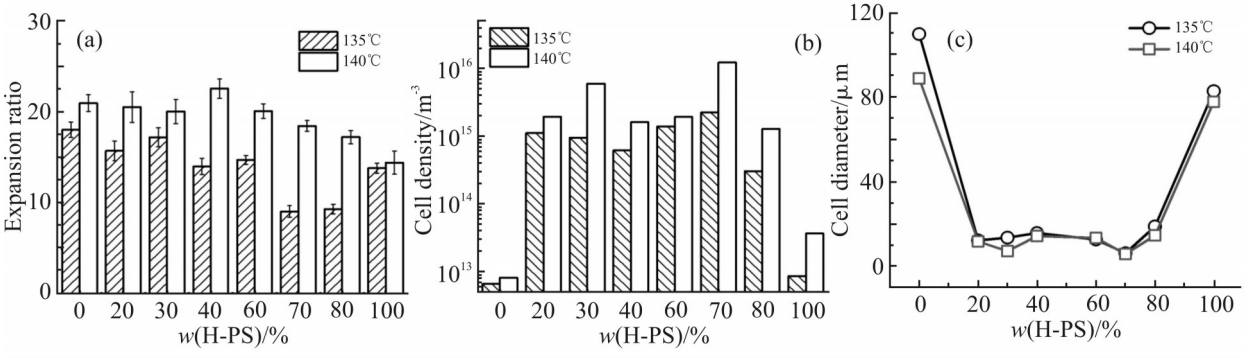


Fig. 3 Characterizations of the pure PS and PS blends foams prepared at different temperatures
(a): expansion ratio; (b): cell density (c): average cell diameter

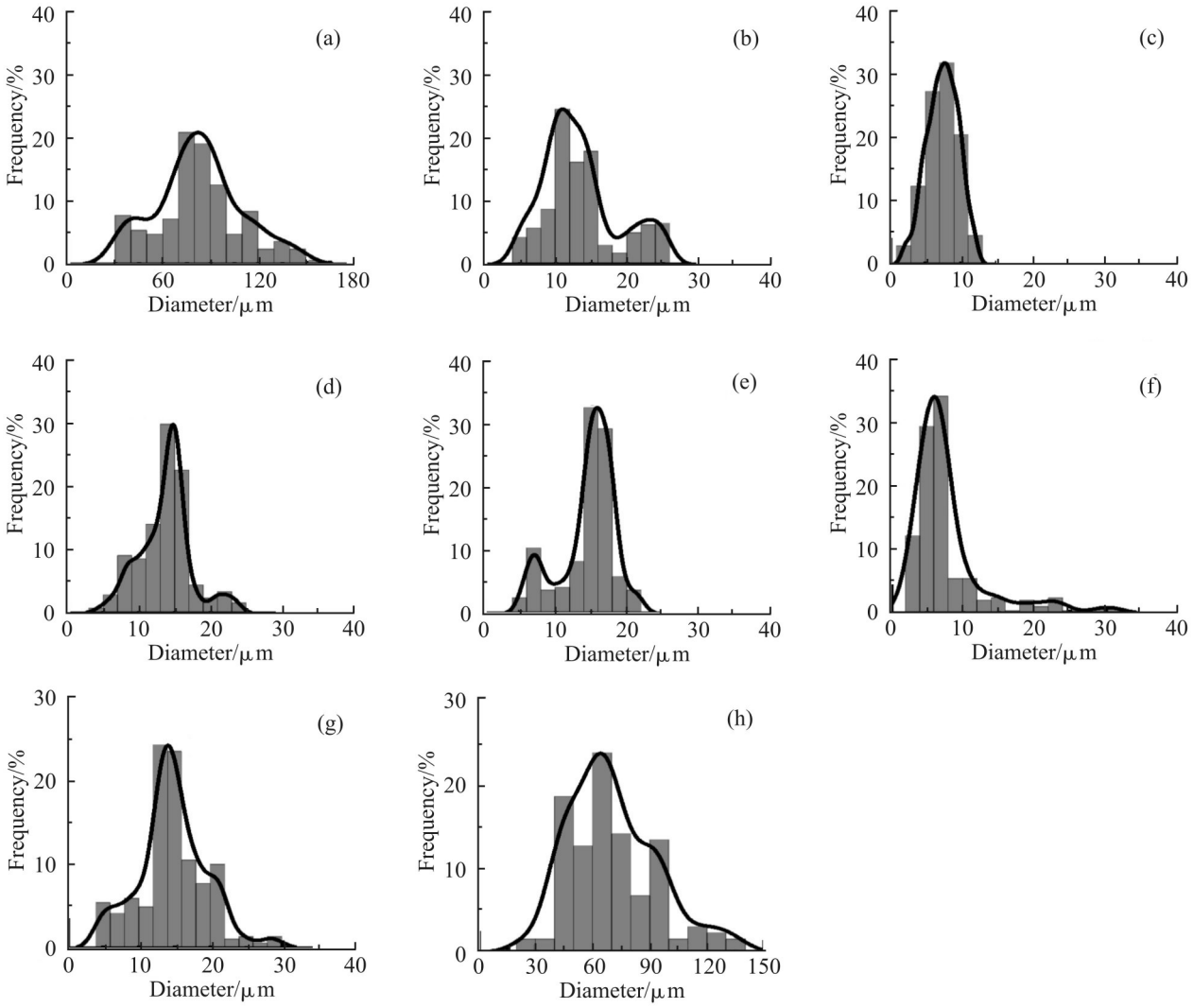


Fig. 4 Cell size distribution of the PS blends foams generated at 15 MPa and 140 ℃
(a): H0L100; (b): H20L80; (c): H30L70; (d): H40L60; (e): H60L40; (f): H70L30; (g): H80L20; (h): H100L0

高。从泡孔尺寸分布曲线（如Fig.4所示）来看，2种PS纯料的泡孔尺寸分布较宽，从30 μm到120 μm都有分布，且泡孔平均直径大于100 μm，呈现出典型的均相成核特征；共混后PS的泡孔尺寸明显减小，气泡平均直径小于20 μm，且泡孔大小更为均匀，具有明显的异相成核特征[14]。在各组共混PS中，H70L30的平均泡孔直径最小，约为5.8 μm。因此可以认为，纯PS和共混PS除了材料流变性上的差异，其泡孔结构包括泡孔密度和发泡倍率也都各不相同。

2.3　PS泡沫的泡孔结构电镜分析和数值模拟

Ge等[9]研究了气泡壁形状演变过程，并定义了非均匀因子（γ）来描述气泡壁不均匀变形的程度。其中，气泡壁形状演变用气泡壁相对厚度随壁面位置的变化曲线$\delta_\theta/\delta_{max}$~$\theta$来体现，如Fig.1所示，$\theta$表示泡孔壁的位置，孔壁的顶点$\theta=0°$，中心$\theta=90°$。实际的气泡壁形状采用高倍SEM表征，如Fig.5所示。根据BWSE模型对气泡壁厚度及形状参数$\delta_\theta/\delta_{max}$的定义，使用Image J软件测量并统计气泡壁上不同位置的厚度值，可以得到PS共混体系发泡后的实际泡孔壁形状参数$\delta_\theta/\delta_{max}$随壁面位置的变化曲线。PS共混体系的2种$\delta_\theta/\delta_{max}$~$\theta$曲线（模型预测值和实际测量值）绘制于Fig.6中，γ定义为$\delta_\theta/\delta_{max}$~$\theta$曲线与图像对

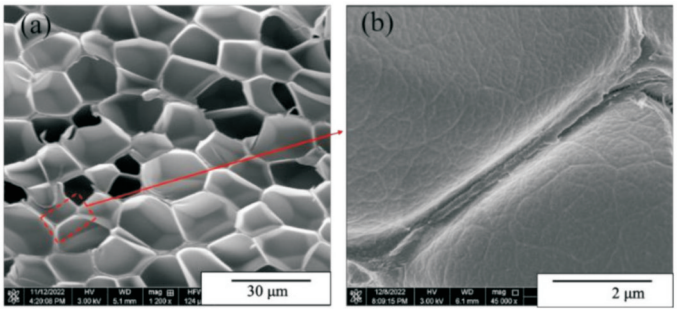


Fig. 5　Geometry of bubble wall characterized by SEM at high magnifications

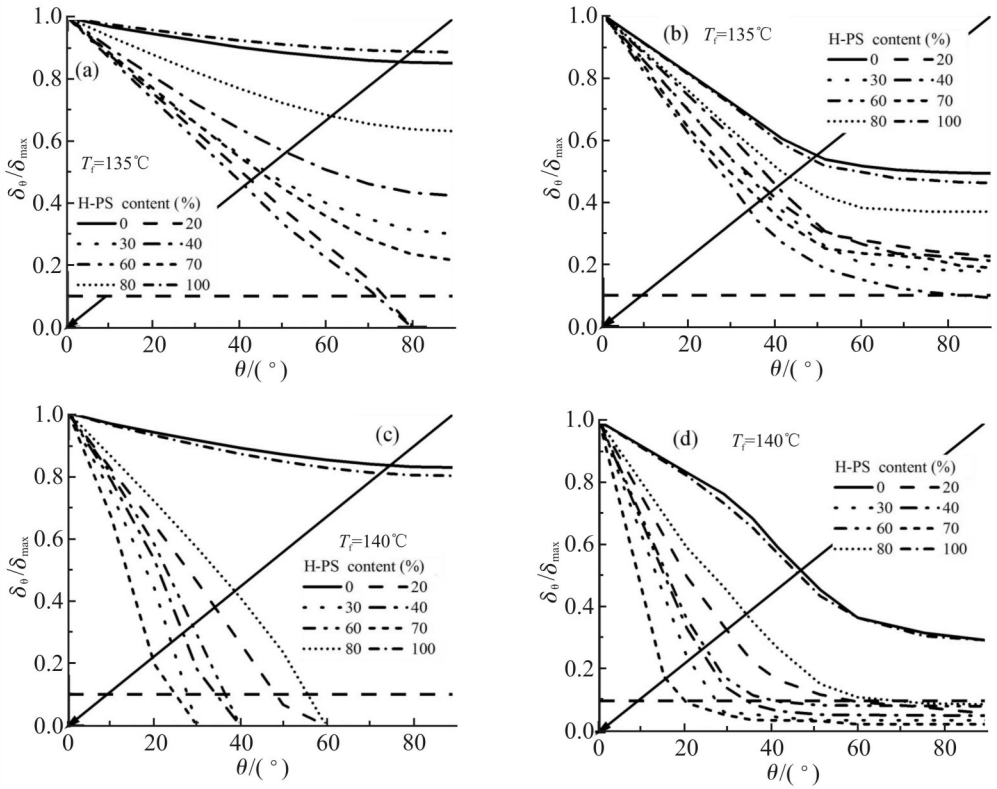


Fig. 6　Comparison between numerical simulation results and experimental results of the evolution of bubble walls shape of the foamed PS at different temperatures

(a) and (c): numerical simulation results; (b) and (d): experimental results characterized by SEM at high magnifications

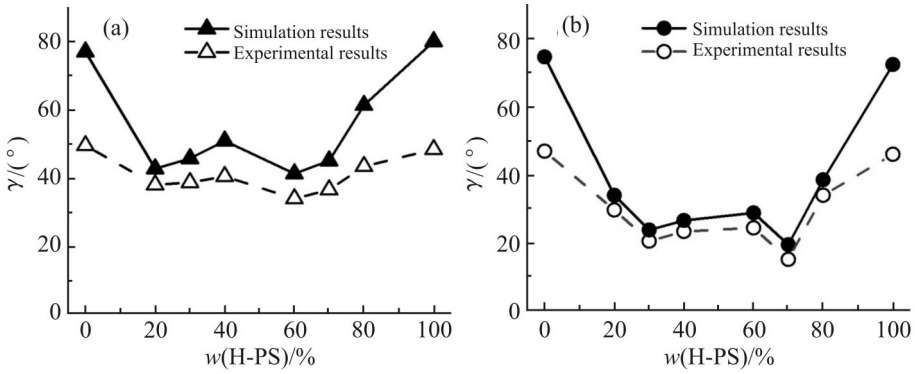


Fig. 7 Comparison between numerical simulation results and experimental results of heterogeneity factor γ of the foamed PS with different H-PS contents. The filled dots and hollow dots are the simulation results and experimental data, respectively
(a):135 ℃; (b):140 ℃

角线的交点所对应横坐标的θ值。可以发现，2种$\delta_\theta/\delta_{max}$都随着$\theta$增大而减小，实际发泡结果中气泡壁从顶端到中心的厚度值的确是逐渐减小的，也证明实际的泡孔壁是非均匀的且不同位置的厚度差异较大。另外，考察实际泡孔壁厚度曲线，如Fig.6(b)和Fig.6(d)所示，PS共混物的$\delta_\theta/\delta_{max}$实验值曲线的衰减速率更快，表明实际发泡过程中，在如Fig.5(b)中标注的靠近气泡壁顶端的区域内，气泡壁厚度值减小幅度更为明显。根据BWSE模型对气泡发生破裂的判据，$\delta_{min}/\delta_{max}\rightarrow 0$，上述结果也预示着在实际泡沫材料中，发生气泡壁破裂的概率极高，且此趋势在高发泡温度下和更高的膨胀倍率下更加明显。泡孔壁厚度差异必然会对PS泡沫的材料的性能产生较大影响，因此探究泡孔壁厚度分布的规律具有重要意义。

此外，从Fig.6中还可以看出，PS泡沫材料的$\delta_\theta/\delta_{max}\sim\theta$曲线衰减后进入平台区，具有一个恒定的最低值，这一恒定值从物理意义上对应了实际气泡壁上的薄弱区域。这一薄弱点的产生是因为气泡壁在双轴拉伸作用下发生了不均匀变形，从而产生应力集中。在均相系统中，气泡壁薄弱点位于2个相邻气泡间的中心线上厚度最小值处。Lee和Tammaro[8,15,16]等将气泡破裂归纳为气泡壁不均匀变形和气泡壁厚度减小2段过程。Tsivintzelisti等[17]据此提出气泡壁薄弱点是导致气泡壁破裂并形成开孔结构的关键因素。将模型预测结果与SEM图中的分析结果相对比，可以得到以下结论：首先，从多个样品的规律性上分析，无论是135 ℃或是140 ℃的结果，对于实验和模拟得到的气泡壁厚度分布曲线，两者中样品的依次顺序保持一致；其次，两者的差异主要体现在实际结果的不均匀性要高于模拟结果，表现为其曲线更早地与坐标轴相交。产生这一差异的本质是，实际发泡过程中除了泡孔壁所受到的拉伸作用，聚合物体系的表面张力会驱使薄弱的气泡壁快速破裂，因此加重了气泡壁不均匀程度；其三，理论上存在的薄弱区域因为上述界面力的作用，在实际中并不存在。因此，Ge等[9]的模型中，采用更为严格的泡孔壁破裂判断标准，如Fig. 6中虚线所示，$\delta_\theta/\delta_{max}=0.1$。

2.4 泡孔壁不均匀性的实验与模拟结果对比

$\delta_\theta/\delta_{max}$曲线可以定性表征气泡壁不均匀变形程度，但无法对模型预测结果和实验结果中的气泡壁不均匀变形作定量分析。在Fig.6中作对角线，对角线与$\delta_\theta/\delta_{max}$曲线的交点对应的横坐标值作为$\gamma$，$\gamma$越大对应于越快的曲线衰减速率，表明气泡壁不均匀变形越严重。将不同发泡温度下，PS共混体系的γ随H-PS质量分数的变化曲线（γ-w）绘制于Fig.7中。其中，γ理论值曲线仅在两端出现明显的偏移，代表模型在预测纯料PS发泡后的气泡壁形状时具有一定的误差，产生误差的原因是PS纯料的熔体强度和熔体黏度低，发泡过程中气泡壁对拉伸应力的形变响应更快，导致最终的气泡壁不均匀性高于模型预测结果。从Fig.3中发泡结果来看，2种PS纯料的发泡效果不好，不具有工业应用性，因此可以不予考虑。

在同一发泡温度下，随着H-PS含量增加，泡孔壁的γ的实验值与模型预测值曲线都呈现先减小后增大的变化趋势，整体变化规律完全一致。尽管γ的实验值略小于模型预测值，但是对于共混PS而言，

二者的差异并不明显，证明采用BWSE模型可以较为准确地描述气泡壁的形状和拉伸变形的不均匀性；H-PS含量变化代表了PS具有不同的相对分子质量和分子量分布，说明该模型可以用于预测不同相对分子质量的PS的气泡壁不均匀拉伸行为。此外，升高发泡温度，γ的实验值和模型预测值的差距缩小，意味着使用BWSE模型预测发泡PS的气泡壁形状的效果更好，对调控PS泡孔结构具有很好的指导意义。

3　结论

2种相对分子质量PS形成的共混体系，其熔体黏弹性高于单一PS体系。与单一PS发泡样品相比，共混体系的泡孔密度提高了2个数量级，泡孔尺寸显著减小。改变共混比例的PS发泡后，气泡壁实际形状的不均匀性与BWSE模型的预测结果具有相同的变化趋势且二者差异较小，表明BWSE模型能较好地描述气泡壁的形状和不均匀拉伸程度，且变化规律与实验结果一致。同时也表明，该模型可以用于预测不同相对分子质量PS的气泡壁不均匀拉伸行为，对调控PS泡孔结构具有很好的理论指导意义。

参考文献：

[1] Zhang N, Qi Y F, Tian S H, *et al.* Bottom-up and up-down strategy to obtain the highly porous polystyrene foam for oily water remediation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 262: 118233.

[2] Caniato M, Cozzarini L, Schmid C, *et al*. A sustainable acoustic customization of open porous materials using recycled plastics[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 10955.

[3] Di Maio E, Kiran E. Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 134: 157-166.

[4] Amon M, Denson C D. A study of the dynamics of foam growth: analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles[J]. Polymer Engineering & Science, 1984, 24: 1026-1034.

[5] Otsuki Y, Shinohara M, Tsunori R, *et al*. Viscoelastic simulation of deformation-induced bubble coalescence in foaming process[J]. Nihon Reoroji Gakkaishi, 2005, 33: 9-16.

[6] Enayati M, Famili M H N, Janani H. Open-celled microcellular foaming and the formation of cellular structure by a theoretical pattern in polystyrene[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22: 417-428.

[7] Tammaro D, D'Avino G, Di Maio E, *et al.* Validated modeling of bubble growth, impingement and retraction to predict cell-opening in thermoplastic foaming[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 492-502.

[8] Tammaro D, Villone M M, D'Avino G, *et al*. An experimental and numerical investigation on bubble growth in polymeric foams: 2 [J]. Entropy, 2022, 24: 183.

[9] Ge Y K, Jiang C, Cheng P, *et al*. Prediction of open porosity of polystyrene foams based on simulation of bubble wall rupture during bubble growth[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 262: 118051.

[10] Rostami M, Azdast T, Hasanzadeh R, *et al*. A study on fabrication of nanocomposite polyethylene foam through extrusion foaming procedure[J]. Cellular Polymers, 2021, 40: 231-243.

[11] Ge Y K, Liu T. Numerical simulation on bubble wall shape evolution and uniformity in poly(ethylene terephthalate) foaming process[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 230: 116213.

[12] Lang C. Regularization methods for finding the relaxation time spectra of linear polydisperse polymer melts[J]. Rheologica Acta, 2018, 57: 339-347.

[13] 向耀兴, 张天萍, 甄卫军, 等. 星型支化改性聚乳酸的超临界CO_2发泡行为研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(7): 15-21.
Xiang U X, Zhang T P, Zhen W J, *et al*. Study on supercritical carbon dioxide foaming behavior of star- shaped branched modified polylactic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(7): 15-21.

[14] Mao D, Edwards J R, Harvey A. Prediction of foam growth and its nucleation in free and limited expansion[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 1836-1845.

[15] Tammaro D, Di Maio E. Early bubble coalescence in thermoplastic foaming[J]. Materials Letters, 2018, 228: 459-462.

[16] Lee P C, Naguib H E, Park C B, *et al.* Increase of open-cell content by plasticizing soft regions with secondary blowing agent [J]. Polymer Engineering & Science, 2005, 45: 1445-1451.

[17] Tsivintzelis I, Angelopoulou A G, Panayiotou C. Foaming of polymers with supercritical CO_2: an experimental and theoretical study[J]. Polymer, 2007, 48: 5928-5939.

Experimental and Simulation of Inhomogeneity of Bubble Wall in Foaming of Polystyrene Blends

Cui Jiang, Yukai Ge, Tao Liu

(*School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

ABSTRACT: The polystyrene (PS) blends with different molecular weight were prepared by melting extrusion. The batch foaming process of the PS blends was carried out with supercritical CO_2. The shape parameter, $\delta_\theta/\delta_{max}$, depicting geometrical inhomogeneity of bubble walls of the PS blends was simulated by the bubble wall shape evolution model (BWSE). The experimental values of shape parameter of the bubble walls were characterized by SEM at high magnifications. Comparing the experimental results and model predictions, it is shown that the two types of curves have the similar decline trend. With the change of PS blending ratio, the experimental values and model predictions of heterogeneity factor γ present good correlation and consistency. The result indicates that the BWSE model can be applied to semi- quantitatively analyze the microscopic bubble wall shape and bubble structure of different PS during bubble growth, and the simulation results reveal the intrinsic correlation between the rheological behavior of PS melt and microscopic structure of the final PS foams. The correlation is that rheological properties of PS affect the inhomogeneous stretching behavior of the bubble walls, and then the deformation degree of the bubble walls can be calculated based on rheological data through the BWSE model.

Keywords: polystyrene foam; bubble wall shape; uneven stretching; model prediction