

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.013

聚合物间歇微发泡泡孔形态演化过程的数值分析

王潇宇¹, 王利霞^{1,2}, 杨学成¹, 周诣平¹, 李倩^{1,2}

(1. 郑州大学力学与工程科学学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学微纳成型技术国家级国际联合研究中心, 郑州 450001)

摘要: 基于气泡成核和生长控制方程, 采用龙格-库塔法耦合求解泡孔成核和泡孔生长过程, 实现了微发泡过程的数值计算, 并采用 MATLAB 开发了间歇微发泡过程模拟程序。数值算例模拟不同保压压力下的微发泡过程, 将泡孔密度和平均泡孔半径数值模拟结果与实验结果对比, 验证了数值算法和模拟程序的可靠性; 数值算例分析保压压力对微发泡过程中泡孔形态演化和泡孔半径分布的影响, 获得发泡工艺对泡孔演化和泡孔尺寸分布的影响规律。

关键词: 聚合物; 间歇微发泡; 数值模拟; 泡孔成核; 泡孔生长

中图分类号: TQ320.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0068-04

Numerical Analysis of Cell Morphology Evolution Process of Polymer Batch Micro Foaming

Wang Xiaoyu¹, Wang Lixia^{1,2}, Yang Xuecheng¹, Zhou Yiping¹, Li Qian^{1,2}

(1. School of Mechanics and Engineering Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. National Center for International Joint Research of Micro-Nano Molding Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Runge-Kutta method was used to solve the process of cell nucleation and growth based on the equations of bubble nucleation and growth, the numerical calculation process of cell nucleation and growth was realized, and the simulation program of batch micro-foaming process was developed in MATLAB. The cell density and cell average radius obtained from simulation results of micro-foaming process under different saturation pressure by numerical examples were compared with that obtained from experiment, which verified the reliability of numerical algorithm and simulation program. The effect of the saturation pressure on cell morphology evolution and cell radius distribution in micro-foaming process were analyzed by numerical examples and relevant influence was obtained.

Keywords: polymer; batch micro foaming; numerical simulation; cell nucleation; cell growth

间歇微发泡工艺包括四个过程: 气体溶解、气泡成核、气泡生长和定型^[1]。其中泡孔的成核与生长是微发泡过程中至关重要的环节, 决定着泡孔形态和泡孔结构。良好的泡孔形态结构赋予微发泡材料较高的韧性、刚性质量比和其它热学等性能^[2-3]。微发泡材料性能的高要求使得泡孔形成过程成为关注热点。因此, 需要深入理解聚合物/气体均相体系泡孔成核和生长机理, 获得不同工艺参数和物性参数下泡孔成核和生长的定量预测及响应规律。

泡孔密度和泡孔半径作为泡孔形态重要的衡量指标, 主要由气泡成核和泡孔生长决定。对微发

泡的理论研究, 目前主要基于经典成核理论^[4-5]和细胞模型^[6]研究物性参数和工艺参数对泡孔成核和生长过程的影响^[1,7-13], S. N. Leung 等^[7]采用细胞模型研究了微发泡体系黏度、表面张力和扩散系数等对泡孔生长过程的影响。文献[1,8-13]在细胞模型基础上考虑了泡孔成核与生长的相互影响关系, 模拟了泡孔同时成核和生长的过程, 研究了压力降速率、气体溶解度、表面张力等对气泡成核和泡孔长大过程的影响。目前对泡孔成核和生长的模拟研究主要关注微发泡过程物理量的变化, 如泡孔半径^[1,8-9,12-13]、泡孔密度^[1,8-9,11-12]、泡孔尺寸分布^[9-11,13]

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11372287), 河南省科技攻关项目 (国际科技合作) (172102410061)

通讯作者: 王利霞, 博士, 教授, 主要从事高分子材料加工工程研究 E-mail: lxwang@zzu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-15

引用格式: 王潇宇, 王利霞, 杨学成, 等. 聚合物间歇微发泡泡孔形态演化过程的数值分析 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 68-71, 76

Wang Xiaoyu, Wang Lixia, Yang Xuecheng, et al. Numerical analysis of cell morphology evolution process of polymer batch micro foaming[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 68-71, 76.

和气体浓度^[1,11]等,而鲜有报道微发泡过程整体泡孔形态演化的详细信息。

为模拟微发泡过程中泡孔形态演化并预测泡孔尺寸分布,笔者采用气泡成核数学模型和纯粘性泡孔生长数学模型,采用 Runge-Kutta 法实现了泡孔成核与生长过程的耦合计算,在 Matlab 平台上实现了间歇微发泡过程的模拟,分析了微发泡体系保压压力对泡孔形态演化的影响。

1 间歇微发泡数学模型

1.1 气泡成核模型

基于经典异相成核理论,采用气泡成核数学模型^[12]:

$$J(t) = AN_A^{2/3} C(t)^{2/3} S \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi(M_w/N_A)F}} \exp\left(\frac{16\pi\sigma^3 F}{3k_B T [C(t)/k_H - P_{sys}]^2}\right) \quad (1)$$

式中: A ——单位体积内成核剂表面体积比;

N_A ——阿伏伽德罗常数;

$C(t)$ ——体系中平均气体浓度;

S, F ——异相成核湿润因子;

σ ——表面张力;

M_w ——气体摩尔质量;

k_B ——玻尔兹曼常数;

k_H ——亨利常数;

T ——发泡温度;

P_{sys} ——微发泡系统压力。

1.2 气泡生长数学模型

(1) 生长控制方程。

泡孔生长过程中涉及熔体和气体两相运动,两相运动遵循动量方程和质量守恒方程。结合幂率流体黏度模型,可将熔体运动的动量方程化简为式(2);基于细胞模型的初边界条件和熔体壳内气体浓度分布二次多项式分布假设,采用积分能量法可将熔体运动的质量守恒方程和气体运动的质量守恒、动量方程化简为式(3)^[14];得到描述泡孔生长的方程组如式(2)和式(3)所示。

$$P_{bub} - \frac{2\sigma}{R} - P_{sys} - \frac{4mR^{2n}\dot{R}}{n} = \left(\frac{1}{R^{3n}} - \frac{1}{S^{3n}}\right) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}(P_{bub}R^3) = \frac{6DR_g^2T^2k_H^2(P_{bub,0} - P_{bub})^2R^4}{P_{bub}R^3 - P_{bub,0}R_0^3} \quad (3)$$

式(2)中 m 为幂率黏度模型中稠度系数,考虑了气体塑化作用,表达式为^[15]:

$$m = \alpha_1 \exp(\alpha_2 T) \exp(\alpha_3 w_{gas}) \quad (4)$$

表面张力考虑气体量的影响,表达为^[15]:

$$\sigma = (\alpha_4 T + \alpha_5)(1 - w_{gas})^4 \quad (5)$$

式(2)、(3)、(4)中: P_{bub} ——气泡内压力;

R 和 $\dot{R}$ ——泡孔半径和泡孔半径生长速率;

R_g ——理想气体常数;

D ——气体扩散系数;

n ——非牛顿指数;

w_{gas} ——溶于聚合物中气体质量分数;

$\alpha_1 \sim \alpha_5$ ——材料常数。

(2) 初始条件。

泡孔初始半径为:

$$R_0(t') = \frac{2\sigma}{P_{bub,0}(t') - P_{sys}(t')} \quad (6)$$

气泡初始压力 $P_{bub,0}$ 和平均气体浓度 $C(t)$ 满足:

$$P_{bub,0}(t') = C(t')/k_H \quad (7)$$

$$C(t) = C_0 - \int_0^t \frac{4\pi R(t,t')^3}{3} \frac{P_{bub}(t,t')}{R_g T} J(t') dt' \quad (8)$$

2 数值求解

针对微发泡成核和生长的耦合计算,笔者将发泡时间 t_{end} 等分为 n 个时间间隔 Δt , $t_0=0$, $t_1, t_2, \dots, t_{n-1}, t_n=t_{end}$, 在 t_k 时刻计算泡孔成核率,并从成核率大于临界成核率 J_s 时刻,开始计算泡孔密度 N_B ,并在每个时间段 $[t_i, t_{i+1}]$ 内采用变步长四阶 Runge-Kutta 法求解泡孔生长控制方程组,得到在 t' 时刻下成核的泡孔在 t 时刻的泡孔半径 $R_{bub}(t, t')$ 和泡孔内压 $P_{bub}(t, t')$ 。当成核率出现小于临界成核率 J_s 时,只对泡孔生长进行循环计算,直至计算到发泡结束时间 t_{end} ,获得泡孔在时间段 $[t_0, t_{end}]$ 上的演化过程。间歇微发泡过程模拟的技术路线如图 1 所示,基于上述技术路线,在 MATLAB 上编程实现间歇微发泡过程的数值模拟。

3 结果与讨论

3.1 微发泡模拟结果与实验结果的对比

微发泡过程中泄压方式对泡孔成核率和泡孔生长有重要影响^[1,9]。笔者将文献^[1]中保压压力为 11 MPa 的间歇微发泡体系泄压数据进行多项式曲线拟合,得到相应的压力降函数。

为了验证该算法和程序的可靠性,模拟计算不同保压压力 10, 12, 14, 16 MPa 下微发泡体系的泡孔平均半径、泡孔密度;将数值模拟结果与实验结果对比。在模拟计算中,基于比例关系确定不同保压压力下微发泡体系泄压函数,并基于 Henry 定律

确定不同保压压力下的微发泡体系初始气体浓度,分别为 423,507,592,677 mol/m³。选用的模型参数和材料参数^[9,12,15]见表1。

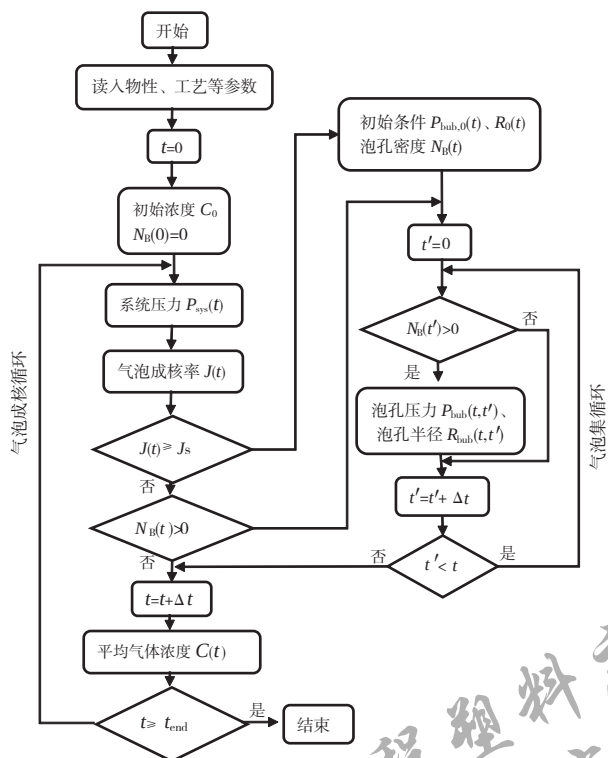


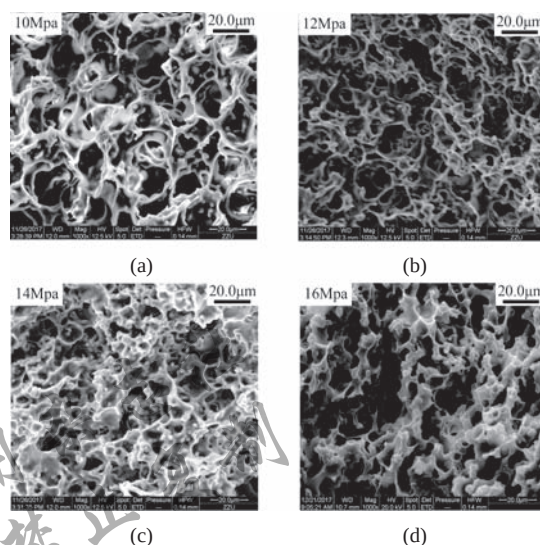
图1 间歇微发泡过程模拟的技术路线

表1 计算模型参数

参数	数值
α_1	9400
α_2	-0.013
α_3	-17.93
α_4	-3.05×10^{-5}
α_5	4.8951×10^{-2}
Δt	0.01
F	6×10^{-3}
S	0.045
n	0.32
A/m^{-1}	177
$J_s/(\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	1×10^6
$k_B/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	1.38×10^{-23}
N_A/mol^{-1}	6.02×10^{23}
$D/(\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	3.34×10^{-10}
$M_w/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.044
$k_H/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$	4.23×10^{-5}
$R_g/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	8.314

实验选用聚乳酸(PLA)/聚己内酯(PCL)(3/7)共混材料的超临界/CO₂微发泡的发泡结果作为参考^[16]；在微发泡温度为328 K、保压时间为2 h的基准条件下,不同保压压力下PLA/PCL(3/7)微发泡材料的泡孔形态如图2所示。结果显示,随着保压压力的升高,泡孔密度增大,泡孔半径逐渐

减小。这主要是因为随着保压压力的升高,在相同的时间内,体系中溶解更多的气体,形成更多的成核点,因而体系的泡孔密度逐渐增高;而成核点的增多使得扩散到单个气泡中的气体量相对减少,所以泡孔半径逐渐减小。结果还显示PLA/PCL(3/7)微发泡材料的泡孔结构多为开孔结构,这主要是由泡孔之间的碰撞、合并行为造成的。



保压压力: a—10 MPa; b—12 MPa; c—14 MPa; d—16 MPa

图2 不同保压压力下PCL/PLA(70/30)微发泡材料泡孔形态

根据不同保压压力下的微发泡材料的泡孔形态统计得到泡孔密度和泡孔平均半径,并与模拟值对比如图3所示。

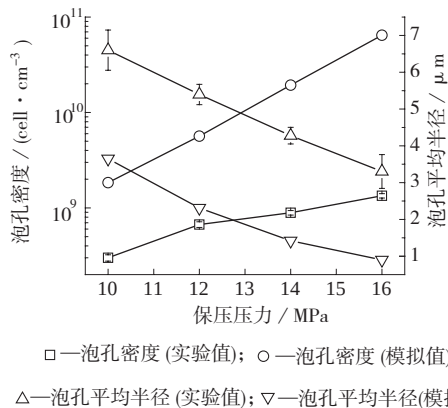


图3 不同保压压力下微发泡材料泡孔密度和泡孔平均半径

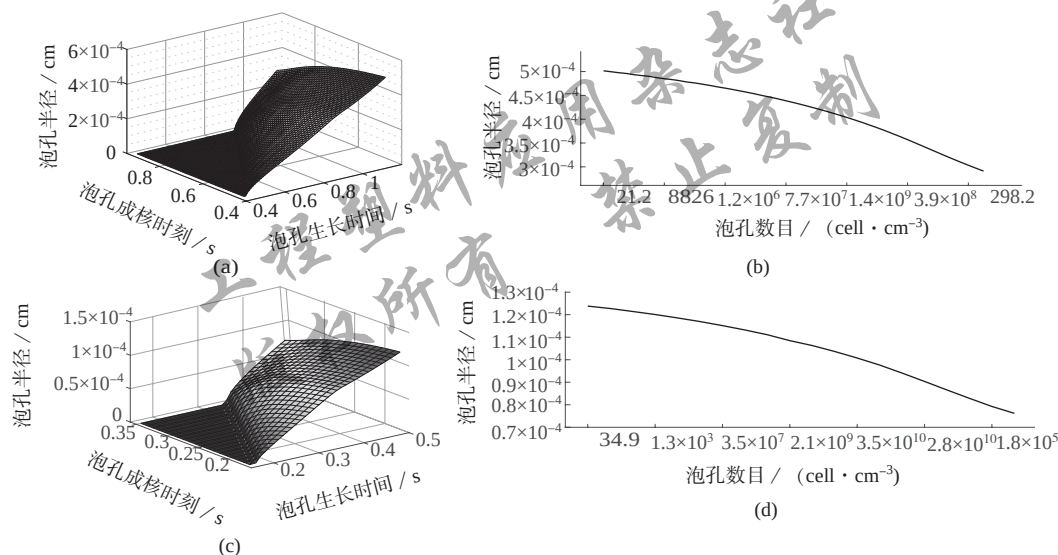
结果显示,随着保压压力的升高,数值模拟得到的泡孔密度和实验的泡孔密度都呈现增加的趋势,而泡孔平均半径呈现相反的趋势。这是因为随着保压压力的增高,溶解于体系的气体浓度和压力降速率都增高,由成核率方程可知,这两方面因素使得泡孔成核率升高;而泡孔生长动力主要来源于气体扩散^[13],泡孔生长需消耗气体且泡孔之间处于生

长竞争的关系;随着保压压力的升高,体系成核率增高,则单个泡孔生长气体量便会降低,所以泡孔平均半径逐渐减小。结果还显示,不同保压压力下,泡孔形态模拟结果与实验相比,模拟的泡孔密度较高、泡孔平均半径较小。这主要由两方面引起:模拟没有考虑泡孔间的碰撞及合并过程,而实验中泡孔合并会降低泡孔密度;较高的初始气体浓度会使得泡孔密度计算过高,且较高的熔体黏度和表面张力、较低的气体扩散系数都导致较小的泡孔半径。数值模拟得到泡孔平均半径和泡孔密度变化趋势与实验结果一致,验证了笔者数值算法和程序的可靠性。

3.2 微发泡过程数值分析

采用表 1 中的模拟参数,对间歇微发泡过程进行模拟,并对泡孔演化过程及泡孔最终尺寸分布进行分析。

对保压压力为 10,16 MPa 的微发泡过程进行模拟,泡孔形态演化和泡孔最终尺寸分布如图 4 所示。图 4a 和图 4c 描述了两个保压压力下不同时刻成核泡孔的演化过程,图 4b 和图 4d 描述了两个保压压力下泡孔生长结束时泡孔半径分布。图 4b 和图 4d 结果表明,当微发泡保压压力为 10 MPa 时,半径在 $3.5 \sim 4.1 \mu\text{m}$ 之间的泡孔占泡孔总数目 73% 左右;当保压压力为 16 MPa 时,半径在 $0.8 \sim 1.01 \mu\text{m}$ 之间泡孔占泡孔总数目的 96.7% 左右;可见潜在泡孔核大多数在成核中期阶段被激活,且随着保压压力的提高,泡孔均匀性提高。结合图 4a 和图 4c 发现保压压力较低时,在相同的气体扩散速率下,泡孔的生长时间较长,因而泡孔半径较大。因此提高微发泡体系保压压力有利于形成较小的泡孔平均半径、泡孔密度较大的微发泡材料。



a—保压压力为 10 MPa 泡孔形态演化; b—保压压力为 10 MPa 泡孔尺寸分布; c—保压压力为 16 MPa 泡孔形态演化; d—保压压力为 16 MPa 泡孔尺寸分布

图 4 不同保压压力下泡孔形态演化和泡孔尺寸分布

4 结论

基于气泡成核和生长控制方程,采用龙格-库塔法耦合求解泡孔成核和泡孔生长过程,实现了微发泡泡孔成核和生长的数值计算,并采用 MATLAB 开发了间歇微发泡过程模拟程序。将不同保压压力下的微发泡过程的数值模拟结果与实验结果进行对比,泡孔密度和泡孔半径的模拟结果与实验结果变化趋势一致,验证了数值算法和模拟程序的合理性。

对不同保压压力的微发泡过程进行模拟,对比分析了泡孔演化过程和泡孔最终半径分布;结果表明,随着保压压力的升高,泡孔密度增大,平均泡孔

半径逐渐减小,且泡孔尺寸均匀性得到提高。

参考文献

- [1] Taki K. Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(14): 3643-3653.
- [2] Bao D, Liao X, He T, et al. Preparation of nanocellular foams from polycarbonate/poly(lactic acid) blend by using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(11): 1-10.
- [3] Matuana L M, Diaz C A. Study of cell nucleation in microcellular poly(lactic acid) foamed with supercritical CO_2 , through a

(下转第 76 页)

- robust optimization for water assisted injection molding[D]. Shanghai:Shanghai Jiaotong University, 2009:19–20.
- [20] 张增猛,周华,高院安,等.水辅助注射成型充模流动的仿真与分析[J].机械工程学报,2010,46(8):140–146.
Zhang Zengmeng, Zhou Hua, Gao Yuanan, et al. Simulation and analysis on cavity filling process in water assisted injection molding[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2010, 46(8):140–146.
- [21] Liu Shih-Jung, Lin Shih-Po. Study of ‘fingering’ in water assisted injection molded composites[J]. Composites, 2005, 36:1 507–1 517.
- [22] Liu S J, Lin M J, Wu Y C. An experimental study of the water-assisted injection molding of glass fiber filled poly-butylene-terephthalate (PBT) composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67:1 415–1 424.
- [23] Liu S J, Lin S P. Factors affecting the formation of fingering in water-assisted injection molded thermoplastics[J]. Advances in Polymer Technology, 2006, 25(2):98–108.
- [24] Sannen S, Keyzer J D, Puyvelde P V. The influence of melt and process parameters on the quality and occurrence of part defects in water-assisted injection molded tubes[J]. International Polymer Processing, 2011(5):551–559.
- [25] Polynkin A, Bai L, Pittman J F T, et al. Water assisted injection molding:development of insights and predictive capabilities through experiments on instrumented process in parallel with computer simulations[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2008, 37:131–141.
- [26] Liu S J, Lin C H. An experimental study of water-assisted injection molding of plastic tubes with dimensional transitions[J]. Journal of Reinforce Plastics and Composites, 2007, 26(14):1 441–1 454.
- [27] 张增猛.水辅成型充模流动的纯水液压比例压力控制[D].杭州:浙江大学,2009:112–113.
Zhang Zenmeng. Water hydraulic proportional pressure control for cavity-process of water-assisted injection molding[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2009:112–113.
- [28] Park H P, Cha B S, Park S B, et al. A study on the void formation in residual wall thickness of fluid-assisted injection molding parts[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 37:1–6.
- [29] 匡唐清,余春丛.水辅助注塑气泡与二次穿透的分析[J].高分子材料科学与工程,2014,30(11):112–116.
Kuang Tangqing, Yu Chuncong. Analysis of air bubble and secondary penetration of water in water assisted injection molding process[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(11):112–116.
- [30] 李根义.水44辅成型水液压系统的研制[D].杭州:浙江大学,2008:112–113.
Li Genyi. Development of water hydraulic system for WAIM[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2008:112–113.
-
- (上接第 71 页)
- Continuous-Extrusion Process[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49(5) : 2 186–2 193.
- [4] Blander M, Katz J L. Bubble nucleation in liquids[J]. AIChE J, 1975, 21(5) : 833–848.
- [5] Blander M, Katz J L. The thermodynamics of cluster formation in nucleation theory[J]. Journal of Statistical Physics, 1972, 4(1) : 55–59.
- [6] 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 and Science, 1984, 24(13) : 1 026–1 034.
- [7] Leung S N, Park C B, Xu D L, et.al. Computer Simulation of bubble-growth phenomena in foaming[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(23):7 823–7 831.
- [8] Joshi K, Lee J G, Shafi M A, et al. Prediction of cellular structure in free expansion of viscoelastic media[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(8) : 1 353–1 368.
- [9] Sun Y, Ueda Y, Suganaga H, et al. Experimental and simulation study of the physical foaming process using high-pressure CO₂[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 107 : 733–745.
- [10] Shafi M A, Lee J G, Flumerfelt R W. Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing[J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(14):1 950–1 959.
- [11] Leung S N, Park C B, Li H. Numerical simulation of polymeric foaming processes using modified nucleation theory[J]. Plastics Rubber and Composites, 2006, 35(3) : 93–100.
- [12] Shimoda M, Tsujimura, I Tanigaki M, et al. Polymeric Foaming Simulation for Extrusion Processes[J]. Journal of Cellular Plastics, 2001, 37(6) : 517–536.
- [13] Feng J J, Bertelo C A. Prediction of bubble growth and size distribution in polymer foaming based on a new heterogeneous nucleation model[J]. Journal of Rheology, 2004, 48(2) : 439–462.
- [14] 杨学成.聚合物间歇微发泡过程数值模拟[D].郑州:郑州大学,2018.
Yang Xuecheng. Numerical simulation of batch micro-foaming process of polymer[D]. Zhengzhou : Zhengzhou University, 2018.
- [15] Stephen C, Bhattacharya S N, Khan A A. Mathematical modeling and numerical simulation for nucleated solution flow through slit die in foam extrusion[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 46(6) : 751–762.
- [16] 周诣平.发泡工艺与结晶对PCL/PLA共混体系发泡行为的影响[D].郑州:郑州大学,2018.
Zhou Yiping. Effect of foaming process and crystallization on microcellular foaming behavior of PCL / PLA blends[D]. Zhengzhou : Zhengzhou University, 2018.