

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.014

# 气体反压对微孔发泡注塑制品泡孔质量的影响

张翔<sup>1,3</sup>, 王恒<sup>1,2</sup>, 蒋团辉<sup>1</sup>, 曾祥补<sup>1</sup>, 龚维<sup>1,2,3</sup>, 何力<sup>1,2</sup>

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550022; 2. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025;

3. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014)

**摘要:**以化学欠注发泡法制备聚丙烯(PP)发泡材料,研究了气体反压(GCP)对泡孔形貌和泡孔参数的影响,同时分析了GCP的影响机理。结果表明,随着GCP从0 MPa增大到0.8 MPa,泡孔直径从36.09  $\mu\text{m}$ 增大到41.93  $\mu\text{m}$ ,规则泡孔层的厚度所占比例从10.9%增加到26.7%,泡孔变形层厚度所占比例从63.7%下降到45.4%,变形区泡孔变形度也从0.53减小到0.304。GCP提高了熔体充模过程中的压力,降低了泡孔在充模中的成核速率,减弱了流场对泡孔的影响,同时泡孔受到熔体的约束力增大,泡孔不易发生变形,泡孔形态变好。

**关键词:**微孔发泡; 泡孔形貌; 气体反压; 影响机理

**中图分类号:** TQ325.14    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0062-05

## Effect of Gas Counter Pressure on the Foaming Behavior of Microcellular Injection Products

Zhang Xiang<sup>1,3</sup>, Wang Heng<sup>1,2</sup>, Jiang Tuanhui<sup>1</sup>, Zeng Xiangbu<sup>1</sup>, Gong Wei<sup>1,2,3</sup>, He Li<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550022, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Material Engineering and Technology Innovation Center of Guizhou, Guiyang 550014, China)

**Abstract:** PP foams were prepared by chemical foaming method to study the effect of gas counter pressure on cell morphology and structure parameters, and the influence mechanism was investigated. The results show that with the gas counter pressure (GCP) increasing from 0 MPa to 0.8 MPa, the cell diameter increases from 36.09  $\mu\text{m}$  to 41.93  $\mu\text{m}$ , the regular cell layer thickness ratio increases from 10.9% to 26.7%, the irregular cell layer thickness ratio decreases from 63.7% to 45.4%, and the cell deformation degree of the irregular cell layer decreases from 0.53 to 0.304. GCP improves the pressure and reduces the nucleation rate of the cells in the melt filling process, and weakens the influence of flow field on the cell growth. At the same time, the constraining force on the cells increases, which results that the cells are uneasy to be deformed and the cell morphology become better.

**Keywords:** microcellular foaming; cell morphology; gas counter pressure; effect mechanism

与传统注塑制品相比,微孔发泡注塑制品具有质量更轻、翘曲和内部残余应力更少、尺寸稳定性好、成型周期短等一系列优点<sup>[1-3]</sup>。目前,欠注发泡成型是微孔注塑技术中应用最为广泛的工艺之一,具有操作简单、效率高、能够生产复杂制件,且能耗少,符合节约材料,降低成本这一发展理念,满足发泡产品市场化的需求<sup>[4-6]</sup>。然而,欠注发泡成型工艺也存在发泡制品内部泡孔易发生大量变形,泡孔尺

寸分布不均匀,所得制品表面存在大量的气痕、银纹等缺陷,制约了其力学性能的提高和外观视觉,阻碍了欠注发泡制品的进一步应用<sup>[7-8]</sup>。针对上述问题,J. F. Go'mez-Go'mez等<sup>[9]</sup>采用欠注发泡方式研究了乙烯丙烯共聚物材料的泡孔形貌,沿着制品流动方向,越靠近浇口位置泡孔形貌越好,同时在较低的模具温度下可以获得较小的泡孔尺寸,注射速度对泡孔尺寸影响较小。Yuan Mingjun等<sup>[10]</sup>认为浇注量

**基金项目:** 国家自然科学基金(51602067),贵州省科技计划项目{黔科合基础[2016]1077,黔科合成果[2016]4538,黔科合平台人才[2017]5731}贵州省人才项目{黔合人字[2015]29号,黔科合人才[2016]5637号},贵阳市白云区科技计划项目{白科合同[2016]41号,[2015]17号}

**通讯作者:** 何力,教授,博导,主要从事聚合物微发泡研究 E-mail: prcheli@163.com

**收稿日期:** 2018-08-23

**引用格式:** 张翔,王恒,蒋团辉,等. 气体反压对微孔发泡注塑制品泡孔质量的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(11): 62-66.

Zhang Xiang, Wang Heng, Jiang Tuanhui, et al. Effect of gas counter pressure on the foaming behavior of microcellular injection products[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 62-66.

对欠注发泡的泡孔结构有重大影响,较低的浇注量易导致泡孔剪切变形。T. Yamada 等<sup>[11]</sup>用可视化装置观察发现,在浇注量较高时,其熔体内部压力也变大,泡孔不易变形,同时还观察到欠注发泡材料出现了多层泡孔形态。Li Shuai 等<sup>[12]</sup>利用气体反压技术研究了相对低的气体反压对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 医疗外壳发泡行为的影响。S. C. Chen 等<sup>[13]</sup>将模温技术和气体反压联合使用,在模具温度为 60℃ 时,施加适当的气体反压,获得了皮层较薄、泡孔尺寸小且表面光滑的发泡材料。其中,气体反压技术可以大幅度改变制品的泡孔形貌和表面质量,不同基材材料所需的气体反压差异很大,且目前主要针对物理欠注发泡注塑工艺,而关于化学欠注发泡工艺中气体反压的影响研究较少。

利用自主研发的气体反压装置,采用化学欠注发泡工艺研究气体反压 (GCP) 对微孔注塑过程中发泡行为的影响,探究 GCP 对泡孔形貌的影响机理,为制备泡孔质量优异的发泡制品提供了理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

聚丙烯 (PP): T30S, 熔体流动速率为 2.74 g/10 min, 密度 0.902 g/cm<sup>3</sup>, 新疆独山子石化公司;

偶氮二甲酰胺 (AC): DN4, 发气量 226 mL/g, 平均粒径 4.5 μm, 广州江盐有限公司;

硬脂酸锌 [Zn(St)<sub>2</sub>]: 温州市佳达塑料助剂有限公司;

氧化锌 (ZnO): 祥云县宏祥有限责任公司锌品厂。

### 1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-EM6200 型, 北京中科科仪股份有限公司;

注塑机: TTI-205Ge 型, 东华机械有限公司。

### 1.3 实验方法

将 PP、发泡剂 (AC)、发泡助剂 [Zn(St)<sub>2</sub>/ZnO] 按照 98.5 : 1 : 0.5 的比例混合均匀后加入料筒中进行塑化。然后打开气体反压装置,在型腔中分别注入固定的 GCP 为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 MPa 的气体,随后按照表 1 的工艺参数注射熔融树脂进行发泡,冷却后,取出 PP 发泡样品。

### 1.4 性能测试与表征

泡孔形貌观察: 将发泡试样在液氮中冷却 3 h 后取出脆断,然后对断面进行喷金处理,采用 SEM

表 1 发泡注塑工艺参数

| 工艺参数                           | 数值                           |
|--------------------------------|------------------------------|
| 注塑温度 /℃                        | 185, 185, 180, 175, 170, 165 |
| 注射速度 / (mm · s <sup>-1</sup> ) | 135                          |
| 注塑压力 / MPa                     | 5.5                          |
| 冷却时间 / s                       | 45                           |
| 模具温度 /℃                        | 45                           |
| 浇注量 / mm                       | 108                          |

观察断面的泡孔形貌。

泡孔结构参数表征: 利用 Image-Pro Plus 软件对泡孔形貌 SEM 图片进行统计,统计的泡孔个数大于 100 个。其平均泡孔直径、泡孔变形度分别按公式 (1)~(2) 进行计算<sup>[6,14]</sup>。

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i \quad (1)$$

$$\mu = \frac{L - B}{L + B} \quad (2)$$

式中:  $\bar{D}$ ——泡孔的平均直径, μm;

$D_i$ ——第  $i$  个泡孔的直径, μm;

$n$ ——统计面积中泡孔数量,个;

$\mu$ ——泡孔变形度;

$L$ ——泡孔的长度, μm;

$B$ ——泡孔的宽度, μm。

式 (2) 中,  $\mu$  值越大,表示泡孔变形越严重,  $\mu$  值越小表示泡孔的长度和宽度趋于一致,泡孔趋于圆形,当  $\mu$  值小于 0.1 时的泡孔定义为规则圆形泡孔。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GCP 对熔体压力的影响

图 1 为 GCP 对充模过程中熔体压力的影响。

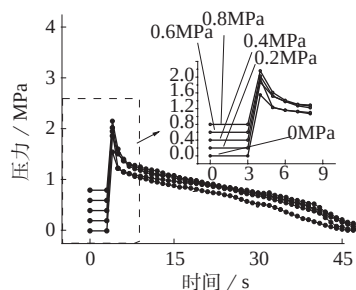


图 1 GCP 对充模过程中熔体压力的影响

熔体注射完后,熔体压力瞬间达到最大值。随着 GCP 从 0 增加至 0.8 MPa,熔体内部最大压力从 1.55 MPa 增大到 2.16 MPa,注射完成后,随着气体的排出,熔体压力瞬间下降,随着冷却收缩,熔体压力逐渐趋于 0 MPa。由此可知, GCP 可以明显地提高熔体充模过程中的熔体压力,改善欠注发泡过程中的熔体压力环境。

根据经典成核理论<sup>[15-16]</sup>,泡孔成核时所需克服的自由能垒  $\Delta G_{\text{het}}^*$  和泡孔成核速率 ( $N_{\text{het}}$ ) 表达式如式 (3),式 (4):

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_G - P_L)^2} S(\theta) \quad (3)$$

$$N_{\text{het}} = Cf \exp(-\Delta G_{\text{het}}^*/KT) \quad (4)$$

式中:  $\gamma$ ——气液表面张力;

$P_G$ ——泡孔内部压力;

$P_L$ ——泡孔外熔体压力;

$S(\theta)$ ——聚合物、气相和辅助粒子之间的润湿角函数;

$C$ ——气体在聚合基体的浓度;

$f$ ——气体进入气核的频率因子;

$K$ ——玻尔兹曼常数;

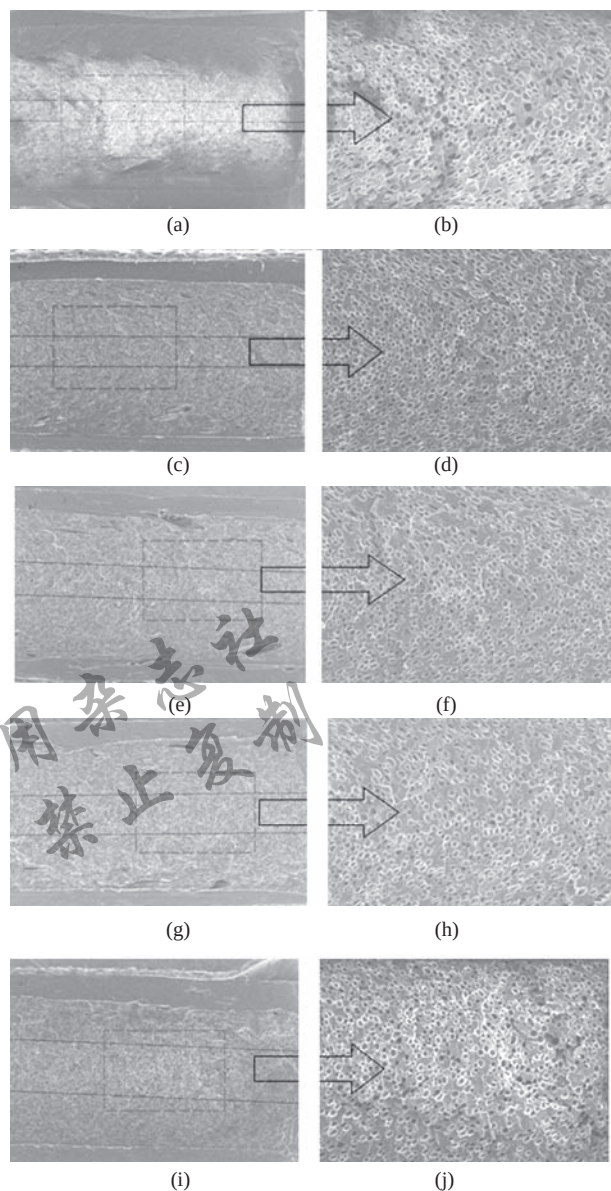
$T$ ——体系温度。

由图 1 可见,GCP 增加了充模阶段的熔体压力,而熔体压力  $P_L$  的提高,导致临界点到填充末端的熔体泡孔成核所需的自由能垒增大,从而降低了泡孔成核速率,使充模过程中受流动影响的泡孔数减小,另外 GCP 还增加了熔体充模流动时的阻力,减小了泡孔受到的流动剪切力,泡孔破裂逸出的几率减小。

## 2.2 反压对泡孔质量的影响

图 2 为 PP 发泡制品泡孔形貌随 GCP 变化的 SEM 照片。从图 2 可以看出,在没有施加气体反压时,由于熔体流动速率远大于泡孔的膨胀速率,泡孔发生流动剪切变形,导致末端位置的泡孔在皮层区域受到剪切作用时间和作用力较大,在流动方向上出现很大的变形,泡孔发生撕裂合并现象,泡孔形貌极不规则,而中间区域的泡孔形态受到剪切力较小,呈现规整圆形形态。同时发现,随着 GCP 的增大,皮层附近撕裂变形的泡孔区域变小,熔体内部芯层泡孔从椭圆形向规整圆形形态转变,规则泡孔区域所占比例增大,泡孔之间呈现独立分布。当 GCP 达到 0.8 MPa 时,皮层附近泡孔呈现出相对较好的圆形形态,此时整体泡孔的变形较小。这是因为 GCP 可以有效地降低泡孔在充模过程中受到的流动剪切作用,GCP 值越大,泡孔在迁移过程中受到熔体压力越大(图 1),泡孔受到熔体的约束力大,泡孔不易发生变形。

图 3 为 GCP 对泡孔结构参数的影响。由图 3a 可知,在常压下泡孔的非变形层(也就是规则泡孔区)厚度仅占整个样品厚度的 10.9%;随着 GCP

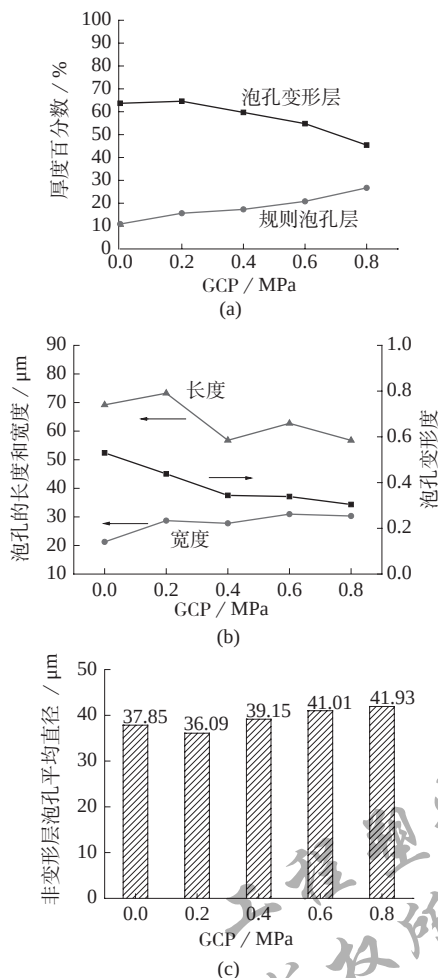


GCP : a—0 ; c—0.2 MPa ; e—0.4 MPa ; g—0.6 MPa ; i—0.8 MPa

b, d, f, h, j 分别为 a, c, e, g, i 的局部放大图

图 2 GCP 对 PP 发泡材料泡孔形貌的影响

的增大,泡孔的非变形层所占比例逐渐升高,GCP 为 0.8 MPa 时,升高至 26.7%。而泡孔变形层区域厚度所占比例随着 GCP 的增大而大幅度下降,从 63.7% 下降到 45.4%,这说明 GCP 可以减小泡孔变形层,增大规则泡孔区域范围。对变形层的泡孔变形度进行统计,如图 3b 所示,泡孔的平均长度随着 GCP 的增加,整体呈现减小的趋势,泡孔的平均宽度随着 GCP 的增加而逐渐增大,泡孔的变形度随 GCP 的增大而减小,由常压下 0.530 的泡孔变形度降低到 GCP 为 0.8 MPa 下的 0.304 泡孔变形度,即 GCP 可以减小泡孔长度与宽度的差距,使变形区的泡孔变形程度减小。对不同 GCP 下泡孔非变形层



a—泡孔非变形层和泡孔变形层的厚度占比; b—变形层泡孔平均长度和平均宽度以及泡孔变形度; c—非变形层泡孔平均直径

图3 GCP对泡孔参数的影响

的泡孔直径进行统计,见图3c,随着GCP的增加,当GCP为0.2 MPa时泡孔直径略有减小,但随着GCP的进一步增大,泡孔直径从36.09  $\mu\text{m}$ 增大到41.93  $\mu\text{m}$ 。这是因为GCP的增大使得熔体的压力也随之增大,使得泡孔的成核临界能垒升高,泡孔的成核速率下降,泡孔在充模过程中受到流动场的影响减弱,更多的气体在卸压阶段促进泡孔的生长,因此熔体压力越大,泡孔直径越大。

GCP提高了充模时的熔体压力,有效地降低了泡孔的变形,且随着GCP的升高,泡孔直径增大,泡孔密度下降,发泡材料的质量减少整体趋于不变。这是因为气体反压作用于熔体前沿,使得熔体充模过程中阻力增大,减小了熔体迁移速率和泡孔的膨胀速率的差距,有效地减缓了熔体的流动剪切效应;更重要的是,GCP提高了熔体充模过程中的压力,降低了泡孔在充模中的成核速率,减弱了流场对泡孔的影响,同时泡孔受到熔体的约束力增大,泡孔不

易发生变形,泡孔形态变好。

### 2.3 影响机理分析

微孔发泡注塑成型过程包括塑化形成聚合物-气体均相体系、泡孔成核、泡孔长大以及固化定型4个阶段,其中泡孔的成核长大一般在熔体充模过程中发生。充模过程中熔体状态示意图如图4所示。在充模阶段,随着离浇口位置越远,熔体压力在熔体流动方向上逐渐降低。在欠注发泡成型过程中,熔体从浇口注入型腔时熔体前沿的压力接近于大气压力,聚合物-气体均相体系产生快速的压力降变化,导致热力学不稳定,从而引发大量的气体在熔体前沿处成核长大,这些形成的泡孔随着熔体的迁移,导致泡孔剪切撕裂变形、破裂逸出。随着填充过程的进行,熔体在流动方向上会出现一个临界压力点,见图4的A点,虽然在A点仍然有压力降变化,但是此时熔体压力大于气体的溶解压力,泡孔成核困难。充模过程中从浇口到A点之间没有产生泡孔,泡孔在充模后开始产生,泡孔没有受到流动场的影响,泡孔质量较好;而从A点到浇口末端位置泡孔在充模过程中就产生,受到流动剪切效应,产生大量变形。

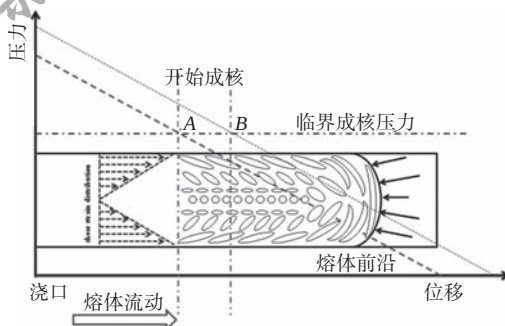


图4 充模过程中熔体状态示意图

在充模前给模具型腔施加气体反压,一方面可以增加熔体流动时的阻力,减弱泡孔受到的流动剪切效应,减小泡孔变形区域,拓宽规则泡孔区域;另一方面GCP的增加,提高了注塑阶段的熔体压力(图1),使得临界点A逐渐移动到B点(图4),由2.1部分可知,临界点到填充末端的熔体泡孔成核所需的自由能垒增大,泡孔成核速率降低,更多的气体在充模后进行泡孔成核长大,所以获得的泡孔形态好,平均泡孔直径大、密度小。

### 3 结论

研究了GCP对PP发泡制品泡孔形貌的影响,并对其机理进行了探讨。

(1) 随着GCP从0增加至0.8 MPa,熔体内部的最大压力从1.55 MPa增大到2.16 MPa,使充模

过程中受流动影响的泡孔数减小,减小了泡孔受到的流动剪切力。

(2) 随着 GCP 的增大,泡孔变形层区域厚度所占比例从 63.7% 下降到 45.4%,变形层的泡孔的变形度从 0.530 下降到 0.304,泡孔的平均长度增大。GCP 的增加有效地改善了泡孔形貌,减小了泡孔变形层的厚度,拓宽了规则泡孔层的厚度。

(3) GCP 增加了熔体流动时的阻力,提高了注塑充模阶段的熔体压力,使得临界成核点后移,泡孔的成核长大在充模后进行,进而改善了制品泡孔的形貌。

### 参考文献

- [1] Yang Quan, Zhang Guangcheng, Ma Zhonglei, et al. Effects of processing parameters and thermal history on microcellular foaming behaviors of PEEK using supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(39):1-11.
- [2] 黄斌,张翔,蒋团辉,等.发泡母粒对 ABS 发泡材料泡孔结构及力学性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(6):36-40.  
Huang Bin, Zhang Xiang, Jiang Tuanhui, et al. Effect of foaming masterbatch on cell structural and mechanical property of ABS foaming material[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):36-40.
- [3] Wu Shan, He Li, Zhang Chun, et al. Visualization observation of cells growth in low-density polyethylene foaming processes[J]. Polymer Testing, 2017, 63:367-374.
- [4] Dong G, Zhao G, Guan Y, et al. The cell forming process of microcellular injection-molded parts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12):383-390.
- [5] Elduque D, Clavería I, Fernández Á, et al. Methodology to analyze the influence of microcellular injection molding on mechanical properties with samples obtained directly of an industrial component[J]. Polymers & Polymer Composites, 2014, 22(8):743-752.
- [6] 刘阳夫,张翔,张纯,等.欠注成型工艺对 PP 微孔发泡材料发泡行为的影响[J].塑料工业,2015,43(9):61-65.  
Liu Yangfu, Zhang Xiang, Zhang Chun, et al. Effects of owe injection foaming method on foaming behaviors of PP microcellular foams[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(9):61-65.
- [7] Hayashi H, Mori T, Okamoto M, et al. Polyethylene ionomer-based nano-composite foams prepared by a batch process and MuCell® injection molding[J]. Materials Science and Engineering:C, 2010, 30(1):62-70.
- [8] Li Shuai, Zhao Guoqun, Dong Guiwei, et al. Study on reducing sink mark depth of a microcellular injection molded part with many reinforcing ribs[J]. Journal of Cellular Plastics, 2016, 52(5):479-502.
- [9] Gómez-Gómez J F, Arencón D, Sánchez-Soto M A, et al. Influence of the injection-molding parameters on the cellular structure and thermo-mechanical properties of ethylene-propylene block copolymer foams[J]. Advances in Polymer Technology, 2013, 32(S1):692-704.
- [10] Yuan Mingjun, Turng L, Gong Shaoqin, et al. Study of injection molded microcellular polyamide-6 nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2004, 44(4):673-686.
- [11] Yamada T, Murata Y, Yokoi H. Visualization analysis of a multilayer foam development process in microcellular injection molding[J]. International Polymer Processing, 2012, 27(3):299-309.
- [12] Li Shuai, Zhao Guoqun, Wang Guilong, et al. Influence of relative low gas counter pressure on melt foaming behavior and surface quality of molded parts in microcellular injection molding process[J]. Journal of Cellular Plastics, 2014, 50(5):415-435.
- [13] Chen S C, Liao W H, Chien R D. Structure and mechanical properties of polystyrene foams made through microcellular injection molding via control mechanisms of gas counter pressure and mold temperature[J]. International Communications in Heat & Mass Transfer, 2012, 39(8):1 125-1 131.
- [14] Zhang Lei, Zhao Guoqun, Dong Guiwei, et al. Bubble morphological evolution and surface defect formation mechanism in the microcellular foam injection molding process[J]. RSC Advances, 2015, 5(86): 70032-70050.
- [15] Colton J S, Suh N P. Nucleation of microcellular foam:theory and practice[J]. Polymer Engineering & Science, 1987, 27(7):500-503.
- [16] Colton J S, Suh N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives:Part I:Theoretical considerations[J]. Polymer Engineering & Science, 1987, 27(7):485-492.

### 新疆地膜回收率突破 60%

自从首次将农田地膜污染治理纳入法制化轨道以来,目前新疆农田废旧地膜回收率已突破 60%,长期困扰农田的“白色污染”基本得到控制。

2016 年,新疆出台《新疆维吾尔自治区农田地膜管理条例》,对农业生产中的超薄膜实行严格管控,并对生产、销售、使用不符合标准农田地膜的生产者、销售者和使用者明确处罚标准,同时细化了行政主管部门责任,从法律层面为防治

废旧农田地膜污染提供了支撑。

据新疆维吾尔自治区农业厅介绍,农业、环保等部门不断健全地膜回收产业链,现已建成 42 座地膜回收加工厂,地膜回收加工能力不断提高,目前农田废旧地膜回收率超过 60%。今后两年,新疆将进一步推动农田地膜回收利用,基本实现农田废旧地膜污染治理全覆盖,促进农业绿色发展,届时农田当季废旧地膜回收率有望超过 80%。

(中国政府网)