

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.012

微孔发泡注射成型泡孔结构的演变规律^{*}

毛华杰^{1,2,3}, 章梦莹^{1,2}, 郭巍^{1,3,4}, 何博^{1,2}, 苑铁强^{1,4}

(1. 现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070;
3. 武汉理工大学汽车零部件技术湖北省协同创新中心, 武汉 430070; 4. 武汉理工大学汽车工程学院, 武汉 430070)

摘要:以弯曲样条为对象,以模拟与实验相结合的方法研究微孔发泡制品中泡孔结构的形成过程与演变规律。采用 Moldflow 仿真分析不同填充体积(20%,40%,60%,80%,100%)的弯曲样条内部泡孔结构与表面质量在流动方向上的变化,得到气泡在注射成型过程中存在填充过程中长大与填充后长大阶段。利用发泡剂 N₂ 进行微孔发泡聚丙烯试样注射成型实验,得到不同螺杆位移下的弯曲样条(40%,60%,80%,100%);研究在平行于流动方向与垂直于流动方向上,芯层泡孔与过渡层泡孔的结构变化,揭示泡孔结构的演变规律;通过分析短射样条的熔体前端,得到熔体的喷泉式流动行为;根据样条表面形貌分析样条表面气泡痕的形成机理与演变过程。

关键词:微孔发泡;表面质量;泡孔结构;演变规律

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0057-06

Evolution Rule on Cellular Structure with Microcellular Foaming Injection Molding

Mao Huajie^{1,2,3}, Zhang Mengying^{1,2}, Guo Wei^{1,3,4}, He Bo^{1,2}, Yuan Tieqiang^{1,4}

(1. Hubei Key Laboratory of Modern Automotive Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3. Auto Parts Technology Collaborative Innovation Center in Hubei Province, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

4. School of Automotive Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : The formation and evolution law on cellular structure in curving sample that manufactured through microcellular foaming injection molding by means of combined of simulation and experiments were studied. It was observed that the process of injection existed the stage of growing in the filling and growing after filling, which stated from the change of inner cell distribution and surface quality along the flow direction with the emulation result of different packing volume by Moldflow. Afterwards, the experiments was used to acquire the PP curing spline in various screw position taking advantage of foaming agent N₂; it was verified that the evolution law on microstructure via the variation of cell structure on central core and transition layer in the orientation of flow and vertical flow; the behavior of fountain flow of melt was observed in researching the melt front of short shot spline; the spline surface was studied to reveal formation mechanism and evolution process of bubble impression.

Keywords : microcellular foaming; surface quality; cell structure; evolution law

微孔发泡技术在 1980 年诞生于麻省理工学院^[1],其制品小而均匀的泡孔结构成为人们的关注焦点。制品中气泡代替原材料的方式能降低制品质量,降低成本,节约能源;不需要保压过程,缩短成型周期;改善制品翘曲变形,提高尺寸稳定性;微孔比聚合物本身的临界缺陷尺寸小,增强韧性等力学性能^[2-3]。为贯彻落实资源的可持续发展,微孔发泡塑料已被应用于汽车饰件、航空航天、家电、包装等领域^[4],代替传统注塑产品成为未来发展的趋势。

近三十年来,人们对微孔发泡塑料进行了深入的研究。有的研究工艺参数对塑料泡孔结构的影响:晏梦学等^[5]研究了在聚乳酸(PLA)/超临界

CO₂ 微孔发泡过程中,发泡温度、饱和压力、剪切速率对 PLA 泡孔形态的影响。李蓓等^[6]用控制变量法进行聚丙烯(PP)微孔发泡试样的超临界 N₂ 注射成型实验,研究注气时间、注射温度、注射速率对试样泡孔结构和拉伸性能的影响规律。Chen S C 等^[7]研究气体反压力、保持时间以及模具温度对聚

^{*} 国家自然科学基金青年基金项目(51605356),中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017IVB035),湖北省科技支撑计划项目(2014BAA016)

联系人:毛华杰,教授、博导,主要研究方向为汽车新材料与先进制造技术、精密成形与模具技术等

收稿日期:2017-06-12

苯乙烯 (PS) 微孔发泡注塑件泡孔大小形态和力学性能的影响。有的侧重在聚合物熔体中添加材料, A.K. Bledzki 等^[8] 研究在木质纤维增强 PP 微孔发泡塑料泡孔的尺寸与密度的变化; 王明义等^[9] 通过比较泡孔形态、发泡膨胀率、泡孔密度、泡孔直径等分析了 PP/PS/ 纳米粘土共混物组分分配比对泡孔结构的影响; H. Kharbas 等^[10] 在聚酰胺中加入纳米粘土作为成核剂, 观察纳米粘土的加入对泡孔数量、气泡形态的影响。发泡剂在微孔发泡注射成型过程中也至关重要, K. Andrzej 等^[11] 研究化学发泡剂对 PP/ 木质纤维复合材料的微孔结构影响; A. Kramschuster 等^[12] 研究发现超临界 N_2 含量是影响发泡注射成型收缩特性和翘曲变形量的主要因素。目前大量的研究重点都集中在改善微孔发泡制件的最终泡孔结构, 以提高产品的力学性能以及外观质量, 而对微孔发泡产品的泡孔结构的形成过程以及演变规律的系列研究较少, 这限制了人们对微孔制件的成型过程机理的系统认知。

笔者以弯曲样条为对象, 通过模拟与实验相结合, 采用改变螺杆位移的方式, 对不同填充体积的样条进行研究, 以此探究微孔发泡制品中芯层与过渡层泡孔结构的形成过程与演变规律以及样条表面气泡痕的形貌变化与形成机理, 从而为微孔发泡制品的优化与应用起到积极作用。

1 试验设计

1.1 原材料

以牌号为 Generic PP 的 PP 为材料, 采用 N_2 为物理发泡剂, 主要性能见表 1。

表 1 材料性能

材料	性能	数值
PP	熔体密度 / ($g \cdot cm^{-3}$)	0.891 63
	固体密度 / ($g \cdot cm^{-3}$)	0.728 28
	拉伸弹性模量 / MPa	1 340
	剪切弹性模量 / MPa	481.3
	泊松比	0.392
N_2	分子量	28
	表面张力 / ($N \cdot mm^{-1}$)	5×10^{-5}
	V_1	1
	黏度系数 V_2	-58.382
	V_3	3 520

1.2 有限元分析

(1) 仿真模型。

根据 GB/T 11997-2008 标准, 弯曲样条尺寸取 $4\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 80\text{ mm}$, 对样条进行划分网格, 创建浇注系统与冷却系统, 如图 1 所示。在模拟过程

中的基本工艺参数设置如下: 熔体温度 220°C , 冷却温度 25°C , 模具温度 50°C , 初始气体浓度 0.45% , 单位体积气核数 2×10^5 个 / cm^3 。

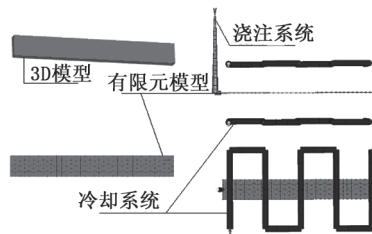


图 1 有限元模型

(2) 实验方案。

为了研究泡孔结构形成过程与演变规律, 体积充填控制由相对螺杆曲线决定, 通过控制熔体注射体积达到短射的效果, 即样条的横截面积不变, 长度为不同的填充体积对应的值。利用公式 (1) 计算注塑成型螺杆行程 L , 总体积 V 为 3.3528 cm^3 , 系统设置的注塑机螺杆直径 D 为 50 mm , 计算得 L 为 2.096 mm , 但由于微孔发泡过程中发泡剂的存在, 螺杆前移距离缩短。经过调试, 当螺杆位移为 1.9 mm 时, 样条刚好填充完全, 则填充体积为 $20\%, 40\%, 60\%, 80\%$ 的螺杆位移分别是 $0.38, 0.76, 1.14, 1.52\text{ mm}$ 。

$$L = 4 \times \frac{V}{\pi \times \left(\frac{D}{10}\right)^2} \times \left(\frac{D_s}{D_m}\right) \times 10 \quad (1)$$

式中: D_s 为固体密度; D_m 为熔体密度; D 为螺杆直径。

1.3 物理实验

(1) 实验仪器。

注塑机: HDX50 型, 宁波市海达塑料机械有限公司;

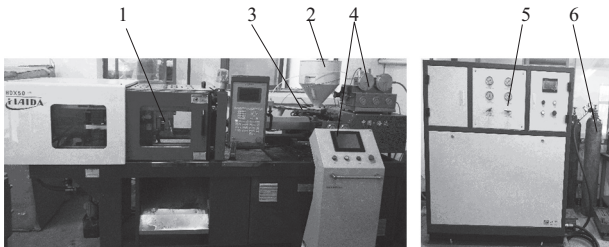
高压氮气压缩机: GBL-200 / 350 型, 北京中拓机械集团有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6390A 型, 日本电子株式会社。

(2) 试验方案。

微孔发泡注塑成型设备如图 2 所示。将白色纯 PP 颗粒添加进料筒中, 在机筒中螺杆不断向前搅拌和加热器的加热作用下, 粒料熔融成聚合物熔体。高压气瓶中的 N_2 通过计量阀的控制以特定速率注入处于熔融状态的聚合物熔体中, 利用螺杆的混合作用形成聚合物 / 超临界流体均相溶液。通过螺杆

的旋转推动作用,均相溶液流向料筒前段。由于料筒前端高的温度与压力降速率,气体在聚合物中的溶解度下降,气体从聚合物熔体中析出形成大量的微细气泡核。螺杆前移,使聚集在注射喷嘴的含有气泡核的聚合物熔体注入型腔内。在油循环冷却系统与模具的冷却作用下,制件冷却定型。将制备好的试样用液氮淬断后进行分析。



1—模具;2—料筒;3—机筒;4—微孔发泡控制器;
5—高压气体压缩机;6—高压气瓶

图2 微孔发泡注塑设备

注塑机基本工艺参数设置为:油温 25℃,注射压力 60 MPa,注射速率 60 g/s,注射温度 195℃,储料压力 80 MPa,背压 20 MPa,冷却时间 50 s,注气压力 17.5 MPa,注气时间 2.5 s。经过模拟结果发现,当填充体积为 20% 时,气泡的长大都是填充过程中发泡,所以为研究在不同的填充阶段微孔发泡产品的泡孔结构形成过程,选取弯曲样条填充体积分别为 40%,60%,80% 和 100%,对应的试样长度为 32,48,64,80 mm。

(3) 泡孔结构表征方法。

取试样喷金后,在 15 kV 加速电压下,利用 SEM 观察试样表面和断面的微观形貌。产品取样位置与观察断面如图 3 所示。图 3a 沿着熔体流动方向截面以及熔体前锋表面取样,研究填充体积 80% 的熔体前锋处的泡孔形态;图 3b 取近浇口处表面、中间表面、远浇口表面三个位置研究填充体积 80% 的表面气泡痕的形成机理与演变过程;图 3c 距浇口位置每隔 15 mm 分别沿垂直熔体流动和平行熔体流动两个方向取样,研究填充体积为 100% 时两个方向上的内部泡孔结构。

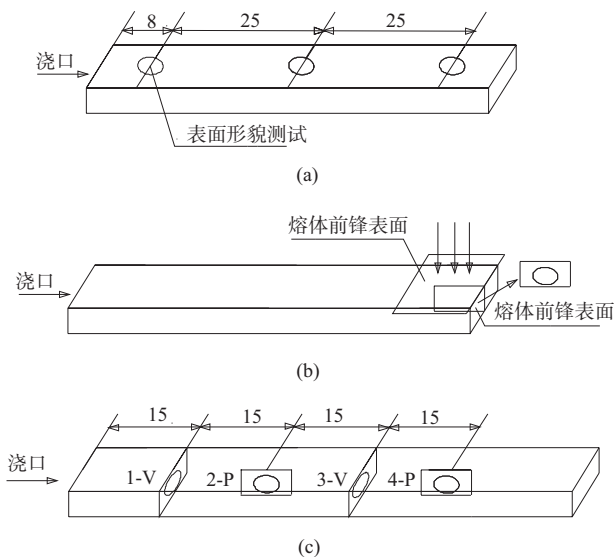
2 结果与讨论

通过仿真以及物理实验结果,得到不同填充体积的弯曲样条,如表 2 所示。仿真结果中空白部分是由于样条发生短射而没有熔体填充。

2.1 芯层泡孔结构演变规律

(1) 芯层泡孔结构仿真分析。

通过上述短射仿真方法,得到不同充填体积样



a, b—填充体积为 80%; c—填充体积为 100%

图3 产品取样位置与观察断面

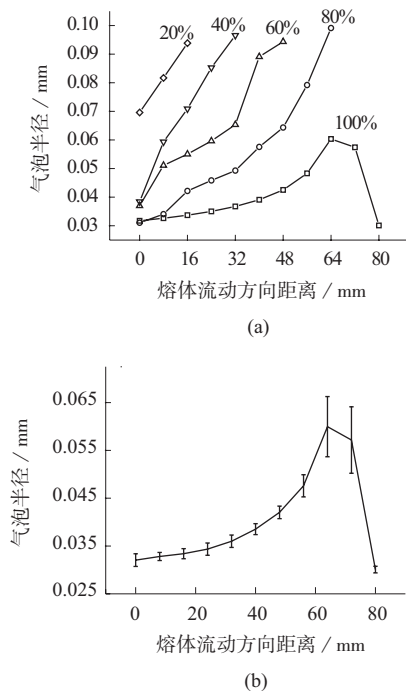
表2 不同填充体积实验弯曲样条

填充 体积 / %	仿真结果	实验结果
100		
80		
60		
40		
20		

条的芯层泡孔半径变化如图 4a 所示,图 4b 为没有发生短射时的气泡在熔体流动方向上的尺寸范围。由图 4 可知,当填充体积为 100% 时,熔体前端的气泡还未来得及长大就在模具的冷却作用下凝固了,在距离熔体前端约 24 mm 处,泡孔半径增长迅速;在距离浇口位置小于 48 mm 处,泡孔尺寸变化不大且分布均匀。不同填充体积样条的共同点是:在靠近熔体流动前端约 24 mm 时,泡孔半径大且膨胀速度快;而靠近浇口处,泡孔半径变化均匀,可以判断在微孔发泡过程中存在“填充过程中长大”阶段和“填充后长大”阶段。当熔体填充过程中,型腔内压力达到气体溶解度饱和临界值时,后端填充的熔体中的气泡长大受到限制,当熔体填充完全时,“填充后发泡”阶段气泡开始均匀地长大。

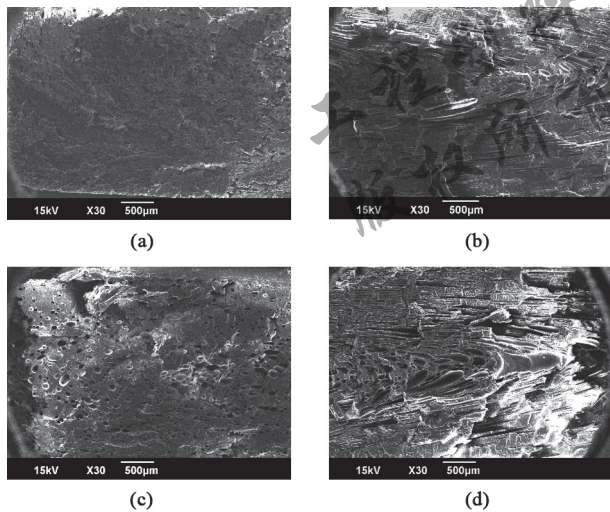
(2) 芯层泡孔结构实验分析。

图 5 为在平行熔体流动方向以及垂直熔体流动方向截面处的芯层泡孔结构图。由图 5 可知,在整



a—各充填体积芯层泡孔半径; b—填充体积为 100% 芯层气泡分布

图 4 芯层泡孔半径及气泡分布范围



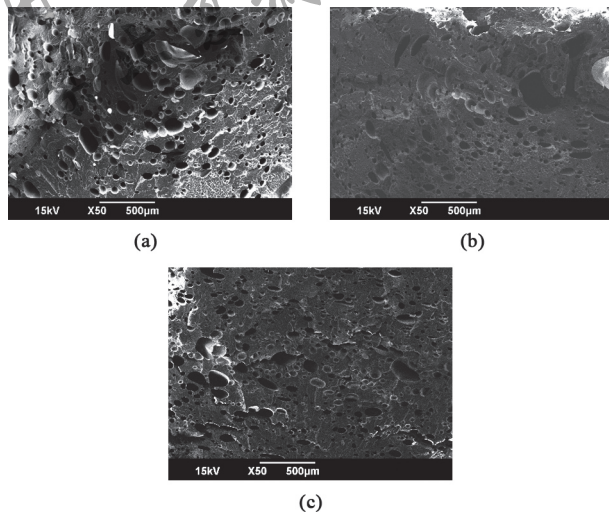
a—距离熔体前端 65 mm, 垂直于熔体流动方向;
b—距离熔体前端 50 mm, 平行于熔体流动方向;
c—距离熔体前端 35 mm, 垂直于熔体流动方向;
d—距离熔体前端 20 mm, 平行于熔体流动方向

图 5 弯曲样条芯层泡孔形态

个样条上气泡大小的分布与模拟结果一致。气泡形貌在平行于熔体流动方向与垂直于熔体流动方向上有很大的差异。图 5b 中平行于熔体流动方向上的泡孔受到熔体向前填充的拉伸力的影响, 呈现出细长的形态, 图 5a、图 5c 芯层气泡呈球形, 尺寸相差不大, 且在整个截面上分布均匀。而在图 5d 中, 平行于熔体流动截面气泡变形十分显著, 在熔体的拉

伸作用下, 气泡被拉长并出现气泡塌陷及合并位置。可以推断出, 样条成型过程存在临界压力阶段, 在熔体注射进型腔时, 微细 N_2 泡核开始长大, 且随着熔体的剪切作用, 气泡拉伸变形, 由于芯层受到的剪切力更小, 所以一部分芯层泡孔处于球形状态; 当熔体填充到模具内压力达到临界型腔熔体压力时, 注射熔体后端的气泡不再膨胀, 当熔体注射完成, 螺杆退出浇道, 模具内的压力下降, 后端熔体开始均匀长大, 则在样条各位置截面上呈现出熔体前端泡孔与熔体后端泡孔的差别。

为了验证在熔体填充时模具中存在型腔临界压力, 取填充体积为 40%, 60%, 80% 的样条距离熔体前锋 20 mm 处垂直于熔体流动方向截面, 并观察截面上的泡孔形态, 如图 6 所示。由图可知, 截面上芯层都出现形状不规则的大气泡, 得到在上章节提及的工艺设置下, 在距离熔体前锋 20 mm 处, 型腔临界压力的位置就已经出现。



a—填充体积 40%; b—填充体积 60%; c—填充体积 80%

图 6 距离熔体前端 20 mm 处垂直熔体流动方向截面泡孔形态

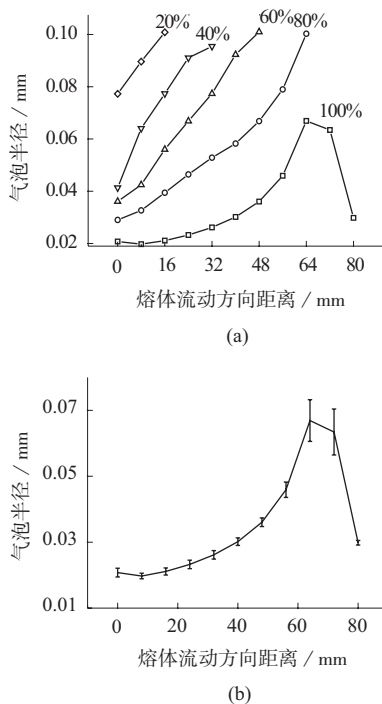
2.2 过渡层泡孔结构演变规律

(1) 过渡层泡孔结构仿真分析。

图 7 为各充填体积样条过渡层泡孔半径变化及填充体积为 100% 过渡层气泡分布范围。从图 7 可知, 过渡层的泡孔半径在熔体流动方向的变化与芯层泡孔变化一致。过渡层泡孔半径比芯层泡孔半径要小, 这是由于芯层温度更高, 熔体黏度低, 气泡膨胀受到的阻力更小; 且冷却时间长, 泡孔有更多的时间长大。

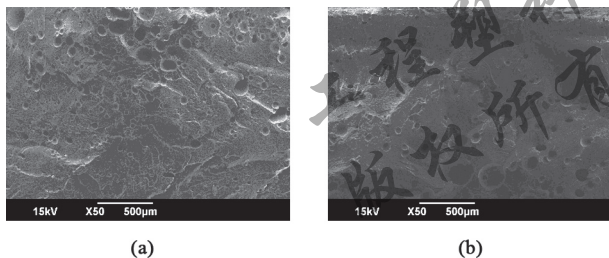
(2) 过渡层泡孔结构实验分析。

过渡层的泡孔形态如图 8 所示。由图可知, 过



a—各充填体积过渡层泡孔半径; b—填充体积为 100% 过渡层气泡分布

图 7 过渡层泡孔半径及气泡分布



a—距离熔体前端 65 mm; b—距离熔体前端 35 mm

图 8 垂直于熔体流动方向弯曲样条过渡层泡孔形态

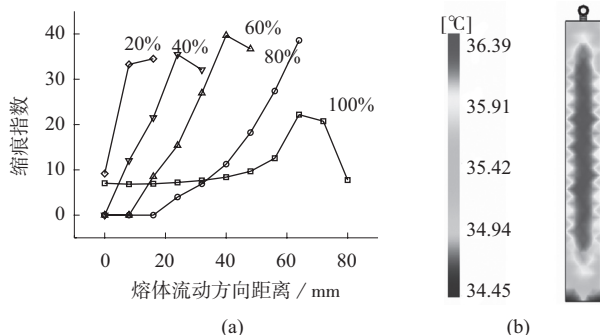
渡层气泡明显比芯层气泡小,且形状更加规则,在注射成型过程中,熔体与冷却系统达成对流传热体系,越远离模具表面,热量散失越少,熔体温度越高,则芯层气泡有充足的时间长大,过渡层气泡在长大期间就已凝固定型。

2.3 表层泡孔形态

(1) 表层泡孔形态仿真分析。

表层的缩痕指数如图 9a 所示,越靠近熔体前端,缩痕指数越大。当填充量为 100% 时,远离浇口处 60 mm,制品表面缩痕指数小且变化均匀。在距离熔体前端 20 mm 处,不同填充体积样条的缩痕指数都增长迅速。图 9b 是零件表面温度,越靠近浇口,表面温度越高。在高的表面温度条件下,具有拉伸破裂气泡的表面熔体不会马上凝固而依然具有良好的流动性能,模具更能发挥平整作用,所以靠近浇

口的制品表面质量更好。

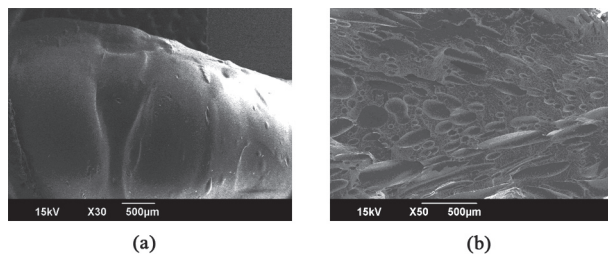


a—表层缩痕指数; b—零件表面温度

图 9 表层缩痕指数及零件表面温度仿真分析结果

(2) 表层泡孔形态实验分析。

垂直于熔体流动表面与平行于熔体截面的形貌如图 10 所示。从图 10a 可知,样条前端侧面有一道明显的垂直于熔体流动方向的痕迹,且气体未胀破而困在熔体中形成大量表面气泡;图 10b 中泡孔分布不均,上下两端的气泡有着向两侧拉长的趋势。由于熔体在模具内向前填充的过程中,中心熔体不断翻转向两端形成样条表面,这种流动方式也称为“喷泉式流动”。而气泡不仅受到熔体向前运动的拖曳力,而且附加上熔体向上翻转运动的剪切作用,呈现出倾斜的合力状态。

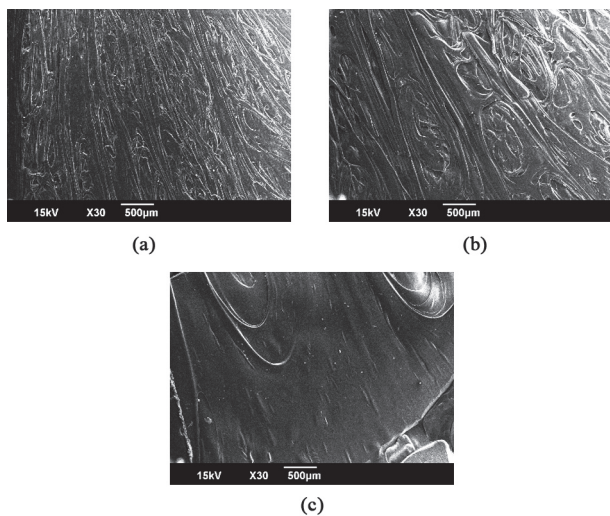


a—垂直于熔体流动表面; b—平行于熔体截面

图 10 熔体前锋处的 SEM 形貌

图 11 为弯曲样条表面 SEM 形貌。越远离浇口位置,制品表面质量越差,仿真结果得以验证,且在远浇口位置出现了遗留在表面的未破裂的气泡。在聚合物熔体的填充过程中,由于前锋处的喷泉式流动作用,中间层熔体以及已成核的气泡以层流状态向上流动。当熔体接触到模具表面时,黏性流体的剪切作用和模具的拖拽作用使气泡破裂,借助于模具表面的光滑性,近浇口表面与中间表面气泡痕更加平整。由于熔体在型腔中的填充阶段是一个芯层熔体不断向模具两侧翻转的过程,所以图 11 中 a, b, c 的形成也经历了气泡的长大过程。在近浇口处的气泡还未长大,就沿着喷泉式流动方向翻转形成制

件表面,且当时的熔体表面温度较高,气泡痕还未凝固,在模具的“熨平”与冷却作用下,气泡痕得以平整及定型,而随着熔体向前运动,气泡增大,则中间表面的与远浇口表面上遗留气泡痕迹明显比近浇口表面要大。



a—近浇口表面; b—中间表面; c—远浇口表面

图 11 弯曲样条表面 SEM 形貌

3 结论

(1) 离浇口越近,芯层处气泡的半径越小。在熔体注射成型过程中存在临界型腔压力,气泡分为填充过程中长大与填充后长大阶段。平行于熔体流动方向截面上的气泡受到熔体的拖拽作用呈现出拉长的形态,中心处气泡受到剪切力小而呈球形。

(2) 过渡层气泡在熔体流动方向上的变化与芯层泡孔一致,且过渡层泡孔比芯层泡孔小。

(3) 熔体在模具中填充过程中存在喷泉式流动行为,熔体前锋截面处的泡孔向两侧倾斜。越靠近浇口,样条的表面质量越好。

参考文献

- [1] Suh N P. Innovation in polymer processing[M]. Edited by Stevenson J F. Cincinnati: Hanser / Gardner Publications, 1996: 93–149.
- [2] Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene / isotactic polypropylene blends[J]. Polymer Engineering & Science, 1998, 38(7): 1 205–1 215.
- [3] 洪浩群, 何慧, 贾德民, 等. 超临界 CO_2 微孔发泡塑料的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(3): 73–77.
Hong Haoqun, He Hui, Jia Demin, et al. Research progress in microcellular foamed plastics prepared with supercritical carbon dioxide[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(3): 73–77.
- [4] 汪岳. 改善微孔发泡注塑成型制品表面质量的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
Wang Yue. Research on surface quality improvement of microcellular foam injection molding parts[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [5] 晏梦雪, 周南桥. 发泡工艺对超临界 CO_2 / PLA 微孔发泡泡孔形态的影响[J]. 塑料工业, 2010, 38(11): 41–44.
Yan Mengxue, Zhou Nanqiao. Effect of foaming technology on cell morphology in microcellular foaming of supercritical CO_2 / PLA[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(11): 41–44.
- [6] 李蓓, 毛华杰, 郭巍, 等. PP 微孔发泡试样泡孔结构与拉伸性能的变化关系研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(10): 52–58.
Li Bei, Mao Huajie, Guo Wei, et al. Change relationship between cell structure and tensile properties of PP microcellular foaming plastic[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10): 52–58.
- [7] 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(39): 1 125–1 131.
- [8] Bledzki A K, Zhang W, Faruk O. Microfoaming of flax and wood fibre reinforced polypropylene composites[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2005, 63(1): 30–37.
- [9] 王明义, 周南桥, 胡军. PP / PS / nano-clay 超临界 CO_2 连续挤出发泡成型研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(7): 38–42.
Wang Mingyi, Zhou Nanqiao, Hu Jun. Study on Continuous Extrusion Foaming of PP / PS / nano-clay with supercritical CO_2 [J]. China Plastics Industry, 2010, 38(7): 38–42.
- [10] Kharbas H, Nelson P, Yuan M, et al. Effects of nano-fillers and process conditions on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2003, 24(6): 655–671.
- [11] Bledzki A K, Faruk O. Effects of the chemical foaming agents, injection parameters, and melt - flow index on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection - molded wood - fiber / polypropylene composites[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(3): 1 090–1 096.
- [12] Kramschuster A, Cavitt R, Ermer D, et al. Quantitative study of shrinkage and warpage behavior for microcellular and conventional injection molding[J]. Polymer Engineering and Science, 2005: 1 408–1 418.