

聚丙烯发泡体系挤出胀大数值模拟分析^{*}

王喜顺 彭伟乐

(华南理工大学工业装备与控制工程学院, 广州 510640)

摘要 用有限元软件对聚丙烯发泡体系挤出胀大现象进行模拟。讨论了不同配方对聚丙烯发泡体系挤出胀大的影响, 并通过与实际实验对比, 得到模拟膨胀率的修正值, 通过考虑修正值发现, 总模拟膨胀率与实验膨胀率的值及其变化趋势基本吻合, 为发泡体系的流场模拟分析提供了理论依据。

关键词 有限元 聚丙烯 挤出胀大 修正值

挤出胀大是聚合物挤出成型中常见的现象, 是指聚合物熔体经口模挤出后挤出物直径增大, 又称 Barus 效应, 或离模膨胀。挤出胀大对于机头(口模)的设计、确定制品形状和尺寸等都有重大的影响。

发泡塑料与普通塑料一样具有挤出胀大现象, 但发泡塑料的挤出胀大除了与聚合物流体的弹性行为有关外, 还与发泡体系的气体、填料(如 CaCO_3) 有关。因此, 在分析发泡体体系的挤出时就要考虑气泡在聚合物熔体内的膨胀过程, 以及不同的成核剂、发泡剂配方对整体挤出胀大的影响。

前人对普通聚合物的挤出胀大行为已做了大量的研究工作。R. I. Tanner 等^[1] 根据无约束弹性回复理论得到挤出胀大的预测方程, 并认为粘弹流体的可恢复剪切和第一法向应力差是造成挤出胀大的原因; R. E. Nickell 等^[2] 首先采用有限元法计算牛顿流体挤出胀大的问题; W. S. Lee 等^[3] 对聚合物熔体挤出胀大的研究表明, 熔体温度、口模长度、熔体停留时间都会影响挤出胀大; 在挤出胀大的数值模拟方面, 也有不少学者进行了研究。Wu Changping 等^[4] 用 MAXWELL 模型对狭缝中流体的挤出胀大进行了数值模拟研究; Luo Xiaolin 等^[5] 利用简化了的 KBKZ 模型对 IUPAC-LDPE 进行模拟, 指出 KBKZ 模型是模拟粘弹流动更有效的模型; O. Yasuhiko 等^[6] 利用 Larson 模型、PTT 模型和 KBKZ 模型对高密度聚乙烯(HDPE) 环形挤出进行了数值模拟, 得到的数值与实验结果一致。

前人对普通聚合物挤出胀大行为的研究已相当全面, 但对发泡塑料挤出胀大行为的研究却很少, 在数值计算及模拟方面的研究更少。周文管等^[7] 提出了一些定量预测发泡聚丙烯(PP) 的关联式; 梁碧珊^[8] 利用数据处理的统计方法对发泡 PP 挤出胀大的经验公式进行回归处理, 得到了膨胀率预测模型。笔者采用 KBKZ 型本构方程, 以有限元法对毛细管

流道挤出成型进行二维稳态模拟, 以分析不同配方对挤出胀大的影响, 通过与实际实验对比, 得到发泡体系膨胀率模拟结果的修正值, 为发泡体系的流场模拟分析提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 牌号 045, 茂名石化实华股份有限公司;
超微细 CaCO_3 : 标准 Q/XXHG 02-2001, 鑫鑫化工有限公司;

发泡剂 AC: 浙江巨化股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

毛细管流变仪: XLY-II 型, 毛细管规格为 40 mm × 1 mm, 吉林大学;

数码相机: Sony P10 型, 索尼(中国)有限公司;

高级应变控制流变仪: RDA3 型, 美国流变科学仪器公司;

PID 温度控制系统: 自制。

1.3 实验方法

将刻度尺和电子秒表固定在毛细管出口的附近, 用数码相机将时间与挤出样条的运动过程同时拍摄在一个画面上, 并在电脑上将图片放大几倍, 便可测得挤出样条的直径、平均速度等流变参数, 进而将实验结果与模拟结果进行比较分析。实验配方如表 1 所示, 在流变仪上分别对 3 种配方加载 3.92、5.88、9.80、13.72 MPa 的压力, 挤出温度为 180℃。

表 1 实验配方表 质量分数/%

配 方	PP	AC 发泡剂	CaCO_3
1 [#]	100	0	0
2 [#]	99	1	0
3 [#]	89	1	10

^{*} 国家自然科学基金资助项目(10172074/A020205)、广东省科技攻关计划项目(2006B12401005)、广东省教育部产学研结合项目(2007B090400013)

2 结果与讨论

2.1 几何条件

以毛细管口模为例(如图1)对PP发泡体系的挤出膨胀行为进行模拟。由于对称关系,图1只给出了毛细管口模的一半。其中 x 方向为熔体流动方向, r 方向为毛细管半径方向。 R_1 为口模半径, R_2 为毛细管半径, L_1 为口模长度, L_2 为毛细管长度。

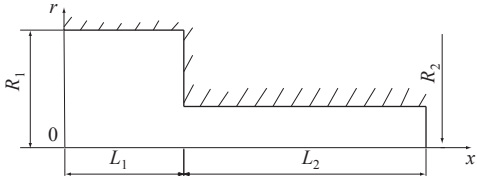


图1 毛细管口模示意图

2.2 边界条件

挤出胀大模拟的边界条件示意图见图2。SD1为机头内熔体,SD2为挤出熔体;BS1为充分发展的输入,流量为 Q ,切向速度 $v_s=0$;BS2为熔体与壁面接触部分, $v_s=0$,法向速度 $v_n=0$;BS3为出口后的自由表面;BS4为挤出样条底面,法向作用力 $f_n=0$,切向作用力 $f_s=0$;BS5为对称轴, $f_s=0$, $v_n=0$ 。

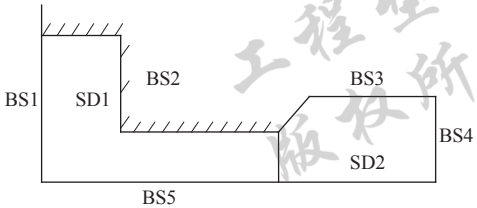


图2 挤出胀大模拟的边界条件示意图

2.3 网格划分

模型中自由面部分取长度为40 mm,采用线性四边形单元进行网格划分(如图3),网格划分后的模型单元数与节点数分别为451、529。



图3 毛细管挤出模型的网格示意图

2.4 计算参数的选取

对毛细管口模取尺寸如下: $R_1=5.5\text{ mm}$, $R_2=0.5\text{ mm}$, $L_1=20\text{ mm}$, $L_2=40\text{ mm}$ 。

材料:分别选用表1所示3种配方作分析比较。
操作条件:由于流道直径较小,假设流场中温度恒定,并在计算中将温度设定为 180°C ;通过实验得到3种配方在4个压力(3.92、5.88、9.80、13.72 MPa)下的挤出质量流量,如表2所示, Q_1 、 Q_2 、 Q_3 分别表示3种配方的质量流量。

表2 3种配方在4种压力下的质量流量 $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$

压力 / MPa	Q_1	Q_2	Q_3
3.92	0.0238	0.021	0.0179
5.88	0.0625	0.0476	0.0238
9.80	0.2263	0.1869	0.1429
13.72	0.3574	0.3574	0.2144

2.5 数学模型

2.5.1 基本假设

①熔体为充分发展的稳态层流,即 $v/t=0$ 、 $p/t=0$;②熔体在流动过程中不可压缩,即 $\rho=\text{常数}$;③忽略其重力的影响;④熔体流动是在恒温条件下;⑤流道壁面熔体无滑移;⑥流道内熔体仅在所平面内流动,即周向流速为零。

2.5.2 基本方程

(1) 根据假设②和⑥,由连续方程得

$$\frac{v_x}{x} + \frac{v_r}{r} = 0 \quad (1)$$

(2) 根据假设①和③,由运动方程得

$$\rho v_x \frac{v_x}{x} + v_r \frac{v_r}{r} = -\frac{p}{x} + \frac{\tau_x}{x} + \frac{\tau_{rx}}{r} \quad (2)$$

$$\rho v_x \frac{v_r}{x} + v_r \frac{v_r}{r} = -\frac{p}{r} + \frac{\tau_y}{x} + \frac{\tau_{ry}}{r} \quad (3)$$

(3) 根据假设②、④和⑥,由能量守恒方程得

$$\tau_{xx} \frac{v_x}{x} + \tau_{yy} \frac{v_r}{r} + \tau_y \frac{v_x}{r} + \frac{v_r}{x} = 0 \quad (4)$$

2.5.3 本构方程

采用简化的KBKZ本构方程:

$$\tau = - \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_{c-1}, I_c) C^{-1}(t, t') dt' \quad (5)$$

式中: τ ——粘弹偏应力;

$m(t-t')$ ——记忆函数;

$h(I_{c-1}, I_c)$ ——衰减函数;

$C^{-1}(t, t')$ ——反映流动的应变历史, t 为现在时刻, t' 为过去任一时刻。

$$\text{其中 } m(t-t') = \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} \exp[-(t-t')/\lambda_i] \quad (6)$$

式中: g_i ——松弛模量, i 为松弛模态数;

λ_i ——松弛时间, i 为松弛模态数。

$$h(I_{c-1}, I_c) = \exp[-k \beta I_{c-1} + (1-\beta) I_c - 3] \quad (7)$$

式中: k ——模型参数,根据稳态简单剪切流动获得;

β ——模型参数,根据拉伸流场获得。

$$C^{-1}(t, t') = \begin{bmatrix} 1 + \gamma^2(t, t') & \gamma(t, t') & 0 \\ \gamma(t, t') & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

式中: $\gamma(t, t') = -\gamma(t - t')$ (9)
可得到 KBKZ 本构方程的表达式为:

$$\tau_2 = - \int_{-\infty}^t \frac{g_i}{\lambda_i} \exp[-(t - t') / \lambda_i] \cdot \exp(-k | \gamma(t, t') |) \gamma(t, t') dt' \quad (10)$$

从上面的推导过程可以看出, 本构方程中的未知参数有松弛时间谱和模型参数。笔者采用高级应变控制流变仪在 180℃ 下对 3 种配方进行动态流变实验, 得到离散的储能模量 G' 和耗能模量 G'' , 并根据它们与松弛时间谱的关系利用线性最小二乘法求得松弛时间谱; 利用非线性规划的方法, 用 Wagner 模型不可逆衰减函数得到的理论粘度公式对熔体粘度实验值进行拟合得到模型参数。松弛时间谱与模型参数值见表 3。

表 3 3 种配方在 180℃ 时的松弛时间谱与模型参数 k

配方 1		配方 2		配方 3	
$k = 0.208$		$k = 0.297$		$k = 0.31$	
λ_i / s	g_i / Pa	λ_i / s	g_i / Pa	λ_i / s	g_i / Pa
0.0004	1555800	0.0005	2236200	0.0005	2198400
0.003	354900	0.003	411800	0.004	964000
0.02	158700	0.02	93400	0.02	96000
0.08	19800	0.04	24700	0.07	148000
1	12700	1	28050	0.5	9100
12	12400	50	18000	5	7000
62	12000			70	11200

3 模拟计算结果及讨论

3.1 模拟外形轮廓及膨胀率

图 4 示出了 3 种配方在 9.80 MPa、180℃ 下离开口模后样条外形轮廓模拟结果。其中右边的颜色柱表示挤出样条的厚度。为了能更明显地看到挤出样条模拟的结果, 故在图 4 中把出口部分放大, 其它部分便没有显示在图上。而且由于模型的对称性, 其厚度也只显示了样条半边的厚度。从图 4 模拟外形轮廓可以直观地看到样条挤出胀大的现象。

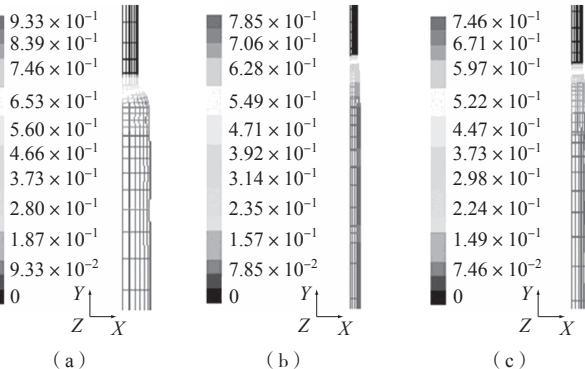


图 4 3 种配方的模拟外形轮廓

图 5 给出在 9.80 MPa、180℃ 下 3 种配方沿毛细管口模挤出的膨胀率曲线。从模拟结果可以看出, 在离开口模 2.5 mm 范围内样条膨胀很快, 特别是配方 1 已经达到总膨胀率 90% 左右, 而其它两种配方会在膨胀率上升的过程中出现一个停滞阶段, 然后又继续上升, 但膨胀速率明显降低。图 5a 中配方 1 的膨胀率达到最大值是在距离口模 3.5 mm 处, 图 5b 中配方 2 的膨胀率最大值是在距离口模 5.5 mm 处, 而图 5c 中配方 3 的膨胀率最大值在距离口模 5 mm 处。但配方 3 的膨胀率明显比配方 2 小很多, 可见 AC 发泡剂和 $CaCO_3$ 都会降低熔体离开口模后胀大的速率。当配方中含有 AC 发泡剂和 $CaCO_3$ 时, 会比纯 PP 在离开口模更远的距离才能达到膨胀率最大值。

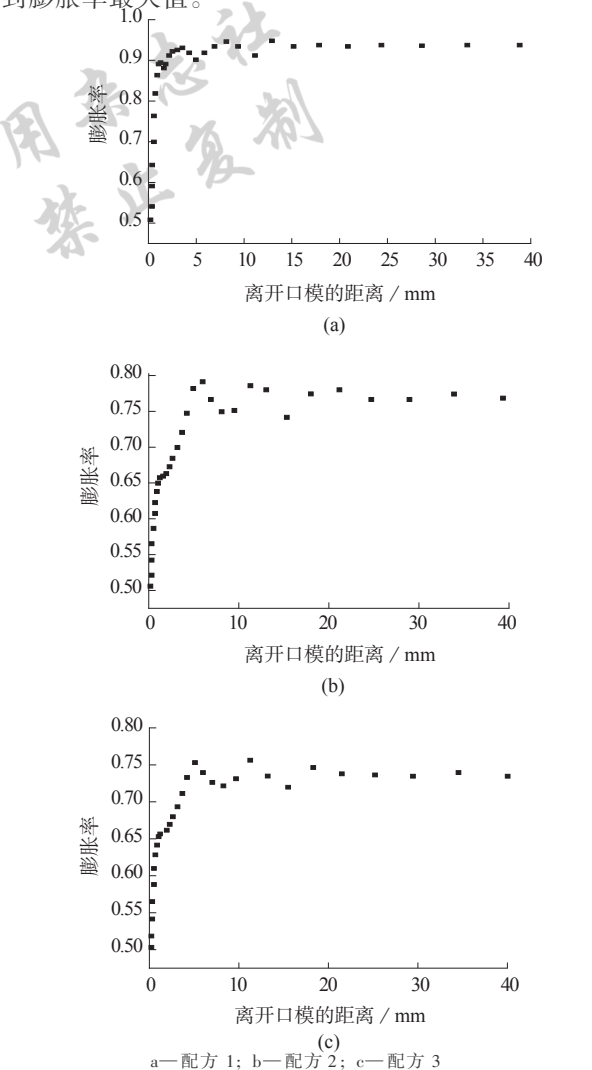


图 5 3 种配方在压力为 9.80 MPa 时沿流动方向的模拟膨胀率曲线
通过模拟计算得到 3 种配方 180℃ 下在 3.92、5.88、9.80、13.72 MPa 时的挤出膨胀率 B , 见表 4。

表4 3种配方在180℃时的模拟膨胀率B

压力 /MPa	配方1	配方2	配方3
3.92	1.33	1.18	1.22
5.88	1.51	1.35	1.27
9.80	1.87	1.57	1.49
13.72	2.22	1.80	1.57

3.2 当量泡孔数的定义

由于在聚合物熔体中加入发泡剂和其它填料,故发泡体系的粘弹性自然会降低,膨胀率减小。但由于发泡剂的存在,生成的泡孔又会使膨胀率增大。故发泡体系的膨胀是一个复杂的过程,是熔体粘弹性和泡孔形态综合的结果。笔者提出了当量泡孔数(用β表示)这一概念,以反映泡孔对膨胀率所起的影响,如式(11)所示:

β = (d_0 × N_1 × d) / D = B × d_0 × N_1 (11)

式中:d_0——泡孔平均直径,mm;

N_1——泡孔线密度,个/mm;

d——样条直径,mm;

D——毛细管直径,mm;

B'——膨胀率。

式(11)表达了在挤出样条直径方向上气泡对发泡体系膨胀率所作的贡献。因为d_0 × N_1表示气泡在样条横截面直径方向上单位长度所占比例。该式表明泡孔对膨胀率的影响是泡孔平均直径与泡孔密度综合的结果,表明了当量泡孔数β与膨胀率B成正比。

3.3 模拟与实验结果的比较

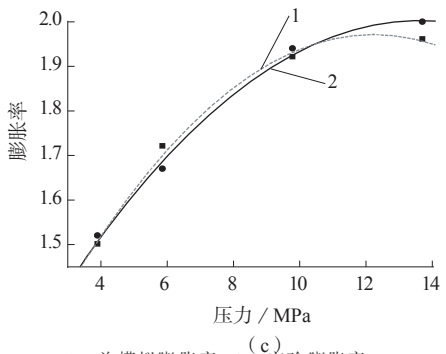
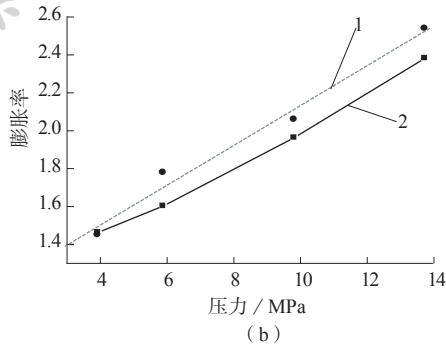
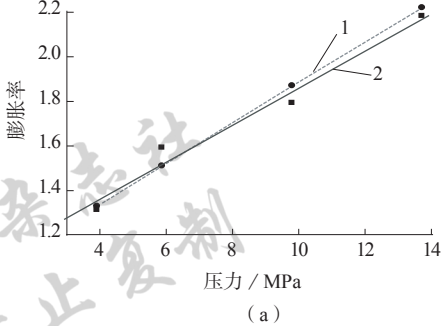
表5列出了3种不同配方180℃下的模拟膨胀率、实验膨胀率及当量泡孔数。从表5可以发现,配方1实验和模拟的膨胀率很接近,但其它两种配方却有较大的差别。配方1的当量泡孔数为0,其它两种则不为0。如果结合当量泡孔数来观察,则会发现一种很奇怪的现象,就是在有发泡剂的配方中模拟的膨胀率与当量泡孔数之和与实验的膨胀率是很接近的。分析其原因,可以认为是由于用有限元来对发泡体系进行模拟时,分析的过程中并没有考虑泡孔对膨胀率的影响。用有限元分析只是根据反

表5 180℃下3种配方的模拟膨胀率、实验膨胀率及当量泡孔数

压力 /MPa	配方1			配方2			配方3		
	B _{模拟}	B _{实验}	β	B _{模拟}	B _{实验}	β	B _{模拟}	B _{实验}	β
3.92	1.33	1.31	0	1.18	1.46	0.27	1.22	1.52	0.28
5.88	1.51	1.59	0	1.35	1.60	0.43	1.27	1.67	0.45
9.80	1.87	1.79	0	1.57	1.96	0.49	1.49	1.94	0.43
13.72	2.22	2.18	0	1.80	2.38	0.74	1.57	2.00	0.39

映材料粘弹性的本构方程对膨胀率的影响作出分析。然而实验中发泡体系的膨胀率却是由于熔体的粘弹性和气泡共同作用的结果。从定义的当量泡孔数可以很明显地看出,当量泡孔数其实就是挤出样条中泡孔在直径方向上对膨胀率的贡献。这就弥补了模拟中忽略泡孔对挤出胀大的影响。所以可以把当量泡孔数作为用有限元来模拟发泡体系膨胀率的修正值,并把模拟膨胀率与该修正值之和称为总模拟膨胀率。

图6给出了3种配方180℃下的实验膨胀率、总模拟膨胀率与压力的关系曲线。



1—总模拟膨胀率; 2—实验膨胀率
a—配方1; b—配方2; c—配方3

图6 3种配方180℃下实验膨胀率、总模拟膨胀率与挤出压力的关系曲线

由图6可知,总模拟膨胀率比实验膨胀率偏高。可以认为这是由两方面的原因引起的。其一,由于模拟是基于二维的,但实际的毛细管挤出却是在三

维状态下完成的。虽然毛细管口模是轴对称的,用通过对称轴的二维平面来模拟已经达到不错的效果,但这还是不能完全精确地模拟 360° 的实际情况;其二是由于本构方程引起的。笔者所选择的本构方程是忽略了第二法向应力差 N_2 的影响,亦即把第二法向应力差设为零,而第二法向应力差为一负值。根据 A. Goublomme 等^[9]的研究表明,随着 $-N_2/N_1$ 的增加,膨胀率减小,故模拟结果会偏高。

从图6还可以发现,总模拟膨胀率与实验膨胀率的值及其变化趋势基本上是吻合的。因此可以证明利用数值模拟基本上能客观地反映发泡体系熔体在毛细管口模中挤出的真实流动状态。故可以根据模拟得到的流场参数为基础,结合当量泡孔数研究熔体的挤出胀大现象并做出解释,对指导实际生产具有重要的意义。

4 结论

(1) 通过模拟结果可以看出,AC发泡剂和 CaCO_3 填料都会使熔体离开口模后胀大速率减小,当配方中有AC发泡剂和 CaCO_3 时达到膨胀率最大值的位置离口模的距离都会比纯PP远。

(2) 考虑到在发泡体系中泡孔对膨胀率的影响,提出当量泡孔数的概念是可行的。总模拟膨胀率与实验膨胀率的值及其变化趋势基本上吻合,从侧面验证了笔者用有限元模拟分析PP发泡体系熔

体在毛细管流道内流场的正确性,从而为发泡体系的数值模拟提供了理论依据。

参考文献

- [1] Tanner R I. A theory of die swell[J]. J Polym Sci, 1970(8): 2067-2078.
- [2] Nickell R E, Tanner R I, Caswell B. The solution of viscous incompressible jet and free-surface flows using finite-element methods[J]. J Fluid Mech, 1974, 65(1): 189-206.
- [3] Lee W S, Ho H Y. Experimental study on extrudate swell and die geometry of profile extrusion[J]. Polym Eng Sci, 2000, 40(5): 1085-1094.
- [4] Wu Changping, Patten T W, Finlayson B A. Collocation and Galerkin finite element methods for viscoelastic fluid flow. I: Description of method and problems with fixed geometry[J]. Comp Fluids, 1979, 7(4): 267-283.
- [5] Luo Xiaolin, Tanner R I. A streamline element scheme for solving viscoelastic flow problems. Part II: integral constitutive models[J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 1986(22): 61-89.
- [6] Yasuhiko O, Toshihisa K, Kazumori F. Numerical simulations of annular extrudate swell using various types of viscoelastic models[J]. Polym Eng Sci, 1999, 39(10): 1969-1981.
- [7] 周文管, 王喜顺. 聚丙烯发泡塑料挤出胀大行为的实验研究[J]. 中国塑料, 2003, 17(10): 50-53.
- [8] 梁碧珊. 用毛细管流变仪研究聚丙烯化学发泡体系的挤出胀大模型[D]. 广州: 华南理工大学. 2005.
- [9] Goublomme A, Crochet M J. Numerical prediction of extrudate swell of a high-density polyethylene: further results[J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 1993, 47: 281-287.

NUMERICAL SIMULATION ANALYSIS FOR DIE SWELL IN PP FOAMING SYSTEM

Wang Xishun, Peng Weile

(College of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The die swell in PP foaming system was simulated with finite element software. The effects on die swell ratio of different formula in PP foaming system was discussed. The corrected value of simulated swell ratio was gained by analyzing the relationship between the simulation and the experiment. Considering the value, it was found that the total simulated swell ratio was approximately the same as the experimental result. The theoretical foundation of foaming system simulation was provided.

KEYWORDS finite element, PP, die swell, corrected value

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031