

PS/超临界 CO₂ 微孔塑料挤出成型中温度对气泡成核的影响^{*}

邓小珍¹ 柳和生² 黄兴元³ 赖家美³

(1. 江西蓝天学院电子与制造系, 南昌 330029; 2. 上饶师范学院, 上饶 334001;

3. 南昌大学机电工程学院聚合物加工研究室, 南昌 330031)

摘要 通过计算流体动力学软件对聚苯乙烯(PS)/超临界 CO₂ 均相熔体在快速降压口模中流动状态的数值模拟, 研究了口模温度对 PS/CO₂ 均相熔体气泡成核的影响。结果表明, 当其它工艺条件不变、口模温度在微孔塑料发泡温度以上时, 口模温度越低, 越有利于微孔发泡, 即形成小尺寸、大密度的泡孔。

关键词 微孔塑料 口模温度 气泡成核 计算流体动力学软件 数值模拟

微孔塑料是指泡孔直径为 0.1 ~ 10 μm、泡孔密度为 1 × 10⁹ ~ 1 × 10¹⁵ 个/cm³ 的新型泡沫塑料, 其主要设计思想为: 让细小的泡孔进入聚合物, 从而减少制品的原料用量, 并且保持其韧性水平; 泡孔的尺寸应比聚合物中已存在的缺陷尺寸小^[1]。微孔塑料挤出成型是一种创新的塑料加工技术, 它已对世界塑料工业产生了巨大的影响。20 世纪 80 年代初, 美国麻省理工学院的 Nam Suh 博士发明了微孔发泡技术, 该项技术的发明进一步减轻了塑料制品的质量, 而且不牺牲塑料的物理性能, 并提高了生产效率^[2]。

微孔塑料的成型过程一般可以分为气泡成核、气泡核长大和泡体的固化定型 3 个阶段。其中, 气泡成核阶段对发泡体的最终泡孔密度和分布状况起着决定性的作用, 气泡核长大阶段与气泡成核阶段紧密相连, 它直接影响发泡体的结构和性能, 决定泡孔的最终大小和形态。

以超临界 CO₂ 为物理发泡剂, 进行微孔塑料挤出成型是目前国内外最常用的成型方法。笔者以聚苯乙烯(PS)/超临界 CO₂ 均相混合熔体为研究对象, 通过计算流体动力学(CFD)软件对不同温度下的二维数值模拟, 探讨了微孔塑料挤出成型过程中发泡温度对气泡成核的影响。

1 微孔塑料挤出成型的数值模拟

聚合物的成型加工过程都遵循三大守恒定理, 即质量守恒、动量守恒和能量守恒定理。本研究的熔体由不同成分(组元)混合, 系统还要遵守组分守恒定律, 研究过程中假定流体是不可压缩的。

1.1 几何模型

为了满足微孔发泡所需要的压力降和压力降率, 达到微孔发泡的目的, 采用长径比较大且压力降主要集中在毛细管中的快速降压口模。该快速降压

口模包括导管和毛细管口模两部分, 其几何参数如下: 口模总长度 $L_1 = 60$ mm, 毛细管长度 $L_2 = 10$ mm, 导管直径 $D_1 = 8$ mm, 毛细管直径 $D_2 = 0.5$ mm。图 1 为快速降压口模几何结构示意图。

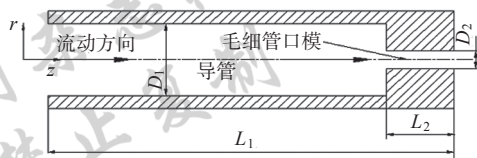


图 1 快速降压口模几何结构示意图

1.2 有限元网格划分

由于口模是对称的, 故取其对称轴上半部分进行研究。选取八节点四边形单元, 采用映射面网格划分法对几何模型进行划分, 在靠近导管壁面位置和毛细管口模入口处网格划分较密。网格划分后如图 2 所示。



图 2 网格划分

1.3 材料参数、工艺参数

模拟研究中取 PS/CO₂ 均相熔体的材料参数, PS/CO₂ 熔体的剪切变稀特性用 Carreau 模型^[3]表达如下:

$$\frac{\eta - \eta_e}{\eta - \eta_e} = \frac{1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (1)$$

式中: η ——剪切粘度, Pa · s;

η_e ——零剪切粘度, Pa · s;

η_e ——极限剪切粘度, Pa · s;

λ ——特征常数, s;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率, s⁻¹;

n ——流动指数。

^{*} 江西省科技攻关资助项目(2006)

收稿日期: 2008-09-23

将 η_* 设定为零,其余参数值设置见表 1(CO₂ 浓度为 3%)。

表 1 Carreau 模型参数

参 数	熔体温度 /℃	
	150	170
$\eta_0/\text{Pa} \cdot \text{s}$	7 177.9	1 139.3
λ/s	0.191 3	0.049 6
n	0.331 1	0.428 0

假定 PS/CO₂熔体密度 $\rho=1\,000\text{ kg/m}^3$,比热容 c_p 是温度 T 的函数,即 $c_p=1\,182.03+1.7714T$,传热系数 $k=0.15\text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ [4]。初始入口流量设定为 7.2 g/min, CO₂ 浓度为 3%,边界口模壁面温度和入口熔体温度均分别设定为 150℃ 和 170℃。

1.4 模拟结果及分析

图 3 示出不同口模温度时口模轴线上压力分布的对比。从图 3 可以看出,压力随着温度升高而降低,这是因为温度升高导致 PS/CO₂ 熔体的粘度降低,从而使得压力降低。

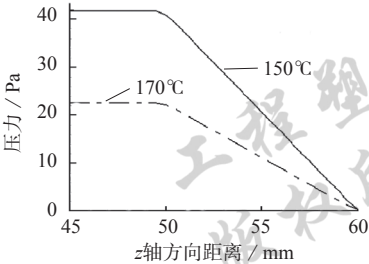


图 3 口模轴线上的压力分布

图 4 示出不同口模温度时口模出口截面上的速度分布对比。从图 4 可以看出,在设定的初始流量相同情况下,口模出口截面的速度随温度升高而增大,这也是由于温度升高引起 PS/CO₂ 熔体粘度降低所致。根据图 4 可结合图 3 求得不同温度下的平均压力降率(压力降除以滞留时间),再由压力降率对气泡成核率的影响分析温度对气泡成核率的影响。

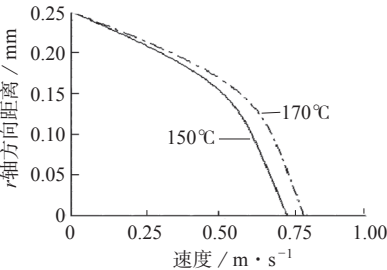


图 4 口模出口截面上的速度分布

2 温度对气泡成核的影响

2.1 温度对气泡成核率的影响

对于均相成核过程,按照经典成核理论,气泡成

核速率为:

$$N_{\text{hom}} = C_0 f_0 \exp(-\Delta G_{\text{hom}}^*/KT) \tag{2}$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16 \pi \sigma_{\text{gm}}^3}{3 \Delta P^2} \tag{3}$$

式中: N_{hom} ——成核率;

C_0 ——单位体积熔体中气体分子含量,个/cm³;

f_0 ——气体分子加入气泡核的频率因子, s⁻¹;

K ——Boltzmann 常数, $1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$;

σ_{gm} ——气-熔界面张力, N/m;

ΔP ——气泡内外压差, MPa;

T ——绝对温度, K。

成核率 N_{hom} 是 C_0 、 σ_{gm} 、 ΔP 和 T 4 个变量的函数。用经典成核理论计算成核率是非常困难的,因为这 4 个变量相互影响、相互作用,例如,对于 PS/CO₂均相熔体体系而言, σ_{gm} 是 CO₂ 浓度的函数, CO₂ 浓度可用单位体积熔体中气体分子含量 C_0 表示。为了简化计算, Han Xiangmin 等 [5] 分别对 4 个变量中的 1 个取定值用经典成核理论公式计算成核率,然后再将该定值在 $\pm 1\%$ 范围内变化重新计算成核率(该值在 $\pm 1\%$ 范围内变化不会导致其它 3 个变量发生明显变化),计算结果如图 5 所示 ($C_0=3\%$, $\sigma_{\text{gm}}=0.0173\text{ N/m}$, $\Delta P=16\text{ MPa}$, $T=473.2\text{ K}$, 左侧为偏离 -1%, 中间为均值, 右侧为偏离 1%)。图 5 表明,增大 CO₂ 浓度、压力降、口模温度或减小气-熔界面张力均有利于提高成核率,其中气-熔界面张力对成核率的影响最大, CO₂ 浓度的影响最小,压力降对成核率的影响比口模温度对成核率的影响更大。由 1.4 节中降低口模温度可提高压力降或压力降率可知,降低口模温度可提高成核率。

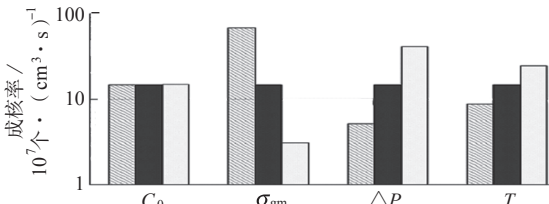


图 5 用经典成核理论计算的成核率

2.2 温度对气泡成核开始位置的影响

微孔塑料在连续挤出成型过程中,理论上成核开始于口模中 CO₂ 浓度达到饱和的位置。在实验口模中,导管中的压力较大且几乎不发生变化, CO₂ 浓度达不到饱和状态,而毛细管中的压力在短时间内迅速下降,足以让 CO₂ 的浓度在 PS/CO₂ 均相熔体中

达到饱和, 故成核开始于毛细管中的某个点。

由图 3 和不同压力及温度下 CO_2 在 PS 熔体中的溶解度可分别计算出 150℃ 和 170℃ 时口模中气泡成核的起始位置, 如图 6 所示。图 6 中 a 点位置表示 170℃ 时口模中气泡成核的起始位置, b 点位置表示 150℃ 时口模中气泡成核的起始位置。由图 6 可知, 当流量和 CO_2 浓度一定时, 随着温度升高, 口模中压力减小, 成核位置远离口模出口处, 即在满足发泡条件的温度以上, 降低口模温度可推迟气泡成核的位置, 故气泡长大时间缩短, 泡孔尺寸有望减小。

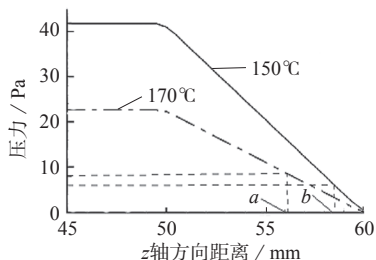


图 6 温度变化时口模轴线上压力分布和成核开始位置

3 结论

当流量和 CO_2 浓度一定时, 降低口模温度可提高成核率, 使口模中成核开始位置推迟 (更接近口模出口处), 即缩短气泡长大时间。因此, 口模温度在微孔塑料发泡温度以上时, 口模温度越低, 越有利于微孔发泡, 即形成小尺寸、大密度的泡孔。

参考文献

- [1] 吴舜英, 徐敬一. 泡沫塑料成型 [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 10 - 16.
- [2] [美] 詹姆士 F. 史蒂文森. 聚合物成型加工新技术 [M]. 刘廷华, 张弓, 陈利民, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 85 - 90.
- [3] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 52 - 63.
- [4] Elkovich M D, Tomasko D L, Lee L J. Supercritical carbon dioxide assisted blending of polystyrene and poly (methyl methacrylate) [J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(10): 2075 - 2084.
- [5] Han Xiangmin, Koelling K W, Tomasko D L, et al. Effect of die temperature on the morphology of microcellular foams [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(6): 1206 - 1220.

INFLUENCE OF FOAMING TEMPERATURE ON CELL NUCLEATION IN MICROCELLULAR PLASTICS EXTRUSION PROCESSING FOR PS/SUPERCritical CO_2

Deng Xiaozhen¹, Liu Hesheng², Huang Xingyuan³, Lai Jiamei³

(1. Department of Electron and Manufacture, Jiangxi Blue Sky University, Nanchang 330029, China;

2. Shangrao Normal College, Shangrao 334001, China;

3. Polymer Processing Lab, School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

ABSTRACT The influence of foaming temperature on cell nucleation in microcellular plastics extrusion processing for PS/supercritical CO_2 is studied by flow status simulation with finite element software CFD. The results show that above the foaming temperature, cell size decreases and cell density increases with the decrease of die temperature.

KEYWORDS microcellular plastics, foaming temperature, cell nucleation, CFD software, numerical simulation

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001: 2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412 - 8935903 传真: 0412 - 8935803