

动态发泡工艺参数对 PS 微孔塑料泡孔结构的影响^{*}

朱文利 周南桥 孔 磊 徐 文

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心,广州 510640)

摘要 以超临界 CO_2 为发泡剂,用振动诱导发泡模拟装置研究了微孔塑料动态成型过程中气体饱和压力、压力释放速率、温度、气体饱和时间、稳态剪切速率、振动等工艺参数对聚苯乙烯(PS)微孔塑料泡孔结构的影响。研究发现,PS 微孔塑料试样的泡孔结构随着气体饱和压力和压力释放速率的提高而得到改善,而温度、气体饱和时间、稳态剪切速率则存在一个最佳的操作范围,在此范围内制得的 PS 微孔塑料试样泡孔密度最大,泡孔尺寸最小。在稳态剪切速率一定的情况下,通过施加振动可以进一步改善泡孔结构。

关键词 微孔塑料 动态发泡 工艺参数 泡孔结构

微孔塑料的成型过程一般要经历三个阶段:气体/聚合物熔体均相体系的形成、气泡核的形成、气泡的长大与固化定型。其中气体/聚合物熔体均相体系的形成和气泡核的形成是非常关键的两个阶段,因为均相体系的质量和气泡核的大小、密度及分布都对最终制品的微观结构和物理力学性能起着决定性的作用。与普通泡沫塑料的挤出过程相比,微孔塑料的成型难度较大,主要原因是发泡剂很难在短时间内完全溶解在聚合物熔体中并分散均匀形成均相体系,也很难在短时间内同时形成大量微小的气泡核。初步研究成果表明^[1-5],将振动引起的复合剪切力场引入到微孔塑料的发泡成型过程中,利用振动产生的良好的混合混炼作用能加速气体/聚合物熔体均相体系的形成。同时,利用振动增强的剪切作用能促进气泡成核,从而解决微孔塑料成型过程中的两大难题。然而与一般挤出过程相比,微孔塑料的成型工艺比较复杂,而将振动力场引入到发泡成型过程中后,需要控制的工艺参数更多,而且各参数之间又相互影响。笔者系统地研究了这些工艺参数对聚苯乙烯(PS)微孔塑料泡孔结构的影响,以便为实际生产提供理论参考和依据。

1 实验部分

1.1 原材料

聚苯乙烯(PS): GPPS-535, 粒料, 熔体流动速率(MFR)为 3.5 g/10 min(200℃, 50 N), 玻璃化转变温度约 101℃, 中国石化股份有限公司广州分公司;

液体二氧化碳(CO_2): 纯度大于 99.5%, 广州市金珠江化学有限公司。

1.2 仪器、设备

MFR 仪: T. O. MP993A 型, 美国 Tinius Olsen 公

司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 204 型, 德国 Netzch 公司;

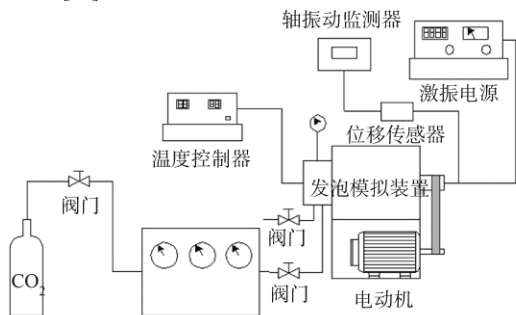
平板硫化机: QLB-25D/Q 型, 无锡市第一橡塑机械设备厂;

电子天平: BP 211D 型, 德国 Sartorius AG 公司;

飞溅喷金仪: E-1010 型, 日本日立公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL30-EFG 型, 荷兰 Philips 公司;

振动诱导发泡模拟装置: 其示意图如图 1 所示。该装置由超临界流体恒压供应装置、动态发泡模拟装置、温度控制系统和振动控制系统构成。超临界流体恒压供应装置和动态发泡模拟装置的详细描述见文献[1], 自制。



超临界流体供应装置

图1 振动诱导发泡模拟装置示意图

1.3 试样制备及性能表征

首先用自制的热压传递模在平板硫化机上将 PS 粒料制成内径 45 mm、外径 49 mm、高 8 mm 的环形试样。将环形试样放入振动诱导发泡模拟装置的

^{*} 教育部科学技术研究重点项目(教技司[01]224号、01138)、高等学校博士学科点专项科研基金(20020561002)

发泡舱中, 放入量约 5 g, 可填满发泡舱 80% 的空间, 这样既可以保证剪切和振动力场能作用于试样上, 又给试样留有一定的发泡空间。接着对发泡舱进行升温, 当温度达到设定值后保温 10 min, 然后启动电机, 根据实验方案设置转子的转速。待转子的转速稳定后向发泡舱通入超临界 CO_2 , 先用小流量的 CO_2 气体吹洗试样 15 s, 以排除发泡舱中的空气, 然后关闭发泡舱上的排气阀, 继续通入超临界 CO_2 , 使发泡舱的压力保持恒定。然后根据需要调节激振电源, 控制转子的振幅和频率, 对发泡舱中的 PS 熔体施加振动。待发泡舱保压一定时间后, 关闭电机和激振电源, 同时以极大的压力释放速率释放发泡舱的压力, 使 PS 试样发泡。当压力释放至大气压 (压力表读数为 0) 后, 对发泡舱进行风冷, 温度降至 110°C 时打开发泡舱, 取出 PS 微孔塑料试样。

将 PS 微孔塑料试样在液氮中脆断, 断面用飞溅喷金仪镀一层约 1 nm 厚的金粉, 然后对其泡孔结构进行 SEM 观察并拍照。泡孔直径为 SEM 照片上所有泡孔的平均直径, 泡孔密度采用 V. Kumar^[6] 的方法计算。

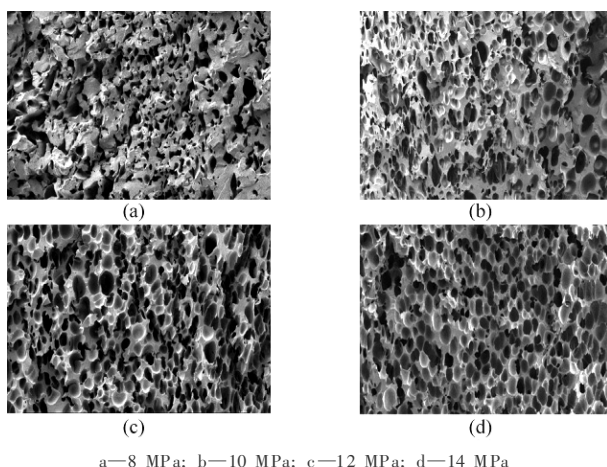
2 结果与讨论

2.1 气体饱和压力对 PS 微孔塑料泡孔结构的影响

图 2 是当发泡舱的温度为 140°C 、剪切速率为 60 s^{-1} 、气体饱和时间为 3 min、压力释放速率为 1.8 MPa/s 时不同气体饱和压力下得到的 PS 微孔塑料试样的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 随着压力的提高, PS 微孔塑料泡孔的大小和分布更加均匀, 当压力为 14 MPa 时, 泡孔分布非常均匀, 而且形状趋近于球形, 泡孔壁也很薄。这是因为 CO_2 在 PS 中的溶解度和扩散速率主要受温度和压力的影响, 当温度相同时, 随着压力的提高, 气体的扩散速率提高, 溶解度增加。因此 CO_2 在 PS 中完全溶解所需的时间缩短, 分布也更加均匀; 随着压力的提高, PS 中溶解的 CO_2 气体量增加, 气泡成核动力得到提高, 导致大量均匀分布的气泡核同时快速形成。可见, 压力对均相体系和气泡核的形成过程都产生了影响, 最终影响 PS 微孔塑料的泡孔结构。

2.2 压力释放速率对 PS 微孔塑料泡孔结构的影响

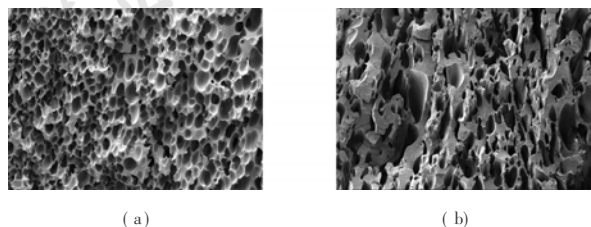
图 3 是当发泡舱的温度为 140°C 、压力为 12 MPa、剪切速率为 60 s^{-1} 、气体饱和时间为 3 min、压力释放速率分别为 1.5 MPa/s 和 0.25 MPa/s 时得到的 PS 微孔塑料试样的 SEM 照片。从图 3 可以看出, 压力释放速率较大时, 试样中的泡孔密度较大,



a—8 MPa; b—10 MPa; c—12 MPa; d—14 MPa

图 2 不同气体饱和压力下 PS 微孔塑料试样的 SEM 照片

泡孔的平均尺寸较小, 而压力释放速率较小时, 试样中的泡孔密度很小, 泡孔大小不一, 分布也不均匀。这是因为压力释放速率越高, CO_2 在 PS 中溶解度下降的速率就越快, 从而引发的热力学不稳定性就越大, 成核动力也越大。因此压力释放速率主要通过影响气泡核的形成过程来影响 PS 微孔塑料的泡孔结构。



a—1.5 MPa/s; b—0.25 MPa/s

图 3 不同压力释放速率下 PS 微孔塑料试样的 SEM 照片

2.3 温度对 PS 微孔塑料泡孔结构的影响

CO_2 在 PS 中的溶解度随温度的升高而降低, 而其扩散速率随着温度的升高而增大, 因此, 发泡温度是一个非常关键的工艺参数。在均相体系的形成过程中, 为了提高气体扩散速率, 加速均相体系的形成, 温度不能设置得太低, 而且在成核过程中, 高温有利于使气体形成较大的过饱和度, 使气泡成核动力得到提高。然而, 温度过高则会使得熔体粘度和强度较低, 气体从熔体中析出的速率过快, 导致气泡合并或破裂, 从而得不到均匀细密的泡孔结构。图 4 和图 5 示出当发泡舱压力为 10 MPa、剪切速率为 60 s^{-1} 、气体饱和时间为 3 min 时, 温度对 PS 微孔塑料试样平均泡孔直径和泡孔密度的影响。从图 4、图 5 可以看出, 当温度较低 (120°C) 时, 试样中只有少量大气泡, 随着温度的升高, 泡孔密度提高, 泡孔

尺寸减小,当温度升高到 140°C 时,试样的泡孔密度最大,泡孔尺寸最小;而当温度进一步升高时,泡孔密度降低。因此,当其它工艺条件确定后,只有在一定的温度范围内才能得到较好的泡孔结构。

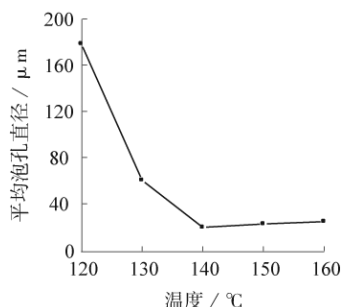


图4 温度对 PS 微孔塑料试样平均泡孔直径的影响

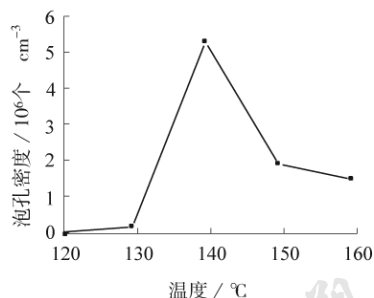


图5 温度对 PS 微孔塑料试样密度的影响

2.4 气体饱和时间和稳态剪切速率对 PS 微孔塑料泡孔结构的影响

图6和图7示出当发泡舱的压力为 12 MPa 、发泡温度为 140°C 时,不同气体饱和时间和不同稳态剪切速率对 PS 微孔塑料泡孔直径和泡孔密度的影响。从图6、图7可以看出,当气体饱和时间较短(1 min)时,在较低的稳态剪切速率(40 s^{-1})下,平均泡孔直径很大(约 $340\text{ }\mu\text{m}$),泡孔密度也很低(约 10^5 个/ cm^3),随着剪切速率的提高(60 s^{-1}),PS 微孔塑料试样中的平均泡孔直径显著减小(约 $60\text{ }\mu\text{m}$),泡孔密度有所增加(约 5×10^5 个/ cm^3),随着剪切速率的进一步提高(80 s^{-1}),试样中的泡孔尺寸变化不大(约 $55\text{ }\mu\text{m}$),泡孔密度进一步增加(约 7×10^5 个/ cm^3)。在中等气体饱和时间的情况(3 min)下,当剪切速率为 40 s^{-1} 时,平均泡孔直径约 $110\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度约 1.9×10^6 个/ cm^3 ,随着剪切速率的提高(60 s^{-1}),泡孔尺寸有所减小(约 $50\text{ }\mu\text{m}$),而泡孔密度显著增加(约 4.3×10^6 个/ cm^3),随着剪切速率的进一步提高(80 s^{-1}),试样中的泡孔尺寸变化不大(约 $35\text{ }\mu\text{m}$),但泡孔密度反而有所降低(约 3.8×10^6 个/ cm^3)。当气体饱和时间较长(5 min)

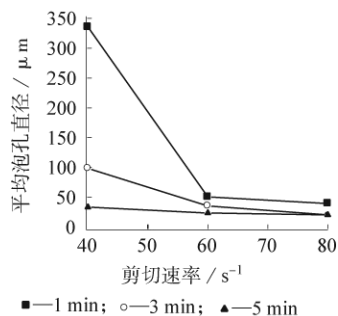


图6 气体饱和时间和剪切速率对 PS 微孔塑料平均泡孔直径的影响

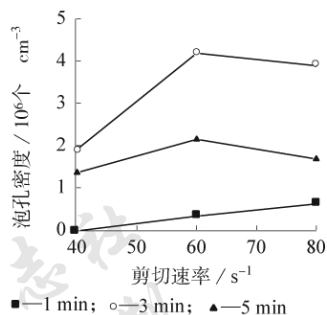


图7 气体饱和时间和剪切速率对 PS 微孔塑料泡孔密度的影响

时,随着剪切速率的提高(60 s^{-1} 和 80 s^{-1}),泡孔尺寸几乎不变,而泡孔密度先增加后降低。并且在剪切速率相同的情况下,气体饱和时间为 5 min 时制得的 PS 微孔塑料试样的泡孔直径和泡孔密度均小于气体饱和时间为 3 min 时的泡孔直径和泡孔密度。由此可见,PS 微孔塑料泡孔结构随气体饱和时间和剪切速率的变化趋势与其随温度的变化趋势非常相似,即发泡过程中对气体饱和时间和剪切速率的操作都存在一个最佳范围。这是因为气体饱和时间越长、剪切速率越大,气体/聚合物均相体系受到的剪切作用就越大,剪切作用产生的大量剪切耗散热使 PS 熔体的温度升高,而且温度升高的程度随着气体饱和时间的增加和剪切速率的提高而增加。因此,只有在适当的气体饱和时间和剪切速率的操作条件下才能得到泡孔结构较好的 PS 微孔塑料。另外,当剪切速率过高时,泡孔将沿着剪切应力的方向发生拉伸取向,使泡孔的形状变成椭球形,而且剪切速率越大,椭球形的长轴和短轴的比值越大,当剪切速率达到一定值时,泡孔可能受高剪切应力的拉伸作用而发生破裂,使得泡孔密度大大降低。

图8是发泡过程中稳态剪切速率为 80 s^{-1} 时沿着熔体流动方向截取的 PS 微孔塑料试样断面的 SEM 照片。从图8可以看出,泡孔被拉长成椭球形,并且有些泡孔已经合并甚至破裂。

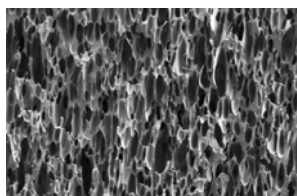
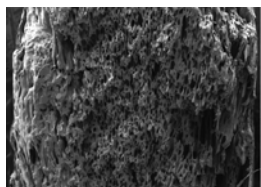


图 8 高剪切速率下 PS 微孔塑料试样断面的 SEM 照片

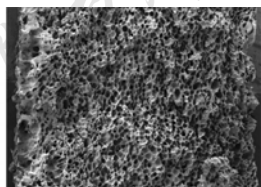
2.5 振动对 PS 微孔塑料泡孔结构的影响

相关实验结果显示^[1-5], 当稳态剪切速率一定时, 通过施加一定频率和幅度的振动可以强化熔体的剪切力场, 减小泡孔直径, 提高泡孔密度。尤其是振动产生的复合剪切力场可以使超临界 CO₂ 发泡剂在熔体中分散得更加均匀, 从而使得最终泡孔的尺寸和分布都很均匀。

图 9 所示的是不施加振动和施加振动时制得的 PS 微孔塑料试样的 SEM 照片。从图 9 可以看出, 施加振动之后, PS 微孔塑料试样断面上泡孔尺寸和分布的均匀性都得到了提高。而且, 由于振动施加的方向是与熔体流动方向垂直的, 振动力场的加入并不会破坏熔体流动方向上的泡孔形态, 从而实现 PS 微孔塑料发泡过程中既减小泡孔直径、提高泡孔密度, 又保持泡孔球形形状的目的。但是, 与提高剪切速率一样, 振动强度并不是越大越好, 过强的振动



(a)



(b)

a—不施加振动; b—施加振动

图 9 不施加振动和施加振动时制得的 PS 微孔塑料试样的 SEM 照片

作用也会破坏与流动方向垂直方向上的泡孔结构^[5]。

3 结论

(1) PS 微孔塑料试样的平均泡孔直径随着气体饱和压力和压力释放速率的提高而减小, 而泡孔密度随着气体饱和压力和压力释放速率的提高而增加, 并且泡孔分布更加均匀, 泡孔壁更薄。

(2) PS 微孔塑料的泡孔结构随温度、气体饱和时间、稳态剪切速率的变化规律是: 这些工艺参数存在一个最佳的操作范围, 在此范围内制得的试样泡孔密度最大、泡孔尺寸最小、泡孔分布也最均匀。

(3) 在一定的稳态剪切速率下, 通过施加振动可以进一步减小 PS 微孔塑料的泡孔直径, 提高泡孔密度, 施加振动之后, PS 微孔塑料试样泡孔分布更加均匀, 而且沿熔体流动方向上的泡孔基本保持球形, 但振动强度必须适度, 否则也会使得泡孔在振动方向上发生拉伸变形, 甚至破坏泡孔结构。

参考文献

- 1 周南桥, 朱文利, 彭响方. 振动剪切场下超临界 CO₂/PS 微孔塑料气泡成核的研究. 中国塑料, 2004, 18(11): 63
- 2 朱文利, 周南桥, 彭响方. 振动力场作用下温度对超临界 CO₂/PS 微孔塑料气泡形态的影响. 塑料工业, 2004, 32(10): 34
- 3 朱文利. 超临界 CO₂/PS 微孔塑料在动态剪切流场中的气泡成核研究: [学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2005.
- 4 Zhu Wenli, Zhou Nanqiao, Qu Jinping. Challenge to novel dynamic extrusion technology for microcellular plastics. 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-21), Leipzig: 2005.
- 5 Zhou Nanqiao, Zhu Wenli, Peng Xiangfang, et al. Novel dynamic nucleation theory for microcellular plastics. Annual Technical Conference (ANTEC'2005), Boston: 2005.
- 6 Kumar V, Suh N P. A process for making microcellular thermoplastic parts. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(20): 1323

EFFECTS OF DYNAMIC PROCESS PARAMETERS ON CELL STRUCTURE OF PS MICROCELLULAR PLASTICS

Zhu Wenli, Zhou Nanqiao, Kong Lei, Xu Wen

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The effects of some process parameters such as gas saturation pressure, pressure drop rate, temperature, gas mixing time, stable shear rate and mechanical vibration on cell structure of foam samples during the dynamic foaming process for microcellular plastics were studied on vibration-induced foaming simulator by using supercritical carbon dioxide as blowing agent. It was found that the cell structure of foam samples was improved with the increasing of gas saturation pressure and pressure drop rate, while there was an optimal operating range for temperature, gas mixing time and stable shear rate, in which the minimum average cell diameter and the maximal cell density could be achieved. The cell structure could be improved further by imposing the mechanical vibration at certain stable shear rate.

KEYWORDS microcellular plastics, dynamic foaming, process parameter, cell structure