

拉伸作用对采用超临界 CO₂ 发泡时气泡成核的影响^{*}

牟文杰 吴舜英

(华南理工大学工业装备与控制工程学院, 广州 510641)

摘要 分析采用超临界 CO₂ 流体挤出发泡成型时拉伸作用对聚合物分子自由体积的影响, 以及由此引起的对气泡成核的影响。利用具有不同入口收敛角的锥型挤出口模进行了验证, 结果显示, 拉伸作用可增加气泡的成核数目, 减小气泡的平均直径。

关键词 拉伸作用 超临界 CO₂ 流体 气泡成核 自由体积

超临界 CO₂ 是指热力学状态高于临界点(临界温度 30.5 °C, 临界压力 7.37 MPa) 以上的 CO₂ 流体^[1]。超临界 CO₂ 流体具有一系列优于普通物理发泡剂的特性, 如对聚合物熔体有很好的增塑作用, 能降低熔体的粘度, 提高其在熔体中的扩散速度; 取自于空气, 对环境友好。因此超临界 CO₂ 流体作为物理发泡剂已成为目前塑料发泡成型研究中的热点^[2]。

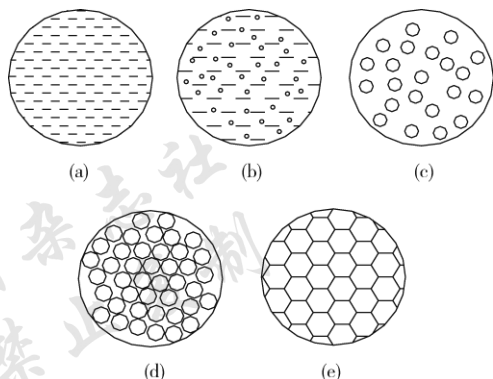
聚合物分子聚集态结构是指聚合物分子链的排列和堆积结构。在实际的挤出发泡成型过程中, 由聚合物熔体和超临界 CO₂ 流体所形成的均相溶液在进入挤出口模后会受到强烈的拉伸作用, 这种拉伸作用对聚合物分子的聚集态结构及自由体积产生影响, 从而影响气泡的成核及最终制品的泡孔结构。

1 超临界 CO₂ 挤出发泡成型过程

采用超临界 CO₂ 流体进行挤出发泡的成型过程主要有以下几个步骤, 如图 1 所示^[3]: (a) 将超临界 CO₂ 流体在一定的压力和温度下注入到已经完全熔融的聚合物熔体中, 通过扩散和混合使其完全溶解在聚合物熔体中形成均相体系; (b) 通过改变系统压力和(或)温度使均相溶液体系中出现热力学不稳定状态, 从而使体系中的 CO₂ 气体处于过饱和状态, 然后通过均相成核在聚合物熔体中形成大量的微小气泡核; (c) 溶解在聚合物熔体中的大量 CO₂ 气体扩散进入微小气泡核中, 使气泡核生长, 形成气泡; (d) 气泡继续生长, 并与其它气泡发生碰撞; (e) 发生碰撞的气泡继续向各个方向生长, 直到气泡内的气体膨胀力与聚合物熔体及其它气泡对其产生的阻力达到平衡时停止, 从而形成均匀细密且紧密接触的气泡结构, 并固化定型。

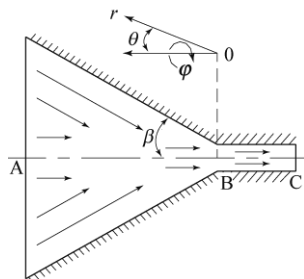
2 挤出口模中的拉伸作用

当聚合物熔体和超临界 CO₂ 流体所形成的均相溶液进入挤出口模后, 在具有一定入口收敛角的



a—聚合物/气体均相体系; b—微小气泡核的形成;
c—气泡核生长为自由气泡; d—自由气泡发生碰撞;
e—发生碰撞的气泡继续生长并固化定型

图1 超临界 CO₂ 流体挤出发泡成型中气泡形成过程
锥型收敛流道中受到强烈的拉伸作用, 如图 2 所示。



A—收敛流道入口处; B—平直段流道入口处;
C—口模出口处; β —收敛流道的收敛半角

图2 聚合物溶液在收敛流道中的流动示意图
(图中上方为球坐标系, 箭头代表聚合物溶液流线单元的流动方向)

前人的研究指出^[4], 同一聚合物溶液流线单元在收敛流道 A—B 段内任一坐标为 (r, θ, ϕ) 的位置, 径向流速 V_r 与其径向坐标 r 之间构成式(1)关系:

$$V_r \propto \frac{1}{r^2} \quad (1)$$

^{*} 国家自然科学基金资助项目(20074011), 华南理工大学自然科学基金资助项目(E5110196)

收稿日期: 2003-12-30

由式(1)和图2可知,同一聚合物溶液流线单元在收敛流道A-B段内的流动情况为:以流道平直段入口处B点为原点,距离其径向距离 r 越小,则聚合物溶液流线单元的流速 V 越大,即从A点到B点,随着聚合物溶液向收敛流道出口处流动,同一聚合物溶液流线单元的流速不断增大,而在收敛流道的出口处B点,其流速达到最大值。因此可以认为同一聚合物溶液流线单元在收敛流道中受到拉伸作用,这种拉伸作用来自于口模内外的压力降,以及口模流道形状变化所引起的聚合物分子与分子之间、聚合物与口模流道之间的相互作用,这一点已被许多研究所证实^[5,6]。

3 拉伸对气泡成核的影响

拉伸作用会改变聚合物分子的聚集态结构,使分子链发生取向,包括分子链取向和链段取向。自由体积理论认为^[7],聚合物中的分子链并不是完全紧密堆砌在一起的,分子与分子之间总是有空隙存在,这部分空隙称为自由体积。由于 CO_2 气体分子溶解在聚合物熔体中,对聚合物分子产生稀释作用,使得聚合物分子链间的作用力减弱并增大了分子链的运动活性,其主要表现为聚合物中分子链之间的空隙即自由体积发生了变化,导致聚合物粘度下降^[8]。

聚合物溶液在收敛流道中受到的拉伸作用改变了聚合物熔体/超临界 CO_2 均相溶液体系中的自由体积,使体系中有较多的空隙,气体分子易于从聚合物溶液中析出并聚集到空隙中。

当聚合物熔融时,自由体积会由于分子热运动能量的提高而发生变化,此时在拉伸作用下分子链发生取向。拉伸流动所产生的动能作用于聚合物分子上,改变了分子链间的吸引力,从而改变分子链间空隙大小的分布情况,影响聚合物分子链间的自由体积,而这必然影响到气泡的成核行为。当溶解有 CO_2 的聚合物均相溶液在挤出口模的收敛流道中流动时,所受到的收敛流道的拉伸作用越强烈,聚合物溶液的平均拉伸形变速率越高,则相应的分子链的取向程度越大,聚合物溶液中空隙的尺寸分布程度就越均匀,具有较小尺寸的空隙数量就越多,也就是可成为气泡核的低势能点的数量增加的速度越快,气泡核的生成速率就越大,使得最终形成的气泡核直径更小,数量更多,泡孔密度更大。因此,高分子链的取向程度越高,分子链间空隙的尺寸差距越小,聚合物溶液中就会同时形成大量的气泡核,有利于

成型为细密泡孔结构的泡沫塑料。

当聚合物溶液流出口模后,作用于聚合物溶液的外力场消失,拉伸作用下的取向高分子链会由于分子的热运动而再次发生松弛和解取向,恢复弯曲,产生松弛膨胀。由于聚合物分子的记忆效应,在挤出口模流场中所经受的拉伸作用会影响到聚合物溶液流出挤出口模后的分子链排列与空隙大小的分布等,而这些也会影响到气泡核的生长。随着松弛过程的进行,聚合物分子链由排列有序的取向态结构向紊乱无序的无规结构转化,聚合物溶液中的空隙大小的分布由均匀到不均匀,产生大量尺寸相对较大的空隙;拉伸作用越强烈,取向度越大,则聚合物溶液出口模后的松弛度越大;松弛度越大,聚合物分子具有较大尺寸的空隙就越多,而溶解在聚合物熔体中的 CO_2 分子就越容易扩散进入这些较大尺寸的空隙中。所以松弛过程中的气泡核就能进一步生长为最终气泡而不会发生塌陷,使得最终制品的泡孔密度增大。

4 试验研究

采用具有不同入口角的收敛流道机头在单螺杆挤出机(45 mm, $L/D=42$)上进行了验证试验。

试验中所用的超临界 CO_2 流体发泡剂由普通纯 CO_2 气体制得,气体纯度约为99%;所采用的聚苯乙烯(PS)为湛江新中美化工有限公司生产,牌号535LF,固体密度为 1.04 g/cm^3 ,熔体流动速率为 3.0 g/10 min 。

维持挤出机部分工作状况和超临界 CO_2 注入参数稳定,采用如图2所示的具有不同收敛半角(β 分别为 15° 、 30° 和 60°)的挤出机头对聚合物/超临界 CO_2 均相溶液提供不同的拉伸作用,研究不同条件下挤出流道的拉伸作用对气泡成核的影响,流道收敛半角对气泡平均直径的影响见图3,流道收敛半角对气泡密度的影响见图4。

从图3和图4可以看出,在 CO_2 含量为8%、螺杆转速为5 r/min、机头温度约 100°C 的试验条件下,聚合物熔体流经收敛半角分别为 15° 、 30° 和 60° 的流道时的泡孔平均直径依次为 106 、 $88 \mu\text{m}$ 和 $70 \mu\text{m}$,呈不断减小的趋势;而气泡密度依次为 0.8×10^8 、 2.2×10^8 个/ cm^3 和 3.8×10^8 个/ cm^3 ,呈不断增加的趋势。

在 CO_2 含量为10%、螺杆转速为10 r/min、机头温度约 100°C 的试验条件下,聚合物熔体流经收敛半角分别为 15° 、 30° 和 60° 的流道时的泡孔平均

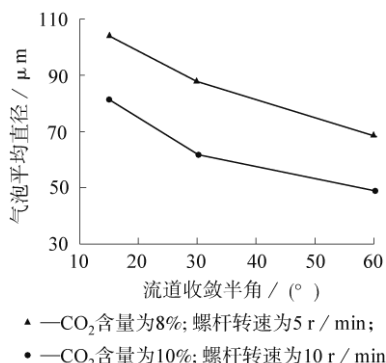


图3 流道收敛半角对气泡平均直径的影响

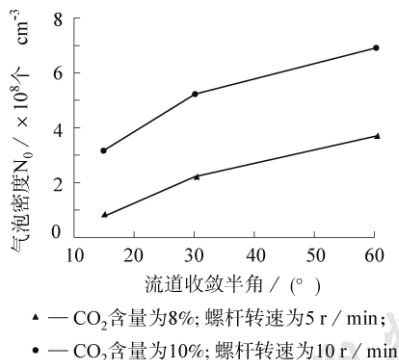


图4 流道收敛半角对气泡密度的影响

直径依次为 80、63 μm 和 52 μm, 呈不断减小的趋势; 而气泡密度依次为 3.2×10^8 、 5.2×10^8 个/cm³ 和 6.9×10^8 个/cm³, 呈不断增加的趋势。

试验结果显示, 随着挤出流道收敛半角的增大, 挤出试样的气泡平均直径呈不断减小的趋势, 而气泡密度呈不断增加的趋势。由此可见, 不同收敛半角的挤出流道对聚合物熔体中气泡成核所提供的拉

伸作用不同, 这种不同的拉伸作用对气泡的成核以及最终制品的泡孔结构产生不同的影响。

5 结语

研究表明, 不同收敛半角的挤出流道对聚合物溶液产生不同的拉伸作用, 这种拉伸作用使得聚合物分子链间的自由体积发生变化。收敛半角越大, 挤出流道对聚合物溶液的拉伸作用就越强, 气泡的成核密度就越大, 气泡平均直径就越小, 从而对挤出样品的泡孔质量产生直接而显著的影响, 有利于形成泡孔细密的泡沫塑料。

参考文献

- 1 卢焕章. 石油化工基础数据手册. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- 2 Lee M, Tzoganakis C, Park C B. Extrusion of PE/PS blends with supercritical carbon dioxide. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38(7): 1112.
- 3 牟文杰. 动态条件对微孔塑料用超临界 CO₂ 发泡成核的影响: [博士论文]. 华南理工大学, 2003.
- 4 Kwon T H, Shen S F, Wang K K. Pressure drop of polymeric melts in conical converging flow: Experiments and prediction. *Polymer Engineering and Science*, 1986, 26(3): 214.
- 5 Boels R L, Davis H L, Bogue D C. Entrance flows of polymeric materials: Pressure drop and flow patterns. *Polymer Engineering and Science*, 1970, 10(1): 24.
- 6 Kawaguchi M N, Denn M M. Visualization of the flow of a thermotropic liquid crystalline polymer in a tube with a conical contraction. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1997, 69(2-3): 207.
- 7 卓启疆. 聚合物自由体积. 成都: 成都科技大学出版社, 1987.
- 8 Lee M, Park C B, Tzoganakis C. Measurements and modeling of PS/supercritical CO₂ solution viscosities. *Polymer Engineering and Science*, 1999, 39(1): 99.

INFLUENCE OF TENSION EFFECT ON BUBBLE NUCLEATION WITH SUPERCRITICAL FLUID CO₂ AS FOAMING AGENT

Mu Wenjie, Wu Shunying

(School of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT The influence of tension effect on the polymer's freedom volume and as a result of it on the bubble nucleation when extrusion and foaming molding with supercritical CO₂ fluid as foaming agent are analyzed. The actual influence of tension effect on nucleation by using cone-shaped die with different entrance convergent angles is validated by experiment. The results show that the tension effect can increase the number of bubble and decrease the average diameter.

KEYWORDS tension effect, supercritical CO₂ fluid, bubble nucleation, freedom volume

世界尼龙工程塑料需求增长强劲

据英国 PCI 纤维和原料咨询公司预计, 尼龙工程塑料将成为尼龙最大的最终应用市场。1990 ~ 2000 年全球尼龙消费以年均 2.7% 速率递增, 但 2000 ~ 2005 年平均增长速率将下降为 1.2%。2003 年世界尼龙工程塑料需求比上年增长 4%, 总量达 190 万 t 左右。按尼龙加工制品计, 西欧是尼龙

树脂最大的市场, 2003 年消费 70 万 t, 美国居第二位, 共 60 万 t, 日本为 23 万 t。

Invista 公司认为尼龙工程塑料需求将以年均 6% 增幅增长, 尼龙 6 在亚洲(尤其是中国)的消费增长率高于全球 GDP 增长率, 中国的增长率为 GDP 的 2 倍。(唐伟家)