

微孔发泡过程中聚合物/超临界 CO₂ 均相体系形成的研究^{*}

高长云 周南桥 彭响方

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要 阐述以超临界 CO₂ 为发泡剂的微孔发泡中均相体系的形成过程, 研究聚合物熔体和气体的混合机理, 并分析影响均相体系形成过程的因素。结果表明, 聚合物和气体本身的结构和性质、工艺条件、加工设备、外力场等均影响均相体系的形成, 振动力场的引入可以提高多相体系的混合程度, 在聚合物/气体均相体系的形成过程中引入振动力场是一个全新的研究方向。

关键词 微孔发泡塑料 均相体系 影响因素 振动力场

微孔发泡塑料(以下简称微孔塑料)是指一种泡孔直径在 0.1 ~10 μm(比普通泡沫塑料泡孔小几百倍), 泡孔密度在 1 ×10⁹ ~1 ×10¹⁵ 个/cm³, 材料密度比发泡前降低 5% ~95% 的新型泡沫材料。与一般塑料相比, 微孔塑料具有一系列的优点, 如质轻、比强度高、能够吸收冲击能、隔热、隔音性能好等。适合用作包装材料、航空和汽车工业零部件、隔音材料等, 开孔结构的微孔发泡塑料则适合用作分离、吸附材料, 催化剂载体, 药物缓释材料等。

微孔塑料采用物理发泡成型, 所用发泡剂为 CO₂ 和 N₂ 等小分子气体, 目前人们多以超临界流体为发泡剂。用超临界 CO₂ 作发泡剂除具有无毒、成本低、不污染环境、表面张力小等优点外, 还具有类似液体的溶解度和类似气体的扩散系数, 容易在聚合物中迅速溶解, 其自成核能力有助于形成大量的气泡核。

微孔发泡过程一般分为聚合物/气体均相体系的形成、气泡成核、泡孔的长大和定型三个阶段。其中聚合物/气体均相体系的形成是发泡过程的关键, 直接影响到后续泡孔的成核和长大定型, 所以对均相体系形成过程的研究尤为重要。

1 气体与聚合物两相混合机理

微孔发泡过程中, 首先使聚合物在机筒内塑化熔融, 然后将定量的高压气体注入聚合物熔体中, 聚合物/气体两相体系经混合、对流和扩散, 形成均相体系。最后聚合物/气体均相体系在螺杆作用下运动到机头进行成核。由于机筒内气体不断运动和变形, 其体积不断变化, 难于观察, 分析两相体系的混合性质和扩散机理非常困难, 现有的计算一般作简化处理或用间接的方法, 计算精度较低。在聚合物/气体均相体系的形成过程中分子扩散和对流是同时发生的。总的来说, 其混合机理及混合效果可用图

1^[1] 表示。

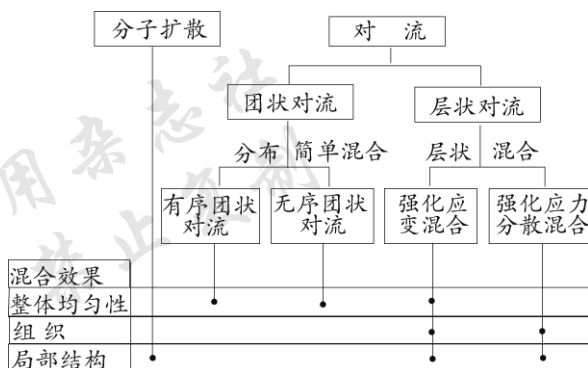


图 1 混合机理及混合效果示意图

气泡作为扩散源在聚合物内混合时, 随聚合物熔体在机筒内移动, 因此应首先研究聚合物和气体的动态行为及扩散源边界形状, 然后研究基于气泡和聚合物熔体混合基础上的扩散。文献[2, 3]研究了气体注入聚合物熔体时两者界面形态及变化过程。结果发现不同的进气条件下聚合物和气体的界面形态不同, 单喷嘴进气形成的典型气泡形态如图 2a 所示; 流场对气熔界面的形态变化影响很大, 多孔喷嘴在旋转的螺杆中进气就相当于多个喷嘴在绕着螺杆的不同位置进气, 有利于气体在聚合物熔体中的混合扩散, 气泡的尺寸较小、细密均匀, 如图 2b 所示。Ph. T. Jaeger 等^[4]用悬浮液滴法研究了 PS/超临界气体(CO₂ 和 N₂)的界面形状和界面张力, 结果表明, 一定温度下界面张力随着压力的增加而降低, 在 40℃、压力大于 7 MPa 时已没有规则的液滴形状生成, 随着压力的继续增加, PS/超临界气体的界面张力变得很小, 甚至为零。

^{*} 教育部科学技术研究重点项目(110C13720)、教育部博士点基金项目(20020561002)

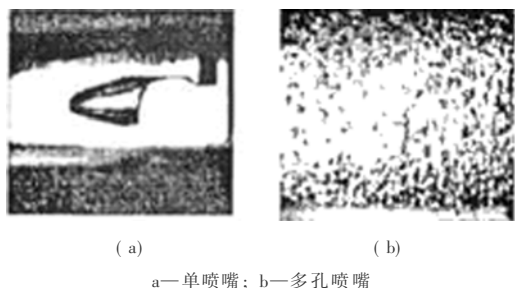


图2 不同喷嘴结构下的气泡形态

当压力达到 10.8MPa 时已测不到界面张力,并观察到物质的扩散。这说明界面张力的降低有利于物质的扩散与混合。

扩散中的物质传递现象也比较复杂。通常利用增加单位体积的界面面积、减小扩散距离,以及重新分布聚合物体系中局部气体的浓度来增加对流扩散的效果。由于气体在聚合物中的扩散时间很长,因此扩散时间在实际生产中具有重要的意义,它可以通过改变混合程度来控制。C. B. Park 等^[5]利用试验数据在混合扩散理论上估计了快速形成均相体系的时间。

2 气体在聚合物中的溶解度

均相体系形成过程中,气体在聚合物中的含量对微孔发泡塑料泡孔的大小和密度有重要的影响。按照均相成核理论,单位体积、单位时间内的成核率和成核点的数量正比于气体分子的浓度。Han 等^[6]研究了 CO₂ 含量与泡孔尺寸和泡孔密度的关系。结果表明,CO₂ 含量在一定范围内,随 CO₂ 含量的增加泡孔尺寸减小,泡孔密度增大。聚合物中溶解的气体越多,产生的成核点就越多。然而气体在聚合物中的浓度受气体在一定温度和压力下的溶解度限制。在饱和压力高、温度低的情况下气体的溶解度大。这一现象可以用自由体积理论来解释,流体的静压力升高,CO₂ 的摩尔体积减小,导致自由体积差减小,因而溶解度升高。当气体含量超过气体的溶解度,气体不能完全溶解进聚合物熔体时,多余的气体就会在熔体中产生大的气泡,不利于形成均匀细密的泡核。因此,确定一定温度和压力下气体在聚合物中的溶解度非常重要。最近 K. F. Webb 等^[7]研究了一定温度和压力下 CO₂ 在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)及交联聚二甲基硅氧烷(PDMS)中的溶解度和扩散系数。Han 等用 Sanchez-Lacombe 状态方程计算了典型发泡条件(175℃,10.34MPa)下 CO₂ 在聚合物中的溶解度,理论计算值与实验数据比较接近。

3 聚合物/气体均相体系形成的主要影响因素

聚合物/气体均相体系的形成过程是气体在聚合物中混合、扩散,完全溶解进聚合物,形成物理性质均一的均相体系的过程,其形成过程中的关键参数有溶解的气体量、混合程度、加工压力、加工温度及加工时间。其影响因素可归结为聚合物和气体本身的结构与性质、工艺条件、加工设备及外力场等。

3.1 聚合物结构

从微观上说,小分子气体在聚合物中的扩散受以下3个主要因素的影响^[8]:(1)体系中可用的空间(如聚合物自由体积及其分布);(2)聚合物链段及支链的活动能力;(3)聚合物和扩散气体的相互作用。

聚合物自由体积的存在是小分子气体在聚合物中扩散的微观基础,聚合物加工过程中在剪切、拉伸等力的作用下,其自由体积不断变化和重新分布,聚合物链段在外力作用下解缠,链段及支链的活动能力增加,气体分子由聚合物的一个空穴进入到另一个空穴,气体和聚合物间浓度梯度的不断变化有利于气体分子的扩散。聚合物和气体的相互作用包括聚合物分子和气体分子的相互作用及聚合物和气体间的界面张力。界面张力的降低有利于物质的扩散与混合,采用超临界气体或亚临界气体可以降低气体和聚合物熔体的表面张力。

3.2 工艺条件

工艺条件主要指加工温度、加工压力和加工时间。提高温度可以加快气体分子的扩散,但是气体的溶解度降低。而压力的增加一般可使气体在聚合物中的溶解度增大。温度和压力对发泡过程的影响比较复杂,主要是因为温度和压力除了影响气体的溶解度和扩散系数外,还对熔体的粘度、弹性及气液之间的界面张力等有很大影响。因此应综合考虑这些因素的影响,采用合理的温度和压力。加工时间也是均相体系形成过程的重要影响因素,一般采用较大的螺杆长径比,使气体与聚合物熔体的混合时间延长。

3.3 加工设备

加工设备主要影响气体与聚合物熔体的混合程度。由于单螺杆的混合作用是有限的,为了增强混合和扩散效果,通常在挤出机中引入不同的混炼段,并加静态混合器来提高混炼效果。混炼段主要是利用混合物在加工过程中的重新取向、减小搅拌厚度来提高剪切混合的效果,静态混合器则增强了层状

混合效果。

3.4 外力场

在成型加工中将外力场特别是机械振动和超声波振动作用于聚合物,可以降低聚合物的有效粘度、降低功耗、增加产量、提高制品的力学性能,使多组分体系混合均匀等。因此,将振动力场引入微孔发泡塑料挤出成型的全过程,有利于均相体系的形成。M. M. Genender 等研究发现机头内的芯棒以低速旋转和低频振动增加了多组分体系的均匀性。华南理工大学^[9]发明的电磁动态塑化挤出机,将振动力场引入到聚合物塑化挤出的全过程,具有一系列的优点^[10~13];彭响方等研究了振动力场下聚合物填充体系的挤出混合特性,结果表明振动力场对分散体系在聚合物中的扩散有促进作用,大大改善了混合程度。因此,在均相体系的形成过程中,振动力场的引入可以增加混合搅拌的强度和对流扩散的速率,加快均相体系的形成,为深入研究动态条件下聚合物/超临界气体均相体系的形成提供了设备基础和有利条件。

4 结语

聚合物/气体均相体系的形成是微孔塑料成型的一个关键过程,影响到后续泡孔的成核和长大定型,超临界 CO₂ 作为发泡剂具有表面张力小、类似液体的溶解度和类似气体的扩散系数、易在聚合物中迅速溶解等一系列的优点。在气体与聚合物扩散、混合形成均相体系的过程中,由于螺杆(或螺杆和外力场)的作用从大的气泡逐渐破裂成小的气泡,气体与聚合物熔体经不断的混合、对流和扩散最终形成均相体系。其关键参数有溶解的气体量、混合程度、加工压力、加工温度及加工时间等。其影响因素可归结为聚合物和气体本身的结构与性质、工

艺条件、加工设备、外力场等。将振动力场引入聚合物加工过程具有一系列的优点,将振动力场引入塑料微孔发泡均相体系的形成过程,是一个全新的研究方向。

参考文献

- 1 Hold P. Mixing of polymers—an overview, Part I. Adv Polym Techn, 1983, 2(2): 141
- 2 陈再良. 气体进入聚合物熔体时的界面形态与运动分析: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2000
- 3 陈再良, 张志红, 国明成, 等. 气体进入挤出机中熔体时气熔界面形态的分析. 中国塑料, 2002, 16(8): 74
- 4 Jaeger Ph T, Eggers R, Baumgartl H. Interfacial properties of high viscous liquids in a supercritical carbon dioxide atmosphere. Journal of Supercritical Fluids, 2002, 24: 203
- 5 Park C B, Suh N P. Rapid polymer/gas solution formation for continuous production for continuous production of microcellular plastics. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 1996, 118: 639
- 6 Han Xiangmin, Koelling, Kurt W, et al. Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO₂. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(11): 2094
- 7 Webb K F, Teja A S. Solubility and diffusion of carbon dioxide in polymers. Fluid Phase Equilibria, 1999, 158(1): 1029
- 8 Putta, Santosh, Nemat Nasser, et al. Molecularly based numerical evaluation of free volume in amorphous polymers. Materials Science and Engineering: A, 2001, 317(1~2): 70
- 9 瞿金平. 电磁动态塑化挤出方法及设备. CN 90101034. 1992-11-25
- 10 周南桥. 电磁动态塑化挤出机成型机理、性能及展望. 中国塑料, 1997, 11(1): 83
- 11 Qu Jinping. Plastics electromagnetic dynamic plasticating extrusion machine (Award lecture). 3rd. International conference on manufacturing technology, Hong Kong, 1995
- 12 何和智, 周南桥, 吴宏武, 等. 电磁动态塑料混炼挤出机性能分析. 中国塑料, 1997, 11(5): 76
- 13 彭响方, 瞿金平. 振动力场作用下聚合物填充体系挤出混合特性. 塑料工业, 1999, 27(2): 41

STUDY ON THE FORMATION OF POLYMER/SUPERCritical CARBON DIOXIDE SOLUTION IN THE FOAMING PROCESSING OF MICROCELLULAR PLASTICS

Gao Changyun, Zhou Nanqiao, Peng Xiangfang

(The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The formation of polymer/gas solution in the foaming processing of microcellular plastics was introduced with supercritical carbon dioxide as a blowing agent. The mixing mechanisms were analyzed and the factors affecting the formation of polymer/gas solution were presented. The results showed that the structures and characters of the polymer and the gas, the processing condition, the processing machine and the vibration force field have important effects on the formation of polymer/gas solution. The introduction of the mechanical vibration in the polymer processing can improve the mixing effects of multiphase and would be a new research field in the formation of polymer/gas solution.

KEYWORDS microcellular plastics, polymer/gas solution, affecting factor, vibration force field