

聚合物/超临界 CO₂挤出发泡中影响进气状况的因素^{*}

吴晓丹^{1,2} 彭玉成¹ 蔡业彬¹

(1. 华南理工大学工业装备与控制工程学院, 广州 510641; 2. 广东技术师范学院机电工程系, 广州 510665)

摘要 研究了聚合物/超临界 CO₂挤出发泡中影响进气状况的因素。实验显示,挤出机压力分布应保证 CO₂在挤出全程都处于超临界条件下;进气点应设在熔融段与计量段之间,以保证聚合物熔化和进气后气体与聚合物的混合;进气压力与熔体压力之差越大,则进气量越大,合理的压力差为 5~8 MPa;进气量的大小主要受溶解度影响,可用压力差控制。

关键词 压力分布 进气点 压力差 进气量

超临界 CO₂与聚合物连续挤出发泡产业化研究表明,产生足够数目气核的前提条件是必须在挤出机筒中形成均匀的气体/聚合物混合体系,否则发泡结构就不均匀。为了使气体在聚合物中混合均匀,挤出机进气系统必须对进入机筒的气体进行计量和物理混炼^[1],以达到使气体分散于聚合物的目的。当气体在聚合物中均匀分散,且气体体积足够小时,有利于气体在聚合物中的溶解。另外,对气体进行计量可以防止气体注入量的不足和过多。气体注入量不足将导致成核量少,注入量过多则会导致气体在机筒中形成气流串,或完全不溶解于聚合物熔体。因此,确保进气系统正常工作是产生聚合物/超临界 CO₂均相体系的前提,更是进一步研究微孔发泡的前提。聚合物/超临界 CO₂挤出发泡进气系统实际包括了两个分系统,其一为从气瓶到压缩机,再到挤出机机筒入口的超临界 CO₂泵送系统;其二为超临界 CO₂注入机筒时,机筒上的注入口数量、位置分布、进气量、机筒的压力分布和进气压力控制等。前一分系统可借鉴超临界萃取装置的结构特点,根据发泡参数的需要进行改造,比较容易解决。后一分系统对于 CO₂正常注入,以及顺利形成均匀的聚合物/超临界 CO₂均相体系至关重要。笔者在实验的基础上,着重讨论聚合物/超临界 CO₂挤出发泡中影响进气状况的因素。

1 实验部分

1.1 原材料

聚苯乙烯(PS): GPPS-525, 湛江新中美化工有限公司;

CO₂: 纯度级(>99.9%) 气体, 广州工业气体有限公司。

1.2 主要设备

超临界 CO₂ 泵送系统: 自制;

单螺杆挤出机: 螺杆直径 65 mm, L/D = 45, 自制。

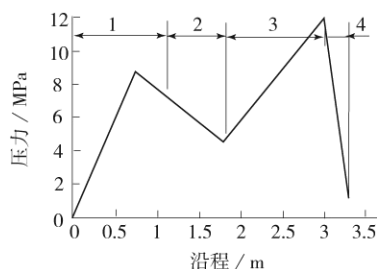
1.3 实验方法

按实验要求设定机筒和机头温度,加热到要求温度后再保温一定时间,使机筒和机头内的聚合物达到熔融状态,启动挤出机,将 PS 粒料从料斗送入挤出机,待挤出的 PS 熔体稳定后,测量各种螺杆转速下的机筒压力分布。同时,开启超临界 CO₂ 泵送系统,在一定的熔体压力下将 CO₂ 压力调至所需的压力范围,按不同的进气点单独或组合进气,通过改变进气压力和进气量的大小,在挤出稳定条件下,对聚合物的发泡状态进行分析比较。

2 结果与讨论

2.1 挤出机结构与压力分布的关系

陈再良等^[2]研究了两级挤出机(由两台单螺杆挤出机串联)的 CO₂ 进气系统。挤出机机筒沿程压力分布呈 M 形,两个压力高点都在挤出机的螺杆头部,如图 1 所示。研究表明,进气口位置应设在熔体压力呈高-低-高压段中的低压处,静态混合器



1—第一级螺杆; 2—静态混合器;
3—第二级螺杆; 4—机头
图1 两级挤出机机筒沿程压力分布

^{*} 广东省自然科学基金资助项目(04011554), 广东省科技计划资助项目(2003C103015)

的前后也是较好的进气口位置。这样,既能保证气体进入熔体后不向熔体流动方向的反方向逃逸,又能避免气体进入熔体后朝机头方向形成喷射流。但是,由于进气是直接由 CO_2 气瓶提供的,很难获得长久、稳定的气体流量和高压。

S. Siripurapu 等^[3]采用单螺杆挤出机(19 mm , $L/D=30$)加静态混合器的挤出结构,机筒沿程压力分布如图 2 所示,全程为稳定高压,可确保 CO_2 溶解度不变。螺杆设计特点是进料段的深螺槽用以保证聚合物粒料的快速熔化,当接近进气口时,螺槽深度逐渐变浅,以建立一个高压区域,并产生熔体密封效应,防止气体向进料口回流。在进气口,螺槽深而宽,以获得熔体低压区,促进 CO_2 注入。在进气口之后,螺槽浅而窄,以增加熔体压力,在螺杆尾部用内凹式 Savton 混合段来进一步增加熔体压力,保持聚合物和 CO_2 的均相体系。

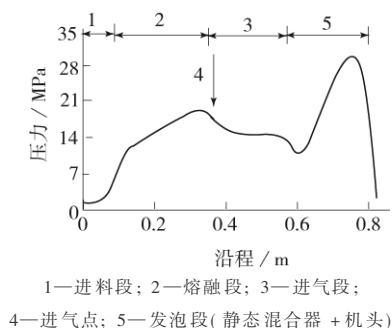


图 2 单螺杆挤出机机筒沿程压力分布

此外, C. B. Park 等^[4]采用单螺杆挤出机加静态混合器的挤出结构,在单螺杆挤出机中建立了相应的压力分布,其进气口开设在挤出机的计量段,气体注入处螺杆螺槽空间较大,以降低进气口处熔体压力,利于 CO_2 注入。Han Xiangmin 等^[5]采用两台单螺杆挤出机串联结构,其进气口开设在挤出机的计量段,但在 CO_2 进气口处,螺杆螺纹断开,用一段较小直径的圆柱与机筒形成进气空间,以降低进气口处熔体压力,从而降低 CO_2 进气压力。

基于上述几种挤出发泡结构和进气压力分布,笔者根据超临界 CO_2 发泡的特点和具备的条件,专门设计了适合超临界 CO_2 作为发泡剂的单螺杆挤出机(65 mm , $L/D=45$)。其压力分布如图 3 所示,在熔融段快速提高熔体压力,在其尾端压力达到最高值,建立超出超临界 CO_2 压力 (7.31 MPa) 的高压平台区,进气口设在压力最高处。进气压力要大于熔体压力时才能保证进气。总的来说,进气压力应比熔体压力高 $5\sim 8\text{ MPa}$ 。其优点在于从进气点至

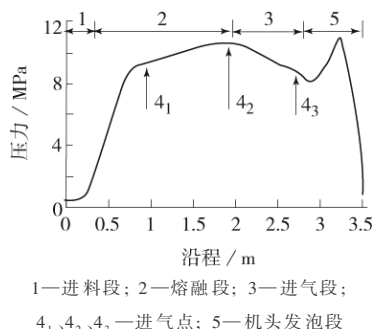


图 3 自制单螺杆挤出机机筒沿程压力分布

机头都保证 CO_2 处于超临界状态, CO_2 表现出近似于气体的扩散性和近似于液体的溶解性,可更容易和更快地溶入聚合物,保证了溶解于聚合物熔体中的 CO_2 不析出,阻止聚合物与 CO_2 发生两相分离,为后续的高度自成核、产生大量气泡创造条件。另外,为防止聚合物熔体回流到加料口方向,在螺杆的设计上特别考虑了限压环结构。

2.2 超临界 CO_2 注入方式与进气位置

气体注射阀一端与超临界 CO_2 泵送系统连接,一端与机筒连接,以保证当超临界 CO_2 注入聚合物熔体时,阀门打开;当没有超临界 CO_2 注入时,阀门关闭。简单的注射阀是弹簧加载式,可防止聚合物熔体倒流入超临界 CO_2 导管中。注射阀的注入口可以是一个或多个呈圆周分布的小孔。多孔结构可将进入机筒的气体分成多个小流束,以增加气泡的分散程度。

注射阀在机筒上的安装位置分为纵向分布和径向分布。径向分布可在圆周上均匀设置一个或多个进气点。多点进气可使熔体中的气体分布更均匀,有利于气体的分散。注射阀在机筒上的纵向分布情况较复杂,如图 3 所示设计了三个进气点。第一个进气点(4_1)位于熔融段的前端, CO_2 进入机筒后与半熔融和熔融的聚合物混合和扩散,设置此点的目的是增加 CO_2 与聚合物的混合和扩散行程。在螺杆转速低时,气体易向进料斗方向移动,发生进料斗漏气现象。螺杆转速高时,进料斗漏气现象消失。由于聚合物处于半熔融和熔融状态,其压力波动很大,挤出过程和发泡效果极不稳定,进气时有时无,泡孔尺寸时大时小,难以控制。第三个进气点(4_3)位于螺杆头部,进气顺利,但由于距机头出口太近, CO_2 气体不能很好地溶入聚合物,易产生 CO_2 气体喷射出机头的现象,并带有不规则的爆破声。第二个进气点(4_2)位于熔融段的后部,此处聚合物的熔化已完成,熔体的压力也很稳定。从此点进气,完全达到

了使超临界 CO₂ 溶解于聚合物中的要求。首先 CO₂ 气体不会从进料斗漏出,其次,如果合理控制 CO₂ 进气量,在机头产生的喷射爆破现象也会消失。因此第二个进气点是最好的进气位置。

2.3 进气压力与熔体压力的变化

单级挤出机的优点在于机筒各段的压力比相对稳定。当螺杆转速变化时,机筒各段压力变化不大,因而进气口熔体压力相对稳定,使泵送的 CO₂ 压力也保持相对稳定。进气压力与熔体压力的关系有三种:

(1) 进气压力小于熔体压力

CO₂ 不能进入聚合物熔体。熔体流向低压区的阀门底部,将注射阀门关闭。

(2) 进气压力略大于熔体压力

CO₂ 注入不稳定。一方面,气体推开注射阀进入熔体,但由于两者压力相近,气体以慢速进入,形成气泡,拖一长尾直至被熔体切断^[2]。较好的情况是形成一个个独立的气泡,有利于气体的进一步分散,但是进气量远远达不到高密度成核的要求。另一方面,由于熔体压力受多种因素的影响,其数值在一定范围内波动,熔体压力一旦大于所设定的进气压力则停止进气。所以这种进气条件难以满足稳定进气的需要。

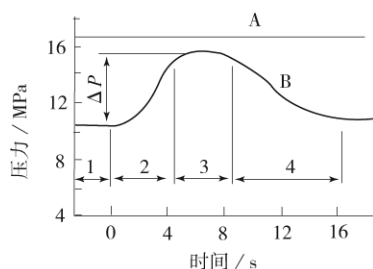
(3) 进气压力比熔体压力高 5 ~8 MPa

进气压力始终大于熔体压力。由于考虑了熔体压力的波动范围,因此可以保证进气的顺利进行。由于压力差较大,CO₂ 以喷射流的形式注入熔体。很快将熔体冲开形成一个泡团,螺槽内的大泡团被螺棱打碎,与聚合物混合。由于气量大,可以使更多的 CO₂ 溶解于聚合物。笔者研制的挤出发泡结构即是这种形式。但特别应注意的是,如果气体注射阀门开启较大,进入的气量过多,CO₂ 形成不溶解于聚合物的气流串,喷射出机头,气压突然释放,产生大小不均的气泡爆破现象,就完全破坏了挤出过程。

图 4 为自制单螺杆挤出机正常进气开始时熔体压力与进气压力变化的典型过程。从图 4 可看出,在进气过程中进气压力基本不变,熔体压力则有一个急升充气和急降恢复的过程。熔体压力下降至稍大于气体未注入时趋于平稳,此时的熔体压力差为最佳值。压力差影响 CO₂ 注入量的大小。

2.4 进气量的控制

在稳定的工艺参数和进气条件下,有效控制进气量的大小是获得均相体系和进行正常发泡挤出的

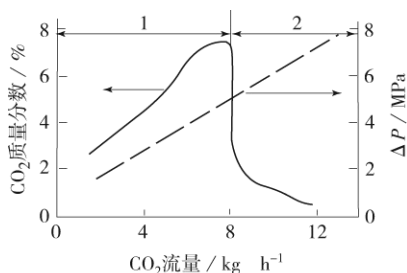


A—进气压力; B—熔体压力; ΔP —熔体压力差

1—未加气; 2—压力上升; 3—压力平顶; 4—压力下降

图4 进气时的熔体压力变化

首要条件。实验表明,产生均相体系的进气量具有一临界点。通过气体注入时的熔体压力差来寻找饱和进气量大小的临界点是一种有效方法。不同的工艺参数和进气条件下具有不同的进气量临界点,此临界进气量表示了 CO₂ 在聚合物中溶解的分界点。当 CO₂ 进气量小于临界进气量时,随着进气量的增大,CO₂ 在聚合物中的溶解度也增加,一旦 CO₂ 进气量超过临界进气量,则 CO₂ 在聚合物中的溶解度大幅下降,未溶解的气体吸附已溶解的气体形成气相,从机头逸出。此时聚合物中泡孔大,尺寸不均匀,并且数量很少。图 5 给出了 CO₂ 流量与熔体压力差及 CO₂ 质量分数(溶解的 CO₂ 质量与聚合物质量比)的关系。从图 5 可见,在低流量段,随着 CO₂ 流量的增加,熔体的压力差及 CO₂ 质量分数都在增加,当 CO₂ 流量增加到一临界点后,熔体的压力差仍在增加,但 CO₂ 质量分数急速下降,不溶解的气体在聚合物中形成大气泡,并由机头逸出。因此有效进气段与无效进气段的交接处即是临界的进气量。



1—有效进气段; 2—无效进气段

图5 CO₂ 流量与熔体压力差及 CO₂ 质量分数的关系

3 结论

(1) 挤出机机筒沿程压力分布由螺杆结构保证,从进气点到机头的压力应保证在超临界压力之上,以取得更大的 CO₂ 溶解度。

(2) 进气口应设在熔融段之后,但距离机头越远越有利于气体与熔体混合和扩散。

(3) 进气压力与熔体压力差有一最佳数值。

(4) CO₂溶解度是影响进气量大小的主要因素, 超过溶解度所需的气量只会使发泡失败。

参 考 文 献

1 Baldwin D F, Park C B, Suh N P. An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: shaping and cell growth control. Polym Eng Sci, 1996, 36(10) : 1425

2 陈再良, 彭玉成, 李开林. 泡沫塑料连续挤出成型中的进气系统. 中国塑料, 1999, 13(11) : 67

3 Siripunapu S, Gay Y J. Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process. Polymer, 2002, 43 : 5 511

4 Park C B, Cheung Lewis K. A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams. Polym Eng Sci, 1997, 37(1) : 1

5 Han Xiangmin, Zeng Changchun. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂. Polym Eng Sci, 2003, 43(6) : 1 261

FACTORS OF AFFECTING ON STATE OF INJECTED GAS IN POLYMER /SUPERCRITICAL CO₂ EXTRUSION FOAMING SYSTEM

Wu Xiaodan^{1, 2} Peng Yucheng¹ Cai Yebin¹

(1. College of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;
2. Department of Mechanical and Electronic Engineering, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665, China)

ABSTRACT The factors of affecting on state of injected gas were studied in polymer/supercritical CO₂ extrusion foaming system. The experiment results showed that the pressure distribution of extruder should guarantee CO₂ under the supercritical condition in whole extruding process; The injection port of gas should be set up between molten segment and measurement segment to guarantee the melting effect of the polymer and the blending effect of gas and polymer; The bigger the pressure difference between injected gas and the molten polymer, the more the amount of injected gas. The reasonable pressure was between 5 ~8 MPa; The amount of injected gas was mainly affected by solubility, and could be controlled by pressure difference between injected gas and the molten polymer.

KEYWORDS pressure distribution, injection port of gas, pressure difference, amount of injected gas

四川成塑科技有限公司

四川成塑科技有限公司是一家民营的股份制企业, 主要从事低卤、低毒、无卤化环保型系列红磷阻燃剂母料以及各种改性工程塑料的研究开发和生产, 其技术主要依托于国家级科研院所和四川大学。

CPM 系列高效环保赤磷阻燃剂母料

特点和功能:
我公司开发的 CPM 系列高效环保赤磷阻燃剂母料产品, 可应用于下列聚合物阻燃:
★工程塑料 ★通用塑料 ★热固性树脂(聚氨酯、环氧树脂、不饱和聚酯);
CPM 系列高效环保赤磷阻燃剂母料产品具有阻燃效率高, 添加操作方便、安全、无粉尘污染, 热稳定性好等优点。与卤素阻燃剂(十溴二苯醚) 相比, CPM 母料阻燃的热塑性塑料具有以下特点:

- ★密度低 ★物理性能变化不大 ★高耐漏电痕迹指数(CTI) 值 ★加工性能优异
- ★不超霜、不迁移、不腐蚀模具 ★烟密度小 ★对环境无污染

主要牌号及应用

牌 号	CPM425	CPM440	CPM540	CPM650	CPM780
外观	紫红色颗粒	紫红色颗粒	紫红色颗粒	紫红色颗粒	紫红色粉末
赤磷含量 / %	25	40	40	50	80
着火点 /℃	≥320	≥320	≥320	≥320	≥300
适用性	PA6	玻纤增强 PA6、PA66	玻纤增强 PBT	PET、PC、PE、PP、E / VAC、EPR	热固性树脂
添加量 / %	15 ~20	12 ~16	13 ~15	8 ~15*	5 ~10

* 对于聚烯烃塑料(PE、PP、E / VAC、EPR) 要配合氢氧化铝或氧化镁使用。

地址: 成都市高新区芳草街 6 号 邮编: 610041 联系人: 王先生 陈先生

电话: 028 - 85137707 13908187062 传真: 028 - 85137707 E - mail: wxh@ bioyd. com