

·研究简报·

超临界氮气对聚苯乙烯微观形态的影响 ——喷泉效应与层状结构的形成*

王东燕 王 进 屈小中 梁瑞凤 漆宗能**

(中国科学院化学研究所 工程塑料国家工程研究中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 超临界流体, 聚苯乙烯, 形态, 粘性指进, 熔体穿透

当流体的温度和压力处于它的临界温度和临界压力以上时, 称该流体处于超临界状态, 为超临界流体. 超临界流体表现出许多不同于一般气体和液体的特性, 如溶质在超临界流体中的溶解度可较同温常压下溶质在同种气体中的溶解度大很多, 超临界流体密度与液体的密度相近, 其粘度却比液体小近百倍, 导热系数比常压气体大得多等. 由于超临界流体具有这些不同寻常的特性, 因而以超临界萃取为代表的超临界流体已有广泛的工业应用. 近年来超临界流体在聚合物加工中的应用逐渐受到重视, 如超临界分级、造粒、气体辅助注塑成型、发泡成型等^[1-3].

气体辅助注塑(简称气辅注塑)是一项七十年代出现, 八十年代逐渐被人们认识, 九十年代进入实用阶段的新兴塑料加工技术, 具有减少材料使用量, 提高制件质量并提高结构强度等优点. 由于气辅注塑采用的氮气是超临界流体, 有关参数见表 1 所示, 所以对聚合物材料的微观形态和结构必有特殊的影响, 有关这方面的工作还未见报道. 本工作的目的就是通过观察超临界氮气作用后聚苯乙烯材料的微观结构, 探讨超临界气体作用后对材料微观形态的影响.

Table 1 Critical parameters for N₂ and parameters for gas-assisted injection molding

Critical parameters for N ₂		Parameters for gas-assisted injection molding	
T(°C)	Pressure(MPa)	T(°C)	Pressure(MPa)
-147	3.35	25~230	30

气辅成型选用设备为德国 Bauer 公司生产的 SNG-1 型气体氮气发生装置, 气体压力控制为分

阶段式压力控制方式, 最高气体压力为 35MPa. 实验所用气体压力为 24.5MPa, 气体注射与保压时间为 33s, 该时间即为超临界气体作用于材料的时间.

实验材料选用抚顺石化公司生产的高抗冲聚苯乙烯树脂 492J. 测试材料为气辅注射成型电视机外壳, 在气道和非气道部分各取一部分样品, 然后在液氮中充分冷却后脆断, 取新鲜断面喷金后用日立 S503 型扫描电镜扫描. 其中图 1a 和 b 为气道部分材料, 是经过超临界氮气作用的断面, 分别放大 150 倍和 3000 倍进行观察; 图 1c 和 d 为非气道部分, 未经过超临界氮气作用, 也分别放大 150 倍和 3000 倍进行观察.

1 气辅注塑中的喷泉效应

气辅注塑的实质就是在熔体充填型腔的过程中, 用高压气体推动熔体前进, 并最终用气体代替一部分熔体, 将制件内部掏空. 在高压气体推动熔体向前流动的过程中, 在流动前沿距界面一定厚度的区域内, 存在着类似于“喷泉”的流动, 具有喷泉效应. 所谓喷泉效应就是贴近熔体端部通过模腔中心开路的熔体有正对模壁向外移动的趋势, 最初是由 Rose 等研究毛细管中的两相流时发现的^[4]. 它的发现对于研究气液/气熔两相流体流动时的速度场、力场、压力降及了解两相流动过程中的动力学, 并最终通过温度、压力、粘度等参数控制和预测气体对熔体的吹穿、模壁涂敷层厚度, 指导化工控制过程设计等具有重要意义.

2 层状结构的形成

由图 1 中的 a 和 c 对比可见, 经过超临界流体作用后, 由气道内部向外形成一种层状的堆积

* 1998-12-14 收稿, 1999-05-07 修稿; 北京市经委产、学、研项目; ** 通讯联系人

结构. 该结构的生成主要是由于高压气体推动熔体前进时, 由于喷泉效应, 热熔体不断向外翻, 遇到冷的模壁或已冷却的树脂后也冷却并堆积在已有的树脂上而形成的. 堆积层厚度平均约为 $300\mu\text{m}$, 它的大小与所用气体压力、材料的流变

性、模壁与材料及材料冷却层与非冷却层的温差及超临界流体与聚合物的热传导性等因素有关. 该层状结构的生成对材料流变性能、制件机械性能、取向结构的影响等正在进一步深入研究中.

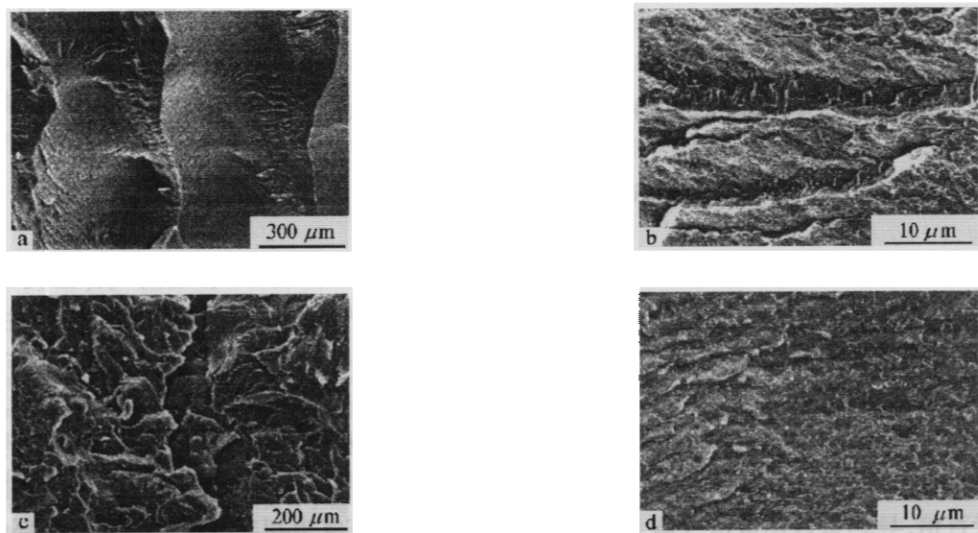


Fig. 1 SEM photos of supercritical fluid treated and untreated polystyrene
a) treated; b) treated; c) untreated; d) untreated

3 粘性指进现象

由图 1 中的 b 和 d 对比可见, b 中由于气体的穿透作用, 形成类似指纹状的结构, 该结构的生成与粘性指进现象有关, 具有分形结构. 这是由于超临界流体与熔体形成一个不相混溶的界面, 当界面波形的波长超过某一个下限值时, 界面变得不稳定, 发生剧烈变化, 因而产生了自相似的图形, 它与有限扩散的生长不稳定性相类似. 粘性指进现象的发生与界面张力有关, 减小界面张力易于出现粘性指进现象; 两种介质的粘度比也与该现象的产生有关, 两种介质粘度相差越大, 两相界

面越不稳定, 越易出现粘性指进现象, 而且两种介质粘度比对分形图象的形状具有重要影响^[5]. 对于该分形图象与材料种类、温度、压力和两相作用时间长短等的关系, 通过计算机模拟该分形图象并求得其分维数等工作有待进一步深入.

通过扫描电镜观察气辅注塑中, 经过超临界流体作用的气道材料和未经超临界流体作用的非气道材料, 发现经超临界流体作用的材料有层状结构生成; 更微观的结构表明, 超临界流体作用后产生具有自相似形状的分形结构; 关于微观结构与宏观性质关系的进一步研究工作正在进行中.

REFERENCES

- 1 Chen Weiniu(陈维纽). Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice(超临界流体萃取的原理和应用). Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 1~10
- 2 McHugh M, Krukonis V. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Boston: Butterworth, 1986. 1~16
- 3 Reid, R C, Prausnitz J M, Poling B E. The Properties of Gases and Liquids, 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1987. 32~82; 738~814
- 4 Rose W. Nature, 1961, 191, July 15: 242~243
- 5 Zhang Jizhong(张济忠). Fractal(分形). Beijing: Tsinghua University Press, 1995. 1~41; 141~226

THE EFFECTS OF SUPERCRITICAL FLUID ON MORPHOLOGY OF POLYSTYRENE IN GAS-ASSISTED INJECTION MOLDING—FOUNTAIN FLOW EFFECT AND LAMINAR STRUCTURE

WANG Dongyan, WANG Jin, QU Xiaozhong, LIANG Ruifeng, QI Zongneng

(*State Engineering Research Center of Engineering Plastics, State Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080*)

Abstract The effect of supercritical fluid on morphology of polystyrene in gas-assisted injection molding was studied, the SEM result showed that the morphology of polystyrene treated by supercritical fluid nitrogen gas was very different from that of untreated polystyrene. There was a laminar structure in treated polystyrene that induced by fountain flow when the melt was propelled by the gas in gas-assisted injection molding. It was also found that gas penetration induced the occurrence of self-similar structure, e. g. fractal structure which was related with viscosity finger effects.

Key words Supercritical fluid, Polystyrene, Morphology, Viscosity finger, Melt penetration