

# The Study of Cell Growth in Microcellular Injection Molding Processing

Yi Li<sup>1</sup>, Yu-guang Shu<sup>1</sup>, Ji-cai Liang<sup>1</sup>, Guo-en Sun<sup>1</sup>, Ming Li<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education, Jilin University, Changchun, China, 130025

Email:henrylee@jlu.edu.cn, Shuyg@163.com, liang\_jicai@yahoo.com.cn, sunge@jlu.edu.cn, liming@163.com

**Abstract:** The formation of cells in the microcellular injection molding processing occurs mainly in the melt filling stage, and the properties of the related plastic products are determined by the morphology of the cells. It is necessary to explore the cell size distribution during the the melt filling stage for the manufacture of microcellular plastic products with smaller cell size, and the distribution of which is uniform. The cell growth model in rectangular area is established, based on the the phase equilibrium equation, the mechanical equilibrium equation and the diffusion equation, then the key parameters influencing the cell size is determined. In comparison with the experiments regarding standard ASTM sample manufactured by microcellular injection molding, the validity of the cell growth model is proved.

**Keywords:** Microcellular injection molding, Cell growth, Equilibrium equation, Mass transfer

## 微孔注射成型制件泡孔长大问题研究

李义<sup>1</sup>, 舒玉光<sup>1</sup>, 梁继才<sup>1</sup>, 孙国恩<sup>1</sup>, 李明<sup>1</sup>

<sup>1</sup>吉林大学 汽车材料教育部重点实验室, 长春, 中国, 130025

Email:henrylee@jlu.edu.cn, Shuyg@163.com, liang\_jicai@yahoo.com.cn, sunge@jlu.edu.cn, liming@163.com

**摘要:** 微孔注射成型工艺过程中泡孔的形成主要集中于熔体充模阶段, 泡孔的形态决定了微孔注塑件的使用性能。为获得泡孔细小且均匀分布的制件, 有必要对微孔注射成型过程中泡孔尺寸分布情况进行深入研究。本论文通过相平衡方程、力平衡方程以及扩散方程, 建立了矩形域内泡孔长大模型, 确立了影响微孔注射成型泡孔生长过程的重要参数。将研究结果与 ASTM 标准试样微孔注射成型实验结果进行了对比, 验证了本模型的合理性。

**关键词:** 微孔注射成型 泡孔长大 平衡方程 质量传递

### 1 引言

微孔发泡工艺采用超临界流体 (SCF) 作发泡剂, 是一种物理发泡成型过程。遵循如下步骤[1]: (1) 高压下发泡剂在聚合物基体中的溶解; (2) 混合体系迅速达到过饱和状态; (3) 泡孔大量形核; (4) 泡孔长大直至固化定型或者是破裂。微孔注塑件具有成型压力低、工时短、节省原材料、尺寸稳定性优异等优点。泡孔的形态决定了微孔注塑件的使用性能, 因此有必要建立微孔注射成型过程的泡孔尺寸分布数学模型, 以便确定最佳的加工参数和成型条件。本文通过相平衡方程、力平衡方程以及扩散方程, 建立了微孔注射成型泡孔长大的相关模型, 得到了影响泡孔生长过程的

基金项目: 国家“863”高技术资助项目(7150080050)。

作者简介: 李义 (1974-), 男, 博士, 副教授。从事高分子现代成型技术研究。

要参数及其关系式, 并将研究结果与 ASTM 标准试样实验结果进行了对比分析。

### 2 微孔注射成型泡孔长大模型的建立

泡孔长大问题所广泛采用的动力学模型是 Amon-Denson 单元细胞模型 (也称泡-壳模型)。在该模型中, 球形气泡被同心流体球壳所包围。目前采用单元细胞模型时气泡生长的介质已从牛顿流体延伸至粘弹性流体。基于单元细胞模型的数学模型求解时, 关键问题是确定球壳内的浓度梯度和流体本构方程<sup>[2]</sup>。

本文的泡孔长大模型在 Amon-Denson 单元细胞模型基础上, 忽略球壳内的气体浓度梯度。微孔注塑件的平均泡孔直径在微米级, 可以假设气泡周围存在一个微小正方体区域, 该区域内熔体的浓度保持恒定, 如图 1 所示。球型网格曲面表示的是气泡, 曲面外的

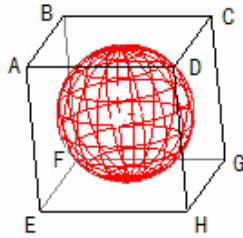


Figure 1. Unit model for the bubble growth based on Amon-Denson unit cell model

图 1. 用于泡孔长大问题研究的 Amon-Denson 细胞单元模型

其他区域表示的是聚合物-气体单相熔体。此外，附加的假设如下：

- (1) 聚合物-气体单相熔体由浇口注入模具型腔时，形核过程瞬间完成并形成了大量的尺寸相同的气泡核；
- (2) 单元模型中的泡孔在充模过程中始终保持为球形；
- (3) 泡孔内的气体能快速对聚合物熔体中气体浓度的变化作出响应，以建立平衡；
- (4) 最终的泡孔结构为闭孔结构。

### 2.1 相平衡方程

在微孔注射成型中，存在着气相和聚合物熔体相，气泡内的气体按理想气体处理，其化学势为<sup>[3]</sup>：

$$\mu^g(T, P) = \mu^\ominus(T, P^\ominus) + RT \ln(P_g / P^\ominus) \quad (1)$$

$\mu^\ominus(T, P^\ominus)$  是温度为  $T$ ，压力为标准压力  $P^\ominus$  时理想气体的化学势， $P_g$  为气泡内气体的压力。微孔注射成型工艺中物理发泡剂的用量较低。可将聚合物熔体按稀溶液来处理，聚合物熔体中气体溶质的化学势可计算如下<sup>[3]</sup>：

$$\mu^p(T, P) = \mu^\ominus(T, P^\ominus) + RT \ln(h_{c,g} c / c^\ominus) \quad (2)$$

$c$  为聚合物-气体单相熔体中气体的摩尔浓度， $c^\ominus$  为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $h_{c,g}$  为活度因子，用来表示真实溶液对理想溶液的偏离情况。根据相平衡方程，气熔两相中气体的化学势相等，图 1 单元模型内的温度可视为恒定，由式 (1)、(2) 可得：

$$c = c^\ominus P_g / (P^\ominus h_{c,g}) \quad (3)$$

### 2.2 泡孔受力平衡方程

如果在泡孔受力不平衡，泡孔将变得不稳定，有可能导致泡孔壁的变形或破裂。力平衡关系式如下<sup>[4]</sup>：

$$(-P + \tau_{rr})|_R = -P_g + 2\gamma_{bp} / R \quad (4)$$

$\gamma_{bp}$  为熔体-气体界面张力（单位：N/m），可按下

式计算<sup>[2]</sup>：

$$\gamma_{bp} = \gamma_0 (\bar{\rho} / \bar{\rho}_0)^4 \quad (5)$$

$\gamma_0$ 、 $\bar{\rho}_0$  为室温下的界面张力和聚合物-气体溶液密度， $\bar{\rho}$  为加工温度下的聚合物-气体溶液密度。 $\tau_{rr}$  为熔体球壳中，偏应力张量的径向部分（以泡孔中心为原点的球坐标系）。式 (5) 的左侧表示的相关变量在气泡-熔体界面处的值。

由式 (3) 和 (4)，可得：

$$c = \frac{c^\ominus}{P^\ominus h_{c,g}} \left( 2 \frac{\gamma_{bp}}{R} - (\tau_{rr} - P)|_R \right) \quad (6)$$

### 2.3 矩形区域内扩散方程的建立

对于聚合物熔体在矩形域内的填充过程（如图 3 所示），为解决气体在熔体中的质量传递问题，可以假设纵向（ $y$  方向）传质方式主要是对流，横向（ $x$  方向）的传质方式主要是扩散。

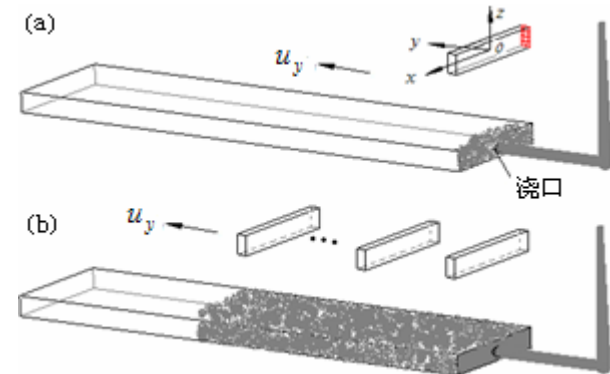


Figure 2. Schematic of control volume: (a) at the initial time; (b) the melt filling in the mold cavity after a certain time

图 2. 控制体示意图：(a) 初始时刻；(b) 充模一定时间

图 2 的浇口位于矩形短边中点处，将坐标原点定在浇口处，采用 Fick 第二定律，扩散方程可写为：

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \right] \quad (7)$$

求解此偏微分方程需要三个边界条件，分别表示如下：

$$c(x, 0) = \frac{n_0}{A} \delta(x) \quad (8)$$

$$c(x_0, t) = c_{sur} \quad (9)$$

$$\text{在 } x = 0 \text{ 处, } \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

式 (8) 表示的是初始条件，此时熔体中气体的浓

度分布极不均匀, 熔体流出浇口后, 气体溶质来不及扩散至周围熔体, 浇口处溶质的浓度为  $c_a$ , 远大于型腔表面处的浓度, 故可以采用 Dirac 函数来表示问题的初始条件,  $\delta(x)$  的量纲为长度的倒数。 $A$  为控制体的横截面积 (图 2 网格曲面所代表的截面),  $n_0$  为控制体内溶质的摩尔数, 控制体的厚度很小, 沿  $y$  方向以速度  $u_y$  运动。

在控制体内, 气体溶质的质量守恒方程为:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c(x,0) A dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_0}{A} \delta(x) A dx = n_0 \quad (11)$$

在边界条件 (9) 中,  $2x_0$  为矩形域的宽度。此条件说明整个注射过程中, 在矩形域横向截面上, 远离浇口处的熔体相中气体溶质的浓度不发生变化。制品表面不产生气泡, 模具型腔表面的气体浓度为  $c_{sur}$ , 可由聚合物溶液 Simha-Somcynsky 状态方程来计算。式 (10) 表示在  $x$  轴上熔体中的气体自原点处向  $x$  轴正方向和负方向以相同的速度扩散, 因此浓度分布曲线是对称的。

扩散方程究竟能否采用半无限边界条件, 与问题的 Fourier 数有关, Fourier 数=长度的平方/(扩散系数×时间)。对于本次研究中的矩形域, 其宽度约为 1cm, 熔体的充模时间在一秒左右, 气体在聚合物熔体中的扩散系数约为  $1.5 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 。可以估算, 本问题中的 Fourier 数远大于 1, 故可采用半无限边界条件<sup>[5]</sup>, 边界条件 (9) 可改写为:

$$c(x,t) = c_{sur}, x \rightarrow \infty \quad (12)$$

### 2.4 矩形域内扩散方程的求解及结果分析

在求解矩形域内扩散方程之前, 首先定义三个无因次变量, 依次为: 无因次浓度  $\psi$ 、无因次位置  $\xi$  和无因次时间  $\tau$ , 分别表示如下:

$$\begin{cases} \psi = (c - c_{sur}) / c_{sur} \\ \xi = x / x_0 \\ \tau = t / t_0 \end{cases} \quad (13)$$

其中,  $t_0$  为熔体充模时间。将边界条件进行相应的转换后对变量  $\tau$  作 Laplace 变换, 可以求解此种条件下的扩散方程, 求解结果如下:

$$\psi(\xi, \tau) = \frac{n_0 \sqrt{C} \exp[-C\xi^2 / (4\tau)]}{2Ac_{sur}x_0\sqrt{\pi\tau}} \quad (14)$$

式中,  $C$  均为无量纲参数,  $C=x_0^2/Dt_0$ 。系数

$n_0/(2Ac_{sur}x_0)$  表示控制体内气体溶质的平均浓度与型腔表面气体浓度之比, 在一定的温度和压力下为常数, 可近似地取为 1。当  $C=1$  时,  $\psi$  随  $\xi$ 、 $\tau$  的变化关系如图 3 所示, 图 3.b 显示了函数  $\psi$  的奇点。在  $\xi$  和  $\tau$  的绝大部分取值区域,  $\psi$  值变化不太明显。

### 3 矩形域内泡孔长大问题研究

因此,  $\psi(\xi, \tau)$  与泡孔半径的关系式可表示为:

$$\psi = \frac{1}{c_{sur}} \left[ \frac{c^\oplus}{P^\oplus h_{c,g}} \left( 2 \frac{\gamma_{bp}}{R} - (\tau_{rr} - P) \right) \Big|_R - c_{sur} \right] \quad (15)$$

在实际测量中, 活度因子  $h_{c,g}$  往往与体系的温度有关。采用 Ostwald-de Wale 幂律方程<sup>[6]</sup>, 偏应力张量的分量  $\tau_{rr}$  可表示为:

$$\tau_{rr} = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (16)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_r}{dr} \quad (17)$$

式 (16) 中,  $\dot{\gamma}$  为剪切速率,  $K$  和  $n$  均为材料参数,  $K$  与温度有关,  $n$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  有关。 $v_r$  为细胞模型中气泡周围熔体的绕流速度,  $\frac{dv_r}{dr}$  表示速度梯度。对于矩形域内微孔注射成型过程, 剪切速率在型腔内各处的分布相差不大。

由式 (15) 可知, 影响泡孔半径的主要因素有: 气体在聚合物熔体中的过饱和程度、熔体温度、聚合物熔体中的静水压力以及熔体的流变性质。熔体中气体的过饱和程度用相对浓度  $\psi$  来表征,  $\psi$  与控制体的运动时间、矩形域的宽度、熔体的充模时间以及泡孔中心离浇口中心线的距离等有关。在一定的模具型腔温度和注射压力下, 控制体运动时间越长, 也就是离浇口越远的截面,  $\psi$  在矩形域宽度方向的分布曲线越平缓 (图 5), 所对应的泡孔半径越大。

对于矩形域, 根据本文所建立的模型, 有如下几个结论:

- 1、影响泡孔长大的主要因素有: 气体溶质的过饱和程度、熔体温度、聚合物熔体中的静水压力以及熔体的流变性质;
- 2、在垂直于矩形域长度方向的截面上, 边缘处的泡孔尺寸要大于截面中心区域;
- 3、在大部分型腔区域, 泡孔尺寸不会发生变化;
- 4、顺熔体流动的方向, 在泡孔尺寸变化区内, 泡孔半径依次增大。

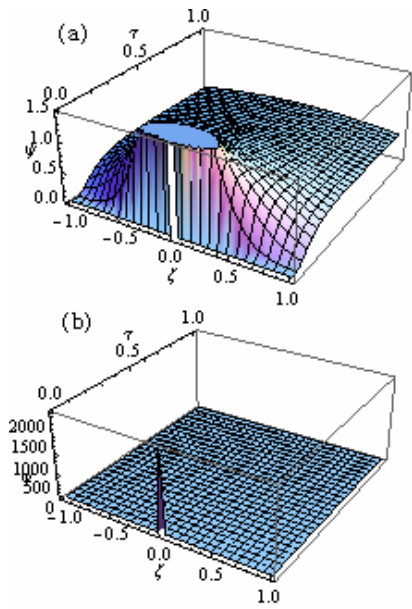


Figure 3. The 3D plot of relative concentration  $\psi(C=1)$   
图 3. 相对浓度  $\psi$  在直角坐标系下的图像 ( $C=1$ )

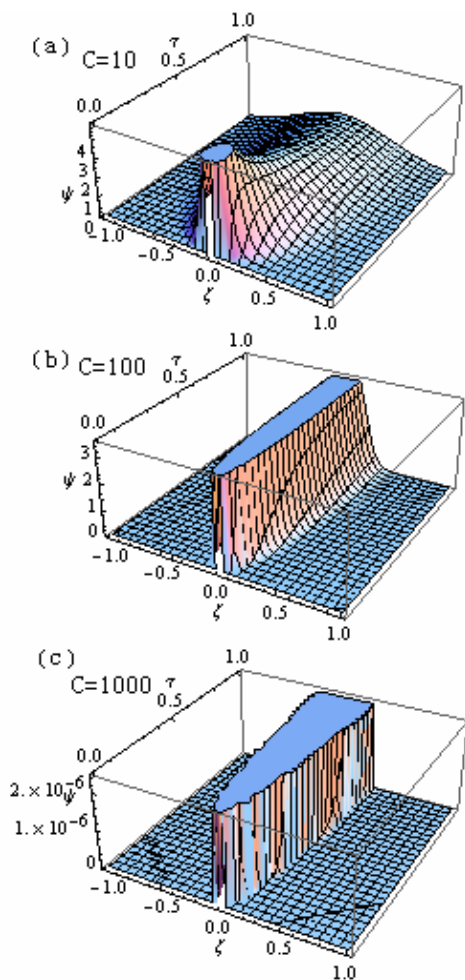


Figure 4. The 3D plot of relative concentration (with different C)  
图 4. 相对浓度在直角坐标系下的图像 (不同 C 值)

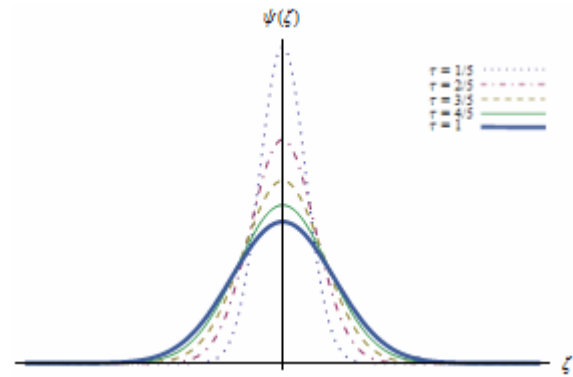


Figure 5. The dimensionless concentration in the width Direction in the rectangular area at different time  
图 5. 不同时刻无量纲浓度在矩形域宽度上的分布

由图 5 曲线的分布情况可知，不同控制体之间，泡孔半径的变化仅在有限的宽度范围内发生。在熔体完成充模过程后，延长保压时间将有利于矩形域内泡孔尺寸的均一化。

#### 4 ASTM 标准试样微孔注射成型实验结果

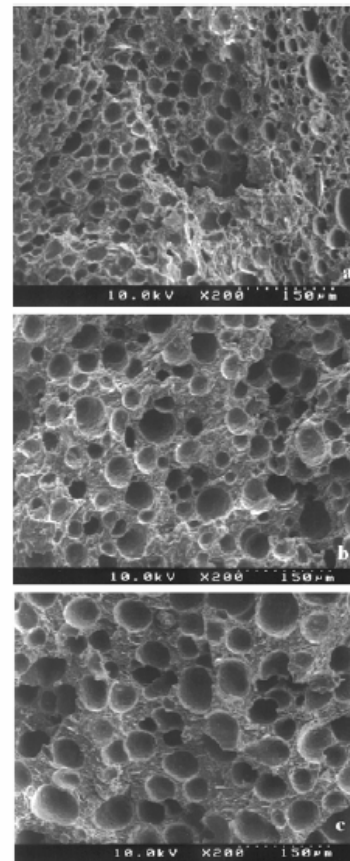


Figure 6. SEM images for different sections of ASTM sample  
图 6. ASTM 标准试样不同截面处的 SEM 图<sup>[7]</sup>



图6为采用微孔注射成型工艺所制得的ASTM标准拉伸试样不同截面处的SEM图(原料:PP;发泡剂:  $N_2$ )。图6.a至6.c,断面离浇口的距离依次增大。可以看到,离浇口较远的截面,其泡孔尺寸要大于离浇口较近的截面,不同截面处泡孔的大小的差异仅出现在有限的宽度范围内。

与浇口有着不同距离的区域,其内部的泡孔形态不尽相同,对其进行采样时,测得的密度应有所差别。图7为ASTM标准试样密度分布图。图中的浇口区、中间区以及末端区,离浇口的距离依次为10mm、70mm、125mm。浇口区的密度最大,熔体流动末端区域的密度最低。在图7中,两条折线所对应的注射速度不一样,可以看到:高注射速率有利于获得密度均匀分布的泡沫体。此结果意味着,本文所建立的模型仅在一定的注射速度范围内适用。

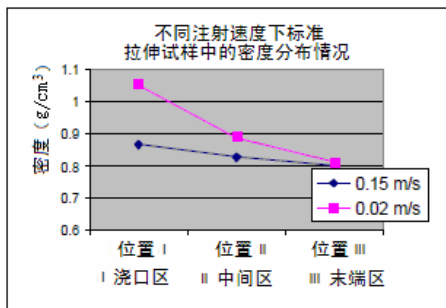


Figure 7. Density distribution over length of a molded part (Material: Polycarbonate)

图7. 制件长度方向的密度分布图(材料:PC)

## 5 结论

(1) 本论文通过相平衡方程、力平衡方程以及扩散方程,建立了矩形域内微孔注射成型过程泡孔长大

问题的相关模型;

(2) 对扩散方程进行了求解,并结合一定的本构方程,确立了影响泡孔注射成型工艺泡孔长大过程的重要因素,并分析了矩形域内泡孔尺寸变化趋势。

(3) 将本模型所给结果运用于ASTM标准试样微孔注射成型工艺实验,本模型所给结果能够很好地解释熔体流动方向上泡孔尺寸分布问题以及制件密度分布问题。

## References (参考文献)

- [1] Holger Ruckdschel, Julius Rausch, Jan K.W. Sandler, Volker Altsttdt, Holger Schmalz, Axel H.E. Müller, Correlation of the melt rheological properties with the foaming behavior of immiscible blends of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and poly (styrene-co-acrylonitrile) [J], POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 2008, 48: 2111-2125.
- [2] Osorio A., Turng, L. S., Mathematical Modeling and Numerical Simulation of Cell Growth in Injection Molding of Microcellular Plastics [J], Polymer Engineering and Science, 2004,44(12): 2274-2287.
- [3] Mark Ladd, Instruction to Physical chemistry [M], Cambridge, 2004.
- [4] Lensky NG, Lyakhovsky V, Navon, O. Radial, variations of melt viscosity around growing bubbles and gas overpressure in vesiculating magmas [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 186:1-6.
- [5] E.L.Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems [M], Cambridge University Press, 1997.
- [6] Alexander Ya. Malkin, Avraam I. Isayev, Rheology. Concepts, Methods, and Applications [M], Cambridge,2006.
- [7] Yongrak Moon, Kyoung-soo Lee, Sung W. Cha. Bubble growth in mold cavities during microcellular injection molding processes [J], Journal of Mechanical Science and Technology, 2009,23:3349-3356.