

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.012

尼龙 6 反应注射成型的数值模拟与工程分析

沈春银,丁焰强,周云飞,谢涵广,戴干策

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:采用 Matlab 软件对三维薄层模腔内尼龙 6 的反应注射成型进行了数值模拟。考察了反应速率常数(K_0)、物料入模注射温度(T_0)和模腔壁面温度(T_w)对反应加工体系的温度、单体转化率与产物结晶度的影响,并对工程特征时间进行了分析。结果表明,随着 K_0 的增大,体系的温升幅度增大,随着温度的升高,完全聚合所需时间缩短,体系开始结晶的时间提前,而完成结晶所需时间差别不大。随着 T_w 的升高,体系的温升幅度增大,聚合加快,单体完全转化所需时间显著缩短,结晶完全所需时间延长;但 $T_w < 150^\circ\text{C}$ 时,提高 T_w 会使结晶开始时间提前,而 $T_w > 150^\circ\text{C}$ 后则延迟。 T_0 对体系温升幅度、单体转化和结晶行为的影响不大。工程分析表明,单体转化与聚合物结晶适宜匹配的 K_0 的范围为 $90 \times 10^4 \sim 110 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, T_w 的范围为 $145 \sim 155^\circ\text{C}$,从能耗角度考虑, T_0 应尽可能地低。

关键词:数值模拟;有限差分法;尼龙;反应注射成型;工程分析

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0063-08

Numerical Simulation and Engineering Analysis of Reaction Injection Molding Process of Nylon 6

Shen Chunyin, Ding Yanqiang, Zhou Yunfei, Xie Hanguang, Dai Gance

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : The MATLAB software was employed to analyze the reaction injection molding of nylon 6 system in the three-dimension thin mold cavity. The influences of reaction rate constant (K_0), injection temperature (T_0) and cavity wall temperature (T_w) on distribution of temperature, conversion and crystallinity of the system were investigated and the engineering characteristic time were analyzed. It is reveal that the increasing K_0 causes the bigger elevation of reaction temperature, cut down the required time of complete polymerization, moves up the beginning of crystallization with little different of total time. The increasing of T_w also causes the larger promotion of reaction temperature with notable shortening time for monomer complete conversion and lengthening time for the complete crystallization. The beginning of crystallization is earlier if $T_w < 150^\circ\text{C}$ otherwise deferred. T_0 has little effect on the promotion of temperature, conversion of monomer and crystallization behavior. The optimum conditions are proposed in the range of $90 \times 10^4 \sim 110 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ for K_0 and $145 \sim 155^\circ\text{C}$ for T_w , with the lower T_0 for the energy consuming.

Keywords : numerical simulation ; finite difference method ; nylon 6 ; reaction injection molding ; engineering analysis

聚合物成型加工一般是指熔融软化的聚合物在机械作用力下变形、流动与混合,并在模腔内冷却固化定型的过程^[1],根据机械作用力的不同可以有注塑、挤出加工等。聚合物成型还可以单体或低聚物为原料,在成型的过程中同步完成聚合反应^[2],即反应加工技术,如反应注射成型(RIM)加工。

RIM一般由两种或两种以上反应物预混合后注入预热模腔内完成反应并成型^[3-4],具有物料流

动性好、效率高、能耗低、适应面广等优势。美国 Monsanto 公司于 20 世纪 80 年代末采用 RIM 技术成功制得了尼龙 6,并因其具有优异的力学性能和良好的耐热、耐化学药品等性能而受到广泛关注。尼龙 6 的 RIM 工艺基于阴离子聚合机理^[5-7],将含催化剂的己内酰胺 A 组分与含活化剂的己内酰胺 B 组分先预热后高速撞击混合并快速注入恒温模腔内,再经高温聚合而成型。S. A. Iobst^[8]研究了己内

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21376086)

通讯作者: 沈春银,博士,副研究员,研究方向为热塑性复合材料 E-mail : ichuny@ecust.edu.cn

收稿日期: 2018-05-16

引用格式: 沈春银,丁焰强,周云飞,等. 尼龙 6 反应注射成型的数值模拟与工程分析 [J]. 工程塑料应用,2018,46(8) : 63-70,80.

Shen Chunyin, Ding Yanqiang, Zhou Yunfei, et al. Numerical simulation and engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8) : 63-70, 80.

酰胺活性阴离子聚合动力学及其结晶行为,探讨了活化剂与催化剂浓度对聚合速率的影响,并发现壁温高低对结晶的发生及结晶速度影响很大。

随着计算机技术的迅速发展,数值模拟逐渐成为材料开发不可或缺的方法。J. Nagy 等^[9]基于 Malkin 动力学的 CFD 模型,研究了 ϵ -己内酰胺阴离子聚合体系的流动对反应的影响,发现体系流动会造成前期转化率分布不均匀,并进一步影响后期反应。J. A. García-Manrique 等^[10]通过对阴离子聚合尼龙 6 的结构反应注射成型 (SRIM) 模拟,得到了汽车顶盖制件的充模时间以及孔隙率分布,优化了制备参数。K. H. Lee 等^[11]对尼龙 6 的 RIM 的工程因素进行了数值模拟分析,研究了入模注射温度、模腔壁面温度以及反应速率常数对出模时间的影响。尽管尼龙 6 的 RIM 数值模拟研究已较多,但大多数还是针对二维模腔,且同时考虑反应及其结晶的模拟研究较少。 ϵ -己内酰胺阴离子聚合为尼龙 6 的反应温度在其熔点之下,因此随着反应进行会发生非等温结晶。由于聚合到一定程度后,结晶才开始发生,所以分析聚合过程中的结晶问题有一定难度,而数值模拟则可在简化非等温结晶动力学的基础上进行结晶行为分析。

笔者结合能量守恒、反应动力学及结晶动力学方程,利用 MATLAB 软件对充模后尼龙 6 的 RIM 的聚合及结晶行为进行了数值模拟,详细讨论了反应速率常数、入模注射温度及模腔壁面温度对 RIM 尼龙 6 的聚合与结晶行为的影响,并进行了参数工程分析。

1 计算模拟

1.1 模拟假设

采用图 1 所示的三维薄型方腔作为模拟单元,其平面方向尺寸标识为 X 及 Y 方向,且尺寸相同;厚度方向标识为 Z 向。 XY 平面方向尺寸的变化范围为 $60\text{ mm} \times 60\text{ mm} \sim 300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$, Z 向厚度方向的尺寸为 3 mm 。

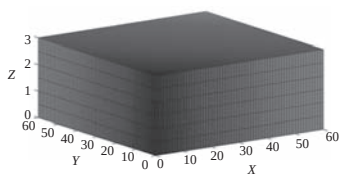


图 1 模拟所用三维薄层方腔的网格划分示意图

虽然三维结构为简单的六面体,但反应加工过程比较复杂,因此作如下假设进行简化:

(1) 树脂密度、热传导系数以及比热恒定为常

数;

(2) 物料注入模迅速并且复合材料完全浸渍,其在腔内运动速度为零,即无流动过程;

(3) 由于高分子链段相较单体移动能力困难,故其扩散可忽略;

(4) 模腔壁面温度恒定为常数;

(5) 为了显示厚度方向的信息变化,其厚度尺寸被放大。

1.2 模型方程与离散方法

数值模拟结合能量守恒、反应动力学以及结晶动力学方程,其中反应动力学方程^[11]如式(1)所示:

$$\frac{d\beta}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\beta)^n(1+B_0\beta) \quad (1)$$

式中: β ——转化率;

t ——反应时间;

K_0 ——反应速率常数;

E ——反应活化能;

R ——摩尔气体常数,取值为 $8.314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——绝对温度;

B_0 ——自催化系数,取值为 6.2 ;

n ——反应级数,取值为 1 。

非等温结晶方程^[11]如式(2)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{\psi T_m^0}{T(T_m^0 - T)}\right] \alpha^{2/3} (\alpha_{eq} - \alpha) \quad (2)$$

对于尼龙 6 的结晶,式(2)中某些参数值分别为:

$$A = 8.33 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$E_D = \frac{3.18}{1.64 - \beta} + 3.25\beta + 3.28 \quad (3)$$

$$\psi = \frac{E_D(T_m^0 - T_k)^2}{RT_m^0(2T_k - T_m^0)} \quad (4)$$

式中: α ——结晶度;

E_D ——结晶活化能;

A ——指前因子;

ψ ——替换变量;

α_{eq} ——平衡结晶度;

T_m^0 ——尼龙 6 的平衡熔点 (232°C);

T_k ——结晶速率最大值所对应的温度值,可用

下式估算:

$$T_k = 87.8\beta + 51.2 \quad (5)$$

基于上述假设,由于模拟为三维非稳态且有内热源的热传递过程,其能量守恒方程^[12]如式(6)所

示:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{H_r}{c_p} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad (6)$$

式中: k ——热传导系数;

c_p ——比热容;

H_r ——反应热;

x, y, z ——空间变量。

式(1)与(2)为微分方程,可用一阶差分格式离散,式(6)采用有限差分法离散。

1.3 边界条件与参数

给定初始条件为: $t=0$, 反应温度为 T_0 (T_0 为入模注射温度), $\beta=0$, $\alpha=0$ 。由于模腔壁面温度恒定, 计算域的六个边界面处传热与模腔内部传热不同。采用补充边界节点代数方程的方法^[13], 由壁面传热、相邻单元的导热及内部反应放热的能量衡算, 得到各个边界面条件, 以左界面为例, 如下式所示(其它界面条件类似):

$$T_{(1,j,l)}^{P+1} = \left[\frac{dydz}{dx} T_{(2,j,l)}^P + \frac{dxdy}{2dz} (T_{(1,j,l+1)}^P + T_{(1,j,l-1)}^P) + \frac{dxdydz}{2dy} (T_{(1,j+1,l)}^P - T_{(1,j-1,l)}^P) + \frac{adydz}{k} T_w + \frac{H_r \rho dxdydz}{2kdt} (\beta_{(1,j,l)}^P - \beta_{(1,j,l)}^0) \right] / \left[\frac{dydz}{dx} + \frac{dxdy}{dz} + \frac{dxdz}{dy} + \frac{adydz}{k} \right]$$

式中: a ——壁面与内部树脂间的传热系数;

dx, dy, dz ——离散后节点间距;

T_w ——模腔壁面温度;

P ——迭代时间步数即过程进行的时间;

i, j, l ——网格的坐标。

模拟所用基本参数列于表1。

表1 RIM尼龙6模拟所用基准参数

参数	数值
反应速率常数 (K_0) / $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$	1.0
热传导系数 (k) / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.2303
传热系数 (a) / $[\text{W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}]$	1500
密度 (ρ) / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1130
比热容 (c_p) / $[\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}]$	2803.3
入模注射温度 (T_0) / $^{\circ}\text{C}$	130
模腔壁面温度 (T_w) / $^{\circ}\text{C}$	150
平衡结晶度 / %	40
几何尺寸 $X \times Y \times Z$ / $(\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm})$	$300 \times 300 \times 3$

1.4 网格划分与模型验证

网格划分需注意两点: 一是划分方式合理; 二是划分数量合适^[14]。笔者所研究的计算区域为有一定厚度的方形区域, 因此采用以 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 单位进行 XY 平面结构化网格划分。但因厚度方向

尺寸很薄, 该方向的网格划分单位为 0.5 mm (见图1)。

对三维计算区域的网格以 XY 平面内和厚度 Z 向各自变化的方式进行网格无关化评估。结果如图2所示, 网格分别为 25 200, 100 800, 108 000, 630 000 时, 中心面层内的温度与网格无关[采样点坐标为 (150, 150, 1.5)]。因此, 后续计算均采用 XY 平面内以 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, Z 向以 0.5 mm 为单位划分网格。

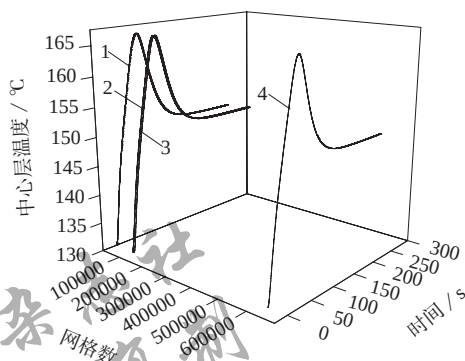


图2 网格无关化比较

将六面体模型(见图1)按绝热条件进行模拟, 所得模拟结果与文献[15]的圆柱形注射-拉挤管实验结果进行对比(模拟中使用的条件与文献中实验条件一致: 入模注射温度为 95°C , 模腔壁面温度分别为 $130, 140, 150^{\circ}\text{C}$), 结果如图3所示。图3结果表明: 三种不同壁面温度下, 计算模拟所得转化率与实验所得转化率吻合。因实验中难以做到物料与模腔的绝对绝热, 前期会有热量传递给物料, 后期则物料会有热量传递给模腔, 因而模拟结果前期偏低而后期则偏高, 但偏差均在 10% 以内, 即模拟结果与实验结果吻合良好, 表明离散与计算方法可行。

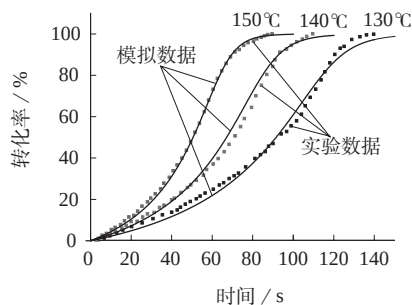


图3 模型验证

2 结果与讨论

将模腔或计算域置于直角坐标系的第一象限内, 坐标原点设为片材部件的左下角点, 并按 Z 向

的计算网格节点所构成的面,对片材部件进行分层。按 Z 向 0.5 mm 的步长分隔,计算包含模腔对物料的传热面,因此 Z 向的计算网格面数量为 $2z+1$ 层。对于 Z 向厚度为 $z\text{ mm}$ 的片材部件,其第 1 层及第 $2z+1$ 层为表面层,第 $z+1$ 层为中心层,计算区域具有对称性,设置计算域各层的中心点为采样点,即表面层的采样点坐标为中心点 $(150, 150, 0)$,中心层的采样点坐标为中心点 $(150, 150, 1.5)$ 。

2.1 工艺参数影响

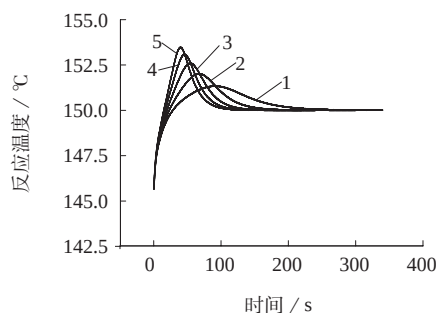
尼龙 6 的 RIM 包括注射入模、聚合反应、聚合物结晶、片材部件的定型等过程。对于复合材料还需要反应物料充分浸渍增强体纤维,因此充模过程中需尽可能维持低的黏度,以保证充模过程所需时间尽可能地短。否则会因较高的模腔环境温度激活聚合反应,使体系黏度迅速增大而影响充模,并导致片材部件存在成型缺陷或 RIM 加工失败。其影响显著的工艺因素有体系的反应速率常数 (K_0)、入模注射温度 (T_0)、模腔壁面温度 (T_w) 等。

(1) K_0 。

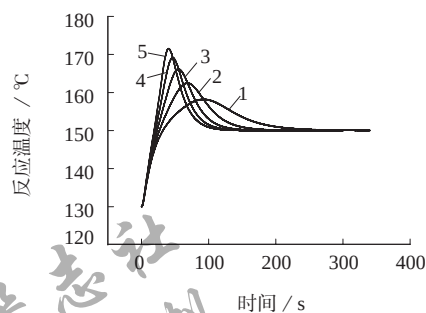
K_0 是与反应活化体系及温度相关的参量,影响着反应速率或单体聚合的快慢。笔者研究的是一个变温体系,在转化率和结晶度的计算中需采用实时温度变量,不同的 K_0 代表着对活化性能不同的催化体系的调控,因此 K_0 是尼龙 6 的 RIM 加工体系重要的工艺参数。调控 K_0 所得到的表面层中心点及中心层中心点的反应温度、转化率及结晶度分别如图 4~图 6 所示。

由图 4 可以看出, K_0 越大,过程的升降温越快,温度变化的时间跨度越短(温峰窄),体系达到最高温度所需时间越短,峰值温度越高。这与 K_0 越高、单体聚合转化越快、放热迅速、而物料与模腔壁面的换热条件不变的特性相一致。由于表面层与模腔壁面存在大的换热面,内部区域则需先经过物料的导热,再经壁面换热,因此内部区域的峰值温度明显高于壁面的峰值温度。

由图 5 可以看出, K_0 越大,单体聚合转化得越快,内部区域比表面层区域转化得快一些,但这些差异会随着 K_0 的增大而减小。单体完全转化所需时间由 $K_0=50 \times 10^4\text{ s}^{-1}$ 时的 477 s 递减至 $150 \times 10^4\text{ s}^{-1}$ 时的 159 s 。初期中心层的单体聚合转化稍慢,这与模腔壁面有较高的温度相一致。根据 K. H. Lee 等^[11]引用的黏度关系式计算可知,体系的黏度小于 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$,仍具有良好的流动性。



(a)

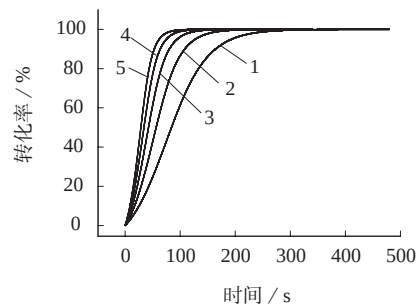


(b)

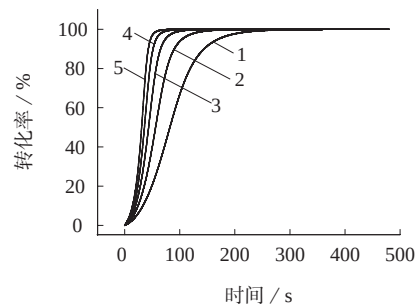
K_0 : 1— $50 \times 10^4\text{ s}^{-1}$; 2— $75 \times 10^4\text{ s}^{-1}$; 3— $100 \times 10^4\text{ s}^{-1}$;
4— $125 \times 10^4\text{ s}^{-1}$; 5— $150 \times 10^4\text{ s}^{-1}$

a—表面层中心点; b—中心层中心点

图 4 不同 K_0 下表面层中心点及中心层中心点的反应温度



(a)

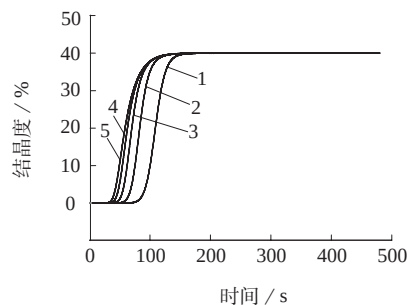


(b)

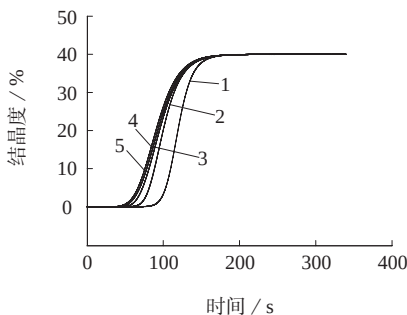
K_0 : 1— $50 \times 10^4\text{ s}^{-1}$; 2— $75 \times 10^4\text{ s}^{-1}$; 3— $100 \times 10^4\text{ s}^{-1}$;
4— $125 \times 10^4\text{ s}^{-1}$; 5— $150 \times 10^4\text{ s}^{-1}$

a—表面层中心点; b—中心层中心点

图 5 不同 K_0 下表面层中心点及中心层中心点的转化率



(a)



(b)

K_0 : 1— $50 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; 2— $75 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; 3— $100 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$;
4— $125 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; 5— $150 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$

a—表面层中心点; b—中心层中心点

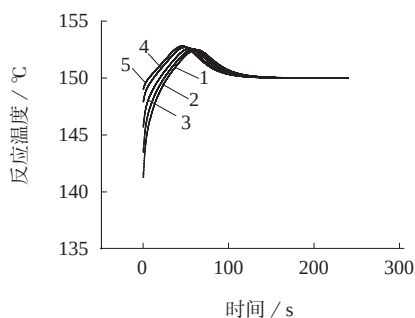
图6 不同 K_0 下表面层中心点及中心层中心点的结晶度

由图6可以看出, K_0 越大, 结晶开始得越早, 达到平衡结晶度越快。这种影响趋势也会随 K_0 的增大而衰减。体系达到尼龙6平衡结晶度所需时间由 $K_0=50 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时的 319 s 递减至 $150 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时的 253 s, 内部区域的结晶则比外围的缓慢。 K_0 不同, 体系开始结晶的时间起点有差异, 表面层由 $50 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时的约 82 s 递减至 $150 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时的约 47 s; 中心层由 $50 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时的约 103 s 递减至 $150 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时的约 67 s。

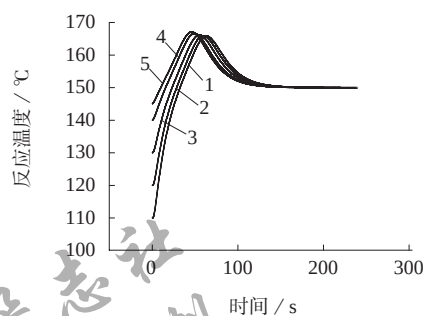
(2) T_0 。

T_0 是指将包括单体、催化剂等物料混合后, 注入片材部件模腔的温度。该温度的设置, 既要保证物料能够很好地溶解、混合, 还要保证物料能够迅速、均匀地充模并润湿各处的增强体材料。图7~图9分别为 T_0 对充模后体系反应温度、转化率及结晶度的影响结果。

由图7可知, 尽管 T_0 有变化, 表面层的温度总会因模腔的传热作用而使其接近 T_w ; 但内部区域的温度上升则以反应放热为主, 在物料与模腔壁面换热的共同作用下, 达到某一极大值后下降。虽然 T_0 由 110°C 变化至 145°C , 但内部区域的极值温度差异不大, 均在 166°C 附近。



(a)

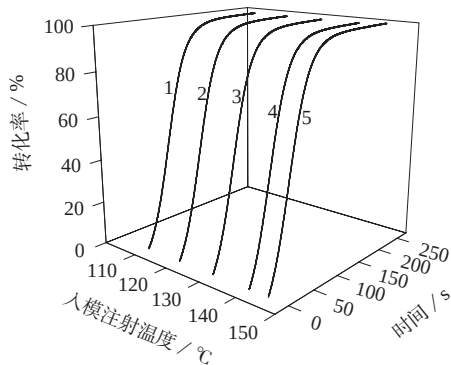


(b)

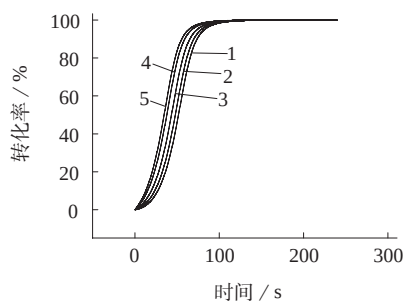
T_0 : 1— 110°C ; 2— 120°C ; 3— 130°C ; 4— 140°C ; 5— 145°C

a—表面层中心点; b—中心层中心点

图7 不同 T_0 下表面层中心点及中心层中心点的反应温度



(a)

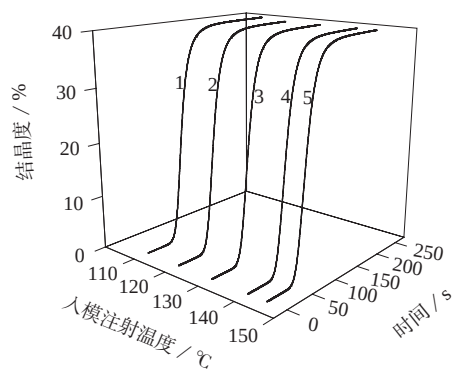


(b)

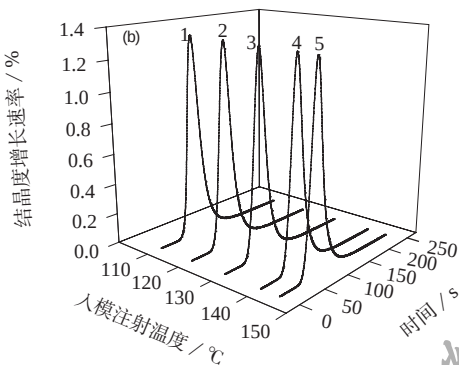
T_0 : 1— 110°C ; 2— 120°C ; 3— 130°C ; 4— 140°C ; 5— 145°C

a—表面层中心点; b—中心层中心点

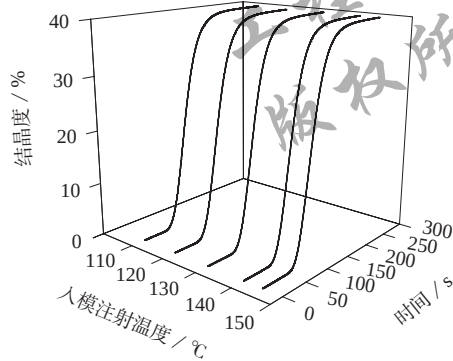
图8 不同 T_0 下表面层中心点及中心层中心点的转化率



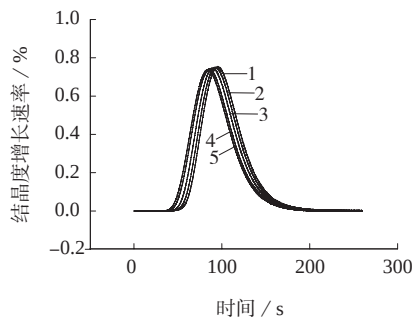
(a)



(b)



(c)



(d)

T_0 : 1—110℃; 2—120℃; 3—130℃; 4—140℃; 5—145℃

a, b—表面层中心点; c, d—中心层中心点

图9 不同 T_0 下表面层中心点及中心层中心点的

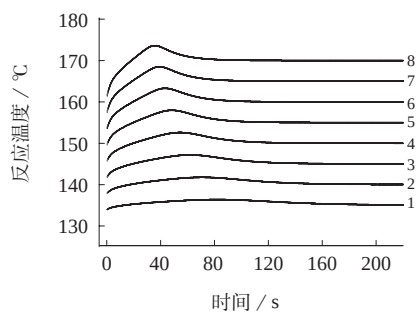
结晶度及其增长速率

由图8可知,除入模初期外,表面层的单体转化慢于内部区域; T_0 升高有利于单体的聚合转化,但 T_0 超过 140℃ 后的效果减弱。入模初期,表面层转化率达到 10% 所需的时间在 12~14 s 内变化;内部区域反应转化率达到 10% 所需时间由 $T_0=110^\circ\text{C}$ 时的 27 s 递减至 145℃ 时的 12 s。此时间差可作为保证反应物料充模的调节措施。

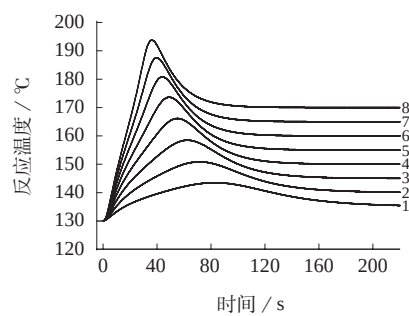
由图9可见,入模注射温度分别为 110, 120, 130, 140, 145℃ 时,体系初期的 40 s 内均未结晶,其表面层最大结晶速率时间分别为 67.6, 66.6, 65.6, 65, 63.8 s。片材部件的内部区域的结晶行为与表面层存在差异,表现为结晶速率增长最快的时段滞后,入模注射温度为 110~145℃ 所对应的最大结晶速率时间分别为 95, 91.4, 88, 84.6, 82.4 s。

(3) T_w

模腔确定了片材部件的形状,亦是 RIM 加工时的换热壁面,促使单体聚合与结晶,同时也可移除反应多余的热量,防止物料暴聚及局部过热降解等产生制品缺陷。尼龙 6 的 RIM 加工需要单体聚合和聚合物结晶协同完成,否则会造成部件脱模后的熟化与定型问题而产生缺陷。不同模腔壁面温度 T_w 下表面层中心点及中心层中心点的反应温度如图 10 所示。



(a)



(b)

T_w : 1—135℃; 2—140℃; 3—145℃; 4—150℃;

5—155℃; 6—160℃; 7—165℃; 8—170℃

a—表面层中心点; b—中心层中心点

图10 不同 T_w 下表面层中心点及中心层中心点的反应温度

由图 10 可知, T_w 越高, 反应加工体系的反应温度越高, 中心点的极值反应温度也随之升高, 并且极值反应温度峰向左侧移动; 中心层中心点处的极值反应温度出现的时间由 $T_w=135^\circ\text{C}$ 时的 80 s (极值反应温度为 143°C) 提前至 $T_w=170^\circ\text{C}$ 时的 35 s (极值反应温度为 193°C); 表面层的极值反应温度均仅略高于所设置的 T_w 。

不同 T_w 下表面层中心点及中心层中心点的转化率如图 11 所示。

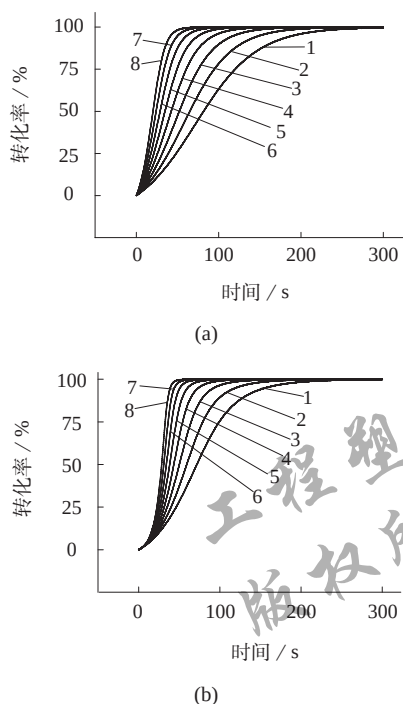


图 11 不同 T_w 下表面层中心点及中心层中心点的转化率
 T_w : 1—135°C; 2—140°C; 3—145°C; 4—150°C; 5—155°C;
 6—160°C; 7—165°C; 8—170°C
 a—表面层中心点; b—中心层中心点

由图 11 可以看出, 随着 T_w 的升高, 单体聚合加快; 内部区域的转化速率又略快于比表面层的转化速率。单体完全转化所需时间由 $T_w=135^\circ\text{C}$ 时的 476 s 减少至 $T_w=170^\circ\text{C}$ 时的 102 s。 T_w 越高, 物料充模时间必须越短, 否则因聚合过快而难以完成, 导致加工失败。

不同模腔壁面温度 T_w 下表面层中心点及中心层中心点的结晶度如图 12 所示。

由图 12 可以看出, 对于表面层中心点, 在 $T_w=150^\circ\text{C}$ 以下, 随着 T_w 的升高, 结晶开始的时间提前; 在 $T_w=150^\circ\text{C}$ 以上, 随着 T_w 的升高, 结晶逐渐滞后, 结晶增速峰右移。内部的结晶行为与表面层有所不同: 随着 T_w 的升高, 内部中心区域开始结

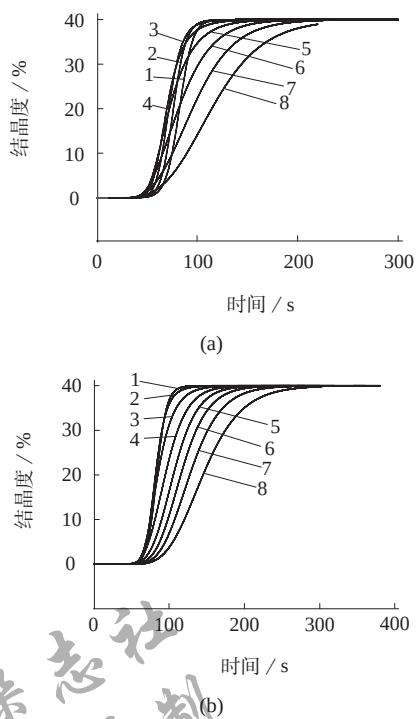


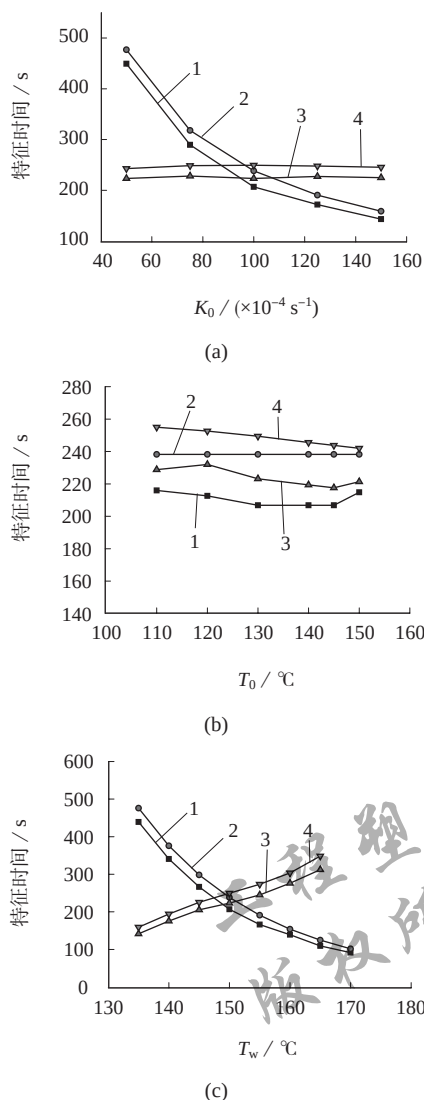
图 12 不同 T_w 下表面层中心点及中心层中心点的结晶度
 T_w : 1—135°C; 2—140°C; 3—145°C; 4—150°C; 5—155°C;
 6—160°C; 7—165°C; 8—170°C
 a—表面层中心点; b—中心层中心点

晶时间在 $T_w=145^\circ\text{C}$ 以上时均表现为逐渐延迟, 而 $T_w=170^\circ\text{C}$ 时体系的结晶难以达到平衡结晶度。提高 T_w 使结晶难以完成, 不利于固化定型, 从而延长脱模所需时间。

2.2 工程特征时间分析

尼龙 6 的 RIM 加工中有两个特征时间, 分别为单体聚合时间和结晶时间。前者表示单体是否完全聚合成为尼龙大分子, 后者则为产物结晶的完善程度, 两者均与生产周期和制品是否可以脱模即生产效率密切相关。不同 K_0 , T_w 及 T_0 下尼龙 6 的 RIM 加工体系局部或全部转化率达到 100% 时的特征时间及局部或全部平衡结晶度达到 40% 的特征时间如图 13 所示。

由图 13 可以看出, 增大 K_0 可使体系单体完全聚合并结晶完善的时间缩短, 其中 K_0 在 $90 \times 10^4 \sim 110 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 范围内时, 单体聚合和结晶基本可以同步完成。提高 T_w 可以显著缩短单体聚合的时间, 但会使尼龙 6 结晶所需的时间延长; 单体聚合和结晶匹配存在较佳的温度范围为 $145 \sim 155^\circ\text{C}$ 。提高 T_0 有利于单体的聚合和结晶的完善, 但总体影响不显著。



1—局部转化率达到 100%; 2—全部转化率达到 100%;
3—局部平衡结晶度达到 40%; 4—全部平衡结晶度达到 40%
a—反应速率常数 K_0 ; b—入模注射温度 T_0 ; c—模腔壁面温度 T_w
图 13 不同 K_0 , T_0 及 T_w 下尼龙 6 的 RIM 加工体系局部或全部转化率达到 100% 时的特征时间及局部或全部平衡结晶度达到 40% 的特征时间

3 结论

采用数值模拟方法,结合能量守恒、反应动力学及结晶动力学方程,研究了阴离子活性聚合尼龙 6 的 RIM 加工体系的温度、聚合转化率及结晶行为特征,考察了己内酰胺聚合活性、模腔壁面温度及入模注射温度等工程因素的影响,得到如下结论:

(1) 随 K_0 的增大,反应体系的温升幅度增大,中心区域峰值温度最大为 171.5°C ($K_0=150 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$);入模初期表面聚合较内部聚合快 ($T_w > T_0$ 时),但随着温度的升高,内部聚合加快,完全聚合所需时间缩短;体系开始结晶的时间提前,而完成结晶所需

时间差别不大。

(2) 升高 T_0 会使体系的单体转化稍有加快,结晶开始时间有所提前,但总体影响程度较小,对峰值温度的影响亦不大。

(3) 随着 T_w 的升高,体系的温升幅度增大,聚合加快;中心区域的温升较快,其极值温度出现的时间提前;单体完全转化所需时间显著缩短,结晶完全所需时间延长;但 $T_w < 150^\circ\text{C}$ 时,提高 T_w 会提前结晶,而 $T_w > 150^\circ\text{C}$ 后则会延迟结晶。

(4) 工程特征时间分析表明,单体转化与聚合物结晶适宜匹配的 K_0 的范围为 $90 \times 10^4 \sim 110 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, T_w 的范围为 $145 \sim 155^\circ\text{C}$,从能耗角度考虑, T_0 应尽可能地低。

参考文献

- [1] 戴干策. 聚合物加工中的传递现象 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1999.
Dai Gance. Transfer phenomena in polymer process [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1999.
- [2] 邓鑫, 王进, 杨军, 等. 反应注射成型尼龙 6 的研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(8): 1382-1385, 1394.
Deng Xin, Wang Jin, Yang Jun, et al. Development of reaction injection molding nylon 6 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(8): 1382-1385, 1394.
- [3] Seo D, Youn J R, Tucker C L. Numerical simulation of mold filling in foam reaction injection molding [J]. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 2003, 42(10): 1105-1134.
- [4] 王玉洁, 黄明福, 陈晋南. 注射成型技术研究进展 [J]. 广东化工, 2007(2): 31-33.
Wang Yujie, Huang Mingfu, Chen Jinnan. Advance of research on injection molding technology [J]. Guangdong Chemical Industry, 2007(2): 31-33.
- [5] Kim D S, Macosko C W. Reaction injection molding process of glass fiber reinforced polyurethane composites [J]. Polymer Engineering & Science, 2000, 40(10): 2205-2216.
- [6] Seo D, Youn J R. Numerical analysis on reaction injection molding of polyurethane foam by using a finite volume method [J]. Polymer, 2005, 46(17): 6482-6493.
- [7] Rached J, Hoppe S, Meimaroglou D, et al. Modeling and simulation of activated anionic polymerization of lauryllactam in the presence of a macroactivator [J]. Chemical Engineering Science, 2014, 118: 20-31.
- [8] Iobst S A. Polymerization and crystallization behavior of anionic nylon 6 [J]. Polymer Engineering & Science, 1985, 25(7): 425-430.
- [9] Nagy J, Reith L, Fischlschweiger M, et al. Modeling the influence of flow phenomena on the polymerization of ϵ -caprolactam [J].

(下转第 80 页)

- [3] 吴晋,李国富,邱梦宁,等.轿车左前灯灯座本体注塑模具结构设计[J].工程塑料应用,2017,45(10):70-75.
Wu Jin, Li Guofu, Qiu Mengning, et al. Structure design of injection mold for left headlight holder of cars[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):70-75.
- [4] 杨素华,肖国华,卞平.轴套盖内环槽抽芯机构及注塑模具结构设计[J].中国塑料,2017,31(11):130-136.
Yang Suhua, Xiao Guohua, Bian Ping. Structure design of core-pulling mechanisms and injection moulds for axle covers[J]. China Plastics, 2017, 31(11):130-136.
- [5] 黄碧琼.UG软件在复杂塑料模具设计中的应用[J].河南科技,2015(19):54-55.
Huang Biqiong. The application of UG software in the design of complex plastic model[J]. Journal of Henan Science and Technology, 2015(19):54-55.
- [6] 魏妍丽.基于UG软件的手机模具设计及数控加工仿真[J].模具技术,2015(3):57-59.
Wei Yanli. UG-based mobile phone mould design and NC machining simulation[J]. Die and Mould Technology, 2015(3):57-59.
- [7] 杨建明.基于UG的舵机上盖模具设计[J].模具技术,2013,(2):49-52,63.
Yang Jianming. Actuator cover mould design based on UG[J]. Die and Mould Technology, 2013(2):49-52,63.
- [8] 王吴光.基于UG和MPI的座椅棘架顺序定距分型模具设计[J].塑料,2016,45(5):32-35,40.
Wang Wuguang. Design of seat spine frame sequence-distance parting mold based on UG and MPI[J]. Plastics, 2016, 45(5):32-35,40.
- [9] 胡清根,白文,龚姝婷.基于UG的相机面壳注塑模具设计[J].塑料科技,2017,45(1):78-80.
Hu Qinggen, Bai Wen, Gong Shuting. Design of injection mould for camera surface shell with UG[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(1):78-80.
- [10] 张维合.LED灯座强制脱模注塑模具设计[J].现代塑料加工应用,2017,29(2):51-54.
Zhang Weihe. Design of forced release injection mould for LED socket[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017, 29(2):51-54.
- [11] 胡智清,周全,熊建武.仿真步枪枪托机械式自动脱模机构及注塑模具设计[J].塑料工业,2018,46(1):54-57.
Hu Zhiqing, Zhou Quan, Xiong Jianwu. A rifle butt automatic demoulding mechanism and injection mold design[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(1):54-57.
- [12] 魏妍丽.基于UG软件的手机模具设计及数控加工仿真[J].模具技术,2015(3):57-59.
Wei Yanli. UG-based mobile phone mould design and NC machining simulation[J]. Die and Mould Technology, 2015(3):57-59.
- [13] 高龙士.直升机旋翼侧边二次顶出脱模注塑模设计[J].塑料工业,2017,45(3):97-100,104.
Gao Longshi. Two secondary side-ejection mechanism and injection mold design for helicopter rotor[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(3):97-100,104.
- [14] 李辉.UG软件在注射模具设计中的应用[J].新技术新工艺,2014(3):64-66.
Li Hui. Application of UG software in injection mold design[J]. New Technology & New Process, 2014(3):64-66.
- [15] 陆金更,王金灿,吴新灿,等.基于UG与Moldflow的手机外壳注塑模具设计[J].机械工程师,2014(5):118-119.
Lu Jingeng, Wang Jincan, Wu Xincan, et al. Injection mold design of mobile up-cover based on UG and Moldflow software[J]. Mechanical engineer, 2014(5):118-119.
- [16] 唐春华,廖桂波,黄正辉.基于UG的某外壳零件注塑模具设计与应用[J].机械研究与应用,2012,25(6):78-80.
Tang Chunhua, Liao Guibo, Huang Zhenghui. Application and design of injection die for some shell part based on UG[J]. Mechanical Research & Application, 2012, 25(6):78-80.
- [17] 陈太丽,杨开怀,邹泽昌.基于UG和Master CAM的汤匙模具分型与数控编程[J].装备制造技术,2016(12):236-238.
Chen Taili, Yang Kaihui, Zou Zechang. Spoon mold parting and CNC programming based on UG and Master CAM[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2016(12):236-238.

(上接第70页)

- Chemical Engineering Science, 2014, 111:85-93.
- [10] García-Manrique J A, Hoto R, Gascón L, et al. A numerical simulation of woven/anionic polyamide 6 composite part manufacturing using structural reactive injection molding process[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014, 29(2):219-233.
- [11] Lee K H, Kim S C. Engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. Polymer Engineering & Science, 1988, 28(7):477-484.
- [12] Deng Xin, Li Duxin, Chen Jianshan, et al. Numerical simulation of the curing and cooling in reaction injection molding process of nylon 6[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 161:205-211.
- [13] 陶文铨.数值传热学[M].第2版.西安:西安交通大学出版社, 2001.
- Tao Wenquan. Numerical heat transfer[M]. 2nd ed. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2001.
- [14] 王鹏辉,庄黎伟,张强,等.湿法脱硫喷淋塔内文丘里棒层构件流体力学[J].华东理工大学学报:自然科学版,2016,42(2):171-179.
Wang Penghui, Zhuang Liwei, Zhang Qiang, et al. Flow behavior through venturi rod banks in WFGD spray tower[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2016, 42(2):171-179.
- [15] Cho B G, McCarthy S P, Fanucci J P, et al. Fiber reinforced nylon - 6 composites produced by the reaction injection pultrusion process[J]. Polymer Composites, 1996, 17(5):673-681.