

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.013

注射成型工艺参数对制品结晶度的影响机制

黄贤页¹, 辛勇²

(1. 怀化职业技术学院, 湖南怀化 418000; 2. 南昌大学机电工程学院, 南昌 330031)

摘要:以—种塑料水杯为研究对象,通过设定不同熔体温度、模具温度、注射时间及保压压力作变量,对不同条件下聚合物熔体剪切速率分布情况及其对结晶度的影响机制进行研究。结果表明,在充模流动方向上剪切速率随着距离浇口位置越远而逐渐减小,厚度方向上剪切速率呈现对称的“V”状分布,分别在中心层和距模具0.1 mm处达到最小和最大值;不同熔体温度与模具温度下熔体剪切速率分布规律相似,影响制品结晶性能的关键因素是二者的温度差;在成型过程中缩短注射时间或增加注射速率将有利于分子链发生结晶,而保压压力则对制品结晶度影响不大。

关键词:工艺参数;注射成型;剪切速率;结晶度

中图分类号: TQ320 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0065-04

Influence Mechanism of Process Parameters on Crystallization Property of Injection Molding Products

Huang Xianye¹, Xin Yong²

(1. Huaihua Vocational and Technical College, Huaihua 418000, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Taking a plastic water cup as the research object, by setting different melt temperature, mold temperature, injection time and packing pressure as variables, the influence of polymer melt shear rate distribution under different conditions on its crystallinity mechanism was researched. The results show that the shear rate along flow direction gradually decreases with the increase of distance from the gate. While along thickness direction, the shear rate shows a symmetrical “V” shape distribution and reaches the minimum at the core and maximum at 0.1 mm from the surface. The shear rate distribution of melt at different melt temperatures is similar to the distribution under different mold temperatures. The key factor affecting the crystallization performance of products is the temperature difference between them. During the injection process, the polymer chain is more likely to fold and crystallize when shorten injection time or increase injection rate, while packing pressure has little effect on the crystallinity.

Keywords: processing parameter; injection molding; shear rate; crystallinity

在结晶型塑料的注射成型生产过程中,由于熔体流动受各个方向上不同剪切力作用,分子链构象将发生不同程度的变形,导致对成型制品的微观结构和宏观性能产生影响^[1-3]。与低分子化合物不同,高分子聚合物材料既非完全结晶也非完全不结晶,只能在部分区域形成部分结晶结构,结晶过程也相当复杂^[4-5]。目前,对于聚合物注射成型过程中的结晶行为研究主要集中在对静态条件下的聚合物结晶过程^[6-8]。然而,在实际的挤出、注射、吹膜以及纺丝等成型过程中,聚合物熔体由于受到非平衡剪切

流场^[9-10]、非稳态温度场^[11-12]以及分子链取向程度^[13-14]的影响,使其冷却结晶过程相对于静态条件产生非常大的差异。因此对处于动态成型过程中熔体所受剪切速率场分布情况进行研究来考察聚合物的流动诱导结晶规律,对于塑料制品的实际加工生产具有重要理论和实际意义。

笔者以聚丙烯(PP)成型塑料杯为例,基于Moldflow流动分析对不同模具温度、熔体温度、注射时间和保压压力下的熔体剪切速率分布规律,根据聚合物成型时的流动诱导取向分子链结晶原理,

通讯作者: 辛勇, 博士, 教授, 博士生导师, 享受国务院特殊津贴专家, 主要研究方向为注塑成型新技术及其精密模具数字化设计与制造
E-mail: xinyong_sh@sina.com

收稿日期: 2017-12-06

引用格式: 黄贤页, 辛勇. 注射成型工艺参数对制品结晶度的影响机制[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):65-68.

Huang Xianye, Xin Yong. Influence mechanism of process parameters on crystallization property of injection molding products[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):65-68.

对工艺参数影响聚合物的结晶机制进行分析,以期得到成型产品的结晶度分布规律,为实际生产和进一步理论研究奠定基础。

1 模型建立与方案设计

塑料水杯壁厚为 1.2 mm,底面直径 60 mm,口径 84 mm,高度 120 mm。首先将三维模型导入 Moldflow 软件,采用 3D 实体网格类型进行网格划分以获得准确的动态注射结果,网格边长设为 4 mm,修改网格纵横比使其控制在 10 左右,最终网格数为 239 685 个,如图 1 所示。塑件注射成型材料选择 PP,牌号为 R370Y,韩国 SK 公司生产,具体材料性能参数见表 1。塑件浇口位置设置在底部中心,采用一模一腔。

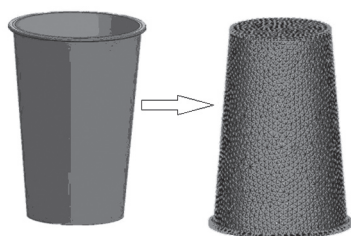


图 1 水杯三维模型及有限元模型

表 1 PPR370Y 的性能参数

项目	数值
熔体密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.73 764
固体密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.89 925
模具温度范围 / $^{\circ}\text{C}$	30 ~ 80
熔体温度范围 / $^{\circ}\text{C}$	210 ~ 270
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	129
热导率 / [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$]	0.15
最大剪切应力 / MPa	0.25
最大剪切速率 / s^{-1}	100 000

在实际注射成型过程中,工艺参数的设定和选择直接影响着制品的成型性能和质量,参照材料的成型参数指标,通过设定不同的工艺参数来分析聚合物熔体在流动充模时的速率分布情况,以此来考察工艺参数对制品结晶度的影响。由于注射成型过程中,成型温度、注射时间和保压压力分别决定着熔体所受温度场、剪切力场和压力场的变化,根据聚合物流动诱导结晶理论,随着熔体所处条件的动态变化,高分子链受剪切力作用由无规缠绕状态逐渐发生解缠并沿流动方向定向排列形成取向态结构,从而在这种规整的取向态基础上形成初步折叠链晶体结构,并且随着剪切应力的提高,结晶时间缩短,结晶速度加快^[15]。因此可以根据聚合物熔体在设定的不同工艺条件下的剪切速率分布情况,来推测制

品最终的结晶度分布趋势。

分别选取熔体温度、模具温度、注射时间和保压压力 4 个成型工艺参数作为研究变量,来分析注射成型过程动态变化过程中熔体的速率场分布和不同工艺条件下的变化规律。采用单因素实验法,改变其中任一参数时,其他参数恒定,即熔体温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,模具温度为 45 $^{\circ}\text{C}$,注射时间为 0.4 s,保压压力为注塑压力的 80%。具体工艺参数设置见表 2。

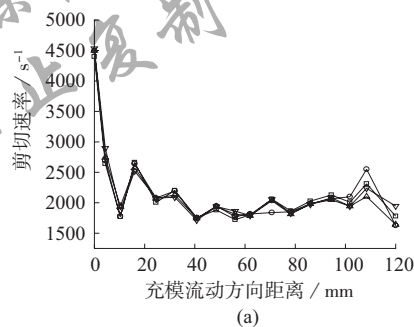
表 2 成型工艺参数设置

项目	设置值			
熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$	210	230	250	270
模具温度 / $^{\circ}\text{C}$	30	45	60	75
注射时间 / s	0.3	0.4	0.5	0.6
保压压力 / %	60	80	100	120

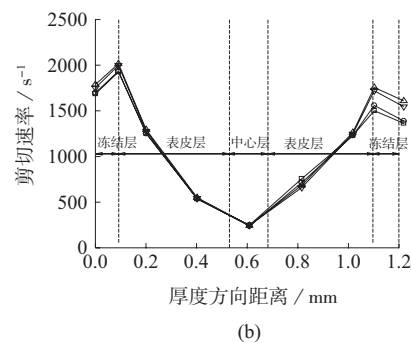
2 结果与讨论

2.1 熔体温度对剪切速率场的影响

图 2 为不同熔体温度下沿充模流动方向(高度方向)及厚度方向上 PP 熔体剪切速率变化曲线。



(a)



(b)

熔体温度: $\square$ —210 $^{\circ}\text{C}$; $\circ$ —230 $^{\circ}\text{C}$; $\triangle$ —250 $^{\circ}\text{C}$; ∇ —270 $^{\circ}\text{C}$

a—充模流动方向;b—厚度方向

图 2 不同熔体温度下 PP 熔体的剪切速率场分布

由图 2a 可知,在沿着聚合物熔体充模流动方向上,在浇口位置处 PP 熔体所受到的剪切速率最大,且不同熔体温度条件下其浇口位置剪切速率相差不大,都约为 4 500 s^{-1} 。而随着熔体充模过程的进行,剪切速率逐渐减小,最后在流道末端达到最小值 1 800 s^{-1} ,远小于浇口附近处。从图 2b 可以发现,沿产品厚度方向,熔体所受的剪切速率场表现出对

称的“V”状分布,即在熔体中心层上剪切速率最小,由中心层至表皮层熔体剪切速率逐渐增加,至表皮层达到最大。其中在接近模具表面时剪切速率略微有所降低,这主要是由于高温熔体在与低温模具表面接触后迅速发生传热,导致聚合物迅速固化形成冻结层(厚约0.1 mm)导致分子链运动能力降低,因此在冻结层剪切速率随厚度增加而降低。

通过从流动方向与厚度方向的熔体剪切速率分布情况来看,剪切速率受熔体温度影响较小。但是从剪切速率在流动方向上的递减和厚度方向上的分层现象可以发现,熔体在浇口位置处的表皮层上所受剪切速率最大,因此在该处的聚合物分子链受相对较强剪切作用形成高度取向结构从而更易形成结晶,同时由于浇口处熔体冷却速度最慢,晶核在该位置可以充分发展折叠形成片晶。故此,在流动方向上聚合物结晶度将随距浇口位置越远而降低,厚度方向上在制品的表皮层结晶度最高而中心层结晶度最低。

2.2 模具温度对剪切速率场的影响

图3为不同模具温度下沿充模流动方向及厚度方向上PP熔体剪切速率变化曲线。从图3可以看出,在流动方向上,熔体在浇口附近受到最大剪切作用,距离浇口位置越远熔体剪切速率越小;在厚度

方向上,熔体呈现典型“喷泉”流动,在芯层剪切速率最小而在次表皮层达到最大。因此在流动方向上,由于剪切热的产生使聚合物分子链获得较长时间的生长,因而结晶度分布将随剪切速率的降低而降低;在厚度方向上,芯部由于剪切速率最低分子链仍然处于无规缠绕状态因而结晶困难,而在靠近模具表面由于迅速传热产生较大过冷度使得分子链获得更大的结晶驱动力而发生结晶,因此相比芯层形成较大结晶度区域。

对比聚合物在不同熔体温度下的速率分布曲线可以发现,两者在流动方向与厚度方向上的剪切速率场分布非常相似。这主要是由于聚合物分子链的结晶驱动力主要来自于熔体与模具之间形成的温度差,通过二者之间的温度差形成较大过冷度,使聚合物克服分子链运动能垒和相互之间的作用力发生“蛇形移动”逐渐形成规整的结晶结构。由此可知,熔体与模具之间的温度差综合作用才是影响聚合物制品结晶性能的关键原因。

2.3 注射时间对剪切速率场的影响

图4为不同注射时间下沿充模流动方向PP熔体的剪切速率变化曲线。

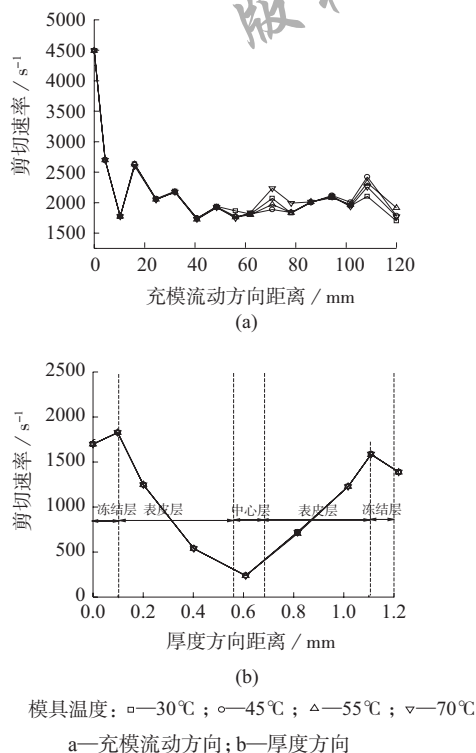


图3 不同模具温度下PP熔体的剪切速率场分布

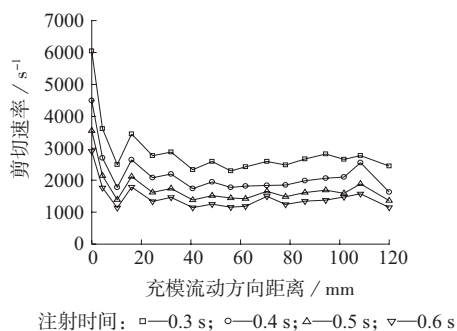


图4 不同注射时间下PP熔体沿充模方向的剪切速率场分布

由图4可知,在不同注射时间条件下,沿聚合物熔体流动方向上,靠近浇口位置处聚合物熔体所受剪切速率最大,随距浇口距离的增加熔体所受剪切速率逐渐减小,末端处剪切速率仅为浇口处的1/3~1/2。

在靠近浇口处,一方面由于生成较多剪切热使晶核生长获得充足时间,与此同时,剪切流动取向也为分子链的有序排列形成晶区提供了有利条件。因此,在不同注射时间条件下,浇口位置处的结晶度同样相对流动方向上其他位置处更大。此外从图中可以看到,随着注射时间的延长,熔体在流动方向上的剪切速率分布曲线随之向下偏移,这就导致分子链

流动取向程度减弱,规整度降低从而使结晶行为更难发生。因此,在实际成型时可以通过控制熔体注射时间或熔体注射速度来控制聚合物的速率变化,从而控制制品的结晶度。

2.4 保压压力对剪切速率场的影响

在后充模流动阶段,聚合物分子链受保压压力作用将发生一定程度的弹性回复,使分子链微观形态发生一定程度变化。图5为聚合物熔体在不同保压压力条件下PP熔体沿充模流动方向上的剪切速率分布曲线。

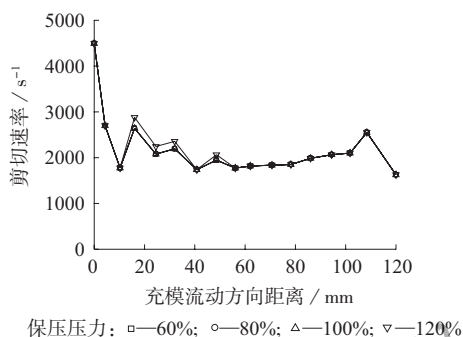


图5 不同保压压力下PP熔体沿充模流动方向的剪切速率场分布

由图5可知,在不同保压压力条件下的聚合物注射成型过程中,保压压力对熔体剪切速率分布影响不大。在流动方向上,浇口位置处聚合物熔体所受剪切速率最大,约为4500 s⁻¹,距离浇口位置越远熔体剪切速率越小。因此在浇口位置由于剪切热和流动取向的双重影响,该处的聚合物结晶度将大于流动方向上的其他位置,而后流动阶段的保压压力对于分子链的结晶行为和结晶度影响较小。

3 结论

(1) 不同工艺参数条件下,充模流动方向上,剪切速率随着距浇口位置越远而逐渐减小。厚度方向上,剪切速率呈现对称的“V”状分布,熔体中心层剪切速率最小,由中心层至表皮层熔体剪切速率逐渐增大。

(2) 不同模具温度与不同熔体温度条件下的熔体剪切速率分布情况相似,影响制品结晶度的真正原因是二者之间的温度差。

(3) 通过缩短注射时间或增大注射速率,将有利于获得更大结晶度,而后流动阶段的保压压力则对制品结晶度影响不大。

参考文献

[1] Farhoudi Y, Kamal M R. Inverse modeling of injection molding thermal stresses to optimize temperature and pressure history[J].

International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society, 1996, 11(2):167-178.

[2] Patcharaphun S, Mennig G. Simulation and experimental investigations of material distribution in the sandwich injection molding process[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006, 45(6):759-768.

[3] Kennedy P, Zheng R. Crystallization / flow analysis of injection molds[M]. Munich:Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013:141-153.

[4] Derakhshandeh M, Hatzikiriakos S G. Flow-induced crystallization of high-density polyethylene:The effects of shear and uniaxial extension[J]. Rheologica Acta, 2012, 51(4):315-327.

[5] Huo H, Meng Y, Li H, et al. Influence of shear on polypropylene crystallization kinetics[J]. The European Physical Journal E:Soft Matter and Biological Physics, 2004, 15(2):167-175.

[6] Wang L Z, Duan L L. Isothermal crystallization of a single polyethylene chain induced by graphene:A molecular dynamics simulation[J]. Computational & Theoretical Chemistry, 2012, 48:59-63.

[7] Pandiyan S, Rousseau B. Factors influencing properties of interfacial regions in semicrystalline polyethylene:A molecular dynamics simulation study[J]. Polymer, 2013, 54(14):3586-3593.

[8] Peng Y, Locker C R, Rutledge G C. Molecular dynamics simulation of homogeneous crystal nucleation in polyethylene[J]. Macromolecules, 2013, 46(11):4723-4733.

[9] 朱珊珊. 等规聚丙烯在流动场中的非线性流变行为及其对结晶的影响[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2014.

Zhu Shanshan. Nonlinear rheological behavior of isotactic polypropylene in flowing field and its effect on crystallization [D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2014.

[10] 李笑喃. 聚丙烯在拉伸力场下的结晶行为和力学性能的研究[D]. 成都:四川大学, 2007.

Lee Xiaonan. Polypropylene in the tensile force of the crystallization behavior and mechanical properties of[D]. Chengdu:Sichuan University, 2007.

[11] 周应国, 申长雨, 陈静波, 等. 半结晶性塑料充填数值模拟及温度场分布[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3):194-198.

Zhou Yingguo, Shen Changyu, Chen Jingbo, et al. Numerical simulation of semi-crystalline plastic filling and temperature field distribution[J]. Materials Science and Engineering, 2007, 23(3):194-198.

[12] Privalko V P, Kawai T, Lipatov Y S. Crystallization of filled nylon 6 III.Non-isothermal crystallization[J]. Colloid & Polymer Science, 1979, 257(8):1042-1048.

[13] Peters G W M, Swartjes F H M, Meijer H E H. A recoverable strain-based model for flow-induced crystallization[J]. Macromolecular Symposia, 2002, 185(1):277-292.

[14] Zheng R, Kennedy P K. A model for post-flow induced crystallization:General equations and predictions[J]. Journal of Rheology, 2004, 48(4):823-843.