

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.013

热力历史对 PMMA 残余应力和光学性能的影响

王韬^{1,2}, 葛勇^{1,2}, 郎建林^{1,2}, 孙琦伟^{1,2}, 厉蕾^{1,2}, 颜悦^{1,2}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京市先进运载系统结构透明件工程技术中心, 北京 100095)

摘要: 利用光弹测量对注射成型过程不同热力历史的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 样件进行了残余应力的定量表征, 并测试分析了样件的透光率和雾度。研究表明, 成型过程中的工艺选择对样件的残余应力影响显著, 提高熔体温度和模具温度、增大保压压力和注射速度、缩短保压时间和冷却时间都可以有效降低残余应力; 退火温度升高可明显削弱成型过程热力历史的差异, 降低残余应力并使之趋于一致, 偏差最小为 0.71 MPa。热力历史对光学性能的影响与残余应力相关性较大, 总体上残余应力降低, 透光率升高而雾度降低, 可分别达到 93.1% 和 1.1%。

关键词: 热力历史; 注射成型; 聚甲基丙烯酸甲酯; 残余应力; 光学性能

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0060-05

Influence of Thermal-Mechanical History on Residual Stress and Optical Properties of PMMA

Wang Tao^{1,2}, Ge Yong^{1,2}, Lang Jianlin^{1,2}, Sun Qiwei^{1,2}, Li Lei^{1,2}, Yan Yue^{1,2}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2. Beijing Engineering Research Centre of Advanced Structural Transparencies for the Modern Traffic System, Beijing 100095, China)

Abstract: The residual stress of polymethyl methacrylate (PMMA) specimens under different thermal-mechanical history of injection molding were quantitatively characterized by the photo-elastic measurement. Transmittance and haze of the specimens were tested simultaneously. The results show that the residual stress is significantly influenced by the selection of processing parameters. The residual stress is decreased with elevating melt temperature and mold temperature, increasing the packing pressure and injection velocity, shortening packing time and cooling time. The difference between thermal-mechanical histories in injection molding can be reduced by increasing annealing temperature. The minimum deviation of residual stress is only 0.71 MPa. Effects of the thermal-mechanical history on transmittance is related to residual stress. With residual stress decreasing, transmittance increase and haze decrease oppositely in general. The transmittance and haze can reach 93.1% and 1.1% respectively.

Keywords: thermal-mechanical history; injection molding; polymethyl methacrylate; residual stress; optical property

随着装备制造业和塑料工业的飞速发展, 注射成型的大尺寸透明件在航空航天、深海探测、装甲防护和光电通讯等特殊领域的应用越来越广泛^[1-3], 其中包括飞机座舱盖、宇航服面窗、防护观察窗和导光板等。由于具备透光率高、密度小、耐冲击和加工性能好等优势, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 成为大多数透明件的首选材料^[4]。注射成型 PMMA 可制备出各种外形复杂、尺寸精度要求高的透明产品, 但材料在成型过程中要从高温黏流态到大变形高弹态, 再到稳定的玻璃态, 经历复杂的热力历史, 受到剪切流场和梯度温度场等多物理场的作用, 极易产生残余应力^[5-7]。过高的残余应力会引起产品翘曲变形, 还会降低光学质量和诱发银纹萌生, 直接关系到产品的使用寿命和服役安全, 探究残余应力的产生原因和有效控制残余应力对光学性能的影响已成为国内外透明产品研发关注的热点^[8-15]。Weng Can 等

^[8] 利用双折射方法研究了 LED 微棱镜的残余应力, 发现模具温度是影响残余应力的主要因素, 模具温度越高, 残余应力越低。韩健等^[9] 研究了注射成型熔接线区域的流动诱导双折射行为, 发现保压压力和熔体温度对制品的双折射分布影响明显。陈宇宏等^[10-11] 对比注射压缩成型和注射成型汽车角窗的光学性能, 发现注射压缩可以极大降低制件的光学双折射和翘曲变形。王忠辉等^[12] 研究发现注射速度对 PMMA 制件光学双折射、透光率和雾度的影响显著, 注射速度提高导致应力双折射降低, 透光率的变化趋势与雾度相反。M. Altan 等^[13] 基于剥层法定量表征了样件的残余应力, 研究发现升高熔体

联系人: 颜悦, 研究员, 博导, 主要从事航空透明件的成型制造与功能镀膜等应用研究

收稿日期: 2017-06-15

温度和模具温度可显著降低表层应力。目前,多数学者仅研究注射成型个别参数对残余应力或者光学性能的影响^[10,14-15],尚未考虑到产品制造过程的热力历史复杂性,缺乏系统性的规律研究与比对。笔者利用注射成型过程的工艺组合及退火处理建立 PMMA 不同的成型热力历史,基于光弹应力原理定量分析残余应力及其与工艺之间的对应关系,开展透光率和雾度的实验测试,研究热力历史对光学性能的影响,建立光学性能与残余应力的对应关系,可实现 PMMA 透明件的工艺控制与性能优化。

1 实验部分

1.1 原材料

光学级 PMMA: Altuglas® V040, 材料密度为 1.19 g/cm³ (ASTM 792), 熔体流动速率为 3.5 g/10 min, 维卡软化温度为 117℃, 法国 Arkema 公司。

1.2 仪器及设备

双折射应力仪: WPA-L100 型, 日本 Photonic-lattice 公司;

透光率/雾度测定仪: WGT-S 型, 上海精科仪器有限公司;

注塑机: CX130-SP750 型, 德国 Krauss Maffei 公司。

1.3 注射成型

将 PMMA 粒料在光学专用干燥机中 85℃ 烘干 4 h, 之后通过自动输送装置运送至注塑机。注射螺杆直径为 50 mm, 最大注塑压力为 190 MPa。注射成型不同阶段的工艺组合与材料所要经历的热力历史密切相关, 并直接影响成型样件的最终性能。笔者选择哑铃状的拉伸试样作为成型样件, 通过改变成型工艺组合构造材料在注射成型中所经历的不同热力历史, 进而考察其对残余应力与光学性能的影响, 其中工艺参数主要涉及熔体温度、模具温度、保压压力、保压时间、注射速度和冷却时间等, 不同热力历史下的工艺参数如表 1 所示。同时, 笔者还考虑到退火过程的影响, 选择不同温度 343, 353, 363 和 373 K 下退火 2 h, 见表 1。

1.4 性能测试

(1) 残余应力测试。

当透明聚合物存在内应力或承受外部应力时表现出光学双折射现象, 满足 Brewster 应力-光学定律, 即 $\delta = Cd(\sigma_1 - \sigma_2)$, 其中 δ 为双折射, C 为应力-光学系数, d 为样件厚度, σ_1 和 σ_2 分别为第一和第二方向上的主应力。采用高精度双折射应力仪

表 1 不同热力历史下的工艺参数表

编号	熔体温度 / K	模具温度 / K	保压压力 / MPa	保压时间 / s	注射速度 / (cm ³ ·s ⁻¹)	冷却时间 / s	退火温度 / K
1	483	333	50	5	59	70	298
2	493	333	50	5	59	70	298
3	503	333	50	5	59	70	298
4	513	333	50	5	59	70	298
5	523	333	50	5	59	70	298
6	503	293	50	5	59	70	298
7	503	313	50	5	59	70	298
8	503	353	50	5	59	70	298
9	503	373	50	5	59	70	298
10	503	333	10	5	59	70	298
11	503	333	30	5	59	70	298
12	503	333	70	5	59	70	298
13	503	333	90	5	59	70	298
14	503	333	50	1	59	70	298
15	503	333	50	3	59	70	298
16	503	333	50	7	59	70	298
17	503	333	50	9	59	70	298
18	503	333	50	5	20	70	298
19	503	333	50	5	39	70	298
20	503	333	50	5	78	70	298
21	503	333	50	5	98	70	298
22	503	333	50	5	59	30	298
23	503	333	50	5	59	50	298
24	503	333	50	5	59	90	298
25	503	333	50	5	59	110	298
26	503	333	50	5	59	70	343
27	503	333	50	5	59	70	353
28	503	333	50	5	59	70	363
29	503	333	50	5	59	70	373

进行哑铃状样件的双折射测试, 基于应力-光学定律计算获得样件的残余应力 (选择 $C = -4.2 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, 仅作参考基准)。考虑到实际服役中产品残余应力的极值和均值决定了其工作极限和使用寿命, 具有一定代表性, 重点关注样件有效工作段的残余应力最大值 ($\sigma_{\max}$) 和平均值 (σ_{ave}), 图 1 为注射成型样件的残余应力。

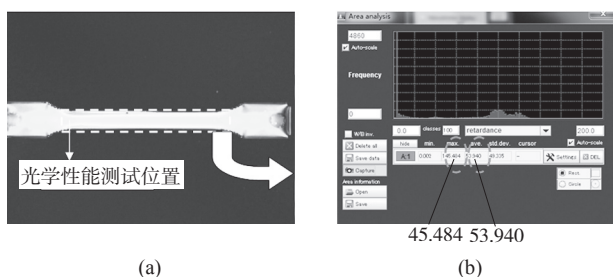
(2) 光学性能测试。

笔者选择透光率/雾度测定仪开展注射成型样件的光学性能测试, 按照 GB/T 2410-1980 测试, 重点关注近浇口侧应力集中区域, 如图 1a 所示。

2 结果与讨论

2.1 不同热力历史对 PMMA 残余应力的影响

注射成型过程中工艺参数的选择直接决定材料所要经历的 P - V - T 路线, 不同的工艺组合也代表了不同的成型热力历史。从熔体温度、模具温度、保压压力、保压时间、注射速度和冷却时间出发, 考察了不同工艺参数对 $\sigma_{\max}$ 和 σ_{ave} 的影响, 如图 2 所示。



a—分析区域; b—分析界面

图1 注射成型样件的残余应力

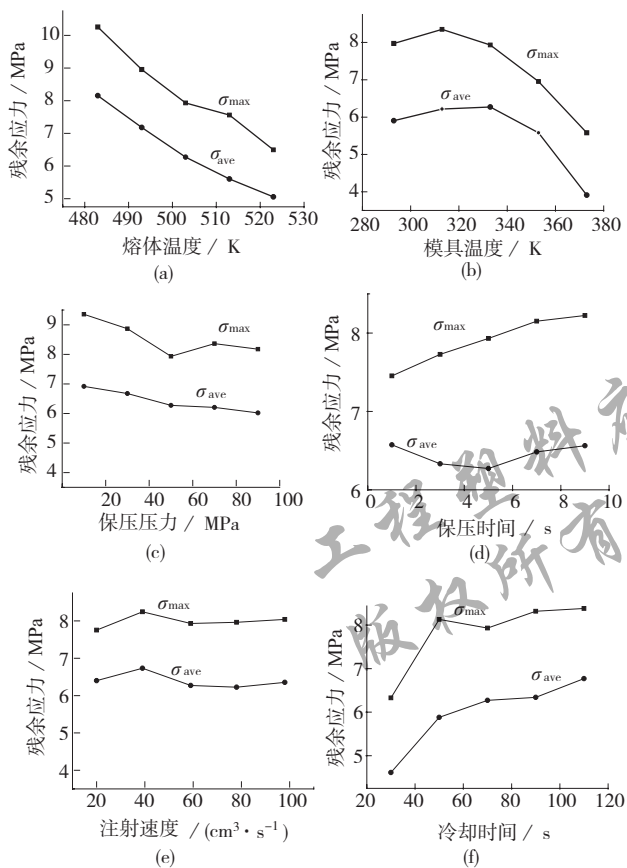
a—熔体温度; b—模具温度; c—保压压力; d—保压时间;
e—注射速度; f—冷却时间

图2 注射成型工艺对残余应力的影响

从图2a和图2b可以看出,随着熔体温度和模具温度的升高,PMMA样件的残余应力最终出现明显的下降,其中熔体温度升高导致 $\sigma_{\max}$ 和 σ_{ave} 降低4 MPa左右,模具温度升高导致 $\sigma_{\max}$ 和 σ_{ave} 降低3 MPa左右,降幅都接近40%。注射成型样件的残余应力主要包括了流动残余应力和热残余应力,熔体温度和模具温度升高,使得材料的流动充填更加顺畅,PMMA分子链的运动与恢复更加容易,对应样件的流动残余应力显著降低^[7]。同时,较高的熔体温度和模具温度会减小熔体和模具之间的温度差,减薄样件的冷凝层,在冷却过程中还可以起到内

部退火和外部退火的作用^[13],进一步降低样件的残余应力。图2c和图2d显示,保压压力和保压时间对残余应力的影响比较小, $\sigma_{\max}$ 和 σ_{ave} 的变化量都不足1 MPa。保压过程更多的是实现材料的少量充填与补偿收缩,补进的高温熔体会使表层取向区域发生一定程度的松弛,降低流动残余应力,对应保压压力越大,补进熔体则越多,残余应力呈现微量降低趋势;若保压时间过长,样件部分区域的冷凝层增厚,对应存在局部剪切取向和过大压力降,会引起 $\sigma_{\max}$ 小幅上升。从图2e可以看出,随着注射速度增大,残余应力先增大后减小,但变化幅度仅有0.3 MPa。注射速度的大小关系到PMMA分子链的取向程度,注射速度越大,分子链取向度越大,对应流动残余应力也就越大,但注射速度过大易引起剪切生热,会松弛掉一定的取向和残余应力^[12],所以本实验中注射速度20~39 cm³/s为流动取向占主导,残余应力增大,而39~98 cm³/s出现明显的剪切生热,两种效应彼此竞争,使得残余应力略有降低直至稳定。图2f显示,随冷却时间的延长,残余应力显著增大,后期趋于稳定不变。冷却是样件在模具中定型的重要过程,冷却时间短会引起样件的不完全固化和应力自由释放,导致收缩与翘曲变形,而较长的冷却时间则会增大热残余应力,并将成型过程的残余应力封存,表现出残余应力增大的趋势。对比图2a~图2f可以看出,在合理的工艺范围内,提高熔体温度和模具温度,增大保压压力和注射速度,缩短保压时间和冷却时间都可以有效降低样件的残余应力。同时,应该注意到熔体温度、模具温度和冷却时间是相互干涉的,过高的熔体温度和模具温度需要较长的冷却时间,否则极易出现样件翘曲变形和内部缩孔等成型缺陷,后期需要开展多种工艺参数的统一协调与优化处理,以实现综合质量良好的样件的成型制造。

图3示出注射成型样件在不同温度下退火2 h后的残余应力。由图3可以看出,随着退火温度的升高,样件的残余应力明显降低,当退火温度达到373 K时, $\sigma_{\max}$ 为2.83 MPa, σ_{ave} 仅有2.12 MPa,降幅都达到60%以上。热残余应力占据了注塑样件残余应力的绝大部分^[5],退火主要是用来消除成型过程的热残余应力,退火温度越高,被强迫冻结的分子链的松弛和重排几率越大,成型过程的热力历史被削弱得越明显,样件的残余应力降低并趋于一致, $\sigma_{\max}$ 和 σ_{ave} 最小差仅有0.71 MPa。同时,过高的退

火温度会引起样件的自由变形,需要在满足使用要求的前提下进行退火工艺的设定与优化。

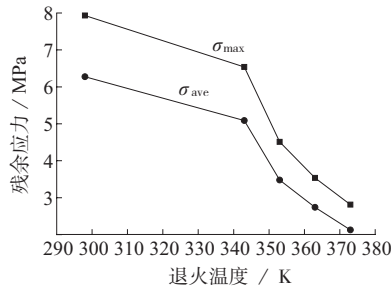


图3 退火温度对残余应力的影响

2.2 不同热力历史对 PMMA 光学性能的影响

作为透明件的关键光学指标,透光率和雾度成为评判透明件成型质量优劣的重要依据。表观上不同热力历史下的 PMMA 样件的光学性能差别不大,不同热力历史下的 PMMA 样件照片如图 4 所示,但光学实测发现成型过程及热处理上的差异对透光率和雾度的影响还是比较明显的^[14-15],图 5 为不同工艺参数对透光率的影响。图 6 为不同工艺参数对雾度的影响。其中工艺参数的大小按照水平由低到高设置,分别以 1,2,3,4,5 表示以对比不同工艺参数对光学性能的影响程度。

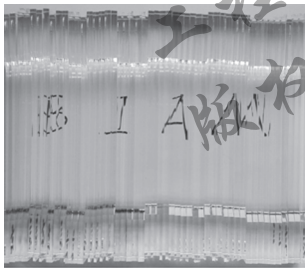


图4 不同热力历史下的 PMMA 样件

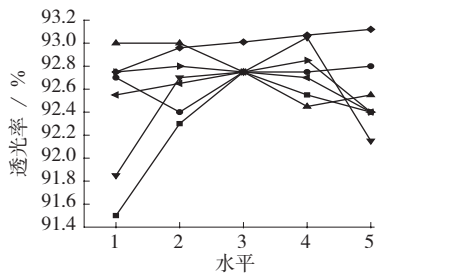


图5 不同工艺参数对透光率的影响

从图 5 可以看出,模具温度对透光率的影响较大,其次是熔体温度和冷却时间,保压压力、保压时间、注射速度的影响很小。模具温度和熔体温度升高,样件透光率均表现出先增大后减小的趋势,最大透光率可达 93%,缩短冷却时间同样可以提高透光

率。与 2.1 部分对比发现,热力历史对透光率的影响规律与残余应力大致相同,说明残余应力与透光率相关性较大。残余应力大代表样件内部结构各向异性的程度大,光线在通过时会发生不同角度的折射,影响到所接受的光通量,使得透光性下降。同时,退火温度升高,残余应力降低,样件的透光率可上升至 93.1%,进一步证明了透光率与残余应力的对应关系。

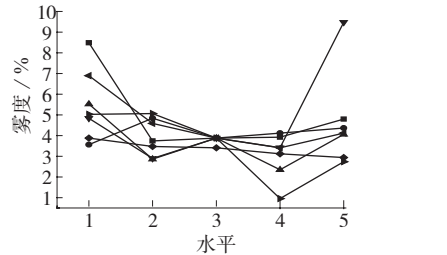


图6 不同工艺参数对雾度的影响

由图 6 可见,熔体温度和模具温度升高,雾度先降低后升高,与透光率的变化趋势相反,雾度最低可达 1.1%,而其它工艺参数的规律性并不明显。雾度反映的是样件内部及表面质量引起的光学漫射程度,熔体温度和模具温度越高,样件的性能越均匀,表面光洁度越高,光学漫射也就越小。但温度过高时,材料本身易发生分子链断裂和降解,样件表面易出现凹痕等缺陷,会产生严重的光学漫射,进而增大雾度。

3 结论

(1) 针对注射成型过程,提高熔体温度和模具温度,增大保压压力和注射速度,缩短保压时间和冷却时间都可以有效降低样件的残余应力。

(2) 成型后的退火处理可以明显减少残余应力,退火温度升高可削弱成型过程的热力历史差异并使残余应力趋于一致, $\sigma_{\max}$ 和 σ_{ave} 最小仅差 0.71 MPa。

(3) 热力历史对透光率和雾度的影响规律相反,其中模具温度和熔体温度的影响较大,主要与残余应力的大小相关。

参考文献

- [1] Wu Cheng-Hsien, Chen Wei-Shiu. Injection molding and injection compression molding of three-beam grating of DVD pickup lens[J]. Sensor and Actuators A, 2006, 125:367-375.
- [2] 陈宇宏. 大尺寸透明件注射成型技术的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(9):72-75.

Chen Yuhong. Progress in research of injection molding technology

- for aircraft transparent part of large size[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(9):72-75.
- [3] 杜遥雪,周阳,张贤宝,等. LED透镜注射成型工艺稳健性优化分析[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7):52-56.
- Du Yaoxue, Zhou Yang, Zhang Xianbao, et al. Steady experimental design of injection molding process for LED lens[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):52-56.
- [4] 田学军. PMMA注射成型工艺及优化[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(8):22-24.
- Tian Xuejun. Injection molding process and optimization of PMMA[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(8):22-24.
- [5] 李海梅,李瑞波,陈金涛,等. 注塑成型工艺过程中的应力研究概述[J]. 精密成型工程, 2016, 8(1):14-20.
- Li Haimei, Li Ruibo, Chen Jintao, et al. Introduction to stresses during injection molding process[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2016, 8(1):14-20.
- [6] Guevara-Morales A, Figueroa-Lopez U. Residual stresses in injection molded products[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49:4399-4415.
- [7] Xie Pengcheng, Guo Fengxia, Jiao Zhiwei, et al. Effect of gate size on the melt filling behavior and residual stress of injection molded parts[J]. Materials and Design, 2014, 53:366-372.
- [8] Weng Can, Lee W B, To S. Birefringence techniques for the characterization of residual stresses in injection-moulded micro-lens arrays[J]. Polymer Testing, 2009, 28:709-714.
- [9] 韩健,申长雨,刘春太,等. 注射成型熔接线区域流动诱导双折射行为[J]. 化工学报, 2008, 59(5):1305-1309.
- Han Jian, Shen Changyu, Liu Chuntai, et al. Flow induced birefringence of weldline region in polystyrene injection molding[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(5):1305-1309.
- [10] 陈宇宏,袁源,刘小艳,等. 注射成型和注射压缩成型透明件的光学性能的对比与分析[J]. 航空材料学报, 2011, 31(2):55-60.
- Chen Yuhong, Yuan Yuan, Liu Xiaoyan, et al. Comparison on optical properties of injection molded and injection compression molded transparencies[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(2):55-60.
- [11] 陈宇宏,袁源,张宜生,等. 注射成型大尺寸透明平板的应力、翘曲及收缩分析[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(9):30-33.
- Chen Yuhong, Yuan Yuan, Zhang Yisheng, et al. Residual stresses, warpage and shrinkage analysis on injection molded large-size transparent panel[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(9):30-33.
- [12] 王忠辉,辛勇. 注射速度对高透光性 PMMA 制品光学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):64-68.
- Wang Zhonghui, Xin Yong. Effect of injection velocity on optical properties of high transmittance PMMA injection molded parts[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):64-68.
- [13] Altan M, Yurci M E. Optimization of residual stresses in the surface regions of Injection moldings[J]. Polymer-Plastic Technology and Engineering, 2010, 49(1):32-37.
- [14] 李海梅,姜坤,徐文莉,等. 工艺条件对透明光学制品性能的影响[J]. 中国机械工程, 2006(S1):166-169.
- Li Haimei, Jiang Kun, Xu Wenli, et al. Effects of process parameters on optical properties of injection molded parts[J]. China Mechanical Engineering, 2006(S1):166-169.
- [15] 李海梅,申长雨,徐文莉,等. 塑料制品残余应力的光弹测量和数值模拟[J]. 塑胶工业, 2007(4):12-16.
- Li Haimei, Shen Changyu, Xu Wenli, et al. Residual stresses photoelastic measurements and numerical simulation of injection molded parts[J]. Plastics Industry, 2007(4):12-16.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>