

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.011

工艺参数对微注射成型等规聚丙烯拉伸性能的影响^{*}

张杨¹, 刘晓东², 孟杏¹, 伍楠¹, 董格希¹, 王心超², 王利霞^{1,2}

(1. 郑州大学力学与工程科学学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002)

摘要: 选用等规聚丙烯为实验材料, 基于正交实验设计方法进行微注射成型实验, 制备了微注塑拉伸试样, 并选取拉伸弹性模量和拉伸屈服应力作为力学性能指标。采用直观分析和方差分析法对拉伸实验的结果进行分析, 研究工艺参数对厚度为 1.0 mm 和 0.2 mm 试样拉伸性能的影响规律及重要性, 并分析了尺度效应对试样力学性能的影响。结果表明, 微注塑实验的拉伸弹性模量和拉伸屈服应力都随着试样尺寸的减小而增大, 且不同试样尺寸下, 各工艺参数对拉伸弹性模量和拉伸屈服应力的影响规律和重要性也不同。对于厚度为 1.0 mm 的试样, 其拉伸弹性模量受保压压力的影响最大, 随保压压力增加呈现先增后减的趋势; 其屈服应力受保压时间的影响最大, 随保压时间增加呈现先增后减的趋势。对于厚度为 0.2 mm 的试样, 拉伸弹性模量和拉伸屈服应力受熔体温度的影响最大, 且两者均随着熔体温度的升高而减小。

关键词: 微注射成型; 拉伸性能; 正交实验; 工艺参数

中图分类号: TQ320.66+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0047-05

Influence of Processing Conditions on Tensile Properties of Micro Injection Molded Isotactic Polypropylene

Zhang Yang¹, Liu Xiaodong², Meng Xing¹, Wu Nan¹, Dong Gexi¹, Wang Xinchao², Wang Lixia^{1,2}

(1. School of Mechanics and Engineering Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. National Engineering & Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Using isotactic polypropylene as experimental materials, the micro injection molded isotactic polypropylene tensile specimens were prepared and the influence laws and significance of processing conditions on the on the elasticity modulus and yield stress of the specimens with thickness of 1.0 mm and 0.2 mm were analyzed based on DOE method. The scale effects on the tensile properties of the specimens were also investigated. The results show that the modulus and yield stress of the specimens increase with the specimen thickness decreasing, the significance and influence laws of the processing conditions on the modulus and yield stress are changed at different specimen thickness. The significance of holding pressure on the modulus of the specimen with thickness of 1.0 mm is largest, and the modulus increases first and then decreases with the holding pressure increasing. The influence of holding time on the yield stress is most significant, and the yield stress increases first and then decreases with the holding time increasing. The effects of melt temperature on the modulus and yield stress of the specimens with thickness of 0.2 mm are most significant, and the elastic modulus and yield stress both decrease with the melt temperature increasing.

Keywords: micro-injection molding; tensile property; DOE; processing condition

随着微注塑制品在高精尖领域的广泛应用, 对制品的性能要求也越来越高, 由于微尺度效应, 微注塑制品形态结构和力学性能与宏观制品有很大不同, 宏观力学性能数据不能直接用于微注塑制品的设计, 因此, 迫切需要对微注塑制品力学性能进行研究。A. Jungmeier 等^[1]对微注塑制品力学性能和结晶形态的关系进行了研究, 结果表明制品中材料的结晶速率和结晶能力是影响力学性能的重要因素。Chu Jinsong 等^[2]对不同材料微注塑试样的力学性能进行了研究, 结果表明, 对于不同材料, 横截面为 0.477 mm² 的试样的拉伸弹性模量与宏观试样相比

都有明显降低, 屈服应力与宏观试样相比在正常范围。对于半结晶材料高密度聚乙烯和聚甲醛, 注射速率是影响模量和屈服应力的最重要因素, 而对于聚碳酸酯材料, 模具温度和注射速度分别是影响模量和屈服应力的重要因素。Lu Zhen 等^[3]对微阵列硬度和模量进行研究, 发现微圆柱的硬度和模量随

^{*}2010 年河南省重大公益项目 (HNZB[2010]N91), 郑州大学创新实验项目 (2012cxsy088)

联系人: 王利霞, 主要从事高分子材料成形加工及模具设计中的力学问题研究

收稿日期: 2013-12-05

着形态的不同而变化。M. Steve 等^[4]对一系列等比缩小的不同尺度半结晶聚合物注塑试样和机械加工试样的力学性能进行研究,发现不同尺度的机械加工试样表现出相同的力学性能,而不同尺度注塑试样的力学性能呈现出尺寸依赖现象,并跟材料的结晶行为有关。

笔者选用等规聚丙烯材料,基于正交实验,对不同工艺和不同尺度下微注塑拉伸试样的力学性能进行研究,分析工艺参数及尺度效应对微注塑拉伸试样力学性能的影响规律,对微注塑制品设计及力学性能的控制具有重要意义。

1 正交实验设计

1.1 实验材料、微注塑拉伸试样及模具设计

实验材料选用中国石油天然气股份有限公司生产的牌号为 T30S 的等规聚丙烯,等规度 $\geq 97\%$,熔体流动速率为 $2.9 \sim 3.5 \text{ g}/10 \text{ min}$,拉伸屈服应力为 348 MPa 。

微注塑拉伸试样设计是在参照传统试样设计标准的基础上,考虑实验的要求和注塑机、模具、拉伸夹持等方面的因素而设计成扁平哑铃状结构,且由于结构和性能方面的要求,在拉伸试样的两端设计了两个矩形突台^[5]。

微注塑拉伸试样尺寸、形状及模具如图 1 和图 2 所示^[5],试样厚度 h 有两个尺寸: $1, 0.2 \text{ mm}$ 。

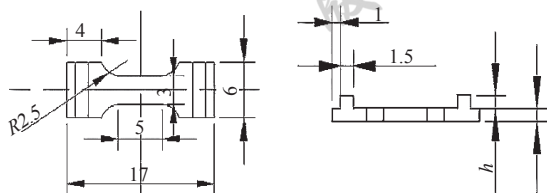


图 1 微注塑拉伸试样及模具尺寸图

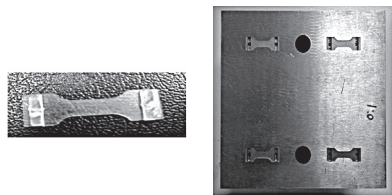


图 2 微注塑拉伸试样形状及模具图

1.2 实验指标的选择

拉伸性能是聚合物力学性能中最重要、最基本的性能之一。为研究工艺参数对微注塑制品拉伸性能的影响,选择拉伸弹性模量和拉伸屈服应力作为实验的力学性能指标。

1.3 工艺水平设置

微注射成型工艺与传统的注射成型工艺类似,

工艺过程由充模、保压、冷却几个典型阶段组成。选择各个工艺阶段影响试样力学性能的典型 6 个工艺参数——注射速度 (A)、熔体温度 (B)、模具温度 (C)、保压压力 (D)、保压时间 (E)、冷却时间 (G) 等进行正交实验,工艺水平设置如表 1 所示。

表 1 正交试验因素和水平

项 目	$A / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$B / ^\circ\text{C}$	$C / ^\circ\text{C}$	D / MPa	E / s	G / s
水平 1	90	250	120	20	4	4
水平 2	100	260	130	40	8	8
水平 3	110	270	140	60	12	12

为了匹配正交表,在第 6 列加入误差项 F 并考虑误差对实验的影响^[4],选用 7 因素 3 水平 $L_{18}(3^7)$ 正交表^[6]进行正交实验。

1.4 试样制备及拉伸实验

依据正交表,在奥地利 Engel 公司制造的 Engel Victory 28 型微注塑机上进行微注射成型。对于正交表中每一个实验,在完成工艺参数设置后,进行几个周期的注塑,待工艺稳定后,再对重复进行 5 次注塑的试样取样,以此作为拉伸实验的试样。

拉伸实验采用美国 Instron 公司的 Instron 5585 型万能材料试验机。在室温条件下对每组工艺下重复实验取得的 5 个微注塑拉伸试样进行拉伸实验,获得相应的应力应变曲线,读取所需的拉伸弹性模量和拉伸屈服应力数据。由于试样微小,在拉伸机上配备了如图 3 所示的专用拉伸辅助夹具^[5]。

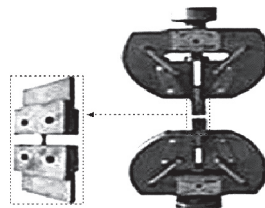


图 3 拉伸辅助夹具

2 实验结果及分析

2.1 拉伸弹性模量

不同试样尺寸下各个工艺参数对拉伸弹性模量的影响如图 4 和图 5 所示。

由图 4 可知,保压压力、保压时间、注射速度对厚度为 1.0 mm 试样的拉伸弹性模量的影响较大,影响度分别为 38.76% 、 21.54% 和 18.93% 。拉伸弹性模量随着保压压力和保压时间的增加呈现先增大后减小的趋势,这是因为随着保压压力和保压时间增加,注塑机能向模具补进更多的物料,使试样的密度增大,而且持续的高压还能使熔体各部分更好地融合,从而使试样的拉伸弹性模量得到提高,但过大的保压压力和保压时间会在试样中产生较大的内应

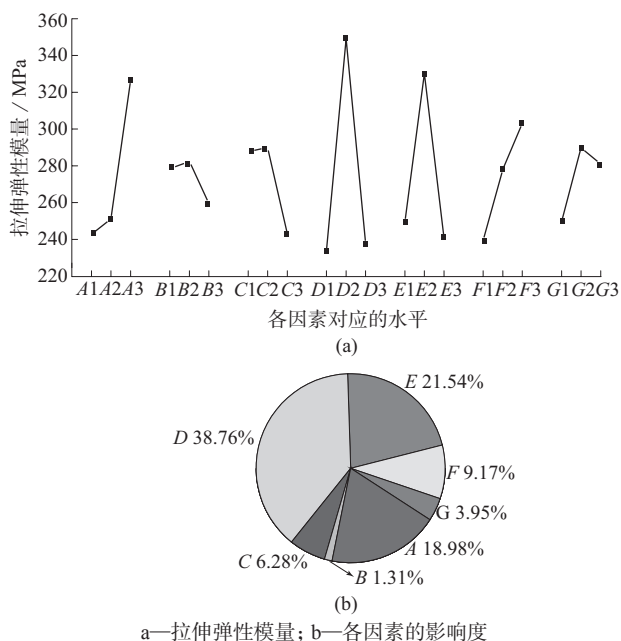


图 4 各个工艺参数对厚度为 1.0 mm 试样的拉伸弹性模量的影响

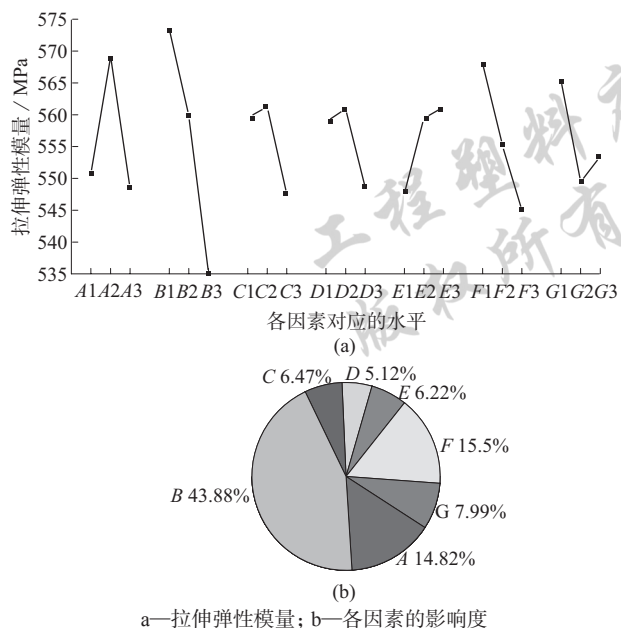


图 5 各个工艺参数对厚度为 0.2 mm 试样的拉伸弹性模量的影响力,从而造成拉伸弹性模量先增大后减小的现象。拉伸弹性模量随着注射速度的增加而增大,这是由于注射速度越大,熔体成型过程中受的剪切越强,分子取向越大,试样皮-芯结构中的皮层越厚^[7],因此流动方向的拉伸弹性模量增大。

由图 5 可知,熔体温度对厚度为 0.2 mm 试样的拉伸弹性模量的影响最大,影响度为 43.88%;其次为误差项,影响度为 15.5%;再次为注射速度,影响度为 14.82%;其它因素的影响比较小。拉伸弹性模量随熔体温度的升高而减小,这是因为熔体温

度升高会使结晶时间延长,从而使取向分子链松弛,取向度减小,拉伸弹性模量减小^[7]。拉伸弹性模量随注射速度的增加先增大后减小,这是由于注射速度越大分子取向越大,从而使拉伸弹性模量增大。然而对于厚度为 0.2 mm 的试样,随着注射速度增加,产生的剪切热增多,反而会使取向分子链松弛,而且当速度增大到一定程度时,壁面剪切应力超过临界剪切应力,又会出现壁面滑移^[8],导致剪切降低,从而使分子链的取向度进一步降低,甚至在试样中部会有取向度极低的芯层出现,导致拉伸弹性模量减小。

对比图 4 和图 5 结果可知,不同试样尺寸下,工艺参数对试样的拉伸弹性模量的影响趋势不同,各个工艺参数对拉伸弹性模量影响的重要性也不同,这是因为不同工艺参数随试样尺寸的变化对拉伸弹性模量的影响机理发生了变化。另外,可以发现拉伸弹性模量随微注塑拉伸试样的厚度减小而增大,在所研究的工艺参数范围内,厚度为 1 mm 的试样的拉伸弹性模量为 220~350 MPa,而厚度为 0.2 mm 的试样的拉伸弹性模量为 530~580 MPa。

2.2 拉伸屈服应力

不同试样尺寸下各个工艺参数对拉伸屈服应力的影响如图 6 和图 7 所示。

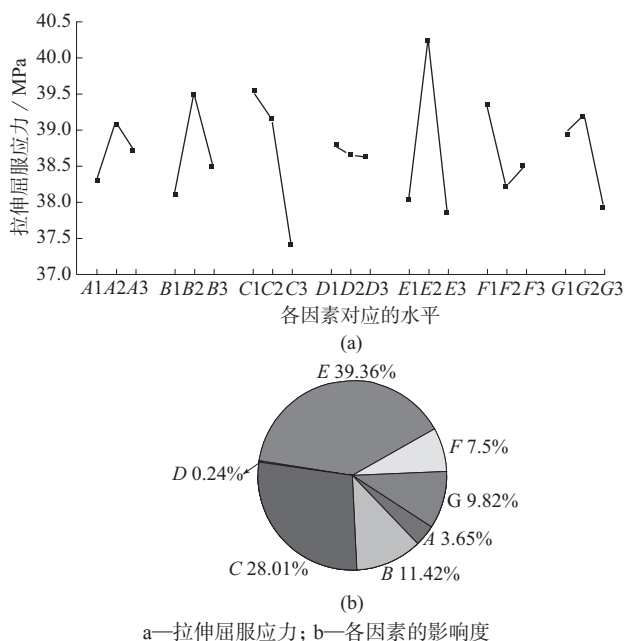


图 6 各个工艺参数对厚度为 1.0 mm 试样的拉伸屈服应力的影响

由图 6 可知,保压时间和模具温度对厚度为 1.0 mm 试样的拉伸屈服应力的影响较大,影响度分别为 39.36% 和 28.01%;熔体温度次之,影响度为

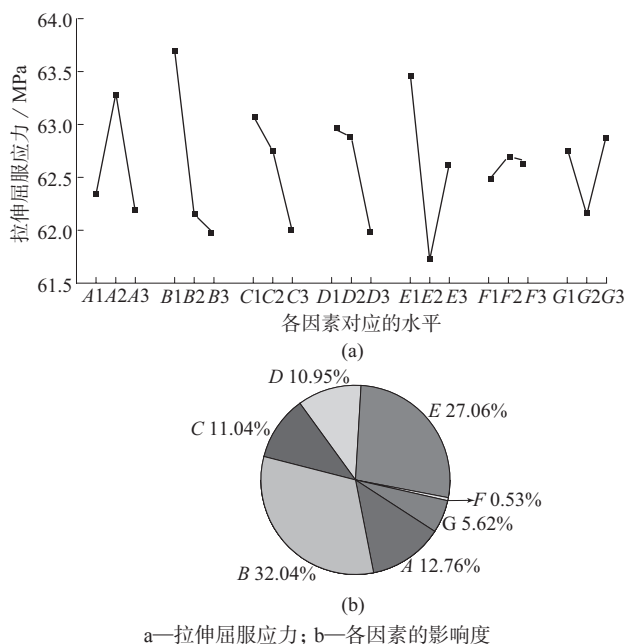


图7 各个工艺参数对厚度为0.2 mm试样的拉伸屈服应力的影响

11.42% ;其它因素的影响较小。拉伸屈服应力随着保压时间的增加先增大后减小,这是由于保压时间增加,使试样的密度增加,而且持续的高压还能使分子取向增加,提高试样的强度;但保压时间过长,材料内部会产生较高的内应力,反而使其强度降低。拉伸屈服应力随模具温度的升高而减小,这是因为模具温度升高使得取向分子链松弛,分子链取向减小,从而使皮层厚度减小,拉伸屈服应力降低。随着熔体温度的升高,拉伸屈服应力先增大后减小,这是因为熔体温度升高对拉伸屈服应力有两方面的作用:一方面,取向分子链松弛,使得皮层厚度减小,降低了拉伸屈服应力;另一方面,熔体黏度降低,流动性增加,成型性能好,使试样各部分更好地融合,又使拉伸屈服应力增加。当熔体温度低于某一温度时,第二个作用比较显著,但熔体温度过高时试样在保压结束后的冷却过程中收缩较大,使其不够密实,同时由于试样的厚度不均与边界的约束,使得试样内的残余应力增加,再加上皮层厚度的减小,这些综合作用使熔体温度过高时试样的拉伸屈服应力减小。

由图7可知,熔体温度对厚度为0.2 mm试样的拉伸屈服应力的影响最大,影响度为32.04%,且拉伸屈服应力随着熔体温度的升高而减小。这是因为对于厚度为0.2 mm的试样,由于剪切速率很高,其内部剪切层占主导^[7],试样的拉伸屈服应力取决于剪切层的拉伸屈服应力。熔体温度的升高,使得

取向分子松弛,降低了分子链的取向,导致剪切层厚度减小。保压时间对拉伸屈服应力的影响也很大,影响度为27.06%,且拉伸屈服应力随着保压时间增加而减小,但保压时间大于某一临界值后,拉伸屈服应力又增大,这种影响趋势与其对厚度为1.0 mm试样的影响趋势正相反。这是因为,由于试样很薄,由保压时间的增加导致试样内部产生较高内应力的作用占主导,从而使得拉伸屈服应力降低;但持续的高压使熔体保持流动状态,引起分子取向增加,又使得拉伸屈服应力提高。这可能是由于在厚度为0.2 mm试样中,剪切层决定了其强度,所以保压时间的这两种效应的综合作用与对厚度为1.0 mm试样的综合作用不同。

对比分析图6和图7可知,微注塑拉伸试样的拉伸屈服应力随着其厚度的减小而增大。这是因为随着试样厚度减小,熔体受剪切增强,最终导致试样中剪切层占主导,从而使拉伸屈服应力增大,在所研究的工艺参数范围内,厚度为1 mm的试样的拉伸屈服应力为37~41 MPa,而厚度为0.2 mm的试样的拉伸屈服应力为61~64 MPa。

3 结论

(1) 微注塑等规聚丙烯试样的拉伸弹性模量和拉伸屈服应力都随着其厚度的减小而增大。不同试样尺寸下,工艺参数对拉伸弹性模量和拉伸屈服应力的影响规律和重要性也发生变化。

(2) 对于厚度为1.0 mm的试样,其拉伸弹性模量受保压压力的影响最大,随保压压力的增加呈先增后减趋势;其拉伸屈服应力受保压时间的影响最大,随保压时间的增加呈先增后减趋势。

(3) 对于厚度为0.2 mm的试样,其拉伸弹性模量和拉伸屈服应力受熔体温度的影响最大,且两者均随着熔体温度的升高而减小。

参考文献

- [1] Jungmeier A, Ehrenstein G W, Drummer D. New aspects of process induced properties of microinjection moulded parts[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2010, 39 (7):308-314.
- [2] Chu Jinsong, Kamal M R, Derdouri S, et al. Effects of processing conditions on mechanical properties and crystallinity of micro injection molded thermoplastics//Technical papers, regional technical conference.plastics encounter at ANTEC 2008[C]. Milwaukee:Society of Plastics Engineers, 2008 :2451-2455.
- [3] Lu Zhen, Zhang K F. Morphology and mechanical properties of polypropylenemicro-arrays by micro-injection molding[J]. *Int J Adv Manuf Technol*, 2009, 40:490-496.

- [4] Meister S, Drummer D. Influence of manufacturing conditions on measurement of mechanical material properties on thermoplastic micro tensile bars[J]. Polymer Testing, 2013, 32(2):432-437.
- [5] 王心超,王利霞,张勤星,等. 微注塑拉伸试样设计及流动特性分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(12):117-120.
- Wang Xinchao, Wang Lixia, Zhang Qinxing, et al. Design and flow characteristic of micro injection molded tensile specimen[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(12):117-120.
- [6] 李云雁,胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- Li Yunyan, Hu Chuanrong. Experiment design and data processing[M]. BeiJing:Chemical Industry Publishers, 2005.
- [7] 李爽,王利霞,李倩,等. 微注塑聚丙烯制品的形态结构[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(5):74-78.
- Li Shuang, Wang Lixia, Li Qian, et al. Morphology of micro injection molded polypropylene parts[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(5):74-78.
- [8] Hatzikiriakos S G, Dealy J M. Wall slip of molten high density polyethylenes .II. Capillary rheometer studies[J]. Journal of Rheology, 1992, 36(4):703-714.

洋垃圾再起波澜,2014 年废塑料进口严查难以松懈

2013 年环保整顿、绿篱严查令固废厂家闻之色变;2014 年伊始,1 月 20 日“洋垃圾”事件再次中枪登陆央视焦点访谈,海关退运违规废塑料操作引发行业关注,这令业者震惊的同时,对 2014 年废塑料进口环境表示担忧。

跟踪数据显示,2014 年废塑料前两批审核总量为 886 万 t,同比下滑 7.68%,但为规避后期政策风险,多数厂家选择集中第一批审核,导致基数较大的第一批审核量同比增加 17.37%,而第二批同比下调幅度达 54%。

调研显示,80% 进口废料厂家对 2014 年进口环境担忧,这对不法走私厂家或可敲响警钟。2014 年废塑料进口环境虽严,但给市场带来的变动不会太大:一是业者对 2013 年严查环境已习以为常,海关、废塑料进口贸易商、批文审核等环节程序流程常规化,法律条文解读相关厂家基本了解。二是环境污染严重,从上到下环保问题较为重视,废塑料加工利用躺枪在所难免,业者操作方式多是规范化与隐蔽性两极分化,故 2013 大规模市场整顿与取缔少见。

废塑料市场整顿并非一朝一夕,而是长久利民的工程,在这个过程中,势必带来一系列的问题,但同时也为这个行业做大做强奠定根基。(卓创资讯)

塑料将进入发动机领域代替金属材料

传统发动机使用的歧管零部件往往是铜焊的金属件,而福特公司日前成功利用杜邦公司制造的 Zytel HTNPPA(即苯丙醇胺)合成树脂取代了金属,制造出歧管系统中的冷却剂套管,并应用在两款发动机上,使得发动机总质量降低 0.45 kg,生产制造成本节省 1 美元。杜邦公司、福特公司和伊利诺伊工具公司的密切合作,才促成了这款全新设计的实用产品,该研发团队已经被塑料工程师协会提名为 2013 汽车革新技术大奖中革新塑料奖项的候选人。

全新的福特 Duratec3.5 升和 3.7 升 V 型六缸发动机将使用注射成型且具有交叉结构的冷却剂套管,该元件以 Zytel HTNPPA 树脂为原材料,而没有采用以前的铜焊金属管。当发动机冷却液在这种全新的冷却套管中循环流动的时候,相关部件都能够正常工作,满足各方面的要求。

把发动机歧管换成普通尼龙材料的方案是不可行的,因为这种材料无法长时间抵挡化学品以及高温的腐蚀作用,所以尽管金属价格昂贵且质量较大,但是现在的发动机部件还

都是由金属打造的,以满足抗腐蚀要求。如果不改变发动机原有的结构,只是把铜焊金属管用尼龙元件代替,这种做法也是不可取的,因为把中空管集成成歧管系统的二次成型过程会产生非常大的压力,此压力可能造成尼龙元件的损毁。

最终设计团队选择了 Zytel HTNPPA 合成树脂,得益于该材料出众的耐高温和抗化学药品腐蚀性(尤其是抗冷却剂腐蚀性),它经常被用作发动机冷却零部件以及加油装置快速接口原材料。团队成员面临的难题是如何通过全新的结构设计,把 Zytel 材料的冷却剂套管与发动机歧管整合在一起。他们使用 Moldflow 模型仿真分析软件优化结构工艺,并利用有限元分析优化整体设计;RJG 公司的铸模空腔压力感测技术被用于获取二次成型过程中施加在空腔内壁上的压力值,所有的数据都是为了防止加工过程中套管承受压力过大造成不必要的损坏。

Duratec3.5 升和 3.7 升 V 型六缸发动机将是最早搭载一体式注射成型交叉结构冷却剂套管的两款产品,并将率先出现在福特 Taurus, Flex, Edge 和 Explorer 车型中。这两款全新发动机除了降低了质量和节约成本外,生产加工所需的步骤和机械设备也有减少,因为可以省去粉末金属涂层工艺。

ZytelHTN 和 Zytel 系列其它树脂材料已经在汽车领域得到了广泛应用,其中不乏在发动机上的应用。举例来说, Zytel LC7000 和 Zytel RSLC4000 用来加工汽车上使用的低压软管和套管,相比于标准尼龙 11 和 12,这些材料全都拥有更长的使用寿命以及低温下更出色的冲击强度;杜邦公司利用 ZytelHTN 树脂材料为梅赛德斯奔驰公司打造了两款注射成型油底壳,用于大型重载卡车上; Zytel HTN 甚至被川崎汽车用作 SIM-WIL 电动车的车轮电动机绕线管材料。

以前的观点认为可生物降解塑料很难承受高温,将无法应用在发动机中,但是杜邦公司设计研发的 ZytelHTN 已经成功应用在发动机上,意味着树脂材料特性在不断提升,另外更合理的设计也能拓宽材料的应用范围。(盖汽车网)

东丽塑料成都一期项目投用

东丽塑料(成都)有限公司一期项目日前正式投用。项目主要生产尼龙, PBT, PPS 复合材料等,年均产能可达 1.1 万 t,产品供应给西部地区的汽车和家电行业。该公司将于 2017 至 2018 年启动二期项目建设,最终使产能达到 5 万 t,两期项目总投资 1.75 亿元,计划建成 6 条生产线。(中色网)