

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.010

结晶型聚合物注射成型数值模型优化^{*}

黄晓燕

(成都工业学院,成都 611730)

摘要:以聚丙烯为研究对象,分析了结晶型聚合物注射成型过程中晶态结构对成型工艺的影响,提出了结晶项和黏度变化因子的计算模型,优化了聚合物宏观本构方程。通过实例的模拟分析和对比,证明所提出的基于结晶微结构特征的优化模型是行之有效的。该模型为注射成型的准确模拟和制品性能预测提供了依据。

关键词:结晶型聚合物;注射成型;优化模型;结晶项;黏度变化因子

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0045-03

Numerical Simulation for Injection Moulding Parts of Crystalline Polymers

Huang Xiaoyan

(Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China)

Abstract : The influence of crystalline structure on injection molding technological parameter of crystalline polymer was analyzed with polypropylene as an example. The constitutive equation based on the characteristics of crystal polymer was optimized, and the calculation model of crystalline item and viscosity factor was given. Through the example simulating and contrasting, the optimized model was proved to be effective. The model can provide evidence for the accurate prediction of injection moulding products.

Keywords : crystalline polymer ; injection moulding ; optimization model ; crystalline item ; viscosity factor

结晶型聚合物的晶态结构是决定制品最终性能的关键因素之一^[1]。其结晶行为又主要受聚合物分子链的结构和成型加工条件的影响。在结晶型聚合物注射成型过程中,温度对结晶度和结晶形态起着决定性作用,同时,结晶过程中所表现出来的放热行为又对宏观温度场的变化起着一定的影响作用,这一影响虽不是决定性的,但在注射成型准确模拟中却是不容忽视的。

聚丙烯(PP)是典型的结晶型聚合物,笔者以PP为研究对象,分析PP的结晶过程及晶态结构与成型工艺条件的关系,提出了结晶项的计算模型,从而优化结晶型聚合物注射成型的数值模拟方程。

1 结晶对成型工艺的影响

1.1 对熔体温度的影响

PP的结晶过程分为晶核的形成和晶粒的长大两个阶段,其中晶核形成以自生晶核为主。PP的结晶过程主要发生在熔体的冷却阶段,Ozawa法处理结果表明,PP主要在(125±5)℃时结晶^[2],表现为放热过程,使聚合物宏观温度场局部升高。

1.2 对熔体黏度的影响

PP熔体属非牛顿性流体中的假塑性流体,黏度

低,流动性好,对温度较敏感。结晶时产生的热量会使熔体温度略有升高,而这部分热量作为内热源,会使熔体黏度降低,进一步增加熔体的流动性。

2 数值模型优化

现有的数值模拟本构方程是以材料宏观流体力学的可成型性分析为基础的,没有考虑聚合物结晶等微观相对制品成型过程的影响^[3]。

2.1 宏观本构方程

现有的能量方程是基于熔体宏观流动行为的本构方程^[4]。

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \quad i, j = 1, 2, 3 \dots \quad (1)$$

式中: C_v ——比热容;

k ——导热系数;

ρ ——熔体密度;

η ——熔体黏度系数;

^{*} 四川省教育厅2012年自然科学重点项目(K11240)

联系人:黄晓燕,教授,博士,主要从事材料成型教学和科研工作

收稿日期:2013-04-17

T ——熔体温度;

u ——流动速度;

t ——充模时间。

该方程对聚合物的物性参数和物理模型做了如下的假设和简化^[5]:

(1) 假设聚合物熔体为不可压缩的流体;

(2) 假设熔体自身不产生内热源,且充模过程中熔体温度变化不大;

(3) 把比热容当作常量,忽略成型过程中比热对温度场的影响。

2.2 存在的问题

上述宏观本构方程重点考虑了聚合物的流动形态,但对于结晶型聚合物来说是不合理的,很大程度上影响了数值分析的准确性^[6],主要体现在以下几个方面:

(1) 结晶型聚合物在结晶过程中放出了大量结晶焓,这种结晶焓会使熔体的宏观温度分布发生改变;

(2) 结晶具有时间性和区域性,故结晶时会导致制品局部形成明显的温度梯度;

(3) 成型温度的变化会对熔体的黏度、制品的残余应力、收缩、分子取向等产生明显的影响。

因此,结晶型聚合物注射成型过程中所释放出的结晶焓,其热能对温度场的影响是不容忽略的,要提高注射成型数值模拟的准确性,就要对原有的宏观本构方程进行修正,加入聚合物微观的结晶项。

2.3 加入结晶项的本构方程

为准确预测出由于晶态结构变化而导致的熔体流态及制品性能的变化,应在现有宏观本构方程中加入一个结晶项。由于熔体结晶所释放出的热量作为内热源,改变了熔体的黏度系数,故还应在本构方程中考虑结晶对黏度系数的影响^[7],加入黏度变化因子。由此得到新的基于结晶微结构特征的本构方程:

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = \frac{\eta_x}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \dot{H}_c \quad i, j = 1, 2, 3 \dots \quad (2)$$

$$\dot{H}_c = \rho C_c \dot{\theta} \chi_\infty \quad (3)$$

$$\eta_x = \frac{\eta(T, \dot{\gamma}, \chi)}{\eta(T, \dot{\gamma}, \chi = 0)} = 1 + f \exp(-h/\chi^m) \quad (4)$$

式中: $\dot{H}_c$ ——考虑了结晶热和相对结晶度的一个结

晶项^[8],用于度量结晶所释放的热量;

C_c ——结晶热;

$\dot{\theta}$ ——相对结晶度;

χ_∞ ——理想结晶度;

η_x ——结晶引起的黏度变化因子;

$\eta(T, \dot{\gamma}, \chi = 0)$ ——不考虑结晶时的黏度;

f, h, m ——材料参数,需通过实验来确定。

3 算例验证

为验证加入结晶项和黏度变化因子的数值模型比原宏观本构方程更准确,以 HSC 软件为载体,将该模型运用于结晶型聚合物的模拟分析,并与原宏观本构方程的分析结果作比较。

3.1 验证条件

用于验证的 PP 采用武汉石油化工厂生产的牌号为 T36f 的原料,密度为 0.91 g/cm^3 ,熔体流动速率为 $3.5 \text{ g/10 min}(210^\circ\text{C})$,注射时间为 99 s 。实验样本为图 1 所示话筒形试样,采用点浇口底部进浇。

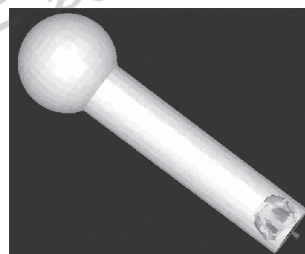


图 1 PP 试样

3.2 验证结果

选取注射时间为 99 s 时制品温度为分析比较样本,图 2 是以原宏观本构方程得到的温度分布图,制品芯层的最高温度为 151.69°C 。



图 2 原宏观本构方程注射模拟温度分布图

图 3 是加入结晶项后得到的温度分布图,最高温度为 154.79°C 。加入结晶项后其温度要比原宏观本构方程模拟分析结果高 3.1°C ,原因是 PP 在结晶过程中释放热量,其结晶焓导致成型温度的升高,这符合制品注射成型的实际情况。该结果说明加入结晶项的本构方程提高了模拟分析的准确性。

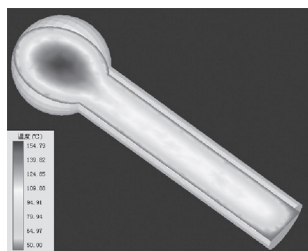


图3 加入结晶项后注射模拟温度分布图

4 结语

(1) 聚合物注射成型过程中,聚合物的晶态结构变化将对制品的物理和力学性能产生较大的影响;

(2) 结晶型聚合物的注射成型过程中,结晶会导致熔体温度局部升高,降低熔体的黏度,增加熔体的流动性;

(3) 通过在本构方程中加入结晶项,考虑了结晶对熔体黏度的影响、相对结晶度对制品性能的影响等因素,增加了数值模拟的准确性。

参考文献

- [1] Wang H, Zhou X H, Ruan X Y. Research on injection mold intelligent cost estimation system and key technologies[J]. Advanced Manufacturing Technology, 2003(3):215-222.
- [2] 陶红,周浩,薛振忠. PP 非等温结晶动力学处理方法的研究[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(4):31-34.
- Tao Hong, Zhou Hao, Xue Zhenzhong. Approach of non-isothermal

crystallization kinetics of polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(4):31-34.

- [3] Wang Y L, Yue C Y, Tam K C, et al. Relationship between processing, microstructure, and mechanical properties of injection molded thermotropic LCP[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(7):1 713-1 718.
- [4] 阮北,刘鹏. 结晶动力学研究进展[J]. 河北化工, 2006, 29(8):13-16.
- Ruan Bei, Liu Peng. The development of Crystallization kinetics[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2006, 29(8):13-16.
- [5] 马晓燕,梁国正,曹中林,等. 聚丙烯/聚烯烃弹性体共混物非等温结晶动力学及力学性能研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(7):11-15.
- Ma Xiaoyan, Liang Guozheng, Cao Zhonglin, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and mechanical properties of polypropylene / polyolefin elastomer blends[J]. China Plastics, 2004, 18(7):11-15.
- [6] 李德群,周华民. 塑料注射成形过程仿真软件的开发和应用[J]. 中国机械工程, 2002, 13(22):1 894-1 896.
- Li Dequn, Zhou Huamin. Development and Application of simulation system for plastic injection molding process[J]. China Mechanical Engineering, 2002, 13(22):1 894-1 896.
- [7] Pantani R, Coccorullo I, Speranza V, et al. Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30:1 185-1 222.
- [8] Lee K M, Kim K J. Melting and nonisothermal-crystallization behaviors of poly (trimethylene terephthalate)[J]. J Korean Fiber Soc, 1997, 34:860-867.

有机保温材料业迎来发展新机遇

6月20日,北京市发改委相关负责人表示,北京市绿色建筑行动实施方案即将印发。继福建、山东、江苏等省之后,北京也将执行建筑节能强制标准,绿色有机保温材料产业由此迎来了发展的新机遇。

4月以来各地连续出台的建筑节能强制标准,是对国家《绿色建筑行动方案》的细化落实。国家住建部科技与产业化服务中心墙材革新与结构技术处处长屈宏乐,在近日举行的2013年全国绿色建材与节能结构技术交流推广大会上表示,《绿色建筑行动方案》要求因地制宜、就地取材,大力发展安全耐久、节能环保、施工便利的绿色建材。加快发展防火隔热性能好的建筑保温体系和材料,多功能复合一体化墙体材料等建材。积极支持绿色建材产业发展,组织开展绿色建材产业化示范。这无疑为绿色建筑、绿色建材行业吹响了大发展的号角。

据介绍,今年初,国务院办公厅1号文件转发了国家发改委、住建部《绿色建筑行动方案》,要求开展绿色建筑行动,严格执行建筑节能强制标准。“十二五”期间,我国要完成新建绿色建筑10亿 m^2 ;到2015年末,20%的城镇新建建筑达

到绿色建筑标准要求;完成北方采暖地区既有居住建筑供热计量和节能改造4亿 m^2 以上,夏热冬冷地区既有居住建筑节能改造5000万 m^2 。公共建筑和公共机构办公室建筑节能改造1.2亿 m^2 ,实施农村危房改造节能示范40万套。

中国塑料加工工业协会聚氨酯制品专业委员会理事长林永飞表示,倡导绿色建筑理念,推广模塑聚苯板、挤塑聚苯板、硬质泡沫聚氨酯板等绿色有机保温材料、绿色建材已经成为我国建筑发展的主流方向。据他测算,按照《方案》要求的旧房节能改造目标,以每平方米200元改造标准计,建筑节能材料未来市场容量将高达2.6万亿元。

中国建筑标准设计研究院专家表示,虽然曾发生的火灾事故一度给有机保温材料产业带来严峻考验,但是,有机保温材料作为绿色建筑最具性价比的环保材料,其作用和地位是不可替代的。而要保证外墙保温防火安全,必须开发高阻燃性能、低烟、低毒、价格合理的有机保温材料。

据了解,我国是世界上最大的建筑市场,但目前95%以上仍是高能耗建筑,建筑能耗已占全社会能耗的27%。若不采取节能措施,2020年我国将有50%的能源消耗在建筑上。

(中化新网)