

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.009

注射成型工艺参数对 PP 制品结晶度影响的实验研究

周青¹, 白杨¹, 柳和生²

(1. 江西蓝天学院新能源与材料工程系, 南昌 330098; 2. 上饶师范学院, 江西上饶 334001)

摘要: 利用 5 因素 4 水平正交试验表安排 16 组实验, 通过对注射成型参数进行调节, 研究了聚丙烯制品结晶度随成型工艺参数发生变化的规律。结果表明, 对结晶度影响较显著的因素是保压压力, 影响较大的因素是模具温度, 熔体温度、保压时间和注射速度的影响较小。成型工艺参数对结晶度的影响主要是使分子在应力诱导下发生结晶, 在成型过程中降低熵。

关键词: 聚丙烯; 结晶; 工艺参数; 正交实验

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0031-04

Research on the Effect of the Injection Molding Technological Parameter on Crystallinity of iPP

Zhou Qing¹, Bai Yang¹, Liu Hesheng²

(1. Department of Materials, Jiangxi Bluesky University, Nanchang 330098, China; 2. ShangRao Normal University, Shangrao 334001, China)

Abstract: Based upon 5-factor / 4-level orthogonal test, 16 groups of experiments were designed. By adapting injection molding process parameters, the effect of PP process parameters on the crystallinity was studied. Several conclusions were indicated as follow: the packing pressure had an outstanding influence on the crystallinity; the mold temperature had larger influence on the crystallinity than the melt temperature, packing time and injection velocity. The main effect of injection molding parameters on the crystallinity was the crystallization of iPP induced by the stress, and lowering the entropy in molding process.

Keywords: PP; crystallinity; process parameters; orthogonal experiment

聚丙烯(PP)耐化学药品性好, 密度小, 用途广泛。但 PP 为结晶性塑料, 晶态 PP 和非晶态 PP 的密度相差约 13%^[1,2]。加工过程中, 不同的晶态分布会导致制品尺寸的明显变化, 研究 PP 在不同成型工艺参数下的结晶规律对提高其注射成型制品的质量具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 原料、设备和检测方法

PP: PM873, 玻璃化转变温度为 -10℃, 熔点为 170℃, SumAll-omer 公司;

注塑机: 海雄 HXL-65-W5, 宁波海雄有限公司。

试件为长方形平板制品, 采用一模两腔成型, 浇口为侧浇口, 侧面进胶。制品尺寸为 100 mm × 50 mm × 1 mm, 浇口尺寸为 5 mm × 0.8 mm。如图 1 所示。

结晶度采用间接测量法。PP 的晶体密度约为 0.95 g/cm³, 而非晶态 PP 的密度约为 0.85 g/cm³。测量出制品的密度后, 可通过式(1)计算出制品的整体结晶度^[2]。

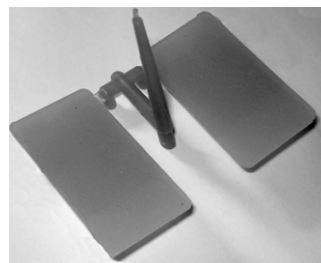


图1 制品

$$\text{结晶度} = (V_a - V) / (V_a - V_c) \times 100\% \quad (1)$$

式中: V_a ——完全无定形聚合物的比容(比容为密度的倒数);

V_c ——完全结晶聚合物的比容;

V ——试样的比容。

采用比重计测量制品的密度。所用仪器为 MH-2000L 型电子直读式比重计。

1.2 正交实验

(1) 实验因素和水平的选定

注射成型的工艺参数主要包括温度、压力、时

联系人: 周青, 副教授, 主要从事材料成型及机械制造研究

收稿日期: 2011-12-10

间和速度四个方面。综合前人研究结果,对制品结晶影响较大的注射成型工艺参数主要有:注射压力、保压压力、保压时间、注射速度、模具温度、冷却时间等。笔者选择注射速度、保压压力、保压时间、模具温度、熔体温度和冷却时间作为研究参数。考虑到结晶是一个具有时间松弛性的行为,笔者把所有实验的冷却时间都设定为 20 s,以提供给制品足够的冷却和结晶时间。通常情况下,与本研究制品尺寸相仿的塑料件,其成型冷却时间都不会超过 5 s (一般成型总周期在 10 s 左右)。其他实验因素和水平选择如表 1。

表 1 实验参数取值范围

项目	取值范围
注射速度 / $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	20 ~ 50
保压压力 / %	25 ~ 85
保压时间 / s	2 ~ 5
模具温度 / $^{\circ}\text{C}$	30 ~ 60
熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$	190 ~ 250

(2) 正交表的选定

考虑到实验数据分析的准确性和实验的复杂性,选择正交试验表为 5 因素 4 水平正交表。共需进行 16 次试验。实验安排如表 2。

表 2 实验安排表

实验编号	注射速度 / $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	保压压力 ¹⁾ / %	保压时间 / s	模具温度 / $^{\circ}\text{C}$	熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$
1	20	25	2	30	190
2	20	45	3	40	210
3	20	65	4	50	230
4	20	85	5	60	250
5	30	25	3	50	250
6	30	45	2	60	230
7	30	65	5	30	210
8	30	85	4	40	190
9	40	25	4	60	210
10	40	45	5	50	190
11	40	65	2	40	250
12	40	85	3	30	230
13	50	25	5	40	230
14	50	45	4	30	250
15	50	65	3	60	190
16	50	85	2	50	210

注: 1) 保压压力为注塑机系统最大压力 (160 MPa) 的百分数。

1.3 实验过程

每组实验参数注射 11 个制品,前后 3 个作为废品,中间 5 个制品作为实验标的。制品注塑成型后至少放置 1 h 使得结晶稳定。对每组制品进行成组测量,测量出来的密度作为 5 个制品的平均密度。

2 实验结果分析

笔者对各组注射制品进行了检测并对测试结果进行了换算,测量和换算结果如表 3 所示。对表

3 数据进行分析,得到的极差等数据见表 4。

表 3 实验结果及换算结果

实验编号	体密度 / $\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$	结晶度 / %
1	0.898	0.51
2	0.903	0.56
3	0.908	0.61
4	0.913	0.66
5	0.895	0.47
6	0.900	0.53
7	0.912	0.64
8	0.916	0.69
9	0.892	0.45
10	0.901	0.54
11	0.910	0.63
12	0.918	0.70
13	0.897	0.49
14	0.906	0.58
15	0.906	0.59
16	0.915	0.67

表 4 各因素和水平均值及极差分析表

均值与极差	注射速度 / $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	保压压力 / %	保压时间 / s	模具温度 / $^{\circ}\text{C}$	熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$
均值 1	0.585	0.480	0.585	0.607	0.583
均值 2	0.583	0.552	0.580	0.593	0.580
均值 3	0.580	0.617	0.582	0.573	0.583
均值 4	0.582	0.680	0.583	0.557	0.585
极差	0.005	0.200	0.005	0.050	0.005

2.1 保压压力对结晶度的影响

由表 4 可知,保压压力对结晶度的影响最明显,并呈直线正相关的关系。从热力学的观点来看,要使高聚物结晶,结晶过程的自由能变化必须小于零,即 $\Delta F < 0$ 。而: $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, 由于结晶是从无序到有序的过程,所以总有 $\Delta S < 0$ 。为了满足 $\Delta F < 0$,必须 $\Delta H < 0$ 且 $|\Delta H| > T|\Delta S|$ 。当压力较大时,分子取向增大,规整性也就增大,这使得非晶相已经具有一定的有序性。这样结晶时 $|\Delta S|$ 减小,结晶更易进行。所以当压力增大时,结晶度增加。

另一方面,大的保压压力会使制品的残余应力增大,而应力会诱导分子发生结晶,高分子的应力诱导结晶是一个很常见的现象^[2]。J. X. Guo 等^[3,4]对二维注射成型过程进行了数值模拟,重点对剪切诱导结晶模型进行了研究,他们认为应力引起分子链取向,这种取向会导致塑料平衡熔点升高和过冷度增大,引起结晶度增加。

2.2 模具温度对结晶度的影响

模具温度对结晶度的影响一般,且呈现负相关。模温越高,结晶度越低,见表 4。

结晶是一个吸热的过程,也是一个熵增的过程。根据结晶理论,结晶可以分为晶核的形成和晶

粒的长大两个过程。其中晶核形成有自生晶核和外加晶核。笔者所用材料没有外加晶核,主要是自生晶核。自生晶核需要有一定的过冷度,一般过冷度加大,结晶度也会有所增大。这可以解释模具温度较低,结晶度较大这个现象。

模具温度较低时,熔体流动过程的取向会加大,尤其是熔体表面冷却较快,使熔体表面和里层发生剪切,取向会很明显。X. Guo等^[5,6]在研究中发现,分子取向会决定成核的诱导时间,剪切场带来的取向诱导成核,从而增加成核速度。

2.3 熔体温度对结晶度的影响

熔体温度对结晶度的影响很小,这是很意外的现象。因为熔体温度的高低会影响冷却速度,从而影响过冷度,带来结晶度的变化。但是实验数据表明情况并非如此。似乎熔体温度的高低对结晶度没有什么显著影响。

这个现象可以从以下两方面进行解释。

首先,由于制品壁较薄,体积不大,所包含的熔体热量不大,熔体温度高低并不能显著影响过冷度的变化,另外薄壁制品的热量能够迅速被模具吸收,制品很快就会凝固,对结晶度影响不大。

其次,由于塑料的热导率很低,尤其是表层熔体在模具中凝固后,热量的传导更慢。由于冷却时间设置较长,制品的结晶主要以后期结晶为主,制品内部由快速冷却带来的初期结晶并不显著。制品芯部的晶体主要是表层初生晶核向芯部延伸导致的,此时的冷却是一个稳定的过程,与熔体温度的关系不大。

2.4 注射速度对结晶度的影响

注射速度对结晶度的影响也不明显。谢刚等^[7]的研究表明,注射速度与剪切速率的关系如式(2):

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{n} \right) \frac{Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

式中: $\dot{\gamma}$ ——剪切速率;

n ——非牛顿指数;

R ——流道半径;

Q ——注射速度。

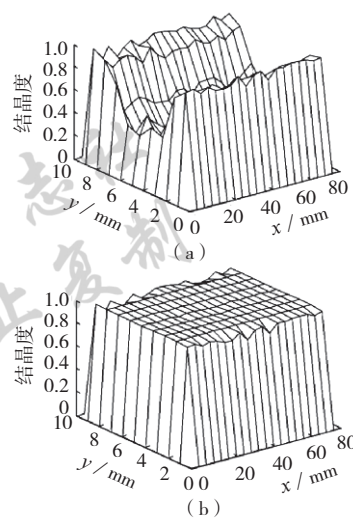
R 、 n 一定时, Q 与 $\dot{\gamma}$ 成正比。当 Q 增大, $\dot{\gamma}$ 也会相应增大,分子取向程度加剧,分子链段的规整性也增大, $|\Delta S|$ 减小,结晶更易进行。注射速度增大,结晶度增大。

注射速度增大会增加材料内部的应力,一般得

到的晶体为细晶组织。细晶组织的晶界多,实际结晶度是偏低的,注射速度过大,结晶度又会下降。且注射速度过大,成型压力增大,制品密度增加,分子间隙减少,结晶也较难发生。这两种情况影响的叠加,导致注射速度对结晶度的影响较小。

2.5 保压时间对结晶度的影响

保压时间对结晶度的影响也较小,但是呈现细微的先降后升的变化。保压主要是为了防止制品出现倒流。严波等^[8]的研究表明,在注射温度为260℃,模具温度为20℃时,制品在30 s和40 s时内部结晶程度不同,如图2。



a—30 s; b—40 s

图2 制品内部结晶程度

当保压时间较短时,倒流可能发生。但发生倒流的主要是没有结晶的熔体,这些熔体由于处于制品内部,后期结晶困难,所以倒流后会减少制品内非晶部分,因此保压时间短,结晶度高。

保压时间延长使浇口冻结,熔体不再发生倒流,制品内部的熔体在压力作用下会发生部分诱导结晶,这又会使得结晶度提高。但制品内部结晶情况总体没有表面好,所以曲线后段没有前段高。另外,制品芯部的结晶主要还是发生在开模以后的一段时间,可能几天甚至几周。

2.6 结论

对结晶度影响较显著的因素是保压压力,应力会减小熵,使得结晶更易进行。

保压时间对制品结晶度影响较小,原因是结晶主要发生在制品表面,保压时间的延长并不能使制品在成型阶段内部得到完善晶体。

熔体温度对制品结晶度的影响较小,主要是因为结晶发生在制品冷却阶段,与充模阶段的熔体温度有时间上的离域关系,关联不大。

成型工艺参数对结晶度的影响主要是使分子在应力诱导下发生结晶。

3 结语

笔者研究的制品浇口在一侧,取向对结晶有影响。如果能够找到合适的制品,规避或者减少取向的影响,实验数据可能会更有规律。

笔者没有讨论冷却时间对结晶的影响。实验数据发现,保压时间对结晶的影响有进一步研究的价值,也许长时间保压的后期与冷却有类似作用。

模具温度对结晶影响较小这个结论需要在更宽温度范围内进行实验验证。尤其是 80~120℃ 范围,有文献显示在此温度范围内会产生结晶峰^[9],并且降温速度越快,结晶峰温度越低。

参考文献

- [1] 何曼君. 高分子物理[M]. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 57, 58, 78-81.
- [2] 马德柱. 高聚物的结构与性能[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 1995: 100, 101, 103-114, 123, 135.
- [3] Guo J X, Narh K A. Computer simulation of stress-induced crystallization in injection molded thermoplastics. Polym Eng Sci, 2001, 41 (11): 1996-2012.
- [4] Guo J X, Narh K A. Simplified model of stress-induced crystallization kinetics of polymers. Adv Polym Technol, 2002, 21 (3): 214-222.
- [5] Guo X, Isayev A I, Guo L. Crystallinity and microstructure in injection moldings of isotactic polypropylenes. Part 1: A new approach to modeling and model parameters. Polym Eng Sci, 1999, 39 (10): 2096-2114.
- [6] Guo X, Isayev A I, Demiray M. Crystallinity and microstructure in injection moldings of isotactic polypropylenes. Part II: Simulation and experiment. Polym Eng Sci, 1999, 39 (11): 2132-2149.
- [7] 谢刚, 唐瑞敏, 张新, 等. 注射成型工艺参数对聚丙烯结晶度的影响[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2007 (2): 155-158.
- [8] 严波, 李阳, 孔啸, 等. 塑料注射成型结晶过程三维数值模拟[J]. 高分子学报, 2011 (2): 173-179.
- [9] Ying Jiru. Microstructure and properties of PP / POE blends [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.

碱式硫酸镁晶须

——国际品质的新型塑料增强(固)剂



满足汽车用聚丙烯的高刚性、轻质减重、尺寸稳定、耐划抗划、美观光洁的环保型新材料。

解决制品刚性高而顶白现象的发生。

本产品适合 PE、ABS、PS、PA-6 等加工使用

营口威斯克化学有限公司

地址: 辽宁营口市老边区工业园钢铁工业产业园区 邮编: 115005

垂询热线: 18242663473, 0417-3801498 传真: 0417-3801048

联系人: 孙贵楠(先生)

公司网址: www.wskchem.com 电子信箱: wskchem@wskchem.com