

模压温度、压力和原料预热对聚碳酸酯厚板性能的影响^{*}

雷佑安^{1**} 曾繁涤² 刘丽华¹ 熊传溪³

(1. 河南城建学院化学与化学工程系, 平顶山 467036; 2. 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074;

3. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要 研究了模压温度、模压压力以及原料预热等工艺条件对聚碳酸酯(PC)厚质板材制品密度、拉伸强度以及形态结构的影响。研究表明,采用先预热—模压成型的PC板材密度、力学性能优于直接模压成型制品,其最佳工艺为:200℃预热处理1 h,240℃/10 MPa压力下模压30 min。所得制品密度为1.19 g/cm³,拉伸强度可达到63.5 MPa。

关键词 聚碳酸酯 模压工艺 加工性能 力学性能

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,因其综合性能优异,广泛应用于众多高新技术领域^[1-2]。PC制品多采用注射、挤出、吹塑等成型方法^[3],制品厚度多为1~10 mm。如采用注射^[4]工艺制备30 mm以上的PC厚板,对注射温度、压力、速度、模具温度、成型周期等工艺条件^[5-6]控制有着很高的要求,极大地限制了PC厚壁制品的开发和进一步使用。

模压成型工艺^[7-8]是将一定量的模压料放入模具中,在一定温度和压力作用下成型制品的一种加工方法。相比注射成型工艺,模压成型具有工艺控制简单,设备成本低,制品尺寸精确等优势,是制备面积较大的厚质塑料板材的理想成型方法^[9]。笔者通过模压法制备厚度为30 mm的PC厚质板材,研究了原料预热、模压温度、压力等对PC板材性能与形貌的影响,得到了最佳的模压工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: Makrolon 2805型,德国拜耳公司。

1.2 主要设备

平板硫化机: QLB350×350×2型,无锡市第一橡塑机械厂;

万能试验机: RGT-30A型,深圳瑞格尔仪器有限公司;

电热鼓风恒温干燥箱: 202B-0型,上海亚明热处理设备公司。

1.3 实验步骤

(1)原料的处理:将PC粒料置于100℃电热鼓风恒温干燥箱中干燥24 h,放在干燥器中备用。

(2)试样的制备:

方案一:直接模压成型。调节硫化机温度(上下两板温度相同)分别为200、220、240、260、280℃,将干燥后的PC粒料放入模具中,放入平板硫化机中,加压,压力分别采用5、10、15、20 MPa,每隔5 min排气一次,保压1 h,冷却,脱模。

方案二:预热—模压成型。调节硫化机温度(上下两板温度相同)分别为180、200、220℃,将干燥后的PC粒料放入模具中,放入平板硫化机中,预热1 h,然后加压排气数次,再升温至220~280℃,保压30 min,冷却,脱模。

(3)制品后处理:将制品置于电热鼓风恒温干燥箱于120℃干燥4 h,缓慢冷却,消除制品内应力。

1.4 测试与表征

(1)密度测试:采用排水法进行。

(2)拉伸强度和拉伸弹性模量:按国标GB/T 1043-1992在万能材料试验机上进行,拉伸速度为10 mm/min。

(3)形貌观察:将试样在Nikon Coolfix4300数码相机下拍照,观察试样的形貌。

2 结果与讨论

PC分子刚性大,分子运动和滑移困难,熔融温度高,熔体粘度大^[10],加工条件难于控制,容易导致制品内应力集中^[11]和出现各种缺陷^[6],这是注射成型工艺难以制备厚壁制品的内在原因。模压工艺是将原料在模具中加压,使其熔融流动并均匀地充满

^{*} 国家自然科学基金项目(50902075);河南省科技计划项目(102102210480);河南省教育厅自然科学研究指导计划项目(2010B430001)

^{**} 通讯作者

收稿日期:2011-05-08

模腔,由于原料受力均匀,大分子运动行程小,分子链力学松弛充分,取向程度低,内应力小、缺陷少。反映在 PC 产品性能上就是尺寸稳定、力学性能高,表现性能好(即制品密实、均匀)。由于 PC 在熔融状态下呈现牛顿流体流变特性,即模压温度对 PC 熔体粘度(加工性能)的影响远超过模压压力。另一方面,原料是否完全塑化、气泡是否排出将会对制品的性能产生很大的影响^[6,10]。因此,笔者着重讨论模压温度、压力以及原料预热对 PC 厚板拉伸强度、密度和熔融形态的影响。

2.1 原料预热、模压温度和压力对 PC 密度的影响

(1) 原料预热对 PC 密度的影响

模压前对原料进行预热具有两个作用,即提高温度、便于成型以及干燥去除水分^[10]。但不同预热温度对颗粒塑化和内部气体排出的影响较大。若在成型过程中排除内部气体,则制品无气泡、缺陷少,所得制品密度比较高、力学性能较好。表 1 为采用不同预热温度,10 MPa 压力下,240℃模压成型时 PC 试样密度与温度关系。

表 1 预热温度对试样密度的影响

预热温度 /℃	160	180	200	220
试样密度 /g·cm ⁻³	1.178	1.186	1.19	1.183

从表中可看出,试样密度随着预热温度的升高呈现先升后降的趋势,在 200℃达到极大值。原料放入模具后,与模具接触的表层颗粒首先受热软化,并不断向内部 PC 颗粒传热,在温度和压力作用下,PC 粒子不断软化并被压缩,气体由 PC 粒料间的缝隙逸出。由于 PC 是热的不良导体,热量传递慢,内部颗粒达到塑化变形的时间很长。因此当预热温度较低时,PC 粒子压缩变形程度较低,颗粒间空隙较多,模压时气泡多、密度较低;当预热温度过高时,与模具接触的外层 PC 颗粒已熔融,PC 内部气体来不及排出,故密度较低。而当温度为 200℃时,与模具接触的外层 PC 颗粒塑化变形但并未熔融,在模压过程中便于排除内部颗粒间的气体,所得制品密度最大。由此可见 200℃是合适的预热温度。

(2) 模压温度对 PC 密度的影响

模压温度是 PC 模压加工的主要控制因素。侯珍秀等^[9]研究发现模压温度对 PC 试件壁厚均匀性和银纹等缺陷的产生有着很大的影响,笔者的实验也证实了其决定性作用。图 1 为模压压力为 10MPa,不同模压温度与 PC 试样密度的关系曲线。从图中可看出,试样密度随着模压温度的升高呈现

先升后降的趋势,在 220℃时达到极大值。当模压温度低于 PC 熔融温度(220~230℃)时,温度越低,聚合物大分子的运动和相对滑移越困难,粒料越难以塑化均匀,颗粒间空隙较多,制品密度低;当模压温度高于 PC 熔融温度时,聚合物大分子运动加剧,聚合物粘度和刚性下降^[12],与模具接触的外层 PC 率先受热熔融,在压力作用下,包裹里面的 PC 粒料,并堵塞粒料间缝隙,制品内气泡无法排出,密度较低。由图 1 还可看出,预热-模压比直接模压得到的 PC 制品密度高。这是由于直接模压时,外层颗粒受热塑化变形,而传热慢导致内部颗粒温度低,来不及塑化变形就被外层熔融体包裹,粒料内部气体无法排出,当模压温度上升时,粒料内外温差更大,包裹和堵塞现象更加严重,因此制品内部空隙更多,密度较低。

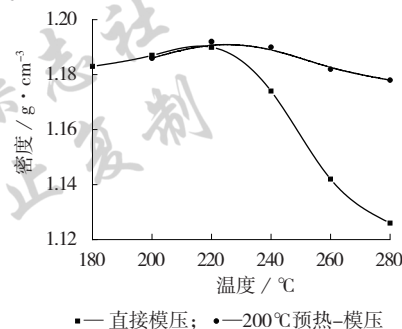


图 1 不同模压温度下 PC 试样的密度

经 200℃预热处理后,粒料达到预热温度后逐渐软化,在熔融温度下,聚合物大分子的滑移运动、粒料的逐步塑化变形以及颗粒间气体逐步排出同步进行,制品气泡少,内部缺陷少,透明性高,密度也较高。因此,要制备 PC 厚板,最适宜的成型温度为 220~240℃。

(3) 模压压力对 PC 密度的影响

压力的作用是使物料流动、充满模腔、减少缺陷,使制品结构密实、提高其力学性能。本实验在优化的温度条件下,采用在 200℃预热,240℃模压成型。结果如表 2 所示。

表 2 模压压力对试样密度的影响

成型压力 /MPa	5	10	15	20
试样密度 /g·cm ⁻³	1.187	1.191	1.188	1.187

由表 2 数据可以看出,随着压力的升高,试样的密度呈现先升后降的趋势。在传热的作用下,压力的增加促使 PC 颗粒的熔融形变,同时也进一步压缩粒料之间的间隙。而密度的变化取决于粒料间隙的大小和气体的排出情况。当压力较低时,粒料间

隙较大,含有的气泡较多,密度较低。但当压力太高时,由于和模具接触的表层 PC 颗粒已经熔融,表面层压缩密实,阻碍了 PC 内部气体的排出,制品内部残留气泡较多,密度偏低。

因此,要使制备的 PC 板材具有较少的缺陷,无气泡,应适当增大模压压力,相比注射工艺,远远低于所需的 80~200 MPa 压力^[13-14],显示出模压法在制备 PC 板材的优势。综合模压温度和预热的影响,成型工艺应采用 200℃预热 1 h,成型压力 10 MPa,成型温度 220~240℃较好。

2.2 原料预热、模压温度和压力对 PC 拉伸强度的影响

(1) 原料预热对 PC 拉伸强度的影响

拉伸强度是 PC 制品力学性能的重要指标之一,是指材料在拉伸试验中断裂为止所受的最大拉伸应力。根据聚合物强度理论,除了聚合物大分子化学键强度的主因外,内部的应力集中是造成材料拉伸破坏的重要原因,聚合物会在应力集中的部位断裂,继而引起整个材料的破坏。对于 PC 板材而言,气泡的存在会造成制品内的几何不连续以及应力集中,当 PC 试样受到拉伸外力时,气泡周边首先断裂直至整个样品拉断。卢子兴等^[15]对无缺陷和含缺陷的硬质聚氨酯泡沫塑料试件拉伸试验证实了这一论断,表 3 的实验得到了相似的结果。从表 3 可看出,预热温度在 200℃时试样拉伸强度最高,说明粒料在该温度下塑化变形以及颗粒间气体排出同时进行,制品气泡少,密度高,拉伸强度大。实验结果表明预热-模压的方法能够有效减少气泡,制得力学性能较好的 PC 制品。

表 3 预热温度对试样拉伸强度的影响

预热温度 / °C	160	180	200	220
拉伸强度 / MPa	45.2	54.3	63.5	57.4

(2) 模压温度对 PC 拉伸强度的影响

图 2 为不同成型工艺下, PC 试样的拉伸强度与温度关系曲线。

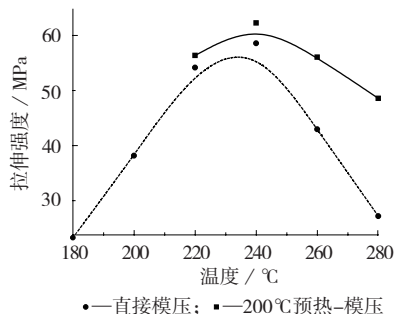


图 2 PC 试样的拉伸强度与成型温度的关系

由图 2 可知: 预热-模压比直接模压所得制品拉伸强度大。由于原料预热减少了 PC 粒料的间隙, 有利于模压时排出气体, 减少气泡, 故此拉伸强度较大; 模压温度在 240℃时材料拉伸强度达到最大值。虽然 220℃成型密度比 240℃时略高, 但 PC 分子刚性大, 熔体粘度高, 220℃时需要的塑化时间更长^[4], 且中间粒料难以塑化完全, 塑化不均匀, 因而强度略低于 240℃成型的试样。由此可见, 制备力学性能较好的 PC 制品不但要消除气泡缺陷的影响, 还需要在较高的温度下加工, 使粒料塑化完全, 材料才能均匀密实、强度高。

(3) 模压压力对 PC 拉伸强度的影响

表 4 为采用在 200℃预热, 240℃模压成型时成型压力与 PC 试样密度关系。从表 4 数据可看出, 成型压力对试样强度影响较小, 在 10 MPa 时试样拉伸强度最高。模压压力太低, PC 颗粒塑化不完全, 且粒料内部气体难以排出, 强度稍低。模压压力太高, 与模具接触的外层 PC 颗粒被压缩密实, 阻碍了 PC 内部气体的及时排出, 强度降低。

表 4 模压压力对试样拉伸强度的影响

成型压力 / MPa	5	10	15	20
拉伸强度 / MPa	56.2	63.5	61.2	58.2

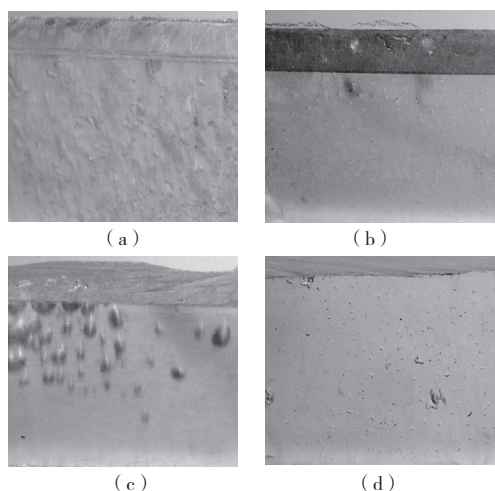
由以上分析可看出, 成型压力为 10 MPa, 200℃预热 1 h, 然后在 220~240℃模压 0.5 h 的试样密度和拉伸强度均较好。其最大拉伸强度可达到 63.5 MPa, 接近甚至高于通用 PC 材料强度。

2.3 PC 厚板形貌分析

光学显微技术是研究材料微观形貌、揭示材料结构与性能关系的重要表征手段。管蓉等^[12,16]利用显微镜系统研究了加工参数对微孔 PC 性能的影响。笔者采用显微拍照观察到了 PC 模压成型中 PC 塑化和气泡的排出过程, 为 PC 厚板中气泡含量、塑化程度与制品密度和力学性能之间的关系提供了直观的证据。图 3 为不同模压条件下所得 PC 板材在数码相机下拍摄的形貌图。

从图 3a 可看出, 220℃直接模压成型时, 模压温度较低, 所得 PC 板材塑化不完全, 制品里面可看见白色未塑化 PC 存在。240℃直接模压成型的板材(图 3b)塑化、排气均比较充分, 形貌较好。280℃直接模压成型时(图 3c), 模压温度太高, 与模具接触的表层 PC 迅速熔融, 粒料间气体的排出困难, 制品气泡较多。经过 200℃预热, 有利于 PC 粒料的软化排气, 然后在 240℃模压成型, 制品塑化完全、密实均

匀、气泡较少,外观最好(图 3d)。



a—220℃直接模压成型; b—240℃直接模压成型;
c—280℃直接模压成型; d—200℃预热,240℃模压成型

图 3 PC 模压板材的形貌图

3 结论

(1) 预热—模压成型工艺可有效提升 PC 塑化程度,减少气泡含量,制得的 PC 板材密度、力学性能均高于直接模压成型制品。

(2) 预热—模压制备 PC 厚板材的最佳工艺为:先在 200℃对 PC 预热处理 1 h,然后在 240℃/10 MPa 压力下模压 30 min。所得制品密度为 1.19 g/cm³,拉伸强度可达到 63.5 MPa。

参考文献

- [1] 金祖铨,吴念.聚碳酸酯树脂及应用[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [2] Kim W B, Joshi U A, Lee J S. Making polycarbonates without employing phosgene: An overview on catalytic chemistry of

intermediate and precursor syntheses for polycarbonate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43 (9): 1897-1914.

- [3] 王彦荣,景政红.聚碳酸酯的生产工艺及市场[J].合成树脂及塑料,2010,27(5):58-63.
- [4] 丁常楷,曹继华.聚碳酸酯厚壁制品的注射成型[J].中国塑料,2005,19(10):70-73.
- [5] 李名章,王春涛.厚壁制件的注射成型工艺探讨[J].工程塑料应用,2001,29(6):14-16.
- [6] 吴利英.聚碳酸酯的注射成型工艺[J].工程塑料应用,2003,33(10):22-24.
- [7] 石安富,龚云表.工程塑料手册[M].上海:上海科学技术出版社,2001.
- [8] 梁国正,顾媛娟.模压成型技术[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [9] 侯珍秀,夏祥东,王仲仁.胀形法加工聚碳酸酯板材制品的工艺参数研究[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(2):202-204.
- [10] 周达飞,唐颂超.高分子材料成型加工[M].第2版,北京:中国轻工业出版社,2005.
- [11] 郭国谊.浅析 PC 注塑成型中降低内应力的方法[J].新余高专学报,2005,10(2):24-26.
- [12] 肖兆新,管蓉,蒋亚静,等.加工参数对微孔 PC 泡孔性能的影响[J].塑料工业,2007,35(5):27-30.
- [13] 陈大生.聚碳酸酯的特性及射出成型[J].化学工程与装备,2009(9):87-90.
- [14] 杨其,王鹏驹,黄亚江,等.注塑参数对聚碳酸酯成型收缩率的影响研究[J].工程塑料应用,2003,31(4):20-22.
- [15] 卢子兴,石上路,王建华.缺陷形式对泡沫塑料拉伸强度的影响[J].北京航空航天大学学报,2004,30(8):783-786.
- [16] 向帮龙,管蓉,方荃,等.模压法制备微孔发泡聚碳酸酯片材[J].材料科学与工艺,2007,15(2):233-236.

STUDY ON MOLDING OF THE PC THICK BOARD

Lei Youan¹, Zeng Fandi², Liu Lihua¹, Xiong Chuanxi³

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACTS A PC thick board with higher mechanical properties was prepared through molding processing. Our investigation result showed that the board through preheat-molding had higher density and better mechanical properties than that through direct molding progress. Preheating the PC for an hour at 200℃ and molding 30 minutes at 240℃, 10 MPa was the optimal progress to prepare PC thick board.

KEYWORDS polycarbonate, molding, processing properties, mechanical properties

自主技术本体 ABS 投放市场

国内首家拥有自主知识产权本体 ABS 树脂产品的企业—上海华谊聚合物有限公司,在宁波向业界展示了其本体法 ABS 生产专利技术。该公司宣布,在上海化学工业区建成 20 万 t/a 本体 ABS 装置的一期 3.8 万 t/a 生产线,将于近期投产运营。

上海华谊聚合物有限公司是上海华谊(集团)公司为自主开发本体 ABS 树脂技术而创立的全资子公司。公司已向市场推出可应用于注塑通用级、板材挤出和合金用改性领域等 5 个规格产品。

到 2015 年,该公司将在一期项目的基础上扩能,达到 40 万 t/a 的生产能力。(中化网)