

聚砜注塑工艺及制品缺陷对策

张甲敏 连照勋

(河南科技学院化学化工学院, 新乡 453003)

摘要 介绍了聚砜(PSU)的结构、性能,并结合制品设计、模具设计等对 PSU 的注射成型要点进行了讨论。详细分析了 PSU 的注塑工艺参数,系统阐述了 PSU 在注射成型中常见的缺陷及解决方法。

关键词 聚砜 注塑工艺 制品缺陷

聚砜(PSU)结构中含高度共轭的二苯撑砜基,其原子位置固定,因而具有较高的刚性和硬度,不易断裂和蠕变,而其中的二苯丙烷基团又使 PSU 具有较好的柔性和韧性^[1-2]。因此 PSU 具有优良的综合性能,如既刚又韧,耐热、耐寒、耐老化,可在-100~150℃下长期使用,抗蠕变性能好,耐无机酸、碱、盐及高压蒸汽,无毒,透明度高,硬度大,绝缘性优良,耐离子辐射,有自熄性能。但 PSU 吸湿大,吸水率为0.2%~0.4%,在熔融状态下接近于牛顿流体,类似于聚碳酸酯,其流变性能对温度比较敏感,注射成型会存在银纹、气泡、表面划伤等缺陷。针对这些问题,笔者讨论了 PSU 注射成型的要点,详细分析了 PSU 的注塑工艺参数,并指出了 PSU 在注射成型中常见的缺陷及解决方法。

1 注塑前准备

1.1 原材料外观检验

原材料外观包括原料色泽、粒子大小及均匀性等几个方面。PSU 树脂为淡黄色或淡棕色,呈颗粒状,树脂颗粒的颜色直接影响制品表现的颜色。不同的厂家生产的 PSU 色泽有所差异,甚至在相同批次的原材料中,颜色的深浅也不一致,有的 PSU 中还掺杂造成制品表面产生黑点的色料。出现这种情况,主要是由于厂家对生产工艺、原料质量控制不严所致。

针对以上问题,应在原材料外观检验过程中尽可能挑出有色斑的材料,并加强原材料入厂验收的外观检验及带黑点粒料含量的测定等。

1.2 原材料干燥

PSU 中的水分是指吸收的大气中的水汽或制备树脂过程中没有排完的游离水分。而挥发分是指 PSU 受热受压时所释放的低分子物质如氨、甲醛与结合水等。PSU 因其大分子上含有亲水基团,容易吸湿,有吸附水的倾向,致使其含有不同程度的水分。当水分高过规定含量时,轻则使制品表面出现

银丝等缺陷,重则会使 PSU 在注塑时产生降解,使其流动性过大,成型周期延长,制品收缩率增大,出现多孔、翘曲、表面带有波纹和闷光等现象。更重要的是降低了制品的电性能和力学性能,严重地影响到外观和内在质量,使各项性能指标显著降低。因此,注塑前必须使原料含水量降低到一定限度,对其进行干燥处理是非常必要的。

在 PSU 干燥过程中应加强烘料工艺的控制,要求 PSU 树脂的含水率不大于 0.05%;烘料设备选用烘箱或料斗干燥机,烘箱温度 110~130℃,干燥时间为 6~10 h。

2 PSU 性能分析

在设计制品时,应先查看所选用的原材料的力学性能、热性能及其它性能是否满足制品需要^[3]。

表 1 列出了 PSU 的各项性能参数。

表 1 PSU 的性能参数

项 目	数 值	项 目	数 值
拉伸强度/MPa	70.3	拉伸弹性模量/GPa	2.48
弯曲强度/MPa	106	压缩强度/MPa	96
玻璃化转变温度/℃	190	脆化温度/℃	-101
热导率/ W·(m·K) ⁻¹	0.26	比热容/ J·(kg·℃) ⁻¹	1 005
长期使用最高温度/℃	150	热分解温度/℃	426
耐热温度/℃	149~174	摩擦系数	0.67
可燃性	自熄	耐酸性	优
耐碱性	优	耐溶性	稍差

3 注射成型要点

3.1 制品及模具设计

制品设计过程中可以利用 CAE 技术进行成型过程模拟,并结合生产实践经验,以合理利用分析结果指导设计,减少试模次数,消除设计中的错误。PSU 的流动性差,为使成型能顺利进行,制品厚度应不小于 1.5 mm。PSU 对缺口较为敏感,直角和锐角的存在将会形成应力集中,使制品的强度下降,因此

要求对这些部位采用圆弧过渡($R=0.5\sim1.0\text{ mm}$)。PSU 的成型收缩率比较稳定,熔体流动方向与垂直流动方向的收缩率基本一致,为有利于制品脱模,减小脱模过程中产生的应力,脱模斜度取50:1。为得到外观光洁明亮的制品,要求模具型腔的表面粗糙度为 $0.4\text{ }\mu\text{m}^{[4-6]}$ 。

成型模具必须具有极好的排气性。气体主要沿分型面排气,可在分型面处开设排气槽,以防止困气烧焦。排气槽深度以小于 0.08 mm 为宜,以免造成溢料。

3.2 收缩率的计算及选择

PSU 的收缩率按式(1)计算。

$$\text{收缩率} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\%$$

(1)

式中: L_0 ——室温时的模具尺寸;

L_1 ——室温时 PSU 制品尺寸。

PSU 的收缩率一般为 $0.4\%\sim0.8\%$,收缩率的选择需注意以下事项:

- (1) 按收缩率的范围取中间值,即取其平均收缩率;
- (2) 对壁厚制品取上限,对于壁薄制品取下限;
- (3) 制品各部分的收缩率各不相同,可根据具体情况加以选择;
- (4) 如有金属嵌件时,收缩率应取小些。结构中有较大金属轴或金属套嵌件时,其成型尺寸应从外型尺寸减去金属轴、套尺寸后再乘以收缩率方可;
- (5) 制品的形状、壁厚、浇口、成型条件不同,或者由于制品公差较小,制品的实际收缩并不一定按所定的收缩率收缩。

3.3 成型设备

根据 PSU 的性质选用螺杆式注塑机。采用的螺杆形式为单头、全螺纹、等距、低压缩比、渐变型螺杆,其长径比为 $14\sim20$ 。由于 PSU 的熔体粘度高,为减轻螺杆转动负荷,要求注塑机具备低档调速装置。机筒最高温度需能控制到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。喷嘴使用延伸式喷嘴,喷嘴孔径大于 5 mm 。

3.4 注塑工艺参数

PSU 属于非结晶性高聚物,无明显熔点。其玻璃化转变温度为 $190\text{ }^\circ\text{C}$,成型温度在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,所得制品呈透明状。

表2列出巴斯夫公司生产的牌号2000(特性粘度为 $0.45\sim0.55$)的PSU树脂具体的注塑工艺参数。

表2 PSU 树脂(牌号2000)注塑工艺参数

项 目	温度/ $^\circ\text{C}$	注塑压力/ MPa	成型周期/ s
数 值	280 ~295	7 ~10	20 ~60

4 注塑工艺参数分析

4.1 成型温度

PSU 的熔体粘度比尼龙(PA)、聚苯乙烯(PS)等塑料高得多,且对温度变化十分敏感。温度太低,熔体不能注满型腔,成型的制品有缺料现象;温度太高,则易使 PSU 发生降解,最终成型的制品性能变差,特别容易使制品表面出现色差、颜色不一致。这也是 PSU 的注塑工艺较其它塑料要求较高的主要原因,特别是壁薄、流道长、嵌件大的制品的工艺要求更加苛刻。为避免和改善塑料制品内应力的产生,通过提高温度来降低粘度比提高压力更有效。因 PSU 的成型温度较高,在保证顺利充模和制品质量的前提下,机筒温度尽量不要太高,以免引起 PSU 在机筒内氧化交联甚至固化。喷嘴温度要单独控制,以保证熔体保持良好的流动性,以不堵塞、不流涎为宜。综上所述,PSU 成型温度应根据每批料的粘度在 $270\sim300\text{ }^\circ\text{C}$ 内选定。

4.2 残留物料

由于 PSU 对金属有粘附性,故加工完成后,在停机前必须把机筒内、螺杆上粘附的 PSU 料清洗干净,否则 PSU 料冷却后会牢固地粘附在螺杆上,影响下次生产。机筒的清洗应采取正确的操作步骤,通常由于 PSU 的成型温度高、熔体粘度大,而机筒残留料又是热敏性的,因此预防 PSU 分解应选用流动性好、热稳定性高的 PS 或聚乙烯(PE)作过渡换料。另外,PSU 的成型温度比其它塑料都高,也可将机筒和喷嘴温度升高到欲换料的最低加工温度(也可使用欲换料的回收料),并连续进行对空注射,直至全部残留料清洗完毕再调整温度进行正常注塑。主流道表面粗糙度值大、机筒上喷嘴与模具配合不良也会导致残留物料出现。残留物料由于受高温烘烤,在后续塑料注塑时,易在制品表面形成色斑、熔接痕而影响表面质量。综上所述,应采取对机筒进行清洗、延长冷却时间、提高模具温度、使模具主流道前端直径大于机筒喷嘴直径、改进主流道表面粗糙度等方法以消除残留物料。

4.3 嵌件预热

对于具有刚性分子链的 PSU,带有金属嵌件的制品在成型加工中容易产生应力开裂现象,因此对采用的金属嵌件一般要进行预热。如果嵌件体积较

大, 注塑后在 PSU 制品尾部易出现细小裂纹, 这主要是由于熔体与嵌件存在温度差, 即塑料与金属的线胀系数相差悬殊所致。在塑料由熔融状态冷却固化时, 围绕金属嵌件周围易产生应力或开裂, 所以进行预热可使嵌件周围的熔体冷却较慢, 收缩较均匀, 发生一定的热料补缩作用, 防止周围产生过大的内应力。因此, 在注塑带有金属嵌件的制品时应增加嵌件的预热工艺。预热温度以不损伤金属表面为限, 一般为 $110 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

4.4 模具温度

模具温度的高低取决于材料特性、制品的形状尺寸及性能要求等。模具温度高时, 制品结晶度高, 硬度大, 耐磨性好; 模具温度低时, 制品结晶度低, 断裂伸长率大, 透明性和韧性好。但如果模具温度过低, 制品各部分的冷却速率很可能不均匀, 以致制品注塑后出现空隙等弊病。当生产 PSU 等熔体粘度较高的塑料时, 选择的模具温度应高一些, 适当提高模具温度可增加流动性, 改善制品表面粗糙度。提高模具温度还可以调整制品的冷却速率, 缓慢冷却能使应力得到充分松弛, 防止制品产生凹痕、裂纹等缺陷。故在注射成型 PSU 时模具温度以 $100 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 为宜。

4.5 注塑压力

注塑压力是指柱塞或螺杆顶部对塑料所施加的压力, 其主要作用是克服塑料熔体从料筒向型腔的流动阻力, 给予熔体一定的充模速率。注塑压力不仅与制品的质量、产量有密切的关系, 而且还受塑料品种、注塑机类型、模具结构及其它工艺条件的影响。通常情况下, 对于熔体粘度高、薄壁、流程长、精度高且形状复杂的 PSU 制品, 为了保证其力学性能和尺寸精度, 最好使用较高的注塑压力, 以 $7 \sim 12 \text{ MPa}$ (表压值) 为宜。

4.6 保压时间

保压时间对制品的内应力影响较大, 为防止出现裂纹, 获得各项性能良好的制品, 应选用高温和低压, 并需要一定的保压时间, 这将减小制品的残余应力。但保压时间过长, 不仅内应力大, 制品易开裂, 使强度降低, 而且会延长成型周期。PSU 的保压时间一般应为 $0 \sim 5 \text{ s}$ 。

4.7 注射速率

过高的注射速率会使 PSU 熔体破裂, 影响充模速率, 造成充模困难。因此要采用先慢、再快、后慢, 先低压、再高压、后中压的多级注射成型方式。注射

速率高, 制品的表面粗糙度低, 强度也较高, 但过高的注射速率还会使制品出现翘曲、烧焦等现象, 直接影响制品的表面质量。应将注射速率控制在 $7 \sim 10 \text{ m/s}$ 。

4.8 制品后处理

作为工程塑料零件, 要求具有一定的尺寸稳定性, 为了加速制品脱模后的收缩, 防止裂纹的产生, 最好对制品进行热处理。热处理对制品的性能影响较大, 制品通过热处理后, 内应力基本消除, 随热处理时间的延长, 其拉伸强度、弯曲强度、洛氏硬度、热变形温度等都有所提高。经试验证明, PSU 制品热处理时间为 2 h 左右时上述性能有较大提高, 但断裂伸长率和冲击强度却有所降低, 不过这种降低在热处理 2 h 内并不明显, 待 20 h 后降低程度才显著表现出来。为提高制品的性能, 消除内应力, 保持制品的尺寸稳定性, 必须将制品放入烘箱内进行退火处理, 具体时间根据制品的厚度和用途而定, 厚制品的处理时间应长些。一般来说, PSU 制品的后处理温度以 $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 为宜。

5 PSU 的常见成型缺陷成因及对策

5.1 银丝及气泡

(1) 原料未充分干燥, 水分含量太高, 应进行干燥处理。

(2) 熔体温度太高, 物料过热分解, 应降低机筒温度。

(3) 模具排气不良, 应增加排气孔, 改善模具排气系统。

(4) 注射速率太快, 应适当减慢。

5.2 凹痕

(1) 模具温度太高, 应适当降低。

(2) 注射及保压时间太短, 应适当延长。

(3) 注塑压力太低, 应适当提高。

(4) 熔料温度太高, 应降低机筒温度。

5.3 表面划伤

(1) 模具型腔的表面粗糙度太高, 应采用电镀、抛光方法降低表面粗糙度。

(2) 机械加工过程中由于磕碰, 使制品表面损伤, 应注意保护制品表面。

(3) 在转换工序的运输过程中碰伤到制品表面, 应使用合理运输工具及堆放器具。

5.4 表面杂质

(1) 机筒温度太高, 导致树脂过热分解, 应适当降低。

(2) 树脂在机筒内滞留时间太长,造成分解,再生产时要及时清洗机筒。

(3) 原料在干燥过程中混入杂质,应对原料进行净化。

6 结论

通过对 PSU 注射成型要点的讨论和注塑工艺参数的分析,指出了 PSU 在注塑过程中常见的缺陷及解决方法。其中,对 PSU 注射成型过程中需要着重注意的方面有:

(1) 使用前须充分干燥,并防止再吸湿。

(2) 流动性差,冷却快,宜用高温高压成型。

(3) 模具应有足够的强度和刚度,设冷料井,流道应短,浇口尺寸取制品壁厚的 $1/2 \sim 1/3$;为减小

注塑制品产生内应力,模具温度应控制在 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 。

参考文献

- [1] 王兴天,钟道仙,罗克航,等.注塑成型技术[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [2] 周坤鲁.聚砜等工程塑料注射件应力开裂的研究[J].工程塑料应用,1998,26(10):18~21.
- [3] 黄锐.塑料工程手册[M].北京:机械工业出版社,2000.
- [4] 张甲敏.聚砜碱性蓄电池壳的研制[J].工程塑料应用,2006,34(6):33~36.
- [5] 李惠元.影响聚砜制品表面质量的原因分析和预防措施[J].工程塑料应用,2004,32(2):24~26.
- [6] 钱伯章.特种工程塑料发展现状和进展[J].化工新型材料,2005,33(1):1~5.

INJECTION MOLDING TECHNOLOGY OF POLYSULFONE AND SOLUTION OF PRODUCT DEFECTS

Zhang Jiamin, Lian Zhaoxun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

ABSTRACT The structure and properties of polysulfone were introduced and the injection molding kernel combining product design and mold design was discussed. The injection molding technology parameters of polysulfone were analyzed detailedly. The common defects and the solutions in the injection molding of polysulfone were expatiated systemically.

KEYWORDS polysulfone, injection molding technology, product defect

生物材料产业化步伐渐行渐近

废旧塑料对环境造成的危害日益凸显,塑料产业界在努力寻找这样一种解决途径:如何能够不以石油为原料而代之以可再生的生物质原料(如淀粉、纤维素等)来生产可降解的塑料,既能节约石油又能保护环境,也不会改变人们几十年来已经形成的大量使用塑料的生活习惯。

其实,我国从“九五”开始,就不断加大对生物材料方面的投入,特别是“十五”、“十一五”期间,国家发改委在高技术产业化专项中支持了10多个生物基材料产业化示范工程建设,极大地促进了我国生物材料的发展。

目前,聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)等可完全降解的生物基材料已经开始进入自主开发技术的产业化阶段,有5个万吨级示范装置正在建设。淀粉塑化共混型材料(可称为半生物基材料)已经实现规模化生产并大量应用,生产企业至少在20家以上,但技术水平参差不齐,淀粉掺混比例在30%~80%。

由于技术路线和开发难度不同,PHA系列生物材料在我国开展较早,多家企业正在进行工业化试验和小规模生产。PLA与国外相比起步较晚,但发展节奏较快,正处于工业化试验和小批量生产阶段。这两种类型的生物基材料可能将成为未来我国生物材料产业发展的主导品种。

我国生物材料产业发展面临的主要问题一是在生产环节的大规模工业化技术是否成熟和生产成本能否大幅度降

低,二是在应用环节的加工技术水平能否使产品性能满足需要和加工成本进一步降低。与美、日、德等发达国家相比,我国在这方面还处于起步阶段,总体技术水平上还有一定的差距,高附加值产品(如医用植入材料等)开发不足,市场推广方面也缺少配套鼓励政策。

随着我国自主开发生物材料不断加快产业化进程,在包装材料、医用材料、一次性日用品等方面的推广应用也将相应迅速发展,未来我国生物基材料可望成为合成材料的重要组成部分,2020年我国生物基材料可望替代10%的聚烯烃合成材料。此外,需要特别指出的是,当生物材料生产发展到一定规模时,能否获得充足、廉价的原材料可能成为一个瓶颈。

(慧聪网)

Bayer公司在印度建新的聚碳酸酯板材厂

由于印度聚碳酸酯(PC)板材市场需求增长快速,Bayer Material Science公司宣布,与印度Maliba塑料公司成立合资企业Bayer Malibu聚合物公司,建设印度新的PC板材生产线。现在Sabic创新塑料公司已在印度建PC板材厂,并已扩大产量,提高产量和升级装置(在印度Vadodara的PC特种薄膜和板材厂)。

Bayer公司合资企业将投资增加2条生产两边都防紫外的PC板材挤出生产线,有透明色和按客户要求颜色产品,包括PC(Lexan)和PC/ABS(Cycoloy)板材,波纹板和特种光学性能的板材。

(慧聪网)