

新型水溶性失芯材料的研制及应用

吴 昊¹ 王树伦² 吕召胜¹ 王夕聚¹ 杨春兵¹ 何 杰¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 南京军区军代局驻济南地区代表室, 济南 250031)

摘要 针对传统失芯注射成型利用低熔点合金熔融去芯时出现的问题, 研制了一种新型水溶性失芯材料。结果表明, 新型水溶性失芯材料可满足 400℃ 以内各种耐高温塑料的注射工艺要求, 综合性能优于低熔点合金。

关键词 水溶性失芯材料 低熔点合金 注射成型

失芯注射成型是一种比较新的塑料注射成型技术, 已发展成为专门的注射成型分支。近年来, 随着汽车工业对高分子材料的大量需求, 外国公司已采用该项工艺生产许多大型复杂零部件, 如轻质的动力系统样件和进气歧管等。德国梅塞德斯奔驰公司用失芯注射成型技术制造其 1.6 L 汽车的发动机进气歧管, 福特公司使用杜邦公司生产的 Zytel 70G35 尼龙材料采用失芯注射成型技术生产尼龙进气歧管来代替原来使用的铸铝进气歧管。

目前, 失芯注射成型技术主要是采用熔芯法, 以 Sn - Bi 和 Sn - Pb 等低熔点合金材料为型芯材料, 先将其制成型芯后镶嵌到注射模内, 注射成型制品。将含有熔芯材料的制品取出后采用高温油或感应线圈加热的方式熔化镶嵌在制品内部的型芯。但在应用中发现, 这种用加热熔芯的失芯方法有很多缺点, 首先是低熔点合金不够坚硬, 在注射成型过程中受高压和高温塑料熔体的冲击, 型芯很难保持其原有的形状, 不适合注射成型对尺寸精度有较高要求的制品; 其次, 低熔点合金的熔点对塑料熔体温度较敏感, 虽然其熔点可通过对 Sn 含量的调整而调整, 但总会出现高熔点塑料注射成型时的制品内腔形变和低熔点塑料制品熔芯时受热而产生的塑性变形及尺寸变化, 并且不能成型需要较高模具温度的制品; 再次, 熔芯过程复杂, 对不同制品需不同形状的感应线圈, 且合金回收工艺非常繁琐, 成本较高^[1-4]。

针对传统失芯材料以加热熔融的方法进行失芯所具有的众多缺陷, 笔者采用耐高温树脂为粘接剂、以溶解度曲线上升的矿物无机盐及其它填料为基体材料, 研制成一种新型的水溶性失芯材料。它具有硬度高、耐高温及失芯溃散性好等优点, 可以解决传统低熔点合金熔芯材料所产生的问题。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚: 优级, 北京燕山石化有限公司;

甲醛: 优级, 上海金山化工有限公司;

固化剂: 优等品, 山东瑞星化工厂;

矿物盐、无机填料、其它助剂: 市售。

1.2 主要设备、仪器

注塑机: BA950/500 型, 德国巴顿菲尔德公司;

模压机: TDJ70 - 45 型, 天津锻压机械厂;

圆盘式破碎研磨机: P13 型, 德国 Fritsch 公司;

混料机: XH - 1 型, 武汉粉体设备制造厂;

热失重 (TG) 分析仪: TGS - 2 型, 美国 PE 公司;

液压万能试验机: WE 型, 长春试验机厂。

1.3 试样制备

首先制备粘接剂, 其制备工艺流程如图 1 所示。

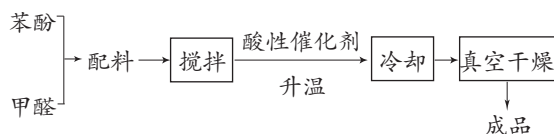


图 1 粘接剂的制备工艺流程

将矿物盐、粘接剂及其它填料和助剂分别研磨、过筛后, 按一定的配比混合倒入压缩试样模, 在模压机上压制成型, 得到失芯材料压缩试样。成型工艺为成型温度 (170 ± 15) °C、成型压力 (5 ± 2) MPa、保温时间 (5 ± 3) min, 压制成型的试样尺寸为 30 mm × 15 mm × 10 mm。

1.4 性能测试

压缩强度按 GB/T 1041 - 1992 测试, 试验速度 2 mm/min;

TG 按 ASTM - E1131 测试, 升温速率 10 °C/min, 空气气氛;

密度按 GB 1033 - 1986 测试;

线胀系数按 GB 1036 - 1989 测试。

2 结果与讨论

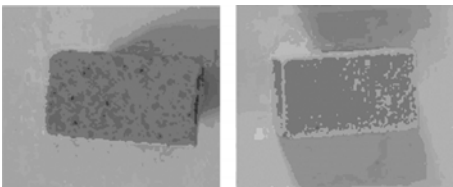
2.1 研磨对失芯材料性能的影响

失芯材料在注塑过程中要承受高压注射时熔融

树脂所产生的压力, 因此压缩强度是失芯材料的一个极为重要的性能指标。表 1 为未研磨及经过研磨过筛的失芯材料的压缩强度, 未研磨及经过研磨过筛的失芯材料压缩试样外观见图 2。

表 1 未研磨及经过研磨过筛的失芯材料的压缩强度 MPa

材 料	数 值					
	单 值					平均值
未研磨的失芯材料	22.1	12.7	29.3	13.7	14.8	18.5
研磨过筛的失芯材料	36.4	27.0	31.8	25.9	30.0	30.2



(a) 未研磨; (b) 经研磨过筛

图 2 未研磨及经过研磨过筛的失芯材料压缩试样的外观

由表 1 可以看出, 未研磨的失芯材料压缩试样的压缩强度测试数值分布不均, 离散性较大; 而经研磨过筛后的压缩试样的压缩强度测试数值分布均匀且大于前者。

由图 2 可以看出, 未研磨的失芯材料压缩试样的表面颜色不均, 有斑点状粘合剂, 试样边角及内部存在的矿物盐颗粒大小不均; 而经过研磨过筛后的压缩试样的外观色泽、颗粒大小均匀一致。这是因为未经研磨的粘接剂颗粒与矿物盐颗粒大小不一, 混合均匀性差, 最终形成较大的树脂聚集体镶嵌在失芯材料试样表面及内部, 影响了粘接剂的粘接性能, 导致压缩试样的压缩强度下降。而经过研磨过筛后, 粘接剂颗粒的粒径变小, 加温固化后形成了连续的树脂膜包覆着矿物盐, 提高了压缩试样的压缩强度, 比未研磨时提高了 63%。

另外粒径较小的粘接剂可以使失芯材料的热膨胀均匀地释放, 因而采用研磨工艺后, 不仅可以提高失芯材料的压缩强度, 也可降低失芯材料的线胀系数。

2.2 润滑剂对失芯材料性能的影响

在实验中发现, 通过向失芯材料中添加适当的润滑剂, 可增加失芯材料颗粒间的流动性、提高试样表面光泽, 对失芯材料的强度也有影响。表 2 为润滑剂对失芯材料压缩强度的影响。由表 2 可以看出, 添加润滑剂后失芯材料的压缩强度比未添加时提高了 20%。这主要是因为润滑剂降低了失芯材料颗粒间的摩擦力, 改善了颗粒间的流动性, 使颗粒

排列得更加紧密, 彼此间的接触点增多, 使颗粒间形成的支撑结构更加稳固, 在相同成型工艺条件下, 获得更大的密实度; 而粘接剂在制芯过程中, 因颗粒彼此间隙减小, 使粘接剂在软化时被挤压成更薄的树脂膜, 包覆基体颗粒的效果更好, 提高粘接剂的使用效率, 所以添加润滑剂后, 失芯材料的压缩强度有较大提高。

表 2 润滑剂对失芯材料压缩强度的影响¹⁾

材 料	压缩强度 / MPa
未添加润滑剂	30.0
添加润滑剂	36.5

注: 1) 润滑剂的用量为 1 份。

2.3 粘接剂含量对失芯材料性能的影响

新型水溶性失芯材料要求在提高材料强度的基础上尽量缩短失芯时间。通过实验研究, 粘接剂含量对失芯材料性能有较大影响, 通过调整粘接剂的含量, 可使新型水溶性失芯材料的压缩强度与失芯溃散性能达到较好的平衡。

图 3 为粘接剂含量对失芯材料性能的影响, 表 3 为粘接剂含量对失芯材料失芯效果的影响。由图 3 可以看出, 失芯材料的压缩强度随着粘接剂含量的增加而增大。但由表 3 可以看出, 随着粘接剂含量的增加, 材料的失芯时间也随之延长, 失芯效果也各不相同。

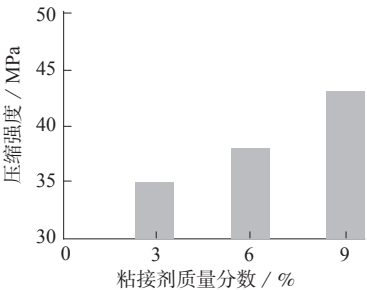


图 3 粘接剂含量对失芯材料性能的影响

表 3 粘接剂含量对失芯材料失芯效果的影响

粘接剂质量分数 / %	失芯时间 / h	失芯效果
3	≤ 12	在失芯溶解过程中已自行解体, 变成粉末。
6	≤ 18	仍能维持原有形状, 但形成性能酥脆的泡沫结构, 轻轻一压即可溃散成粉末。
9	≤ 24	仍能维持原有形状, 需用力压才将其压成粉末。

由图 3 和表 3 可以得出, 当粘接剂质量分数为 3% ~6% 时, 失芯材料既有较高的压缩强度又有较好的失芯效果, 使水溶性失芯材料的压缩强度和失芯溃散性能得到较好的平衡。

2.4 失芯材料的热性能

对失芯材料进行 TG 分析, 用以检测当高温熔

体注射进入模具时, 失芯材料的受热情况。其结果见图 4 和表 4。

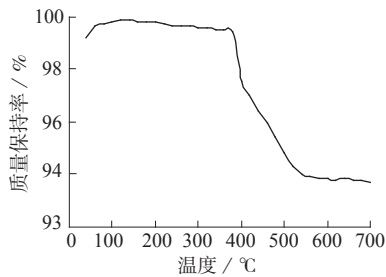


图 4 失芯材料的 TG 曲线

表 4 失芯材料在 300 ~370 ℃之间的 TG 数据¹⁾

温度 /℃	300	310	320	330	340	350	360	370
质量损失率 /%	0.26	0.27	0.29	0.31	0.32	0.34	0.37	0.51

注: 1) 热分解温度为 379.3 ℃。

由图 4 和表 4 可以看出, 失芯材料在 350 ℃ 以下的质量损失率极低。而注塑时, 模具温度将远低于 350 ℃, 即使熔体温度达到或超过 350 ℃, 但注塑时熔体受到模具的热传导作用将迅速降温, 不会使失芯材料长期处于高温状态下而失重。因此, 这种新研制的水溶性失芯材料的使用温度可以满足目前各类热塑性塑料的注射成型, 远远优于传统低熔点合金(其熔点大多在 150 ~230 ℃之间)。

2.5 失芯材料的使用性能

针对注射成型工艺特点, 使用德国巴顿菲尔德公司的 BA 950/500 型注塑机, 利用增强改性 PPS 材料注射一个包覆着水溶性失芯材料的模拟制品, 用以考核新型水溶性失芯材料在高温、高压、高速的苛刻注射工艺条件下的强度、尺寸稳定性、位置偏差等性能。注射成型温度为 300 ~330 ℃, 模具温度为 150 ~180 ℃, 注塑压力为 8.5 ~9.5 MPa, 注射速度为注塑机最大注射速度的 90% ~100%。

经失芯处理后, 剖析模拟制品, 发现制品内表面粗糙度较低, 无残留物。这说明新型水溶性失芯材料强度能够满足苛刻注射工艺的要求。同时由于其收缩率小, 经过优化型芯镶嵌方式后, 可保证所需成型制品尺寸的位置偏差控制在 ±0.5%。

2.6 失芯材料的应用

某制品内部需要成型半圆型方孔, 传统注射成型方法不能满足该制品的成型, 笔者利用研制的新水溶性失芯材料解决了其成型问题。图 5 为失芯材料制备的半圆型方孔, 图 6 是含有失芯材料型芯的制品, 图 7 是经过失芯处理后的制品。制品内孔尺寸及表面粗糙度满足使用要求。新型水溶性失芯

材料可用于成型各种复杂尺寸的中空制品, 其主要性能指标见表 5。



图 5 失芯材料制备的半圆型型芯

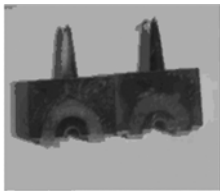


图 6 含有失芯材料型芯的制品



图 7 经过失芯处理后的制品

表 5 水溶性失芯材料主要性能指标

项 目	数 值
使用温度 /℃	≤400
压缩强度 /MPa	≥30
失芯时间 /h	≤24
线胀系数 /℃ ⁻¹	3.5 ×10 ⁻⁵
密度 /g · cm ⁻³	1.8

3 结论

使用“水溶性”失芯材料替代传统的“加热熔融”低熔点合金熔芯材料, 不仅使材料成本降低, 而且新型失芯材料的综合性能较高, 其压缩强度可达 30 ~40 MPa, 能够承受高压注射的熔融树脂产生的冲击力。失芯材料的使用温度可达 350 ℃, 能够满足目前各类热塑性塑料的注射工艺要求, 远远高于低熔点合金。并且失芯材料的失芯处理工艺简单, 成本较低, 只需采用简单的装置, 通入一定温度和压力的水, 即可使失芯材料完全溃散。因此, 利用新型水溶性失芯材料可用于成型各种复杂尺寸的中空制品, 与传统成型方法相比, 可有效地降低制品开发成本, 提高制品合格率和生产效率。

参 考 文 献

[1] 张力, 张恒, 闻获江. 复合材料可熔性型芯成型工艺及其应用[J]. 中国机械工程, 1999, 10(4): 434-436.

[2] 陈静波, 申长雨, 李倩, 等. 塑料注射成型新工艺[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 50-53.

[3] 罗伯特 A,马洛伊.塑料注塑制件设计[M].北京:化学工业出版社,2001.

[4] 钟世云.复杂中空制品成型技术进展[J].上海塑料,2005(2): 9-14.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NEW WATER SOLUBLE LOSE CORE MATERIAL

Wu Jiong¹, Wang Shulun², Lü Zhaosheng¹, Wang Xiju¹, Yang Chunbing¹, Hejie¹

(1. CNCC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Nanjing Military Representative Office in Jinan, Jinan 250031, China)

ABSTRACT In view of some problems emerged in melting lose core process of low melting alloy in traditional lose core injection molding technology, a new type of water soluble lose core material was developed. The results indicated that the new type of water soluble lose core material could satisfy the requirements of the injection technology of high temperature resistant plastic below 400 °C and its comprehensive properties were better than those of low melting alloy.

KEYWORDS water soluble lose core material, low melting alloy, injection molding

福佳大化对二甲苯(PX)芳烃项目正式投产运营

经过两年半的建设,备受关注的中国单系列规模最大、产值最高的福佳·大化PX芳烃项目正式投产运营,所有产品实现了高纯度化,且其质量100%合格。福佳·大化PX芳烃项目的成功建设和投产运营,不仅延伸了大连从炼油到PX、到精对苯二甲酸(PTA)、再到聚酯切片的石化“黄金产业链”,填补了大连石化只有“油头”没有“花尾”的空白,而且有效缓解了国内PX产品长期依赖进口的被动局面。

芳烃项目投产后可实现年产值约260亿元,可纳税20亿元左右。每年可生产70万t PX、10万t 邻二甲苯、10万t 液化气、6亿m³ 氢气、10万t 6号溶剂油、10万t 120号溶剂油、30万t 纯苯、20万t 抽余油等多种产品。(慧聪网)

日本拓展聚丙烯(PP)应用新领域

据日本《日本能源与技术情报》近日报道,为实现PP差别化及提高效益,日本各PP公司正努力开发高附加值产品。

(1) 汽车部件产品。日本正在加速汽车部件轻量化开发步伐。具有高流动性、高立体规整性的PP基复合材料被广泛用于保险杠、仪表板等部件。近年来,玻璃纤维(GF)增强PP替代金属和工程塑料备受瞩目,如普瑞曼聚合物株式会社的MOSTRON-L、日本聚丙烯公司的长纤维增强PP树脂等已用于汽车前后面板的主要部件。另外,部分汽车内零件也开始采用发泡成型材料。

(2) 容器包装产品。在食品容器加工方面,采用高速薄板成型机加工出满足各类容器使用要求的高流动性PP。

(3) 医疗领域。注射器用PP要求具有透明性、硬度、抗冲击性等良好的综合性能,需求日益增长,目前采用的是具有高耐热性PP。

(4) 显示器领域。主要应用在平板显示器保护方面。预计到2011年,平板显示器需求不断扩大,届时保护薄膜用PP的需求将得以扩大。

(5) 茂金属PP。利用茂金属催化剂生产PP虽然其立体规整性不如齐格勒-纳塔催化剂,但与其它单体共聚时的随机性高,较易实现高透明、低熔点的要求。目前,日本已确立了茂金属PP商业化生产高透明、低粘度新型软质PP技术开发方向。

预计今后几年,PP需求仍将持续低迷,与海外PP竞争加剧不可避免。日本PP厂家都在利用成本上的优势强化竞争能力,努力开发高附加值系列产品,并充分利用可再生的环境友好型PP原料,推进PP产品在高性能、环保领域的开发,开拓PP产品的新用途。(慧聪网)

国内塑料制品市场需求预测分析

国内塑料制品市场未来需求主要集中在农用塑料制品、包装塑料制品、建筑塑料制品、工业交通及工程塑料制品等几个方面。

根据农业部的统计,我国园艺设施栽培所用地膜,加上氮化膜、青贮膜和缠绕膜的饲草用膜,塑料育苗容器,遮阳网,捕捞网具,泡沫塑料板材等,每年约需塑料制品300万t。

此外,农用塑料节水器材的需求量也很大,每年需要各种塑料节水器如各类管材与管件、灌水器、喷头、防渗用薄膜、土工编织布等170万t。

塑料包装作为主要包装材料是必然趋势。我国目前水泥包装50%以上使用复合编织袋,还有矿产品、合成树脂、原盐、食糖、棉花和羊毛等也大量使用塑料包装。另外,我国粮食的小包装每年至少需要各种塑料110万t。

食品、饮料、药品、洗涤用品、化妆品、化工产品等在我国迅速发展,它们对复合膜、包装膜、容器、周转箱、塑料托盘等包装制品有很大的需求。还有方便食品、乳制品、罐头、食品、味精、糖果、饼干等需要各种包装材料几百万吨。药品包装也有很大市场。综合起来,包装材料制品总需求量每年约为550万t。

塑料建材主要包括塑料管、塑料门窗、建筑防水材料、隔热保温材料、装饰装修材料等,在建筑工程、市政工程、村镇建设及工业建设中用途十分广泛。塑料建材不仅能替代木、钢等传统建材,而且还具有节能节材、保护生态等优点。预计“十一五”期间塑料建材将保持15%的年均增长速度。

工程塑料是目前塑料工业中发展最快的类别,随着我国经济的快速发展,其应用领域和数量不断增加。该领域的产品包括交通、运输业用塑料,电子、电气、信息产业用工程塑料等。预计到2010年,仅汽车用塑料的需求量就将达到100万t。(慧聪网)