

气辅注射成型对 HDPE 结晶形态的影响及其数值模拟^{*}

胡 升 梁水泊 杨 伟 杨 斌 孙 杨鸣波

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要 通过扫描电子显微镜(SEM)研究了气辅注射成型(GAIM)对高密度聚乙烯(HDPE)结晶形态的影响,发现制品中存在显著的多层次结构;采用 CAE 模拟分析软件 Moldflow 对 HDPE 在 GAIM 过程的剪切场、温度场分布及其变化进行了分析,探讨了 GAIM 过程的剪切场、温度场对制品结晶形态的影响;基于上述分析,讨论了剪切场和温度场对制品结晶形态以及制品性能的影响。

关键词 气辅注射成型 结晶形态 剪切场 温度场 气体压力

气辅注射成型(GAIM)是在常规注射成型基础上发展起来的一种较新颖的聚合物成型加工技术,主要包括熔体短射、气体充填、气辅保压冷却等阶段,其工艺过程可见文献[1]。在 GAIM 过程中,由于存在着刚性模壁和柔性气道双重约束界面的作用,使聚合物熔体的流动规律变得十分复杂。这种独特的物理场作用导致了聚合物多相体系复杂的分散相形态及制品的多层次结晶形态^[2 - 3],特别是因气体穿透作用和熔体局部剪切诱导作用而形成了取向片晶和特殊串晶(即 shish-kebab 结构,其伸直链中心称为 shish 结构,折叠链附生片晶称为 kebab 结构)等结构。这些形态和结构对于成型制品形态 - 性能的研究具有重要意义^[4]。GAIM 过程中,剪切场和温度场在很大程度上决定着成型制品的形态及性能^[5]。为此,笔者通过扫描电子显微镜(SEM)表征了高密度聚乙烯(HDPE) GAIM 制品不同部位的结晶形态,同时采用 Moldflow 6.1 /GAS - 3D 模拟了 HDPE 在 GAIM 过程中各层次剪切场、温度场的分布和变化,讨论了剪切场、温度场对 GAIM 制品多层次结晶形态的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

HDPE: DGDA - 6098, 熔体流动速率(MFR)为 0.11 g/10 min(190 ℃, 2.16 kg), 中国石油齐鲁石化公司。

1.2 主要设备、仪器

注塑机: PS40E5ASI 型, 日本日精株式会社;
气辅压力控制器: MPC - 01 型, 北京中拓有限公司;

SEM: JSM - 5900LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

以 HDPE 为原料, 按表 1 所列 GAIM 成型工艺

参数制备长 170 mm, 平均壁厚为 1.6 ~1.8 mm, 含有圆形气道的中空柱形试样。

表 1 HDPE GAIM 工艺参数

项 目	数 据
注塑压力 /MPa	80
预注射量(体积分数) /%	76
熔体温度 /℃	230
模具温度 /℃	35
气体压力 /MPa	11.4
气体延迟时间 /s	3.5
冷却时间 /s	40

1.4 SEM 形态观察

从制品中部截取长约 4 mm 的一段, 沿流动方向把截下的制品预制缺口并在液氮中深冷后脆断得到平行于流动方向的观察截面(分析面)。将脆断得到的试样放入一定配比的 KMnO₄、浓 H₂SO₄ 及浓 HNO₃ 的混合液中刻蚀 3 ~4 h 后取出, 将其表面清洗后进行喷金和抽真空处理, 用 SEM 观察其结晶形貌并拍照。电子加速电压为 20 kV。

1.5 气辅过程的数值模拟

利用 Moldflow 6.1 软件的气辅 - 3D 模块对 GAIM 过程作三维实体分析, 包括前处理和计算分析两部分。前处理主要包括选择体积控制模式, 设置合适的注气位置、延迟时间和气体压力等工艺参数(见表 1), 并对型腔的 STL 格式模型作三维网格划分, 从 Moldflow 的材料库中选择 HDPE 品种, 进行 GAIM 过程的模拟计算, 从而求出 GAIM 过程中型腔分析面(气体穿透长度一半的位置)上不同位置的剪切场和温度场。

2 结果与讨论

2.1 结晶形貌

图 1 所示为 HDPE GAIM 制品不同部位的结晶

^{*} 国家自然科学基金项目(50673067, 20734005)
收稿日期: 2008-10-15

形貌(熔体流动方向如图中箭头所示, 上边缘到下边缘为模壁至型腔走向)。由图 1 可见, HDPE GAIM 制品中形成了较明显的多层次结构, 包括表层、次表层、过渡层和气道层。表层和次表层距模壁距离为 $0 \sim 100 \mu\text{m}$ 和 $100 \sim 300 \mu\text{m}$, 后者是主要的剪切力场分布区, 通常统称为剪切层; 气道层位于型腔中央接近气道表面处, 距模壁距离为 $800 \sim 1500 \mu\text{m}$; 过渡层为位于剪切层和气道层之间的区域, 距模壁距离为 $300 \sim 800 \mu\text{m}$ 。从图 1a 和图 1b 中可以发现, 制品的剪切层中形成了显著的取向片晶结构, 片晶主要沿垂直于熔体流动方向堆积排列, 取向度和片晶密度都随剪切层和模壁之间距离的增加而增加, 在图 1a 的部分位置还观察到有少量的 shish-kebab 结构; 在过渡层的结晶形貌主要表现为取向片晶和球晶的混合结构, 且越靠近气道层, 球晶结构比例越大, 见图 1c; 气道层部位无规分布着大量球晶, 取向片晶结构已经很难被观察到, 见图 1d。

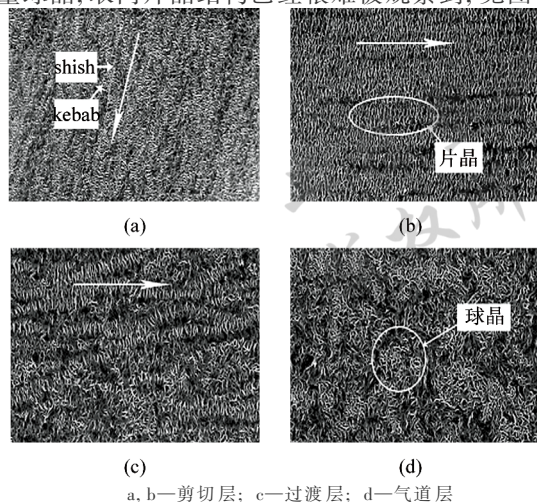


图 1 HDPE GAIM 制品不同部位的结晶形态

2.2 剪切场和温度场的数值模拟

通过 CAE 软件 Moldflow 6.1/GAS-3D 的数值计算可知, 在气体注入 0.02 s (即熔体开始充填后 10.725 s) 时的剪切速率达到最大值。此时型腔后半段(非浇口端)熔体的剪切速率、温度场模拟结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在型腔后半段的分析面上, 剪切速率自模壁向熔体芯部呈现出先增大后减小的趋势, 温度场则是呈递增的趋势。剪切层处于剪切速率增加区域, 其取向度和片晶密度均随剪切层与模壁之间的距离增加而增加。

图 3 分别示出气体穿透阶段 HDPE GAIM 分析面的剪切速率和温度场分布。由图 3a 可以看出, 熔体剪切速率自表层向内呈现出先增大后减小的趋势,

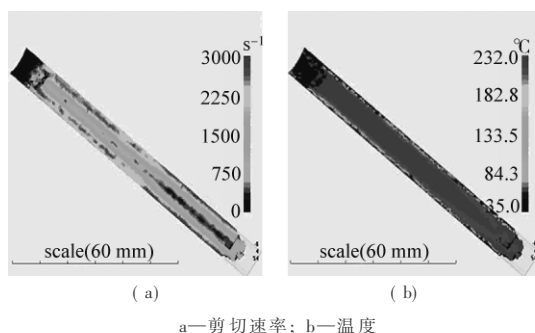


图 2 熔体充填 10.725 s 时型腔后半段熔体的剪切速率和温度场分布

并在 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 范围内达到最大值, 约 3050 s^{-1} , 在此称其为“剪切层”; 随后沿气道方向剪切速率又逐渐降低, 直至气道部位为最小值。过渡层和气道层的最大剪切速率分别为 2500 s^{-1} 和 1800 s^{-1} , 这是因为从表层到芯层的熔体冷却速率逐渐降低, 熔体粘度从表层到芯层依次减小, 芯层的 MFR 最大, 而接近表层时 MFR 最小^[3], 从而形成了从表层到芯层的速度梯度, 进而在此区域形成了比较明显的剪切速率分布, 并且在靠近表层的剪切层区域剪切速率达到最大值^[6-7]。

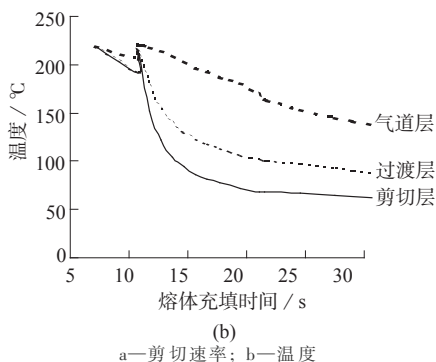
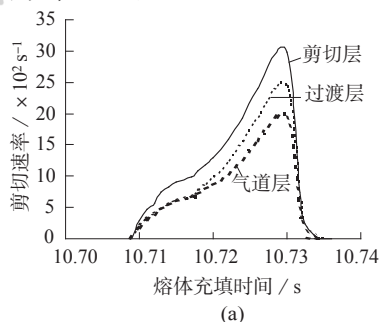


图 3 HDPE GAIM 分析面上不同部位的剪切速率和温度场分布

从图 3b 可知, 在气体通入的瞬间, 制品各层的熔体温度均有不同程度的升高, 这是由于熔体在被高压气体推动而前进的过程中摩擦发热, 以及聚合物的导热系数很小所致^[8]。相对于气道层和过渡

层而言,剪切层的冷却速度相对较快,HDPE 熔体温度在剪切最强时(10.725 s)约为190℃,高分子链活动能力较强,在强剪切作用下可以引起高分子链(在临界分子量之上的部分)沿应力方向排列,即“排核”。由于降温迅速,在约3 s后就下降至100℃以下,因此剪切终止后,这些长链分子聚集体没有足够时间发生松弛,故可在成型制品中观察到排列密集的取向片晶结构。并且,其中少部分未松弛的长链分子聚集体(分子链越长,其松弛时间也越长)形成线状核,即具有一定长径比的 shish 结构,诱导周围较短的分子链在其上沿特定的方向(通常为垂直方向)附生生长,从而形成串晶结构^[9]。由于气体穿透会掏空型腔芯层的熔体,这样 HDPE GAIM 制品的冷却速率相对较快,在剪切层形成的取向结晶结构能够迅速冻结并最终被保存下来。

此外,在制品的过渡层,则以球晶和取向片晶共存的结构为主,且越靠近芯层球晶结构比例越大。这是因为在该层中剪切力场最强时(10.725 s)熔体温度较高,约为210℃,之后降温趋势则相对缓慢,约5 s后才开始结晶。在剪切结束时部分已取向的分子链因温度较高而发生松弛,不能很好地诱导周围的短链分子在其上附生结晶,而未取向的链段在之后的冷却过程中可以逐步生长为球晶结构(因为该区域的剪切作用要比剪切层弱),因此得到了两种晶体的混合结构。由图3b还可看出,在近气道部位,熔体所受到的剪切作用要比剪切层和过渡层弱很多,加之气体通入瞬间熔体温度较高(225℃),而熔体冷却速率却较为缓慢(气体的热传导系数非常低),熔体有较充裕的时间完成结晶过程,从而形成了比较清晰、规则的球晶结构。

2.3 物理场对 HDPE GAIM 制品结构和性能的影响

综上所述,在 GAIM 过程中,剪切场较强时 HDPE 易于得到较高的结晶密度,从而使其制品更加致密。此外,较快的冷却速率与强剪切场同时作用还会诱导 shish 线状核的产生,从而得到 shish-kebab 结构。由于 shish-kebab 结构在其轴向及横向两个方向上取向,因此可在双向上大幅度提高制品的力学性能。由各层结晶形貌对比及模拟分析可以发现,HDPE GAIM 制品的剪切层(主要为次表层)所受的剪切力场最大,冷却速率较快,从而产生了大量的取向片晶及 shish-kebab 结构,因此该层可赋予 HDPE GAIM 制品高致密的结构和较高的力学性能;

而在制品的过渡层和气道层,剪切强度和剪切速率大为降低,冷却速率也相对较慢,晶体类型以球晶和稀疏的取向片晶为主,该层可能会对 HDPE GAIM 制品的致密性和力学性能产生不利影响。另一方面,剪切场主要是由高压气体穿透带动熔体填充型腔所产生,因此较大的气体压力能够形成较强的剪切场,同时也扩大了剪切层的范围,从而有可能进一步提高 HDPE GAIM 制品的力学性能。

3 结论

(1) 在气体压力为11.4 MPa,延迟时间3.5 s 条件下利用 GAIM 制备的 HDPE 的剪切层形成了明显的取向片晶结构,并在该区域可以观察到少量的 shish-kebab 结构。而在过渡层、气道层则分别形成了片晶和球晶的混合结构及大量无规的球晶结构。

(2) 剪切场和温度场是影响 HDPE 结晶形貌的两个重要因素。很强的剪切作用和较快的冷却速率可以促使高分子链定向排列,从而诱导形成取向结晶结构;而较高熔体温度和(或)较慢的冷却速率会促使高分子链松弛而影响结晶的取向规整性。

(3) 大量的取向片晶及 shish-kebab 结构可赋予 HDPE GAIM 制品剪切层较高的致密度及较好的力学性能。在优化工艺参数(如气体压力、延迟时间等)的控制下,可以扩大剪切层的范围,从而有可能进一步提高 HDPE GAIM 制品的力学性能。

参考文献

- [1] Zheng Guoqiang, Huang Li, Yang Wei, et al. Hierarchical crystal-line structure of HDPE molded by gas-assisted injection molding [J]. Polymer, 2007, 48 (19): 5 486 - 5 492.
- [2] Daly H B, Sanschagrin B, Nguyen K T, et al. Effect of polymer properties on the structure of injection-molded parts [J]. Polym Eng Sci, 1999, 39 (9): 1 736 - 1 751.
- [3] Zheng Guoqiang, Yang Wei, Yin Bo, et al. Morphology of gas-assisted and conventional injection molded polycarbonate/polyethylene blend [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102 (3): 3 069 - 3 077.
- [4] Rajesh H S, Bejjamin S H, Auror N, et al. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2000, 33 (25): 9 385 - 9 394.
- [5] 黄莉,郑国强,杨伟,等.气体辅助注射成型 PC/PE 混合物的形态 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23 (5): 198 - 201.
- [6] Zheng Guoqiang, Yang Wei, Yang Mingbo, et al. The role of gas penetration on morphological formation of polycarbonate/polyethylene blend molded by gas-assisted injection molding [J]. J Mater Sci, 2007, 42 (17): 7 275 - 7 285.
- [7] Zheng Guoqiang, Yang Wei, Liu Chuntai, et al. Flow-induced fiber orientation in gas-assisted injection molded part [J]. Mater Lett,

2007, 61(16): 3436-3439.

- [8] 郑国强, 王松杰, 杨伟, 等. 熔体温度对气体辅助注射成型 PC/PE 共混物形态的影响[J]. 中国塑料, 2007, 21(1): 59-63.

- [9] Zhang Chenggui, Hu Haiqing, Wang Dujin, et al. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2005, 46(19): 8157-8161.

THE EFFECT OF GAS-ASSISTED INJECTION MOLDING ON THE CRYSTALLINE MORPHOLOGY OF HDPE AND ITS NUMERICAL SIMULATION

Hu Sheng, Liang Shuipo, Yang Wei, Yang Bin, Sun Nan, Yang Mingbo

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The effect of gas-assisted injection molding (GAIM) on the crystalline morphology of high density polyethylene (HDPE) was investigated by using scanning electronic microscope (SEM) and multi-level crystalline morphology was found in HDPE GAIM part. Meanwhile, the distribution and change of shear field and temperature field of HDPE during GAIM process were numerically simulated by the CAE software Moldflow to explore the effect of these fields on the crystalline morphology of GAIM part. Based on the simulated results, the influence of shear field and temperature field on the crystalline morphology and mechanical properties of GAIM part was discussed.

KEYWORDS gas-assisted injection molding, crystalline morphology, shear field, temperature field, air pressure

苏威苏莱克斯 Aquivion 全氟磺化酸树脂问世

意大利 BOLLATE 消息, 苏威苏莱克斯公司 (Solvay Solexis) 宣布推出用于生产 Aquivion™ 的新型流水线, 这是一种创新的全氟磺化酸 (PFSA) 聚合物, 其短而轻质的侧链可设计用于当今的燃料电池工业。这种产品在经过预商业化推广和测试后已经推向市场。与相竞争的聚合物相比, Aquivion™ PFSA 质量更轻, 并且短侧链使其成为离子导电性全氟聚合物 (离聚物)。Aquivion™ PFSA 拥有两种型式: 薄膜和分散液型。此具有气密性, 阳离子渗透性薄膜是通过熔融挤出制造而成, 并且可拥有不同的厚度和型式。其分散液型具有极小的粒径分布并且可应用于各种溶液系统中。

Aquivion™ 产品的优越性能使聚合物电极燃料电池 (PEFC) 的设计变得更为简易和高效, 并可在广泛的温度下运行, 拥有优异的离子导电性, 尤其是在高温和低湿度下拥

有出色的性能和耐久性。Aquivion™ 基燃料电池可在不发生明显降解的情况下连续运行 10000 h。

除了 PEFC 之外, Aquivion™ 产品可应用于各个领域, 如电解剂, 气湿剂或过蒸汽化系统, 以及用于薄膜过滤系统的表面改性剂中。Aquivion™ 离聚物独特的动力功能性和耐热化学性可被用于改善超酸催化剂系统, 电化学传感器, 金属离子电池 (Donnan 透析), 阳离子交换树脂, 电话性聚合物和药物释放设备的效率。

(工程塑料网)

新型全电动注塑机

为了满足对全电动注塑机日益增长的需求, 法国注塑机制造商 Billion S. A. S. 开发出了自己的电力技术 Select series. Select series 机器具有紧凑的结构, 并节约能源 (与液压注塑机相比可节约 30% ~70%)。它们都配备了精密电子驱动器, 可用于多组分聚合物的生产。

(中塑网)

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803