

振动注射成型对等规聚丙烯的结构和静态力学松弛行为的影响

彭 欢 陆 颖 严 正 申开智
(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 采用自行研制的机械振动注塑装置, 在不同振动频率和振动压力下制得等规聚丙烯 (IPP) 振动注塑试样。结合试样的广角 X 射线衍射 (WAXD) 、差示扫描量热 (DSC) 测试结果发现, 与常规注塑试样相比, 振动应力场促进了 PP 的结晶, 振动试样的结晶度明显提高, 晶粒明显细化。在 0 ~15 MPa 范围内增加振动压力能明显减小试样的蠕变和应力松弛; 在 0 ~2.3 Hz 范围内随着振动频率的增加, 试样的蠕变和应力松弛先减小后增大, 在振动频率为 1 Hz 时其静态力学松弛性能达到最佳。

关键词 振动 注塑 聚丙烯 蠕变 应力松弛

在聚合物的加工成型领域, 振动注射成型的引入和应用, 对改变聚合物熔体的流动状态, 控制其内部结构和微观形态, 改善材料力学性能和外观品质等均起到了显著作用^[1]。近年来, 已有大量科研工作者致力于振动注塑改性, 申开智等^[2~4]通过动态保压技术获得了性能良好的塑料材料; 瞿金平等^[5~7]通过电磁振动注塑来研究共混材料性能; 傅强等^[8~10]则将研究集中于动态保压下材料的形态和结晶。同时, 还有其他科研工作者通过超声波等技术来进行振动注塑, 获得了一些具有一定良好性能的材料。但其中大部分工作都是通过振动技术来研究聚合物形态或者其短时力学性能, 而对于材料长时形变、长时松弛下的疲劳性能方面尚未进行深入研究 and 探讨, 这也是聚合物材料在应用中极其重要的一个方面。因此, 笔者以等规聚丙烯 (IPP) 为实验材料, 利用自制机械振动注塑机进行注射成型, 通过改变振动压力和振动频率对 PP 熔体施加振动应力场, 以影响 PP 的凝聚态结构, 使其结晶度提高, 晶粒细化。力学性能测试表明, 经过振动注射成型的 PP 材料静态力学松弛性能明显优于常规注射成型材料, 且在振动压力 15 MPa、振动频率 1 Hz 下, PP 的抗蠕变和松弛性能达到最佳。

1 实验部分

1.1 原料和仪器设备

IPP: F401, 熔体流动速率 (MFR) 为 2.5 g/10 min, 等规度 0.91, 兰州石化公司;

机械振动注塑机: 采用压力和频率振动方式, 自制;

振动试样模具: 自制;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: X'pert ProMPD 型, 荷兰飞利浦公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 204 型, 德国 Nects 公司;

电子万能材料试验机: AG - 10TA 型, 日本岛津制作所。

1.2 试样制备

使用自制机械振动注塑机将 PP 注塑成哑铃型试样, 在注塑和保压阶段分别施加不同的振动压力和振动频率, 熔体振动后的结构形态经模具的冷却得以保留。注塑机机筒 4 段温度分别为 190、210、225、220℃; 模具温度 40℃; 其它振动注射成型工艺参数见表 1。

表 1 振动注射成型工艺参数

注塑时间 / s	保压时间 / s	冷却时间 / s	振动压力 / MPa	振动频率 / Hz
5	5	40	0 ~15	0 ~2.3

1.3 性能测试

WAXD 测试: 采用铜靶辐射源, Ni 滤光片, 工作电压 35 kV, 工作电流 15 mA;

DSC 测试: 升温速率 5℃ /min, 氮气保护, 记录该过程中试样熔融焓;

静态力学松弛性能测试: 测定各种 PP 试样在室温 20℃、拉伸应力 5 N/mm²下、24 h 内的蠕变量, 并记录, 将试样固定在电子万能材料试验机上, 以 50% /min 的应变增加速度对试样施加常应变, 应变达到 3% 时保持恒定, 采集 30 min 内的应力松弛数据。

2 结果与讨论

2.1 WAXD 测试

图 1 是有、无振动力场注塑 PP 的 WAXD 曲线。由图 1 可见, 在整个晶体中 α 晶型占有绝大部分,

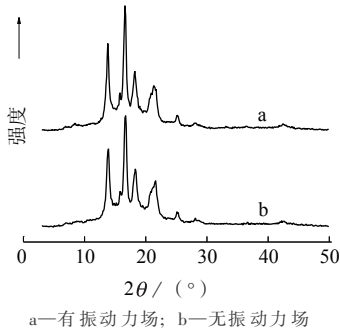


图1 PP的WAXD曲线

其不同晶面的半峰宽和衍射角见表2。因此,可根据WAXD曲线及Scherrer方程(1)计算不同晶面的厚度,在计算微晶数量时忽略β、γ晶型。

$$H = 1.3878 / (F \cos 2 \theta) \tag{1}$$

式中:——垂直于晶面的厚度, nm;

F——不同晶面的半峰宽, (°);

θ——不同晶面的衍射角, (°)。

同时,由于α晶型是斜六方体,假设其底部为矩形,(111)晶面的厚度即是整个斜六方体的高度,微晶尺寸计算公式为:

$$V = H(110) \times H(040) \times H(111) \tag{2}$$

式中:V——微晶体积, nm³。

表2 不同晶面半峰宽与衍射角

项 目		(110)	(040)	(111)
有振动 力场	F/(°)	0.7	0.9	1.65
	2θ/(°)	13.9	16.7	21.6
无振动 力场	F/(°)	0.65	0.575	1.8
	2θ/(°)	13.8	16.6	21.5

结合式(1)、式(2)和表2,计算出PP有、无振动力场的微晶尺寸见图2。

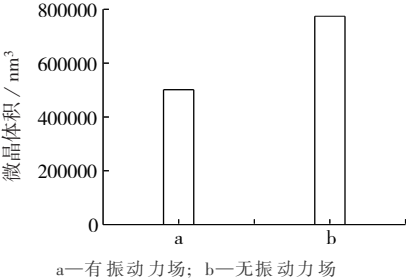


图2 PP的微晶尺寸比较

从图2可看出,无振动力场下的PP芯层晶粒较为粗大,而振动注射成型PP试样的芯层晶粒有明显的细化现象,晶粒尺寸显著减小,与无振动PP试样相比减小了35.2%。振动应力场的存在使得PP分子链在冷却结晶过程中没有足够的时间进入晶格形成晶体,并且在频繁变向的剪切力作用下不能有效地松弛、延展,反而快速卷曲、缠绕,因此难以形成

较厚晶面,故微晶尺寸变小。

2.2 DSC 测试

表3 是不同振动工艺条件下注塑PP的DSC测试结果。对比表3的熔融焓,并结合式(3)可知,与常规注射成型相比,振动注射成型PP的结晶度均有不同程度的提高。同时,随着振动压力的升高,PP的结晶度逐渐增大,最终提高了13.9%;而提高振动频率,PP的结晶度先增大后减小,在振动频率为1 Hz时结晶度最大,提高了7.9%。

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{fa} \times 100\% \tag{3}$$

式中: X_c——结晶度, %;

ΔH_f——熔融焓, J · g⁻¹;

ΔH_{fa}——100%完全结晶聚合物的熔融焓, J · g⁻¹。

表3 不同振动工艺条件下注塑PP的熔融焓和结晶度

振动压力 / MPa	熔融焓 / J · g ⁻¹	结晶度 / %	振动频率 / Hz	熔融焓 / J · g ⁻¹	结晶度 / %
0	55.75	30.3	0	55.75	30.3
5	57.54	32.0	0.24	57.43	31.2
10	61.56	33.5	1	60.14	32.7
15	63.39	34.5	2.33	57.98	31.5

DSC 测试结果说明振动应力场对均相体系聚合物的结晶起到了促进作用。同时,对于PP这种半结晶聚合物,在振动注射成型过程中,振动压力的存在迫使其分子链紧密地排列在一起,使其更加自发地进行结晶,当振动压力增大时,结晶度随之增大。当振动频率为0.24 Hz时,因熔体中分子链存在相互剪切作用而容易形成规整结构,而振动频率为2.33 Hz时,这种有序结构却容易被过度频繁且强烈的剪切力所破坏,只有在振动频率为1 Hz时,剪切应力场达到一个均衡的理想状态,排列规整的分子链既可以形成有序结构,又不会被剪切力所破坏,因而此时结晶度最大。

2.3 长时静态力学松弛性能测试

图3 是不同振动压力下注塑PP的拉伸蠕变曲线。由图3可看出,不同振动压力下PP的蠕变趋势一致,在前6 h内伸长速度最快,此后逐渐趋于平缓。无振动注塑PP的蠕变显著大于振动注塑PP试样,24 h后其应变达到了7.4%,且不同振动压力下PP的蠕变也有很大不同,随着振动压力的升高,应变逐渐减小,最小仅为4.8%,比未振动注塑PP减小了35.1%。

图4 是不同振动频率下注塑PP的拉伸蠕变曲线。由图4可知,不同振动频率下PP的蠕变趋势也

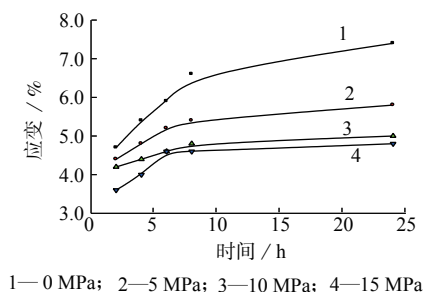


图3 不同振动压力对 PP 拉伸蠕变的影响

较为相近, 处于一个逐渐减缓的过程中。不同振动频率下注塑 PP 的抗蠕变性能明显优于无振动试样, 且随着振动频率的升高, 24 h 后 PP 的应变先减小后增大, 振动频率为 1 Hz 的 PP 对外加拉伸力的抵抗性最佳, 最大应变仅为 5%, 比无振动 PP 的应变减小了 32.4%。

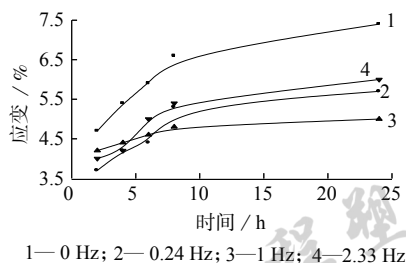


图4 不同振动频率对 PP 拉伸蠕变的影响

不同振动条件下注塑 PP 的应力松弛曲线见图 5 和图 6。各条曲线的斜率即为松弛指数, 分别对应图 7 和图 8, 松弛指数越大, 表示松弛速度越慢。实验中发现, 不同振动条件下注塑 PP 试样在前 300 s 内应力松弛最快, 之后缓慢下降, 到达 1 800 s 时, 松弛速度趋于平稳。

由图 5 可见, 无振动 PP 的初始松弛应力最大, 结合图 7 可知, 振动成型 PP 的松弛指数明显大于无振动 PP, 且随着压力的升高逐渐增大, 即松弛速度逐渐减小, 在实验范围内当振动压力为 15 MPa 时达到最小, 相比无振动 PP 减缓了 18.5%。结合图 8 的松弛指数曲线, 从图 6 可看出, 各振动频率下的注塑 PP 抗松弛性能依旧优于无振动 PP, 且随着振动频率的升高, PP 的松弛指数先增大后减小, 在振动

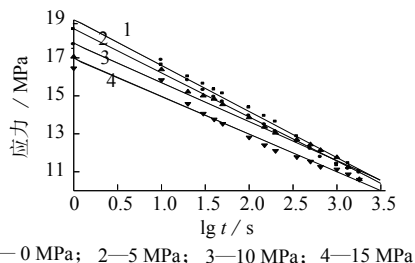


图5 不同振动压力下注塑 PP 的应力松弛曲线

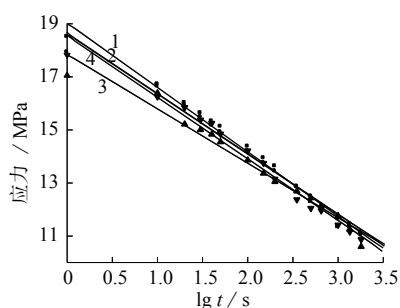


图6 不同振动频率下注塑 PP 的应力松弛曲线

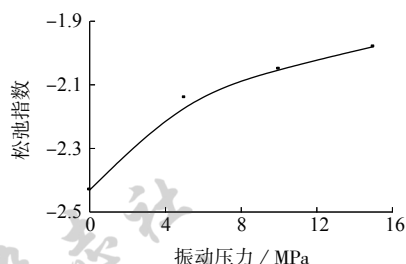


图7 不同振动压力下注塑 PP 的松弛指数

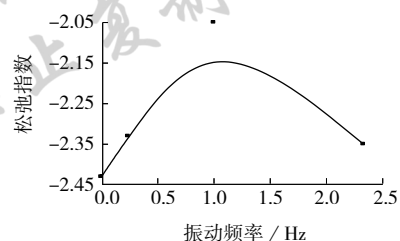


图8 不同振动频率下注塑 PP 的松弛指数

频率为 1 Hz 时 PP 的松弛速度达到最小值, 比无振动 PP 减小了 15.6%, 此时其抗松弛能力最佳。

综上所述, 经过振动注塑的 PP 材料静态力学松弛性能明显优于常规注射成型 PP, 且在振动压力为 15 MPa 和振动频率为 1 Hz 下, PP 的抗蠕变和松弛性能都达到最佳。这是由于 PP 分子内晶区与非晶区相结合的部位, 少数分子链承受着比平均值更高的应力, 当长时应力作用于 PP 试样时, 大量的细化的晶粒充当起连接分子链的“结点”; 同时, 在室温下, 非晶区链段分子链运动较快, 通过分子链平行于作用力方向的延展和相对滑移来实现蠕变和松弛, 而晶区分子链排列规整, 分子间作用力强, 变形小, 对蠕变和松弛的贡献较少。因此, 结晶度越大, 能够自由运动的分子链便越少, 且分子链间“结点”的存在便越多, 形成一种近似的网状结构。宏观形变通过微观的这种网状结构把应力尽可能广泛地分配到材料内, 导致其蠕变和松弛都减小。

3 结论

(1) 在振动注射成型中, 由于剪切力场的存在,

PP 晶粒明显细化,且不同振动条件下 PP 的结晶度有不同程度的提高。

(2) 相对于常规注射成型,振动成型 PP 的静态力学松弛性能明显升高。在 0 ~15 MPa 范围内增加振动压力能明显减小 PP 的蠕变和松弛,当振动压力为 15 MPa 时,PP 24 h 后的应变仅有 4.8%,比无振动 PP 减小了 35.1%,而应力松弛速度则减缓了 18.5%;在 0 ~2.33 Hz 范围内随着振动频率的增加,PP 的蠕变和松弛均先减小后增大,在振动频率为 1 Hz 时其静态力学松弛性能达到最佳,蠕变和应力松弛速度分别减小了 32.4% 和 15.6%。

参考文献

- [1] Bar J P. Control of polymer properties by melt vibration technology: A review[J]. Polymer Engineering And Science, 1998, 38(1): 1 - 20.
- [2] 张杰,申开智,那顺. 振动改善高密度聚乙烯注塑试样的力学性能[J]. 塑料工业, 2004, 32(10): 27 - 30.
- [3] Guan Qing, Shen Kaizhi, Ji Jiliang, et al. Structure and properties of self-reinforced polyethylene prepared by oscillating packing injection-molding under low-pressure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(13): 1 797 - 1 804.
- [4] Li Youbing, Deng Ming, Huang Hong, et al. Self-toughening and

self-reinforcing injection-molded isotactic polypropylene via mid-frequency vibration field[J]. Journal of Macromolecular Science, 2006, 45(5): 911 - 922.

- [5] Wang Quan, Qu Jinping. Mechanical properties and morphological behavior of calcium carbonate-filled polypropylene in dynamic injection molding[J]. Polymer International, 2006, 55: 1 330 - 1 335.
- [6] 瞿金平,俞国华,曹贤武,等. 正弦脉动流场对 PP/EPDM 共混物界面相容性的影响[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(6): 21 - 23.
- [7] Qu Jinping, He Guangjian, He Hezhi, et al. Effect of the vibration shear flow field in capillary dynamic rheometer on the crystallization behavior of polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(8): 1 849 - 1 855.
- [8] Wang Cong, Su Juanxia, Fu Qiang, et al. Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6/EPDM-g-MAH blends obtained via dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2006, 47: 3 197 - 3 206.
- [9] Wang Ke, Guo Min, Fu Qiang, et al. Facilitating transcrystallization of polypropylene/glass fiber composites by imposed shear during injection molding[J]. Polymer, 2006, 47(25): 8 374 - 8 379.
- [10] Liang Si, Wang Ke, Fu Qiang, et al. Crystal morphology and tensile properties of LLDPE containing PP fibers as obtained via dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2006, 47(20): 7 115 - 7 122.

RESEARCH ON STRUCTURE AND STATIC MECHANICS RELAXATION BEHAVIOR OF IPP IN VIBRATION INJECTION MOLDING

Peng Huan, Lu Ying, Yan Zheng, Shen Kaizhi

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT PP samples were prepared by self-made vibration injection mold under different vibration frequency and pressure. Combining the results of WAXD and DSC, compared to the non-vibration samples, it was found that vibration field had improved the crystallization of PP, the crystallinity of vibration samples obviously increased, and the size of the crystal decreased distinctly. It was also found that both of the tensile creep and stress relaxation largely declined as the vibration rose from 0 to 15 MPa, and with the frequency varied from 0 to 2.33 Hz, the decrease of the creep and stress relaxation was followed by increase, the performance of static mechanics relaxation became optimal as the frequency reached 1 Hz.

KEYWORDS vibration, injection, PP, creep, stress relaxation

朗盛推出玻纤增强高流动性尼龙新塑料

朗盛(LANXESS)特种化学品公司推出含 30 ~60 份玻纤的高流动性尼龙 6 产品,商品名分别为 Durethan Easy Flow 和 Durethan Xtreme。朗盛公司此次举措是为了服务于目前正致力于提高生产效率及生产安全部件设备的电子电气行业。因此,尼龙 6、尼龙 66 及聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)需满足他们最大客户群体的需求。“我们尽可能早地发现趋势的走向并据此扩展、改良我们的产品组合。比如用于薄壁技术所必需的高流动性,在高温和高湿度条件下能够表现出优异稳定性能的 PBT 插座,用于替代铸造金属的热塑性材料,以及满足最新行业标准的阻燃材料。”朗盛公司半结晶产品业务的塑料专家 Ralf Jantz 谈道。

由 PocanT7391 制造的吸尘器电机定子与转子:由于它们复杂的几何构型和繁多孔径,若使用铸造金属制造则需要进行繁杂的修饰工艺,由于材料本身的特性,其流程比类似标准材料要长约 80%,并且对力学性能无负面影响。新型材料能够制造更薄、更轻及不易扭曲的产品,这也让制造商们可简易地制造小型电子部件。加工工艺可在较低的填充压力和温度下进行,循环周期也将会被大幅度缩短。甚至由于空腔压力和磨损的减少使设备维护费用也大为降低。一种包括了以上所有优点的应用实例为利用 Durethan DP-BKV30XF 制造的真空吸尘器中腔。在玻纤含量为 30% 的情况下,这种尼龙 6 的流动性比标准尼龙 6 要高 60%。