

材料流变性能对注塑制品熔接痕的影响^{*}

刘斌 谢毅

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 介绍注塑制品熔接痕的分类及其形成, 分析材料的流变性能对注塑制品熔接痕外观及性能的影响, 着重阐述通过调整注塑工艺参数以改变材料的流变性能, 从而改善熔接痕对注塑制品外观及性能的影响, 并综合提出减小熔接痕损害的措施与方法。

关键词 注塑制品 熔接痕 流变性 工艺参数

熔接痕是注塑制品常见缺陷之一, 它不仅影响制品的外观质量, 使塑料件后续涂装、电镀工序产生色差, 而且还对制品强度产生影响, 损害制品的力学性能, 给制品的正常使用带来漏水、漏气或受载后断裂等安全隐患。有资料表明^[1], 熔接痕的存在使(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)制品的力学性能损失 10% ~ 30%, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)等制品的损失约 30% 以上。因此, 笔者从材料的流变性能综合分析熔接痕的形成机理, 研究熔接痕的控制方法, 这对提高注塑制品质量、进一步拓展塑料制品的应用领域有着极其重要的意义。

1 影响材料流变性能的几个重要因素

材料的流变特性是其内在结构的反映, 流变行为的发生是在一定的剪切速率和剪切应力作用下, 聚合物分子间缠结态被破坏, 分子重新取向排列, 阻力减小, 流体粘度下降。聚合物的流变行为随其分子链结构、链间结构化程度、相对分子质量及其分布等因素的变化而相应变化^[2-3]。

(1) 分子链结构的影响

在相对分子质量相同时, 分子链的支化及支链长度对聚合物粘度有很大影响。一般具有短支链的聚合物的粘度小于直链型聚合物, 长链支化聚合物的粘度变化较为复杂, 但粘度一般高于直链型聚合物。另外, 柔性分子链的聚合物的分子链段取向容易, 故其粘度随剪切速率的增加而明显下降, 如聚乙烯(PE)、PS 等^[3], 而对于分子链刚性大的聚合物如聚碳酸酯(PC)等, 其粘度几乎不随剪切速率变化。

(2) 相对分子质量及其分布的影响

聚合物的流动是分子重心沿流动方向的位移, 因此聚合物的相对分子质量大小及其分布直接影响到聚合物的流动、加工和使用性能, 它们的关系可由聚合物表观粘度对剪切速率的依赖性来反映。对于

切力变稀流体, 相对分子质量越大, 对牛顿行为的偏离越远, 分子质量分布宽的聚合物粘度对剪切速率的变化更敏感。这是由于其中相对分子质量大的部分在剪切过程中形变大, 对粘度下降贡献大, 此类聚合物的流动性较好, 易于成型加工, 但制件强度也较低, 同时也对加工工艺产生影响。

(3) 熔体温度的影响

加工熔体的温度是加工工艺控制中的重要环节。温度升高, 聚合物分子间的相互作用力减弱, 熔体粘度降低, 流动性增加。但是不同种类聚合物熔体对温度的敏感性也不同。其中, 材料的粘流活化能可对加工工艺提供理论指导, 因为粘流活化能是指高分子链流动时用于克服分子间作用力所需的能量, 它反映了聚合物对温度的敏感性。粘流活化能越高, 说明聚合物对温度越敏感。对有较高活化能的材料, 在实际加工过程中可通过适当升高温度的方法来增加物料的流动性, 提高加工性能, 但同时要保持加工温度的恒定, 避免熔体粘度发生波动, 造成成型不稳定的后果。

(4) 剪切速率的影响^[3]

聚合物非牛顿行为特征就是粘度对剪切速率的依赖性, 主要表现在聚合物熔体在高剪切速率下可能比低剪切速率下的粘度小几个数量级; 不同聚合物的熔体粘度随剪切速率增加而下降的速度不一样。例如聚丙烯(PP)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)的粘度随剪切速率下降很快, 而聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的粘度降低速度相对要小。

2 熔接痕

熔接痕是指两股流动的塑料熔体相接触而形成

^{*} 国家自然科学基金资助项目(10590351)

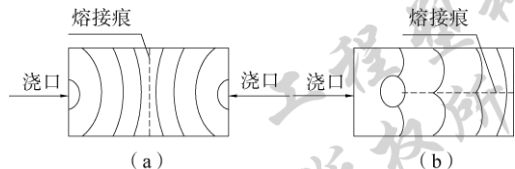
收稿日期: 2008-03-20

的形态结构和力学性能都完全不同于塑料其它部分的三维区域。熔接痕受成型工艺影响很大,在不同的工艺条件下,熔接痕区的强度可以是原始材料的10%~90%^[4],严重影响和限制了注塑制品的正常使用。因此,具体分析流变性能对熔接痕的影响,并找出相应的解决办法,对于改善注塑制品外观质量、提高力学性能有很大的实际意义。

2.1 熔接痕的分类及其形成

(1) 熔接痕的分类

注塑制品中最常见的熔接痕分3种类型^[4-5]:一种是注塑制品因为结构特点或尺寸较大,为减小熔体流程和加速充满型腔,采用两个或两个以上的浇口,从不同浇口进入型腔的熔体前锋相遇而形成熔接痕,这种熔接痕叫冷接痕(或称对接痕),如图1a所示;另一种是由于制品中存在孔、嵌件等引起熔体分开再汇合而形成熔接痕,这种熔接痕叫热接痕(或称并合痕),如图1b所示;另外,还有一种是由于充模时熔体前沿的“喷泉”式流动或壁厚不均引起的熔接痕。



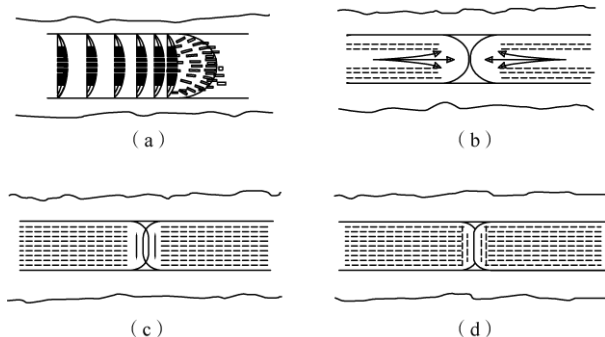
a—两浇口形成冷接痕; b—嵌件形成热接痕

图1 注塑制品中两种常见的熔接痕

(2) 熔接痕的形成过程

熔接痕的形成过程如图2所示^[6]。①当两股熔体前沿尚未汇合以前(如图2a所示),熔体前沿的压力为零,而前沿的泉涌流动使熔体前沿的分子受到拉伸,前沿的分子链取向平行于流动方向。对于前沿的弧形表面,流动方向和分子取向沿自由表面的法向会影响到界面融合后分子的扩散。同时,由于冷的型腔壁而形成的冷凝层中,取向被冻结而形成了各向异性结构;②一旦熔体汇合,如图2b所示,熔体前沿处的压力增加,流动停止,两个自由表面相互接触并发生非线性的粘弹性变形;③由于扩散和分子运动,接触表面的分子链开始松弛、缠结和迁移,这种缠结和迁移的结果可为熔接痕提供键接强度,因此在熔接处熔体结合强度随着分子链缠结程度的增加而增大;④熔接处的取向因受挤压而垂直于流动方向,如图2c所示;⑤在大多数情况下往往会因滞留在型腔中的空气或在充模过程中产生的挥发物来不及排出而产生V形缺口(V形槽),如图2d

所示。



a—熔体前沿未汇合; b—两股熔体刚汇合;

c—熔接处分子沿垂直于流动方向取向; d—熔接处出现V形槽

图2 熔接痕的形成过程

(3) 熔接痕的特点^[7-8]

①垂直取向。形成熔接痕时两股流动的熔体相碰撞,使熔体分子链沿厚度方向而不是沿充模主流方向取向,这种取向削弱了材料沿充模主流方向上的强度。②弱连接。由于材料松弛时的分子链来不及形成足够的缠绕和扩散就被凝结,在两熔体之间而形成弱连接。③表面V形缺口槽。

(4) 熔接痕的形态

熔接痕其实是一个区域,形态与基体不同,它的宽度可由几毫米延伸到整个制品厚度,这取决于材料及其组成。在充模过程中,分子链取向平行于流动方向,在熔接处分子链段垂直于流动方向取向。

在聚合物共混物中,每种材料在熔接痕区的结构特征都不同于原基体的相结构,材料的力学行为与其它地方不同,在含填料和增强剂的聚合物材料中,其强度的损失与分散相的纵横比有密切关系。D. F. Mielewski等^[9]研究了PP(含有抑制酚类抗氧化剂)的熔接痕形态,发现由于添加剂量少或根本不溶于基体,当两股熔体汇合,熔体的喷泉流动使添加剂积聚在熔接处,引起熔接痕的强度显著降低。Y. G. Son等^[10]研究了PS/聚苯醚(PPO)/尼龙(PA)共混物的熔接痕形态,虽然共混物中有三种组分,但因PS与PPO的相容性很好,故而共混物为两相,PS与PPO形成一个分散相,PA则形成连续相。继而他们研究了含有20%分散相和80%连续相的两种共混物,两者的不同在于分散相不同:一种分散相是90%的PS和10%的PPO,其粘度低,形成低粘度聚合物;另一种是10%的PS和90%的PPO,其粘度低,形成低粘度聚合物,从而发现低粘度聚合物的V形缺口延伸到制品中心,有一层明显与型腔壁相连的接触层,并且从接触层可以观察到细小的分散相

球状颗粒,它的形成是由于分散相在流动前沿的拉伸流动中大的变形而解体所致。对于高粘度聚合物,未发现细小分散粒子,只是在靠近制品表层处稍有轻微的变形。故有学者认为,熔接痕的形态主要是由于分散相的变形、解体、松弛而形成的^[6,11]。

2.2 熔接痕处的力学行为

由于注塑制品中存在熔接痕,使得外观和性能受到严重的影响,其主要原因有^[12]:

(1) 在熔体前沿联接处分子链段没有充分的缠结。由于每种聚合物的松弛时间和玻璃化转变温度(T_g)不同,使分子链的缠结程度不同,在充模过程中,有些聚合物松弛时间较长,在凝固前没有完全松弛,所以熔接痕处分子链的缠结程度不如本体高,从而使此处强度变弱。

(2) 分子链的取向对材料性能造成影响,使材料的力学、光学、热学性能产生各向异性。由于原子之间以化学键结合,而分子链之间以范德华力结合,材料未取向时,高分子链和链段无序排列而呈各向同性;取向时在取向方向上原子之间的作用力以化学键为主,而在与之垂直的方向上原子之间的作用力以范德华力为主,表现为取向方向上的模量、强度等远远大于垂直于取向的方向,即熔接痕处的强度会显著变弱。

(3) 由于存在V形缺口,易产生应力集中,使聚合物材料的力学性能变差。

(4) 含填料、增强剂的注塑制品,由于填料、增强剂与基体相互结合不好,使熔接痕处的有效接触面积减小,同时粘度增大,分子链活动性减小,在熔接痕处的相互扩散减弱。D. F. Mielewski等^[9]发现含0.1%~0.5%热稳定剂的PP熔体的喷泉流动使添加剂积聚在熔接痕处,它至少造成50%的冲击强度损失;而含1%热稳定剂的制品至少造成75%的冲击强度损失。

(5) 纤维增强注塑制品中,随着玻璃纤维(GF)含量的增加,拉伸强度提高,而熔接痕处的强度则随GF含量增加而减小。有数据表明^[6],PP中添加质量分数为20%的GF时,拉伸强度损失20%;添加质量分数40%的GF时,拉伸强度损失30%;而添加质量分数40%GF的PA66,拉伸强度损失50%。

3 降低熔接痕危害的方法探讨

3.1 材料的流变性能与熔接痕结构强度的关系

(1) 结晶与非结晶塑料对熔接痕的影响^[13-15]

材料方面的因素有:塑料本身结晶与否,材料是

否为复合材料(GF填充、无机材料改性等)。非复合材料中对于易结晶塑料熔接状况较好,反之非结晶塑料的熔接痕状况需要外界因素的控制。复合材料的熔接状况与材料的结构特点及材料间的组分相容性有关,更重要的是复合材料中含有低分子化合物时,对熔接是不利因素。

塑料有结晶行为或者结晶度较高时对熔接痕的形式影响较大。大分子链的松弛运动往往发生在 T_g 以上,且在粘流状态运动最快。而具有结晶行为的塑料熔体有明显的熔点,在熔点温度以上结晶塑料的分子链运动比非结晶塑料要快,因而会在熔接痕部位结晶,使熔体成为一体,而结晶度高的塑料熔接痕一般不明显,熔接痕处的强度与其它部位没有差别或差别很小。

无定形塑料或弱结晶塑料不具有明显的熔点,只有熔化的温度起始点。虽然这类塑料的粘流温度比 T_g 低,但分子链的扩散能力却较结晶塑料弱,因而这类塑料易产生熔接痕。但总的来说,分子链要扩散活动,必然要获得相应的内聚能,于是适当提高熔体温度或延长熔体在模具中的滞留时间,就会改善熔接痕现象,但也会有不良的一面,如提高熔体温度,必然会导致收缩,加重V形缺口现象。

(2) T_g 与熔融温度

塑料的 T_g 与熔融温度对熔接痕的结构与强度影响也较大。由于塑料分子间运动在 T_g 与熔融温度区之间,若两者相差较大,分子链段扩散自由运动的相对时间较长,因而熔融温度与 T_g 相差较大的材料,分子链段在凝结前有更多的时间扩散、缠结、松弛,从而提高了熔接痕区域的粘接强度。

(3) 熔体粘度

无定形塑料的熔体粘度对熔接痕也有影响。一般粘度大的无定形塑料常见熔接痕形式为弱连接,出现V形缺口形式较少,而粘度较小的无定形塑料常常会出现V形缺口。为了改善熔接效果,最大程度地消除熔接痕,必须有效地控制好塑料熔体流经机头时的粘度,这是最有效的办法。

(4) 多组分塑料与熔接痕结构的关系

因为塑料配方影响着各组分熔体的粘度,因此多组分塑料注塑时熔体在熔接痕部位的熔接状况受配方的影响较大。另外,多组分塑料中常常添加一部分无机填料以降低成本,由于无机填料的相容性较差,并且加入后使整个塑料熔体粘度有所增加,因而无机填料的添加量也是影响熔接痕的关键因素。

为了改善材料之间的相容性,常常添加一些增容剂、偶联剂等改性剂。

3.2 调整注塑工艺参数以改变材料的流变性能

(1) 塑化熔融程度

塑化熔融程度经常以熔体中完全达到粘流态的熔体量来衡量。如果塑化熔融程度较高,熔体在分隔后汇合过程中分子链段的扩散运动能力强,熔接痕就会减小或消失。但塑化熔融程度高并不意味着提高熔体温度,提高熔体温度可能导致熔体分解或者汇合后定型时收缩过大。注塑机是向模具提供熔体的设备,因而在调整注塑工艺时应控制机筒的加热温度,控制好充模速度与保压压力及模具温度等。

(2) 熔体温度和模具温度

由于熔体粘度和高分子链段的热运动强烈地依赖于温度,升高温度能降低熔体粘度,加快链段热运动能加速材料的松弛过程,使熔体进入型腔后仍具有较高温度和较强活动能力,还可减小熔体与型腔壁接触时形成的凝结层厚度;增大熔体流动通道截面积有利于熔体流前锋充分熔合,分子链能充分扩散和相互缠结,提高熔接痕区域的强度。Kilwon Cho 等^[16]验证了提高熔体温度有助于减小表面 V 型缺口的深度。杨扬等^[17-18]研究了成型温度对 33% GF 增强 PA66 注塑制品熔接痕拉伸性能的影响,发现随着熔体温度升高,有或无熔接痕的试样拉伸强度都会得到提高。温度变化对熔接痕拉伸强度的影响并非线性的,温度相对较低(如 270℃)时,温度升高,熔接痕的拉伸强度变化明显;但当温度升高到一定程度时,这种变化相对平缓。

提高模具温度可以使熔体进入型腔后的冷却速率变慢,使熔体分子保持较强活动能力的时间较长,还可减小熔体与型腔壁接触时形成的凝结层厚度。熔体缓慢冷却又使熔接痕处于取向应力状态下的分子链有较长的时间松弛,对注塑制品总体强度和熔接痕强度都有利。S. Piccarolo 等^[19]认为模具温度对熔接痕的影响与材料有关,对于无定形塑料,模具温度对熔接痕的影响不大甚至没有影响;而对于结晶性塑料,熔接痕的性能对模具温度非常敏感;对于半结晶性塑料,模具温度的影响更大。因为在半结晶性、结晶性塑料中,聚合物形态不只依赖于取向,还取决于结晶程度,而结晶程度又依赖于冷却速率,冷却速率越慢,结晶程度越大,结晶度越高,垂直取向越弱,表面 V 形缺口越轻微,熔接痕处强度越大。提高模具温度引起晶粒增大对于熔接痕强度不利的

倾向可通过选用含成核剂的材料来解决。

Malguarnera 考察了熔体温度、模具温度、充模速度、注塑压力对通用 PS、抗冲 PS、PP 等热塑性塑料熔接痕拉伸强度的影响,认为对于无定形塑料和表现出屈服的无定形塑料,熔体温度和模具温度是影响熔接痕拉伸强度的主要因素^[4];但对于结晶性塑料,结果却不一样,张克惠通过对 PA 含熔接痕试样的试验证明^[20],提高熔体温度和模具温度对熔接痕处强度绝对值和熔接痕系数都无明显影响。

(3) 充模速度和注射时间^[21]

提高充模速度或缩短注射时间将减少熔体波前锋汇合前的流动时间,减少热耗散,并加强剪切生热,使粘度下降,增加流动性,并且熔体温度回升,从而提高了熔接痕强度。对于低熔体质量流动速率的剪切敏感性聚合物来说,提高充模速度或缩短注射时间,可降低粘度,使分子链在熔接痕区进一步松弛。S. Piccarolo 等^[19]发现,熔接痕强度对注射时间非常敏感,会随着注射时间的缩短而增强。

(4) 注塑压力和保压压力

提高注塑压力有助于克服流动阻力,把压力传递到波前锋,使熔体在熔接痕处以高压熔合,增加熔接痕处的密度,并且令分子链沿压力方向伸展,使熔接痕强度提高。另外,实验证明^[4],熔接痕距离浇口越近,熔接痕强度越高。这是因为近浇口处压力高,远浇口处压力低。提高保压压力有助于增加熔接痕处的密度,使熔接痕强度得到提高。

另外,不同的材料的注塑工艺参数对熔接痕强度的影响是不同的。R. Selden 对 PA6(35% GF)、聚苯硫醚(PPS)(40% GF)、PP(40% 滑石粉)、PPO 和 ABS 等 5 种材料在不同工艺参数(保压压力、注射速度、熔体温度和型腔温度)下分别进行了拉伸、弯曲和冲击性能测试^[22]。分别得到了不同的影响结果。

(5) 热处理

由于熔接痕处往往存在应力集中,所以热处理可以为注塑制品中处于成型应力状态下的分子链提供松弛条件,能消除或大大减小在成型过程中形成的内应力,有助于改善制品的外观和力学性能。

3.3 减小熔接痕损害的方法

根据以上分析,一般采用如下方法可减小熔接痕损害^[4]。①在分解温度以下合理提高熔体温度与模具温度,但提高熔体温度与模具温度会延长成型周期;②适当提高注塑压力和保压压力;③适当增

加充模速度或缩短注射时间;④对于有些制品,可在成型后进行适当的热处理,以消除成型过程中的残余应力,也有利于改善熔接痕的外观质量与强度。但对不同材料应具体分析,如果企业长期生产某一种注塑制品,可采用 Taguchi 方法来优化工艺参数。

4 结语

在注塑加工中,熔接痕的性质是由熔体流动前沿的流变状态和分子聚集态结构所决定的,凡影响分子链的缠结、结晶、取向和分子热运动的因素都会影响到熔接痕处的强度。熔接痕的存在可能会引起表面质量问题和结构强度问题,但是往往却无法消除,只能根据流变性能的分析,通过制品设计、模具设计、调整工艺参数来实现熔接痕位置和强度的控制,大大降低熔接痕对制品质量的影响,使制品外观及力学性能满足设计和使用要求。

参考文献

- [1] 芦亚萍.熔接痕的形成机理及控制方法[J].模具工业,2006,32(12):61-64.
- [2] 徐佩弦.高聚物流变学及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003:9.
- [3] 宋厚春.高聚物流变学的原理、发展及应用[J].合成技术及应用,2004,19(4):28-32.
- [4] 杨风霞,姜小莹,汤波.工艺参数对注塑件熔接痕性能的影响[J].塑料工业,2006,34(9):33-34.
- [5] Jin Kon Kim, Ju Ho Song, Chung S T, et al. Morphology and mechanical properties of injection molded articles with weld-line[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(1):228-241.
- [6] 肖长江,刘春太,申长雨.注塑制件熔接痕的形成、性能和预测[J].工程塑料应用,2003,31(3):17-20.
- [7] 冯良为,岑运福,杨军,等.塑件熔缝形成的理论研究[J].模具工业,2001,29(1):34-36.
- [8] 马懿卿.注塑件熔接痕形成机理的探讨[J].塑料制造,2007

(3):56-59.

- [9] Mielewsski D F, Bauer D R, Schmitz P J. Weldline morphology of injection molded polypropylene[J]. Polym Eng Sci, 1998, 38(12):2020-2028.
- [10] Son Y G, Ahn K H, Char K H. Weldline morphology of injection molded modified poly(phenylene-oxide)/polyamide-6 blends[J]. Polym Eng Sci, 2001, 40(3):554-565.
- [11] Mekhilef N, Kadi A Ait, Aiji A. Injection molding, mechanical properties, and morphology of a compatibilized polycarbonate blend in the presence of weldlines[J]. Advances in Polymer Technology, 1995, 14(4):315-326.
- [12] 郑生荣,辛勇,杨国泰,等.注塑件熔接缝研究进展[J].中国塑料,2002,16(3):5-8.
- [13] 于同敏,刘铁山.注塑制品的熔接痕及控制对策[J].模具工业,2002,28(7):33-37.
- [14] 王春香.注射塑料制品产生熔接痕的原因分析[J].芜湖职业技术学院学报,2003,5(3):16-18.
- [15] 马一青.挤出制品熔接痕的形成、结构分析[J].工程塑料应用,2004,32(5):32-35.
- [16] Kilwon Cho, Sunghee Ahn, Jinbae Park, et al. Evaluation of the weld-line strength of thermoplastics by compact tension test[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(7):1217-1225.
- [17] 杨扬,董斌斌,刘春太.成型温度对纤维增强注塑熔接线拉伸性能的影响[J].郑州大学学报:工学版,2004,25(1):102-104.
- [18] 刘春太,赵延军,黄霞,等.纤维增强 PA66 注塑熔接线拉伸性能的研究[J].中国塑料,2004,18(1):55-58.
- [19] Piccarolo S, Rallis A, Titomanlio G. Effect of injection moulding conditions on knit-line formation[J]. Plastics and Rubber Processing and Applications, 1987, 8(3):181-184.
- [20] 张克惠.减小熔接缝对注塑件损害的方法[J].工程塑料应用,1995,23(5):15-17.
- [21] 许文耀,岑运福.流变学在注塑成型加工中的应用[J].塑料,2003,32(2):76-78.
- [22] Selden R. Effect of processing on weldline strength in five thermoplastics[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(1):205-218.

INFLUENCE OF POLYMER RHEOLOGY ON WELD LINE OF INJECTION-MOLDED PRODUCTS

Liu Bin, Xie Yi

(The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of Ministry of Education, National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The classification and characteristics of weld line of injection-molded products are introduced. The effects of polymer rheology on appearance and property of weld line are analyzed. With the emphasis on improving weld line's influence on injection-molded products' appearance and property, the methods to adjust injection processing parameters which change rheology of polymer are discussed. And the methods that can reduce the damage, which is caused by weld line, are also put forward.

KEYWORDS injection-molded product, weld line, rheology, process parameters

新一代的高耐热共聚酯材料

美国材料生产商伊士曼化工推出新一代的高耐热共聚酯材料。首次在欧洲市场上推出的牌号是 Eastar EB062。材

料有高透明、高韧性和高熔体强度的特点。这种材料可以用挤出吹塑成型工艺进行加工。典型应用领域是液体包装,如带手柄的透明容器。(塑机)