

聚合物动态注射过程表观粘度的实时表征与分析^{*}

张韶眈 吴宏武

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 建立了模具锥形流道中熔体的动态表观粘度模型, 通过实验的方法测得流道两端压力降, 表征出动态充模过程流道中熔体的实际表观粘度。依靠实验及数据计算, 检验此模型能够灵敏地定量反映外部加工条件对熔体表观粘度的影响。结果表明, 在频率 4 Hz、振幅 40 μm 时聚丙烯的注射充模表观粘度为最小, 此模型的提出也为寻求其他聚合物动态注射时的最优振动加工参数组合提供了依据。

关键词 注射成型 振动力场 表观粘度

电磁式动态塑化注射成型机^[1]将电磁场引起的机械振动力场施加到注射螺杆上, 使螺杆在原来匀速运动的基础上叠加了一个脉动, 从而有控制地将振动力场引入到塑料熔融、塑化、注射、保压全过程, 实现了动态塑化计量、动态注射、动态保压, 即聚合物塑化注射成型全过程均处于周期性振动状态。这种过程完全不同于传统意义上的塑化注射过程, 将其称为电磁式聚合物动态塑化注射过程, 这就是振动力场强化聚合物塑化注射成型概念^[2,3]。

流变行为是塑料的主要加工性能之一, 尤其在注射成型中流变性能既是正确设计模具浇注系统, 确定加工参数所必需的数据, 也是进行塑料熔体充模流动分析和模拟所必需的数据。前人通过毛细管动态流变仪对聚合物熔体进行动态挤出实验, 从而分析施加振动力场对熔体表观粘度的影响^[4,5]。但是流变仪毕竟不能反映注射加工过程中实际的流变情况, 为此, 笔者以动态注射过程中流经模具主流道的聚丙烯 (PP) 熔体为研究对象, 通过理论推导和实验的方法分析了高剪切力作用下不同的加工参数及振动参数对其表观粘度的影响。从而得到在频率 4 Hz、振幅 40 μm 时 PP 的注射充模表观粘度最小, 此模型的提出也为寻求其他聚合物动态注射时的最优振动加工参数组合提供了依据。

1 锥形流道中粘度的表征

图 1 为模具锥形流道浇口示意图。

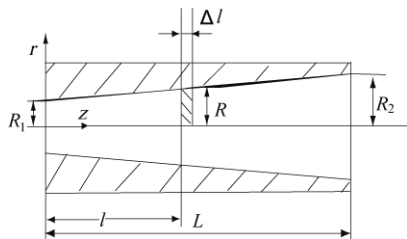


图 1 锥形流道浇口示意图

从图 1 可以看出, 本实验的模具主流道为锥角很小、直径很小的圆锥形管道, z 方向为熔体流动方向, 在距流道入口任意长 l 处取无限小圆柱 Δl 为研究对象, 则聚合物熔体的流动可局部视为直径恒定的圆管内的流动, 流体为不可压缩体, 于是在达到稳态流动时, 管壁处平均剪切应力 τ_w 为:

$$\tau_w = \frac{\Delta p R}{2 \Delta l} \quad (1)$$

式中: p ——熔体流经小圆柱 Δl 两端的压力降;

R —— Δl 处圆管直径。

由图 1 可得:

$$R = \frac{(R_2 - R_1) l}{L} + R_1 \quad (2)$$

式中: R_1 、 R_2 ——锥形流道入口、出口的半径;

l ——流道 Δl 处距入口的距离;

L ——流道长度。

将 (2) 式代入 (1) 式, 对 Δp 积分, 得整个锥形流道压力降 ΔP 为:

$$\Delta P = \int_0^L \Delta p dl = \frac{2 \tau_w L}{R_2 - R_1} \ln \frac{R_2}{R_1} \quad (3)$$

由于熔体从锥形流道进入模腔时流动方向将发生 90° 的改变, 产生压力降, 需用流道的当量长度来代替流道的实际长度^[6]。对于没有分流道而只是熔体流动方向发生 90° 改变的情形, 修正后的当量长度为: $L' = L + 4R$

当 $R = R_2$ 时, 可得到锥形流道出口处熔体平均剪切应力为:

^{*} 国家自然科学基金重大项目 (10590351); 国家自然科学基金面上项目 (10472034); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET0-04-0820)

$$\bar{\tau}_w = \frac{\Delta P (R_2 - R_1)}{2(L + 4R_2) \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (4)$$

由于在螺杆的运动方向上叠加了正弦位移的振动,这样在充模前期螺杆的绝对速度 u_z 为两种速度的叠加,并且是时间 t 的函数,则有:

$$u_z(t) = u_0 + A \omega \cos \omega t \quad (5)$$

式中: u_0 ——螺杆稳态的运动速度;

A ——正弦振动的振幅;

f ——正弦振动的频率;

$$\omega = 2\pi f.$$

假设料筒横截面积为 S , 则熔体瞬时体积流率 $Q(t)$ 可表示为:

$$Q(t) = u_z(t) \cdot S = u_0 S (1 + \varepsilon_1 \cos \omega t) \quad (6)$$

式中: $\varepsilon_1 = \frac{A\omega}{u_0}$, 称为振动强度因子, 反映振动对体积流率的影响。

对于半径为 R 的一小段细圆柱来说, 牛顿流体的动态表观剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 为:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q(t)}{\pi R^3} = \frac{4u_0 S (1 + \varepsilon_1 \cos \omega t)}{\pi R^3} \quad (7)$$

由于笔者研究充模熔体在压力、速度稳定时模腔入口点的平均粘度, 所以此时取熔体的平均剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 为:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4u_0 S}{\pi R^3} \quad (8)$$

根据刘跃军^[5]推导, 细圆管中的非牛顿流体动态平均表观剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 为:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}}{4} \left(3 + \frac{1}{n} + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_p} \cos \phi \right) \quad (9)$$

式中: ε_p ——压力波动系数, 可通过分析测得的压力曲线得到;

n ——聚合物材料的非牛顿系数;

ϕ —— (t) 和 ΔP 之间的相位差, 即动态注射时流动速率滞后于压力降的滞后角。

将(8)式代入(9)式得:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{Su_0}{\pi R^3} \left(3 + \frac{1}{n} + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_p} \cos \phi \right) \quad (10)$$

把(4)式、(10)式代入粘度公式 $\eta = \frac{\bar{\tau}_w}{\dot{\gamma}_w}$ 中, 可

得注射充模前期在流道出口处熔体的表观粘度 η 为:

$$\eta = \frac{\Delta P (R_2 - R_1) \pi R_2^3}{2Su_0 \left(3 + \frac{1}{n} + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_p} \cos \phi \right) (L + 4R_2) \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (11)$$

2 实验部分

2.1 原材料

PP: 1 100 NK, 熔体流动速率(MFR) = 11 g/10 min(230℃), 泰国石油化学工业有限公司。

2.2 实验方法

在不同的加工参数及振动参数下, 分别通过放置在喷嘴出口处和模腔入口处的灵敏的压力传感器对经过模具主流道的熔体压力进行采集, 然后分析压力降及振动状态下压力的波动情况, 把数据带入(11)式, 得到实时的熔体表观粘度。

2.3 设备

电磁动态注射机: DP II - 90 型, 喷嘴出口处加压力传感器, 广州华新科机械有限公司;

阿基米德螺旋线测试模具: 主流道垂直于模腔, 模腔入口处加压力传感器, 自制;

喷嘴压力测试链、模腔压力测试链: 压力传感器探头直接接触塑料熔体, 采集频率为 1 000 次/s, 瑞士 Kistler 仪器公司;

DEWESOFT 数据采集系统: 传感器产生的电荷经电荷放大器转换成电压或电流信号, 这些信号经过数据采集系统进入计算机, 最后通过数据分析软件显示模腔压力的历史曲线。

3 结果与讨论

3.1 注射速率对熔体表观粘度的影响

图2为在熔融温度 210℃, 注塑压力 73.2 MPa, 模具温度 40℃下, 稳态注射时不同的注射速率对熔体平均表观粘度的影响。

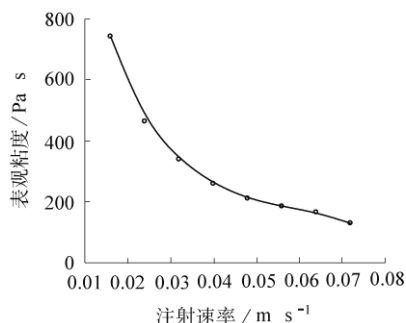


图2 注射速率对熔体表观粘度的影响

由图2可知, 在注塑压力不变的情况下, 熔体表观粘度随注射速率的升高而降低, 且在低速区降低幅度较大, 高速区降幅较小。这是因为聚合物在流动时, 各流层间存在着一定的速度梯度, 细而长的聚

合物大分子若同时穿过几个流速不等的流层时, 同一个大分子的各个部分就要以不同速度前进, 在这种情况下每个长链分子总是力图使自己全部进入同一流速的流层, 也就是说, 速度梯度的大小影响了大分子在流动中的取向。所以随着注射速率升高, 熔体的剪切速率增大, 即各流层间的速度梯度增大, 提高了分子的取向, 减小了流动阻力, 从而降低了熔体的粘度。

3.2 熔体温度对熔体表观粘度的影响

图 3 表示振动状态 (频率 4 Hz, 振幅 20 μm) 下, 分别用低压、低速, 中压、中速和高压、高速充模, 不同的熔体温度对熔体表观粘度的影响。

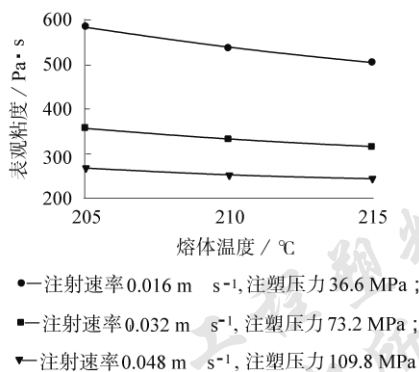


图 3 熔体温度对熔体表观粘度的影响

从图 3 可以看出, 随着熔体温度的升高, 在注射过程中的熔体表观粘度随之有小幅下降; 高压、高速下熔体的表观粘度较低, 低压、低速下熔体的表观粘度较高。同时, 从图 3 还可以看出, 在 PP 的注射充模过程中, 相对于压力和速率来说, 料筒温度对熔体表观粘度的影响不是特别明显, 并且在高压、高速充模过程中温度对粘度的影响更小。实验证明了上面推导的模型可反映并可研究熔体表观粘度对温度的敏感性。

3.3 振动力场对熔体表观粘度的影响

图 4 和图 5 分别表示在振动力场作用和注塑力 18.3 MPa, 注射速率 0.016 m/s, 熔体温度 210°C,

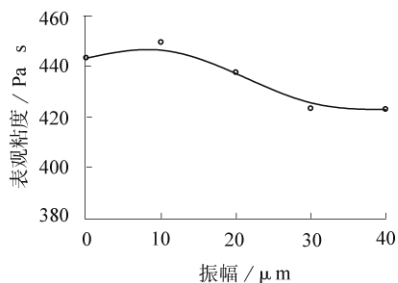


图 4 频率为 4 Hz 时振幅对熔体表观粘度的影响

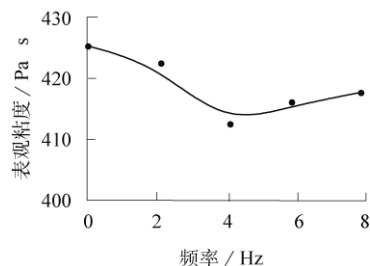


图 5 振幅为 20 μm 时频率对熔体表观粘度的影响

模具温度 60°C 条件下, 熔体表观粘度与振幅和频率的关系。

由图 4、图 5 可以看出, 在一定的范围内, 振动力场的引入普遍可以降低熔体的表观粘度。从图 4 可以看出, 随振幅的提高, 熔体表观粘度总体呈下降趋势, 但在振幅较小的情况下熔体表观粘度有稍微的升高。从图 5 可以看出, 随着频率的增加, 熔体表观粘度先降低而后有小幅的提高。

聚合物的流动过程是通过蠕动来实现的, 在流动中聚合物大分子链段会受到相邻大分子链及链段的约束而产生内摩擦, 这种内摩擦形成大分子链流动时的阻力, 而振动力场的施加, 有可能促进分子间的解缠过程, 增强分子链的取向; 同时叠加的脉动剪切力场则加速和强化了大分子链段的扩散和运动, 减小了分子运动时的内摩擦, 降低了聚合物流动时的阻力, 从而使熔体粘度降低。但是, 如果引入的振动强度还不足以对分子内部造成影响, 即不能有效促进分子链间的解缠过程, 则此时振动对熔体粘度的影响很小, 甚至出现熔体的粘度反而增大的情况。另外, 对于某种特定的聚合物材料, 并不是振动频率越大粘度降低得越明显, 而是可能存在某个最佳频率段, 所以出现了频率太大反而粘度上升的现象。从图 4、图 5 还可以看出, 在较小的振动范围内, 若其他加工条件相同, 频率为 4 Hz、振幅为 40 μm 时 PP 的注射充模表观粘度为最小。

4 结论

(1) 推导出的粘度公式可以较好地表示注射成型过程中流道内熔体实时表观粘度, 能够定量地反映出外部加工参数对熔体表观粘度的影响, 对注塑加工过程的精密控制起到很好的指导作用。

(2) 在一定的振幅和频率范围内对 PP 进行动态注射, 频率为 4 Hz、振幅为 40 μm 时充模熔体的表观粘度最小。

(3) 利用该模型还可以研究其他聚合物振动注射中使表观粘度最小的最优振动及加工参数组合。

参考文献

- 1 瞿金平.电磁式聚合物动态注射成型方法及装置. CN 96108387. 5, 1997-02-05
- 2 瞿金平,吴宏武.振动场强化聚合物塑化注射成型技术.塑料, 2000, 29(6): 9
- 3 吴宏武,瞿金平.电磁动态塑料注射成型技术的研究.高分子材料

- 科学与工程, 2000, 16(5): 165
- 4 彭响方.毛细管动态流变仪的研制及聚合物熔体在振动力场作用下的行为和相应:[博士论文]. 华南理工大学, 1998
- 5 刘跃军,瞿金平.振动挤出过程中毛细管内聚合物熔体的剪切速率分析.应用力学学报, 2005, 22(1): 59
- 6 宗殿瑞.热流道注射模中充模力的计算.模具工业, 2001(7): 34

REAL-TIME ANALYSIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER APPARENT VISCOSITY IN DYNAMIC INJECTION MOLDING

Zhang Shaodan, Wu Hongwu

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

ABSTRACT A dynamic apparent viscosity model of the melt in the taper runner was established. The pressure drop at the double and of runner was measured by experiment, and the real-time apparent viscosity of the melt in runner during dynamic injection was characterized. Based on experiment and data calculation, this viscosity model could sensitively and quantitatively reflect the impact of the processing parameters on the apparent viscosity of the melt. The results showed that the apparent viscosity of the PP melt was the lowest in dynamic injection molding, when the frequency was 4 Hz and amplitude was 40 μm . The model could be used in other polymer to optimize vibration processing parameters.

KEYWORDS injection molding, vibration field, apparent viscosity

高纯度单层碳纳米管技术问世

日本产业技术综合研究所近日称, 该所纳米研究中心开发的单层碳纳米管生产新技术可使产品纯度超过 97.5%, 产品直径误差可控制在 0.1% 纳米范围内。该方法依靠喷雾装置将混入催化剂的含碳原料喷射入高温加热炉中, 在流动的气相中大量合成单层碳纳米管, 但是这种方法生产的单层碳纳米管纯度只有 50%, 产品必须经过精炼等后期处理才能在工业生产中应用。研究人员开发的改良喷雾热分解合成技术, 通过精密控制原料的分解温度等反应条件, 使单层碳纳米管的纯度超过了 97.5%, 从而可直接用作生产高强度纤维等的工业原料。同时, 新技术使催化剂的利用率提高到原有方法的 39 倍, 批量生产能力则达到原有方法的 100 倍。

(林平)

无铅硬聚氯乙烯双壁管材面世

建设部科技发展促进中心组织的专家组日前对厦门泓浩管业有限公司与福师大环境材料开发研究所等联合研制的环保型硬质聚氯乙烯(PVC-U) 双壁波纹管材进行了评估。

专家评估后认为, 该管材采用中国拥有独立知识产权的稀土盐稳定剂, 不含铅盐, 有效解决了铅盐稳定剂缓慢释放污染地下水的问题, 属新型环保产品, 将在未来城市、乡镇排水、排污、雨水收集等工程中占据重要地位, 值得在全国推广使用。

(塑料机械网)

德固赛将推出耐高压聚酰胺材料

从上海德固赛研发中心获悉, 未来两年内德固赛公司将对其商品名为 VESTAMID 的聚酰胺(PA) 12 树脂生产的天然气输送管道进行压力测试。

德固赛公司即将推出的 PA12 将取代钢管用于 160 MPa

压力的输气管道中。目前, PA12 正在申请用于高达 200 MPa 压力的输气管道的认证。

据了解, 与钢管相比, 使用德固赛 VESTAMID 材料制成的输气管可大大节约安装及维护成本。VESTAMID 输气管不仅强度大、可耐相当高的压力, 且可以盘卷, 运输十分方便, 甚至还可以一边挖渠一边铺埋。标准的聚乙烯对焊焊接技术或更加安全的电焊焊接技术都可用于焊接 VESTAMID 输气管。更为吸引人的是 VESTAMID 输气管无须额外的抗腐蚀保护, 且阻隔性能好。

(仲仪)

TPE 可与工程塑料强力接合

埃克森美孚化工日前推出了新型 Santoprene 热塑性弹性体(TPE) 产品, 可以在包覆成型应用中与工程热塑性塑料(ETP) 实现紧密接合。新型 TPE 粘结牌号产品无需粘合剂、接合助剂及物理或机械锁扣设计, 简化了工艺, 缩短了产品开发周期, 降低系统成本, 独特的柔软触感和易着色性提高了设计灵活性。

以往用机械锁扣设计或化学助剂将软质 TPE 接合到复杂部件的硬质 ETP 基材上, 会产生接触表面质量不一致、接合不牢固和加工成本高等问题。新型 TPE 粘结牌号专为要求特殊柔软触感、设计创新并与 ETP 材料粘结的应用领域而设计。这些 ETP 材料包括聚碳酸酯、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯和聚对苯二甲酸乙二酯, 其加工可用二次注射成型或嵌件成型工艺。

新型 TPE 的优势是在室温嵌件基材和薄壁包覆成型中性能良好, 将使产品设计者更具创造性, 引入更多功能性、柔软触感的部件及更多色彩。该产品已成功用于创新电子领域, 例如 MP3 外壳、鼠标外壳和数码摄像机部件。

(杜文)