

材料性质对注塑件熔接痕外观及性能的影响

杨风霞 郝海玲 游红伟 杨胜凯

(河南科技学院化工系, 新乡 453003)

摘要 概述注塑件熔接痕的分类、特点及形成, 分析了材料性质如结晶度、松弛时间、特征温度、取向、粘度及所用添加剂对熔接痕处外观和性能的影响及其造成影响的原因, 具体分析了影响粘度的因素和添加剂的种类、形态、用量对熔接痕的影响, 并从材料性质方面提出了减小熔接痕损害的方法。

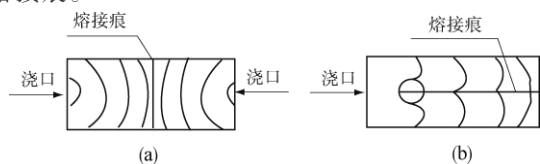
关键词 注塑件 熔接痕 材料性质 外观 力学性能

塑料有很多种成型方法, 其中注塑是很重要、应用很广的成型方法之一。但是注塑件不可避免地会产生这样那样的缺陷, 其中熔接痕(又称熔合纹)是常见的缺陷之一。熔接痕是两股流动的熔融塑料因相接触而形成的形态结构和力学性能都完全不同于注塑件其它部位的三维区域^[1]。熔接痕的产生不仅使注塑件的外观质量而且使其力学性能如冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率等受到不同程度的影响, 熔接痕区的强度一般为原始材料的 10% ~90%^[2]。对不同的材料, 这个比例是不同的。如何选用合适的材料来减小熔接痕的危害是注塑过程中首先要解决的问题。笔者具体分析了材料性质对注塑件熔接痕外观及性能产生影响的原因及对策。

1 熔接痕的分类及其形成

1.1 熔接痕的分类

注塑件中最常见的熔接痕有两种基本类型, 一种是因为注塑件的结构特点或尺寸较大, 为缩短熔体流程和加速充满型腔, 采用两个或两个以上的浇口时, 从不同浇口进入型腔的熔体前锋迎头相遇形成的, 这种熔接痕称为冷接痕(或对接痕, 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的, 这种熔接痕称为热接痕(或称并合痕^[3]), 如图 1b 所示)。另外还有一种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 注塑件中两种常见的熔接痕

1.2 熔接痕的特点和形成

熔接痕具有垂直取向、弱连接和表面 V 形槽三

大特点。从其形成过程看, 注射成型的充模阶段和冷却阶段起着关键作用。

(1) 充模阶段。在此阶段产生熔接痕并初步形成垂直取向, 熔体的“喷泉”流动对熔接痕的产生模式起到关键性的作用。形成熔接痕时, 两股流动的熔体相碰撞使熔体分子链在沿厚度方向由中心层向壁面运动。这样使得熔接痕区的分子取向垂直于主流方向, 即沿厚度方向取向, 而不是像其它区域那样平行于主流方向。

(2) 冷却阶段。在此阶段熔接痕形成弱粘接和表面 V 形槽。由于注塑过程中冷却速度快, 两股熔体界面处大分子链和链段的扩散时间少于它们的松弛时间, 这样大分子链和链段来不及扩散就被完全凝结, 从而在界面处形成了弱粘接。同时熔体的收缩和滞留在型腔中的空气或充模过程中产生的挥发物来不及排出会形成表面 V 形槽^[1,2]。

2 材料性质对注塑件熔接痕外观和性能的影响

熔接痕其实是一个区域, 它的宽度由几毫米到整个制件厚度, 这取决于材料及其组成。凡影响分子链缠结、结晶、取向和分子热作用的因素都会影响到熔接痕的强度。这些因素依赖于材料特征和工艺条件, 材料特征主要包括松弛时间、结晶形貌等。熔接痕对注塑件性能的损害程度可定量地用接痕系数 (F_{KL}) 来表示。接痕系数定义为:

$$F_{KL} = \frac{\text{含熔接痕试样性能值}}{\text{无熔接痕试样性能值}}$$

不同塑料的接痕系数可以有很大差别。按材料性质不同, 可以将塑料分为 3 类:

(1) 无定形脆性聚合物, 如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC)、(苯乙烯/丙烯腈) 共聚物 (SAN) 等, 这类塑料具有很小的

接痕系数,熔接痕使注塑件性能损害很严重。

(2) 无定形韧性聚合物,如聚碳酸酯(PC)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)等,这类塑料具有较大的接痕系数,熔接痕对注塑件性能损害小,在有利的成型条件下可以忽略熔接痕对注塑件性能的损害。

(3) 半结晶性聚合物,如聚酰胺(PA)、聚甲醛(POM)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等,这类塑料也具有较高的接痕系数,在有利的成型条件下也可以忽略熔接痕对注塑件性能的损害^[3,4]。

2.1 结晶度

在众多的材料参数中,影响熔接痕结构的首要因素是结晶度。若聚合物为半结晶或结晶性聚合物,那么结晶的存在对熔接痕的弱粘结有正反两方面的作用:一方面界面处的结晶可直接提高粘接度;另一方面结晶区的存在阻碍了分子链的扩散。若结晶程度高,那么前者的作用要远大于后者。而结晶度越高,垂直取向越弱,表面V形槽越轻微,熔接痕处的强度就越大^[1]。

此外晶粒大小和晶粒的分布还影响着熔接痕处的性能,小的晶粒且分布均匀会表现出较好的力学性能。J. K. Kim 采用 Gibbs 自由能观点描述了熔接痕处的宏观性质,认为熔接处的粘接强度与分子穿越界面的密度成正比。

2.2 松弛时间

聚合物分子链从一种平衡态通过分子运动达到与外场相适应的新的平衡态的过程中,由于高分子运动单元要受到较大的摩擦力,使得这种运动不能瞬时而要经过一个缓慢过程才能完成,此过程称为松弛过程,所需要的时间称为松弛时间。松弛时间对分子链段的缠结有着重要影响,松弛时间相对短的聚合物能得到较好的缠结。松弛过程与温度有关,温度升高可以促使运动单元活化并使运动单元运动所需要的自由空间增大,这两种作用都会加快松弛过程的进行,或者说缩短松弛时间。

聚合物中的许多松弛过程特别是那些由于侧基运动或主链局部运动引起的松弛过程,其松弛时间与温度的关系符合 Eyring 关于速度过程的一般理论,即:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E / RT} \quad (1)$$

式中: τ ——松弛时间;

τ_0 ——常数;

ΔE ——松弛过程所需的活化能;

R ——气体常数;

T ——绝对温度。

由(1)式可以看出,在相同的温度下 τ 主要依赖于 ΔE ,对每种聚合物来说, ΔE 是不同的,所以 τ 不同。

对于聚合物由链段运动所引起的玻璃化转变过程,其松弛时间与温度的关系可用 WLF 半经验方程描述:

$$\ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) = - \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2)$$

式中: τ_0 ——某一参考温度 T_0 下的松弛时间;

C_1 、 C_2 ——经验常数。

由式(2)可看出,温度升高,松弛时间也将减少^[5]。例如通用 PS(GPPS) 和 PC 断裂韧性的不同就可以用松弛时间来解释:PC 的松弛时间一般比 GPPS 短得多,在熔接痕处由“喷泉”流动引起的 PC 分子取向在熔体前沿汇合直到凝固过程中较 GPPS 更易松弛,因此穿过熔接痕界面的 PC 分子链能够得到充分缠结,减少了靠近型腔壁和型腔中心的缠结程度的差别,使整个熔接界面的结合为各向同性,而 GPPS 因在熔接痕界面的分子链没有足够的缠结,从而引起断裂韧性显著降低。

2.3 特征温度

熔接痕的强度取决于界面处高分子链是否有足够的时间和能量来进行扩散,以形成分子链的缠结。分子扩散理论者认为,扩散作用的本质是分子的运动,界面的分子链或链段通过这种热运动相互扩散,使得界面发生分子的互溶,从而在界面处形成一扩散层。而高分子的扩散分为大分子链的扩散和链段扩散两种。熔体温度高于玻璃化转变温度(T_g)时会发生链段的扩散,而要发生大分子链的扩散,熔体温度必须高于粘流温度(T_f)。 T_f 和 T_g 越低,分子链在凝结之前有更多的时间来进行扩散,从而有利于粘接强度的提高,也有利于垂直取向的松弛,制件表面熔接痕越不明显,越有利于熔接痕强度和韧性的提高。

2.4 取向

取向对材料性能最大的影响是造成材料的力学、光学、热学性能的各向异性。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,当材料未取向时,大分子链和链段的排列为无序的而呈各向同性。发生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以范德华力为主。打开化学键和打开范德华力所需要的能量差别很大,各向异性表现为取向方向上的模量、强度等远大于垂直取向方向,即熔接痕处强度会显著变弱。

2.5 粘度

从熔接痕形成机理可以看出,分子链段的扩散、松弛和取向都与聚合物材料的粘度有关,粘度越小,越有利于分子链段的扩散,松弛时间越短,越有利于解取向,而影响粘度的因素很多。

(1) 剪切速率

聚合物的粘度大多会随着剪切速率的增加而下降,既剪切变稀。但剪切速率增加,各种聚合物的粘度降低程度不同。如具有柔性链的聚氯醚和聚乙烯(PE)的表观粘度随剪切速率的增加而明显下降,而具有刚性链的PC和乙酸纤维素则下降不多。

(2) 温度

随温度的升高,聚合物分子间相互作用力减弱,粘度降低,流动性增强。聚合物在 $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ 范围内粘度(η)与温度的关系可以描述为:

$$\lg\left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right] = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (3)$$

(3) 压力

聚合物熔体为可压缩的流体,压力增加,体积减小而导致自由体积减小,分子间距离缩小,导致流体的粘度增加,流动性降低。

(4) 分子结构因素

包括分子量、分子量分布及分子链是否支化等。分子量越大,流动性差,粘度较高,反之,粘度较低;在分子量相同的情况下,分子量分布宽的聚合物流动性较好,易加工,但分布过宽势必对产品的物理力学性能带来不良影响;当分子量相同时,支化聚合物的粘度比线形聚合物的粘度要小。

(5) 添加剂

主要是增塑剂、润滑剂和填料等。在软质PVC制品中含有增塑剂时,会降低成型过程中的熔体粘度,增塑剂的类型和用量不同,粘度的变化会有差异。在聚合物中加入润滑剂可以改善流动性,而加入填料则会使聚合物的流动性降低。

(6) 其它因素

凡能使 T_g 升高的因素,往往也使粘度升高。对分子量相近的不同聚合物来说,柔性链的粘度比刚性链的粘度低。此外,分子的极性、氢键和离子键等都会使聚合物的熔体粘度增加^[6]。

2.6 添加剂

纯聚合物注塑件熔接痕的表面V形槽不明显,即使采用电子显微镜对不含填料的PS注塑件熔接痕进行观察也未发现有明显的V形槽。而含有填料、增强剂的聚合物注塑件熔接痕的表面V形槽较明显且接痕系数显著降低,其原因是一方面填料、增强剂粒子在熔接痕处沿平行于熔接痕方向取向的效应比聚合物分子链取向效应更为明显,因此实际上在熔接痕处增强剂不仅未起到增强作用反而由于体积效应使聚合物在熔接痕处互相熔合的分子数量减少;另一方面填料、增强剂粒子的存在会使熔融物料粘度增大,使聚合物分子链活动性减小,不仅妨碍分子链在熔接痕处充分熔合,也妨碍了处于取向应力状态下的聚合物分子链的松弛,使松弛变慢,在充满型腔至模具打开这段时间妨碍了熔接痕区聚合物分子链互相扩散和缠结。按照上述两种解释,塑料内含填料、增强剂比例愈高,接痕系数下降应该愈明显,填料、增强剂的比表面积和长径比愈大(取向倾向愈大),接痕系数降幅也应愈大。

Mielewska研究了含有0.1%~0.5%热稳定剂的哑铃形PP试样熔接痕强度下降的原因,发现添加剂只有少量或根本不溶于基体中,当两股熔体汇合时,熔体的“喷泉”流动使添加剂聚集在熔接痕处,至少会造成50%的冲击强度损失,在含1%热稳定剂的体系中至少会造成75%的冲击强度损失,且大部分添加剂聚集在熔接痕区约100 nm宽的范围,但对试样表面打磨0.01~0.02 mm后,熔接痕的冲击强度有很大提高^[6]。

对于玻璃纤维(GF)增强注塑件,随着GF含量的增加,注塑件的拉伸强度提高,而熔接痕处的拉伸强度则随GF含量增加而降低,如含20%GF的PP注塑件熔接痕处的拉伸强度损失为20%,而含40%GF时其熔接痕处的拉伸强度损失达30%;PA66中含有40%GF时其熔接痕处拉伸强度损失高达50%^[7]。J. K. Kim等研究了纯PBT和PBT/GF(68/32)复合材料试样的熔接痕对注塑件性能的影响,发现纯PBT注塑件的拉伸强度几乎不受熔接痕的影响,而PBT/GF复合材料注塑件的性能受熔接痕的影响很大,有、无熔接痕时,其性能相差1倍。SEM显示熔接痕处的GF取向与熔接痕平行^[8]。

即使填料含量相同,只是种类与形态不同,熔接痕处的强度差别也很大。表1^[9]列出纯PP及不同增强PP熔接痕处的拉伸强度及接痕系数。

表 1 纯 PP 及不同增强 PP 熔接痕处的拉伸强度及接痕系数

材 料	有无熔接痕	拉伸强度 / MPa	F_{KL}
纯 PP	无有	33 30	0.90
30% SGF 增强 PP	无有	50 22	0.44
30% LGF 增强 PP	无有	78 18	0.23
30% 玻璃珠增强 PP	无有	21 21	1.00

3 减小熔接痕损害的方法

(1) 应在满足注塑件力学性能要求的前提下,首先选用无定形韧性聚合物或半结晶性聚合物,避免选用无定形脆性聚合物,尽量选用表观粘度低、松弛时间短、分子量小的材料,或在材料中加入润滑剂以增加熔体的流动性。

(2) 选用半结晶性聚合物时,应选用含有成核剂的塑料品级,因为含有成核剂的半结晶性聚合物结晶晶粒比不含成核剂的聚合物细致,有利于提高熔接痕的强度^[10]。

(3) 必须选用填料或增强材料时,应尽量选用比表面积和长径比较小的填料或增强剂。

(4) 对于表面无法避免的 V 形槽,打磨表面可以提高拉伸强度和冲击强度。

4 结语

注塑件上的熔接痕对注塑件的外观尤其是力学

性能会产生不良影响,这是注塑件失效的一个重要原因。材料性质如结晶度、松弛时间、特征温度、取向、粘度是影响熔接痕力学性能的主要原因。要消除或减小熔接痕的影响,提高熔接痕的强度,可以从选择基体树脂和选用添加剂等几方面入手,这对于提高注塑件的质量及可靠性,延长注塑件的使用寿命具有重要的意义。

参考文献

1 冯良为,岑运福,杨军,等. 塑件熔接缝形成的理论研究. 模具工业,2001(1):34

2 肖长江,刘春太,申长雨. 注塑件熔接痕的形成、性能和预测. 工程塑料应用,2003,31(3):17

3 张克惠. 注塑件熔接缝结构、性能评价及影响因素. 中国塑料,1996,10(3):64

4 徐佩弦. 复合塑料的熔接缝. 工程塑料应用,1998,26(8):13

5 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社,2000.

6 Mielewski D F, Bauer D R, Schmitz P J, et al. Weldline morphology of injection molded polypropylene. Polymer Engineering and Science, 1998,38(12):2020

7 张克惠. 塑料材料学. 西安:西北工业大学出版社,2000.

8 Kim J K, Song J H, Chungs T, et al. Morphology and mechanical properties of injection molded articles with weld-line. Polym Eng Sci, 1997,37(1):228

9 于同敏,刘铁山. 注射制品的熔接痕及控制对策. 模具工业,2002(7):33

10 杨风霞,王爱荣,张耀昌. 塑性塑料注塑件熔接缝影响因素分析. 塑料工业,2005,32(4):59

INFLUENCES OF MATERIAL PROPERTIES ON APPESSRANCE AND PROPERTIES OF WELDLINE IN INJECTION-MOLDED PARTS

Yang Fengxia, Hao Hailing, You Hongwei, Yang Shengkai

(Department of Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

ABSTRACT Type, features and formation of weldline in injection-molded parts are introduced. The cause and effects on appearance and properties of weldline including crystallinity, relaxation time, characteristic temperature, orientation, shear viscosity, additive of plastic materials are analyzed. The factors that influence viscosity and the influences of types, morphology, dosage of additive on weldline are discussed in details. The methods of improving mechanical properties of injection-molded parts with weldline are given according to different affecting factors.

KEYWORDS injection-molded part, weldline, material property, appearance, mechanical property

SABIC 公司推出优质单层薄膜

SABIC(欧洲)公司为欧洲软包装市场提供 20% 的聚乙烯薄膜树脂,拥有各种用于吹塑膜生产的 SABIC HDPE(高密度聚乙烯)共聚物薄膜系列产品。在西欧,SABIC 公司的 HDPE 单层薄膜的市场占有率高达 25%,其中最受好评的代表产品为 SABIC HDPE F00952EQ,该产品被客户公认为欧洲市场上最优 HDPE 单层薄膜之一。

应用该料生产的薄膜不仅可与双峰 HDPE 薄膜相媲美,并且在很多方面其性能比双峰 HDPE 薄膜卓越。此材料可确保被加工成 10 μm 的薄膜,更有一些客户还将该料加工至 7 μm,甚至 5 μm 的薄膜。

鉴于 SABIC HDPE F00952EQ 的高产出及低耗能,该产品比双峰 HDPE 薄膜更经济实惠。它可替换双峰 HDPE 薄膜或与其混合使用。

(塑机信息网)