

聚合物成型加工过程中的形态控制技术

高雪芹 陈长森 申开智 李又兵

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 介绍聚合物成型加工过程中的形态控制技术,并对动态保压注射成型、中低频振动注射成型和复合应力场中挤出成型等形态控制技术进行了详细介绍,这几种形态控制技术都能够有效地改变聚合物形态,提高其力学性能。

关键词 聚合物 成型加工 形态控制技术

衡量结构材料的主要性能指标是模量和强度,由于聚合物材料内部大分子链的无规排列及聚合物中有一定量的自由体积等原因,聚合物材料的实际模量和强度值远远未达到其理论值,因此聚合物材料的力学性能有待开发的潜力非常大。

在聚合物成型加工过程中,成型加工条件能影响聚合物的形态,而形态决定了制品的宏观性能,因此,可以在成型加工过程中通过某种特殊的方法改变聚合物的形态,从而改变其性能。聚合物的形态控制技术就是基于这个思路,采用特殊的成型加工方法或加工工艺条件来控制聚合物的形态,充分挖掘聚合物材料的内在潜力,从而赋予制品预期的性能,以适应更广泛的应用领域。

国内外学者们已开发了许多种形态控制技术,如英国 Brunel 大学 Bevis 教授等开发的剪切控制取向挤出成型(SCOREX)技术^[1]和剪切控制取向注射成型(SCORIM)技术^[2],英国 Leeds 大学 Ward 等研究的冷拉伸技术和口模拉伸技术^[3~5],另外还有静水压挤出成型^[6,7]、旋转挤压^[8]、溶液-凝胶纺丝^[9]、旋转挤出成型、熔体挤出-拉伸^[10]等多种形态控制技术。

笔者近年来对动态保压注射成型、中低频振动注射成型和复合应力场中挤出成型等形态控制技术进行了详细研究,并取得了很好的成果。

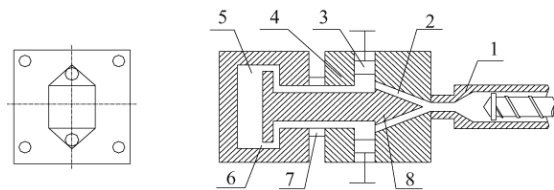
1 注射成型中的形态控制技术

注射成型中的形态控制技术有动态保压注射成型(OPIM)、高压注射自增强、拉伸流动注射和各种振动注射成型如机械振动、超声波振动和气辅注射成型中的气体振动等。

1.1 动态保压注射成型

笔者对 Bevis 等开发的多点动态进料保压成型装置加以改进,研制出动态保压注射成型装置,如图 1 所示。它是将两个振动保压活塞安装在模具的热

流道板上,其动作通过电磁阀及单片机控制,在不同的振动频率和相位差的条件下,得到了多种保压振动模式。制备的高密度聚乙烯(HDPE)试样的拉伸弹性模量和拉伸强度分别从原来的 1 GPa、23 MPa 提高到 5 GPa、93 MPa;成型的聚丙烯(PP)拉伸弹性模量和拉伸强度由 1.4 GPa、32 MPa 分别提高到 3.0 GPa、57.8 MPa。运用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)、广角 X 衍射仪(WAXD)、透射电子显微镜(TEM)等手段对 HDPE 和 PP 试样进行了结构表征,发现试样中有串晶形成,沿流动方向分子取向和结晶更为完善^[11]。而非结晶聚合物性能提高要小一些,如 ABS 拉伸强度提高仅 17%^[12]。



1—注射机; 2—两路进料装置; 3—振动活塞;
4—定模; 5—型腔; 6—料腔; 7—空气层; 8—分流梭

图 1 动态保压注射成型装置示意图

笔者^[13,14]利用动态保压装置首次发现,注射保压时,在单向往复剪切力场中,不但可以实现沿流动方向的单向自增强(拉伸强度提高),在适当的工艺条件下,还可在单向剪切力场中实现双向自增强,如 HDPE 两个方向的拉伸强度都从原来的 25 MPa 提高到 36 MPa。试样在两个方向上的力学性能随保压压力、料温、模温和保压周期的变化而变化。用 SEM 等表征手段证明,双向自增强 HDPE 试样的剪切层具有串晶互锁结构,正是该结构具有拉链互锁的效应,导致了 HDPE 的双向自增强。

还发现 PP 在流动方向的拉伸强度提高 66%,

冲击强度提高 4.7 倍; 在垂直于流动方向, 拉伸强度提高 41%, 冲击强度提高 28%。通过 SEM 观察试样内部形态, 发现在双向自增强试样的剪切层同样形成了串晶互锁结构, 在芯层有细化的球晶^[15, 16]。

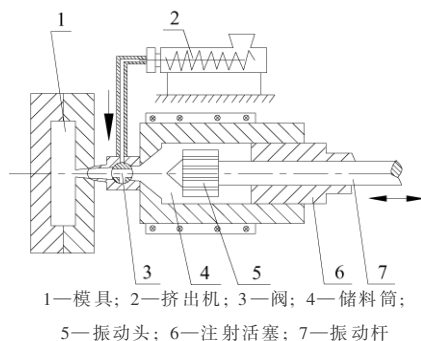
由于单向和双向自增强结构的冲击强度提高不理想, 特别是对 HDPE 更不明显。为了实现 HDPE 的增强增韧, 笔者用动态保压装置对 HDPE/mLLDPE 共混体系进行了研究。结果发现, HDPE/mLLDPE 共混体系在动态剪切力场作用下可以得到纵横两向增强增韧的高性能材料。另外, 笔者还采用动态保压装置研究了加有 β 成核剂的等规聚丙烯 (IPP) 的增强增韧。研究表明, 加入 β 成核剂后动态保压成型 IPP 哑铃形试样 (即单向增强试样) 的冲击强度是普通注塑试样 (2.01 kJ/m^2) 的 16.81 倍, 拉伸强度是普通试样 (31.04 MPa) 的 1.77 倍; 加入 β 成核剂的 IPP 双向增强试样, 在平行于流动方向上的冲击强度是普通试样的 11.37 倍, 拉伸强度是普通试样的 1.47 倍; 在垂直于流动方向上的冲击强度是普通试样的 5.75 倍, 拉伸强度是普通试样的 1.19 倍。可见加有 β 成核剂的 IPP 通过动态保压注射成型达到了增强增韧的目的。

动态保压装置所实现的振动属超低频振动, 模具为热流道模具, 在每一周期中都有大量热料流入型腔, 冷却速度慢, 成型周期长。为此笔者设计了中低频振动注射装置, 研究了中低频振动对聚合物注射成型的影响。

1.2 中低频振动注射成型

笔者设计的中低频振动注射成型装置分为剪切-压力振动注射装置和压力振动注射装置两种。剪切-压力振动装置如图 2 所示, 它由挤出机供料, 并由螺杆将塑化好的熔体送入储料筒, 由振动机构带动振动头进行振动, 从而实现储料筒中熔体的剪切和压力振动。振动开始后, 打开料口, 熔体在不断振动中在注射活塞的推动下对型腔进行充填, 研究聚合物的流变性能时发现, HDPE、PS 和 ABS 的表观粘度分别比未振动时的粘度下降 53.2%、60.3% 和 26.4%。对 PP 和 HDPE 振动成型制品进行拉伸强度的测试表明, 拉伸强度分别提高 12% 和 12.5%。这样既改善了聚合物的加工流变性能又提高了制品的力学性能。

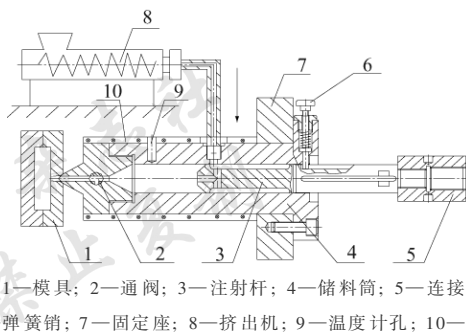
剪切-压力振动注射成型装置的振动主要施加在料筒内, 对聚合物流变性能影响较大, 对形态和力学性能影响不是很大, 为了加强振动效果, 笔者又设



1—模具; 2—挤出机; 3—阀; 4—储料筒;
5—振动头; 6—注射活塞; 7—振动杆

图2 剪切-压力振动注射成型装置

计了压力振动注射成型实验装置, 研究了振动注射成型工艺条件与制品力学性能及其微观形态之间的关系。实验装置如图 3 所示。



1—模具; 2—通阀; 3—注射杆; 4—储料筒; 5—连接杆;
6—弹簧销; 7—固定座; 8—挤出机; 9—温度计孔; 10—加热圈

图3 压力振动注射成型实验装置

对 HDPE 振动注射试样力学性能和微观形态进行分析, SEM 实验结果显示, 振动注射制品芯层的形态由常规注射的球晶转变为垂直于振动波传递方向排列的片晶结构, 在剪切层中同时存在串晶或柱状堆砌的片晶结构, 如图 4 所示。频率 ($0 < f < 2.33 \text{ Hz}$) 的提高使晶粒细化, 剪切层中的结晶度由常规注射时的 59.77% 增加到振动注射时的 67.67%, 芯层的结晶度提高达 13.65%; 当基础注塑保压压力 $P_B = 39.5 \text{ MPa}$ 时, 振动压力幅度 ($0 < P_A < 59.4 \text{ MPa}$) 的增加则能明显地提高片晶取向度, 片晶厚度增加, 提高了制品的拉伸强度, 但部分制品的塑性丧失, 断裂伸长率有一定程度的降低。

利用压力振动注射成型实验装置探讨了振动频率、振动压力对哑铃形注射试样拉伸屈服强度的影响, 发现 HDPE 5000S 和 HDPE DGDA 6098 注塑件的拉伸屈服强度最大增幅分别为 21.8% 和 21.9%^[17]。

很多学者认为材料在增强的同时韧性必定有所降低, 针对这一观点, 笔者利用压力振动注射装置对 PP 试样进行了自增强自增韧研究^[18]。实验结果表明, 在高温下进行振动注射, 能同时实现试样自增韧

和自增强;随着振动频率的提高, 拉伸屈服强度、断裂伸长率和冲击强度增加的最大幅度分别为 13.6%、43.6% 和 20.2%。

SEM 测试显示, 振动注射可实现芯层晶粒的细化, 剪切层球晶取向程度明显; DSC 测试表明, 振动注射成型有利于试样结晶度的提高, 结晶度由常规注射成型的 37.04% 提高到 48.53%, 对拉伸强度的提高有贡献; WAXD 分析表明, 试样韧性的改善是由于生成了部分的 β 晶, 少量的 γ 晶对拉伸强度的改善也有贡献。

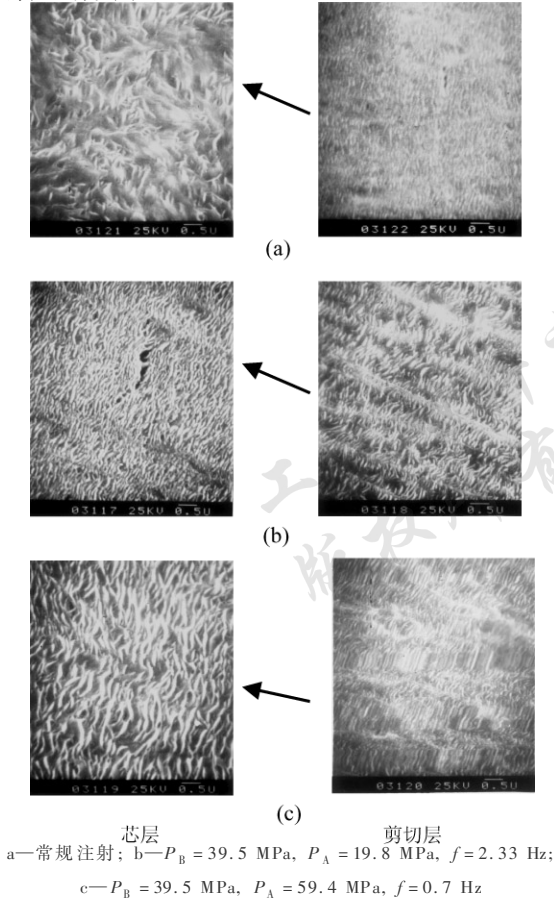


图 4 200℃时 HDPE 振动注射成型试样的 SEM 照片
(箭头表示熔体流动方向)

2 挤出成型中的形态控制技术

挤出成型中的形态控制技术包括振动挤出成型和特殊应力场中的挤出成型等。振动挤出成型按加振形式来分主要有机械振动、电磁振动和超声振动 3 种。瞿金平等研制的塑料电磁动态塑化挤出机, 实际上也是把电磁力转化成机械力作用在塑料熔体上。超声振动在国内外都有研究, 如 Isayev、李惠林^[19]等都对其有深入研究。应力场中的挤出成型分为下列几种。

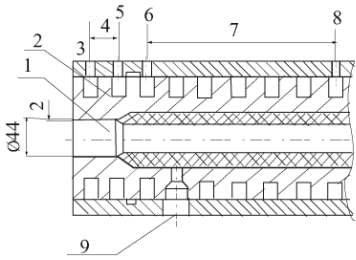
2.1 复合应力场中临界状态挤出成型研究

笔者通过采用自行设计的柱塞式推挤装置和具有双向拉伸复合应力场的口模^[20], 在熔点附近的临界状态下成功地制备了 PE 双向自增强片材, 片材的纵横向强度均有明显的提高, 其纵向强度提高近 4 倍, 横向强度提高 90%。PE 片材的维卡软化点提高了 21℃, 其耐热性大大提高。通过 SEM 等手段对 PE 自增强片材试样进行表征, 结果表明 PE 自增强片材内部的结晶形态为串晶互锁结构。正是由于这种结构的存在引起了片材纵横向强度的同时提高。

2.2 双向增强管材研究

(1) 单向拉伸流场中挤出双向自增强管材

双向自增强 HDPE 管材挤出口模示意图^[21]见图 5。为了实现较大的拉伸比, 笔者设计了可提供单向拉伸流场的口模。口模具有楔形收敛流道, 按面积计算的拉伸比约为 8.4。口模上开设有油循环通道, 配有高温齿轮泵及循环油温度控制系统, 可实现对口模温度的精确控制。挤出的 HDPE 自增强管材的轴向拉伸强度从 23 MPa 提高至 84 MPa, 提高了 3.65 倍; 周向拉伸强度从 23 MPa 提高至 48 MPa, 提高了 2.1 倍。自增强管材的断裂伸长率降低, 这是由于自增强管材的形态结构主要为微小晶粒, 晶粒间的连接分子比普通管材少, 在进行拉伸时缺少非晶或中间相分子的变形来适应拉伸变形所致。



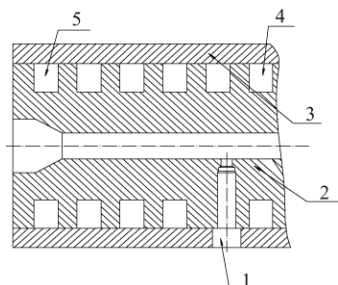
1—芯棒; 2—口模; 3—进油口; 4—定型段; 5—出油口;
6—进油口; 7—温度均化段; 8—出油口; 9—温度压力检测孔
图 5 双向自增强 HDPE 管材挤出口模示意图

双向自增强管材强度提高的原因是在管材挤出时内部生成了串晶, 而且是互相啮合的串晶结构, 可以认为沿拉伸流场方向高分子取向, 诱导生成伸直链晶核, 折叠链片晶则垂直于晶核附着并继续生长。

(2) 采用先纵后横拉伸流动的双向自增强结构

由于承受内压的管材应力状态的特殊性, 笔者认为单向流场中的双向自增强技术对管材横向力学性能的提高还远远不够, 而且自增强挤出管材的纵横向断裂伸长率都很低, 韧性较差, 在使用中是不安全

的。为了进一步提高挤出管材的横(周)向强度, 笔者在机头设计时采用了先拉后扩的流动通道, 如图 6 所示。研究结果表明, 管材纵向和周向的拉伸强度都有明显的提高, 纵横向强度增长的倍率几乎相同, 轴向提高为 53.1%, 周向提高为 57.4%^[22]。拉伸断裂时, 无论在纵向还是在横向都呈韧性断裂。



1—温度压力检测口; 2—口模; 3—外部密封缸;

4—控温出油口; 5—控温进油口

图 6 先纵后横拉伸流动口模结构

3 结语

笔者所研究的动态保压注射成型、中低频振动注射成型和复合应力场中挤出成型等形态控制技术都能够有效地改变聚合物形态, 提高其力学性能, 对于充分挖掘聚合物的内在潜力, 赋予制品预期的性能有一定指导意义。

参考文献

- 1 Allan P S, Bevis M J. Shear controlled orientation in extrusion. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1991, 16: 133
- 2 Allan P S, Bevis M J. Multiple live-feed injection moulding. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1987, 7: 3
- 3 Morath C C, Taraiya A K, Richardson A, et al. Development of continuous large-scale die drawing for the production of oriented polymer rods and tubes. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1993, 19: 55
- 4 Selwood A, Taraiya A K, Ward I M. Preparation and properties of die-drawn polyvinyl chloride tubes. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1988, 10: 85
- 5 Selwood A, Ward I M. Production of oriented polymer tube by the die drawing process. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1987, 8: 49
- 6 Pan S J, Brown H R, Hiltner, et al. Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion, Part I: Orientation mechanism and structural hierarchy. *Polym Eng Sci*, 1986, 26: 997

- 7 Tang H I, Hiltner A, Baer E X. Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion, Part III: Mechanical properties and deformation mechanisms. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 876
- 8 Teoh S H, Ong E H. Tensile and pressure rupture behaviour of flow-formed high density polyethylene pipes. *Polymer*, 1995, 36: 101
- 9 Zwiijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions em dash 2. Polyethylene crystals in poiseuille flow. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253: 452
- 10 Odell J A, Grubb D T, Keller A. New route to high modulus polyethylene by lamellar structures nucleated onto fibrous substrates with general implications for crystallization behavior. *Polymer*, 1978, 19: 617
- 11 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 Appl Polym Sci*, 1995, 55(13): 1797
- 12 申开智, 官青, 吉继亮, 等. 低压动态保压注射模塑 ABS 的自增强. *工程塑料应用*, 1995, 23(1): 12
- 13 姜朝东, 申开智, 方八军. 在单方向往复低剪切力场中生成双向自增强 HDPE 试样的研究(I) 试样制备及工艺条件对力学性能的影响. *塑料工业*, 1998, 26(1): 81
- 14 姜朝东, 申开智, 方八军. 在单方向往复低剪切力场中生成双向自增强 HDPE 试样的研究(II) 试样聚集结构分析. *塑料工业*, 1998, 26(4): 99
- 15 陈利民, 申开智. 注塑双向自增强聚丙烯的力学性能与形态. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(4): 87
- 16 Chen Limin, Shen Kaizhi. Biaxial self-reinforcement of isotactic polypropylene prepared in uniaxial oscillating stress field by injection molding. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1906
- 17 李又兵, 申开智, 张杰, 等. 低频振动对聚乙烯注射件力学性能的影响. *中国塑料*, 2003, 17(4): 43
- 18 李又兵, 廖衡衡, 申开智, 等. 振动注射实现聚丙烯试样自增强自增韧形态研究. *中国塑料*, 2004, 18(3): 54
- 19 Chen Guangshun, Guo Shaoyun, Li Huilin. Ultrasonic improvement of the compatibility and rheological behavior of high-density polyethylene/polystyrene blends. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 232
- 20 郭建明, 欧阳初, 吴世见, 等. 聚乙烯在复合应力场中临界状态挤出成型的研究. *中国塑料*, 2003, 17(9): 65
- 21 吴世见, 陈利民, 申开智. 单向拉伸流场中挤出双向自增强透明 HDPE 管材. *工程塑料应用*, 2002, 30(8): 23
- 22 吴世见, 郭建明, 申开智. 制备高性能注塑和挤出制品的形态控制技术. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(3): 58

MORPHOLOGY CONTROL TECHNOLOGIES OF POLYMER MOLDING AND PROCESSING

Gao Xueqin, Chen Changsen, Shen Kaizhi, Li Youbing

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

ABSTRACT The morphology control technologies of polymer molding and processing are presented, and the technologies in oscillating packing injection molding, medium and low frequency vibration injection molding and extrusion molding in the compound stress field are described in detail. These morphology control technologies can all change the morphology of polymer effectively and improve mechanical performance.

KEYWORDS polymer, molding and processing, morphology control technology