

塑料注塑加工中结晶与取向的探讨

郭建平 黄步明

(广东泓利机器有限公司, 顺德 528308)

摘要 介绍结晶性塑料在注塑过程中的塑化特点、取向与结晶的关系及其对制品性能的影响, 注塑参数对结晶性塑料塑化、取向、结晶的影响。讨论了在实际工作中如何利用这些特性进行注塑机塑化系统、模具的设计并确定注塑工艺, 从而得到品质优良的制品。

关键词 注塑 结晶 取向 熔体 熔化 塑化

在众多的塑料材料中, 有相当部分属于结晶性聚合物, 如 PE、PP、POM、PMMA、PA、PET、PBT、PPO、PPS 等。结晶性塑料在注塑过程中其大分子的取向与结晶程度对制品的结构、性能有明显的影 响, 而取向和结晶都与注塑过程的参数有关。在实际工作中, 了解塑料的取向和结晶的特性, 对注塑机塑化系统、模具的设计, 以及生产中注塑工艺的确定有一定的帮助。

1 结晶性塑料的塑化

1.1 结晶性塑料在机筒中的塑化

结晶性塑料的塑化过程与其结晶度有关。对于结晶度较低的塑料, 未达熔点时已有部分开始软化, 达到熔点后, 软化部分已熔化, 而晶核没有熔化, 再加热一段时间, 这些晶核才开始熔化^[1]。对于结晶度很高的塑料, 如 PA、PET 等, 温度未达到熔点时不会软化, 达到熔点后也不是立即熔化, 而是待到吸收了足够的熔解热后才开始熔化。塑料在机筒内的塑化过程是, 塑料从加料口依次进入机筒、螺杆的加料段, 被压实、输送, 从机筒内壁吸收热量, 同时颗粒间摩擦生热, 到达此段末端时温度已达到熔点, 颗粒的表面开始软化或熔化; 进入压缩段后受到挤压, 随着剪切作用的增强使剪切生热增大, 并继续从机筒内壁吸热, 因此熔化加快, 到达此段末端时塑料已基本熔化或只剩下少量的微晶; 进入均化段后, 未熔化的微晶继续吸热、受剪切而继续熔化, 已熔化的熔料在剪切作用下不断受到搅拌, 使熔料的温度、密度、粘度、组分都均匀分布^[2]。

1.2 塑化系统的设计

对于结晶度较低的塑料, 可以使用通用型机筒、螺杆。但对于结晶度很高的塑料, 如 PA、PET 等, 由于其粒料本身很硬, 韧性也大, 如果这些粒料进入压缩段还没有软化或部分熔化, 受挤压后会出现卡死现象, 同时与机筒内壁接触的塑料与机筒摩擦生热,

并从机筒吸热而表层熔化, 易出现打滑现象, 导致加料段不能产生向前推力, 因此螺杆就不能吃料。所以, 在设计时, 螺杆的加料段应该取长些, 螺槽取深些, 压缩段的长度取短些, 压缩比取大些, 螺杆的表面粗糙度应低些, 机筒的加热功率要适当加大, 这样可以增加粒料在加料段所产生的向前推力, 延长其在压缩前的吸热时间和增大吸热量, 使其顺利熔化, 提高塑化效果。

1.3 塑化工艺的选择

在实际工作中经常会遇到 PA 或 PET 在注塑加工时出现螺杆不吃料、不能熔胶的现象, 这主要是注塑参数选择不当。对于典型的结晶塑料, 塑化工艺的选择很重要, 如机筒的中段温度要高于熔点 20 ~ 40℃、低于分解温度 20 ~ 30℃, 前段温度比中段温度低 5 ~ 10℃, 后段(加料段)温度比中段温度低 20 ~ 50℃; 加料口处冷却必须有效; 如果中段温度太低, 螺杆转速过快, 可能会出现卡死现象; 后段温度过高, 会影响输送能力, 螺杆吃料慢, 影响生产效率。因此, 螺杆转速宜采用中速, 背压应尽可能取小些。这样塑料就可以顺利塑化。

2 熔料在模腔中流动取向特点

注射充模时, 塑料熔体在模腔中流动, 一般模腔壁面的温度都比塑料的玻璃化转变温度(或熔点)低。所以熔体从进入模腔的时刻起便开始冷却, 与模壁接触的一层熔体构成了不移动的外壳, 而其内部则仍然是较热的熔体。在充模过程中, 熔体的流动前沿在注塑压力的作用下向前移动, 同时从流动前沿中心向模壁方向产生径向流动, 这种流动过程引起了大分子的剪切取向, 这种沿流动方向的取向很快就被冷却作用固定下来^[3]。因此, 表层产生了很大的取向, 而中心层由于没有速度差, 分子的取向

程度最小, 所以中心层物料为各向同性, 而表层区由于取向的作用, 沿取向方向的力学性能明显提高。取向程度与注塑工艺参数的关系如下:

(1) 熔体温度 熔体温度高, 制品的取向程度低。这是由于熔体温度高, 冷却至凝固温度所需要的时间就长, 这样塑料大分子的松弛时间也就加长, 容易解取向, 使取向程度减小。若冷却速度慢, 则松弛过程延长, 同样容易解取向。冷却速度除与熔体温度、模具温度有关外, 还与塑料的热性能有关, 若比热容大, 热导率小, 则冷却速度慢, 解取向加强, 取向程度降低。

(2) 注塑压力和保压压力 注塑压力大, 充模过程熔体的剪切速率和剪切应力也大, 有利于分子的取向; 保压压力大, 压实程度高, 也对取向有利。

(3) 注射速率 注射速率快, 熔体充模快, 快速充模使制品表层部分产生高度的取向, 中心层部分取向却很小, 而慢速注射则因充模速度慢而延长了熔体的流动时间, 冷却速度增加, 解取向减弱, 故制品表层的取向程度较小, 中心层的取向程度较大。

3 熔料在注塑过程中的结晶

结晶性塑料制品的性能受到结晶形态和结晶度的影响, 制品中会不会出现晶形结构、结晶度有多大、制品各部分的结晶是否一致, 这些都与注塑工艺参数有关。

通常结晶性塑料的结晶过程有熔化温度(T_m)、出现最大结晶速率的结晶温度($T_{v,max}$)、出现最大成核速率的结晶温度(T_c)及玻璃化转变温度(T_g)等 4 个重要的特征温度。结晶性塑料在高于 T_m 时呈现为含有晶核的熔体, 且时间越长晶核的数量越少, 若熔体在低于 T_m 的温度下冷却, 则会使其产生结晶。影响结晶进程的主要因素是冷却速率、晶核密度和晶核生长速率。冷却速率增大, 结晶进行较快, 结晶速率在很大程度上取决于晶核的数量。当温度稍高于 T_g 时, 能产生最大的晶核密度。

注塑时, 塑料熔体注入模腔后, 因模壁温度低于 T_m , 结晶首先在接触模壁处开始, 然后逐渐移向中心层。沿制品的厚度方向, 各层的结晶形态和程度不一样。通常, 表层是没有形成球晶的双轴取向结构, 其次是小球晶结构, 中心层因不受剪切作用而形成无规则的点状晶核结构, 由于中心层温度高, 冷却速度慢, 最终生成较大的球晶。

3.1 温度及冷却速度

温度是塑料结晶过程中最敏感的因素, 温度相

差 1°C , 则结晶速率可相差几倍。塑料熔体从 T_m 以上冷却至 T_g 以下, 这一过程的降温速度称为冷却速度, 它是晶核存在或生长的决定性条件。制品在模腔中的冷却速度取决于熔体温度与模具温度之差, 根据这个温差的不同熔体可能处于 3 个冷却区之一:

(1) 等温冷却区 模具温度接近 $T_{v,max}$, 这时温差小, 冷却速度慢, 结晶过程实际与熔体在等温状态下的结晶过程相同, 晶核不易生成, 结晶缓慢, 冷却时间长, 形成较大的球晶, 制品一般较脆。

(2) 中速冷却区 模具温度在 $T_{v,max}$ 与 T_g 之间, 这时熔体在接触较冷的模壁表层区域最早生成结晶, 由于模具温度不低, 有利于制品内部中心层晶核的生成和球晶的长大, 结晶比较完整。

(3) 快速冷却区 模具温度低于 T_g , 此时冷却速度快, 塑料的大分子链段来不及折叠成晶片, 而大分子的松弛滞后于温度的变化速度, 于是分子链在骤冷的条件下形成了体积松散的来不及结晶的无定形结构。对于厚壁制品, 其表层是无定形结构, 而中心层由于温度高, 冷却速度慢, 形成了具有微晶结构的结晶区。对于薄壁制品, 就只有无定形结构。PET 瓶坯就是利用这个原理来注射成型的, PET 的结晶温度较高, T_g 为 68°C , 因此, 要得到透明度高的制品, 控制模具温度很关键, 生产过程中, 一般将模具温度控制在 $20\sim40^\circ\text{C}$, 模芯的冷却尤其重要, 通常采用冷冻水强制冷却, 这样既可得到透明度高的制品, 又可缩短成型周期, 提高劳动生产率。

冷却速度是影响结晶的因素, 但也与塑料的结晶速率有关。对于结晶速率很大的塑料, 如 PE, 即使采用很低的模具温度, 在极快的冷却速度下也能得到较高结晶度的制品。

3.2 注塑压力和注射速率

增加注塑压力会引起注射速率增大, 剪切作用增强, 这些都会加速结晶过程。注塑时, 由于压力的增加, 应力作用使大分子链段沿受力方向取向, 形成有序区, 这样容易诱导出许多晶核, 使晶核数量增加, 生成结晶时间缩短, 加速了结晶作用。

压力的增加会影响球晶的形状和尺寸, 低压力下容易生成大而完整的球晶, 高压下则生成小而规则的球晶。受均匀剪切应力作用容易生成均匀的微晶结构, 而在直接压力作用下则易生成直径小而不均匀的球晶。

在高的剪切速率下, 冷却后的制品具有高的结

晶度,而且,生成球晶的时间在受剪切作用下比没有受剪切作用的要少。所以在注塑加工中,提高注塑压力和注射速率能提高制品的结晶度。

4 实际生产中如何利用塑料的结晶和取向

在实际生产中,对于结晶性塑料,其制品的性能,如力学性能(冲击强度、拉伸强度、硬度等)、收缩率、透明度、耐候性等受结晶情况(结晶程度大小、晶体形状与大小、结晶均匀度)的影响很大。若结晶度高,制品的硬度大,刚性、耐候性及耐化学药品性好,但耐冲击性差、脆性大、透明度小、收缩率大;若晶体是规则的球晶,球晶直径越大,制品的脆性越大,耐冲击性越差,收缩率越大,硬度也越大;若形成均匀、规则的微晶,制品的综合性能较好,收缩均匀,尺寸精度较高。

在注塑过程中,塑料因流动和剪切作用会产生一定程度的分子取向,导致制品性能各向异性:沿取向方向的强度优于非取向方向,沿取向方向的收缩率大于非取向方向。同时取向有利于结晶过程的进行,从而也导致结晶度各向不同。在塑料中加入玻璃纤维、填料等增强后,这种取向更为明显。收缩率和结晶度的各向不同会引起制品翘曲、变形。在实际生产中,可根据制品的具体要求进行模具的设计和注塑工艺的确定。

(1) 要求兼具强度、刚度的制品 长条状薄制品,如空调室内机的送风叶,这类制品要求有一定的强度和刚度。在模具设计时,浇口应开设在长条制品的端位,可设多个浇口,其尺寸宜大些。这样,充模时熔料的流动方向与长条方向一致,有利于塑料的取向和结晶,沿长条方向的强度较高,有一定刚度,不易折断。在注塑过程中,应适当调高模具温度,采用较快的注射速率和较高的注塑压力,以较快的速度充模,这样有利于结晶和取向。

(2) 要求弯曲强度的制品 合页式制品,如录音带盒、CD盒等,这类制品要求有一定的透明度和较高的弯曲强度,通常用PP制造。在模具的设计和制造时,浇口的开设位置必须使熔料充模时的流动方向与折合线垂直,较大的制品应开设多个浇口,以保证熔料的流动方向与折合线垂直,模腔的表面必须足够光滑,以保证熔料流动顺畅。在注塑过程中,模具温度要适当(60℃左右),若模具温度太高,结晶度较高,透明度较差,也不利于取向,弯曲强度达不到要求;若温度太低,虽然结晶度较低,透明度较好,但充模困难,且易出现明显的熔合纹,一般采

用较快的注射速率和较高的注塑压力,这样有利于结晶和取向。

(3) 要求硬度高、耐磨的制品 机械零件如脚轮等,这类制品通常采用PA、POM制造,要求具有较高的硬度、强度和耐磨性。在模具设计时,可以采用多个浇口,浇口的尺寸尽可能取大些,以减少取向,避免强度各向异性。在注塑过程中,采用中等的注射速率和注塑压力、较高的模具温度、较长的冷却时间,这样有利于结晶,且晶体较大及分布较均匀,减小取向程度。制品脱模后,放入热水或烘箱中一段时间进行后处理,以便使结晶均匀分布、晶形规整。

(4) 要求透明度高的制品 透明制品如瓶坯、镜片等,这类制品要求较高的透明度。在模具设计时,良好而有效的冷却系统很重要,必须保证模具特别是模芯能得到均匀而有效的冷却。浇口尺寸尽可能取大些,以减小剪切,避免取向和结晶。在注塑过程中,机筒温度适当低些,模具温度要足够低而且均匀,保证熔料在 T_g 以下冷却。注塑时采用中等的注射速率和注塑压力,这样才能得到透明度较高的制品。

(5) 要求尺寸精度高的制品 机械零件如齿轮,这类制品要求尺寸精度高,具有一定的强度和硬度。在模具设计时,浇口位置的开设必须使熔料充模时均匀地流向周边,一般可以在中心设置点浇口,制品较大的可设多个点浇口,浇口尺寸不能太小,避免取向而导致收缩各向异性,致使制品尺寸误差大。在注塑过程中,采用中等的注射速率和注塑压力、适中的模具温度,有利于结晶,使晶体较小而均匀分布,这样得到的制品具有一定的强度和硬度,各向收缩率均匀,其尺寸精度也高。

5 结语

(1) 结晶性塑料晶体受热达到熔点温度后,还需吸收足够的溶解热后才熔化。对结晶度很高的塑料,设计螺杆时应加长加料段的长度、缩短压缩段的长度,加大加料段的槽深,压缩比取大些;适当加大机筒加热器的功率。

(2) 熔体温度高、模具温度高、注塑压力低、注射速率慢,注塑制品的取向程度小;反之,取向程度大。取向引起制品性能各向异性。

(3) 熔体温度低、模具温度高、注塑压力大、注射速率快,注塑制品的结晶度高,反之,结晶度低。结晶沿取向方向增强。

(4) 结晶度高, 制品的硬度高、刚性大、脆性大、收缩率大、透明度差、耐候性好、耐化学药品性好; 取向方向上的强度高、收缩率也大, 非取向方向上的强度较小、收缩率也小。

(5) 实际工作中, 利用塑料取向和结晶的特点, 可以设计出性能各异的产品, 在生产过程中可以解

决如翘曲、变形、脆性、尺寸精度等问题。

参考文献

- 1 许健南. 塑料材料. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- 2 朱复华. 挤出理论及应用. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- 3 瞿金平, 黄汉雄, 吴舜英. 注塑、模压工艺与设备. 北京: 化学工业出版社, 2001.

DISCUSSION ABOUT THE CRYSTALLIZATION AND THE ORIENTATION OF THE PLASTICS IN THE INJECTION MOLDING

Guo Jianping, Huang Buming

(Guangdong Hongly Machinery Co. Ltd., Shunde 528308, China)

ABSTRACT The plasticizing property of the crystalline plastics in the injection molding, the relationship between the orientation and the crystallization and it's effect on the product property are introduced. The influence of the technical parameter in the injection molding on the melting, orienting and crystallizing of the crystalline plastics is also discussed. How to put these characteristics into the practical application to conduct the design of the mould and the plasticizing system of the injection molding machine and the defining of the injection molding technology to get products with high quality.

KEYWORDS injection molding, crystallization, orientation, melt, melting, plasticizing

广告索引

杭州传化华洋化工有限公司(封面) 上海金纬挤出发泡技术有限公司(封二) 张家港市神舟机械有限公司(插1) 多米诺喷码技术有限公司(插2) 深圳市新三思计量技术有限公司(插3) 南京航空航天大学信立塑料机械厂(插4) 第五届中国塑料博览会(插5) 青岛新大成塑料机械有限公司(插6) 北京福田建材有限责任公司(插7) 张家港市欣荣机械有限公司(插8) 江苏联冠科技发展有限公司(插9) 南京瑞亚高聚物装备有限公司(插10) 海天机械有限公司(插11) 江苏白熊机械有限公司(插12) 深圳市瑞格尔仪器有限公司(插13) 山东道恩化学有限公司(插14) 承德精密试验机有限公司(插15) 绍兴四维塑胶工程有限公司(插16) 承德市金建检测仪器有限公司(插17) 张家港市德华机械制造有限公司(插18) 高铁检测仪器有限公司(插19) 南京科亚公司(插20、插21) 广东泓利机器有限公司(插22) 上海神源电气有限公司(插23) 四川省得阳科技股份有限公司(插24) 南京杰恩特机电有限公司(插25) 南京智诚橡塑机械有限公司(插26) 三博高分子合金(宁波)有限公司(插27) 无锡宏益塑胶机械有限公司(插28) 青岛科亚塑料机械有限公司(插29) 浙江华峰微特电机有限公司(插30) 无锡康达塑胶机械有限公司(插31) 成都科强高分子工程公司(插32) 重庆国际复合材料有限公司(插33) 德国恩欣格国际有限公司(插34) 孝感市五岳传感器有限公司(插35) 南京宁利实业有限公司(插36) 上海新星双螺杆机械有限公司(插37) 第十七届中国国际塑料橡胶工业展览会(插38) 张家港华明机械有限公司(插39) 北京三林多乐商贸有限公司(插40) 杭州康发塑料机械有限公司(插41) 无锡华辰机电工业有限公司(插42) 舟山市金海机械有限公司(插43) 玉环真空泵厂(插44) 北京普利宏斌化工材料有限责任公司(38) 广州智达公司(45) 广州番禺光耀星瀚塑料有限公司(66) 泉州三威化工有限公司(插45) 上海思尔达科学仪器有限公司(插46) 舟山市金岛机械有限公司(插47) 江苏才塑高分子有限公司(插47) 上海正美亚纳米超细材料制造有限公司(插48) 上海日之升新技术发展有限公司(插49) 江阴新达塑料机械有限公司(插50) 岳阳经济技术开发区巨力工程塑料有限公司(插51) 平顶山市华伦塑料有限公司(插52) 北京天罡助剂有限责任公司(插53) 江苏靖江市化纤塑料助剂厂(插54) 青岛琴科工程塑料有限公司(插54) 聚赛龙工程塑料有限公司(插55) 鹿泉市安利达粉体材料厂(插55) 常熟市千禧橡塑机械厂(插56) 大连塑料机械厂(插57) 上海格利雅化工有限公司(插58) 北京加成助剂研究所(插58) 岳阳市维远实业有限公司(插59) 北京奥可发塑料有限责任公司(插59) 长春市智能仪器设备有限公司(插60) 自贡鸿鹤特种工程塑料有限责任公司(插61) 湖北省洪湖双马树脂厂(插62) 辽宁调兵山市兴源超细增强材料有限公司(插62) 鞍山市龙马塑料有限公司(插63) 能达化学(鹤山)有限公司(插63) 南京沪江复合材料有限公司(插64) 营口威斯克化学有限公司(插64) 洪湖市恒基化工有限公司(插65) 北京实达丰商贸有限公司(插65) 上海方田弹性体有限公司(插66) 2003 中国(北京)国际塑料橡胶工业展览会(插67) 2003 山东国际分析检测仪器及实验室设备展览会(插68) 2003 中国化工新材料(广州)展览会(插69) 山西省化工研究院(插70) 南京中观机械电子有限公司(插71) 汕头富力机器制造有限公司(插72) 青岛高科技工业园润兴塑胶厂(插73) 苏州兴泰阳光化学助剂有限公司(插74) 江苏省建湖县兴隆尼龙有限公司(插75) 上海艺孟橡塑有限公司(插76) 南京聚星高分子材料有限公司(插77) 慈溪市华通塑化有限公司(插78) 徐州金亚粉体有限责任公司(插79) 张家港天马机械厂(插80) 余姚市中发工程塑料有限公司(插81) 济南泰星精细化工有限公司(插81) 上海逊达橡塑机械制造有限公司(插82) 中芬合资南京金陵奥普特高分子材料有限公司(插83) 温州俊尔高聚物有限公司(插84) 上海格润亚纳米材料有限公司(插85) 江苏南大紫金智能科技有限公司(封三) 宝理塑料(中国)有限公司(封底)