

振动注射成型对聚合物性能影响的研究进展^{*}

吴 显 郭 超 钱心远 刘方辉 高雪琴 张 杰

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要 介绍了振动注射对聚合物流变行为、凝聚态结构及其制品性能的影响。指出振动注射可改善聚合物熔体的流动性, 控制聚合物的结晶和取向, 可提高制品的性能, 振动注射可实现聚合物的自增强增韧。

关键词 振动注射 结晶形态 流变行为 力学性能

聚合物振动注射成型技术是塑料加工成型新方法之一。振动注射成型技术是将振动技术(如电、磁、声波、超声波、微波)与常规注射成型方法结合起来,即在供料设备、流道或模具型腔使用振动装置对聚合物及其熔体施加振动的一种全新的注射成型技术。其目的在于把振动引入模腔中,使模腔内聚合物熔体产生振动剪切流动。通过振动剪切取向和诱导作用,影响熔体成型时的流动状态和凝聚态结构转变过程,生产出传统注射成型工艺无法得到的高强度、高性能的注塑制品。

振动注射技术具有以下特点:①振动可降低聚合物熔体的粘度,改善聚合物熔体的流动性,这将有利于高粘度聚合物的加工和成型薄壁制品。②通过降低聚合物熔体的粘度可降低加工温度或压力,这有利于加工易分解的聚合物。③振动可控制聚合物熔体的凝聚态结构,主要是控制聚合物的结晶和取向,进而控制和改善制品的力学性能、光学性能和热性能等。④振动可以均化和增大材料的密度,消除聚合物制品由于熔体流动前沿破碎、不平衡流动、内应力不均匀和结晶成核速度不均匀等造成的制品加工缺陷如熔接痕、凹陷、气孔、翘曲等^[1-3]。

1 振动注射对聚合物流变行为的影响

1.1 振动注射对聚合物粘度的影响

振动极大地降低了聚合物的表观粘度,对不同聚合物影响的强弱不同。振动对半晶态聚合物表观粘度的改变比对非晶态聚合物的改变大。

按照高分子缠结学说,聚合物中的高分子链是采取无规线团构象,且分子线团之间是无规缠结的。在聚合物熔体中,高分子链之间的这种缠结是不断发生、不断消失的,分子链之间的“缠结”和“解缠”是共存的一对矛盾,在一定的条件下处于动态的热平衡状态。在振动场中,聚合物熔体振动的作用有利于阻碍缠结的形成和增强解缠的能力。振动的这种作用通过聚合物熔体的流变特性表现出来就是表观粘度下降,流动性能增强。当然,聚合物熔体粘度的下降也不是无限的,当粘度随频率的增加而下降到一定程度时其下降的速率就变得缓慢,形成了粘度-频率曲线的平坦区。振动对聚合物熔体的影响因温度和压力的不同而不同。当温度较低时,聚合物熔体粘度较大,表观粘度随振动频率增加而下降的幅度较大;当温度较高时,表观粘度随振动频率增加

而下降的幅度较小。平均压力不同,振动对聚合物粘度的影响不同。由于振动作用的强弱与振动的频率和振幅有关,因而,振动的频率和振幅对聚合物熔体的表观粘度有重要影响。

增加振动频率有利于聚合物熔体流变性能的改善,随着振动频率的增加,表观粘度在不同的温度下都呈现明显的降低。振动频率对表观粘度的影响存在最佳的振动频率,超过最佳频率,频率的增加对流变性能的影响不大。Li Youbing等^[4]发现在最佳振动频率 0.70 Hz 下,高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)和(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)熔体的表观粘度最大降低幅度分别为 48.9%、82.9% 和 66.7%。在一定的振动频率下,压力振幅的增加可以大幅度降低熔体的表观粘度。当压力振幅为 29.7 MPa 时,HDPE、PP 和 ABS 熔体表观粘度最大的降低幅度分别为 99.0%、99.0% 和 94.3%。

振动对聚合物熔体流变性能的影响还与温度有关,在较低的聚合物熔体温度下,流变性能改变比较明显。由于低温时分子链段活性较小,缠结较紧密,粘度较高,当施加振动时解缠、取向效果明显,而回复的可能性又小,因此粘度降低明显;高温时则由于分子链段活性较大,缠结较松弛,粘度较低,当施加振动时解缠、取向效果相对不明显,而回复的可能性又较大,因此粘度降低较小。

Zeng Guangsheng 等^[5]提出了聚合物熔体在振动力场下的分子运动模型,通过计算和实验验证了该模型,熔体的表观粘度会随着振动频率和振幅的增加而减小。

刘跃军等^[6-7]在自行设计的恒速型毛细管动态流变装置上,对聚合物熔体进行动态挤出实验。借助已建立的振动力场下聚合物熔体流变行为的表征公式,分别计算振动力场下聚合物熔体在毛细管壁处的剪切应力、剪切速率、表观粘度和第一法向应力差。结果表明,与稳态挤出时相比,引入振动力场后,压力、表观粘度均显著降低:相同振幅下,表观粘度随振动频率的增加呈近似线性减小趋势,而压力随振动频率的增加呈非线性减小趋势,且在低频段减小幅度较大;

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50873072、50803038)、国家重点实验室专项经费联合资助项目

收稿日期:2010-02-23

相同频率下,压力、表观粘度的最大减小幅度随振幅的变化而变化。挤出胀大比和第一法向应力差均显著降低;相同振幅下,挤出胀大比、第一法向应力差随振动频率的增加呈非线性减小趋势,且在低频段减小幅度较大;相同频率下,挤出胀大比和第一法向应力差的最大减小幅度随振幅的变化而变化。

超声振动可以增加相同机头压力下的挤出流率或降低相同挤出流率下的口模压力。在有超声振动的情况下,熔体破裂推迟出现,挤出物离模膨胀比减小,挤出物表观质量得到提高。陈英姿等^[8]在口模入口处施加超声振动,研究了超声振动下聚苯乙烯(PS)熔体在毛细管口模中的流变行为。结果表明,超声振动使聚合物在挤出过程中的表观粘度、口模压力及挤出物离模膨胀比均降低,并且超声功率越大,降低越明显。在口模入口处施加超声振动,降低了聚合物熔体的非牛顿性,改变其粘弹行为,使其在毛细管口模中流动时弹性形变及储能减小,形变松弛加快,粘度降低,从而使挤出加工中流动阻力变小,挤出效率得到提高。

1.2 振动注射对聚合物熔融塑化过程的影响

曾广胜等^[9-10]研究振动场对聚合物熔融塑化过程的影响,推导得到了纯振动场作用下聚合物熔融速率与振动参数的关系表达式。以低密度聚乙烯(LDPE)为例,将实际值与理论值进行对比,得出熔融速率随着振动参数的增加呈先快速增加、再缓慢增加、最后趋于平衡的关系。即当振动强度较小时,稍微增加振动频率或振幅,熔融质量就会急剧增加,而当振动强度较大时,提高振动参数对熔融质量的影响不大。振动提高了接触表面积,促进能量在材料内部的传递和增加粘性耗散热,增加材料熔融塑化的热量来源,从而提高熔融速率。

2 振动注射对聚合物凝聚态结构的影响

2.1 振动注射对聚合物结晶温度和结晶度的影响

振动注射可以提高聚合物的结晶度。在振动注射成型的保压冷却阶段,高分子链在结晶前受到周期性的剪切拉伸作用,使其在非晶相中有一定的有序性,这样结晶时相应的熵减小,有利于结晶的进行,结晶过程更加完善,从而提高了结晶度。曾泰^[11]研究了等规聚丙烯(IPP)在不同注射条件下表芯层的结晶度。结果表明,振动压力提高时,表层、剪切层、芯层的结晶度均有提高。当振动压力增大时,表层结晶度从48.4%提高到53.3%;剪切层的结晶度从49.7%提高到57.2%;芯层的结晶度从47.5%提高到54.3%。彭欢等^[12]对比不同振动工艺条件下注塑PP的差示扫描量热(DSC)曲线,发现与常规注射成型相比,振动注射成型PP的结晶度均有不同程度的提高。随着振动压力的提高,PP的结晶度逐渐增大,最终提高了13.9%;振动压力的存在迫使PP分子链紧密地排列在一起,使其更加自发地进行结晶。而提高振动频率,PP的结晶度先增大后减小。低频振动时,因熔体中分子链存在相互剪切作用而容易形成规整结构;高频振动时,这种有序结构却容易被过度频繁且强烈的剪切力

所破坏。

振动注射使得聚合物的熔程增大,熔点和熔融热焓得到提高。张杰等^[13]对比振动IPP试样与未振动试样的DSC曲线,发现振动试样的熔程普遍比未振动试样大。同时熔融峰向高温漂移,振动压力愈大,漂移量愈大。当温度为230℃、振动频率为0.5 Hz、振动压力为75 MPa时,试样主熔融峰的熔点从未振动时的163.5℃提高到167.2℃。振动试样的熔融热焓总是高于未振动试样,其中当振动压力最高为75 MPa时,试样的熔融热焓最高。瞿金平等^[14]用电磁动态注塑机研究电磁场引起的机械振动场对LDPE结晶的影响。结果表明,随着振动频率的升高,熔点先向高温漂移,然后出现微弱下降,但仍然高于稳态注塑的熔点。相比稳态注塑其熔点从110.9℃提高到114.1℃,但结晶度变化不明显。

2.2 振动注射对聚合物晶体结构的影响

振动注射能够改变某些聚合物的晶型。Zhang Jie等^[15]研究了振动注射对IPP结晶形态的影响。结果表明,振动注射改变了IPP的晶型。通过改变振动注射的熔体温度、振动频率和振动压力等工艺参数能够在IPP试样中得到β晶和γ晶。当成型温度为190℃时,在高振动频率下,可得到γ晶;试样表层和芯层γ晶的含量比较接近。在高振动压力条件下,有β晶生成。当成型温度为230℃时,无论是高频率,还是高压振动,都有β晶生成,且高压使β晶生成数量较多。β晶的含量随振动频率和振动压力的提高而增加。试样芯层β晶PP的含量比表层高。Zheng Qiang等^[16]发现β晶的结晶度随振幅的增加而增加。Hong Huo等^[17]发现β晶的结晶度随应变的增加而增加,但随频率的增加变化不大。当应力较高时,会在IPP中产生纤维晶。周起雄等^[18]在振动压力为50 MPa时,在IPP中发现了大量纤维状晶体。

振动产生的剪切作用会使球晶变形、取向,晶粒细化。周起雄等^[18]发现改变振动频率可以使IPP球晶发生变形、取向,还可以细化晶粒。引入振动后,完整的球晶结构沿熔体流动方向取向变形,变形程度与压力振幅有关。球晶尺寸比常规注射生成的球晶小。彭欢等^[12]计算出PP有、无振动力场的微晶尺寸,发现无振动力场下的PP芯层晶粒较为粗大,而振动注射成型PP试样的芯层晶粒有明显的细化现象,晶粒尺寸显著减小,与无振动PP试样相比减小了35.2%。Zheng Qiang等^[16]也发现在振动条件下IPP球晶尺寸比常规样要小,振动增加了成核密度,从而降低了晶体的完善度和晶体的尺寸。Li Youbing等^[19-20]研究HDPE振动注射试样的结构,发现常规注射试样芯层结构是球晶并随机分布;振动HDPE试样的芯层主要由垂直于流场应力方向整齐排列的片晶组成,且具有明显的串晶结构,并呈现互锁结构。片晶在流动方向上择优取向,高频低振幅有利于细化晶体,而低频高振幅则使分子取向更加明显,片晶有增厚的现象。

2.3 振动注射对聚合物取向的影响

当各向同性的聚合物熔体受到外部剪切应力的作用时,沿着剪切应力的方向将会产生取向。通过对注射成型过程

中的聚合物施加振动,可以大大提高制品的分子取向程度。杨智韬等^[21]研究了振动力场对注射制品取向结构的影响。结果表明,在振动力场作用下,制品的取向程度和力学性能均有提高。振幅和振动频率的变化对制品取向函数均有较明显的影响,振动频率对制品取向影响较大。随着制品取向函数的提高,制品的力学性能提高。振动力场是通过提高制品的取向结构来提高力学性能的。振动力场能使聚合物熔体大分子之间形成一种“拟网结构”,这种网络结构能帮助熔体在冷却过程中保持取向。

3 振动注射对聚合物制品性能的影响

3.1 振动注射对聚合物力学性能的影响

振动注射对聚合物制品性能的影响主要是通过对聚合物凝聚态转变和结晶动力学过程而起作用的。当聚合物熔体被注入模具型腔后,由于模具的温度低,靠近模具型腔壁的聚合物熔体很快冷却,形成一层固化层,而芯层会保持一段时间的熔融状态。这样充模过程中由于流动而形成的分子取向在固化层中被“冻结”下来,芯部则由于解取向作用而使分子的取向程度大大降低。同时因为芯层剪切作用小,表层剪切作用强,从而形成普通注射成型试样表层取向度大、芯层取向度小的特征。当给模腔中的聚合物熔体施加振动作用时,在场强的作用下,对聚合物熔体产生周期性的压缩作用,使型腔中正在冷却的聚合物熔体受到强烈的剪切作用,促使分子取向,并在冷却过程中分子一层层地固定下来。同普通注塑制品相比,振动注射试样中的芯层分子取向度大大提高。振动力场使传统稳态注射成型制品的表、芯层的取向由不同而趋于一致,缩小了表、芯层之间的取向差异,减少了两相结构造成的制品不均一性,最终提高了制品的力学性能。杨智韬等^[21]发现在振幅和频率的影响下,制品取向的变化与制品拉伸强度的变化有着近似相同的规律,表明振动力场是通过提高制品的取向结构来提高其力学性能。

振动注射在保压阶段利用脉冲压力周期性地作用于正在被冷却的注射制品上,未冷却下来的熔体必然受到周期性的增压和释压作用而产生拉伸流动,剪切作用必然使聚合物分子得到取向,并在冷却过程中被保留下来。所以相对于常规注射,振动注射使剪切层中的球晶变形并随着拉伸流动取向。在周期性的压力作用下,晶体的长大受到一定程度的限制,并在脉冲压力的作用下可能将较大的晶体打碎,从而生成小尺寸而又均匀的晶体,剪切层中的球晶变形并有一定程度的取向,而芯层的晶粒(与常规注射芯层相比)得到了较大程度的细化。剪切层球晶变形、取向,使得振动注射成型试样的拉伸强度提高,芯层的晶粒细化对制品的韧性有一定程度的改善。Li Youbing 等^[19]对 HDPE 振动注射试样的拉伸断裂形貌进行比较。结果表明,HDPE 的微观结构由未振动时的球晶转变为规整排列的片晶结构,振动注射使片晶在流动方向上择优取向。高频低振幅有利于细化晶体、断裂伸长率的改善;而低频高振幅则使分子取向更加明显,片晶有增厚的现象,有利于拉伸强度的提高,但韧性变差。Zhang

Jie 等^[22]认为振动条件下 IPP 中生成的 β 晶正是试样冲击强度和拉伸强度提高的原因,少量的 γ 晶型对拉伸强度的改善也有部分贡献。

振动场对结晶型聚合物注射成型制品性能有显著影响,而非晶型聚合物注射成型制品的性能影响不显著。对于结晶型聚合物,由于振动场使聚合物中晶体结构细化,同时分子链也产生一定的取向,因而最终改善了成型制品的力学性能。同时,由于每种聚合物的晶体结构和结晶动力学过程各异,所以振动对聚合物成型制品性能的影响因原料不同而不同,并且振动作用有一个敏感区域。对于非晶型聚合物,由于聚合物在凝聚态转变时基本无晶体生成,因而振动仅仅对分子链的取向产生影响,但这种影响由于分子热运动容易产生回复,所以分子链取向对成型制品性能产生的作用有限,体现在最终的成型制品性能上的作用也较小。Li Youbing 等^[23]发现通过振动,非晶态聚合物 ABS 和半晶态聚合物 PP 的力学性能均得到提高。随着频率的增加,PP 的力学性能提高。在高频率下,得到了同时增强和增韧的 PP。增加频率对 ABS 的力学性能的提高不大。PP 和 ABS 的拉伸屈服强度、拉伸弹性模量、冲击强度随压力振幅的增加显著提高。PP 的断裂伸长率随振幅的增加锐减,ABS 相对减少较小。Zheng Yan 等^[24]发现振动注射提高了结晶聚合物 HDPE 和 PP 的拉伸屈服强度和拉伸断裂强度。PP 的拉伸屈服强度从 35.2 MPa 提高到 39.6 MPa,与初始拉伸屈服强度相比增加了 12.5%。拉伸断裂强度最大增加 30%;HDPE 的拉伸屈服强度从未振动的 20 MPa 提高到 22.4 MPa,提高了 12%。拉伸断裂强度最大增加 8%。振动对非晶态聚合物 PS 的拉伸屈服强度和拉伸断裂强度没有显著影响。

振动注射能够提高注塑件的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量,与此同时,冲击强度和断裂伸长率也有一定程度的提高。提高的程度因材料、振动参数、成型工艺条件不同而不同。在一定的范围内,材料的力学性能随着振动压力和频率的增加而增加。Wang Quan 等^[25]采用电磁动态注塑机注射成型 PP 试样。发现引入振动力场后,试样的拉伸强度均有一定程度的提高,且振动频率对拉伸强度的影响较大,而振幅的影响较小。在较低的频率和振幅下,试样的拉伸强度接近于线性增加。在频率小于 3 Hz、振幅小于 0.10 mm 条件下,随着频率和振幅的增加,其冲击强度有所降低,而在其它工作状况下冲击强度增大。

3.2 振动注射实现聚合物的自增强增韧

聚合物的自增强是在特定的加工条件下,改变其内部的聚集态结构,形成内在的增强相,充分利用材料本身的潜力,达到增强的目的。在过去自增强研究中发现制品拉伸强度和拉伸弹性模量提高的同时,断裂伸长率下降,材料的韧性部分丧失。振动注射能够改变聚合物的凝聚态结构,从而实现聚合物在自增强的同时自增韧。李又兵等^[26-28]利用自制的振动注射成型装置研究了振动注射对 IPP 物理、力学性能的影响。结果表明,振动频率在实现自增强和自增韧的同

时,塑性也能得到很好的改善。在低温 210℃、低频率 0.47 Hz 和高温 270℃、高频率 2.33 Hz 条件下,可以实现低频振动场对注射 IPP 试样的强度增强的同时,塑性和韧性也得到改善;中温 230℃下,振动频率的改变有利于制品综合力学性能的改善;随振动频率的提高,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%、20.2%。振动压力幅度的变化也有利于制品强度和韧性的提高,但是要损失一部分塑性。对其结构分析表明,IPP 自增强增韧是由于振动注射实现芯层晶粒的细化、剪切层球晶取向,提高了结晶度及生成了部分的 β 晶、少量的 γ 晶。对 HDPE 的研究表明^[29] 增加振动频率有利于注射试样的增强,低频范围内拉伸强度较高、断裂伸长率有所下降,高频范围内实现制品强度增加的同时,断裂伸长率有所回升。增加压力振幅可以明显地改善注射试样的屈服强度。试样拉伸屈服强度由 39.8 MPa 增加到 60.6 MPa (尼龙为 59.4 MPa),增加的幅度为 52.3%,同时,断裂伸长率也有所下降。振动试样的自增强效果还与振动注射成型的熔体温度有直接的关系,在较低的熔体温度下进行振动注射有利于拉伸强度的大幅度提高。

4 振动注射对纳米粒子聚合物复合材料的影响

振动注射产生的振动剪切作用使无机纳米粒子均匀分散于聚合物中。赖礼汇等^[30] 采用自制的振动注射装置在注射保压过程中对聚合物熔体施加低频振动,成型了 PP/纳米 CaCO_3 复合材料。结果表明,施加振动后, CaCO_3 粒子在 PP 树脂中分散较均匀,并无未振动时 CaCO_3 粒子大量团聚的现象,从而使复合材料力学性能得到进一步的提高。刘国强等^[31] 认为在振动力场下, CaCO_3 粒子的瞬时冲量各向异性扩散行为及振动在流场中引发的拉伸流动的作用促进了 CaCO_3 粒子的良好分散。邓畅等^[32] 研究 PP/蒙脱土纳米复合材料,发现通过振动注射,能有效地使 PP 分子链插入到蒙脱土片层中,提高填料与基体间的相互作用,使蒙脱土在 PP 基体中达到纳米级分散,从而实现 PP 基体的增韧,而且压力振幅越大,性能提高越明显。

5 结语

在聚合物注射成型加工过程中引入振动可以降低聚合物熔体的粘度,改善聚合物熔体的流动性,有利于聚合物的加工。同时振动注射能够控制聚合物的结晶和取向,提高制品性能,是一种具有实用前景的新型塑料成型加工方法。

参考文献

[1] 张杰,等.现代塑料加工应用,2001(4):24-27.

- [2] 王喜顺,等.中国塑料,1999(4):49-54.
- [3] 殷小春,等.中国塑料,2003,17(4):8-11.
- [4] Li Youbing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6):5292-5296.
- [5] Zeng Guangsheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(2):1152-1159.
- [6] 刘跃军,等.中国塑料,2003,17(9):55-59.
- [7] 刘跃军,等.中国塑料,2003,17(10):65-68.
- [8] 陈英姿,等.中国塑料,2004,18(12):45-50.
- [9] 曾广胜,等.化工学报,2009,60(3):775-781.
- [10] 曾广胜,等.化工学报,2009,60(3):782-787.
- [11] 曾泰.模具温度场对聚丙烯在振动注射中性能和形态影响的研究[D].成都:四川大学,2007.
- [12] 彭欢,等.工程塑料应用,2008,36(11):28-31.
- [13] 张杰,等.中国塑料,2004,18(12):56-58.
- [14] 瞿金平,等.高分子材料科学与工程,2004,20(4):164-167.
- [15] Zhang Jie, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(3):1456-1461.
- [16] Zheng Qiang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(5):2187-2195.
- [17] Hong Huo, et al. Polymer, 2005, 46(24):11112-11116.
- [18] 周起雄,等.中国塑料,2009,23(4):68-70.
- [19] Li Youbing, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2005, 43(1):13-21.
- [20] Zhang Jie, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(3):818-823.
- [21] 杨智韬,等.中国塑料,2009,23(1):77-81.
- [22] Zhang Jie, et al. Polymer Bulletin, 2008, 59(6):855-864.
- [23] Li Youbing, et al. Journal of Macromolecular Science-Physics, 2005, 44(2):289-301.
- [24] Zheng Yan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(3):1514-1518.
- [25] Wang Quan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2):972-976.
- [26] 李又兵,等.中国塑料,2004,18(3):54-57.
- [27] 李又兵,等.中国塑料,2003,17(6):77-80.
- [28] Li Youbing, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2006, 45(5):911-922.
- [29] 李又兵,等.高分子材料科学与工程,2007,23(4):192-194.
- [30] 赖礼汇,等.塑料,2006,35(2):11-13.
- [31] 刘国强,等.工程塑料应用,2004,32(4):25-28.
- [32] 邓畅,等.高分子材料科学与工程,2006,22(5):178-181.

PROGRESS IN THE EFFECT OF VIBRATION INJECTION MOLDING ON PROPERTIES OF POLYMER

Wu Xian, Guo Chao, Qian Xinyuan, Liu Fanghui, Gao Xueqin, Zhang Jie

(College of Polymer Science& Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Effects of vibration injection on the polymer structure, rheological behavior and mechanical properties were introduced. Vibration injection could increase the fluidity of polymer melt and improve the product performance by controlling the crystallization and orientation of polymer. Especially, vibration injection could realize self-reinforcement and self-toughness of polymers.

KEYWORDS vibration injection, crystal structure, rheological behavior, mechanical properties