

热塑性塑料注射成型收缩率研究进展

毛明忠 盛仲夷 谢松桂 周雪琴

(杭州鸿雁电器有限公司, 杭州 310023)

摘要 介绍了塑料的收缩机理,从塑料种类、改性方法、模具结构、工艺条件等4个方面较为全面地分析了影响塑料成型收缩率的因素,最后总结了预测塑料成型收缩率的实验方法和计算机辅助工程方法。

关键词 热塑性塑料 收缩率 机理 影响因素 预测

目前,在注塑模具的设计与制造中,对收缩率取值问题的处理比较简单。模具设计者拿到注塑制品的图纸后,往往在塑料供应商所提供的收缩率波动范围内选取中间值,或者选取图纸上所给的收缩率数值,然后对所有的尺寸按照选定的收缩率值一律进行放大,得到模具的成型尺寸。这就意味着无论塑料制品是什么形状、模具有几个浇口及浇口的位置在哪里,无论采取怎样的工艺条件,塑料制品上各点的收缩率都相同^[1-4]。由于一般塑料制品的允许公差都较大,因此,对此类模具的成功率没有影响。但对于大型塑料注射模和精密塑料注射模来说,塑料的收缩波动成为影响尺寸精度的主要因素,若模具设计人员选取的制品收缩率与实际情况有较大偏差,那么即使模具的公差规定得非常严格,模具的尺寸加工极其精确,由这副模具所成型的塑料制品也很难合格^[5-8]。合理选用和控制塑料成型收缩率,不但可以缩短模具制造周期和减少模具制造成本,而且对制得精良的塑料件也有重要意义。

影响塑料成型收缩率的因素很多,主要有塑料特性、注塑工艺条件和模具结构三个方面。事实上,由于模具结构的复杂性,使得塑料制品各处的成型收缩率都不相同。为了较准确地预测成型收缩率,必须考虑模具成型结构对塑料制品收缩率的影响,而模具成型结构是千变万化的,无法只依靠对几种模具成型结构的实验数据拟合出各种模具成型结构与塑料制品各处收缩率之间的定量关系。利用计算机对注射成型过程进行数学模拟的研究日益增多,成为聚合物加工科学中发展很快的前沿研究领域^[9-10]。笔者介绍了近年来在塑料收缩机理、塑料成型收缩率的影响因素和注射成型收缩率的预测等方面的研究现状。

1 塑料的收缩机理^[11-13]

1.1 热收缩

高温塑料熔体在注射模内冷却成型时,塑料遵循热胀冷缩的物理规律,因此产生的收缩称为热收缩。

1.2 结晶收缩

结晶型塑料熔体在注射成型的冷却过程中会产生结晶。结晶将使聚合物大分子之间由完全无序状态变为互相平行排列的规整结构,因此塑料件的体积将会产生收缩。

1.3 取向收缩

塑料熔体在一定压力和速度下注入模腔时,大分子会沿

流动方向取向,同时大分子有恢复卷曲的趋势,因而在取向方向上发生收缩。

1.4 负收缩

塑料有一定的可压缩性,在高压下,会因比容减小而收缩。同时塑料还具有弹性恢复作用,当塑料制品从注射模中脱出后,塑料制品体积因弹性恢复作用而使收缩减小。

2 影响塑料成型收缩率的因素

2.1 塑料种类

无定形聚合物如聚苯乙烯(PS)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)等的大分子链处于无序状态,如图1所示。在半结晶型聚合物中,晶区与非晶区互相穿插,同时存在,晶区中分子链互相平行排列形成规整的结构^[14],如图2所示,晶区的存在增加了聚合物的收缩率。结晶型聚合物包括聚丙烯(PP)、尼龙(PA)、聚甲醛(POM)等。

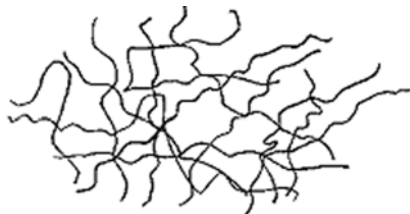


图1 无定形聚合物结构模型

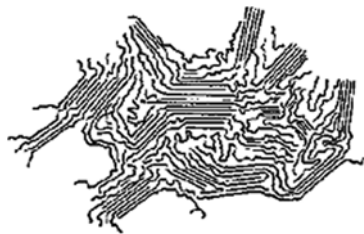


图2 半结晶型聚合物结构模型

2.2 塑料改性方法

碳酸钙、滑石粉、云母粉、玻璃纤维(GF)等填料或增强材料^[15-16]一方面本身的收缩率小,从材料构成上降低了PP的收缩性;另一方面在成型时能限制PP的收缩,特别是PP在GF纵向的收缩受到较大限制,使材料在平行于纤维方向的收缩率小于垂直于纤维方向的收缩率。

A. J. Pontes 等^[17]研究了 GF 对 PP 流动方向和垂直流动方向成型收缩率的影响。结果表明,GF 的加入增加了材料的各向异性,当 GF 的体积分数为 25% 时,流动方向的成型收缩率从纯 PP 的 1.3% 减小到 0.2%,而垂直于流动方向的成型收缩率变化不大。

赵文聘等^[18]在 PP 中添加(乙烯/辛烯)共聚物(POE)、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)等热塑性弹性体,降低了 PP 的结晶度,进而减小了材料的成型收缩率。

S. Shigeru 等^[19]研究了多种有机颜料对 PP 和高密度聚乙烯(HDPE)成型收缩率的影响。结果表明,结晶温度越高,结晶速率越大,材料的成型收缩率越大,他们认为这是由于有机颜料起到成核剂的作用。林诗钦^[20]的研究成果也证实了有机颜料的成核剂效应及成核剂效应与成型收缩率存在明显的关系。

K. Prashantha 等^[21]研究了多壁碳纳米管对 PP 成型收缩和翘曲的影响。结果表明,添加质量分数为 2% 的碳纳米管能明显降低 PP 的成型收缩率和翘曲,相对于纯 PP,前者的成型收缩率(流动方向)减小了 48%,翘曲减小了超过 55%。

2.3 模具结构

(1) 塑料制品结构

塑料制品的形状、尺寸、壁厚、有无嵌件、嵌件数量及其分布对收缩率有较大的影响。一般来说,塑料制品的形状复杂、尺寸较小、壁厚、有嵌件、嵌件数量多且对称分布,其收缩率较小。

(2) 嵌件设计

注塑制品中的金属嵌件使制品在脱模前一直处于非自由收缩状态,对注塑制品的收缩有阻碍作用,存在模内限定效应,而且嵌件本身的温度也较低。因此,在注射成型过程中,有嵌件的制品比一般塑料制品的收缩率小。另外,如果设计形状过于复杂或尺寸过大的嵌件,还会造成整个塑料制品不同结构之间收缩率的波动。

(3) 冷却系统

模具冷却回路的分布影响模腔表面的温度,从而影响塑料制品各点的冷却速度与收缩过程^[22-24]。模腔表面距离模具冷却回路较近的地方,受冷却介质的影响较强,使此处的塑料熔体冷却得快,一方面缩短了温度变化的作用时间,使塑料的实际比容积与平衡状态下的比容积之间的差距增大;另一方面,当进入模内收缩阶段时,此处的塑料制品表面温度已经很低,所以能够发生的收缩程度较小。模具冷却通道布置与尺寸设计直接影响模具温度分布和塑料制品的冷却过程,其设计不当也会影响成型收缩率的波动,冷却快的地方,收缩率减小。

2.4 工艺条件

(1) 熔体温度

由于热胀冷缩的作用,熔体温度越高,冷却至室温后的收缩就越大;熔体温度高,注射过程高速流动的熔体形成的

分子取向结构的松弛程度增加,收缩增加;熔体温度高,熔体带入模腔的热量多,结晶型材料停留在高结晶速率温度范围内的时间长,结晶较为充分,结晶度提高,收缩增加。另一方面,熔体温度升高则熔体粘度减小,传递到模腔内的压力提高,熔体密度增加;同时浇口处熔体温度的提高延长了浇口冻结所需要的时间,有利于补料,从而降低收缩^[11-12,25-26]。由上述分析可知,熔体温度对于成型收缩率的影响取决于热收缩、结晶收缩、取向收缩和保压补缩的相互关系,如果前面三种收缩的影响比较大,塑料件最终表现出的收缩率将随着熔体的温度升高而增大;相反,保压补缩作用较大时,收缩率将会随着温度升高而减小。

徐亚君等^[25]研究了熔体温度对共聚 PP 成型收缩率的影响,发现随着温度升高,制品收缩率减小;但当熔体温度升高到一定值后,热收缩、结晶收缩和取向收缩受温度的影响较大,与保压过程对收缩的影响基本抵消,塑料制品的收缩率变化不明显。杨其等^[27-28]研究了熔体温度对 ABS、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)成型收缩率的影响,发现当熔体温度升高到一定值后,材料的成型收缩率有回升的趋势。

(2) 模具温度

较高的模具温度使得浇口冻结时间延长,而注塑压力和保压压力的影响能够增强,补缩作用和负收缩量均会增大。浇口冻结后,非结晶型聚合物将产生热收缩,收缩的大小取决于模具温度高低。对结晶型聚合物来说,模具温度主要是通过结晶度对收缩率产生影响。模具温度高,熔体冷却慢,分子有更多的松弛时间,结晶趋于完全,结晶度高,使收缩率加大。

冉茂杰^[29]的研究表明,在模具温度较低时,ABS 树脂的热收缩居于次要地位,因而随着模具温度的升高,塑料制品的成型收缩率减小;而在较高的模具温度下,热收缩成为主要影响因素,此时,随着模具温度的提高,塑料件的成型收缩率增大。S. Han 等^[30]的研究表明,提高模具温度将增大成型收缩率;而 M. F. Bain 等^[31]的研究则显示提高模具温度将减小成型收缩率。

(3) 成型压力

注塑压力是注塑机螺杆或柱塞顶部对塑料熔体施加的压力,其作用是克服料流阻力,使熔体具有一定的充模速率并将熔体压实。注塑压力越大,熔融塑料越密实,热收缩越小。

型腔充满后,螺杆头部继续作用于熔体产生保压压力,其作用在于压实和补缩。在保压阶段,塑料受冷发生收缩,料筒储存室内的熔体在保压压力的作用下会继续向模内流动,从而补充因收缩而留下的空隙。因此,增加保压压力能提高制品的密度,有效降低成型收缩率^[31-35]。

(4) 成型时间

目前在注射速率对成型收缩率的影响问题上尚未达成一致意见。曹民干等^[12,28]认为注射速率的提高“有降低制品收缩率之趋势(材料为 PP)”和“使收缩率的下降非常明

显(材料为PBT)”。杨其等^[27,36]认为ABS、PC两种材料的成型收缩率随着注射速率的增大而减小。冉茂杰等^[29,37]认为,在一定限度内,注射速率对收缩率的影响不大。而徐亚君等^[25]认为,随着注射速率的提高,PP的收缩率增大。

认为提高注射速率能使成型收缩率下降的理由主要为:注射速率提高,能使塑料熔体在较高温度下充模,利于分子的解取向,并相对地延长了补料时间,使制品更密实。而认为提高注射速率会增大成型收缩率的理由是:注射速率大,剪切作用加剧,熔体温度升高,分子运动能力提高,分子间距也增加,表现为熔体膨胀,密度降低,冷却后收缩加大。两者都有一定道理,前者是补缩作用占优势,后者是热收缩占优势。

在浇口冻结之前,注射成型收缩率随保压时间的增加而下降。F. De Santis 等^[38]在研究PP成型收缩的过程中发现,6~8 s之前,PP的成型收缩率随保压时间的增加而迅速减小,而浇口冻结后继续保压,则PP的成型收缩率变化不大。

(5) 微孔注塑

微孔注塑不仅有利于减小成型压力、成型周期和材料用量,其塑料制品也具有良好的尺寸稳定性。A. Kramschuster 等^[39]研究了加入1%滑石粉作为成核剂的PP微孔注塑与普通注塑制品的翘曲和收缩情况。结果表明,在普通注射成型中,对制品翘曲和收缩影响最重要的加工参数是保压压力和保压时间;而在微孔注塑中,最重要的加工参数是超临界流体的含量和注射速率,并且微孔注塑制品的翘曲和收缩要比普通注塑制品小得多。

3 注射成型收缩率的预测

通过实验数据拟合的方法来预测实际生产条件下的成型收缩率的基本思想是^[10]:测量某种塑料在不同的料筒温度、注塑压力、注射时间、保压压力、保压时间、模具温度、模内冷却时间等工艺参数下的收缩率,根据实验测得的样点数据拟合出收缩率与各工艺参数之间的函数关系;在应用时,将实际注塑生产所采用的各工艺参数值代入对应的函数关系式,得到各自对应的收缩率数值,对其进行加权平均,便得到模具设计者所需要的“实际收缩率”。

一些研究人员^[40~41]采用BP神经网络技术对成型收缩率进行预测,通过对试验数据和仿真数据的比较,发现BP网络的预测可以达到较高的精度,满足生产误差要求。

目前很多的研究集中于采用商品化模流分析CAE软件预测塑料制品的成型收缩率,经过流动分析、保压分析、冷却分析,进而进行残余应力分析和翘曲分析,根据节点间距在成型前后的变化,就能计算对应尺寸的成型收缩率。李宏生等^[42]给出了利用不同收缩率确定模腔关键尺寸的方法。分析时Moldflow软件会给出一个推荐的收缩率,并且给出收缩率的上下偏差。如果推荐收缩率的范围不能满足容许的收缩率公差范围,那么就不能用单一的收缩率计算模具尺寸,对某些部位必须采用不同的收缩率计算模具尺寸。

祝铁丽等^[43]将模腔划分为由浇注系统起始的若干条流

动路径,建立注塑制品收缩的理论模型,在此基础上由模具成型结构预测注塑制品的收缩率分布趋势,并结合塑料供应商提供的收缩率数据,确定注塑制品各点收缩率,为后续进行曲面重构确定模腔尺寸^[44]奠定了基础。

4 结语

影响塑料成型收缩率的因素较多,如塑料种类、改性方法、模具结构和工艺条件等,因此,选择合适的成型收缩率是一件很难的事情。商品化CAE软件能够预测产品关键尺寸的成型收缩率甚至整个制品上的成型收缩率分布,现在越来越多的厂家运用CAE技术进行制品、模具、工艺设计,试图在设计阶段找到可能存在的问题,并取得了良好的效果。尽管如此,今后需进一步完善数值模拟所应用的数学模型、数值解法和研究材料特性参数,才能满足业界越来越高的要求。

参考文献

- [1] 祝铁丽,等. 塑性工程学报, 2001, 8(4): 72~76.
- [2] 宋满仓,等. 模具制造, 2006(6): 47~49.
- [3] 邹志明,等. 塑料科技, 2000(5): 44~47.
- [4] 郝瑞贤,等. 模具工业, 2009, 35(4): 53~56.
- [5] 王蕾,等. 模具工业, 2008, 34(3): 44~47.
- [6] 张斌. 模具工业, 2008, 34(8): 66~68.
- [7] 黄翔,等. 南京航空航天大学学报, 1999, 31(1): 108~111.
- [8] Dan Chira, et al. Fascicle of Management and Technological Engineering, 2007, 6(12): 1294~1297.
- [9] Kennedy P K. Practical and Scientific AspectsofInjection Molding Simulation[D]. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2008.
- [10] 祝铁丽. 注塑成型制品收缩率预测理论与方法的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2002.
- [11] 张治华. 塑料收缩性[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998.
- [12] 曹民干. 工程塑料应用, 2002, 30(1): 21~23.
- [13] 牛克中. 河南机电高等专科学校学报, 2000, 8(1): 28~32.
- [14] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [15] 王浩江,等. 塑料工业, 2007, 35(5): 20~22.
- [16] 陆秋欢,等. 合成树脂及塑料, 2007, 24(5): 33~36.
- [17] Pontes A J, et al. Key Engineering Materials, 2002, 230~232: 48~51.
- [18] 赵文聘,等. 工程塑料应用, 2000, 28(11): 8~10.
- [19] Shigeru S, et al. Dyes and Pigments, 2004, 61(1): 69~77.
- [20] 林诗钦. 上海染料, 2005, 33(1): 32~42.
- [21] Prashantha K, et al. Express Polymer Letters, 2009, 3(10): 630~638.
- [22] 刘元义,等. 模具工业, 1994(3): 29~32.
- [23] 王加龙. 现代塑料加工应用, 1995, 7(1): 48~51.
- [24] 艾方. 模具技术, 1996(3): 89~94.
- [25] 徐亚君,等. 塑料工业, 2008, 36(12): 32~35.
- [26] Jansen K M B V. Polymer Engineering Science, 1998, 38(5): 838~846.
- [27] 杨其,等. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 45~48.
- [28] 李丽萍,等. 塑料科技, 2008, 36(8): 60~63.

[29] 冉茂杰. 工程塑料应用, 1990, 18(1) : 17 - 24.

[30] Han S, et al. International Polymer Process, 1997, 12(3) : 228 - 237.

[31] Bain M F, et al. Mold shrinkage: not a single data point: proceedings of 50th annual meeting of the Society of Plastics Engineers[C]. Detroit: 1992.

[32] Pierick D, et al. The effect of processing conditions on shrinkage [C]. Montreal: 1991.

[33] Mamat A, et al. Polymer Engineering Science, 1995, 35(19) : 1 511 - 1 520.

[34] Jansen K M B, et al. Polymer Engineering Science, 1998, 38(5) : 838 - 846.

[35] Chang T C, et al. Polymer Engineering Science, 2001, 41(5) : 703 - 710.

[36] 杨其, 等. 工程塑料应用, 2003, 31(4) : 20 - 22.

[37] 李雪梅, 等. 轻工机械, 2005, 23(4) : 36 - 38.

[38] De Santis F, et al. International Journal of Material Forming, 2008, 1(1) : 719 - 722.

[39] Kramschuster A, et al. Polymer Engineering and Science. 2005, 45(10) : 1 408 - 1 418.

[40] 张磊. 工艺与检测, 2007(5) : 77 - 80.

[41] Sidda Reddy B, et al. Engineering Science and Technology Review, 2009, 2(1) : 56 - 62.

[42] 李宏生, 等. 塑料, 2005, 34(4) : 90 - 94.

[43] 祝铁丽, 等. 机械工程学报, 2002, 38(9) : 145 - 149.

[44] 郑清娟, 等. 模具技术, 2003(3) : 5 - 8.

REVIEW OF MOLDING SHRINKAGE OF THERMOPLASTIC

Mao Mingzhong, Sheng Zhongyi, Xie Songgui, Zhou Xueqin
(Hangzhou Swangoose Electrical Co. Ltd., Hangzhou 310023, China)

ABSTRACT The mechanism of shrinkage is introduced. The factors including plastic varieties, modification methods, mould structure and technological conditions etc, which influence the molding shrinkage of thermoplastic are analysed completely. How to pre- dict the molding shrinkage by means of test and computer aided engineering is described finally.

KEYWORDS thermoplastic, shrinkage, mechanism, influencing factor, prediction

美开发出具有声波传感器及光调制功能的塑料光纤

美国麻省理工学院(MIT) 开发出了制造方法与普通光纤相同但具有声波传感器功能及光调制功能的塑料光纤。据介绍, 这种光纤可用于插入血管内使用的血压传感器、血流传感器以及与布编织在一起的大面积流速传感器等。

这种光纤之所以能够用来制造声波传感器等, 是因为光纤中安装了由压电材料制成的麦克风与扬声器元件以及反射特定波长光线的元件, 取代了以往传递光纤的构造。

(工程塑料网)

日本 7 月乙烯产量同比增加 7.2%

日本政府经济产业省近日公布的最新统计数据显示, 由于停产维修作业减少, 日本 7 月份乙烯产量比去年同期增加了 7.2%, 这是日本乙烯产量自今年 3 月份以来首次出现同比增加。统计数据显示, 日本 7 月份生产了 59.37 万 t 乙烯, 比去年同期增加了 3.99 万 t。与 6 月份的 50.88 万 t 乙烯产量相比, 日本 7 月份的乙烯产量增加了 16.7%。日本 5 月份乙烯出口量同比下降了 40.1%, 为 16.37 万 t; 6 月份的乙烯出口量同比下降了 33.9%, 为 15.48 万 t。

(慧聪网)

北方最大玄武岩纤维生产线邯郸市试产

日前, 位于经济开发区的河北通辉科技有限公司一期投资 8700 万元、年产 3000 t 的玄武岩连续纤维生产线投入试生产。根据项目进度安排, 该公司将在今年年底前实现全面生产, 届时, 将成为北方产能最大的玄武岩连续纤维生产线之一。作为全国玄武岩纤维生产“后起之秀”的河北通辉科技有限公司, 利用开发区“政产学研金”平台, 积极对接中国航天科技集团等先进企业和科研院校, 经过数以百次的实

验, 成功掌握了玄武岩连续纤维及其复合材料生产技术。目前, 此项技术只有俄罗斯、乌克兰、美国等少数国家拥有。预计 2 ~3 年内, 该项目将完成总投资 4.5 亿元, 建成年产 2 万 t 的北方最大的玄武岩纤维产品研发、生产、销售基地, 并实现销售收入 10 亿元, 利税 2 亿元, 安排 1600 余人就业。

(工程塑料网)

朗盛设我国首个十万 t 级工程塑料中心

近日, 德国朗盛集团与无锡新区签约, 在朗盛无锡公司追加投资, 设立朗盛工程塑料中国区域总部, 这是国内首个达到 10 万 t 级的工程塑料研发生产中心。

目前, 朗盛在新区已投资建立了亚太地区工程塑料生产基地和朗盛集团全球唯一、代表全球最新科技的工程塑料研发生产中心, 2009 年取得了年产 4.5 万 t、年销售超过 5 亿元的良好业绩。今年, 朗盛董事会决定在无锡工程塑料项目现有规模基础上新增 3000 万美元的投资, 扩大工程塑料产能及增加在研发、物流销售、人才培养、技术服务领域的投资, 项目计划分步引进 3 条全自动生产线, 提高产能达年产 10 万 t, 预计项目建成后年销售将由现在的 5 亿元增长到 18 亿元。

(中化网)

云天化聚甲醛年产规模已达 9 万 t

日前, 云天化集团在重庆长寿化工园区投资的二期项目——2 万 t/a 聚甲醛装置一次性开车成功, 顺利产出合格产品, 使其在重庆的聚甲醛年产规模达到 6 万 t。加上其在云南水富的 3 万 t/a 聚甲醛装置, 云天化聚甲醛年产规模已达 9 万 t, 居全国首位。重庆也一举成为国内最大的聚甲醛生产基地。

(化信网)