

聚合物体系对注塑制品熔接痕形态结构及性能的影响

吴世见 肖方成 欧相麟 卜海涛 段召华

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 根据材料的性质将常见的聚合物材料分为单一聚合物体系、聚合物与助剂共混体系、聚合物共混体系、聚合物混合物与助剂共混体系和相容性聚合物混合物与助剂的共混体系。在不同的材料体系中, 研究熔接痕区域材料的形态结构及其对制品性能的影响。研究表明, 增加基体的柔顺性和结晶能力, 增大分散相的粘度和增容剂的含量, 减小助剂的含量和长径比能减小熔接痕区域拉伸相的长度, 增加基体在熔体流动方向相互缠结的能力, 可提高制品的力学性能。最后, 从材料性质方面提出了在工业生产中材料的选择原则。

关键词 注塑 熔接痕 塑料

注射成型是聚合物加工中最重要也是最具有发展前景的加工手段之一, 特别适用于制造结构复杂的制品。但是注射成型中当两股或两股以上料流前锋相汇时, 熔体将会在注塑制品上形成熔接痕, 它的形态结构和力学性能完全不同于注塑制品的其它部位^[1]。

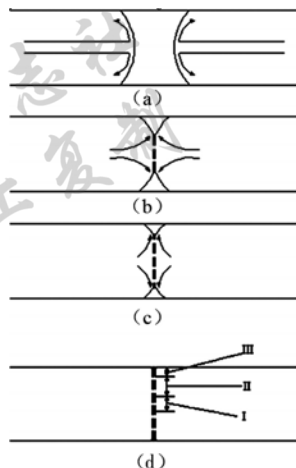
注塑制品中常见的熔接痕有以下 3 种类型: 第一种是由于注塑制品结构复杂或尺寸较大, 为缩短熔体流程和充模时间而采用多点进浇, 从不同浇口进入型腔的料流前锋相遇而形成的熔接痕称为冷接痕。第二种是由于注塑制品上的孔、嵌件等结构引起熔体先分开然后再汇合而形成的, 这种熔接痕称为热接痕^[2-8]。第三种是由于注塑制品厚薄不均或喷射引起的。熔接痕在宏观上表现为一条熔接线, 或者此处塑料变色, 甚至在注塑制品上形成 V 形槽。

熔接痕的产生不仅影响注塑制品的外观质量, 而且其力学性能如拉伸强度、断裂伸长率等都有不同程度的降低。熔接痕处的强度一般为原始材料的 10% ~90%^[9]。根据材料的性质将常见的聚合物材料分为单一聚合物体系、聚合物与助剂共混体系、聚合物共混体系、聚合物混合物与助剂共混体系和相容性聚合物混合物与助剂的共混体系。采用不同材料成型的注塑制品, 熔接痕区域材料的形态结构不同, 对制品的表面质量和力学性能的影响也不同, 所以, 只有正确的认识不同材料成型的制品的熔接痕结构与性能的关系, 才能在注射成型时正确的选择成型材料。

1 单一聚合物体系

在注塑机螺杆的推力作用下聚合物熔体被注入型腔, 型腔壁对熔体的摩擦降低了表皮层熔体的流动速率, 同时由于模温低于聚合物的玻璃化转变温度, 熔体与模壁接触的表皮层很快被冻结, 而芯部熔体的流动速率最快, 于是芯部熔体向两边翻滚, 形成喷泉流, 如图 1a 所示。当来自不同方向的熔体相遇时, 先在料流前锋双曲面的中心接触, 如图 1b 所示。在熔体的压力作用下, 前锋熔体将以拉伸流的形式向模壁流动, 如图 1c 所示。聚合物分子链因拉伸而取向, 直到该处型腔被充满为止, 如图 1d 所示。I 区是芯层, 几乎不会发生取向; II 区为皮下层即拉伸区, 分子链沿垂直于熔体流动

方向排列; III 区为表皮层区。如果不能及时排出空气、水蒸气等低分子物质, 则会在制品熔接痕区形成 V 型槽。



a—芯部熔体形成喷泉流; b—在料流前锋双曲面中心接触;
c—前锋熔体以拉伸流形式向模壁流动;
d—聚合物分子链因拉伸而取向

图 1 熔接痕形成机理

注射成型时, 来自不同方向的聚合物熔体相遇后, 分子链将在皮下层沿垂直于熔体流动方向取向, 因此该区域分子链在流动方向不能很好的相互穿插, 分子间的缠结很差。特别是采用无规脆性聚合物成型时, 由于其分子链呈刚性, 在熔接痕界面上分子链解取向困难, 在熔体流动方向缠结将不够充分。所以, 如果皮下层较厚, 注塑制品的力学性能将显著下降。R. H. Boundy 等^[10]研究了有熔接痕和无熔接痕的聚苯乙烯 (PS) 试样的拉伸强度, 结果表明, 热接痕的拉伸强度是无熔接痕的 75%, 而冷接痕的拉伸强度只有无熔接痕的 50%。

当采用韧性聚合物成型时, 由于聚合物分子链的柔顺性较好, 在熔体冻结前, 皮下层的分子链相对容易解取向, 分子链在熔体流动方向上能有效扩散, 提高了聚合物分子链间的

缠结程度,因此制品的力学性能损失相对较小。

而对于结晶性聚合物,如聚丙烯(PP)、高密度聚乙烯(HDPE)等,因分子链在拉伸场中诱导成核,使得熔接界面上的来自不同方向的料流分子均参与结晶,强化了两股熔接料流分子链间的相互作用。D. Jarus 等^[11]研究发现,采用HDPE成型时,熔接痕对制品的性能影响较小。与无熔接痕制品相比,制品的工程应力未发生明显的变化,只是工程应变由1080%减小到750%左右。因此熔接痕对结晶性聚合物成型的制品性能影响较小。在工业生产中,在满足制品的其它使用要求条件下,应尽量采用结晶性聚合物成型,并提供相应的模温和熔体温度等条件保证熔接界面处结晶的顺利进行。

2 聚合物与助剂的共混体系

在工业化生产中,很少使用单一的聚合物直接模塑制品,一般都需要根据制品的性能要求,将聚合物与某种助剂共混。但是由于聚合物分子量较大,粘度高,而助剂分子量小,粘度低,助剂与聚合物分子间的相互作用较小,因此聚合物与助剂的相容性差,助剂一般以分散相的形式分散在聚合物中。

熔体在型腔内的流动过程中,当熔体流过型腔已被填充的部位时,由于表层分子链已经冻结,因此只能通过表皮层以下的通道输送熔体。由于流动速率不同,熔体与表皮层及熔体之间有较强的剪切作用,特别是熔体与表皮层之间剪切更为强烈。而助剂与基体及助剂分子间的作用力小,粘度低,因此助剂的流动性较好,流动速率较大。当前面的熔体以喷泉流的形式向模壁扩展冻结形成表皮层后,此时该部位的熔体又形成了流动前沿,开始以喷泉流的形式流动,因此助剂主要分布在制品的表皮层和皮下层。这与 D. F. Mielewski 等^[12]的研究结果一致。D. F. Mielewski 等研究了添加受阻酚类抗氧剂的PP熔体流动前沿原子的分布,见表1。从表1发现氧原子和硫原子都分布在表皮层和皮下层,而芯层没有氧原子和硫原子。因此当来自不同方向的熔体相遇时,助剂将会分布在熔接痕的表皮层和皮下层。

表1 添加受阻酚类抗氧剂的PP熔体流动前沿原子的分布 %			
试样的部位	碳原子	氧原子	硫原子
芯层	100	0	0
皮下层	91.2	7.2	1.6
表皮层	92.2	6.1	1.7

助剂在熔接痕区域的分布占据了聚合物在该处的部分空间,降低了聚合物在该区域的密度和分子间的作用力,造成制品的强度下降。D. F. Mielewski 等发现,添加受阻酚类抗氧剂的PP熔接痕冲击强度大大下降,但是在熔接痕区域削去表皮层和部分皮下层后,PP熔接痕的冲击强度急剧上升,如表2所示。当助剂的含量增加时,助剂在熔接痕区域分布的深度将会增加,当受阻酚类抗氧剂质量分数增加到1%时,部分氧原子开始出现在芯层,PP熔接痕的冲击强度只有不含熔接痕试样冲击强度的25%。

表2 添加受阻酚类抗氧剂的PP熔接痕的冲击强度 J/m

试样	表面未削除	上下表面各削除10 μm
无熔接痕	1885.6	1880.0
有熔接痕	291.5	1423.8

另外,含有熔接痕的制品其力学性能还与助剂和聚合物的性质(特别是结晶性聚合物)有关。J. Tung 等^[13]研究了尼龙(PA)6及它与蒙脱土熔融共混物的熔接痕区域的形态与性能,如图2、图3所示。从图2a看出,有无熔接痕对纯PA6制品性能几乎没有影响。加入蒙脱土后,断裂应变急剧下降,由韧性断裂转变为脆性断裂,断裂强度有所提高,如图2b所示。这主要是由于蒙脱土的有机层在剪切流动场和喷泉流共同作用下进行取向,引起PA6分子链在垂直于流动方向上取向,促进了γ晶和α晶的生长。分子链取向导致有熔接痕的断裂表面更加光滑,如图3所示。因此对于结晶性聚合物来说,添加剂不一定使制品熔接痕强度下降,但断裂应变会减小。

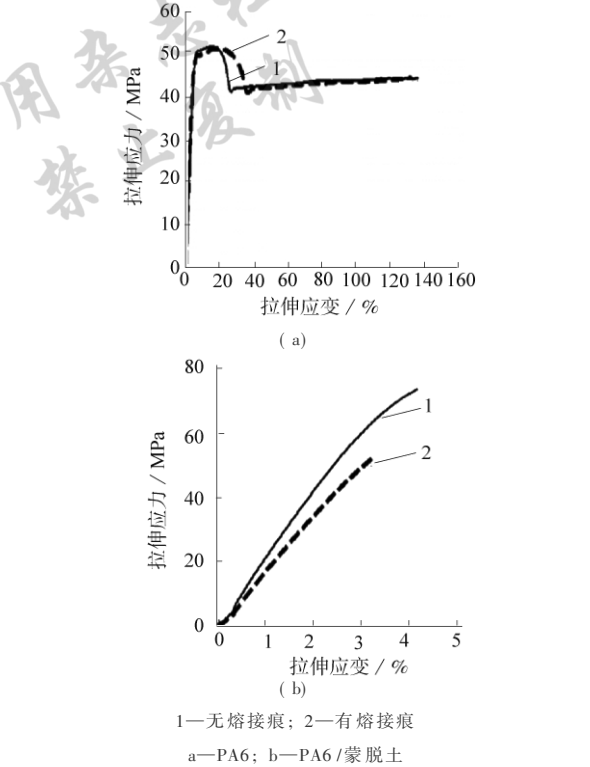
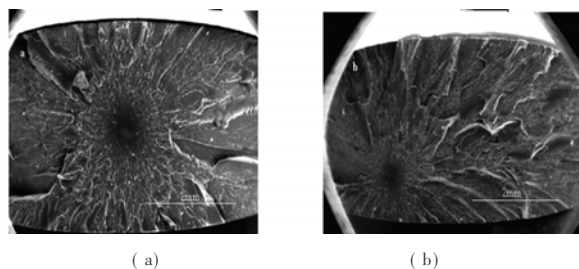


图2 PA6及PA6/蒙脱土共混物拉伸应力-应变曲线

3 聚合物共混体系

随着产品功能化要求越来越高,采用一种聚合物进行成型很难满足制品的使用要求,往往需要对聚合物进行共混改性。而聚合物之间相容性较差,一般都会出现相分离,分散相与基体在熔接痕区域的分布情况决定了制品的力学性能。

分散相分散在基体中,各个部位的分散相相互之间作用力较弱,流动性较好。当来自不同方向的熔体相遇时,分散相容易聚集在熔接痕区域,由于分散相之间及分散相与基体之间作用力较弱,分散相很容易在皮下层沿垂直于流动方向

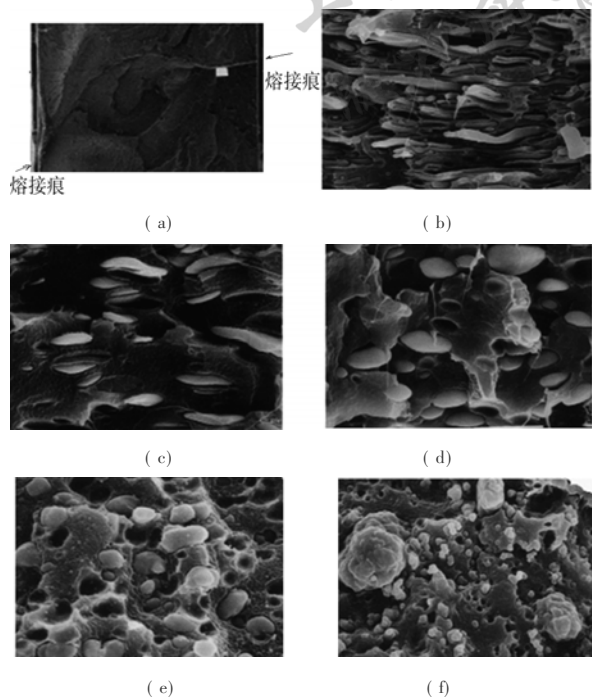


a—有熔接痕; b—无熔接痕

图3 PA6 试样拉伸断裂表面的 SEM 照片

取向。分散相的分子量越小, 分散相的运动能力越强, 越容易在皮下层进行拉伸取向。

D. Jarus 等^[11]研究发现, 采用纯聚乙烯 (PE) 或聚氯乙烯 (PVC) 成型制品时, 有无熔接痕对制品的工程应力几乎没有影响, 只是工程应变有一定程度的减小, 但都会出现细颈。将 PE/PVC 按质量比 70/30 进行共混, 当 PVC 重均分子量 ($\bar{M}_w$) 小于 32 000 时, PVC 在熔接痕区域的皮下层形成了明显的拉伸取向; 随着 PVC 分子量的逐渐增加, 分散相 PVC 的粘度增加, 分子运动困难, 取向作用逐渐减弱, 不但拉伸区域减小, 而且 PVC 颗粒的长径比减小; 当 PVC 的分子量达到 141 000 时, PVC 呈不规则的球状粒子分散在熔接痕区域, PE 在熔接痕区域的含量随之增加, 如图 4 所示, 分子链之间的粘接力明显增加, 制品由脆性断裂向韧性断裂转变。通过测量 PVC 颗粒的长径比发现, 随着 PVC 分子量的增加, PVC 颗



a—PE/PVC 中一条呈 U 型的熔接痕; b—PVC $\bar{M}_w = 32\,000$;

c—PVC $\bar{M}_w = 56\,000$; d—PVC $\bar{M}_w = 67\,000$;

e—PVC $\bar{M}_w = 83\,000$; f—PVC $\bar{M}_w = 141\,000$

图4 当 PVC 分子量不同时 PE/PVC (70/30) 共混物的熔接痕区域断面 SEM 照片

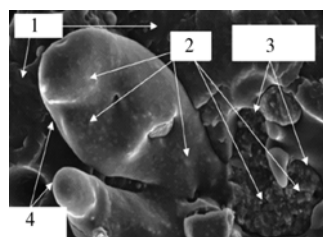
粒的长径比减小。从熔体芯层到表皮层, PVC 的长径比改变量减小, 说明 PVC 随着分子量的增加, 粘度增加, 分子链运动能力减弱, 在垂直于流动方向上的取向能力减弱, 制品的力学性能增加。

对于聚合物共混体系来说, 分散相在熔接痕区域的拉伸取向程度对熔接痕的力学性能有重要的影响。增加分散相的粘度, 减小分散相的运动能力, 分散相在垂直于流动方向上的拉伸取向能力减弱, 基体分子在流动方向上的扩散、缠结能力增加, 有利于提高制品的力学性能。

4 聚合物混合物与助剂的共混体系

将聚合物进行共混一般会出现相分离, 分散相在熔接痕区域进行拉伸取向, 阻碍了来自不同方向的基体分子之间的缠结, 降低了分子链之间的粘接力。可以通过添加助剂以增加分散相的粘度, 减弱分散相分子链的运动能力, 降低分散相在熔接痕区域的拉伸取向程度, 增加基体分子在熔接痕区域的含量及扩散能力, 增加分子间的粘接力, 提高制品的性能。

G. E. Osman 等^[14]研究了添加 CaCO_3 的 PP/PA6 共混体系熔接痕的形态与性能。结果表明, 在 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 与 PA6 的羧基及氨基作用下, PA6 能很好的润湿 CaCO_3 , CaCO_3 呈不规则的球状粒子分散在 PA6 中, 如图 5 所示。 CaCO_3 的加入增加了分散相 PA6 的粘度, 加大了 PA6 在熔接痕区域的拉伸取向难度, 因此拉伸相即皮下层的长度减小。当 CaCO_3 的质量分数由 10% 增加到 30% 时, PP/PA6 共混体系在熔接痕区域的拉伸强度从 2.49 MPa 增加到 6.31 MPa。这是因为随着填料 CaCO_3 含量的增加, 分散相 PA6 的粘度增加, 熔接痕区域的拉伸相长度减小, 分子链能更好地在流动方向上扩散、缠结。



1—PP 基体; 2— CaCO_3 ; 3—断裂的 PA6/ CaCO_3 区域;

4—PA6/ CaCO_3 分散区域

图5 PP/PA6/ CaCO_3 共混体系的 SEM 照片

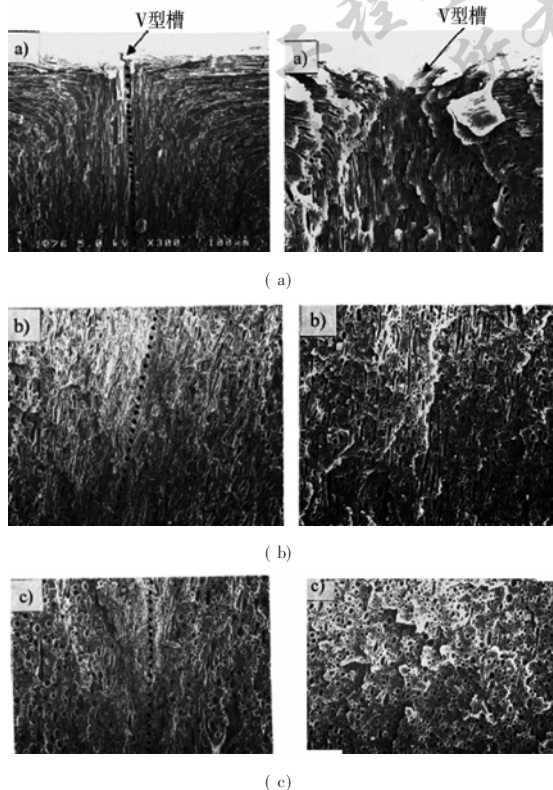
G. E. Osman 等^[14-15]研究还发现, 虽然云母具有较大的长径比, 容易使分子链在熔接痕区域沿垂直于流动方向上进行取向, 但是在 PP/PA6 体系中加入云母, 云母呈不规则的球状粒子分散在体系中, 在熔接痕区域只有少量的聚合物分子沿垂直于流动方向上进行取向, 制品的力学性能比采用 CaCO_3 填充的体系还好。这主要是由于云母表面上的氢氧基团与 PA6 分子链上的羧基、氨基的作用力比 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 与 PA6 的羧基及氨基的作用力大, 能更好地增大分散相 PA6 的粘度, 使 PA6 分子链运动更加困难, 增加了共混体系在熔接痕区域沿垂直于流动方向上进行取向的难度, 基体分子链

能更好的相互穿插,提高制品的力学性能。因此增加分散相的粘度能提高制品熔接痕区域的力学性能。

5 相容性聚合物混合物与助剂的共混体系

(1) 增容剂的影响 将多组分聚合物进行共混,易出现相分离,因此常常需要添加增容剂来增加聚合物之间的相容性。增容剂的含量与性质会显著地影响共混体系在熔接痕区域的形态结构,从而影响制品的力学性能。

增容剂的不同基团分别与共混体系中的不同聚合物相互作用,通过化学键和分子间的相互作用力将不同聚合物连接起来,增加了聚合物分子间的相互作用力,共混体系的粘度随之增加,分子链的运动能力下降,大分子在熔接痕区域沿垂直于流动方向的取向减弱,拉伸相即皮下层的长度减小。Jin Kon Kim等^[16]研究了聚对苯二甲酸己二胺酯/乙丙橡胶(质量比为80/20)共混体系,熔接痕的形态结构随增容剂马来酸酐接枝乙丙橡胶(EPR-g-MAH)含量增加的变化情况如图6所示。随着增容剂EPR-g-MAH含量的增加,共混体系在熔接痕区域的拉伸流动大大减弱,减少了沿垂直于流动方向取向的聚合物分子链的数量,提高了聚合物分子在流动方向上相互扩散和缠结的程度。研究表明,随着增容剂质量分数由0增加到4%,拉伸强度由23 MPa增加到39 MPa,断裂伸长率由1.8%增加到4.4%。因此增容剂含量的增加能提高制品的拉伸强度和韧性。



左边一未加增容剂;右边一增容剂质量分数4%

a—表皮层;b—皮下层;c—芯层

图6 熔接痕区域的(形态)SEM照片

区域力学性能的一个重要因素^[7,17]。由于玻纤、云母等填料具有很大的长径比,当采用玻纤或云母增强的聚合物体系进行注射成型时,玻纤、云母将会在熔接痕区域沿垂直于流动方向上进行取向,增加拉伸相的长度,阻碍熔接痕区域聚合物分子在流动方向上的扩散缠结,因此玻纤或云母改性的塑料制品,其熔接痕力学性能将大大下降。当采用长径比较小的填料(如 CaCO_3)进行改性时,熔体在熔接痕区域的拉伸流动减弱,制品在熔接痕区域力学性能损失相对较小。

G. E. Osman等^[14]研究发现,在PP/PA6/PP-g-MAH的体系中, CaCO_3 能被PA6较好润湿,呈不规则的球状颗粒分散在体系中,而云母在体系中呈片状分布,具有较大的长径比,所以采用 CaCO_3 填充PP/PA6体系的制品的力学性能更好。因此在相容性聚合物填充体系中,为了提高制品的力学性能,宜添加长径比较小的增强剂。

6 材料的选择原则

(1) 选择单一聚合物体系成型时,首先考虑选用无规韧性聚合物或结晶性聚合物成型,尽量避免采用无规脆性聚合物。

(2) 选择单一聚合物与助剂共混体系成型时,如果均聚物是非结晶性聚合物,应尽量选用助剂含量较少的材料,如果均聚物是结晶性聚合物,应选择含有能提高均聚物结晶性能的共混体系。

(3) 选择聚合物共混体系成型时,共混体系分散相的粘度要高,应选择分散相分子量高的共混体系。

(4) 选择聚合物混合物与助剂的共混体系成型时,助剂与分散相的作用力越强,越能提高分散相粘度的体系成型的制品性能越好。

(5) 选择相容性聚合物混合物与助剂的共混体系成型时,提高增容剂的含量,能提高体系的相容性,增加分子链间的作用力,从而提高制品的性能;同时还要考虑助剂的长径比。应选用助剂长径比较小、增容剂含量高的共混体系进行注射成型。

7 结语

注塑制品上的熔接痕会降低制品的力学性能,因此熔接痕是注塑制品失效的一个重要原因。熔接痕区域材料的形态结构是影响制品性能的直接原因,要消除或减小熔接痕对制品性能的影响,以提高制品的性能,应充分考虑不同材料形成的熔接痕的形态结构。只有通过正确地认识熔接痕区域材料的形态结构与制品性能的关系,才能在工业生产中合理地选择模塑材料。这对于提高注塑制品的质量,延长注塑制品的使用寿命具有重要意义。

参考文献

- [1] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 68.
- [2] Selden R. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(1): 205 - 218.
- [3] Nadkarni V M, et al. Polymer Engineering and Science, 1993, 33

- (6): 358 - 366.
- [4] Kim S, et al. Polymer Engineering and Science, 1986, 26(17): 1200 - 1207.
- [5] Mielewski D F, et al. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(12): 2020 - 2028.
- [6] Tomari K, et al. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(15): 931 - 936.
- [7] Fisa B, et al. Polymer Engineering and Science, 1991, 31(18): 1330 - 1336.
- [8] Malguarnera S C, et al. Polymer Engineering and Science, 1981, 21(10): 586 - 593.
- [9] 肖长江, 等. 工程塑料应用, 2003, 31(3): 17 - 20.
- [10] Boundy R H, et al. Styrene: Its Polymers, Copolymers and Derivatives[M]. New York: Reinhold Publishing Corporations, 1952.
- [11] Jarus D, et al. Polymer, 2000, 41: 3057 - 3068.
- [12] Mielewski D F, et al. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(12): 2020 - 2028.
- [13] Tung J, et al. Polymer Engineering and Science, 2005, 45: 1606 - 1614.
- [14] Osman G E, et al. Composites: Part A, 2007, 38: 162 - 173.
- [15] Osman G E, et al. Polymer, 2004, 45: 1243 - 1252.
- [16] Jin Kon Kim, et al. Polymer, 2001, 42: 2209 - 2221.
- [17] Savadori A, et al. Plastic Rubber Process Apply, 1983, 3(3): 215 - 221.

EFFECT OF POLYMER MATERIAL SYSTEM ON MORPHOLOGY STRUCTURE AND PROPERTY OF WELD LINE OF INJECTION MOLDING

Wu Shijian, Xiao Fangcheng, Ou Xianglin, Bu Haitao, Duan Zhaohua

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

ABSTRACT Polymer materials were classified as single polymer system, polymer and assistant blend system, polymer blend system, polymer mixture and assistant blend system, and compatible polymer mixture and assistant blend system. The morphology and structure of polymer materials in weld line domain and their effect on part property were studied in different polymer systems. Research results showed that increasing flexibility and crystallization ability of bulk material, enhancing viscosity of disperse phase and content of compatibilizer, and reducing content and aspect ratio of assistant could reduce the length of tensile phase in weld line domain and increase entwisting ability of bulk material in melt flow direction, and thus the mechanical property of part was enforced. In the end, principles on material selection in industry were put forward in terms of material property.

KEYWORDS injection, weld line, plastic

广东浩凯照明研发成功一次注射成型节能灯杯

广东中山市古镇浩凯照明电器厂经过反复认证和试验,终于克服了注塑件耐温不高的问题,成功研发出注塑一体化节能射灯杯。与传统铝射灯杯比,注塑一体化节能射灯杯的最大优点是成本只有铝射灯杯的 1/3。由于铝射灯杯与镇流器塑件壳是分体的,要通过螺丝牙来连接,而注塑节能射灯杯采用一次成型,不存在安装问题。(工塑网)

SABIC 塑料推出电子屏蔽级复合材料

SABIC 塑料公司将电子屏蔽级 LNP Faradex 系列特种复合材料正式推向市场。该类新型复合材料具有超众的屏蔽

功能,能够帮助电子产品制造商制造质量更轻、外壳更薄的高性能电子部件等。该类复合材料有 5 种新牌号,采用聚碳酸酯(PC)与(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的共混物。该产品能在不增加不锈钢纤维含量、保持成本水平及减轻电子部件质量的情况下,提供更加出色的电磁干扰/射频干扰屏蔽功能。其中,有 3 种牌号采用无溴、无氯的阻燃剂,符合 RoHS 等环保法规;另两种牌号采用非阻燃材料,较之传统的 Faradex 复合材料具有更高的冲击性能。这些全新的复合材料无需二次加工就可提供出色的屏蔽功能,有望在汽车、电子设备外壳及电信等领域广泛应用。(工塑网)

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057 传真:0531-85947355 E-mail:epa@epa1973.com