

综 述

几种采用熔体注射成型实现聚合物自增强的方法

申开智¹, 姜朝东^{2*}, 李效玉², 方八军¹, 陈利民¹

(1. 四川大学高分子材料科学与工程系, 成都 610065;

2. 北京化工大学材料科学院, 北京 100029)

摘要: 对当前常用的几种注射自增强方法进行了归纳和总结, 介绍了高压注射法、拉伸流动法和剪切控制法等几种实现单向自增强的方法以及注射压制二步法、摆动注射法、旋转注射法和剪切控制法等实现双向自增强的方法。

关键词: 注射成型; 自增强

早在 50 多年前, Staudinger 教授就预言了通过利用大分子链内和大分子链间的不同作用力, 尽可能地伸展以 C—C 键结合的大分子链, 造成链的刚直取向来实现聚合物材料自增强的可能性。70 年代初, 研究者们发现, 即使是典型的柔性链高分子, 如能极大地提高其取向度和结晶度, 就可得到至少在纤维轴向足以和钢铁的模量和强度相匹敌的自增强材料^[1-3]。材料自增强通过物理的方法来控制材料的结晶形态, 多采用刚性结构或伸直链晶体结构来作为材料自身的增强相, 从而提高材料的力学性能。自增强材料由于增强相与基相属于同一化学结构, 因此二者完全相容, 不存在外增强中的所谓界面问题, 从而赋予了自增强材料更加优越的比刚度、比强度、尺寸稳定性和耐化学腐蚀性等, 越来越受到高分子研究和应用领域的关注。

经过 20 多年的努力, 研究者们分别开发了超级拉伸、固相挤出、辊压拉伸、凝胶纺丝、熔体挤出和注射等方法实现聚合物的自增强, 本文简要介绍几种注射成型实现聚合物自增强的方法, 并对其发展作一个简单的讨论。

1 实现单向自增强的注射方法

1.1 高压注射法

最早的熔体注射自增强方法是高压注射法, 70 年代, Kubat 等人在一台改装的注射机上, 用高达 500 MPa 的高压注射保压压力成型高分子量级的 HDPE 试样, 制得的试样在流动方向上的模量和强度都得到了提高, 模量最大值为 3.4 GPa, 拉伸强度为 130 MPa^[4]; 后来, Kubat 等人又采用配有溢料模腔的模具在同样的高压下注射成型超高分子量聚乙烯 (HMWPE), 试样的杨氏模量和拉伸强度又进一步得到改进, 分别达到 12 GPa 和 260 MPa。自增强试样的 DSC 测试曲线在 137°C 出现了

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (批准号 29574186);

作者简介: 姜朝东 (1968—), 男, 1998 年获成都科技大学博士学位。现于北京化工大学材料学院博士后流动站, 从事 PVC 增韧改性方面的研究;

* 通讯联系人, 通讯地址: 100029 北京化工大学 98 号信箱。

高温峰,说明其中有串晶生成^[5]。

高压注射成型的局限性是显而易见的,它不仅要求注射机能提供高压,并且对成型模具和原料都有特殊的要求,因此,研究者们开始着手开发在常压下的注射成型自增强,主要包括拉伸流动法和剪切控制法两种。

1.2 拉伸流动法

拉伸流动法的开发是在 80年代,与连续挤出自增强采用的收敛口模相类似,它也是在流道上安装一个收敛部件,使聚合物熔体在充模过程中造成拉伸流动以形成分子取向,控制模具型腔的冷却温度,促使取向和新晶形(主要是串晶)生成,从而达到注射件自增强的目的。

Bayer 等人采用如图 1所示的拉伸流动注射成型装置成型线性聚乙烯试样,由于注射机料筒内径 b 大于喷嘴口径 a ,熔体在通过长度 l 的锥形喷嘴(I处)时形成拉伸流动;另外,流道断面也明显大于模具型腔断面,熔体在进入型腔处(II处)也形成拉伸流动。这样,熔体在充模过程中的拉伸流动使分子取向,制得试样的拉伸强度高达 150MPa左右。他们还对模具的几何形状、工艺参数以及材料的分子量对试样的力学性能的影响作了研究。随后,又采用显微硬度、光学双折射、收缩率和 DSC测试等多种手段来表征试样的分子取向和微观结构变化,DSC曲线出现双峰表明试样内部有串晶结构生成^[6-9]。

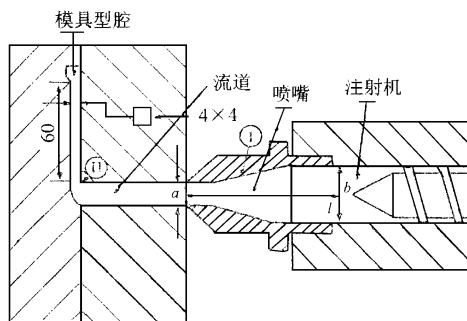


图 1 拉伸流动注射成型装置示意图(单位: mm)

Ehrenstein 等人同样对这种拉伸流动注射成型进行了研究,他们将模具成型段温度控制在略高于片晶熔点却低于串晶中脊纤维晶熔点的范围,诱导串晶的生成。制得的自增强 HDPE试样的拉伸强度、模量和耐磨性是常规注射试样的 5倍~ 8倍,PP试样的强度和模量也提高到常规注射试样的 2.5倍以上^[10,11]。

国内益小苏等人对拉伸流动注射成型自增强进行了研究,成型的 HDPE试样的拉伸强度由 23MPa提高到 150MPa,杨氏模量由 1.1GPa提高到 4.1GPa;益小苏等人研究了注射工艺与自增强效果的关系,对自增强试样的微观结构和断裂机理进行了测试分析,发现自增强试样主要由串晶构成,串晶结构使断裂活化能改变,试样的抗断裂能力得以提高^[12-17]。

1.3 剪切控制法

剪切控制法是采用特殊的注射成型模具,在制件保压冷却阶段,使聚合物熔体往复不断地通过模腔并受到剪切力场作用,以形成多层取向结构,从而使制品实现自增强的方法。

Becker 等人采用推-拉注射成型 (Push-pull Injection Moulding)技术成型高性能热塑性材料,制得的试样无熔结痕,强度可提高 50%以上。整个成型过程包括充模和分次换芯两个阶段,其中充模与常规注射没有什么不同,而分次换芯则是将制件芯部熔融部分通过一次或几次推拉换为新的熔料,试样由表及里一层层地固化下来,每次换芯相当于在一个逐渐变薄的型腔进行一次注射,从而形成一种多层结构,各层的表面沿流动方向高度取向^[18]。

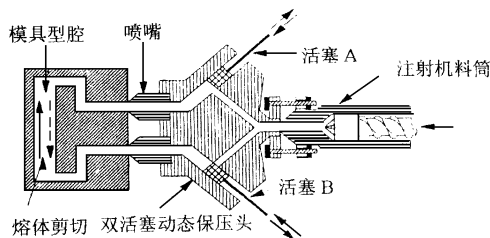


图 2 剪切控制注射成型装置示意图

英国的 Bevis 等人发明了剪切控制取向注射成型 (SCORIM), 为实现聚烯烃的自增强做了大量的研究工作^[19~23]。他们采用的是如图 2 的剪切控制取向注射成型装置, 装置主要由注射机、双活塞动态保压头和成型模具三个基本部分构成。动作原理是注射机将预塑好的熔料注入温度较高的动态保压头, 两个动作反相的活塞 A 和 B 以一定的频率进行推拉, 使塑料熔体反复通过模具型腔, 不断在型腔内表面冻结, 使得熔体流动的芯部横截面积越来越小, 直到最后芯部完全冷却, 形成多层取向试样。通过控制保压频率、保压头温度和模具温度可获得在流动方向上具有较好的力学性能的自增强试样。Bevis 等人分别应用常规注射成型和剪切控制取向注射成型制备了等规立构聚丙烯 (iPP) 样条, 剪切控制取向试样与常规试样相比, 强度提高了 60%, 杨氏模量提高了 75%^[21]。

Bevis 等人又运用剪切控制取向注射成型和常规注射成型制备了几种 iPP 均聚物和 P/E 共聚物试样。结果发现 SCORIM 试样的冲击强度提高到同样材料常规试样的 4 倍, 杨氏模量提高到常规试样的 2.5 倍^[23]。

Bevis 等人运用 TEM 和 WAXD 对 SCORIM 试样形态进行了表征, TEM 照片显示了 SCORIM 试样剪切层内的伸直链结构, WAXD 说明了试样中 α 、 β 、 γ 晶相的比例强烈依赖于成型方法, γ 晶相只在 SCORIM 试样中出现^[21]。

国内, 申开智、官青等人开发了与剪切控制取向注射成型相类似的动态保压注射成型 (Oscillating Packing Injection Molding, 简称 OPIM), 并对其进行了系统而深入的研究, 取得了一些新的研究成果^[24~26]。他们设计了如图 3 所示的装置, 成型如图 4 所示的哑铃形试样。成型过程如下: 活塞 3 和 9 被设置在如图 3 所示的位置。塑料熔体从料筒中经注射机喷嘴 1, 热流道 2 和 10, 加热料腔 4 和 8, 注入模具型腔。型腔充满后, 保压过程开始, 活塞 3 和 9 以相同频率反相运动, 使塑料熔体反复通过型腔尚未冻结的芯层, 进行到芯层完全冻结时, 保压结束, 开模取出制品^[25]。采用动态保压注射成型技术成型出的 HDPE 试样的模量和拉伸强度分别从原来的 1GPa、23MPa 提高到 5GPa、93MPa^[24]; 成型的 PP 模量和强度从 1.4GPa、32MPa 提高到 3.0GPa、57.8MPa^[25]。通过 OPIM 能使 HDPE 及 PP 试样的拉伸强度和模量得到显著提高。运用 SEM, DSC, WAXD, TEM 等手段对自增强 HDPE 和 PP 试样进行了结构表征, 发现试样力学性能的提高主要归因于串晶的形成, 以及分子沿流动方向取向和结晶更为完善等^[24, 26]。

上面介绍的各种注射成型自增强技术, 都只是从分子取向的目的出发, 使分子链或结晶沿某一方向有序排列, 制品在这一方向上的物理机械相应得到提高。但是, 在实际应用中, 塑料制品, 尤其是注射成型制品往往不只受到单方向的应力, 因而, 单方向自增强注射件 (特殊用途除外) 是没有实用价值的。为了全面提高注射件的整体力学性能, 注射件多方位自增强的研究就成为必然。

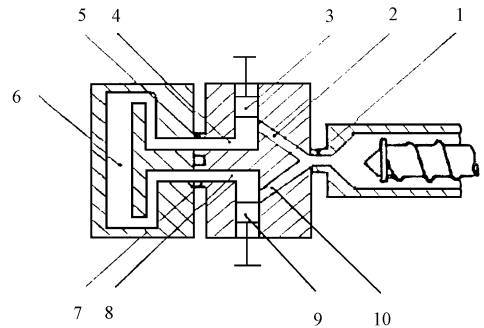


图 3 动态保压注射成型装置示意图
1—注射机; 2, 10—流道; 3, 9—活塞; 4, 8—热流道;
5, 7—热流道喷嘴; 6—试样型腔

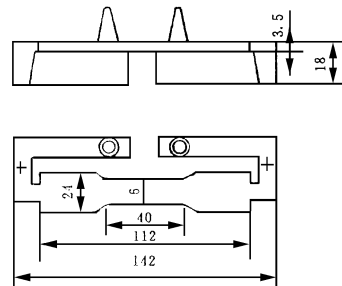


图 4 哑铃形试样示意图 (单位: mm)

2 实现双向自增强的注射方法

2.1 注射压制二步法

Bayer等人^[27]将高度取向注射样条 a_0 作为坯料,在低于熔点的温度下在 z 方向上施加压力 p_f 将坯样压成 $0.1\text{mm} \sim 0.2\text{mm}$ 的双向取向薄膜(图 5),薄膜在 x, y 两个方向的拉伸强度均超过 100MPa ,是常规试样强度的 4倍~ 5倍。经 SAXS测试发现薄膜的结构为最初注射过程中形成的 x 向取向串晶和压制过程中生成的 y 向取向微纤交织而成。这种双向自增强工艺的局限性显而易见:首先,它需要高压注射成型的单向取向注射坯样;其次,它只能制备面积很小的薄膜;此外,它成型过程不连续效率低。

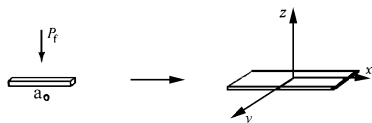


图 5 注射坯样压制过程示意图

2.2 旋转注射和摆动注射

Chung等人报道过旋转注射成型和摆动注射成型^[28]。旋转注射成型模具结构如图 6所示,浇口开在制件的中心,型腔壁可以在外部扭矩作用下旋转,模具温度刚好低于塑料熔点。合模注射完成后,型腔开始旋转,形成如图 7所示流动取向结构的制件。制备的 PE圆形件周向强度为 $0.15\text{GPa} \sim 0.2\text{GPa}$,周向和径向模量分别为 $10\text{GPa} \sim 15\text{GPa}$ 和 $3\text{GPa} \sim 4\text{GPa}$ 。

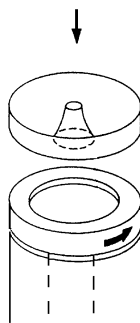


图 6 旋转注射成型模具型腔示意图

摆动注射成型与旋转注射成型相仿,只不过型腔不作旋转而是在一定频率下往复摆动,摆动注射成型可成型各向同性制件。常规注射,旋转注射和摆动注射成型制件的流动取向结构比较见图 8。旋转注射和摆动注射均可控制制件分子取向,提高制件在整个平面的力学性能,其困难之处在于要实现在合模后的型腔旋转,必须克服合模力带来的摩擦力,这在模具结构设计和材料选择等方面都面临一系列的技术问题,且制件必须是圆形制件,因此该工艺难以推广应用。

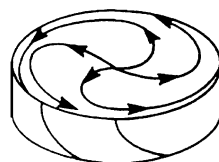


图 7 旋转注射试样表面及整个厚度上分子取向分布

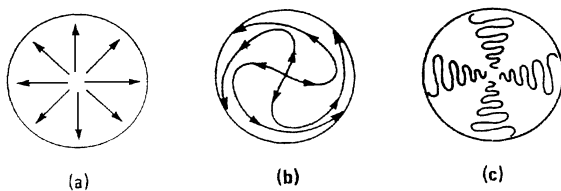


图 8 常规注射成型 (a),旋转注射成型 (b)和摆动注射成型 (c) 在中心浇口模具型腔中的流动模式比较

2.3 剪切控制法

Bevis等人对运用剪切控制取向技术成型双向自增强注射制品作过仔细研究。他们设计了如图 9所示的机构。整个机构包括带有两个常规注射单元 1_1 和 1_2 的双料筒注射机,两套双活塞动态保压头 D_1, D_2 和一套 4 浇口模具。两组分别反相的活塞 $1, 2$ 和 $3, 4$ 交替推拉,以形成分别在两个垂

直方向取向的多层结构试样 试样为 $110\text{mm} \times 110\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的正方形样。试样的整体力学性能用落锤冲击强度表征。他们分别运用这种装置成型了一种 iPP 均聚物和两种 P/E 共聚物试样,结果发现两种共聚物试样的落锤冲击强度比常规试样分别提高了 74% 和 40%,但未对均聚物试样的冲击强度作报道^[23]。

作者研究发现,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,还可实现双向自增强,甚至可将试样平行和垂直于流动方向的自增强倍率调整到接近相等,通过微观形态表征,合理地解释了双向自增强产生的机理。

运用如图 10 所示的动态保压注射装置制备

如图 11 所示的试样,在单向剪切力场作用下成功地实现了 HDPE 的双向自增强。分别采用了两活

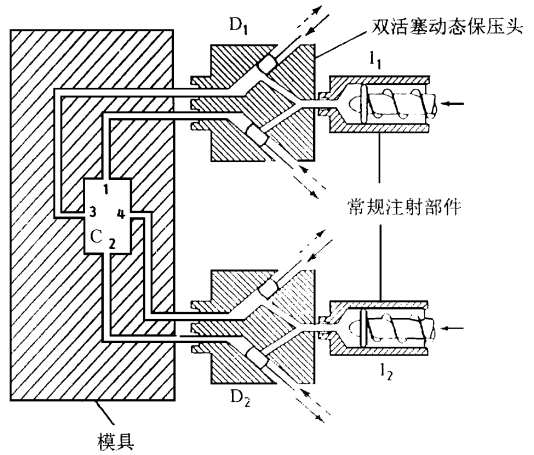


图 9 安装在双螺杆注射机上的带有两个动态保压头和四浇口模具的双向自增强试样成型装置

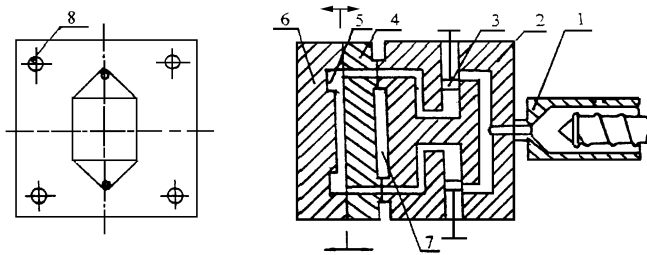


图 10 制备双向自增强试样的动态保压注射装置

1- 注射机; 2- 动态保压头; 3- 活塞; 4- 定模板; 5- 型腔; 6- 动模板; 7- 空气绝热层; 8- 导柱

塞推拉的动态保压模式 (dynamic packing mode) 和两活塞同时前进并保持一定静压力的静态保压模式 (static packing mode) 注射试样,其试样分别称为动态保压注射成型试样 (dynamic packing injection moldings, 简称 DPIM) 和静态保压注射成型试样 (static packing injection moldings, 简称 SPIM)。通过对试样性能进行比较发现,与静态保压试样相比,动态保压 HDPE 试样在平行和垂直于流动方向上的拉伸强度均得到了明显的提高,两向分别从原来的 25-25 MPa 提高到 36-36 MPa。研究发现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呈规律性的变化^[29,30]。电镜等微观结构表征手段证明,双向自增强 HDPE 试样的剪切层具有互锁串晶结构 (inter-locking shish-kabab morphology),正是该结构导致了 HDPE 的双向自增强。

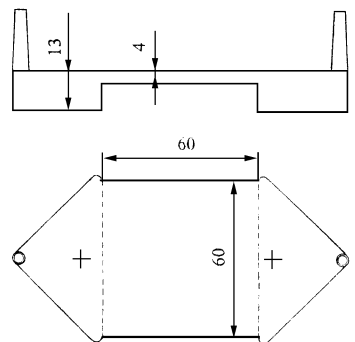


图 11 动态保压双向自增强试样示意图 (单位: mm)

后来,本文作者又通过图 10中的装置实现了 *i*PP的双向自增强,其试样拉伸强度在平行和垂直流动方向上分别从 32 32M Pa 提高到 55 45M Pa 微观结构分析表明,在试样剪切层中也有典型的互锁串晶结构生成

3 结束语

自增强技术发展至今,大幅度提高拉伸或剪切流动方向的力学性能是一个普遍的追求目标,如超级拉伸和纺丝技术中的自增强,也逐渐向重视材料整体的力学性能方向发展,如同时提高挤出管材的轴向和周向强度以及注射制件的整体力学性能的提高,因此,双向自增强和多向自增强的研究开发就越来越受到各国研究者的重视,将成为自增强研究的热点之一。

参考文献:

- [1] Souther J H, Porter R S. J Macromol Sci Phys, 1970, B4541.
- [2] Zwijnenburg A, Penings A. Colloid & Polym Sci, 1976, 254: 868.
- [3] Copaccio G, Ward I M. Polymer, 1974, 15: 233.
- [4] Kubat J, et al. Polymer, 1977, 18(Oct): 1068.
- [5] Kubat J, et al. Polym Eng Sci, 1983, 23(16): 877.
- [6] Bayer R K, et al. Polym Eng Sci, 1989, 29(3): 186.
- [7] Bayer R K, et al. Polym Eng Sci, 1989, 29(3): 193.
- [8] Bayer R K, et al. J Mater Sci, 1989, 24(24): 2643.
- [9] Bayer R K, et al. J Macromol Sci-Phys, 1989, B28(2): 267.
- [10] Ehrenstein G W. Angew Makromol Chem, 1990, (175): 187.
- [11] Ehrenstein G W. Kunststoffe, 1991, 81(1): 1057.
- [12] 益小苏. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(4): 56.
- [13] 益小苏. 化工进展, 1990, (5): 16.
- [14] 益小苏. 高技术通讯, 1991, 1(7): 25.
- [15] 益小苏, 等. 浙江大学学报, 1991, 25(4): 165.
- [16] 益小苏, 等. 高分子通报, 1992, (2): 85.
- [17] 益小苏, 等. 合成树脂及塑料, 1995, 12(2): 39.
- [18] Becker H, et al. Kunststoffe, 1993, 83(3): 165.
- [19] Bevis M J, et al. Polymer, 1994, 35(12): 2480.
- [20] Bevis M J, et al. in Proc of The International Polypropylene Conference, The Institute of Materials, London, 24- 25 October 1994, P109.
- [21] Bevis M J, et al. Plast Rubb Proc Appl, 1995, 23(2): 71.
- [22] Bevis M J, et al. Polymer, 1996, 37: 2077.
- [23] Bevis M J, et al. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 1997, 35(2): 241.
- [24] Guan Qing, Shen Kaizhi, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 55(13): 1797.
- [25] 官青, 申开智. 高分子学报, 1996, 6(3): 378.
- [26] 官青. 博士学位论文, 1994.
- [27] Bayer R K, et al. Polymer, 1992, 33(2): 233.
- [28] Bin Chung, et al. Adv Polym Technol, 1987, 7(4): 397.
- [29] 姜朝东, 申开智, 方八军. 塑料工业, 1998, 26(1): 81.
- [30] 姜朝东, 申开智, 方八军. 塑料工业, 1998, 26(4): 99.

Technologies Producing Self-reinforced Polymers by Means of Injection Molding

SHEN Kai-zhi¹, JIANG Chao-dong², Li Xiao-yu², FANG Ba-jun¹, CHEN Li-min¹
(1. Department of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. School of Materials Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The main present technologies producing self-reinforced polymers by means of injection molding is summarized. The technologies producing uniaxially self-reinforced polymers (such as high-pressure injection molding, elongational flow injection molding and shear controlled injection molding) and those producing biaxially self-reinforced polymers (such as injection-compression molding, rotational injection molding, oscillation injection molding and shear controlled injection molding) are introduced.

Key words Injection molding; Self-reinforcement

“专论”栏欢迎作者投稿

为配合中国化学会“高分子基础研究王葆仁奖”及“高分子科学创新奖”的评审工作,《高分子通报》设立“专论”栏目,热诚欢迎作者给“专论”栏目投稿,有关该栏目的要求简述如下:

1. 专论应是研究者(包括共同工作者)针对某一科学问题或围绕某一方向和领域开展深入系统的研究工作,并在公开的学术刊物上发表一系列论文后,在此基础上所撰写的总结性论述;
2. 专论的标题应与内容相符,恰如其分地反映内容的主旨;
3. 专论的内容要以本人(包括共同工作者)的研究成果为基础,可以引用他人的相关文献,但仅作专论内容的背景,不能作内容的主体;
4. 投稿时应附上撰写专论所依据的本人(包括共同工作者)已发表论文的抽印本各一份。凡投“专论”栏的文章,一经评审通过,即可优先发表。

《高分子通报》编辑部