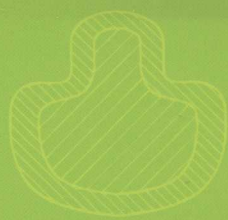
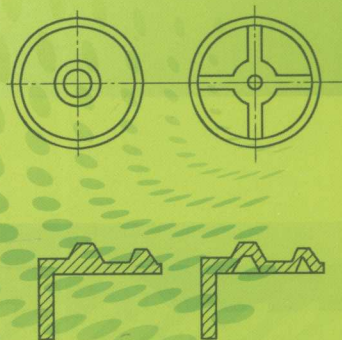


ZHUSU JISHU
JI DIANXING
GONGYI SHILI



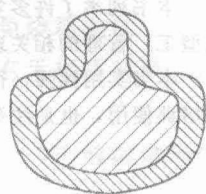
注塑技术及 典型工艺实例

张甲敏 编著



化学工业出版社

ZHUSU JISHU
JI DIANXING
GONGYI SHILI



注塑技术及 典型工艺实例

张甲敏 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细论述了现代注塑工厂工艺技术控制要点,结合典型实例分析了注射成型生产中各种高分子材料生产不同制品的生产工艺,对制品经常出现的缺陷提出了解决方法,是一本具有很强实用性的注射成型生产管理和工艺技术读物。

本书列举了许多实例对注塑技术关键、注射成型制品的质量及其影响因素作了详细分析,汇总了注射成型工厂管理的相关现代管理知识。

本书实用性强,很多内容均是注塑工厂生产技术及科学管理知识的经验总结,可供注塑工厂工人自学或培训使用,也是注塑工厂管理、技术、质检、销售等人员必备的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

注塑技术及典型工艺实例/张甲敏编著. —北京:化学工业出版社, 2010.7

ISBN 978-7-122-08550-4

I. 注… II. 张… III. 注塑 IV. TQ320.66

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 088450 号

责任编辑:宋林青
责任校对:王素芹

文字编辑:徐雪华
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张9¼ 字数227千字 2010年7月北京第1版第1次印刷

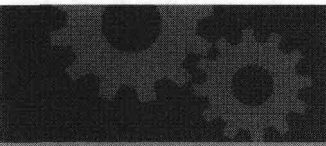
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:26.00 元

版权所有 违者必究



前言

本书是依据注射成型多年的生产实践和工艺研究为基础编写的，目的是为了使读者掌握注塑工艺的调整方法和解决生产中遇到的实际问题。高分子材料在各行各业均有广泛用途，注射成型是高分子材料成型的重要方法，无论从事何行业，都离不开高分子材料成型的制品。在高等教育普及的今天，掌握高分子材料成型技术显得越来越必不可少。为了推进全民对高分子材料及其成型的了解，同时促进从事高分子材料注塑行业的人员技术素质的提高，编写了此书。本书精选内容，使整体框架合理、有序。在编写时充分反映实用性和技术性的特点，充分反映最新的注射成型知识，重在提高注塑行业广大技术人员分析、解决实际问题的能力。

全书共分五章，包括注射成型制品生产和应用的工艺、模具、设备、原材料及相关管理知识，各章节之间内容相互独立又相互联系。

书中主要介绍了注射成型的典型工艺实例。本书的读者主要为注塑企业的技术人员、管理人员和生产人员，可以用做企业培训用书或入门学习用书，也适合相关行业的院校师生阅读。

本书在编写过程中得到了新乡航空工业（集团）原隆航空设备有限公司平原塑料厂赵文庆经理及廉全贵、岳华工程师的大力支持，在此表示衷心的感谢。

本书编写过程中引用了专业杂志中的一些文献，在此表示感谢。由于受知识结构限制，难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

张甲敏

2010年4月于河南科技学院

目录

第一章 绪论	1
一、注射成型基本术语	1
二、注塑工厂管理日清守则	2
第二章 注射成型工艺	3
第一节 注射成型工艺编制	3
第二节 注射成型工艺实例	7
一、剪切速率对 PA6/PP 共混物微观结构的影响实例	7
二、收缩率控制实例	10
三、碱性蓄电池透明塑料壳注射成型实例	14
四、聚醚酰亚胺 (PEI) 制品注射成型	19
五、尼龙 1010 注塑制品设计与制造实例	24
六、聚甲醛 (POM) 注塑成型	27
七、MBS714 塑料注塑成型技术	30
八、聚砜碱性蓄电池壳的研制	34
九、PMMA 注射成型工艺优化实例	40
第三节 多级注塑工艺	43
一、多级注塑工艺	43
二、应用多级注射成型工艺解决制品缺陷	44
第四节 注塑新技术	46
一、热塑性塑料注塑工艺参数优化设计	46
二、高光注射成型及其关键技术	51
三、共注塑工艺及其制品的设计	53
第三章 注塑机润滑保养及注塑模抛光	57
第一节 注塑机润滑保养	57
一、润滑油的更换实例	57
二、注塑机的维护与保养	62
第二节 模具管理及调试	65
一、模具管理	65
二、模具调试	66
三、模具抛光技术	71

第四章 高分子材料注射成型制品缺陷典型实例	73
一、流痕	73
二、气泡	74
三、应力开裂	79
四、纠正深腔壳体凸模偏摆的方法	83
五、巧用浇口解决制品缺陷	84
六、玻璃纤维增强 PA66 注塑制品熔接痕的工艺优化	85
七、注塑制品的翘曲变形分析	89
八、材料流变性能对注塑制品熔接痕的影响	91
九、注射成型中顶杆印迹现象的解决方案	96
十、环境湿度对尼龙 66 性能的影响及其时间效应	97
十一、PC 制品常见缺陷分析实例	101
十二、PS 注塑制品缺陷预防实例	110
十三、PP 注塑制品缺陷解决方法	113
十四、热塑性聚氨酯注塑制品缺陷原因分析	115
第五章 注塑工厂相关其他知识	119
第一节 流道凝料和边角料的回收	119
第二节 产品的检验	120
一、品质检查	120
二、建立完善的品质保证体系	120
三、选择恰当的控制方法	120
四、实现品质的网络化管理	121
五、典型塑料制件技术条件	121
第三节 循环冷却	122
第四节 着色	125
一、注塑产品色差控制技术	125
二、色差控制技术典型实例	128
第五节 塑料性能检测	132
一、熔体流动速率	132
二、力学性能检测	133
三、检测问题讨论	136
第六节 热塑性塑料的鉴别	140
第七节 电脑注塑机安全操作规程	141
参考文献	142

第一章 绪论

一、注射成型基本术语

1. 塑料的定义及组成

三大高分子合成材料（合成树脂、合成橡胶、合成纤维）成为当今材料工业的一个重要支柱，其中合成树脂的产量最大，应用最广。塑料是以合成树脂为主要成分，加入各种能够改善其加工及使用性能的添加剂，在一定温度、压力等条件的作用下，能够塑化流动成型制成设计要求的形状，并可在常温、常压下保持此形状的一类材料。根据定义，可见塑料在一定条件下具有塑性，具备连续变形的能力；主体成分为树脂；常温常压下为具有一定强度和固定形状的塑性或刚性材料。

树脂是塑料的主要成分，它决定着塑料的基本性能。树脂按其来源可分为天然树脂和合成树脂。除树脂外，绝大部分的塑料中还需要加入各种添加剂以改善其加工及使用性能。常用的添加剂种类有增塑剂、稳定剂、润滑剂、着色剂、阻燃剂、抗静电剂、抗氧化剂、填料及发泡剂等。有些塑料可不加任何添加剂，如聚四氟乙烯塑料，此种塑料称为单组分塑料，否则称为多组分塑料。

2. 注射成型工艺相关概念

① 注射成型 注射成型又称注塑。它是将塑料粒料或粉料放入注塑机的料斗，经过加热、压缩、剪切、混合和输送作用，使物料进入机筒并塑化和熔融，然后用压力注射入模具中，经冷却定型，打开模具，取出制品，得到具有一定几何形状和精度的塑料制品。

注射成型过程包括合模、注射、保压、冷却、开模、取出产品。重复执行这种作业流程，就可连续生产制品。

② 注塑机 是完成注射成型过程的设备，完成注塑工艺的主要部分为合模装置与注射装置。合模装置的功能是开闭模具以执行脱模作业。注射装置的功能是将塑料在机筒中加热熔化后再经喷嘴射入模具内。

③ 注塑模具 是指为了将塑料制成某种形状，而用来承接射出流体的金属制模型。并用冷却水、油、加热器等进行温度控制。塑料从浇口进入模具内，经冷却定型，最后由脱模机构顶出得到制品。

④ 塑料制品 由流入熔化塑料的浇口、导入模槽的流道与制品部分所构成。

⑤ 再生料 成型制品中的浇口与流道并不属于产品，因此该部分往往被废弃，或者粉碎后再度用作成型专用材料，这就称为再生料（回收料）。再生料可以单独作为成型专用材料使用，也可以配合新料使用。可以造粒后使用，也可以直接使用。

⑥ 成型条件 是指为了获得所需的塑料制品，而利用注塑机的成型时间、机筒温度、模具温度、成型压力、射出速度等组合成无数个设定条件。由于可获得的制品外观、尺

2 第一章 绪论

寸、力学性能会因成型条件而异，因此要找出最佳的成型条件，就必须具有熟练的技术与经验。

二、注塑工厂管理日清守则

质量

当班产品当班验，材料批号要记全，效率效益不偏废，质量赔偿切莫忘。

工艺

首件三检按要求，工艺记录要规范，按工艺、按图纸、按标准生产。

工装设备

去黄袍，清死角，铁见光，漆见本色；整齐、清洁、安全、润滑；电线无裸漏，箱盖要到位；模具除水防锈，外表清洁，摆放整齐；设备、模具维修质量不影响效率和效益。

材料物耗

原材料：限额领料，无撒漏料。

废料：退库废料无大块，飞边、料把不掉地；能粉碎的全粉碎，不能粉碎的分类清；清洗机筒再生料，挑选确保不堵孔。

工具刀片：以旧换新，限量发放，多用自购。

生产计划

交接班见面不停机，完成定额班产量，停机（任务完成）打完残存料，模具闭合留间隙，日清核算无差错，产量反馈不超天。

文明生产

模具：定位、定架、定区域、定方向。

型芯：摆放整齐、账物相符、下落明确、定期回收。

能源：人走灯灭、扇停，需要一个开一个。无人操作设备不准升温，循环水无溢流。生产现场照明、电扇由当班工段负责开关。

安全：严格执行安全操作规程。禁用明火，禁用改锥剔料把。讲文明、讲礼貌，正确穿戴劳保用品。

定置管理：图、置一致。

卫生：地面看到处无纸片，油迹；墙壁、窗台等手摸到处无灰尘；洗手池干净卫生无杂物；自行车放车棚内，摆放方向要一致。

劳动纪律

不迟到、不早退、不中间溜号；不串岗、不聊天、不到处乱逛、不睡觉、不反锁门；请假要填请假单，批准方可离厂。

第二章 注射成型工艺

第一节 注射成型工艺编制

注射成型一般都是连续不间断进行,要保证生产的正常进行,现场工程师就要提前制定出合理科学的工艺规程和操作规程。塑料注塑成型的操作人员需要严格按照每个零部件的成型工艺规程和操作规程操作。先进的工艺规程和操作规程的制定是必不可少的,对于工程塑料制件的生产更是如此。

正确的工艺编制,除需要掌握注塑工艺、设备、模具、高分子物理、高分子化学、化学热力学、化学动力学等方面的知识,还需要掌握使用的塑料的工艺性能、设备液压及电气系统工作原理、模具的结构、操作人员的知识结构、操作习惯、工艺中各参数的调整方法及作用、环境温度等因素对成型的影响。

最佳成型工艺应满足最低的废品率和尽可能高的生产效率。目前新式电脑注塑机性能优异,在科学合理的工艺条件下,废品率均可控制在千分之五以下。生产效率直接关系到工厂的经济效益,在保证最低废品率的前提下,通过成型工艺的编制,可以达到提高经济效益的目的。

通用塑料由于成型温度区间大,成型易于操作,可以制定简单的成型工艺指导生产。而工程塑料大多成型温度区间小,产品质量对成型工艺敏感,所以必须掌握一套正确的成型工艺编制方法来指导生产。

1. 编制注射成型工艺的一般步骤 (见图 2-1)

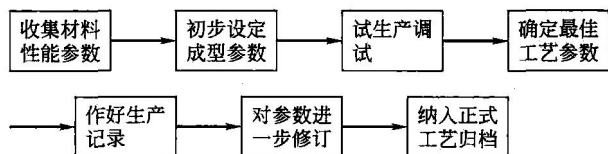


图 2-1 编制注塑成型工艺的一般步骤

2. 各步骤中的工作要点

(1) 收集材料性能参数

主要有材质证明、进厂样条测试时的工艺参数、材料性能手册等。进厂性能测试可以根据需要对熔融指数、拉伸强度、冲击强度、硬度、阻燃性、杂质等指标选择进行。比如根据熔融指数可以找到材料的最佳成型温度区间。

热塑性塑料的充模能力与塑化性能可通过注射最高温度、压力及最小注射周期判断。最高温度和压力是指根据熔料充满模腔的难易程度与所施加的温度压力关系得到的满足工艺的最高温度与压力。最小注射周期是指注射一个完整塑料件所需的最短周期,它表征了熔料的

4 第二章 注射成型工艺

充模与塑化的速度。

塑料的特性：力学性能，包括拉伸、压缩、弯曲、剪切、冲击强度、硬度、耐磨性、疲劳特性、蠕变载荷变形等；热特性，包括成型温度范围、热膨胀率、热变形温度、燃烧性、脆化温度、低温特性等；电性能，包括绝缘性、表面静电等；化学特性，包括耐药品化学性、吸水吸湿性、透气性、毒性、与内装物的化学相容性等；光学特性，包括光线透过率、透明度、耐光性、放射性变化；其他特性，包括收缩性、密度、流动性、着色性、适印性等。

(2) 初步设定成型参数

可以使用塑料成型工艺过程卡片进行。塑料成型工艺过程卡片包括以下内容：

产品名称、图号、零件名称、图号；

使用材料的名称、牌号、形状、颜色；

每班产品材料用量、每模材料用量、每模件数、每件毛重、每件净重、每件工艺定额；

嵌件图号、名称、数量、来源；

材料及零件处理规范：材料预处理使用设备、温度、时间；零件后处理设备、温度、时间、冷却方式、交待何处；

工艺规范：模具温度（冷却水的进出路线等）、机筒温度（一区、二区、三区）、喷嘴温度；合模压力、注射压力、保压压力、背压、总压力；闭模时间、注射时间、保压时间、冷却时间；注射速度、合模速度、开模速度、加料量（缓冲垫）；

脱模剂：名称、牌号、生产单位；

工步名称及内容：烘料；安装模具（通冷却水）；注塑；去浇口和毛刺；检验；每工步操作要领。

工装：注塑模；扳手；剪刀（单面刀片或自制工具）；卡尺；千分尺。

(3) 试生产调试

按照材料性能参数设定烘料工艺、机筒温度、模具温度。给设备升温。根据形状类似产品的成型参数设定成型时间、压力等参数。根据模具厚度、结构设定开、合模限位及顶出制品方式。待温度升到设定数值，启动油马达，空运转 3~5min。低速试运行，观察设备、模具运行状况，待满足正常工作条件时，旋至半自动或全自动成型。

(4) 确定最佳工艺参数

最佳工艺参数是指既能满足产品质量要求，又具有较高经济性能的工艺参数。最佳工艺参数包括温度的设定、锁模力参数的设计、开合模参数的设计、顶出参数的设计、抽芯参数的设计、注射参数的设计、保压切换方式的选择、保压参数的设计、冷却时间的设计、塑化参数的设计、塑化背压的设定、气体辅助注塑参数的设计。

温度的设定，主要包括机筒温度、模具温度、液压油温度。机筒温度一般应高于物料的熔融温度，低于其分解温度。为提高生产效率，在满足制品外观质量的前提下，温度设定应尽可能偏低，注射出的熔体温度高于熔融温度 20℃ 左右即可。

锁模力参数的设计对成型高精度的制品、保护模具、延长模具寿命、降低模具及设备的维修成本具有重要的意义。缩模力要与注射压力相匹配。

开合模参数的设计，行程要合理，速度要科学适宜。顶出参数的设计，顶出速度、压力、行程要符合制品脱模要求。抽芯参数的设计，要抽芯到位、稳定可靠。

注射参数的设计，注射时间、压力、速度满足成型要求。

保压切换的选择，根据产品需要选择位置、压力、时间切换。

保压参数的设计，包括压力、时间、梯度的设计。

冷却时间的设计，包括时间、方式、介质的正确选择。

塑化参数的设计，包括压力、流量的选用。塑化背压的设定，要考虑成型材料的特性。

气体辅助注塑参数的设计，主要是气体延迟时间、压力的正确选择。

(5) 作好生产记录

生产记录包括试模记录（见表 2-1）、生产工艺记录（见表 2-2）、首件产品检验记录（见表 2-3）等。生产中除了要注重产品的外观质量外，还要注重产品的尺寸及质量（g）的变化情况。

表 2-1 试模记录

模 号	零件名称	操作人	工程师	检验人	模具设计	模具制造	产品设计
使用设备	设备编号	使用材料	材料批号	塑件净重	塑件毛重	塑机说明	特殊说明
温度/℃	喷嘴	前	中	后	定模	动模	
压力/MPa	一级注射	二级注射	背压	时间/s	注射	保压	冷却
流量/%	一级注射	二级注射	主要尺寸 /mm	长	宽	高	壁厚

表 2-2 生产工艺记录

班次	料筒温度 /℃	前	中	后	注射速度 /%	一级注射	二级注射
操作人	时间 /s	注射	保压	冷却	产品质量状况		

表 2-3 首件产品检验记录

技术要求	自检	互检	专检	班次
				生产数
				合格数
				废品
判定结果				

产品的外观质量主要包括：欠注（未注满）、分型线明显（跑料）、凹陷（塌坑或缩痕）、变色（分解纹）、暗纹（黑印）、熔接痕（合料纹）、银丝（水纹）、剥层（起皮）、流动痕（水波纹）、喷射流（蛇行纹）、变形（翘曲、扭曲）、光洁度差（划伤、划痕）、龟裂（裂

纹)、无光泽(不亮)、气泡(空洞或中空)、透明度差(发雾)、白化(有白印)等。

产品的尺寸要根据产品的使用条件,重点控制关键尺寸(如配合尺寸、容器壁厚等)。对产品进行称量是一种控制制品尺寸的快速有效的方法。

(6) 对参数进一步修订

生产中当出现连续两件废品时,要及时对工艺进行修订,并对影响因素进行认真分析并做记录。该记录纳入生产操作要领。

操作要领应包括:产品生产中可能或出现过的缺陷以及采取的相应对策;对制品正常生产必不可少的操作要诀等。如交接班见面不停机,对于注塑成型至关重要。生产中交接班停机造成很大的浪费,因材料受热时间长就要老化分解,而且操作者还可以找到很多理由,所以必须列入操作要领并从严考核。

(7) 纳入正式工艺归档

编制正式工艺通知单经审核、会签、标准化、批准后归档。

(8) 编制工艺文件常用的术语

工艺:使各种原材料、半成品成为产品的方法和过程。

工艺文件:是用来指导操作者和用于生产管理和工艺管理等的各种技术文件的统称。

工艺性分析:是工艺人员对产品设计工艺性进行分析和评价,并作出评价结论的过程。

工艺性审查:是指工艺人员对产品工作图设计工艺性进行审查,并签署审查意见的过程。

工艺质量评审:是对工艺总方案、生产说明书等工艺文件、关键件、重要件、关键工序的工艺规程、特种工艺技术文件的正确性、合理性、可行性、安全性和可检验性进行评审、分析与评价的过程。

生产过程:是指原材料转变为成品的全过程。

工艺过程:是指改变生产对象的形状、尺寸、相对位置和性质使其成为成品或半成品的过程。

工艺规程:是指规定产品或零、部、整件制造工艺过程和方法等的工艺文件。

工艺性能:指对原材料使用某种加工方法以获得优质制品的可能性或难易程度。

工艺过程卡片:是指以工序为单位简要说明产品或零、部件的加工过程的一种工艺文件。

工艺标准:是指为保证产品达到规定的质量要求,对工人、工艺装备、工艺方法、工艺管理、原材料、工艺参数、生产环境或它们之间合理的结合而制定的标准。

3. 塑料成型工艺智能优化进展

(1) 注射成型是一个具有非线性和时变特征的多参数相互作用的复杂过程。成型过程中工艺参数的取值直接影响到最终制件质量的优劣,尤其是各个压力参数对制件的最终质量有很大的影响,而其他工艺参数的取值例如模具温度、熔体温度等又会影响各压力值的大小。在整个成型过程中,各工艺参数对压力的影响关系具有很大的非线性特征,因此可以通过优化与压力相关工艺参数的方法达到优化压力的目的。计算机辅助工程(CAE)的应用为工艺优化和模具设计的改进提供了极大的方便。使用计算机模拟不需进行大量的实验就可判断出所用工艺条件的适用性,节省了时间和成本。利用CAE模拟结果,借助于优化算法,对优化模具设计参数和成型工艺参数十分重要,可从根本上解决依赖经验及技巧的问题。采用Moldflow对注射成型过程进行数值模拟计算并使用BP人工神经网络结合Taguchi实验设计

方法的算法可以对工艺进行了优化。

(2) 建立的三参数输入、单值输出的两层 BP 网络结构, 经学习训练后能较准确可靠地预测工程上需要选取的注塑参数值, 经试验验证是可行的。使用神经网络参数预测方法能节省参数调试时间, 节省原材料, 提高工效。该方法简便易行, 应用非常方便, 具有工程实用价值。人工神经网络在用样本进行学习训练时, 随着随机产生的初始权值的不同, 学习过程也不相同, 但网络最终都会趋于收敛, 预测的结果趋于一致。网络具有良好的稳定性和可靠性, 能广泛应用于注射成型各种工艺参数值的快速预测和选取。在建立应用广泛的数据库方面, 可作为一种有效的新方法。

(3) 注塑过程关键的 3 个阶段是塑化、注射和模塑, 最重要的相关工艺参数是温度、压力和相应的作用时间。考虑因素间的耦合, 优化参数最终只选取那些对制品质量独立起作用的工艺因素。质量指标根据产品设计要求和使用情况来确定。成型工艺的制定是一项影响因素多和经验性强的复杂技术工作。高聚物熔体的流变、传热等复杂的物理动力过程, 增加了实际生产中工艺控制的难度, 成型参数与制品质量间缺乏精确的解析表达, 限制了传统的最优化方法的应用。这些因素使得工艺的优化, 长期以来主要依靠工艺师的经验通过反复试凑 (trialanderror) 来实现。近几年, 数值仿真和人工智能技术的崛起, 促使许多业内学者和生产商借助这些新技术在优化配置工艺参数方面做了大量的工作。

(4) 采用 Fractional Factorial 方法, 用尽可能少的实验从众多的实验因子中优选出与实验目标密切相关的重要因子和交互因子, 为进一步的实验提供可靠依据。采用 Taguchi Method 优化工艺参数, 获得最佳工艺配方, 从而提高制品质量。

工程塑料成型工艺的正确编制对降低制品废品率, 提高生产效率起着至关重要的作用。快速编制工艺需要掌握正确的编制方法, 按照一定的步骤顺序进行, 而且还需要相应理论知识及实践经验的准备。

第二节 注射成型工艺实例

一、剪切速率对 PA6/PP 共混物微观结构的影响实例

PA6 具有良好的综合性能, 广泛应用于汽车、电子电气等领域。PA6 强极性的特点使其吸水率大, 影响制品的尺寸稳定性和电性能。聚丙烯 (PP) 作为通用热塑性塑料, 力学性能较优异, 吸水性小, 耐油及耐化学性能优良, 易加工且成本较低, 并有突出的耐应力开裂性和耐磨性。为此, 将适量的 PP 与 PA 6 共混可以克服 PP 及 PA6 固有的缺点, 性能上取长补短。由于 PA6/PP 具有优良的综合性能且价廉物美, 日益受到关注。但对共混物微观结构与剪切速率的关系报道较少。本工作使用马来酸酐 (MAH)、苯乙烯 (St) 多单体熔融接枝聚丙烯 [PP-g-(MAH-co-St)] 作为增容剂, 得到 PA6/PP 共混物, 在不同剪切速率下对 PP/PA6 共混物的微观结构进行了研究。

1. 实验部分

(1) 主要原料

PA6, 日本宇部兴产株式会社产品; PP, S1003, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司产品; PP-g-(MAH-co-St), 自制。

(2) 试样制备

将干燥好的 PA 6、PP 和 PP-g-(MAH-co-St) 按一定配比混合后, 用 SHL-35 型双螺杆挤出机(上海塑料机械厂)熔融挤出造粒, 机筒温度 $200\sim 240^{\circ}\text{C}$, 粒料干燥后用 ZG-630 型注射机(浙江塑料机械厂)制成标准样条。1# 试样: $m(\text{PA6})/m(\text{PP})$ 为 $70:30$; 2# 试样: $m(\text{PA6})/m(\text{PP})/m[\text{PP-g}(\text{MAH-co-St})]$ 为 $70:25:5$; 3# 试样: $m(\text{PA6})/m(\text{PP})/m[\text{PP-g}(\text{MAH-co-St})]=70:20:10$ 。

(3) 测试与表征

拉伸性能和弯曲性能用台湾 GOTECH 检测仪器有限公司生产的 GOTECH-2000 型拉力试验机, 按 ASTM D638 (2003) 和 ASTM D790 (2003) 测定, 拉伸和弯曲速率分别为 50mm/min 和 10mm/min ; Izod 缺口冲击强度用承德金建检测仪器有限公司生产的 XJUD-5.5 型冲击试验机, 按 ASTM D256 (2006) 测定。

扫描电子显微镜 (SEM) 观察: 将试样在液氮中冷却后淬断, 以二甲苯为溶剂, 加热回流 24h, 刻蚀掉 PP 相。对断面真空镀金后采用日本 Hitachi 公司生产的 S-450 型扫描电子显微镜观察。

共混物的熔体流动速率 (MFR) 按 ASTM 1238 (2004) 用 XRZ-400 型熔体流动速率测定仪(吉林大学实验仪器厂)测试。共混物黏度用 Rosand 公司(英国)生产的 Rh-2000 型毛细管流变仪测试, 毛细管直径 1mm , 长度 16mm , 温度 240°C , 剪切速率 $100\sim 5000\text{s}^{-1}$ 。将 1g 左右的接枝物 PP-g-(MAH-co-St) 加入到 80mL 的二甲苯中, 加热回流 24h, 除去接枝过程中可能生成的聚马来酸酐、苯乙烯马来酸酐共聚物以及残存的马来酸酐, 过滤、干燥得到纯化的接枝产物。PP 和纯化后的接枝物 PP-g-(MAH-co-St) 经 220°C 热压成膜, 膜厚约 $20\sim 50\mu\text{m}$ 。利用美国尼高利公司生产的 Nicolet 560 型红外光谱仪分析试样。定量分析时以 2723cm^{-1} 处的 PP 特征峰作为内标分别对红外 (IR) 谱图上的羰基特征峰 (1782cm^{-1} 和 1857cm^{-1}) 和 PP 特征峰 (2723cm^{-1}) 的峰面积进行积分, 两峰面积之比即为两基团吸光度之比, 它反映了 PP 上 MAH 接枝量的相对大小, 即 MAH 的相对接枝率。

2. 结果与讨论

(1) 红外分析

从图 2-2 看出, 2723cm^{-1} 处为 PP 分子链上甲基的特征峰; 1782cm^{-1} 和 1857cm^{-1} 处为酸酐环上的羰基吸收峰, 表明马来酸酐成功接到 PP 分子链上, 相对接枝率为 1.84; 702cm^{-1} 处为苯环的特征吸收峰, 表明 St 参与了接枝, 并接枝到 PP 分子链上。

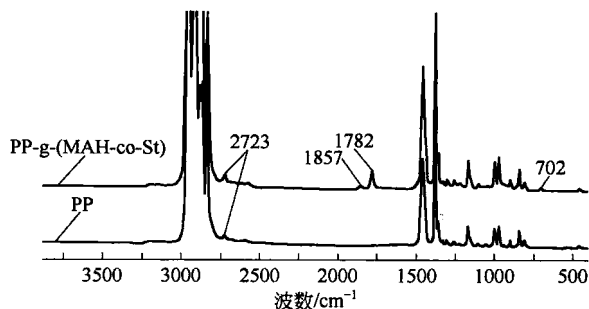


图 2-2 PP 和 PP-g-(MAH-co-St) 的 IR 谱图

过程中 PP-g-(MAH-co-St) 中的酸酐基团与 PA6 的端氨基反应, 形成的 PA6-VERSIFY 共聚物作为相容剂, 使得分散相粒径减小、界面厚度增加、界面粘接增强, PP-g-(MAH-co-St) 有效地起到了增容作用。

(2) 力学性能 从表 2-4 看出, 与 1# 试样相比, 2# 试样和 3# 试样的拉伸强度分别提高了 51.0% 和 52.5%; 冲击强度分别提高了 81.7% 和 147.0%, 同时 MFR 值显著降低。这是由于在共混

表 2-4 不同组成的 PA6/PP/PP-g-(MAH-co-St) 共混物的力学性能

试 样	MFR/(g/10min)	拉伸强度/MPa	冲击强度/(J/m)	弯曲强度/MPa
1#	36.12	40.00	25.27	77.79
2#	12.44	60.41	45.92	94.70
3#	6.87	60.99	62.42	91.91

(3) 流变性能

从图 2-3 看出, 加入一定量的增容剂可使 PA6/PP 共混物的假塑性增加, 熔体黏度上升。PP-g-(MAH-co-St) 增容的 PA6/PP 共混物属于剪切变稀的假塑性流体, 非牛顿性比 PA6/PP 简单共混物强。这说明 PA6/PP 共混物中加入 PP-g-(MAH-co-St) 后, PP-g-(MAH-co-St) 与 PA6 及 PP 之间发生了化学反应及物理相互作用, 增加了 PA6 与 PP 之间的黏着力, 使 PA6 与 PP 相间的相互作用增强, 内部层的滑移减少, 从而使共混物的性能得到改善。

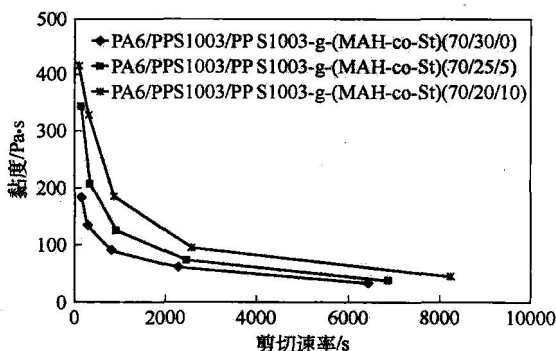


图 2-3 不同组成的 PA6/PP/PP-g-(MAH-co-St) 共混物黏度与剪切速率的关系图 (240℃)

(4) 剪切速率对试样外观及微观结构的影响

图 2-4 为 3# 试样粒料在不同剪切速率下的熔融挤出样条。图 2-4(a) 从右向左依次对应的剪切速率为 99.9s^{-1} , 265.7s^{-1} , 706.5s^{-1} , 1882.1s^{-1} , 5002.7s^{-1} 。图 2-4(b) 从右向左为剪切速率 1882.12s^{-1} 和 5002.65s^{-1} 挤出料条形状放大图。可以看出, 剪切速率为 1882.12s^{-1} 时出现熔体破裂现象, 剪切速率为 5002.65s^{-1} 时严重熔体破裂。

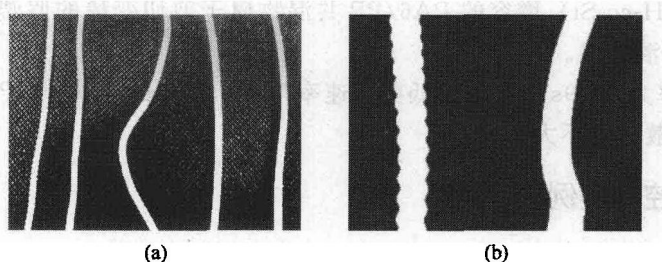


图 2-4 不同剪切速率下 PA6/PP/PP-g-(MAH-co-St) 共混物熔融挤出样条

图 2-5 为 3# 试样在不同剪切速率下熔融挤出样条在液氮中脆断经二甲苯刻蚀掉分散相 PP 的 SEM 图。从图 2-5 中留下的孔洞可以看出, 在剪切速率为 99.9s^{-1} (即较低剪切速率) 下, 得到的分散相 PP 的尺寸较小。从 (a) 到 (b)、(c) 分散相粒径增加, 从 (c) 到 (d) 分散相粒径减小, 从 (d) 到 (e) 分散相粒径又呈增加趋势。由此可见, 剪切速率是影响共混物两相相容性的因素。在低剪切速率下, 共混物黏度较高, 两相界面作用较强, 有利于分散相尺寸减小; 而随着剪切速率的增大, 熔体因切力变稀, 破坏了两相之间形成的界面, 使分散相尺寸变大; 当剪切速率增加到一定程度, 因熔体黏度进一步降低, 两相间可以在相容剂的作用下, 在界面充分形成 PA6-PP 共聚物, 降低了界面张力, 促进了分散相进一步细化。

(5) 小结

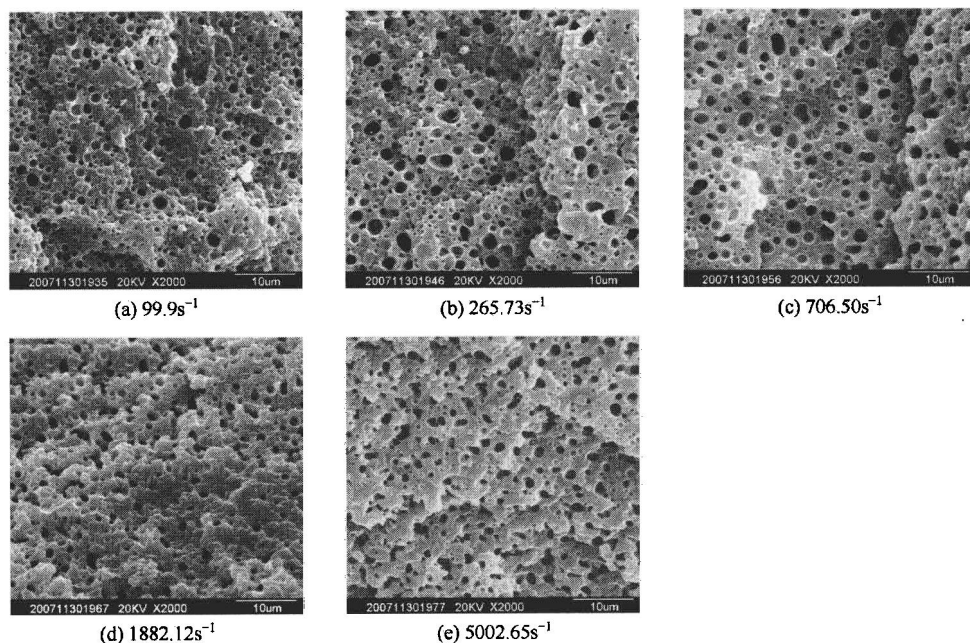


图 2-5 3# 试样在不同剪切速率下的脆断挤出样条经二甲苯刻蚀后的 SEM 照片

① 在 PA6/PP 体系中加入 PP-g(MAH-co-St) 作增容剂, 能有效地改善体系两相间的相容性, 增强两相界面间的粘接强度, 提高 PA6/PP 合金的力学性能。

② 以 5 份或 10 份 PP-g(MAH-co-St) 为增容剂增容 PA6/PP 体系制备合金时, 拉伸强度分别比 PA6/PP (70/30) 提高了 51.6%、59.5%; 冲击强度分别比 PA6/PP (70/30) 提高了 126.2%、189.4%。

③ PP-g(MAH-co-St) 增容的 PA6/PP 共混物属于剪切变稀的假塑性流体, 非牛顿性比 PA6/PP 简单共混物强。

④ 在剪切速率为 99.9s^{-1} (即较低剪切速率) 下, 得到的分散相 PP 的尺寸较小。剪切速率高对 PP 的分散影响不大。

二、收缩率控制实例

近几年, 我国汽车行业取得长足发展, 且汽车部件的塑料比例逐年上升。塑料保险杠因具有一定的弹性, 吸收冲击能量大, 冲击力不大时易于复原等优势而越来越受欢迎。其中, 聚丙烯 (PP) 保险杠已占塑料保险杠的 70%。目前, 国内 PP 保险杠专用料几乎被进口料垄断, 因此, 现有保险杠模具及油漆后保险杠制品的尺寸都是按进口料设计的, 若专用料收缩率与进口料不一致, 会直接导致制品脱模困难、保险杠尺寸不匹配, 而使装车困难。

1. 实验部分

(1) 原料

PP: PP1, PP2, PP3, 中国石化上海石油化工股份有限公司塑料事业部 (简称上海石化) 生产; 弹性体、填料、功能 PP、成核剂, 均为市售前后保险杠专用料, M800BP、侧护板专用料 M1000SP, 上海石化生产; D, 进口前后保险杠专用料; C, 进口侧护板专用料。

(2) 收缩率测试

采用 ASTM D 638—2003 标准制备拉伸样条, 测试模具长度为 L_0 。按测试要求处理后的样条长度为 L_1 , 收缩率按式(2-1) 计算:

$$\text{收缩率} = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100\% \quad (2-1)$$

2. 控制收缩率意义

(1) 常规收缩率

常规收缩率是指样条成型后, 在室温下放置 24h 测试的收缩率。该值考察保险杠脱模收缩率, 由于保险杠制品较大且复杂, 若收缩率与现有模具不匹配, 则保险杠脱模困难。

(2) 热处理收缩率

热处理收缩率是指将常规收缩率测试后的样条在 90°C 烘箱中烘 2h 后, 在室温下放置 24h 测试的收缩率。该方法模拟保险杠油漆过程, 若由此产生的保险杠二次收缩, 与现有进口料生产的保险杠收缩率不一致, 则装车匹配性差。

由此可见, 专用料脱模收缩率和热处理收缩率应与进口料保持一致, 过大或过小均不合适。

3. 结果与讨论

(1) 收缩率

表 2-5 为大众公司桑塔纳汽车前后保险杠及侧护板用进口 PP 专用料收缩率。

表 2-5 进口 PP 专用料收缩率

试 样	常 规	热处理
D	1.0050	1.2290
C	0.6516	0.8591

从表 2-6 可以看到, 收缩率大小与结晶温度和结晶度明显相关。PP2 的结晶温度和结晶度最高, PP3 最低, 导致 PP2 收缩率最小。因此, 可适当调节 PP 的相互比例来达到调节专用料收缩率的目的 (见表 2-7)。

表 2-6 3 种 PP 收缩率对比

试 样	结晶温度/ $^\circ\text{C}$	结晶度/ $\%$	收缩率/ $\%$
PP1	121.49	42.39	1.143
PP2	129.48	43.49	1.135
PP3	114.10	40.01	1.302

表 2-7 不同比例 PP 对专用料收缩率的影响

试 样	常规	热处理
PP1/PP2/PP3 = $a : b : c$	0.664	0.765
PP1/PP2/PP3 = $(a \times 0.6) : (b \times 1.7) : (c \times 2.2)$	0.616	0.718

(2) 填料对收缩率的影响

填料是增加保险杠专用料刚性的重要手段, 也是控制专用料收缩率的主要方法之一。

① 粗细填料对收缩率的影响 由表 2-8 可以看出, 较粗填料的收缩率小于较细填料的收缩率, 这是因为较粗填料粒子比表面积小, 填料与树脂的界面较少, 故收缩率较小。当两者复配时, 收缩率更小。显然, 细粒子填补了粗粒子间的缝隙, 填料的密实度增加, 与树脂的界面更少, 使收缩率降低。