

精密注射成型 工艺、材料和应用

[德] Jehuda Greener 编著
Reinhold Wimberger-Friedl
谢鹏程 李 琳 杨卫民 焦志伟 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

精密注射成型

工艺, 材料和应用

[德] Jehuda Greener 编著
Reinhold Wimberger-Friedl

谢鹏程	李琳	杨卫民	焦志伟	译
丁玉梅	程实	马昆	王峰	
刘肖英	常乐	钟祥烽	张磊	
蒋晨	邵建波	周寅鹏		



机械工业出版社

本书主要介绍了精密注射成型过程中的工艺流程,注射设备要求,注射成型使用的材料要求和应用精密注射模具的技术内容。重点介绍精密注射先进技术。全书共分11章,包括精密注射成型、制品尺寸与形状的不稳定性、注射成型中的尺寸精度;技术现状和挑战、光盘双折射模型、注射成型材料的收缩、注射成型结晶型材料结构演变的预测、吸水及老化引起的PC光盘变形、注射成型在微流控技术中的应用、微注射成型、精密注射成型的精确过程控制、精密注射成型机硬件。

本书适合精密注射成型专业人员参考,也可相关专业职业院校师生学习提供帮助。

版权登记号:01-2011-5514

Copyright of the English edition ©2006 Carl Hanser Verlag
GmbH&Co. KG, Munich/FRG.

All Rights reserved.

Copyright of the Chinese simplified translation ©----China Machine Press.
Authorized translation from the original German language edition published
by Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich/FRG.

本书中文简体字版由 Hanser 授权机械工业出版社独家出版。版权所有,侵权必究。

本书版权登记号:图字01-2011-5514号

图书在版编目(CIP)数据

精密注射成型:工艺,材料和应用/(德)格林纳,(德)弗里多
编著;谢鹏程等译.—北京:机械工业出版社,2013.10
ISBN 978-7-111-44182-3

I. ①精… II. ①格…②弗…③谢… III. ①注射 IV. ①TQ320.66

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第228363号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:曲彩云 责任编辑:曲彩云

版式设计:霍永明 责任校对:张媛

封面设计:姚毅 责任印制:乔宇

北京机工印刷厂印刷(三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2014年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm·17.5印张·347千字

0 001—2 000册

标准书号:ISBN 978-7-111-44182-3

定价:98.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

策划编辑:(010)88379772

社服务中心:(010)88361066

网络服务

销售一部:(010)68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010)88379649

机工官网:<http://www.cmpbook.com>

读者购书热线:(010)88379203

机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

封面无防伪标均为盗版

序 言

毫无疑问，消费电子技术和信息技术在过去三十年中所取得的前所未有的进展完全得益于塑料加工技术的创新，它使得众多新技术都能够用于制造吸引普通消费者的物美价廉的新产品。塑料工业领域发展的转折点源于 1982 年索尼与飞利浦公司联合推出的光盘（CD）产品。CD 给音乐产业带来了一场革命，但它在市场中获得成功的前提是价廉且耐用。这种需求推动了传统注射成型技术的彻底转变和再创造——为新产品提供全新的制造技术。光盘以及光盘系统元件的注射成型，要求对机器设计、模具设计、过程控制、材料选择、产品特性和制造技术进行重新审视，发现通常采用的与“低端科技”应用相关联的常规注射成型必须改变，才能满足微电子工业严苛的公差与质量要求。现在，众多消费电子产品和商业电子设备及元件（如手机、数码相机、大存储设备、高精度生物医学元件、微流控系统以及其他各种光学元件）都依赖精密注射成型技术来实现大批量及低成本的生产。

本书汇集了业内顶尖专家对与精密注射成型相关的关键技术的介绍，涵盖材料、工艺、软件和硬件等多个方面，但全文并没有因此而变得复杂和繁琐，而是着力于深入地呈现目前在精密注射成型领域对重要的基础性和应用性科学技术问题的理解。事实证明，精密注射成型可以归入传统注射成型的一个独特子类，且具有明确的设计、优化和独有的加工性能标准。

感谢本书编辑 Christine Strohm、Shannon Kelly Proulx 以及所有编者，感谢他们在完成这样一个极具挑战性项目的过程中，所给予我们两位工业界科研人员的耐心和理解。

Jehuba Greener

Rochester, NY

USA

Reinhold Wimberger-Friedl

Eindhoven

The Netherlands

目 录

序言

1 精密注射成型	1
1.1 引言	1
1.2 精密成型的 M-链	1
1.3 尺寸完整性	3
1.3.1 压力历程	4
1.3.2 冷却应力	6
1.3.3 收缩	7
1.3.4 翘曲	7
1.4 尺寸稳定性	8
1.5 数值模拟	10
1.6 小结	11
2 制品尺寸与形状的不稳定性	14
2.1 引言	14
2.2 蠕变-回复: 等温	14
2.3 蠕变-回复: 非等温	15
2.4 伴随物理老化的非等温蠕变回复	18
2.5 成型过程中复杂的载荷方式	20
2.6 由快速测试预测长期尺寸不稳定性	20
2.7 讨论	21
2.7.1 线性粘弹理论的适用性	21
2.7.2 决定不稳定性的因素	21
2.7.3 相关现象	22
2.7.4 体积松弛和冷却应力	22
3 注射成型中的尺寸精度: 技术现状和挑战	24
3.1 引言	24
3.2 收缩和热应力	24
3.3 影响收缩的参数	25
3.4 注射成型收缩的预测	26
3.5 收缩模拟技术现状	27
3.5.1 PVT 方法	27
3.5.2 统计方法	27
3.5.3 热力学方法	29

3.6 收缩的弹性模型	30
3.6.1 模型的物理基础	30
3.6.2 定义和主要方程	31
3.6.3 收缩方程组的导出	34
3.7 收缩的粘弹性方法	37
3.8 可靠的固化标准和固体状态下的松弛	40
3.8.1 固化标准与应力及收缩的相关性	42
3.9 结晶型聚合物的收缩以及热应力	44
3.10 成型后的尺寸不稳定性	46
4 光盘双折射模型	50
4.1 引言	50
4.2 热应力和双折射	51
4.3 应力-光学行为	53
4.3.1 应力-光学定律和光弹性	53
4.3.2 线性粘弹性和光弹性	54
4.3.3 时间-温度叠加	55
4.3.4 光弹性实验	55
4.3.5 关于自由体积理论的体积松弛现象	57
4.4 材料数据	59
4.5 注射成型中心进浇圆片的双折射	61
4.5.1 物理模型	61
4.5.2 残余应力和双折射	64
4.5.3 数学模型	65
4.5.4 数值模拟结果及分析	69
4.6 结束语	82
5 注射成型材料的收缩	86
5.1 引言	86
5.2 充模和保压分析	86
5.2.1 材料的性能	87
5.2.2 几何参数	88
5.2.3 简化数学分析	89
5.2.4 控制方程的求解	90
5.3 冷却分析	90
5.4 收缩和翘曲预测	91
5.4.1 残余应变方法	91
5.4.2 残余应力模型	92
5.5 材料数据问题	94
5.6 混合模型	94

5.6.1	简化符号	95
5.6.2	b_i 的预测	97
5.6.3	模型的使用	98
5.7	非填充 PP 的模型使用结果	99
5.8	其他材料的模型使用结果	102
5.8.1	ABS	102
5.8.2	PC	103
5.8.3	PC + ABS 共混物	105
5.8.4	PBT	106
5.9	填充材料	107
5.9.1	玻纤增强 PA66	107
5.9.2	云母填充 PBT	108
5.10	结论	110
6	注射成型结晶型材料结构演变的预测	112
6.1	引言	112
6.2	材料结晶方式	113
6.3	描述基础过程的匹配参数	116
6.4	对静止熔体的基本理解	119
6.5	流动诱导结晶的基本原理	121
6.6	展望	123
7	吸水及老化引起的 PC 光盘变形	126
7.1	引言	126
7.1.1	吸水作用	127
7.1.2	物理老化	127
7.2	由于吸水和体积松弛而产生的光盘翘曲	128
7.2.1	实验介绍	128
7.2.2	模型	128
7.3	PC 的吸水作用和膨胀	130
7.3.1	模型	131
7.3.2	膨胀与扩散的测量方法	133
7.3.3	膨胀	134
7.3.4	水的扩散	135
7.4	高温存储中 PC 基片的体积收缩率	136
7.4.1	测量	136
7.4.2	模型	136
7.5	结论	138
8	注射成型在微流控技术中的应用	140
8.1	引言	140

8.2 微流控技术	141
8.2.1 基本概念	141
8.2.2 微/纳米流控系统功能	144
8.3 模具制作 (制版)	146
8.3.1 LIGA	147
8.3.2 UV-LIGA	153
8.3.3 模具制作方法的比较	158
8.4 微注射成型技术及其应用	160
8.4.1 CD 和 DVD 光盘的注射成型	160
8.4.2 热塑性塑料的微注射成型	162
8.4.3 反应注射成型 (RIM)	167
8.4.4 脱模	169
8.4.5 纳米结构的注射成型	170
8.5 微结构注射成型实验分析	170
8.5.1 微结构注射成型实验	170
8.5.2 微结构的单向模具成型	175
8.6 微结构注射成型的理论分析	177
8.6.1 压力预测分析模型	178
8.6.2 商用软件模拟	179
8.6.3 混合数值模拟	184
8.6.4 热边界条件	189
8.6.5 混合数值计算和热边界条件的测试	190
8.6.6 其他与微流控相关的问题	193
8.7 未来的方向	194
9 微注射成型	200
9.1 引言	200
9.2 技术	201
9.3 模具加工	205
9.4 材料	207
9.5 过程监控和评价	210
9.6 产品性能测试	214
9.7 小结	219
10 精密注射成型的精确过程控制	222
10.1 引言	222
10.2 原理	222
10.2.1 注射成型原理	222
10.2.2 过程控制的基本原理	225
10.2.3 基本设计原理	227

10.3 过程控制技术	231
10.3.1 机器控制	232
10.3.2 状态变量控制	233
10.3.3 设定点控制	234
10.4 精密加工控制的发展	236
10.4.1 方法	236
10.4.2 例 1: DVD 工业中加工范围的确定	239
10.4.3 例 2: 动态反馈	243
10.5 结论	246
11 精密注射成型机硬件	252
11.1 引言	252
11.2 精密注射成型设备	252
11.2.1 液压控制与电动控制的比较	252
11.2.2 螺杆的封闭	257
11.2.3 螺杆塑化熔融	259
11.2.4 机器的布局	259
11.2.5 特殊材料成型	260
11.2.6 制品的自动化取出	261
11.2.7 机器的规格	261
11.2.8 机器综述	262
11.3 模具	262
11.3.1 模具材料的选择	263
11.3.2 制造精度	263
11.3.3 模板锁件	263
11.3.4 分型面	264
11.3.5 模具温度控制	264
11.3.6 模具类型	266
11.4 小结	269

1 精密注射成型

J. Greener, R. Wimberger-Friedl

1.1 引言

过去三十年来，随着信息技术的爆发式增长和大量生产的信息存储设备（如 CD、CD-ROMs 和 DVD）及其他相关产品的出现，注射成型作为大批量生产此类制品的最价廉和最灵活的加工技术而受到广泛关注。近年来，医学诊断中微流控芯片的发展对精密注射成型制件也提出了新的迫切需求；此类制品在生产中的重点是满足极其严格的尺寸公差要求（特别是在亚微米尺度），并在制品的实际使用周期内保持尺寸公差的稳定。由于许多精密元件将应用于各种光电领域，因此对于精密成型制品光电性能的控制至关重要。

由于精密元件对几何特性和功能特性的严苛要求，需要对传统注射成型模塑件的尺寸特性和光电特性的影响因素重新进行系统的审视。书中将逐步展现，精密注射成型是传统注射成型具有明确的设计、优化和独特加工性能标准的特殊子类。本书从材料、工艺以及硬件等不同视角解读精密注射成型技术，并特别指出模塑制品尺寸完整和稳定的重要性。在后面的章节中，将为精密注射成型技术的讨论和研究明确总体框架及关键定义。

1.2 精密成型的 M-链

若想实现严格的尺寸公差和功能公差的要求，就要按照所谓精密成型的 M-链[⊖]对注射成型加工的各个环节进行完整的检查：

- 人力/操作人员（Man/operator）；
- 机器（Machine）；
- 模具（Mold）；
- 方法（Method）；
- 材料（Material）。

虽然如今大部分操作都已完全实现自动化且广泛使用机器人，但在应用注射成型技术时，特别是针对高精度应用来说，技术熟练的操作人员（人力）是必不可少

⊖ 这个术语于 20 世纪 80 年代后期在飞利浦 PMF 精密成型计划中被定义。

少的。这些操作的特点是,通过对专用精密工艺窗口的持续监控和频繁干预来满足产品质量一致性的严格要求。高精密操作需要密切关注各环节的细节,包括材料规格和处理、模具设计、机器设计、系统操作和维护、洁净室操作以及产品处理和检定等,这些都需要技术娴熟、经验丰富的操作人员来完成。

机器是 M-链的关键因素之一。机器用来熔融和塑化材料,并重复精确计量进入模具内的熔融树脂,需要对温度、位移、体积、注射速度和高重复精度地实现注射到保压过程的快速转换进行严格控制(见 1.3 节)。精密注射成型机一般通过精密加工与实现注射精度和重复精度的复杂闭环控制系统进行区分(见第 10 章和第 11 章^[1,2])。微注射机主要用于实现微注射量及精确位移的控制,特别适合于微型制件成型(见第 9 章^[3])。与标准精密注射成型机相比,微注射机需采用不同的过程控制算法,以应对微位移与温度的控制。

模具是 M-链的另一关键因素。模具的所有组件和嵌件必须符合精密加工和装配公差要求(见第 8 章^[4]和第 11 章^[2])。此外,在成型周期内保证模具温度的均匀和稳定是十分重要的,可以通过模具冷却/加热系统的设计和维护以及对模温的严密控制来实现。高温熔体进入模具后,沿分型面垂直方向扩展流动,由于注射熔体产生的胀模力而使模具分离。为确保模塑件尺寸公差要求,模具必须具有足够大的刚度,以减小胀模量并防止成型周期内模具型腔尺寸的波动。

通常,不同类型精密制件的成型需考虑采取不同的成型方法。第一类是常规注射工艺,将高温熔体注射进相对较冷的模具内,并在其中成型制品。模具并不单独为模腔内熔体提供压力,实质上其施力可认为是“被动的”。注压成型是常规注射工艺的改进,在此过程中,压力直接通过模具施加于模腔内熔体(在某种程度上类似于模压成型),且与成型机无关^[5]。在这种情况下,认为模具施力是“主动的”。在成型具有微细表面特征的精密制品(如光盘等)时,注压成型在微细特性复写性方面表现得更具优势(见 1.3 节和第 4 章^[6])。在常规注射成型基础上的其他改进工艺(例如气辅或水辅注射成型^[7]),也被用于减少收缩量、缩痕以及其他表面缺陷。在此类工艺中,二氧化碳或水与熔体一起注入模具,以便更好地控制保压阶段模腔内压力(见 1.3 节)。其他具有代表性的精密注射成型新工艺包括多组分成型、二次注射、嵌出成型和嵌件成型^[8]。聚合物实际收缩量由于预成型嵌件的存在而降低,因此此类成型工艺均可明显改善制品尺寸完整性。

材料是 M-链的最后一个关键因素。材料(聚合物)特性决定了模塑件的成型和制造性以及成品的最终属性和功能特性。成型收缩率是材料是否具备精确复写微细特征和满足严格尺寸公差要求的评价指标(见 1.3 节)。典型无定形聚合物收缩率(0.3%~0.8%)相对于结晶型聚合物收缩率(1%~3%)较低^[9]。数值虽不能简单作为最佳材料的选择标准,但代表了材料在满足制品严格的尺寸要求时的难易程度。相比而言,无定形聚合物更适合于精密注射成型,但并不将其他材料类型

排除在外。众所周知，材料收缩量和其他尺寸特性均可通过添加无机填料而得到明显改善^[10]。通常提升制品尺寸稳定性的措施是，相对于制品使用温度，提高聚合物玻璃化转变温度 (T_g) (见第 2 章^[11] 和 1.4 节)。虽然在某些应用场合会对熔体流变特性、可加工性和光学特性造成不利影响，但采用较高的玻璃化转变温度和填充无机填料的无定形聚合物 (纳米或微米颗粒)，都有可能获得最佳的制品尺寸稳定性。

图 1.1 所示为从产品设计到最终精密制件所涉及的各个环节流程图。模塑件最终尺寸的影响因素众多。流程图左侧为影响精密注射模具的主要步骤。在注射填充瞬间，型腔实际结构 (形状和尺寸) 通常被当做填充、保压和冷却阶段 (见 1.3 节) 型腔结构变化的参考。流程图右侧列出了上述结构的变化及其影响因素，例如聚合物随时间响应的应变回复和物理老化等特性。与精密注射成型相关的材料及加工方面的问题，将在后续章节中进行详细讨论。

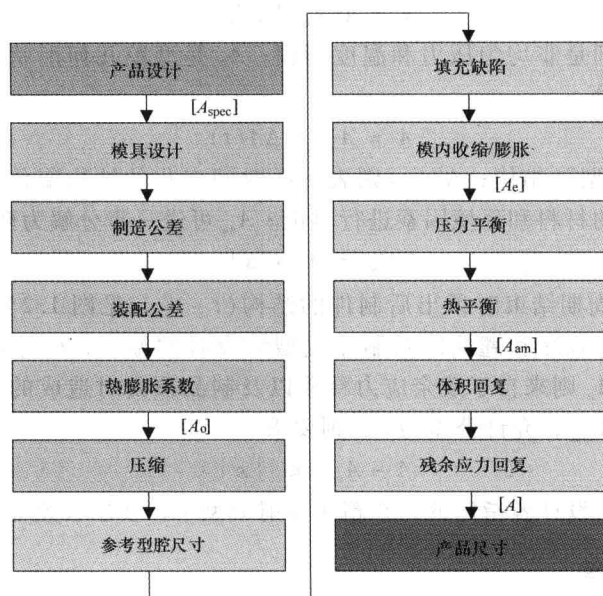


图 1.1 从产品设计到成品元件：精密成型 M-链的设计与加工步骤。

1.3 尺寸完整性

与模塑件结构 (形状和尺寸) 密切相关的因素包括成型周期中模腔内材料热力学历程、型腔几何形状、材料的物理特性 (特别是压缩性和热膨胀系数)，以及制品使用环境和受力情况等。模塑件的结构一般分为两类：“成型”结构 (尺寸完

整性)；随时间的结构变化（尺寸稳定性）。决定“成型”结构的因素包括开模时模具型腔内材料状态、由顶出所造成的压力和应力突变以及顶出后制品自由冷却至室温的过程。“成型”制件的最终结构受多因素耦合作用的影响，包括模腔内压力和温度的变化历程、热应力状况、翘曲和收缩。

压力历程（模腔压力）指的是成型周期内材料受力过程，与成型参数有关（例如注射压力、保压压力、注射量、合模力、注射速率），但它随时间的演变过程取决于型腔的几何形状、模腔内材料热历程以及材料的热膨胀系数和压缩性。冷却/热应力是由成型周期型腔内材料的不均匀冷却和固化诱发产生的，若处理不当，将导致模塑制件产生严重扭曲变形。翘曲变形与不均匀收缩和脱模后残余应力释放所引起的制品扭曲变形相关，收缩则仅反映在不受约束条件下冷却至室温时的制品整体尺寸变化情况。

模塑件的结构可用以下函数表示：

$$A = A(A_0, P, T; t) \quad (1.1)$$

式中， P 和 T 分别是非均匀压力和温度历程； A_0 是型腔几何形状。这一结构可分为两个不同的部分：

$$A = A_{am} + \Delta A(t) \quad (1.2)$$

式中， A_{am} 是“成型”结构； $\Delta A(t)$ 则表示随时间变化的结构变化，在 1.4 节中将对引起这一变化的材料和环境因素进行讨论。 A_{am} 可进一步分解为两部分：

$$A_{am} = A_e + \Delta A_s \quad (1.3)$$

式中， A_e 是成型周期结束时顶出后制件的结构（ $t \sim t_e^+$ ，见图 1.2）； ΔA_s 是结构变化量，影响因素有收缩和翘曲以及制品成型结束时的温度， t_e 是自由冷却至室温（ T_{amb} ）的过程。 A_e 则来自于残余应力释放以及制品顶出时造成的压力突变。假设预期制品结构为 A_{spec} ，允许公差为 ε ，则要求

$$A - A_{spec} \leq |\varepsilon| \quad (1.4)$$

公差是由产品设计者指定的，在精密注射成型中，要求公差非常小。

1.3.1 压力历程

在精密注射成型中，最重要的加工特性之一是模具型腔内压力历程。通过记录注射成型周期内的模腔压力变化历程，可表明其在成型过程中的重要作用（图 1.2）。如图 1.2 所示，成型周期可分为两个阶段：（Ⅰ）填充阶段，受材料注入模具内熔体流动动力学特性控制。（Ⅱ）后填充阶段，始于型腔完全充满时，由模腔内热传递及熔体固化时的可压缩性决定；后者还可进一步细分为保压（ $t_{fill} < t < t_{gf}$ ）和冷却（ $t_{gf} < t < t_e$ ）两个阶段。在后填充阶段，模具型腔内压力和温度会急剧变化。在保压阶段，在近乎等温的条件下，模腔压力在设备压力作用下迅速上升至峰值 p_p ，但持续时间极短。到达 t_{gf} 时，浇口固化（“浇口冻结”时间），因此材料得

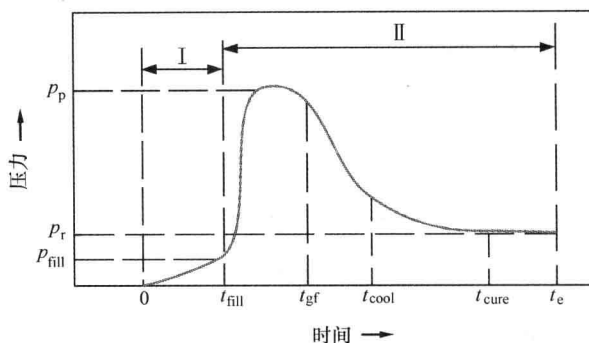


图 1.2 型腔内压力历程原理图。

以有效地保持在型腔内，并与注射机分离。在 t_{gf} 之后，由于模具表面传热以及材料的可压缩性，致使模腔内压力缓慢衰减，直到 t_e 成型周期结束后开模顶出制品。 t_{cool} 和 t_{cure} 是冷却阶段的两个重要时间节点。在 t_{cool} 时刻，型腔内制品中心点冷却至转变温度 T_g （本次讨论中只考虑无定形聚合物，但类似的论证可以适用于半结晶聚合物或热固性材料）。当 $t > t_{cool}$ 时，即使型腔内制品仍未与模温平衡（ $T_{mold} < T \leq T_g$ ），也可认为其已完全固化。在 $t_{cure}^\ominus$ 时刻，系统达到热稳定状态。此时，型腔内温度分布均匀（ $T \approx T_{mold}$ ），压力降至残余应力值 p_r 。如果成型周期在完全固化之前结束（ $t_e < t_{cure}$ ），则制件在自由冷却过程（模外冷却到室温）中由于收缩不均将产生翘曲变形。同样地，如果保压压力 p_p 过低（保压不足），型腔内压力则在 $t < t_{cure}$ 时降到零，即到达 t_e （结束点）前，材料与模腔脱离，这样制品对型腔几何形状的复制将不充分。图 1.3 所示为材料压力-比体积-温度（PVT）曲线中的几种保压方式及其相应加工路径。选定的 p_p 和 t_e 的一般标准及其对制件结构的影响已在其他地方进行讨论^[12]。

压力直接影响制件的几何形状，完整的热力学历程（即压力、温度和偏应力随时间演化的过程）则决定模塑材料的热力学状态，这也为制件尺寸稳定性的控制提供了一定的启示（见 1.4 节）。由于型腔内热力学历程在整体空间中的非均匀性，注射成型制品在本质上就是不均匀的^[13,14]，从而导致尺寸完整性和尺寸稳定性都较差。但采用了注压成型工艺，则可有效改善制品的这一固有缺陷^[5]，这是因为其在后填充阶段可使型腔内压力恒定且在空间范围内分布均匀。注压成型中，模具在保压开始时即可实现注射到压缩模式的切换，制品冷却时型腔体积沿厚度方向被压缩，型腔内压力由此而保持恒定。

⊖ 这是一个用词不当，因为成型周期中没有固化反应。但是，这个词经常被成型工程师和设备操作员所使用。——编者注

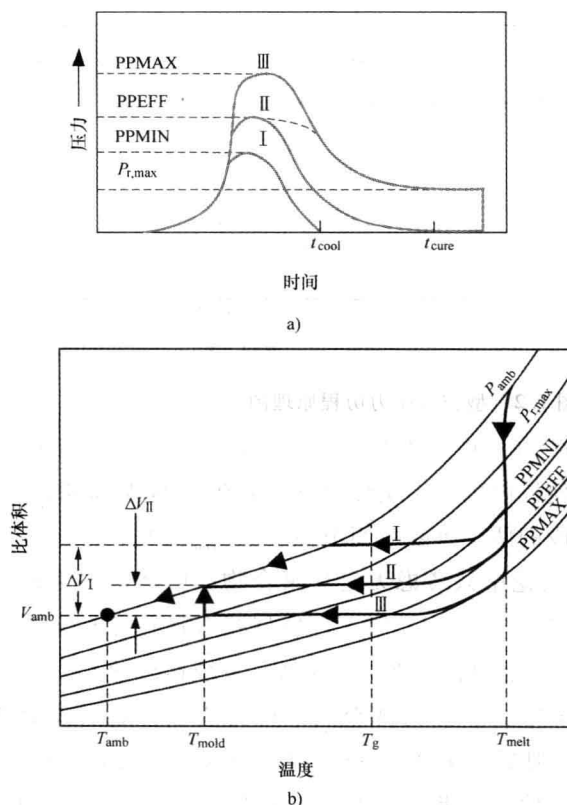


图 1.3 材料在 a) 三种保压方式和 b) 加工路径下的比体积-温度曲线^[12]。

1.3.2 冷却应力

残余冷却(热)应力是注射成型过程自身所固有的特点, 其对模塑制品尺寸完整性和尺寸稳定性具有潜在影响。应力是材料在玻璃态转化时由型腔内不均匀所致或经快速冷却诱导产生, 并由此导致复杂的残余应力和双折射效应^[15-17]。对于一维的纯液态玻璃化来说, 冷却应力范围为

$$\sigma_c \sim \alpha(T_g - T_{mold}) \frac{EH^2}{(1 - \nu)} \quad (1.5)$$

式中, α 是热膨胀系数; E 是弹性模量; ν 是固体聚合物的泊松比; H 是模塑件的特征厚度。

必须注意的是, 尽管式(1.5)特别适合平板式样的自由淬火情形, 完全不同于密闭型腔的淬火(约束淬火)^[18,19], 但它可以用于进行测量。以式(1.5)为基础, 可对特征表面扭曲(应变)进行以下定义:

$$\delta_c \sim \alpha(T_g - T_{\text{mold}})H^2 \quad (1.6)$$

因此,若要降低由冷却应力引起的扭曲,可以通过将模具温度提高至 T_g 和减小制件厚度来实现。通常来说,模腔内的残余应力分布不仅由热收缩过程决定,玻璃化转变过程中型腔内熔体受压情况也是其重要影响因素。拉伸残余应力主要集中在型腔表面位置,注射充填熔体玻璃化转变时,此处压力相对较低。而压缩残余应力出现在远离型腔表面位置,保压阶段熔体玻璃化转变时,此处压力相对较高。最终的残余应力可通过与式(1.5)所示的热应力叠加得到。在高模温条件下,制品受压力诱导的残余应力占主导地位,而热应力相对作用较小,见式(1.6)。表面拉伸残余应力过高时,将导致制品开裂而失效。

1.3.3 收缩

“收缩”(模塑件顶出后,自由冷却时的体积变化)可认为是制品的体积收缩,与制品在 t_c (t_c^+ 时的 T_c^+) 之后最终温度冷却到室温时的温度变化有关。如果冷却时间延长,材料在型腔内达到热平衡后(如上述精密注射成型推荐),制品温度接近均匀并等于 t_c 时的模具温度 T_{mold} , 则其总体积收缩可参照式(1.7)进行测算:

$$\Delta v \sim 3\alpha(T_{\text{mold}} - T_{\text{amb}})v_0 \quad (1.7)$$

相应的线性收缩应变为

$$\delta_s \sim \alpha(T_{\text{mold}} - T_{\text{amb}}) \quad (1.8)$$

因此,当 T_{mold} 接近于 T_{amb} 时,制品收缩较小。但由于对复制的保真度和冷却应力[式(1.5)]的不利影响,推荐选择接近于 T_g 并远高于 T_{amb} 的 T_{mold} 。对 t_c 时的有限残余压力(p_r),制品收缩量在顶出时随着材料的压力释放而得到部分补偿,同时压力急速下降到大气压强度(图1.3)。

1.3.4 翘曲

如果制品冷却到室温 T_{amb} 的过程是均匀的,那么影响收缩的唯一因素是制品尺寸相对模腔尺寸变化的绝对值,这一变化可通过模具设计得到补偿。由于热膨胀系数的流动诱导具有各向异性,热力学历程的空间具有非均匀性以及型腔内存在相应的残余应力,在大多数情况下收缩并不均匀。由此将会导致制品产生“翘曲”变形,即形状扭曲。除体积收缩外,翘曲变形可用下列扭曲应变进行描述(假设它主要是由热膨胀系数各向异性所致):

$$\delta_w \sim f(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})(T_g - T_{\text{amb}}) \quad (1.9)$$

式中, $\alpha_{\parallel}$ 和 $\alpha_{\perp}$ 分别是平行于聚合物分子链和垂直于聚合物分子链的热膨胀系数; f 是空间各向异性取向函数 ($-0.5 \leq f \leq 1$), 表示固体制品中“冻结的”分子取向。

聚合物本体的各向异性越高,则 f 绝对值越高,模塑件潜在翘曲变形也越严

重。翘曲变形的另一诱因是不均匀模温, 倘若模具分型面两侧没有达到热平衡, 制件内部将在 t_e 时产生温度梯度和相应的热应力。开模后, 当制品冷却至室温 T_{amb} 时, 由于热内应力释放将导致制品产生翘曲变形^[20,21]。对于精密成型制品, 必须控制并维持模具内制品温度的均匀性, 这可以通过模具冷却/加热系统的设计改进和温度控制算法的优化来实现。在本书第3章和第5章中, 将对注射成型中的收缩和翘曲问题进行更系统的讨论^[14,22]。

1.4 尺寸稳定性

尺寸稳定性指的是制件随时间变化保持其结构外形在限定范围内的能力。制件的尺寸稳定性受多种外部因素和内部因素影响, 其中包括恶劣环境条件(如暴露在变化的温度和湿度环境中)、物理老化、内部残余应力恢复、外应力引起的粘弹效应(如应力松弛和蠕变)。这些因素的重要性取决于固化材料的物理特性、模塑件内残余应力等级和各向异性以及制品使用过程中的环境。如果制件在使用过程中无需承受大型的外部压力, 那么吸湿、温度波动、物理老化和应力松弛是导致制品尺寸稳定性的主要原因。

物理老化(体积恢复)是玻璃态聚合物的固有特性, 通常表现为制品密度的提高^[23]。由于分子动力学原因, 聚合物无法在其经过玻璃化转变点的冷却过程中达到热力平衡, 因此在材料中建立了过量的自由体积, 它会随时间缓慢减小。Struik 指出, 远离平衡态材料老化过程的分子动力学可用特定的“速率”参数来表示^[23]:

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \lg t_a} \quad (1.10)$$

式中, V 是比体积; t_a 是老化时间; β 是依赖于温度和分子结构的材料特性。

这种关系可以从物理老化的自延缓角来进行解释: 随着密度的增加, 材料分子流动性减弱, 老化过程变得更加缓慢。Wimberger-Friedl 和 de Bruin 研究表明, 对于精密成型的常用材料聚碳酸酯来说, 式(1.10)所示的半对数老化动力学并不适用于长时间老化。对此种材料在室温条件下的老化过程中的研究可以发现, 其体积收缩曲线随时间对数变化的斜率(老化速率参数 β) 急剧上升^[24]。图 1.4 所示为几种无定形聚合物的 β 随温度变化的曲线。对于具有弱 Sub- T_g 松弛性的聚合物来说, 低于 T_g 时, β 的温度依赖性可用式(1.11)进行测算:

$$\beta \sim \exp(T - T_g) \quad (1.11)$$

因此, 当使用温度接近于 T_g 时, 老化速率呈指数增加。这明显表明, 由于在室温环境下老化速率较小, 具有弱的次级松弛的高 T_g 聚合物, 不易产生由老化诱导的制品尺寸变化。