

## 微注塑聚丙烯制品的形态结构

李 爽, 王利霞, 李 倩, 郑谏齐, 王心超, 秦智慧, 申长雨

(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 河南 郑州 450002)

**摘要:**微注塑成型中, 聚合物熔体在型腔中的流动形态与传统注塑中有很大的不同, 研究成型工艺条件对微注塑制品形态结构的影响对控制微制品形态结构、提高微制品性能具有重要的意义。文中以等规聚丙烯(iPP)为原料, 采用单因素实验, 研究注塑成型中熔体温度和注射速度两个主要工艺参数对 1mm 和 200 $\mu$ m 厚微制品形态结构的影响及微制品中的一些特殊的形态结构现象。实验结果表明, 1mm 厚微制品的形态分布呈典型皮芯结构, 而 200 $\mu$ m 厚微制品观察不到有非晶冷冻层和球晶结构, 全部是具有明显 shish-kebab 结构的剪切层。

**关键词:**等规聚丙烯; 微注塑成型; 形态结构; 注射速度; 熔体温度

**中图分类号:** TQ320.66<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2013)05-0074-05

传统注塑成型的聚合物制品具有典型的皮芯结构, 而微注塑成型与传统注塑成型不同的工艺特性可能会导致微制品具有特殊的形态结构和性能。Zhang K F 等<sup>[1]</sup>通过偏光显微镜 (PLM)、扫描电镜 (SEM)、广角 X 射线衍射仪 (WAXD) 观察到微圆柱体呈现出由皮层、剪切层、芯层组成的皮芯结构。Giboz J 等<sup>[2]</sup>用 PLM、DSC、WAXD 比较了微注塑制品和传统注塑制品的结晶形态, 发现传统制品呈现出皮芯结构, 微制品呈现出特殊的无芯形态。Kamal M R 等<sup>[3]</sup>在微注塑 POM 制品中发现了 5 层皮芯结构, 其厚度随工艺条件和沿流动方向位置的不同而不同。Liu F H 等<sup>[4]</sup>用 PLM 观察到微制品呈现出高度取向 shish-kebab 结构的剪切层的形态。

本文针对两种不同厚度的制品采用单因素实验研究微注塑成型中熔体温度和注射速度对制品形态结构的影响, 以期获得不同尺度下微注塑制品的形态结构及工艺参数对微注塑制品形态结构的影响规律。

### 1 微注塑制品形态研究的实验装置与方法

#### 1.1 材料与微注塑机

实验选用的材料为神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司生产的等规聚丙烯 (iPP), 型号为 1102K, 等规度  $\geq 94\%$ 。

微注塑成型设备为 ENGEL 微注射成型机, 最大

锁模力 280 kN, 最大注射速度 600 mm/s, 最大注射压力  $2.2 \times 10^8$  Pa, 螺杆直径 18mm。

#### 1.2 微制品与模具设计

本文设计了一模四腔的活芯模具, 如图 1 所示, 两组模芯分别为 1mm、200 $\mu$ m 厚的型腔。模具温度由模温机来控制, 采用油循环冷却系统, 由模温机控制油道循环及油温从而控制模具温度。

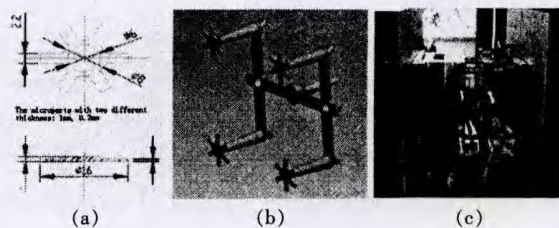


Fig.1 (a) The Micro Part Design; (b) The Runner System; of the Mold; (c) Micro Injection Mold

#### 1.3 实验方法

**1.3.1 微注塑成型:**在微注塑成型中, 注射速度、模具温度和熔体温度对制品形态结构的影响比较重要<sup>[3]</sup>, 因此本文主要研究熔体温度和注射速度两个工艺参数对微制品 (1mm、200 $\mu$ m 厚) 形态结构的影响。在模具温度 140  $^{\circ}$ C、保压压力 100 MPa 的条件下对熔体温度和注射速度进行单因素实验, 按照如 Tab.1 所

收稿日期: 2012-09-09

基金项目: 973 计划前期研究专项 (2012CB626809); 2010 年河南省重大公益项目 (HNZB[2010]N91)

通讯联系人: 王利霞, 主要从事高分子材料成型加工及模具设计中的力学问题研究, E-mail: lxwang@zzu.edu.cn



示的工艺设置进行微注塑成型实验。对4个型腔制品分别标号装袋,备后续实验所用。

Tab.1 Processing Setups for the Molding of the Micro Parts with the Thickness of 1mm and 200 $\mu$ m

Melt temperature( $^{\circ}$ C)		220	240	270
1mm	Injection speed	10,200,	10,20,30,50,	10,200,
	(mm/s)	400	100,200,300,400	400
200 $\mu$ m	Injection speed	200,400	30,50,100,200,	200,400
	(mm/s)		300,400	

1.3.2 切样方法:采用德国 Leica RM2235 型轮转切片机按照 Fig.2 所示的切样法沿制品对称轴纵切面(平行于厚度(ND)-流动方向(FD)平面)切下 6 $\mu$ m 薄片,在日本奥林巴斯的 OLYMPUS BX61 偏光显微镜下观察形态结构。沿着流动方向的形态变化可由沿流动方向不同位置的形态表征。

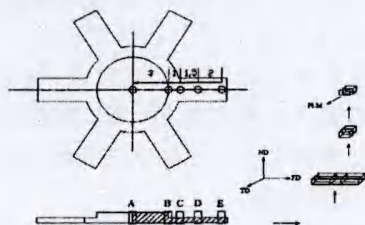


Fig.2 Sample Preparation Methods and Processes of PLM

## 2 结果与讨论

### 2.1 微注塑制品的形态结构

2.1.1 皮芯结构: Fig.3 为 1mm 厚制品 D 位置的偏光图片。制品厚度方向上出现了典型的皮芯结构。这是由于厚度方向存在剪切和温度梯度分布,注塑件横截面呈现明显的微结构层次分布,即皮芯结构。模壁处快速冷却形成的非晶冷冻层和高度取向的剪切层一起构成皮层,中心部分剪切较弱、温度较高,分子链取向程度降低且有足够的时间松弛,从而生成球晶结构的芯层。

与传统注塑制品形态<sup>[5]</sup>不同,在 500 倍放大图的皮层中几乎观察不到过渡层的存在,只看到冷冻层和剪切层。皮层与芯层之间的过渡区域为不对称的球晶,靠近芯层中心区域则为精细且对称的球晶。在微注塑成型中,高温熔体与冷模壁接触,迅速冷却凝固,在制品表层形成非晶结构的冷冻层,由于制品尺寸微小,紧邻冷冻层的熔体剪切速率大,产生的剪切热使熔体温度升高,故冷冻层很薄。剪切层是分子链在强剪切作用下沿流动方向取向结晶形成的。在成型后期,熔体结晶受成核阶段控制,近皮层处因成核速率高,形

成大量晶核,晶体向外和轴向的生长受到了限制,而向芯层一侧生长空间较大,最终形成过渡层内沿厚度方向对称、沿流动方向不对称的球晶。远离皮层的芯层内部熔体剪切速率较低,温度较高,取向分子链有充足时间松弛,取向状态不能维持而形成各向同性的球晶结构。

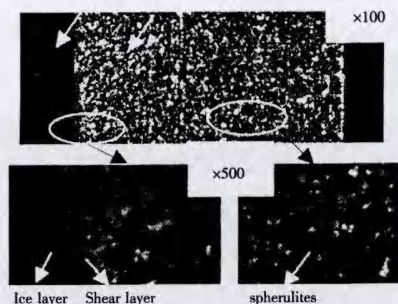


Fig.3 The Morphology at Location D of the Part with Thickness of 1mm (RW: 270  $^{\circ}$ C, ZS: 10mm/s)

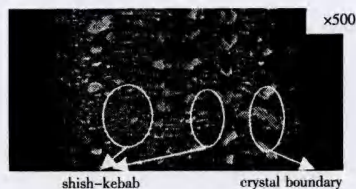


Fig.4 The Morphology of the Part with Thickness of 0.2 mm (RW: 240  $^{\circ}$ C, MW: 140  $^{\circ}$ C)

2.1.2 串晶(shish-kebab)结构: Fig.4 为 200 $\mu$ m 厚微注塑制品 D 位置的偏光图片。可以观察到制品在整个厚度方向都是串晶结构的剪切层,存在明显的串晶(shish-kebab 结构)和晶界(非晶成分),而且相邻串晶结构之间都由晶界隔开。串晶是聚合物在受到剪切诱导时形成的一种形态。在高剪切速率和应力作用下,一部分松弛时间较长的高分子量分子链沿着流动方向伸展取向,形成稳定的“串”状结构,即 shish 结构;松弛时间较短的低分子量分子链受 shish 结构诱导,在 shish 结构上形成折叠链晶,即 kebab 结构,垂直于“串”附着生长。200 $\mu$ m 厚的微制品在 100mm/s 的注射速度下,熔体在型腔内部受到高剪切的作用,从而在整个厚度方向都形成了串晶结构的剪切层,呈现出“无芯”的形态。

可见,不同厚度的微制品形态结构是不同的,取决于熔体在型腔内的热历史和剪切历史。

### 2.2 工艺参数对微注塑制品形态结构的影响

2.2.1 熔体温度对形态结构的影响: Fig.5 为熔体温度单因素实验的实验结果,可以看到,1mm 制品在不同模温下均呈现典型的皮芯结构(如图 Fig.5(a)所示),



分为冷冻层、剪切层和内部球晶芯层。随着熔体温度由 220 ℃ 提高到 270 ℃, 可以观察到冷冻层和剪切层厚度逐渐减小, 芯层厚度逐渐增大。熔体温度为 220 ℃, 剪切层厚度占很大比例, 球晶芯层比例比较小; 熔体温度为 240 ℃ 和 270 ℃ 时, 冷冻层和剪切层很薄, 球晶芯层占比例较大。可见, 当其它工艺条件不变, 只改变熔体温度时, 随着熔体温度的升高, 取向分子链有足够的时间松弛, 取向的分子链不易保持下来, 剪切层厚度减小, 球晶芯层厚度增加。

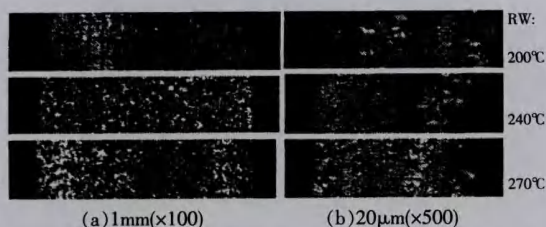


Fig. 5 PLM Images of at Point D of the Parts with Thickness of 1mm (MW: 140℃, ZS: 10mm/s) and 200μm (MW: 140℃, ZS: 400mm/s)

200μm 制品在不同熔体温度下均为整个厚度方向都是串晶结构的剪切层 (如 Fig. 5(b) 所示)。随着熔体温度由 220 ℃ 提高到 270 ℃, 可以观察到折叠链晶

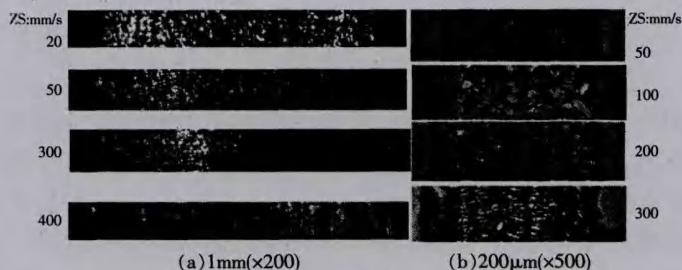


Fig. 6 PLM Images at Point D of the Parts with Thickness of 1mm and 200μm (RW: 240 ℃, MW: 140 ℃)

Fig. 6(b) 所示为 200μm 制品随着注射速度由 50mm/s 提高到 300 mm/s 的形态结构, 可以看到, 200μm 的制品厚度方向上均为只有串晶结构的剪切层, 且随着注射速度的提高, 剪切作用增强, 利于折叠链晶充分生长, 折叠链晶 kebab 结构的尺寸逐渐增大。

### 2.3 微注塑制品形态结构的一些特殊现象

**2.3.1 凸台和浇口位置的形态结构:** Fig. 7 为凸台的整体偏光图片和 (a)、(b)、(c) 处的放大图。Fig. 7(a) 为浇口位置的形态, 图中显示, 浇口附近的形态类似于一个“肺”的形状, 左右两边各有一个漩涡。根据流体力学原理, 熔体突然从浇口进入较大的型腔 (如 Fig. 7(d) 所示), 在惯性作用下, 不可能马上贴附于壁面, 而是在拐角的尖点处离开了壁面, 这样便在靠

kebab 结构逐渐变小。在高的熔体温度下, 冷却速率较大, 利于伸直链 shish 结构上晶核的生成, 从而限制了晶体的生长空间, 晶体生长并不充分, 表现为 kebab 结构厚度较薄。

**2.2.2 注射速度对形态结构的影响:** Fig. 6 为注射速度单因素实验的实验结果。Fig. 6(a) 结果表明, 1mm 制品只有在注射速度为 20mm/s 时能够分辨出冷冻层, 其他的注射速率下几乎分辨不出, 但可根据剪切层外边界位置判断冷冻层厚度。随着注射速度由 20 mm/s 提高到 400 mm/s, 可以明确观察到冷冻层逐渐减小, 剪切层厚度逐渐增大, 芯层厚度逐渐减小, 最后完全消失, 呈无芯的形态结构。注射速度为 20 mm/s 时, 冷冻层内侧只有很薄的剪切层, 芯层球晶层占很大比例; 当注射速度为 300 mm/s 时, 制品只有串晶结构的剪切层和很薄的冷冻层, 芯层已经消失; 当注射速度为 400 mm/s 时, 芯层和冷冻层都消失, 制品厚度方向只有具有串晶结构的剪切层。注射速度决定着充填阶段施加给材料的剪切水平。高注射速度下剪切速率较高, 流动过程中分子链取向程度较高; 同时, 充填时间短, 熔体在高温状态时间较短, 充填结束后, 熔体迅速冷却, 取向分子链没有充足时间进行松弛, 大量取向结构被冻结形成剪切层。

近喷嘴中心的高速流束与模壁面之间形成了旋涡。Fig. 7(b) 显示了凸台内部结晶形态, 沿着流动方向呈现出一系列抛物面结构, 这是由成型过程中熔体流动形态引起的。

结晶形态的演变与温度梯度、剪切变化密切相关, 是结晶与剪切竞争、冷却速率与松弛竞争的结果。Fig. 7(c) 显示在凸台底部的靠近壁面位置为串晶结构的剪切层。这是由于高速熔体在遇到模具壁面, 其流动方向发生变化, 在位置 (c) 处, 高速的熔体与壁面产生较高的剪切作用, 形成高度取向的剪切层; 离壁面越远, 层与层之间的剪切就越弱, 串晶结构的生长也就越不充分。

Fig. 7(e) 为浇口位置局部放大 500 倍的偏光图



片,这一区域呈现出由高度取向且相互连在一起的折叠链晶组成的网状串晶结构。这种特殊的结构是因为浇口位置存在足够的连续往复的强剪切力场和剪切时间,利于大分子的伸展和流动诱导成核以及低分子量链段发生解取向而产生足够的折叠链晶,相邻的折叠链晶相互咬合致密嵌接,形成网状的串晶互锁结构。

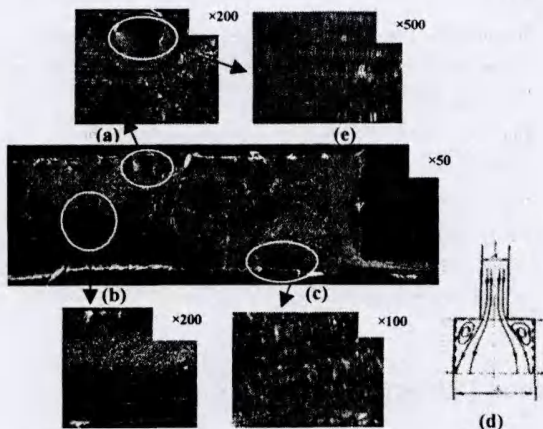


Fig.7 PLM Images of the Parts and Local Magnify Images of Position (a), (b) and (c) of the Parts with Thickness of 0.2mm

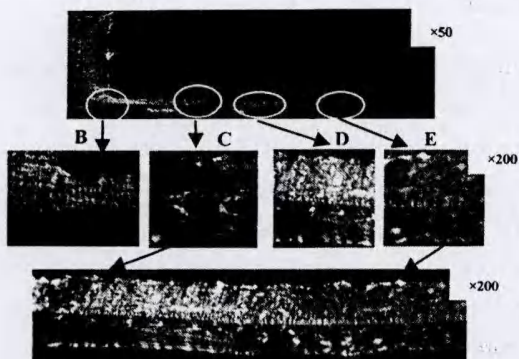


Fig.8 The Morphology Along the Flow Direction of the Parts with the Thickness of 0.2mm

**2.3.2 沿流动方向的形态演化:** Fig.8 所示为带有部分凸台的试样偏光图片以及 B、C、D、E 位置的放大图和 C、E 之间的形态演化图。图中结果显示在熔体由凸台流入翅片的过程中,在凸台位置,制品厚度较大,只在底部有厚度较小的剪切层,由凸台向外部较薄的圆环发展,在刚进入薄壁圆环时,在厚薄交界处芯部有部分球晶的存在,沿着流动方向球晶层厚度逐渐减小最后消失,这是由于熔体由凸台流入薄壁部分,在高速剪切状态下,分子链高度取向,且填充时间短,取向未能充分松弛,所以在薄壁圆环和翅片中,形成串晶为主的形态结构。而在厚薄交界处,凸台芯部取向较小的分子链流入,经历较短时间的剪切,有部分球晶的存在。C、E 之间的形态演化图表明沿流动方向熔体在离凸台较近位置处流动状态出现不稳定现象,之后逐渐稳定,形成完整串晶结构,并在中心伴随有柱晶的产生,而且柱晶的尺寸沿着流动方向逐渐增大。这是由于沿着流动方向皮层尺寸逐渐减小,芯层空间逐渐增大。沿着剪切层层内层形成大量的晶核,靠近皮层的熔体先结晶,内侧熔体结晶受到限制,不能向外和沿着流动方向发展,只能向芯层发展,所以形成柱状晶体,沿流动方向芯层空间增大,所以柱晶尺寸逐渐增大。

**2.3.3 熔接线处的形态:** 在注塑过程中,熔融塑料在型腔中由于遇到嵌件孔洞、流速不连贯的区域、充模料流中断的区域而以多股形式汇合时,因不能完全熔合而产生熔接线。沿着圆形凸台各个流向的熔体在与翅片的交界处汇聚(示意图如图 Fig.9(b)),形成熔接线。Fig.9(a)为非中心截面的偏光图, Fig.9(c)为中心截面的偏光图。Fig.9(c)刚好在两股熔流的熔接面上,很好地表征了熔体汇聚时的形态。熔接线的存在不仅影响到制品的外观质量,而且对制品的力学性能影响很大,因此很有必要对熔接线进行研究,以降低熔接线对产品性能的影响。

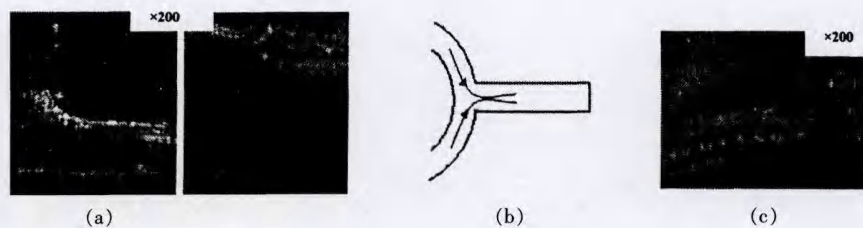


Fig.9 The Morphology of the Weld Line and Schematic of Melt Converging

(a): the morphology in the non-central section of the weld line; (b): the schematic of melt converging; (c): the morphology in the central section of the weld line

### 3 结论

本文主要研究尺度和工艺参数对微注塑制品形态

结构的影响,并观察到一些特殊的形态结构现象。

结果表明,1mm 厚制品的形态分布呈典型皮芯结构,而 200 $\mu\text{m}$  厚微制品观察不到有冷冻层和球晶结构,几乎全部是剪切层,为明显的 shish-kebab 结构,特殊条件下芯部出现柱晶结构。

对于 1mm 制品,随着熔体温度的提高,冷冻层和剪切层厚度都逐渐减小,芯层厚度逐渐增大;随着注射速度的增大,制品厚度方向冷冻层厚度逐渐减小最后消失,剪切层厚度逐渐增加,芯层逐渐减小最后消失。对于 200 $\mu\text{m}$  制品,厚度方向均为只有串晶结构的剪切层,且随着熔体温度的提高,kebab 结构变薄;随着注射速度的增大,kebab 结构增厚。

在浇口位置、浇口附近和熔接线处观察到特殊的形态结构。

#### 参考文献:

- [1] Zhang K F, Lu Z. Analysis of morphology and performance of PP microstructures manufactured by micro injection molding [J]. *Microsyst. Technol.*, 2008, 14(2): 209-214.
- [2] Giboz J. Microinjection molding of thermoplastic polymers: Morphological comparison with conventional injection molding [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(2): 1-12.
- [3] Kamal M R, Chu J. Morphology of microinjection moulded polyoxymethylene[J]. *Plastics Rubber and Composites*, 2010, 39(7): 332-341.
- [4] Liu F H, Guo C. Morphological comparison of isotactic polypropylene parts prepared by micro injection molding and conventional injection molding[J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2012, 23(3): 686-694.
- [5] 刘岩. 注塑成型聚丙烯制品的形态演化研究[D]. 郑州: 郑州大学材料科学与工程学院, 2011.

### Morphology of Micro Injection Molded Polypropylene Parts

Shuang Li, Lixia Wang, Qian Li, Jianqi Zheng, Xinchao Wang, Zhihui Qin, Changyu Shen  
(National Engineering & Research Center for Advanced Polymer Processing  
Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**ABSTRACT:** The flow characteristic in micro injection molding is different from that in traditional injection molding, and the morphology of the parts was affected by the thermal history and shear history in the molding process. It is significant to investigate the influences of the processing conditions on the morphology of the parts to control the morphology and improve the properties of the parts. Isotactic polypropylene (iPP) was chosen for the experiments, and the single-factor experiments were conducted to investigate the influences of the two main process parameters (melt temperature and injection speed) on the morphology as well as some special morphology phenomena of the parts with the thickness of 1mm and 0.2mm. The results indicate that the parts with thickness of 1mm show a typical skin-core structure, while the parts with thickness of 0.2mm represent the core-free structure with shish-kebab structure in the whole thickness.

**Keywords:** isotactic polypropylene; micro-injection molding; morphology and structure; injection speed; melt temperature