

· 新产品新技术 ·

## 微注塑与常规注塑等规聚丙烯的拉伸性能及 微观结构对比研究

潘亚敏, 石素宇, 陆 波, 郑国强, 刘春太  
(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要** 采用微注射成型和常规注射成型制备厚度分别为 200  $\mu\text{m}$  和 2 400  $\mu\text{m}$  的等规聚丙烯 (iPP) 制品。通过拉伸测试和广角 X 射线衍射 (WAXD) 对微注塑制品和常规注塑制品的力学性能及微观结构进行对比。拉伸测试结果表明:微注塑制品的拉伸强度 (46.53 MPa) 较常规注塑制品的 (38.43 MPa) 增加 17.41%, 而断裂伸长率和断裂韧性却明显降低。广角 X 射线衍射测试结果表明:微注塑制品形成了高度取向结构、且结晶度大于常规注塑制品的, 高的取向度和结晶度导致了微注塑制品较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率及断裂韧性。

**关键词** 微注射成型; 常规注射成型; 等规聚丙烯; 拉伸性能; 微观结构

**中图分类号:** TQ 320.66

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1009-5993(2013)01-0009-04

PAN Ya-min, SHI Su-yu, LU Bo, ZHENG Guo-qiang, LIU Chun-tai  
(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University,  
Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Isotactic polypropylene (iPP) microparts with 200  $\mu\text{m}$  thickness and macroparts with 2 400  $\mu\text{m}$  thickness were prepared using micro-injection molding and conventional injection molding respectively. Tensile test and wide-angle X-ray diffraction (WAXD) were conducted to investigate the tensile properties and morphology differences between microparts and macroparts. The tensile tests reveal that the tensile strength of microparts (46.53 MPa) is 17.41% higher than that of macroparts (38.43 MPa), while the elongation at break and fracture toughness of micropart is notably lower than that of macropart. The crystallinity of the micropart is found higher than that of the macropart using WAXD analysis. High orientation structures are also observed in microparts. Thus higher orientation degree and crystallinity of the micropart lead to the higher tensile strength and lower fracture toughness and elongation at break.

**收稿日期:** 2013-02-24

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51173171), 河南省高校科技创新人才支持计划 (2012HASTIT002), 材料成形与模具

技术国家重点实验室开放基金以及聚合物成型加工工程教育部重点实验室开放课题资金资助项目。

**作者简介:** 潘亚敏 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事微注塑成型以及微观结构与性能研究。

**Key words:** micro-injection molding; conventional injection molding; isotactic polypropylene; tensile property; microstructure

## 0 前言

随着微/纳米技术的不断发展,以本身形状尺寸微小或操作尺度极小为特征的微机械技术已成为一种高新技术。由于微机械具有能够在狭小空间内进行作业,而又不扰乱工作环境和对象等特点,所以在航空航天、精密仪器、生物医学、信息技术和军事等领域有着广阔的应用前景,现已能成型质量为 mg 级的具有  $\mu\text{m}$  级尺寸的微小制件<sup>[1-2]</sup>。以高分子材料为主的微注塑成型技术能够经济、快速地制造大批量微型塑件,成为微成型技术的重要分支<sup>[3]</sup>。

等规聚丙烯(iPP)作为一种重要的通用型热塑性树脂,具有良好的综合性能,如密度低、易加工、可循环利用性和优良的力学性能。因此,广泛应用于包装、机械、家电、医疗、合成纤维等领域。以iPP为原料的微注塑制件受到众多研究者的关注<sup>[4-6]</sup>。

微型塑件因其结构尺寸与体积微小,注塑成型过程中聚合物熔体在微型型腔内的流动行为与常规注塑成型有着显著的不同。目前在微注塑成型工艺优化<sup>[7]</sup>、先进微注塑成型装备开发<sup>[8]</sup>和微注塑成型过程模拟<sup>[9]</sup>等方面取得了一定的进展,而决定制品最终性能的微观结构却很少被研究。

本文以iPP为原料制备了微注塑和常规注塑iPP制品,并通过拉伸测试和广角X射线衍射(WAXD)对微注塑制品和常规注塑制品的力学性能和微观结构进行了对比。

## 1 实验

### 1.1 原料

等规聚丙烯(iPP) T30 S 粒料,熔融指数为 3.0 g/10 min (230 °C, 21.6 N),新疆独山子石油化工有限公司。

### 1.2 样品的制备与表征

#### 1.2.1 试样制备

利用 HTF80B-W2 型注塑机(海天,宁波)成型 iPP 微注塑制品。成型时熔体温度为 280 °C,模具温度为 130 °C,注射压力为 140 MPa,保压压力 140 MPa,保压时间 40 s,冷却时间 25 s。利用实验室

自制的注塑机注塑常规制品,熔体温度为 200 °C,模具温度为 50 °C。为了简便,微注塑试样标记为 micropart,常规注塑试样标记为 macropart。

#### 1.2.2 拉伸性能测试

按照 ASTM D638-03 测试标准,采用 UTM2203 型万能材料试验机(深圳新三思计量技术有限公司),在室温下测试微注塑试样和常规注塑试样的拉伸性能,拉伸速率为 1 mm/min。对每一组数据,至少取 5 根样条进行测试,并计算其平均值。

#### 1.2.3 WAXD 测试

在中国科技大学国家同步辐射实验室进行 WAXD 测试,如图 1 所示。X 射线波长为 0.154 nm,探测器与样品的距离为 375 mm,接收装置为 MAR 345 影像板。利用公式(1)计算结晶度<sup>[9]</sup>:

$$X_c = \frac{\sum A_{\text{cryst}}}{\sum A_{\text{cryst}} + \sum A_{\text{amorp}}} \quad (1)$$

式中: $X_c$  为结晶度; $\sum A_{\text{amorp}}$  为非晶衍射峰的面积; $\sum A_{\text{cryst}}$  为结晶衍射峰的面积。

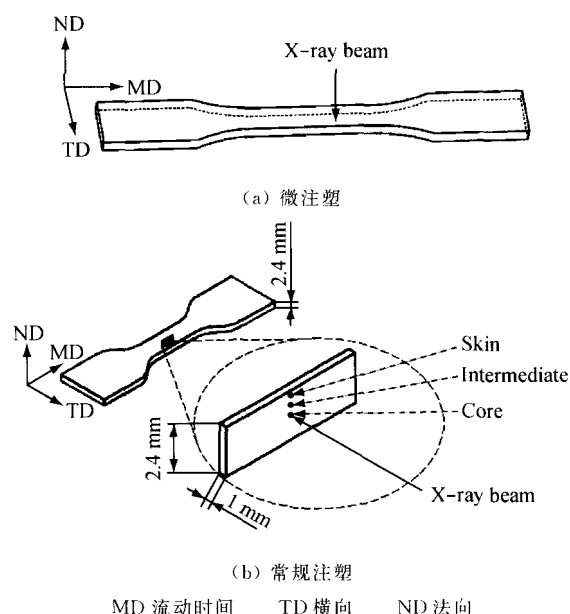


图 1 微注塑(a)与常规注塑(b)iPP 试样

为定量描述分子链的取向行为,采用 Hermans 取向参数,用公式(2)、(3)计算分子链的取向度<sup>[10]</sup>:

$$f = \frac{3(\cos^2 \varphi) - 1}{2} \quad (2)$$

$$\cos^2 \varphi = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (3)$$

式中:  $f$  为分子链的取向度; 相位角  $\varphi$  为分子链轴方向与参考方向(本实验中选流动方向为参考方向)的夹角;  $I(\varphi)$  为相位角为  $\varphi$  时的散射强度。  $f=1$  时, 分子链平行于流动方向取向;  $f=-0.5$  时, 分子链垂直于流动方向取向;  $f=0$  时, 分子链随机分布。

## 2 结果与讨论

微注塑成型过程中, 为保证熔体充模完全, 需要较高的熔体温度、较高的模具温度和注射速率。聚合物在熔体填充过程中受到超高的剪切速率, 势必会诱导形成较高的取向结构。下面对微注塑制品与常规注塑制品进行 WAXD 测试, 以期从微观结构来解释宏观力学性能的差异。

### 2.1 拉伸性能测试

图2是微注塑与常规注塑 iPP 制品的应力-应变曲线。微注塑与常规注塑 iPP 制品的拉伸模量、拉伸强度、断裂韧性和断裂伸长率等, 如表1所示。其中断裂韧性用应力-应变曲线下所包围的面积表示<sup>[1]</sup>。由表1可见: 微注塑制品的拉伸强度(46.53 MPa)较常规注塑制品的(38.43 MPa)增加了17.41%, 而断裂伸长率和断裂韧性却明显降低。

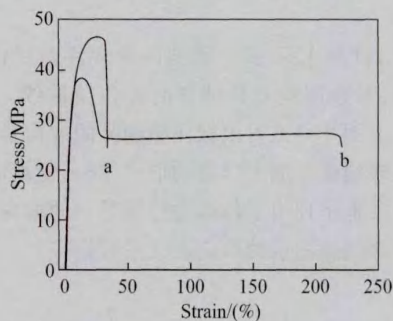


图2 微注塑(a)与常规注塑(b) iPP 试样的应力-应变曲线

表1 iPP 微注塑试样和常规注塑试样的拉伸模量  $E$ 、拉伸强度  $\sigma_t$ 、断裂韧性  $W_b$  和断裂伸长率  $\epsilon$

	$E/\text{MPa}$	$\sigma_t/\text{MPa}$	$W_b/(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})$	$\epsilon/(\%)$
micropart	1 244.72	46.53	13.20	33.74
macropart	1 228.64	38.43	60.30	220.48

### 2.2 微观结构分析

图3为常规注塑试样剪切层(a)、常规注塑试样芯层(b)和微注塑 iPP 试样(c)的 2D-WAXD 图。由图3可见: 常规注塑试样的剪切层、芯层和微注塑 iPP 试样的衍射环依次对应于(110)、(040)、(130)、(111)和(131)晶面产生的衍射, 具有  $\alpha$  晶衍射峰。常规注塑试样的芯层呈现出均匀的同心圆环, 表明常规注塑制品芯层为均匀的球晶结构。常规注塑制品剪切层和微注塑制品均呈现出较强的衍射斑, 表明形成了较高的取向结构。

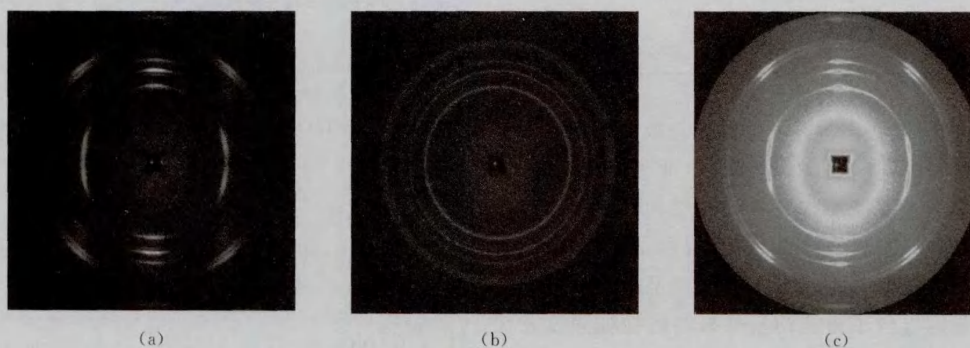


图3 常规注塑试样剪切层(a)、常规注塑试样芯层(b)和微注塑 iPP 试样(c)的 2D-WAXD 图, 垂直方向为流动方向

由图3可见: 常规注塑制品剪切层和微注塑制品的二维衍射图不仅在子午线方向上有衍射弧, 在赤道面上也观察到较强的衍射弧。这是由于常规注塑制品剪切层以及微注塑制品在成型过程中受剪切应力场的作用, iPP 在结晶过程中, 当片晶生

长垂直于流动方向取向生长时(如剪切应力场下 shish-kebab 晶体中的 kebab 晶体), 存在部分 daughter lamellar 在已生成的 kebab 晶体上附生长, 其片晶生长方向, 即: 取向方向与流动方向平行, 但垂直于原来的 kebab 晶体的片晶取向生长方

向。

由 2D-WAXD 积分得到的常规注塑试样剪切层、芯层和微注塑 iPP 试样的方位角曲线,如图 4 所示。由图 4 可以看出微注塑制品的取向最高,表明微注塑制品形成了很高的取向结构;常规注塑制品剪切层也呈现出了较微注塑制品弱的取向结构,常规注塑制品芯层的取向度几乎接近零。

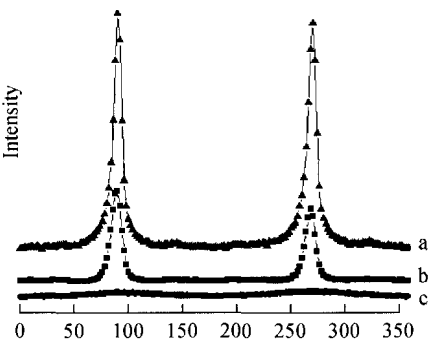


图 4 微注塑 iPP 试样(a)、常规注塑试样剪切层(b)和常规注塑试样芯层(c)的方位角曲线

由公式(1)计算的结晶度和由公式(2)和(3)计算的取向度,如表 2 所示。由表(2)可以看出:微注塑 iPP 制品的结晶度和取向度较普通注塑制品剪切层和芯层的都要高。

表 2 常规注塑与微注塑 iPP 制品的取向度  $f$  和结晶度  $X_c$

		$X_c$	$f$
macropart	Shear layer	58.33	0.64
	Core layer	58.90	0.10
micropart		64.17	0.98

研究表明:提高制品的结晶度和取向度均能增加制品的拉伸强度<sup>[12]</sup>,且在增大拉伸强度的同时,一般都会导致其断裂伸长率和断裂韧性下降。通过对比常规注塑制品与微注塑制品的结晶度、取向度和宏观的拉伸性能,说明微注塑制品较高的取向度和结晶度导致了微注塑制品较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率和断裂韧性。

3 结论

(1) 微注塑制品的拉伸强度(46.53 MPa)较常规注塑制品的(38.43 MPa)增加了 17.41%,而断裂伸长率和断裂韧性却明显降低。

(2) 微注塑制品形成了高度取向结构,且结晶

度大于常规注塑制品的。高的取向度和结晶度导致了微注塑制品较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率和断裂韧性。

参考文献:

[1] PIOTTER V, MUELLER K, PLEWA K, et al. Performance and simulation of thermoplastic micro injection molding[J]. Microsystem Technologies, 2002, 8(6): 387-390.

[2] PIOTTER V, BAUER W, BENZLER T, et al. Injection molding of components for microsystems [J]. Microsystem Technologies, 2001, 7(3): 99-102.

[3] PIOTTER V, HOLSTEIN N, PLEWA K, et al. Replication of micro components by different variants of injection molding[J]. Microsystem Technologies, 2004, 10(6-7): 547-551.

[4] LIU H, ZHANG L, LIU H F, et al. Morphological distribution in micro-injected polypropylene parts in the presence of  $\beta$ -nucleating agent[J]. Journal of Macromolecular Science(Part B): Physics, 2012, 51(8): 1 566-1 582.

[5] LIU H F, GUO C, WU X, et al. Morphological comparison of isotactic polypropylene parts prepared by micro-injection molding and conventional injection molding [J]. Polymers Advanced Technologies, 2011, 23(3): 686-694.

[6] FRICK Achim, STERN Claudia, MICHLER Goerg, et al. Study on flow induced nano structures in iPP with different molecular weight and resulting strength behavior [J]. Macromolecular Symposium, 2010, 294(1): 91-101.

[7] EBERLE H. Micro-injection moulding-mold technology [J]. Kunststoffe-Plast Eouroe, 1998, 8(9): 1 344-1 346.

[8] MALHAB N B, RÉGNIER G. Influence of the microinjection moulding process on the crystalline orientation and morphology of semi-crystalline polymers [C]. Belfast (United Kingdom): American Institute of Physics, 2011, 1 353; 820-825.

[9] HUO H, JIANG S, AN L, et al. Influence of shear on crystallization behavior of the  $\beta$  phase in isotactic polypropylene with  $\beta$ -nucleating agent [J]. Macromolecules, 2004, 37(7): 2 478-2 483.

[10] NORTON D R, KELLER A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene [J]. Polymer, 1985, 26(5): 704-716.

[11] ZHAO P, WANG K, YANG H, et al. Excellent tensile ductility in highly oriented injection-molded bars of polypropylene/carbon nanotubes composites [J]. Polymer, 2007, 48(19): 5 688-5 695.

[12] CHEN Y H, ZHONG G J, WANG Y. Unusual tuning of mechanical properties of isotactic polypropylene using counteraction of shear flow and  $\beta$ -nucleating agent on  $\beta$  form nucleation [J]. Macromolecules, 2009, 42(12): 4 343-4 348.