

微注塑制品微观形态及性能最新研究进展

Recent research progress in micro morphology and resultant properties of microinjection molded parts

杨灿, 尹晓红

(浙江师范大学工学院, 浙江 金华 321004)

摘要: 微注塑 (μIM) 被认为是最具灵活性、可靠性以及成本优势的聚合物微/纳器件制造技术之一。因尺寸效应影响, μIM 过程中熔体流场明显不同于普通注塑过程, 进而产生特殊的制品微观形态及其性能。本文分别从纯聚合物材料与聚合物复合材料两方面综述了 μIM 制品微观形态及其性能的最新研究进展。最后, 对该领域未来的发展方向进行了预测。

关键词: 微注塑; 微观形态; 性能; 进展

中图分类号: TQ325

文章编号: 1009-797X(2013)06-0021-05

文献标识码: A

0 前言

作为注塑技术新兴发展的一个重要分支, 微注塑 (μIM) 在聚合物微/纳制造领域中的作用变得日益重要。鉴于其具有成本低、生产率高以及材料利用率高等诸多优势, 近年来 μIM 技术已用于生产制造众多种类的聚合物微/纳器件^[1]。

众所周知, 在普通注塑 (CIM) 填充过程中, 熔体经历包含剪切与拉伸效应在内的复杂流场作用, 从而使材料的分子链优先沿流动方向排列^[2]。另一方面, 因聚合物为热的不良导体, 从而在熔体厚度方向存在较明显的温度梯度^[3-4]。上述不断变化的热力条件影响着半结晶聚合物材料晶体的成核与生长过程, 从而产生所谓“皮-芯”形态的多层次微观结构^[5-6]。注塑制品内部的流动诱导结晶主要为分子链的初始取向与后续松弛过程之间相互对抗的结果^[7]。当 CIM 逐步过渡到 μIM 时, 制品尺寸逐渐减小, 下列两个因素的变化比较明显: 一方面在填充与冷却阶段熔体沿厚度方向的温度梯度受到了

限制, 另一方面熔体的变形速率与冷却速率急剧增大。在此特殊流场作用下, μIM 制品内部将产生独特的微观形态, 进而对其宏观性能产生影响。

随着人们对 μIM 技术研究的不断推进, 目前微制品的微观形态及性能得到了工业界与学术界的广泛关注。本文将从纯聚合物材料与增强聚合物材料 μIM 制品两方面进行论述。

1 纯聚合物材料 μIM 制品形态与性能

有关 μIM 制品微观形态的研究可追溯到早期人们对薄壁注塑制品形态演变的相关研究^[8-10]。这些研究中制品厚度集中在 $300\sim 500\ \mu\text{m}$ 之间。在此尺寸范围内, 使用各种半结晶聚合物材料时制品内部均倾向于形成典型的“皮-芯”结构, 即包含高度取向的非结晶皮层, 无取向的球晶芯层以及两者之间晶体基本平行于流动方

作者简介: 杨灿 (1982-), 男, 博士, 毕业于华南理工大学机械设计及理论专业, 研究方向是聚合物加工装备与工艺。

收稿日期: 2013-05-27

向的剪切层^[11]。这表明在此尺寸范围内, μIM 制品与 CIM 制品微观形态演变之间没有本质的区别, 主要区别在于前者的皮层/剪切层的相对厚度增大^[12、13]。

当 μIM 制品厚度进一步减小到 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下时, 皮层/剪切层厚度延伸至制品芯部, 即传统的芯层结构完全消失^[14、15]。此时, 高度取向分子结构(如串晶结构)遍布 μIM 制品整个厚度。虽然此类结构在早期关于 CIM ^[16]、气体辅助注塑^[17]以及注射-压缩成型^[18]等方面研究中已有报道, 但它们局限于制品的皮层/剪切层。 μIM 制品中的独特“无芯”结构被认为是具有大形变速率与冷却速率特性的特殊流场所导致的结果^[19]。图1所示为 μIM 制品中形成的典型串晶结构^[4]。串晶结构的形成过程包括剪切作用下分子链有序排列诱导的脊纤维(纤维状晶)以及外延折叠链晶片的形成。

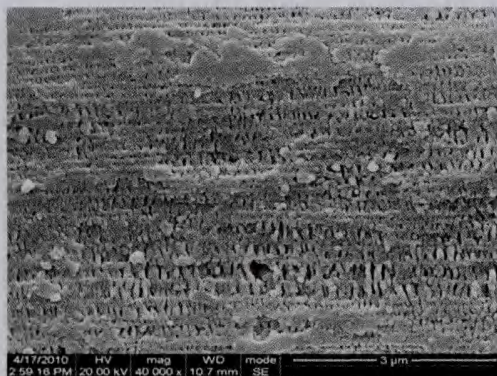


图1 μIM 制品中形成的典型串晶结构

值得一提的是, 除了制品厚度外还有其他因素影响其内部的微观形态结构。例如, 采用高分子量聚合物材料时, 较大厚度($500\text{ }\mu\text{m}$)制品内部同样能形成高度取向的分子结构^[10]。相反, 对于多尺度 μIM 制品(即同时包含宏观与微观尺寸部分), 即使微结构部分的尺寸小至 $100\text{ }\mu\text{m}$, 芯部依然形成明显的球晶结构(如图2所示)^[20、21]。这主要是由于熔体在微结构入口处发生迟滞现象后无法产生足够的剪切效应以形成高度取向的分子链结构。

更为定量的研究表明, CIM 制品中整个厚

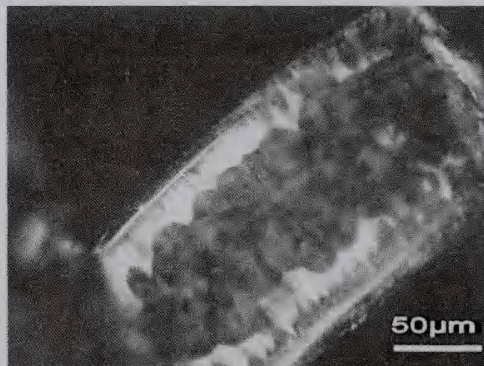


图2 多尺度 μIM 制品微结构部分形成的球晶芯层

度的绝大部分($>70\%$)均为球晶结构的芯层, 而 μIM 制品中该比例不足 10% (多数情况下为 0)^[4、14]。微制品中这一独特的微观形态结构也将对其力学性能产生明显影响^[5]。

此外, 相对于 CIM 制品, μIM 制品的结晶度较大, 且晶体尺寸分布更为均匀^[14]。其中一个重要原因是随着制品尺寸减小其比表面积增大, 进而使熔体与模具壁面的相对接触面积增大, 促进聚合物熔体的成核, 使成核密度增大。另一方面, μIM 过程中存在较为明显的流动诱导结晶效应, 即微小尺寸下的高速注射使聚合物分子链更容易沿流动方向排列, 从而促进成核并产生更多数量的微小晶粒^[14、22、23]。

聚合物分子的固有特性以及制品内部的微观形态结构决定着注塑制品的宏观性能^[11]。有关力学性能测试的研究表明, 普通成型过程中高度取向结构的存在能提高制品的硬度和屈服强度^[24]。然而, 此类高度取向结构对整个制品最终宏观性能的影响程度不大, 这可能是由于其量只占制品总量的很小一部分^[15、14]。由此可作如下合理推论: 由于 μIM 制品中高度取向结构所占比率很大, 其力学性能将能得到较大提高^[4~5]。目前, 借助微压痕测试以及微尺度拉伸测试等方法能够对 μIM 制品的杨氏模量、硬度、拉伸强度、刚度以及断裂延伸等性能指标进行定性甚至定量的研究^[12、25~27]。已有研究表明: 在合适的聚合物材料以及成型参数设置条件下, μIM 制品表现出明显的自增强效应, 这将有望实现某些场合中以普通材料替代昂贵材料^[28]。

2 增强聚合物材料 μ IM制品形态与性能

目前,世界市场上拥有来自超过880个供应商的86 000多种不同牌号的聚合物材料^[29]。针对某一特定应用场合选择聚合物材料时需要考虑诸如成本、获取难易程度以及所需物理化学性能等因素。鉴于 μ IM中流道尺寸较小,一般选择黏度低(即流动性好)、力学强度高以及功能性强的聚合物材料。近年来,随着人们对 μ IM制品性能要求的不断提高,仅靠纯聚合物材料已逐渐不能满足市场需求。在此情况下,增强聚合物材料逐步进入 μ IM领域。

增强聚合物材料通常为在纯聚合物材料中添加诸如碳、玻纤、碳纳米管以及无机微粒等填料形成的。填料的加入往往会提高熔体的黏度,使其流动性变差。这一现象在填料与被填充流道具有相当尺寸等级时变得尤为明显。出人意料的是,有研究表明,常规填料(如玻纤)能像在CIM过程中一样容易地填充微流道。如图3所示,玻纤能以倾斜状态顺利进入比它本身尺寸还小的流道^[30]。然而,这种情况下玻纤不能被聚合物熔体充分包覆,进而导致不良的表面形态以及较差的玻纤/聚合物载荷传递。

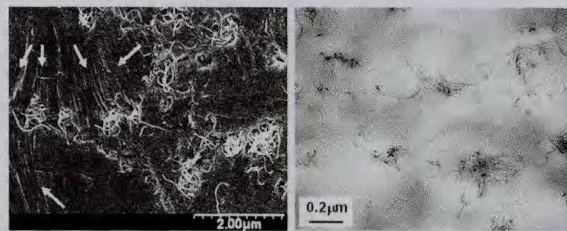


图3 长玻纤顺利进入微流道

相比于传统填料,纳米材料更适合应用于 μ IM过程中,这不仅因为它们本身尺寸较小,而且因尺寸效应带来的较大比表面积能显著提高填料与基体间接触强度。其中,碳纳米管(CNTs)因其具备出色的导热性能、导电性能以及力学性能而被广泛应用于聚合物改性当中^[31-33]。在处理CNTs时所遇到的一大挑战是由于范德华力作

用,它们之间很容易发生团聚,从而不能很好发挥其增强作用^[32]。

μ IM中聚合物熔体所受剪切速率相当高,高的剪切速率使得CNTs不仅能在无定形聚合物基体中均匀分散,而且还能沿熔体流动方向高度取向^[34-35]。这一形态结构能改善制品的拉伸强度与杨氏模量,尽管由于较弱的基体/填料相互作用使得改善效果受到一定限制。更为有趣的是,此结构形态提高了制品导电阈值,这主要是因为沿熔体流动方向高度取向的CNTs之间接触的机会大为减小。此外,CNTs增强材料的 μ IM制品最终形态也受基体材料的影响。譬如,使用半结晶聚合物材料聚丙烯(PP)时,根据双逾渗原理能形成更为有效的网状互锁式形态结构,从而降低导电阈值^[34]。如图4所示,此特殊结构类似于两相聚合物共混结构^[34, 36],其中PP结晶相相当于共混物其中一相,而被排斥在PP非晶相内的CNTs构成了共混物的另一相。



(a) SEM (箭头所示为PP片晶结构) (b) TEM

图4 PP/CNTs纳米复合材料照片

此外,有些研究里在单一聚合物基体材料中添加两种及以上的填料以充分利用它们的协同效应,从而满足某些特殊的应用场合^[37-40]。然而,关于复合填料之间以及基体与填料之间的相互作用机理尚不明确,仍需要进行大量研究。毋庸置疑,揭示上述问题将有助于进一步拓展 μ IM应用范围。

3 结束语

本文综述了近年来关于微注塑(μ IM)制品微观形态及宏观性能方面的研究报道。相对而言,关于纯聚合物材料 μ IM制品微观形态的研究已比较充分,而有关增强聚合物材料 μ IM制品形态方面的研究较少,仍有一些机理问题有

待进一步研究。

作为未来研究方向,很有必要对增强材料中填料与基体之间的界面相互作用机理进行深入研究。此外,受尺寸限制,如何精确测量 μIM 制品宏观性能也一直成为该领域急需解决的问题。

参考文献:

- [1] Choi S J, Kim S K 2011 Multi-scale filling simulation of micro-injection molding process J. Mech. Sci. Technol. 25 117~24.
- [2] Mavridis H, Hrymak A N and Vlachopoulos J 1986 Finite element simulation of fountain flow in injection molding Polym. Eng. Sci. 26 449~54.
- [3] Chu J-S, Kamal M R, Derdouri A and Hrymak A 2012 Morphology development in the gate region of microinjection-molded thermoplastics Polym. Eng. Sci. 52 787~94.
- [4] Liu F, Guo C, Wu X, Qian X, Liu H and Zhang J 2012 Morphological comparison of isotactic polypropylene parts prepared by micro-injection molding and conventional injection molding Polym. Adv. Technol. 23 686~94.
- [5] Viana J C 2004 Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model Polymer 45 993~1005.
- [6] Nguyen-Chung T, Löser C, Jüttner G, Pham T, Obadal M and Gehde M 2011 Simulation of the micro-injection moulding process: effect of the thermorheological status on the morphology Proc. IMechE Part E: J. Process Mech. Eng. 225 224~38.
- [7] Yamazaki S, Watanabe K, Okada K, Yamada K, Tagashira K, Toda A and Hikosaka M 2005 Formation mechanism of shish in the oriented melt (I)-bundle nucleus becomes to shish Polymer 46 1675~84.
- [8] Ito H, Yagisawa Y, Saito T, Yasuhara T, Kikutani T and Yamagiwa Y 2005 Fundamental study on structure development of thin-wall injection molded products Theor. Appl. Mech. Jpn. 54 263~8.
- [9] Chu J, Hrymak A and Kamal M R 2007 Microstructural characteristics of micro-injection molded thermoplastics Proc. Annual Technical Conf., (ANTEC 2007), (6-11 May 2007) pp 1973~7.
- [10] Stern C, Frick A R, Weickert G, Michler G H and Henning S 2005 Processing, morphology, and mechanical properties of liquid pool polypropylene with different molecular weights Macromol. Mater. Eng. 290 621~35.
- [11] Zhang K F and Lu Z 2008 Analysis of morphology and performance of PP microstructures manufactured by micro injection molding Microsyst. Technol. 14 209~14.
- [12] Whiteside B R, Martyn M T, Coates P D, Greenway G, Allen P and Hornsby P 2004 Micromoulding: process measurements, product morphology and properties Plast. Rubber Compos. 33 11~7.
- [13] Ito H, Kasama K and Kikutani T 2007 Surface replication and structural development in micromolding for micro/nanocomposites Proc. Annual Technical Conf., (MSEC 2007), (15-18 October 2007) pp 133~40.
- [14] Giboz J, Copponnex T and Mélé P 2009 Microinjection molding of thermoplastic polymers: morphological comparison with conventional injection molding J. Micromech. Microeng. 19 025023.
- [15] 杨灿. 注塑微结构复制性能及形态研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [16] Schrauwen B A G, Breemen L C A V, Spoelstra A B, Govaert L E, Peters G W M and Meijer H E H 2004 Structure, deformation, and failure of flow-oriented semicrystalline polymers Macromolecules 37 8618~33.
- [17] Zheng G-Q, Huang L, Yang W, Yang B, Yang M-B, Li Q and Shen C-Y 2007 Hierarchical crystalline structure of HDPE molded by gas-assisted injection molding Polymer 48 5486~92.
- [18] Guan W-S, Huang H-X, Wang B 2013 Poiseuille/squeeze flow-induced crystallization in Microinjection- compression molded isotactic polypropylene J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 51 358~67.
- [19] Giboz J, Spoelstra A B, Portale G, Copponnex T, Meijer H E H, Peters G W M and Mélé P 2011 On the origin of the "core-free" morphology in microinjection-molded HDPE J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 49 1470~8.
- [20] Lu Z and Zhang K F 2009 Morphology and mechanical properties of polypropylene micro-arrays by micro-injection molding Int. J. Adv. Manuf. Tech. 40 490~6.
- [21] Lu Z and Zhang K F 2009 Crystal distribution and molecule orientation of micro injection molded polypropylene microstructured parts Polym. Eng. Sci. 49 1661~5.
- [22] Kumaraswamy G 2005 Crystallization of polymers from stressed melts J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev. 45 375~97.
- [23] Monasse B 1995 Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear J. Mater. Sci. 30 5002~12.
- [24] Sousa R A, Reis R L, Cunha A M and Bevis M J 2003 Structural development of HDPE in injection molding J. Appl. Polym. Sci. 89 2079~87.

- [25] Martyn M T, Whiteside B, Coates P D, Allan P S, Greenway G and Hornsby P 2004 Aspects of micromoulding polymers for medical applications Proc. Annual Technical Conf., (ANTEC 2004), (16-20 May 2004) pp 3698~702.
- [26] Whiteside B R, Martyn M T, Coates P D, Allan P S, Hornsby P R and Greenway G 2003 Micromoulding: process characteristics and product properties Plast. Rubber Compos. 32 231~9.
- [27] Koch T and Seidler S 2002 Mechanical properties of micro-injection moulded components Macromol. Symp. 181 499~506.
- [28] Frick A, Stern C, Michler G, Henning S and Ruff M 2010 Study on flow induced nano structures in iPP with different molecular weight and resulting strength behavior Macromol. Symp. 294 91~101.
- [29] IDES available at <http://www.ides.com/about/overview.asp>.
- [30] Liou G L and Young W B 2010 The filling behavior of reinforcing glass fiber in micro injection molding Int. Polym. Proc. 25 264~9.
- [31] Abbasi S, Carreau P J, Derdouri A and Moan M 2009 Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate Rheol. Acta 48 943~59.
- [32] Lanticse L J, Tanabe Y, Matsui K, Kaburagi Y, Suda K, Hoteida M, Endo M and Yasuda E 2006 Shear-induced preferential alignment of carbon nanotubes resulted in anisotropic electrical conductivity of polymer composites Carbon 44 3078~86.
- [33] Yang L, Liu F, Xia H, Qian X, Shen K and Zhang J 2011 Improving the electrical conductivity of a carbon nanotube/polypropylene composite by vibration during injection-moulding Carbon 49 3274~83.
- [34] Abbasi S, Derdouri A and Carreau P J 2011 Properties of microinjection molding of polymer multiwalled carbon nanotube conducting composites Polym. Eng. Sci. 51 992~1003.
- [35] Abbasi S, Carreau P J and Derdouri A 2010 Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties Polymer 51 922~35.
- [36] Landel R F and Nielsen L E 1993 Mechanical properties of polymers and composites (New York: Marcel Dekker) .
- [37] Pak S Y, Kim H M, Kim S Y and Youn J R 2012 Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers Carbon 50 4830~8.
- [38] Cui W, Du F, Zhao J, Zhang W, Yang Y, Xie X and Mai Y-W 2011 Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes Carbon 49 495~500.
- [39] Teng C-C, Ma C-C M, Chiou K-C and Lee T-M 2012 Synergetic effect of thermal conductive properties of epoxy composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and aluminum nitride Compos. Part B-Eng. 43 265~71.
- [40] Rahman N A, Hassan A, Yahya R, Lafia-Aranga R A, Hornsby P R 2012 Micro-structural, thermal, and mechanical properties of injection-molded glass fiber/nanoclay/polypropylene composites J. Reinf. Plast. Comp. 31 269~81.

(XS-02)

中海油拟建5万t丁基橡胶生产装置

中海油能源发展股份有限公司惠州分公司计划在福建莆田市秀屿区临港工业园区新建一套5.0万t/年丁基橡胶生产装置,主要用于生产溴化丁基橡胶。项目主要包括10万t MTBE加工装置(MTBE裂解制异丁烯)、5万t/年丁基橡胶装置及其成品仓库和相应的配套工程。目前,该项目处于环评和调研可行性阶段,具体投建时间未定。

崔小明供稿

瑞士苏尔寿获亚洲聚乳酸装置合同

新近,瑞士苏尔寿公司宣布凭借其专有的聚乳酸(PLA)技术,已经承揽了一项亚洲生物聚合物生产装置合同。该装置生产能力超过1万t/年,计划在2014年下半年开始商业化生产。据称,采用该专有技术生产的高性能PLA产品具有非常低的残余单体含量和可能宽的粘度范围,具有优良的结晶度,并且可承受180℃的高温。

崔小明供稿