北京化工大学—机电工程学院

二次开模技术对聚乳酸及其纳米复合物微孔发泡过程影响

报告人：武高健

2018.3.23 苏州

高分子材料加工成型与先进制造

北京化工大学交叉学科创新团队

英蓝团队

目录

CONTENTS

研究背景

PART ONE

二次开模工艺

PART TWO

实验研究与讨论

PART THREE

结论与应用

PART FOUR

研究背景

PART ONE

研究背景

当今世界，由于环保和节能的需要，轻量化是未来技术发展走向之一，在汽车等行业影响举足轻重。据统计，汽车整车质量降低 10%，燃油效率可提高 6～8%，温室气体排放量可降低约 13%。汽车整备质量每减少100公斤，百公里油耗可降低0.3~0.6升。

《中国制造2025》提出“节能与新能源汽车”作为重点发展领域，轻量化被列为节能与新能源汽车发展目标的核心技术。

实现汽车轻量化的主要途径之一即采用轻量化材料。

研究背景

微孔注射成型技术原理

国内外研究的**两条**技术路线 → **化学发泡** / **物理发泡** → 微孔塑料

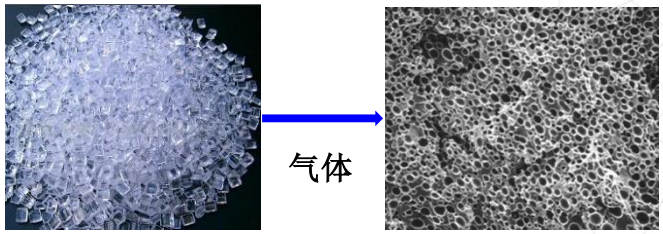
微孔塑料的开拓者

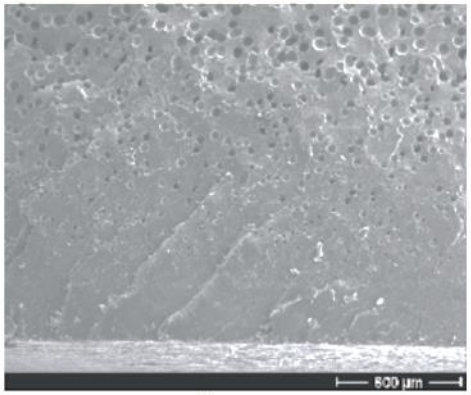
Doc. Nam Suh, MIT

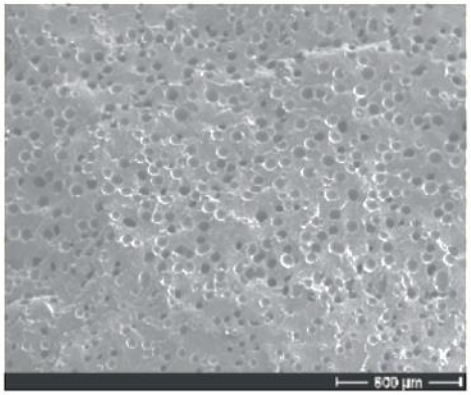
↓ 超临界流体

聚合物 → 熔融塑化 → 单相熔体 → 注射 → 发泡制品

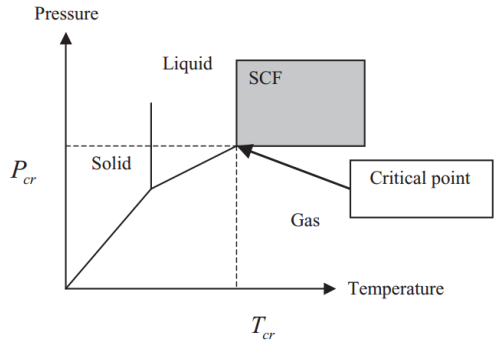
泡孔直径达3-100μm，泡孔密度到10^9个/cm^3以上

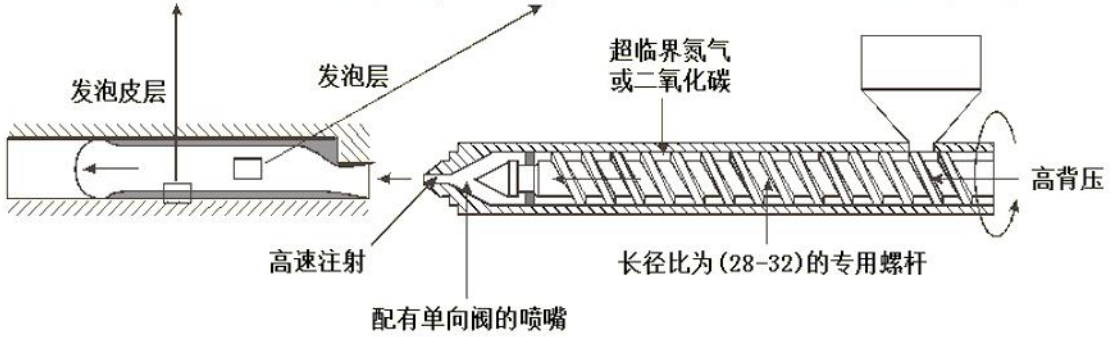






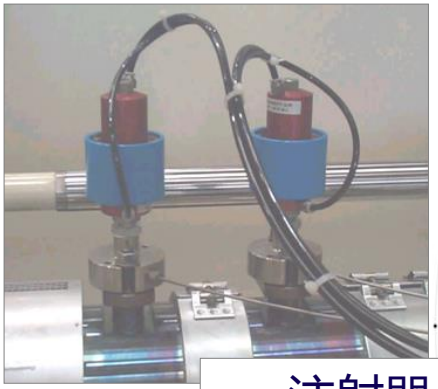
Doc. Sung Cha, Camb.





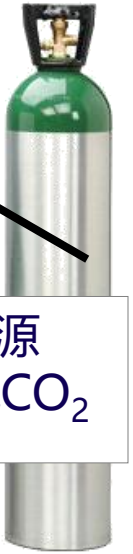
微发泡工艺流程

超临界流体
Supercritial
fluid (SCF)



注射器

气体控制系统



气源
N_2或CO_2

微发泡注塑机–单相熔体

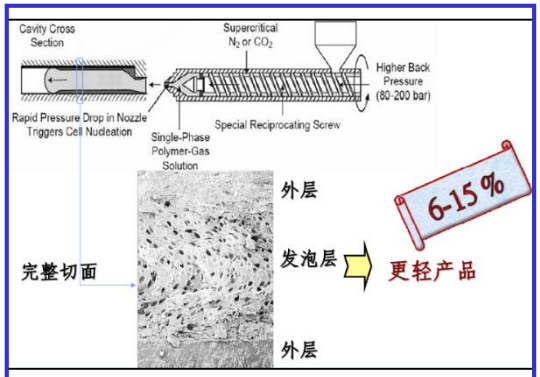
微发泡塑件

研究背景

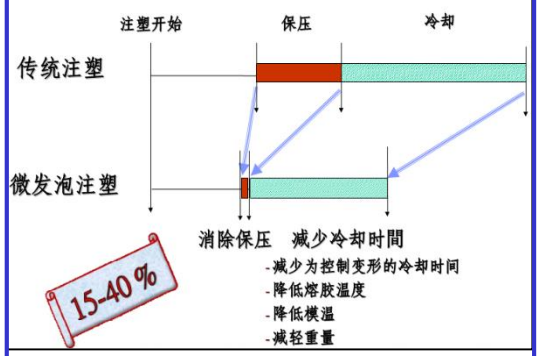
微孔注射成型技术优势

微孔发泡注塑 PK 传统注塑

节材

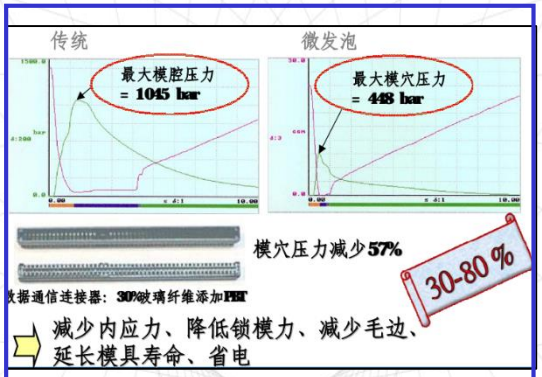


质轻

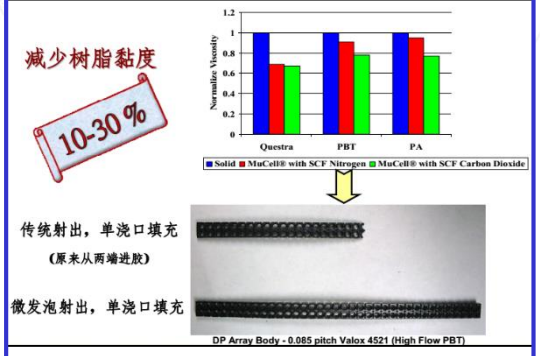


无保压

节能



低模压

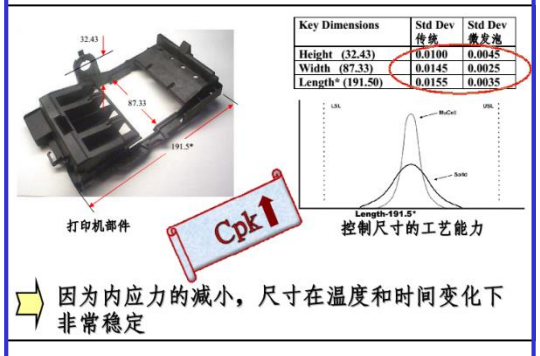


低粘度

高质量

规格 0.34 mm	翘曲 (mm) C1	C2	C3	C4	平均	减少翘曲
传统	1.00	1.10	1.00	0.90	1.00	-
微发泡	0.32	0.25	0.32	0.30	0.30	70%

低翘曲



Key Dimensions	Std Dev 传统	Std Dev 微发泡
Height (32.43)	0.0100	0.0045
Width (87.33)	0.0145	0.0025
Length* (191.50)	0.0155	0.0035

高尺寸稳定性

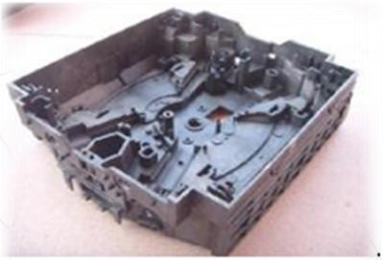
研究背景

微孔注射制品市场前景

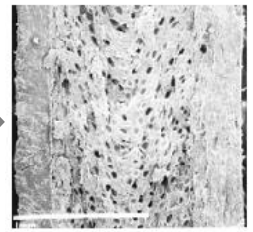
精密器件

RICOH

Canon



激光扫描盒- PC 40GF

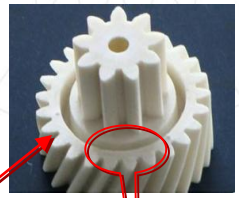


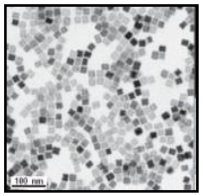
汽车用品

Audi

PORSCHE

医疗器件

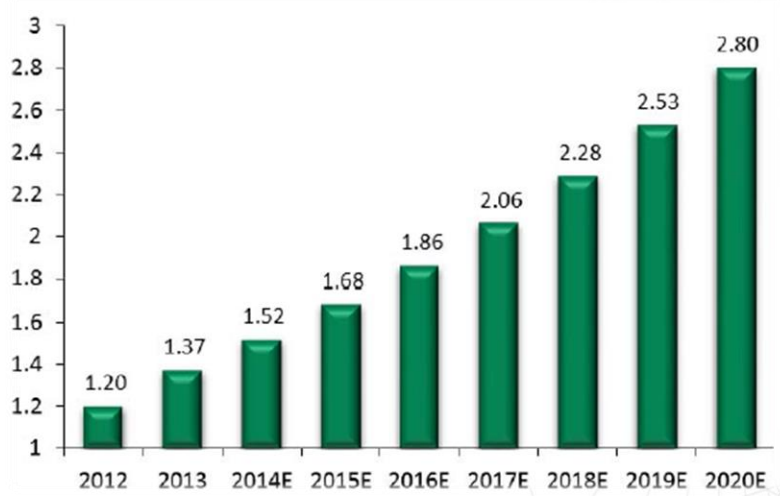




研究背景

微孔注射成型研究热点

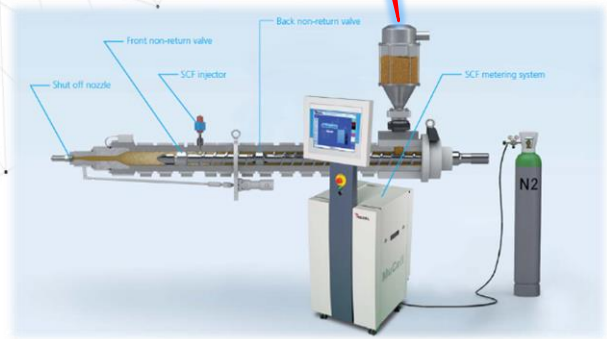
轻量化、环保



2012-2020年我国汽车保有量及预测（单位：亿辆）

我们的研究领域

聚乳酸+微孔注射成型

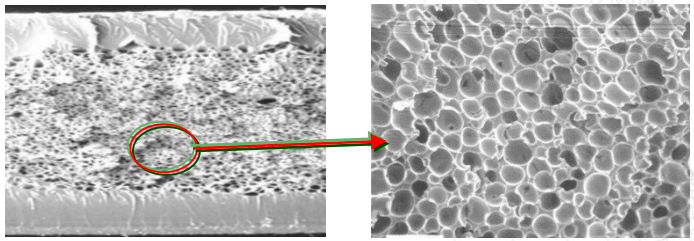


研究背景

注塑件最终性能的核心问题：泡孔结构

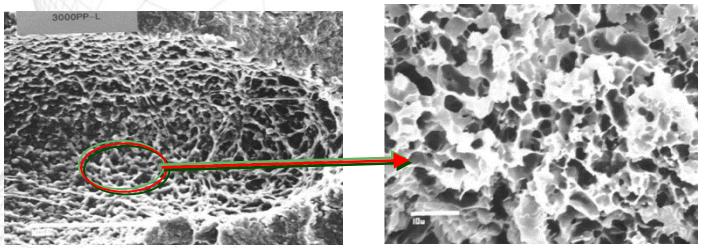
优良泡孔结构

泡孔小，密度高,分布均匀
制品力学性能好



较差泡孔结构

泡孔出现开孔，分布不均匀
制品力学性能差



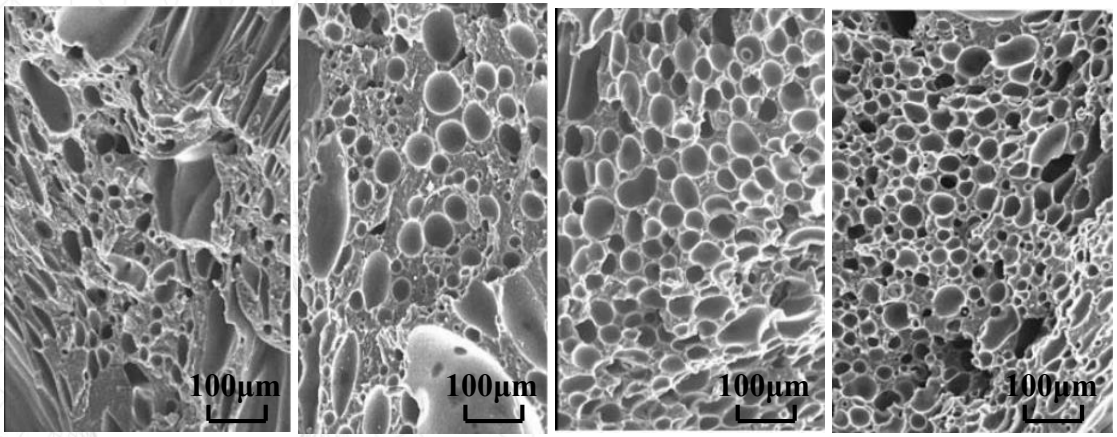
研究背景

微孔聚乳酸泡孔结构调控进展

微孔尺寸标准

参数	微孔泡沫
平均泡孔密度/(个泡孔/cm^3)	在10^6-10^9之间或10^6以上
平均泡孔尺寸/μm	3-100
泡孔结构	均匀
表面质量	介于传统泡沫与未材料之间

泡孔形貌可控



开孔形　椭圆形　类圆形　圆形

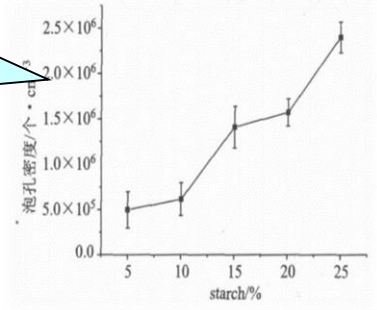
泡孔密度高、泡孔直径小

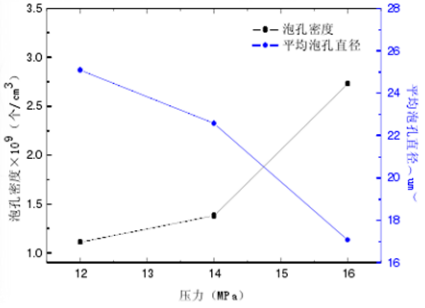
材料改性

（添加纳米粒子等）

泡孔密度:4.3×10^9 个/cm^3

泡孔直径:10.51μm





调节工艺参数

（压力、注气量等）

泡孔密度:1.11×10^9个/cm^3

泡孔直径:25μm

文献：Journal of Cellular Plastics 2013, 49, 351-374；Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 78-87.

研究背景

面临的关键科学技术问题

聚乳酸微孔发泡挑战：泡孔直径大 减重率低 泡孔结构控制差

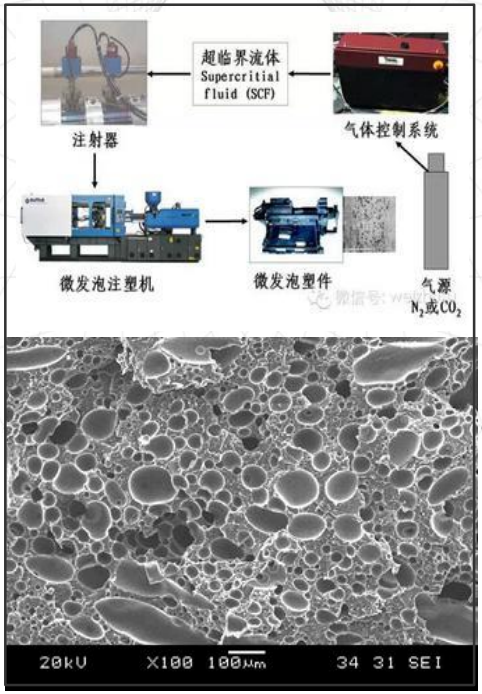
发泡材料限制

聚乳酸熔体强度低

泡孔直径50-200μm

传统工艺限制

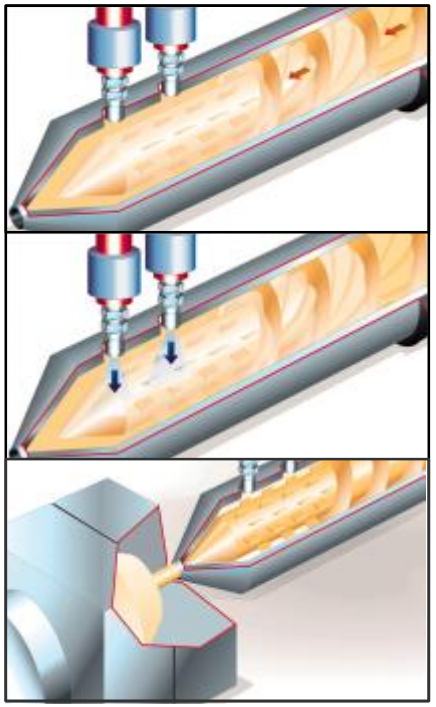
减重率在20%



文献报道均在20%左右

工艺调整方式限制

泡孔结构控制差

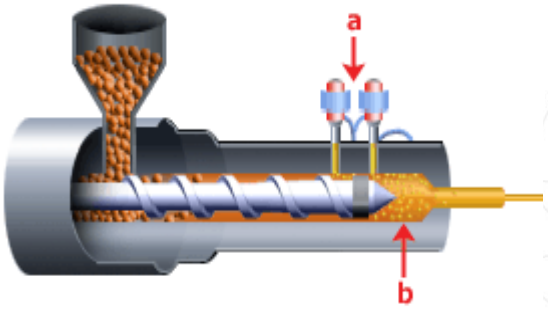


多采用间接参数控制

二次开模工艺

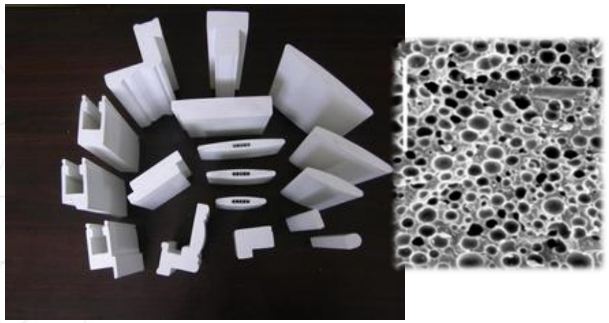
PART TWO

微孔发泡泡孔结构调控关键：压力降速率

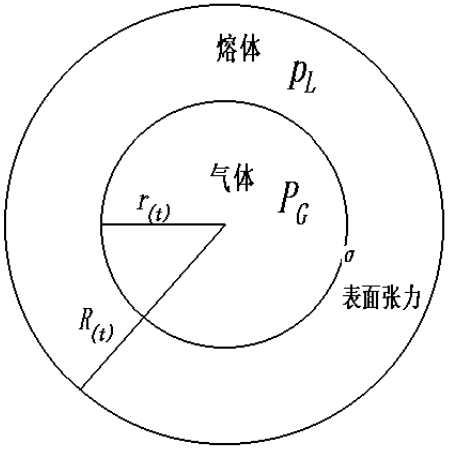


塑化形成单相熔体

(模内发泡)



成核密度较高



细胞模型

均相成核速率公式

$$N_{hom} = f_o C_o \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3 kT}{3(p_G - p_L)^2}\right)$$

发泡体系的**压力降速率越大，泡孔成核速率越高**

泡孔成核速率 N_{hom} ⟺ **压力降速率** $d(P_G\text{-}P_L)/dt$

文献:Polymer Engineering &Science,Nucleation of microcellular foam,1987, 27(7):500-503.

二次开模工艺

核心原理

提高成核速率

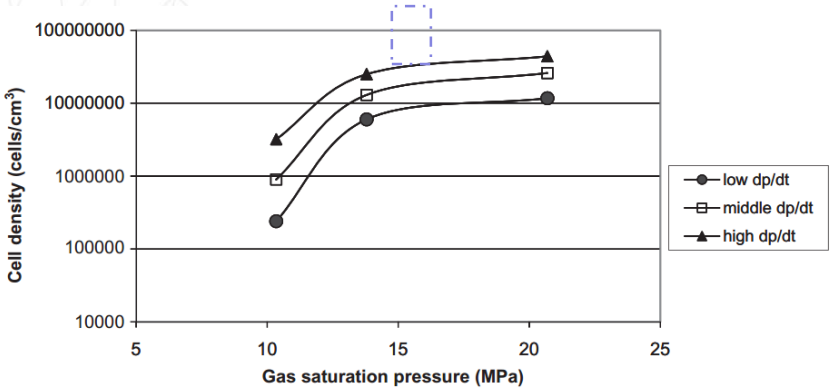
$$N_{hom} = f_o C_o \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3 kT}{3(p_G - p_L)^2}\right)$$

提高压力降速率

$$d(P_G - P_L)/dt$$

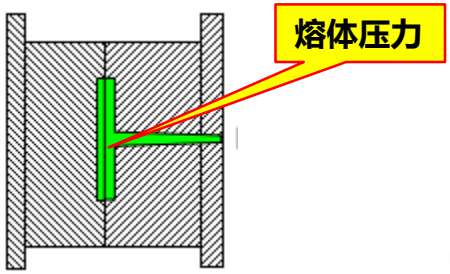
结果：本方程在一定程度上预测泡孔成核速率，由方程可知泡孔成核速率与压力降或压力降速率相关，因此通过**增加气体饱和压力**或**降低熔体压力**均可改变压力降速率。

措施1：增大泡孔内部压力P_G



PE**泡孔密度**与**气体饱和压力**和**压力降速率**之间的关系

措施2：降低泡孔周围熔体压力P_L



文献：Xu,J.,and Pierick ,P. J.Injection Molding Technol.2001,5,152-159.

二次开模工艺

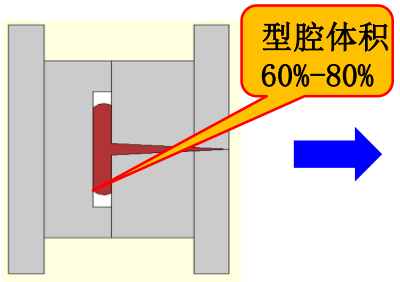
核心原理

低压注射发泡

低模腔压力：2-7MPa

高减重率：20%

泡孔形态难以控制

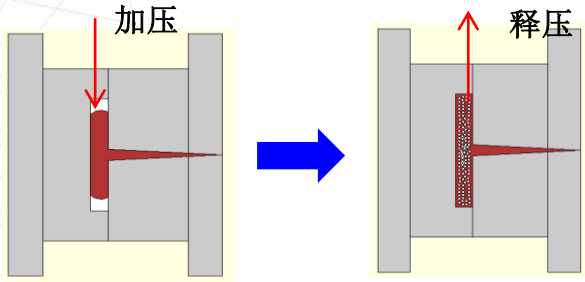


反压注射发泡

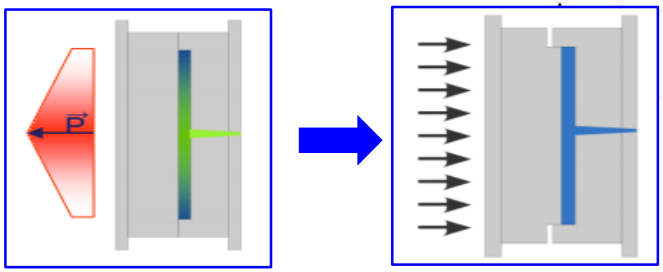
高模腔压力：7-20MPa

低减重率：仅5-15%

平均泡孔直径：3-40μm



二次开模法高压注射发泡



二次开模法

高模腔压力：14-140MPa

高减重率：65%

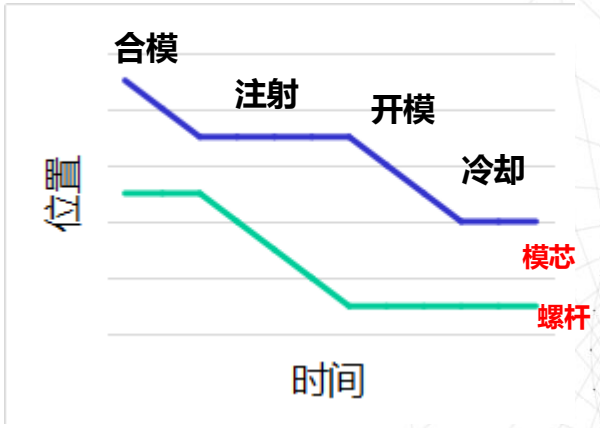
平均泡孔直径：38μm

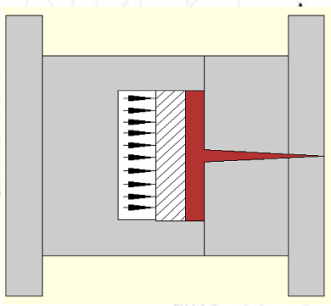
文献:Composites Science and Technology,2014,90:88–95

二次开模工艺

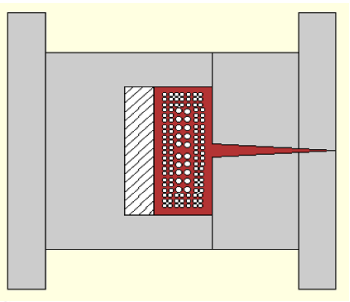
核心原理

开模工艺 → 控制模具型腔压力降 → 熔体压力



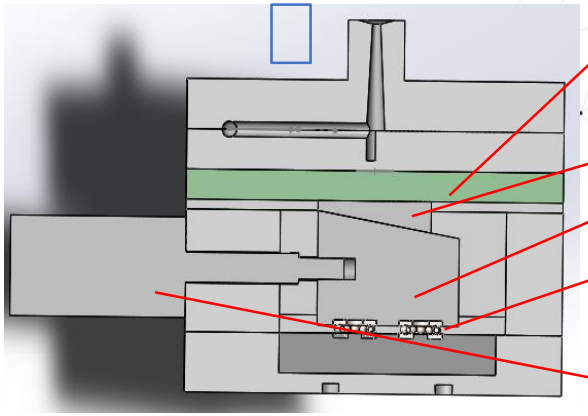


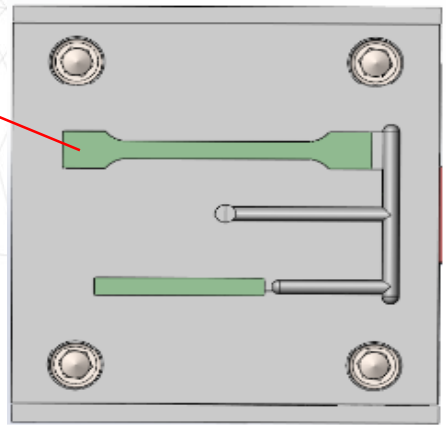
注射

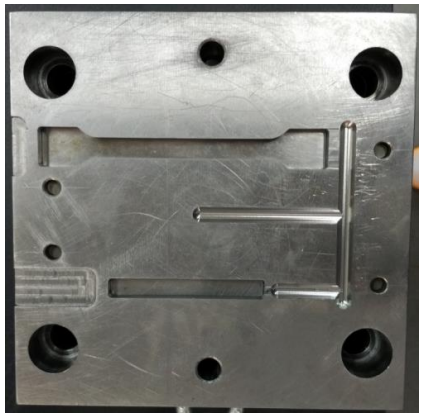


开模（模芯后退）

二次开模工艺原理图







可移动模芯结构

实验研究与讨论

PART THREE

实验研究与讨论

基本思路

问题

结构可控&泡孔质量

实现结构可控

- 压降速率可控
- 表面质量可控

提高泡孔质量

- 提高成核速率
- 提高熔体强度

研究内容

控制开模速率

添加纳米粘土

研究内容1：基于PLA选择发泡材料最佳熔体强度

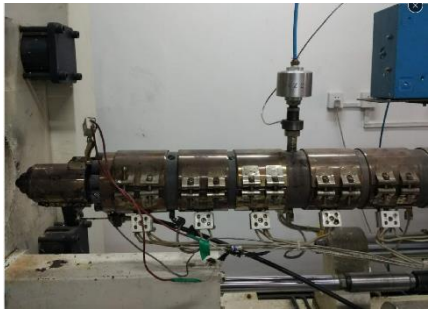
研究内容2：不同开模速率下**纯PLA**发泡制品**泡孔结构及分布**变化规律

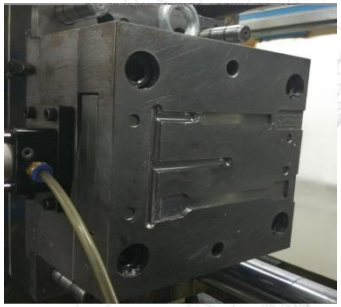
研究内容3：不同开模速率下**改性PLA**发泡制品**泡孔结构及分布**变化规律

研究内容4：不同开模速率下发泡制品**力学性能**变化规律

研究内容5：不同开模速率下发泡制品**表面质量**变化规律

熔体强度是影响聚合物可发泡性的重要物性参数。确定可以产生最佳泡孔质量的聚乳酸熔体强度区间，用以指导选材。





1.扫描电镜观察—泡孔直径和泡孔密度

2.不同熔体强度PLA发泡制品质量的测定—发泡率

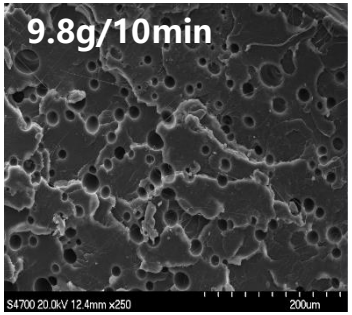
3.常规力学性能测试—宏观力学性能

工艺参数			
熔体温度	210℃	注射压力	100MPa
模具温度	25℃	背压	1MPa
熔胶量	52mm	注气压力	12MPa
注射速度	41mm/s	注气时间	2s
样条规格	拉伸：150mm×10mm×4mm； 冲击：80mm×10mm×4mm		

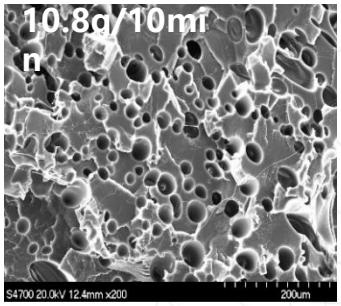
样品编号	牌号	熔体流动速率（g/10min, 210℃, 2.16kg）	生产厂
PLA1	3001D	9.8	N. Ws
PLA2	6201D	10.8	N. Ws
PLA3	2002D	11.2	N. Ws
PLA4	4032D	14	N. Ws
PLA5	3052D	21.6	N. Ws

实验研究与讨论

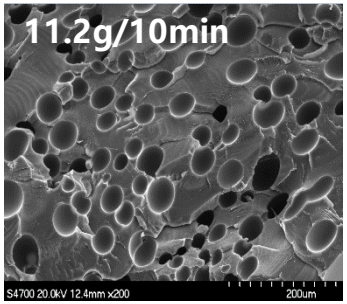
最佳材料选择



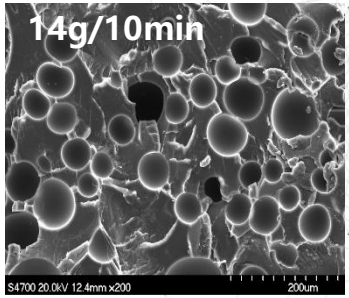
3001D



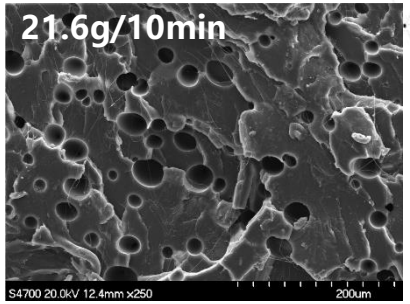
6201D



2002D

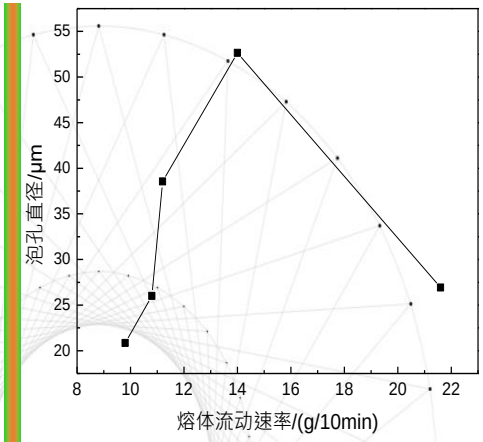


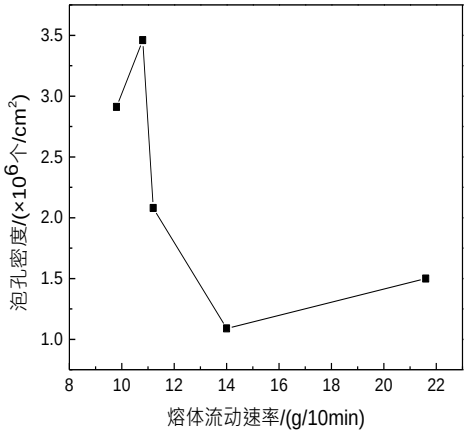
4032D

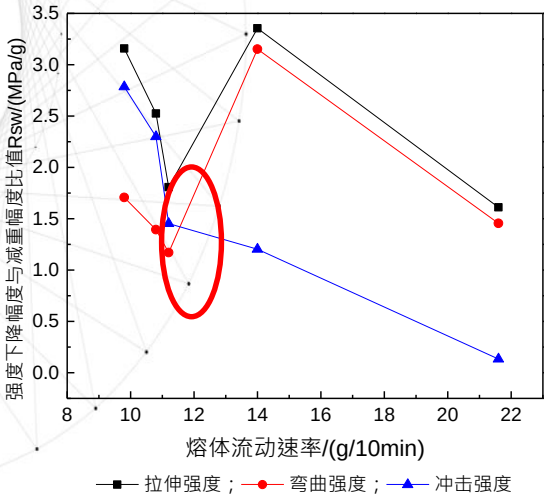


3052D

不同型号PLA发泡制品电镜图







PLA发泡制品泡孔结构及力学性能随熔指变化图

PLA推荐发泡熔融指数11.2g/10min

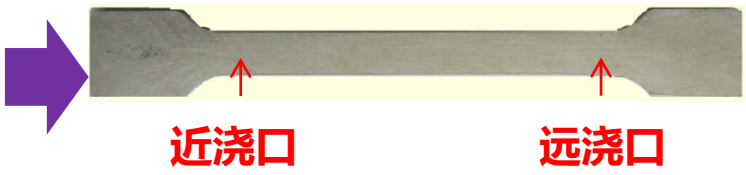
实验研究与讨论

纯PLA实验参数设置

材料：IngeoTM PLA 2002D, NatureWorks LLC.右旋乳酸含量4.1%，密度1.246g/cm3，熔融指数11.2g/10min(210℃,2.16kg)

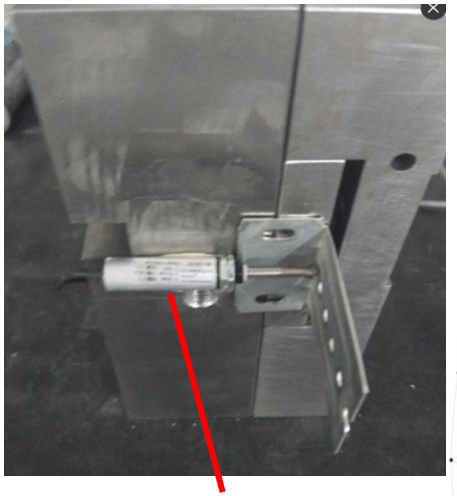
氮气，含氮量99.9%北京东方医用气体有限公司。

工艺参数			
熔体温度	210℃	注射压力	40MPa
模具温度	25℃	背压	1MPa
熔胶量	20mm	注气压力	12MPa
注射速度	100mm/s	注气时间	2s
初始厚度	2mm	开模距离	2mm
样条规格	拉伸：150mm×10mm×4mm； 冲击：80mm×10mm×4mm		
开模速度：	150mm/s;100mm/s;90mm/s; 80mm/s		

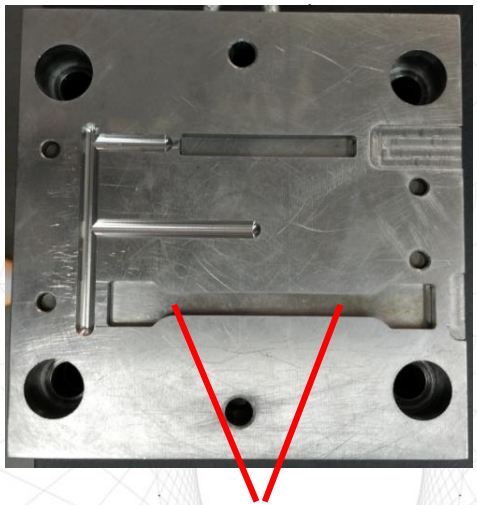


实验研究与讨论

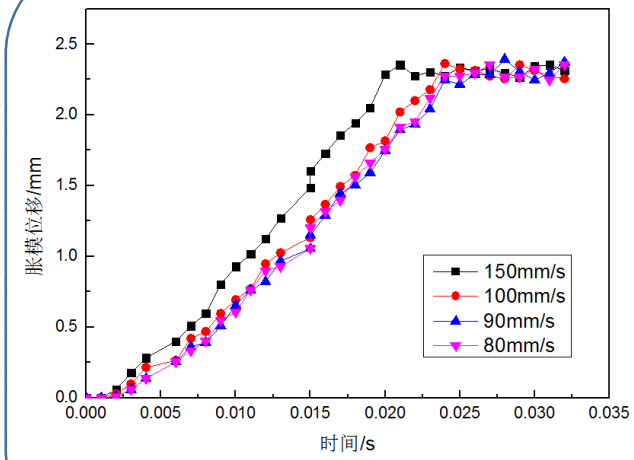
模具的开发与测试



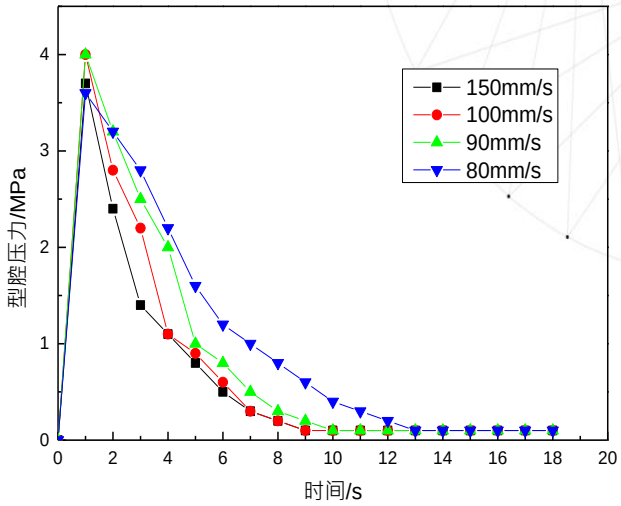
位移传感器

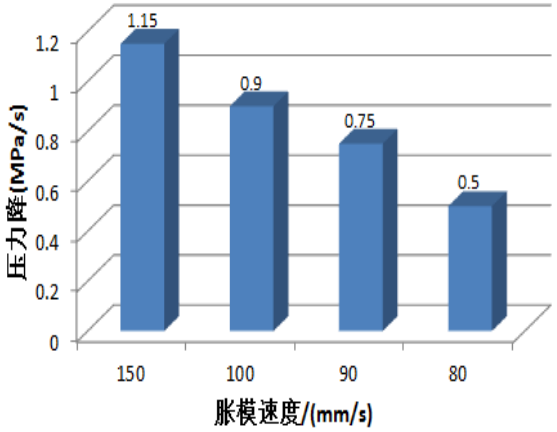


压力传感器



模芯打开速度响应特性





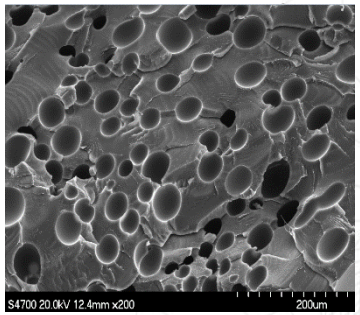
不同开模速度下压力降的变化

实验研究与讨论

常规注塑VS二次开模

常规注塑发泡

常规模具



减重率低

减重率：15%

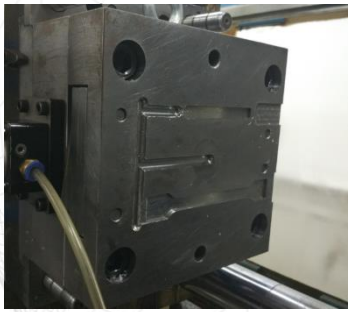
平均泡孔直径：38.5μm

泡孔密度：2.08×10^{6}个/cm^{3}

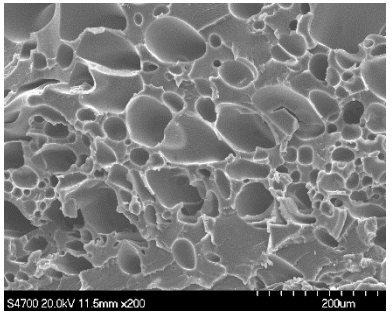
拉伸强度：36.1MPa

冲击强度：0.381J

二次开模发泡



可开模模具



减重率高

减重率：54%

平均泡孔直径：22.6μm

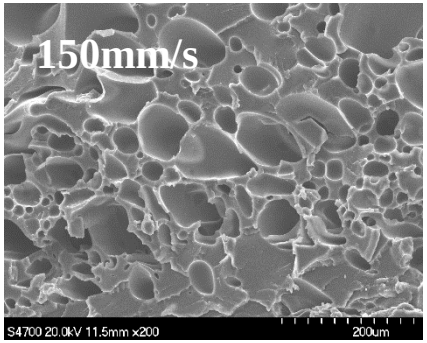
泡孔密度：2.68×10^{6}个/cm^{3}

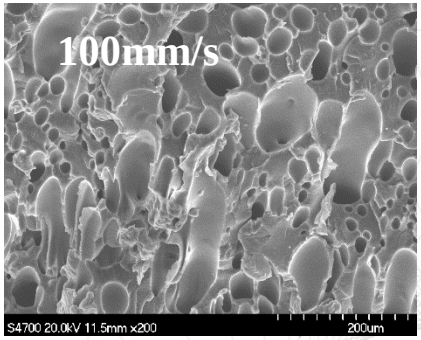
拉伸强度：22.4MPa

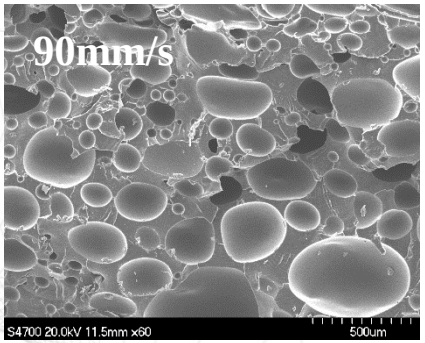
冲击强度：0.33J

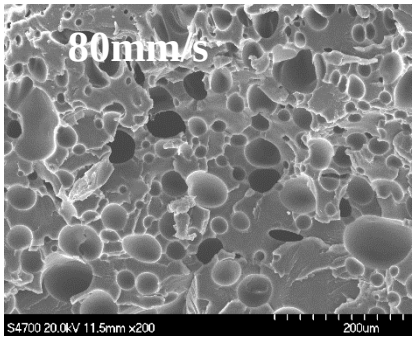
实验研究与讨论

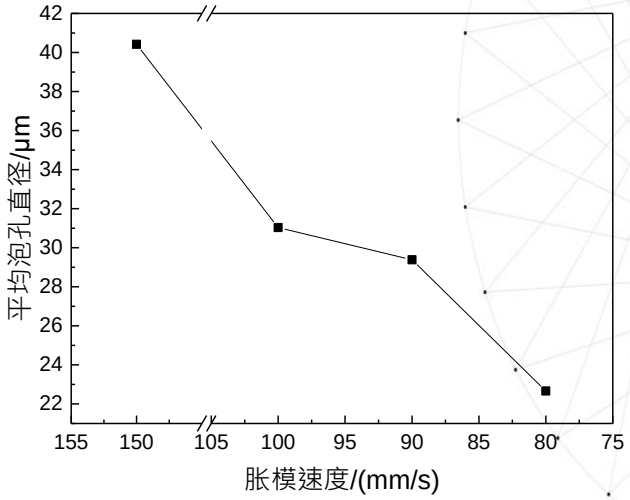
纯PLA泡孔尺寸及密度

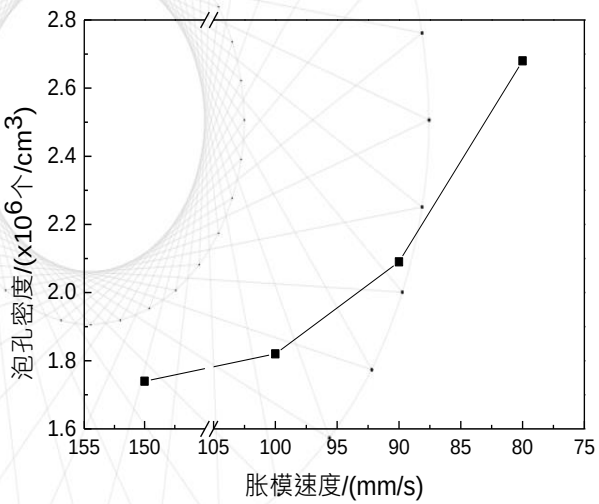












不同开模速度下泡孔质量的变化

结果：通过控制开模速度可有效控制制品泡孔形态和泡孔结构。

当开模速度由150mm/s减小到80mm/s，**泡孔形态由开孔型变为类圆形**，平均泡孔直径由40.4μm**减小**到22.6μm，**泡孔密度**由1.74×10^6**增加**到2.68×10^6个/cm^3。

实验研究与讨论

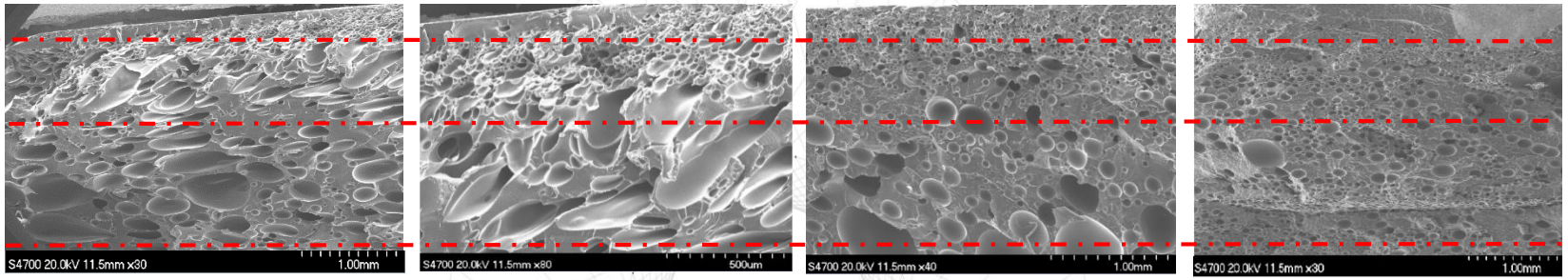
纯PLA泡孔分布

开模速率：150mm/s　100mm/s　90mm/s　80mm/s

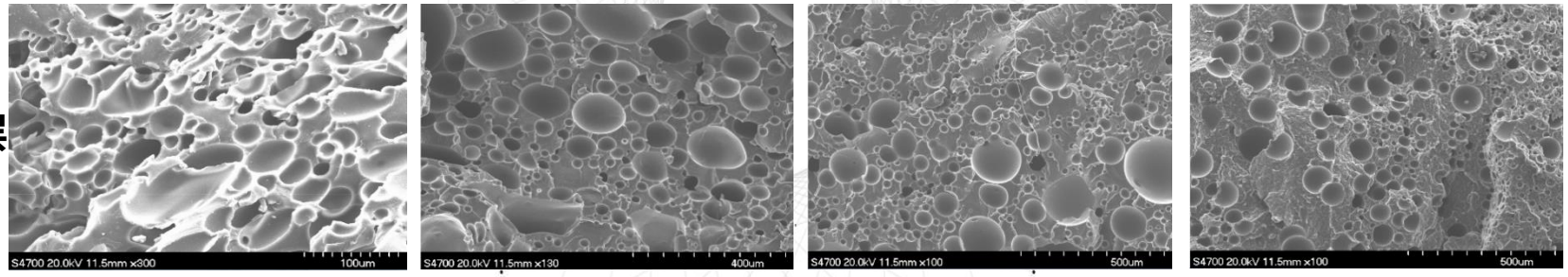
S

T

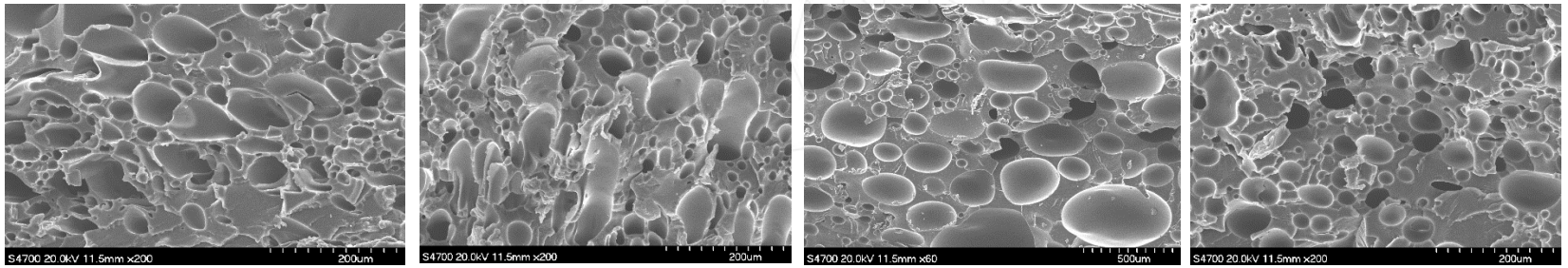
C



过渡层(T)



芯层(C)



结果：从皮-芯结构来看，随开模速度降低，泡孔密度增加，泡孔趋于均一。

Since higher pressure drop rate dramatically reduce the melt pressure during mold opening and the decrease was more severe in the case of higher mold opening.

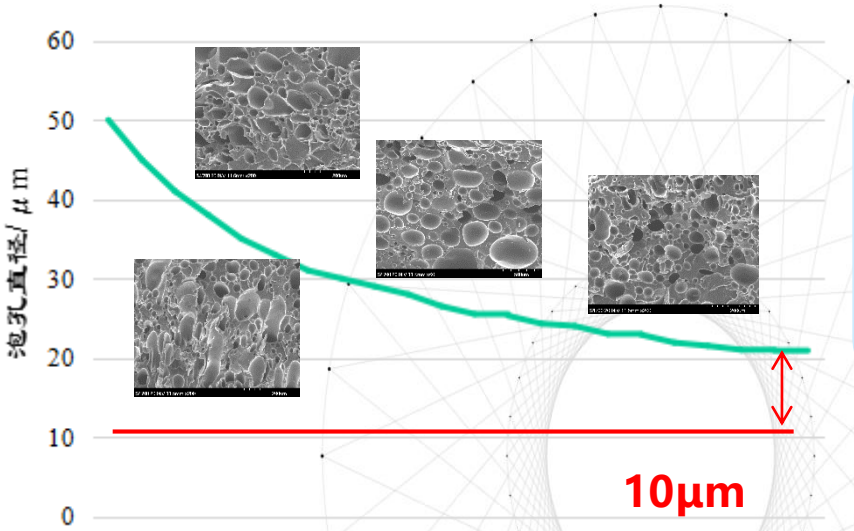
Consequently, there was not enough melt pressure inhibition of cell nucleation and growth. The gas entered quickly into the nucleated cells within a short time both pure PLA and PLA/nanoclay, resulting in increased pressure and tensile stress of the cell. A large amount of nucleated cell coalesced into large diameter of the cells because of lower surface tension and a poor cell density in the case of higher mold opening rate.

Therefore, higher pressure drop rate, lower melt pressure, and more severe collapse were obtained on the condition of higher mold opening rate.

实验研究与讨论

纯PLAvsPLA/clay

纯PLA



减重率：54%

平均泡孔直径：22.6μm

泡孔密度：2.68×10^{6}个/cm^{3}

泡孔直径仍然较大

PLA/clay共混

PLA/clay共混电镜图

1.增加熔体强度

2.提高异相成核能力

3.提高力学性能

实验研究与讨论

PLA+clay实验参数设置

材料：Ingeo™ PLA 2002D, NaureWorks LLC.右旋乳酸含量4.1%，密度1.246g/cm³， 熔融指数11.2g/10min(210℃,2.16kg)

纳米粘土：牌号I.34TCN，Nanocor公司，密度2.8 g/cm³，平均粒径3.6nm。

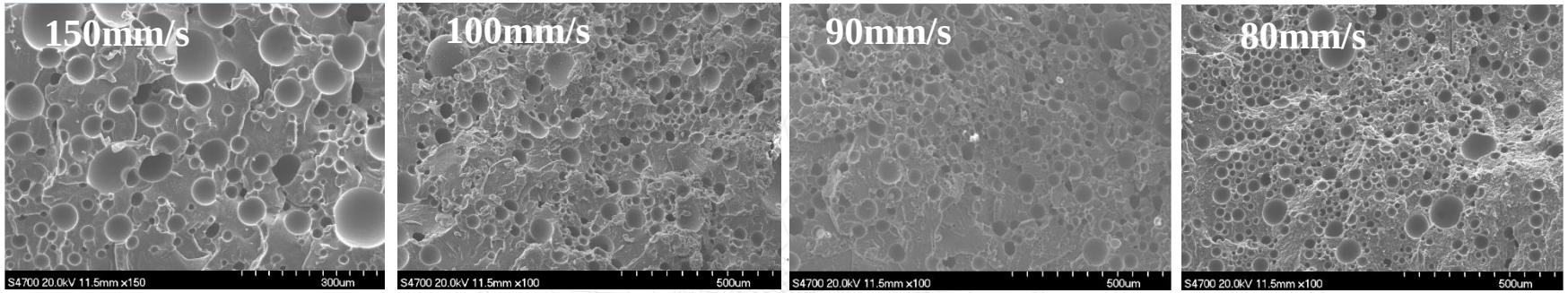
添加量：5wt.%

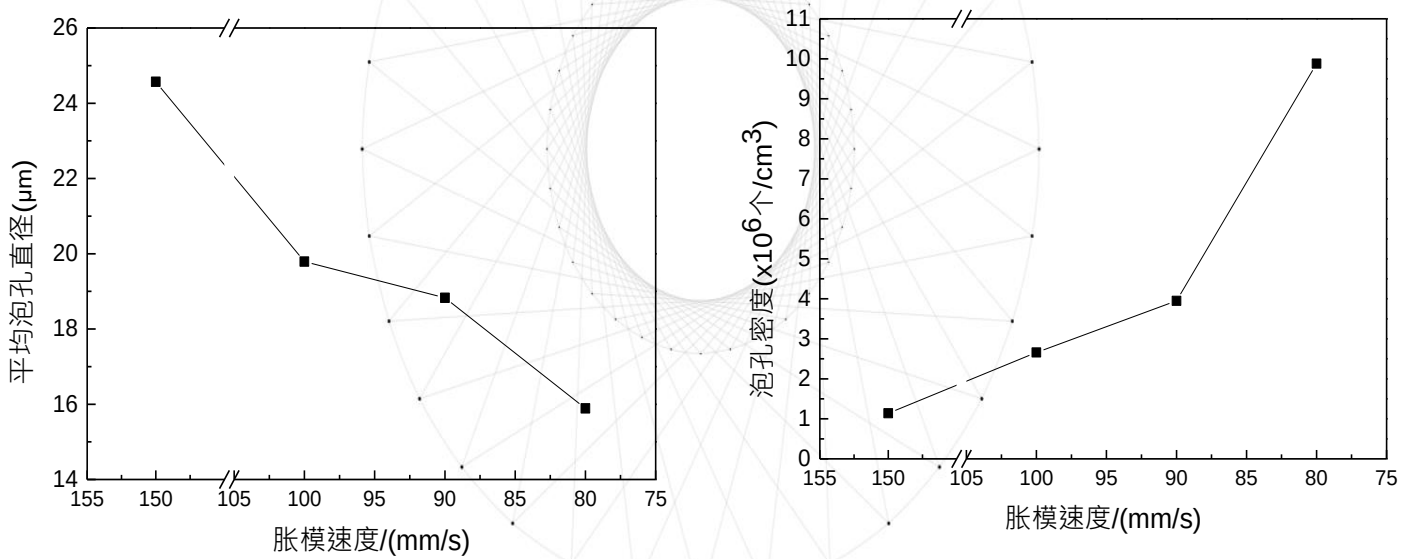
工艺参数			
熔体温度	210℃	注射压力	100MPa
模具温度	25℃	背压	1MPa
熔胶量	20mm	注气压力	12MPa
注射速度	100mm/s	注气时间	2s
初始厚度	2mm	开模距离	2mm
开模速度：	150mm/s;100mm/s;90mm/s;80mm/s		

压力测试点

实验研究与讨论

PLA+clay泡孔尺寸及密度





不同开模速度下泡孔质量的变化

结果：添加纳米粘土可有效提高泡孔质量；随着开模速度的减小，**平均泡孔直径减小**到15.9μm，**泡孔密度增加**到9.88×10^6个/cm^3。

实验研究与讨论

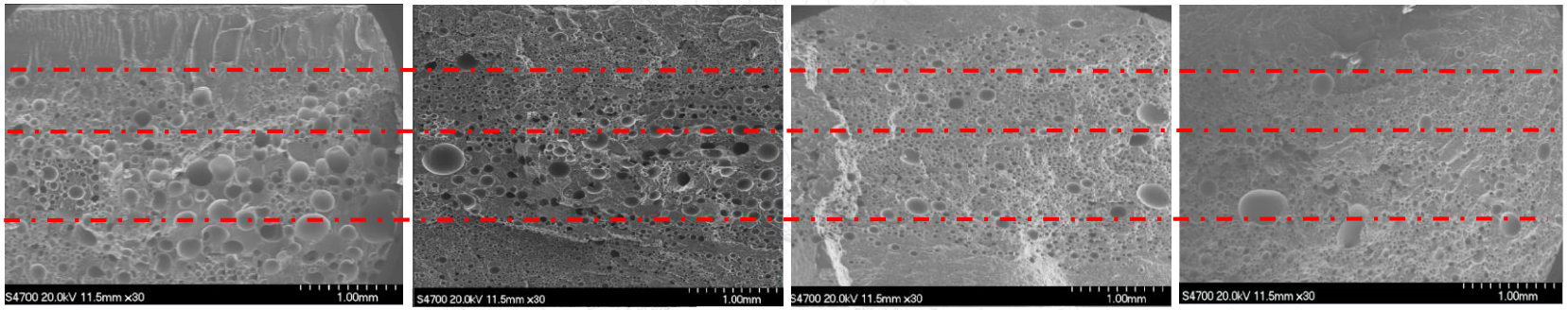
PLA+caly泡孔分布

开模速率：150mm/s　100mm/s　90mm/s　80mm/s

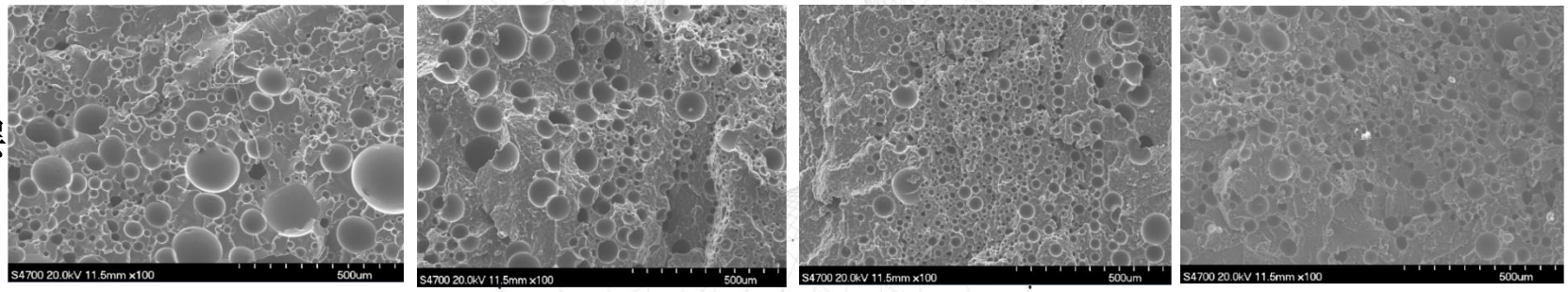
S

T

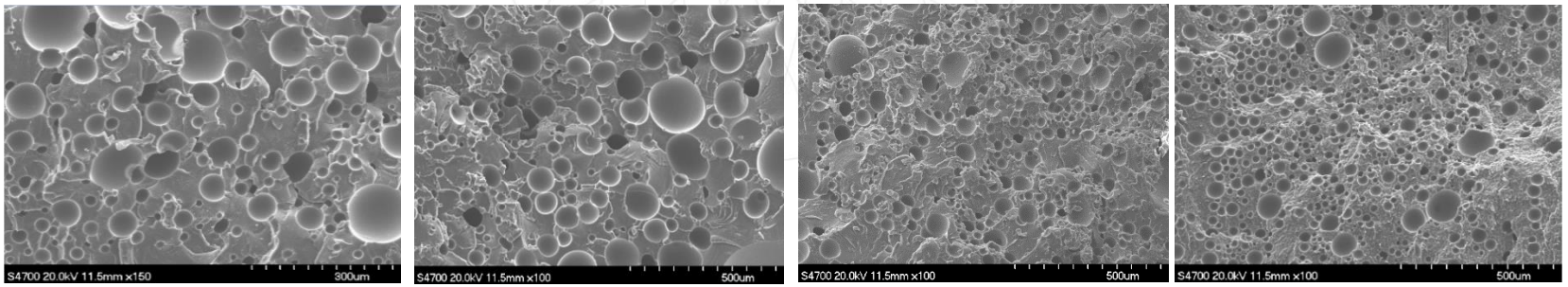
C



过渡层
(T)



芯层
(C)



结果：从皮-芯结构来看，随开模速度降低，泡孔密度增加，泡孔趋于细密。

实验研究与讨论

纯PLAvsPLA+caly

	常规注塑发泡	二次开模法微孔发泡	
材料	纯PLA		PLA/clay共混
熔融指数(g/10min)	11.2		5.6
减重率	15%	54%	54%
平均泡孔直径(μm)	38.5	22.6	15.9
泡孔密度(个/$cm^{3)}$	2.08	2.68	9.88
拉伸强度(MPa)	36.1	22.4	24.5
冲击强度(J)	0.381	0.33	0.58

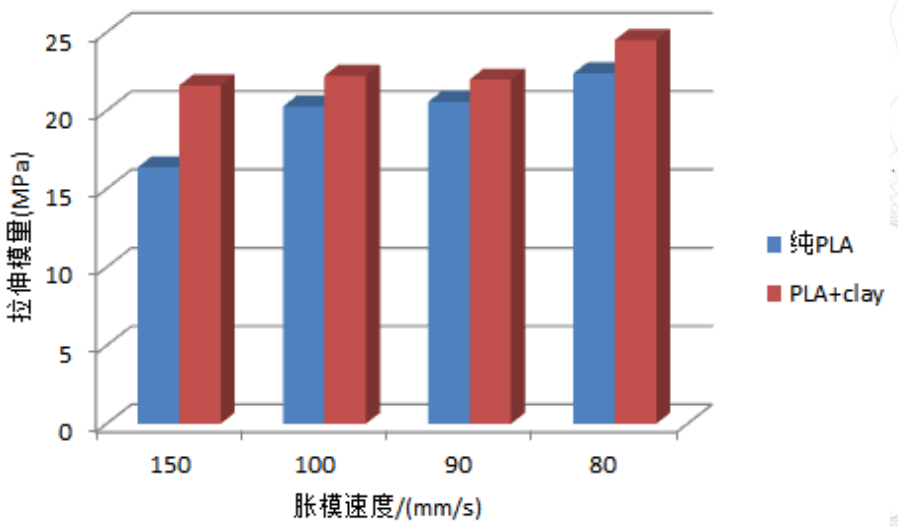
结果：纳米粘土可有效降低PLA熔融指数，采用二次开模法微孔成型的制品，平均泡孔直径降低到15.9μm，泡孔密度增加72%，**与纯PLA 发泡制品相比力学强度明显提高。**

结论与应用

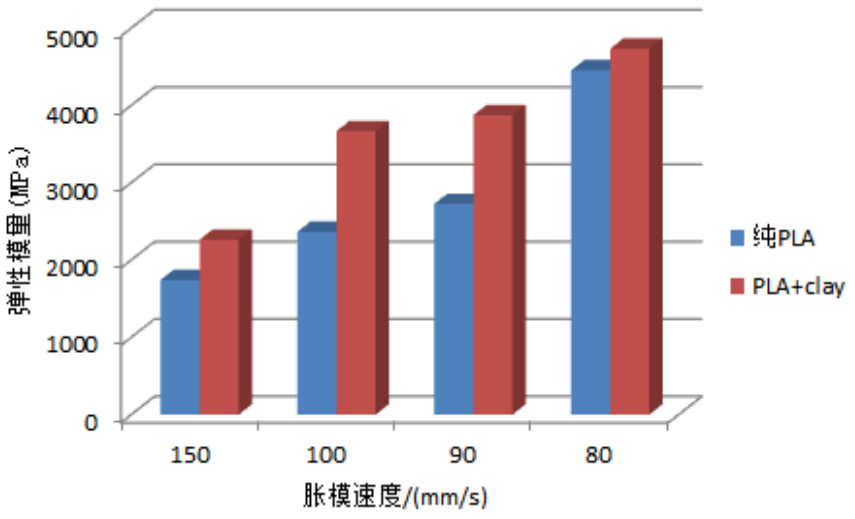
PART FOUR

结论与应用

力学性能影响



不同压力降速率对拉伸强度影响

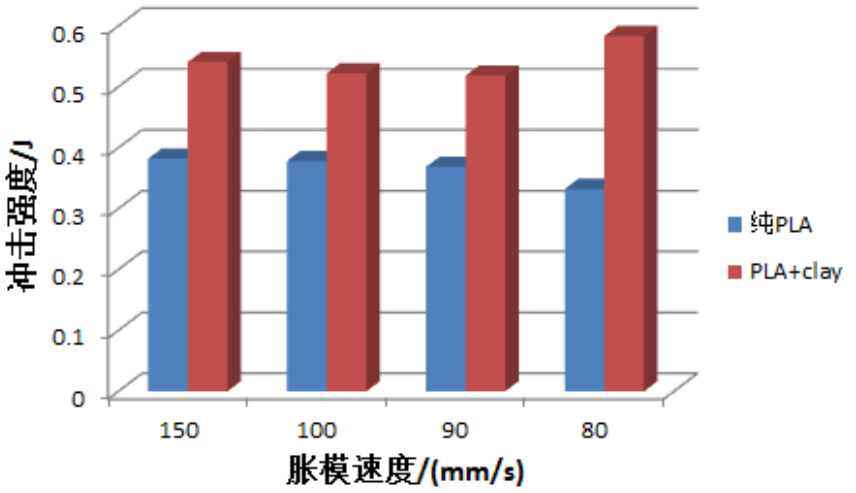


不同压力降速率对弹性模量影响

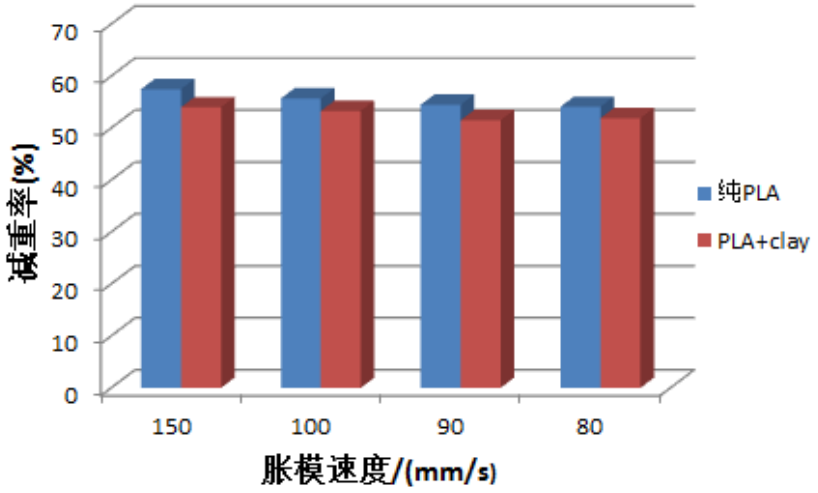
结论： 随着开模速度的降低，纯PLA与添加纳米粘土的PLA发泡制品的**拉伸强度及弹性模量均增加，**纳米黏土的添加可提高制品拉伸强度及弹性模量。

结论与应用

力学性能影响



不同压力降速率对冲击强度影响



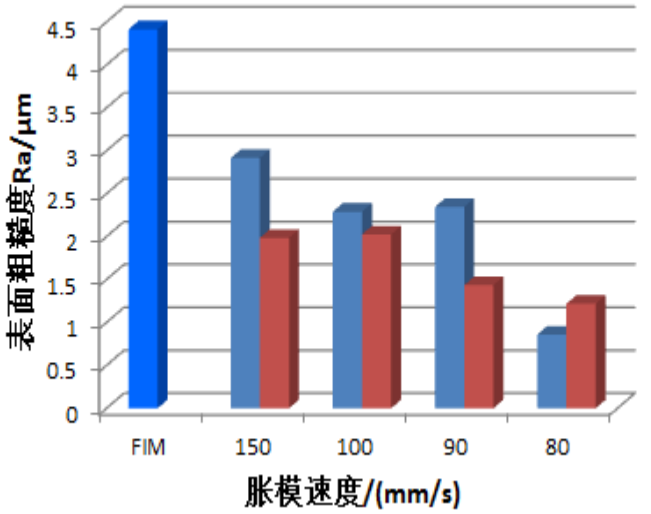
不同压力降速率对减重率影响

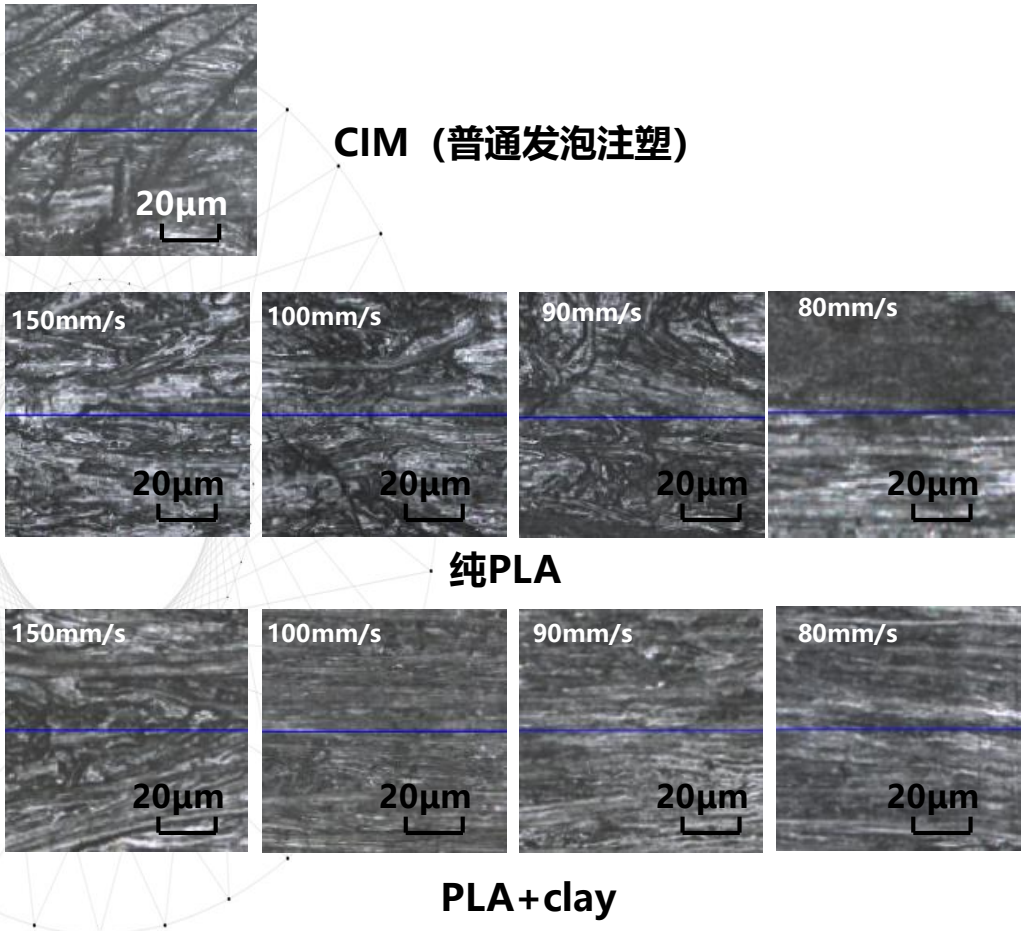
结论1：纯PLA发泡制品和添加纳米粘土的PLA发泡制品的冲击强度随开模速度降低**基本保持不变**；但**纳米粘土的加入较纯PLA使制品冲击强度增加**，最大增幅可达10%。

结论2：**开模速度的发泡制品减重率影响较低**；但纳米粘土的加入使发泡制品减重率略微下降。且**减重率与冲击强度关联度较高。**

结论与应用

表面质量影响

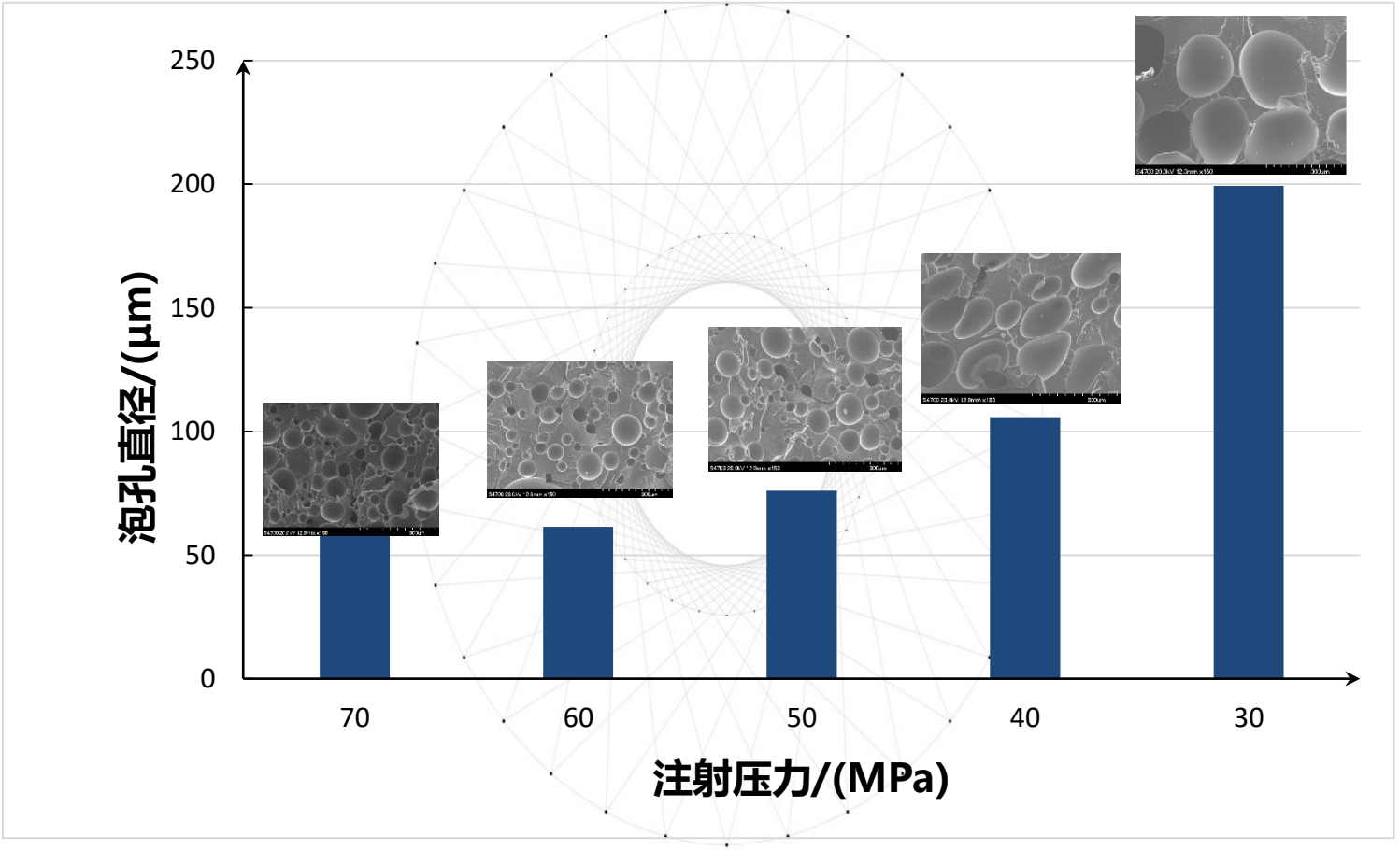




结论：采用二次开模工艺可以有效提高制品表面质量，纯PLA发泡制品和添加纳米粘土的PLA发泡制品的表面粗糙度随开模速度降低呈下降趋势；**纳米粘土的添加使得表面质量进一步得到改善。**

结论与应用

注射参数影响



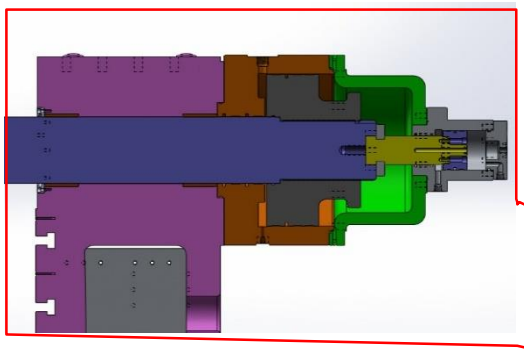
结论：在二次开模工艺基础上通过较高的注射压力可以有效降低泡孔直径、增加泡孔密度。

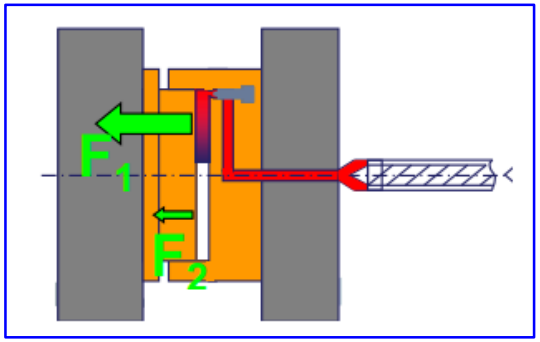
结论与应用

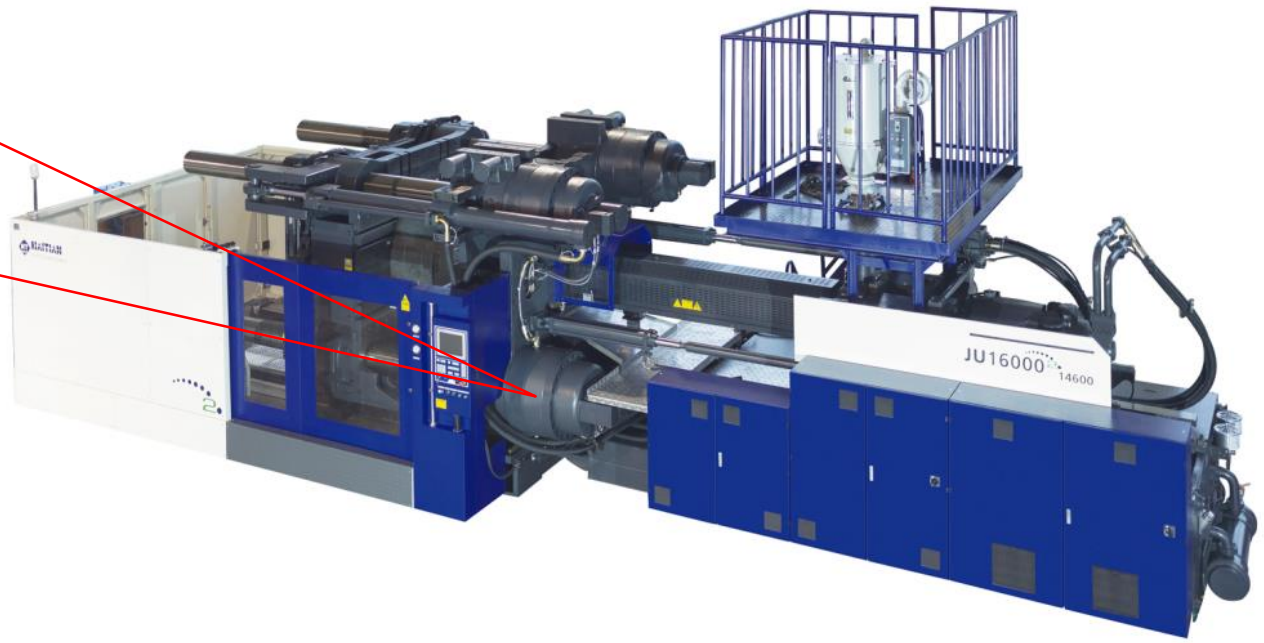
- 采用二次开模设备微孔成型，可有效控制制品泡孔形态、泡孔分布和泡孔质量，并且改善力学性能和制品表面质量。适当降低开模速率可使PLA发泡制品泡孔形态由开孔型变为类圆形，平均泡孔直径减小，泡孔密度增加。
- 采用二次开模法微孔成型时，添加纳米黏土可显著改善PLA泡孔结构，通过控制注射压力等工艺参数可以进一步调控泡孔结构。

结论与应用

对于大型微发泡制品，大型纯二板式塑料注射机锁模微调油缸对四根拉杆微开距离精度的提高略显不足

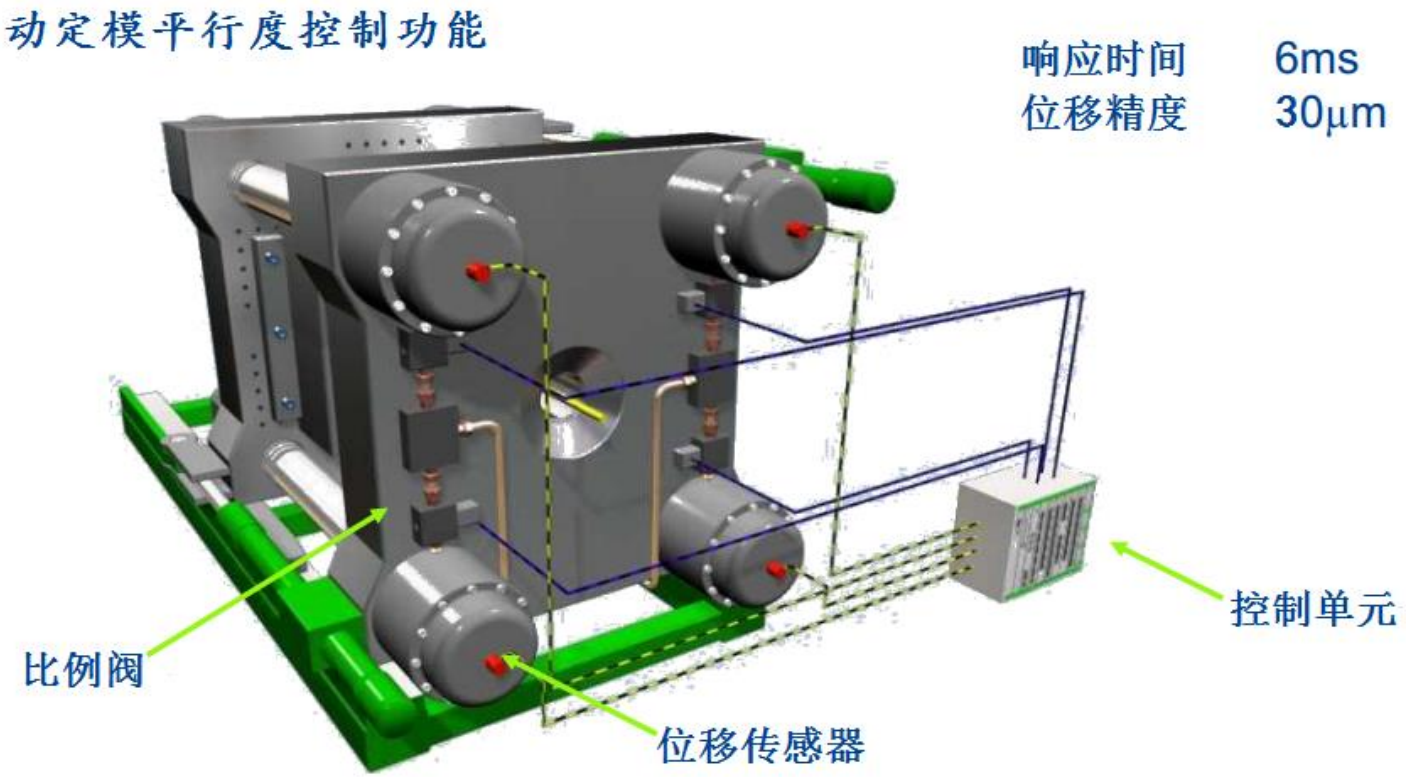






结论与应用

全新一代大型纯二板式塑料注射成型机



结论与应用

全新一代大型纯二板式塑料注射成型机

结论与应用

谢谢大家！