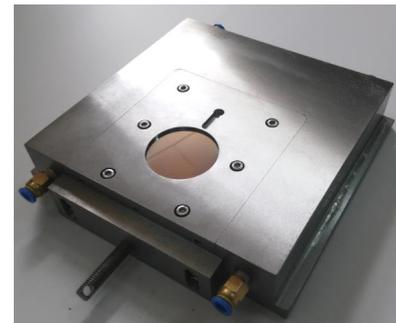
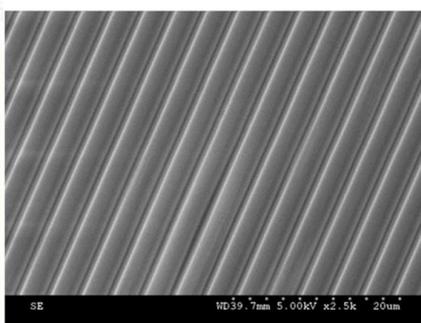
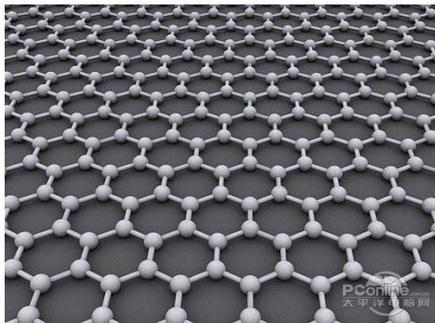




石墨烯模具快变模温模塑成型实验研究



北京化工大学

杨华光

2018.03.23 苏州



北京化工大学

高分子材料加工成型与先进制造



英蓝实验室



高分子材料加工成型与先进制造



英蓝研究室



高分子材料单元转
子扰流强化传热技
术及装置

节能技术

成型理论

高分子材料PVT关
系特性参数在线测
试方法及装置



高分子材料加工
成型与先进制造
的微积分加工方
法与装备

纤维纺丝

塑料成型

塑料精密注射成
型装备并实现大
规模产业化



巨型轮胎宽幅胶片挤出成型
重大装备及其仿真系统

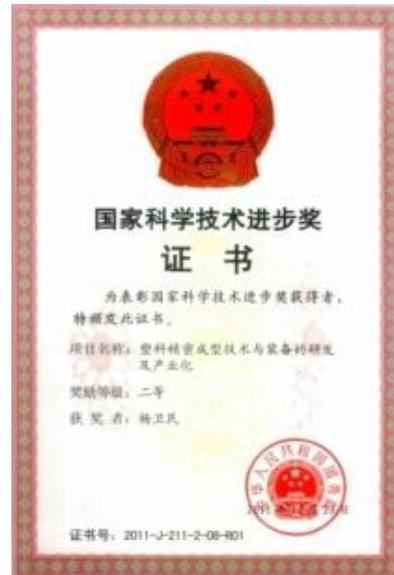
橡胶轮胎

研究方向之一：精密注射成型原理及装备

近年来，英蓝团队在**精密注射成型原理及装备**研究方向的已授权发明专利**80余项**；发表各类学术论文**108篇**，其中SCI/EI收录论文**42篇**；出版注射成型相关学术专著**7部**；在注射成型方向先后获国家科技进步奖**1项**，省部级科技进步奖**6项**；培养注射成型专业方向博士/硕士毕业生近**80余人**。



“海天超越全球列强”



研发精密注塑机在宁波海天集团实现产业化得到国际好评，获国家科技进步二等奖。

核心问题：模塑成型制品精度如何控制？

成型理论：PVT特性
基础研究：揭示规律

高分子材料



注塑装备结构创新
加工成型方法创新



精度控制方法创新
从经验到科学

精密注塑制品



- 聚合物PVT特性在线测试方法及装置
- 聚物流变特性在线测试方法及装置

- 熔体微分注射成型方法
- 纳米石墨烯镀层快变模温方法
- 内循环四缸直锁二板式注塑机
- 光聚合模内注射成型方法
- 双电机复合驱动超高速注射机
- 强化传热塑化系统/光学制品塑化系统
- 轴杆机构结构及性能优化设计方法
- 桌面式微型注射成型机

- 精密注塑制品缺陷产生机理及解决措施
- 精密注塑制品缺陷在线诊断及自愈调控

仪器研制: PVT测试
理论研究: 揭示规律

模塑成型精度控制基础1/2

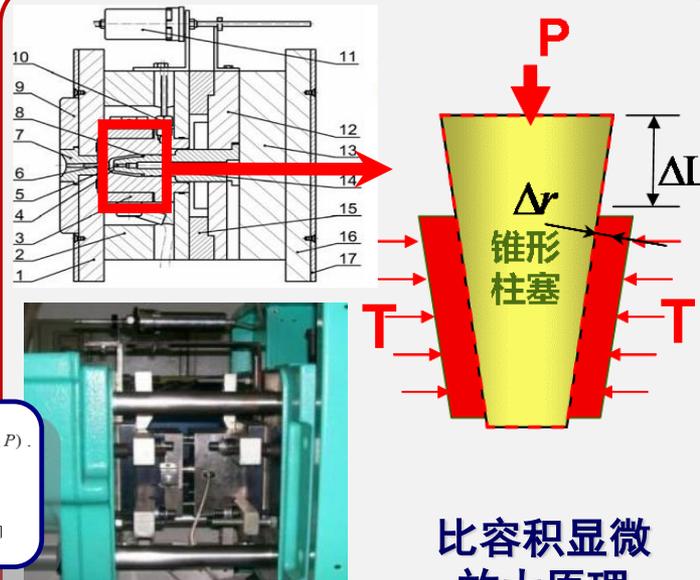
➤ 独创比容积显微测量方法，突破模塑成型精度控制核心技术发明聚合物PVT在线测试方法及装置

中国: 有显微测量功能

放大倍数 $\Delta L / \Delta L' = 20$

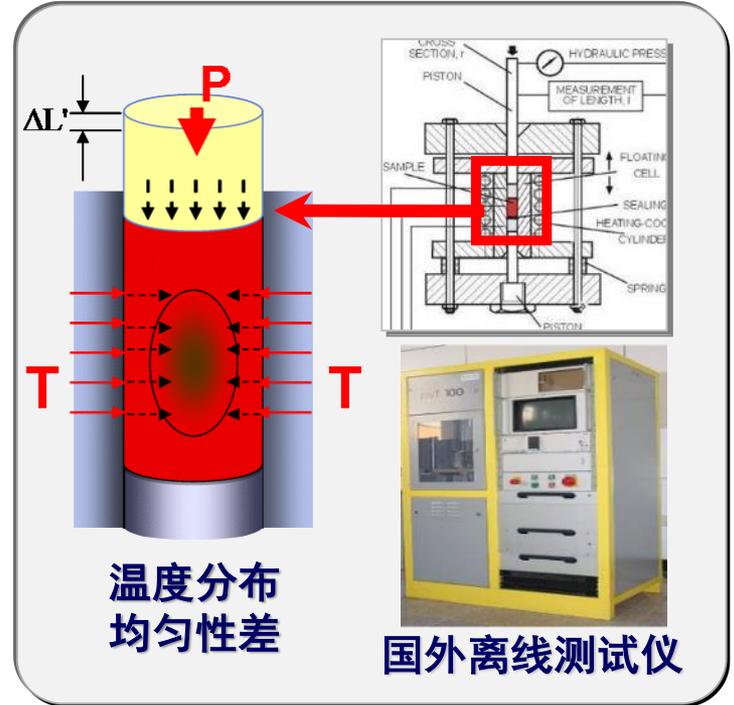
外国: 无显微测量功能

PVT关系:
 $V = f(P, T)$



比容积显微放大原理

本发明在线测试仪



温度分布均匀性差

国外离线测试仪

On-line testing equipment of P-V-T properties of polymers based on an injection molding machine

Jan Wang, Pengcheng Xu, Yumes Ding, Weimin Yang

© 2010 by the Author and the Editor(s). Published by Elsevier B.V.

$$V(T, P) = V_0(T) \left\{ 1 - C \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} + V_1(T, P)$$

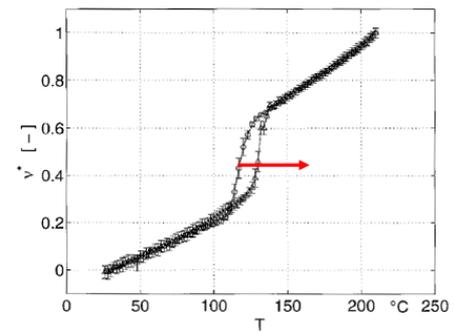
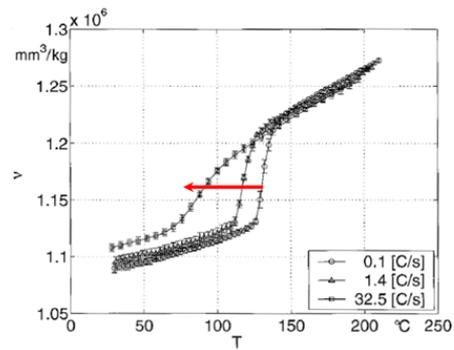
当 $T < b_2 + b_3 P$ 时, 当 $T > b_2 + b_3 P$ 时,

$$\begin{cases} V_0 = h_{1c} + h_{2c}(T - h_3) \\ B(T) = b_{1c} \exp[-b_{2c}(T - h_3)] \\ V_1 = h_{1c} \exp[h_3(T - h_3) - h_3 P] \\ V_1 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} V_0 = h_{1m} + h_{2m}(T - h_3) \\ B(T) = b_{1m} \exp[-b_{2m}(T - h_3)] \\ V_1 = 0 \end{cases}$$

仪器研制: PVT测试
理论研究: 揭示规律

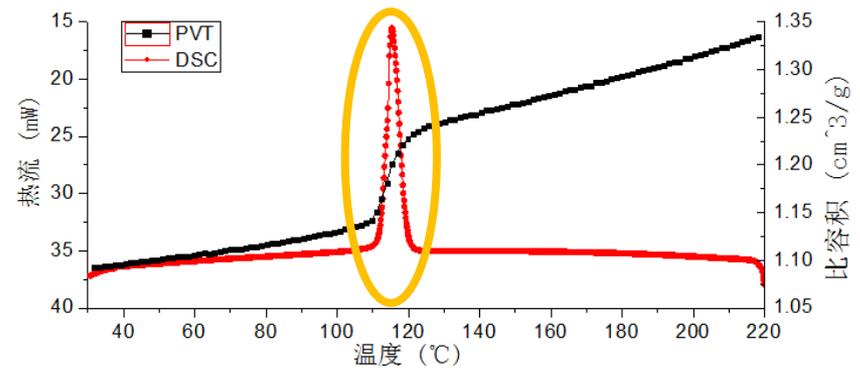
模塑成型精度控制基础2/2

➤ 高冷却速率及剪切速率可控的聚合物PVT特性测试方法 面向超薄、超轻、超微细类注塑制品



冷却速率与剪切速率对于材料PVT特性的影响

PVT & DSC



发明冷却及剪切速率可控的PVT关系测试仪

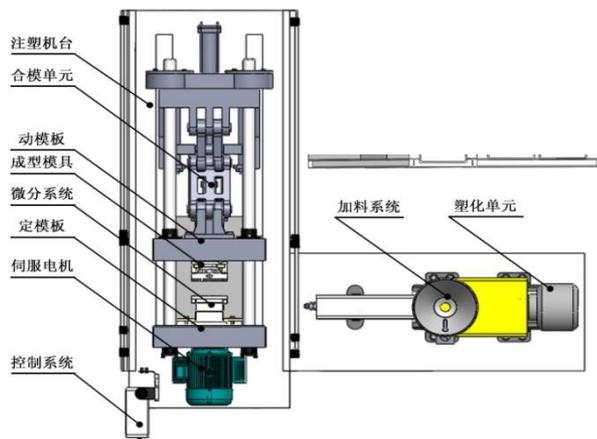
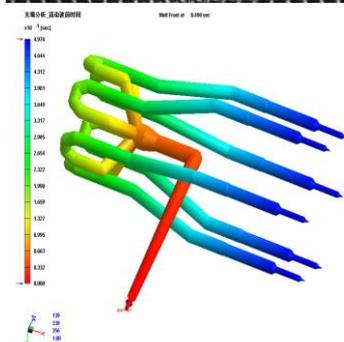
授权专利: 测试聚合物在高冷却速率下的PVT关系的装置及方法. (ZL 2012101550283)

发表论文: Study on Packing Phase Control Based on the Cavity Pressure-Temperature during Injection Molding[J]. International Polymer Processing, 2014, 2:184-190

精密注射成型原理及装备1/4

➤ 熔体微分注射成型方法

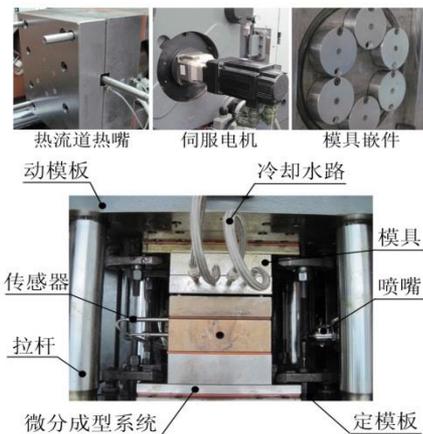
为满足微机电系统领域对于微型高分子制品的需求日益增长，提出了聚合物熔体微尺度分割与微单元叠加成型加工的新思想，研制成功世界首台全电动微分注塑机。



微分注塑机及微分原理



世界首台全电动微分注塑机



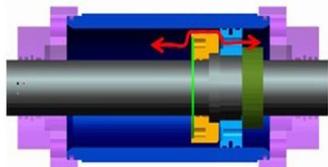
微分成型系统

注塑装备**结构创新**
加工成型**方法创新**

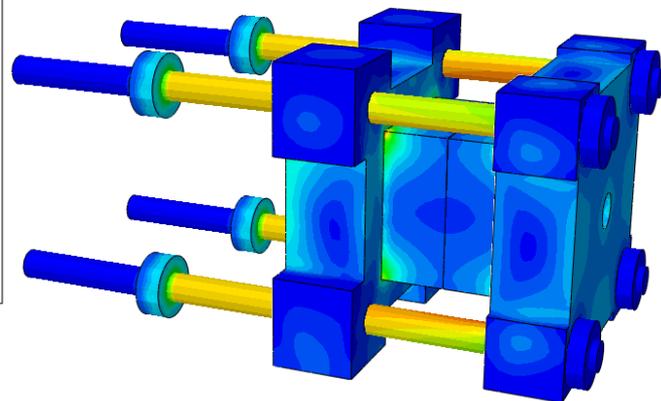
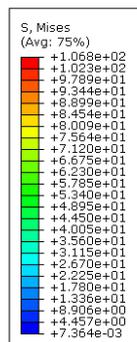
精密注射成型原理及装备2/4

➤ 内循环四缸直锁二板式精密注塑机

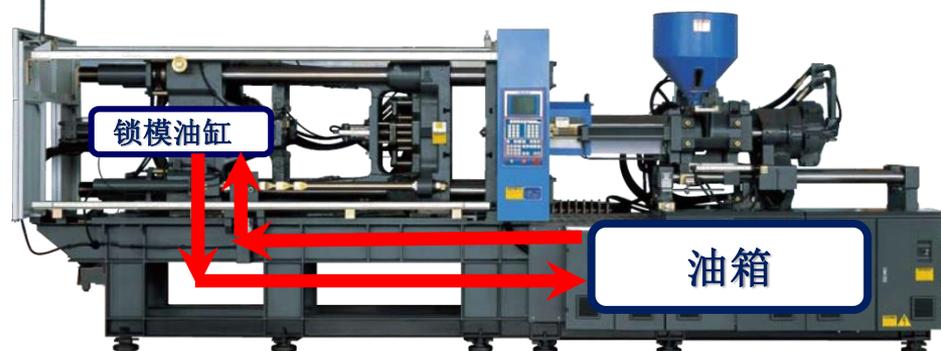
研制成功内循环直锁二板式精密注塑机，将锁模油缸长路径外循环变为油缸内循环，实现高效、精密、节能型装备的研发。



技术核心：内循环\直锁



传统肘杆式三板机
油路外部长路径外循环

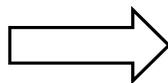


注塑装备**结构创新**
加工成型**方法创新**

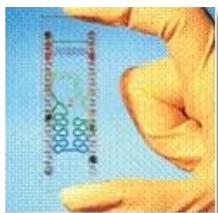
精密注射成型原理及装备3/4

➤ **光聚合模内注射成型方法** 国家自然科学基金

模内物理制造



模内化学制造



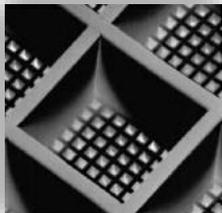
微流道混合器



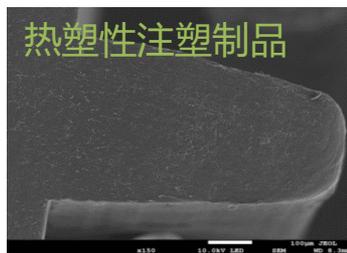
微型芯片



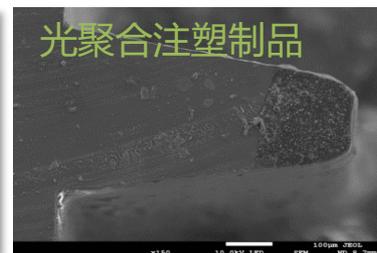
精密光学透镜



微生物培养皿

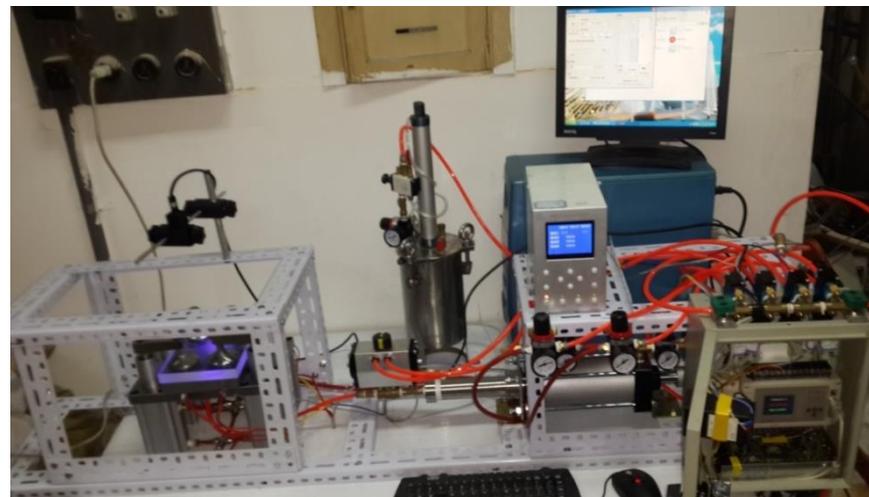
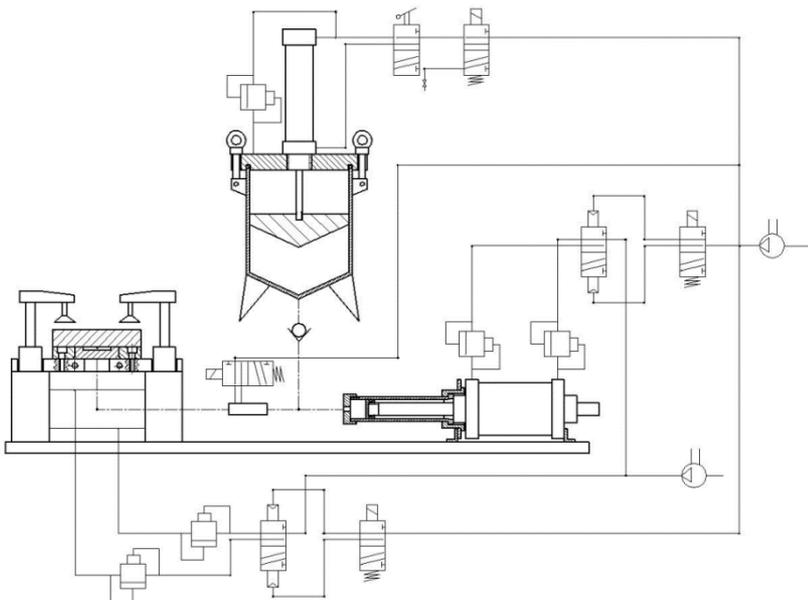


热塑性注塑制品



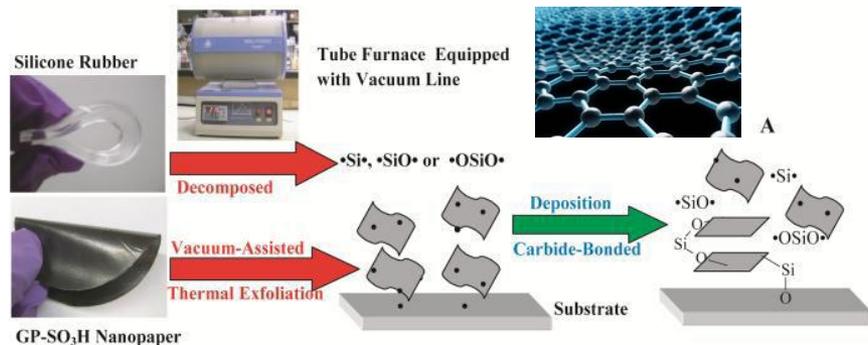
光聚合注塑制品

光聚合注射成型与热塑性注射成型参数与制品比较



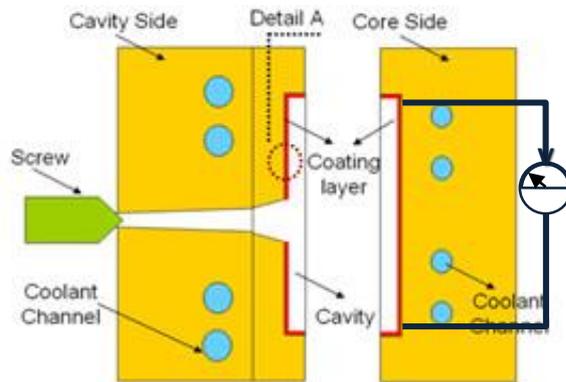
➤ 纳米石墨烯镀层快变模温方法

2014 国际塑料加工协会(PPS)30周年大会Keynote报告



石墨烯纳米镀层CVD制备方法

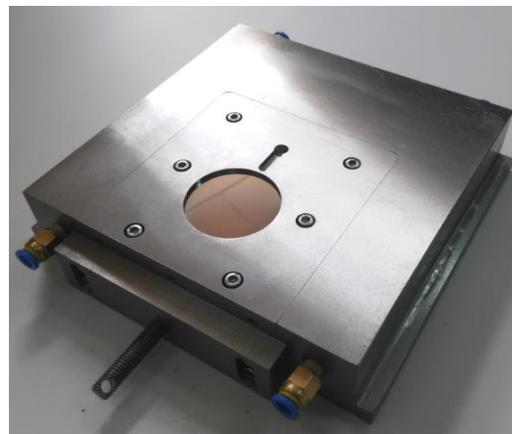
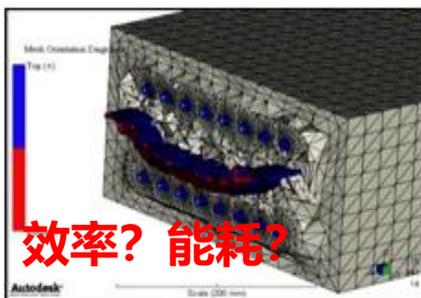
超导电!
超导热!
超光滑!



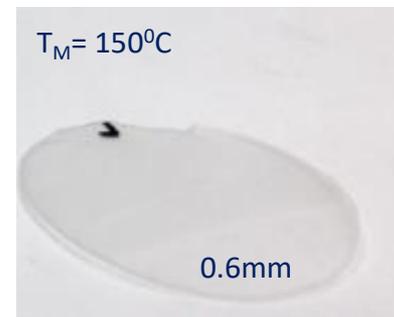
可随形快变模温的型腔表面石墨烯纳米镀层

**传统快变模温，
难以适应复杂
结构制品!**

- 蒸气辅助
- 高频感应加热
- 红外加热...



纳米石墨烯镀层快变模温模具

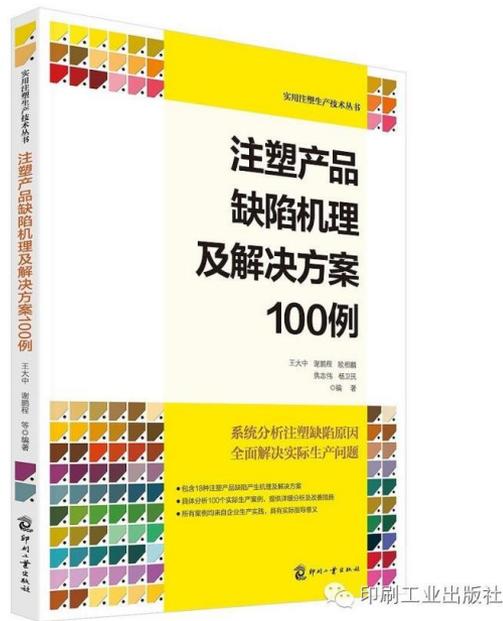
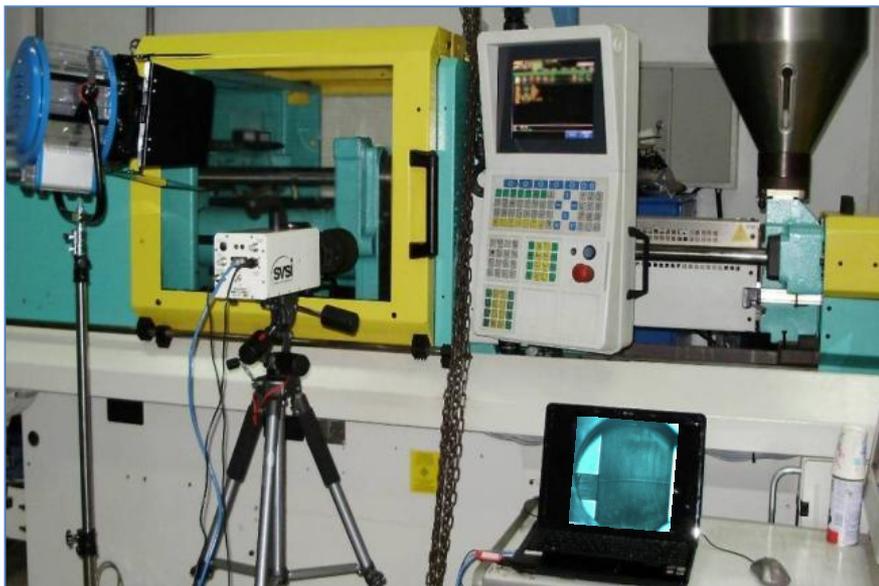


注射压力100Mpa
注射速度为75mm/s
模具温度150°C
制品厚度：0.6mm

精度控制方法创新
从经验到科学

精密注塑制品精度控制1/2

➤ 精密注射成型可视化及成型工艺优化

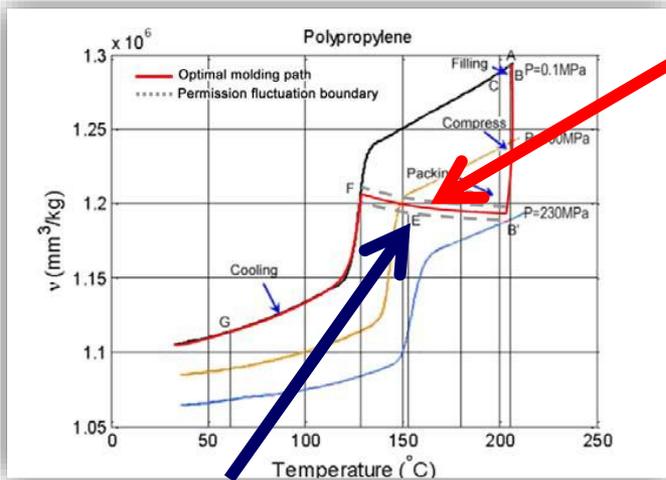


系统分析注塑缺陷原因 全面解决实际生产问题

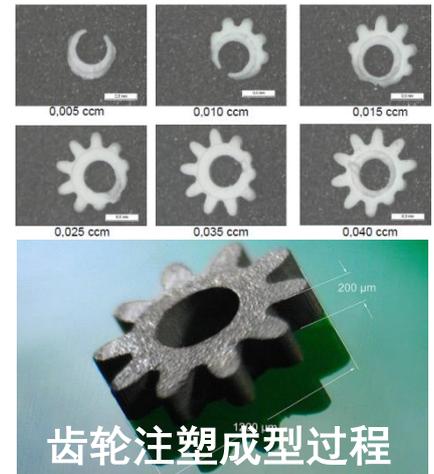
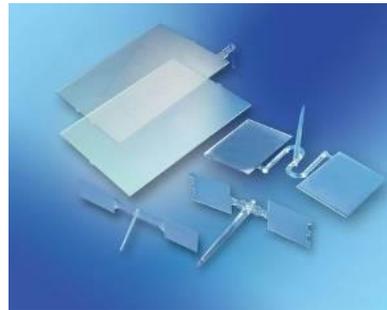
- 20种典型缺陷
- 100个实际生产案例
- 详细机理解析及改善措施

➤ 注塑缺陷在线诊断及自愈调控(智能化装备)

重大专项《高速全电动塑料注射成型装备整机研发及产业化》

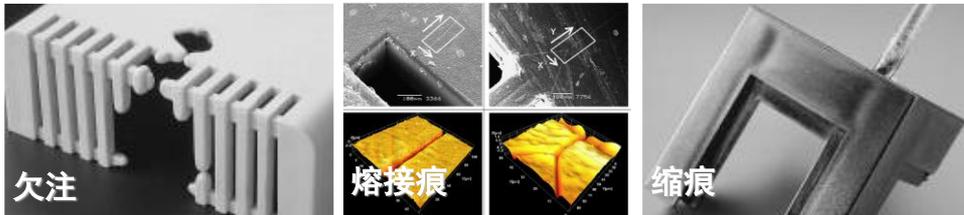


“标准成型工艺路径”
制品质量身份ID



齿轮注塑成型过程

偏离标准成型工艺路径



公开专利: 一种利用聚合物PVT关系特性的等比容工艺控制方法. ZL2011104153619

发表论文: Effect of gate size on the melt filling behavior and residual stress of injection molded parts. *Materials and Design* 53 (2014) 366–372

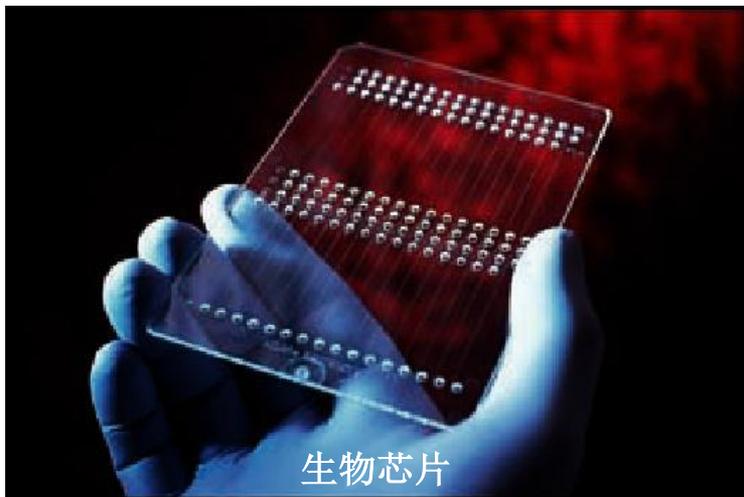
PVT曲线图上定义制品质量标准工艺路径，实现缺陷在线诊断及自愈调控



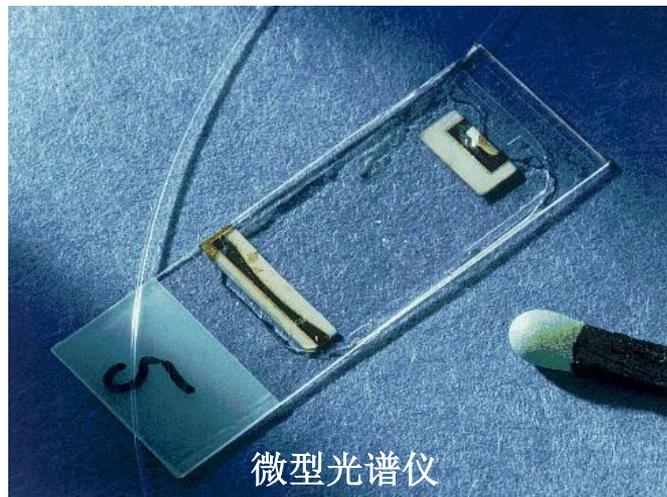
报告提纲

- 概述
- 石墨烯镀层辅助快速模温热压成型
- 石墨烯镀层辅助快变模温注射成型
- 结论

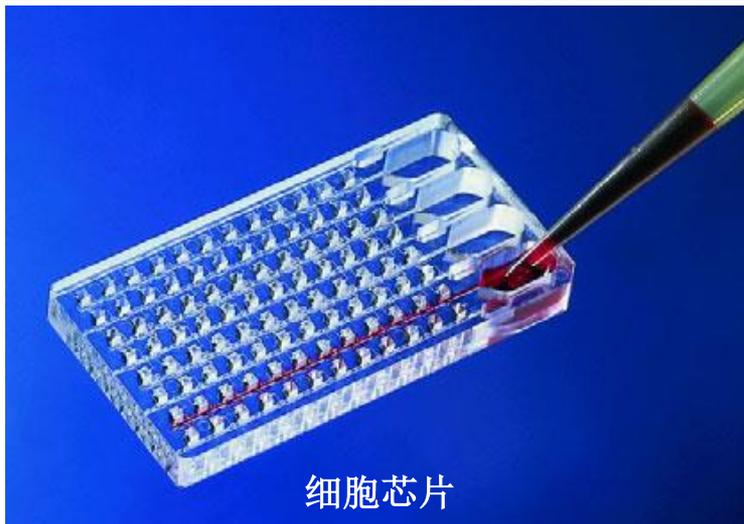
概述



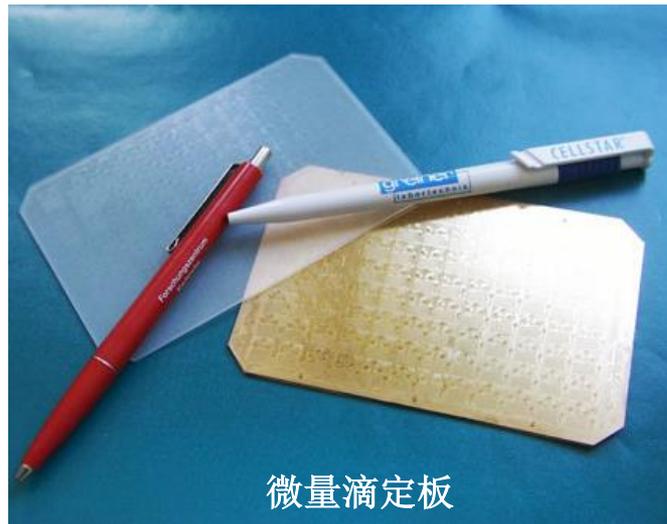
生物芯片



微型光谱仪



细胞芯片



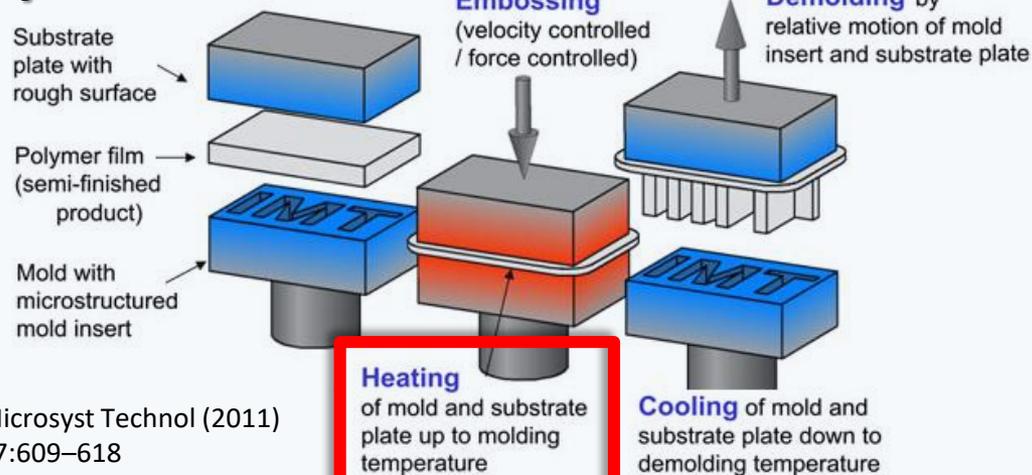
微量滴定板

热压成型作为复制技术中的主要技术之一，与其它成型方法相比，具有操作简单、成本低、产品复制精度高等优点，广泛应用于微流体、微光学和生物医学等方面。

概述



Cyclic Process



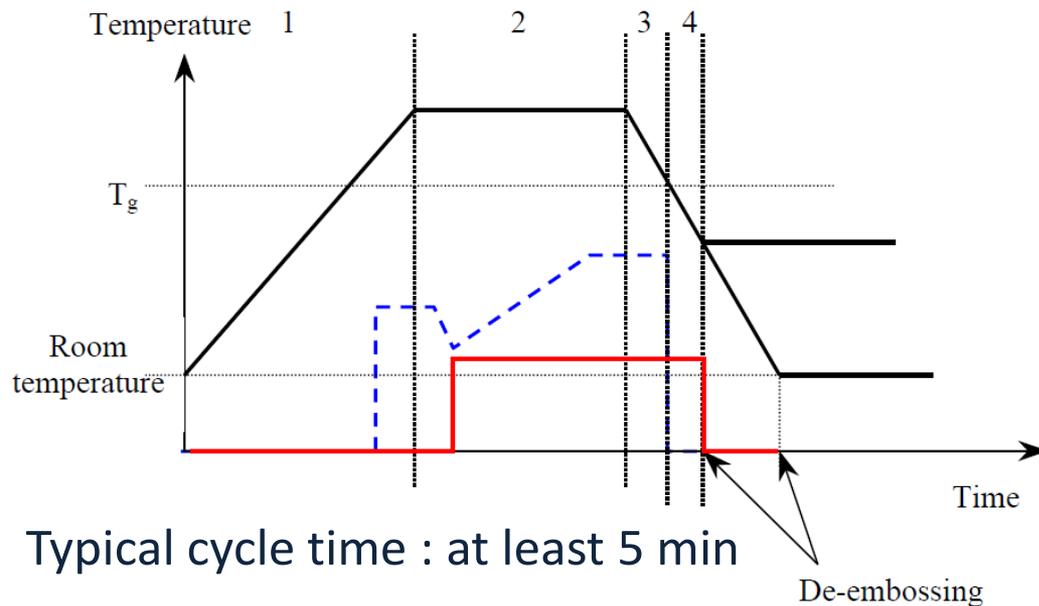
Microsyst Technol (2011)
17:609-618



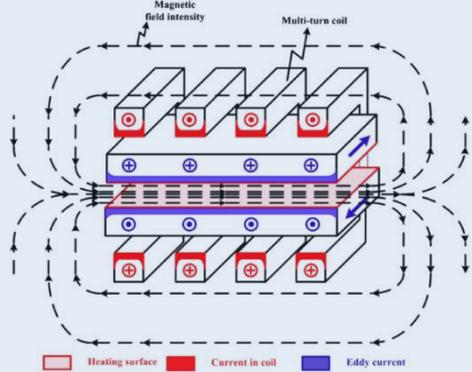
HEX03: JENOPTIK Mikrotechnik GmbH
(Germany)

热压印技术面临的挑战

成型周期过长是阻碍热压印加工实现大批量、高效率生产的根本原因。

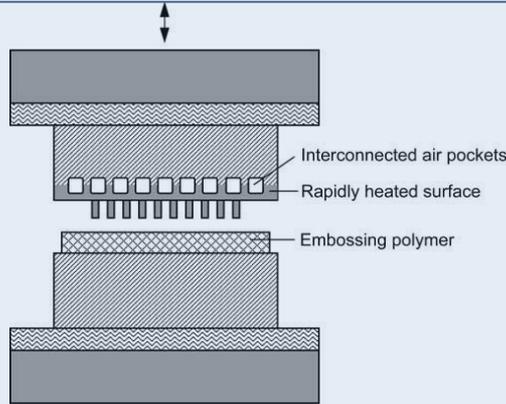


概述



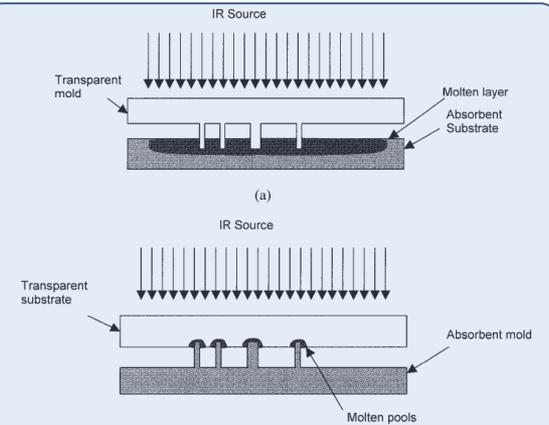
High-frequency induction heating

INT COMMUN HEAT MASS, 39 (2012) 514-522



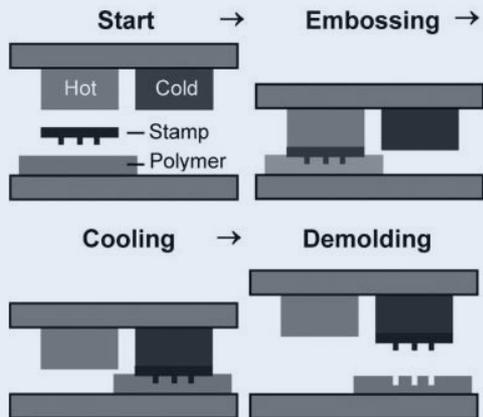
Rapid thermal- response embossing

Microsyst Technol, 12(2006) 730-735



Infrared laser (IR)-assisted

Polymer Engineering & Science, 45(2005) 661-668



Two-Station embossing

Polymer Engineering & Science, 47(2007), 530-539



Ultrasonic hot embossing

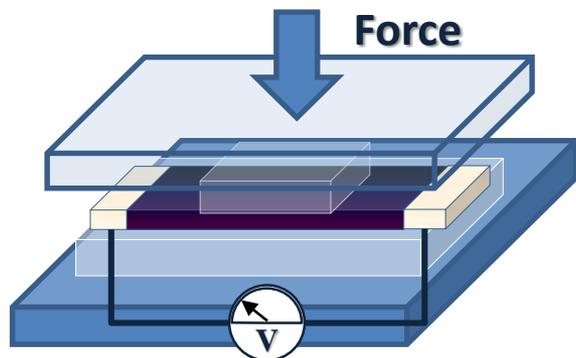
Micromachines, 2(2012), 157-166

为缩短成型周期所采取的相应措施
使得热压印设备和工艺变得复杂。

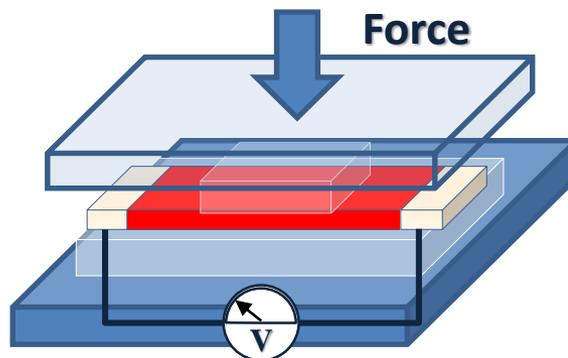
研究目标:

简洁、高效!

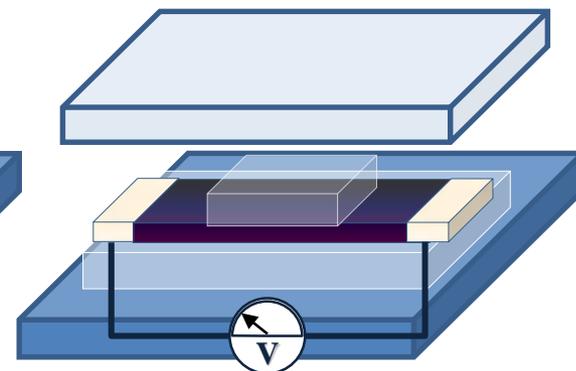
热压印成型工艺



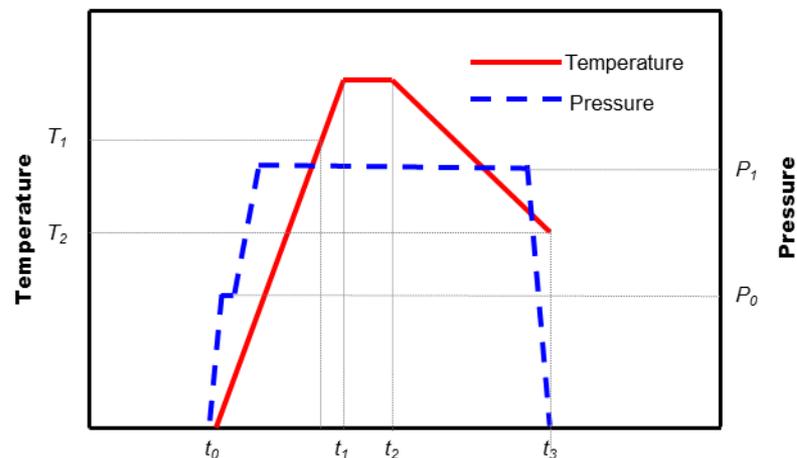
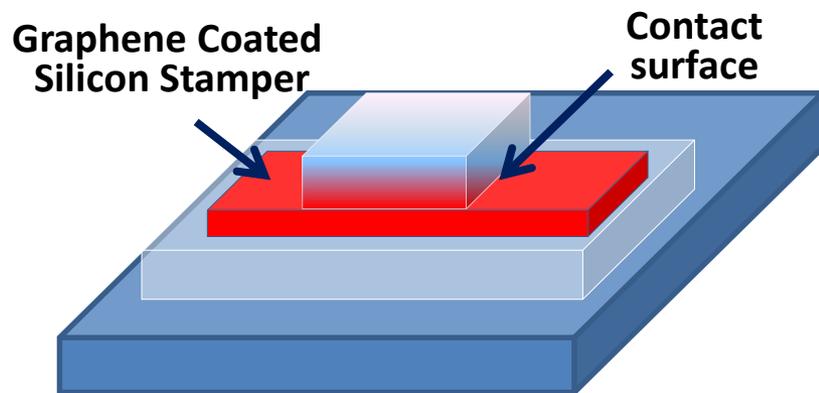
Pre-pressure



Heating/Embossing
Cooling

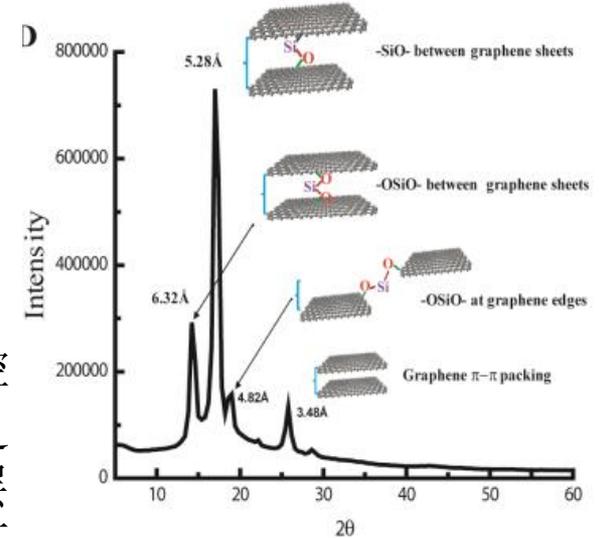
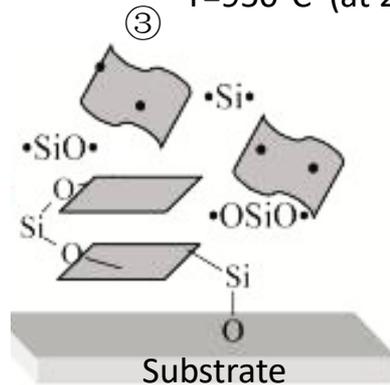
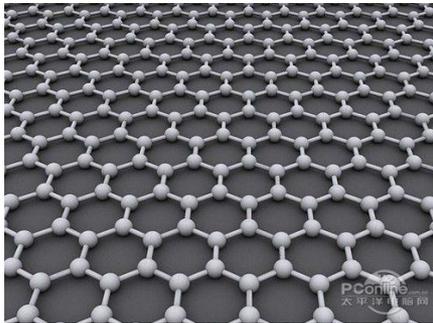
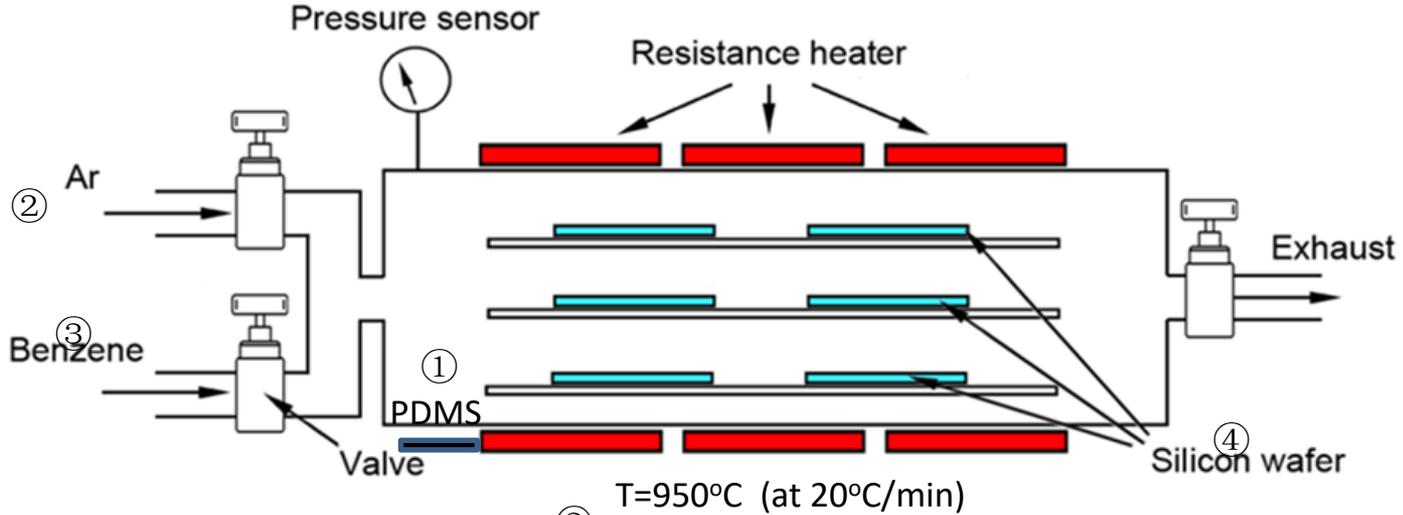


De-embossing



创新点: 仅聚合物基材与石墨烯镀层表面接触位置的温度快速升高至材料玻璃化转变温度之上，且能通过低温模具快速实现冷却，从而确保实现极短的成型周期。

石墨烯纳米镀层技术



*Adv. Mater. 2013, 25, 4668–4672

采用CVD方法在模具型腔表面制备连续致密且厚度可控的石墨烯镀层，其中石墨烯与石墨烯之间、石墨烯与基材之间均通过化学键合的方式确保镀层具有足够的结合力。镀层保留了石墨烯单体高导热、高导电和超光滑的物理特性，可作为表面加热器在外部电源驱动下实现模具型腔表面的随形快速热循环。

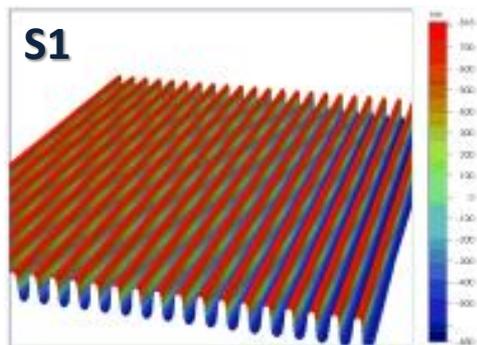
石墨烯纳米镀层技术



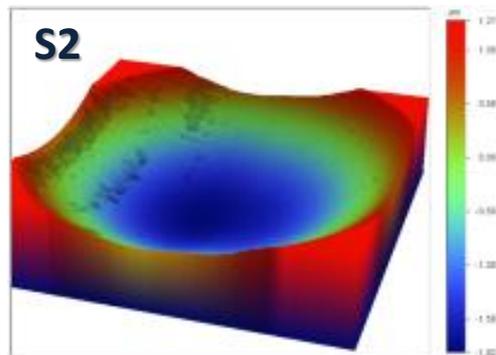
硅片（微结构厚度约45 nm 厚）

- 表面厚度仅为45nm的石墨烯镀层电导率可达 1.98×10^4 S/m。在低压直流电源驱动下即可在极短的时间内耗费极少的能耗使镀层温度达到聚合物玻璃化转变温度 T_g 之上。由于石墨烯镀层具有极高的热导率，可确保在升温过程中瞬间实现型腔表面温度的均匀分布。
- 石墨烯镀层表面粗糙度Ra值约为4.5nm且其表面摩擦系数为0.029 (抛光硅材料为0.076)，这将显著降低高深宽比微结构注塑制品的脱模难度。

结果与讨论

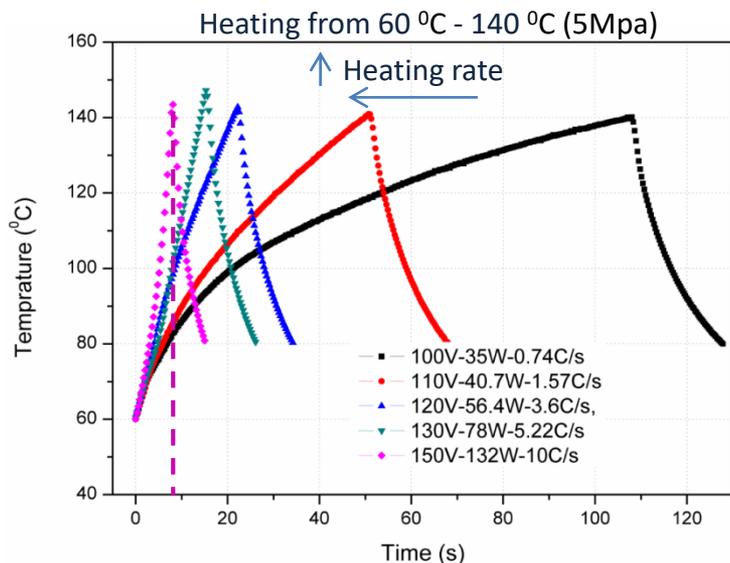


硅片_1 (285 Ω/\square)
微通道尺寸: 4.13 $\mu\text{m} \times 1.44 \mu\text{m}$

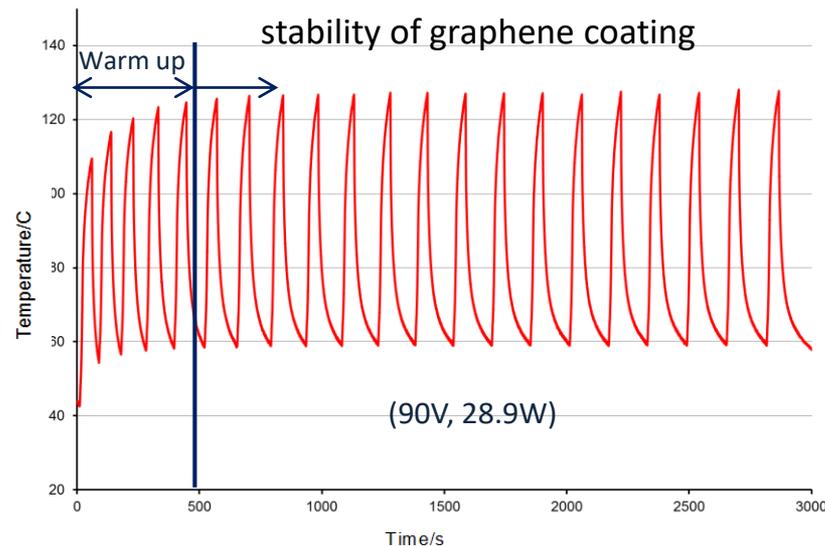


硅片_2(20.4 Ω/\square)
微透镜阵列6 \times 6, Depth: 2.45 μm

聚合物基体:
PMMA ($T_g = 110^\circ\text{C}$)
厚度=2.6 mm,
 $T_M = 150^\circ\text{C}$

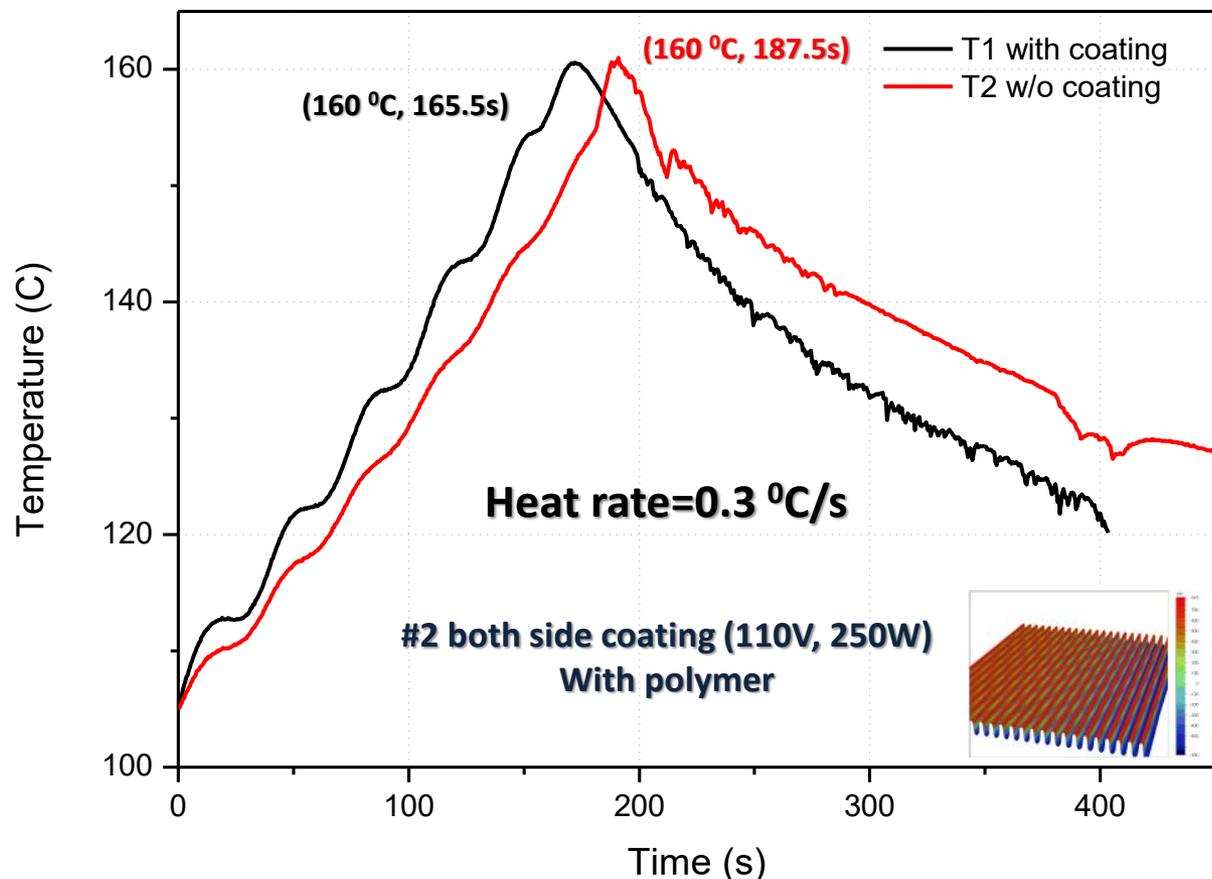


石墨烯镀层热响应性能



石墨烯镀层热响应性能重复性

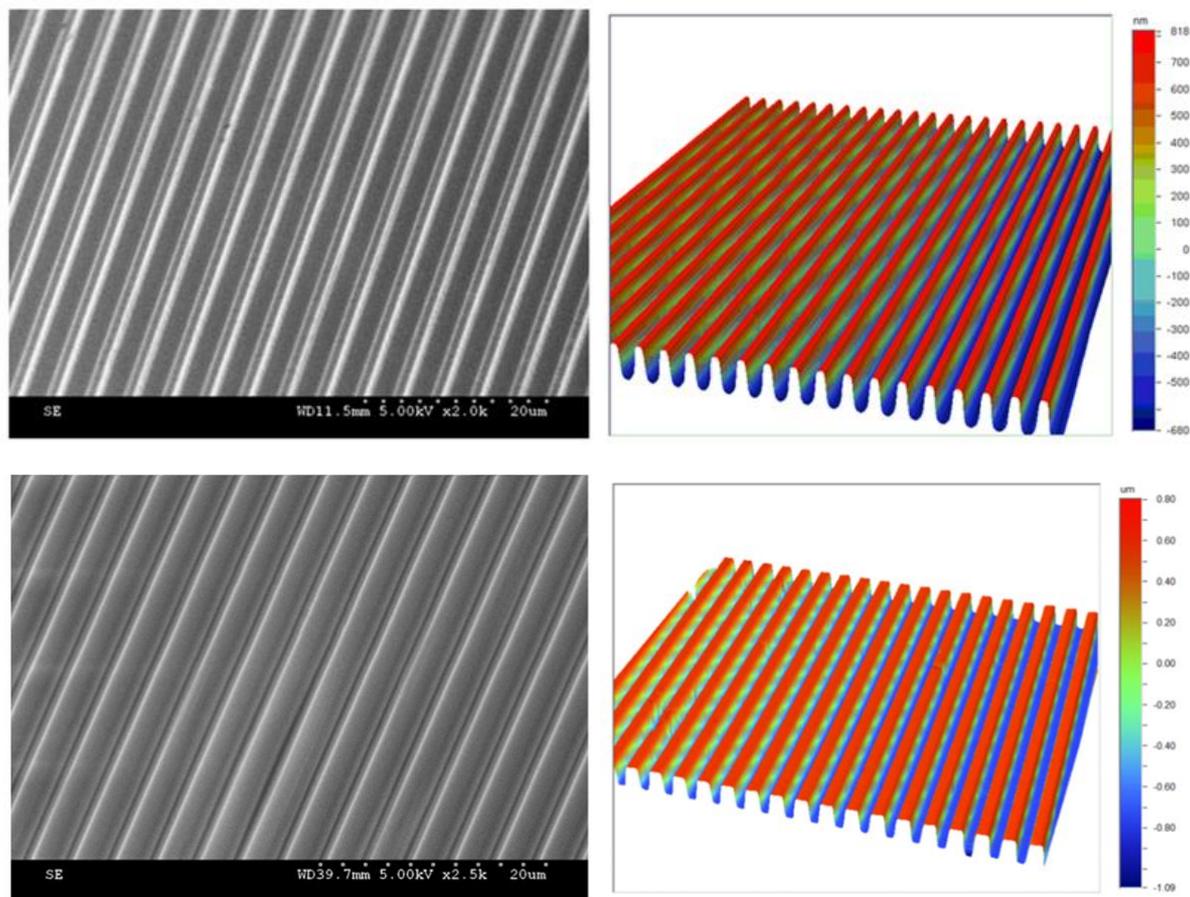
结果与讨论



传统热压工艺热响应特性图

传统的热压工艺在500W的功率下完成一个热压成型周期，平均的升温速率仅仅是0.3°C/s，并且由于很大的热惯量，造成冷却速率也很慢。

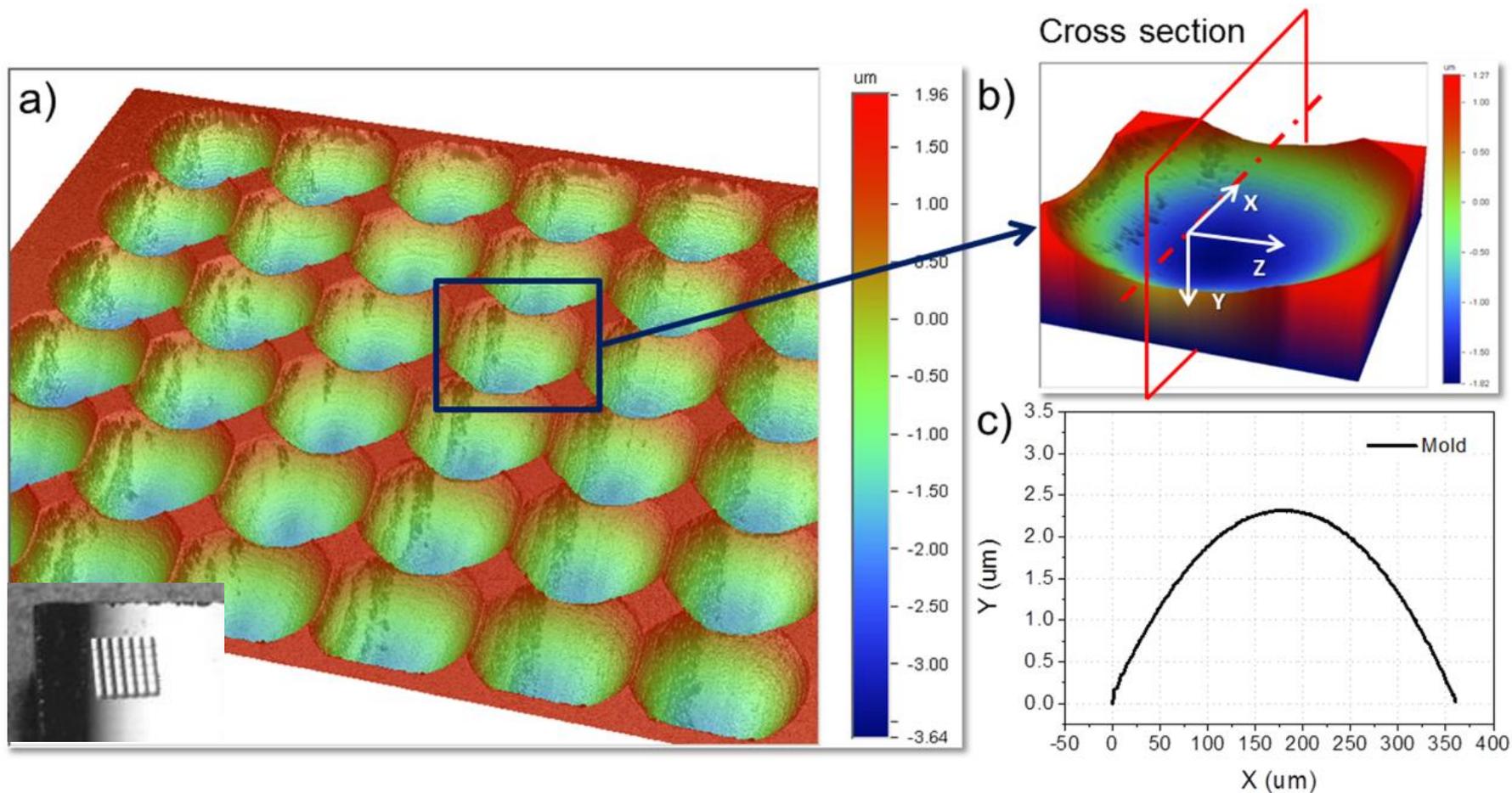
结果与讨论-微通道



SEM 图和表面曲线图 (a) 石墨烯镀层硅片 (b)PMMA样品(150V).

在20秒左右的时间成功地 将微图案压印在PMMA基片上，显著提高了成型效率。不同于传统的热压，我们的快速加热升温过程主要发生在石墨烯镀层和聚合物之间。

结果与讨论-微透镜阵列



图：3D曲线图 (a) 6×6 微透镜阵列 (b) 单独的一个微透镜 (c) 单微透镜的中央截面轮廓(By Wyko NT9100 光学分析系统)

我们使用单微透镜的中央截面轮廓来表征微压印的型腔复制度。

微结构复制度



参数	样品1	样品2	样品3	样品4
加载电压(V)	45	40	35	30
升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	5.5	2.4	0.8	0.16
周期时间(s)	25	50	134	638
热压温度($^{\circ}\text{C}$)	150	150	150	150
热压压力(MPa)	5	5	5	5

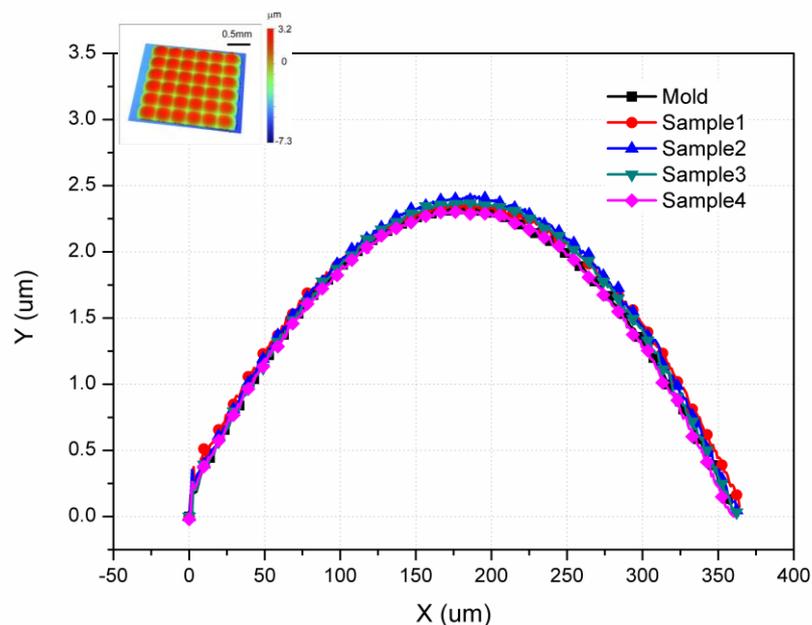
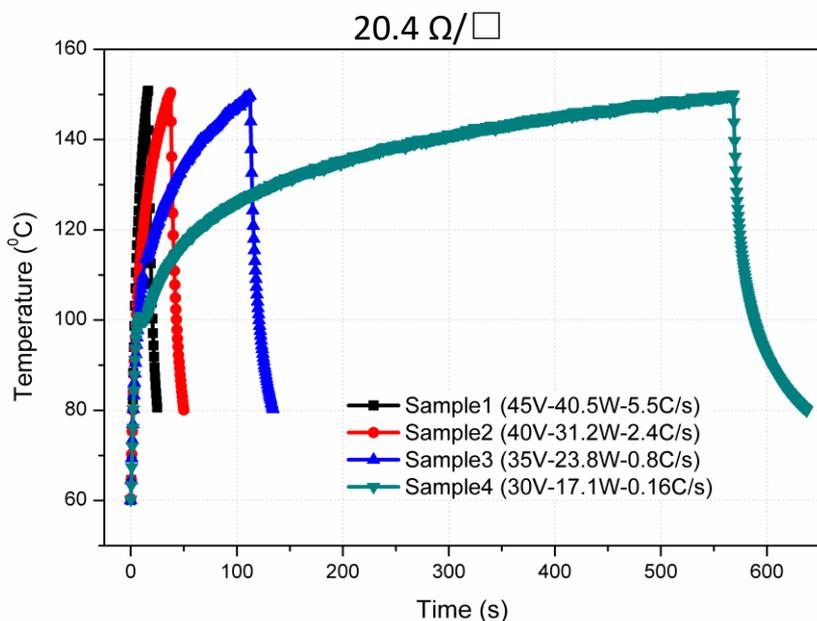


图 (a)不同加热/冷却曲线 (b)中央截面轮廓比较

微透镜阵列光学特性测试

PMMA($t=2.59\text{mm}$) 参数: $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{Mpa}$

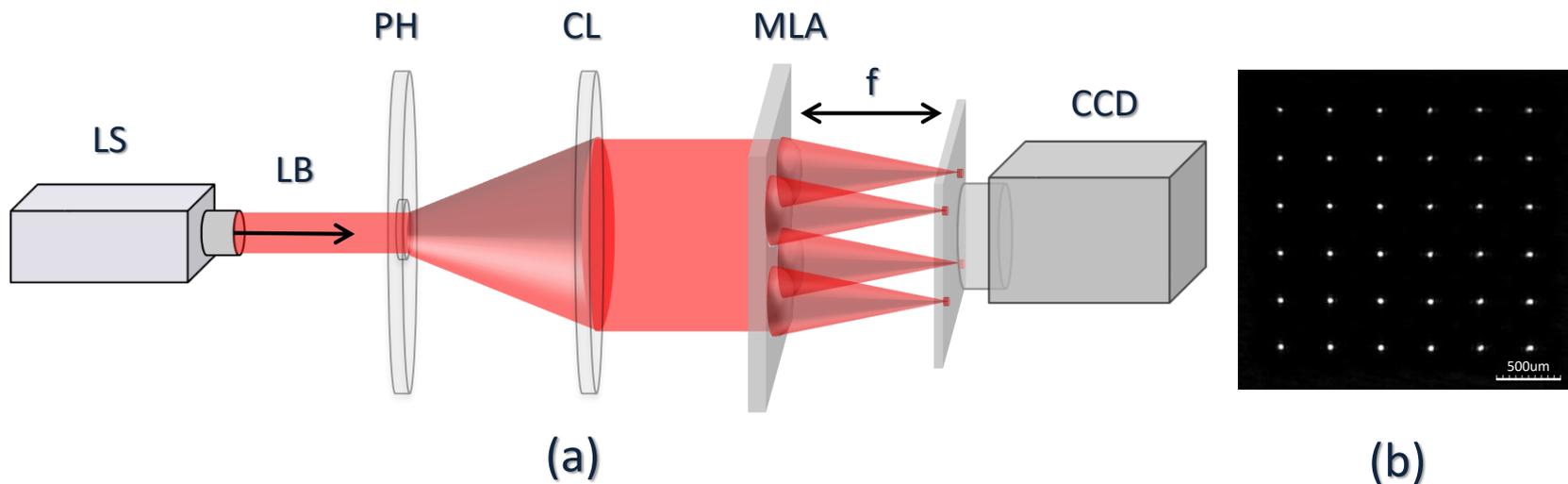
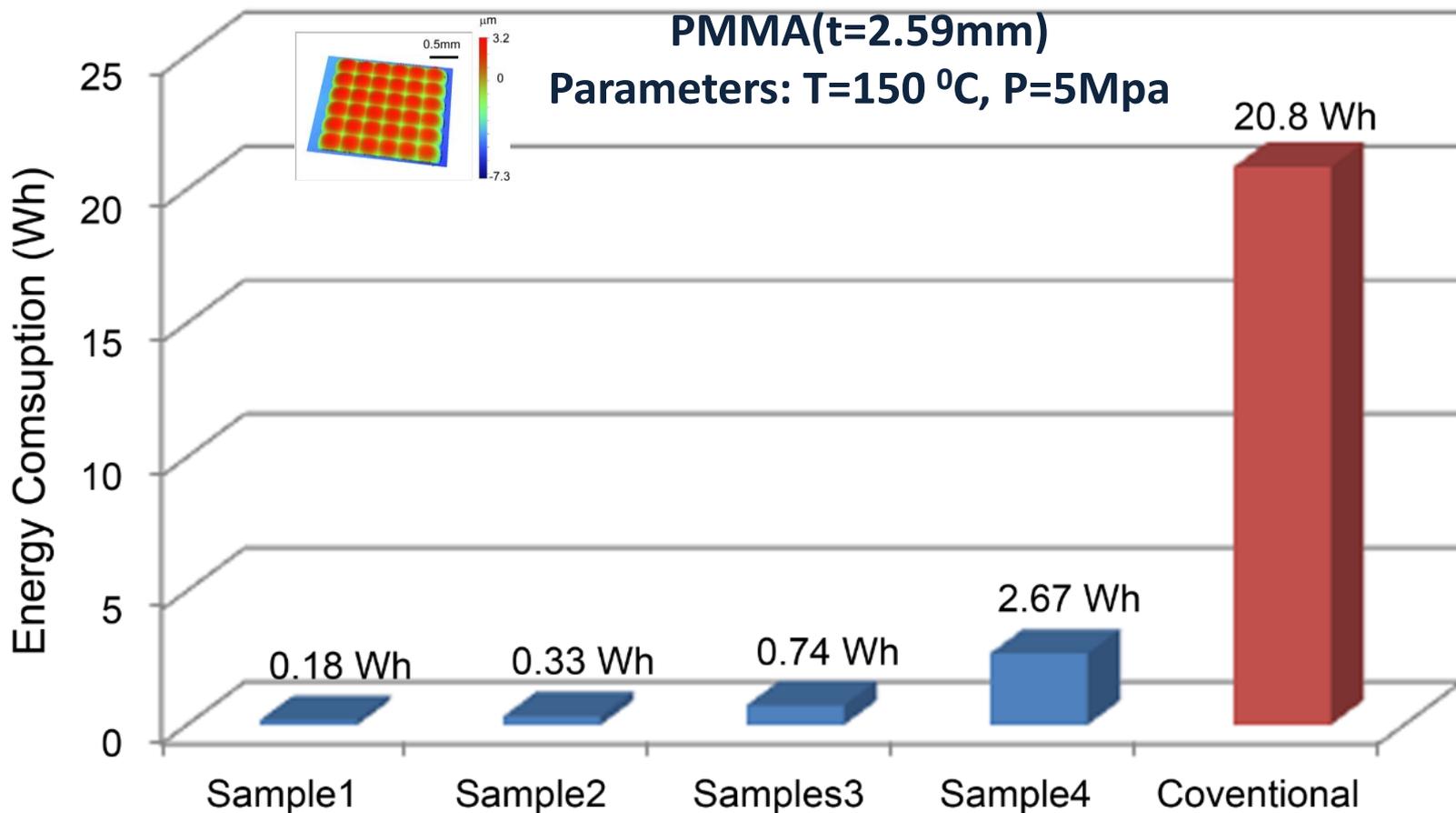


图 (a) 测试型微透镜阵列的成像质量的光学装置

LS: 光源; LB: 激光; PH: 针孔; CL: 凸透镜; MLA: 透镜阵列(PMMA); 微透镜阵列焦距=12毫米; 电荷耦合器件CCD:。(b)代表CCD成像的原始数据帧。比例尺是 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。

均匀明亮的圆成像结果表明良好的成型零件的质量。

能耗对比



不同工艺参数的能量消耗对比图

节能效果显著是由于传热只发生在石墨烯镀层与聚合物熔体之间



报告提纲

- 概述
- 石墨烯镀层辅助快速模温热压成型
- 石墨烯镀层辅助快变模温注射成型
- 结论

概述

快变模温注塑工艺是一种基于动态模温控制策略，可实现快速加热与快速冷却的一种新型注塑工艺。该工艺可大幅降低注塑产品缺陷，并减少了打磨、喷涂、罩光等重污染工序，实现环保、高效、高端制造。



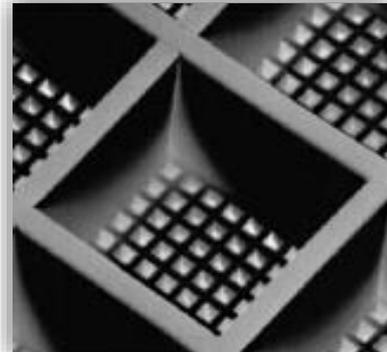
微流道混合器



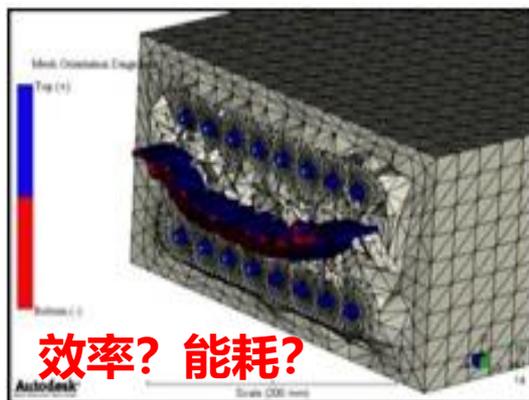
微型芯片



精密光学透镜



微生物培养皿

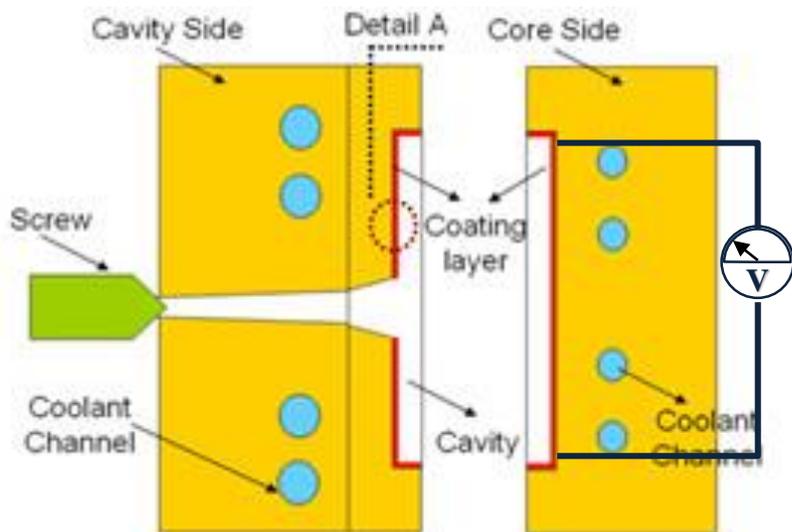
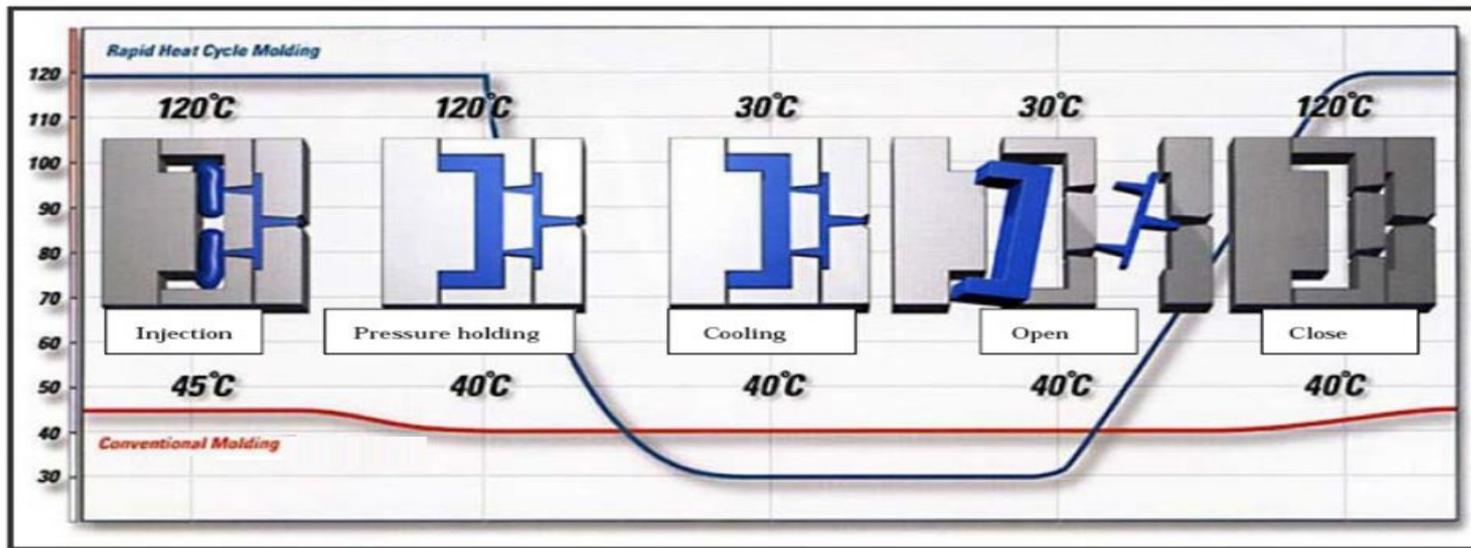


传统快变模温
难以成型复杂
微结构制品!

- 蒸气加热
- 高频感应加热
- 红外加热...



快变模温注射成型

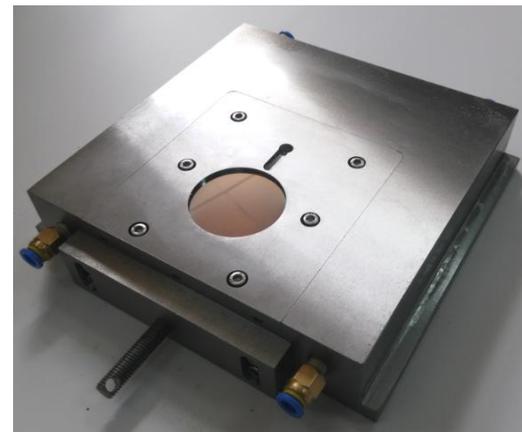
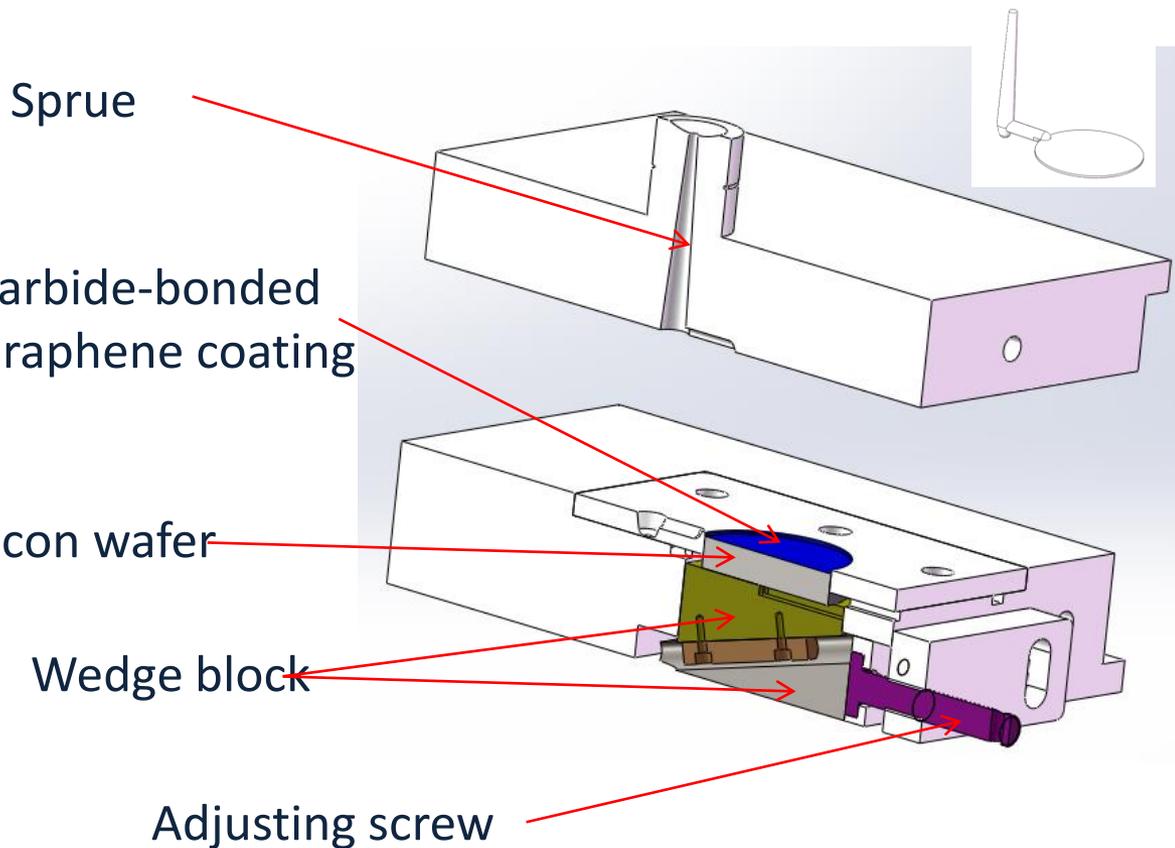


石墨烯辅助快变模温注射成型

- 低压驱动实现快速加热与冷却
- 均匀石墨烯镀层实现制品均匀加热
- 随形石墨烯镀层实现微结构制品完美成型

石墨烯镀层型腔

快变模温注射成型-成型模具



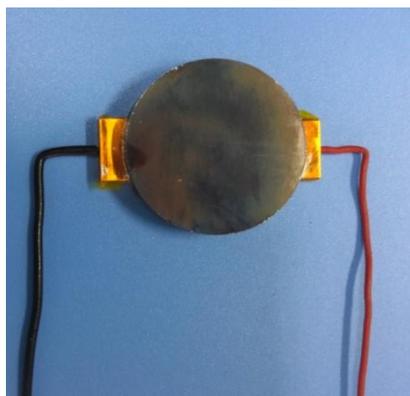
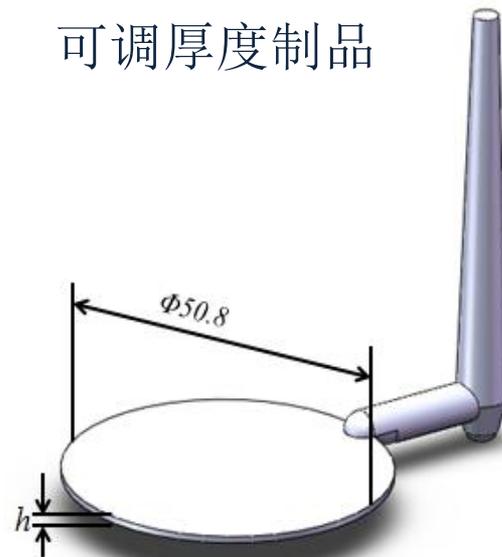
**Injection Mold with adjustable cavity
(thickness of sample)**

**Carbide-bonded graphene
coated on silicon insert**

快变模温注射成型-实验装置



可调厚度制品



镀有石墨烯的型腔块



温度采集卡

OMEGA-DAT-USB-2401



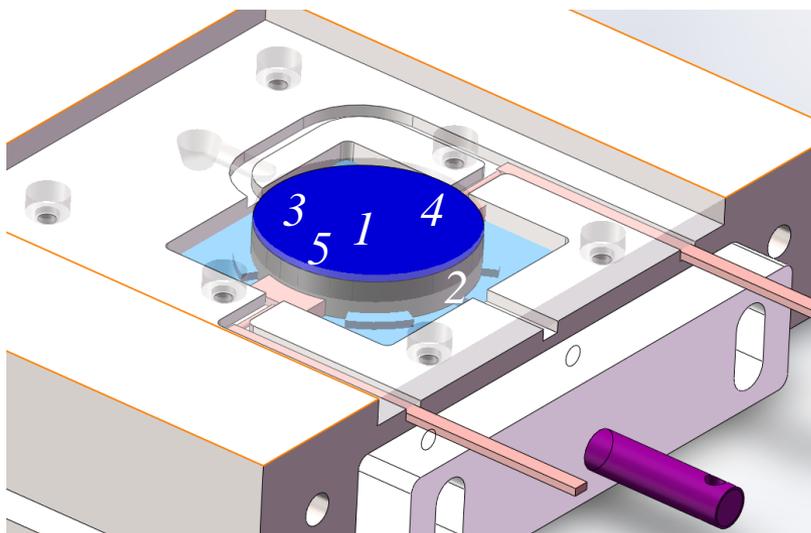
可编程直流电源

快变模温注射成型-型腔表面温度特性

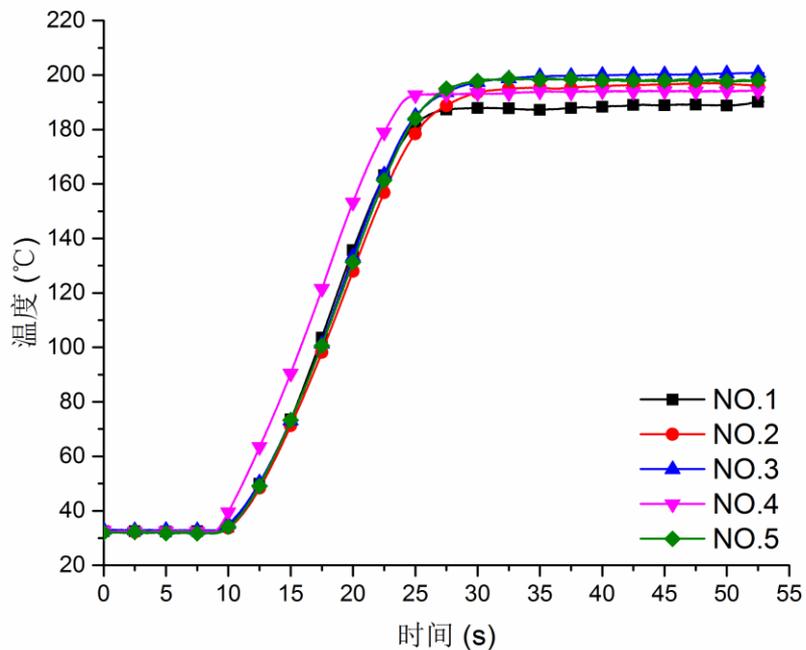


型腔表面不同位置的温控特性

型腔表面不同测温点分布图



型腔表面不同测温点温控图



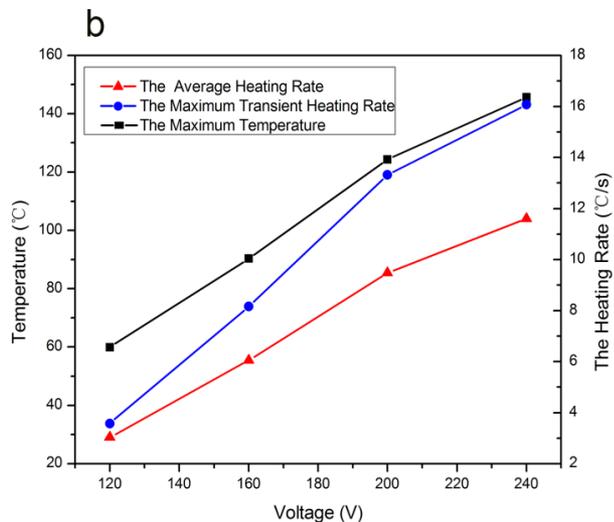
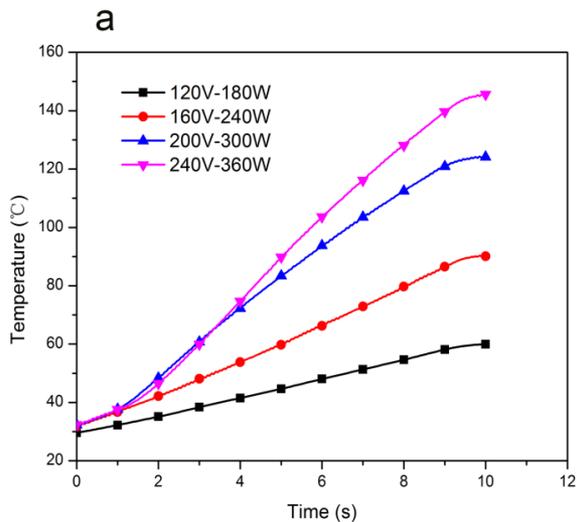
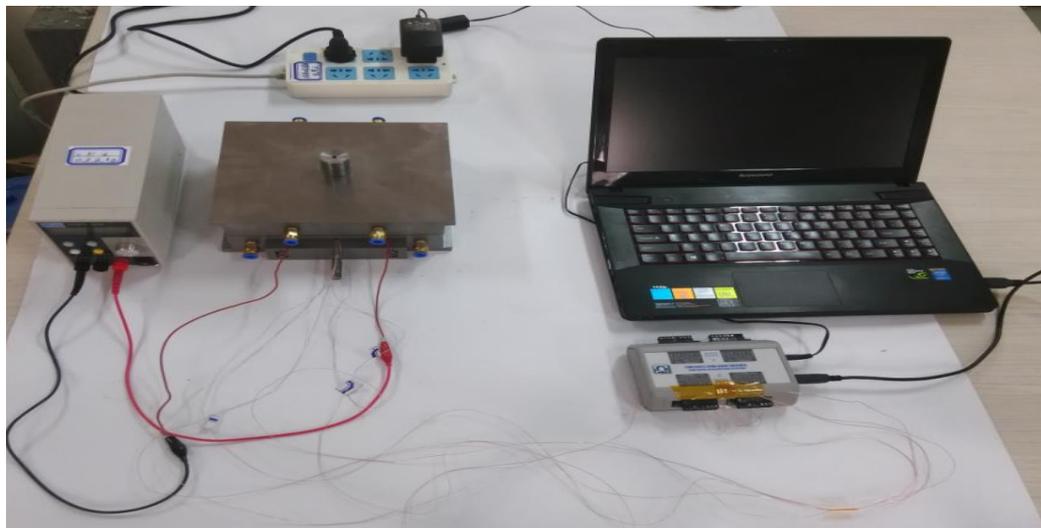
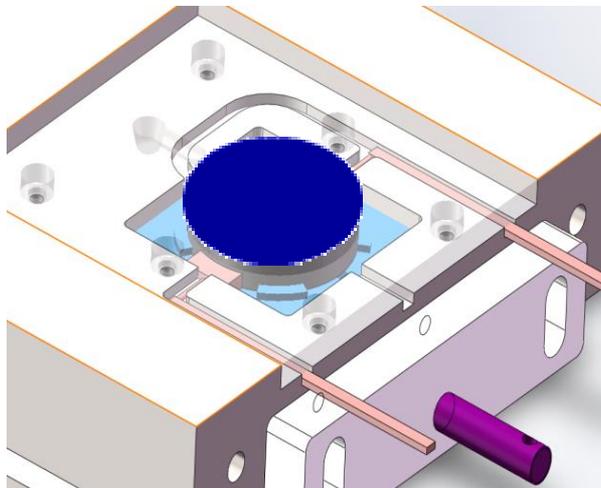
从图中可知，型腔表面温度分布均匀，可通过单点实现模腔内温度变化过程的监控。

模内温度可实时调控：

- 1 微结构充填迟滞效应；
- 2 微结构脱模时模温控制
- 3 PLA、PET等材料结晶过程控制
- 4 光学制品内应力改善

快变模温注射成型-型腔表面温度特性

型腔表面的升温特性

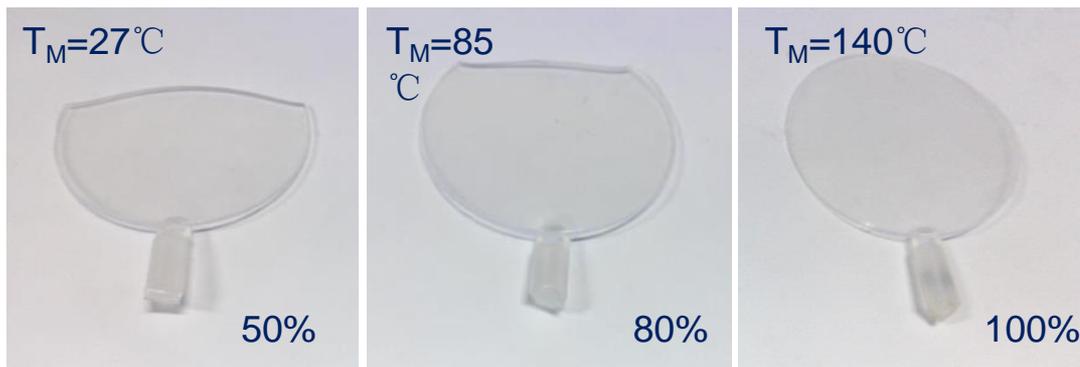


- ◆ 加载电压越大，升温速率越快，极限温度越高。
- ◆ 在240V电压下，平均升温速率和瞬时升温速率分别达到11.6 °C/s和16.1 °C/s。

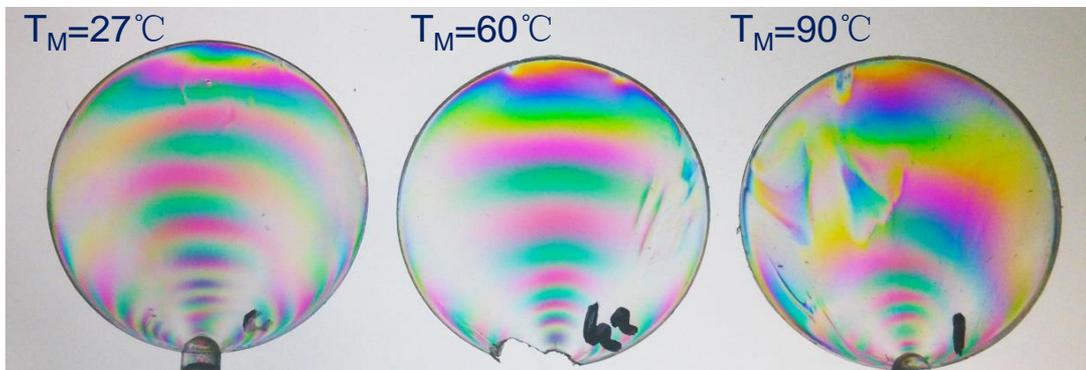
不同电压下石墨烯镀层的热响应特性

快变模温注射成型

薄壁制品注射

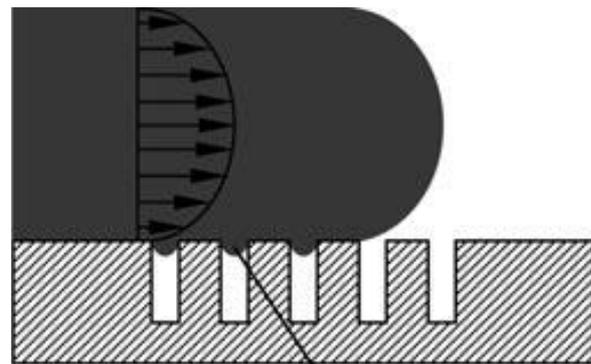


注射压力:80Mpa, 注射速度:60mm/s, 制品厚度:0.7mm
快变模温可降低高性能工程材料/复合材料成型难度降低



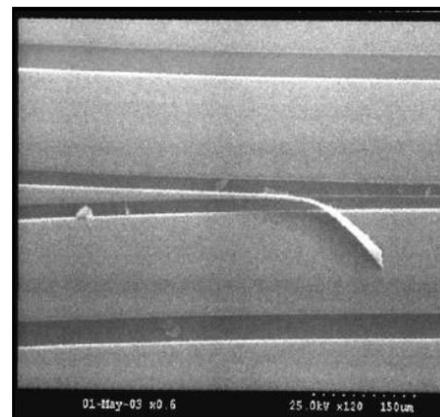
原料: PS 厚度为1mm, 注射压力为60MPa
模内温控可有效改善制品内的残余应力

微制品注射



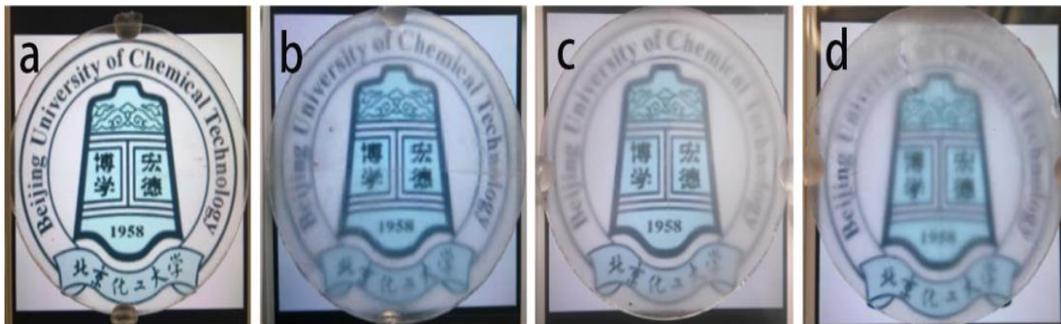
Hesitation

微结构位置的熔体迟滞效应



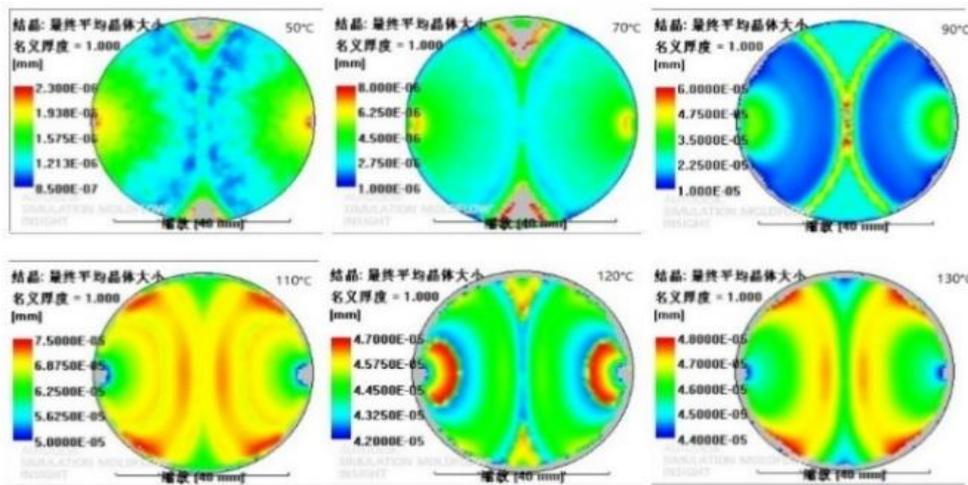
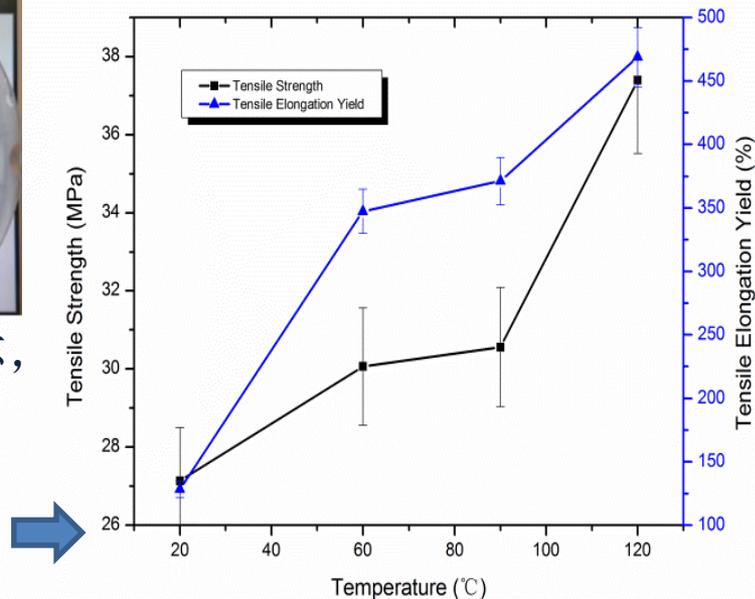
制品脱模时造成微结构特征破损

快变模温注射成型

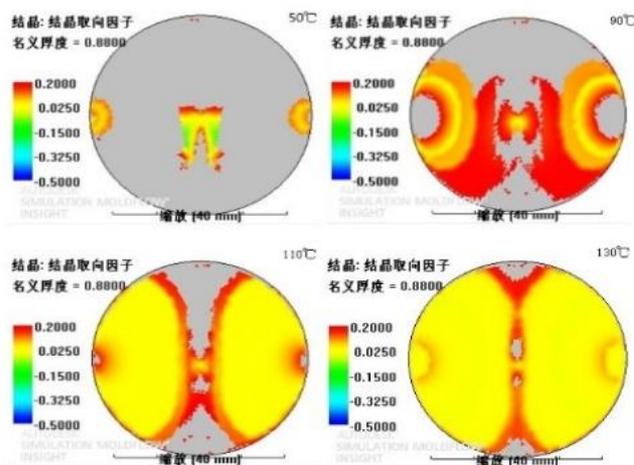


石墨烯镀层的型腔表面是未进行抛光处理的硅型芯，表面存在着许多微细结构的特征，表面温度越低，冷凝越严重，微结构复制度越低，反而越清晰。

断裂伸长率和拉伸强度分别提高 265.11%和37.77%

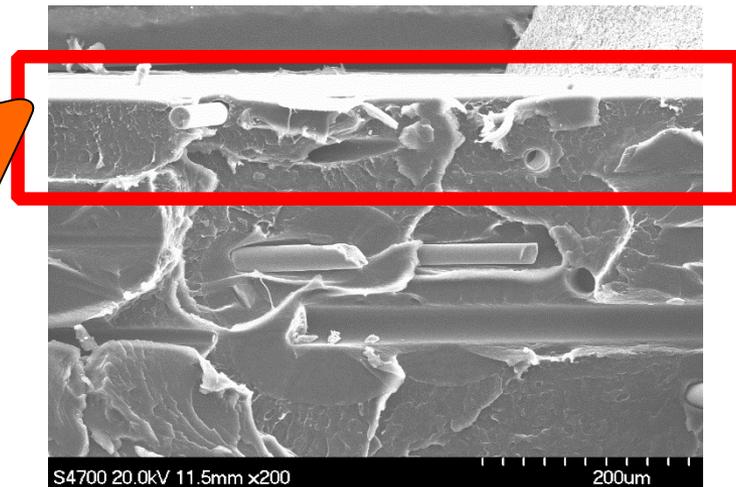
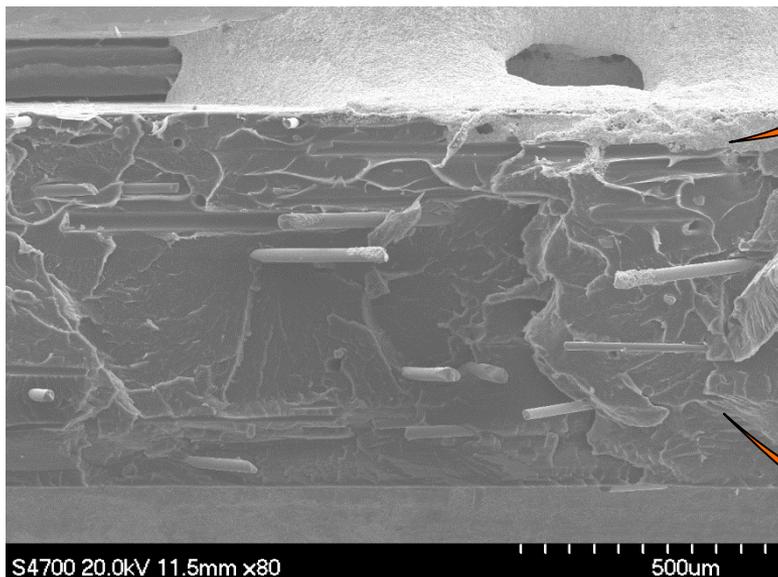


有利晶体生长

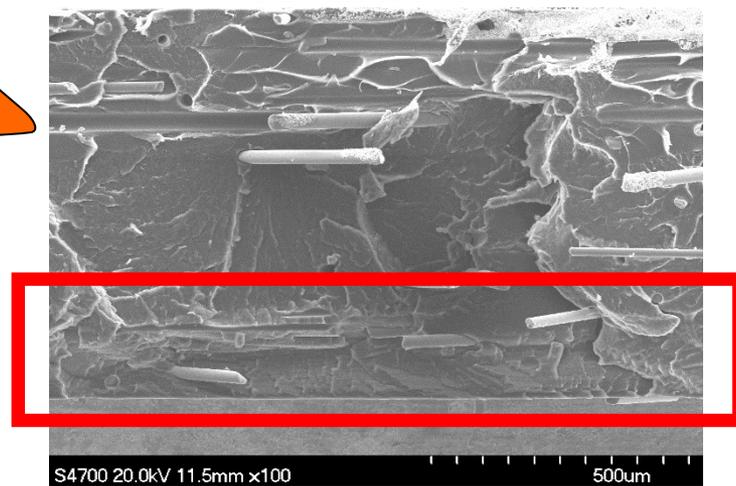


降低结晶取向

快变模温注射成型-纤维取向分布特性



a. 低温侧



b. 高温侧

a. 成型制品可以分为上下中三层
b. 从图中可以看出,在成型制品的中层纤维的取向分布与流动方向一致。在下部的高温侧,高的型腔温度避免了冷凝层的产生,使纤维的取向分布与制品芯部的纤维取向分布一致。



结论

- 提出一种新型石墨烯镀层辅助快变模温模塑成型方法。镀层保留了石墨烯单体高导热、高导电和超光滑的物理特性，可作为表面加热器在外部电源驱动下实现模具型腔表面的随形快速热循环。
- 利用石墨烯镀层辅助实现了微透镜阵列的快变模温热压成型加工。利用外部低于50V的驱动电压可在模具表面实现 $5.48^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的升温速度。成型周期由传统热压成型的5min缩短为25s。
- 利用石墨烯镀层辅助实现了快变模温注射成型加工。模具表面升温平均速度为 $11.6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 并可实现合模后的模温实时控制。利用石墨烯辅助快变模温技术可显著降低超薄制品成型工艺条件，显著改善透明制品内应力分布、提高力学性能、提高型腔复制精度以及填充纤维的取向结果。



高分子材料加工成型与先进制造



英蓝实验室

谢谢!

