

PMMA增韧材料加工模垢收集方法研究

陈梦可¹ 吴晓兰² 张鹏程²

(1.河海大学,常州 213001;2.常州星宇车灯股份有限公司,常州 213000)

摘要:针对PMMA增韧材料容易产生模垢,影响汽车灯具生产的问题,提出一种模垢收集装置,并利用该装置,观察不同剪切速率下模垢的析出情况,并通过Py-GCMS方法检验模垢成分。此外,选用了2种增韧的PMMA材料,通过差式扫描量热法和热重分析法研究材料自身特性对模垢产生的影响。结果表明:从工艺角度,由于剪切生热,剪切速率越高则温度越高,对应产生的模垢析出物也越多;从材料配方角度,玻璃化转变温度越低,相同剪切速率下产生的温度升高越低,模垢产生也越少。

关键词:模垢 剪切速率 玻璃化转变温度

中图分类号:U465

文献标志码:B

DOI: 10.19710/J.cnki.1003-8817.20230299

Research on Collecting Method of Mold Fouling during Toughened PMMA Processing

Chen Mengke¹, Wu Xiaolan², Zhang Pengcheng²

(1. Hohai University, Changzhou 213001; 2. Changzhou Xingyu Automotive Lighting Systems Co., Ltd., Changzhou 213000)

Abstract: For the issue of PMMA toughened material which easily produces mold fouling and affects the manufacturing of automotive lighting, this paper proposes a mold fouling collection device which can be used to observe the precipitation of the mold fouling at different shear rates and examine composition of mold fouling by the method of Py-GCMS. In addition, 2 toughened PMMA materials are selected to study the influence of the material characteristics on the mold fouling by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The results show that from a technological point of view the higher the shear rate due to shear heating, the higher the temperature, the more the mold fouling precipitates are produced; from the perspective of the material formulation, the lower the glass transition temperature, the lower the temperature rise under the same shear, the less the mold fouling is produced.

Key words: Mold fouling, Shear rate, Glass transition temperature

1 前言

汽车行业对塑料材料的使用比例逐渐增加,注塑成型因其效率高、精度高和成本低等突出优点,成为塑料件的主要生产方法^[1]。但是,几乎所有的热塑性塑料注塑成型时都会产生模垢。模垢是指从熔融塑料中析出并经过时间积累后,在模具表面产生的附着物。由于需要满足产品功能,在塑料制备过程中会加入如增塑剂、稳定

剂等辅料。定期清洁模具并对模具表面进行处理,会增加生产成本^[2];在产品使用方面,模垢会粘附在产品上影响外观,也可能对产品性能产生严重影响。因此,减少模垢的产生可以延长模具的使用寿命、减少成本、保证产品质量并提高良品率。

秦晓明^[3]等通过电沉积技术开发了一种具有优异耐磨损和耐腐蚀性能以及低表面能的Co-2 Mo/ ceo复合材料涂层,以减少模垢导致的

作者简介:陈梦可(2000—),女,硕士研究生,主要研究方向为工业设计工程材料设计。

参考文献引用格式:

陈梦可,吴晓兰,张鹏程. PMMA增韧材料加工模垢收集方法研究[J]. 汽车工艺与材料, 2025(2): 19-23.

CHEN M K, WU X L, ZHANG P C. Research on Collecting Method of Mold Fouling during Toughened PMMA Processing[J]. Automobile Technology & Material, 2025(2): 19-23.

脱模问题; Peter R Hornsby^[2]等使用含聚四氟乙烯、TiN、铬和类金刚石涂层的改性材料显著降低了表面能,并相应地延迟了重复成型时模垢的产生; MaiYongjin^[4]等利用高压喷丸处理(High Pressure Shot Peening, HPSP)处理样品,HPSP处理后获得的致密钝化层厚度更大、表面能量低且摩擦系数较低的强化表面可提高释放性能,具有良好的抗模垢性能。这些对模垢的研究主要集中在添加新的涂层或者对材料进行改性以减少模垢,仅针对原料自身进行改善,除此之外,外部的成型温度也是影响模垢形成程度的主要因素之一^[5],但是目前对模垢温度环境方面的研究相对较少。

从工艺和材料配方方面研究温度对模垢的影响,采用新的模垢收集方式获取不同剪切速率下模垢的析出情况,并采用Py-GCMS方法验证不同配方的模垢成分,之后采用差式扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC)对材料的玻璃化转变温度进行分析,以此探究温度对模垢析出的影响,以期减少模垢。

2 试验材料与条件

2.1 试验材料

本文采用由星宇车灯公司和金发公司提供的2种汽车车灯常用的塑料材料A和B。塑料A是一种非定形热塑性成型化合物,基于冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA),密度为1.16 g/cm³。塑料B是一种由聚甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(Acrylonitrile Styrene-acrylate Copolymer, ASA)2种塑料混合而成的塑料合金(PMMA+ASA),密度为1.16 g/cm³。由于塑料A的本色及黑色注塑时均存在模垢析出现象,同步使用塑料B进行对比。

2.2 浇口处剪切速率计算及试验条件

在本次试验中,浇口宽度为39.5 mm,浇口厚度为0.2 mm。3种加工条件的注塑工艺参数如表1所示。工艺1注塑的样件,样件质量为18.03 g,型腔质量为15.05 g,样件平均密度为1.14 g/cm³,注射时间为0.37 s。

表1 不同剪切速率的注塑工艺参数

工艺	温度/°C	时间/min	螺杆残胶量/mm	注射时间/s	剪切速率/s ⁻¹
工艺1	260	2	16	0.37	162 000
工艺2	260	2	16	0.18	333 000
工艺3	260	2	16	0.10	600 000

对浇口处的剪切速率进行计算:

$$\gamma = \frac{6 \times Q}{d \times b^2} \quad (1)$$

式中: γ 为剪切速率, Q 为体积流量, d 为浇口宽度, b 为浇口厚度。

对每秒流过每个浇口的体积进行计算:

$$Q = \frac{V}{t \times \frac{N}{n}} \quad (2)$$

式中: V 为单腔体积, t 为满胶时间, N 为浇口数量, n 为腔数。

将上述数据代入式(1)、式(2)中,获得工艺1条件下,过浇口的剪切速率为162 000 s⁻¹;工艺2的注射时间为0.18 s,过浇口剪切速率约333 000 s⁻¹;工艺3的注射时间为0.10 s,过浇口剪切速率约600 000 s⁻¹。研究使用的公式为经验公式。

为了保证试验的合理性和准确性,共注塑100模。

3 试验过程与方法

模垢的整体收集流程如图1所示,注塑粒子通过主流道进入模具,之后在分流道进行分流,顺着料流方向移动进入型腔,在排气之后经由金属收集垫片收集到模垢。

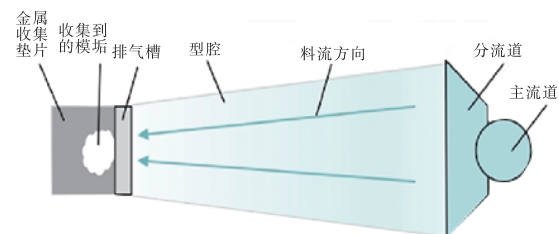
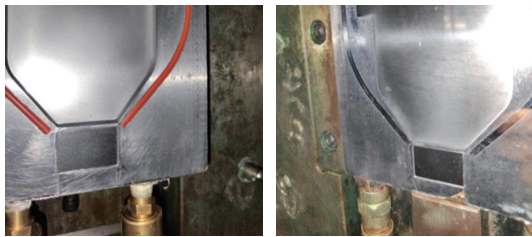


图1 模垢收集过程示意

模垢的收集装置如图2所示,由于模垢的形成原因之一是一定的废气排出不当凝结在模具表面,该装置利用密封条抑制排气口的排气,将废气保留在模具内部,并在排气槽处放入金属垫片,使

得废气在垫片上形成模垢,以此对金属垫片上的模垢成分及不同工艺下的模垢生成量进行分析,判断剪切速率对模垢形成的影响。



(a)动模 (b)定模

图2 模垢收集装置

4 试验结果分析

4.1 不同剪切速率下的模垢产生情况

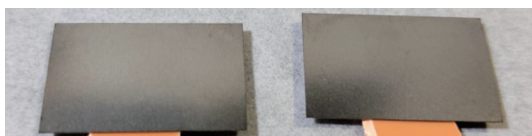
为了检验分析不同剪切速率下模垢的析出量密集程度以及不同材料的沉积物化学成分,对金属垫片采用目视和显微镜观察的方式进行检验,金属垫片宏观和微观状态下的初始形态如图3、图4所示。如图5所示,3种不同的工艺下均有模垢产生。



图3 宏观状态下金属垫片状态



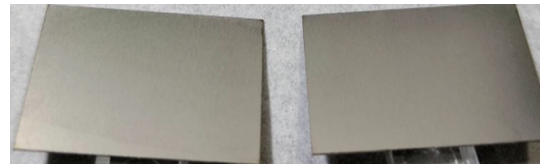
图4 微观状态下金属垫片状态



(a)工艺1



(b)工艺2



(c)工艺3

图5 目视情况金属垫片状态

如图6所示,在显微镜状态下的模垢析出情况差异更加明显,随着剪切速率的增加,模垢析出量也在上升,特别是金属片靠近型腔的两端表面尤其明显。



(a)工艺1



(b)工艺2



(c)工艺3

图6 显微镜下金属垫片状态

4.2 基于Py-GCMS方法模垢成分分析

由于模垢的成因可能是模具表面的金属物与材料发生反应,为了进一步确定析出物的组成,对塑料A使用了600 °C Py-GC/MS的方法,分析了剪切速率为333 000 s⁻¹的条件下模垢析出物成分,主要为有机酸、紫外线吸收剂UV-P以及油酸酰胺,

具体的数值分析如表2所示,该模垢的基本成分均为材料配方物。

峰名称	保留时间/min	峰面积	相对峰面积/%
酯1	9.367	8 893 096.464	16.44
酯2	9.673	4 521 328.988	8.36
酯3	10.588	975 804.480	1.80
1,2-Cyclopropanedicarboxylic acid, 3-(2-methyl-1-propenyl)-, diethyl ester	11.139	1 335 265.974	2.47
1,2-Cyclopropanedicarboxylic acid, 3-(2-methyl-1-propenyl)-, diethyl ester	11.258	1 254 331.215	2.32
Benzene, 1,3-bis(1-buten-3-yl)-	11.312	504 289.132	0.93
紫外线吸收剂 UV-P	11.469	27 480 256.870	50.79
9-Hexadecenoic acid, eicosyl ester, (Z)-	12.261	3 497 140.850	6.46
9-Oxabicyclo[4.3.0]non-6-en-8-one, 7-[2-methylenebicyclo[3.3.0]octane-3,6-dione-1-yl]-	12.411	1 438 665.236	2.66
油酸酰胺	12.485	4 204 173.111	7.77

4.3 相同剪切速率下不同材料对模垢析出的影响

为了了解不同材料模垢析出的差别,在工艺2条件下进行如图7所示塑料A(本色透明)和塑料B(黑色)模垢析出的对比,由于表面析出的差别不大,宏观目视判断不能充分体现其差异性,因此采用显微观察。同等显微微数下,塑料A析出物分布更明显,更易被察觉。

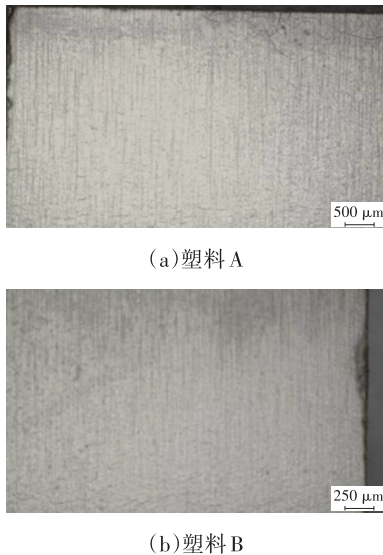


图7 塑料A、B微观状态示意

为了探究二者析出模垢差异的原因,首先进行了物性对比,具体数值分析如表3所示,可以看出塑料B的熔融指数(Melt Flow Rate, MFR)明显高于塑料A。

参数	A	B
密度/g·cm ⁻³	1.164	1.15
MFR/g·10 min ⁻¹ (220 °C, 10 kg)	1.46	6.66
MFR/g·10 min ⁻¹ (230 °C, 3.8 kg)	1.24	4.56
拉伸强度/GPa	55.47	60.97
断裂伸长率/MPa	29.00	35.33
弯曲强度/MPa	69.70	85.20
弯曲模量/GPa	2 093	2 462
挠度	10.00	10.00
悬臂梁缺口冲击/kJ·m ⁻²	6.23	3.36
悬臂梁无缺口冲击/kJ·m ⁻²	49.38	19.73
热变形温度(1.8 MPa)/°C	75.9	83.8
维卡软化温度(B 120)/°C	102	105.6

玻璃化转变温度 T_g 是高分子材料的特征温度,是高分子运动形式转变的宏观体现^[6],通过分析 T_g 可以研究材料的性质。

对塑料A、B的粒子采用差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimeter, DSC)进行分析,得到DSC曲线如图8所示。以DSC曲线上的起始点、中点、终止点作为塑料A、B的 T_g ,整体来看,塑料A的 T_g 高于塑料B,这是由于塑料B的链活动能力和流动性更好,从MFR可以看出。

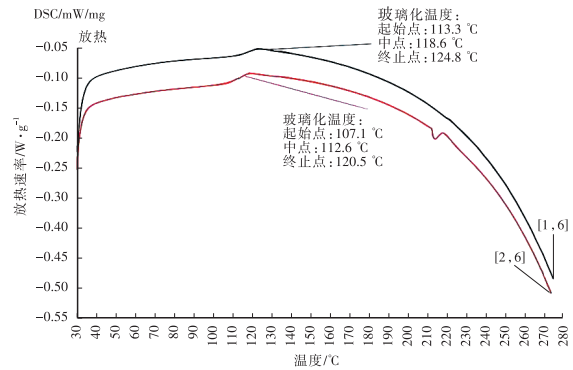


图8 塑料A、B的DSC曲线

对塑料A、B的粒子利用热重量分析(Thermogravimetric Analysis, TGA)法进行分析,得到TGA曲线如图9所示。

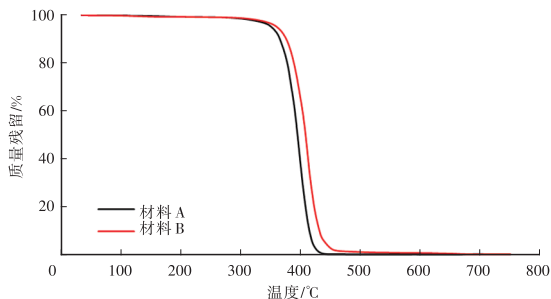


图9 材料A、B的TGA曲线

定义 $T_{x\%}$ 为质量下降 $x\%$ 时的温度。从图9可知,塑料A的热分解温度 $T_{1\%}$ 为 $278.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,塑料B的热分解温度 $T_{1\%}$ 为 $296.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。塑料A、B的 $T_{5\%}$ 分别为 $351.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $360.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,A、B的 $T_{10\%}$ 分别为 $363.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $374.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可见二者的耐热性能都很好,而且塑料B的耐热性能比A更好。

综上所述,在相同的剪切速率作用下,塑料B由于流动性较好,剪切产生的温升更低,放热更少,且B的热稳定性高于A,因此小分子由于剪切生热导致的活动能力增加迁移析出的概率下降,最终造成其析出物相对更少。

5 结论

a. 分别在剪切速率为 $162\ 000\ \text{s}^{-1}$ 、 $333\ 000\ \text{s}^{-1}$ 和 $600\ 000\ \text{s}^{-1}$ 的3种工艺条件下,观察塑料A模垢的析出情况,结果表明,随着剪切速率的增加,模垢的析出也越多。这是由于较高的剪切速率下温度相应提高,热量的提高使得小分子产物的挥发更多,形成的模垢也就越多,证实了新型模垢收集装置的可行性。

b. 在相同工艺条件下分别收集塑料A、B的模垢,发现塑料B的模垢析出量小于A。通过Py-GCMS法对模垢成分进行分析,确定模垢成分均为材料配方成分。再通过DSC以及TGA对塑料A、B的性质进行分析。结果表明,热稳定性对模垢析出也有一定的影响,材料热稳定性越好,对温度的敏感性较低,在同等升温条件下产生的模垢相对也更少。

参考文献:

- [1] 钟健灵,张鹏.汽车车灯聚光片熔接痕的消除[J].工程塑料应用,2011,39(1):28-30.
- [2] HORNSBY P R, SINGH I, DALEY J R, et al. Characterization of Mold Fouling During Elastomer Injection Molding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 102(4):3186-3194.
- [3] TAI X, LIU C, CHEN W, et al. Electroplated Wwear and Corrosion-Resistant Co-Mo/CeO₂ Composite Coatings for Reducing Mold Fouling Application[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2022, 27(3): 679-694.
- [4] MAI Y J, JIE X H, LIU L L, et al. The Study on Vulcanization Fouling Behavior of Nanocrystalline Layer[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(3): 282-287.
- [5] HANULIKOVA, BARBORA, SHEJBALOVA, et al. Infrared Analysis of Fouling during EPDM Curing Studied on Molds Made of Steel and Aluminium Alloys[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2018, 91(2): 390-400.
- [6] 王倩倩,王晓锋,涂家生,等.应用近红外光谱法快速测定聚乙烯醇的玻璃化转变温度[J].中国医药工业杂志,2022,53(10):1499-1503.