

# 注射成型工艺参数对聚碳酸酯残余应力的影响

## Effect of Injection Molding Parameters on Residual Stress of Polycarbonate

葛 勇, 王 韬, 厉 蕾

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

GE Yong, WANG Tao, LI Lei

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 采用正交实验法考察了不同注射成型工艺参数对聚碳酸酯(PC)残余应力的影响, 结果表明: 熔体温度对残余应力影响最大, 冷却时间和模具温度次之, 注射压力影响最小。熔体温度升高, 分子链快速松弛, 残余应力减小。同时试样浇口附近处的残余应力较大且分布集中, 沿熔体流动方向, 残余应力逐渐减小。对于不同成型工艺, 残余应力的分布趋势基本相同。

**关键词:** 注射成型; 聚碳酸酯; 残余应力; 光程差

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.01.005

**中图分类号:** TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)01-0024-06

**Abstract:** The influences of injection molding parameters on the residual stress of polycarbonate specimens were investigated by using orthogonal method. The results show that the most significant factor is melt temperature followed by cooling time and mold temperature, and the injection pressure has less influence. Because of the rapid relaxation of molecule chain, the residual stress decreases with increasing the melt temperature. The residual stress which decreases gradually along the flow direction is concentrated and high around the gate. The different injection molding processes take little influence on the distribution of the residual stress.

**Key words:** injection molding; polycarbonate; residual stress; optical path difference

随着光学制件在实际生产应用中使用要求的提高, 低光学畸变、角偏差尤其是低双折射的光学性能越发重要。而在光学件的实际成型加工过程中, 聚合物需经历一个复杂的热历史, 其产生的残余应力是影响光学性能的重要原因之一。通常残余应力分为流动残余应力和热残余应力两种, 其中流动残余应力是在充填和保压阶段因聚合物分子链不完全松弛发生取向而产生的; 热残余应力是由聚合物熔体的不均匀冷却所致, 靠近模具表面的熔体产生压应力, 而内层熔体产生张应力<sup>[1]</sup>。研究表明在制品纵向方向上, 残余应力是以抛物线形状分布的<sup>[2]</sup>, 且存在一零应力层居于表层压应力和内层张应力之间, 零应力层的位置与成型制品的厚度并无明显关系<sup>[3]</sup>。与热残余应力相比, 流动残余应力要小几个数量级, 但光学件光学性能的各向异性主要受“冻结”的分子取向影响, 因此, 对流动残余应力的研究也不容忽视。

针对光学件残余应力的影响机理及工艺优化, 国内外学者对材料所受的热历史<sup>[4,5]</sup>、加工成型方

式<sup>[2,6-8]</sup>及成型工艺参数<sup>[9-11]</sup>开展了一系列研究。Chen 等<sup>[9]</sup>在采用数值模拟方法研究注射成型参数对制品双折射的影响时发现, 熔体温度和“冻结层”厚度是决定残余应力的主要因素。Lee 等<sup>[12]</sup>的研究结果表明, 双折射及外层区域热引发的残余应力受熔体温度、保压压力和保压时间的影响较为显著, 而内层区域热残余应力受成型参数的影响较小。与传统的注射成型相比, 注射压缩成型能有效地减小因流动引发的残余应力, 其双折射值更低而且均匀。在注射压缩成型的压缩阶段, 因熔体的反向流动会使双折射的分布发生改变<sup>[2]</sup>。此外, 退火也可以有效地减小制件的内应力<sup>[4]</sup>, 研究发现退火工艺不同, 残余应力的变化也不同, 初始退火温度对应力的变化起决定性作用<sup>[13]</sup>。虽然对于光学件成型过程中残余应力的影响因素研究较多, 但是大多集中于数值模拟以及制品纵向方向双折射的定性分布, 而针对注射制品流动平面内双折射的分布以及定量测量的研究鲜见报道。

本工作针对注射成型聚碳酸酯(Polycarbonate,

PC)光学件的残余应力展开研究,采用正交实验方差分析考察注射成型工艺参数对 PC 残余应力的影响,利用双折射测定仪对 PC 残余应力进行定量测量,分析了制品流动平面残余应力的分布规律。

1 实验材料与方法

1.1 注射成型试样制备

实验所用原料为美国 GE 公司生产的 OQ2720 聚碳酸酯,熔融指数为 7.5g/10min (ASTM D1238, 300℃/11.76N),使用 HTF110X/1J 型注射机。首先将 PC 粒料放入鼓风干燥箱内,粒料铺层厚度为 10~15mm,在 120℃ 下干燥 4~8h 后,注射成型为直径 50mm,厚 3mm 边缘浇口的试样,如图 1 所示。本实验采用四因素三水平  $L_9(3^4)$  正交实验方法分析注射成型参数对 PC 残余应力的影响,所选的成型参数分别为熔体温度、模具温度、注射压力和冷却时间,表 1 列出了各因素参数及其水平。实验中其余成型参数保持恒定,其中注射速度为 125mm/s、保压压力为 50MPa、保压时间为 40s。

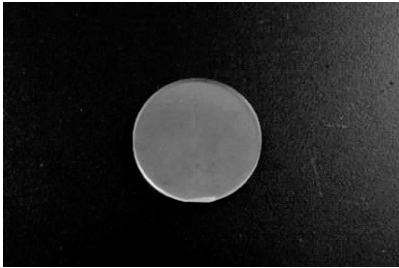


图 1 注射成型 PC 试样  
Fig. 1 The PC samples by injection molding

表 1 实验中各因素及其水平

Table 1 Factors and their respective levels in the experiment			
Factor	Level 1	Level 2	Level 3
Melt temperature (A)/℃	280	300	320
Mold temperature (B)/℃	60	80	100
Injection pressure (C)/MPa	75	100	125
Cooling time (D)/s	15	20	25

1.2 残余应力测试方法

大多数非晶体的透明材料,当其受到应力时,由原来的光学各向同性变为各向异性,呈现出类似晶体的光学特性。只要载荷存在,此种效应通常都会保持下去,而当载荷卸去之后,效应也会随之消失,该种现象称为暂时双折射或人工双折射。当光线通过具有双折射的透明物体时,偏光状态会发生改变,折射率亦会发生变化。因而通过对光线透过物体前后偏光状态的比

较,可以对物体的双折射进行分析。

聚合物的应力大小与双折射存在应力-光性定律的正比关系:

$$n_1 - n_2 = C(\sigma_1 - \sigma_2) \tag{1}$$

式中: $n_1 - n_2$  是双折射值; $\sigma_1 - \sigma_2$  是应力值; $C$  是应力光学系数,是材料的固有属性。

当光线透过具有双折射的物体时,产生的光程差与双折射之间的关系可表示为:

$$R = (n_1 - n_2)d \tag{2}$$

式中: $R$  是光程差; $d$  是试样的厚度。

联立公式(1),(2)可得,光程差与残余应力之间的关系为:

$$R = Cd(\sigma_1 - \sigma_2) \tag{3}$$

采用 WPA-100 双折射测定仪对 PC 的残余应力进行定性定量测量,测量的应力结果以光程差表示。

2 实验结果与分析

2.1 注射成型参数对 PC 残余应力的影响

实验测量的不同注射成型条件下 PC 试样的残余应力结果如表 2 所示,测量结果包括 9 组试样各自的最小光程差、最大光程差和平均光程差。本工作选取试样的平均光程差为考察对象,表 2 中  $S$  为因素的离差平方和。

表 2 实验中采用的  $L_9(3^4)$  正交表

Table 2  $L_9(3^4)$  orthogonal array used in the experiment

No	Factor				Optical path difference/nm		
	A	B	C	D	Min	Max	Ave
S1	280	60	75	15	1.81	5839.34	884.56
S2	280	80	100	20	8.69	5064.57	781.90
S3	280	100	125	25	1.26	5554.76	667.93
S4	300	60	100	25	0.17	4753.91	681.31
S5	300	80	125	15	7.76	5488.33	669.17
S6	300	100	75	20	3.94	4483.36	602.20
S7	320	60	125	20	1.17	4523.18	533.70
S8	320	80	75	25	3.74	2912.59	505.16
S9	320	100	100	15	1.31	4578.92	578.74
S					85752.11	10547.00	5162.82 14158.41

为了考察各成型参数对 PC 残余应力的影响程度以及各因素对光程差的贡献度,本工作采用方差分析 (Analysis of Variance, ANOVA) 对结果进行处理。DOF(Degree of Freedom)为各因素的自由度,贡献度 ( $P$ ) 是各因素的离差平方和所占总离差平方和的比例,其值可以用来考察各因素对 PC 残余应力的影响程度。各因素的离差平方和、自由度、平均离差平方和

(V)和贡献度列于表 3。结果表明,熔体温度对 PC 残余应力的影响最大,其贡献度为 74.17%;冷却时间和模具温度次之,其贡献度分别为 12.25%和 9.12%;注射压力的影响则最小,贡献度仅为 4.46%。这是因为在常规的加工条件下,聚碳酸酯熔体流动行为非常接近于牛顿流体,熔体黏度主要与温度有关。

表 3 PC 光程差的方差分析表

Table 3 ANOVA summary for the optical path difference of PC

Factor	S	DOF	V	P/%
Melt temperature (A)/℃	85752.11	2	42876.06	74.17
Mold temperature (B)/℃	10547.00	2	5273.50	9.12
Injection pressure (C)/MPa	5162.82	2	2581.41	4.46
Cooling time (D)/s	14158.41	2	7079.21	12.25
Error		0	0	0
Total	115620.34	8		100.00

图 2 示出了熔体温度、模具温度、注射压力和冷却

时间对 PC 光程差的影响。从图 2 可以看出,熔体温度从 280℃ 升至 320℃ 时,PC 试样的光程差从 778nm 降至 539nm;模具温度从 60℃ 升至 100℃ 时,PC 试样的光程差从 700nm 降至 616nm。熔体温度升高,分子链运动加快,分子间的作用力减弱,分子链松弛程度增大,故而冻结应力减小。PC 光程差随注射压力变化的趋势为先增大后减小,其原因可能是注射压力与熔体温度耦合作用的结果。当注射压力较低时,随注射压力增大,熔体密实度增大,黏度增加,熔体分子取向增大,残余应力增加;当注射压力较大时,增大注射压力会导致熔体温度升高,因而残余应力降低。冷却时间延长可以有效地降低 PC 的光程差,但降低的趋势越来越小,这可能是因为冷却时间延长能让 PC 分子链的松弛程度增大,减小了因冷却过快造成的应力冻结。然而当 PC 分子链松弛到一定程度后,其再受冷却时间的影响程度降低,光程差的降低趋势减弱。根据图 2 中所示,本实验优选出的注射成型工艺为  $A_3B_3C_3D_3$ ,但还需进一步的实验验证。

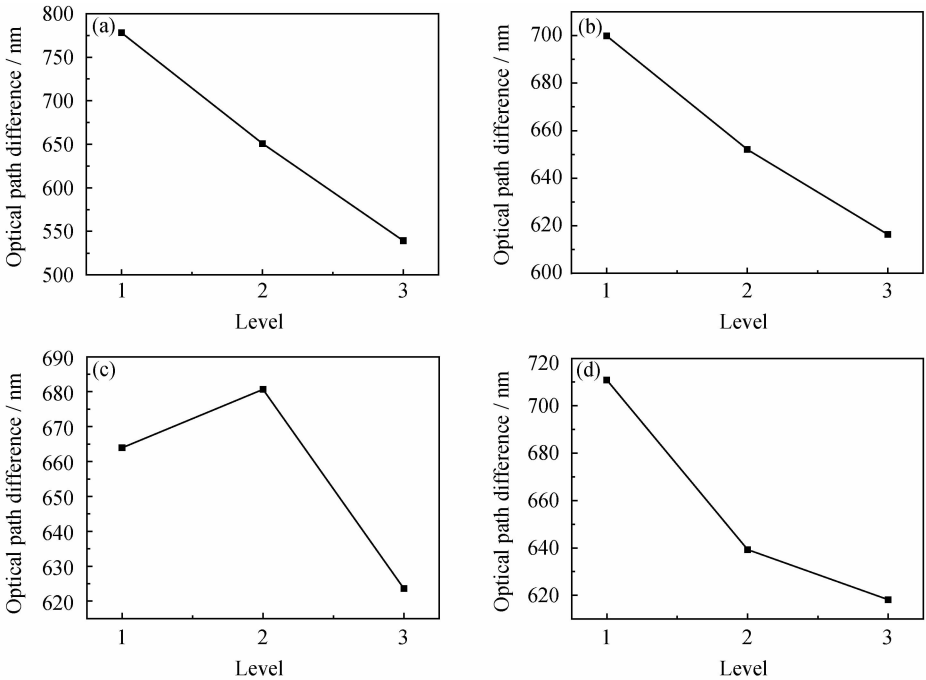


图 2 各因素对 PC 光程差的影响 (a)熔体温度;(b)模具温度;(c)注射压力;(d)冷却时间  
Fig. 2 Effects of processing parameters on the optical path difference  
(a)melt temperature;(b)mold temperature;(c)injection pressure;(d)cooling time

2.2 PC 试样的残余应力分布分析

图 3 为 9 组 PC 试样残余应力条纹分布图,可以直观地看出,所有试样的彩色条纹从浇口处出发,沿充填流动的方向排布。每个试样浇口位置处的残余应力较大,沿流动方向逐渐减小。应力彩色条纹呈弯向浇口的弧形排布,且弧形曲率沿流动方向逐渐减小,逐步

接近于直线,这主要是由于沿熔体流动方向,模腔内压力逐渐降低。

图 4 为 S7 和 S9 试样的双折射及其方向分布图,可以更清楚地看出在浇口附近,双折射方向呈弧形分布,且在浇口周围、填充末端以及试样边缘附近处,双折射的方向倾向于流动方向,而在整个试样的中心

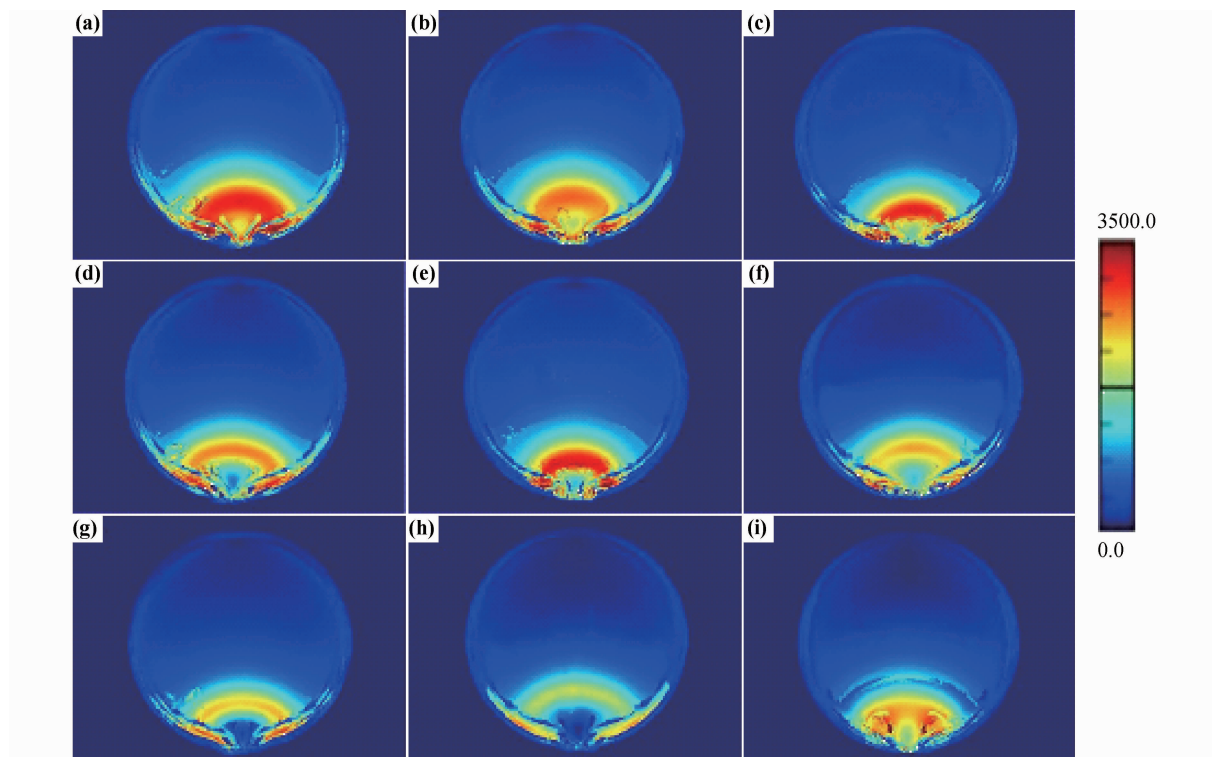


图3 PC试样残余应力彩色条纹分布图

(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5; (f) S6; (g) S7; (h) S8; (i) S9

Fig. 3 Residual stress chromatic fringe distribution of the PC disc

(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5; (f) S6; (g) S7; (h) S8; (i) S9

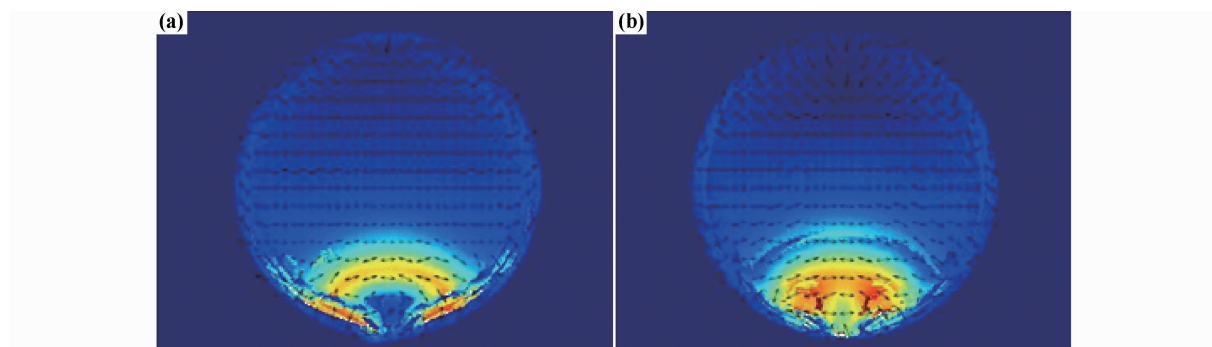


图4 试样 S7 和 S9 双折射及其方向分布图 (a) S7; (b) S9

Fig. 4 The distribution of birefringence and its direction of S7 and S9 PC disc (a) S7; (b) S9

部分基本呈直线分布。出现该种现象的原因是熔体在圆形模腔内的流动速度不一致,在浇口附近及填充末端处,熔体流经的空间区域较窄,流速较大,分子链沿流动方向的取向增大,因而双折射倾向于流动方向分布。试样边缘处双折射方向倾向于流动方向的原因是,熔体进入模腔后发生不均匀冷却,靠近模具壁的熔体冷却较快,熔体黏度增大,流动阻力增大;而中心区域熔体冷却慢,熔体黏度小,流动阻力小。因此,熔体的流动从模具壁向中心层方向存在温度梯度,其流速由零至最大。故而在试样边缘处,熔体分子发生沿流动方向的取向,导致双折射方向倾向于流动方向。

为了进一步掌握残余应力沿流动方向的分布规律,实验对 S1, S4 和 S8 试样进行了残余应力定量测量。图 5 是 S1, S4 和 S8 试样沿经过浇口的直径方向的光程差线性分析图,可以看出,三条曲线的走向趋势基本一致,都包含两个应力峰。但稍有不同的是, S1, S4 和 S8 曲线对应的双峰向远离浇口位置发生了偏移。出现双峰现象可能为流动残余应力与热残余应力耦合作用的结果,在靠近浇口处,流动残余应力大且对总应力的贡献大,因而出现第一个应力峰;离浇口越远,流动残余应力减小,但其对总应力的贡献也降低,相反热残余应力对总应力的贡献增加,并且热残余应

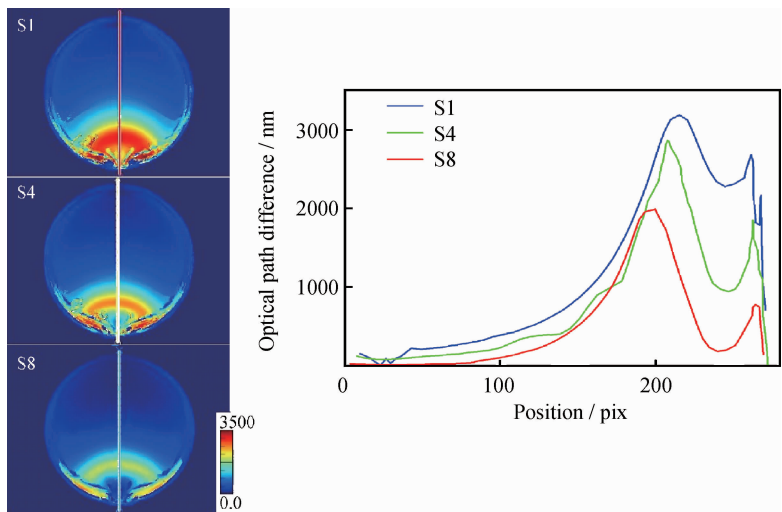


图 5 S1,S4 和 S8 试样沿直径方向的光程差线性分析图  
Fig. 5 The linear analysis curve of optical path difference of S1, S4 and S8 PC disc in the diametrical direction

力比流动残余应力大几个数量级,故而出现了第二个应力峰值。三条曲线应力峰发生偏移的原因是这三种 PC 试样的注射工艺参数不同,引起试样的双折射发生变化。由 2.1 节的分析结果可知,试样残余应力影响的主导因素是熔体温度,熔体温度高,分子链松弛快,应力小。在远离浇口的位置方向上,熔体的温度逐渐降低,且在不同试样对应的相同位置处,S8 的熔体温度最高,S4 次之,S1 最小,故而曲线的峰向远离浇口处发生偏移。

图 6 是 S8 试样的残余应力 3D 分布图,由图 6 可见,整个试样的应力分布非常不均匀,应力集中区域主要在浇口附近,且浇口位置处中心部分出现较低值,而两侧及浇口前方的应力较大。在浇口附近处出现应力

集中的现象,原因为熔体一旦进入模腔与模具接触后,开始冷却形成一个固化层,且与模具壁接触的时间延长,固化层厚度随之增加,因此浇口附近处的固化层比远离浇口区域的固化层厚,这会导致浇口附近处的熔体流动速度急剧变化,在经过浇口的直径方向上流动速度最大,相应的剪切速率和剪切应力增大,光程差增加<sup>[10]</sup>。浇口前方及两侧应力较大的原因是在保压阶段初期,浇口处熔体的流动速度很慢且温度很高,应力能够快速地松弛。浇口两侧及前方虽然流动更慢,但是此时熔体的温度较低,需要的松弛时间更长,这就导致应力不能快速松弛而发生冻结。

3 结论

(1)熔体温度对 PC 残余应力的影响最大,其次是冷却时间和模具温度,而注射压力的影响则最小。提高熔体温度可以较大程度地降低 PC 试样的光程差;提高模具温度、延长冷却时间亦能有效地减小 PC 的残余应力,但减小程度较弱。

(2)不同成型参数下制得的 PC 试样其残余应力分布趋势基本相同,稍有不同的是注射成型条件的改变,使得 PC 试样的残余应力分布发生了整体偏移。

(3)在 PC 试样的浇口及边缘处,双折射方向倾向于流动方向,分子的取向增大。试样的残余应力分布极不均匀,应力主要集中在浇口附近处,且离浇口越远,光程差越小。

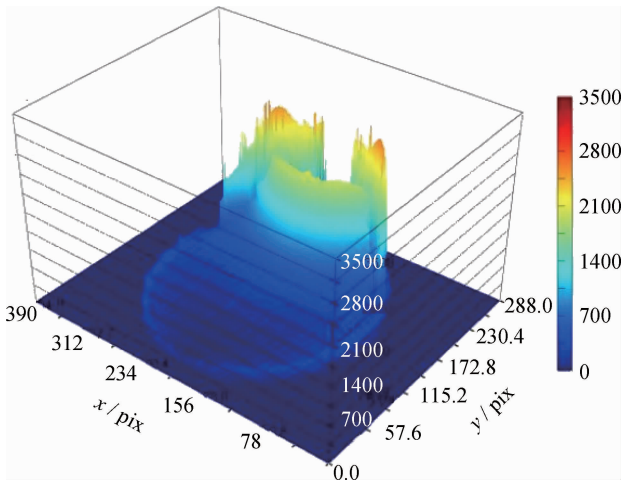


图 6 S8 试样的光程差 3D 分布图  
Fig. 6 The 3D distribution of optical path difference of the S8 PC disc

参考文献

[1] CHEN X, LAM Y C, LI D Q. Analysis of thermal residual stress

- in plastic injection molding[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, 101(1-3): 275-280.
- [2] MIN I, YOON K. An experimental study on the effects of injection-molding types for the birefringence distribution in polycarbonate discs[J]. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2011, 23(3): 155-162.
- [3] ISAYEV A I. Orientation development in the injection molding of amorphous polymers[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1983, 23(5): 271-284.
- [4] 王鑫, PENG Y Y, 李海梅, 等. 退火对注射成型 PC 制品力学性能的影响[J]. *化工学报*, 2010, 61(6): 1555-1559.  
WANG X, PENG Y Y, LI H M, et al. Effects of annealing on mechanical properties of injection mold polycarbonate parts[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(6): 1555-1559.
- [5] SHYU G D, ISAYEV A I, LI C T. Residual thermal birefringence in freely quenched plates of amorphous polymers: simulation and experiment[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(15): 1850-1867.
- [6] ISAYEV A I, SHYU G D, LI C T. Residual stresses and birefringence in injection molding of amorphous polymers: simulation and comparison with experiment[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44(3): 622-639.
- [7] 陈宇宏, 袁渊, 李曦, 等. 注射成型与注射压缩成型角窗的残余应力比较[J]. *航空材料学报*, 2010, 30(3): 48-54.  
CHEN Y H, YUAN Y, LI X, et al. Residual stresses of injection molded and injection compression molded auto glazing[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2010, 30(3): 48-54.
- [8] ANGSTADT D C, COULTER J P. Investigation of melt manipulation phenomena during injection molding via in situ birefringence observation[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2006, 46(12): 1691-1697.
- [9] CHEN S C, CHEN Y C. Effect of process conditions on birefringence development in injection-molded parts. I. Numerical analysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 55(13): 1757-1769.
- [10] CHEN S C, CHEN Y C, PENG H S, et al. Simulation of injection-compression molding process. Part 3: effect of process conditions on part birefringence[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2002, 21(3): 177-187.
- [11] WANG T, YOUNG W. Study on residual stresses of thin-walled injection molding[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(10): 2511-2517.
- [12] LEE Y B, KWON T H, YOON K. Numerical prediction of residual stresses and birefringence in injection/compression molded center-gated disk. Part II: effects of processing conditions[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2002, 42(11): 2273-2292.
- [13] WIMBERGER-FRIEDL R, De BRUIN J G. Birefringence in polycarbonate: molecular orientation induced by cooling stresses. I. Free quenching[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993, 31(8): 1041-1049.

收稿日期: 2012-06-13; 修订日期: 2013-06-20

作者简介: 葛勇(1989—), 男, 硕士研究生, 从事透明材料基础性能研究和改性工作, 联系地址: 北京市 81 信箱 83 分箱(100095), E-mail: sky\_gy@126.com

\*\*\*\*\*

(上接第 5 页)

- [3] RABIEI A, EVANS A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(15): 3963-3976.
- [4] MATSUMOTO M, HAYAKAWA K, KIAOKA S, et al. The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 441(1-2): 119-125.
- [5] SU Y F, ALLARD L F, COFFEY D W, et al. Effects of an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film on the oxidation behavior of a single-crystal Ni-based superalloy[J]. *Materials Transactions A*, 2004, 35(13): 1055-1064.
- [6] ASSADI H, GARTNER F, STOLTENHOFF T, et al. Bonding mechanism in cold gas spraying [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(15): 4379-4394.
- [7] STOLTENHOFF T, KREYE H, RICHER H J. An analysis of the cold spray process and its coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, 11(4): 542-550.
- [8] PRESCOTT R, GRAHAM M J. The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys [J]. *Oxide Metal*, 1992, 38(3-4): 233-241.
- [9] HUCHINS J W, HE M Y, EVANS A G. The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2000, 48(4): 709-734.
- [10] SPITSBERG I, MORE K. Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with Pt-NiAl diffusion bond coats[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 417(1-2): 322-333.
- [11] NIJDAM T J, SLOFF W G. Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY bond coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(7): 3894-3900.

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20101101120030)

收稿日期: 2012-11-12; 修订日期: 2013-11-01

作者简介: 张林伟(1983—), 男, 博士研究生, 主要从事热障涂层制备与性能研究, 联系地址: 北京理工大学材料学院(100081), E-mail: 10909040@bit.edu.cn

通讯作者: 宁先进(1974—), 男, 博士, 主要从事冷喷涂涂层制备与性能研究, 联系地址: 北京理工大学材料学院(100081), E-mail: nxj@bit.edu.cn