

半结晶聚合物注射成型中结晶动力学的数值模拟^{*}

申长雨 周应国^{**} 陈静波^{**}

(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心 郑州 450002)

摘 要 对半结晶聚合物注射成型过程及其结晶过程进行耦合模拟,分析了二者的相互影响.具体是在注射成型数值模拟中考虑结晶动力学效应,分别在本构方程、能量方程及材料物性参数方程中引入反映结晶效应的参数,同时在结晶动力学计算中考虑流动诱导效应,从能量的角度提出并使用修正的动力学模型,用材料流动过程的耗散能表征流动对结晶的影响.通过对等规聚丙烯(iPP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)两种半结晶聚合物注射过程模拟结果的分析比较,证实成型过程具有加速结晶的作用.同时,材料的结晶也对注射成型加工过程,尤其是保压与冷却过程的温度场分布有较大的影响.

关键词 注射成型, 结晶, 动力学, 数值模拟, 耗散能

由于适应性强、生产效率高、产品质量易于保证等诸多特点,注射成型已成为聚合物材料主要成型方法之一.在聚合物材料中,具有结晶能力者占有相当的比例,但和低分子材料不同的是,其结晶往往不完善、只能部分结晶、结晶过程也较复杂等,故对聚合物结晶现象的研究一直是高分子物理学者的重点之一.长期以来,较多的学者更多关注聚合物结构与其静态结晶行为之间的关系,而忽视生产过程中物料流动带来的影响;工程技术人员则更多关注生产工艺与其结晶行为的关系,而较少关注聚合物内部结晶细节的变化.随着对静态下等温以及非等温结晶过程研究的深入,人们逐渐发现当聚合物熔体被施以一定的应力或变形后,其结晶过程会发生一个实质性的变化.在注射成型中,聚合物材料会受到高温、高压、高剪切的作用,其结晶行为对此均较敏感.同时,聚合物的结晶过程会放出热量、影响材料的流变性能及材料的密度、比热容等物性参数从而会影响其成型加工性能.近年来,对流动诱导下的结晶及流动与结晶相互影响的研究开展较多.

聚合物结晶行为经常用结晶动力学来描述,它主要关注结晶速度和结晶度.以静态非等温条件下使用较广泛的 Nakamura^[1]模型为基础,许多研究者^[2-11]建立了流动诱导结晶模型.这些模型忽略结晶形态的发展而仅考虑对结晶速度和结晶度两个参数的影响.总体上可将这些模型分为二类,一类是修正结晶速率表达式的系数,从而提高

结晶速率常数,另一类是提高平衡熔融温度,从而增加材料过冷度,提高结晶速率.前一类的代表有 Doufas^[2]、Tanner^[3]、Kulkarni^[4]和 Ziabicki^[5]等模型. Doufas 等^[2]把应力乘以系数,从而提高结晶速率,推导出熔融纺丝中应力对尼龙结晶的影响; Tanner^[3]使用剪切速率函数表达流动对于等规聚丙烯结晶的影响; Kulkarni 和 Beris^[4]在橡胶弹性的分子应变基础上考虑了结晶应变准则; Ziabicki^[5]把 Hermans 取向参数作为系数乘到结晶动力学函数中,该系数具有应力依赖性.另一类模型是根据聚合物熔体变形后熵改变的理论考虑在 Hoffman-Lauritzen 表达式中提高平衡熔融温度从而增快结晶速率.其代表有 Titomanlio 等^[6]、Guo 和 Nahr^[7]、Ito 等^[8]、Kim 等^[9]以及 Guo 和 Isayev^[10,11]模型.尽管经常有文献指出建立在 Nakamura 方程上的动力学方法不能描述结晶过程的细节,但由于该方法在结构方面所作的修正简单而又方便,所以文献中使用该方法描述结晶的还是不少.值得注意的是,这些模型多数是在低剪切速率下建立的^[3,12],较难真正应用于注射成型的数值模拟中.上述模型中,以 Guo 和 Nahr, Guo 和 Isayev 等模型的应用较为成功,但仍存在不足之处.比如 Guo 和 Isayev 从分子变形参数的角度出发,提出了用于预测流动条件下结晶发展的分子变形模型,预测了制品结晶后皮芯层的分布.但该模型仅引入了结晶诱导时间,而诱导时间在反映 Nakamura 结晶速率方面的作用甚少^[13],这一点

^{*} 2007-10-24 收稿,2007-12-27 修稿.国家自然科学基金重大项目(基金号 10590352)、国家自然科学基金(基金号 10772164)和郑州大学优秀博士论文培育基金资助项目;^{**} 通讯联系人, E-mail: zcyg@gs.zzu.edu.cn; chenjb@zzu.edu.cn

也被作者的工作所证实^[14]. 故该模型未能更深入反映结晶速率受流动的影响而发生变化的趋势. 同样, Guo 和 Nahr 模型得出物料的流动导致平衡熔融温度升高的结果虽可行, 但仍需商榷.

在相关实验基础上, Janeschitz-Kriegl^[15] 认为流动过程中应力所作的功要直接影响聚合物的结晶成核速率. 但其复杂的表达式难以应用到具体计算中. 本文从热力学能量角度对 Nakamura 方程的结晶速率常数进行修正. 即将材料在流动过程中产生的耗散能作为结晶速率增加的原因, 以体现流动加快结晶速率的作用. 在将该修正模型应用于半结晶聚合物注射成型过程的数值模拟同时, 考虑结晶现象对相关材料特性参数的影响, 分别对两种半结晶聚合物——等规聚丙烯 (iPP) 和聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的成型加工过程及材料结晶过程进行偶合模拟, 来分析与比较材料流动过程与结晶过程相互影响的程度, 使数值模拟进一步合理化.

1 模型建立

聚合物材料的一个注射成型周期常可分为充填、保压和冷却 3 个阶段. 在充填阶段, 加热到熔融状态的聚合物被施以高压注入到模具型腔内; 随后进入保压阶段, 材料被继续施压从而得到压实并实现补缩. 随后, 当浇口冷凝后, 此压力泄去, 材料在模具型腔内继续冷却一段时间就成为和模具有相似形状的制品. 聚合物熔体的加工过程可由一组可压缩流体力学基本方程来描述, 结晶现象可由结晶动力学模型表征.

1.1 可压缩流体力学基本方程

可压缩流体力学基本方程包括质量守恒方程、动量守恒方程、能量守恒方程. 这些方程组合在一起构成一个系统, 是解决流体力学领域中各种问题的最基本、而又十分有力的工具, 其表达形式为:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho(\nabla \cdot \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}(\rho \vec{v}) = \rho \vec{g} + \nabla \cdot \tau - \nabla p \quad (2)$$

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \tau : D + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + S \quad (3)$$

其中, ρ 为密度, 考虑流体的可压缩性, 它为时间 t 的函数, $\vec{v}$ 为速度矢量, $\vec{g}$ 表示重力加速度, τ 为应力张量, p 为各向同性静压力, T 为温度, C_p 为

定压比热容, λ 为热传导率, S 为内部生成热, D 为形变速率张量, $\tau : D$ 为应力所作的功, 它即表示材料在加工过程中的耗散能, 在文中用 E 表示, 单位为焦耳 (J), 由此可知, 耗散能可从一个方面反映出材料在加工过程中所受到的应力与及其形变速率等机械史.

针对具体问题, 需要描述材料应力与应变之间关系的本构方程. 在实际聚合物计算中可选择粘性本构关系和粘弹性本构关系. 粘性本构关系因简单易行而又能反映实际情况, 仍然使用得比较广泛. 在粘性本构关系中常选用有较强适应性的 Cross 粘度模型来表示聚合物材料的粘度 η :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-m}} \quad (4)$$

η_0 可用 Williams-Landel-Ferry (WLF) 类型的方程表示:

$$\eta_0(T, P) = H_1 \exp \left(- \frac{H_2(T - T_H)}{H_c + (T - T_H)} \right) \quad (5)$$

$$T_H = H_3 + H_4 P \quad (6)$$

$$H_c = H_5 + H_4 P \quad (7)$$

上式中, H_1 、 H_2 、 H_3 、 H_4 、 H_5 、 m 、 τ^* 均为材料常数.

考虑到结晶会使材料的粘度增加, 将上述方程中的 η_0 进行如下修正^[16]:

$$\eta_0(T, P, \alpha) = \eta_0(T, P) \exp(\omega \alpha^2) \quad (8)$$

其中 α 为相对结晶度, 它随时间变化而变化, ω 为常数, 可通过实验数据拟合的方法得到.

1.2 反映结晶效应的物性参数方程

比热容、热传导率及密度等在半结晶聚合物注射过程中均会发生变化, 需要通过一些能够反映结晶效应的物性参数方程来准确的描述. 比热容及热传导率在充填阶段可表示为常数, 但在保压和冷却阶段, 随着聚合物材料较大的温度变化有较明显变化, 由最近的研究结果^[17,18], 可将其表示为温度和结晶度的函数:

$$C_p = (1 - \alpha) C_{pa} + \alpha C_{pc} \quad (9)$$

$$\lambda = (1 - \alpha) \lambda_a + \alpha \lambda_c \quad (10)$$

以上二式中, 下标 a 和 c 分别代表无定形聚合物和结晶聚合物. 它们的比热容及热传导率又分别受到温度和压力等的影响, 有如下表示:

$$C_{pa} = C_{1a} + C_{2a}(T - C_{3a}) \quad (11)$$

$$C_{pc} = C_{1c} + C_{2c}(T - C_{3c}) \quad (12)$$

$$\lambda_a = D_{1a} + D_{2a}(T - D_{3a}) \quad (13)$$

$$\lambda_c = D_{1c} + D_{2c}(T - D_{3c}) \quad (14)$$

上式中, C_1 、 C_2 、 C_3 、 D_1 、 D_2 和 D_3 均为材料常数.

在可压缩流动中,材料密度是随时间不断变化的,压力和温度甚至于剪切^[19] 均可引起其变化,需通过 PVT 状态方程来加以描述,Tait 双域状态方程适应性较强^[20],其数学形式为:

$$\nu(T, P) = \nu_0(T) \left\{ 1 - 0.0894 \times \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} + \nu_t(T, P) \quad (15)$$

$$\nu_0(T) = b_1 + b_2(T - b_5) \quad (16)$$

$$B(T) = b_3 \exp(-b_4(T - b_5)) \quad (17)$$

$$\nu_t(T, P) = b_7 \exp(b_8(T - b_5) - b_6 P) \quad (18)$$

式中 ν 为比容,(15) 式中的最后一项表示了聚合物比容随结晶变化的情况, b_1 、 b_2 、 b_3 、 b_4 、 b_5 、 b_6 、 b_7 和 b_8 均为材料参数,它们的值在固液态又各不相同,通常用转换温度 T_t 来表示固液态的临界点:

$$T_t(P) = b_5 + b_9 P \quad (19)$$

上式中 b_9 也为材料参数.

对于半结晶聚合物,方程(3)中内部生成热主要为结晶潜热,可以表述为:

$$S = \rho X_\infty \Delta H_c d\alpha/dt \quad (20)$$

上式中, X_∞ 为最大结晶度, ΔH_c 为结晶热焓.

1.3 聚合物流动诱导结晶动力学模型

诸多学者均采用如下经典 Avrami 方程来预测结晶度的发展:

$$\alpha = 1 - \exp(-\delta_c) \quad (21)$$

上式中, δ_c 在不同的模型中表述不同,Nakamura^[1] 模型将其表示为:

$$\delta_c(t) = \ln 2 \left[\int_0^t K(T(s)) ds \right]^n \quad (22)$$

上式中, n 是 Avrami 指数, K 是非等温结晶速率,其倒数常被称为结晶特征时间,记为 $t_{0.5}$. 经常采用 Hoffman-Lauritzen 理论^[21] 来表示该时间. 依据该理论, $t_{0.5}$ 与结晶温度 T 的关系可表示为:

$$1/t_{0.5} = [1/t_{0.5}]_0 \exp(-U^*/R(T - T_\infty)) \exp(-K_k/T\Delta Tf) \quad (23)$$

上式中, U^* 为结晶单元穿过液固界面到达结晶表面所需活化能. 另 $f = 2T/(T + T_m^0)$, $T_\infty = T_g - 30$, ΔT 为过冷度,可表示为 $\Delta T = T_m^0 - T$, T_m^0 为平衡熔点. R 为气体常数, K_k 为成核指数, $[1/t_{0.5}]_0$ 为与时间无关的常数.

在流场作用下,聚合物链被拉伸和取向,构象熵减小,导致无定形相和晶相自由能的差增大,从而使结晶更容易,同时为应用于注射成型数值模拟,需要得到反映高剪切速率下的结晶速率表达式,故在文献[7, 10, 11] 的相关实验基础上,本文对方程(22)的结晶速率常数进行如下修正:

$$K(T, E) = 1/t_{0.5} + A \exp(-B/E) \quad (24)$$

上式中,结晶速率为温度和耗散能的函数, A 和 B 则均为温度 T 的函数,分别写作:

$$A(T) = \zeta_1 \exp(\zeta_2 T + \zeta_3 T^2) \quad (25)$$

$$B(T) = \Psi_1 + \Psi_2 T + \Psi_3 T^2 \quad (26)$$

其中, ζ_1 、 ζ_2 、 ζ_3 、 Ψ_1 、 Ψ_2 、 Ψ_3 等均为材料常数,对于 iPP 和 PET,它们的值均通过非线性多变量拟合的方法得到,列于表 1 中.

Table 1 The parameter of flow-induced crystallization modeling

Parameter	iPP (Pro-Fax6523)	PET (Kodapak7352)
MFI(g/10 min)	4.1(230℃/2.16 kg)	27(190℃/5 kg)
ζ^1 (s ⁻¹)	9.71×10^{-67}	1.95×10^{-65}
ζ_2 (K ⁻¹)	0.84	0.63
ζ_3 (K ⁻²)	-1.18×10^{-3}	-6.80×10^{-4}
Ψ_1 (J)	1.09×10^5	2.04×10^5
Ψ_2 (J/K)	-6.60×10^2	-9.86×10^2
Ψ_3 (J/K ²)	1.07	1.21

2 数值模拟

由流体动力学基本方程及本构方程加上适当边界条件构成了注射成型过程的控制方程,但实际使用时,一般还要对基本方程进行合理简化与假设,从而得到能够最大程度反映成型过程而又可以进行数值计算的控制方程,目前注射成型数值模拟普遍采用基于广义 Hele-Shaw 流动模型之上的控制方程.同时,将建立的结晶动力学模型与该控制方程进行联立,对于建立起来的控制方程加上与之相应的边界条件可选用有限元/有限差分法进行数值求解,在流动平面内将各待求量用有限元法求解,在型腔壁厚方向和时间用有限差分近似,加上控制体积法确定熔体前沿位置^[19,21]. 具体的实现采用 C++ 编程序来进行.

计算采用的制品长为 250 mm,宽为 100 mm,厚为 2 mm(部分为 4 mm),在平面上共划分 2261 个三角形单元,在厚度方向上分 20(40)层进行温度场的差分计算.本文提出的模型所使用的参数列于表 1 中,计算所用其它参数列于表 2 中.注射成型主要工艺设置为注射时间 1 s,保压时间 3 s,

保压压力 20 MPa,熔体温度 493 K(对 PET 为 583 K),模具温度 323 K,冷却时间 60 s. 计算过程未考虑材料的入口效应.

Table 2 Material parameter used in this paper			
Parameter	iPP	PET	Reference
H_1 (Pa s)	4.66×10^{12}	6.694×10^{23}	[20, 22]
H_2	26.12	54.14	[20, 22]
H_3 (K)	263.15	323.15	[20, 22]
H_4 (K/Pa)	0.0	0.0	[20, 22]
H_5 (K)	51.6	51.6	[20, 22]
m	0.2751	0.1945	[20, 22]
τ^* (Pa)	24200	10537.4	[20, 22]
ω	124.4	184.3	[13, 14, 16]
C_{1a} (J/kg K)	2124	2156	[17, 18]
C_{1c} (J/kg K)	1451	1473	[17, 18]
C_{2a} (J/kg K)	3.10	2.46	[17, 18]
C_{2c} (J/kg K)	10.68	8.67	[17, 18]
C_{3a} (K)	273.15	273.15	[17, 18]
C_{3c} (K)	273.15	273.15	[17, 18]
D_{1a} (W/mK)	0.189	0.196	[17, 18]
D_{1c} (W/mK)	0.31	0.32	[17, 18]
D_{2a} (W/mK)	-6.25×10^{-5}	-7.58×10^{-5}	[17, 18]
D_{2c} (W/mK)	-4.96×10^{-4}	-8.41×10^{-4}	[17, 18]
D_{3a} (K)	273.15	273.15	[17, 18]
D_{3c} (K)	273.15	273.15	[17, 18]
b_{11} (m ³ /kg)	0.00125	0.000677	[20, 22]
b_{1s} (m ³ /kg)	0.001147	0.000628	[20, 22]
b_{21} (m ³ /kg K)	9.86×10^{-7}	3.2×10^{-7}	[20, 22]
b_{2s} (m ³ /kg K)	2.85×10^{-7}	1.92×10^{-7}	[20, 22]
b_{31} (Pa)	6.946×10^7	1.2×10^8	[20, 22]
b_{3s} (Pa)	1.641×10^8	2.86×10^8	[20, 22]
b_{41} (K ⁻¹)	0.003782	0.0014	[20, 22]
b_{4s} (K ⁻¹)	0.002712	0.003	[20, 22]
b_5 (K)	388.75	525.15	[20, 22]
b_6 (Pa ⁻¹)	3.01×10^{-8}	1.61×10^{-8}	[20, 22]
b_7 (m ³ /kg)	1.026×10^{-4}	4.9×10^{-5}	[20, 22]
b_8 (K ⁻¹)	0.119	0.05426	[20, 22]
b_9 (K/Pa)	2.2×10^{-7}	2×10^{-7}	[20, 22]
X_∞	0.46	0.32	[8, 10, 23]
ΔH_c (J/kg)	2.09×10^5	1.25×10^5	[8, 10, 23]
n	3	3	[7, 8, 10]
U^* (J/mol)	6280	6280	[7, 8, 10]
T_g (K)	233	346	[7, 8, 10]
K_k (K ²)	2.99×10^5	3.66×10^5	[7, 8, 23]
T_m^0 (K)	445	553	[7, 8, 23]
$[1/t_{0.5}]_0$ (s ⁻¹)	2.07×10^6	4.25×10^4	[7, 8, 23]

Note : Symbol ‘ l ’ and ‘ s ’ represent the liquid state and solid state of a polymer

3 结果与讨论

3.1 结晶速率的比较

图 1 中的(a)和(b)数据点分别为 iPP 和 PET 在不同的耗散能时的结晶速率变化情况,该结果

与 Guo 等^[10]的流动诱导结晶实验结果相吻合,图中的折线为在同等条件下应用 Guo^[7]基于应力的剪切诱导结晶模型的结果.对比可知本文所建模型在仅考虑剪切场时与 Guo 的模型结果基本一致.图中给定的范围正处于注射成型过程中材料所发生耗散能的范围,从中可知,在耗散能的影响下,结晶速率较明显的增加,但当耗散能增加到一定程度后,结晶速率增加将不再明显.另外对比这二种半结晶聚合物容易发现, iPP 的结晶速率快于 PET,但 PET 受到流动影响之后速率加快的倍数高于 iPP.

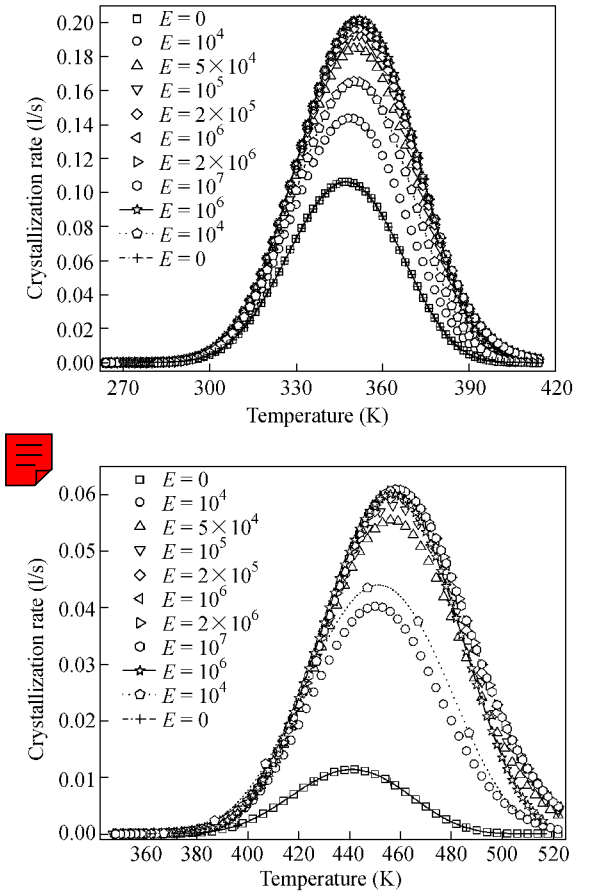


Fig. 1 The crystallization rate versus to temperature of iPP (a) and PET (b) at different energy of dissipation
The date point is the model presented at this paper and the line is Guo model.

3.2 温度场的比较

图 2 为在是否考虑结晶效应时 iPP 材料的温度场分布情况,其中(a)图为冷却到 10 s 时制品不同位置处的温度分布,(b)图为在制品上选择的 3 个位置 L1、L2 和 L3(a)图中标出了它们的长度与厚度,在宽度方向上它们均位于中心处,下同) 温度随时间的变化.从图 2(a)中可知,由于发生结

晶,考虑结晶效应得到的温度场结果明显高于不考虑结晶效应时的温度场.另外,在该时刻,结晶放热后对制品中心部位的影响较大.从图 2(b)中可知,各个位置的温度受到影响的时间也不相同,温度的差别主要在保压及冷却阶段,这主要是因为,在充填阶段聚合物材料尚处于高温熔融状态,较少结晶.一般情况下,材料发生结晶的时间并不一致,在厚度方向上,距表面较近处较早结晶,除了因温度较早降至平衡熔融温度以下之外,还与材料在近模壁处受到较大剪切,引起较多耗散能有关.

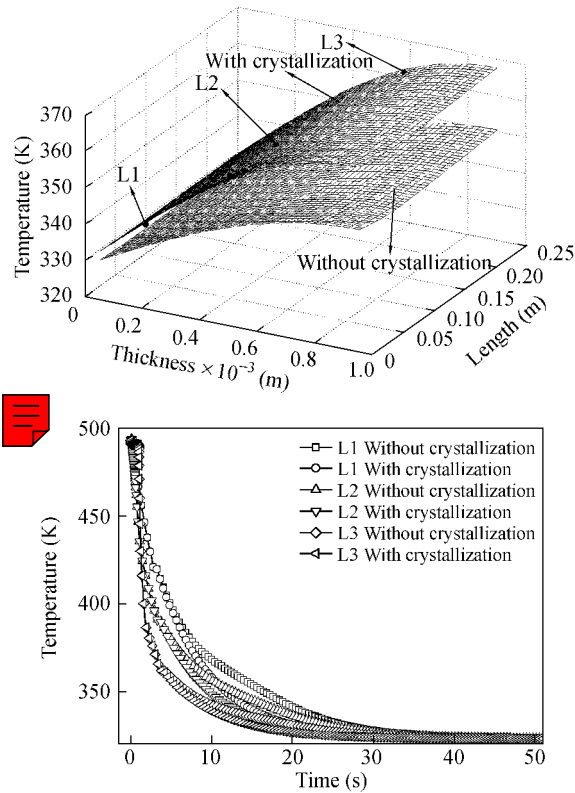


Fig. 2 Comparison of the temperature versus to location (a) and time (b) of *i*PP between reckoning with and reckoning without crystallization

由前述知 PET 的结晶速率较慢,为使 PET 材料能够有时间结晶以利于比较,将制品总厚度设为 4 mm,冷却时间设为 100 s,得到 PET 材料在是否考虑结晶效应时温度场变化情况作于图 3,其中(a)图为冷却到 56 s 时制品不同位置处的温度结果,(b)图为选择的 3 个位置的温度随时间的变化情况.从图 3(a)中可知,PET 温度场受的影响和 *i*PP 大致相同,但温度差别比 *i*PP 小,这也可在图 3(b)得到验证.温度受影响较小的主要原因在于一方面 PET 材料的结晶速率较慢,同等时间下的

结晶度变化较小,产生的热量较少.另一方面 PET 的结晶热焓 ΔH_c 比 *i*PP 小许多,致其结晶对温度场的影响不如 *i*PP 显著.

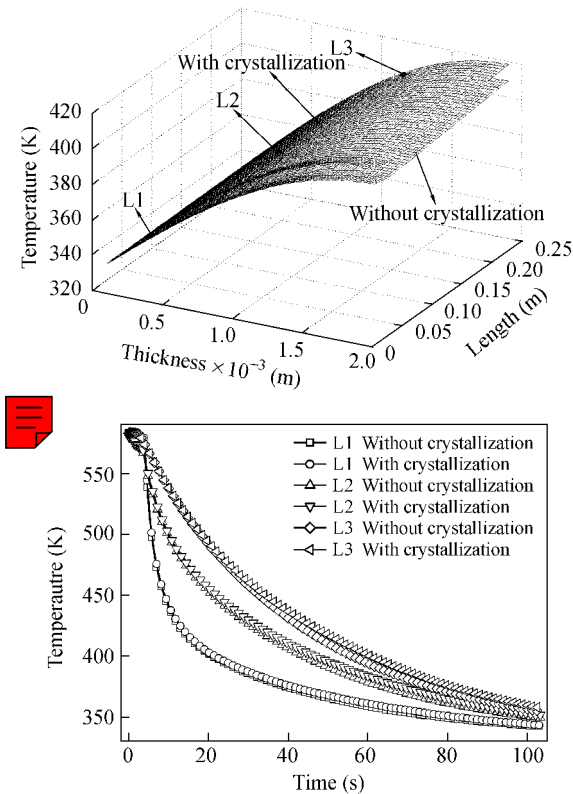


Fig. 3 Comparison of the temperature versus to location (a) and time (b) of PET between reckoning with and reckoning without crystallization

3.3 压力场的比较

图 4 显示了是否考虑结晶效应时在所选的 *i*PP 制品二个位置处压力场的变化及其差距.从图中知,结晶对注射结束与保压结束前压力的影响稍大,在其它时间影响不明显.结晶对压力影响不明显的原因二.其一,与结晶在充填阶段和保压阶段整体结晶并不明显有关,熔体在这二个阶段主要是处于结晶前的诱导期.其二,结晶对于压力场的影响是多因素的,而最重要的两个因素的影响是相反的.其中一个因素是结晶放热,使熔体温度升高,导致粘度下降,使需要的压力降低.另一个因素则是结晶本身直接导致熔体的粘度升高,使压力升高.但从结果上看,后者的影响低于前者,故考虑结晶效应时计算得到的压力场结果稍低.对应于图 4 的 2 个位置在长度方向上,L1 距离浇口为 0.005 m,L2 为 0.125 m.在厚度和宽度方向上 L1 和 L2 均位于中心.对于 PET,有类似的结果.

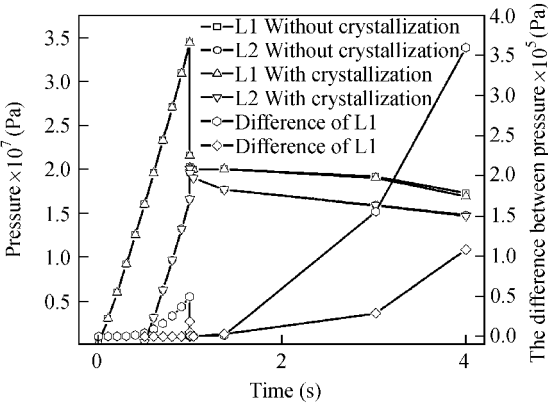


Fig. 4 Comparison of the pressure versus times of *i*PP between reckoning with and reckoning without crystallization

3.4 结晶情况的比较

为比较流动对结晶度变化的影响,把有无计及流动诱导效应下 *i*PP 材料的结晶度变化结果作于图 5. 其中(a)图为冷却开始时制品不同位置的结晶度分布,(b)图为所选 3 个位置的结晶度随时间的变化. 从图 5 中可知,流动对结晶的影响在距制品外表面近处较明显,这主要是因为该部位受到的剪切较大,材料在该处耗散的能量也较多,而

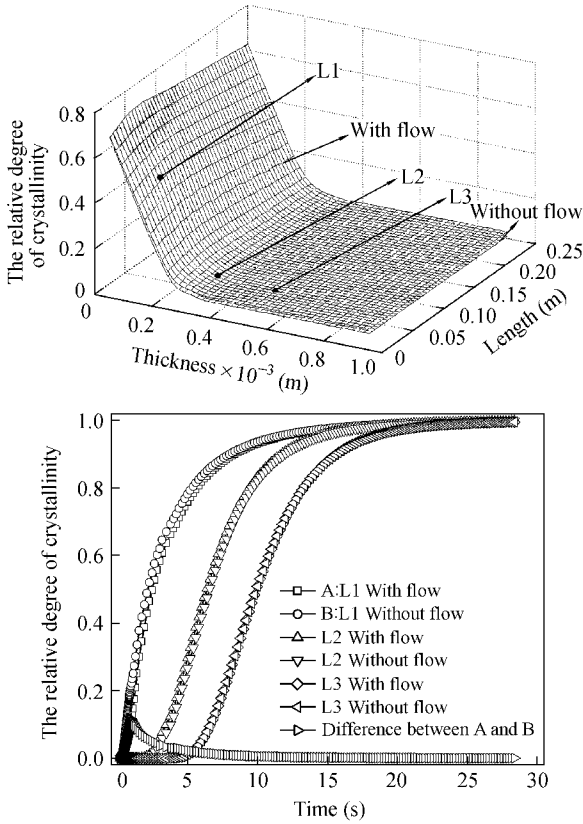


Fig. 5 Comparison of the relative degree of crystallinity versus to location (a) and time (b) of *i*PP between reckoning with and reckoning without flow induced effect

其它部位在成型时也发生剪切,但因为制品中部在成型时的温度尚较高,分子链发生拉伸和取向后可以得到较多恢复,使得流动对制品中间部位的影响不明显.

图 6 为是否考虑流动效应时 PET 材料结晶度的演化发展情况,其中(a)图为冷却 2 s 时制品不同位置处结晶度分布,(b)图为所选的 3 个位置的结晶度随时间的变化.对比 *i*PP 可知,流动对 PET 的结晶影响十分明显,以致于影响到制品最后的结晶度.同时,比较 3 个位置可知,材料在长度方向上的结晶度发展也稍有不同,近浇口处材料较早到达,容易形成结晶,同时在该处的耗散能较大,故受到流动的影响也较多.

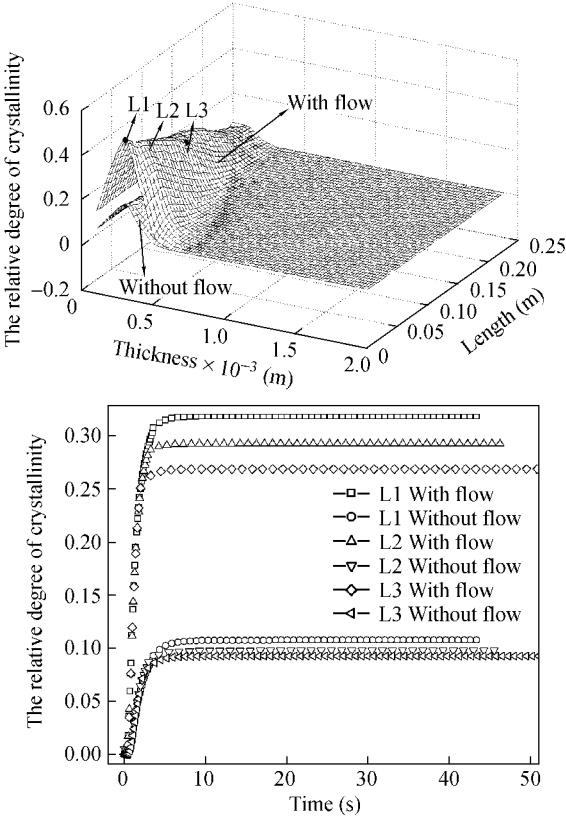


Fig. 6 Comparison of the relative degree of crystallinity versus to location (a) and time (b) of PET between reckoning with and reckoning without flow induced effect

4 结论

本文在建立流动诱导结晶模型基础上,通过对具体制品的注射成型和结晶过程的耦合模拟研究了成型过程与结晶过程的相互影响.从中可知,不同材料的流动诱导效应和结晶效应二者相互影响的情况不尽相同,总体上比较,PET 结晶受流动

的影响较大,而 iPP 结晶对温度场分布的影响更明显一些.对同一种材料,在不同阶段和不同位置由于所受温度压力和剪切历史不同,两种效应的相互影响情况也不一样,相对而言,对于结晶,在制品厚度方向上外壁处受流动的影响较大,长度方向上中部近浇口处更多受到影响.对于成型,在

注射保压及冷却阶段的温度分布受结晶影响较大,制品中心部位的结晶将会更大程度上延迟冷却过程.另从该分析过程可见,对于较多研究工作来说,数值模拟正在成为除传统实验和理论分析之外的一条有效途径.

REFERENCES

- 1 Nakamura K, Watanabe T, Katayama K, Amano T. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16: 1077 ~ 1091
- 2 Doufas A K, McHugh A J, Miller C, Immaneni A. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2000, 92: 81 ~ 103
- 3 Tanner R. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2003, 112(2-3): 251 ~ 268
- 4 Kulkarni J A, Beris A N. *J Non-Newton Fluid Mech*, 1999, 82: 331 ~ 366
- 5 Ziabicki A. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277(8): 752 ~ 761
- 6 Titomanlio G, Lamberti G. *Rheologica Acta*, 2004, 43(2): 146 ~ 158
- 7 Guo J, Narh K A. *Adv Polym Technol*, 2002, 21(3): 214 ~ 222
- 8 Kim K H, Isayev A I, Keehae K. *J Appl Polym Sci*, 2005, 95(3): 502 ~ 523
- 9 Ito H, Minagawa K, Takimoto J, Tada K, Koyama K. *Int Polym Process*, 1996, 11(4): 363 ~ 368
- 10 Guo X, Isayev A I, Guo L. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(10): 2096 ~ 2114
- 11 Guo X, Isayev A I, Demiray M. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(11): 2132 ~ 2149
- 12 Chen Qing(陈青), Fan Yurun(范毓润), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (5): 467 ~ 471
- 13 Hieber C A. *Polymer*, 1995, 36: 1455 ~ 1463
- 14 Shen C, Zhou Y, Chen J. Comparison of crystallization between water-assisted and gas-assisted injection molding part of semi-crystalline polymer based on numerical simulation. In *SPE-ANTEC Conference Proceedings*. Brookfield SPE-ANTEC, 2007. 584 ~ 588
- 15 Janeschitz-Kriegl H. *Colloid Polym Sci*, 2003, 281: 1157 ~ 1171
- 16 Hieber C A. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 1387 ~ 1409
- 17 Goff R L, Poutot G, Delaunay D, Fulchiron R, Koscher E. *Int J Heat Mass Tran*, 2005, 48: 5417 ~ 5430
- 18 Dawson A, Rides M, Nottay J. *Polym Test*, 2006, 25: 268 ~ 275
- 19 Maurice H E, Beek V D, Peters G W M, Meijer H E H. *Macromolecules*, 2006, 39: 1805 ~ 1814
- 20 Chiang H H, Hieber C A, Wang K K. *Polym Eng Sci*, 1991, 31(2): 116 ~ 124
- 21 Hoffman J D, Miller R L. *Polymer*, 1997, 38: 3152 ~ 3212
- 22 Shen C, Wang L, Li Q. *J Rein Plast Comp*, 2007, 26(4): 353 ~ 372
- 23 Zhang Zhiying(张志英), Zhao Jiasen(赵家森). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1996, (3): 374 ~ 377

NUMERICAL SIMULATION OF CRYSTALLIZATION KINETICS DURING INJECTION MOLDING FOR SEMI-CRYSTALLINE POLYMERS

SHEN Changyu, ZHOU Yingguo, CHEN Jingbo

(National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

Abstract The crystallization of semi-crystalline polymers is often influenced by processing, and their crystallization may also influence the processing simultaneously. The present study is an attempt to simulate the two aspects of the injection moldings of semi-crystalline polymers. Firstly, by assuming that the effect of flow on crystallization is only in terms of increasing the crystallization rate constant, an approach based on the quiescent-state crystallization equation is proposed to develop the qualitative description of crystallization phenomena under non-isothermal flow occurring in injection molding processing. The energy of dissipation, the work of stress occurring in the injection molding operations, is regarded as the main parameter of the equation of the crystallization rate. Secondly, the proposed modeling of the flow-induced crystallization kinetics is directly applied to predict the development of the crystallinity

during the injection moldings of two semi-crystalline polymers: fast-crystallizing polymer isotactic polypropylene (*i*PP) and slow-crystallizing polymer polyethylene terephthalate (PET). In the prediction, the kinetics of crystallization is considered in the simulation of three stages: filling, packing and cooling of injection molding, and the parameter reflected the effect of crystallization is included in the equation of the relationship of stress and strain, along with the equations of continuity, momentum and energy conservation, the equation of state and other parameters of materials; the flow-induced effect is also considered and the energy of dissipation is regarded as the main parameter in computing the kinetics of crystallization. Finally, the conclusion can be drawn after the simulated data for the development of crystallinity and the distribution of temperature and pressure field in the moldings are compared and analyzed. Although the results show the kinetics of flow-induced crystallization has little influence during the process of computing the distribution of the pressure field, it is obvious that the processing can expedite crystallizing, and the crystallization also influences the processing of materials especially the temperature field distribution for the packing and cooling stages of injection molding of the *i*PP and PET. The result shows also that the proposed kinetics model has a minimum of unknown material constants and predicts the most prominent features of flow-induced crystallization. In addition, comparison is also made between PET and *i*PP, and it demonstrates that the mutual influence of flow and crystallization kinetics is different during the injection molding process for materials with different crystallization properties. For the fast-crystallizing polymer *i*PP, flow has little effect on the final crystallinity but relatively higher heat release and large influence of the distribution of the temperature field in the injection molded parts, and the situation for PET is opposite.

Keywords Injection molding, Crystallization, Kinetics, Numerical simulation, The energy of dissipation