POLYMER MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# 具有规则微结构表面聚丙烯塑件的超声模压粉末成型

刘永旌,马 将,龚 峰,徐 斌,梁 雄

(深圳大学机电与控制工程学院 深圳市高性能特种制造重点实验室,广东 深圳 518060)

摘要:利用自制的组合式模具,通过超声模压粉末成型工艺,制得形状尺寸可控的聚丙烯微塑件,成功复制了模芯表面的 微沟槽阵列结构。设计单因素实验,研究了超声能量、焊接压力、保压时间对聚丙烯微结构塑件成型的影响。结果表明, 适当增加超声能量与焊接压力,可有效提高熔体的填充能力。当超声能量为1000 J、焊接压力为115 kPa、保压时间为8 s时,所制得的微结构塑件具有较好的表面形貌复制率。差示扫描量热和X射线衍射分析表明,超声能量的增加不会改 变聚丙烯的晶体结构;随着超声能量的增加,微结构塑件的结晶度降低、晶粒细化。

关键词:超声模压粉末成型;聚丙烯;模芯;复制率

中图分类号:TQ325.1<sup>+</sup>4 文献标识码:Λ 文章编号:1000-7555(2021)02-0102-06

聚合物材料以其耐腐蚀性、生物相容性、化学稳 定性和低成本、易加工等特点,被广泛应用于 MEMS、生物医疗、汽车等领域。得益于聚合物材料 的快速发展,其成型工艺也是人们关注的焦点之一。 热塑性聚合物的成型工艺目前主要以热压印成型<sup>[1]</sup> 和注塑成型<sup>[2]</sup>为主。由于热压印成型需要反复加热 和冷却模具,导致成型效率低,且具有复杂几何特征 的微塑件难以通过热压印成型工艺制得<sup>[3]</sup>。注塑成 型存在填充阻力大、在模具表面易出现冻结层,聚合 物填充困难。此外,熔体长期处于高温的环境中,会 引起聚合物变性降解<sup>[4]</sup>。

针对传统工艺中存在的问题,一种将超声波应用 于聚合物材料成型的方法受到众多学者的关注。超 声塑化不仅能改善分子链的运动,降低弹性拉伸应 变,而且能降低相对分子质量和减小聚合物的黏度, 促进材料的填充<sup>[5,6]</sup>。研究发现,塑件的表面形貌与 超声振幅、超声持续时间、塑化压力和模具温度等工 艺参数密切相关<sup>[7,8]</sup>。工艺参数的优化提高了聚合 物熔体的流动性和填充能力。超声模压粉末成型 (Micro ultrasonic powder molding, Micro-UPM)是 一种操作简单、成本低、能耗小的聚合物快速成型工 艺<sup>[3]</sup>。Micro-UPM 不需要外部热源,聚合物在超声 振动的作用下快速熔融,避免了聚合物长期处于高温 环境而发生降解<sup>[10,11]</sup>。在前期的研究中<sup>[12]</sup>,由于物 料腔与成型腔共用,所制得的微结构塑件的形状和尺 寸无法精确控制,制约了其在工业领域中的应用。

本实验将组合式模具应用于 Micro-UPM 工艺, 只需更换具有不同微结构的模芯,即可获得形状尺寸 不同的微结构塑件。通过工艺参数优化实验,研究了 超声能量、焊接压力、保压时间对微结构塑件成型的 影响,并研究了 Micro-UPM 工艺对微结构塑件结晶 行为的影响。

#### 1 实验部分

#### 1.1 材料与实验设备仪器

聚丙烯(PP):型号 J170H,熔融指数为 30 g/10 min,密度为 0.9 g/cm<sup>3</sup>,韩国乐天化学公司生产。

Micro-UPM 工艺使用的实验设备为超声波焊接机(2000XCT,美国 Branson),工作频率为 20 kHz, 最大输出功率为 2500 W,超声冲头工作端面直径为 10.0 mm,实验时将超声波焊接机设置为能量控制模 式。Fig.1 为实验时使用的组合式模具,该模具由压 板、底板、流道镶块、模芯组成,模具物料腔与成型腔 分离,两腔之间利用流道镶块相互连通。模芯材料为

收稿日期: 2020-06-21

通讯联系人:梁雄,主要从事塑性微成形工艺与理论研究,E-mail:xliang@szu.edu.cn

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2021.0078

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971150,51605304,51871157);广东省自然科学基金资助项目(2016A030310036);深圳市科技研 发资助项目(JSGG20190219152602381);深圳大学青年教师科研启动项目(2017034)

304 ♯不锈钢,模芯表面微沟槽阵列结构由慢走丝线 切割机(AP250LS,日本 Sodick)加工获得。组合式 模具只需更换不同的模芯,即可获得不同形状尺寸的 微结构塑件。



Fig.1 Schematic diagram of modular mold

### 1.2 实验过程及工艺条件

利用慢走丝线切割机在尺寸为 7 mm×7 mm× 3 mm 的不锈钢表面加工 U 形微沟槽阵列结构(底部 直径 D 为 70 μm,周期 T 为 200μm,深度 H 为 140 μm),以此作为模芯,如 Fig. 2(a)所示。Micro-UPM 工艺过程如 Fig. 2(b)所示:(1)取少量 PP 填入模具 物料腔;(2) 在超声波焊接机控制面板设置工艺参 数,启动机器,冲头缓慢下降;(3)超声塑化阶段。当 冲头接触到 PP 且压力超过设定的触发值后,超声波 焊接机启动超声振动,振动由冲头传至 PP。在超声 振动的作用下,PP 颗粒之间和 PP 与模具之间相互 摩擦产热,足够的热量能将 PP 熔融;(4)熔体经过流 道填入成型腔;(5)保压阶段。达到所设定的能量之 后,超声振动停止,微结构塑件在 130 kPa 的保压压 力下冷却成型,完成微结构的复制,开模后取出微结 构塑件。



Fig.2 (a) Mold core processing and surface morphology; (b) schematic diagram of the preparation process of micro-structured parts

设计单因素实验研究工艺参数对微结构塑件成型的影响,工艺参数如 Tab.1 所示。每组工艺参数

均制备5个微结构塑件。

Tab.1 Process parameters used in experiments

Process parameters	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3
Ultrasonic energy/J	$400 \sim 1200$	1000	1000
Welding pressure/kPa	100	$70 \sim \! 130$	115
Holding time/s	8	8	$0 \sim 16$

#### 1.3 测试与表征

微结构塑件的表面形貌、横截面面积和粗糙度由激光共聚焦显微镜(VK-X250K, Keyence, Japan)获得。微结构塑件的复制率定义为塑件微结构横截面面积与镶块对应横截面面积之比。

采用差示扫描量热仪(DSC8000,美国

PerkinElmer)对样品进行测试。样品在氮气气氛(流 速为 20 mL/min)保护下以 5 ℃/min 的加热速率从 室温升至 250 ℃,保温 5 min,然后以 10 ℃/min 的速 率降至室温,记录下 DSC 曲线。PP 样品的结晶度  $(X_c)$ 通过 PP 样品熔融焓 $(\Delta H)$ 与 100%结晶 PP 样 品熔融焓 $(\Delta H^*, \Delta H^*$ 取值为 209.0 J/g<sup>[13]</sup>)的比值 获得。

104

采用 X 射线 衍射仪(MiniFlex600,日本 Rigaku)对样品进行测试。设定 40 kV 的管电压和 40 mA 的管电流的 Cu 靶 X 射线,设置扫描范围为 5°~35°、扫描速度为4(°)/min,记录 XRD 图谱,获得 衍射角和晶粒尺寸等数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声能量对微结构塑件成型的影响

设置超声能量分别为 400 J,600 J,800 J,1000 J, 1200 J,焊接压力和保压时间分别为 100 kPa 和 10 s 保持不变,实验结果如 Fig. 3 和 Tab. 2 所示。当超 声能量为 400 J 时,较低的超声能量使少量的聚合物 在熔融的状态通过流道填充至成型腔,大多数聚合物 只在物料腔内局部熔融和压缩黏接,成型腔未得到完 全填充,制得的微结构塑件表面缺陷明显。根据测量 结果,微结构的表面粗糙度(*R*<sub>a</sub>)为3.49 μm,复制率 仅为53.7%。随着超声能量的增加,更多的聚合物以熔



Fig. 3 Replication rate of micro-structure at different ultrasonic energies and three-dimensional profile

# Tab.2 Replication rate and roughness of micro-structured part fabricated under different ultrasonic energies

Sample	Ultrasonic	Replication	Surface	
	energy/J	rate/%	roughness/ $\mu$ m	
1#	400	53.7	3.49	
2 #	600	83.3	1.49	
3 #	800	92.1	0.91	
4 #	1000	94.6	0.87	
5#	1200	94.1	0.86	

融状态填入成型腔。此时,熔体表观黏度减小,填充 能力增强,成型腔和模芯表面微结构被更好地复制出 来。当超声能量为1000J时,成型腔完全被熔体填 满,U形微沟槽被完全复制。测量结果表明,R。为 0.87 µm,复制率提高至94.6%。继续增加超声能量 至1200J,复制率和粗糙度无明显变化。适当增加超 声能量可以提高微结构塑件的复制率,改善微结构塑 件的表面质量。





 

 Tab. 3
 Replication rate and roughness of microstructured part fabricated under different welding pressures

Sample	Welding	Replication	Surface	
	pressure/kPa	rate/ %	roughness/ $\mu$ m	
6 #	70	88.7	1.02	
7 #	85	90.6	0.95	
8 #	100	94.9	0.88	
9 #	115	96.5	0.85	
10 #	130	95.2	0.90	

#### 2.2 焊接压力对微结构塑件成型的影响

设置焊接压力分别为 70 kPa,85 kPa,100 kPa, 115 kPa,130 kPa,超声焊接能量选择上节中成型质 量最佳的 1000 J,保压时间 8 s 不变,实验结果如 Fig.4 和 Tab.3 所示。在焊接压力的作用下,熔体获 得一定流动速度,使其可以通过流道填充至成型腔。 由于焊接压力的不同,微结构的填充深度也不同。较 小的焊接压力使得熔体不足以填充至 U 形沟槽底 部,微结构的复制率和表面质量相对较差。随着焊接

Tab. 4

压力的增加,熔体也更快地填入成型腔,减少了流动 过程中的热量损失,使U形微沟槽复制得更好。当 焊接压力为115 kPa时,塑件微结构复制率达到 96.5%,粗糙度达到0.85 μm。但是,过大的焊接压 力会导致熔体填充速度过快,在成型过程中容易产生 飞边。



Fig.5 Replication rate of micro-structure at different holding time and three-dimensional profile

#### 2.3 保压时间对微结构塑件成型的影响

为了弥补微结构塑件冷却时造成的收缩,在熔体 充满成型腔后,预设压力需要保持一定的时间,这段 时间被称为保压时间。设置保压时间分别为 0 s,2 s,4 s,8 s,16 s,超声能量 1000 J、焊接压力 115 kPa 保持不变,实验结果如 Fig.5 和 Tab.4 所示。未设 置保压时间,即保压时间为 0 s,随着冲头的复位,物 料腔内熔体压力迅速降低,由于流道的存在,较小的 流道口阻挡了部分成型腔内熔体的回流,熔体填充受 到一定的影响;设置了保压时间后,在预设的压力作 用下,微结构被熔体完全填满并冷却成型;继续延长 保压时间后,成型腔内材料已凝固,预设压力只作用 在物料腔内的材料上,对成型腔内微结构影响不大。 由以上结果分析得出,与无保压时间相比,保压时间 为8s的微结构粗糙度降低了37.9%,复制率提高了 13.9%,而过长的保压时间对微结构的填充效果无明 显影响。

Replication rate and roughness of micro-

structured part fabricated under different

		-	
	holding tim	ne	
Sample	Holding	Replication	Surface
	time/s	rate/%	roughness/ $\mu$ m
11 #	0	83.9	1.37
12 #	2	90.5	1.12
13 #	4	95.6	0.88
14 #	8	95.7	0.85
15 #	16	95.6	0.88

综上所述,在 Micro-UPM 工艺中设定超声能量 为 1000 J、焊接压力为 115 kPa、保压时间为 8 s 时, 制备的微结构塑件表面质量最佳,微结构的粗糙度和 复制率分别为 0.87  $\mu$ m,95.7%。更换截面为半圆形 和 V 形的微沟槽模芯,在上述参数下均可制得质量 优良的微结构塑件并较好地复制出模芯表面微结构 (如 Fig. 6 所示),2 种微结构的粗糙度平均值分别为 0.93  $\mu$ m,0.91  $\mu$ m,微结构复制率分别为 94.5%, 96.2%。



**Fig.6** Micro-structured parts and surface morphology (a): U shape; (b): semicircular; (c): V shape

#### 2.4 DSC 分析

Fig.7 为 PP 在不同超声能量作用下的 DSC 曲线 图,熔点( $T_{pm}$ )、起始熔化温度( $T_{onset}$ )、熔程( $T_m - T_{onset}$ )、结晶温度( $T_{pc}$ )、结晶度等数据记录在 Tab. 5 中。

由 Fig.7 样品 DSC 曲线和 Tab.5 数据可知,当 温度达到 160 ℃时,不同超声能量制得的 PP 微塑件 均出现明显的吸热信号。不同点在于,当超声能量从 400 I 增加到 1000 I 时,PP 微塑件的熔点向着低温 区小幅度移动,起始熔化温度和结晶度均有下降的趋势;当超声能量为1200J时,微塑件的起始熔化温度和结晶度有小幅的增加。将微塑件加热至250℃并保温5min,以10℃/min的速率降温至室温,得到微塑件的结晶曲线。当温度为125℃时,所有微塑件开始出现明显的放热信号,在116℃左右出现峰值。对以上测试结果分析认为:超声能量的增加使得PP颗粒相互摩擦和压缩变形越剧烈,摩擦生热与黏弹性生

热也随之增加,不断增加的热量增强了分子链段的运动而更加无序,影响到熔体结晶的成核率和生长速率。同时(T<sub>m</sub>-T<sub>onset</sub>)区域扩大,晶体完善性分布变宽,结晶完善性变差,PP的结晶度下降。虽然微塑件的熔点、结晶温度、结晶度都有变化,但变化幅度小,说明超声能量的大小对微塑件的热稳定性影响不明显。



Fig.7 DSC curves of PP treated with various ultrasonic energies

Tab.5 DSC parameters of PP

Ultrasonic energy/J	$T_{\rm m}/{ m ^{o}C}$	$T_{ m onset}/{ m C}$	$T_{\rm m} = T_{\rm onset} / {}^{\circ}\!{ m C}$	$T_{\rm pc}/{ m ^{\circ}C}$	Crystallinity/ ½
400	168.7	159.7	9.0	116.7	34.7
600	168.4	158.8	9.6	116.9	33.9
800	168.3	158.2	10.1	116.6	33.3
1000	167.8	157.3	10.5	116.9	32.3
1200	168.4	158.1	10.3	116.8	34.5



Fig.8 XRD patterns of PP under various ultrasonic energies

#### 2.5 XRD 分析

在不同的结晶条件下,同种聚合物可能会形成不同晶型的晶体,如聚丙烯有 α,β,γ 晶型。Fig.8 为不

同超声能量作用下 PP 塑件的 X 射线衍射图。 Tab.6中数据表明,在不同超声能量作用下,PP 塑件 均有明显的 α型特征衍射峰,没有出现新的衍射峰, 这表明随着超声能量的增加,PP 晶体结构不会改变。 随着超声能量的增加,晶粒尺寸 L 呈现出减小的趋势,晶粒得到了一定程度的细化。

Tab.6 XRD parameters of PP under various ultrasonic energies

	8					
Ultrasonic	2θ /(°)			L/nm		
energy/J	(110)	(040)	(130)	(110)	(040)	(130)
400	13.9	16.7	18.3	13.6	14.9	12.8
600	13.7	16.5	18.1	13.7	15.6	13.2
800	13.7	16.5	18.2	11.2	15.0	12.3
1000	13.9	16.7	18.4	12.3	14.0	12.1

## 3 结论

利用组合式模具,将慢走丝线切割机加工的具有 规则微沟槽阵列结构的模芯应用于 micro-UPM,通 过实验优化获得了较高复制率的最佳工艺参数,主要 结论如下:

(1)将组合式模具应用于 micro-UPM 中,可以 灵活地制备出具有不同形状和尺寸的微结构塑件,且 工艺简单,制造成本低,适应性强。

(2) 在超声能量 1000 J, 焊接压力 115 kPa 和保 压时间 8 s 的作用下, 成功制备出形状和尺寸可控的 微结构塑件。所制得的微结构塑件具有较好的填充 质量和表面形貌, 复制率可达96.5%、粗糙度为 0.85 μm。

(3)随着超声能量的增加,PP 微结构塑件的熔点、起始结晶温度均有向低温区移动的趋势,结晶温度分布变宽、结晶完善性变差、结晶度略有下降。PP 微塑件呈现出了 α型衍射峰,晶粒尺寸呈现出减小的趋势,晶粒在一定程度上得到细化。

#### 参考文献:

- Chen Y F. Applications of nanoimprint lithography/hot embossing: a review[J]. Applied Physics A, 2015, 121: 451-465.
- [2] 邓爱林,薛松,徐斌.微结构塑件的注塑充填尺度效应[J].高分子材料科学与工程,2020,36(3):85-95.
   Deng A L, Xue S, Xu B. Scale effect of injection filling for microstructure plastic parts[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(3):85-95.
- [3] Peng L F, Deng Y L, Yi P Y, et al. micro hot embossing of thermoplastic polymers: a review [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2014, 24: 13001-13023.
- [4] Maghsoudi K, Jafari R, Momen G, et al. Micro-nanostructured polymer surfaces using injection molding: a review [J]. Materials Today Communications, 2017, 13: 126-143.
- [5] 王云,辛勇,超声辐照对高密度聚乙烯热稳定性及结晶性的影响
   [J].高分子材料科学与工程,2020,36(5):49-55.
   Wang Y, Xin Y. Effect of ultrasonic irradiation on thermal stability and crystallinity of high density polyethylene [J].

Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(5): 49-55.

- [6] Chen J Y, Chen Y Z, Li H L, et al. Physical and chemical effects of ultrasound vibration on polymer melt in extrusion[J]. UltrasonicsSonochemistry, 2010, 17: 66-71.
- [7] Grabalosa J, Ferrer I, Elias-Zuniga A, et al. Influence of processing conditions on manufacturing polyamide parts by ultrasonic molding[J]. Materials & Design, 2016, 98: 20-30.
- [8] 于同敏,张拯恺,段春争.注塑工艺参数和超声外场对聚丙烯制件结晶结构的影响[J].高分子材料科学与工程,2019,35(10): 124-130.
   Yu T M, Zhang Z K, Duan C Z. Influence of injection process parameters and ultrasonic field on crystalstructure of

polypropylene parts [ J ]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(10): 124-130.
[9] Liang X, Liu Y J, Ma J, et al. Fabrication of micro ultrasonic

- powder molding polypropylene part with hydrophobic patterned surface[J].Materials, 2020, 13: 3247.
- [10] 梁雄,马将,徐斌,等. 超声粉末模压成型超高分子量聚乙烯微 塑件的相结构演变规[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32 (4):111-114.
  Liang X, Ma J, Xu B, *et al.* Phase structure development of micro-UPM UHMWPE parts[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(4): 111-114.
- [11] 梁雄,伍晓宇,李兵,等.超声粉末模压成型超高分子量聚乙 烯微塑件的两相结构[J].高分子材料科学与工程,2014,30 (12):103-107.

Liang X, Wu X Y, Li B, *et al.* Two-phase structure of micro ultrasonic powder molding ultra-high molecular weight polyethylene parts [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(12): 103-107.

- [12] Liang X, Liu Y J, Chen S G, et al. Fabrication of microplastic parts with a hydrophobic surface by micro ultrasonic powder moulding[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 56; 180-188.
- [13] Avella M, Dellerba R, Martuscelli E, et al. Influence of molecular-mass, thermal-treatment and nucleating-agent on structure and fracture-toughness of isotactic polypropylene[J]. Polymer, 1993, 34: 2951-2960.

(下转第 115 页。to be continued on P.115)

# Interfacial Fatigue Damage Behavior of Short Fiber Reinforced Rubber Sealing Composites

Xiaoming Yu<sup>1</sup>, Bin Zhang<sup>1</sup>, Boqin Gu<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China;

2. School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**ABSTRACT**: The representative volume element (RVE) model composed of aramid fibers, interphase, rubber matrix and equivalent medium was established based on generalized self-consistent method. The self-defined material subroutine (UMAT) was used to compile the cohesive fatigue cumulative damage model. The cohesive elements were set respectively at matrix/interphase (MI) interface and fiber/interphase (FI) interface. The influence of interphase performance parameters on the interfacial fatigue damage behavior of SFRC was studied. The method to determine the thickness and modulus of interphase was investigated. The initial position of the interfacial debonding and the corresponding fatigue number of SFRC were obtained with different interfacial thickness and modulus. The results show that the interfacial debonding of SFRC will be restrained with lower interphase modulus, and the initial fatigue numbers of interfacial debonding of SFRC increase of interphase thickness. Therefore, the ability to resist the fatigue damage of SFRC can also be improved by increasing the interphase thickness.

Keywords: fiber; composite; interphase; generalized self-consistent method; cohesive zone model

(上接第 107 页。continued from p.107)

# Ultrasonic Powder Molding of Polypropylene Parts with Regular Micro-Structured Surfaces

Yongjing Liu, Jiang Ma, Fong Gong, Bin Xu, Xiong Liang (Shenzhen Key Laboratory of High Performance Nontraditional Manufacturing, College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**ABSTRACT**: The PP micro-structured parts with controllable shape and size were fabricated by the modular mold and micro ultrasonic powder molding (micro-UPM). The micro-structure on the surface of the mold core was successfully replicated. Single-factor experiments were designed to investigate the effects of ultrasonic energy, welding pressure, and holding time on the molding of PP micro-structured parts. The results show that the increase of ultrasonic energy or welding pressure is beneficial to improving the filling capacity of the melt. Micro-structured parts with good surface morphology replication rates are fabricated at an ultrasonic energy of 1000 J, a welding pressure of 115 kPa and, a holding time of 8 s. DSC and XRD analysis show that the increase in ultrasound energy does not change the PP crystal structure, the crystallinity of the micro-structured parts decreases, the grains are refined.

Keywords: micro ultrasonic powder molding; polypropylene; mold core; replication rate