

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.014

挤出工艺对长碳链尼龙管断裂伸长率的影响

张宁宁,王瑾,薛长鸣,吴宁
(上海亚大汽车塑料制品有限公司,上海 201708)

摘要:通过挤出工艺生产长碳链尼龙(PA11)管,并采用火焰热处理方式对PA11管进行后处理,借助拉伸试验设备对PA11管的断裂伸长率进行评价。研究了不同的挤出模具温度(模温)、挤出速度、冷却水温和火焰热处理强度等工艺参数对PA11管断裂伸长率的影响。结果表明,PA11管的断裂伸长率随着模温和火焰热处理强度的升高呈现先升高后降低的趋势,随着挤出速度和冷却水温的降低而升高。生产PA11管最佳的工艺参数为模温235℃、挤出速度25 m/min、冷却水温20℃、火焰热处理强度40%,此时PA11管的断裂伸长率达到219%,拉伸后试样表面的“橘皮状”缺陷消失。

关键词:长碳链尼龙管;挤出加工;火焰热处理;断裂伸长率

中图分类号:TQ320.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)03-0077-04

Effects of Extrusion Process on Elongation at Break of Long Carbon Chain Nylon Pipe

Zhang Ningning, Wang Jin, Xue Changming, Wu Ning
(Shanghai Chinaust Automotive Plastic Co. Ltd., Shanghai 201708, China)

Abstract: Long carbon chain nylon (PA11) pipe was produced by extrusion process and then treated by flame heat treatment method. The elongation at break of the PA11 pipe was evaluated by means of tensile test equipment. The effects of die temperature, extrusion speed, cooling water temperature and flame heat treatment intensity on the elongation at break of the PA11 pipe were studied. The results show that the elongation at break of the PA11 pipe first increases and then decreases with the increasing of die temperature and flame heat treatment intensity, increases with the decreasing of extrusion speed and cooling water temperature. The best process parameters for the production of the PA11 pipe are as follows: The die temperature is 235℃, extrusion speed is 25 m/min, cooling water temperature is 20℃ and flame heat treatment intensity is 40%, under these parameters, the elongation at break of the PA11 pipe is 219%, and the “orange peel” defects on the surface of the stretched samples of the PA11 pipe disappear.

Keywords: long carbon chain nylon pipe; extrusion process; flame heat treatment; elongation at break

自20世纪90年代,随着世界各大汽车制造厂迁入我国,汽车制造业成为我国经济发展的主动力之一,从而使钢铁材料的需求大大增加。但随着环保要求的日益严格,汽车轻量化成了当今汽车产业发展的重要方向。各大汽车生产制造商竞相在汽车上采用塑料及轻金属材料,从而减轻整车质量达到节能减排的目的^[1-2]。采用高性能塑料生产的汽车部件不仅大大减轻了整车质量,而且简化了汽车装配工艺,节省劳动力,降低制造成本^[3-4]。在汽车工业中,长碳链尼龙(PA),如PA11, PA12及PA1010或PA1012等具有优良的耐化学药品性、优异的低

温抗冲击性、较小的流体流动阻力等许多优点,常用于汽车输油管、回油管和离合器软管等^[5-7]。长碳链PA管,具有成本低、质量轻、易装配、抗紫外老化、耐腐蚀等优越的性能,在商用车气制动管上得到广泛应用^[8-9],但长碳链PA在重型卡车上使用具有一定的局限性。例如,当重卡在转弯时,制动管路处于被拉伸状态,此时管路受到沿轴向方向的拉伸力,管路产生拉伸应变,当管路的轴向断裂伸长率性能不足时,管路易产生断裂,给重卡的制动性能带来很大的安全隐患。李智等^[10]研究了PA11管路处于拉伸状态时管路安全性存在的潜在风险,认为在管路选

通信作者:吴宁,工程师,主要从事热塑性树脂加工工艺研究 E-mail: wuning@chinaust.com

收稿日期:2021-01-11

引用格式:张宁宁,王瑾,薛长鸣,等.挤出工艺对长碳链尼龙管断裂伸长率的影响[J].工程塑料应用,2021,49(3):77-80.

Zhang Ningning, Wang Jin, Xue Changming, et al. Effects of extrusion process on elongation at break of long carbon chain nylon pipe[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 77-80.

材和设计中需要重点避免管路断裂等风险。解决重卡在转弯制动时 PA 管路易断裂问题,提升 PA 管路的断裂伸长率,已成为提升整个制动系统可靠性的一项重要课题。

长碳链 PA 管主要通过挤出工艺成型,笔者以 PA11 为原料通过挤出成型制备 PA11 管,在挤出成型后对 PA11 管进行了火焰热处理,主要从挤出模具温度(模温)、挤出速度、冷却水温及火焰热处理强度等方面分析这些工艺参数对 PA11 管拉伸时轴向断裂伸长率(简称断裂伸长率)的影响,从而通过优化加工工艺参数以提高长碳链 PA11 管的断裂伸长率。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA11: Rilsan@BESN P40TL Black, 弯曲弹性模量为 350 MPa, 拉伸屈服强度为 25 MPa, 断裂伸长率 $\geq 50\%$, 阿科玛中国投资有限公司。

1.2 主要设备和仪器

螺杆挤出机: PAL32 60-24D 型, 瑞士 Maillefer 公司;

火焰热处理装置: FTS 404DR 型, Arcogas 公司;

电子万能试验机: CMT4503 型, 深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 加工工艺

根据螺杆的不同区域预先设定好挤出机不同的加热温度(输送区 190℃, 塑化区 215℃, 均化区 220℃, 计量区 220℃), 将 PA11 粒子加入到挤出机中, 熔融塑化后的原料不断进入挤出模具后成为具有一定形状的熔融料胚, 熔融的料胚在螺杆的推动下稳定地进入真空定径罐中进行冷却结晶与定径, 定型后的 PA11 管进入冷却水槽再次进行冷却达到充分结晶。为了去除 PA11 管在真空定径罐中的内应力, 提升 PA11 管的拉伸性能, 即在冷却后对 PA11 管进行火焰热处理, 处理后的 PA11 管因为管体温度高, 还需进入冷却水槽进一步冷却, 火焰热处理前后的冷却水温保持一致。充分冷却结晶后的 PA11 管通过牵引机稳定地迁出冷却水罐(挤出速度通过调整牵引机的速度实现), 最后 PA11 管通过裁切器后裁切为特定长度的管段, 即完成整个 PA11 管的生产。加工工艺流程简图如图 1 所示。



图1 长碳链 PA11 管挤出加工工艺流程简图

1.4 断裂伸长率测试

截取长度约 150 mm 的 PA11 管, 向 PA11 管两端内插入较管内径大 0.5 mm、长度约 30 mm 的钢制芯轴。将插好芯轴的 PA11 管加持到电子万能试验机的夹具上, 夹具的形状为 V 型槽。将 PA11 管在试验机上固定好后, 以 100 mm/min 的速度对 PA11 管进行拉伸测试, 具体方法参照 GB/T 1040.2-2006。考察断裂伸长率的每组样品数量为 5 个, 结果取平均值。

2 结果与讨论

首先对拉伸后的 PA11 管表面进行观测, 发现由于试验机施加与管子挤出方向(即轴向)相同的拉力, 使 PA11 管表面产生许多“橘皮”状缺陷, 由于缺陷的产生和扩张, 造成其断裂。拉伸后试样的缺陷见图 2。



图2 拉伸后 PA11 管的表面状态

PA11 管挤出加工过程中影响断裂伸长率的主要因素有模温、挤出速度、冷却水温及火焰热处理强度。后续试验与分析均基于所生产的外径为 8 mm, 壁厚为 1 mm 的长碳链 PA11 管。

2.1 模温对 PA11 管断裂伸长率的影响

挤出时模温太低会导致熔体流动效果较差, 而模温太高塑料可能部分降解, 进而影响力学性能, PA11 材料的正常加工温度为 210~245℃, 所以在挤出速度为 25 m/min、冷却水温为 20℃和火焰热处理强度为 0 的条件下分别考查了模温为 210, 220, 225, 230, 235, 245℃时 PA11 管的断裂伸长率, 结果见表 1。

表1 不同模温下 PA11 管的断裂伸长率

项 目	模温 / ℃					
	210	220	225	230	235	245
$\bar{\varepsilon}/\%$	109.0	129.6	153.2	167.4	175.2	139.4
σ	8.9	9.3	6.4	6.5	6.1	26.3

注: $\bar{\varepsilon}$ 为平均断裂伸长率, σ 为测试结果的标准偏差, 下同。

由表 1 可以看出, 随着模温的上升, PA11 管断裂伸长率增加, 但当温度过高时其断裂伸长率有明显下降, 且标准偏差较大。随着模温的升高, PA11 的熔体流动性能提高, 进而使高分子无序线团的移动能力提高, 当遇冷结晶时, PA11 的结晶度降低, 晶型更小^[1], 从而提升了制品的拉伸韧性, 表现为 PA 管的断裂伸长率升高。但模温过高, 部分聚合物发

生降解,致使其断裂伸长率降低且不稳定,故最佳的模温为 235℃。

2.2 挤出速度对 PA11 管断裂伸长率的影响

基于上述最佳的模温 235℃下,固定冷却水温为 20℃和火焰热处理强度为 0,对不同挤出速度下生产的 PA11 管的断裂伸长率进行考察,其结果见表 2。

表 2 不同挤出速度下 PA11 管的断裂伸长率

项 目	挤出速度 / (m · min ⁻¹)				
	15	20	25	30	35
$\bar{\epsilon} / \%$	225.6	203.6	175.2	143.0	112.2
σ	6.2	8.2	6.1	6.6	5.4

由表 2 可以看出,随着挤出速度的降低,挤出的 PA11 管的断裂伸长率上升明显。当挤出速度降低时,PA11 管的拉伸取向减弱,内应力降低^[12],从而使断裂伸长率提高。考虑到工厂加工效率的问题及气制动管的断裂伸长率要求值 $\geq 170\%$,建议 PA11 管的挤出速度为 25 m/min。

2.3 冷却水温对 PA11 管断裂伸长率的影响

在工业生产中,需要对关键的工艺参数之一的冷却水温实现可控,以达到挤出 PA 管的快速冷却效果。工厂中通常采用压缩机对冷却水进行降温,并实现温度可控。基于上述最佳的模温 235℃,推荐的挤出速度 25 m/min,在火焰热处理强度为 0 时,采用不同的冷却水温,对生产的 PA11 管的断裂伸长率进行考察,其结果见表 3。

表 3 不同冷却水温下 PA11 管的断裂伸长率

项 目	冷却水温 / ℃			
	30	25	20	15
$\bar{\epsilon} / \%$	138.8	151.0	175.2	177.8
σ	5.3	7.1	6.1	3.0

由表 3 可以看出,随着冷却水温的降低,其生产的 PA11 管的断裂生产率提高。随着水温的降低,熔体冷却速度快,熔体的过冷程度大,骤冷甚至使聚合物来不及结晶,聚合物结晶度低且球晶小^[13],从而提高了 PA11 管的断裂伸长率,但是考虑到压缩机的制冷量及功耗等因素,建议冷却水温为 20℃。

2.4 热处理对 PA11 管断裂伸长率的影响

由于塑料在挤出时分子链被迫取向,被取向的分子链有恢复自然状态的趋势,如果挤出的冷却速率太快,来不及恢复或恢复得过少,会造成制品内应力过度集中。为了消除内应力,对挤出的 PA11 管进行火焰热处理。基于上述最佳的模温 235℃、推荐的挤出速度 25 m/min 及冷却水温为 20℃条件下,对不同的火焰热处理强度下生产的 PA11 管的

断裂伸长率进行考察,其结果见表 4。由表 4 可以看出,在未对 PA11 管进行火焰热处理时,PA11 管的断裂伸长率较低,随着火焰热处理强度的提高其断裂伸长率增加,而当火焰热处理强度过大时又会使 PA11 管的断裂伸长率下降。PA11 管在真空定径罐中进行冷却定型时,由于真空的作用,对融化的料胚施加了应力,而在料胚冷却结晶过程中这种施加的应力转为 PA11 管的内应力。在适当的火焰热处理强度下 PA11 管的内应力逐渐被释放^[14-15],所以断裂伸长率随着火焰热处理强度的升高而增加;但高火焰热处理强度会使 PA11 管表面材料炭化,从而使其断裂伸长率降低。为了达到 PA11 管最佳的断裂伸长率,其火焰热处理强度为 40%。

表 4 不同火焰热处理强度下 PA11 管的断裂伸长率

项 目	火焰热处理强度 / %				
	0	15	25	40	50
$\bar{\epsilon} / \%$	175.2	184.8	203.8	219.0	177.8
σ	6.1	5.2	5.0	6.0	3.0

2.5 最佳工艺条件下 PA11 管的表面形貌

经上述分析,得到最佳的挤出加工工艺条件为模温 235℃、挤出速度 25 m/min、冷却水温 20℃、火焰热处理强度 40%,在最佳工艺条件下对生产的 PA11 管拉伸测试后样件的表面进行观察,发现管表面的“橘皮”缺陷基本消除,具体见图 3。



图 3 最佳工艺条件下 PA11 管拉伸试样表面状态

由图 2 和图 3 对比可以看出,未经火焰处理的 PA11 管在拉伸过程中其表面产生缺陷,随着拉伸变形越来越大,其缺陷被不断扩张,直到断裂。而经过火焰热处理后,分子链进行重排、再结晶,PA11 管的微观缺陷减少,大分子链趋于挤出方向的有序排列性降低^[16],从而使拉伸时造成断裂的缺陷减少,进而提高 PA11 管的断裂伸长率。

3 结论

(1) 模温对生产的长碳链 PA11 管断裂伸长率有一定程度的影响,随着模温的升高其断裂伸长率呈现先升高后降低的趋势,最佳的模温为 235℃。

(2) 挤出速度对生产的长碳链 PA11 管断裂伸长率的影响非常明显,随着挤出速度的降低,其断裂伸长率升高,但是考虑生产效率,推荐挤出速度为 25 m/min。

(3) 冷却水温对生产的长碳链 PA11 管断裂伸长率有较小程度的影响,随着冷却水温的降低,其断裂生产率有所增加,但是考虑到压缩机的制冷能力,推荐冷却水温为 20℃。

(4) 通过火焰热处理工序可以有效地消除长碳链 PA11 管在挤出生产过程中产生的内应力,随着火焰热处理强度的增加,其断裂伸长率先升高后降低,最佳的火焰热处理强度为 40%。

(5) 通过优化挤出工艺参数,如模温、挤出速度、冷却水温及火焰热处理强度可以大幅提升长碳链 PA11 管的断裂伸长率,使其断裂伸长率能达到 219%,远远高于气制动管断裂伸长率最低指标(170%)的要求。

参考文献

- [1] 郭韦华. 轻量化技术在汽车工程中的应用[J]. 工程技术研究, 2020, 5(3):127-128.
Guo Weihua. Application of lightweight technology in automotive engineering[J]. Engineering and Technology Research, 2020, 5(3):127-128.
- [2] 赵治, 郝志莉. 纯电动汽车车身材料轻量化应用现状浅谈[J]. 汽车实用技术, 2020(7):22-24.
Zhao Zhi, Hao Zhili. Light weight application status of pure electric vehicle body materials[J]. Automobile Technology, 2020(7):22-24.
- [3] 张帆. 汽车塑料件成型加工技术的分析研究[J]. 山东工业技术, 2018(22):61.
Zhang Fan. Analysis and research on molding technology of automobile plastic parts[J]. Shandong Industrial Technology, 2018(22):61.
- [4] 何明徽. 试论汽车塑料件成型加工技术[J]. 时代汽车, 2019(8):99-100.
He Minghui. Discussion on molding technology of automobile plastic parts[J]. Auto Time, 2019(8):99-100.
- [5] 王向龙, 龚文照, 张伟, 等. 尼龙 11 工艺技术及研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(20):53-54, 57.
Wang Xianglong, Gong Wenzhao, Zhang Wei, et al. Process technology and advance in the research of nylon 11[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(20):53-54, 57.
- [6] 田永, 韦俊. 车用尼龙及其复合材料的性能与应用[J]. 汽车工程师, 2013(4):54-56.
Tian Yong, Wei Jun. The property and application of nylon and its reinforce material used on vehicle[J]. Auto Engineer, 2013(4):54-56.
- [7] 郭晓春. 汽车制动管路中尼龙管的应用探究[J]. 科技创新与应用, 2015(18):130.
Guo Xiaochun. Application of nylon tube in automobile brake pipeline[J]. Technology Innovation and Application, 2015(18):130.
- [8] 马雨佳. 对于汽车制动软管性能综合测试系统的相关应用分析[J]. 时代汽车, 2020(11):141-142.
Ma Yujia. Application analysis of the comprehensive test system for automobile brake hose performance[J]. Auto Time, 2020(11):141-142.
- [9] 张雪一, 任峰, 李龙海. 汽车制动系统管路设计[J]. 时代汽车, 2019(15):97-98.
Zhang Xueyi, Ren Feng, Li Longhai. Pipeline design of automobile brake system[J]. Auto Time, 2019(15):97-98.
- [10] 李智, 曾蕾, 郭鑫, 等. 汽车管路耐可靠性实验系统的设计与研究[J]. 检验检疫学刊, 2020, 30(2):81-83.
Li Zhi, Zeng Lei, Guo Xin, et al. Design and research of automobile pipeline reliability test system[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2020, 30(2):81-83.
- [11] 陈业煌, 林雪婷, 包好, 等. 熔融温度对聚偏氟乙烯等温结晶行为的影响[J]. 中国塑料, 2017, 31(1):43-48.
Chen Yehuang, Lin Xueting, Bao Hao, et al. Effects of melting temperature on isothermal crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)[J]. China Plastics, 2017, 31(1):43-48.
- [12] Nie Min, Wang Qi, Bai Shibing. The effect of cooling mode on slow crack growth resistance of polyethylene pipe[J]. Journal of Macromolecular Science:Physics, 2010, 49(4):640-651.
- [13] Kazakov A. An automated method for the measurement of residual stress in melt-extruded plastic pipes[J]. Polymer Testing, 1998, 17(6):443-450.
- [14] 奚国栋, 周华民, 李德群. 注塑工艺参数对制品残余应力和收缩的影响[J]. 化工学报, 2007, 58(1):248-254.
Xi Guodong, Zhou Huamin, Li Dequn. Effect of processing conditions on residual stress and shrinkage in injection molding[J]. CIESC Journal, 2007, 58(1):248-254.
- [15] 华正坤, 聂敏. 退火对聚乙烯管耐慢速开裂性能的研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(6):137-140.
Hua Zhengkun, Nie Min. The influence of the annealing on the slow crack growth properties in polyethylene pipe[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(6):137-140.
- [16] 曹乐, 贾仕奎, 张奇锋, 等. 退火时间及温度对聚乳酸结晶性能的影响[J]. 塑料工业, 2019, 47(10):110-115.
Cao Le, Jia Shikui, Zhang Qifeng, et al. Effect of annealing time and temperature on crystallization properties of polylactic acid[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(10):110-115.