

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.014

超声辅助挤出对尼龙6性能的影响

赵越^{1,2}, 杨雅琦^{1,2}, 夏兆路^{1,2}, 段宏基^{1,2}, 赵贵哲^{1,2}, 刘亚青^{1,2}

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 在尼龙(PA)6的熔融挤出过程中引入超声振动外场,通过X射线衍射、高压毛细管流变性能、熔体流动速率测定、特性黏度测定和力学性能测试等手段研究超声振动对PA6性能的影响。结果表明,引入超声外场后,PA6的结晶度提高,热力学稳定的 α 晶型所占比例提高;特性黏度和黏均分子量降低,熔体黏度降低;力学性能基本保持不变。

关键词: 尼龙6; 超声振动; 结晶度; 特性黏度

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0072-04

Effect of Ultrasonic-assisted Extrusion on Properties of Polyamide 6

Zhao Yue^{1,2}, Yang Yaqi^{1,2}, Xia Zhaolu^{1,2}, Duan Hongji^{1,2}, Zhao Guizhe^{1,2}, Liu Yaqing^{1,2}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. College of Materials Science & Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The ultrasonic wave was introduced into the melt extrusion of polyamide(PA) 6. By means of XRD, rheometer, melt flow rate, inherent viscosity and mechanical property test, the effects of ultrasonic oscillations on properties of PA6 were studied. The results show that ultrasonic vibration improves both the crystallinity and the proportion of α -phase crystals of PA6. The inherent viscosity, viscosity average molecular weight and melt viscosity reduce. Moreover, ultrasonic wave has little impact on mechanical properties.

Keywords: polyamide 6; ultrasonic oscillations; crystallinity; inherent viscosity

尼龙(PA)6是一种综合性能优良的工程塑料,其改性研究一直广受关注。超声波是频率为 $10^4 \sim 10^7$ 的弹性机械振动波,近年来,将超声振动应用在聚合物熔体中的研究越来越多,利用超声“空化效应”产生的冲击波、微射流和局部高温、高压等,可以降低聚合物熔体黏度,改善聚合物的加工性能;促进纳米粒子在聚合物基体中的分散;将聚合物分子链打断,利用形成的大分子自由基引发聚合物进行扩链反应;提高不相容聚合物的相容性等^[1-4]。

笔者将超声振动引入PA6的熔融挤出过程中,研究超声振动对PA6分子量、结晶性能、流变性能和力学性能等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

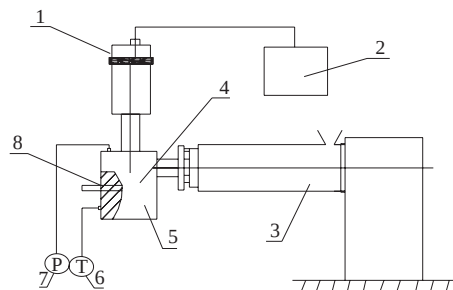
PA6: 1013B, 日本宇部兴产株式会社;
浓硫酸: 分析纯, 洛阳市化学试剂厂。

1.2 主要设备

智能数控超声波发生器: TJS-3000型, 杭州成功超声设备有限公司;

同向双螺杆配混挤出机: TE20型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司。

超声辅助双螺杆挤出机由同向双螺杆挤出机和超声波发生器两部分组成, 见图1。在挤出机口模处引入超声波探头, 超声频率19.7 kHz, 功率0~1000 W可调, 超声振动方向与熔体方向垂直。



1—压电换能器; 2—超声波发生器; 3—同向双螺杆挤出机; 4—口模;
5—电加热板; 6—热电偶; 7—压力传感器; 8—熔体

图1 超声辅助双螺杆挤出机

联系人: 刘亚青, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子及其复合材料的研究

收稿日期: 2014-12-11

1.3 试样制备

将 PA6 颗粒在 80℃ 的真空烘箱中干燥 12 h, 分别在不引入超声外场和引入 500 W 超声外场条件下, 使用同向双螺杆挤出机挤出造粒, 在同样条件下烘干后, 一部分用于测试流变性能和熔体流动速率 (MFR), 其余粒料使用平板硫化机模压成 2 mm 厚的薄片, 裁样后用于力学性能和 X 射线衍射 (XRD) 测试。所得试样编号为 PA6-0W (熔融挤出过程中不引入超声外场) 和 PA6-500W (熔融挤出过程中引入 500 W 的超声外场)。挤出机参数: 螺杆转速 30 Hz, 喂料频率 15 Hz, 螺杆从一区到机头的各段温度为 215, 220, 225, 220, 215℃, 口模温度 215℃; 平板硫化机温度 230℃, 压力 10 MPa。

1.4 测试与表征

XRD 分析: 根据 XRD 仪测定 PA6 的晶体结构变化, 扫描时采用 Cu K α 辐射, 波长为 0.154 056 nm, 扫描范围 5°~70°, 扫描速度 0.15°/s。

高压毛细管流变分析: 称取 3 g 待测试样, 设置料筒温度 230℃, 恒温 10 min, 压实, 逐步加砝码以增大其剪切应力, 将试样从毛细管中压出, 电子记录仪自动记录熔体的温度和挤出速率, 据熔体流经圆形毛细管中流动力的平衡原理, 得到剪切应力 τ_w 、剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 、表观黏度 η_a 等流变参数。

MFR 测定: 在 230℃, 2.16 kg(21.18 N) 荷重下, 试样 10 min 内从毛细管流出的质量, 用来定性表征超声振动对 PA6 熔体流动性能的影响。

分子量测定: 将待测试样在真空烘箱中 80℃ 干燥 12 h 后, 称取定量试样溶于浓硫酸, 配成 0.01 mol/L 溶液, 根据国标 ISO 1628/1-2009(E) 测定试样的特性黏度 $[\eta]$ 及粘均分子量。

力学性能: 根据 GB/T 1843-2008 来测定 PA6 的冲击强度; 根据 GB/T 1040.2-2006 来测定 PA6 的拉伸强度, 拉伸速率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 超声振动对 PA6 结晶性能的影响

PA6 具有 α 晶型和 γ 晶型两种典型的晶型结构, 其中 α 晶型较为稳定^[5], 这两种晶型间可以相互转化, 其晶型的变化受加工条件、填料等的影响。图 2 为 PA6-0W 和 PA6-500W 的 XRD 谱图。从图中可以看出, PA6-0W 和 PA6-500W 在 $2\theta=21.3^\circ$ 均出现 γ 晶型衍射峰^[6], 引入超声振动后 PA6 的 γ 晶型衍射峰强度明显减弱, 说明超声振动会削弱热力学亚稳定的 γ 晶型。图 3 对 PA6-0W 和

PA6-500W 的 XRD 衍射峰进行 Gaussian 分峰拟合, 图中 PA6 在 $2\theta=19.8^\circ$ 出现 α_1 晶 (200) 晶面的衍射峰, 在 $2\theta=23.5^\circ$ 出现 α_2 晶 (002, 220) 晶面衍射峰, 在 $2\theta=21.3^\circ$ 出现 γ 晶 (100, 010) 晶面衍射峰, 在 21.5° 出现无定型峰^[7-9], 根据各晶型的峰面积即可求出相应的结晶度, 根据式 (1) 计算出 PA6-0W 和 PA6-500W 的结晶度, 计算结果见表 1。

$$X_c = I_c / (I_c + I_a) \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度;

I_c ——结晶峰强度 (面积);

I_a ——非晶峰强度 (面积)。

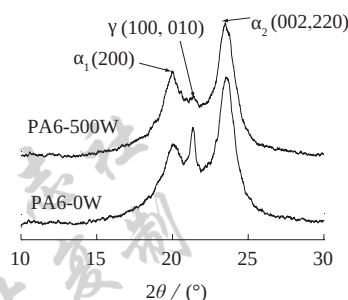
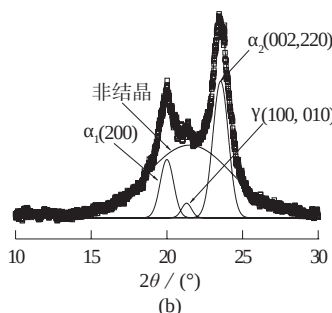
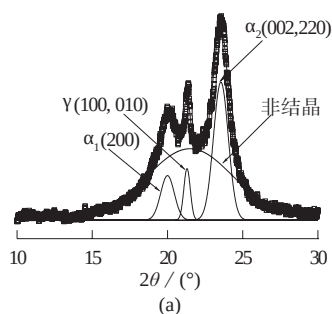


图 2 不同样品的 XRD 谱图



□—原始数据; —拟合曲线

a—PA6-0W; b—PA6-500W

图 3 不同样品的高斯分峰拟合 XRD 谱图

表 1 超声振动对 PA6 XRD 数据的影响 %

样品	α 晶型比例	γ 晶型比例	X_c	α 晶型占结晶结构比例
PA6-0W	28.7	3.6	32.3	88.8
PA6-500W	32.3	1.6	33.9	95.3

从表 1 可以看出, 引入 500 W 超声振动后,

PA6的 α 晶型所占比例提高到, γ 晶型所占比例降低,总的结晶度从32.3%提高到33.9%,一方面可能因为超声振动过程中产生的脉动剪切作用对PA6晶体的结晶取向,晶体生长速度等产生一定的影响^[10];另一方面超声外场可能会造成PA6分子链的断裂^[11],形成了部分低分子量链段,这些链段缠结程度低,具有较强的活动能力,更容易排入晶格,有利于PA6晶体的生长。

2.2 超声振动对PA6分子量的影响

图4为PA6-0W和PA6-500W的增比黏度(η_{sp})、相对黏度(η_r)和溶液浓度(C)曲线,使用五点法外推来计算相应的特性黏度 $[\eta]$,再根据式(2)来计算试样的粘均分子量 M_η ,计算结果见表2。

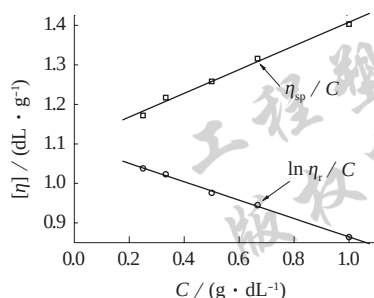
$$[\eta] = KM_\eta^\alpha \quad (2)$$

式中: $[\eta]$ ——试样的特性黏度;

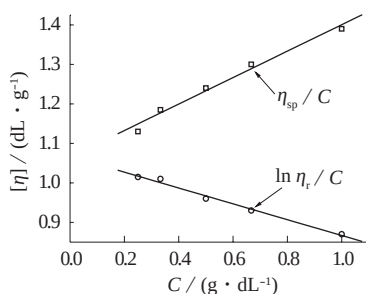
K——常数, 6.3×10^{-4} dL/g;

α ——常数,0.764;

M_η ——试样的粘均分子量^[12]。



(a)



(b)

a—PA6-0W; b—PA6-500W

图4 不同样品的黏度与浓度曲线

表2 超声振动PA6特性黏度及粘均分子量的影响

样品	特性黏度 $[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	粘均分子量
PA6-0W	1.10	17 518
PA6-500W	1.06	15 417

从表2可以看出,引入500 W超声振动后,PA6的特性黏度下降,粘均分子量降低,说明在熔融挤出过程中引入500 W的超声振动会造成PA6分

子链的断裂,从而使PA6分子量减小,熔体黏度降低。

2.3 超声振动对PA6流变性能的影响

图5为不同样品的表观黏度 η_a 随剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 变化曲线。从图中可以看出,PA6-0W和PA6-500W的表观黏度均随剪切速率的增大而减小,在相对较低的剪切速率下,表观黏度下降幅度较大,而在相对较高的剪切速率下,表观黏度下降幅度变缓,表现为明显的假塑性流体的特征“切力变稀”。

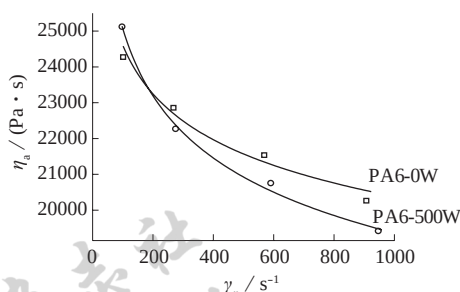


图5 不同超声功率下PA6的表观黏度 η_a 随剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 变化曲线

从图中还可以看出,在相同剪切速率条件下,引入500 W的超声外场后,PA6的表观黏度降低,这表明超声振动会造成PA6分子链的断裂,导致PA6分子量降低,熔体黏度降低,这与超声振动降低PA6分子量的测试结果一致。

此外,通过测定试样的MFR来进一步说明超声振动对PA6流动性能的影响,结果表明引入500 W的超声振动,PA6的MFR从21.94 g/10 min增大到24.78 g/10 min,说明引入超声振动后,PA6的流动性变好。这与高压毛细管流变的测试结果一致。

2.4 超声振动对PA6力学性能的影响

表3示出超声振动对PA6力学性能的影响。可以看出,引入500 W超声振动后,PA6的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度基本保持不变,这可能是由以下两方面原因造成的,一是超声振动造成PA6分子链的断裂,分子量轻微下降;另一方面超声振动提高了PA6中热力学稳定的 α 晶型所占比例,有助于提高材料的力学性能,这两种作用相互竞争导致PA6力学性能基本保持不变。

表3 不同超声功率下PA6的力学性能数据

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/MPa
PA6-0W	68.94	209.32	6.59
PA6-500W	67.82	211.67	6.06

3 结论

(1) 在PA6的熔融挤出过程中引入500 W的超

声振动外场, PA6 的结晶度从 32.3% 提高到 33.9%, 热力学稳定的 α 晶型所占比例提高。

(2) 在超声振动作用下, PA6 的分子链发生了断裂, 粘均分子量从 17 518 降低到 15 417。

(3) 引入 500 W 超声外场后, PA6 仍呈“假塑性流体”流动特性, 其表观黏度降低, 流动性增强。

(4) 在超声振动提高 PA6 结晶度和降低 PA6 分子量的共同作用下, PA6 的力学性能基本保持不变。

参考文献

- [1] Chen Jinyao, Chen Yingzi, Li Huilin, et al. Physical and chemical effects of ultrasound vibration on polymer melt in extrusion[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(1):66–71.
- [2] Peng Bo, Wu Hong, Bao Wenting, et al. Effects of ultrasound on the morphology and properties of propylene-based plastomer / nanosilica composites[J]. Polymer Journal, 2011, 43(1):91–96.
- [3] Taghizadeh M T, Asadpour T. Effect of molecular weight on the ultrasonic degradation of poly(vinyl-pyrrolidone)[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2009, 16(2):280–286.
- [4] Feng Wenlai, Isayev A I. In situ compatibilization of PP / EPDM blends during ultrasound aided extrusion[J]. Polymer, 2004, 45(4):1 207–1 216.
- [5] Fornes T D, Paul D R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44(14):3 945–3 961.
- [6] Lincoln D M, Vaia R A, Krishnamoorti R. Isothermal crystallization of nylon 6 / montmorillonite nanocomposites[J]. Macromolecules, 2004, 37(12):4 554–4 561.
- [7] Kaynak C, Sankal S. Effects of oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes on the crystallization behaviour of polyamide-6 nanocomposites[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(4):855–873.
- [8] Logakis E, Pandis C, Peoglos V, et al. Structure-property relationships in polyamide 6 / multi-walled carbon nanotubes nanocomposites[J]. J Polym Sci B, 2009, 47(8):764–774.
- [9] Guo Baochun, Zou Quanliang, Lei Yanda, et al. Crystallization behavior of polyamide 6 / halloysite nanotubes nanocomposites[J]. Thermochimica Acta, 2009, 484(1–2):48–56.
- [10] 朱涛. 超声结晶及其应用[J]. 现代物理知识, 2007, 19(5):28–29. Zhu Tao. Ultrasound crystallization and its application[J]. Modern Physics Knowledge, 2007, 19(5):28–29.
- [11] Li Jiang, Liang Mei, Guo Shaoyun, et al. Studies on chain scission and extension of polyamide 6 melt in the presence of ultrasonic irradiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(2):323–329.
- [12] 彭治汉, 施祖培. 塑料工业手册: 聚酰胺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001:92–94. Peng Yehan, Shi Zupei. Manual of plastics industry: Polyamide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001:92–94.

以塑代钢设备成化工节能减排新宠

为避免“自我腐蚀”, 使用寿命更长的以塑代钢化工设备正成为越来越多用户的选择。近日, 河北福胜玻璃钢有限公司开发的环保型玻纤复合材料酸雾净化塔受到了来自中石化设计院、中国复合材料协会专家学者的好评, 一致认为, 该装置首创我国复合材料酸雾净化塔新工艺, 盐酸净化率达 98% 以上, 且具有物理性能好、耐腐蚀性强等特性, 为提升我国化工环保治理水平奠定了坚实基础。这只是以塑代钢化工设备受用户青睐的一个缩影。

据业内人士介绍, 复合材料化工设备与铸钢设备相比, 不仅节约了大量钢材, 实现了设备免维修, 而且解决了设备运行中因化工物料及气体给设备带来的“自我腐蚀”难题, 提高了设备的使用寿命。当前石化、冶金等行业节能减排力度不断加大, 对以塑代钢设备需求旺盛。

河北是我国以塑代钢设备生产企业的集聚地。在去年石化行业利润零增长、多个子行业利润下降的情况下, 河北省复合材料生产企业的利润仍然稳步增长。目前, 河北衡水市玻璃钢生产企业有 80 多家, 众多企业特别注重在化工、石油等领域专用复材设备的研发工作, 而且所开发的复材设备由简单的储罐逐渐向净化塔、脱硫塔等复杂设备发展。目前, 他们已开发出以化工塔器设备为主的酸雾净化塔、冷却塔、干燥塔、吸收塔、洗涤塔、脱硫塔、泡罩塔、风机以及石油双层

油罐等 10 多个大类产品, 基本满足了化工生产企业节能减排设备的需要。

现在, 河北地区研发专用复材设备的重点企业有 20 多家, 包括中意复合材料、华联、瑞合、兴泰、中复、艺科、华强、联强、华源、中科环保、中天、福胜等公司。他们的产品除供应国内众多化工企业外, 还出口到其他国家。

以河北福胜为例, 该公司在实施以塑代钢开发化工设备过程中, 已经开发出 16 项专利产品, 以塑代钢设备涵盖了 70% 化工生产所需, 化工容器最大容积达 20 000 m³; 截至今年 2 月份, 已有 3 大类近 40 种产品投放市场, 其他产品也已进入试生产阶段。他们会同国内 3 所科研院所共同建立起了复合材料研究所及功能设备的检测实验中心, 围绕化工企业生产过程中不同介质、不同温度、不同压力的需要, 先后研制开发出以纤维增强塑料 (FRP) 材料为主的容器和塔器设备; 以聚氯乙烯材料和 FRP 材料相结合而满足相应介质需要的干燥塔、吸收塔; 以聚丙烯、聚偏氟乙烯和 FRP 材料相结合而满足不同温度生产条件和不同压力需要的容器和尾气干燥洗涤塔等设备, 产品质量完全可与国外同类产品相媲美。

在工艺技术创新上, 河北福胜针对玻璃钢复合材料在设备制造中易于成型的特性, 进一步强化设备的密封性能, 真正达到了设备运行无泄漏的目标。 (中化报)