

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.013

PA66 的结晶度及影响因素研究

张艳萍,王军平,刘凤山,王拓,周鑫

(北京隆轩橡塑有限公司,北京 100070)

摘要:采用差示扫描量热法对尼龙(PA)66 结晶度进行测试,通过模拟注射成型时的模具温度、冷却速度和制品的调湿、退火条件,分析其对结晶度的影响。结果表明,结晶度随着模具温度和退火温度的升高而增大,随冷却速度和调湿处理时间的增加而降低,并获取相应的关系式。

关键词: PA66 ; 结晶度 ; 模具温度 ; 冷却速度 ; 调湿 ; 退火

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0054-04

Study on Influential Elements of the Measurement to the Crystallinity of PA66

Zhang Yanping, Wang Junping, Liu Fengshan, Wang Tuo, Zhou Xin

(Beijing Longxuan Rubber & Plastics Co. Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract : The crystallinity of polyamide(PA)66 was tested by differential scanning calorimetry (DSC), the mold temperature and cooling rate in injection molding and the humidifying and annealing conditions of plastic parts were simulated to analysis the effects of these elements on the crystallinity. The results showed that the crystallinity increased with the increasing of mold temperature and annealing temperature, decreased with the increasing of cooling rate and humidifying treatment time. In addition, the corresponding relations formula were obtained.

Keywords : polyamide 66 ; crystallinity ; mold temperature ; cooling rate ; humidifying treatment ; annealing

尼龙(PA)66 是一种结晶型聚合物,可以通过注塑、挤出和吹塑等方法加工成相应的制品,广泛应用于铁路、机械、汽车、化工与电器装置等领域,其中,注塑制品性能如硬度、拉伸强度、冲击强度等受成型时模具温度、冷却速度、制品的调湿处理时间、退火温度等影响。

在实际生产中制品的结晶度受到各种条件的综合因素影响,互相制约,难以分析单一因素的作用,更难以获取其规律。笔者采用 PA66 原材料代替制品进行探索,分别研究了成型时的模具温度、冷却速率、制品的调湿处理时间和退火温度对其结晶度的影响,通过逐个分析单一因素对结晶度的影响,获取相应规律,既有重要的理论意义,也有其积极的现实意义。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66 : 25% 玻璃纤维增强,美国杜邦公司。

1.2 试验仪器

差示扫描量热(DSC)仪: Q200 型,美国 TA 公司;

电子万能试验机: 5567 型,美国 Instron 公司。

1.3 实验原理

对于同种材料,其 100% 结晶时的热焓值应为恒定值,因此,可以通过比较熔融时的热焓值,来比较结晶度的大小。

1.4 具体实验步骤

(1) 模拟成型时模具温度的影响

将 PA66 粒料以 10℃/min 的速率加热至 300℃,以消除热历史,然后迅速降至预设温度,并冷却凝固,此温度近似模拟为模具温度。模具温度分别设定为 50, 60, 70 和 80℃。然后再次升温,取第二次加热的熔融焓来表示该模具温度下材料的结晶度。

(2) 模拟成型时冷却速度的影响

将 PA66 粒料以 10℃/min 的速率加热至 300℃,以消除热历史,然后分别以下列速度降至 23℃: ① 5℃/min, ② 10℃/min, ③ 20℃/min, ④ 30℃/min, ⑤ 50℃/min, ⑥ 迅速降温。然后再次升温,取第二次加热的熔融焓表示该冷却速度下材料的结晶度。

张艳萍,女,工程师,硕士,主要研究聚合物的测试与应用

收稿日期: 2012-03-12

(3) 模拟制品调湿处理的影响

将 PA66 粒料浸泡于 23℃ 的水中,模拟制品滴水调湿处理方法,分别测试 PA66 吸水 24, 48, 72 和 96 h 的 DSC 曲线,取第一次加热的熔融焓表示该调湿处理条件下材料的结晶度;并取第二次加热后的熔融焓表示消除水分影响后材料的结晶度。

(4) 模拟制品退火的影响

将拉伸试样分别在 40, 70, 100, 130, 160 和 200℃ 下恒温 2 h 进行退火,然后在标准情况下放置 24 h,进行拉伸试验,拉伸速率为 50 mm/min,并测试试样的 DSC 曲线,取第一次加热的熔融焓表示该退火温度下材料的结晶度。

2 结果与分析

2.1 模具温度的影响

图 1 为模具温度的 DSC 曲线。从图 1 可以看出,模具温度分别设定为 50, 60, 70 和 80℃ 时,第二次加热的熔融焓依次为 32.83, 32.96, 33.06 和 35.12 J/g,随着温度的升高,熔融焓有增大的趋势,表明结晶度随着模具温度的升高而增大。

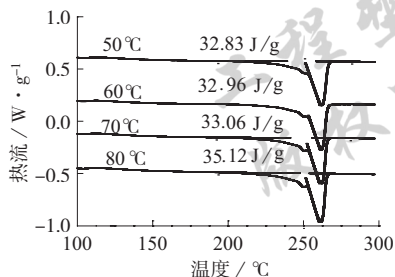


图 1 模具温度的 DSC 曲线

由于结晶度与制品的性能密切相关,结晶度高时,制品的硬度大,耐磨性好,拉伸强度高,但收缩率大^[3],且在玻璃化转变温度以下,脆性大;结晶度低时,制品柔软,有韧性,挠曲性好,断裂伸长率高^[4],但硬度和刚性低。此外,由于模具温度影响制品的外观,翘曲和内应力等,并影响制品的生产周期,因此,应根据实际生产需要,合理设置模具温度。

2.2 冷却速度的影响

不同冷却速度所对应的 DSC 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,冷却速度分别设定为 5, 10, 20, 30, 50℃/min, 迅速冷却时第二次加热的熔融焓依次为 35.97, 34.56, 33.86, 33.77, 32.93 和 32.18 J/g,有明显降低的趋势,说明随着冷却速率的增加,结晶度降低。

结晶型塑料制品能否结晶及其结晶度的大小,各部分的结晶情况是否一致,在很大程度上取决于

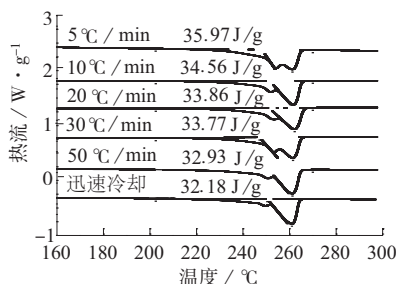


图 2 冷却速度的 DSC 曲线

成型时的冷却速度。冷却速度缓慢,结晶从均相成核开始,产生结晶,分子链有充分时间进行调整,在塑料制品中易形成较大的球晶,虽然结晶度较大,但大的球晶组织易使制品发脆,此外,制品收缩也较大,且会延长生产周期,降低生产率。快速冷却时,大分子来不及规整排列而形成体积松散的非晶结构,但在壁厚部分的内部仍可形成一些微晶结构,导致制品因结晶不均匀产生内应力。

在实际生产中,最佳的冷却速度为中速冷却,先在塑料制品表层形成硬壳,结晶从接近表层的区域开始,逐渐向内部发展,由于冷硬壳可以起到一定的绝热作用,使得内层熔体可以在较长的时间内保持在结晶温度范围内,有利于晶核的生长,制品的结晶度相对较高,结构稳定,尺寸稳定性好,生产周期相对较短。此外,模具的水道设计是否合理,模具温度机的冷却效率对于制品的冷却速率影响都很大,进而对材料的结晶度影响也较大。

2.3 调湿处理时间对结晶度的影响

不同的调湿处理时间所对应的 DSC 曲线如图 3 和图 4 所示。

从图 3 可以看出,随着调湿处理时间的增加,第一次加热的熔融焓依次为 31.24, 30.18, 29.05 和 28.06 J/g,有明显下降的趋势;而由图 4 可以看出,第二次加热的熔融焓依次为 33.13, 33.46, 33.53 和 33.38 J/g,基本不变。这是因为第一次加热时,材料结晶度受水分的影响;而第二次加热,消除了水分的影响,因而结晶度基本无变化。表明,随着调湿

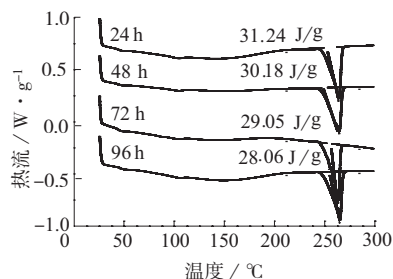


图 3 调湿处理时间的 DSC 曲线

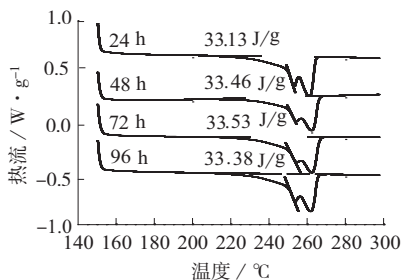


图4 第二次加热时间的 DSC 曲线

处理时间的增加, PA66 粒料含水率增加, 结晶度降低。可能是由于 PA66 吸收水分后, 原来的大分子链段中的部分羰基 ($C=O$) 与胺基脱离而与水分子结合形成氢键, 使原来的分子链之间的氢键受到破坏, 造成结晶度下降^[2]。材料的结晶度越低, 无定形部分含量越高, 材料的韧性就越好, 因而在实际生产中, 为了提高制品的韧性, 需要对制品进行适当的调湿处理。

以调湿处理时间为横坐标, 第一次加热的熔融焓为纵坐标作曲线并进行拟合如图 5 所示。

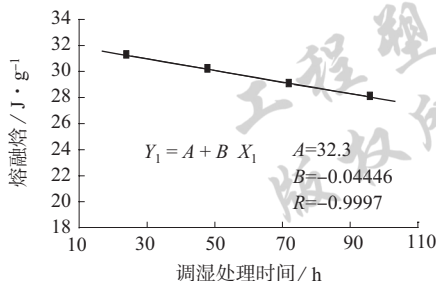


图5 调湿处理时间与第一次加热熔融焓的关系图

从图 5 可以看出, 调湿处理时间在 24~96 h 之间时, 第一次加热的熔融焓 Y_1 与调湿时间 X_1 近似符合曲线 $Y_1=32.3-0.04446X_1$, 相关系数 $R=-0.9997$, 相关性良好。说明结晶度与调湿处理时间也近似符合此关系式, 可以根据此关系式近似推导出调湿处理时间与结晶度的关系, 便于合理安排调湿处理时间。

2.4 退火温度对拉伸强度和结晶度的影响

(1) 拉伸强度与退火温度的关系

退火后的试样拉伸强度见表 2。

表 2 不同退火温度处理后的 PA66 试样拉伸强度数据 MPa

试样 编号	退火温度 / °C					
	40	70	100	130	160	200
1 [#]	103.25	107.50	111.86	119.90	124.40	125.09
2 [#]	107.87	112.67	112.60	118.87	124.59	130.53
3 [#]	107.28	110.66	113.46	118.39	124.76	130.98
均值	106.13	110.28	112.64	119.05	124.58	128.87

以退火温度为横坐标, 拉伸强度均值为纵坐标

作曲线, 并将所得曲线进行多项式拟合, 结果如图 6 所示。

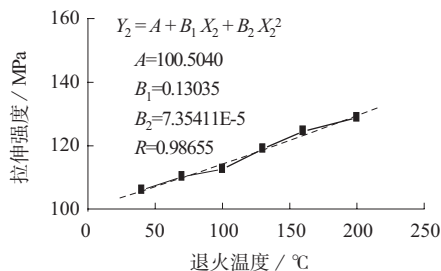


图6 拉伸强度与退火温度的关系图

从图 6 可以看出, 在 200 °C 内, 拉伸强度 Y_2 随着退火温度 X_2 的增加而增加, 符合曲线 $Y_2=100.5040+0.13035X_2+7.35411 \times 10^{-5}X_2^2$, 相关系数 $R=0.98655$, 相关性良好。

(2) 退火温度与结晶度的关系

图 7 为退火温度的 DSC 曲线。从图 7 可以得出, 退火温度分别为 40、70、100、130、160 和 200 °C 时, 第一次加热的熔融焓依次为 31.28、31.29、34.06、36.99、37.76 和 38.03 J/g。其中, 40 °C 和 70 °C 的退火温度熔融焓基本无差别, 说明 70 °C 及其以下由于温度过低对该类 PA66 起不到退火的作用。随着退火温度的升高, 熔融焓明显增大, 说明退火可以提高结晶度, 使聚合物的结晶趋于完善, 也可以消除注塑过程中产生的内应力。但也可能会导致制品因再结晶而收缩出现“凹陷”或形成空洞^[5], 或因结晶度提高而变脆。退火温度应高于使用温度 10 °C 以上, 并低于热变形温度 20 °C 以下, 以防塑料制品发生老化。

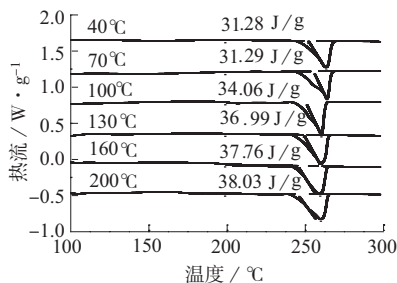


图7 退火温度的 DSC 曲线

分别以退火温度和该温度下的第一次加热的熔融焓为横坐标和纵坐标作图, 并对其进行多项式拟合, 结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出, 随着退火温度的提高, 结晶度增大后趋于平衡, 120 °C 以上, 结晶度增幅趋缓, 200 °C 以上, 结晶度开始下降, 可能发生了热老化, 破坏了大分子链。在 40~200 °C 之间, 熔融焓 Y_3 与退火温度 X_2 近似符合关系式 $Y_3=34.41847-0.1611X_2+$

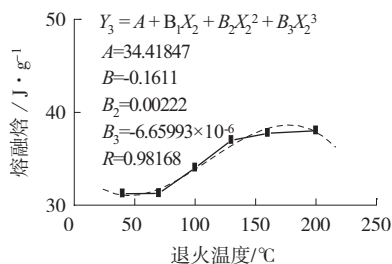


图8 退火温度与熔融焓的关系图

$0.00222X_2^2 - 6.65993 \times 10^{-6}X_2^3$, $R=0.98168$, 相关性良好,说明结晶度与退火温度也近似符合此关系式,可以根据此关系式近似推导出 40~200℃之间的结晶度变化趋势。

3 结论

(1) 结晶度随着模具温度和退火温度的升高而增大;随冷却速度和调湿处理时间的增加而降低;

(2) 调湿处理时间在 24~96 h 之间时,结晶度 Y_1 与调湿时间 X_1 近似符合曲线 $Y_1=32.3-0.04446X_1$,在塑料制品进行调湿处理时,可以近似根据此关系式获得调湿时间在 24~96 h 之间的结晶度的变化趋势。

美科学家发明塑料太阳能光伏电池技术

美国乔治亚理工学院的科学家,已发现可制造塑料太阳能光伏电池的技术。未来若能大规模地生产应用,将有助于太阳能产业的发展。富比世杂志报道,太阳能产业的成长,一直受限于太阳能板材料——多晶硅的供应。直到 2008 年,世界仍仅 12 家工厂可生产太阳能等级的多晶硅。因此,塑料太阳能光伏电池的问世,将为业界带来新的转折,改变有机印刷电子的制造需求。

印刷电子技术普遍用在有机太阳能光伏电池和有机发光二极管(OLED)的制作上。专家预测,2012 年的印刷电子市场将达 94 亿美元。印刷电子需要使用钙、镁或锂等导体,但这类成分很容易氧化,且很怕潮湿。这就是太阳能光伏电池和电视屏幕,通常都有坚硬表层隔离空气和水份的原因。

塑料太阳能光伏电池的完整厚度,只有 1 μm (约人类发丝的 1/100)。研究人员利用便宜、环保且容易取得的材料——某种可溶于水的聚合物。再将溶液涂在导体的表面,形成一面非常薄(约 1~10 nm)的涂层。原本稳定的导体在交互作用下,便成为有效、低功耗的电极。

这些聚合物与现行的卷对卷制程兼容,用来取代易起反应的钙和镁,将完全改变印刷电子的制造需求,降低成本和增加应用。未来包括 OLED、固态照明的节能光源、环境监控的感应器和有机太阳能光伏电池,都可应用这项技术。而塑料太阳能光伏电池的最大优势,就是其制造成本将大幅低于晶硅电池。

这项研究的长期目标,是开发出成本低于制造传统晶硅太阳能光伏电池的太阳能光伏电池模板。目前发表的可印

势;

(3) PA66 的拉伸强度随退火温度的升高而增大,随着结晶度的增大而增大;在退火温度为 40~200℃之间,拉伸强度 Y_2 与退火温度 X_2 则近似符合关系式 $Y_2=100.50404+0.13035X_2+7.35411 \times 10^{-5}X_2^2$;而结晶度 Y_3 与退火温度 X_2 则近似符合关系式 $Y_3=34.41847-0.1611X_2+0.00222X_2^2-6.65993 \times 10^{-6}X_2^3$ 。可以近似根据这两个关系式获取 40~200℃间结晶度的变化趋势。

参考文献

- [1] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [2] 李晖,魏莉萍,王湘明,等. 吸水率对尼龙 66 力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 64-66.
- [3] 张增红,熊小平. 塑料注塑成型[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] 刘凤山,田少波. 铁路客车轴承用工程塑料保持架的工艺探索与翘曲分析[J]. 铁道机车车辆, 2008(3): 47-50.
- [5] 黄锐. 塑料成型工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.

刷电极新技术,和塑料太阳能光伏电池,只是迈向最后目标的一小步。 (中国化工信息网)

俄罗斯展出新型复合材料制成民用直升机

俄罗斯著名直升机制造商——“俄罗斯直升机”公司 2012 年 5 月 17 日在莫斯科举行的直升机展览会上,展出了该公司的新型民用直升机——卡-62 型多功能直升机。

卡-62 是在卡-60 型军用直升机的基础上研制中型民用直升机。它的起飞质量为 6.5 t,有效负载约 2.7 t,其 60% 的机身由高分子复合材料制成。该直升机配备两台功率为 955 kW 的发动机,飞行速度为 270 km/h,最大悬停高度为 2600 m,可运载 12 至 15 人。 (慧聪网)

材料复合化是新材料技术发展的趋势

汽车是耗油大户,如果汽车本身的质量能够减轻 10%,那么它将不仅仅节省燃油 7%,还将减少排放,而耐腐蚀、轻量化的复合材料是未来汽车的重要发展方向。近日,在成都新材料产业研究院主办的材料创新大讲坛上,中国工程院院士、力学和复合材料学家、哈尔滨工业大学教授杜善义,与来自省内外的众多新材料领域专家分享了复合材料的最新应用及研发动态。

新材料本身就是高新技术之一,同时又是其它高新技术的基础和先导,是国家战略性新兴产业。而材料复合化是新材料技术发展的重要趋势,到 2020 年,只有复合材料才能有性能在现有的基础上提高 20% 到 25% 的潜力。杜教授认为,复合材料的产业发展和市场运营要实现有序和可持续发展。还要关注复合材料本身的重要问题,如高端纤维、性能控制、低成本、修复、应用水平等。 (成都晚报)