

脱模剂对尼龙 66 结构与性能的影响^{*}

何素芹¹ 吕励耘¹ 李晓辉² 李鹏洲² 朱诚身¹ 王万勋¹ 陈 冬¹

(1. 郑州大学材料工程学院, 郑州 450052; 2. 中国神马集团, 平顶山 467000)

摘要 筛选了 4 种尼龙(PA) 66 用内脱模剂, 研究了脱模剂与 PA66 的粘附作用, 以及对 PA66 脱模性、力学性能、流变性能和结晶性的影响。结果表明, 脱模剂使 PA66 注射成型制品的最佳成型周期缩短、成品率提高、表面光洁, 并且提高了 PA66 的流动性和力学性能。其中脱模剂 S101 还兼有成核剂的作用, 使 PA66 的结晶速率加快。

关键词 脱模剂 尼龙 66 成型周期 力学性能 结晶 熔融

尼龙(PA) 66 以其优良的力学性能、自润滑性、化学稳定性, 在很多领域得到了广泛应用。为了弥补 PA66 的缺陷(如吸水率高等), 优化其性能, 增加其牌号, 拓展其应用领域, 人们一直在对 PA66 进行各种改性^[1~6]。目前国内外主要致力于研究拉伸强度高、低温冲击韧性好、透明的 PA66 工程塑料, 同时提高 PA66 的阻燃性、抗静电性、抗菌性、耐老化性、耐磨性等, 很少涉及快速脱模方面。笔者针对国内 PA66 脱模性差的问题, 研究了脱模剂改性工艺及改性产品性能。

脱模剂是一种分布于模具与有机高分子制品或其它制品之间的功能性物质, 是防止高聚物或其它材料模制品粘到模具上, 起到易脱模作用的一类加工助剂。在实际使用过程中, 一般将脱模剂分为外脱模剂和内脱模剂。外脱模剂是把作为脱模剂的物质直接喷涂在模具表面, 其作用主要是在模具表面形成一层光滑、致密的隔离膜, 这层隔离膜与模具表面有较强的粘附性, 同时又不与制品发生任何反应或粘连, 从而使制品很方便地脱模。内脱模剂是把脱模剂直接添加在制品的原材料内, 当原材料在加工成型时, 它在制品表面形成一层润滑薄膜或蒸气, 以使制品与模具不易产生粘连。笔者采用添加内脱模剂的方法改善 PA66 的脱模性。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: EPR27, 中国神马集团尼龙 66 盐有限公司;

脱模剂: W301、S101、F21 和 WO, 前三种为固体粉末, WO 为液体, 市售。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-5A 型, 江苏张家港瑞达机械厂;

注塑机: JPH-30 型, 广东顺德顺天塑料机械有

限公司;

电子式万能试验机: CMT5104 型, 深圳新三思实验设备有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 河北承德试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: HPXRZ-400C 型, 吉林大学科教仪器厂;

偏光显微镜: LEIKA 型, 德国 LEIKA 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: NETZCH DSC-204 型, 德国 NETZCH 公司。

1.3 试样制备

将 PA66 在 80℃ 真空干燥 24 h, 然后加入 0.2% 的脱模剂, 用高速混合机在一定温度下混合均匀, 在注塑机上注塑成用于拉伸和冲击的标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 16421-1996 测试;

悬臂梁冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试;

流变性能在 MFR 上测试;

在偏光显微镜下观察试样表面结构并拍照。

分别将纯 PA66 和加有 4 种脱模剂的材料样品 7~10 mg 置于铝坩埚中, 在高纯 N₂ 保护下用 DSC 仪以 10℃/min 的速率从室温升至 280℃, 然后以 10℃/min 的速率降至室温, 再以 10℃/min 的速率升温至 280℃。记录各阶段的 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 脱模剂对 PA66 的粘附作用

在高速捏合机中, 利用摩擦及外加热使温度升到脱模剂的滴点以上, 从而使脱模剂均匀地附着在 PA66 粒子表面。脱模剂 S101、W301 和 F21 都能均匀分散于 PA66 粒子表面上, 粒子表面光滑。放置数天后, 加入 S101 和 W301 的样品无结块、助剂析

^{*} 河南高校创新人才基金项目、教育部留学人员科研启动基金项目

收稿日期: 2004-03-17

出等现象,加入 F21 的样品有 F21 析出、结块现象。表明 S101 及 W301 与 PA66 的粘附作用比 F21 好。

2.2 脱模剂对 PA66 力学性能的影响

表 1 为脱模剂对 PA66 力学性能的影响。从表 1 可见,脱模剂对 PA66 的力学性能有明显影响。纯 PA66 的性能特别是缺口冲击强度较低,而加入 W301、S101 的 PA66 缺口冲击强度较高。无论加入哪种脱模剂,PA66 的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率都有所提高。其中以加入 S101 的 PA66 综合性能最好,其拉伸强度提高 5.9%,拉伸弹性模量提高 54.1%,断裂伸长率提高 21.8%,缺口冲击强度提高 33.6%。加入 W301、F21 的 PA66 的断裂伸长率和缺口冲击强度提高较多,但拉伸强度和拉伸弹性模量变化不大。加入 WO 的 PA66 各项性能均与纯 PA66 相当。

表 1 脱模剂对 PA66 力学性能的影响

项 目	纯 PA66	脱模剂			
		W301	S101	F21	WO
拉伸强度 /MPa	74.8	77.1	79.2	76.7	78.0
拉伸弹性模量 /GPa	1.52	1.57	2.34	2.05	1.95
断裂伸长率 /%	73.3	137.8	89.3	129.7	77.98
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	125	235	167	157	133

2.3 脱模剂对成型周期的影响

在标准试样注塑过程中,可通过改变冷却时间来变更成型周期,从而得到不同成型周期的试样。图 1 是各试样总冷却时间 t 与成型周期 T 关系图。总冷却时间包括冷却时间和保压时间,图 1 中当 $t \geq 25$ s 时保压时间为 20 s 不变,改变的是冷却时间;当 $t \leq 20$ s 时,冷却时间为 0,改变的是保压时间。由图 1 可见,成型周期与总冷却时间在两段均成正比。因此可以通过改变试样的冷却时间来研究成型周期对试样性能的影响。

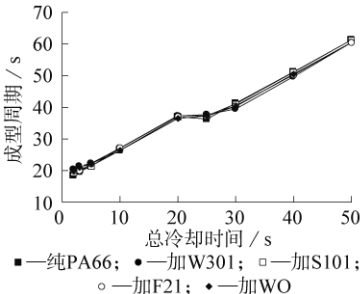


图 1 总冷却时间与成型周期关系图

表 2 是不同总冷却时间时各试样的拉伸强度。由表 2 可知,随总冷却时间减小,纯 PA66 的拉伸强度先提高后降低,在 $t=40$ s 时达最大值,当 $t < 25$ s 时基本不变;加入 W301 的 PA66 的拉伸强度也呈峰

值变化,在 $t=25$ s 时达最大值;加入 S101 的 PA66 的拉伸强度受成型周期影响较小,变化不明显。在同一成型周期,加入 W301、S101 的 PA66 的拉伸强度比纯 PA66 大。

表 2 不同总冷却时间试样的拉伸强度 MPa

t/s	纯 PA66	脱模剂	
		W301	S101
50	74.8	77.1	79.2
40	76.2	79.0	78.8
30	75.5	79.6	80.5
25	75.8	80.8	80.3
20	74.8	78.6	80.2
10	74.7	78.0	81.0
3	74.3	76.4	78.7

图 2 为拉伸强度随成型周期的变化曲线。由图 2 可见,加入 W301、S101 的 PA66 达到最佳性能时的成型周期比纯 PA66 短 10 ~15 s,说明脱模剂的加入可明显缩短 PA66 的成型周期。成型周期的缩短意味着生产效率的提高,在相同时间内可生产更多的产品,从而降低生产成本。

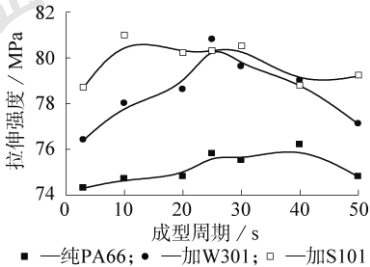
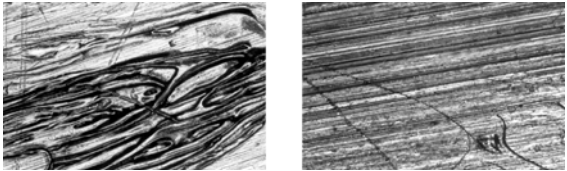


图 2 拉伸强度随成型周期的变化曲线

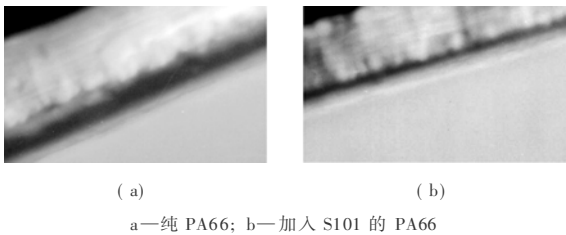
2.4 脱模剂对 PA66 外观及成品率的影响

在注塑过程中,特别是在成型周期较短时,不加脱模剂时试样的成品率较低(60%左右),表面有较多水纹,且飞边较大;加入脱模剂的试样无论成型周期如何变化,基本无废品,其成品率几乎为 100%,且表面水纹少、飞边小。图 3 和图 4 分别为纯 PA66 与加入 S101 的 PA66 注射成型制品的表面和飞边的偏光显微镜照片。由图 3 和图 4 可见,脱模剂 S101 的加入不但可以提高 PA66 的生产效率,而且可使其成品率提高,表面性能得到改善。



(a) 纯 PA66; (b) 加入 S101 的 PA66

图 3 加入脱模剂 S101 的 PA66 与纯 PA66 注射成型制品的表面偏光显微镜照片



(a) (b)
a—纯 PA66; b—加入 S101 的 PA66
图 4 加入脱模剂 S101 的 PA66 与纯 PA66
注射成型制品的飞边偏光显微镜照片

2.5 脱模剂对 PA66 流动性能的影响

一般来讲,同一种高聚物且分子量相同时,其 MFR 越大,流动性越好,反之则越差。表 3 为脱模剂对 PA66 MFR 的影响。从表 3 可以看出,内脱模剂大大提高了 PA66 的流动性,这主要是由于内脱模剂降低了固体 PA66 粒子的摩擦系数,改善了 PA66 粒子之间的自由流动性,并降低了 PA66 粒子与毛细管内表面之间的摩擦系数,从而使 PA66 的 MFR 提高。

表 3 脱模剂对 PA66 MFR 的影响

项目	纯 PA66	脱模剂		
		W301	S101	F21
MFR/g · (10 min) ⁻¹	1.47	9.07	7.20	7.77

2.6 脱模剂对 PA66 熔融和结晶的影响

图 5 是纯 PA66 和加入脱模剂的 PA66 样品的 DSC 曲线。由图 5 可见,加入 S101 的 PA66 熔融峰温略有升高,其它峰温均降低,即熔点降低,峰形基本不变,其热力学参数列于表 4。从图 5 和表 4 可见,脱模剂对 PA66 的熔融焓和结晶度影响不大。

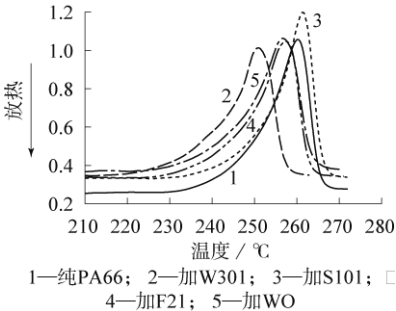


图 5 纯 PA66 和加入脱模剂 PA66 的 DSC 曲线

图 6 是纯 PA66 和加入脱模剂的 PA66 样品的等速降温 DSC 曲线。从图 6 可以看出,各样品均呈单峰。与纯 PA66 相比,加入 S101 的 PA66 最大结晶温度向高温移动,且结晶峰变窄,其它样品的结晶峰温均移向低温且峰变宽。从表 4 可以看出,加入 S101 的 PA66 的 T_c 升高 6℃, ΔT_c 降低 5℃, D 降低 2.3℃,说明该脱模剂在发挥脱模作用的同时,还起到了成核剂的作用,使 PA66 易于结晶且结晶速率

表 4 纯 PA66 和加脱模剂 PA66 的热力学参数

项目	纯 PA66	脱模剂			
		W301	S101	F21	WO
$T_m / ^\circ\text{C}$	260.3	250.7	261.3	257.5	256.7
$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	56.4	51.2	53.6	54.6	56.2
$C_m / \%$	30.0	27.2	28.5	29.0	30.0
$\Delta S_m / \text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$	0.106	0.098	0.100	0.102	0.106
$T_c / ^\circ\text{C}$	214.7	199.1	220.7	208.1	207.0
$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$	45.6	51.6	40.6	49.4	49.7
$D / ^\circ\text{C}$	10.4	10.7	8.1	11.1	11.1
$T_m^{(2)} / ^\circ\text{C}$	257.6	249.1	258.1	254.5	255.1

注: T_m —熔点, ΔH_m —熔融焓, C_m —结晶度, ΔS_m —熔融熵, T_c —结晶温度, ΔT_c —过冷度, D —结晶峰半高宽, $T_m^{(2)}$ —二次熔融时熔点。

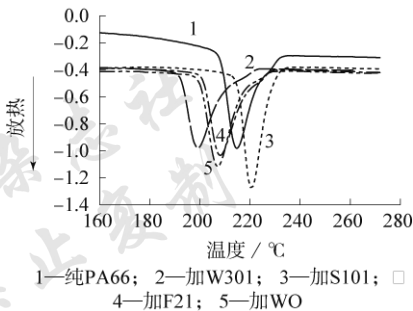


图 6 纯 PA66 和加入脱模剂的 PA66 样品的降温 DSC 曲线

加快。

图 7 是纯 PA66 和加入脱模剂的 PA66 样品重熔融过程 DSC 曲线。与图 5 相似,加入 S101 的 PA66 在低于熔点约 10℃ 处出现一小峰,可能是 S101 的成核作用促进不同晶型或不同规整度晶体生成所致。

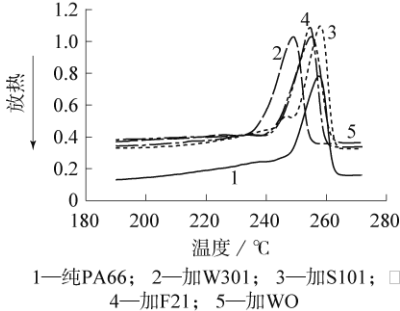


图 7 纯 PA66 和加入脱模剂的 PA66 样品的重熔融 DSC 曲线

3 结论

- (1) 脱模剂 W301、S101 和 F21 均能均匀分散于 PA66 粒子表面上,使粒子表面光滑,但 W301 和 S101 与 PA66 的粘附作用比 F21 好。
- (2) 4 种脱模剂均使 PA66 拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率提高,其中 S101 效果最佳,使 PA66 的拉伸强度提高 5.9%,拉伸弹性模量提高 54.1%,断裂伸长提高 33.6%。

(3) 脱模剂使 PA66 的流动性显著变好。

(4) W301 和 S101 使 PA66 达到最佳性能时的成型周期缩短了 $1/4 \sim 3/8$ 。

(5) 脱模剂 S101 使 PA66 注射成型制品的成品率显著提高, 表面性能变好。

(6) 脱模剂 S101 使 PA66 的结晶速率加快, 起到了成核剂的作用。

参考文献

- 1 Rengarajan R, Vicic M, Lee S. Solid phase graft copolymerization. I. Effect of initiator and catalyst. J Appl Polym Sci, 1990, 39 (8) :

1783

- 2 王雪芹, 李滨耀. 硅灰石填充尼龙 66 的力学性能. 应用化学, 1995, 12 (4) : 84
- 3 黄彦瑜, 杜瑛. 含磷尼龙 66 界面缩合及阻燃性能研究. 湖北化工, 2001 (3) : 25
- 4 吕家桢, 窦强, 冯新, 等. 钛酸钾晶须增韧尼龙 66 及其断面分形研究. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (2) : 154
- 5 王留阳, 何素芹, 朱诚身, 等. 尼龙 66/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征. 中国塑料, 2001, 15 (10) : 23
- 6 朱诚身, 吕励耘, 何素芹, 等. 抗氧尼龙 66 的制备与性能. 杭州: 2003 年全国高分子学术论文报告会论文集. 2003. 104

INFLUENCE OF DEMOLDING AGENTS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF NYLON66

He Suqin¹, Lü Liyun¹, Li Xiaohui², Li Pengzhou², Zhu Chengshen¹, Wang Wanxun¹, Chen Dong¹

(1. School of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. China Shenma Group, Pingdingshan 470000, China)

ABSTRACT Four kinds of demolding agents were chosen to study the adhesive effect between nylon66 and demolding agents, and the influence of demolding agents on demolding property, mechanical property, fluidity and crystallization properties of nylon 66 was studied. The results showed that addition of demolding agents shortened the optimum molding period, increased yield, brightened the surface of injection samples and improved the mechanical and fluidity properties of nylon66. Among them, demolding agent S101 also had the role of nucleating agent which made nylon66 crystallize fast.

KEYWORDS demolding agent, nylon 66, molding period, mechanical property, crystallization, melting

广东最大塑料管材基地建成投产

日前, 国通管业在华南生产基地——广东国通新型建材有限公司的首期工程在广州南沙开发区建成投产。该公司投产后将成为广东最大的塑料管材生产基地, 其中排水系列产品中的大口径双壁波纹管将填补广东省空白。

广东国通新型建材有限公司的主要生产线均从德国、意大利、美国、英国等发达国家引进, 整个产品生产工艺流程采用电气自动控制, 并能通过电脑网络实现与制造商的远程通信和诊断。在技术创新上, 公司拥有自己的先进检测仪器和优秀科技人才, 与北京化工大学、上海同济大学、中科院等科研机构合作成立了产品研发中心, 走产、学、研联合发展道路。公司主要生产供水、排水和燃气三大系列的各种规格塑料管材, 最大口径可达 1400 mm。该公司建成投产后将成为华南地区最大的大口径塑料管材生产基地, 其中排水系列产品的大口径双壁波纹管填补了广东省空白。其销售网络以广州为中心, 辐射经济发达的“珠江三角洲”及福建、海南、湖南等华南五省市。在多项国家重点工程中, 国通管材以过硬的质量、优质的服务赢得广大客户一致好评。(王武林)

齐鲁大口径波纹管料上市

中国石化齐鲁股份有限公司利用自身在开发管材方面的技术优势, 于近日在高密度聚乙烯装置上成功开发出大口径聚乙烯双壁波纹管专用料 QHE16 系列, 上市后得到了用户的普遍认可。

QHE16 系列波纹管专用料目前已成功用于生产 600 ~

1200 mm 双壁波纹管, 能够实现在线单壁扩口和双壁扩口。该专用料的熔体强度高, 成型加工性能好, 在挤出加工时无熔垂现象。用该专用料生产的大口径聚乙烯双壁波纹管, 环刚度较高, 承压能力强, 制品抗老化性能好, 耐酸碱, 抗腐蚀, 耐寒耐热, 可在 -40 ~ 60℃ 条件下长期使用, 使用寿命可长达 50 年。QHE16 系列波纹管专用料根据厂家的需求, 目前已开发了 QHE16A 和 QHE16B 两个牌号。其中 QHE16A 分子量较大, QHE16B 分子量较小, 也可满足中空壁缠绕管的生产。(王群涛)

Kortec 公司推出 128 模腔共注塑系统

在美国迈阿密举办的 Nova-Pack Americas 2004 研讨会上, Kortec 公司宣布即将推出创新的 128 模腔共注塑系统, 专门用于生产瓶口宽为 43 mm 的多层 PET 容器。

Kortec 全新的高级系列 128 模腔共注塑系统是根据最新的阻隔物材料要求设计, 专门针对要热灌装和需经消毒的产品而开发的。它使高阻隔的多层 PET 容器生产商首次在 8 ~ 16 L 容量的项目上能够直接与玻璃容器竞争。这套新系统开拓了新的市场, 显示出更多的多层共注塑优点。公司声称, 不止加工商有能力去生产高质量的多层容器, 他们甚至可以媲美玻璃容器生产商, 更能有效地控制成本。

Kortec 是世界上最大的共注塑系统供货商, 其三层瓶坯技术十分先进, 加工成的 PET 多层容器可以提供比单层 PET 容器高 60 倍的氧气阻隔率, 延长了天然鲜果汁、茶和蕃茄酱等产品的贮藏寿命。(毅家)