

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.015

# 超临界 N<sub>2</sub> 微孔发泡 PA6 的制备及性能研究<sup>\*</sup>

王承刚, 吴昊, 余进娟, 张学峰, 袁昌坤, 赵鋈冲, 何杰

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要:** 采用超临界 N<sub>2</sub> 微孔发泡注射成型方法制备微孔发泡尼龙 (PA)6 材料, 研究了注射温度、成核剂含量对泡孔密度、直径的影响。采用扫描电子显微镜考察了注射温度对泡孔大小、密度以及分布的影响。结果表明, 随着注射温度的升高, 泡孔直径变大, 泡孔密度减小; 成核剂含量增加泡孔密度变大, 成核剂到达一定含量后泡孔密度增大不显著, 成核剂含量对泡孔直径无显著影响。

**关键词:** PA6; 超临界 N<sub>2</sub>; 微孔发泡; 成核剂

**中图分类号:** TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0064-03

## Preparation and Properties of Supercritical N<sub>2</sub> Microcellular Foaming PA6

Wang Chenggang, Wu Jiong, She Jinjuan, Zhang Xuefeng, Yuan Changkun, Zhao Yunchong, He Jie

(CNGC of 53 Institute, Jinan 250031, China)

**Abstract:** Microcellular foaming PA6 material was prepared by using the supercritical N<sub>2</sub> microcellular foaming injection molding method. The influence of injection temperature and nucleating agent on the density and diameter of the cell were studied. The influences of the injection temperature on the cell size, density and distribution were observed by using an electron microscope. The results show that as the injection temperature increases, the cell diameter becomes large, the cell density decreases. Which the increase of nucleating agent content, the cell density increases, while the nucleating agent content reaches a certain, the increase of the cell density is not significant, but the nucleating agent content has little effect on the cell diameter.

**Keywords:** PA6; supercritical N<sub>2</sub>; microcellular foaming; nucleating agent

微孔发泡塑料的加工过程一般分 3 个步骤: 树脂 / 超临界气体均相体系的建立; 泡孔的产生; 泡孔的生长以及稳定。其中, 泡孔的产生是最重要的一个步骤, 直接影响制品中泡孔的大小数量以及分布, 进而影响材料的性能。经典成核理论认为<sup>[1]</sup>, 由于外部条件的变化, 如温度的升高、压力的降低, 使得气体在体系中的溶解度减小, 当溶解度减小到一定程度, 气体就会越过壁垒, 从均相体系中析出, 形成数个细小的气泡核心。这种气泡核心刚产生时还处于临界状态, 具有可逆性, 有可能重新回到均相体系中, 也有可能继续长大形成一个稳定的气泡。

泡孔尺寸、密度及其分布情况直接决定微孔发泡材料的性能, 由于尼龙 (PA) 材料熔体强度低, 泡孔容易坍塌、破裂, 不利于产生均匀细密的泡孔, 因而需要对其微孔发泡过程进行研究。本课题组根据经典成核理论, 探讨了注射温度、充气量、成核剂对微孔发泡 PA6 泡孔尺寸、密度的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验原材料

PA6 切片: 工业级, 岳化化纤股份公司;

氮气: 市售。

纳米成核剂: 工业级, 德国瓦特公司。

#### 1.2 仪器及设备

注塑机: VICTORY 160 型, 奥地利恩格尔公司;

气辅装置: Mu Cell 型, 美国 Trexel 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): EV018 型, 德国蔡司公司。

#### 1.3 试样的制备

将在 120℃ 干燥 5 h 的 PA6 在注塑机上按照设定好的工艺条件进行微发泡成型。其中温度在 230 ~ 260℃、注塑压力为 70 ~ 85 MPa, 同时打开气辅装置, 设置打气量为 0.5% ~ 1%、打气压力为 90 ~ 120 MPa, 注射成微孔发泡 PA6 片材备用。

#### 1.4 性能测试与表征

(1) 表观密度测试。

试样尺寸为 150 mm × 10 mm × 4 mm, 按照 GB/T 1033-2010 测试其密度, 每组试样测 5 根, 最

<sup>\*</sup> 宁波自然科学基金资助项目 (201301A6105083)

联系人: 王承刚, 硕士, 主要从事工程塑料改性研究

收稿日期: 2014-11-12

后结果取平均值并做记录。

### (2) 泡孔直径测试。

在液氮环境中,将注射后用以测量的试样冷冻脆断,将其断口截面进行喷金处理,通过 SEM 放大一定倍数后观察断口形貌并拍照。

泡孔直径算法:取 SEM 照片中所有微孔直径的平均值。其中去除直径偏差大于 25% 的泡孔,统计的微孔个数至少大于 20 个。

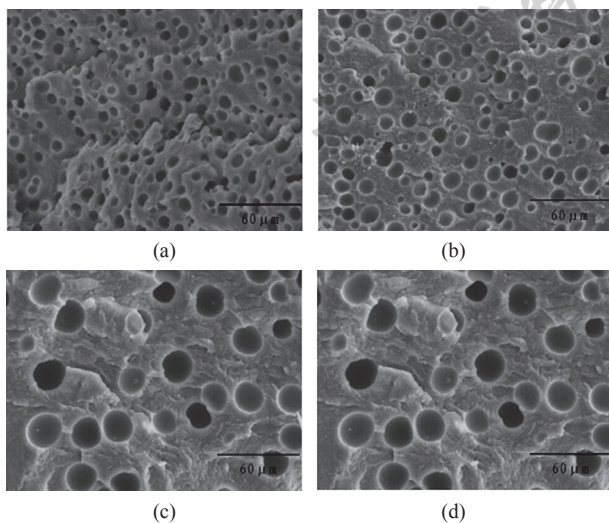
### (3) 泡孔密度测试。

试样泡孔密度的计算方法,可根据文献 [2] 中所述的方法进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微孔发泡 PA6 的 SEM 断面形貌

图 1 为一定注塑压力、速度时,不同注射温度条件下制备的微孔 PA6 断面形貌的 SEM 照片。由图 1 可见,在相同注射条件下,随温度的升高,泡孔尺寸增大,且泡孔形状由原来的不规则形状变成了比较规则的圆形泡孔,但是泡孔之间的距离明显增大,超过 240℃ 后泡孔的个数也急剧减小。



a—230℃; b—240℃; c—250℃; d—260℃

图 1 不同注射温度下试样的 SEM 照片

### 2.2 加工温度对微孔发泡 PA6 泡孔密度的影响

图 2 为注射温度对微孔发泡 PA6 泡孔密度的影响。从图 2 可得出,泡孔密度随着注射温度的升高而降低。针对这一现象,可采用 Volmer 和 Weber 等提出的成核理论来解释。

依据经典成核理论<sup>[3-4]</sup>,体系中的泡孔成核速度即为单位时间、单位体积内气泡成核的个数,可用公式表示成:

$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp(-\Delta G_{\text{hom}}^* / kT)$$

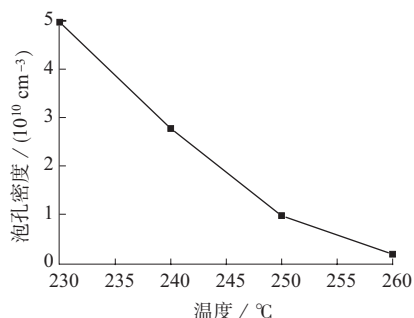


图 2 注射温度对微孔发泡 PA6 泡孔密度的影响

式中:  $N_{\text{hom}}$ ——气泡成核速度,个 / (cm<sup>3</sup> · s);

$f_0$ ——流体扩散到气泡中的因子, s<sup>-1</sup>;

$C_0$ ——每立方厘米熔体中气体的含量,个 / cm<sup>3</sup>;

$\Delta G_{\text{hom}}^*$ ——气体克服成核所需要的最低能量, J;

$k$ ——Boltzmann 常数,为  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K;

$T$ ——绝对温度, K。

从以上得知,提高注射温度,公式中的指数正值变小,这样就会导致泡孔成核速度  $N_{\text{hom}}$  增大。因为加工温度与气体在体系中的饱和温度是一样的,超临界氮气在 PA6 中的溶解度随着温度升高是减小的,也就是说温度升高,溶解的气体就减少,  $C_0$  下降,泡孔密度也随之下降。

### 2.3 注射温度对微孔发泡 PA6 泡孔直径的影响

微孔发泡材料的泡孔直径是影响材料宏观性能的重要物理参数,泡孔直径的大小与树脂材料基体、成核剂、加工温度、气体含量等因素有密切关系。图 3 是注射温度对微孔发泡 PA6 泡孔直径的影响曲线。

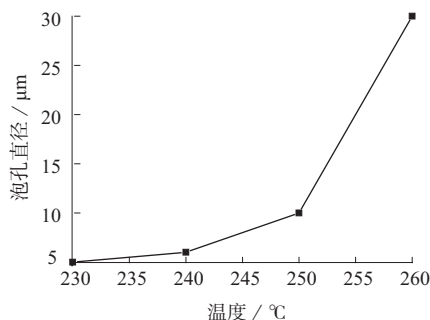


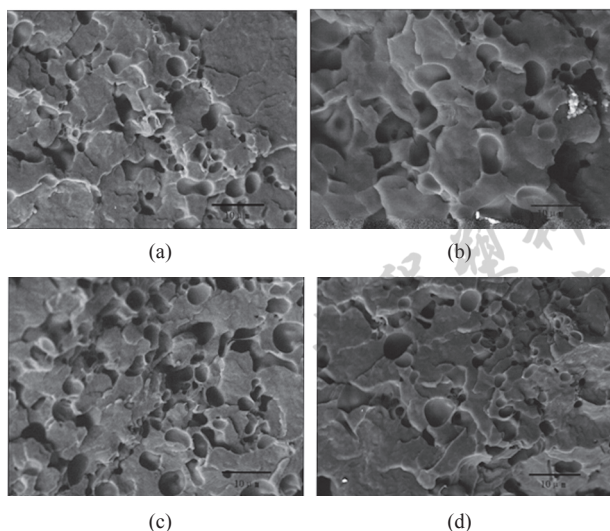
图 3 注射温度对微孔发泡 PA6 泡孔直径的影响

由图 3 可以看出,随着注射温度的升高,泡孔直径逐渐增大。根据 Arefmanesh-Advani 方程计算,在其它条件不变的情况下,温度越高,分子运动速度越快,扩散得也越快,但是由于本试验中,有意加长了成型时间,以保证气体在熔体中充分扩散,这样扩

散系数对泡孔直径影响几乎可以忽略不计。而随温度的升高,体系的黏度减小既熔体强度减小,这样在相同气泡大小的情况下,气泡壁承受了更小的压力,也就是在承受同等压力下,气泡可以生长得更大。反之,在较低温度下,体系的黏度较大,熔体强度增大,在这种条件下气泡要成核长大,其气泡壁要承受加大的压力,导致气泡生长缓慢,直径减小,这与上图中气泡直径随着温度升高而增大的趋势是一致的。

#### 2.4 成核剂含量对微孔发泡 PA6 的泡孔密度、直径的影响

图4为不同含量成核剂的微孔发泡 PA6 的 SEM 照片。图5是不同含量成核剂对泡孔密度的影响。图6是不同含量成核剂对泡孔直径的影响。



成核剂的质量分数: a—1%; b—3%; c—5%; d—7%

图4 不同含量成核剂的微孔发泡 PA6 的 SEM 照片

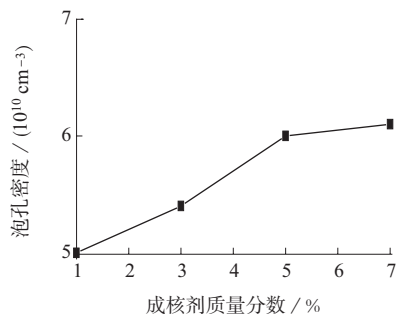


图5 不同含量成核剂对微孔发泡 PA6 泡孔密度的影响

由图4、图5和图6可以看出,成核剂含量对泡孔的密度、泡孔直径有一定的影响,其中泡孔密度随成核剂含量变化比较显著,而泡孔直径随成核剂含

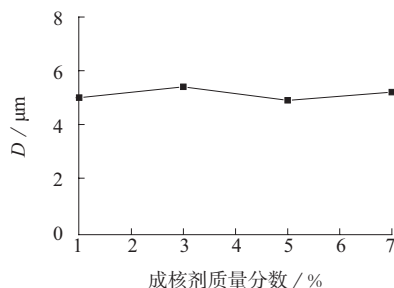


图6 不同含量成核剂对微孔发泡 PA6 泡孔直径的影响

量的变化不显著。由图5可以看出,随着成核剂含量的增大,泡孔密度呈增大趋势,但是当成核剂质量分数达到5%以后,泡孔密度增大速度明显减缓,因为根据经典成核理论,当成核剂达到一定含量,高于其在聚合物中的溶解度,则发生非均相成核,容易导致气孔之间相互合并坍塌,不利于形成均匀细密的气孔,所以在微孔发泡过程中,成核剂的含量不应高于其在聚合物中的溶解度。由图6可以看出,成核剂的含量对微孔发泡 PA6 直径的影响不大,这是因为一定压力、温度下泡孔直径大小主要取决于熔体的黏度,黏度越高,泡孔直径越小,反之则越大。

### 3 结论

(1) 加工时的注射温度对微孔发泡 PA6 的密度、直径有较大影响,温度越高泡孔直径越大,当温度超过 250℃后微孔发泡 PA6 的直径随着温度的上升急剧增大。微孔发泡 PA6 的密度随着注射温度的升高呈减小趋势。

(2) 成核剂的含量对微孔发泡 PA6 的密度影响较大,随着成核剂含量的增加微孔发泡 PA6 的密度增大,但是成核剂增加到一定程度后,微孔发泡 PA6 密度增加不明显。成核剂含量对微孔发泡 PA6 的直径无显著影响。

### 参考文献

- [1] 蔡业彬, 国明成, 彭玉成, 等. 泡沫塑料加工过程中的气泡成核理论[J]. 塑料科技, 2005(3):11-16.  
Cai Yebin, Guo Mingcheng, Peng Yucheng, et al. Foam process of bubble nucleation theory[J]. Plastics Technology, 2005(3):11-16.
- [2] Park C B, Lee P C, Wang J. Strategies for achieving microcellular LDPE foams in extrusion[J]. Cellular Polymers, 2006, 25(1):1-18.
- [3] Colton J S, Suh N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion[J]. Polym Eng Sci, 1987, 27(7):493-499.
- [4] Arefmanesh A, Advani S G, Michaelides E E. A numerical study of bubble growth during low pressure structural foam molding process[J]. Polym Eng Sci, 1990, 30(20):1330-1337.