

尼龙 6 微孔发泡材料的制备及泡孔形貌调控

杨子程, 龚莉雯, 张 利, 包锦标*
(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘要:本文利用共混改性方法得到高熔体强度尼龙 6 基体,通过探索不同的工艺条件,获得不同倍率的尼龙 6 发泡材料,系统研究不同离聚体改性剂比例下对其熔体强度的影响。通过热性能测试和流变测试推测了其中微交联结构的存在。通过调节发泡工艺制备不同发泡倍率的尼龙 6 发泡材料,用扫描电镜(SEM)观测泡孔形貌。结果表明,离聚体的加入大大提升尼龙 6 基体的熔体强度,实现了尼龙 6 超临界二氧化碳发泡的可能性,并获得了较大倍率的尼龙发泡材料。

关键词:聚酰胺 6; 超临界二氧化碳; 熔体强度; 发泡倍率

引言

尼龙作为五种通用工程塑料之一,不仅具有优异的机械性能、低电导率、耐腐蚀和易加工等优点,而且可在高低温环境下广泛应用。其中,尼龙 6 是最重要的车用塑料之一,常用于汽车内饰、排气管、门板等制件。近年汽车轻量化已成为汽车材料的主流趋势,开发高性能微孔发泡材料以代替铁、铝等金属材料受到市场极大关注^[1],因此研究尼龙 6 的微孔发泡行为既具有重要的学术价值,又具有较高的实际应用意义。尼龙 6 微孔发泡材料,不仅可以减少原材料的使用,还可以带来诸多优异性能,如吸音、耐冲击。然而,发泡倍率低、发泡窗口窄等发泡特性严重限制尼龙 6 发泡材料的实际应用。这主要是由尼龙 6 本身的线性分子链结构决定,这使得其在发泡时呈现熔体强度不足的特性,导致泡孔生长阶段泡孔易坍塌破裂。

目前,尼龙 6 固体发泡研究极少。相关研究以表明,提升聚合物粘度,通常有利于其熔体强度的提升,进而提升其发泡性能^[2~5]。关于尼龙 6 的粘度提升策略,国内外研究表明可以通过选择合适的扩链剂来实现。陈帅金等^[6]合成了多官能团有机磷化物扩链剂,测得改性尼龙 6 的特性粘度随着扩链剂含量增加而逐渐增大,最高增粘幅度可达到 75%;宗胜男等^[7]用环氧类扩链剂与尼龙 6 进行熔融共混,发现扩链剂不仅提高了尼龙 6 的特性黏度和加工转矩值,还大大降低了尼龙 6 的熔体流动速率;Lu 等^[8]使用 2,2-(1,3-)苯撑(MPBO)和 2,2-双噁唑啉(BOZ)两种化合物探究了其在转矩流变仪和螺杆挤出机中与尼龙 6 的偶联作用,提高了尼龙 6 的分子量。

离聚物 Surlyn 是一种离子型聚合物(如图 1 所示),分子链上含有金属离子如锌离子、钙离子、镁离子等,常用于聚合物共混体系中的相容剂^[9]。

通过 Surlyn 上的离子基团,可以使分子间产生一系列相互作用,例如通过酸碱中和、过渡金属离子的配位导致官能团电子转移,引发络合反应、增强离子-偶极相互作用等,因此 Surlyn 可以影响多相结合程度,进而增加聚合物混合物多组分的相容性。

本文采用 Surlyn 对尼龙 6 进行共混改性处理,旨在尼龙 6 中引入路易斯酸以改变其氢键结构、分子间作用力,促进微物理交联区域的形成来提升尼龙的分子量,进而影响尼龙 6 的流变性能和结晶性能,改

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.03.008
收稿:2021-05-07;修回:2021-08-25;
作者简介:杨子程(1996-),男,硕士,主要从事工学,高分子加工研究;
* 通讯联系人:包锦标(1987-),男,副教授,博士,主要从事工学,高分子加工研究。E-mail: yangzicheng0506@163.com, Tel:15216777992;龚莉雯(1994-),女,汉,甘肃兰州人,研究生,硕士,主要研究方向为高分子加工。

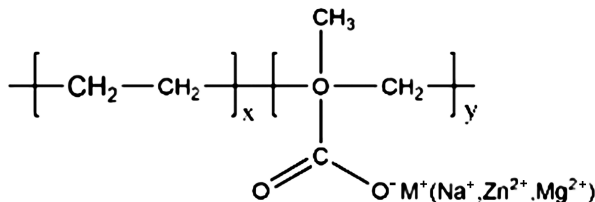


图 1 离聚物 Surlyn 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of Surlyn

善其发泡性能。

1 实验

1.1 实验原料及设备

热塑性尼龙 6 粒料:巴斯夫,牌号 Ultramid B33L,中高粘度,密度 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$;

沙林(Surlyn):杜邦,牌号 AD1032;

尼龙专用抗氧剂:巴斯夫,牌号为 IRGANOX 1098;

高纯二氧化碳(纯度 99.99%):宁波市方辛气体公司;

哈克微型挤出机 Haake MiniLab:德国赛默飞科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA3,SB-Easyprobe,Tescan 公司;

全自动旋转切片机:Leica RM2255,德国;

超临界二氧化碳反应模压机:自主设计;

密度仪:MH-300,德国;

台式电热丝泡沫切割机:PROXXON 27080-4。

1.2 实验过程

首先将尼龙 6 粒料、Surlyn 粒料在 100°C 真空烘箱中干燥 8h,使用转矩流变仪密炼制备混合均匀后的尼龙 6/Surlyn/抗氧剂,尼龙 6/抗氧剂共混料(抗氧剂含量均为 0.2phr)。密炼机机头温度为 235°C ,料段温度为 240°C 、 245°C 、 240°C ,螺杆转速为 30r/min,同时记录转矩值变化数值。称取适量的尼龙 6-Surlyn 改性料,装入模具后置于上下板已升温至 260°C 的平板硫化机,经 15~20 次低压排气避免板材出现气泡并防止尼龙 6 高温氧化,在 10MPa 压力下保压 8min 后,取出放入冷压机在 3MPa 下压制成改性尼龙 6 板材。

将上述制备的改性尼龙板材样品放入自制的超临界二氧化碳模压机,向模压机内注入超临界二氧化碳,在特定温度及压力下使聚合物-气体体系处于过饱和状态一段时间后,通过调节饱和和压力、饱和温度以及饱和时间,调控样品发泡倍率及泡孔形貌,快速打开泄压阀门进行泄压,冷却后即可得到发泡样品。24h 后对样品进行分析表征。

1.3 测试与表征

(1) 熔融指数

测量温度为 240°C ,载荷为 2.16kg。测量步骤为:当料筒温度稳定后,向料筒加入约 5g 左右干燥后的尼龙 6 粒料,并用压料杆压实粒料以排除空气避免氧化,熔融一段时间后,开始执行自动程序,记录并计算出熔体质量流动速率值。

(2) 红外光谱

将干燥并研磨成粉的改性尼龙 6 样品与溴化钾粉末混合均匀并压制成药 200mg 的样片,之后置于傅里叶红外光谱仪中进行定性分析。

(3)流变性质

尼龙 6 样品由热压机在 255℃下压铸成圆形薄片,直径为 3mm,厚度为 1.5mm。测量过程采用平行板模型,测试温度为 250℃,测试频率为 100rad/s~0.1rad/s,整个过程中采用 N₂ 吹扫防止测试样品可能发生的热氧降解等。在 100rad/s 到 0.1rad/s 测试范围内,测量样品的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 及复数黏度 η^* 、随角频率 ω 的变化。

(4)热性能

将 5mg~7mg 的改性尼龙 6 试样放置于差示扫描量热仪 DSC 内,以 10℃/min 的速率升温至 250℃,保持 5min 消除热历史,用 10min/℃的速率降温至 50℃,再以 10℃/min 的速率升温至 250℃,整个过程通入 N₂,记录样品热熔变化。

(5)扫描电子显微镜(SEM)测试

将发泡后的样品放入液氮中淬断,在断面进行喷金处理之后,通过扫描电镜观察分析样品断面泡孔形貌结构。

2 结果与分析

2.1 熔融指数

熔融指数(MI)是塑料加工流动性的重要指标,可用熔体质量流动速率(MFR)来进行表征。从表 1 可看出,尼龙 6 原料的熔融指数较低,经 Surlyn 改性后的尼龙 6 熔融指数明显增大,说明尼龙 6 内部有物理交联点后,缠结程度升高,流动性变差,熔体强度更高,有利于提升发泡效果。

表 1 不同比例的 PA6 体系的熔融指数
Table 1 MFI of different modified PA6 system

Surlyn 添加比例/phr	熔融指数/(g/10min)
0	12.1
1	10.9
3	8.1
5	4.1
10	1.3

2.2 红外光谱分析

图 2 为 PA6,Surlyn 以及 PA6-Surlyn 共混物(Surlyn 含量为 10 份)的红外光谱图。从图中可看出 PA6 和 PA6-Surlyn 的红外光谱曲线大致相似,强吸收峰主要为 PA6 上的酰胺基和亚甲基的振动吸收峰。其中 3300cm⁻¹ 左右为酰胺 II 带 N—H(缔合态)的伸缩振动峰,1640cm⁻¹ 附近为酰胺 I 带羰基的伸缩振动特征峰、1540cm⁻¹ 为酰胺吸收带上 C—N 键的伸缩振动峰的伸缩振动峰、1460cm⁻¹ 为 CH₂ 的弯曲振动吸收峰。

通过红外谱图中酰胺 I 带、酰胺 II 带特征峰的变化,可以看出 Surlyn 的 Zn²⁺ 与尼龙 6 的酰胺键上的羰基氧原子发生配位。加入 Surlyn 后,在 1542.7cm⁻¹ 处的 C—N 峰红移至 1540.8cm⁻¹ 处,而 1637.3cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩峰蓝移 2 个波位至 1639.2cm⁻¹,说明 Zn²⁺ 优先与氧原子配位,使得酰胺基上的电子都偏向于 Zn²⁺。纯尼龙 3301.6cm⁻¹ 处的 N—H(缔合态)峰强度减小并红移至 3299.7cm⁻¹,说明金属离子 Zn²⁺ 对氮原子上的孤对电子有更强的诱导作用,N—H 间电子云密度减小。更重要的是,Surlyn 中的金属离子 Zn²⁺、Ca²⁺ 等可与酰胺基团上的羰基氧配位或氮原子配位,形成金属离子酰胺络合物,这使得尼龙链上分子间氢键作用力有所下降。

2.3 流变性能

图 3 表示不同 Surlyn 含量改性后 PA6-Surlyn 共混物的流变性能。相对于 PA6,PA6-Surlyn 共混

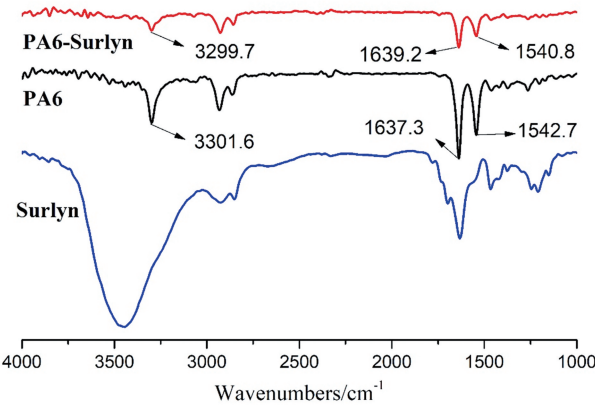
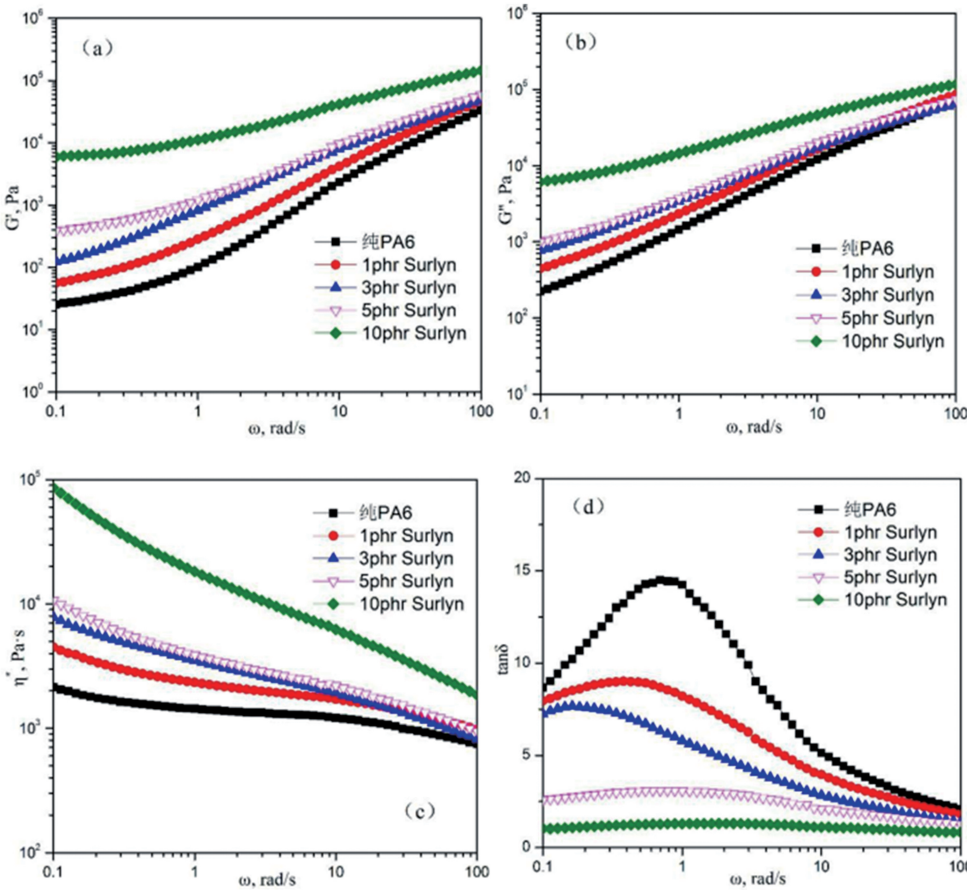


图 2 原料 PA6，PA6-Surlyn 共混物的红外谱图
Figure 2 IR spectra of P A6，PA6-Surlyn blend

物的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 以及复数黏度 η^* 数值均明显增大，而表示熔体粘弹性的 $\tan\delta$ 值变小。储能模量 G' 略高于损耗模量 G'' ，说明体系刚性略强于粘性，存在一定的交联。储能模量 G' 和复数黏度 η^* 的增大意味着分子量的增大，链运动困难，粘弹性提升。说明其中形成了微交联结构，使得分子链互相缠结，粘度获得了提升，分子量增大。尼龙 6 在低频区持续增大，低频区增大速率较低可能是刚刚温度



(a) Storage modulus G' , (b) loss modulus G'' , (c) complex viscosity η^* and (d) loss tangent $\tan\delta$

图 3 Surlyn 含量对 PA6 流变性能的影响

Figure 3 Effect of Surlyn content on the rheological behavior of PA6

提升到 260℃,刚刚达到尼龙的熔点,熔解不充分,影响到了储能模量的初始测量,出现了些许的误差。后续在 260℃下测量一段时间之后,尼龙完全熔解,获得的数据为正常值。

2.4 热分析

图 4 是 PA 6 和 PA6-Surlyn 共混物的 DSC 曲线图,相关指标已总结,请参阅表 2。可以看出 PA6 的二次升温曲线上,在 223℃左右有明显熔融峰,此对应的是 a 晶型熔融峰;与 PA6 相比,PA6-Surlyn 共混物的升温曲线中在 a 晶型熔融峰旁,约 193℃附近出现不明显的 r 晶型副峰,两个熔融峰的出现可能由于 Surlyn 的引入破坏了氢键形成和分子链规整性,更加促进 r 晶型的异相成核,形成了不规则晶体;同时, Surlyn 的加入提高异相成核结晶速率,降低结晶成核活化能,PA6-Surlyn 共混物在较高温度下就可结晶,但随着离聚物含量的增加, Surlyn 引起分子链作用力增强,晶体生长速率变慢,结晶温度又随之下降。

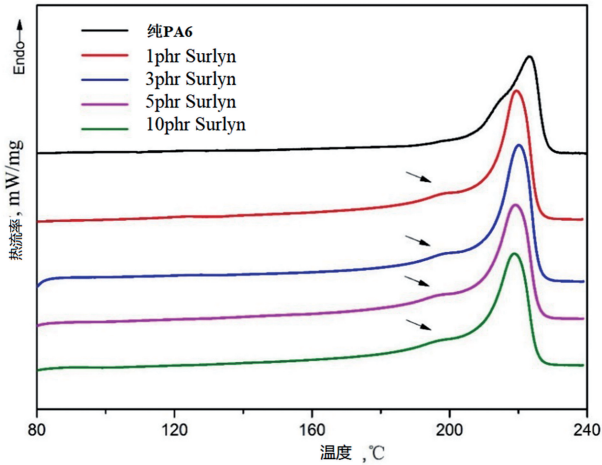


图 4 PA6-Surlyn 共混物的二次升温曲线
Figure 4 Secondary heating curve of PA6-Surlyn blends

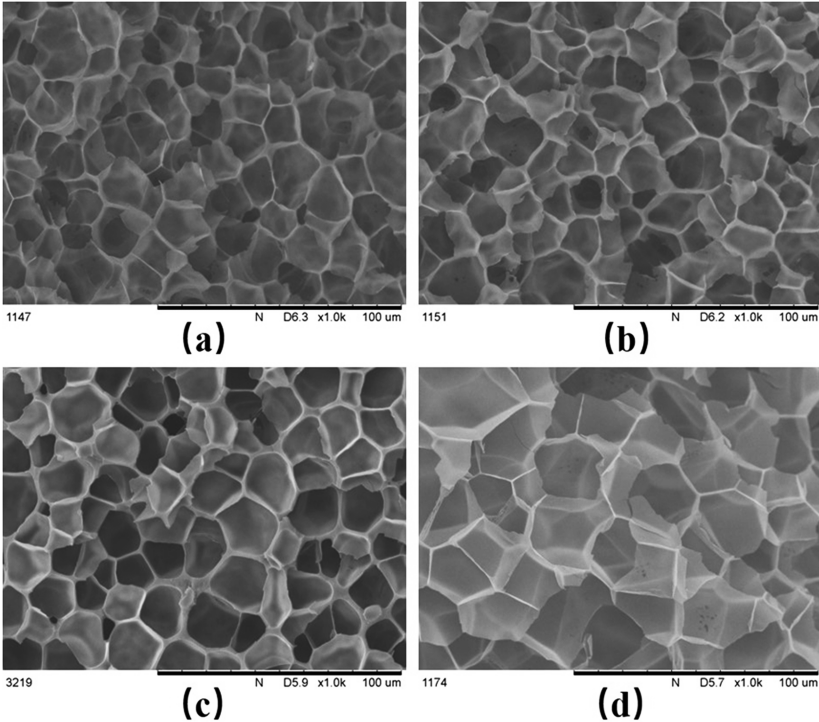
表 2 PA6-Surlyn 共混物的 DSC 参数
Table 2 Thermal Properties of PA6-Surlyn Blends

Surlyn 含量(phr)	T _{am} (℃)	T _c (℃)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
0	223.1	183.2	64.2	33.8
1	219.5	193.9	61.5	32.3
3	219.1	192.4	60.3	31.7
5	219.2	193.1	57.3	30.2
10	218.9	192.5	54.4	28.6

2.5 发泡及 SEM 分析

一般低剪切速率下的高熔体粘度、高剪切敏感性(高频率下易剪切变稀)和高熔体弹性或强度是适用于吹塑、发泡和热成型的树脂的特征。本文经改性后 PA6-Surlyn 共混物性能易于发泡成型,实验得出发泡样品的发泡倍率随着 Surlyn 含量增多而明显增大,发泡效果的提高归因于微交联导致的熔体强度和粘度的提高。图 5 为添加了不同含量 Surlyn 的改性尼龙 6 板料在 231℃饱和温度,16MPa 饱和压力下,经 30min 饱和时间进行高温快速泄压模压发泡后的样品电镜照片。图 6 为泡孔密度、泡孔尺寸和发泡倍率的数据曲线图。因 PA6 样品,在此温度下,由于低熔体强度无法支撑泡孔的生长,持续出现泡孔合并现象,无法发泡。而 PA6-Surlyn 共混物则完全不同,如图 5 所示,当 Surlyn 添加量为 1phr 时,已经开始观察到明显的泡孔结构,此时熔体强度可支撑泡孔生长,但孔壁略厚,泡孔尺寸较小,这可能是由于熔体粘度较低,发泡过程中,内部气体更易于逃逸出基体而不是推动泡孔生长,孔密度较高可达 3.16×10^9

个/cm³,可获得 5 倍的发泡倍率。随着 Surlyn 含量的增大,共混体系粘弹性不断增大,发泡倍率和泡孔尺寸也逐渐增大;当 Surlyn 添加量为 10phr 时熔体强度和韧性显著提高,泡孔尺寸明显增大,发泡倍率可达 18 倍左右,泡孔密度有所下降,为 9.77×10^8 个/cm³,此现象可能是因为共混物内部的物理交联增大了基体熔体强度,高粘度和弹性使泡孔壁有足够的弹性进行膨胀,虽然 Surlyn 的加入会使成核点增多,但更高的熔体强度对气体膨胀的影响更大,气体倾向于推动泡孔生长,所以泡孔密度有所降低。从结果可看出,与 PA6 发泡样品相比,微交联结构赋予了 PA6-Surlyn 共混物可发泡性和均匀致密的泡孔以及不同程度的发泡倍率,且发泡倍率随 Surlyn 含量的增加而增大,泡孔尺寸也逐渐减小。



(a)1phr Surlyn(b)3phr Surlyn(c)5phr Surlyn(d)10phr Surlyn

图 5 不同配比 PA6-Surlyn 样品发泡样品泡孔形貌 SEM 图

Figure 5 SEM images of PA6-Surlyn foamed samples with different ratios

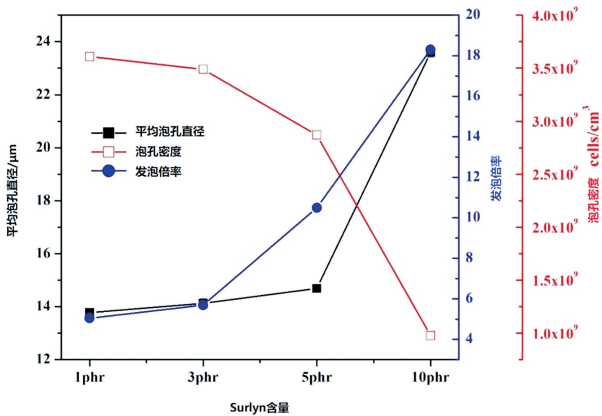


图 6 Surlyn 含量对发泡样品密度、泡孔密度及尺寸的影响

Figure 6 Effect of Surlyn content on density, cell density and size of foaming samples

而多孔材料孔形貌的影响因素主要有:(1)基体材料物性(熔体强度、粘弹性、界面张力等);(2)发泡工艺(饱和温度、饱和压力、饱和时间、降压速率、降压方式、发泡空间等)。在饱和过程中,超临界二氧化碳溶解进入尼龙基体,扩散分布,但是因为气体运动的原因,二氧化碳的溶解与成核并没有理想中那么均匀,所以容易产生大小不一的泡孔。一般我们通过增大饱和时间与增大饱和压力来进行调控获得更均匀的泡孔形貌。而对于微孔发泡材料来说,泡孔尺寸在要求气孔直径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,泡孔密度为 $10^9\sim 10^{12}$ 个/ cm^3 ,本文的泡孔满足微孔发泡材料的要求,且泡孔大小的绝对差距并不大,在泡孔尺寸的计算中采用的是平均计数,泡孔尺寸的差距不会对材料性能产生过大的影响。

3 结 论

(1)成功通过共混改性的方法,大大增加了 PA6-Surlyn 共混物的熔体强度,实现尼龙 6 熔融发泡的可能性;

(2)Surlyn 中含有金属离子可与尼龙酰胺键发生反应,促使尼龙分子链间形成物理微交联结构,增大尼龙分子链运动难度。10 份 Surlyn 的加入使熔融指数降低了 89%,尼龙 6 的结晶度有所降低;

(3)成功获得了不同发泡倍率、泡孔致密均匀的微孔尼龙发泡材料。改性尼龙 6 的发泡倍率有显著提高,泡孔密度可达 10^9 个/ cm^3 。在一定发泡条件下 10 份 Surlyn 的加入可获得发泡倍率为 24 倍的改性尼龙 6 发泡材料。

参考文献:

[1] Huo X T, Sun G Y, Zhang H Y. Compos Struct, 2019, 223 (Sep.): 110835.1 ~ 110835.20. DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.04.007.

[2] 刘小平,吴舜英. 中国塑料,2001,15(3):59~62.

[3] 陈国华,彭玉成. 塑料科技,1998,3:30~33.

[4] Ramesh N S, Rasmussen D H, Campbell G A. Polym Eng Sci, 1991, 31(23):1657~1664.

[5] Moon Y, Cha S W. Fibers Polym, 2007, 8(4):393~398.

[6] 陈帅金,王一中. 工程塑料应用,1999, 027(5):12~15.

[7] 宗胜男,胡国胜,张静婷,王忠强. 工程塑料应用,2014, 42(7):30~30.

[8] Lu C,Chen L,Ye R. J Macromol Sci Part B-Phys,2008, 47(5):986~999.

[9] Sintha V A, Tha V W, Nithitanakul M, Magaraphan R. J Appl Polym Sci, 2008, 107(5):3090~3098.

The Preparation of Microcellular Nylon 6 and Bubble Pore Morphology Control

YANG Zi-Cheng, GONG Li-Wen, ZHANG Li, BAO Jin-Biao *

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract:In this paper, a blending modification method is used to obtain a nylon 6 matrix with high melt strength. Through exploring different process conditions, nylon 6 foam materials with different magnifications are obtained, and the melt strength of different ionomer modifier ratios is systematically studied. Influence. The existence of micro-crosslinked structure is inferred through thermal performance test and rheological test. Nylon 6 foam materials with different foaming ratios were prepared by adjusting the foaming process, and the cell morphology was observed with a scanning electron microscope (SEM). The results show that the addition of ionomer greatly improves the melt strength of the nylon 6 matrix, realizes the possibility of nylon 6 supercritical carbon dioxide foaming, and obtains a nylon foam material with a larger magnification.

Key words:Polyamide 6; Supercritical carbon dioxide; Melt strength; Foaming rate