

聚酰胺在机器制造业中的应用(三)

苏联专家 B.A. 波波夫 Л.В. 波波娃

III. 聚酰胺零件和制件的加工法

由于聚酰胺的热塑性与熔融物的粘度比较小,且能溶于某些溶剂,因而能将它加工成清漆、薄膜、纤维和各种零件。在大多数情况下,以各种工艺方法加工聚酰胺时,均采用已成型的半制品。这种半制品是直接由聚合反应锅里将熔融聚合体通过加热的特型孔,即漏模或漏嘴挤压而制成的。

当制造扁平状带子时,采用缝隙状的漏模。如要制造圆棒或弦条,则采用圆截面的漏模,其余以此类推。挤压熔融聚酰胺的压力,主要是用压缩空气来造成,同时氮气还可以防止聚合物的热氧裂解。

制造无限长的带条或圆棒用的聚酰胺型材,是在空气中或借助于冷水来冷却的(后一种方法冷却得更快,有时称为淬火),然后切成一定大小的碎块。将带条、圆棒切成颗粒的装置,其结构比较简单,即用一对由弹簧调节间隙的橡皮轴夹住物料,并沿着专门的导向槽(可能是几个)把它导至切削轮。这样所制成的碎屑(颗粒)落在下面并送到洗涤装置里,而后被送到干燥器内处理。当需要制造用火焰喷涂法或铸造法制作防护层时所用的聚酰胺碎细粉末时,把成品颗粒在 -60°C 下进行冰冻处理,然后在专门的粉碎机里磨碎。颗粒状聚合体(半制品)的基本粒子不大,以便于运输和加工成漆溶液、纤维(用熔融体乾紡法制取)以及用压铸、铸压和挤出法制造各种零件和制件(见图23)。如上所说,准备加工的聚酰胺,其含水量应当不大于 0.1% 。为此,在磨碎工序以后,物料须进行干燥处理。半制品的干燥在真空干燥器内于高温下(约 80°C)进行。此时,各层材料的厚度不宜超过3公厘。在应用尼隆6时,应预先将半制品在蒸馏水或人造沸石水内煮

沸,以除去所含的單位已内酰胺,然后把这样处理过的共聚物再进行干燥。据已公布的材料介绍,颗粒状尼隆是在气密的旋轉式真空干燥器内于 $125\sim 130^{\circ}\text{C}$ 和剩余气压 ≤ 6 公厘水银柱的条件下干燥20~24小时,所达到的含水量不大于 0.07% [16]。聚酰胺半制品的干燥过程是一个很重要的工序。加工干燥不良的半制品会导致成品零件形成气泡和在表面上产生凹窟。經洗涤和干燥过的半成品应包装在气密的箱内,以便运输和貯存。

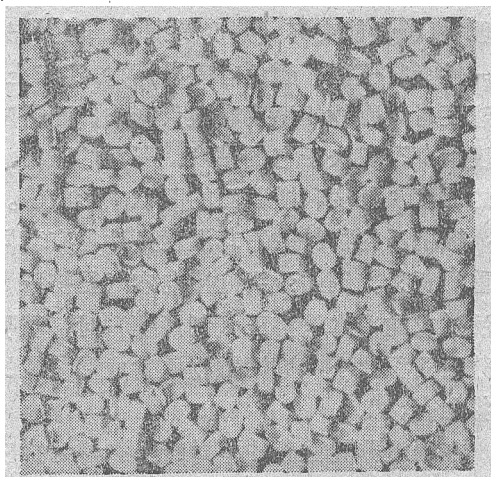


圖23 供以挤出法和鑄压法加工成零件用的聚酰胺半制品(圓柱狀顆粒)。

将聚酰胺加工成零件和制件时,使用得最广的方法为挤出法和鑄压法,此两法的共同基础是聚酰胺的熔化过程、熔融物的挤压和在冷却时所赋予的特有形状和尺寸。这两种方法有着一定的共通之处,但又有其重大的差别。关于聚酰胺熔融物的特性与外部条件的关系及其零件性能的某些总的说明,可归纳于下。

聚酰胺轉變成熔融状态的溫度范围狹小,导热性也不良,从而决定了熔融物在低于熔点的溫度下具有快速硬化的傾向。这种情况实际上表现在成型装置的出口和入口附近聚合物将

形成凝結層。這種凝結層的出現，說明了所使用的設備氣密性不夠，或者是擠出過程的連續性遭到破壞。有這類凝結層時，凝結着的聚合物由於熱氧化作用的緣故，其組織將發生破壞。此時，因為它傾向於結構化（在斷裂的大分子個別部分形成側橋），所以失掉了可溶性，粘度增大，且不再具有彈性等等。

結果造成出口直徑縮小，型面歪曲，並減緩了熔融物的擠壓速度。

此外，由於固化的聚酰胺表面層存在，便使擠壓過程的熱平衡狀況發生變化，並在熔融物的運動過程中造成局部過熱。因為聚酰胺擠出和鑄壓加工的溫度接近於它的分解溫度，所以即使不大的過熱，也能使它局部裂解，分子量減少，且分解出氣體，其結果將影響制件的物理-機械性能變壞（強度及彈性降低）和失去均勻性（有氣泡、顏色有差異等）。實際上，擠壓速度對熔融物的溫度有很大影響，而擠壓速度本身又取決於它的粘度、所加的压力、出口的溫度、長度和橫截面的面積、形狀等。此外，經擠壓的物料的冷卻溫度條件也有着同樣的重要意義。例如：當直接向空氣里擠壓（擠出法）或向冷水里擠壓（制薄膜）時，噴嘴的橫截面面積愈小，則熔融物通過成型裝置的速度將愈高。

在製造非圓截面的型材時，必須為擠壓速度、出口截面的形狀和大小、冷卻溫度等創造條件，在該條件下擠出物料與使其具有圓形的表面張力相比，應有足夠的粘度。

前面已經指出，冷卻速度和條件對聚酰胺及其熔融體所做制件的結構特性（自然也對它的機械強度）有着很大的影響。

聚酰胺大分子的較高規整性和特有的結晶度在溶化時即消失。熔融體內的大分子排列得不規整，且很紊亂。這種情況是隨著聚酰胺分子量的重新分配，或平均分子量的改變以及熱裂解過程（過熱時）等現象而發生的〔4〕。

熔融物冷卻時，隨著溫度逐漸接近於固化點，使開始表現出分子間的作用力，大分子的

排列變得更加一致和有規律，且出現相位部段。研究工作表明，聚酰胺熔融物的結晶是在低於熔點的溫度時開始的，而且當結晶速度和冷卻速度可以相比較時，它才表現得很明顯〔4, 22〕。

根據系氏（Хилл）的意見，在這種情況下，凡大於某些已完全確定臨界值的任何結晶中心，便開始長大，而形成聚酰胺所特有的小晶體〔4〕。

很明顯，當聚酰胺逐漸緩慢地冷卻時，冷卻速度同結晶速度才会有必要的均衡比例。與之相應的是，這樣制取的聚酰胺具有結晶結構、高的剛度和比較不大的彈性。

而當急速冷卻時，這種均衡性就被破壞了，結晶中心的增長速度顯著地落後於降溫速度，所制制件達到固化點時，具有無定形結構（彈力-彈性特性很高、硬度低、剛度小）。

同時應當了解，聚酰胺大分子在熔融體擠壓過程中所表現的定向現象，在製造纖維時（有着很細的出口時）對所制材料的性能是沒有重大影響的。其原因就是在聚酰胺內隨着松弛過程加快，這個過程的速度大於聚合體達到玻璃態的冷卻速度。

聚合物受單向非可逆變形時（如拉伸），則情況就不同了。在冷拉或加溫拉伸下製造聚酰胺纖維、圓棒、帶條時，會產生一系列現象：增高了大分子排列的規整性，它們經過了局部的改組並沿向排列；增大了密度（分子排列得更緊密）；大大增加了原來的長度（2~4倍）；因而使得這些材料的不对称性更為加大，分子的長度超過粗度很多倍等等。

結果，在定向以後，聚合物的物理-機械性能發生了劇烈的變化，在拉伸方向提高了它的抗拉強度，使之大大超過橫向的強度，增大了撓性，並降低了彈性。

當談到用擠出法和鑄壓法加工聚酰胺時，不得不指出它與其它熱塑性聚合物的這類成型方法在原理上沒有差別。但由於聚酰胺具有以下特殊的性能：如熔點較高、變成熔融物的溫度範圍狹小、熔融物的粘度低、活動性與流動性

大、單位熱容量高(約0.5仟卡/公斤·°C)、導熱性較小(0.22仟卡/公尺·小時·°C)、聚苯乙烯的這個指標為0.1仟卡/公尺·小時·°C)、和具有熱氧化性與吸濕性等;所以需要將做這種用途的一般機器,在結構上作一些修改。

相應地,聚酰胺的加工工藝參數(溫度條件、單位壓力、冷卻速度等),與聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、纖維素塑料等的工藝條件相比,也應有重大的區別。所有這些差別和特點,都使得製造聚酰胺零件用的設備的生產率略低於其他熱塑性塑料鑄制件和擠出件的生產率。

然而,由於聚酰胺具有許多優點和特殊的用途,所以在解決有關它的實際應用問題時,這種情況沒有決定意義。

同時也應當指出,由於聚酰胺及其熔融物對碳化鐵是中性的,因此加工設備的工作零件通常是採用在250~300°C溫度下對長期變動載荷能穩定的結構鋼制成的。

下面就簡要地介紹一下將聚酰胺加工成零件和制件時使用最廣的工藝方法:

擠出法——擠出法一般用於生產粗絲、弦條、圓棒、細棒(長達1000公厘,直徑達60公厘)、管子、扁帶條、導綫、電纜的外層以及其他整拉零件等。

這種工藝方法的主要設備是所謂的擠出機(擠壓機),或者稱為螺旋壓機。總的來說,這個加工過程可以歸納於下:經干燥的聚酰胺顆粒送入機器的裝料裝置里(漏斗),由此它自動地進入內有旋轉螺桿的加

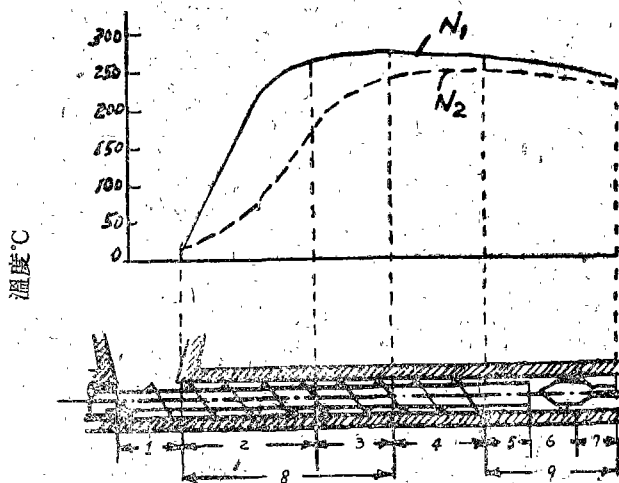


圖 24

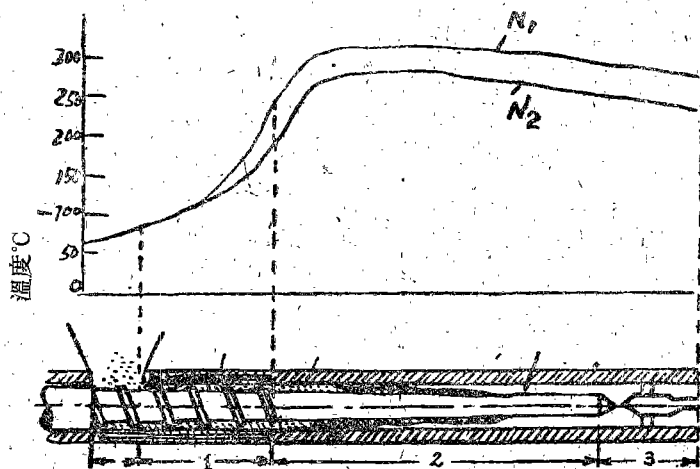


圖 25

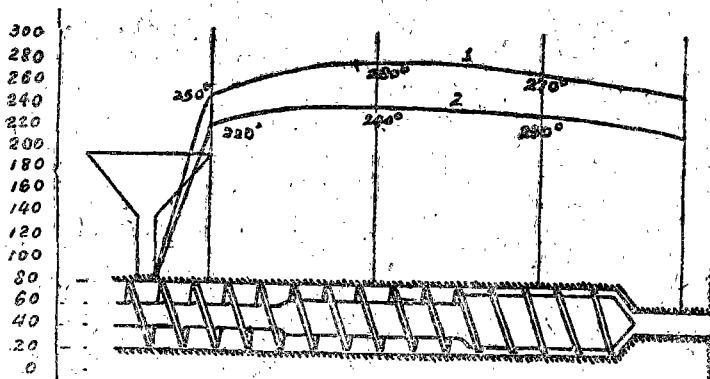


圖26 供格里綸聚酰胺6擠出用的螺桿結構。

热工作圓筒。聚酰胺在工作圓筒中受热、熔化并被推向出口。必要的溫度条件是借助于电热絲造成的。与其他某些类型热塑性塑料挤出法不同的地方，在于工作圓筒各区域的加热量不相同，因而溫度沿圓筒縱向的分布状况也不一样。

工作圓筒内熔融聚合物的运动及其压紧是借助旋轉螺杆来实现的。螺杆的結構特点即長度、直徑螺旋数和螺旋的尺寸，是根据加工材料的特殊性能而确定的。这不仅对确定挤出机的生产率有着重大的意义，而且往往成为对所制产品质量有决定意义的条件。所以，现在用来挤出各种聚酰胺的螺杆种类很多，它們之間在形状、尺寸、及其他結構特性上都互有区别。

因此，很明显，用挤出法加工聚酰胺时，要求遵守不同于挤出聚苯乙烯、纖維素塑料等的特殊工艺条件和結構条件。

在叙述聚酰胺挤出問題的技术文献里提到，根据这些聚合物熔点的不同，可以采用两种典型結構的挤出机，它們在工作圓筒上的溫度分布状况和螺杆結構均有所不同。

圖 24 表示聚酰胺（熔点 $\leq 120^\circ$ ）挤出机的溫度条件和主要的工作部分。当溫度沿工作圓筒縱向按区域分布时，熔融物的最高溫度不超过 275° 。

聚酰胺經過一定的最高溫度且达到相应的最低粘度以后，就給以某种程度的冷却。在挤出时，它的溫度較机头和挤套低 $8\sim 15^\circ$ （机头和挤套的溫度为 240° ）。可以采用的螺杆，其結構特点应该是沿工作部位的全長都有螺紋、而且螺杆系变截面的，即朝着出口方向的直徑逐漸增大。

供熔点高于 220°C 的聚酰胺用之挤出机（見圖 25），其特征是顆粒料至熔化的溫度范围拖的更長，且更为平緩。

具有这个特点的目的，是为了防止很快地产生所謂的“塞子”，即由已經熔化和新倒入而未来得及熔化的聚酰胺組成的不太活动的物料。存在这种塞子，将使熔融物連續推向机头和挤套受到破坏。結果会破坏机器工作的节奏

状况，而在出口处出現聚酰胺的凝結層，此时必須将未作成的制件进行再生处理等。螺杆的結構特点，就在于消除这种缺陷产生的可能性。

聚酰胺的压实和塑化过程，是在头几个溫度区域借助带螺紋的螺杆最寬部段来进行的。

此后，軟化了的粘流状聚合物落到位于高溫区的、光滑的且逐漸縮小着的螺杆部段（这部段可以看作是心棒）。在机器的这个部段里形成低粘度的、活动的聚合体熔融物并进行挤出。正如前面所指出的一样，上述这些聚酰胺挤出机远非唯一的，也不是万能的。如 A. G. 塑料公司声称它自己設計了一种供格里綸聚酰胺用的挤出机。

这个机器的結構和工作溫度条件示于圖 26 内。

从圖内曲綫可以看出，格里綸的挤出是在接近或者等于它的分解溫度时进行的（也就是比熔点高 $40\sim 60^\circ\text{C}$ ）。要維持这种溫度条件，只有当聚酰胺在这种条件下停留的时间异常短暫，也就是它的挤出速度很高时才有可能。这种情况可借助某些办法来达到：使具有一定堆体积的均一的顆粒状半成品能够均匀地供給螺杆；利用螺杆的結構特点及其他等。这种螺杆在自己的結構上接近于上述可用于熔点 $\leq 220^\circ$ 的聚酰胺的挤出螺杆（螺杆工作面的全長上有螺紋，是变截面的且朝着出口方向增大）。

其它类型的挤出机（如加工尼隆 66 用的），在装上以上結構的螺杆后，也可用来加工格里綸。

加工尼隆 11 时，挤出过程的安排就有些不同了。从圖 27 可看出，“Organico”公司及某些英美公司推荐的供这种聚酰胺挤出用的螺杆有这样一些特点：成圓角形状，有着單扣的、較低而且稀疏的螺紋。公司說明广告上介紹“丽綸”的挤出溫度很接近它的熔点（ $188\sim 190^\circ$ ）。后来美国一些研究工作者关于这个問題的报导，談到在挤出尼隆 11 时，必須采用上述結構的螺杆和实行分区加热的办法 [33]。据这

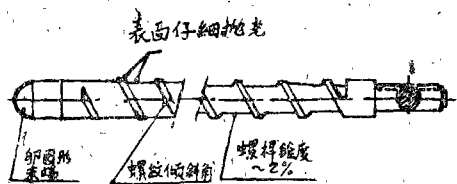


圖27 “麗綸”型聚酰胺擠出螺桿全圖。

些文獻所述擠出機的溫度分布情況如下：裝半成品區為 150° ，工作筒中部區域為 $200\sim 220^{\circ}$ ，在出口區域是 $205\sim 240^{\circ}$ 。螺桿與筒壁間的最

小距離不應超過 0.1 公厘。用尼隆 11 製造導線外部絕緣層（直徑 $0.05\sim 1.0$ 公厘）、管子（壁厚 $0.3\sim 4.0$ 公厘、直徑 $1.0\sim 80.0$ 公厘）、圓棒、薄膜（厚 $0.02\sim 0.3$ 公厘）、瓶子及其它器皿等時，就用這種方式來加工。

上述的一切證明要用某種聚酰胺製造質量優良的制件時，必須考慮它的特点，并按這些特点來設計設備和選擇加工條件。（下期待續）

王兆吉譯

高溫下工作之零件用碳化硅材料

由于缺少可提高碳化硅塑性的适宜結合劑，故而限制了碳化硅作為結構材料的採用。目前採用下面三種主要的結合劑：硅酸鹽、氮化硅和硅。

在碳化硅方面應用最廣的結合劑是硅酸鹽，由硅酸鹽可以製造各種用途的高級陶瓷材料。然而，這種結合劑在 $1205\sim 1510^{\circ}\text{C}$ 下開始軟化及受某些化學品作用便破裂。此外，以硅酸鹽為結合劑的碳化硅基材料具有松孔。

氮化硅是一種較好的結合劑。它在高溫下具有較高的強度，良好的抗熱沖擊性及抗某些化學品作用的穩定性。但氮化硅在較低溫度下開始軟化並且其化學穩定性比碳化硅本身低。由氮化硅製造的材料同樣有松孔，但比硅酸鹽輕。

以硅結合的碳化硅沒有松孔，在中溫時具有高的強度及良好的抗氧化性能。但硅的熔點（ 1420°C ）限制了碳化硅的應用。

多年來一直在研究使用不加結合劑的碳化硅的可能性，但這種材料的松孔相當多，其結果是強度低並且發脆。

僅用一種碳化硅製造致密的陶瓷材料的困難是碳化硅在大氣壓力下不熔化及不軟化，但在 $2200\sim 2400^{\circ}\text{C}$ 下分解。不久前曾採用在高溫及高壓下熱擠壓的方法得到了致密的碳化硅。雖然，採用這種方法可以製造出優質的陶瓷材料，但不能用來製造形狀複雜的零件，並且相

當昂貴。

近兩年來美國的碳化硅公司對於致密的不含結合劑的碳化硅材料的製造予以很大的注意，該公司不採用熱擠壓的方法而是其他的方法。結果研究出一種不含結合劑的碳化硅基的陶瓷材料 KT。陶瓷材料 KT 的性能本文有介紹。

KT 材料具有不平常的高導熱性。這種材料在高溫下的熱膨脹系數低，高溫下的強度高，具有良好的抗氧化性能，良好的化學穩定性、比重低及吸收熱中子少。

KT 材料的制件可用工業純或高純度的碳化硅粉用擠壓及隨後在高溫下燒結的方法製造。可以採用顆粒不同粉末。在燒結過程中由於晶體長大，因之制件的表面不平滑。但用研磨及拋光方法可以得到光滑致密的表面。

KT 材料內碳化硅的含量為 $95\sim 98\%$ ，主要的雜質是游离硅、游离碳、鐵和鋁。KT 材料的成分如下： $1.5\sim 4.0\%$ Si（游离的）； $0.1\sim 0.5\%$ C（游离的）， $0.05\sim 0.5\%$ Fe， $0.03\sim 0.08\%$ Al 及 $94.27\sim 98.27\%$ SiC。

如果採用純碳化硅，則 $\sim 3\%$ Si 和 0.2% C（游离的）成為唯一的雜質。

碳化硅的密度為 3.22 克/公分³，而 KT 材料的密度在 $3.0\sim 3.15$ 克/公分³範圍內。在適宜的條件下可以得到純度為 98% ，比重為理論比重 $\sim 98\%$ 的材料。由於 KT 材料的密度相當