

杜力頓成型產品的吸水性及吸水調節

潛在物理原則

吸水是所有半結晶尼龍的特徵。當尼龍存放於空氣中或放進水時，都會產生吸水的情況。**吸水量的多少**基本上視乎所選用的尼龍和四周的濕氣，也就是存放處的相對濕度。吸水是可逆反應，成型品中的聚酰胺會達到一個平衡的吸水狀態。一般來說，平衡狀態會被理解為樹脂在浸水後的飽和狀態和在空氣中（如：DIN 50014: 23 °C, 50% 相對濕度）的平衡狀態。

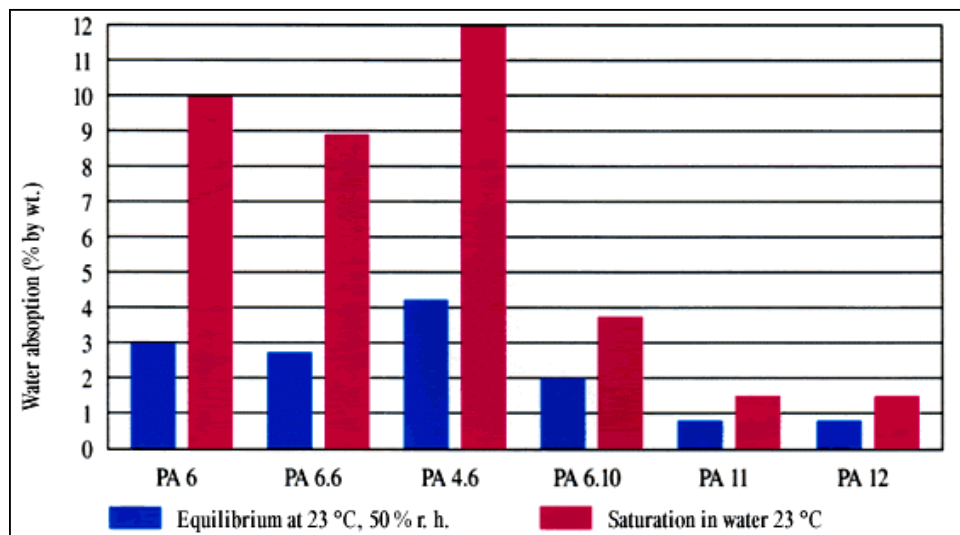


圖 1 不同尼龍成型產品在浸水中 (23°C) 和在空氣中的吸水

不同尼龍的成型產品在浸水後 (23°C) 和在空氣中的吸水性可見圖 1。

不同尼龍有不同的吸水結果，這是因為它們組成尼龍的化學結構不同，特別是尼龍中 CH_2 和 CONH 比例的不同所引致。醯胺基的比例越少，吸水程度越低。圖 2 顯示尼龍在不同相對濕度 (23°C) 的平衡狀態或飽和值。圖 2 的數值是以非增強和非改性的杜力頓 A (PA66) 和杜力頓 B (尼龍 6) 作參考。

至於**吸水率**，單單從動態角度看（獨立於飽和或平衡的狀態），吸水率是由滲透過程所決定的。吸水率(定量為滲透系數)和溫度的關係可見表 3。除此之外，不同的形態，特別是不同的壁厚，對吸水率會有一定影響。一般計算也會使用方形測試樣板。

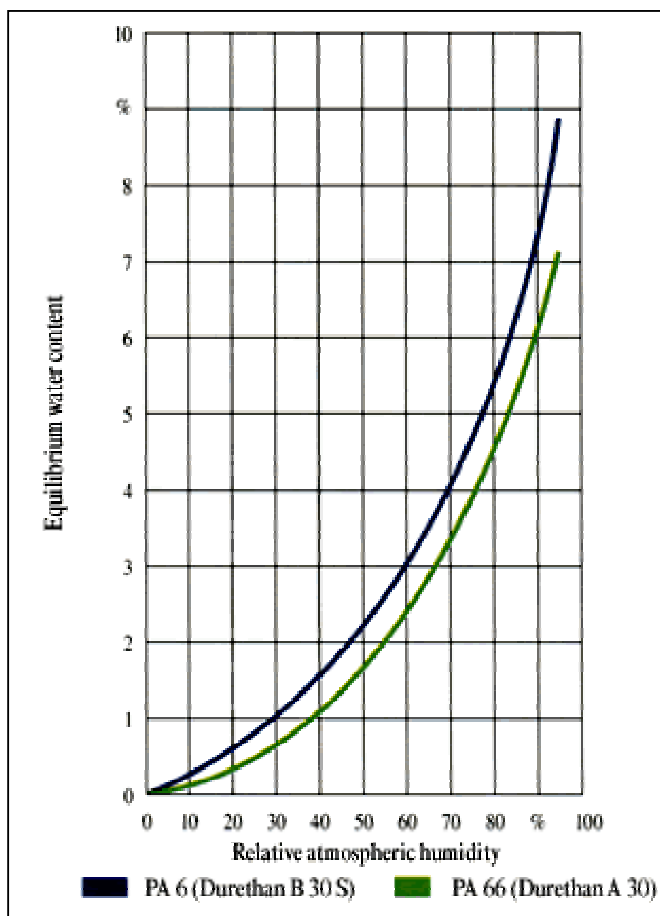


圖 2 杜力頓 A 和 B 料粒在不同相對濕度 (23°C) 的平衡狀態或飽和值

Grade \ Temperature	23 °C	40 °C	60 °C
Durethan			
A 30	0,35	1,2	3,6
AKV 30	0,40	1,44	—
AM 230	0,23 to 0,30	—	—
KU 2-2511/30 ¹⁾	0,30	1,0	—
B 30 S	0,7	2,2	7,8
BC 303	0,8	2,2	—
BKV 30	0,7	2,2	—
BKV 30 RM ¹⁾	0,45	1,4	—
T 40 ²⁾	0,35	—	—

¹⁾ RM grade = grade with reduced moisture absorption;
KU 2-2511/30 = PA 66 + 30 % GF (RM)

²⁾ Semi-aromatic, amorphous polyamide

表 1
不同杜力頓產品的吸水率 (定量為滲透系數 D) 和溫度的關係 (壁厚為 3mm)

另一個影響吸水程度的原因就是半結晶尼龍的**結晶程度**。因為只有無定形的部份主載吸水的過程，結晶程度越高，吸水的數量越少。實制上，結晶程度一般也取決於成形品的冷卻速度。換句話說，壁厚或模溫越高，結晶程度也越高。這個作用對於擠壓成型的半完成產品由其重要。

因為不同結晶程度而帶來的吸水差別是可以機器準確的量的出來，結晶程度與吸水性的關係實制上並不重要。(詳細可見圖 3)

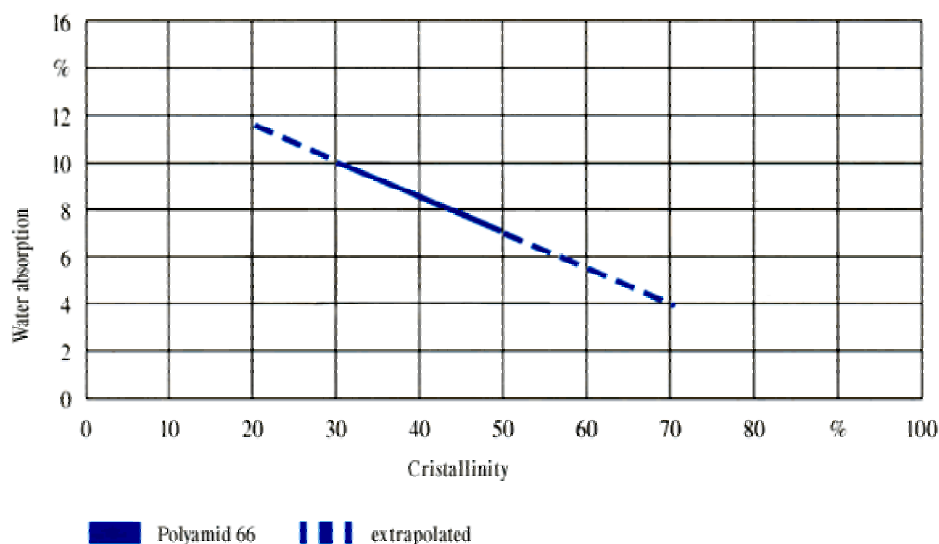


圖 3 結晶程度與吸水性的關係

計算杜力頓成型品的吸水率

綜觀上述文字，實制情況下的吸水率是由以下因素決定的：

- 產品種類 (飽和程度，滲透系數)
- 時間
- 溫度 (滲透系數)
- 成型品形狀和尺寸 (特別是壁厚)

以下公式可以大約計算出一塊方形片狀成型品的吸水率：

$$C_t = C_s \frac{2.256}{s} \cdot \sqrt{D \cdot t}$$

$$t = \frac{\left(\frac{C_t \cdot s}{C_s \cdot 2.256}\right)^2}{D}$$

C_t = 在時間 t 下的水含量 (%)
 C_s = 在飽和狀態下的水含量 (%)
 s = 壁厚 (厘米)
 t = 時間 (秒)
 D = 滲透系數 (cm²/sec)

公式中所需的數值可參考表 1 (滲透系數) 和圖 2 (飽和狀態下的水含量) 對於不同級別的杜力頓所提供的指引數值。

假若滲透系數被視為獨立的變素，我們可以發現杜力頓 A (PA66) 和杜力頓 B (尼龍 6) 有一個很大的分別。尼龍 6 的吸水量是尼龍 66 的雙倍 (可見於圖 1 和表 2)。

複雜製品如彈性體改性、玻璃纖維或礦物填充的吸水情況很在乎尼龍的種類和含量。因

此，增強級尼龍在飽和狀態下的水含量 C_s 數值取決於玻璃纖維的含量 (可見表 2)。相反，滲透系數的不同取決於尼龍的級別和溫度，因此同一系列的尼龍級別的滲透系數一段也是不變的。

杜力頓成型品的吸水反應

成型品中的聚酰胺是由氫橋結合而成的。當聚酰胺吸收水份時，水份會減弱分子間的作用力，即產生塑化作用，使到玻璃轉移溫度減少。還有，成型品的體積會增加，引致尺寸改變。

機械性能改變

水氣的塑化作用是指成型品的：

- 強度、柔韌度和硬度減少
- 韌度如衝擊強度和缺口衝擊強度有改善

非增強級杜力頓 B 30 S (PA 6) 的吸水量對拉伸強度的影響可見圖 4。

Grade \ Relative humidity in %	30	56	62	95	Immersion in water
A 30/A 31	0.9	2.1	2.7	7.8	8.3
AKV 30	0.6	1.5	1.9	5.2	5.8
KU 2-2511/30 ¹⁾	—	—	1.3	2.9	3.8
B 30 S/B 31 SK	1.2	2.4	3.1	9.0	9.7
BKV 30	0.8	1.6	2.2	6.0	6.4
BKV 30 RM ¹⁾	—	—	1.6	3.1	3.9

¹⁾ RM = grade with reduced moisture absorption

表 2 不同杜力頓級別的飽和狀態水含量 C_s 與玻璃纖維含量的關係 吸水對杜成頓成型品的影響

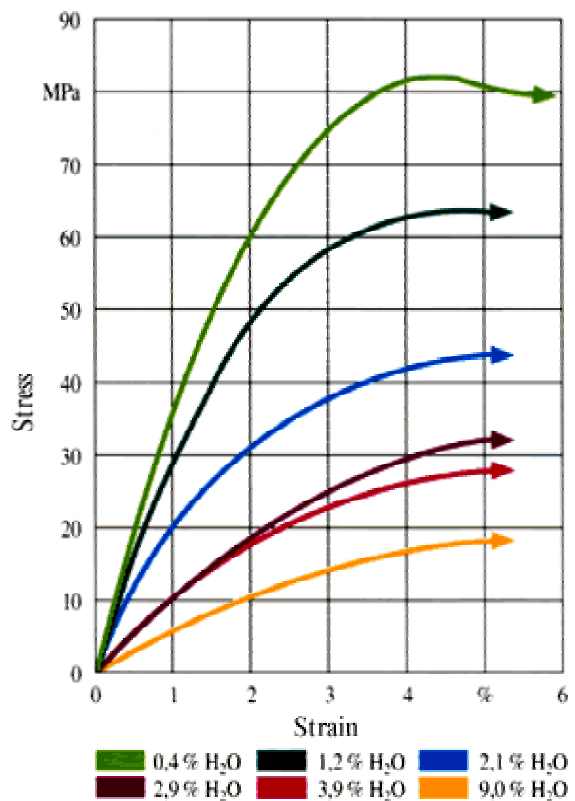


圖 4 杜力頓 B 30 S 在不同吸水量下拉伸-延伸關係

實制來說，我們必須確定尼龍成型品的吸水量，才可以估計和比較它們的機械性能。圖 5 和圖 6 顯示剛脫模的杜力頓成型品的應力-延伸的關係。

爲了使尼龍成型品的水含量盡快達到預期水平，水含量經常被調高。這個主動將吸水率加速的過程被稱爲吸水調節。

水含量指引數值一般是按照標準狀態下平衡狀態下的(23 °C/ 50% 相對濕度) 的水含量。這些數值可以在產品資料物性表找到。

當測試樣版因爲需要增強其機械性能而經過吸水調節時，它們的標準吸水量是不足以被標明出來。因此，吸水調節的目的應該針對於在樣版的橫切面上製造一個差不多的水含量。

ISO 1100 正好滿足了吸水調節所需要的要求。吸水調節必須要 70 °C 和相對濕度 62 % 的空間下進行。此高溫能保證一個足夠和快速的調節反應，而 62%相對濕度則能保證平衡狀態下的水含量維持在特定的準確範圍，避面表面被過份調節。

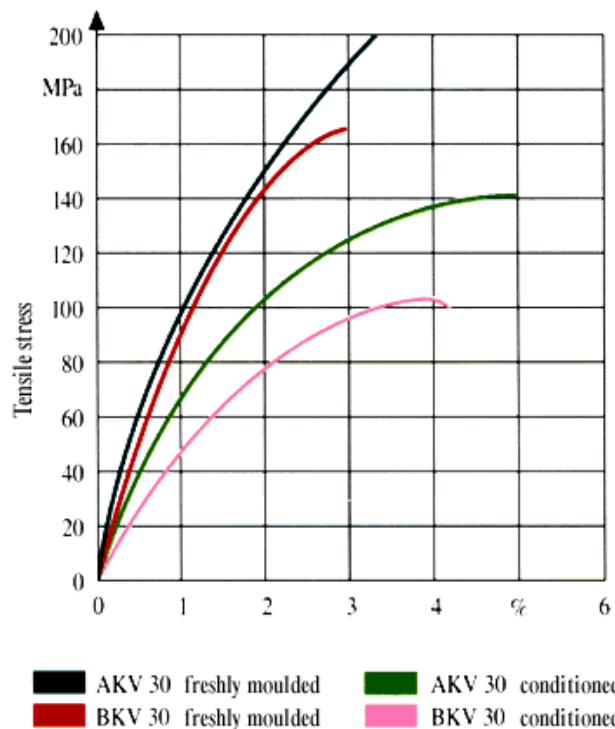
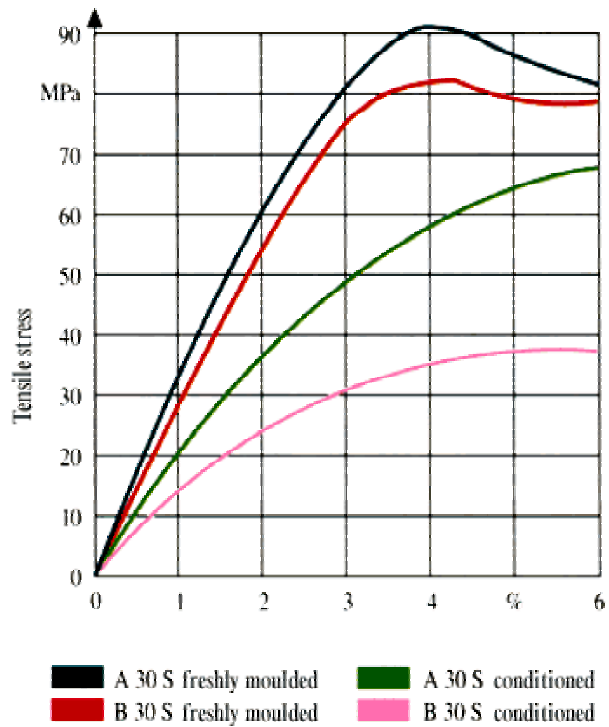


圖 5, 6 非增強級和增強級杜力頓在不同吸水量下拉伸-延伸的關係

AKV 30 freshly moulded AKV 30 conditioned
 BKV 30 freshly moulded BKV 30 conditioned

尺寸改變

吸水引致聚酰胺粒料膨脹，使其體積增加。跟據初部和基本的計算，增加 1% 吸水量會增加約 0.9% 體積。理論上，在平均膨脹下，每增加 1% 吸水量便會帶來 0.2 - 0.3 % 長度線性改變。(見圖 6)

但實制上，尺寸改變的情況是更複雜的。因為內應力釋放作用和後結晶反應，膨脹的程度是很難準確預計的。

研究發現，朗盛尼龍產品的尺寸變型情況如下：

非增強級杜力頓 A 和 B：

隨著尺寸改變，長度和闊度也相對改變，兩者改變比率相若。厚度的改變比率相對比長度和闊度的改變比率大。詳細結果可以圖 7 (以杜力頓 B 30 S 為例)

玻璃纖維增強級杜力頓 A 和 B：

與非增強尼龍不同，玻璃纖維與玻璃纖維的方向意味著長度的改變會相對較少，特別是在流動方向。因此，體積改變絕大部份是來自厚度改變。詳細結果可見圖 8 (以杜力頓 BKV 30 為例)

這些結果證明，只要知道玻璃纖維流動的方向，我們就可以估計到尺寸改變的情況。即是使形狀複雜的成型品，透過電腦程式，我們也可以大約預計到變形情況。但如果容忍度是很嚴謹的話，則應在初次手版時作出尺寸修正。

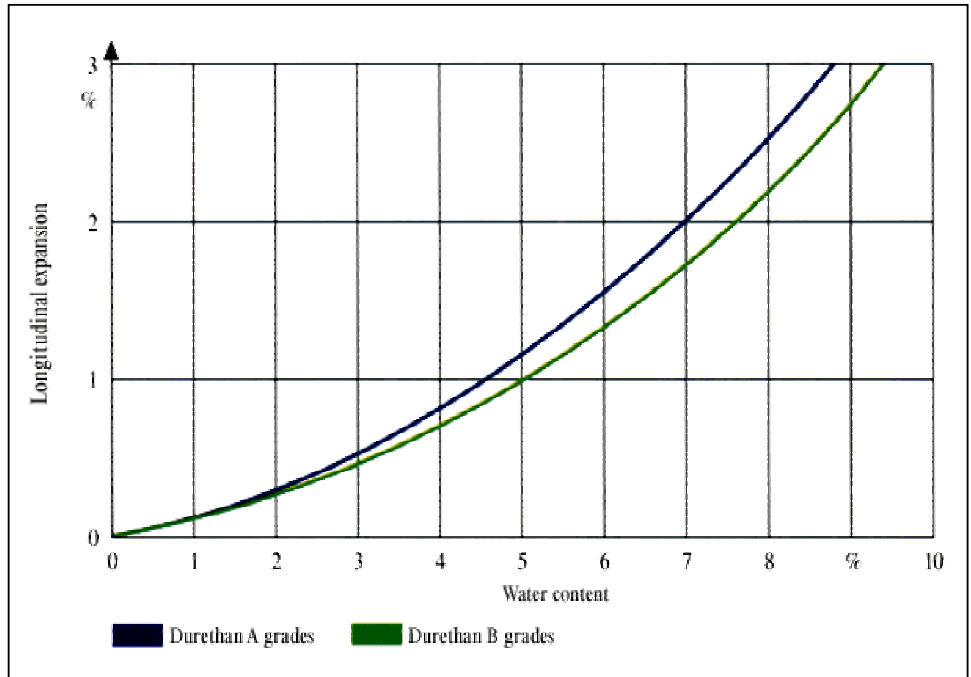


圖 6 吸水量與橫向增長的關係

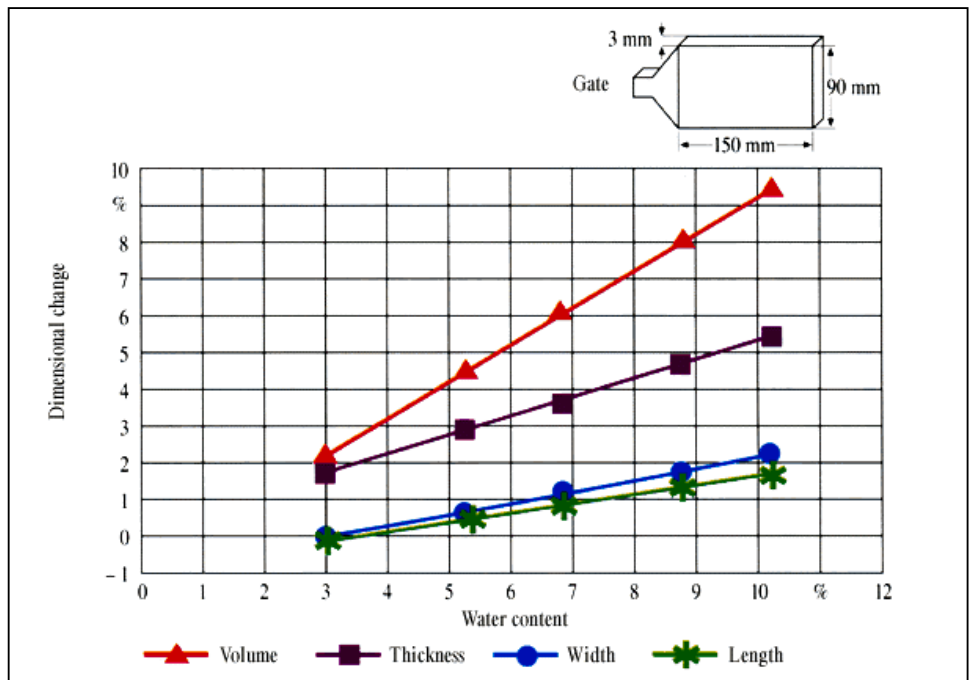


圖 7 杜力頓 B 30 S 尺寸改變程度 (測試品為 150mm · 90mm · 3mm 方塊)

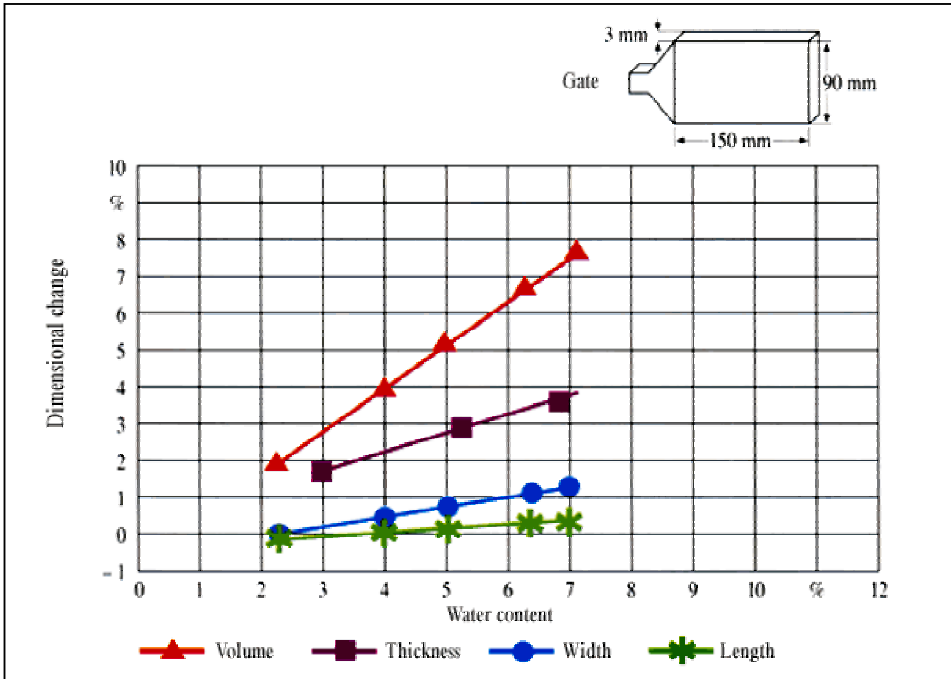


圖 8
杜力頓 BKV 30 尺寸改變程度 (測試品為 150mm · 90mm · 3mm 方塊)

釋放水份與乾燥

正如前一部份提到，尼龍的吸水是可逆反應。換句話說，當尼龍的成型品遇到低濕度氣候時，便會釋放水份。這個情況於壁厚較厚的成型品較為明顯。當他們被水調節處理後，它們的表面會達到飽和狀態，接著便可存放於「室內氣候」下。從水含量平衡和溫度與滲透率的關係看，水份釋放和水份吸收的過程都基於相同的物理定律。

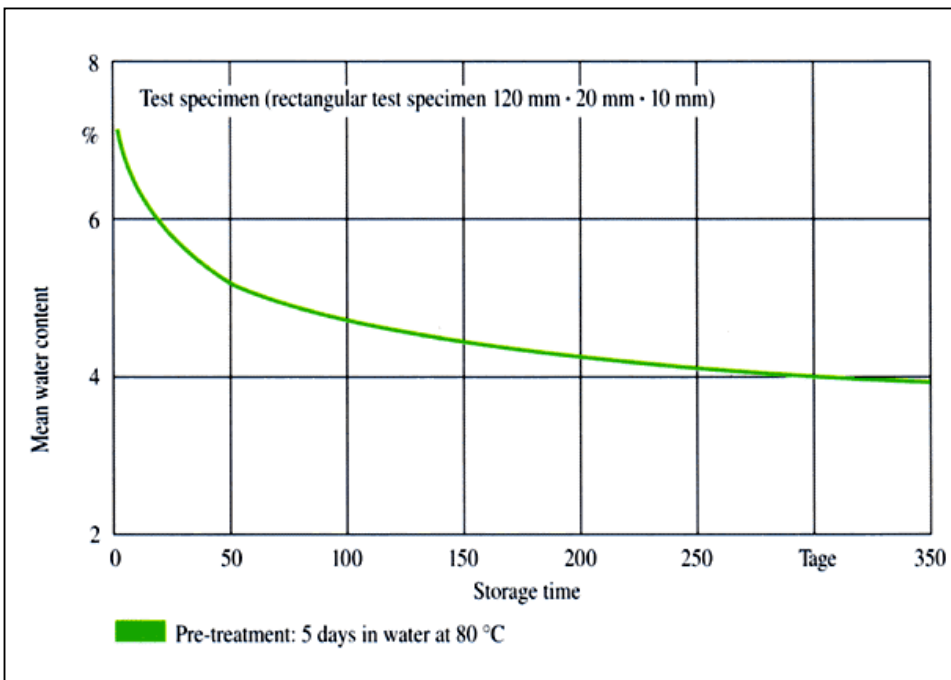


圖 9 非增強級杜力頓 B 釋放水份和儲存時間之關係 (儲存溫度為 20°C，相對濕度為 50-60%)

從圖 9 看見，當一塊 10mm 厚的樣板被放進 80°C 的水五日後，樣板的重量增加了 7%，而樣板中心的水含量由 3 增加到 3.5%。當連續存放在「室內氣候」下 (溫度為 20°C，相對濕度為 50-60%)，水份迅速釋放，而水份平衡於一年後仍未達到。這就證明於實際環境下，氣候變化是可以被忽略的。因為吸水 and 釋放水份的過程於室溫及標準氣候下是非常慢的。

在乾燥尼龍料粒的過程中，水份釋放尤其明顯。假設使用循環乾燥器於 100°C 以下是不可能完全烘乾尼龍料粒。低於這溫度時，空氣中的水份會被料粒吸收 (以和循環空氣的水含量達到平衡狀態)。基於這原因，烘乾尼龍只可

使用去濕乾燥器，空氣飽和溫度最少要達到 -20°C 至 -25°C。為避免尼龍料粒因氧化而變色，烘乾溫度不可高於 75°C。烘乾時間則視乎初始水含量及所需乾燥程度 (於正常生產條件下，容許之水含量為 0.04 - 0.1%)。詳情可見圖 10 (物料為杜力頓 B 30 S)。

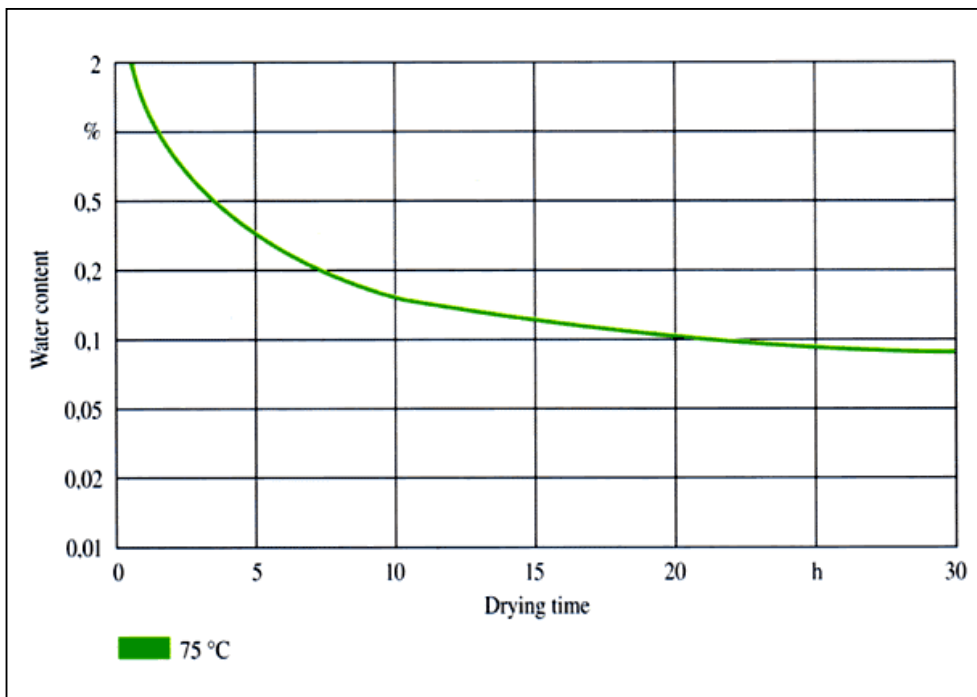


圖 10
在去濕乾燥器下烘乾杜力頓 B 30 S

計算水含量

要計算尼龍成型品的水含量，只需要提供水調節前後的重量比較便足夠了。但是要記住，剛脫模時的水含量約為 0.2%。透過於 75 °C 溫度下烘乾成型品及量度其重量直到重量不變，我們可反過來計算成型品的初始水含量。

另一個物理量度方法是在密封環境下，將溫度調高至 200 °C，然後量度因尼龍成型品釋出水份所增加的壓力。增加壓力與水含是成正比。

杜力頓成型品的水調節

正如之前提及，水調節可被理解為一個主動、後處理過程。其目的是為了確保成型品能夠吸收於稍後製作過程時預期吸收的水份。通常，目標數值將會是標準氣候下平衡水含量。例如，非增強級杜力頓 A 和 B 的數值約為 2.5% 至 3.0%，玻璃纖維和礦物填充增強級的杜力頓 A 和 B 的數值則會較低 (填充 30% 的數值約為 1.8 - 2.0%)。

因為水調節是一個成本高、時間長的過程，所以調節前應調查成型品是否真的需要被調節。要記住，在零度下，因水吸收而增強的強度是很低的，在 - 20 °C 以下甚至可說是不存在的。這代表水調節在這個情況下是不必要的。

至於衝擊強度增強級，剛脫模時的堅韌度是很高的，成型品堅韌度早已適合於乾燥時使用。因此，玻璃纖維級杜力頓通常不需要水調節。

於實用用途中，水份吸收的要求必須考慮嚴格的尺寸穩定性和尺寸容忍要求；當物件受機械壓力時，強度和硬度的計算也必須非常嚴格。產品在水調節時的參考數值必需要包括在計算之內。

水調節過程

如決定要水調節，就必須了解水調節所選用的產品和要求。表 3 提供一個概括的標準過程，包括優點、缺點和一些實用例子。為了使成型品的水調節過程受到控制，成型品的水含量和處理時間都必須被記錄下來。

量度水含量而不破壞成型品的唯一方法就是檢查重量。和剛脫模時的重量比較，可以計算吸出的水含量。如果不知道剛脫模時的重量，那麼，可把成型品於真空環境下烘乾至 60 到 80 °C，直到重量不變為止。

方法	條件	優點	缺點	應用
熱帶氣候	40°C，相對濕度為 90-95%	溫和反應，特別適合有顏色的杜力頓 A 和 B	高成本	電動工具，吸塵器外殼
浸於熱水	80 - 90 °C	快速	因氧化而變色，有水漬	電插頭，轆
浸於暖水	60 °C	足夠快速及建議		同常
浸於冷水	20 - 40 °C	便宜	時間長	常用於大型成型品如椅背和椅座
使用聚乙烯袋飽和蒸氣	室溫，加 2-5% 水	低成本	不能控制水含量	常用於其他細小成型品
飽和蒸氣	95 - 100 °C，100% 相對濕度	快速	因氧化而變色，會形成沉澱，有翹曲的可能	厚壁厚製成品
自定浸入時間	室溫，大氣濕度	價錢相宜	不能控制條件	任何應用，但要提供足夠浸透時間
ISO 1110	70 °C，相對濕度 62%	符合標準		只包括測試樣條

表 3 一般概括的水調節標準過程

決定水調節時間和水氣分佈

當尼龍成型品被浸入水中，其水調節時間可以大約由之前提及的公式計算出來 (參數包括產品種類、溫度、壁厚)。因為壁厚實制上並不是平均和標準的，故此建議使用重量來計算調節時間。圖 11 至圖 15 可以幫助決定所需要的調節時間。這些圖是基於理想的條件，所以只可作為參考。

圖 11 及圖 12 顯示杜力頓 A 和 B 於相同溫度下置於空氣中和浸在水中，其水含量的

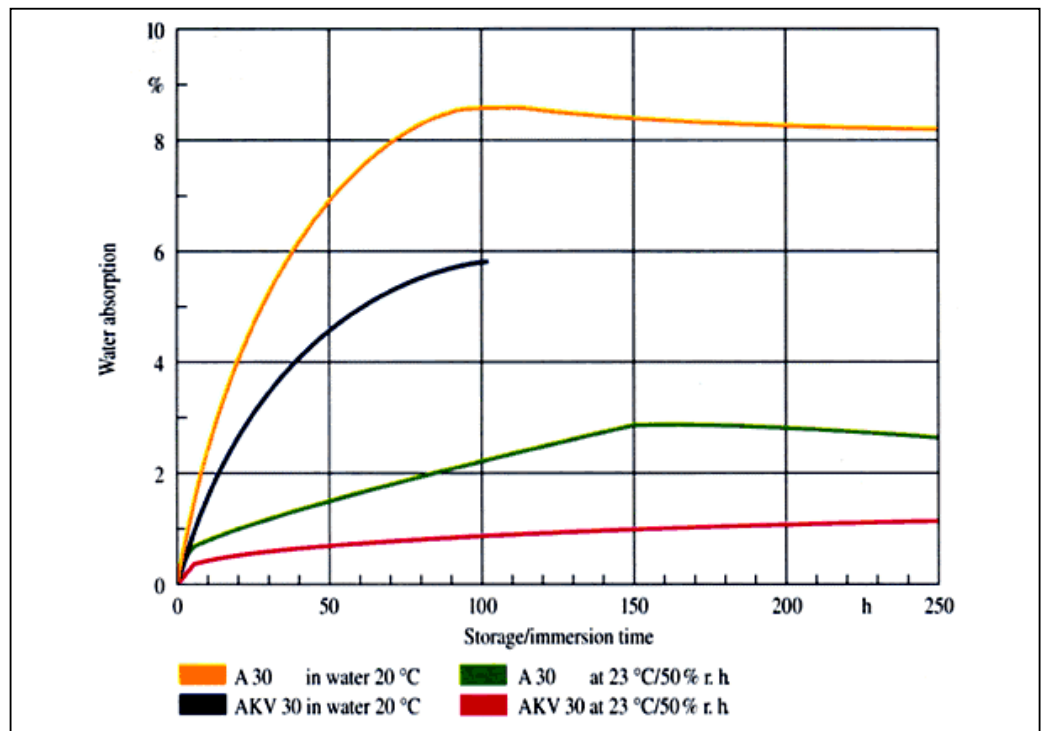


圖 11 杜力頓 A (壁厚 2 mm) 吸水和儲存時間之關係

分別。(測試標本為 2mm 壁厚)圖 13 及圖 14 顯示杜力頓 AKV 30 和 BKV 30 顯示吸水率和溫度的關係。圖 15 顯示非增強及非改性級杜力頓 B 重量增加 3% 及 10% 所需要的時間，可以用壁厚和儲存時間的關係表達出來。

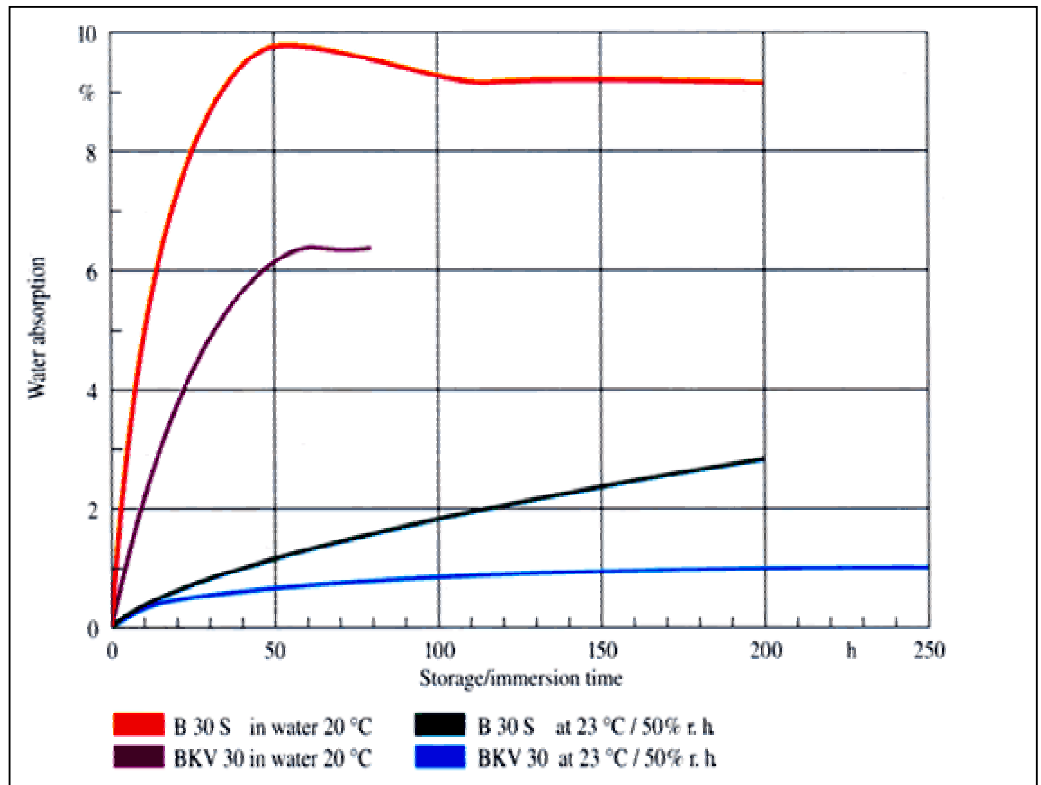


圖 12
杜力頓 B (壁厚 2 mm)
吸水 and 儲存時間之關係

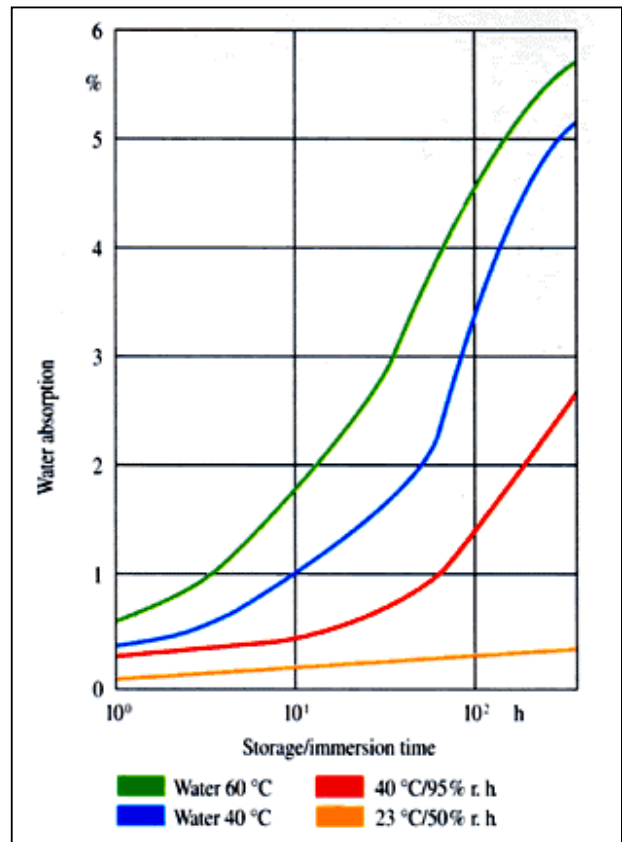
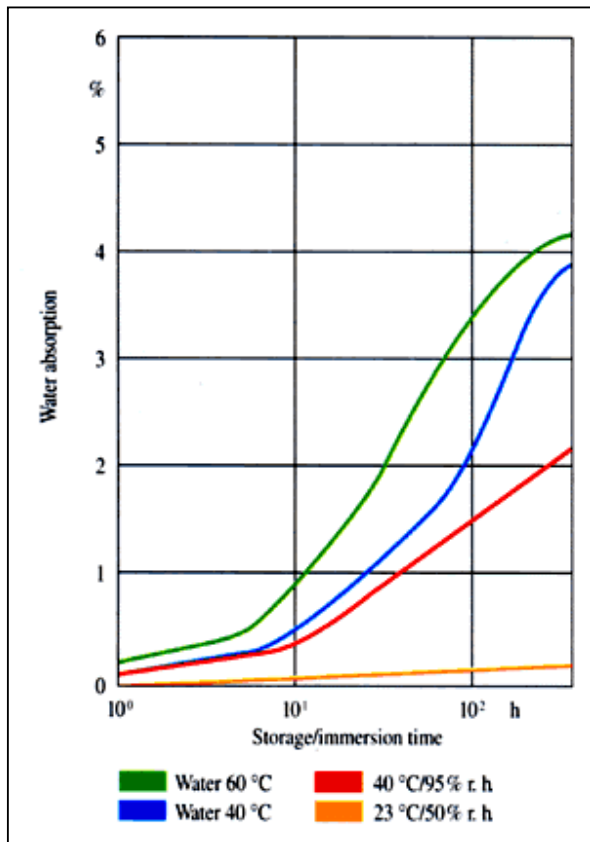
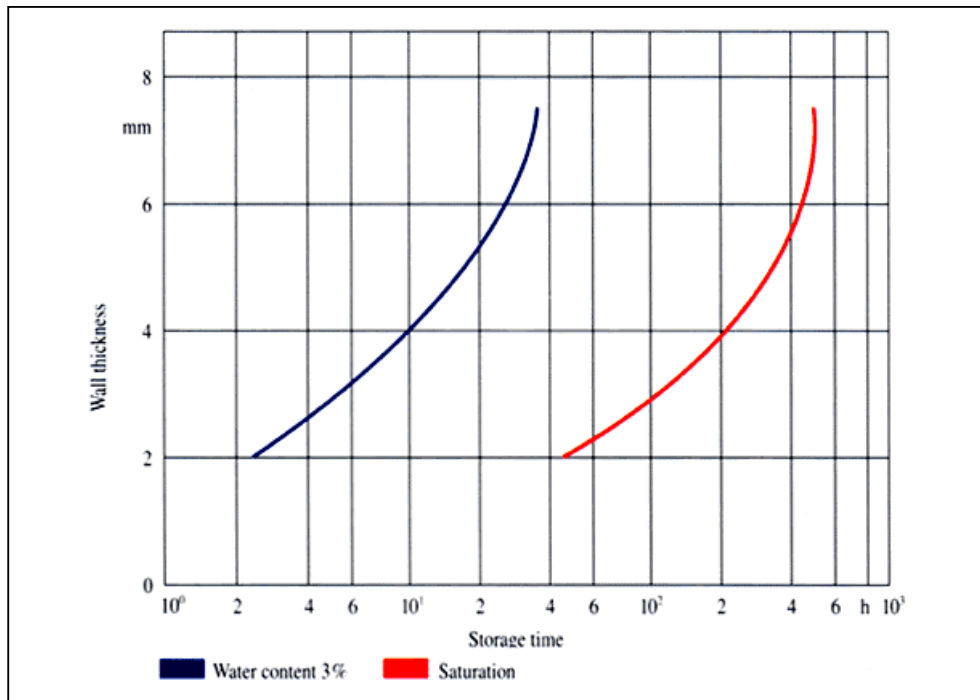


圖 13,14 杜力頓 AKV 和 BKV (壁厚 3 mm) 吸水 and 儲存時間之關係



另一個計算方法就是透過表 1 所提的滲透系數和圖 16 所提的資料。這個方法對於壁厚較厚的成型品尤其重要。透過計算出飽和程度 (= 時間 t 的水含量 C_t / 飽和水含量 C_s)、深度和壁厚的分數關係，便可從圖 16 中找出相對的富利葉系數 (Fourier Number)。透過富利葉系數相對的公式，便可計出水調節所需的時間。

圖 15 非增強級杜力頓 B 在浸入 60°C 水後吸水情況 (以壁厚和儲存時間的關係表達出來)

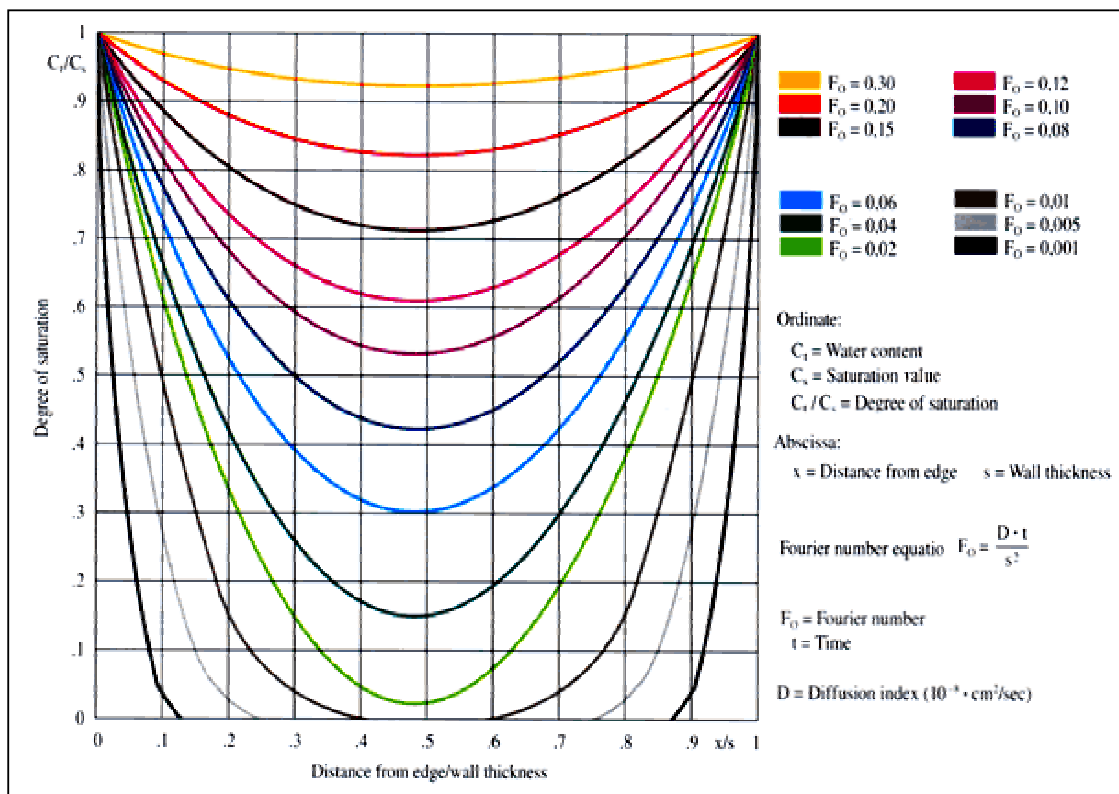


圖 16 計算杜力頓濕度分佈圖表

水調節遇到的問題

正如任何的處理過程，水調節的過程中同樣也會發現一些問題。最普遍遇到的投訴就是：

- 成型品內嵌入的鋼材受到侵蝕
- 成型品變色 (淺色產品，特別是原色製成品)
- 沉澱物的形成 (例如沉澱的碳酸物和低份子量的聚胺酯單體和化合物)

表 4 提供了一些潛在的問題及其解決方法：

問題	解決方法
嵌入的鋼材受到侵蝕	使用其他金屬 使用防腐蝕劑
變色	減低水調節溫度 增加 0.2%-0.5% 還原劑 (如)
水漬	使用純水 (或使用離子交換器) 降低水溫 使用水調節密室
單體和化合物的沉澱	使用水調節密室 經常換水 減低水溫 使用酒精抹乾成型品
結合線發現裂痕	這個並不是由水調節形成 - 需要改變處理參數如增加料溫及模溫
翹曲	減低水溫 改變產品設計 改變處理參數如增加模溫

表 4 一些潛在的問題及其解決方法