

# 层状共连续 PA6/SEBS 体系的结晶取向及其低膨胀化机理研究<sup>\*</sup>

周 霆 吴国章<sup>\*\*</sup>

(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

**摘 要** 研究了注射成型尼龙 6/苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (PA6/SEBS) 体系中微结构形态, SEBS 含量, PA6 结晶取向对线膨胀系数 (CLTE) 的影响. 研究表明, 当 SEBS 含量超过 20 wt%, PA6/SEBS 注射成型体系形成层状共连续结构时, 可以明显地降低流动方向的热膨胀系数. TEM 和 WAXD 分析表明, 该层状共连续结构中不仅 SEBS 微层取向, 而且大多数 PA6 片晶垂直于 SEBS 微层生长, 其中晶胞 *b* 轴 (PA6 分子链) 倾向于沿流动方向取向. 程序升温 WAXD 研究表明, PA6/SEBS (60/40) 体系中各晶轴的线膨胀系数差别很大, 其中晶胞 *b* 轴为  $-5.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . 具有负膨胀系数的晶胞 *b* 轴沿着流动方向取向可能是除层状共连续结构效应以外导致材料低膨胀化的第二种驱动力.

**关键词** 尼龙 6, 结晶, 热膨胀系数, 注射成型, 取向

高分子材料特别是聚丙烯, 尼龙等结晶型树脂的热膨胀系数一般是金属材料的 10 倍左右. 这个差异不仅在成型加工过程中导致制品收缩率大、尺寸稳定性差、容易翘变, 而且在塑料车身板等以塑代钢, 钢塑结合的高性能化应用中带来一系列诸如热胀冷缩不匹配、涂层龟裂等问题. 传统的解决方案是在高分子基体中添加热膨胀系数较低的第二组分, 如玻璃纤维, 碳酸钙, 蒙脱土等<sup>[1]</sup>. 但是, 填充大量的无机粒子不仅损害材料的表观特性和加工流动性, 而且通常还会大幅度降低材料的冲击韧性.

最近, 吴国章等<sup>[2]</sup> 提出“橡胶填充法制备低膨胀高分子合金”的设计思路. 其基本原理是利用橡胶的高膨胀、低模量特性, 通过精密控制橡胶/塑料共混体系的层状共连续微结构形态, 促使材料的体积膨胀集中在厚度方向上. 从图 1 可以看到, 如果橡胶呈粒状分散, 由于橡胶的线膨胀系数比塑料基体高 3 倍以上, 共混的结果是热膨胀系数变大, 且各向同性 (图 1a); 但是, 如果橡胶和塑料呈交替叠层分布, 那么橡胶层的面内膨胀将受到塑料层的制约 (因为塑料的弹性模量通常是橡胶的 100 ~ 1000 倍左右), 材料在厚度方向的膨胀将会因橡胶层的释放而大幅度增加 (图 1b). 如果再进一步, 橡胶和基体塑料呈细微层状 (microlayer) 分散的话, 面内受拘束的橡胶微层将有可能在厚度方向产生强大的膨胀力, 迫使三维连续的塑料

基体在宏观上随着橡胶向厚度方向膨胀 (图 1c), 从而大幅度降低材料的面内热膨胀系数. 这个设想已经在 PP/EPR 和 PA6/EPR 注塑成型制品中得到了证实, 东京工业大学西敏夫教授课题组<sup>[3]</sup> 也在 PP/乙烯-丁烯橡胶 (EOR) 体系中发现了低膨胀化现象.

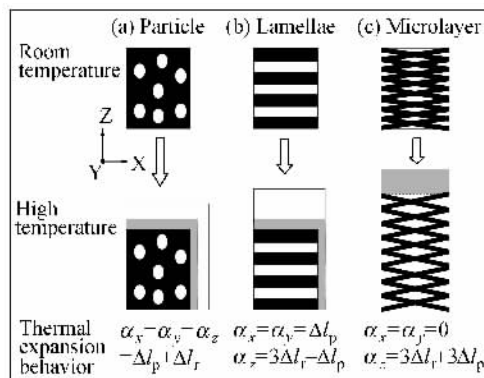


Fig. 1 A schematic of thermal expansion behavior for plastic/rubber blends with various morphologies of rubber domains

$\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  and  $\alpha_z$  represent the linear thermal expansion in the *x*, *y* and *z*-axis direction, respectively;  $\Delta l_p$  is the linear expansion per unit from the plastic phase and  $\Delta l_r$  is from the rubber phase

尽管如此, 有关层状共连续橡胶增韧体系的低膨胀化机理有待进一步研究. 一般认为橡胶层化引起的分子链取向可能导致热膨胀系数的各向

<sup>\*</sup> 2007-11-30 收稿, 2008-02-03 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 50743010) 和上海市浦江人才计划 (项目号 06PJ14028) 资助项目;

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: wgz@ecust.edu.cn

异性,对于结晶型聚合物基体而言,分子链取向引起的晶型转变、晶轴取向也有可能明显降低材料的热膨胀系数.为了进一步阐明橡胶增韧尼龙体系的低膨胀化机理,本文研究了尼龙 6/苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(PA6/SEBS)注塑成型体系中橡胶含量对线膨胀系数的影响,重点探讨了微结构形态和结晶取向同热膨胀行为的关系.

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6,MC161,分子量为 65000,Kanebo 公司. SEBS,Kraton FG1901X,马来酸酐含量为 1.84%,Shell 公司.

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机,TEX30-2,Nippon Seikosho. 注塑机,IS-90BModel,Toshiba Kikai Seisakusho. 广角 X 射线衍射仪(WAXD),D/MAX 2550 VB/PC,日本 Rigaku D8 Discover,德国 Bruker. 透射电子显微镜(TEM),JEM100CX,日本电子公司. 热机械分析仪(TMA),TMA943,Du Pont.

1.3 试样制备

反应共混前将 PA6 和 SEBS 在 80℃ 的真空烘箱内干燥 16 h,然后按配比投入双螺杆挤出机中进行共混挤出造粒.挤出温度为 250℃,螺杆转速为 200 r/min.粒料在 80℃ 下真空干燥 16 h 后,注塑成型.注塑温度为 280℃,压力为 80 MPa,模温为 80℃.

1.4 测试表征

1.4.1 线膨胀系数测定 为消除热历史的影响,试样在测试前 120℃ 下热处理 1 h,然后使用 TMA 分析仪测试试样流动方向(FD)的线膨胀系数,测试温度范围为 23~80℃.

1.4.2 WAXD 分析 以 CuKα 为辐射源,扫描速率为 8 (°)/min,X 射线的波长为 0.154 nm. 配备保温装置后,测定 20,50,80,100℃ 下 PA6/SEBS 注塑试样的晶胞参数,由此推算 3 个晶胞方向的线膨胀系数.

由于在测试范围内,绝大部分 PA6 以 α 晶型结晶,其衍射峰主要为(200)和(002/202),为此,我们根据 Hermans-Stein 取向函数定义,测算了 α 晶胞 3 个晶轴沿注塑方向的取向度<sup>[4,5]</sup>(分别记为  $f_{a,z}, f_{b,z}, f_{c,z}$ ).

$$f_{a,z} = \frac{1}{2} (3\langle \cos^2 \chi_{a,z} \rangle - 1) \tag{1}$$

$$f_{c,z} = \frac{1}{2} (3\langle \cos^2 \chi_{c,z} \rangle - 1) \tag{2}$$

$$f_{b,z} = \frac{1}{2} (3\langle \cos^2 \chi_{b,z} \rangle - 1) \tag{3}$$

其中

$$\langle \cos^2 \chi_{200,z} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi_{200}) \cos^2 \theta_{200} \sin^2 \phi_{200} \cos \phi_{200} d\phi_{200}}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi_{200}) \cos \phi_{200} d\phi_{200}} \tag{4}$$

$$\langle \cos^2 \chi_{002,z} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi_{002}) \cos^2 \theta_{002} \sin^2 \phi_{002} \cos \phi_{002} d\phi_{002}}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi_{002}) \cos \phi_{002} d\phi_{002}} \tag{5}$$

$$I(\phi) = \exp\left(\frac{-4\phi^2 \ln 2}{(\Delta\phi)^2}\right) \tag{6}$$

其中  $I(\phi)$  为德拜环上的衍射强度分布,θ 为相应的布拉格角,φ 为方位角,Δφ 为衍射峰的半高宽. 根据 Winchinsky 规则,

$$\langle \cos^2 \chi_{b,z} \rangle = 1 - 1.4717 \langle \cos^2 \chi_{200,z} \rangle - 0.8721 \langle \cos^2 \chi_{002,z} \rangle \tag{7}$$

$$\langle \cos^2 \chi_{c,z} \rangle = 1.172 \langle \cos^2 \chi_{002,z} \rangle \tag{8}$$

$$\langle \cos^2 \chi_{a,z} \rangle = 1.4717 \langle \cos^2 \chi_{200,z} \rangle - 0.2999 \langle \cos^2 \chi_{002,z} \rangle \tag{9}$$

1.4.3 TEM 分析 样品在 40℃ 下, RuO<sub>4</sub> 和 OsO<sub>4</sub> 蒸气中染色 1 h,然后使用 Ultracut Reicherr 超薄切片器超薄切片(约 70 nm).切片的样品在 TEM 下观察,工作电压为 100 kV.

2 结果与讨论

2.1 橡胶含量对线膨胀系数的影响

图 2 显示了注塑成型 PA6/SEBS 在流动方向上橡胶含量与线膨胀系数之间的关系.由图 2 可知,PA6/SEBS 注射体系的线膨胀系数随着 SEBS 含量的增加而增加,但是,当 SEBS 含量超过 20 wt% 后,体系的线膨胀系数开始大幅下降,这个下降趋势一直延续到橡胶含量超过 60%.作为对比,图中还给出了 PA6/EPR 体系的注塑和模压试样的数据.PA6/EPR 注射体系也有着类似的现象,当 EPR 含量超过 40 wt% 后,体系的线膨胀系数会急剧下降.而模压成型的 PA6/EPR 体系,线膨胀系数随着 EPR 含量的增加而大幅度增加.这些结果说明在注射成型的橡胶增韧 PA6 体系中可以

实现低膨胀化.

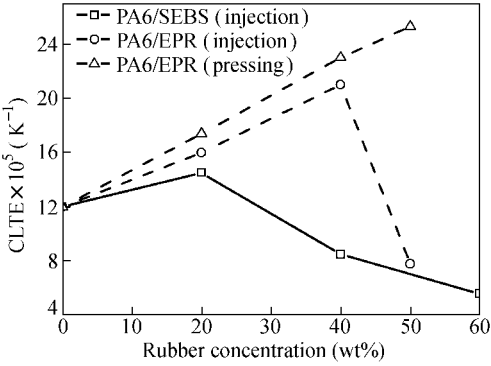


Fig. 2 Rubber-concentration dependence of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) in the flow direction (FD) for injection-molded PA6/SEBS, PA6/EPR and press-molded PA6/EPR

2.2 微结构形态分析

图 3 显示了橡胶含量为 40 wt% 的 PA6/SEBS 的微结构形态,其中白色部分是 PA6 基体,深色部分是经染色的 SEBS 相.图 3(a)中 SBES 相与 PA6 相呈现了亚微米尺度上精细的层状共连续结构.同时,在局部放大的图 3(b)中,我们可以清楚地看到 PA6 片晶结构,大多数片晶垂直于橡胶微层取向排列.

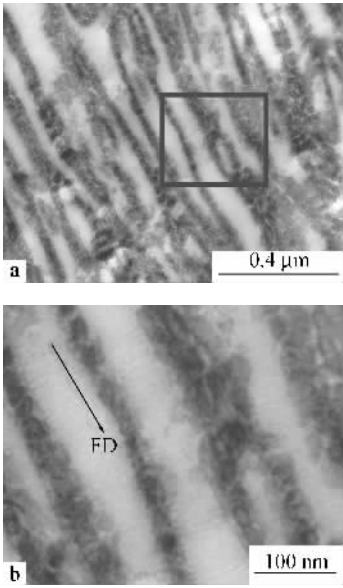


Fig. 3 (a) TEM micrographs of injection-molded PA6/SEBS (60/40) blends and (b) high magnification of the selected region in (a)

2.3 PA6 的晶轴取向

图 4 是 PA6/SEBS (60/40) 注塑样品在室温下的 WAXD 谱图.可以看到,在 2θ 为 20°和 23.7°出现了分别代表 (200) 和 (002/202) α 晶面的强烈的衍射峰,同时还有极少量的 γ 晶型,说明该体系

以 α 晶型为主.从图 5 的 XRD 照片可知 (200) 晶面(内环)和 (002/202) 晶面(外环)都有着明显的取向.利用 (200) 晶面和 (002/202) 晶面衍射峰的径向强度曲线(为了保持强度分布曲线的连续性,从挡光板处按顺时针方向取方位角,见图 6),再根据公式(1) ~ (9)可以计算出 PA6 各晶轴沿流动方向的取向度.表 1 列出了 PA6 晶胞各晶轴沿流动方向的取向度,由此可以得知晶胞 b 轴倾向于沿流动方向取向.注射成型的 PP 也存在层次结构,其皮层存在取向的非球晶层<sup>[6]</sup>.

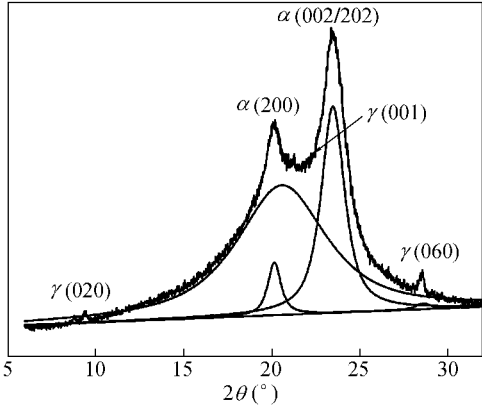


Fig. 4 Profile analysis of diffractometer scans for PA6/SEBS(60/40) blends

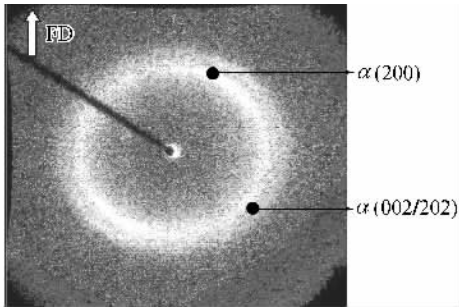


Fig. 5 Diffraction pattern of injection-molded PA6/SEBS(60/40)

2.4 PA6 各晶轴的线膨胀系数

图 7 为 PA6/SEBS 的程序升温 X 衍射图,2θ 为 20°,24°左右分别为 PA6 的 (200), (002/202) 的衍射峰<sup>[7,8]</sup>.通过 WAXD 分析(见图 4)可以计算出室温下 PA6 在 PA6/SEBS (60/40) 注塑样品中的结晶度(35%)和两个晶胞参数(a = 0.950 nm, c = 0.820 nm),这些结果与文献报道是基本一致的<sup>[8]</sup>.图 7 是 PA6/SEBS (60/40) 注塑样品在不同温度下的 WAXD 谱图,由此,我们计算了不同温度下 a 轴和 c 轴的晶胞参数(见图 8),发现晶胞 a 轴和 c 轴的线膨胀系数分别为 7.0 × 10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup> 和

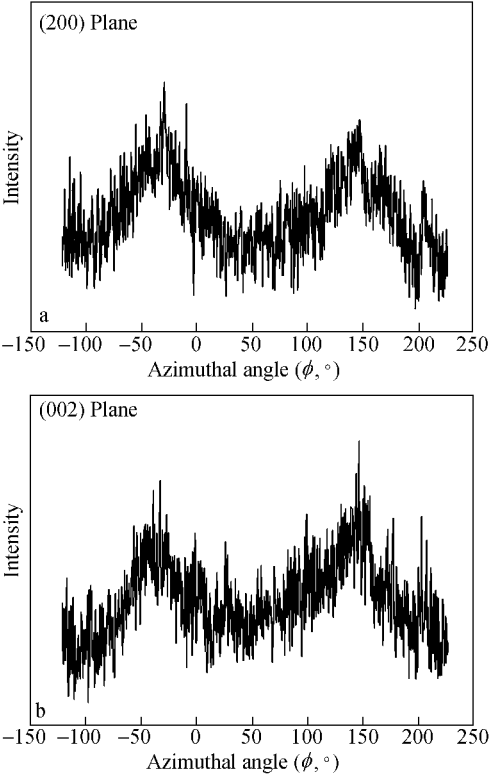


Fig. 6 Variations in the crystalline intensities with azimuthal angle for PA6/SEBS (60/40)  
a) (200) reflection ; b) (002/202) reflection

Table 1 Degree of orientation and CLTE of *a*, *b*, *c*-axis in PA6 unit cell in PA6/SEBS (60/40)

| PA6 unit cell                                     | <i>a</i> -axis | <i>b</i> -axis | <i>c</i> -axis |
|---------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Degree of orientation <i>f</i>                    | − 0.34         | 0.81           | − 0.38         |
| CLTE $\alpha$ ( $\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) | 7.0            | − 5.8          | 25.8           |

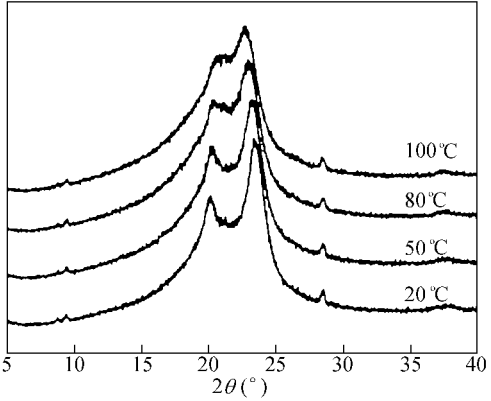


Fig. 7 WAXD patterns of PA6/SEBS (60/40) at various temperatures

$25.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . 由于 PA6/SEBS (60/40) 注塑样品的 WAXD 谱图中缺少  $\alpha$  晶型的 (0*k*0) 晶面信息, 因此无法直接获得 *b* 轴晶胞参数及其线膨胀系数. 据文献报道<sup>[9]</sup>, PA6 中  $\alpha$  晶型的体膨胀系数为

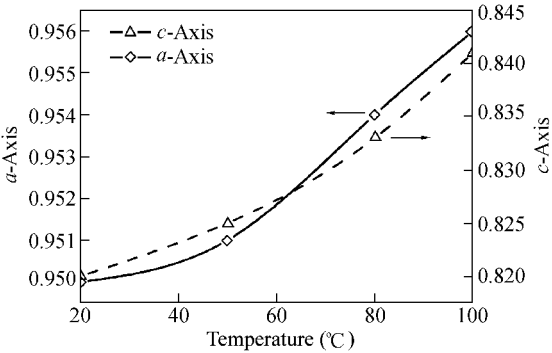


Fig. 8 Variation of *a*, *c*-axis of PA6 unit cell in PA6/SEBS (60/40) with temperature

$27 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 由此测算晶胞 *b* 轴的线膨胀系数为  $-5.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

2.5 低膨胀化机理分析

根据 TEM 照片及 WAXD 结果分析, 具有较低膨胀系数的 PA6/SEBS (60/40) 注塑样品在各个尺度上存在多层次的取向结构. 如图 9 所示, 首先橡胶与尼龙沿着注塑面形成了亚微米尺度的层状共连续结构; 其次在橡胶微层之间存在 10 ~ 20 nm 厚的尼龙片晶, 它们中的大多数垂直于橡胶微层生长. 第三个层次是片晶中多数晶胞 *b* 轴也沿着注塑的流动方向取向. 图 9 中的方框部分为片晶中 PA6 分子链的取向示意图, PA6 晶胞的 *a*, *b* 轴分别为氢键方向和分子链方向. 从而得知大多数 PA6 分子链是沿着注塑流动的方向取向的. 这种多尺度、多层次取向结构直接导致了材料的低膨胀化.

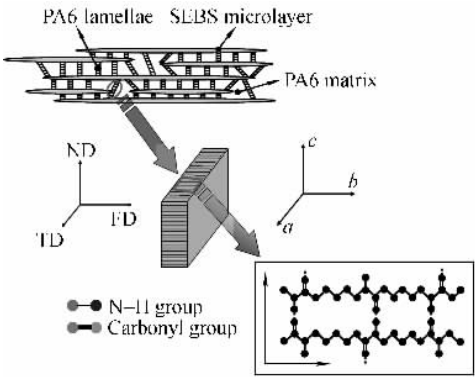


Fig. 9 Schematic description of PA6 molecular chain, crystal lamella and SEBS domain orientation in PA6/SEBS blend

正如图 1 所示, 具有细微层状共连续结构的 PA6/SEBS 体系中, 由于橡胶的高膨胀性和低模量特性, 导致橡胶的面向热膨胀受到尼龙的拘束, 橡

胶微层只能向厚度方向膨胀,当橡胶浓度足够高时,有可能在厚度方向产生强大的膨胀力,迫使三维连续的塑料基体在宏观上随着橡胶向厚度方向膨胀(图 1c),从而大幅度降低材料的面向热膨胀系数.这可能是层状共连续橡胶增韧体系低膨胀化的最主要原因.

本文研究的一个重要发现是,PA6 晶胞  $b$  轴沿流动方向取向,为材料的低膨胀化提供了第二种驱动力.在  $\alpha$  结构 PA6 的单斜晶格中,与分子链平行的方向一般被约定为  $b$  轴,在这个方向上,原子间以化学键结合,而晶胞  $a$  轴是以氢键结合, $c$  轴则是以分子间的范德华力作用.原子间或分子间相互作用力的强弱直接影响晶胞中各晶轴的热膨胀行为.从计算结果看到,相对于氢键结合的  $a$  轴,范德华力对温度更为敏感,随着温度的升高 PA6 的  $c$  轴急剧膨胀,而以化学键结合的 PA6 分子链方向  $b$  轴的热膨胀系数则为负值.具有负热膨胀系数的晶胞  $b$  轴沿着流动方向取向,有可能促进材料在这个方向上的低线膨胀化.事实上,Ono 等<sup>[3]</sup> 也发现注塑成型乙烯-辛烯橡胶

(PP/EOR) 中 PP 晶体存在着类似的结晶取向现象.

至于 PA6 的结晶取向及其  $b$  轴的负膨胀对于降低层状共连续结构体系线膨胀系数具有多大的贡献度,还有待进一步研究.

### 3 结论

当 PA6/SEBS 注射成型体系形成层状共连续结构时,可以明显地降低流动方向上的线膨胀系数. SEBS 含量超过 20 wt% 时,注射成型的 PA6/SEBS 共混体系沿流动方向的线膨胀系数会大幅度地降低.升温 WAXD 的研究表明,PA6/SEBS (60/40) 体系中各晶轴的线膨胀系数相差很大, $a$  轴, $b$  轴和  $c$  轴线膨胀系数分别为  $7.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $-5.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  和  $25.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . 通过取向函数的计算,注射成型的 PA6/SEBS (60/40) 体系,PA6 晶胞的  $b$  轴倾向于沿流动方向取向.沿流动方向取向的  $b$  轴的热收缩作用可能为降低线膨胀系数提供了第二种驱动力.

### REFERENCES

- 1 Yoon P J, Fomes T D, Paul D R. Polymer, 2002, 43: 6727 ~ 6741
- 2 Wu G, Nishida K, Takagi K, Sano H, Yui H. Polymer, 2004, 45: 3085 ~ 3090
- 3 Ono M, Washiyama J, Nakajima K, Nishi T. Polymer, 2005, 46: 4899 ~ 4908
- 4 Yalcin B, Valladares D, Cakmak M. Polymer, 2003, 44: 6913 ~ 6925
- 5 Kakudo M, Kasai N. X-ray Diffraction By Polymers, New York: Elsevier, 1972. 255 ~ 256
- 6 Liang Ruifeng (梁瑞凤), Wu Yuhua (吴毓华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1991, (2): 190 ~ 195
- 7 Wang Xiaochun (王晓春), Yang Guisheng (杨桂生), Zheng Qiang (郑强). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (9): 796 ~ 801
- 8 Fomes T D, Paul D R. Polymer, 2003, 44: 3945 ~ 3961
- 9 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook, 4<sup>th</sup> ed. New York: Wiley, 1999. 847

# STUDIES ON CRYSTALLIZATION AND THERMAL EXPANSION BEHAVIOR OF PA6/SEBS BLENDS WITH CO-CONTINUOUS STRUCTURE

ZHOU Ting, WU Guozhang

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Rubber was used as an additive instead of an inorganic filler to mediate the thermal expansion behavior of plastics. This is based on the fine control of the micro-structure so that the expansion is preferentially along the thickness direction. Reactive extrusion and injection molding processes were employed for deformation of the rubber domains into microlayers. It is found that when the rubber domains are deformed into microlayers and co-continuous with the plastic matrix, the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) in directions parallel to the microlayers decreases to a very low value. The relationship between the content of styrene/ethylene-butylene/styrene block copolymer (SEBS), the crystallization behavior of polyamide 6 (PA6) and CLTE for injection-molded PA6/SEBS blends was investigated. It was found that when the content of SEBS phases exceeded 20 wt%, the CLTE of PA6/SEBS in flow direction decreased drastically. TEM observation showed that both the plastic and rubber phases were elongated and orientated along flow direction (FD), and PA6 crystals were mostly oriented normal to the SEBS layers. WAXD measurements demonstrated that *b*-axis of PA6 unit cells preferred to orientation along FD based on the calculations of the degree of orientation for PA6 crystallographic axes, and the CLTE of PA6 lattice was determined to be  $7.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $-5.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , and  $25.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  for *a*, *b*, and *c*-axes, respectively, for the injection-molded PA6/SEBS (60/40). Since the *b*-axis has thermal retraction effect, the orientation of *b*-axis along FD might provide the second driving force to reduce the CLTE of injection-molded PA6/SEBS.

**Keywords** PA6, Crystallization, Thermal expansion, Injection molding, Orientation