

尼龙-6和尼龙-6合金的球晶结构与破坏性能的研究*

詹茂盛

成泽郁夫

(北京航空航天大学材料科学与工程系 北京 100083)

(日本国立山形大学工学部 日本)

摘 要 成型冷却速度即结晶速度对单纯尼龙-6和尼龙-6合金的拉伸破坏性能具有不同的影响。结晶速度慢,球晶尺寸大,单纯尼龙-6的拉伸破坏强度高,破坏形变和破坏能量减小;尼龙-6/热塑性聚酰胺弹性体/增容剂合金不仅拉伸破坏强度高,而且破坏形变和破坏能量都有所增加。研究表明,虽然球晶尺寸影响尼龙-6的破坏性能,但球晶的性质即球晶的界面上和片晶-片晶间的非晶部分结构、微小分散粒子的空洞化及相与相之间的界面结合强度是影响尼龙-6破坏性能的主要因素。

关键词 结晶速度,尼龙-6合金,界面强度,破坏性能

在以提高尼龙(Nylon)破坏韧性为目的的研究中^[1-4],如 Nylon 66/弹性体(Nylon 66/PR)^[5]、Nylon 66/天然橡胶(Nylon 66/NR)^[5]、聚酰胺/热塑性树脂(PA/PMMA)^[1]、聚酰胺/热固性树脂(如 PA/Epoxy)^[1]、尼龙-6/热塑性聚酰胺系弹性体(Nylon 6/TPAE)合金^[6-9]等,均视分散形态为重要因素。本文通过改变成型时的冷却速度试验,分别用偏光显微镜(PLM)和扫描电镜(SEM)及差热分析(DSC)对试样进行球晶结构和分散形态的观察及吸热分析,并进行了拉伸破坏实验和界面撕裂实验,研究球晶结构对单纯 Nylon 6 和 Nylon 6/TPAE/增容剂合金破坏性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

Nylon 6 是日本 TORE 公司提供的牌号为 CM1017 的结晶性 Nylon 6,数均分子量为 25000,密度为 1.14g/cm^3 ,平衡吸水率为 4.2%,粘度为 1277P/225℃,熔点为 225℃,结晶转变温度为 176℃,玻璃化转变温度为 50℃,弯曲强度为 107MPa,弯曲模量为 2.4GPa。TPAE 是笔者与日本富士化成工业公司共同研究开发的最新材料^[10-13],由硬质相和软质相组成,硬质相由两种高纯度聚合脂肪酸系聚酰胺组成,相当于加硫橡胶的架桥部分或防止塑性形变部分;软质相是聚醚聚脂,相当于橡胶的弹性部分;TPAE 的熔点为 161.5℃,玻璃化转变温度为 -50℃,氮气中的热分解温度为 334~424℃,空气中的热分解温度为 265~423℃,拉伸屈服强度为 11.5MPa,拉伸破坏强度为 50MPa,这种 TP AE 与聚酰胺共混能形成相容性优良的多相系高分子合金,增容剂是日本油脂公司的乙烯-乙基丙烯酸酯-无水马来酸的共聚物与聚甲基丙烯酸甲酯接枝的共聚物(A8200)。这些试料均为粒状,成分比是 Nylon 6/TPAE/A8200 = 75/15/5wt%。

* 1997-07-18 收稿,1997-12-20 修稿;国家教委留学回国基金资助项目

1.2 试样的制备

试料充分干燥后,用日本笠松化工研究所制螺杆直径为 35mm 的捏炼式挤出机熔融混合和挤出造粒,在混合的同时,注入氮气以防氧化;拉伸试样用模压成型,塑模温度为 230℃,成型时间 10min,分别用 4℃ 的自来水和 23℃ 空气两种冷却方法控制结晶速度,试样尺寸如图 1 所示,在各试样中间的两侧分别导入 1、2、3mm 的预裂纹;界面撕裂试样用注射成型机制备,即使尺寸(100

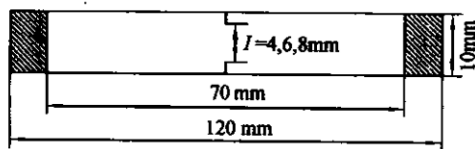


Fig. 1 Double-edge-notched tension (DENT) specimen geometry (thickness = 1mm)

×10×1mm)相同的 Nylon 6 和 TPAAE 在熔融状态下,粘贴而成。

1.3 性能测定

球晶结构用偏光显微镜对超薄切片观察得到,超薄切片厚度约为 10μm;热分析用 DSC 进行,升温速度为 10℃/min;拉伸破坏实验和界面撕裂试验用 DSS-5000 型万能拉压试验机进行,拉伸破坏速度分别为 1、10、100、1000mm/min,撕裂试验速度分别为 2 和 100mm/min;分散形态的观察用 SEM 进行。

2 结果与讨论

2.1 球晶结构

通过偏光显微镜对成型试样的超薄切片观察得知,因 4℃ 水的冷却速度快,球晶形成后,来不及长大,所以,单纯 Nylon 6 和 Nylon 6/TPAAE/A8200 合金的球晶都较小且不均匀,而且, Nylon 6 试样内部出现了大小球晶相间的带状分布结构,如图 2(a)和(b)所示;与其相比,在 23℃ 空气冷却条件下,试样的结晶速度慢,结晶较充分,形成的球晶大且均匀,单纯 Nylon 6 与 Nylon 6/TPAAE/A8200 合金相比,合金的球晶尺寸较小,如图 2(c)和(d)所示。DSC 曲线(图3)证实了上述由于冷却条件不同所产生的球晶结构的差异,单纯

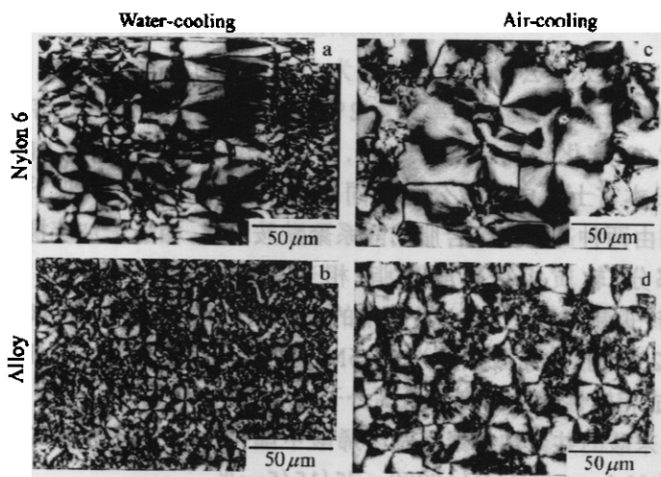


Fig. 2 PLM photographs of crystalline structure of Nylon 6 and Nylon 6 alloy

Nylon 6 在水冷却条件下,其吸热过程中存在两个吸热峰,所对应的温度分别为 210℃ 和 220℃ 左右;在空气冷却条件下,其吸热过程中依然存在两个吸热峰,所对应的温度亦同,但 210℃ 的吸热峰更加突出,220℃ 的吸热峰大大退化,可视为只有一个明显的峰值.与单纯 Nylon 6 相比,Nylon 6/TPAE/A8200 合金在水冷却条件下,也有两个吸热峰,所对应的温度与单纯 Nylon 6 相同,但在空气冷却条件下,只出现 1 个吸热峰,所对应的温度为 216.4℃,位于 210℃ 和 220℃ 之间.由此可知,无论是单纯 Nylon 6 还是 Nylon 6/TPAE/A8200 合金,在水冷却条件下,均存在两个吸热峰,各自的球晶尺寸相差较大;在空气冷却条件下,只有一个明显的吸热峰,各自的球晶尺寸相差很小.下面将讨论在这两种冷却条件下所得到的 Nylon 6 和 Nylon 6/TPAE/A8200 合金成型试样的破坏性能.

2.2 拉伸破坏性能

拉伸破坏是在 22℃ 和 RH63% 的恒温室内进行的,结果表明,在所设定的 1、10、100、1000mm/min 拉伸速度下,与水冷却的 Nylon 6 相比,空气冷却的 Nylon 6 破坏强度高、破坏变形小(如图 4(a)和(c)所示)、破坏能量变化不大(如图 5(a)和(b)所示),这意味着空气冷却虽然提高了 Nylon 6 的破坏强度,但由于破坏形变减小了,破坏能量几乎不变,脆性增加了.该结果与上述 Nylon 6 的球晶结构应具有的性能是一致的.与其相比,尽管空气冷却 Nylon 6/TPAE/A8200 合金的球晶尺寸比水冷却的大,但破坏强度高、破坏变形延长(如图 4(b)和(d)所示)、破坏能量增加(如图 5(a)和(b)所示),即强而韧的性能增加了.随试样横断面的面积增加,这种差别越加明显.而且,拉伸速度无论是 1、10、100mm/min,还是 1000mm/min,都有同样的变化趋势.为什么大球晶结构 Nylon 6/TPAE/A8200 的合金与大球晶结构的 Nylon 6 的破坏性能存在如此反差呢?

2.3 Nylon 6 合金的结构分析

2.3.1 结晶速度与界面结合强度 用手动小型注射成型机,分别在 4℃ 水和 23℃ 空气冷却成型条件下,通过边成型边粘贴的特殊工艺,制成 TP AE 分散相与 Nylon 6 连续相的粘贴试样^[14],撕裂试验结果如图 6 所示.由图 6 可知,在 2 和 100mm/min 的撕裂速度下,水冷却的粘贴试样的界面撕裂强度分别为 252N/m 和 475N/m,空气冷却的粘贴试样的界面撕裂强度分别为 350N/m 和 780N/m;两者相比,后者的界面撕裂强度比前者分别提高了 98N/m 和 305N/m.比较该结果与前述的图 2 可知,虽然空气缓慢冷却能同样增大 Nylon 6/TPAE/A8200 合金和 Nylon 6 试样的球晶尺寸,但更重要的是提高了合金组成相之间的界面结合强度.这正是单纯 Nylon 6 所没有的特性.

2.3.2 分散性能和球晶结构 由图 7 可知,Nylon 6/PTAE/A8200 合金内部均匀分散着众多直径仅为 0.5μm 的 TP AE 相粒子,比球晶尺寸 20μm 小得多.一方面,这些微小粒子不仅存在于球晶的晶界之间,也存在于球晶内部即片晶之间(图 2),增加了非晶性成

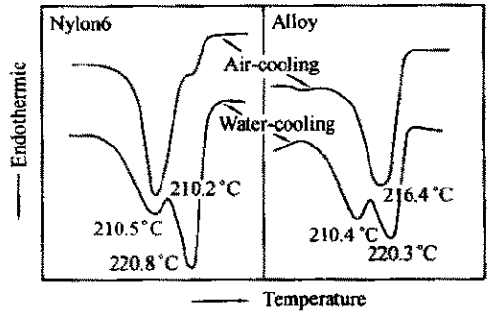


Fig. 3 DSC curves of melting endothermic of Nylon 6 and Nylon 6 alloy

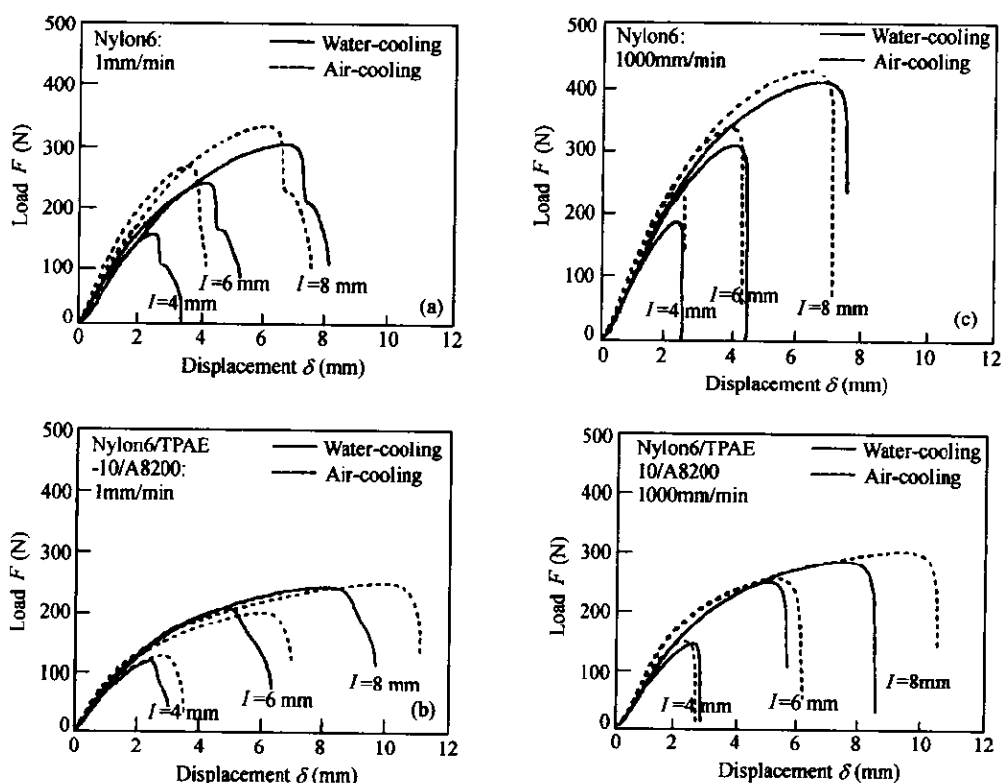


Fig. 4 Load-deflection curves of Nylon 6 and Nylon 6 alloy with different width sizes ($I = 4, 6, 8$ mm)

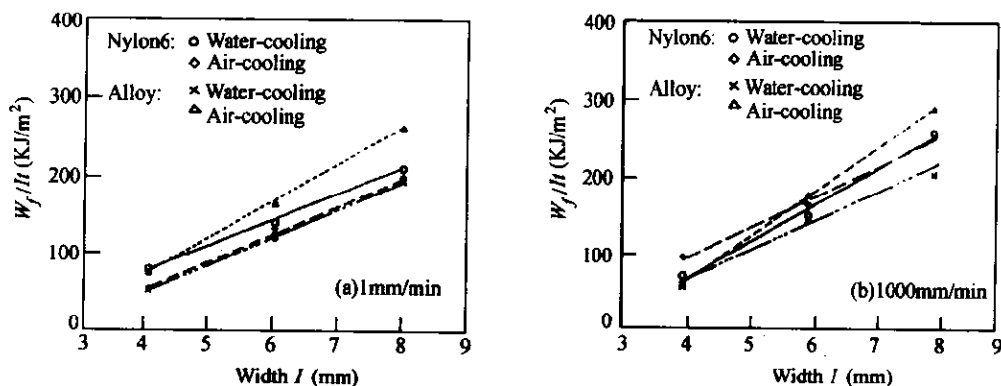


Fig. 5 Plot of specific total fracture work (W_f) against width sizes (I) for Nylon 6 and Nylon 6 alloy

分(图 8), 降低了结晶程度, 使球晶的抗变形能力增加, 即韧性增强, 提高了球晶结构材料的抗破坏能力. 另一方面, Nylon 6 合金中的分散相构成了应力集中的发生源, 在外力作用下, 先引起连续相 Nylon 6 内部发生变形, 同时, 其内部的应力向分散相传递, 通过 TPAAE 分散粒子周围产生应力集中, 扩大塑性变形领域; 当应力集中达到一定值时, 分散粒子从

界面处剥离或自身空洞化;随着进一步形变和空洞化,更有效地吸收了破坏能量,使塑性束缚得到缓解,促进了空洞之间的领域由平面应变状态向平面应力状态转变,形成微细银纹的网络结构,抑制银纹集中的产生,如图 9(a)和(b)所示,单纯 Nylon 6 在应力作用下,银纹从球晶中心通过晶界贯穿到另一球晶中心,几乎是沿直线途径进行;而 Nylon 6/TPAE/A8200 合金在应力作用下,发生的银纹在当遇到分散粒子时,银纹的进展方向发生变化,即不是简单的通过球晶的中心或球晶的晶界,而是分枝,形成银纹网络结构.与此同时,剪切屈服变得更加容易发生,相邻空洞间的领域即 Nylon 6 相出现颈缩和纤维化,抑制了裂纹的发生和进展,最终发生韧性破坏^[7].

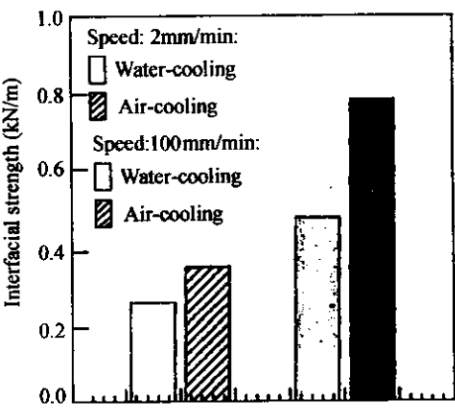


Fig.6 Interfacial strength of Nylon 6 with TPAE

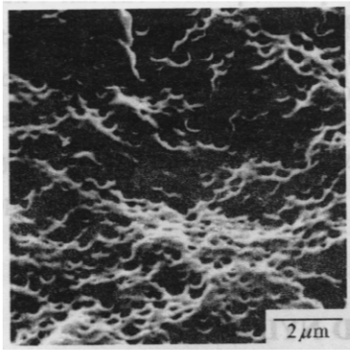


Fig.7 SEM photograph of fracture surface of Nylon 6 alloy

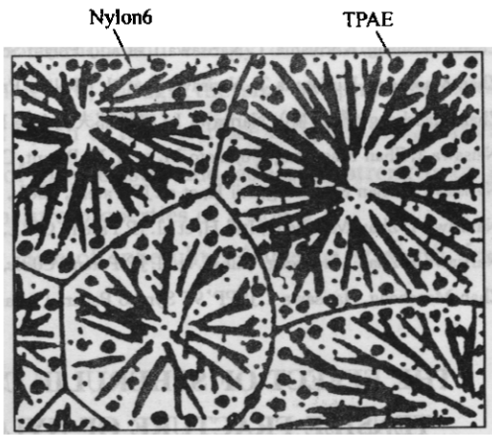


Fig.8 Model of possible morphologies of Nylon 6 alloy

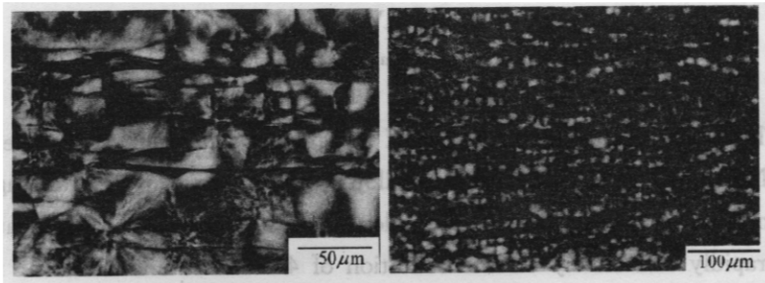


Fig.9 PLM photographs of longitudinal section beneath the fracture surfaces of (a) Nylon 6 and (b) Nylon 6 alloy specimens tested by three point bending method

综上所述,在相同条件下,单纯 Nylon 6 和 Nylon 6 合金的球晶尺寸变化规律相同,但拉伸破坏性能的变化趋势却相反.这是因为缓慢冷却既有利于较大球晶的形成,也有利于提高 TPAE 分散相与 Nylon 6 连续相间的界面结合强度;而且微小 TPAE 粒子分散在 Nylon 6 球晶的界面及其内部,增强了球晶的变形能力,使材料的拉伸破坏强度和破坏形变及破坏能量均得到提高.这些均是单纯 Nylon 6 所不具有的特性.所以,球晶大小虽然是影响 Nylon 6 破坏性能的因素之一,但球晶的性质即球晶的界面和片晶之间的非晶部分结构和微小弹性粒子的空洞化以及相与相间的界面结合强度是影响 Nylon 6 破坏性能的最主要因素.

REFERENCES

- 1 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. Munich/FRG: Carl Hanser Verlag Press, 1989
- 2 Wu S. J. Polym Sci, Polym Chem Ed, 1983, 21: 699~716
- 3 Ramsteiner F, Heckmann W. Polym Commun, 1985, 26: 199~200
- 4 Ban L, Doyle M J, Disko M M, et al. Polym Commun, 1988, 29: 163~166
- 5 Wu S. Polymer, 1985, 26: 1855~1863
- 6 Zhan Maosheng, Kuriyama T, Narisawa I, et al. J Polym Sci and Tech (Japan), 1995, 52: 272~280
- 7 Zhan Maosheng, Kuriyama T, Narisawa I, et al. J Polym Sci and Tech (Japan), 1995, 52: 484~490
- 8 Zhan Maosheng, Kuriyama T, Narisawa I, et al. J Polym Proc (Japan), 1995, 7: 653~662
- 9 Zhan Maosheng (詹茂盛), Narisawa I (成泽郁夫). Acta Polym Sinica (高分子学报), 1997, (6): 701~708
- 10 Narisawa I, Zhan Maosheng, Fujimoto M, et al. JP Patent, C08L, 122817. 1994-05-06
- 11 Narisawa I, Zhan Maosheng, Itii H, et al. JP Patent, C08L, 100117. 1996-04-16
- 12 Narisawa I, Zhan Maosheng, Itii H, et al. JP Patent, C08L, 100119. 1996-04-16
- 13 Narisawa I, Zhan Maosheng, Itii H, et al. JP Patent, C08L, 325430. 1996-12-10
- 14 Zhan Maosheng, Narisawa I. JSPP'95 Sympo Papers (Japan): 129~132

THE EFFECT OF SPHERULIE CRYSTAL ON PROPERTIES OF TENSILE FRACTURE OF NYLON 6 AND NYLON 6 ALLOY

ZHAN Maosheng

(Department of Materials Science and Engineering, University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

NARISAWA Ikuo

(College of Engineering, Yamagata University, Japan)

Abstract The work discussed the effect of structure of spherulite on properties of pure nylon 6 and Nylon 6/TPAE/Compatibilizer alloy by the experiment of changing the cooling velocity when shaping. First, melts of pure nylon 6 and Nylon 6/TPAE/Compatibilizer alloy were cooled rapidly and slowly on the condition of 4℃ water and 23℃ air respectively. Second, they were made into specimens. Then, specimens were carried on observation of structure of spherulite and dispersioin morphology and analyses of absorbing heat, meanwhile by PLM, SEM and DSC, carried on the experiment of tensile fracture and interface tearing.

The results show: (1) Dispersion particles are well-distributed between interface and interior of spherulite or between lamellar crystals. (2) The size of spherulite is greatly different when pure nylon 6 is cooled rapidly in 4℃ water. But that of spherulite is well-distributed when it is cooled slowly in 23℃ air. The comparison of them shows the latter specimen's size of spherulite is large and fracture strength is high, with decreasing of deformation and energy of tensile fracture. (3) The size of spherulite is small but differs greatly when Nylon 6/TPAE/A8200 alloy was cooled rapidly in 4℃ water, but that of spherulite is large and well-distributed in 23℃ air. The comparison of them shows the latter specimen's size of spherulite is large and fracture strength is high, with increasing the deformation and energy of tensile fracture. (4) On the same cooling condition, the change trend of size of spherulite of pure nylon 6 and nylon 6/TPAE/Compatibilizer alloy is same, but that of properties of tensile fracture is opposite. This is because slow cooling contributes to not only the formation of large spherulite but also the enhancement of adhesion strength of interface between the dispersed phase TPAAE and successive phase nylon 6. On the other hand, the dispersion of tiny TPAAE particle in the interface and interior of nylon 6 spherulite strengthens the deformation ability of spherulite, and enhances the strength deformation and energy of tensile fracture. Pure nylon 6 has not these specific properties. Therefore, though the size of spherulite is one of factors which influence fracture properties of nylon 6, the interface of spherulite, non-crystal structure between lamellar crystals, voiding of tiny elastic and adhesion strength of phase interface are main factors which influence fracture properties of nylon 6.

Key words Cooling velocity, Nylon 6 alloy, Size of spherulite, Adhesion strength, fracture property