

尼龙-6/热塑性聚酰胺系弹性体 合金的力学性能和破坏机理*

詹茂盛

(北京航空航天大学材料科学与工程系 北京 100083)

成泽郁夫

(日本国立山形大学工学部)

摘 要 尼龙-6 与在尼龙-6 中分别添加了两种热塑性聚酰胺系弹性体的尼龙-6 合金相比, 前者的耐冲击强度低, 后者的耐冲击强度高; 通过偏光显微镜和扫描电镜的观察, 尼龙-6 在 U 型缺口前部区域内的塑性约束下, 呈脆性破坏; 尼龙-6 的合金因塑性区域内的空洞化和空洞的变形及空洞之间区域的颈缩和纤维化, 有效的吸收了冲击能量, 使塑性约束得到缓解, 促进了平面应变状态向平面应力状态转变, 最终呈半韧性或韧性破坏。

关键词 尼龙-6, 热塑性聚酰胺系弹性体, 合金, 空洞, 冲击强度, 塑性约束

以提高尼龙(Nylon)耐冲击强度为目的的研究很多^[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/热固化性树脂(PA/Epoxy)^[1]等, 而用热塑性聚酰胺系弹性体(TPAE)与 Nylon 6 的合金是近年来才开始的研究^[6~8]。本研究在力求满足弹性模量和强度及热变形温度要求的前提下, 以提高 Nylon 6 的耐冲击强度为目的, 在 Nylon 6 中分别添加两种 TPAE, 通过熔融混合得到合金, 根据扫描电镜(SEM)和图像处理, 对 Nylon 6/TPAE 合金的分散形态进行了照相和计算, 得到了分散粒径的分布和平均分散粒径; 研究了耐冲击强度为主的力学性能, 给出了分散粒径与 Nylon 6/TPAE 合金的力学性能间的关系; 并用 SEM 和偏光显微镜(POM)观察了平面应变状态下的 Nylon 6 和 Nylon 6/TPAE 合金的破坏形态, 讨论了破坏机理。

1 实验部分

1.1 原料

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℃, 玻璃化转变温度为 50℃; TPAE 是日本 DAICEL Huls 株式会社提供的牌号为 E40S3 和日本 TORE 公司提供的牌号为 2533SA, 两者均是由硬质部分(尼龙-12)和软质部分(聚醚类)嵌段而成的共聚物, 结构区别是两者中的软质相聚醚种类不同, 且熔点分别为 154℃ 和 148℃, 玻璃化转变温度分别为 -45℃ 和 -55℃, 密度均为 1.01g/cm^3 , 弯曲弹性模量分别

为 0.9GPa 和 0.2GPa, 弯曲强度分别为 60MPa 和 12MPa. 这些试料均为粒状, 成分比是 Nylon 6/2533SA 和 Nylon 6/E40S3 均为 80/20wt%.

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, 条件如表 1 所示; 在混合的同时, 注入氮气以防止氧化; 试样用热压成型, 三点弯曲和 Charpy 冲击试样的尺寸分别为 $60 \times 10 \times 6$ 和 $90 \times 10 \times 6$ mm, 在冲击试样和三点弯曲卸载试样的中间导入了 $h \times r = 2 \times 0.5$ mm 的 U 型缺口.

Table 1 Compounding condition by blending with a kneader-twin-screw extruder

Mixing amount	1.0kg			
Compounding temperature	240℃			
Compounding processes	Raw materials are feeded at the same time			
A kind of condition	(a)	(b)	(c)	(d)
Kneader mixing time, min	30	50	30	50
Kneader rotation, r. p. m	40	40	40	40
Screw rotation, r. p. m	100	100	150	150

1.3 性能测定

分散形态的观察和分析用 SEM 和 TVIP-4100(Ⅱ)图像处理装置进行; 三点弯曲实验用 DSS-5000 型万能拉压试验机进行, 速度为 10mm/min; Charpy 冲击实验用日本试验产业公司制试验机, 变形速度为 3m/s; 冲击破坏面和破坏试样的纵向切断面及其超薄切片的观察照相用 POM 和 SEM 进行.

2 结果与讨论

2.1 分散形态和力学特性

由 SEM 照片和图像分析的结果可知: 在表 1 中(a)、(b)、(c)和(d)的条件下, 用捏炼机混合的 Nylon 6/TPAE 合金, 都得到了相当微细的分散形态, TPAE 分散粒子直径的分布按(a)→(c)→(b)→(d)的顺序, 由宽变窄, 标准偏差和平均粒子直径也按同样的顺序由大变小, Nylon 6/2533SA 合金内的平均分散粒子直径最大的为 $0.85\mu\text{m}$ 、最小的为 $0.55\mu\text{m}$, Nylon 6/E40S3 合金内的平均分散粒子直径最大的为 $0.80\mu\text{m}$ 、最小的为 $0.60\mu\text{m}$. 这些表明适当延长混合时间或提高螺杆转速可以在一定限度内减小分散粒径和标准偏差. 例如, 图 1 表示了条件(d)下的 Nylon 6/2533SA 合金的分散形态.

以这些最大和最小的平均分散粒子直径的合金为力学实验的对象, 测定了弯曲弹性模量和屈服强度及耐冲击强度. 结果如表 2 所示: (1)随平均分散粒子直径的减小, Nylon 6/2533SA 和 Nylon 6/E40S3 的耐冲击强度都明显提高, 而弯曲弹性模量和屈服强度的增加不大; (2)Nylon 6 合金的耐冲击强度大约是单纯 Nylon 6 的 2 倍左右, 但平均分散粒子直径相近时, Nylon 6/2533SA 合金的耐冲击强度比 Nylon 6/E40S3 的要大, 即与强度高的 E40S3 弹性体相比, 强度低的 2533SA 弹性体的增韧效果大.

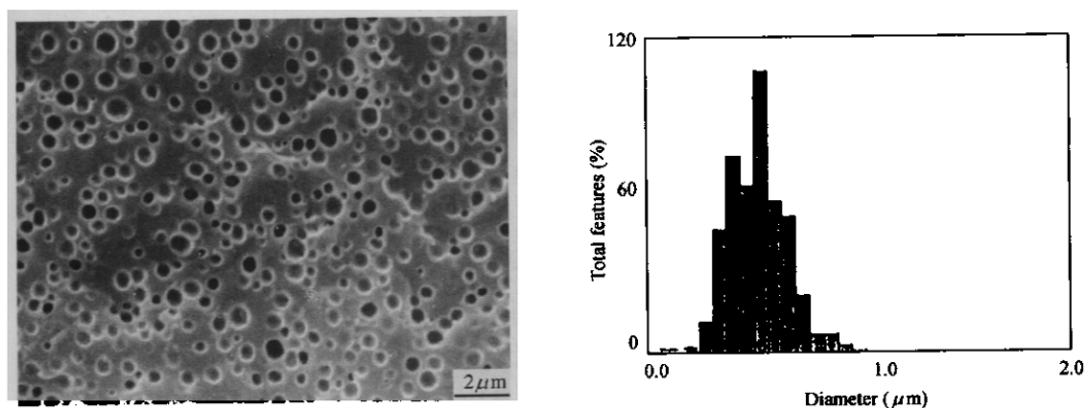


Fig. 1 SEM photograph of fracture surface and the particle size distribution of Nylon 6/2533SA alloy
POINT = 457 Max. = $1.062\mu\text{m}$ Min. = $0.073\mu\text{m}$ Aver. = $0.553\mu\text{m}$ Stand. deviat. = $0.135\mu\text{m}$

Table 2 Relation between dispersed particle diameter with the mechanics specific of Nylon 6/TPAE = 80/20 alloys

★	Nylon 6/2533SA		Nylon 6/E40S3		Nylon 6
Condition	(a)	(d)	(a)	(d)	
$D(\mu\text{m})$	0.85	0.55	0.80	0.60	
$E(\text{GPa})$	1.52	1.56	1.53	1.63	2.27
$\sigma_Y(\text{MPa})$	72.30	73.33	78.00	78.78	160.00
$a_{\text{ck}}(\text{kJ}/\text{m}^2)$	14.71	19.06	12.58	16.49	7.39

★ $D(\mu\text{m})$: The number-average particle diameter; $E(\text{GPa})$: Elastic modulus; $\sigma_Y(\text{MPa})$: Yield strength; $a_{\text{ck}}(\text{kJ}/\text{m}^2)$: Charpy impact strength

2.2 破坏机理

由冲击破坏面的 SEM 照片可知,单纯 Nylon 6 的 U 型缺口前端附近存在破坏核,核内相当光滑,核的周围没有发现拉伸断裂的迹象,图 2 表示破坏核与 U 型缺口之间区域内的破坏形态(图中箭头表示冲击方向,以下各图相同)。这种典型的脆性破坏表明 Nylon 6 受局部塑性变形的作用,在缺口前部塑性约束区域内发生集中的三轴应力(或膨胀应力)^[9],当该应力达到一定值时,大分子链薄弱处开始断裂生成银纹,并沿最大受力方向迅速集中发展为裂纹导致脆性破坏^[2]。

Nylon 6/TPAE 合金在冲击变形下,分散相平均粒径大的合金,其 U 型缺口前部塑性变形区域小,反之,则相反。例如,图 3 表示 Nylon 6/2533SA 合金的 U 型缺口前部塑性变形区域或应力白化区域,可见,条件(a)(大的平均分散粒径)下的塑性变形区域比条件(d)(小的平均分散粒径)下的小,塑性区域内产生的微细银纹数量也少。由 U 型缺口附近的破坏形态的 SEM 照片表明,(a)和(d)两种条件下的塑性变形区域均是由空洞、空洞的变形以及空洞之间的 Nylon 6 的颈缩和拉伸组成的,平均分散粒径大时[条件(a)],其空洞亦大;平均分散粒径小时[条件(d)],其空洞亦小;且这些空洞均来自分散粒子自身的变形和剥离。这种变形在 Nylon 6/E40S3 合金中也同样存在,但分散粒径大时[条件(a)],空洞化主要是因为 E40S3 粒子的剥离所致;也就是说,在冲击破坏下,2533SA 粒子比 E40S3

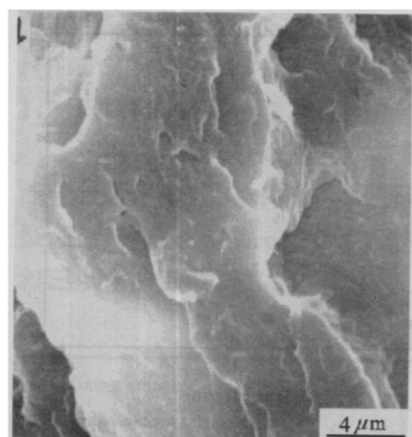


Fig. 2 SEM photograph of fracture surface of Nylon 6

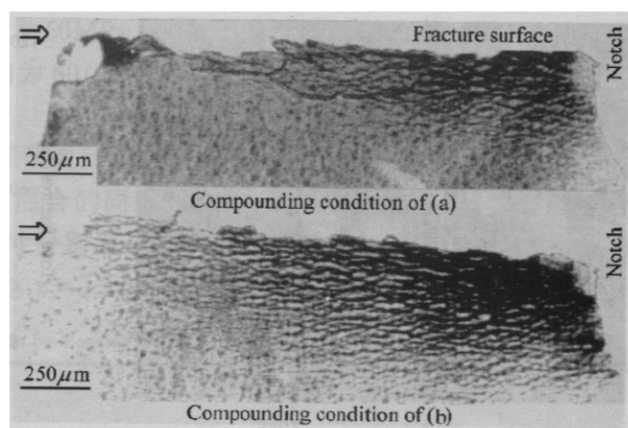
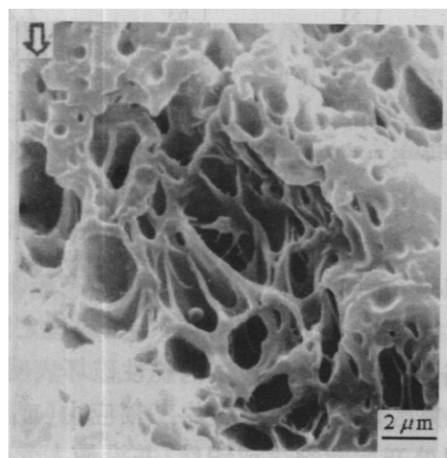
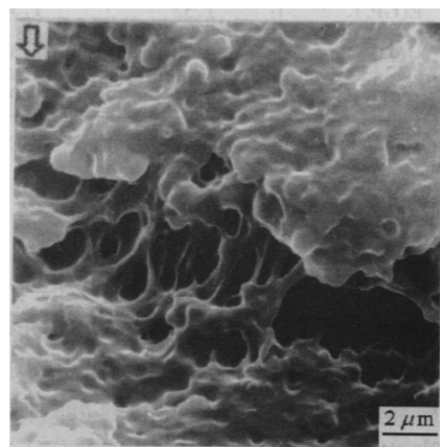


Fig. 3 POM photographs of a longitudinal section beneath the fracture surfaces of Nylon 6/2533SA alloys

粒子较易空洞化和变形, 这是 Nylon 6/2533SA 和 Nylon 6/E40S3 合金的耐冲击强度不同的原因之一. 因此, 在 U 型缺口前端塑性区域内伴有微小空洞时, 其塑性变形的发生比较稳定. 例如, 4 表示了 Nylon 6/2533SA 合金试样冲击破坏而内 U 型缺口前端附近的 SEM 照片.



Compounding condition (a)



Compounding condition (d)

Fig. 4 SEM photographs of fracture surfaces of Nylon 6/2533SA alloys

为进一步研究 Nylon 6 合金的破坏机理, 在 1mm/min 和 100mm/min 及 1000mm/min 的变形速度下, 对 U 型缺口 Nylon 6 和 (d) 条件下的 Nylon 6 合金试样进行了三点弯曲过程中多次卸载实验, (1) 得到了过程中卸载的加载一位移曲线, 在 1mm/min 的速度下, Nylon 6 不屈服, 在弹塑性阶段呈脆性破坏, 其破坏位移只有 3.5mm, 表现出弹性变形所吸收的能量比塑性变形的大; 而 Nylon 6/2533SA 和 Nylon 6/E40S3 合金即使在 1000mm/min 的速度下, 也不破坏, 呈全面的剪切屈服, 表现出塑性变形所吸收的能量比弹性变形的大. (2) 在超低温下, 对各卸载点下的试样作纵向切断, 分别用 POM 和 SEM 对 U 型前部的塑性变形区域进行了观察照相, 并结合加载一位移曲线进行了分析, 结果

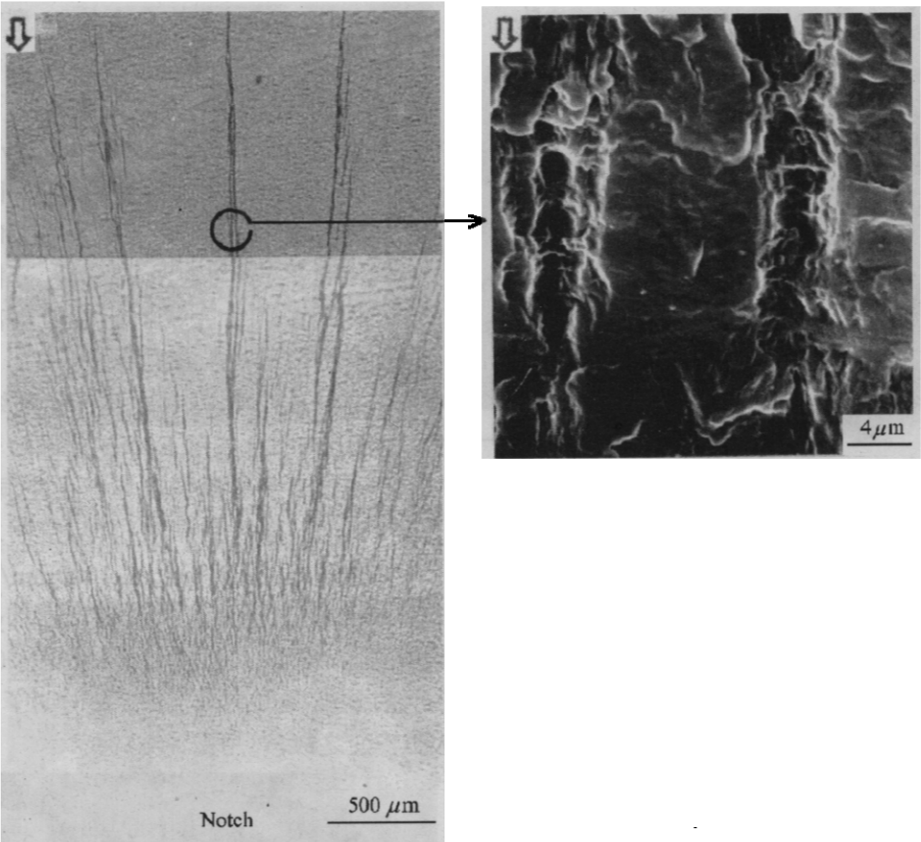


Fig.5 SEM and POM photographs of a longitudinal section beneath the fracture surfaces of Nylon 6 specimens tested by three point bending method at 1 mm/min speed

表明 Nylon 6 和 Nylon 6 的合金在弹性变形区域内, 就开始吸收部分变形能, 随着位移的继续增加, 两者的耐变形能力有了明显的差别. 对 Nylon 6 而言, 先在 U 型缺口附近处产生很小的分子取向, 接着发生银纹且沿最大受力方向迅速集中, 发展为裂纹导致不稳定的

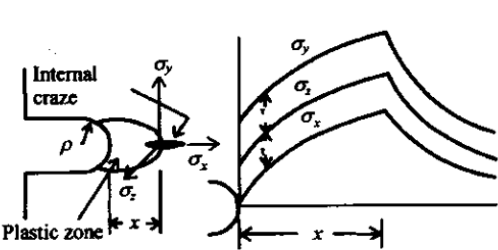


Fig.6(a) Definition of the stress components

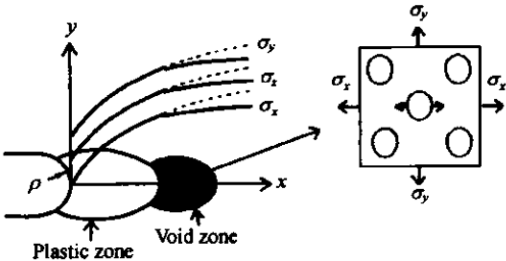


Fig.6(b) Variation of stress distribution caused by nucleation of voids

脆性破坏, 不能吸收大的变形能, 因此, 耐冲击强度低, 图 5 是 Nylon 6 的 U 型缺口前部附近区域内的 POM 和 SEM 照片(图中的箭头方向是弯曲加载方向, 以下各图相同), 可见, Nylon 6 的破坏是银纹的集中所致, 是三轴应力作用的结果, 可用图 6(a)表示^[10]. 与其

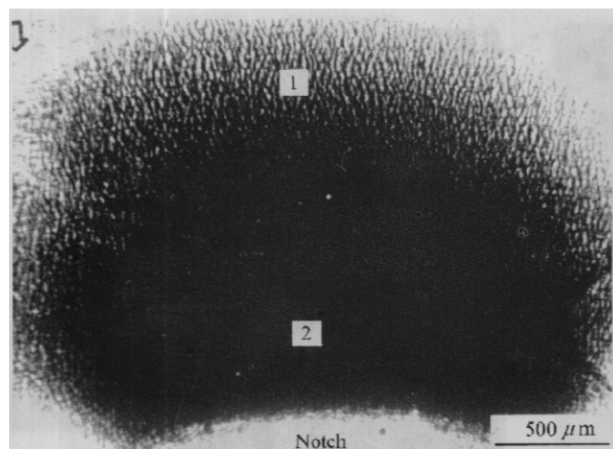
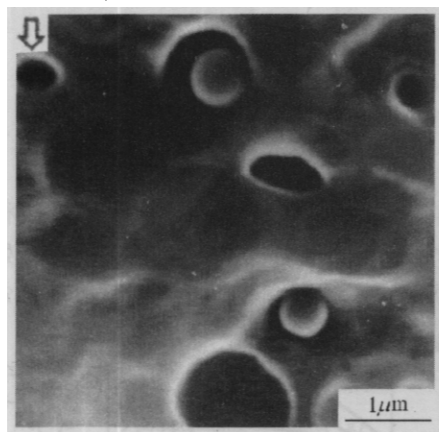


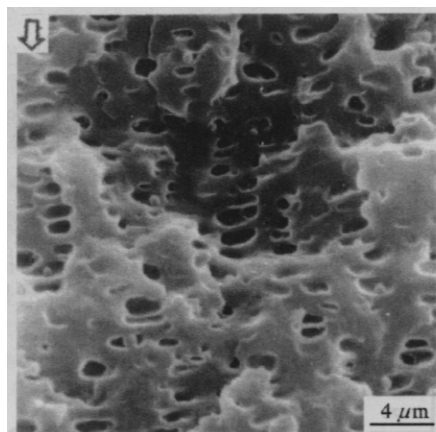
Fig. 7 POM photograph of a longitudinal section beneath the fracture surface of Nylon 6 alloy

相比, Nylon 6 的合金的 U 型前部塑性变形区域内发生整体的剪切屈服(如图 7 所示), 最大地吸收了变形能, Nylon 6/2533SA 和 Nylon 6/E40S3 两种合金的变形区域相似. 进一步用 SEM 对图 7 中的(1)和(2)区域照相, 图 8 表示 2533SA 分散粒子先是在塑性区域的前端因剥离和自身的变形产生空洞化[图 8(a)], 随后空洞被拉伸, 空洞之间产生颈缩[图 8(b)]; 图 9 表示 E40S3 分散粒子先是通过自身的撕裂破坏产生空洞化[图 9(a)], 随后空洞被拉伸, 空洞之间产生颈缩[图 9(b)]. 在 1000mm/min 变

形速度下, 这两种合金的塑性区域内的结构也与图 8 和图 9 类似, 图 10 表示了 Nylon 6/2533SA 合金在 3mm 和 5mm 两个位移下的破坏形态, 可见, 与位移 3mm 的图 10(a) 相比, 位移 5mm 的图 10(b) 的空洞变形和空洞之间的颈缩程度更大. 该结果说明了 TPAE 的空洞化和变形是平面应变状态向平面应力状态转变之故, 可用图 6(b) 表示.



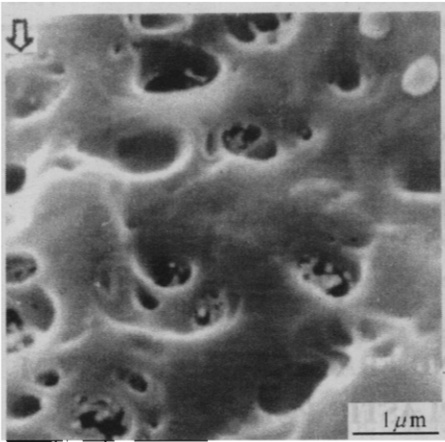
(a) Area ① of Fig. 7



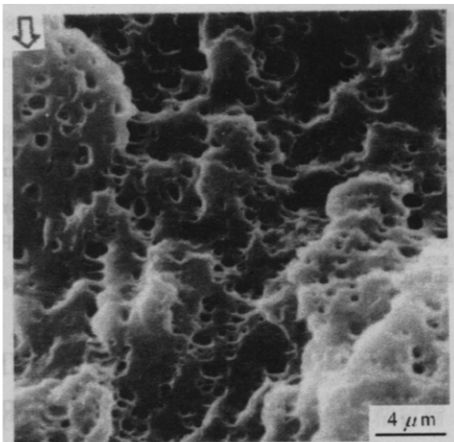
(b) Area ② of Fig. 7

Fig. 8 SEM photographs of a longitudinal section beneath the fracture surfaces of Nylon 6/2533SA alloy specimens tested by three point bending method at 1mm/min speed

综合上述, Nylon 6/TPAE 合金在平面应变状态(三轴应力)下, 先在连续相 Nylon 6 内部发生塑性变形, 同时, 其内部的应力向分散相传递, 使 TPAE 分散粒子周围产生应力集力, 当应力集中达到一定值时, 分散相内部最先破坏, 或分散相从界面处被剥离, 无论哪种形式均形成空洞, 且随着加载的增加, 进一步空洞化和变形, 并促使空洞之间的平面应变状态向平面应力状态转变; 与此同时, 剪切屈服变得更容易发生. Nylon 6/TPAE 合金

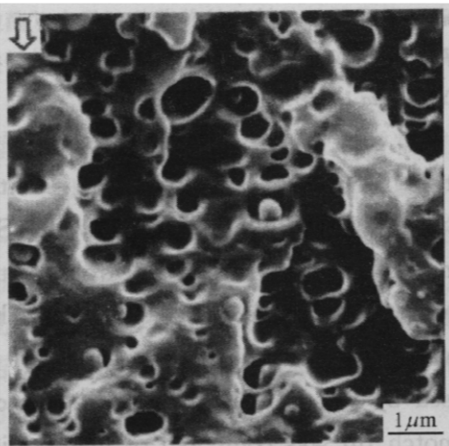


(a)Area ① of Fig. 7

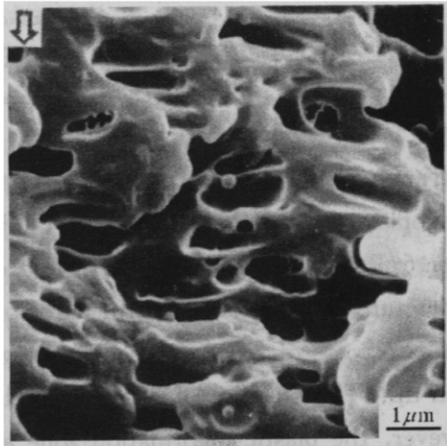


(b) Area ② of Fig. 7

Fig. 9 SEM photographs of a longitudinal section beneath the fracture surface of Nylon 6/E40S3 alloy specimen tested by three point bending method at 1mm/min speed



(a)The yield growth on 3 mm displacement



(b) The yield growth on 5mm displacement

Fig. 10 SEM photographs of a longitudinal section beneath the fracture surface of Nylon 6/2533SA alloy specimen tested by three point bending method at 1000mm/min speed

在高速冲击加载下,因连续相 Nylon 6 内部的柔性分子链的变形不能继续与分散粒子空洞的变形同步,在空洞周围的最大应力方向上产生银纹并成长,即刻连接邻近的空洞,发生半脆性破坏;在低速弯曲加载下,连续相 Nylon 6 内部的柔性分子链的变形与空洞变形几乎同步进行,剪切屈服程度增加,相邻空洞间的 Nylon 6 出现颈缩和纤维化,抑制了裂纹的发生和进展,最终发生象拉伸断裂似的韧性破坏^[7].弹性体 2533SA 增韧 Nylon 6 的效果比 E40S3 大,是因为前者容易空洞化的缘故.

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

- 3 Ramsteiner F, Heckmann W. *Polym Commun*, 1985, 26:199
- 4 Ban L, Doyle M J, Disko M M, et al. *Polym Commun*. 1989, 29:163
- 5 Wu S. *Polymer*, 1985, 26:1855
- 6 Zhan Maosheng, Kuriyama T, Narisawa I. *J Polym Sci and Tech (Japan)*;1995, 52:272
- 7 Zhan Maosheng, Kuriyama T, Narisawa I. *J Polym Sci and Tech(Japan)*, 1995, 52:484
- 8 Zhan Maosheng, Kuriyama T, Narisawa I. *J Polym Proc (Japan)*, 1995, 7:653
- 9 Narisawa I. *Impact of Plastics*. Tokyo: Shiguma Press, 1994, 22
- 10 Hill R. *The Mathematical Theory of Plasticity*. England: Oxford Clarendon Press, 1950

MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE MECHANISM OF NYLON 6/THERMOPLASTIC POLYAMIDE ELASTOMERS ALLOYS

ZHAN Maosheng

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

NARISAWA Ikuo

(*College of Engineering, Yamagata University*)

Abstract Nylon 6 showed low impact strength values. Whereas the addition of thermoplastic polyamide elastomers (TPAE) 2533SA and E40S3, Nylon 6/2533SA and Nylon 6/E40S3 alloys showed high impact strength values. POM and SEM observations of the fracture surfaces and deformed regions beneath the fracture surfaces revealed that the fracture process of nylon 6 was brittle which was originated from plastic constraint at the notch tip. The fracture of alloys was also caused by plastic constraint at the notch tip. However, the plastic deformation zone at the notch tip was composed of many voids and partially elongated fibrils, and this absorbed impact energy. The plastic deformation was enhanced by the transition of the stress state from plane strain to plane stress. The final fracture occurred from the notch tip connecting voids in the plastic deformation zone.

Key words Nylon 6, Thermoplastic polyamide elastomers, Alloy, Impact strength, Void, Plastic constraint