

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.011

退火对 PA6 结晶和拉伸性能的影响^{*}

王兵辉¹,熊玉竹^{1,2},吴胜学¹,刘振宇¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 通过调节退火时间和退火温度,研究了退火工艺对尼龙(PA)6结晶性能以及PA6在不同拉伸速率下的拉伸性能的影响。结果表明,在100℃恒温退火时,随着退火时间的增加,PA6初始熔融温度逐渐升高,熔限减小, γ 晶的晶粒尺寸增大,但结晶度变化不大;在5 h退火时间下,随着退火温度的增加,PA6结晶度呈现先增加后降低的趋势,而 α 晶晶粒尺寸逐渐增大。总体上看,不同拉伸速率下退火时间和退火温度对拉伸强度的影响较小,相对来看,退火温度为100℃时拉伸强度较高,而当退火温度达到200℃时,拉伸强度显著下降;当拉伸速率较高或较低时,不同退火时间下的PA6断裂伸长率相差不大,而当拉伸速率为20,50 mm/min时,随退火时间的增加,断裂伸长率逐渐降低;退火温度为100,130℃的PA6断裂伸长率保持在相对较高值,且拉伸速率越低,其值越高,但随着拉伸速率增加,其下降趋势也最快;高拉伸速率下,退火温度对PA6断裂伸长率影响较小。以上结果表明,当对PA6进行退火处理时,在拉伸性能方面需要考虑拉伸速率的影响。

关键词: 退火时间;退火温度;尼龙6;结晶性能;拉伸性能;拉伸速率

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0055-06

Effect of Annealing on Crystallinity and Tensile Properties of PA6

Wang Binghui¹, Xiong Yuzhu^{1,2}, Wu Shengxue¹, Liu Zhenyu¹

(1. College of Materials and Metallurgy, University of Guizhou, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Key Laboratory for Mechanical Behavior and Microstructure of Materials, University of Guizhou, Guiyang 550025, China)

Abstract: By adjusting the annealing time and annealing temperature, the influences of annealing process on crystallinity performances and tensile properties under different tensile rates of nylon (PA) 6 were researched. The results show that when PA6 is treated by constant temperature annealing at 100℃, with the growth of annealing time, the initial melting temperature of PA6 increases gradually, melting limit minishes, grain size of γ -form crystal increases, while the degree of crystallinity of PA6 changes much little. Meanwhile, with the increase of annealing temperature when annealing time is 5 h, the degree of crystallinity of PA6 presents the trend of the first increase and then decrease, grain size of α -form gets large gradually. Overall, the effect of annealing time and annealing temperature under the different tensile rates on tensile properties of PA6 is slight. But comparatively speaking, when the annealing temperature is 100℃, the tensile strength reaches a higher value, when temperature amounts to 200℃, the tensile strength of PA6 declines sharply. In addition, when the tensile rate is higher or lower, the difference value of elongation at break of PA6 under the different annealing time is smaller, but when the tensile rate is 20,50 mm/min, the elongation at break declines gradually with the growth of annealing time. The elongation at break of PA6 remains a relative higher value when annealing temperature is 100,130℃ and the lower the tensile rate is, the higher the value is, however, the value decline trend is the fastest with the increase of the tensile rate. Under high tensile rate, annealing temperature has less impact on elongation at break of PA6. The results mentioned above indicate that when treating PA6 by annealing, the effects of the tensile rate need to be considered in the aspect of its tensile properties.

Keywords: annealing time; annealing temperature; nylon 6; crystallinity property; tensile property; tensile rate

热处理会影响尼龙(PA)6的晶体结构和晶体形态,不同热处理时间和温度均会对PA6结晶形态,晶粒之间的相互转换产生重要影响。PA6是一种半晶聚合物,具有片状的结晶结构,此外,PA6还具有两种主要晶型,分别为单斜的 α 晶型和单斜的 γ

晶型^[1]。 α 和 γ 晶都会对PA6的结晶产生诱导

^{*} 贵州省重大专项计划项目(2013-6016)

联系人:熊玉竹,博士,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为聚合物复合材料的结构与性能

收稿日期:2016-10-21

作用^[2]。其中 α 晶型能提高PA6的热稳定性,而 γ 晶型热力学稳定性能较差,PA6分子链易发生断裂,导致储能模量下降,经退火处理可转化成 α 晶型^[3]。PA6具有良好的力学性能,而且具有较好的自润滑性以及优异的耐高温、耐磨和耐腐蚀性能,并且具有结晶能力、易加工成型。PA6作为一种在工业生产领域中的常用工程塑料,综合性能较好,广泛应用于汽车制造、机械加工、服装、航空航天等工业领域^[4-6],但由于其低温韧性较差,拉伸弹性模量小,尺寸稳定性不佳,在一定程度上限制了其应用。退火可以改善PA6的结晶性能,使晶体逐渐完善,提高结晶度,增强材料力学性能。王海利等^[7]将PA6在160℃高温条件下进行处理,发现随着处理时间的增加,PA6结晶度、拉伸强度均呈先上升后下降趋势,处理36 h后,PA6以 γ 晶为主,添加稳定剂后PA6以 α 晶为主。张燕珠等^[8]在研究热处理对PA6晶体结构的影响时,认为退火能够促进非晶相向晶相的转变,提高PA6的晶体完善程度。J. C. Ho等^[9]研究了160℃和130℃退火时PA6的结晶情况变化,发现存在着 γ 晶向 α 晶转换的现象。N. Dencheva^[10]的退火实验研究表明由于PA6中 γ 晶向 α 晶的转变和晶面间距的减小,使PA6在拉伸弹性模量和拉伸屈服强度上有明显的上升。可以看出,国内外研究退火对PA6拉伸性能影响的文献很多,但拉伸过程中拉伸速率对PA6的拉伸性能有较大影响,而研究不同拉伸速率下退火温度和退火时间对PA6拉伸性能影响的文献还较少。笔者通过不同的退火时间和退火温度调节PA6内部的聚集态结构,研究了退火时间和退火温度对PA6结晶性能及在不同拉伸速率条件下的拉伸性能的影响,为相关研究提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

PA6:M3400,广东新会美达锦纶股份有限公司。

1.2 实验设备

注塑机:CJ150M3V型,无锡橡塑机械有限公司;

万能材料试验机:WDW-10性,德国Hegewald & Peschke公司;

差示扫描量热(DSC)仪:STA409PC型,美国TA公司;

X射线衍射(XRD)分析仪:D/max 2500 PC型,

日本理学公司。

1.3 试样制备

先将PA6在90℃下于热风干燥箱中干燥16 h,然后利用注塑机注射成标准的哑铃型试样。注塑机1~4段温度分别为210,215,225,230℃,模具温度为室温,保压时间为30 s。

1.4 退火处理

将注塑好的PA6标准试样放入恒温箱中进行退火处理,处理温度为100℃,处理时间分别为5,10,15,20 h,取出试样自然冷却至室温,放入温度为23℃干燥皿中,恒温24 h后再进行拉伸试验。

将注塑好的PA6标准试样放入恒温箱中进行退火处理,处理温度分别为100,130,160,180,200℃,处理时间为5 h,取出试样自然冷却至室温,放入温度为23℃干燥皿中,恒温24 h后再进行拉伸试验。

1.5 测试与表征

拉伸试验:所有拉伸试验均参照GB/T 10402-2006在室温(约23℃)下进行,以不同夹头加载速度进行位移控制加载试验,拉伸速率设置为5,10,20,50,100,200 mm/min。

DSC分析:称取退火后的PA6试样5 mg,在氮气气氛保护下,以10℃/min的速度从25℃升温至250℃。结晶度计算方法如式(1)所示。

$$X_c = (\Delta H / \Delta H_{100\%}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度;

ΔH ——熔融焓;

$\Delta H_{100\%}$ ——结晶度为100%时的熔融焓,取值190 J/g。

XRD分析:测试角度为 $0^\circ < 2\theta < 40^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$,铜靶,加速电压40 kV。同时用Jade软件对其进行分峰及拟合处理,晶面间距和晶粒尺寸可以分别根据Bragg公式[式(2)]和Scherrer公式[式(3)]进行计算。

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

$$H_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{k\lambda}{\sqrt{F_{whm}^2 - b_0^2} \times \frac{\pi}{180} \times \cos \theta} \quad (3)$$

式中: d_{hkl} ——晶面间距;

λ ——入射X射线的波长,设备的 $\lambda=0.154059$ nm;

θ ——布拉格角;

H_{hkl} ——垂直于(hkl)晶面的微晶尺寸;

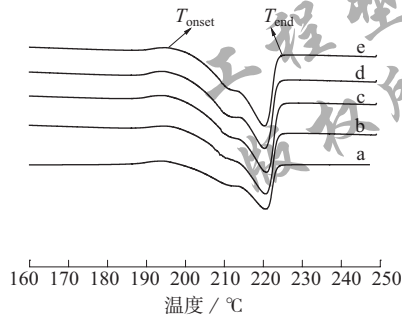
k ——晶体形状因子;
 β ——纯衍射增宽;
 F_{whm} ——衍射强度半高宽;
 b_0 ——仪器宽度。

2 结果与讨论

2.1 退火时间对 PA6 结晶和拉伸性能的影响

(1) 退火时间对 PA6 结晶性能的影响。

图 1 为退火温度为 100℃ 时不同退火时间下 PA6 的 DSC 升温曲线,表 1 为 DSC 测试相关数据。从图 1 和表 1 可以看出,随着退火时间的增加,PA6 结晶度变化较小。这是由于 PA6 属于一种结晶性较强、结晶温度较高的聚合物,在退火温度为 100℃ 时,并不足以使 PA6 分子链发生较大运动,重新进入晶格,因此宏观表现出退火时间对 PA6 结晶度影响不大。随着退火时间的增加,初始熔融温度总体上逐步升高,熔限逐渐减小。分析认为,100℃ 的退火温度虽然不能增加宏观上的结晶度,却能使 PA6 分子链进行微观上的调整,使晶体中存在缺陷的部分逐步完善,晶体规整度增加,球晶的尺寸分布变窄,从而导致初始熔融温度升高,熔限减小。



退火时间: a—0 h; b—5 h; c—10 h; d—15 h; e—20 h

图 1 不同退火时间下 PA6 的 DSC 升温曲线

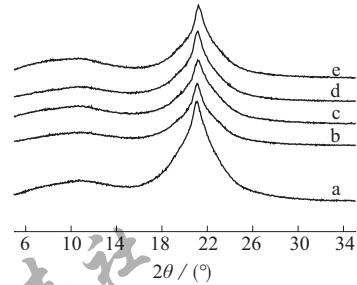
表 1 不同退火时间下 PA6 的 DSC 测试数据

退火时间 / h	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	$(T_{\text{onset}} - T_{\text{end}}) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
0	193.30	225.72	32.42	62.85	33.08
5	195.01	224.85	30.76	62.18	32.73
10	194.57	224.85	30.27	62.18	32.73
15	195.54	225.10	29.56	63.58	33.46
20	196.51	225.10	28.59	63.94	33.60

注: T_{onset} 为初始熔融温度, T_{end} 为熔融结束温度, $T_{\text{onset}} - T_{\text{end}}$ 为熔限, 下表同。

图 2 为不同退火时间下 PA6 的 XRD 曲线,表 2 为由 XRD 曲线得到的晶型参数。从图 2 和表 2 可以看出,随着退火时间的增加, α 晶的 (200) 晶面间距略有减小,垂直于其 (200) 晶面的晶粒尺寸总体上略有增加。垂直于 γ 晶 (200) 晶面的晶粒尺寸随着退火时间的增加明显增大。在 100℃ 条件下的

退火处理,对 PA6 晶体中的两种晶型 α 晶和 γ 晶都有一定程度的完善,其中 γ 晶更为明显。分析认为, PA6 晶体中的 γ 晶属于热力学不稳定晶体,它的热稳定性小于 α 晶,在 100℃ 退火条件下, γ 晶的分子链容易运动,使得 γ 晶晶粒尺寸随退火时间的增加而逐渐增大。而 α 晶属于相对稳定的晶型,在此温度下由于 α 晶的分子链间氢键能更强,使其分子链不容易运动,从而表现出随退火时间的增加, α 晶晶面间距和晶粒尺寸变化不大。



退火时间: a—0 h; b—5 h; c—10 h; d—15 h; e—20 h

图 2 不同退火时间下 PA6 的 XRD 曲线

表 2 不同退火时间下 PA6 的晶体参数

晶型	退火时间 / h	$2\theta / (^\circ)$	$d_{\text{hkl}} / \text{nm}$	$H_{\text{hkl}} / \text{nm}$
α (200)	0	19.695	0.450 38	3.042 08
	5	19.617	0.452 16	3.002 97
	10	19.666	0.451 04	3.261 21
	15	20.058	0.442 31	3.002 98
	20	20.295	0.437 20	4.660 71
γ (200)	0	21.103	0.420 64	5.341 32
	5	21.117	0.420 36	8.162 69
	10	21.163	0.419 47	8.447 44
	15	21.111	0.420 84	9.109 25
	20	21.198	0.418 78	9.543 20

(2) 退火时间对 PA6 拉伸性能影响。

图 3 为不同退火时间及拉伸速率下 PA6 的拉伸强度和断裂伸长率。从图 3a 可以看出,随着拉伸速率的增加,不同退火时间下 PA6 的拉伸强度逐渐升高。这是因为拉伸速率的增加提高了 PA6 分子链的取向度,结晶度增加,表现为拉伸强度的提高。此外在相同的拉伸速率下,与未退火 PA6 相比,不同退火时间下退火的 PA6 拉伸强度均有所提高,这是因为不同退火时间下的 PA6 结晶度虽与未退火时相比没有明显提高,但均能使晶体结构得到一定程度的完善,从而表现出拉伸强度有所增大。但也可以看出,不同退火时间下的 PA6 拉伸强度相比未退火时的提高幅度并不大,在 6~10 MPa。另外,从图 3 还可以看到不同拉伸速率下退火时间对拉伸强度的影响比较复杂,但不同退火时间下的拉伸强度最多相差约 6 MPa,可以认为退火时间总体上对

拉伸强度的影响很小。以上情况说明 γ 晶的晶粒尺寸变化对 PA6 的拉伸强度影响较小,这主要是因为 γ 晶在 PA6 晶体中所占的比例较小。同时 L. P. Pierron 等^[11]在研究 PA6 的晶体类型与力学性能之间的关系时指出相对于 α 晶的 PA6, γ 晶 PA6 的拉伸强度较小。

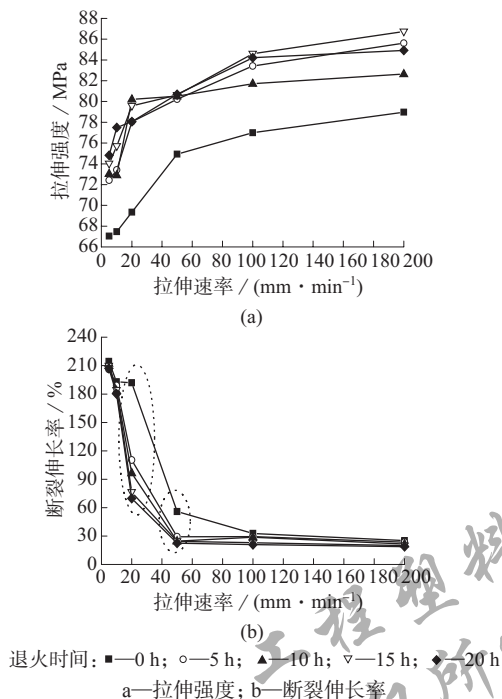


图3 不同退火时间及拉伸速率下 PA6 的拉伸强度和断裂伸长率

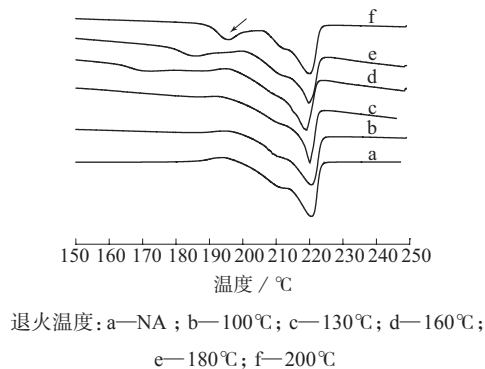
从图 3b 可以看出,随着拉伸速率的增加,不同退火时间下 PA6 断裂伸长率逐渐降低。这是因为在拉伸过程中 PA6 各部分聚集态结构随着拉伸速率的增加,响应时间相应减少,分子链没有充足的时间运动,所以表现出 PA6 断裂伸长率随拉伸速率的增加而降低^[12]。低速拉伸速率(5, 10 mm/min)和高速拉伸速率(100, 200 mm/min)时,不同退火时间下的 PA6 断裂伸长率保持在一个相对稳定的较高值和较低值,互相之间相差不大。而中速拉伸速率(20, 50 mm/min)下的 PA6 断裂伸长率的值相对分散,在此拉伸速率范围内 PA6 断裂伸长率随着退火时间的增加而降低。这是因为在低速或高速时 PA6 各晶体都拥有充足的时间响应或都没有充足的时间响应,所以断裂伸长率保持在一个相对稳定的较高值或较低值。而在中速拉伸(20 ~ 50 mm/min)时, PA6 聚集态结构的局部响应介于两者之间,晶体结构存在缺陷和晶粒尺寸较小的球晶能有较充分的应变响应,晶体结构完善和晶粒尺寸较大的球晶则应变响应不够充分,从而表现出在此拉伸

速率条件下, PA6 断裂伸长率的值相对分散的特征。

2.2 退火温度对 PA6 结晶和拉伸性能的影响

(1) 退火温度对 PA6 结晶性能的影响

图 4 为退火时间为 5 h 时不同退火温度下 PA6 的 DSC 升温曲线,表 3 为 DSC 测试相关数据。图 4 和表 3 中的 NA 表示未退火,下同。从图 4 和表 3 可以看出,随着退火温度的升高, PA6 结晶度呈先增加后下降趋势,当退火温度达到 130℃, PA6 的结晶度最高。这是因为随着退火温度的升高, PA6 分子链能够发生较大的运动而重新进入晶格,使得其结晶度一开始随退火温度的升高而增加,当退火温度超过 130℃时,由于温度过高导致一些尺寸较小晶片较薄的 PA6 晶体发生破坏,使得整体 PA6 结晶度呈下降趋势。随退火温度的增加, PA6 初始熔融温度升高、熔限逐渐减小。这是由于随着退火温度的增加, PA6 分子链运动能力增强,通过分子链调整使得其晶体结构中缺陷部分得到完善, PA6 晶体尺寸趋于均一,球晶的尺寸分布变窄,晶体规整度增加,从而表现出 PA6 初始熔融温度升高、熔限减小。同时当退火温度为 200℃时, PA6 的 DSC 曲线中出现一个低温熔融峰(如图 4 中箭头所示)。



退火温度: a—NA; b—100℃; c—130℃; d—160℃; e—180℃; f—200℃

图4 不同退火温度下 PA6 的 DSC 升温曲线

表3 不同退火温度下 PA6 的 DSC 测试数据

退火温度 / ℃	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	$(T_{\text{onset}} - T_{\text{end}}) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
NA	193.30	225.72	32.42	62.85	33.08
100	195.01	224.85	30.76	62.95	33.13
130	194.57	223.15	28.58	66.28	34.88
160	196.69	223.16	26.47	59.57	31.35
180	199.86	223.95	24.09	53.01	27.90
200	204.73	224.61	19.88	42.06	22.14

图 5 为不同退火温度下 PA6 的 XRD 曲线,表 4 为由 XRD 曲线得到的晶型参数。从图 5 和表 4 可以看出,随着退火温度的升高, PA6 的 XRD 曲线发生明显变化, α 晶的 (200) 晶面间距总体呈下降趋势,垂直于 (200) 晶面的 α 晶晶粒尺寸随着退火

温度的增加明显增大,当退火温度为 200℃时,此时 PA6 的 α 晶晶粒尺寸比未退火处理时增大了 164%。而随着退火温度的增加, γ 晶的 (200) 晶面间距变化不大,垂直于 (200) 晶面的 γ 晶晶粒尺寸则表现先增加后下降并逐渐趋于平稳的趋势。这是因为在退火过程中,随着退火温度的升高, α 晶的分子链运动能力逐渐增强,分子链通过运动,逐步完善 α 晶晶体,形成较大球晶,使得其晶面间距减小,晶粒尺寸增大。而 γ 晶属于热力学不稳定晶体,在退火过程中,随着退火温度的升高, γ 晶首先是由于分子链活动能力的增加,其晶粒尺寸增大,但随着温度的进一步升高,由于温度过高,导致 γ 晶发生一定程度的破坏,使得其晶粒尺寸反而减小。

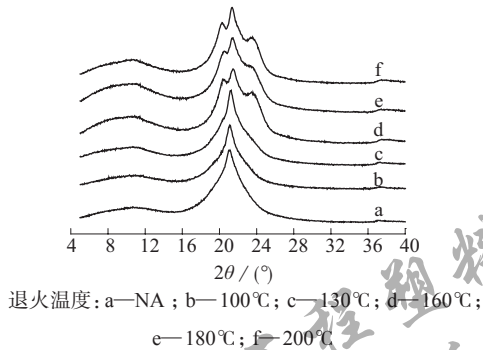


图5 不同退火温度下 PA6 的 XRD 曲线

表4 不同退火温度下 PA6 的晶体参数

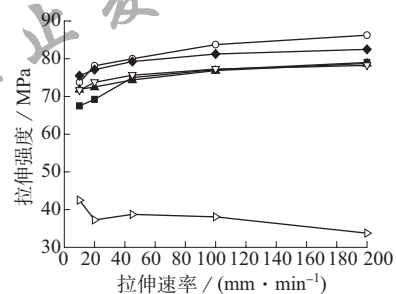
晶型	退火温度 / °C	$2\theta / (^{\circ})$	d_{hkl} / nm	H_{hkl} / nm
α (200)	NA	19.695	0.45038	3.04208
	100	19.617	0.45216	3.00297
	130	20.293	0.43724	5.49452
	160	20.345	0.43613	6.65277
	180	20.375	0.43550	7.63268
	200	20.259	0.43797	8.02375
γ (200)	NA	21.103	0.42064	5.34132
	100	21.117	0.42036	8.16269
	130	21.079	0.42114	5.39765
	160	21.455	0.41382	5.06712
	180	21.580	0.41145	5.73817
	200	21.472	0.41350	5.41738

(2) 退火温度对 PA6 拉伸性能影响。

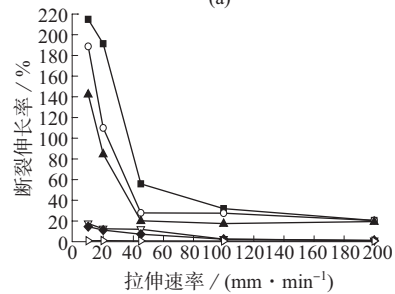
图 6 为不同退火温度及拉伸速率下 PA6 的拉伸强度和断裂伸长率。从图 6a 可以看出,在退火温度低于 200℃时,随着拉伸速率的增加,无论是低速、中速、高速拉伸,退火温度对 PA6 拉伸强度的影响较小,相对来看,退火温度为 100℃时的拉伸强度较高。而当退火温度达到 200℃时,PA6 的拉伸强度急剧下降。这可能是一方面当退火温度达到 200℃时,由于温度过高,PA6 发生热氧老化,导致 PA6 分子链发生破坏,而另一方面,从表 3 也可以看

出,退火温度为 200℃时,PA6 的结晶度下降明显,这些均会使 PA6 的拉伸强度急剧下降。

从图 6b 可以看出,随着拉伸速率的增加,不同退火温度后的 PA6 断裂伸长率均呈先下降后趋于平稳的趋势。总体上看,与未退火的 PA6 相比,不同退火温度下的 PA6 断裂伸长率均有所降低,且退火温度越高,PA6 断裂伸长率越低。退火温度为 100℃和 130℃的 PA6 断裂伸长率总体上保持在相对较高值,拉伸速率越低,其值越高,但在中低拉伸速率的情况下,随着拉伸速率增加,其断裂伸长率急剧下降。高拉伸速率下,各退火温度下的 PA6 断裂伸长率已趋于稳定。分析认为,当拉伸速率较低时,晶粒尺寸相对较小的球晶协同运动更加充分,因此断裂伸长率保持在较高值^[13]。而当拉伸速率大于 50 mm/min 后,过高的拉伸速率导致 PA6 晶体各部分聚集态结构都没有充足的时间响应,大小球晶有效协同变形能力显著下降,所以 PA6 断裂伸长率表现为下降后趋于相对稳定^[14]。



(a)



(b)

退火温度: ■—NA; ○—100℃; ▲—130℃; ▼—160℃;

◆—180℃; ▷—200℃

a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图6 不同退火温度及拉伸速率下 PA6 的拉伸强度和断裂伸长率

从上述研究可以看出,在不同的拉伸速率下,退火工艺所产生的晶体结构变化会对 PA6 的拉伸性能产生不同的影响。因此在对 PA6 进行退火处理时,在拉伸性能方面需要考虑拉伸速率的影响。

3 结论

(1) 在 100℃恒温退火时,延长退火时间对 PA6

的结晶度以及 α 晶的影响很小,但使初始熔融温度升高,熔限减小, γ 晶的晶粒尺寸增大。退火时间为5 h时,随着退火温度的升高,PA6结晶度先增加后减小,在退火温度为130℃时达到最大,而 α 晶晶粒尺寸逐渐增大, γ 晶晶粒尺寸则先增加后减小最终趋于稳定。

(2) 不同拉伸速率下的退火时间对拉伸强度的影响较小;当拉伸速率较高或较低时,不同退火时间下的断裂伸长率差别不大,保持在一个相对稳定的较高值或较低值,当拉伸速率为20,50 mm/min时,断裂伸长率随退火时间的增加而降低。

(3) 在不同的拉伸速率下,退火温度为100~180℃时,其对PA6拉伸强度的影响较小,相对来看,退火温度为100℃时的拉伸强度较高,当退火温度达到200℃时,PA6拉伸强度显著下降;退火温度为100,130℃的PA6断裂伸长率保持在相对较高值,且拉伸速率越低,其值越高,但随着拉伸速率增加,其下降趋势也最快;高拉伸速率下,退火温度对PA6断裂伸长率影响较小。

(4) 在不同的拉伸速率下,退火工艺会对PA6的拉伸性能产生不同的影响。因此当对PA6进行退火处理时,在拉伸性能方面需要考虑拉伸速率的影响。

参考文献

- [1] 徐跃,于文学,化黎贵,等. PA6/蒙脱土纳米复合材料在不同温度下的拉伸性能[J]. 吉林大学学报:理学版,2010,48(3):482-486.
Xu Yue, Yu Wenxue, Hua Ligui, et al. Tensile mechanical properties of nylon-6 / montmorillonite nanocomposite at different temperatures[J]. Journal of Jilin University: Science Edition, 2010, 48(3):482-486.
- [2] 王爽爽,于振菲,孙文秀,等. 熔融结晶过程中热历史对尼龙6多晶现象的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(6):64-67.
Wang Shuangshuang, Yu Zhenfei, Sun Wenxiu, et al. Effect of thermal history on polymorphism during melt crystallization of nylon 6[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2014, 30(6):64-67.
- [3] Yu J C, Tonpheng B, Andersson O. High-pressure-induced microstructural evolution and enhancement of thermal properties of nylon6[J]. Macromolecules, 2010, 43(24):10 512-10 520.
- [4] 李积迁. 尼龙6改性研究进展[J]. 塑料科技,2009,37(6):82-86.
Li Jiqian. Research progress on modification of nylon 6[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(6):82-86.
- [5] 王正宏,张敏,黄宁选,等. 尼龙66改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2014,42(1):121-125.
Wang Zhenghong, Zhang Min, Huang Ningxuan, et al. Research progress on modification of nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):121-125.
- [6] 徐丽华,邱丽,杨永珍,等. 多壁碳纳米管/尼龙6复合材料的液相共混法制备及其性能[J]. 复合材料学报,2012,29(2):73-78.
Xu Lihua, Qiu Li, Yang Yongzhen, et al. Liquid blending preparation and properties multiwalled carbon nanotubes / polyamide 6 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2):73-78.
- [7] 王海利,黄仁军,吴吨,等. 热氧老化对PA6结晶行为与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(8):88-92.
Wang Haili, Huang Renjun, Wu Dun, et al. Effect of thermal oxidative aging on the crystallization behavior and properties of nylon-6[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(8):88-92.
- [8] 张燕珠,刘四委,黄爱萍,等. 热处理对PA6及其与聚酰胺嵌段共聚物共混体系晶体熔融行为和结晶结构的影响[J]. 高分子学报,2010(2):231-236.
Zhang Yanzhu, Liu Siwei, Huang Aiping, et al. Influence of thermal treatment on crystal melting behavior and crystal structure of nylon-6 and polyamide block copolymer / nylon-6 blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(2):231-236.
- [9] Ho J C, Wei K H. Induced γ - α crystal transformation in blends of polyamide6 and liquid crystalline copolyester[J]. Macromolecules, 2000, 33:5 181-5 186.
- [10] Dencheva N, Denchev Z, Oliveira M J, et al. Relationship between crystalline structure and mechanical behavior in isotropic and oriented polyamide 6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103:2 242-2 252.
- [11] Pierron L P, Seguela R, Lefebvre J M, et al. Structural and mechanical behavior of nylon-6 films. II. Uniaxial and biaxial drawing[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39(11):1 224-1 236.
- [12] 姜勇,何浩礼,丁燕怀,等. 拉伸速率对PA6力学性能和颈缩区结晶度的影响[J]. 工程塑料应用,2012,40(1):66-68.
Jiang Yong, He Haoli, Ding Yanhuai, et al. Effect of tensile rates on mechanical properties and necking zone crystallinity of nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):66-68.
- [13] 严峡,龙盛如,杨杰. 拉伸速率对碳纤维/PA6微复合材料微观力学行为的影响[J]. 材料工程,2010(7):14-17.
Yan Xia, Long Shengru, Yang Jie. Effect of stretching rate on micromechanics of CF / PA6 micro-composite[J]. Material Engineering, 2010(7):14-17.
- [14] 刘振宇,熊玉竹,梅文杰,等. 拉伸速率对PA6聚集态结构和拉伸性能的影响[J]. 塑料,2013,42(5):52-54.
Liu Zhenyu, Xiong Yuzhu, Mei Wenjie, et al. Effect of stretch rate on aggregation structure and tensile properties of PA6[J]. Plastics, 2013, 42(5):52-54.