

尼龙6/K树脂共混物拉伸应力应变行为

刘海燕^{1,2} 敬波¹ 戴文利¹

(1.湘潭大学化学学院高分子材料应用技术湖南省重点实验室,湘潭 411105; 2.湖南消防总队,长沙 410000)

摘要 研究了尼龙(PA)6及PA6/K树脂共混物在不同拉伸温度与应变速率下的拉伸应力应变行为。结果表明,纯树脂与共混物的拉伸应力应变行为均具有强烈的温度依赖性与应变速率依赖性。马来酸酐接枝K树脂共聚物(K-g-MAH)的加入明显改变了共混物的拉伸应力应变行为。应用Eyring方程、动态力学测试、扫描电子显微镜研究表明,K树脂相的引入使PA6基体比较容易达到屈服所需要的活化体积,反映了变形机理的改变。增容剂K-g-MAH的加入,使共混物应力集中因子变小,相界面模糊,其对PA6/K树脂共混物有较好的增容作用。

关键词 尼龙6 K树脂 应力应变行为 拉伸 相容性

尼龙(PA)6是一种用途很广的工程塑料,具有较好的力学性能,耐油、耐磨耗性和优良的加工性能。但也存在着吸水性大,低温及在干态环境下韧性差,缺口敏感性大等缺点。对PA6的增韧已有大量的研究报道,增韧剂主要有弹性体如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、氢化SBS(SEBS)、乙烯-丙烯-二烯烃共聚物(EPDM)以及聚烯烃如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)、聚烯烃弹性体(POE)等^[1-3]。K树脂(K)是一种四臂星状苯乙烯-丁二烯共聚物^[4],其冲击性能较好,模量远大于热塑性的SBS、SEBS等弹性体,目前应用K树脂增韧尼龙体系鲜见文献报道。

聚合物材料的形变行为和应力应变特性是聚合物力学性能的重要内容,是研究聚合物力学性能的主要出发点。聚合物共混物的形变行为和应力应变特性就更复杂。聚合物共混物的粘弹性行为除取决于各聚合物组成的分子结构外,还强烈地依赖于共混物的形态结构,主要表现在界面层的结构和性质。笔者拟通过研究PA6/K树脂共混物在不同条件下的拉伸应力应变行为及界面相容性,以期对PA6/K树脂共混物材料的合理设计与应用提供理论根据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 牌号5033B,日本宇部兴产株式会社;

K树脂: 牌号KR03,韩国菲利浦石油化学公司;

马来酸酐接枝K树脂共聚物(K-g-MAH): 自制,制备方法详见文献^[5],接枝率为0.54%。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: SJSJ-30型,南京橡塑机械厂;

注塑机: HTB80型,海天机械有限公司;

电子万能实验机: RGD-5型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

真空干燥箱: DZ-3AII型,天津泰斯特仪器有限公司;

鼓风干燥箱: 101型,天津泰斯特仪器有限公司;

动态力学测试(DMTA)仪: DMTA-V型,美国PE公司;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL JSM-6360型,日本JEOL公司。

1.3 试样制备

将干燥后的PA6与K树脂及K-g-MAH按预设质量分数之比混合,然后用双螺杆挤出机熔融挤出、造粒,挤出时双螺杆各段温度为210~235℃。所得粒料在100℃的真空干燥箱中干燥12h后,在注塑机上注射标准试样。对纯PA6试样,直接采用干燥的聚合物粒料在注塑机上注射成型。注射温度由机头至料斗依次为: 230、220、210和200℃。试样在100℃的鼓风干燥箱干燥24h,然后放置在真空干燥箱冷却备用。

1.4 性能测试

拉伸性能: 按照GB/T 1042-1992测试,拉伸速度为50 mm/min,拉伸测试温度为10℃,试样预热12h;

DMTA: 采用DMTA仪测试,材料制成22 mm × 4 mm × 2 mm的长条,三点弯曲模式,测试范围为-80~180℃,测试频率1 Hz,升温速度3℃/min;

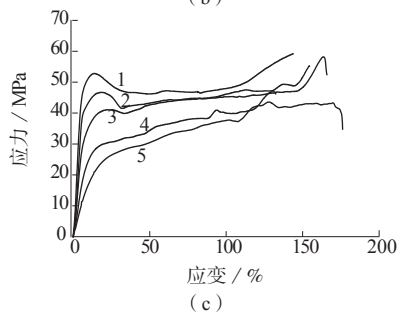
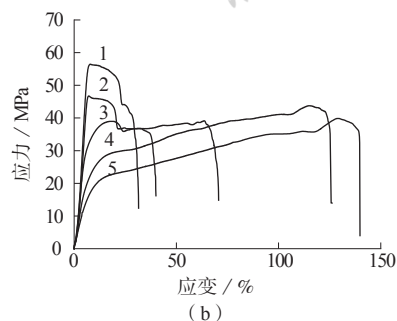
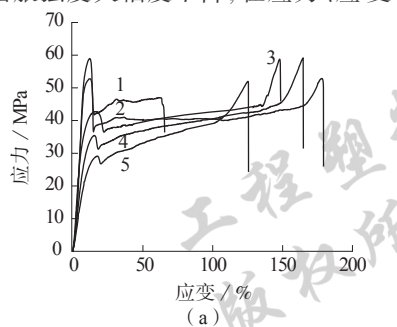
SEM: 采用SEM仪测试,试样取自简支梁缺口冲击试样的断面,刻蚀剂为苯乙烯,表面喷金后,观

察共混物试样的微观形态, 并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA6 及 PA6/K 树脂共混物应力应变行为的拉伸温度依赖性

图 1 示出了 PA6 及 PA6/K 树脂共混物的应力应变行为的拉伸温度依赖性。由图 1a 可以看出, 纯 PA6 在很宽的测试温度范围内均表现出半晶聚合物典型的应力应变特性: 即加载后, 迅速经过弹性形变阶段, 形成单一的应力极大值点, 发生剪切屈服, 随之发生应变软化作用, 此时, 试样上局部出现成颈现象; 随后, 所形成的细颈沿着拉伸载荷作用的方向逐步扩展至整个试样。在低温时, PA6 试样在冷拉末期虽然应变逐步增大但没有表现出显著的应变硬化行为。测试温度升至 20℃, 试样屈服应力下降, 在冷拉末期有应变硬化现象出现。但当测试温度升至 50℃时, 屈服强度大幅度下降, 在应力、应变曲线达



1—20℃; 2—20℃; 3—50℃; 4—100℃; 5—120℃

a—PA6; b—PA6/K(80/20);

c—PA6/K/K-g-MAH(80/10/10)

图 1 PA6 及 PA6/K 树脂共混物应力应变行为的拉伸温度依赖性

到屈服点后, 试样的应变软化现象变缓, 这是由于分子链段的运动能力在温度升高时显著提高而引起的; 在细颈的扩展过程中, 应力有逐渐增加的趋势。继续提高拉伸温度至 100 和 120℃, 试样的屈服强度进一步降低, 屈服后的应变软化幅度变得更小, 同时断裂伸长率有所提高。

由图 1b 可以看出, 在低温下拉伸时, PA6/K 树脂(80/20)共混物试样的屈服强度稍小于相同温度下的纯 PA6 的屈服强度, 然后发生应变软化与成颈, 并且在应变约 30% 就发生了断裂。显然, PA6/K 树脂共混物在拉伸时, 很容易发生界面分离, 因此, 共混物断裂吸收的总能量小, 拉伸强度低, 断裂伸长率小。随着测试温度的升高, PA6/K 树脂共混物屈服应力不断降低, 断裂伸长率增大。特别是当温度超过 50℃时, 试样在拉伸过程中, 首先出现弹性形变, 与 PA6 不同的是, PA6/K 树脂发生了不太典型的屈服, 应力应变曲线虽发生明显转折, 但屈服没有明显的屈服点^[6]。PA6/K 树脂共混物应力应变行为为随拉伸温度的变化, 与共混物各组分的松弛过程密切相关。显然, 由于 PA6 带有极性基团, 其与非极性 K 树脂两相间相容性非常有限, 简单的混合时相与相间粘附作用较小, 在外力的作用下很容易发生界面分离, 因此, 表现出较差的拉伸性能。

由图 1c 可看出, PA6/K/K-g-MAH 共混物发生屈服后, 试样上局部出现成颈现象, 随后所形成的细颈沿着拉伸载荷作用的方向逐步扩展至整个试样, 与 PA6/K 树脂共混物不同, 试样发生了很大的应变 (>120%)。在最后阶段, 应力应变曲线甚至出现了明显的上升, 直到最后断裂。PA6/K/K-g-MAH 共混物低温下的断裂应变甚至超过了纯 PA6, 表明加入 K 树脂对 PA6 低温韧性的改善起到了积极的作用。PA6/K/K-g-MAH(80/10/10)共混物的断裂伸长率明显高于 PA6/K 树脂(80/20)共混物, 这是由于反应性增容剂 K-g-MAH 的加入, 导致 K-g-MAH 中马来酸酐官能团与共混物中 PA6 组分的端氨基发生化学反应, 使 K-g-MAH 分别渗透到 PA6 和 K 树脂相中。K-g-MAH 的存在, 增加了 PA6 与 K 树脂的亲性和, 从而使分散相分散均匀, 改善聚合物之间相界面的性能, 增加两相的粘结力, 从而使 PA6/K/K-g-MAH 共混物具有更优良的拉伸性能。

2.2 PA6、PA6/K 树脂共混物应力应变行为的应变速率依赖性

不同应变速率下聚合物的应力应变过程也能反

映它们的链结构和相结构特征。图2示出了PA6及PA6/K树脂共混物的应力应变行为的应变速率依赖性。在实验的应变速率范围内,PA6及PA6/K树脂共混物的应力应变曲线均在达到一局部最大应力点后,发生了成颈现象,细颈一直沿试样长度方向发展。随着应变速率的提高,PA6材料的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度都明显增加,而屈服应变所受的影响相对较小。显然,在拉伸实验中,提高拉伸速度和降低温度的效果是相似的。如果一种聚合物材料在拉伸试验中链段运动的松弛时间与拉伸速度相适应,则材料在断裂前可以发生屈服,出现强迫高弹性。当拉伸速度提高,链段运动跟不上外力的作用,为使材料屈服,而要更大的外力,即材料的屈服强度提高了^[7]。

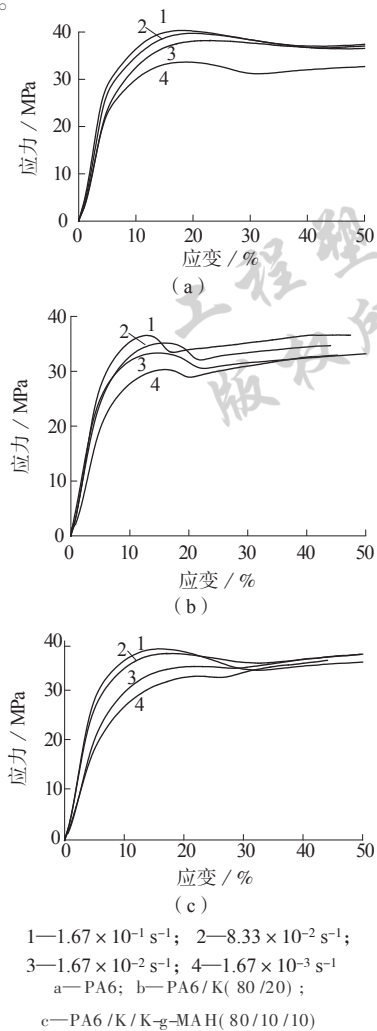


图2 PA6及PA6/K树脂共混物的应力应变行为的应变速率依赖性
PA6及PA6/K树脂共混物拉伸性能受应变速率的影响大体与纯树脂相同。只是在相同的应变速率下,PA6/K/K-g-MAH共混物的拉伸屈服强度与

拉伸弹性模量均略高于PA6/K树脂共混物,这说明聚合物共混物的力学行为除取决于各聚合物组成的分子结构外,还强烈地依赖于共混物的形态结构,特别是界面层的结构和性质。

聚合物屈服应力的形变速率及温度的依赖性可用Eyring关于粘度的理论来拟合。根据Eyring等对常应力下蠕变行为的认识,多数学者认为聚合物的屈服是一种热活化过程^[8-9]。根据屈服过程的这种动态观点,认为是外加应力导致分子的定向流动,而屈服应力则认为是变形所取的应变率正好等于Eyring分子理论方程中塑性应变率时的临界应力值。在这种条件下,试样具有了呈现屈服的活化能和活化体积,试样屈服行为应遵循Eyring方程,即:

$$\sigma_y = \frac{Q}{V} + \frac{RT}{V} \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right)$$

- 式中: σ_y ——屈服应力;
 Q ——塑性变形的活化能;
 V ——活化体积,它代表一定大小的聚合物链段的体积,在塑性变形中它应作整体运动;
 R ——气体常数;
 T ——温度;
 $\dot{\epsilon}, \dot{\epsilon}_0$ ——应变速率与参比应变速率。

V 是一个重要的材料参数,它能提供材料变形机理的信息。用 σ_y 对 $\ln \dot{\epsilon}$ 作图,由其直线的斜率可以求得材料屈服的活化体积。

C. B. Bucknall等^[10-11]在Eyring方程中引入了应力集中因子 γ ,数值上等于共混物与基体的活化体积之比,对均聚物 γ 为1。PA6及PA6/K树脂共混物的 γ 计算结果列于表1。

表1 PA6及PA6/K树脂共混物的V及 γ			
材料	PA6	PA6/K (80/20)	PA6/K/K-g-MAH (80/10/10)
V/nm^3	2.54	2.95	2.72
γ	1	1.16	1.07

由表1可知,PA6及PA6/K共混物的 V 分别为2.54和2.95 nm³,这就意味着K树脂相的引入使PA6基体比较容易达到屈服所需要的活化体积。 V 的急剧变化反映了变形机理的改变。同时,由于低拉伸弹性模量的K树脂微粒在高载荷下对试样所受应力支持较小,所以当K树脂加入混合物后,PA6相在变形中所承受的局部应力增加, γ 变大。但增容剂K-g-MAH的加入,使得PA6/K树脂共混物的 V 和 γ 相对于未加增容剂的共混物略有减小,分别为

2.72 nm³和1.07。活化体积的变化不大反映了两者变形机理的类似; γ 的变小,进一步表明增容剂 K-g-MAH 对 PA6/K 共混物的增容作用, K-g-MAH 的存在导致试样所受到的外部应力能较好地在共混物两相间传递,从而使共混物中 PA6 相在变形中所承受的局部应力变小。

2.3 PA6 及 PA6/K 树脂共混物的界面相容性

图 3 为 PA6、PA6/K (80/20) 及 PA6/K/K-g-MAH (80/10/10) 共混物的力学损耗角正切($\tan \delta$)与温度关系曲线。由图 3 可知,纯 PA6 在 43.4℃ 有一个 $\tan \delta$ 峰, PA6/K 树脂共混物中 PA6 和 K 树脂的 $\tan \delta$ 峰分别在 54.7 和 97.3℃ 处,而 PA6/K/K-g-MAH 共混物中 PA6 和 K 树脂的 $\tan \delta$ 峰则分别对应为 55 和 92.5℃。说明这两个共混物都是热力学不相容体系, K-g-MAH 并不能使 PA6 与 K 树脂完全混溶。但 K-g-MAH 的加入,使得共混物中两组分 $\tan \delta$ 峰位置相互靠拢,可以推断 K-g-MAH 在 PA6/K 共混物中起到了两相界面增容剂的作用,改善了分散相在连续相中的分散效果。

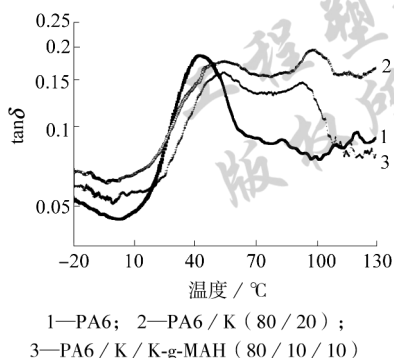
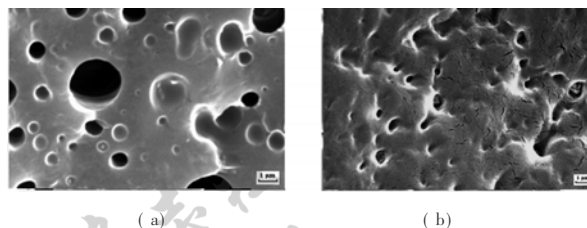


图 3 PA6 及 PA6/K 树脂共混物的 $\tan \delta$ 的温度依赖性

由于 PA6 及其共混物中基体 PA6 相的玻璃化转变温度(T_g) 在 50℃ 附近,故在此温度下,聚合物分子热运动的能量已足以克服主链中单键内旋转的位垒,链段运动被激发,链段可以通过主链中单键内旋转不断改变构象,甚至部分链段可以产生滑移。在受到拉伸作用力时,分子链可以从蜷曲状态变到伸展状态,在宏观上表现为可以发生很大的形变, PA6 及 PA6/K 树脂共混物的应力应变行为随温度的变化恰好印证了这一点。

图 4 是 PA6/K 树脂和 PA6/K/K-g-MAH 共混物冲击断面刻蚀后的 SEM 照片。从图 4a 可以看出, K 树脂在 PA6 连续相中的分布很不均匀,分散颗粒呈椭圆形,平均粒径较大(1~2 μm),且有少量约 4 μm 颗粒存在,刻蚀后的小孔内表面光滑,连续

相的断裂面平滑,说明 PA6 和 K 树脂相容性差。由图 4b 可见,当共混物中添加质量分数 10% 的 K-g-MAH 后,分散相颗粒粒径明显变小,试样断面变得凹凸不平,刻蚀后留下的孔洞非常不规整,两相界面模糊。这可能是由于 K-g-MAH 的酸酐基团与 PA6 的端氨基在熔融共混过程中“就地”发生了化学反应^[12],生成的 PA6-MAH-K 共聚物在两相界面之间增加了两相分子链之间的相互渗透的能力,同时把 PA6 与 K 树脂连接起来,改善了两相间的相容性,界面间作用力增加,起到了增容作用。



a—PA6/K (80/20); b—PA6/K/K-g-MAH (80/10/10)

图 4 PA6/K 树脂和 PA6/K/K-g-MAH 共混物冲击断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 在试验温度范围内, PA6 应力应变行为均表现出半晶聚合物典型的应力应变特性,但当温度超过 50℃ 时, PA6/K 与 PA6/K/K-g-MAH 共混物发生了不太典型的屈服行为。K-g-MAH 的加入可提高共混物的断裂应变。

(2) 在很宽的应变速率范围内,随着应变速率增大, PA6/K 树脂共混物应力应变行为的基本特征基本不变,但应力应变曲线整体上有所抬高,表现为屈服应力提高。

(3) 应用 Eyring 方程、DMTA、SEM 研究表明, K 树脂相的引入使 PA6 基体比较容易达到屈服所需要的活化体积,反映了变形机理的改变。增容剂 K-g-MAH 的加入,使得共混物应力集中因子变小,相界面模糊,表明增容剂 K-g-MAH 对 PA6/K 共混物有较好的增容作用。

参考文献

- [1] Richeton J, Ahzi S, Vecchio K S. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress [J]. Int J Sol Struct, 2006, 43(28): 2318-2335.
- [2] Argon A S. A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers[J]. Phil Mag, 1973, 28(3): 839-865.
- [3] Kitagawa M, Zhou Dexin, Qiu Jianhui. Stress-strain curves for solid polymers[J]. Polym Eng Sci, 1995, 35(22): 1725-1732.
- [4] 梁基照. PP/LDPE 共混物的拉伸力学性能[J]. 塑料工业.

- 1994, 20(5): 41-44.
- [5] 田际波, 戴文利, 邹晓轩, 等. PA6/K-MAH 共混物的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 226-229.
- [6] 潘吉林, 杨伟, 李忠明, 等. 聚合物的二次屈服现象[J]. 中国塑料, 2005, 19(9): 20-27.
- [7] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 306-318.
- [8] Dong Lisong, Olley R H, Bassett D C. On morphology and the competition between crystallization and phase separation in polypropylene-polyethylene blends[J]. J Mater Sci, 1998, 33(10): 4043-4048.
- [9] Kontou E. Effect of thermal treatments on the yielding of polycarbonate[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 98(30): 796-805.
- [10] Bucknall C B. Deformation mechanisms in rubber-toughened polymers in polymer blends[M]. New York: Wiley, 2000: 11-56.
- [11] Bucknall C B, Lazzeri A. Rubber toughening of plastics part XIII dilatational yielding in PA66/EPR blends[J]. J Mater Sci, 2000, 35(8): 427-435.
- [12] Cimmino S, Orazio I D, Greco R, et al. Morphology properties relationships in binary polyamide 6/rubber blends: Influence of the addition of a functionalized rubber[J]. Polym Eng Sci, 1984, 24(1): 48-56.

THE TENSILE STRESS-STRAIN BEHAVIOR OF NYLON 6/K RESIN BLENDS

Liu Haiyan^{1, 2}, Jing Bo¹, Dai Wenli¹

(1. Key Laboratory of Polymeric Materials & Application Technology of Hunan Province, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Hunan Fire Corps, Changsha 410000, China)

ABSTRACT The tensile stress-strain behaviors of pure PA6 and PA6/K resin blends were investigated under different stretching temperature and strain rate. The results showed that the tensile stress-strain behaviors of both pure PA6 and PA6/K resin blends were obvious temperature and strain rate dependence. The incorporation of K-g-MAH significantly altered the tensile stress-strain behaviors of the blend. By using Eyring equation, DMTA, SEM, the results showed that with the introduction of K resin phase, PA6 matrix could achieved the activate volume of yielding easily, it reflected the change of deformation mechanism. Compatibilizer K-g-MAH led to decrease of the stress concentration factor of the blend and obscuring of phase interface, K-g-MAH had a good compatibilization role in PA6/K resin blends.

KEYWORDS nylon 6, K resin, stress-strain behaviors, tensile, compatibility



余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年,公司下辖两个生产基地,一个检测公司,是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的专业改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证,通过ISO9001: 2000管理体系认证,是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事单位,是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地,是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会委员单位。

产品简介

碳纤维复合材料系列

CFRPA6、CFRPA66、
CFRPC、CFRPP、
CFRABS、CFRPOM等

产品优点

密度小、高强度、高模量、耐腐蚀、耐高温、导电、耐磨、收缩率小、线膨胀系数低、耐磨性、尺寸稳定性好。

产品用途

可代替部分有色金属材料,广泛用于航空、航天、汽车、纺织、机械、电器、体育用品等行业。

无卤阻燃聚丙烯

注塑级、挤出级

产品优点

无卤阻燃,可达UL94V-0级,不粘膜、不析出,灼热丝温度可达到960℃,热变形温度可达142℃。

产品用途

可完全代替阻燃ABS,部分代替增强ABS和PBT,可制作小家电外壳,电视机后盖,电容器外壳,插座、空调、冰箱等配件。

工厂电话: 0574-62501577

传真: 0574-62532511

联系人: 李志刚 18958321380

地址: 浙江余姚中国塑料城A1-63号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511

传真: 0574-62530511

联系人: 赵明 13857497450