

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.021

不同拉伸速度下尼龙 66 材料的性能研究

楼莉丹,张素秋,王彩梅,刘鹏鹏,秦高峰

(泛亚汽车技术中心有限公司,上海 200120)

摘要: 研究不同拉伸速度对两种尼龙(PA)材料(纯PA66和增韧PA66)拉伸性能的影响,并通过扫描电子显微镜(SEM)研究不同速度下PA材料的断口形貌。结果表明,无论增韧与否,随着拉伸速度的减小,拉伸强度下降,断裂伸长率增加。当拉伸速度足够小时,纯PA66由脆性断裂转变为韧性断裂。从SEM结果可以看出,两种PA材料拉伸断口的平坦区面积均随着拉伸速度下降而增加。由于增韧PA66的两相结构,两种PA材料拉伸断口形貌存在显著差异。

关键词: 尼龙66;增韧;拉伸速度;拉伸性能;断口形貌

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0085-05

Study of Properties for Nylon 66 Material under Different Tensile Speeds

Lou Lidan, Zhang Suqiu, Wang Caimei, Liu Pengpeng, Qin Gaofeng

(Pan Asia Technical Automotive Center Co. Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract: The tensile properties of nylon materials(pure PA66 and toughening PA66) under different tensile speeds (0.001~500 mm/min) were researched. Scanning electron microscopy(SEM) was used to study the fracture morphology of the nylon materials under different speeds. The results show that, the tensile strength of the two nylon materials decreases respectively with tensile speed decreases, and elongation at break increases. When the tensile speed is small enough, the brittle-tough transition of pure PA66 appears. From SEM images, the tensile fracture flat area of both pure PA66 and toughening PA66 increase with tensile speed decreases. Due to two-phase structure of toughening PA66, different fracture surfaces are obtained of the two types PA66 materials.

Keywords: nylon 66; toughening; tensile speed; tensile property; fracture morphology

目前汽车行业的首要课题就是节油^[1-2],因而在汽车上以塑代钢的新应用将愈加广泛,尼龙(PA)66材料是其中最重要的一种,其用量已接近车用塑料用量的10%^[3]。对PA66结构与性能进行研究,有助于塑料零件在汽车上的合理设计。结构是材料性能的物质基础,而形态是材料结构的宏观表现。只有通过了解材料的微观形态,才能建立起结构与性能的内在联系。了解断口形貌有助于进一步掌握材料在受力状态下的变化过程和断裂机理。目前,许多学者已对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲醛(POM)、聚丙烯(PP)和聚醚酰亚胺(PEI)等多种聚合物材料的断口形貌进行了宏观和微观分析,归纳总结了断口的典型形貌特征,并在此基础上分析了它们的形成机制^[4-7]。目前,关于尼龙的断口形貌的系统性研究还鲜见报道。为此,笔者对PA66材料在不同拉伸速度下拉伸断口的典型形貌特征及其变化规律进行了系统观察和分析。

1 实验方法

1.1 原材料

纯PA66树脂(牌号1003-2 NF2002)、增韧PA66树脂(牌号8254):德国BASF公司。

1.2 仪器及设备

材料试验机:Z100型,德国Zwick/Roell公司;
体视显微镜:NV-3型,昊微仪器有限公司;
扫描电子显微镜(SEM):EV018型,德国ZEISS公司。

1.3 性能测试与表征

拉伸性能按照ISO 527-2012测试。夹具间距115.0 mm,标距50.0 mm,试验温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$,不同的速度下进行拉伸。每个拉伸速度测试5个试样,取5个数据的平均值作为该速度下PA66的拉伸强度。

联系人:楼莉丹,工程师,硕士,主要从事材料检测与分析

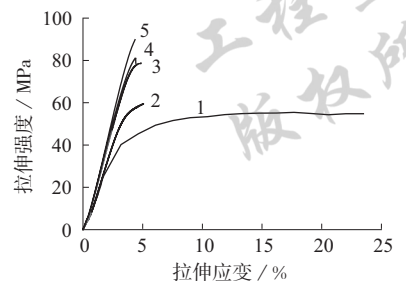
收稿日期:2014-06-18

首先在体视显微镜下观察拉伸断面的宏观形貌,然后选择有代表性的断口,喷金后放入 SEM 中进行观察分析。采用 IPP 图像分析软件,对不同拉伸速度下试样的 SEM 形貌进行断口平坦区面积的测量。

2 结果与讨论

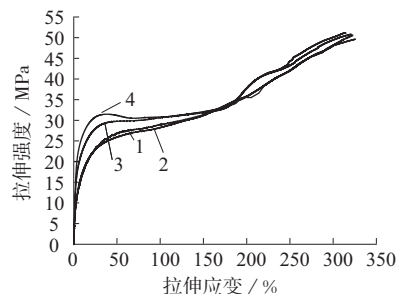
2.1 拉伸强度与拉伸速度的关系

纯 PA66 树脂的拉伸断裂形式为由张应力引起的脆性断裂,断裂点前试样的形变是均匀的,其应力-应变曲线呈微线性,如图 1a 所示。众所周知,环境温度对高分子材料拉伸行为的影响十分显著。温度升高,分子链段热运动加剧,松弛过程加快,表现出材料强度下降,断裂伸长率增大,应力-应变曲线形状发生很大变化。根据时-温等效原理^[8],减慢拉伸速率与升高环境温度对材料拉伸行为有相似的影响。表 1 为纯 PA66 和增韧 PA66 的相应拉伸数据。从表 1 可看出,随着拉伸速度从 500 mm/min 下降至 0.125 mm/min,提供了充足的链段运动时间,拉伸强度由 89.5 MPa 下降到 59.5 MPa,断裂伸长率变化不明显。而拉伸速度为 0.001 mm/min 时,纯 PA66 断裂方式为韧性断裂,断裂伸长率显著增加。



拉伸速度:1—0.001 mm/min; 2—0.125 mm/min;
3—5 mm/min; 4—50 mm/min; 5—500 mm/min

(a)



拉伸速度:1—0.125 mm/min; 2—5 mm/min;
3—50 mm/min; 4—500 mm/min

(b)

a—PA66; b—增韧 PA66

图 1 不同拉伸速度下纯 PA66 及增韧 PA66 的拉伸曲线图

PA66 经橡胶增韧后,在拉伸过程中橡胶释放了张应力,降低屈服应力,使断口周围的材料发生大范

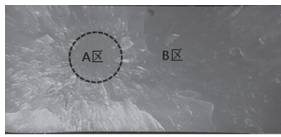
围塑性形变,增加了材料的韧性,促使断口方式由脆性断裂转为韧性断裂,其应力-应变关系呈非线性,如图 1b 所示。拉伸速度对增韧 PA66 的拉伸性能的影响与纯 PA66 相似。当拉伸速度由 500 mm/min 下降至 0.125 mm/min,拉伸强度下降,断裂伸长率增加,但变化的幅度均不大,如表 1 所示。

表 1 不同拉伸速度下纯 PA66 和增韧 PA66 的拉伸数据

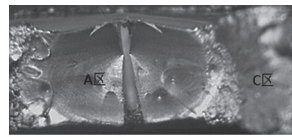
拉伸速度 / (mm · min ⁻¹)	纯 PA66		增韧 PA66	
	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %
0.001	55.2	23	/	/
0.125	59.5	5.1	49.6	326
5	78.6	4.8	50.6	322
50	81.2	4.4	50.8	320
500	89.5	4.3	51.2	314

2.2 宏观断口形貌

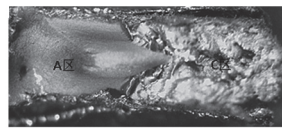
图 2 为拉伸试样断口体视显微镜照片。对 PA 断口的宏观分析显示,根据断口典型形貌特征不同,可将断口分为两种类型:纯 PA66 断口为脆性断裂,整个断裂面较为平整,由平坦区(图 2a 中 A 区,断裂源及缓慢扩展区)、放射区(图 2a 中 B 区,裂纹扩展区)组成,不存在明显的瞬时断裂区。而当速度足够小(拉伸速度 0.001 mm/min)时,纯 PA66 拉伸断口断裂面凹凸不平,由平坦区(图 2b 中 A 区)、瞬时断裂区(图 2b 中 C 区)组成,不存在放射区;增韧 PA66 断口为韧性断裂,有很大的变形,整个断裂面粗糙而不均匀,并伴随有延伸的形变,由平坦区(图 2c 中 A 区)和瞬时断裂区(图 2c 中 C 区)组成,不存在明显的放射区。



(a)



(b)



(c)

a—纯 PA66(拉伸速度为 0.125 mm/min); b—纯 PA66(拉伸速度为 0.001 mm/min); c—增韧 PA66(拉伸速度为 5 mm/min)

图 2 拉伸试样断口体视显微镜照片(放大 24 倍)

2.3 微观断口形貌

(1) 平坦区。

图 3 为 PA66 及增韧 PA66 拉伸试样断口平坦区 SEM 照片。纯 PA66 拉伸断口为放射型断裂。放射型断裂一般都是由材料内部杂质的质点所引

起,受力时由于应力集中而形成断裂源。速度较快时,化学键的断裂占了主体,呈现脆性断裂,试样无明显变形,断裂面较为光洁,平坦区呈现较为平滑的近圆形的镜面谱形(图3a),中心的亮点为起裂点。而当速度足够小时,试样有足够的时间产生分子间的滑移,断裂形态是材料在撕裂变形时形成的,主要以抛物线形式出现。在每一条抛物线顶峰处都有一杂质,这些杂质造成应力集中而引发出多个断裂源(主断裂源在面中心),见图3b。

而增韧 PA66 因其两相结构,受力后在内部形成许多微裂纹,随应力的不断持续,裂纹由里向外扩展成小空洞,直至拉伸断裂,断裂后的微纤产生弹性收缩,便形成了网格形态,与裂纹扩展方向垂直,见图3c。网格形态是材料韧性的一种标志,也是塑性变形的表现之一。与纯 PA66 相同(图3b),速度足够小(拉伸速度为 0.125 mm/min)时,断口平坦区出现多个次级断裂源(见图3d)。

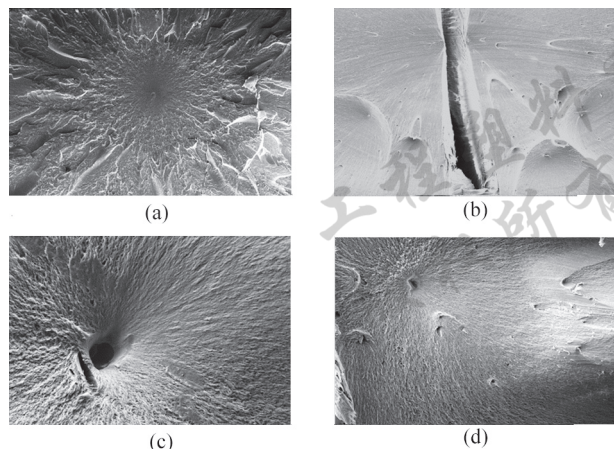


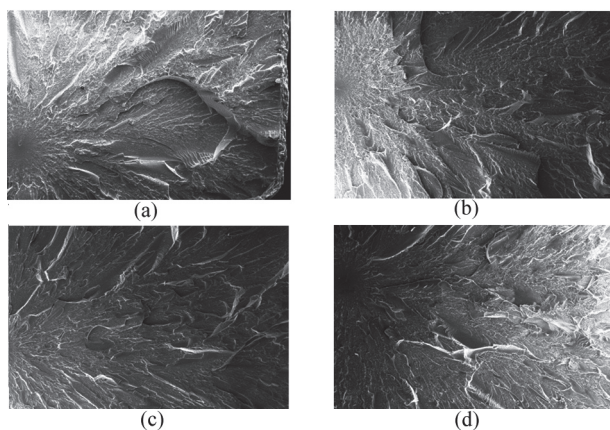
图3 拉伸试样断口平坦区 SEM 照片
a—拉伸速度 0.125 mm/min 下的纯 PA66,放大 100 倍;b—拉伸速度 0.001 mm/min 下的纯 PA66,放大 150 倍;c—拉伸速度 5 mm/min 下的增韧 PA66,放大 300 倍;d—拉伸速度 0.125 mm/min 下的增韧 PA66,放大 150 倍

图3 拉伸试样断口平坦区 SEM 照片

(2) 放射区。

纯 PA66 断口的放射区由平坦区向外辐射,呈现羽毛状放射元,断裂面的形成也较为复杂,除羽毛状放射元外,还携有阶梯形和褶皱现象。放射元的平整度和断裂速度有关,速度越大,放射元越平整,阶梯形和褶皱现象有所减少。图4为不同拉伸速度下纯 PA66 拉伸试样断口放射区的 SEM 照片。而当速度足够小时,存在多个断裂源,裂纹在向外扩展的过程中,与其它的断裂源交汇,所以不存在明显的羽毛状裂纹扩展区。

而增韧 PA66 因其两相机构内橡胶粒子的存在使断口裂纹扩展受阻,断口不存在明显的裂纹扩展区。



拉伸速度: a—0.125 mm/min; b—5 mm/min;
c—50 mm/min; d—500 mm/min

图4 不同拉伸速度下纯 PA66 拉伸试样断口放射区 SEM 照片(放大 100 倍)

(3) 瞬时断裂区。

图5为 PA66 及增韧 PA66 拉伸试样断口瞬时断裂区 SEM 照片。纯 PA66 树脂在不同速度下拉伸,断口不存在明显的瞬时断裂区。而当速度足够小(拉伸速度为 0.001 mm/min)时,外界作用力快于试样的链段松弛过程,拉伸断面出现波浪纹路的瞬时断裂区(见图5a)。

增韧 PA66 在拉伸过程中均出现了瞬时断裂区。该区域粗糙而不均匀,起伏较大,可观察到弧形条纹和河流花样断裂纹(见图5b)。

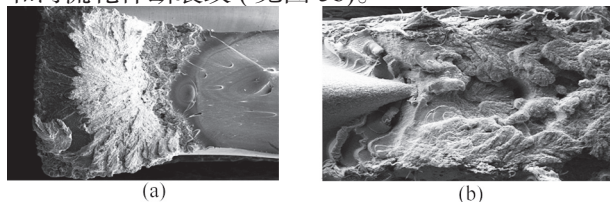


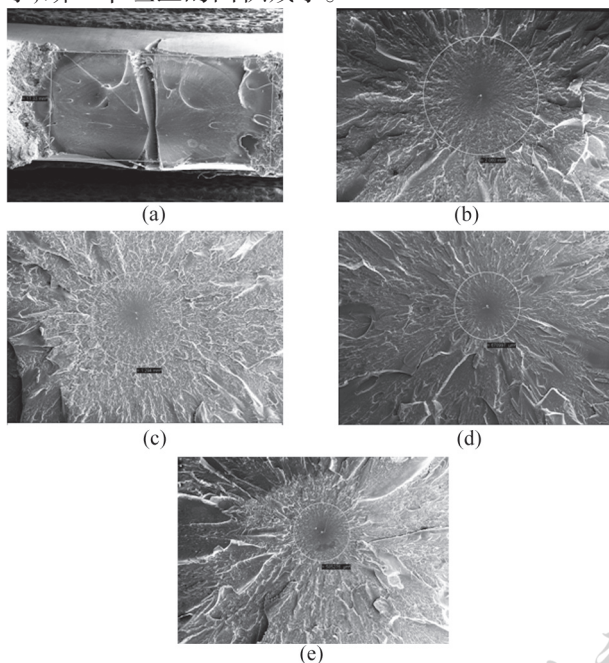
图5 断口瞬时断裂区 SEM 照片(放大 100 倍)
a—拉伸速度 0.001 mm/min 下纯 PA66 拉伸试样断口; b—拉伸速度 5 mm/min 下的增韧 PA66 拉伸试样断口

图5 断口瞬时断裂区 SEM 照片(放大 100 倍)

2.4 断口平坦区尺寸与拉伸速度的关系

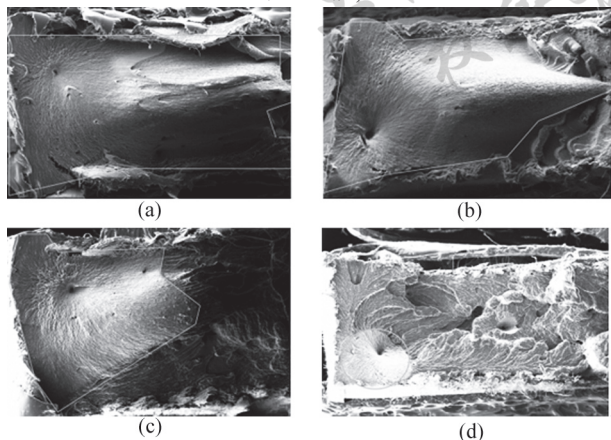
平坦区面积大小在一定程度上表征了材料抵抗脆性断裂的能力^[9]。图6为不同拉伸速度下纯 PA66 拉伸试样断口平坦区 SEM 照片。图7为不同拉伸速度下增韧 PA66 拉伸试样断口平坦区 SEM 照片。不管增韧与否,不同的拉伸速度直接导致平坦区面积不同(见图6和图7)。拉伸速度较小时,材料分子间范德华力或氢键的破坏占主导,分子间

产生滑移,断口形成较大区域的平坦区。随着拉伸速度增加,材料链段运动跟不上,化学键的断裂占主导,断口平坦区的面积减小。



拉伸速度: a—0.001 mm/min; b—0.125 mm/min; c—5 mm/min; d—50 mm/min; e—500 mm/min

图6 不同拉伸速度下纯 PA66 拉伸试样断口平坦区 SEM 照片 (放大 100 倍)



拉伸速度: a—0.125 mm/min; b—5 mm/min; c—50 mm/min; d—500 mm/min

图7 不同拉伸速度下增韧 PA66 拉伸试样断口平坦区 SEM 照片 (放大 100 倍)

图8是纯 PA66 拉伸断口平坦区面积和拉伸速度之间的关系曲线图。随着拉伸速度上升,平坦区面积迅速下降,而后随着速度的增加平坦区面积趋于不变。

图9是增韧 PA66 拉伸断口平坦区面积和拉伸速度之间的关系曲线图。随着拉伸速度的增加,增韧 PA66 拉伸断口平坦区的面积不断减小,此平坦

区面积比纯 PA66 大。

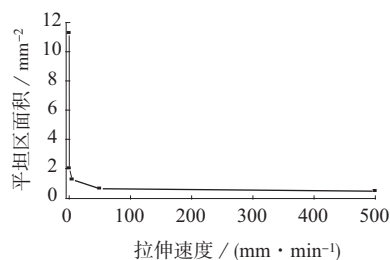


图8 纯 PA66 拉伸断口平坦区面积和拉伸速度的关系曲线图

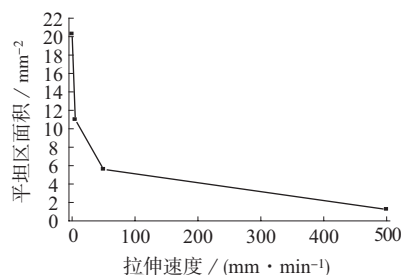


图9 增韧 PA66 拉伸断口平坦区面积和拉伸速度的关系曲线图

3 结论

(1) 无论增韧与否,随着拉伸速度下降,PA 材料拉伸强度下降,断裂伸长率增加。

(2) 纯 PA66 样条为脆性断裂,当拉伸速度足够小时,纯 PA66 由脆性断裂转变为韧性断裂;增韧 PA66 样条为韧性断裂。

(3) 纯 PA66 拉伸断口由平坦区和放射区组成,当拉伸速度足够小时,纯 PA66 拉伸断口放射区消失,瞬时断裂区取而代之;增韧 PA66 拉伸断口由平坦区和瞬时断裂区组成。

(4) 随着拉伸速度的下降,PA 材料的韧性增加,平坦区面积增加。

通过研究不同拉伸速度对 PA 材料的拉伸性能及微观形貌的影响,模拟不同工况下 PA 零件受张应力失效的情况,积累了对此类材料选材和失效分析的宝贵素材,为实际失效做指导。

参考文献

- [1] 胡晓春,张宝吉,蒋福康,等. 汽车节油迫在眉睫 [J]. 中国工程科学,2013,15(10):10-15.
Hu Xiaochun, Zhang Baoji, Jiang Fukang, et al. Automobile fuel saving without delay[J]. Engineering Sciences, 2013, 15(10):10-15.
- [2] 翁海明. 关于汽车节油问题探讨 [J]. 中国科技博览,2014(2): 355-356.
Wen Haiming. Discussion on the problem of automobile fuel economy[J]. China Science and Technology Review, 2014(2):355-356.
- [3] 田永,韦俊. 车用尼龙及其复合材料的性能与应用 [J]. 汽车工程师,2013(4):54-56.

- Tian Yong, Wei Jun. The property and application of nylon and its reinforce material used on vehicle[J]. Application, 2013(4):54-56.
- [4] 陈旭东,牛永平,沈家瑞. 二次电子衬度曲线法研究 PVC/ABS 共混物断面的分形特征 [J]. 高分子学报, 2005, 10(5): 669-673.
- Chen Xudong, Niu Yongping, Shen Jiarui. Fractal characteristics of fracture surfaces of PVC / MBS blends by means of the secondary electron line method[J]. ACTA Polymerica Sinica, 2005, 10(5):669-673.
- [5] 林微,周超,蔡诗俊,等. ABS 树脂拉伸性能及形变机理的研究 [J]. 中国塑料, 2013, 27(5):73-76.
- Lin Wei, Zhou Chao, Cai Shijun, et al. Investigation of tensile property of ABS resin and its toughening mechanism[J]. China Plastics, 2013, 27(5):73-76.
- [6] Wu Jinrong, Pan Qiying, Huang Guangsu. Study on the morphology, rheology and surface of dynamically vulcanized chlorinatedbutyl rubber / polyethylacrylate extrudates:effect of extrusion temperature and times[J]. Journal of Materials Science, 2007, 34:4494-4507.
- [7] 薛斌,秦舒浩,郭建兵,等. PEI 拉伸断口典型形貌特征及其随加载速率的变化 [J]. 塑料, 2013, 42(5): 9-13.
- Xue Bin, Qin Shuhao, Guo Jianbing, et al. Fractographic characteristic of PEI tensile fracture and its change at different loading rate[J]. Plastics, 2013, 42(5):9-13.
- [8] 江华杉,王力,黄世琳,等. 时温等效原理在 PS/CB 材料中适用性研究 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(10): 79-82.
- Jiang Huashan, Wang Li, Huang Shilin, et al. Study on time-temperature superposition applied for PS / CB composite[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10): 79-82.
- [9] Lam K L, Bakar A A, Mohd Ishak Z A. Effects of compatibilizer and testing speed on the mechanical and morphology behaviors of co-continuous amorphous copolyester-polyoxymethylene blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45:710-719.

欧洲正研制新型可生物降解乳制品包装塑料材料

在欧洲,一个研制可降解乳制品包装材料的项目正在紧锣密鼓的展开。自欧洲生物可降解牛奶瓶开发以来,此项目就一直备受外界关注。近日,欧盟委员会为该项目拨款 100 万欧元,并指定西班牙塑料技术研究协会带领其它欧洲八大研发团队共同完成这一具有挑战性的项目。

该项目旨在研制出一种能够适用于乳制品包装,且可进行热处理的生物可降解材料。欧洲是全球最大的乳制品包装消费市场。然而,在每年消耗的近 200 万 t 高密度聚乙烯牛奶瓶中,只有 10%~15% 的废弃塑料瓶可进行循环再生。因此,可再生塑料容器的研制对于欧洲再生行业而言具有重要的意义。

现阶段这个项目的任务是通过与欧洲八大科研机构的合作与交流,开发出多分子层和单分子塑料瓶以及其它乳制品塑料包装袋,通过特殊工艺对该种乳制品包装进行生物降解,使塑料的剩余价值得以充分发挥。(中塑在线)

天津石化超低密度聚乙烯新品进军华南 打破进口垄断

日前,天津石化与华南销售达成超低密度聚乙烯新产品 TJVL-1210 粒料购买协议,广东东莞市正新包装制品有限公司首批购买 58 t,用于加工成可口可乐包装膜,从而彻底打破了进口同类产品在华南的垄断地位。

TJVL-1210 新产品是天津石化在 2013 年研发生产成功的线性超低密度聚乙烯。该新产品问世后,天津石化成为国内首家生产密度小于 0.912 g/cm³ 聚乙烯专用料的企业。

天津石化不断加大超低密度聚乙烯专用料的推广力度,在占据华北市场的同时将范围扩大到华南地区。开发人员主动与多个下游厂家联系进行应用试验。其中广东省东莞市正新包装制品有限公司是康师傅、可口可乐、恒大冰泉、王老吉等知名大公司在华南地区的供应商。厂家想通

过 TJVL-1210 产品进行收缩膜性能的优化与提升,用于包装 310 mL 易拉罐装可口可乐,解决原配方在热封性能和顶部穿孔方面的不足。

天津石化新品开发人员与厂家共同探讨交流,通过对各种原料性能的衡量定位,最终确定了各种原料的配比并对其进行试用。在试用过程中,天津石化烯烃部技术质量部人员通过现场沟通和电话跟踪,即时问题即时反馈即时解决,并与厂家人员一起对薄膜的性能参数进行了测试,还在小型热收缩包装机上进行了包装检测。结果显示, JVL-1210 各项性能参数满足要求,体现了良好的耐穿刺性、耐冲击性及优异的透明性以及热封性,性价比高于国外进口产品。

此次广东正新公司进一步订购的目的就是为了将该新品应用在更多的领域,以期替代更多的进口产品。该首单的订出,为天津石化聚乙烯新产品占领国内高端市场,进军华南其它公司奠定了坚实的基础。(工程塑料网)

复旦大学开发出快速变色聚合物

近日,复旦大学和荷兰及英国的研究人员共同开发出了一种伴随温度变化可在 1 s 内改变颜色并能恢复至原来颜色的新型聚合物。相对于以前同类型聚合物,新型聚合物适用的温度范围更大,甚至在高温下也能快速变色。

《化学世界》近日刊登的一篇文章称,这种聚合物可用于生物传感器和智能窗户等领域,用于调节光照或热交换。

上海复旦大学的首席研究员说,这种新型聚合物是一种可加工成各种形状的纳米纤维,可通过挤出生产纤维,也可涂覆成膜,还可模塑成型制备水凝胶。其基础聚合物是肽侧链聚丁二炔,由二乙炔在紫外线下通过多步聚合所产生。

变色聚合物被称为热变色聚合物。此前开发的热变色聚合物的变色速度很慢,而且只在很小的温度范围内才会变色。此聚合物在 198.89℃ 高温下也能快速变色的新型聚合物。(慧聪塑料网)