

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.017

拉伸速率对尼龙6力学性能和颈缩区结晶度的影响^{*}

姜勇,何浩礼,丁燕怀,尹久仁,许福,张平

(湘潭大学土木工程与力学学院,湘潭大学流变力学研究所,湖南湘潭 411105)

摘要:以己内酰胺为原料,通过开环聚合法制备了尼龙6材料。利用电子万能试验机对尼龙6材料进行了10, 20, 50 mm/min三种不同速率的拉伸实验,结果表明,随着拉伸速率的增加,尼龙6的屈服强度略有增加,而断裂伸长率和断裂能则大为减少。利用差示扫描量热仪对拉伸后试件的结晶度进行了测试,结果表明,在颈缩区有新的晶型生成;随着拉伸速率的增加,结晶度也随之增大,当拉伸速率为50 mm/min时,其颈缩区结晶度比初始结晶度提高了27.5%。

关键词:尼龙6;拉伸速率;力学性能;结晶度

中图分类号: TG323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0066-03

Effect of Tensile Rates on Mechanical Properties and Necking Zone Crystallinity of Nylon 6

Jiang Yong, He Haoli, Ding Yanhuai, Yin Jiuren, Xu Fu, Zhang Ping

(College of Civil Engineering & Mechanics, Institute of Rheology Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: With caprolactam as raw material, the nylon 6 materials were prepared by the ring opening polymerization method. The mechanical properties of nylon 6 materials were measured in three different rates about 10, 20, 50 mm/min by the electronic all-powerful tester. The results showed that the yield strength of the nylon 6 materials slightly increased, while the breaking elongation and fracture energy considerably reduced with the increase of tensile rate. The crystallinity of the samples after stretching was measured by differential scanning calorimetry. The results showed that a new crystal type generated in the necking zone; with the increase of tensile rate, the crystallinity of nylon 6 materials increased. When the tensile rate was 50 mm/min, the necking zone crystallinity was improved 127.5% than the initial crystallinity.

Keywords: nylon 6; tensile rate; mechanical property; crystallinity

尼龙是一类分子主链重复结构单元中含有酰胺基团的高分子材料,除了具有良好的综合力学性能外,还具有优异的耐磨、耐腐蚀和自润滑等性能,被广泛应用于机械、军工、交通运输、仪器仪表、电缆等领域。深入研究尼龙的性能,对于发展尼龙基复合材料及进一步改善和提高其物理性能、力学性能具有重要的意义^[1-4]。

尼龙6试件在拉伸过程中和其他半结晶聚合物一样也存在着颈缩现象。从唯象实验解释,产生这种现象的主要原因是试件断面和材料内部不均匀,造成应力集中,使局部面积承受较高的作用力而首先屈服;或是材料内部个别单元的刚度较低,承载力远低于整体刚度,更容易产生屈服而导致颈缩现象的出现^[5-6]。但也有人从高分子链的结构来考察结晶聚合物的颈缩机制。在颈缩过程中存在着复杂的分子链结构变化,在屈服后的黏弹性区域存在着球晶的破坏以及重新取向和再次结晶^[7]。

笔者以己内酰胺为原料,通过开环聚合法制备了尼龙6材料,对所制备的材料进行了拉伸实验,并对拉伸后的试件进行了结晶度测量,对其作用机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

己内酰胺:聚合级,中国石油化工股份有限公司巴陵分公司;

蒸馏水:自制。

1.2 仪器及设备

聚合釜:GSH-10型,山东威海金鑫石化股份有限公司;

切粒机:山东威海金鑫石化股份有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(51002128)

联系人:姜勇,讲师,博士,研究方向为纳米复合材料的制备及其性能分析

收稿日期:2011-11-04

注塑机:HTB80B型,海天公司广州分公司;

电热鼓风干燥箱:101A-2型,上海实验仪器总厂;

电子万能试验机:CSS-44020型,长春试验机研究所;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-Q10型,美国PE公司。

1.3 试样制备

先将一定量的蒸馏水加入到1000 g熔融己内酰胺中,搅拌均匀,倒入聚合釜中,升温至120℃,抽真空。然后在高纯氮气保护下升温至240~260℃,在0.6~0.8 MPa压力下反应约6 h,再减压到-0.06 MPa下反应约3 h。熔体经挤出、拉条、水冷、切粒、水煮、干燥后即得尼龙6切料。

将上述尼龙6切粒置于干燥箱中,在90℃恒温72 h后参照GB/T 1040-2006注塑成哑铃状,试件类型为I型,厚度为4 mm,其外形尺寸如图1所示。

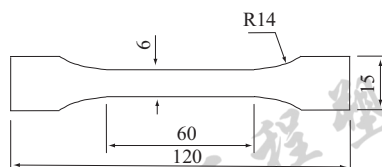


图1 试件尺寸(单位:mm)

1.4 测试与分析

在进行拉伸试验前,先将试件置于干燥箱中90℃恒温72 h,然后在电子万能试验机上分别选用10,20,50 mm/min三种位移加载速率进行拉伸试验。

拉伸试验完成后卸载试件,并及时放入密封袋,防止试件在空气中吸水。选择不同速率下各5根有效试件进行结晶度测量。在稳定发展区域(应变为1)切取1个样品,同时为了和初始结晶度进行比较,切取1个同样条件下未进行试验的样品薄片。每个样品质量为6 mg左右,切取位置如图2所示。其中1区为初始结晶区,2区为颈缩后结晶区。

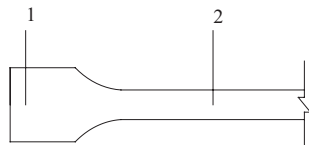


图2 试件结晶度测试位置

将试样以20℃/min由40℃加热至250℃,然后以20℃/min降温至40℃,将此试样再以20℃/min升温至250℃,进行扫描记录DSC曲线。试验环境温度采用空调控制,保持在(23±2)℃。

由于分子结构的原因,大分子中的部分结构在取向时容易形成结晶,并且与无定形区域共存。结晶度大小与温度密切相关,低温时,分子链被“冻结”,形成的晶体较小,且不稳定,熔点较低。随着温度的上升,分子链活性逐渐增强,较易形成完整且较大的晶体,熔点较高。利用DSC测定高聚物结晶度是一种简便、迅速且有效的方法,相关文献很多^[8],均是通过直接测量熔融焓来确定高聚物的结晶度,其计算公式如下:

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

式中: X_c 为结晶度, ΔH 为熔融焓值, $\Delta H_{100\%}$ 为结晶度为100%时的熔融焓值。

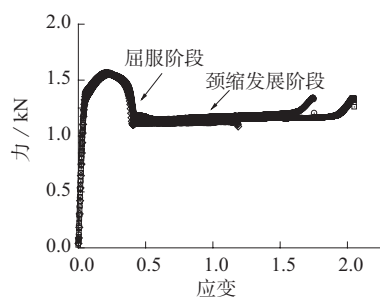
2 结果与讨论

2.1 拉伸速率对尼龙6力学性能的影响

表1是不同拉伸速率下尼龙6材料的力学性能数据。图3是试件颈缩时的力-应变曲线。同时为了比较颈缩时不同时间段试件轴力的变化,绘制了轴力-时间曲线,见图4。

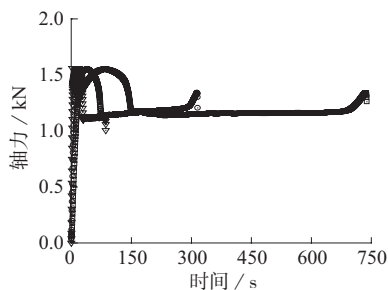
表1 不同拉伸速率下尼龙6材料的力学性能

拉伸速率/ mm·min ⁻¹	屈服强度/MPa	断裂伸长率/%	断裂能/J
10	64.4	205.1	103.4
20	64.5	175.0	89.7
50	65.0	119.1	60.5



—10 mm/min; ○—20 mm/min; ◇—50 mm/min

图3 不同拉伸速率下材料的力-应变曲线



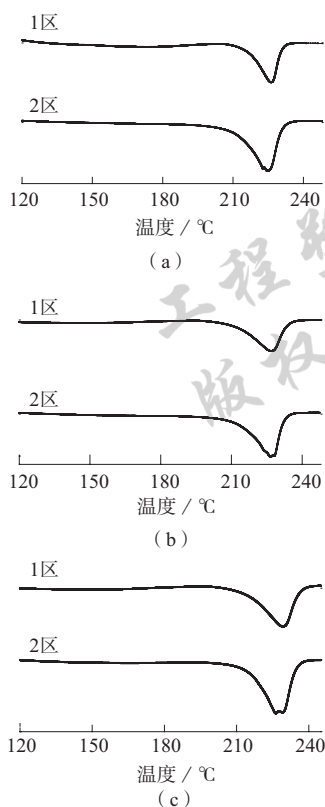
—10 mm/min; ○—20 mm/min; ▼—50 mm/min

图4 不同拉伸速率下材料的轴力-时间曲线

从图3可见,试件在三种加载速率下,屈服阶段和颈缩发展阶段曲线具有明显的相似性。从表1和图3可看出,尼龙6材料的屈服极限依次增大,断裂伸长率却降低。加载速率越大,断裂伸长率越小,这主要是由于较低的应变速率有利于降低变形抗力和塑性变形。从图4可见,不同的加载速率,试件屈服的时间也不相同。其中50 mm/min加载条件下的试件屈服时间最短,在30 s左右进入颈缩发展区域,相比10 mm/min加载条件的试件早134 s。

2.2 拉伸速率对尼龙6颈缩区结晶度的影响

图5为不同拉伸速率下材料的DSC曲线。已知尼龙6在100%结晶下的熔融焓值为230 J/g,根据DSC测量值和结晶度计算公式得到不同拉伸速率下1,2区的结晶度值见表2。



a—10 mm/min; b—20 mm/min; c—50 mm/min

图5 不同拉伸速率下材料的DSC曲线

表2 不同拉伸速率下材料的结晶度

位置	项目	拉伸速率/mm·min ⁻¹		
		10	20	50
1区	熔融焓值/J·g ⁻¹	50.82	51.32	52.95
	结晶度/%	22.10	22.31	23.02
2区	熔融焓值/J·g ⁻¹	62.01	64.09	67.56
	结晶度/%	26.96	27.87	29.35

由表2可见,在不同拉伸速率下2区的结晶度均明显高于1区的结晶度,且随着拉伸速率的增加,其结晶度也随之增大。当拉伸速率为50 mm/min时,其结晶度分别比10 mm/min和20 mm/min拉伸速率下的结晶度高8%和5%。由于此时温度升高较快,使得尼龙6分子链运动更活跃,在拉伸力作用下非晶区的分子链沿着轴力方向重新取向排列,从而增进结晶,因此其结晶度略高于初始结晶度,且温度越高分子热运动能量越大,这时更容易形成完善的片晶。而由图5可见,颈缩后2区均出现双峰,这表明其中有新的晶型生成。

3 结论

(1)随着拉伸速率的增加,PA6的屈服强度略有增加,而断裂伸长率和断裂能则大为减少。当拉伸速率为50 mm/min时,其断裂伸长率分别比10 mm/min和20 mm/min时减少了41.9%和31.9%;其断裂能分别减少了41.5%和32.6%。

(2)在颈缩区有新的晶型生成;随着拉伸速率的增加,其结晶度也随之增大。当拉伸速率为50 mm/min时,2区的结晶度比1区提高了27.5%。

参考文献

- [1] Hasan M M, Zhou Yuanxin, Mahfuz H, et al. Effect of SiO₂ nanoparticle on thermal and tensile behavior of nylon-6 [J]. Materials Science and Engineering : A, 2006, 429 (1-2): 181-188.
- [2] Ding Yanhuai, Zhang Ping, Jiang Yong, et al. Mechanical properties of nylon-6 / SiO₂ nanofibers prepared by electrospinning [J]. Materials Letters, 2009, 63 (1): 34-36.
- [3] Sun Li, Yang Jintao, Lin Genyao, et al. Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers [J]. Materials Letters, 2007, 61 (18): 3 963-3 966.
- [4] Wang Hualin, Shi Tiejun, Yang Shanzhong, et al. Crystallization behavior of PA6 / SiO₂ organic-inorganic hybrid material [J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41 (2): 298-306.
- [5] 刘彩平, 张拥军, 郑晓雯, 等. 超高分子量聚乙烯变形过程中的红外辐射实验研究 [J]. 矿业研究与开发, 2005, 25 (2): 72-75.
- [6] 梁基照. PP/LDPE 共混物拉伸过程中的颈缩行为 [J]. 塑料, 1995, 24 (1): 10-13.
- [7] 张乾. 聚乙烯结晶度测定及结晶机理的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2003.
- [8] 解云川, 张乾, 范晓东. 调制式 DSC 测定聚乙烯的结晶度 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (3): 179-182, 186.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告