

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.011

熔融共混金属盐对聚酰胺结晶行为与性能的影响

林洁龙¹, 冯健², 叶士兵²

(1. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要: 为了充分利用无机金属盐对聚酰胺结晶行为的调控作用, 采用不同加工方法生产聚己二酰己二胺(PA66)/LiCl 共混物, 根据与 PA66 混合时 LiCl 的状态(LiCl 水溶液或 LiCl 固体颗粒), 分别得到母粒法-锂(YBL-Li)系列及一步法-锂(HY-Li)系列。实验结果表明, 两组样品中 LiCl 均显著降低了 PA66 的结晶度、结晶温度与熔点, 通过非等温结晶行为发现 YBL-Li 系列降低结晶速率的效果更为显著。含有 Li 离子的 PA66 储能模量、复数黏度均低于纯 PA66。并且当 Li 离子含量较高时, 与 PA66 形成的交联网络使熔体相应地在低频区出现新的平台。在宏观性能上, Li 离子一定程度降低 PA66 的屈服强度、断裂伸长率, 且随着含量增加加剧了材料的脆性。YBL-Li 系列得益于 Li 离子的好分散, 在较高 Li 离子含量时, 交联网络结构产生的缠结位点逐渐成为影响材料抵抗弹性形变能力的主导因素, 使拉伸弹性模量高于纯 PA66。而 HY-Li 系列对结晶性能的破坏以及 Li 离子分散不良, 使得拉伸弹性模量随着 Li 离子含量的增加而递减。通过能量色散 X 射线能谱的点扫描与面扫描分析 Cl 离子的含量和分布, 证实相同的含量下 YBL-Li 系列中 Li 离子的分散优于 HY-Li 系列。

关键词: PA66; LiCl; 结晶行为; 流变行为; 拉伸性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0078-08

Influence of molten blend metal salts on crystallization behavior and properties of polyamide

LIN Jielong¹, FENG Jian², YE Shibing²

(1. Shanghai Kingfa Sci.&Tech. Co. Ltd., Shanghai 201714, China; 2. Kingfa Sci.&Tech. Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract : To utilize inorganic metal salts for modifying the crystallization behavior of polyamides, two series of polyhexamethylene adipamide (PA66)/LiCl blends were prepared via different processing methods, and were denoted as the masterbatch-Li (YBL-Li) series and the one-step-Li (HY-Li) series according to the state of LiCl mixed with PA66 (LiCl aqueous solution or solid LiCl particles). The results indicate that both LiCl significantly reduces the crystallinity, crystallization temperature and melting point of PA66, and non-isothermal crystallization studies further reveal that the YBL-Li series exhibits a more pronounced effect on reducing the crystallization rate. The energy storage modulus and complex viscosity of PA66 containing Li ions are lower than those of neat PA66. Moreover, when Li ions contents is higher, cross-linked network formed with PA66 leads to the emergence of a plateau in the low-frequency region of the melt. In terms of macroscopic performance, Li ions reduce the yield strength and elongation at break of PA66 to a certain extent, and enhance the material brittleness with increasing Li ions contents. Benefiting from the good dispersion of Li ions, the YBL-Li series develops more entanglement points from the cross-linked network at higher contents, which gradually become the dominant factor in enhancing the resistance to elastic deformation, resulting in a higher tensile modulus than that of neat PA66. In contrast, the disruption of crystallization and poor dispersion of Li ions in the HY-Li series cause the tensile modulus to decrease with the increase of Li ion content. Analysis of the content and distribution of Cl ions by point-scan and mapping of energy dispersive spectroscopy confirm that the dispersion of Li ions of the YBL-Li series is superior to that of the HY-Li series at the same concentration.

Keywords : PA66 ; LiCl ; crystallization behavior ; rheological behavior ; tensile property

通信作者: 林洁龙, 博士, 研究方向为工程塑料改性技术

收稿日期: 2025-08-28

引用格式: 林洁龙, 冯健, 叶士兵. 熔融共混金属盐对聚酰胺结晶行为与性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 78-85.

LIN Jielong, FENG Jian, YE Shibing. Influence of molten blend metal salts on crystallization behavior and properties of polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 78-85.

聚酰胺(PA)具有优异的力学性能、耐热性、自润滑性,是应用广泛的工程塑料之一,而这些性能在很大程度上取决于PA分子间氢键结构^[1-3]。氢键结构影响分子链运动能力,因此对于结晶速率、结晶形貌、结晶度以及玻璃化转变温度有着决定性的作用^[4-6]。围绕调控PA形成氢键的行为有很多研究,包括使用无机金属盐,如LiCl, LiBr等^[7-9]。

利用金属离子与聚合物极性官能团之间的相互作用对聚合物进行改性是一种常见的手段,大量研究表明PA能够与金属离子发生配位作用,从而改变树脂本身的特性。早在20世纪80年代,Valenti等^[8]和Acierno等^[9]证实Li离子与PA相互作用促进了交联网络结构形成,显著降低了PA的结晶速率,同时提高熔体黏度,经拉伸与退火后还能获得更高的拉伸弹性模量。有研究报道通过引入Li离子获得高模量的PA纤维^[10]。目前,许多研究采用溶液混合的方法向PA中引入高浓度的无机金属盐,从而大幅度降低PA结晶速率^[7-9,11],同时利用酰胺官能团与金属离子的离子-偶极作用阻碍PA分子间氢键的形成。Wu等^[12]和Xu等^[13]通过红外方法分析含有10%~20%的LiCl或LiBr对PA66分子结构的影响,发现加入的Li与PA分子链形成六元环结构,PA的次级结构从类 β 折叠向 α -螺旋或无规线团转变。

然而在PA塑料改性领域,将PA溶液与金属离子混合后进行旋涂,其工艺并不具备可操作性,并且无机金属盐通常会形成离子簇进而影响改性效率;尤其是浓度较高时,在实际操作过程中使用高浓度无机金属离子会引发诸多问题,例如PA平衡态含水率增加、无机金属盐向表面迁移、力学性能恶化等^[14]。为了尽可能降低金属离子对PA力学性能的不利影响,提高金属离子改性PA结晶行为和流变行为的效率,笔者探索了使用微量的LiCl通过两种不同的加工工艺与PA66形成共混体系,研究共混体系的流变行为、结晶行为以及拉伸性能。通过探索微量LiCl的不同加工工艺对PA66共混体系性能的影响,不仅有助于解决传统改性方法中存在的问题,还能为PA塑料的高性能化和功能化提供新的思路和方法,进一步拓展其在汽车、电子、航空航天等高端工程领域的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: PA66 EP158, 相对黏度2.7, 华峰集团有

限公司;

LiCl: 工业级, 南通清纳米材料有限公司;

受阻酚抗氧剂: Irganox 1098, 德国巴斯夫公司;

辅助抗氧剂: PEP-36, 日本Adeka公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: ZSE 27 MAXX, 德国Leistritz公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q200, 美国TA公司;

小角广角X射线散射仪: Xeuss 2.0, 法国Xenocs公司;

旋转流变仪: DHR-2, 美国TA公司;

万能试验机: Z020, 德国ZwickRoell集团;

扫描电子显微镜(SEM): S-4300, 搭载X-max型能量色散X射线能谱(EDS)仪, 日本株式会社日立制作所。

1.3 试样制备

使用配备中等剪切模块螺杆的双螺杆挤出机进行熔融共混, 制备PA66/LiCl共混物。挤出机温度保持在260℃, 转速为500 r/min, 受阻酚抗氧剂和辅助抗氧剂的质量分数都为0.15%。纯PA66也经过挤出工艺, 以确保具有相同的热机械历史。PA66/LiCl共混样品通过具有不同进料顺序的两种混合方法获得。

(1)将PA66与固态LiCl粉末按一定的比例简单混合后, 通过主进料器直接进料, 在双螺杆挤出机中熔融共混, 所得样品标记为一步法-锂(HY-Li)系列, 其中LiCl质量分数分别为0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6%的样品, 依次命名为HY-Li-1, HY-Li-2, HY-Li-3, HY-Li-4。

(2)先将LiCl溶于去离子水配置成质量分数约30%的饱和溶液, 通过螺杆机筒中部的液体泵将其定量注入PA66熔体中, 混合挤出形成LiCl母粒(LiCl质量分数4%), 然后使用LiCl母粒与PA66熔融共混制备的样品, 记为母粒法-锂(YBL-Li)系列, 其中LiCl质量分数分别为0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6%的样品, 依次命名为YBL-Li-1, YBL-Li-2, YBL-Li-3, YBL-Li-4。

挤出物样条在水中冷却, 然后切碎成粒料。在进行注塑前, 将PA66/LiCl混合物样品的颗粒在烘箱中于120℃下干燥6 h, 然后采用注塑机在290℃条件下注塑成型样品。

1.4 测试与表征

1.4.1 DSC 测试

将大约 3 mg 的样品装入铝制坩埚后密封,升温至 300 °C 后保持 3 min 消除样品的热历史,然后以 10 °C/min 的降温或者升温速率完成降温结晶与升温熔融的过程,记录样品从 30 °C 到 300 °C 区间的结晶与熔融行为,对第二次升温过程的曲线进行积分,计算熔融热焓(ΔH_m)。

根据非等温结晶动力学,记录消除热历史后不同降温速率(5, 10, 20, 40 °C/min)下的结晶行为,在降温结晶阶段根据放热曲线的积分计算相对结晶度。

1.4.2 小角 X 射线散射/广角 X 射线衍射(SAXS/WAXD)分析

使用小角广角 X 射线散射仪进行非原位 SAXS/WAXD 测量,设备在 50 keV 下使用 Cu-K α 辐射($\lambda=0.154$ nm)运行。样品到检测器的距离分别为 137 mm 和 2 500 mm。将试样在 280 °C, 5 MPa 下模压成型 3 min,然后缓慢冷却至室温。将厚度为 1 mm 的薄膜加载在样品台上,WAXD 的曝光时间为 300 s, SAXS 的曝光时间为 600 s。

1.4.3 流变试验

使用旋转流变仪进行流变试验,测试使用直径为 25 mm 的平行板。小振幅振荡剪切(SAOS)测量在 280 °C 下以 100 到 0.1 rad/s 的频率进行,线性黏弹性状态下的振幅为 1%,并连续吹扫氮气。

1.4.4 拉伸测试

根据 GB/T 1040.2-2006 使用万能试验机测试样品的拉伸性能,测试温度为 23 °C,拉伸速度为 50 mm/min,注塑样品尺寸为 75 mm $\times$ 4 mm $\times$ 2 mm。

1.4.5 EDS 分析

使用 EDS 分析 LiCl 在 PA66 树脂基体内的分布均匀性。通过对 Cl 元素进行分析以反映金属盐在体系中分散情况,利用点扫描方式得到元素含量,利用面扫描方式得到分散情况,扫描时间均为 60 s。

2 结果与讨论

2.1 LiCl 对 PA66 热性能的影响

利用 DSC 对不同共混工艺的 PA66 树脂热力学行为进行分析,并与纯的 PA66 进行对比,结果如图 1、图 2 所示,其热性能特征参数见表 1、表 2。研究发现,对于 LiCl 以饱和溶液形式共混的 YBL 系列样品,当 LiCl 质量分数不超过 0.2% 时(YBL-Li-1,

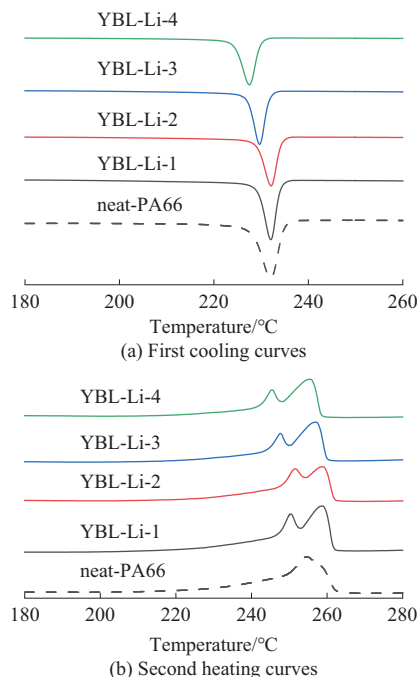


图 1 YBL-Li 系列样品的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of YBL-Li series samples

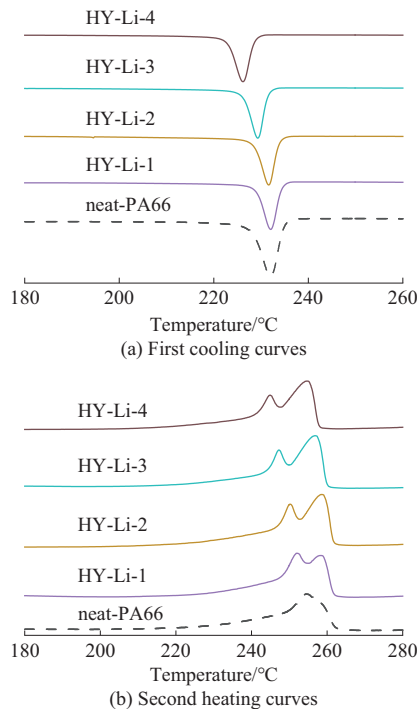


图 2 HY-Li 系列样品的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of HY-Li series samples

YBL-Li-2), 样品的结晶温度(T_c)及起始结晶温度(T_{onset})相对于对照组 PA66 小幅降低,表明 LiCl 的引入一定程度上可以抑制 PA66 树脂的结晶行为。随着 LiCl 含量的进一步提高,其对结晶行为的调控作用愈加明显,当 LiCl 质量分数达到 0.6% 时, T_c 及 T_{onset} 分别降低至 227.6 °C 及 229.8 °C。对于样品的熔融

表1 YBL-Li系列样品的热性能特征参数

Tab. 1 Characteristic thermal parameters of YBL-Li series samples

Samples	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T_m/^{\circ}\text{C}$		$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
				T_{m1}	T_{m2}	
neat-PA66	236.1	233.1	53.9	254.4		57.5
YBL-Li-1	234.1	232.1	57.4	250.3	258.5	65.1
YBL-Li-2	234.3	232.2	50.5	251.3	258.7	55.9
YBL-Li-3	231.7	229.7	48.7	247.6	256.8	53.5
YBL-Li-4	229.8	227.6	47.9	245.5	255.3	53.1

Notes: T_{onset} is starting crystallization temperature; T_c is crystallization temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy; T_m is melting temperature; T_{m1} is low-temperature melting peak; T_{m2} is high-temperature melting peak; ΔH_m is melting enthalpy.

表2 HY-Li系列样品的热性能特征参数

Tab. 2 Characteristic thermal parameters of HY-Li series samples

Samples	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T_m/^{\circ}\text{C}$		$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
				T_{m1}	T_{m2}	
neat-PA66	236.1	233.1	53.9	254.4		57.5
HY-Li-1	234.4	232.1	48.0	252.1	258.0	52.3
HY-Li-2	233.8	231.6	50.1	250.1	258.6	57.9
HY-Li-3	231.5	229.3	49.5	247.1	256.7	55.9
HY-Li-4	228.6	226.2	47.3	244.9	254.6	52.3

过程,由图1b可以看出PA66基树脂表现出典型的双重熔融行为。其中低温熔融峰对应受热力学因素控制的结晶较为完善的晶型,高温熔融峰对应受动力学因素控制的存在较多缺陷、在升温过程发生熔融结晶行为的晶型。LiCl的引入明显改变了样品的熔融行为,随着LiCl含量的提高,低温熔融峰的熔点逐步降低,表明Li离子的引入可以通过与羰基的配位作用嵌入晶格内部,改变原有的晶胞结构,使晶体的完善程度降低;高温熔融峰受Li离子的影响较小,这主要是由于在升温过程中发生了熔融结晶过程,使晶体的完善程度提高。

进一步对HY系列样品的热力学行为进行分析,可以看到其结晶/熔融行为与YBL系列样品的变化规律相同,进一步证明了Li离子的引入可以有效调控PA66树脂的结晶行为。如图3所示,将上述2组样品的 T_c , T_{onset} , T_{m1} , T_{m2} 进行对比,可以看出在低Li离子含量时,2种共混工艺对于结晶/熔融行为的调控效果相近,当LiCl质量分数达到0.6%时,HY系列样品表现出更低的 T_c/T_{onset} 。造成这一结果的原因很可能是不同共混工艺导致的Li离子分散程度的差异。

2.2 LiCl对PA66结晶动力学的影响

非等温结晶过程与材料在加工过程中实际的温度场条件类似。研究PA66基树脂的非等温结晶动力学对理解加工过程中LiCl对PA66树脂结晶行

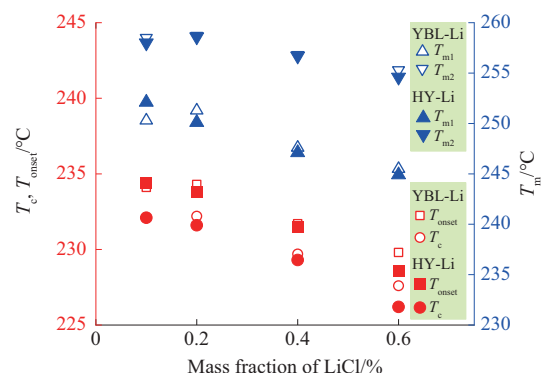
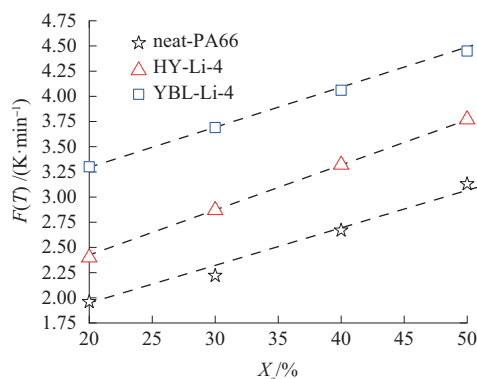


图3 样品结晶温度和熔融温度对比

Fig. 3 Comparison on crystallization temperature and melting temperature of samples

为的调控具有重要意义。笔者对不同共混工艺的PA66树脂的非等温过程中结晶动力学进行分析,并利用莫志深法对数据进行处理,然后通过线性拟合得到表征单位时间内样品达到特定结晶度(X_c)所需的降温速率 $[F(T)]$, $F(T)$ 值愈大即表示样品在非等温过程结晶速率愈慢。如图4所示,相对于对照组的PA66,在引入一定质量分数的LiCl后,样品的 $F(T)$ 增加,表明Li离子的引入降低了非等温结晶过程整体的结晶速率。Li离子可与羰基形成多配位络合物,从而影响分子链的运动行为,阻碍分子链的有序排列过程。进一步对比了不同LiCl共混方式对PA66非等温结晶动力学的影响,当LiCl的质量分数均为0.6%时,YBL-Li-4样品表现出更高的 $F(T)$ 值,即具有更慢的非等温结晶速率。由于YBL系列样品使用LiCl饱和溶液进行共混,具有更均匀的Li离子分散状态,因此可以更为充分地与PA66分子链中羰基基团形成络合作用,降低体系的结晶速率。

图4 样品的 X_c - $F(T)$ 关系图Fig. 4 X_c - $F(T)$ relationship diagram of samples

为了印证Li离子对结晶结构的影响,对2组样品进行了WAXD分析,结果如图5所示,在LiCl质量分数较高时(0.6%), (010)/(110)晶面的衍射峰位置

向高 2θ 区移动,即晶面间距缩短,由于该晶面对应氢键面间的距离,表明Li离子引入后,可以与不同氢键面中羰基形成配位键作用,从而降低了氢键面间的距离。

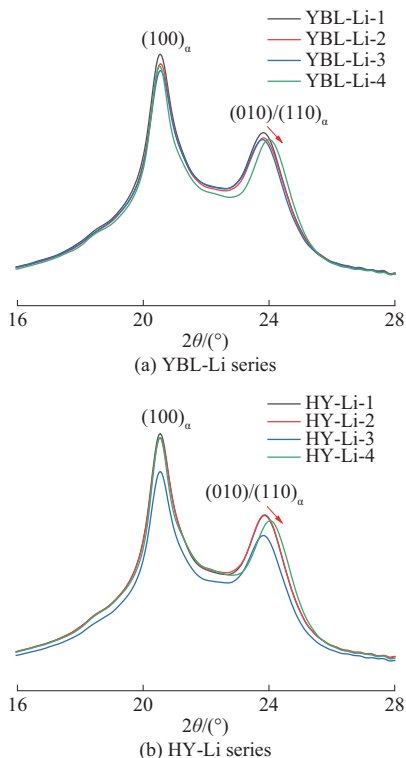


图5 样品的WAXD曲线
Fig. 5 WAXD curves of samples

进一步利用SAXS对长周期,片晶厚度及无定型区厚度进行了分析。在这里,为了区分晶区及无定型区尺寸的变化,利用一维电子密度相关函数对数据进行了处理^[15-16],相关函数 $[K(z)]$ 的表达式见式(1)。

$$K(z) = \frac{\int_0^\infty I(q)q^2 \cos(qz) dq}{\int_0^\infty I(q)q^2 dq} \quad (1)$$

式中: q 表示散射矢量, $q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$; λ 为X射线波长; θ 为散射角; $I(q)$ 表示SAXS一维曲线散射强度; z 为垂直于片晶方向。

该方法一般适用于纯聚合物的单晶型体系。通过对SAXS数据进行如上处理,得到相关函数曲线。如图6所示,以YBL-Li-1为例,通过绘制直线部分延长线及第1个波谷的切线得到交点即为片晶厚度(L_c);第一个波峰的切线与曲线交点即为长周期(L);无定型区厚度(L_a)的计算见式(2)。

$$L_a = L - L_c \quad (2)$$

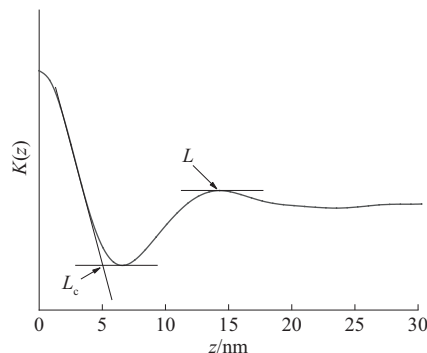


图6 YBL-Li-1样品相关函数曲线

Fig. 6 Electron density correlation function curve for YBL-Li-1

通过一维电子密度相关函数计算得到的YBL与HY系列样品的 L , L_c , L_a 如图7所示,可以看到随着Li离子含量的增加,样品的 L_c 及 L_a 出现小幅增加,结合前面的WAXD分析结果,片晶中与羰基配位的Li离子提高了分子链折叠的周期长度。以上关于微观结构的分析结果均表明,Li离子引入后,可与分子链中羰基配位并进入晶格内,从而改变样品的晶体结构。

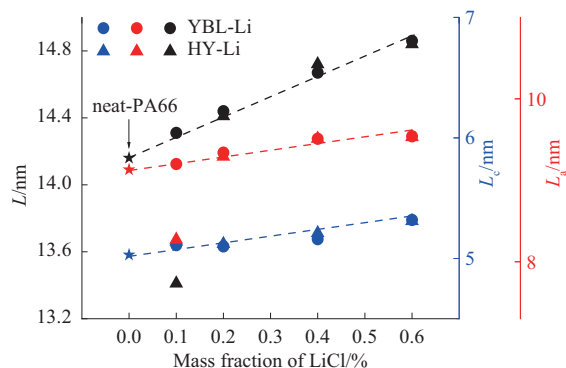


图7 样品的长周期、片晶厚度、无定型区厚度

Fig. 7 Circumference length, thickness of crystalline lamella and amorphous zone of Samples

2.3 LiCl对PA66流变行为的影响

图8为样品的小幅振荡剪切储能模量-频率曲线,由图8可知,Li离子的引入均使得末端储能模量出现平台,尤其是Li离子含量较高时(LiCl质量分数0.6%),可以观察到低频区间储能模量出现显著的平台,表明体系中形成了一定程度的网络结构,这进一步印证了Li离子在体系中可通过与多个羰基形成配位键起到交联作用,且在测试温度下,该相互作用并未被完全破坏。Li离子与羰基间配位键的形成,一定程度限制了分子链间形成氢键的过程。对两个系列Li离子高含量(LiCl质量分数0.6%)样品与低含量样品进行比较,观察到在较宽频段的储

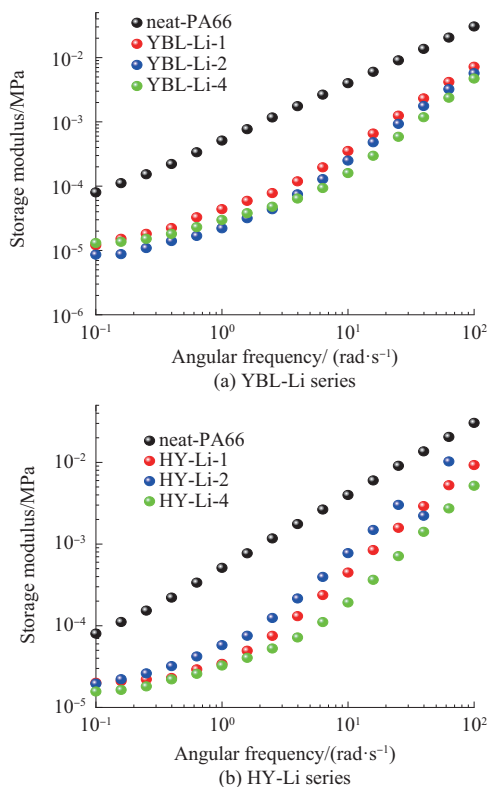


图8 小幅振荡剪切储能模量-频率曲线

Fig. 8 Small amplitude oscillation shear storage modulus-frequency curves

能模量更低,说明Li离子与羰基间配位键破坏氢键的数量随着Li离子含量增加而增加,因为氢键数量减少而损失的相互作用能高于新形成的配位键所贡献的相互作用能。因此HY-Li系列样品随Li含量增加,末端储能模量(0.1 rad/s)逐步降低,如图9所示。对于YBL-Li系列,因为Li离子获得更好地分散,导致氢键破坏程度加剧,不同Li离子含量的末端储能模量均低于同等含量的HY-Li系列。但随着Li离子与羰基配位键的形成,交联网络结构提高低

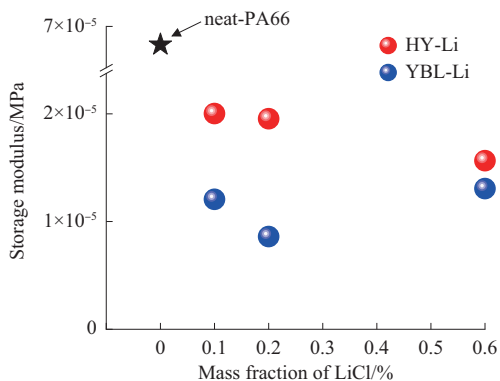


图9 YBL与HY系列样品的末端储能模量

Fig. 9 Storage modulus of YBL series and HY series at the lowest frequency

频储能模量并形成平台,分散良好的Li离子同样有利于形成交联网络,YBL-Li系列末端储能模量随着Li含量的增加先减小后增大,说明此时配位键数量增加,交联网络对低频储能模量的贡献程度提高。

图10为样品的复数黏度曲线。由图10可知,随着Li离子含量增加,材料的复数黏度明显降低。比较YBL-Li和HY-Li系列样品,可以看到YBL-Li系列样品的低频区复数黏度均低于HY-Li系列样品,表明Li离子分散程度的增加使其对分子链间氢键作用的调控更加有效。YBL-Li系列高Li离子含量时储能模量及复数黏度的变化,表明Li离子分散程度的增加更有利于交联结构的形成。由于分散不良的团聚作用,HY-Li-2的复数黏度较HY-Li-1出现全频率的小幅提升,当Li离子含量进一步增加时,Li离子数量增加的作用超过团聚作用的影响。

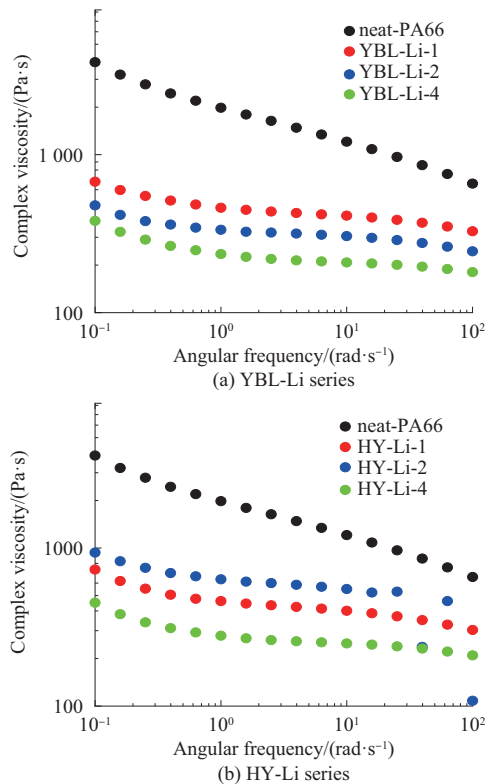


图10 复数黏度-频率曲线

Fig. 10 Complex viscosity-frequency curves

Li离子通过与羰基形成配位的方式,减少氢键数量影响链间相互作用,限制了分子链间氢键的形成。当Li离子含量增加或分散程度上升时,储能模量降低,说明体系中抑制氢键形成而导致链间相互作用减弱的因素占主导。但低频处储能模量降低的幅度减弱并出现新平台,说明当Li离子含量足够多或分散良好时,可形成交联网络。

2.4 LiCl对PA66拉伸性能的影响

基于结晶行为与流变行为的变化,LiCl对PA66的宏观力学性能产生影响。HY-Li系列与YBL-Li系列的拉伸应力-应变曲线如图11所示。相同测试条件下,纯PA66的断裂伸长率为25%,屈服伸长率为4.4%,添加LiCl的PA66屈服与断裂伸长率降低, HY-Li系列与YBL-Li系列样品的屈服伸长率约为4.08%。YBL-Li系列PA66的断裂伸长率随着LiCl含量增加而递减,并且均低于空白对照样品。样品的拉伸强度以及拉伸弹性模量数据见表3,可以看出,YBL-Li系列拉伸强度及拉伸弹性模量随着LiCl

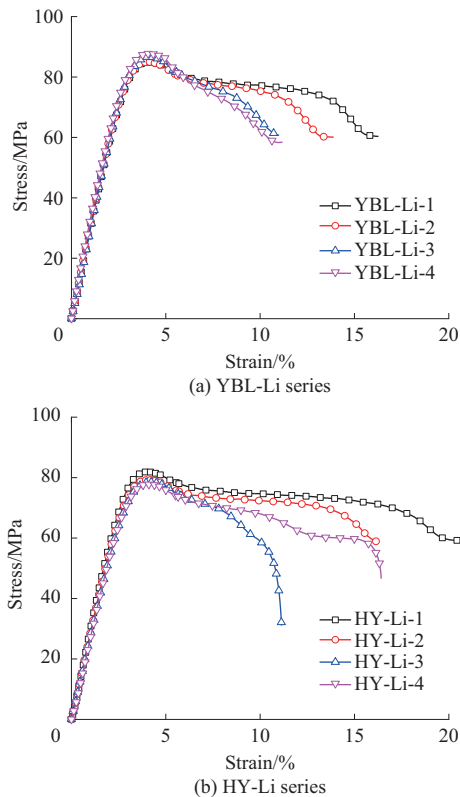


图11 拉伸应力-应变曲线

Fig. 11 Tensile stress-strain curves

表3 样品的拉伸弹性模量与拉伸强度

Tab. 3 Tensile strength and tensile modulus of samples

Samples	E/MPa	σ_y/MPa
neat-PA66	3 200	85.0
YBL-Li-1	2 474	84.9
YBL-Li-2	2 677	85.0
YBL-Li-3	2 792	86.6
YBL-Li-4	3 355	87.7
HY-Li-1	2 476	81.9
HY-Li-2	2 471	79.2
HY-Li-3	2 478	78.5
HY-Li-4	2 595	78.5

Notes: E is tensile modulus, σ_y is tensile strength.

含量的增加而提高,最终略高于纯PA66。结晶高分子的拉伸弹性模量可以认为是抵抗高分子网络弹性形变的能力,高分子网络的交联点包括结晶相和分子链缠结点^[17]。LiCl抑制PA66结晶,在较低添加量时,PA66的结晶度下降直接导致抵抗弹性形变能力下降,因此可以观察到其拉伸弹性模量比纯PA66更低。随着LiCl的含量增加,LiCl形成交联网络结构产生新的分子链缠结点,在与结晶相的减少而影响抵抗弹性形变能力之间形成竞争。YBL-Li系列交联位点数量凭借LiCl良好分散的优势显著增加并成为主导因素,在LiCl质量分数0.6%时的拉伸弹性模量高于纯PA66。而HY-Li系列由于LiCl分散不良,随着LiCl添加量增加,抑制结晶降低PA66抵抗弹性形变能力的主导因素持续增强,拉伸弹性模量递减。由于分散不良,屈服后变形的稳定性差,断裂伸长率波动明显且无法得出规律

2.5 LiCl在PA66中的分散性能

利用EDS对样条脆断面的元素分布进行了分析,由于EDS不适用于Li元素的分析,在这里仅分析Cl元素。样品Cl元素含量见表4。可以看到,该方法得到的Cl元素含量及变化规律与实际情况相符。图12为Cl元素在体系中的分散状态,通过对比

表4 样品Cl元素含量

Tab. 4 Cl element content of samples

Samples	Cl content/wt%
YBL-Li-1	0.15
YBL-Li-2	0.27
HY-Li-1	0.15
HY-Li-2	0.22

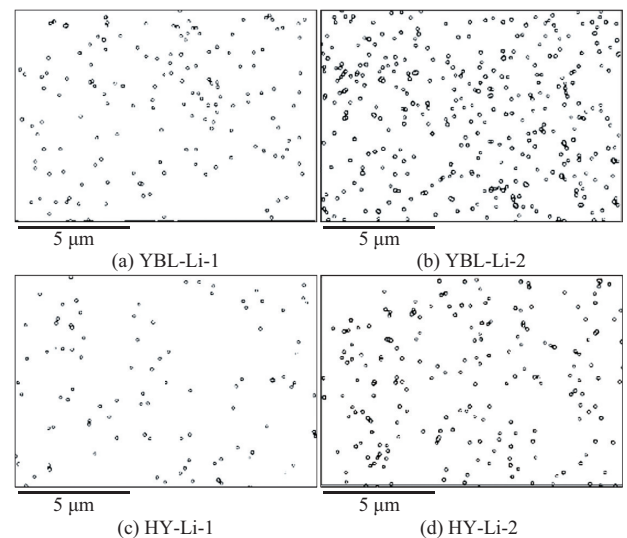


图12 Cl元素EDS面分析

Fig. 12 EDS mapping of Cl element

不同共混方式的面分布结果,由LiCl饱和溶液与PA66共混得到的YBL-Li系列样品表现出更为均匀的Cl元素分布状态,而由LiCl粉末共混的HY-Li系列样品Cl元素分布较不均匀,表明存在团聚现象。结果表明,通过改变LiCl的共混方式可以实现对LiCl在基体内分散状态的有效调控。

3 结论

(1)采用微量LiCl(质量分数0.1%~0.6%)通过两种熔融共混工艺制备PA66/LiCl共混材料,区别于传统高浓度溶液法,在基本保持材料力学性能的前提下,实现对结晶与流变行为的有效调控。

(2)LiCl的引入显著抑制PA66的结晶能力,降低结晶度、结晶温度及熔点。尤其以LiCl水溶液共混的YBL-Li系列效果更为明显,表明工艺影响Li离子分散状态与改性效率。

(3)流变学结果表明,LiCl破坏了PA66分子间的氢键,导致储能模量与复数黏度下降;在较高Li离子含量下,YBL-Li系列因Li离子分散良好而形成交联网络,储能模量回升,低频区出现平台,揭示结构转变。

(4)拉伸性能显示,微量LiCl在适度范围内未显著恶化材料刚度,YBL-Li系列在LiCl质量分数0.6%时因交联网络作用,拉伸弹性模量反超纯PA66,体现了结构可控性优势。EDS分析表明YBL-Li中LiCl分散更均匀,为性能差异提供依据。

(5)本研究为基于微量金属离子调控PA凝聚态结构提供了工艺可行、效果显著的改性路径,规避了高浓度盐类引发的吸湿、团聚及性能劣化等问题,具有较强的工程应用潜力。

参考文献

- [1] 张静,王洪,邹威,等.改性纤维素纳米晶对聚酰胺6结晶行为的影响[J].中国塑料,2020,34(6):1-6.
ZHANG Jing, WANG Hong, ZOU Wei, et al. Effect of modified cellulose nanocrystals on crystallization behavior of polyamide 6 [J]. China Plastics, 2020, 34(6):1-6.
- [2] LIU Y, PENG L, LIN J L, et al. Nucleation retardation of polyamide 6, 6 by tuning hydrogen bonding reorganization *via* nigrosine for high-speed injection molding applications[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(6):4 127-4 135.
- [3] LIU Y, PENG L, LIN J L, et al. The crystallization behavior regulating nature of hydrogen bonds interaction on polyamide 6, 6 by poly(vinyl pyrrolidone) [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41(3):394-404.
- [4] 臧萌,信春玲,何亚东,等.硬脂酰胺对热塑性聚氨酯氢键及等温结晶行为的影响[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(2):31-35.
- [5] ZANG Meng, XIN Chunling, HE Yadong, et al. Effect of stearamide on hydrogen bonding and isothermal crystallization behavior of thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2020, 47(2): 31-35.
- [6] DEOPURA B, ALAGIRUSAMY R, JOSHI M, et al. Polyesters and polyamides[M]. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [7] ALI KARIMI-VARZANEH H, CARBONE P, MÜLLER-PLATHE F. Hydrogen bonding and dynamic crossover in polyamide-66: A molecular dynamics simulation study[J]. Macromolecules, 2008, 41(19):7 211-7 218.
- [8] SATO Y, ITO A, MAEDA S, et al. Structure and optical properties of transparent polyamide 6 containing lithium bromide[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2018, 56(22): 1 513-1 520.
- [9] VALENTI B, BIANCHI E, GREPPI G, et al. Bulk properties of synthetic polymer-inorganic salt systems. Melting behavior of salted poly(caproamide) [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, 77(3):389-395.
- [10] ACIERNO D, LA MANTIA F P, POLIZZOTTI G, et al. Increasing the elastic modulus of polyamides[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1977, 15(6):323-327.
- [11] KUNUGI T, CHIDA K, SUZUKI A. Preparation of high-modulus nylon 6 fibers by vibrating hot drawing and zone annealing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(12):1 993-2 000.
- [12] GUPTA A, SAQUING C D, AFSHARI M, et al. Porous nylon-6 fibers *via* a novel salt-induced electrospinning method[J]. Macromolecules, 2009, 42(3):709-715.
- [13] WU Y J, XU Y Z, WANG D J, et al. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(5):2 869-2 875.
- [14] XU Y Z, SUN W X, LI W H, et al. Investigation on the interaction between polyamide and lithium salts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(12):2 685-2 690.
- [15] ITO A, SHIN A, NITTA K H. Additive effects of lithium halides on the tensile and rheological properties of poly(methyl methacrylate)[J]. Polymer Journal, 2022, 54:1 279-1 285.
- [16] JIN X R, ZHANG Q C, XIONG Y Q, et al. Molecular mechanism of surface melting of polyamide12 as elucidated by synchrotron radiation X-ray scattering and ¹H spin diffusion NMR[J]. Macromolecules, 2024, 57(3):1 277-1 290.
- [17] LI X, WANG Y, YUAN L H, et al. Robust and transparent polyamide 1012 membranes for biogas purification controlled by the degree of hydrogen bonding order[J]. Macromolecules, 2023, 56(17):7 142-7 152.
- [18] MEN Y F, RIEGER J, STROBL G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers [J]. Physical Review Letters, 2003, 91(9). DOI:10.1103/PhysRevLett.91.095502.