

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.09.004

尼龙 11 纤维的制备及结构与性能

刘营营,姚奕强,周星星,董文昊,李大伟,李昊轩,邓炳耀,刘庆生

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡 214122)

摘要:以尼龙 11 (PA11) 为原料,经熔融纺丝、牵伸工艺制备 PA11 纤维,研究了热处理温度、牵伸温度和牵伸倍数对 PA11 纤维的结晶和熔融行为、晶体结构和力学性能的影响。测试结果表明,随着热处理温度和牵伸温度的增加,制备的 PA11 纤维的结构发生变化,样品内部的 γ 晶型逐渐转变为 α 晶型,且 α 晶型和 α' 晶型之间互相转变,结晶度总体呈现先增大后减小的趋势,在牵伸温度为 140℃、牵伸倍数为 4 倍时制备的 PA11 纤维的结晶度达到最大值,为 37.7%,在牵伸温度为 60℃、牵伸倍数为 4 倍时制备的 PA11 纤维的断裂强度达到最大值,为 470 MPa。在牵伸温度为 60℃、不同的牵伸倍数下制备的 PA11 纤维结构也发生变化,结晶度随着牵伸倍数的增加逐渐增大,在牵伸倍数为 5 倍时制备的 PA11 纤维的结晶度达到最大值,为 30.1%,但纤维的断裂伸长率、断裂功和断裂比功随着牵伸倍数的增加逐渐下降。

关键词: 尼龙 11 纤维; 熔融纺丝; 牵伸; 结晶度; 力学性能

中图分类号: TS154.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)09-0020-07

Preparation, Structure and Properties of Nylon 11 Fibers

Liu Yingying, Yao Yiqiang, Zhou Xingxing, Dong Wenhao, Li Dawei, Li Haoxuan, Deng Bingyao, Liu Qingsheng

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract : Nylon 11 (PA11) fibers were prepared by melt spinning-drawing process with nylon 11 as raw material. The effects of heat treatment temperature, drawing temperature and drawing ratio on the crystallization and melting behavior, crystal structure and mechanical properties of PA11 fibers were studied. The test results show that with the increase of heat treatment temperature and drawing temperature, the structures of the prepared PA11 fibers change, the γ crystal form inside the sample gradually transforms into the α crystal form, and the α crystal form and the α' crystal form transform each other. The crystallinity generally shows a trend of first increasing and then decreasing. The crystallinity of PA11 fiber prepared at a drafting temperature of 140℃ and a drafting ratio of 4 times reaches the maximum value of 37.7%. The breaking strength of the PA11 fiber prepared at a drawing temperature of 60℃ and a drawing ratio of 4 times reaches the maximum value of 470 MPa. The structures of the PA11 fibers prepared at the drafting temperature of 60℃ and different drafting ratios also change, and the crystallinity gradually increases with the increase of the drafting ratio. The crystallinity of the PA11 fiber prepared when the drafting ratio is 5 times, and the maximum is 30.1%, but the elongation at break, work at break and specific work at break of the fiber decrease with the increase of the drafting ratio.

Keywords : nylon 11 fiber ; melt spinning ; drawing ; crystallinity ; mechanical property

尼龙 11 (PA11) 是一种长碳链柔性聚合物,具有耐冲击性能优异、尺寸稳定性好、电绝缘性能优良、化学性能稳定、吸水率低、耐油性好、耐低温、易于加工等优点,广泛应用于汽车、军械、电缆、电子电器等领域^[1-3]。研究发现,PA11 有多种晶型,例如:三斜

结构的 α 晶型和 α' 晶型以及呈现为六方或者伪六方晶体的 γ 晶型等,其中 γ 晶型有铁电性,因为缺乏紧密的氢键,使得分子链主链沿电场方向旋转,导致产生高剩余极化^[4-5]。因此,许多研究人员对调控 PA11 的晶型增大其压电性进行了研究^[6-10]。此外,

基金项目: 中国纺织工业联合会应用基础研究项目 (J202008), 中国博士后科学基金面上项目 (2019M651699)

通信作者: 刘庆生,教授,博士,主要研究方向为纤维和非织造材料

收稿日期: 2022-06-17

引用格式: 刘营营,姚奕强,周星星,等. 尼龙 11 纤维的制备及结构与性能 [J]. 工程塑料应用,2022,50(9):20-26.

Liu Yingying, Yao Yiqiang, Zhou Xingxing, et al. Preparation, structure and properties of nylon 11 fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9): 20-26.

许多研究人员探究了 PA11 的晶体结构与温度和牵伸力之间的关系。发现 PA11 的晶体转变强烈依赖于热历史和拉伸条件,经过淬火和冷拉伸处理的 PA11 薄膜具有更优异的压电性^[11-12]。PA11 纺丝工艺的加工过程与成膜过程是完全不同的两个体系,目前研究 PA11 纺丝工艺的相关研究较少报道。因此,笔者选用对 PA11 影响最大的温度和牵伸力作为研究因素,采用熔融纺丝方式,通过不同的牵伸工艺制备了 PA11 纤维,研究温度和牵伸力对 PA11 纤维结晶结构、热学和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA11: BMNO TLD, 密度为 1.03 g/cm³, 法国阿珂玛公司。

1.2 主要仪器与设备

真空干燥箱: DZG-6050D 型, 上海森信实验仪器有限公司;

微量混合流变仪: HAAKE MiniLab II 型, 美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

平牵机: Xplore 型, 荷兰 DSM 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS10 型, 美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D2 PHASER 型, 德国布鲁克 AXS 有限公司;

差示扫描热量 (DSC) 仪: Q200 型, 美国 TA 公司;

纱线强伸度仪: XL-2 型, 上海新纤仪器有限公司;

电子单纱强力机: YG020 型, 常州市第二纺织机械厂。

1.3 样品制备

将 PA11 在真空干燥箱中进行干燥, 干燥条件为 70℃, 12 h; 将干燥好的 PA11 喂入微量混合流变仪中进行纺丝。纺丝温度为 200℃, 螺杆转速为 30 r/min, 卷绕速度为 20 m/min, 得到 PA11 初生纤维。然后, 将部分 PA11 初生纤维通过真空干燥箱进行热处理, 对纤维做松弛热定型, 热处理时间为 30 min, 热处理温度分别为 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170℃, 得到的样品标记为 PT_X, 其中, 下标 X 代表热处理温度。将部分 PA11 初生纤维通过 Xplore 平牵机进行牵伸, 卷绕速度为 500 cm/min, 牵伸倍数为 4 倍, 牵伸温度分别为 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150,

160, 180℃, 得到的样品标记为 PF₄-T_Y, 其中, 下标 4 代表牵伸倍数, 下标 Y 代表牵伸温度。牵伸温度为 60℃、牵伸倍数分别为 4, 4.5, 5 倍时, 得到的样品标记为 PT₆₀-F_Z, 其中, 下标 60 代表牵伸温度, 下标 Z 代表牵伸倍数。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 测试: 用 FTIR 仪测试 PA11 纤维样品的结构, 采用衰减全反射 (ATR) 模式, 扫描 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

XRD 测试: 采用 XRD 仪通过连续扫描的方式对 PA11 纤维样品进行测试, 放射源为 Cu Kα 射线, 电压为 30 kV, 电流为 10 mA, 扫描范围为 5°~60°, 扫描速度为 0.09 rad/s。

DSC 测试: 采用 DSC 仪测试 PA11 纤维样品的热性能, 样品以 10℃/min 的升温速率从 -20℃升温至 220℃。PA11 纤维样品的结晶度 (X_c) 由式 (1) 计算得到。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w\Delta H^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c——结晶度, %;

ΔH_m——样品的熔融热焓, J/g;

ΔH_c——样品的冷结晶热焓, J/g;

w——样品中尼龙 11 的质量分数, %;

ΔH⁰——PA11 完全结晶时的熔融热焓, 取 226 J/g^[13]。

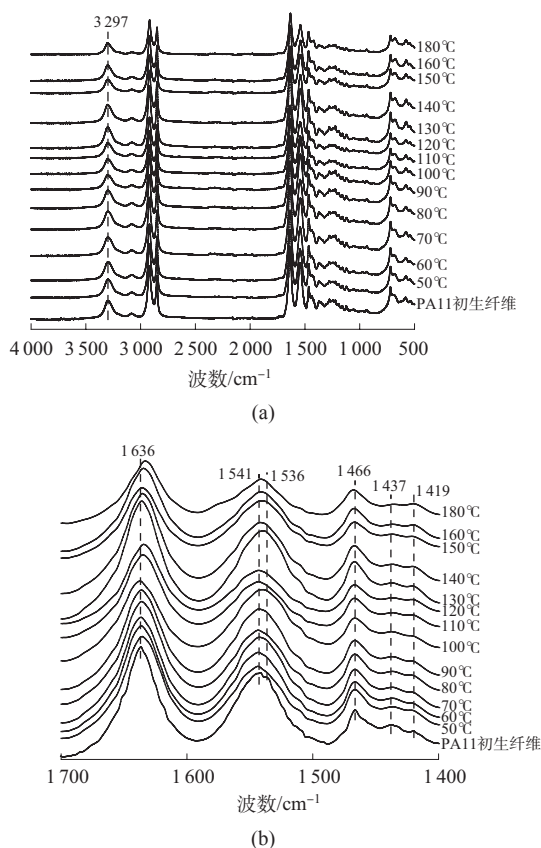
拉伸性能参照 GB/T 3916-2013 测试, 采用纱线强伸度仪对 PA11 纤维牵伸样品进行拉伸性能测试, 夹持距离为 250 mm, 拉伸速率为 1000 mm/min, 测量 10 次取平均值; 由于热处理前后的 PA11 初生纤维未经过牵伸, 单根纤维的直径较粗, 超出纱线强伸度仪测试断裂伸长率的量程, 不能测出其断裂强度, 因此采用电子单纱强力机对 PA11 初生纤维进行测试, 夹持距离为 50 mm, 拉伸速率为 200 mm/min, 测量 10 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PA11 纤维的 FTIR-ATR 分析

图 1 是牵伸倍数为 4 倍、不同牵伸温度下制得的 PF₄-T_Y 纤维的 FTIR 谱图, 各特征峰对应的特征基团见表 1。

由图 1a 和表 1 可以看出, γ 晶型的酰胺 A 谱带的伸缩振动峰位于 3297 cm⁻¹ 处, 随着牵伸温度的增加, PA11 的 N—H 键具有向高波数方向移动的趋势, 且峰宽增加, 峰强减弱, 可能是由于牵伸温度



a—500 ~ 4000 cm^{-1} ; b—1400 ~ 1700 cm^{-1}
图1 牵伸倍数为4倍、不同牵伸温度下制得的
PF₄-T_y 纤维的 FTIR 谱图

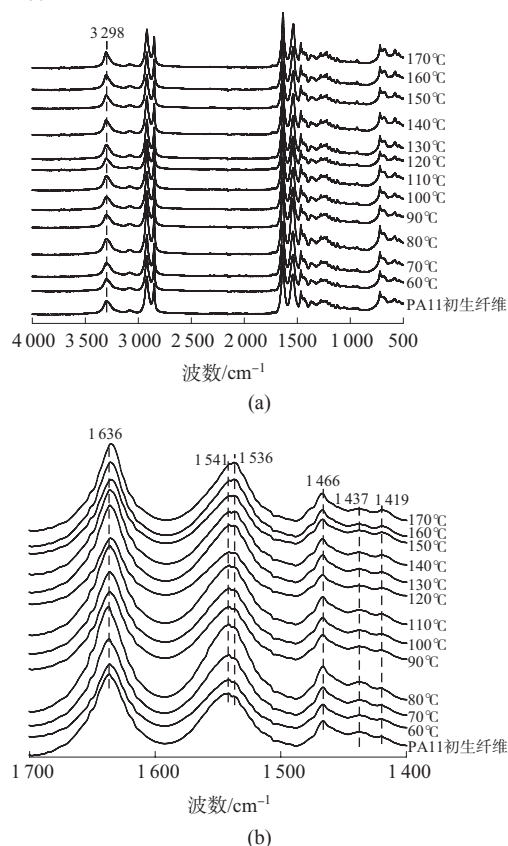
表1 PA11 的晶体结构与 FTIR 谱图的对应关系

波数/ cm^{-1}			振动模式 [7,15-16]
α 晶型	α' 晶型	γ 晶型	
3309	3310	3297	酰胺 A 谱带的伸缩振动
3077	3080	3080	N—H 伸缩与酰胺 II 谱带的费米共振
1640	1637	1640	酰胺 I 谱带 (C=O 伸缩振动)
1537	1544	1552	酰胺 II 谱带 (C—N 伸缩振动 + C=O 在平面内弯曲振动)
1475			与 N 相连的—CH ₂ —弯曲振动
		1465	二胺链段的—CH ₂ —弯曲振动
		1440	二酸链段中—CH ₂ —弯曲振动
1415			与 C=O 相连的—CH ₂ —弯曲振动
1373	1373	1371	C—H 弯曲振动, —CH ₂ —扭曲转动
1279	1280	1279	—CH ₂ —摇摆
1190	1191	1198	—CH ₂ —振动
1126	1125	1123	C—C 拉伸
937	938		平面内的—CO—NH—
686	686	709	酰胺 V 谱带 (C=O 平面外弯曲)
582	581	627	酰胺 VI 谱带 (N—H 平面外弯曲)
		595	γ 晶型的特征峰

的增加导致样品分子内部的 N—H 含量减少。由图 1b 可以看出,位于 1419, 1437, 1466 cm^{-1} 处的峰均为—CH₂—弯曲振动特征峰,对应的晶型见表 1^[14]。可以看出,与 PA11 初生纤维相比,随着牵伸温度的升高,1466 cm^{-1} (γ 晶型) 和 1437 cm^{-1} (γ 晶型)

处的两个谱带强度减弱、峰形变宽,但牵伸温度在 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,1419 cm^{-1} (α 晶型) 处的弱峰谱带强度增加,体现出样品分子链中的—CH₂—从假六方 γ 晶型转变为三斜 α 晶型。PA11 初生纤维含有两个不同的特征峰 1541 cm^{-1} (α' 晶型) 和 1536 cm^{-1} (α 晶型),对应的是酰胺 II 谱带振动峰^[7],但经过不同的牵伸工艺后,两个振动峰合并为一个振动峰。牵伸温度在 120 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,振动峰谱带显示为 α' 晶型;牵伸温度在 130 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 时显示为 α 晶型,随着牵伸温度继续升高又转变为 α' 晶型。

图 2 是不同热处理温度下制得的 PT_x 纤维的 FTIR 谱图。



a—500 ~ 4000 cm^{-1} ; b—1400 ~ 1700 cm^{-1}

图2 不同热处理温度下制得的 PT_x 纤维的 FTIR 谱图

由图 2a 可以看出,位于 3298 cm^{-1} 处的 N—H 的吸收峰具有向高波数移动的现象,但移动幅度较小。可能是热处理温度的增加导致样品分子内部的 N—H 含量减少。图 2b 中 1419, 1437, 1466 cm^{-1} 处的峰值的变化与图 1b 相似,体现了样品分子链中与—CO—NH—相邻的—CH₂—从假六方 γ 晶型转变为三斜 α 晶型。可以看出,随着热处理温度的增加,1541 cm^{-1} (α' 晶型) 处峰强逐渐减小,1536 cm^{-1} (α 晶型) 处峰强逐渐增强,说明热处理

能使纤维从 α' 晶型向 α 晶型发生转变。

图 3 是牵伸温度为 60℃、不同牵伸倍数下制得的 PT₆₀-F_Z 纤维的 FTIR 谱图。

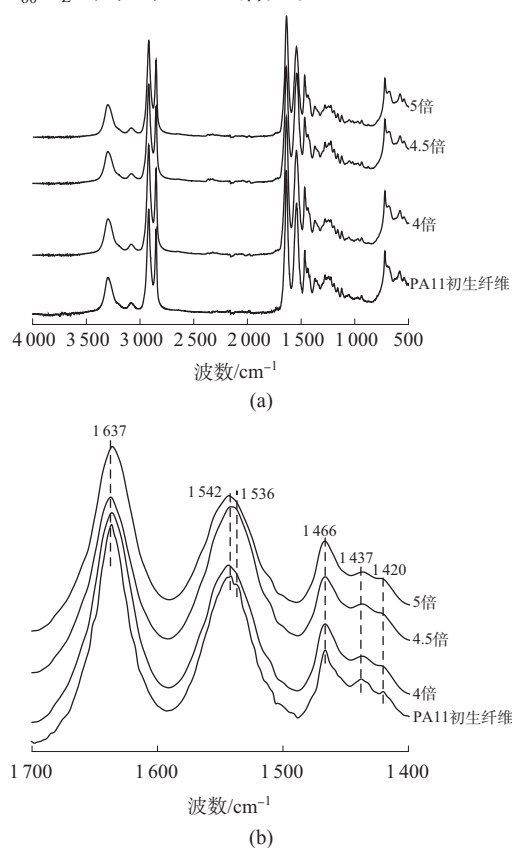


图 3 牵伸温度为 60℃、不同牵伸倍数下制得的 PT₆₀-F_Z 纤维的 FTIR 谱图

由图 3 可知, PA11 初生纤维含有 α 晶型和 α' 晶型酰胺 II 谱带的振动峰, 经过牵伸作用后, 两个振动峰变为一个位于 1542 cm⁻¹ (α' 晶型) 处的振动峰, 说明牵伸力可以使样品内部的 α 晶型转变为 α' 晶型。

2.2 PA11 纤维的 XRD 分析

图 4 是不同牵伸和热处理工艺下制得的 PA11 纤维的 XRD 谱图。

由图 4a 可以看出, PA11 初生纤维的晶体结构中 γ 晶型和 α 晶型共存, 所以在 $2\theta=15^\circ\sim 30^\circ$ 范围内有一个明显的较宽衍射峰。在牵伸温度低于 130℃ 时, 样品显示为一个尖锐的强衍射峰, 为 γ 晶型, 当牵伸温度在 140℃ 之上时, 反射峰逐渐变宽并开始出现两个分离峰, 为 α 晶型, 样品发生这一转变可能是由于牵伸温度升高使氢键变得更加活跃, 氢键之间的堆积更紧密, 破坏了内部的铁电特性^[4]。因此, 样品的牵伸温度应低于 PA11 的 Brill

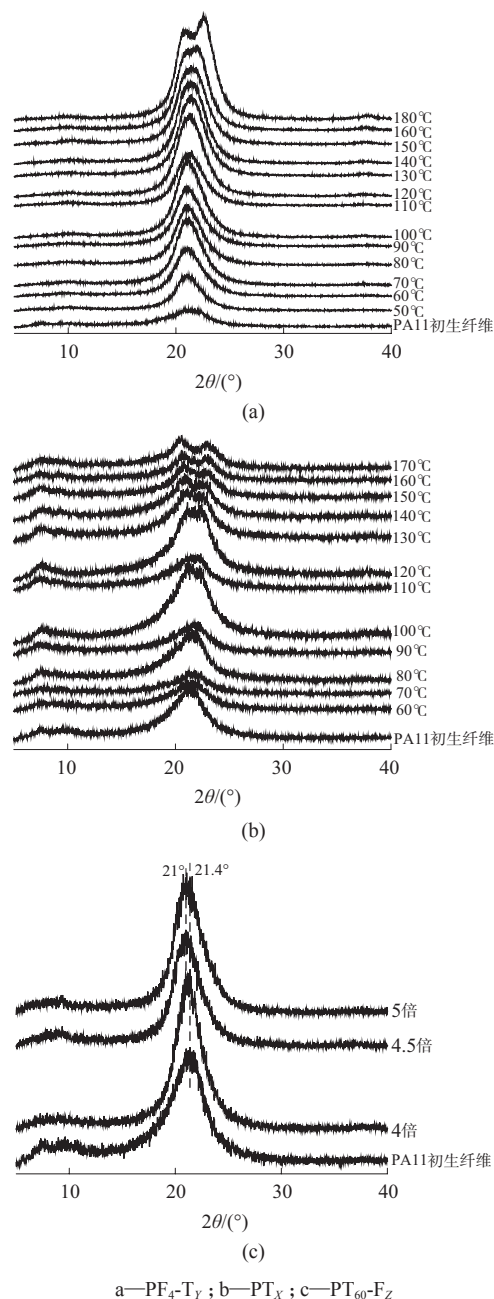


图 4 不同牵伸和热处理工艺下制得的 PA11 纤维的 XRD 谱图
转变温度 (80 ~ 120℃) 才能得到压电性能更好的 PA11 纤维^[17]。从图 4b 可以看出, 未处理的 PA11 在 $2\theta=7.5^\circ$ 出现的衍射峰对应的是 (001) 晶面。在 60 ~ 100℃ 下热处理时, XRD 谱图仅有 1 个特征峰, 在 $2\theta=21.4^\circ$ 左右显示为伪六方晶体 γ 晶型; 当热处理温度在 130℃ 以上时, XRD 谱图上逐渐出现了代表 (100) 和 (010/110) 晶面的两个特征衍射峰, 此时的样品呈 α 晶型。并且随着热处理温度升高, 两个特征峰强度逐渐减小, 说明随着温度的增加, 样品内部的结晶部分发生了熔融, 结晶度下降。从图 4c 可以看到, 在不同的牵伸倍数下, PT₆₀-F_Z 纤维因 γ 晶

型的存在一直保持着单峰状态。直到5倍牵伸时都未出现明显的分离峰现象,说明在研究的牵伸倍数内,牵伸力并不能使PA11纤维内的晶型发生明显的转变。可能是由于牵伸力作用使得内部的氢键发生断裂,内部的氢键可自由运动,样品内部的 γ 晶型逐渐增多^[8]。根据上述分析可知,实验样品中仅出现了 α 晶型、 α' 晶型和 γ 晶型的衍射峰,并未出现其它晶型的衍射峰,因此主要分析这3种晶型之间的转变关系。

2.3 PA11 纤维的 DSC 分析

不同牵伸和热处理工艺下制得的PA11纤维的DSC数据见表2,相应的DSC曲线如图5所示。

表2 不同牵伸和热处理工艺下制得的PA11纤维的DSC数据

样品编号	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PA11 初生纤维	188.8	52.7	23.3
PF ₄ -T ₅₀	187.7	59.3	26.2
PF ₄ -T ₆₀	183.3	64.9	28.7
PF ₄ -T ₇₀	183.5	61.5	27.2
PF ₄ -T ₈₀	183.5	67.1	29.7
PF ₄ -T ₉₀	184.0	64.2	28.4
PF ₄ -T ₁₀₀	185.9	67.7	30.0
PF ₄ -T ₁₁₀	184.2	68.4	30.3
PF ₄ -T ₁₂₀	186.1	75.1	33.2
PF ₄ -T ₁₃₀	182.5	69.8	30.9
PF ₄ -T ₁₄₀	184.8	85.2	37.7
PF ₄ -T ₁₅₀	181.9	69.8	30.9
PF ₄ -T ₁₆₀	182.3	70.9	31.4
PF ₄ -T ₁₈₀	186.3	70.8	31.3
PT ₆₀	188.6	49.7	22.0
PT ₇₀	186.0	55.8	24.7
PT ₈₀	186.6	54.9	24.3
PT ₉₀	186.1	55.8	24.7
PT ₁₀₀	187.1	55.7	24.6
PT ₁₁₀	186.5	58.1	25.7
PT ₁₂₀	186.1	56.8	25.1
PT ₁₃₀	186.9	52.7	23.3
PT ₁₄₀	186.8	52.3	23.1
PT ₁₅₀	186.6	52.4	23.2
PT ₁₆₀	186.4	49.9	22.1
PT ₁₇₀	186.5	42.7	18.9
PT ₆₀ -F ₄	183.3	65.0	28.8
PT ₆₀ -F _{4.5}	184.3	66.5	29.4
PT ₆₀ -F ₅	186.6	68.1	30.1

注: T_m 为熔融温度。

由图5和表2可知,所有样品的升温曲线中均未出现明显的玻璃化转变区,但经过牵伸工艺处理制备的PF₄-T_Y纤维和PT₆₀-F_Z纤维均比仅经过热处理而没有牵伸处理的PT_X纤维的结晶度高。这是由于牵伸力作用使得纤维内部的结晶度增大所致。经过牵伸和热处理工艺制得的PA11纤维的 T_m 均比PA11初生纤维有所降低,但PF₄-T_Y纤维的 ΔH_m 和

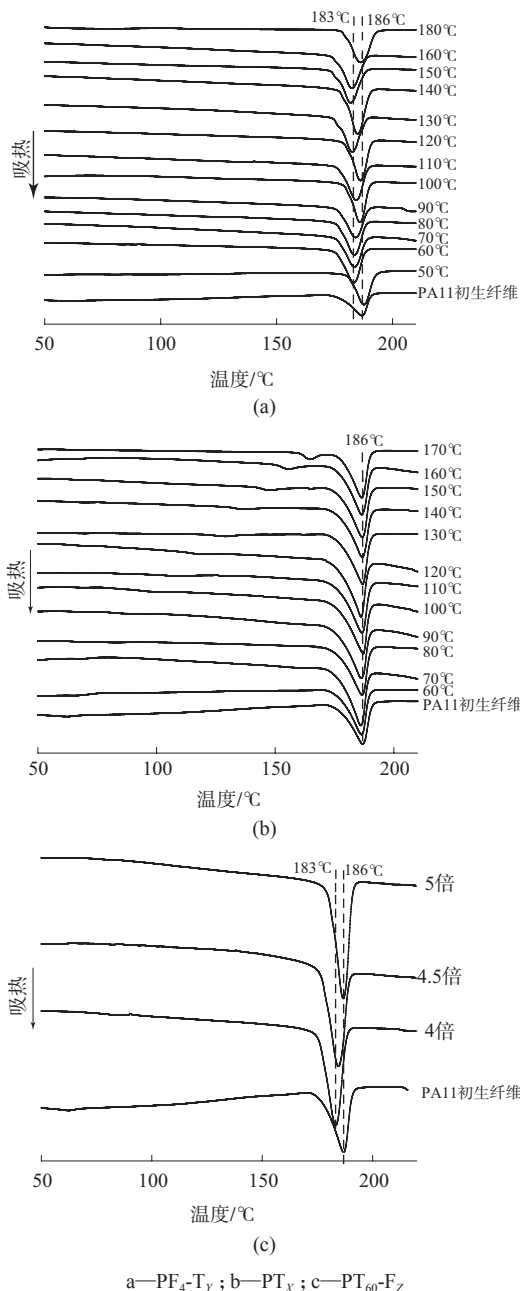


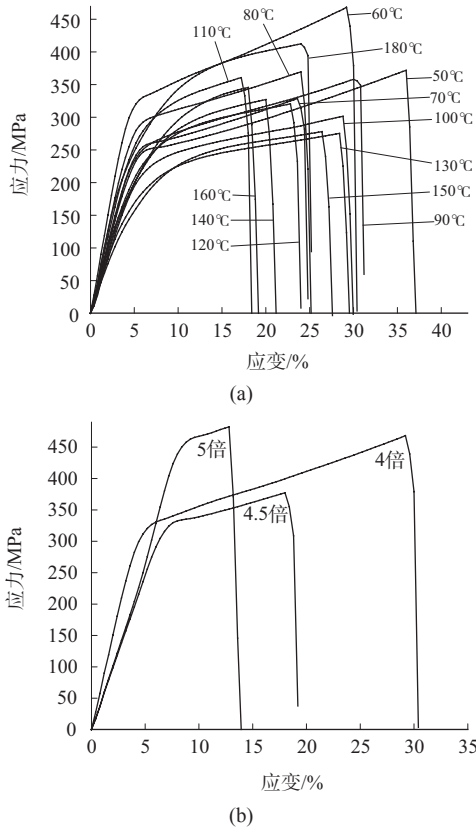
图5 不同牵伸和热处理工艺下制得的PA11纤维的DSC曲线

X_c 随着牵伸温度的升高,总体呈现先增大后减小的趋势,在140℃时达到最大值。这是因为较高的温度使分子链具有更大的流动性,因此它们更容易重新排列到结晶区域中^[8];但温度过高,纤维内部的结晶部分开始熔融, X_c 下降。PT_X纤维的 ΔH_m 和 X_c 总体呈现先增大后减小的趋势,但与PA11初生纤维基本相差不大,温度超过120℃时, ΔH_m 和 X_c 开始下降。可能是因为样品内部的晶体结构部分熔融,导致 ΔH_m 和 X_c 下降。PT₆₀-F_Z纤维的 ΔH_m 和 X_c 随着牵伸倍数的增加逐渐增大。可能是由于牵伸力的作用使得内部的结晶区顺着纤维方向而定向排列,并

且随着牵伸倍数的增加,结晶区排列程度增大^[12]。

2.4 PA11 纤维的力学性能分析

PF₄-T_Y 纤维和 PT₆₀-F_Z 纤维的应力-应变曲线如图 6 所示, PF₄-T_Y 纤维、PT₆₀-F_Z 纤维和 PT_X 纤维的力学性能见表 3~表 5。



a—PF₄-T_Y 纤维; b—PT₆₀-F_Z 纤维

图 6 PF₄-T_Y 纤维和 PT₆₀-F_Z 纤维的应力-应变曲线

表 3 PF₄-T_Y 纤维的力学性能

样品 编号	断裂强度 / MPa	断裂伸 长率 /%	拉伸弹性 模量 /MPa	断裂功 / mJ	断裂比功 / (MJ·m ⁻³)
PF ₄ -T ₅₀	350 ± 27	33 ± 4	4 887 ± 240	136 ± 22	102 ± 16
PF ₄ -T ₆₀	470 ± 39	27 ± 6	7 238 ± 478	92 ± 25	108 ± 22
PF ₄ -T ₇₀	349 ± 8	24.5 ± 0.9	5 123 ± 498	68 ± 3	63 ± 3
PF ₄ -T ₈₀	376 ± 16	25 ± 5	6 257 ± 767	73 ± 21	73 ± 9
PF ₄ -T ₉₀	345 ± 15	29 ± 6	5 155 ± 434	116 ± 23	86 ± 15
PF ₄ -T ₁₀₀	290 ± 12	28 ± 2	4 199 ± 102	107 ± 10	70 ± 6
PF ₄ -T ₁₁₀	375 ± 28	24 ± 5	5 779 ± 789	56 ± 20	50 ± 14
PF ₄ -T ₁₂₀	332 ± 31	25 ± 4	4 515 ± 311	75 ± 7	59 ± 6
PF ₄ -T ₁₃₀	284 ± 19	27 ± 3	3 985 ± 266	105 ± 18	63 ± 11
PF ₄ -T ₁₄₀	322 ± 22	23 ± 2	4 484 ± 171	70 ± 13	51 ± 9
PF ₄ -T ₁₅₀	299 ± 20	27 ± 3	3 479 ± 485	97 ± 16	59 ± 10
PF ₄ -T ₁₆₀	357 ± 30	23 ± 7	4 634 ± 463	62 ± 14	47 ± 11
PF ₄ -T ₁₈₀	398 ± 33	24 ± 3	4 167 ± 362	158 ± 18	81 ± 9

表 4 PT₆₀-F_Z 纤维的力学性能

样品 编号	断裂强度 / MPa	断裂伸 长率 /%	拉伸弹性 模量 /MPa	断裂功 / mJ	断裂比功 / (MJ·m ⁻³)
PT ₆₀ -F ₄	470 ± 39	27 ± 6	7 238 ± 478	92 ± 25	109 ± 21
PT ₆₀ -F _{4.5}	377 ± 7	19 ± 2	4 860 ± 713	70 ± 7	54 ± 6
PT ₆₀ -F ₅	478 ± 22	13 ± 1	5 330 ± 670	43 ± 11	42 ± 11

表 5 PT_X 纤维的力学性能

样品 编号	断裂强力 / N	断裂伸长率 / %	断裂强度 / MPa
PA11 初生纤维	2.9 ± 0.4	826 ± 128	65 ± 8
PT ₆₀	2.72 ± 0.01	758 ± 20	66.2 ± 0.1
PT ₇₀	2.6 ± 0.3	809 ± 78	88 ± 6
PT ₈₀	2.9 ± 0.6	876 ± 129	87 ± 12
PT ₉₀	3.0 ± 0.2	1041 ± 164	104 ± 5
PT ₁₀₀	2.7 ± 0.3	891 ± 107	79 ± 7
PT ₁₁₀	2.9 ± 0.3	1034 ± 67	84 ± 6
PT ₁₂₀	2.8 ± 0.3	927 ± 98	70 ± 5
PT ₁₃₀	2.8 ± 0.3	855 ± 114	72 ± 6
PT ₁₄₀	2.2 ± 0.2	937 ± 86	73 ± 4
PT ₁₅₀	2.8 ± 0.4	879 ± 69	72 ± 9
PT ₁₆₀	1.9 ± 0.2	752 ± 109	77 ± 3
PT ₁₇₀	2.1 ± 0.4	907 ± 145	70 ± 8

由图 6 和表 3~表 5 可以看出,经过不同牵伸工艺处理的 PF₄-T_Y 纤维和 PT₆₀-F_Z 纤维断裂强度远高于 PA11 初生纤维,经过热处理工艺处理的 PT_X 纤维的断裂强度也高于 PA11 初生纤维。

由图 6a 和表 3 可以看出,经过不同牵伸工艺处理的 PF₄-T_Y 纤维的力学性能变化没有明显的规律,在牵伸温度 50℃ 下制备的 PF₄-T₅₀ 纤维的断裂伸长率最大,为 33%,在牵伸温度 60℃ 下制备的 PF₄-T₆₀ 纤维的断裂强度最大为 470 MPa。

由图 6b 和表 4 可以看出,随着牵伸倍数的增加,PT₆₀-F_Z 纤维的断裂强度和拉伸弹性模量先减小后增大,而断裂伸长率、断裂功和断裂比功都逐渐降低。

由表 5 可以看出,经过热处理后,PT_X 纤维的断裂强度比常温的 PA11 初生纤维有所提高,当热处理温度为 90℃ 时,断裂强度最大,为 104 MPa。

3 结论

随着牵伸温度或热处理温度的增加,PA11 初生纤维内含有的 γ 晶型逐渐转变为 α 晶型,且 α 晶型和 α' 晶型之间互相转变, X_c 总体呈现先增大后减小的趋势,在牵伸温度为 140℃、牵伸倍数为 4 倍时制备的 PA11 纤维的 X_c 达到最大值,为 37.7%,在牵伸温度为 60℃、牵伸倍数为 4 倍时制备的 PA11 纤维的断裂强度达到最大值,为 470 MPa。随着牵伸倍数的增加,牵伸力可以使样品内部的 α 晶型转变为 α' 晶型, X_c 逐渐增大,在牵伸温度为 60℃、牵伸倍数为 5 倍时制备的 PA11 纤维的 X_c 达到最大值,为 30.1%,此时 PA11 纤维的断裂强度达到最大值,为 478 MPa,但纤维的断裂伸长率、断裂功和断裂比功最小。

参考文献

- [1] 郭冉. 尼龙 11/ 硅烷化碳化硅复合材料的制备及性能研究 [D].

- 太原:中北大学,2014.
- Guo Ran. Preparation and properties of nylon 11/silanized silicon carbide composites[D]. Taiyuan:North University of China,2014.
- [2] 郝新敏,郭亚飞. 生物基锦纶环保加工技术及其应用[J]. 纺织学报,2015(4):159–164.
- Hao Xinmin, Guo Yafei. Environment-friendly processing technology and application of bio-based polyamide fiber[J]. Journal of Textile Research,2015(4):159–164.
- [3] 朱子威. 双向拉伸聚乳酸/PA11 薄膜的制备与性能研究[D]. 株洲:湖南工业大学,2021.
- Zhu Ziwei. Preparation and property investigation on the biaxially stretched PLA/PA11 film[D]. Zhuzhou:Hunan University of Technology,2021.
- [4] Eom K, Na S, Kim J K, et al. Engineering crystal phase of nylon-11 films for ferroelectric device and piezoelectric sensor[J]. Nano Energy,2021,88. DOI:10.1016/j.nanoen.2021.106244.
- [5] 黄樵,樊斌,马俊,等. 尼龙 11 晶型的共聚法调控及铁电效应[J]. 塑料工业,2020(10):160–164.
- Huang Lei, Fan Bin, Ma Jun, et al. Controlling crystal phase of nylon 11 by random copolymerization and its ferroelectricity[J]. China Plastics Industry,2020(10):160–164.
- [6] Lee J W, Takase Y, Newman B A, et al. Effect of annealing on the ferroelectric behavior of nylon-11 and nylon-7[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Physics,1991,29(3):279–286.
- [7] Nair S S, Ramesh C, Tashiro K. Crystalline phases in nylon-11: Studies using HTWAXS and HTFTIR[J]. Macromolecules,2006,39(8):2841–2848.
- [8] Hua Zhengkun, Shi Xianrui, Chen Yinghong. Preparation, structure, and property of highly filled polyamide 11/BaTiO₃ piezoelectric composites prepared through solid-state mechanochemical method[J]. Polymer Composites,2017,40(S1):E177–E185.
- [9] Jin Yipu, Chen Ning, Li Yijun, et al. The selective laser sintering of a polyamide 11/BaTiO₃/graphene ternary piezoelectric nanocomposite[J]. RSC Advances,2020,10:20405–20413.
- [10] Huang Lei, Yuan Dandan, Yang Yunyun, et al. Achieving efficient and large-scale preparation of mesophase-nylon 11 film by random copolymerization of nylon 11 and nylon 611[J]. RSC Advances,2020,10:39654–39661.
- [11] Zhang Qingxin, Mo Zhishen, Zhang Hongfang, et al. Crystal transitions of nylon 11 under drawing and annealing[J]. Polymer,2001,42(13):5543–5547.
- [12] Wu Jima, Fu Yuheng, Hu Guohua, et al. Effect of stretching on crystalline structure, ferroelectric and piezoelectric properties of solution-cast nylon-11 films[J]. Polymers,2021,13(13). DOI:10.3390/polym13132037.
- [13] Ram F, Radhakrishnan S, Ambone T, et al. Highly flexible mechanical energy harvester based on nylon 11 ferroelectric nanocomposites[J]. ACS Applied Polymer Materials,2019,1(8):1998–2005.
- [14] 张国胜. 长烷基链尼龙的合成、晶体结构及用插层聚合法制备尼龙与蒙脱土复合物[D]. 上海:上海交通大学,2003.
- Zhang Guosheng. Synthesis and crystalline structure of nylons with long alkane segments and preparation of nylon-montmorillonite composites by intercalating polymerization[D]. Shanghai:Shanghai Jiaotong University,2003.
- [15] Rhee S, White J L. Crystalline structure and morphology of biaxially oriented polyamide-11 films[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics,2010,40(23):2624–2640.
- [16] Anwar S, Pinkal D, Zajackowski W, et al. Solution-processed transparent ferroelectric nylon thin films[J]. Science Advances,2019,5(8). DOI:10.1126/sciadv.aav3489.
- [17] Pepin J, Miri V, Lefebvre J M. New insights into the brill transition in polyamide 11 and polyamide 6[J]. Macromolecules,2016,49(2):564–573.