

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.03.016

半芳香族聚酰胺 PA6I/6T 熔纺纤维的制备与性能

杨锐^{1,2}, 张须臻^{1,2}

[1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室), 浙江绍兴 312000]

摘要:为拓展工程塑料半芳香族聚酰胺的应用,以半芳香族聚酰胺聚间苯二甲酰己二胺-对苯二甲酰己二胺(PA6I/6T)切片为原料,首先对切片的化学结构、熔体流动性能和热性能进行了测试,然后使用卧式微量单孔挤出机,在不同纺丝温度和不同喷头牵伸比下纺丝,并分别对PA6I/6T初生纤维进行牵伸和热处理,探讨了纺丝工艺和后处理工艺参数对PA6I/6T熔纺纤维断裂强度的影响。结果表明,PA6I/6T的相对黏度为2.12(以浓硫酸为溶剂),初始分解温度为463℃,在265℃下测试的熔体流动速率达到18.2 g/10 min,6I与6T结构单元物质的量比为1.8。PA6I/6T适宜的纺丝温度在265℃附近,纤维的断裂强度随着喷头牵伸比的提高而上升,当喷头牵伸比从23.2提高到116时,断裂强度由1.02 cN/dtex上升到2.04 cN/dtex。在热处理过程中,纤维的断裂强度随热处理温度上升呈现先上升后下降的趋势,在115℃热处理后达到最大值1.46 cN/dtex。在135℃下对纤维进行热牵伸可以得到均匀的透明纤维,在一级牵伸过程中,纤维的断裂强度随牵伸倍数的变化发生波动,最高可达到0.95 cN/dtex,在二级牵伸过程中,纤维的断裂强度下降,而断裂伸长率明显降低。

关键词:聚间苯二甲酰己二胺-对苯二甲酰己二胺;熔融纺丝;化学结构;牵伸;断裂强度

中图分类号: TS102.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)03-0118-09

Preparation and properties of semi aromatic polyamide PA6I/6T melt spun fibers

YANG Rui^{1,2}, ZHANG Xuzhen^{1,2}

[1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Modern Textile Technology Innovation Center (Jianhu Laboratory), Shaoxing 312000, China]

Abstract : To expand the application of engineering plastics semi aromatic polyamide, using semi aromatic polyamide poly (hexamethylene isophthalamide-co-terephthalamide) (PA6I/6T) chips as raw materials, the chemical structure, melt flow and thermal properties of the chips were firstly tested. Then a horizontal micro single hole extruder was used to spin at different spinning temperatures and nozzle draft ratios, and the PA6I/6T as-spun fibers were stretched and heat treated respectively. The effects of spinning process and post-treatment process parameters on the breaking strength of PA6I/6T melt spun fibers were discussed. The results show that the relative viscosity of PA6I/6T is 2.12 (using concentrated sulfuric acid as solvent), initial decomposition temperature is 463 °C, the melt flow rate reaches 18.2 g/10 min at 265 °C, the mole ratio of 6I/6T structural unit is 1.8. The suitable spinning temperature of PA6I/6T is around 265 °C, the breaking strength of PA6I/6T fiber increases with the increase of nozzle draft ratio, the breaking strength rises from 1.02 cN/dtex to 2.04 cN/dtex with the increase of nozzle draft ratio from 23.2 to 116. In the heat treatment process, the breaking strength of the fiber shows a trend of first increasing and then decreasing with increasing heat treatment temperature, after heat treating at 115 °C, the maximum value reaches 1.46 cN/dtex. Uniform transparent fibers can be obtained by hot stretching the fibers at 135 °C, during the primary stretching process, the breaking strength of the fiber fluctuates with the change of stretching ratio, and the maximum value can reach 0.95 cN/dtex, during the secondary stretching process, the fiber's breaking strength decreases and the elongation at break decreases significantly.

Keywords : poly(hexamethylene isophthalamide-co-terephthalamide) ; melt spinning ; chemical structure ; stretch ; breaking strength

通信作者: 张须臻, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高性能聚合物的加工与改性

收稿日期: 2025-01-17

引用格式: 杨锐, 张须臻. 半芳香族聚酰胺 PA6I/6T 熔纺纤维的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3): 118-126.

YANG Rui, ZHANG Xuzhen. Preparation and properties of semi aromatic polyamide PA6I/6T melt spun fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3): 118-126.

半芳香族聚酰胺是一类综合性能优异的高分子材料,因其分子主链既含芳环又含脂肪链,兼具芳香族聚酰胺优异的性能和脂肪族聚酰胺良好的成型加工性,普遍具有耐高温、耐腐蚀和吸水率低等优点,近些年来已广泛应用于电子电器、汽车工业、装备制造等领域^[1]。全芳香族聚酰胺^[2]由于分子链中苯环含量太高,其熔融温度高于分解温度,难以熔融加工,生产成本较高。此类材料多通过溶液加工的方式进行纺丝,制备的纤维拥有优异的耐热、高强度、耐冲击等性能,常用来制备防护服、防弹装备等高端产品^[3]。聚间苯二甲酰己二胺-对苯二甲酰己二胺(PA6I/6T)作为一种高透明度的非晶态半芳香族聚酰胺,因其分子链中具有高密度苯环结构,在汽车灯罩等透明高强度器件中已有应用。基于PA6I/6T分子链中含有苯环的特点,笔者旨在通过熔体纺丝技术开发兼具优异力学性能(高断裂强度)和耐热性且具有成本优势的新型聚酰胺纤维,以突破传统聚酰胺纤维的性能局限。

宋伟强等^[4]采用双螺杆挤出机熔融共混制备玻璃纤维(GF)/聚酰胺66(PA66)/PA6I/6T复合材料。结果表明,当GF,PA66与PA6I/6T的用量分别为50,45,5份时,复合材料的表面光滑,无明显浮纤现象,在高GF含量时,添加适量的PA6I/6T能够改善GF/PA66/PA6I/6T复合材料的浮纤现象,而不会影响复合材料的使用性能。田国锋等^[5]采用双螺杆挤出机制备了聚酰胺6(PA6)/聚间苯二甲酰己二胺(PA6I)共混物。结果表明,随着PA6I含量的增加,PA6/PA6I共混物的拉伸强度、弯曲强度逐步增大,而断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度先降低后升高,在PA6I质量分数为15%时,两者均出现最小值;共混物的成型收缩率、吸水率随着PA6I含量的增加逐步降低,在PA6I质量分数为45%时,成型收缩率降低了46.0%、吸水率降低了51.2%。田国锋等^[6]使用GF增强PA66/PA6I复合材料。结果表明,添加PA6I可以有效改善复合材料的表面性能,当PA6I质量分数大于10%时,复合材料表面浮纤现象消失;复合材料的成型收缩率、吸水率、热变形温度均随着PA6I含量的增加而降低,复合材料的力学性能随着PA6I含量的增加先升高后降低;当PA6I质量分数为10%时,复合材料的拉伸、弯曲、缺口冲击性能均达到最大值。总体来看,PA6I/6T可以在不影响性能的前提下改善GF/PA66/PA6I/6T复合材料的浮

纤现象;PA6I可以提高PA6/PA6I共混物的拉伸强度、弯曲强度;PA6I可以提高GF/PA66/PA6I复合材料的力学性能,并且在质量分数大于10%时,使得复合材料表面浮纤消失。但是PA6I/6T材料大多应用于塑料领域,应用有限,特别是在纤维纺丝领域几乎未见相关报道。

由于PA6I/6T中的间苯结构破坏了分子链的规整性,使其呈现非晶态特征,故该材料没有固定的熔点,体系黏度对加工温度敏感。笔者在233~295℃的宽温度范围内详细记录了PA6I/6T的纺丝现象及纤维的表观品质,发现其非晶结构在纺丝过程中无法形成串晶,从而降低了纤维的力学性能。同时该材料的玻璃化转变温度高达127℃,显著高于常规PA6的玻璃化转变温度(73.85℃)^[7],使纤维更容易冷却至玻璃态,不利于纤维的取向。为弥补非晶态的性能缺陷,笔者通过优化喷头牵伸比、热牵伸倍数及热处理工艺,有效提高了纤维力学性能。

现有纤维的制备一般选用半结晶型高分子为原料,以促进其纤维的热定型性能。笔者则以几乎不结晶的工程塑料PA6I/6T实现了其熔融长丝的制备。为拓展工程塑料半芳香族聚酰胺应用,拟选用商业PA6I/6T切片,采用实验室卧式微量单孔挤出机制备PA6I/6T初生纤维,并对初生纤维分别进行牵伸和热处理,重点研究切片的基本物化性能以及牵伸和热处理工艺对PA6I/6T纤维断裂强度的影响。相关研究结果将为PA6I/6T在纤维领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6I/6T切片:PA3426,杜邦中国集团有限公司。

1.2 主要仪器及设备

乌氏黏度计:1835A,浙江台州环光玻璃仪器有限公司;

精密恒温槽:JWC-52B,上海思尔达科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6090,上海精宏实验设备有限公司;

卧式微量单孔挤出机:定制,上海新硕精密仪器有限公司;

电子单纱强力机:YG020B,常州八方力士纺织

仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:RL-Z1B₁,上海思尔达科学仪器有限公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE-400 MHz,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet is50,美国Thermo Fisher Scientific公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Discover,德国Bruker公司;

热重(TG)分析仪:TG1,瑞士Mettler-Toledo公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC3,瑞士Mettler-Toledo公司。

1.3 试样制备

将PA6I/6T切片在120℃的真空烘箱中干燥10 h。采用卧式微量单孔挤出机进行熔融纺丝,得到了PA6I/6T初生纤维,然后分别对初生纤维进行牵伸和热处理。分别设置不同的纺丝工艺参数和后处理工艺参数探讨了PA6I/6T的可纺性以及工艺参数对纤维断裂强度的影响。

1.3.1 纺丝温度设置

设置纺丝温度范围为233~295℃,记录纺丝现象并从纺丝机上读出挤出力。

1.3.2 喷头牵伸比设置

固定纺丝温度265℃,为了考察喷头牵伸比对纤维断裂强度的影响,在该实验下设置喷头牵伸比的范围为23.2~116,分别纺丝,得到不同喷头牵伸比制备的纤维。将不同喷头牵伸比纺成的纤维在室温条件下避光静置10 d,研究断裂强度随时间的变化规律。

1.3.3 纤维热处理温度设置

考虑到在相同加工条件下,取向度高的纤维通常更细且断裂强度更高,为准确反映热处理温度对纤维断裂强度的影响,在喷头牵伸比为34.8下进行纺丝,得到79 dtex初生纤维。设置热处理温度范围为90~150℃,利用真空干燥箱对79 dtex未牵伸初生纤维进行热处理,得到不同热处理温度的纤维。

1.3.4 纤维牵伸温度设置

为防止高倍牵伸后纤维太细影响纤维的卷绕和断裂强度的测量,在喷头牵伸比为11.6下进行纺丝,得到227 dtex初生纤维。设置纺丝机配套的烘道温度范围130~150℃,在不同温度下将227 dtex初生纤维牵伸至断裂,记录不同牵伸温度下纤维最大牵伸倍数变化规律。

1.3.5 纤维牵伸倍数设置

确定纤维牵伸温度后,设置一级牵伸倍数范围为2.5~4.0,对227 dtex初生纤维进行牵伸,得到不同一级牵伸倍数纤维;对一级牵伸倍数为3.0的纤维设置二级牵伸,二级牵伸倍数范围为1.1~1.5,得到不同二级牵伸倍数纤维。

1.4 测试与表征

相对黏度测试:参考GB/T 38138-2019和GB/T 12006.1-2009,使用浓硫酸或苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷作为溶剂,对切片进行相对黏度的测试。按式(1)计算相对黏度。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

式中: η_r 为相对黏度; t 为切片溶液的流经时间,单位s; t_0 为纯溶剂的流经时间,单位s。

MFR测试:参考GB/T 3682.1-2018,在负载2 160 g下,使用MFR测试仪分别测定260,265,270,275,280℃下PA6I/6T切片的熔体体积流动速率,随后测试熔体密度换算得到熔体质量流动速率,即为MFR。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析:使用核磁共振波谱仪对PA6I/6T切片展开¹H-NMR分析。将样品充分真空烘干后,称取6.3 mg溶于0.55 mL氘代三氟乙酸中配置成溶液,以残余溶剂峰(化学位移 $\delta=11.5$)为内标进行检测。

FTIR分析:将充分干燥的物料热压成片状进行FTIR测试,扫描范围500~4 000 cm⁻¹,分辨率优于0.09 cm⁻¹。

广角XRD(WAXD)分析:使用XRD仪对样品热压片进行晶体结构表征,测试范围设定为5°~70°,步长0.02°。

TG分析:使用TG分析仪,对样品的热稳定性进行分析。测试前将样品充分真空干燥,在40 mL/min的氮气气氛中测定样品质量保持率随温度变化曲线。温度范围为30~600℃,升温速率为20℃/min。

DSC分析:使用DSC分析仪对切片进行热性能分析,测试前将样品进行真空干燥。从30℃以20℃/min的升温速率升至360℃,恒温3 min,然后以20℃/min的降温速率降至30℃,恒温3 min后再以20℃/min的升温速率升至360℃。

纤维断裂强度测试:参考GB/T 3923.1-2013,使用电子单纱强力机对纤维单丝断裂强度进行测试。由于制备的纤维在不同倍数牵伸后,断裂伸长

率也不同。如果严格按照标准需要选择不同的夹持长度和拉伸速率,会造成应力-应变曲线变量无法控制。所以纤维断裂强度测试选择同一方式:样品夹持距离为100 mm,试验速度150 mm/min,预张力0.05 cN/dtex。

2 结果与讨论

2.1 PA6I/6T的相对黏度分析

分别使用浓硫酸、等质量比的苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷测试PA6I/6T的相对黏度。以浓硫酸为溶剂,测得的相对黏度是2.12,以苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷为溶剂,测得的相对黏度是1.47。两者均低于以浓硫酸为溶剂测试常规PA6的相对黏度(2.82)^[8]。

2.2 PA6I/6T的MFR分析

图1显示不同测试温度下PA6I/6T的MFR。由图1可以看出,MFR与测试温度几乎线性相关。这是由于PA6I/6T是非晶体系,没有固定的熔点,MFR随测试温度的上升呈近似线性升高的趋势。这表明在加工过程中提高温度可以有效降低PA6I/6T熔体黏度,当温度达到265 °C时,对应的MFR为18.2 g/10 min。

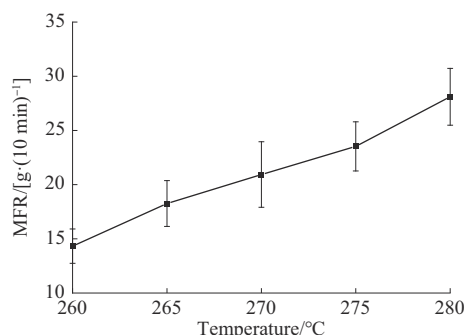


图1 不同测试温度下PA6I/6T的MFR

Fig. 1 MFR of PA6I/6T with different testing temperature

2.3 PA6I/6T的¹H-NMR分析

图2是PA6I/6T的¹H-NMR谱图。图2中,化学位移 $\delta=8.39$ (1峰)对应的是PA6I/6T中间苯二甲酰己二胺(6I)结构单元苯环上与酰胺基团相邻碳上的氢质子峰,定义其相对峰面积是1.00; $\delta=8.06$ (2峰)对应的是对苯二甲酰己二胺(6T)结构单元中苯环上4个化学环境相同的氢质子峰,其相对峰面积是2.12; $\delta=7.96$ (3峰)对应的是6I结构单元苯环上与酰胺基团相邻两个碳上的氢质子峰的叠加峰,其相对峰面积是1.81; $\delta=7.70$ (4峰)对应的是6I结构单元苯环上与酰胺基团间位碳上的氢质子峰,其相对峰面积是1.02; $\delta=3.68$ (5峰)对应的是6I和6T结构单元

中与酰胺中氮原子相连的第1个碳上的氢质子峰,其相对峰面积是6.22; $\delta=1.83$ (6峰)对应的是6I和6T结构单元中与酰胺中氮原子相连的第2个碳上的氢质子峰,其相对峰面积是6.46; $\delta=1.56$ (7峰)对应的是6I和6T结构单元中与酰胺中氮原子相连的第3个碳上的氢质子峰^[9],其相对峰面积是6.34。其中1峰、3峰、4峰证明了间苯结构存在,2峰表明了对苯结构存在,5峰、6峰、7峰证明了碳原子数目等于6的长链亚甲基结构存在。

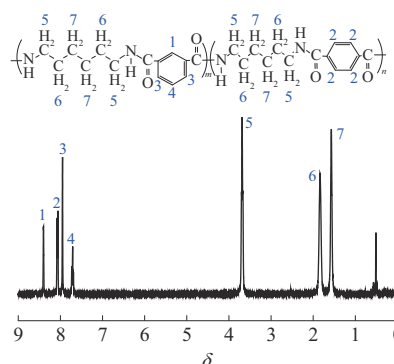


图2 PA6I/6T的¹H-NMR谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PA6I/6T

选择化学位移值最大且峰分离度良好的1号峰,以及峰分离度较好的5号峰进行面积积分定量分析,以提高计算精度。利用1峰相对面积和5峰相对面积的比值可以得到式(2)。将式(2)变形可以得到式(3)。将1号峰和5号峰相对峰面积代入式(3)可以计算PA6I/6T中6I与6T结构单元物质的量比。

$$\frac{A_1}{A_5} = \frac{m \times 1}{m \times 4 + n \times 4} \quad (2)$$

式中: A_1 为1号峰的相对面积; A_5 为5号峰的相对面积; m 为6I结构单元的物质的量; n 为6T结构单元的物质的量。

$$\frac{m}{n} = \frac{4A_1}{A_5 - 4A_1} \quad (3)$$

根据式(3)计算可得 $\frac{m}{n} = 1.8$,即该PA6I/6T中6I与6T结构单元物质的量比为1.8。

2.4 PA6I/6T的FTIR分析

图3展示了PA6I/6T的FTIR谱图,其中3 286 cm^{-1} 处属于酰胺基团中N—H伸缩振动峰;2 921, 2 852 cm^{-1} 处属于亚甲基C—H伸缩振动峰;1 623 cm^{-1} 处属于酰胺I带的羰基伸缩振动峰;1 531 cm^{-1} 处属于酰胺II带的N—H面内弯曲振动峰;1 286 cm^{-1} 处属于酰胺III带的C—N伸缩振动峰;723 cm^{-1} 属于亚甲基个

数大于4的亚甲基链段的碳氢面外弯曲振动峰^[10]。3 286, 2 921, 2 852, 1 623, 1 531, 1 281 cm^{-1} 处的峰共同证明了酰胺基团的存在, 723 cm^{-1} 处的峰证明了长链亚甲基结构的存在。结合 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可以确定 PA6I/6T 的化学结构。

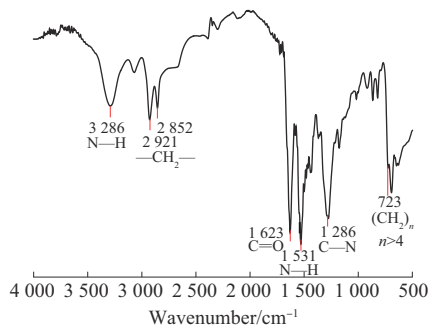
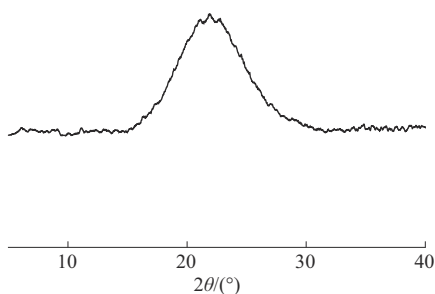


图3 PA6I/6T的FTIR谱图

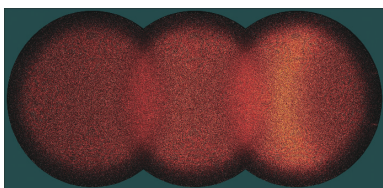
Fig. 3 FTIR spectrum of PA6I/6T

2.5 PA6I/6T的WAXD分析

图4展示了PA6I/6T的WAXD一维曲线图和二维衍射图。对图4a一维曲线进行分析, 使用Jade软件对峰进行拟合, 可以得到 21.7° 处峰的半高峰宽为 8.4° , 属于非晶区的衍射峰。在图4b二维衍射图中未观察到明显的光斑^[11], 这表明PA6I/6T的结晶度极低。



(a) One-dimensional curve



(b) Two-dimensional diffraction pattern

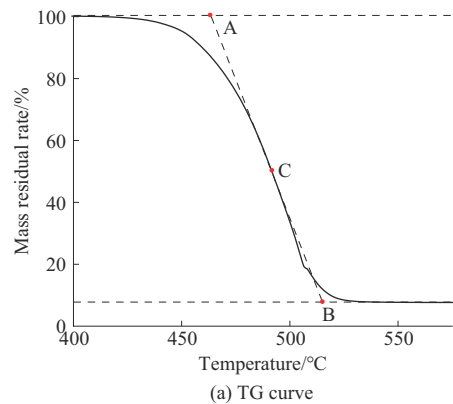
图4 PA6I/6T的WAXD谱图

Fig. 4 WAXD pattern of PA6I/6T

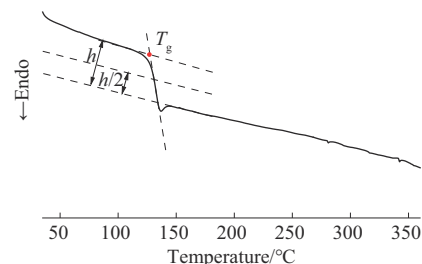
2.6 PA6I/6T的热性能分析

图5是PA6I/6T的TG曲线和DSC曲线。由图5a看出, TG曲线呈一阶下降的趋势, 间接表明PA6I/6T中各组分相容性较好。PA6I/6T的初始分解温度(T_A)为 463°C , 最终分解温度(T_B)为 515°C , 中点分解温度(T_C)为 491°C 。相比于常规PA6的初始分

解温度(410.0°C)以及失重50%的温度(443.1°C)^[12], PA6I/6T的热稳定性良好。



(a) TG curve



(b) DSC curve

图5 PA6I/6T的TG曲线和DSC曲线

Fig. 5 TG and DSC curves of PA6I/6T

由图5b看出, DSC曲线在玻璃化转变后没有出现波动, 即从DSC曲线上未观察到明显的熔融峰, 这也与WAXD分析结果互相对应。由DSC曲线可得PA6I/6T的玻璃化转变温度(T_g)^[13]为 127°C , 显著高于常规PA6的 73.85°C ^[7], 证实PA6I/6T具有更优异的本征耐热性能。

2.7 工艺参数对PA6I/6T可纺性及PA6I/6T力学性能的影响

2.7.1 纺丝温度对PA6I/6T可纺性的影响

设定纺丝时的挤出速度为 2.35 m/min , 卷绕速度为 273 m/min , 由此计算得到喷头牵伸比为116, 达到使用的卧式微量单孔挤出机的最大喷头牵伸比。纺程为 1 m , 纺丝结束后在室温(25°C)下自然冷却。记录了采用不同纺丝温度对PA6I/6T进行纺丝时的现象及挤出力, 具体如下。

(1) 纺丝温度为 233°C 时, 挤出力为 71 N , 挤出胀大现象显著, 有气泡挤出时发出明显破裂声, 纤维随之被震断, 纤维易断但纤维表面光滑;

(2) 纺丝温度为 245°C 时, 挤出力为 40 N , 挤出胀大现象明显, 纤维易断;

(3) 纺丝温度为 255°C 时, 挤出力为 33 N , 挤出胀大现象可见, 纺丝过程相对稳定;

(4) 纺丝温度为 265 °C 时, 挤出力为 26 N, 挤出胀大现象可见, 纺丝过程稳定;

(5) 纺丝温度为 275 °C 时, 挤出力为 19 N, 挤出胀大现象不明显, 收丝辊上纤维松弛;

(6) 纺丝温度为 285 °C 时, 挤出力为 13 N, 挤出胀大现象几乎不可见, 收丝辊上纤维松弛;

(7) 纺丝温度为 295 °C 时, 挤出力为 8.6 N, 几乎没有挤出胀大现象, 收丝辊上纤维松弛, 纤维表面粗糙。

由以上现象看出, 随着纺丝温度的上升挤出力逐渐下降, PA6I/6T 的可纺性先变好后劣化。在 265 °C 纺丝可以稳定地获得高透明度的 PA6I/6T 纤维。

2.7.2 喷头牵伸比对 PA6I/6T 纤维断裂强度的影响

图 6 展示了 PA6I/6T 纤维断裂强度随喷头牵伸比变化曲线。从图 6 可以看出, 随喷头牵伸比提高纤维断裂强度明显提高, 而且提高的速率逐渐加快。喷头牵伸比为 23.2 时, 断裂强度为 1.02 cN/dtex, 在喷头牵伸比为 116 时断裂强度达到 2.04 cN/dtex。这种增强效应归因于高喷头牵伸比促进了初生纤维取向度的提升^[14]。

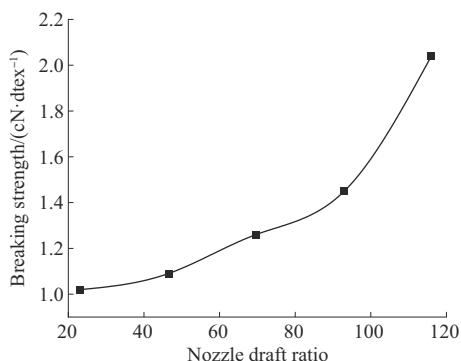


图 6 不同喷头牵伸比的 PA6I/6T 纤维断裂强度

Fig. 6 Breaking strength of PA6I/6T fibers with different nozzle draft ratios

图 7 是将不同喷头牵伸比得到的 PA6I/6T 纤维在室温条件下避光静置保存 10 d 后的断裂强度变化情况。图 7 结果显示, 静置 10 d 后所有纤维的断裂强度均出现不同程度下降。PA6I/6T 缺乏晶区作为分子取向的锚点, 且相对黏度较低, 分子间缠结作用弱, 导致纤维室温下易发生自发解取向, 断裂强度降低。纤维断裂强度随时间衰减的特性使 PA6I/6T 纤维适用于安全气囊防护外壳, 既能在制造时提供结构支撑, 又能在气囊弹出时以低强度减少阻碍。

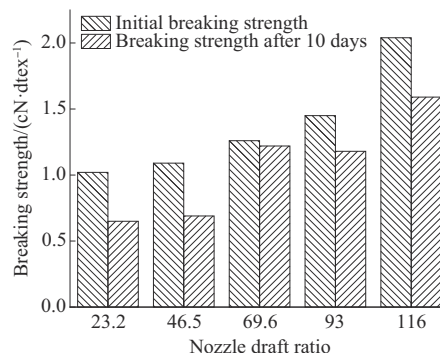


图 7 不同喷头牵伸比的 PA6I/6T 纤维静置 10 d 后的断裂强度变化

Fig. 7 Breaking strength changes of PA6I/6T fibers with different nozzle draft ratios after standing for 10 d

2.7.3 纤维热处理温度对 PA6I/6T 纤维断裂强度的影响

图 8 展示了 PA6I/6T 纤维断裂强度随热处理温度变化曲线。从图 8 可以看出, 随着热处理温度提高, 纤维断裂强度呈现先上升后下降的趋势 (25 °C 对应的数据代表纤维未经热处理的断裂强度)。纤维断裂强度在 115 °C 处理时达到最大值 1.46 cN/dtex。适当热处理可以促进分子链段充分运动, 完善取向, 提高纤维的尺寸稳定性, 诱导无定型区链段形成结晶, 有利于提高纤维断裂强度^[15-16]。

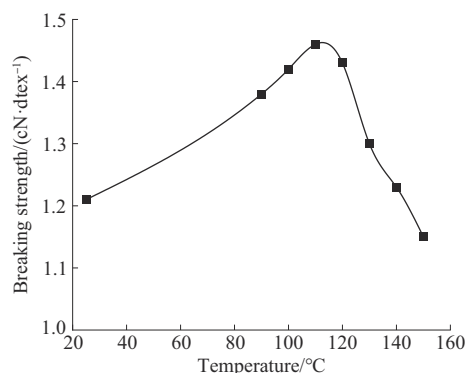


图 8 不同热处理温度的 PA6I/6T 纤维断裂强度

Fig. 8 Breaking strength of PA6I/6T fibers with different heat treatment temperatures

2.7.4 纤维牵伸温度对 PA6I/6T 纤维最大牵伸倍数的影响

图 9 展示了不同纤维牵伸温度的 PA6I/6T 纤维最大牵伸倍数变化。从图 9 可以看出, 纤维牵伸温度对最大牵伸倍数的提升效果有限, 表明牵伸温度并非影响纤维牵伸性能的主要因素。同时牵伸温度升高, 最大牵伸倍数波动程度逐渐增大。当牵伸温度达到 150 °C 时纤维易黏附烘道, 无法获得纤维牵伸倍数。此外在 4 倍牵伸时纤维出现明显发白现象。

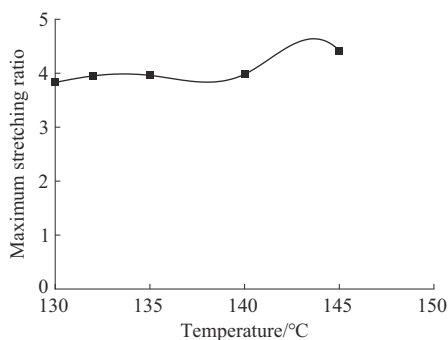


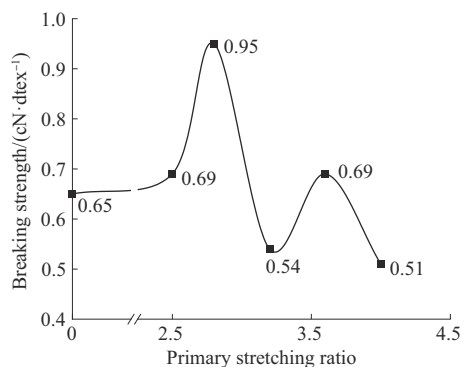
图9 不同牵伸温度的PA6I/6T纤维最大牵伸倍数

Fig. 9 Maximum stretching ratio of PA6I/6T fibers with different stretching temperatures

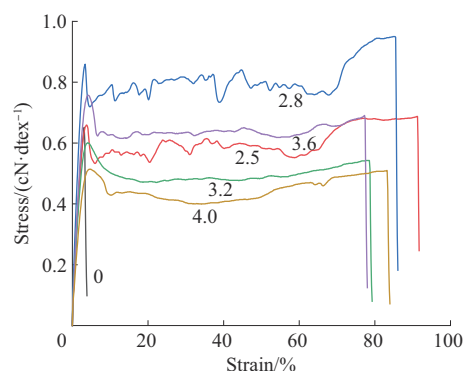
象,透明度变差,难以继续提升牵伸倍数,这表明纤维达到最大牵伸倍数^[17]。基于此,确定最佳纤维牵伸温度为135℃,采用的最大牵伸倍数为4.0。

2.7.5 纤维牵伸倍数对PA6I/6T纤维断裂强度的影响

图10是PA6I/6T纤维一级牵伸时的力学性能变化情况。图10a曲线整体呈波动状态,表明在一级牵伸过程中,纤维的断裂强度并无明显提高。其中2.8倍牵伸后断裂强度达到了最大值0.95 cN/dtex,继续增加牵伸倍数,在牵伸倍数达到4.0时断裂强度达到了最小值0.51 cN/dtex。牵伸过程对PA6I/6T



(a) Breaking strength with different stretching ratios



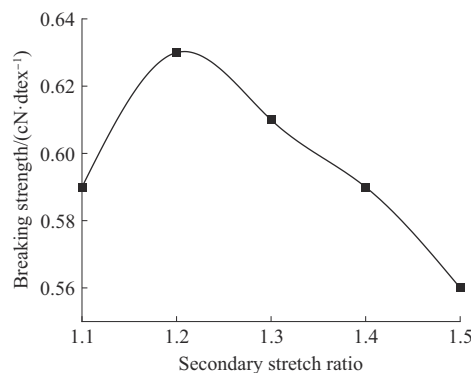
(b) Stress-strain curves with different stretching ratios

图10 一级牵伸时不同牵伸倍数的PA6I/6T纤维的力学性能

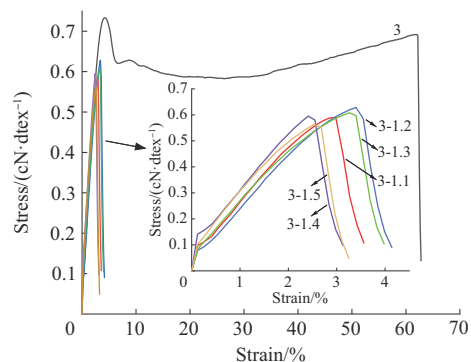
Fig. 10 Mechanical properties of PA6I/6T fibers with different stretching ratios during primary stretching

纤维力学性能提升有限,这可能是由于纤维在牵伸过程中同时发生取向和解取向所致。图10b是测试纤维断裂强度时获得的应力-应变曲线。由图10b可以发现,无牵伸的初生纤维呈脆性断裂,断裂伸长率只有10.4%,牵伸后的纤维呈韧性断裂,断裂伸长率均超过70.0%。牵伸导致纤维分子解取向,进而降低了断裂强度。对于常规纤维,低牵伸倍数可以提高取向度,到达一定倍数后牵伸诱导取向达到饱和^[18]。而PA6I/6T纤维表现出异常特性。应力-应变曲线显示,牵伸促使纤维从脆性断裂转变为韧性断裂。热牵伸过程中,解取向效应显著强于诱导取向,整体呈现解取向趋势,从而导致牵伸后纤维呈现韧性断裂。

图11是PA6I/6T纤维二级牵伸时的力学性能变化情况(图中3表示一级牵伸倍数为3,而3-1.1表示在一级牵伸倍数为3的条件下,二级牵伸的倍数为1.1,以此类推)。图11a显示二级牵伸过程中,纤维断裂强度随牵伸倍数先增后减,在1.2倍牵伸时达到峰值0.63 cN/dtex,但仍低于未牵伸纤维的0.65 cN/dtex。结果表明,二级牵伸使PA6I/6T纤维形成刚性非晶区,断裂强度仅小幅提升^[19]。进一步表明热牵伸对



(a) Breaking strength with different stretching ratios



(b) Stress-strain curves with different stretching ratios

图11 二级牵伸时不同牵伸倍数的PA6I/6T纤维的力学性能

Fig. 11 Mechanical properties of PA6I/6T fibers with different stretching ratios during secondary stretching

PA6I/6T纤维的解取向效应显著强于诱导取向,最终导致纤维整体解取向的结果。图11b是测试纤维断裂强度时获得的应力-应变曲线。图11b显示二级牵伸后的纤维都呈脆性断裂,断裂伸长率小于5%,并且断裂强度下降。结合一级牵伸结果,分析可能是纤维在牵伸促进了取向^[20],但解取向效应更为显著,严重了破坏纤维取向结构,导致断裂强度显著降低。

对于该纤维,一级高倍牵伸时,分子链来不及热运动,分子间排列疏松,二级低倍牵伸时,分子链重新排列紧密,所以造成同为解取向作用却在一级、二级牵伸中纤维展现出脆韧、韧脆转变。

3 结论

以商用PA6I/6T切片为原料,主要研究了PA6I/6T的化学结构、流动性能、热性能及PA6I/6T单丝可纺性,同时研究了喷头牵伸比、纤维牵伸温度、热处理温度以及一二级牵伸时的牵伸倍数对纤维断裂强度的影响,获得的结论如下。

(1)PA6I/6T的相对黏度为2.12(以浓硫酸为溶剂),其化学结构中6I与6T结构单元物质的量比为1.8;FTIR谱图中出现仲酰胺特征基团吸收峰;XRD结果表明该材料的结晶度极低。

(2)PA6I/6T玻璃化转变温度为127℃,初始分解温度高达463℃,具有良好的耐高温性能;在265℃测试的MFR达到18.2 g/10 min。

(3)在265℃纺丝并在135℃温度牵伸下,可顺利制得PA6I/6T高透明度纤维。随喷头牵伸比增加,纤维断裂强度显著提升,在喷头牵伸比为116时达到2.04 cN/dtex,且仍有提升空间;将不同喷头牵伸比制备的纤维于室温静置10 d后,断裂强度均降低。79 dtex未牵伸初生纤维经不同温度热处理后,断裂强度先增后减,热处理温度为115℃时达到峰值1.46 cN/dtex。227 dtex初生纤维经一级牵伸后的断裂强度发生波动,最高可达到0.95 cN/dtex,二级牵伸后纤维的断裂强度下降、断裂伸长率显著降低。

参考文献

- [1] 张美林,岳文斌,郎绪志,等.半芳香族聚酰胺特种工程塑料的发展与应用现状[J].中国塑料,2020,34(5):115-122.
ZHANG Meilin, YUE Wenbin, LANG Xuzhi, et al. Development and application of special engineering plastics: Semi-aromatic polyamide[J]. China Plastics, 2020, 34(5):115-122.
- [2] MARCHILDON K. Polyamides - still strong after seventy years [J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2011, 5(1):22-54.
- [3] RAO Y, WADDON A J, FARRIS R J. Structure-property relation in poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) fibers[J]. Polymer, 2001, 42(13):5 937-5 946.
- [4] 宋伟强,孙东泽,何星础,等. PA6I/6T对高GF含量PA66复合材料性能和外观的影响[J].工程塑料应用,2022,50(9):34-38.
SONG Weiqiang, SUN Dongze, HE Xingchu, et al. Effects of PA6I/6T on properties and appearance of PA66 composites with high glass fiber content[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9):34-38.
- [5] 田国锋,王朝进,王召青,等. PA6/PA6I共混物的制备及性能[J].工程塑料应用,2018,46(8):23-27.
TIAN Guofeng, WANG Chaojin, WANG Zhaoqing, et al. Preparation and properties of PA6/PA6I blends[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):23-27.
- [6] 田国锋,王朝进,王召青,等.高含量玻璃纤维增强PA66/PA6I复合材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2018,46(12):140-143.
TIAN Guofeng, WANG Chaojin, WANG Zhaoqing, et al. Preparation and properties of high content glass fiber reinforced PA66/PA6I composite material[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(12):140-143.
- [7] 俞晓,刘扬,张顺花.阻燃抗熔滴PA6膨体长丝的制备及其性能研究[J].合成纤维工业,2024,47(4):41-46.
YU Xiao, LIU Yang, ZHANG Shunhua. Preparation and properties of flame-retardant anti-droplet PA 6 bulky filament[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2024, 47(4):41-46.
- [8] 周涛,王苏,刘炎,等.聚酰胺(PA6)液相增粘反应技术的研究与开发[J].广州化工,2024,52(19):172-175.
ZHOU Tao, WANG Su, LIU Yan, et al. Research and development of liquid phase viscosification reaction technology for polyamide (PA6)[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(19):172-175.
- [9] RWEI S P, TSENG Y C, CHIU K C, et al. The crystallization kinetics of nylon 6/6T and nylon 66/6T copolymers[J]. Thermochimica Acta, 2013, 555:37-45.
- [10] ANWAR S, PINKAL D, ZAJACZKOWSKI W, et al. Solution-processed transparent ferroelectric nylon thin films[J]. Science Advances, 2019, 5(8). DOI:10.1126/sciadv.aav3489.
- [11] 葛陈程,吕汪洋,石教学,等.应用二维X射线衍射法测定涤纶工业丝结晶和取向行为[J].纺织学报,2018,39(3):19-25.
GE Chencheng, LYU Wangyang, SHI Jiaoxue, et al. Measurement of crystallinity and crystal orientation of polyester industrial yarns by 2-D X-ray diffraction[J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(3):19-25.
- [12] 陈广新.聚酰胺6-聚酰胺6T共聚物及其纤维的制备及表征[D].上海:东华大学,2018.
CHEN Guangxin. The preparation and characterization of polyamide 6-polyamide 6T copolymers and fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [13] 宋会芬,宋丽艳,潘天浩,等.退火对聚氨酯纤维结构及力学性能的影响[J].现代纺织技术,2022,30(2):93-98.

- SONG Huifen, SONG Liyan, PAN Tianhao, et al. Effect of annealing on the structure and mechanical properties of polyurethane fiber[J]. *Advanced Textile Technology*, 2022, 30(2):93-98.
- [14] 于艳婷,李宗昊,王江伟,等.喷头拉伸比对热致液晶聚芳酯纤维结构与性能的影响[J]. *纺织学报*, 2015, 36(9):162-165.
- YU Yanting, LI Zonghao, WANG Jiangwei, et al. Influence of spinneret draft on structure and properties of thermotropic liquid crystalline polyarylate fibers[J]. *Journal of Textile Research*, 2015, 36(9):162-165.
- [15] 董大林,宾月珍,蹇锡高.基于干法纺丝的含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮纤维制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2020, 41(12):1-6.
- DONG Dalin, BIN Yuezhen, JIAN Xigao. Preparation and properties of poly(phthalazinone ether ketone)fibers by dry spinning[J]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41(12):1-6.
- [16] 杨倩,翁鸣,张梦茹,等.热塑性聚酰胺弹性纤维的结构与性能[J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(5):96-105.
- YANG Qian, WENG Ming, ZHANG Mengru, et al. Structure and properties of thermoplastic polyamide elastic fibers[J]. *Advanced Textile Technology*, 2023, 31(5):96-105.
- [17] 孙乐乐,肖长发,赵健,等.乙烯-四氟乙烯共聚物织物的制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2017, 38(5):43-48.
- SUN Lele, XIAO Changfa, ZHAO Jian, et al. Preparation and properties of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer fabric[J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(5):43-48.
- [18] 高峰,孙燕琳,肖顺立,等.不同牵伸倍率下聚酯复合纤维的微观结构与性能[J]. *纺织学报*, 2022, 43(8):34-39.
- GAO Feng, SUN Yanlin, XIAO Shunli, et al. Microstructure and properties of polyester composite fibers with different drafting ratios[J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(8):34-39.
- [19] 裴龙仓,张乐,陈世昌.多级牵伸和热定型过程中涤纶工业丝的结构与性能演变[J]. *现代纺织技术*, 2024, 32(8):56-66.
- PEI Longcang, ZHANG Le, CHEN Shichang. Structural and property evolution of polyester industrial yarns during multistage drawing and heat-setting processes[J]. *Advanced Textile Technology*, 2024, 32(8):56-66.
- [20] LEAL A A, MOHANTY G, REIFLER F A, 等.熔纺非晶长丝的性能和应用前景[J]. *国际纺织导报*, 2015, 43(8):11-12, 14.
- LEAL A A, MOHANTY G, REIFLER F A, et al. Properties and potential applications of melt-spun amorphous filaments[J]. *Melliand-China*, 2015, 43(8):11-12, 14.
- ~~~~~
- (上接第117页)
- [12] ASKARI M, HUTCHINS D A, THOMAS P J, et al. Additive manufacturing of metamaterials:A review[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36. DOI:10.1016/j.addma.2020.101562.
- [13] 徐岩松,李辰喆,赵莹,等.4D打印负泊松比聚乳酸心脏支架的体外性能研究[J]. *力学季刊*, 2023, 44(4):803-813.
- XU Yansong, LI Chenzhe, ZHAO Ying, et al. Study on in vitro performance of 4D printed polylactic acid vascular stents with negative Poisson's ratio[J]. *Chinese Quarterly of Mechanics*, 2023, 44(4):803-813.
- [14] HABIB F, IOVENITTI P, MASOOD S, et al. Design and evaluation of 3D printed polymeric cellular materials for dynamic energy absorption[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 103:2 347-2 361.
- [15] 沈鲁豫,温垚珂,董方栋,等.TPU材料负泊松比结构缓冲性能研究[J]. *兵器装备工程学报*, 2024, 45(2):291-299.
- SHEN Luyu, WEN Yaoke, DONG Fangdong, et al. Study on buffer performance of TPU material with negative Poisson's ratio structure[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2024, 45(2):291-299.
- [16] 刘少岗,李日中,王心悦,等.4D打印工艺参数对聚乳酸形状记忆特性的影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(9):51-56, 62.
- LIU Shaogang, LI Rizhong, WANG Xinyue, et al. Effect of 4D printing process parameters on shape memory properties of polylactic acid[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(9):51-56, 62.
- [17] 王紫阳,陈毅非,李海梅.工艺参数对聚乳酸线材熔融沉积尺寸的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(4):104-110.
- WANG Ziyang, CHEN Yifei, LI Haimci. Effect of process parameters on the deposition size of polylactic acid filament[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(4):104-110.
- [18] 廖学知,王洪波,李宝玉,等.新型零泊松比类蜂窝结构等效弯曲刚度研究[J]. *兵器装备工程学报*, 2022, 43(10):172-178.
- LIAO Xuezhi, WANG Hongbo, LI Baoyu, et al. Study on equivalent bending stiffness of a novel zero Poisson's ratio quasi-honeycomb structure[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(10):172-178.