

## LiCl 改性尼龙 6 的结晶行为及受限机制

胡孝迎<sup>1,2</sup>, 刘典新<sup>1,2</sup>, 何敏<sup>1,2</sup>, 郑强<sup>1,2</sup>, 于杰<sup>1,2</sup>, 鲁圣军<sup>1,2,\*</sup>

(1. 贵州大学 材料科学与冶金工程学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

**摘要:** 为了扩宽尼龙 6(PA6)的工程应用领域, 首先, 通过熔融挤出制备了 LiCl/PA6 复合材料; 然后, 利用 XRD、DSC、流变仪及电子拉伸试验机等研究了 LiCl 含量对 PA6 结晶行为和力学性能的影响及结晶的受限机制。结果表明: 随 LiCl 含量的增加, LiCl/PA6 复合体系的成核温度、晶体生长温度及熔融温度均向低温方向移动; 成核密度和速率均逐渐减小, 导致结晶能力下降, 结晶度由原来的 36.5% 降低为 5.6%;  $\gamma$  晶结晶度逐渐降低, 而  $\alpha$  晶结晶度先增大后减小,  $\gamma$  晶与  $\alpha$  晶发生转变。此外, LiCl/PA6 复合材料的拉伸强度和冲击强度均先增大后减小; 当 LiCl 含量为 6.0wt% 时, 冲击强度达到最大值 7.9 kJ/m<sup>2</sup>, 是纯 PA6 的冲击强度(5.5 J/m<sup>2</sup>)的 1.44 倍。

**关键词:** 熔融挤出; LiCl; 尼龙 6; 结晶行为; 受限机制

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)03-0495-08

尼龙 6 (Polyamide, PA6) 因具有良好的力学性能、热稳定性、抗蠕变性和低摩擦系数等优异性能而被广泛应用于电子、机械和包装等领域<sup>[1]</sup>。PA6 也常作为第三组分添加到其他聚合物(如聚丙烯、聚碳酸酯及聚氯乙烯等)中, 制备力学性能优良且阻隔性能较好功能材料<sup>[2-3]</sup>。但一些聚合物(如聚氯乙烯等)在较高加工温度下会发生分解, 因而降低 PA6 的熔点成为解决问题的关键。在酸碱理论中, 路易斯酸可以接受电子, 而 PA6 酰胺基团中的 O 原子和 N 原子都具有给出电子的能力, 因此 PA6 能够与路易斯酸发生络合作用, 继而影响 PA6 分子链间的氢键结构及结晶行为, 这为制备低熔点 PA6 提供了新的思路。

一些学者<sup>[4-7]</sup>通过 DSC 和 XRD 等表征手段研究了路易斯酸(CaCl<sub>2</sub>、LiCl、ZnCl<sub>2</sub> 及 GaCl<sub>3</sub> 等)改性 PA6 的结晶行为; 研究发现加入路易斯酸后, PA6 的熔点下降且结晶度降低, 而当路易斯酸过量后在 DSC 曲线上观察不到熔融结晶行为; 对此, 一些学者认为是这可能是由 PA6 呈无定形态引起的。聚合物材料的结晶过程十分复杂, 并且在结晶后形成晶区和非晶区共存的体系。目前, 对于半结晶聚合物的在线测试仪器主要有小角激光散射仪、热台

偏光显微镜、广角 X 射线衍射仪、小角 X 射线衍射仪、毛细管流变仪和旋转流变仪等。而在应变较小的前提下, 动态流变测试并不会破坏或影响材料本身的结构, 且流变表征参数对分子结构的改变很敏感, 所以流变测试很适合被用于研究聚合物结晶过程中的液-固转变<sup>[8-9]</sup>。

笔者利用易加工处理的熔融挤出法, 采用路易斯酸(CaCl<sub>2</sub> 和 LiCl)对 PA6 进行络合改性, 制备低熔点的改性 PA6。由于对 CaCl<sub>2</sub> 与 LiCl 使 PA6 结晶行为受限的机制知之甚少, 因此选用金属离子 LiCl 为研究模型, 通过对比 DSC 曲线并结合流变学方法研究 LiCl 改性 PA6 的结晶行为, 探讨 PA6 的受限机制。

## 1 实验原料及方法

### 1.1 实验原料

采用的实验原料有: PA6, 粒料, 牌号为 1013B, 黏均分子量为  $3.25 \times 10^4$ , 日本宇部公司; 无水 LiCl, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 样品制备

首先, 将无水 LiCl 置于 80 °C 的高速混合机中

收稿日期: 2015-05-29; 录用日期: 2015-07-17; 网络出版时间: 2015-07-27 08:29

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150727.0829.002.html

基金项目: 贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合 KY 字[2013]158); 贵州省教育厅研究生卓越人才计划(黔教研 ZYRC 字[2013]006 号)

通讯作者: 鲁圣军, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合物结构与性能。 E-mail: mm\_sjlu@gzu.edu.cn

**引用格式:** 胡孝迎, 刘典新, 何敏, 等. LiCl 改性尼龙 6 的结晶行为及受限机制[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 495-502. HU X Y, LIU D X, HE M, et al. Crystallization behaviors and confined mechanisms of LiCl modified polyamide 6[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 495-502 (in Chinese).

搅拌 40 min;然后,经 100 mm 筛过筛后得 LiCl 粉末;接着,将其置于 100 °C 的干燥箱中烘干 10 h;最后,在进行实验前将 PA6 置于 80 °C 的干燥箱中烘干 12 h,以除去水分。

不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的配方如表 1 所示。首先,将干燥后的 PA6 和 LiCl 粉末按表 1 中的配比混合均匀;而后,将混合物料在南京瑞亚高聚物制备有限公司的 TSE-40A 型同向双螺杆挤出机上挤出(主机螺杆转速为 160 r/min,加料速度为 8 r/min,各加热段温度分别为 200、205、210、215、220、225、230、235、240、240 °C),并牵引至切粒机上造粒,制得不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料;接着,将制备好的物料在 80 °C 的干燥箱中干燥 12 h;随后,在震德塑料机械厂有限公司的 CJ80MZ-NC II 型注塑机上注塑成样条(注塑压力为 45~60 MPa,注射速度为 40~70 mm/s,各区间温度介于 210~230 °C 范围内,冷却时间为 10~15 s);最后,将注塑成型的样条在恒温生化箱(温度为 23 °C,相对湿度为 80%)中放置 24 h,消除内应力以用于 DSC、XRD 和力学性能测试。另外,采用热压法(温度为 230 °C,压力为 10 MPa,时间为 15 min)将 LiCl/PA6 复合材料制成直径为 25.0 mm、厚度为 1.5 mm 的圆片,用于动态流变测试。

表 1 不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的配方

Table 1 Compositions of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

Number	Content/wt%	
	PA6	LiCl
1	100.0	0
2	98.5	1.5
3	97.0	3.0
4	95.5	4.5
5	94.0	6.0
6	92.5	7.5

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 XRD 分析

利用日本理学电机株式会社的 D/MAX-2200 型广角 X 射线衍射仪进行测试。测试采用 Cu K $\alpha$  辐射,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,记录  $2\theta$  介于 0°~40°范围内的连续扫描谱图。

### 1.3.2 DSC 分析

采用美国 TA 公司的 Q2000 型差热扫描量热

仪进行测试。在氮气保护下,首先将 LiCl/PA6 复合材料快速升温至 250 °C,恒温 5 min 消除材料的热历史;然后,先以 5 °C/min 的速率降至 80 °C,再以 5 °C/min 的速率升温到 250 °C 使材料熔融,记录降温与升温过程中热焓  $\Delta H$  随时间  $t$  的变化。

### 1.3.3 流变性能测试

利用美国 TA 公司的 ARES-G2 型应力控制型旋转流变仪,在平行板模式下对复合材料进行应变、温度和频率扫描。应变扫描的测试温度为 230 °C,频率为 10 rad/s,应变扫描范围为 0.1%~200.0%。温度扫描的频率  $\omega$  为 10 rad/s,应变为 0.5%,扫描时先在 230 °C 下保温 5 min,再以 5 °C/min 的降温速率降至 80 °C。频率扫描的测试温度为 230 °C,频率扫描范围为 0.1~500 (°)/s,应变为 2%。

### 1.3.4 FTIR 分析

采用热压片法制备测试样片,试样经 KBr 压片后,在美国 Thermo 公司的 NEXUS 670 型傅里叶红外分光光度计上进行测试,扫描范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次。

### 1.3.5 力学性能测试

采用济南耐而试验机有限公司的 WDW-10C 型万能试验机,按 GB/T 1040—2006<sup>[7]</sup> 进行拉伸性能测试,拉伸速率为 50 mm/min,取 5~8 根样条实验数据的平均值作为测试结果。

缺口冲击强度测试参照 GB/T 1843—2008<sup>[11]</sup>,在东莞源科检测仪器有限公司的 k-5033 型冲击试验机上进行,通过万能制样机制得 V 型缺口试样,缺口深度为 2 mm、尖角半径为 0.25 mm,冲击速率为 3.5 m/s,取 5~8 根样条实验数据的平均值作为测试结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结晶性能

图 1 为纯 LiCl 和不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的 XRD 谱图。由图 1(b)可知,位于 21° 处的尖锐衍射峰对应 PA6 中  $\gamma$  晶的(001)晶面,而位于 20° 处的衍射峰对应 PA6 中  $\alpha$  晶的(200)晶面,位于 24° 处的衍射峰对应 PA6 中  $\alpha$  晶的(002)和(202)晶面<sup>[12-13]</sup>。由图 1(a)中纯 LiCl 的 XRD 谱图可知,LiCl 在 30.0°、32.9° 和 34.8° 处存在特征衍射峰;而由图 1(b)可知,所有 LiCl/PA6 复合材料中均未发现 LiCl 的特征峰。这表明 LiCl 不是以无机

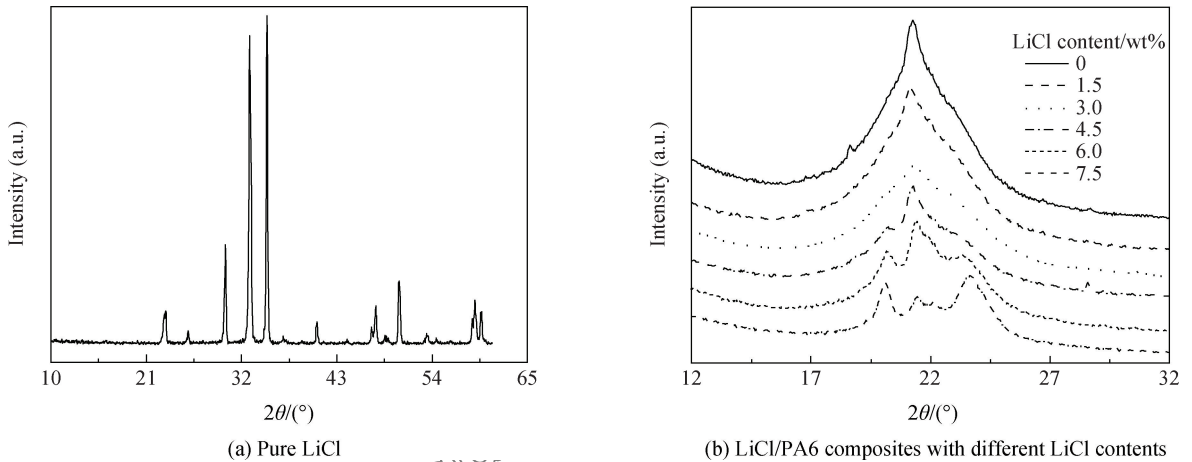


图 1 纯 LiCl 和不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of pure LiCl and LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

粉体的形式存在于复合材料中的, 而是与 PA6 发生了配位反应, 并且反应完全。

### 2.2 结晶熔融行为

为研究 LiCl 含量对 PA6 中  $\gamma$  晶与  $\alpha$  晶晶体结构与结晶度的影响, 对复合材料的 XRD 数据进行拟合处理<sup>[14]</sup>。图 2 为 PA6 的分峰拟合曲线。PA6 中  $\gamma$  晶和  $\alpha$  晶的结晶度及总结晶度分别为

$$X_{c-\alpha} = \frac{A_{\alpha\text{-form}}}{A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}} + A_{\text{mes-form}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{c-\gamma} = \frac{A_{\gamma\text{-form}}}{A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}} + A_{\text{mes-form}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$X_c = \frac{A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}}}{A_{\alpha\text{-form}} + A_{\gamma\text{-form}} + A_{\text{mes-form}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $X_{c-\alpha}$ 、 $X_{c-\gamma}$  和  $X_c$  分别为  $\alpha$  晶、 $\gamma$  晶的结晶度和总结晶度;  $A_{\alpha\text{-form}}$ 、 $A_{\gamma\text{-form}}$  和  $A_{\text{mes-form}}$  分别为  $\alpha$  晶、 $\gamma$  晶衍射峰和无定形峰的总面积。

不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的结晶度如表 2 所示。可见, 随着 LiCl 含量增加, LiCl/PA6 复合材料的总结晶度减小。这是因为 LiCl 与 PA6 的络合反应破坏了 PA6 分子间的氢键, 络合物的形成严重限制了 PA6 分子链的运动, 进而使得 PA6 结晶困难。同时,  $\alpha$  晶较  $\gamma$  晶更为稳定<sup>[15]</sup>, 使得在 PA6 结晶困难时更倾向于形成  $\alpha$  晶,  $\gamma$  晶与  $\alpha$  晶发生转变。因此, 随着 LiCl 含量的增加, LiCl/PA6 复合材料的  $\gamma$  晶结晶度逐渐下降,  $\alpha$  晶结晶度呈现出先增加后降低的趋势。

图 3 为不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的结晶和熔融曲线, 相关 DSC 数据如表 3 所示。由图 3 可知, 当 LiCl 含量低于 4.5wt% 时, 随 LiCl 含量增加, 复合材料的熔融温度  $T_m$  向低温方向移动。另外, 当 LiCl 含量小于 4.5wt% 时, 复合材料出现双重熔融行为; 而当 LiCl 含量大于 4.5wt% 时, 复合材料的双重熔融行为消失。结合 XRD 谱图的分析结果可知, LiCl/PA6 复合材料的双重熔融行为主

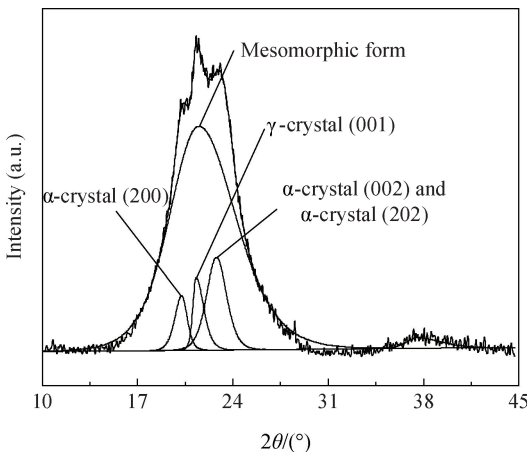


图 2 PA6 的分峰拟合曲线

Fig. 2 Peak-differentiating and imitating curves of PA6

表 2 不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的结晶度  
Table 2 Crystallinities of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

LiCl content/wt%	$X_{c-\gamma}/\%$	$X_{c-\alpha}/\%$	$X_c/\%$
0	29.8	6.7	36.5
1.5	20.9	9.8	30.7
3.0	11.3	11.4	22.7
4.5	4.3	7.9	12.2
6.0	3.4	5.6	9.0
7.5	1.8	3.8	5.6

Notes:  $X_{c-\alpha}$ —  $\alpha$ -crystal crystallinity;  $X_{c-\gamma}$ —  $\gamma$ -crystal crystallinity;  $X_c$ — Total crystallinity.

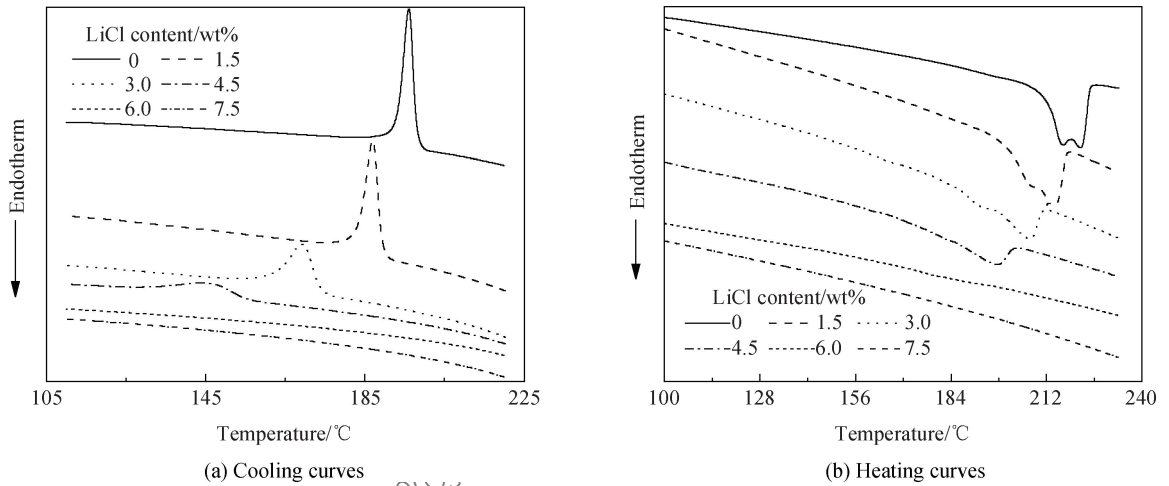


图3 不同LiCl含量的LiCl/PA6复合材料的结晶和熔融曲线  
Fig. 3 Cooling and heating curves of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

表3 不同LiCl含量的LiCl/PA6复合材料的DSC数据

Table 3 DSC data of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

LiCl content/wt%	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$	$T_p/^\circ C$	$T_s/^\circ C$	$T_m/^\circ C$	$D/^\circ C$	$X_c/\%$
0	51.54	196.08	198.02	222.07	1.94	37.11
1.5	54.60	187.00	189.35	212.11	2.35	33.61
3.0	35.54	169.36	173.79	206.63	4.43	18.25
4.5	26.11	146.15	155.08	196.19	8.93	7.43

Notes:  $\Delta H$ —Melting enthalpy;  $T_p$ —Crystallization peak temperature;  $T_s$ —Onset crystallization temperature;  $T_m$ —Melting temperature;  $D$ —Crystallization half width,  $D = T_s - T_p$ ;  $X_c$ —Crystallization degree.

要由其在高温时形成 $\alpha$ 晶、在低温时形成 $\gamma$ 晶引起的<sup>[15]</sup>。随LiCl含量增加,PA6结晶行为受限严重,结晶热流变小,以至于DSC检测不出形成少量 $\gamma$ 晶时引起的热流,导致DSC曲线上的双重熔融峰消失。

另外,复合材料的起始结晶温度 $T_s$ 、结晶峰温 $T_p$ 与结晶度均随LiCl含量的增加而降低,而结晶半峰宽 $D$ 表现出增大的趋势。复合材料的 $T_s$ 和 $T_p$ 均向低温方向移动主要是由结晶不完善程度增大及结晶度降低引起的, $D$ 表征晶体粒径分布的宽窄,其值越大,粒径分布越宽,结晶越不完善<sup>[16]</sup>。

由此可知,随着LiCl含量的增加,PA6结晶愈发困难,结晶不完善程度增大。这可能是由于一方面LiCl中的 $Li^+$ 与PA6中的酰胺基团发生络合反应,破坏能促进PA6结晶的氢键,并释放出游离的N—H;另一方面, $Li^+$ 与PA6反应形成的络合物限制了PA6分子间链段的运动,链段运动时阻力增大,使PA6分子链结晶时难于排入晶格,结晶行为受到限制。

### 2.3 动态温度扫描

不同LiCl含量的LiCl/PA6复合材料的非等温

结晶曲线如图4所示。可见,随温度降低,LiCl/PA6复合材料的储能模量 $G'$ 首先缓慢增大(AB段),然后迅速增大(BC段),接着缓慢增大(CD段),最后趋于不变。按照Teh理论<sup>[17]</sup>,PA6在B点时开始成核,而在C点时成核基本完成,此后,形成的晶体不断长大,在D点后,PA6的结晶基本

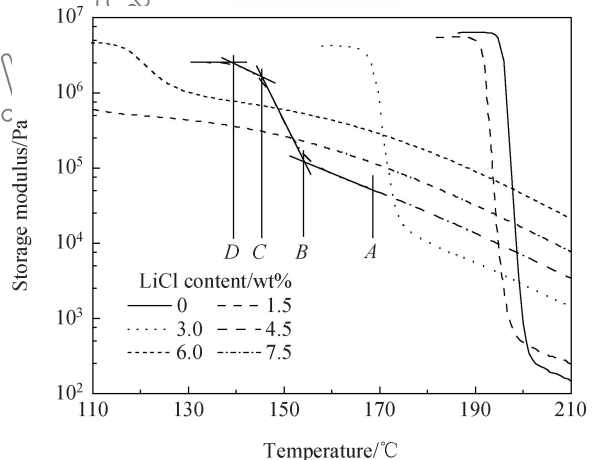


图4 不同LiCl含量的LiCl/PA6复合材料的非等温结晶曲线

Fig. 4 Non-isothermal crystallization curves of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

完成。

利用多项式拟合后, 可算得不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料非等温结晶行为的流变数据, 如图 5 所示。可见, 随 LiCl 含量的增加, LiCl/PA6 复合体系的成核温度  $T_b$ 、晶体的形成及生长温度  $T_c$  均表现出逐渐降低的趋势。PA6 成核密度逐渐降低, 表明结晶的不完善程度增大。另外, 随 LiCl 含量的增加, PA6 的成核速率( $BC$  段的斜率)及晶体形成和生长速率( $CD$  段的斜率)均呈减小趋势。

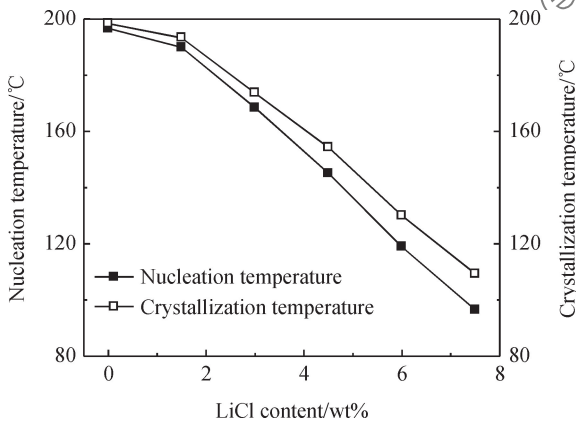


图 5 不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料非等温结晶行为的流变数据

Fig. 5 Rheology data for non-isothermal crystallization behaviors of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

结合 DSC 的分析结果可知, 当 LiCl 含量低于 6.0wt% 时, 通过 DSC 测得的  $T_s$ 、 $T_p$  与通过流变学方法测得的  $T_b$ 、 $T_c$  基本相同, 这表明当 LiCl 含量低于 6.0wt% 时, 通过 DSC 与流变学方法研究所得的复合材料结晶行为基本一致。而当 LiCl 含量大于 6.0wt% 时, PA6 的结晶行为受限严重, 结晶热流较小, DSC 测试的误差较大, 而利用流变学方法可以精确地反映模量的变化。因此, 在 PA6 结晶行为受限严重时, 利用流变学方法研究复合材料的结晶行为不失为一个较有效的方法。

### 2.4 表面极性基团

图 6 为 PA6 和 7.5wt% LiCl/PA6 复合材料的 FTIR 谱图。可知, 在 PA6 的 FTIR 谱图中,  $1529\text{ cm}^{-1}$  处为 C—N 的伸缩振动峰,  $1640\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的伸缩振动峰,  $3300\text{ cm}^{-1}$  处为氢键 N—H 的伸缩振动峰,  $3400\text{ cm}^{-1}$  处为游离 N—H 的伸缩振动峰<sup>[18-19]</sup>。加入 LiCl 后,  $3300\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰减弱, 在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰增

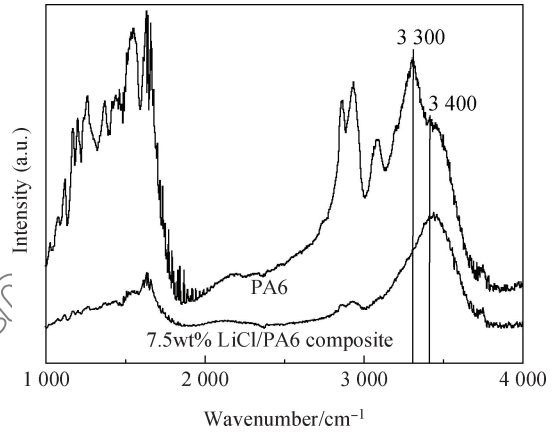


图 6 PA6 和 7.5wt% LiCl/PA6 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PA6 and 7.5wt% LiCl/PA6 composite

强。这是因为在 PA6 中, C 和 H 原子没有参与配对的孤对电子, 而 O 原子有 2 个孤对电子, 属于  $sp^2$  杂化, N 原子有 1 个孤对电子, 属于  $2p_z^2$  杂化, 因此  $Li^+$  有 2 种参与配位的可能; 而在平面构型的酰胺基团中, C、O 和 N 原子  $2p_z$  轨道的重叠会降低 N 原子上的电子云密度, 从而有利于  $Li^+$  进攻羰基上的 O 原子并发生络合, 进而破坏 PA6 分子间的氢键。而在自由环境下, PA6 利用羰基和胺基形成氢键, 从而使 PA6 易结晶化<sup>[20]</sup>。当加入 LiCl 后, PA6 分子中缔合态的 N—H 减弱, PA6 分子间的氢键被破坏, 使得 PA6 结晶行为受限。

### 2.5 动态流变性能

不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的储能模量  $G'$ -应变  $\gamma$  曲线如图 7 所示。可见, 在线性黏弹

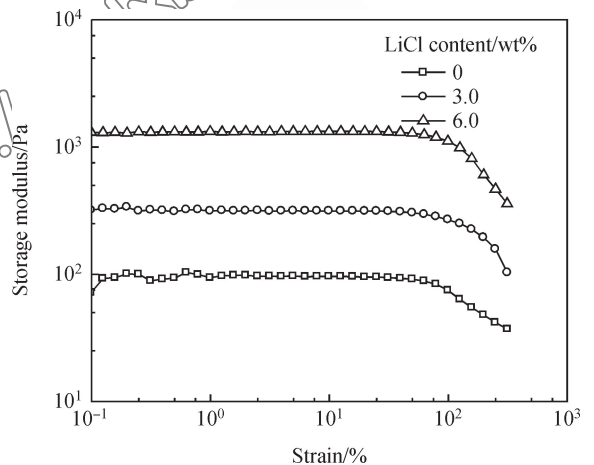


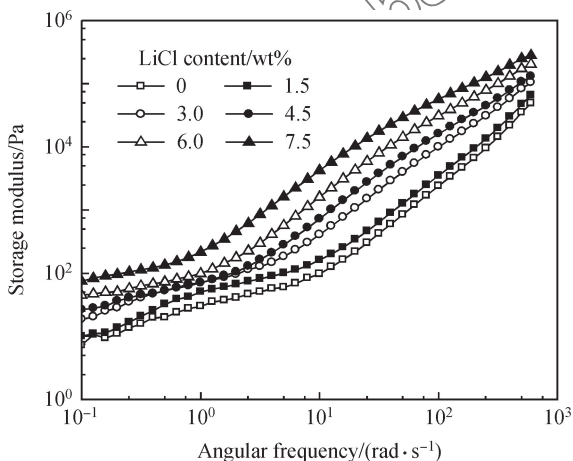
图 7 不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的储能模量-应变曲线

Fig. 7 Storage modulus-strain curves of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

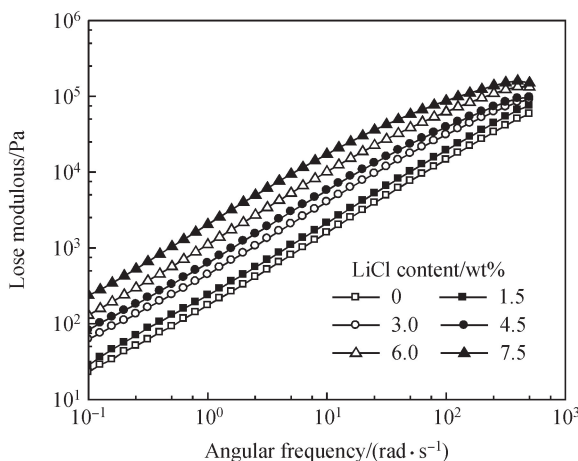
区, LiCl/PA6 复合材料的  $G'$  随着 LiCl 含量的增加而增加;这是因为 LiCl 与 PA6 发生配位反应,在复合材料中形成了缠结度较高的结构。当  $\gamma$  超过临界应变  $\gamma_c$ (即  $G'$  下降了 5%)后,随  $\gamma$  增加,  $G'$  非线性下降,出现“Payne”效应<sup>[21]</sup>,  $G'$  下降与复合材料网络结构的破坏和重组相关<sup>[22]</sup>。随 LiCl 含量的增加,复合材料的  $\gamma_c$  显现出增大的趋势。这主要是因为在线性黏弹区,复合材料的结构未被破坏,  $G'$  不发生改变;而当  $\gamma$  超过  $\gamma_c$  后,复合材料的结构被破坏,  $G'$  开始下降;加入 LiCl 后,由于复合材料中发生了络合反应,使分子链的缠结程度增大,需较大能量才能破坏复合材料的结构,所以表现出  $\gamma_c$

随 LiCl 含量增加而增大的趋势。为了保证在线性黏弹区进行实验,选择  $\gamma$  为 2% 进行动态流变实验。

由于分子间链段相互缠结,单个分子链不能整体发生移动,只能依靠链段的运动,这种流动特性和聚合物的分子结构密不可分。不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的储能模量-角频率曲线和损耗模量  $G''$ -角频率曲线如 8 所示。可知,随 LiCl 含量增加, LiCl 与 PA6 的络合反应程度逐渐增大,分子链的缠结程度也增大,在熔体内分子间链段运动时受到的摩擦力增大,流动阻力增大,从而在整个交变应力作用阶段内都表现出  $G''$  增大的现象,如图 8(b) 所示。



(a) Storage modulus-angular frequency curves



(b) Loss modulus-angular frequency curves

图 8 不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的储能模量-角频率曲线和损耗模量-角频率曲线

Fig. 8 Storage modulus-angular frequency curves and loss modulus-angular frequency curves of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

另外,复合材料的  $G'$  在低频区出现平台,且随 LiCl 含量的增加而向低频区移动。这主要是因为 PA6 链段间缠结程度较低,链段容易松弛,因而在频率较低时,链段能够跟得上作用力的变化,从而在曲线上表现为低频区的平台;而 LiCl 的加入破坏了 PA6 分子间的氢键结构,形成了缠结程度更高的结构,从而使复合材料中的链段运动受到限制,松弛困难,这导致 PA6 在结晶时难以排入晶格,结晶行为受限。

2.6 力学性能

不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度如图 9 所示。可见,随着 LiCl 含量的增加, LiCl/PA6 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度均表现出先增大后减小的趋势;当 LiCl

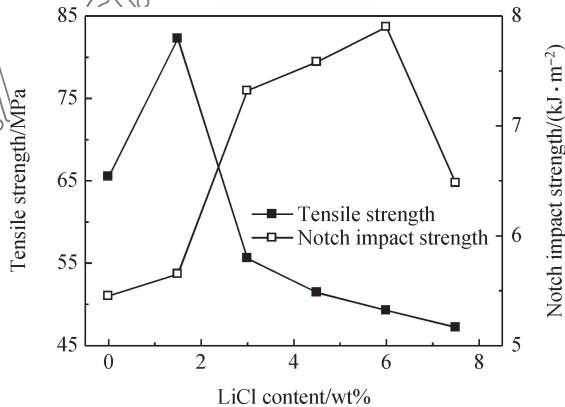


图 9 不同 LiCl 含量的 LiCl/PA6 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度

Fig. 9 Tensile strength and notch impact strength of LiCl/PA6 composites with different LiCl contents

含量为 1.5wt% 和 6.0wt% 时, LiCl/PA6 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别达到最大值 82.2 MPa 和 7.9 kJ/m<sup>2</sup>, 与纯 PA6 的拉伸强度(65.5 MPa)和冲击强度(5.5 kJ/m<sup>2</sup>)相比, 分别提高了 25% 和 44%。结合 XRD 分析结果可知, 可能是  $\alpha$  晶有助于提高复合材料的力学性能。另外, 结合图 8 可知, 尽管 LiCl 的加入破坏了 PA6 分子间的氢键, 降低了结晶度, 但 LiCl 与 PA6 的络合作用使复合材料中形成了更稳定且缠结度更高的结构, 因此与纯 PA6 相比, LiCl/PA6 复合材料的力学性能有显著提高。

### 3 结 论

(1) 随着 LiCl 含量的增加, 尼龙 6 (Polyamide, PA6) 的成核温度和晶体生长温度均显著降低, 成核密度和成核速率也逐渐减小。复合材料的总结晶度显著下降, LiCl/PA6 复合材料的  $\gamma$  晶结晶度逐渐降低,  $\alpha$  晶结晶度呈先增加后降低的趋势,  $\gamma$  晶与  $\alpha$  晶发生转变, PA6 的结晶行为受限。

(2) 当 LiCl 含量大于 4.5wt% 时, 在 DSC 曲线上的结晶熔融峰消失; 这是因为在 PA6 结晶行为受限严重时, 结晶热流较小, 测试误差较大, 而流变学方法可以灵敏地反映结晶行为受限严重时体系中模量的变化, 比 DSC 更为准确和敏感。在研究 LiCl 改性 PA6 的结晶行为及受限机制时, 动态流变学方法不失为一个较有效、较客观的方法。

(3) 加入 LiCl 后, 一方面 LiCl 与 PA6 中羰基上的 O 原子发生络合反应, 破坏了有助于 PA6 结晶的氢键, 并且释放出游离的 N—H; 另一方面 LiCl 与 PA6 反应, 形成了缠结度更高且更稳定的络合物, 从而限制了 PA6 链段的运动, 链段松弛的流动阻力增大, 发生“Payne”效应的临界应变增大, 导致 PA6 结晶时排入晶格困难。两者的协同作用使得 PA6 的结晶行为受限, 力学性能提高。

### 参考文献:

[1] 徐丽华, 邱丽, 杨永珍, 等. 多壁碳纳米管/尼龙 6 复合材料的液相共混法制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2): 73-78.  
XU L H, QIU L, YANG Y Z, et al. Liquid blending preparation and properties multiwalled carbon nanotubes/polyamide 6 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2): 73-78 (in Chinese).

[2] ZHANG J M, ZHU M Y, LIAN Z X, et al. Influencing on

structure and mechanical properties of PA6/PP blends for different graft yield compatibilizer[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193: 533-536.

- [3] 刘典新, 郑强, 李诚, 等. 氯化钙对尼龙 6/马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物共混体系形态与结晶行为影响的流变学分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(7): 90-95.  
LIU D X, ZHENG Q, LI C, et al. Effect of calcium chloride on morphology and crystallization behavior of polyamide6/maleic anhydride grafting ethylene-octene copolymer compounds by dynamic rheological method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(7): 90-95 (in Chinese).
- [4] WEI W, QIU L, WANG X L, et al. Drawing and tensile properties of polyamide 6/calcium chloride composite fibers[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(6): 1841-1850.
- [5] 黄保贵, 陶栋梁, 徐怡庄, 等. 聚己内酰胺-锌盐相互作用的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 506-508.  
HUANG B G, TAO D L, XU Y Z, et al. Interaction between polyamide and zinc salt[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(3): 506-508 (in Chinese).
- [6] SREEKANTHA K, PREDEEP P. Structure analysis of iodine doped polyamide nylon 6 complex films by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction studies[J]. AIP Advances, 2011, 1391(1): 128-130.
- [7] LU S J, ZHOU Z M, YU J, et al. Study on the influence of crystal structures on the performance of low melting polyamide6 [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(2): 157-162.
- [8] GARCIA-GUTIERREZ M C, HERNANDEZ J J, NOGALES A, et al. Influence of shear on the templated crystallization of poly (butylene terephthalate)/single wall carbon nanotube nanocomposites[J]. Macromolecules, 2008, 41(3): 844-851.
- [9] CHEN Q, FAN Y R, ZHENG Q. Rheological scaling and modeling of shear-enhanced crystallization rate of polypropylene[J]. Rheological Acta, 2006, 46(2): 305-316.
- [10] 全国塑料制品标准化技术委员会. 塑料 拉伸性能的测定: GB/T 1040—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
Committee of National Standardization for Plastics Products. Plastic—Determination of tensile properties: GB/T 1040—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [11] 全国塑料制品标准化技术委员会. 塑料 悬臂冲击强度的测定: GB/T 1843—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.  
Committee of National Standardization for Plastics Products. Plastics—Determination of Izod impact strength: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [12] SHAO X L, WEI Y F, WU L, et al. Studies on crystal morphology and crystallization kinetics of polyamide 66 filled with CaCO<sub>3</sub> of different sizes and size distribution[J]. Polymer-

- Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(6): 590-596.
- [13] ZHANG Y, HAO L, HU G. Investigations of the non-isothermal crystallization behavior of polyamide 6/polyethylene-octene/organomontmorillonite nanocomposites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(8): 780-785.
- [14] HO J C, WEI K H. Induced  $\gamma \rightarrow \alpha$  crystal transformation in blends of polyamide 6 and liquid crystalline copolyester[J]. Macromolecules, 2000, 33(14): 5181-5186.
- [15] WENG W G, CHEN G H, WU D J. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foiled graphite nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44(26): 8119-8132.
- [16] MAI B, LI Z, LIU R, et al. Confined crystallization of core-forming blocks in nanoscale self-assembled micelles of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*b*-poly(ethylene oxide) in aqueous solution[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(11): 299-310.
- [17] TEH J W, BLOM H P, RUDIN A. A study on the crystallization behaviour of polypropylene, polyethylene and their blends by dynamic mechanical and thermal methods[J]. Polymer, 1994, 35(8): 1680-1687.
- [18] VASANTHAN N R, SALEM D. FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 7(5): 536-547.
- [19] WU Q, LIU X, WU Q, et al. FT-IR spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43(8): 2445-2449.
- [20] RAMIRO J, EGUIAZABAL J I, NAZABAL J. Structure and mechanical properties of blends of poly(ether imide) and an amorphous polyamide[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(2): 458-467.
- [21] PAYNE A R, WHITTAKER R E, SMITH J F. Effect of vulcanization on the low-strain dynamic properties of filled rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1972, 16(5): 1191-1212.
- [22] WANG S F, SHEN L, ZHANG W D, et al. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(6): 3067-3072.

### Crystallization behaviors and confined mechanisms of LiCl modified polyamide 6

HU Xiaoying<sup>1,2</sup>, LIU Dianxin<sup>1,2</sup>, HE Min<sup>1,2</sup>, ZHENG Qiang<sup>1,2</sup>, YU Jie<sup>1,2</sup>, LU Shengjun<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Materials and Metallurgical, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

**Abstract:** In order to broaden the engineering application areas of polyamide 6 (PA6), LiCl/PA6 composites were prepared by melting extrusion firstly. Then, the effects of LiCl content on crystallization behaviors and mechanical properties of PA6 as well as the restricted mechanisms of crystallization were investigated by XRD, DSC, rheometer and electronic tensile testing machine et al. The results show that with LiCl content increasing, the temperature of nucleation, the growth temperature and melt temperature of spherulites of LiCl/PA6 composite systems all move toward low temperature direction; the density and rate of nucleation both decrease gradually, which leads to the decrease of crystallization ability, and the crystallinity decreases from the original 36.5% to 5.6%; the crystallinity of  $\gamma$ -crystal decreases gradually, while the crystallinity of  $\alpha$ -crystal initially increases and then decreases, transformation occurs between  $\gamma$ -crystal and  $\alpha$ -crystal. In addition, the tensile strength and impact strength of LiCl/PA6 composites both increase firstly and then decrease, when LiCl content is 6.0wt%, impact strength reaches the maximum 7.9 kJ/m<sup>2</sup>, which is 1.44 times of the impact strength of pure PA6 (5.5 kJ/m<sup>2</sup>).

**Keywords:** melt extrusion; LiCl; polyamide 6; crystallization behaviors; restricted mechanisms