

高分子量聚酰胺 6 对聚酰胺 6 共聚纤维性能影响探究

马 驰

海阳科技股份有限公司, 江苏 泰州 225300

摘要:为克服常规聚酰胺 6(PA6)中酰胺键(—CO—NH—)之间形成的强氢键作用对分子链取向的抑制,提高纤维力学性能,在常规 PA6 中添加一定量的高分子量聚酰胺 6(HmwPA6)制备 PA6 共聚树脂,然后通过熔融纺丝制备 PA6 共聚纤维,并对其力学性能、动态热力学性能及微观结构进行表征,发现:一定量的 HmwPA6 可促进分子链的缠结,诱导纤维取向度和结晶度增加,提高纤维力学性能。当 HmwPA6 质量分数为 3%时,纤维分子链取向度最高,断裂强度增至 6.55 cN/dtex,断裂伸长率提升到 25.21%。研究结果可为后续的产业化工生产提供参考。

关键词: PA6; HmwPA6; 共聚树脂; 共聚纤维; 力学性能; 动态热力学性能; 微观结构

中图分类号: TQ 342+.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7093(2026)03-0051-08

Investigation into impact of high-molecular-weight polyamide 6 on the performance of polyamide 6 copolymer fibers

Ma Chi

Haiyang Technology Co., Ltd., Taizhou 225300, Jiangsu, China

Abstract: To overcome the strong hydrogen bonding effects between amide bonds (—CO—NH—) in conventional polyamide 6 (PA6) which inhibited molecular chain orientation, and improve the improvement of mechanical properties, a certain amount of high-molecular-weight polyamide 6 (HmwPA6) was added into conventional PA6 to prepare PA6 copolymer resin. The PA6 copolymer fibers were then produced via melt spinning, and their mechanical properties, dynamic thermomechanical properties, and microstructure were characterized. Results showed that, a certain amount of HmwPA6 could promote molecular chain entanglement, increase fibers orientation degree and crystallinity, and thus improve mechanical properties. When the mass fraction of HmwPA6 was 3%, the fiber molecular chain orientation degree reached the maximum, with the breaking strength increased to 6.55 cN/dtex and the breaking elongation increased to 25.21%. The findings can provide references for subsequent industrial production.

Keywords: PA6; HmwPA6; copolymer resin; copolymer fiber; mechanical property; dynamic thermomechanical property; microstructure

收稿日期: 2025-03-17

作者简介: 马驰,男,1987年生,高级工程师,主要从事锦纶聚合、纺丝、捻织及浸胶等项目的建设与管理,327678053@qq.com

作为世界首个合成纤维品种,聚酰胺 6(PA6)纤维具有力学强度高,抗拉伸、韧性及耐磨性好等优良特性,在产业用纺织品领域应用广泛,其可制成作训服、降落伞、安全带、轮胎帘子线、传送带、帐篷、缆绳等产品。常见 PA6 的相对分子质量在 15 000~18 000^[1]。由于其相对分子质量不高,所以纺丝过程中难以形成高取向结构,这便导致了纤维力学性能远低于理论水平。

本研究将在常规 PA6 中添加一定量的高分子量聚酰胺 6(HmwPA6),制备 PA6 共聚树脂,再通过熔融纺丝法制备 PA6 共聚纤维,并对纤维的力学性能、动态热力学性能,以及微观结构等进行表征,以期为后续的产业化生产提供参考。

1 PA6 共聚树脂的制备

1.1 原料及仪器

试验使用的常规 PA6 和 HmwPA6 均由海阳科技股份有限公司提供,其相对黏度(η_r)分别为 2.85 和 3.45,数均分子量(M_n)分别为 1.70×10^4 g/mol 和 2.14×10^4 g/mol。

试验用仪器如表 1 所示。

表 1 试验仪器

Tab. 1 Test instruments

名称	型号	厂家
电子天平	ME104E	METTLER TOLEDO, USA
傅里叶红外光谱仪	Nicolet 6700	Thermo Fisher, America
高温旋转流变仪	MCR702	Anton Paar, Austria
差示扫描量热仪	DSC1	METTLER TOLEDO, USA
真空转鼓烘箱	JM-500ZDGX	上海金玛电光技术研究所
双螺杆造粒机	CET PLUS	科倍隆(南京)机械有限公司
熔融纺丝机	定制	江苏省靖江市永宏化纤设备厂
纤维强力仪	YG029	常州市大华电子仪器
纤维双折射测量仪	SSY-KN	上海东华凯利新材料科技有限公司
广角 X 射线衍射仪	D/max 2550VB/PC	Rigaku, Japan
动态热机械分析仪	DMA1	METTLER TOLEDO, USA

1.2 制备

采用熔融共混挤出法制备 PA6 共聚树脂。先将常规 PA6 及 HmwPA6 树脂在 JM-500ZDGX 型真空转鼓烘箱中充分干燥。树脂干燥程序为:4 h 内从室温匀速升温至 90 ℃,保持 14 h,以充分预结晶;接着,3 h 内再匀速升温至 120 ℃,并在 120 ℃下真空干燥 17 h,以充分去除结晶水;最后,3 h 内自然降温至 50 ℃。然后,通过双螺杆造粒机熔融共混,制备如表 2 所示的含不同质量分数 HmwPA6 的 PA6 共聚树脂(简称为 HPA6 树脂),树脂样品名称中的百分数即为 HPA6 树脂中 HmwPA6 的质量分数。双螺杆造粒机长径比为 48:1。熔体经机头挤出后过水冷却,然后经切粒机切粒,收集备用。

表 2 制备的 HPA6 树脂

Tab. 2 Prepared HPA6 resins

树脂样品	$m(\text{PA6}) : m(\text{HmwPA6})$
HPA6-1%	99:1
HPA6-2%	98:2
HPA6-3%	97:3
HPA6-4%	96:4
HPA6-5%	95:5

2 HPA6 纤维的制备

采用熔融纺丝法将干燥的 HPA6 树脂制备成 HPA6 纤维。纤维成形过程如图 1 所示,不锈钢过滤网 400 目(即孔径约 38 μm),12 孔喷丝板(孔规格 0.4 mm×1.2 mm),设置纺丝温度 270~290 ℃,计量泵排量 1.8 mL/r、转速 12 r/min,一级牵伸温度 70 ℃,二级牵伸温度 160 ℃,热定型温度 190 ℃,卷绕速度 2 825 m/min。所得 HPA6 纤维也采用 HPA6-x 的方式表示。

常规 PA6 纤维(即 HPA6-0%纤维)也采取相同的工艺制备。

3 纤维性能及分析

3.1 力学性能

力学性能是纤维重要的品质指标,其对纤维产品及其后续加工均有重要影响。图 2 为制备的 HPA6 纤维的拉伸应力-应变曲线。制备的 HPA6 纤

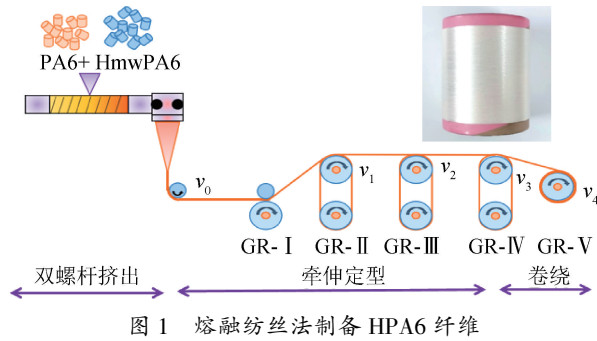


图 1 熔融纺丝法制备 HPA6 纤维
Fig. 1 Preparation of HPA6 fibers with melt spinning

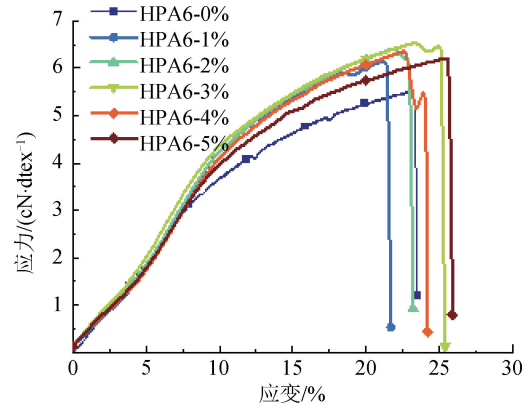


图 2 HPA6 纤维的拉伸应力-应变曲线
Fig. 2 Tensile stress-strain curves of HPA6 fibers

维相关线密度、断裂强度及断裂伸长率等一并列于表 3 中。

表 3 HPA6 纤维的线密度及力学性能参数

Tab. 3 Linear density and mechanical property parameters of HPA6 fibers

纤维样品	线密度/dtex	断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	断裂强度 CV 值/%	断裂伸长率/%	断裂伸长率 CV 值/%
HPA6-0%	85.15	5.54	2.50	22.94	9.58
HPA6-1%	82.53	6.15	2.63	21.70	9.01
HPA6-2%	81.87	6.44	3.31	23.19	9.62
HPA6-3%	82.05	6.55	2.95	25.21	9.08
HPA6-4%	81.78	6.39	2.99	23.85	6.57
HPA6-5%	82.09	6.22	4.34	26.07	8.76

表 3 中, HPA6 纤维的线密度均在 80 dtex 以上, 比一般的民用丝 (30 dtex) 粗得多, 这拓宽了 PA6 纤维的应用, 如除了纺织服装领域外, 还可作为工业丝用于工业领域。此外, 由图 2 和表 3 可知, 随着 HmwPA6 质量分数的增大, 纤维的断裂强度呈现先增大后减小的趋势, 断裂伸长率整体呈增长趋势。这主要与 HmwPA6 分子链较长, 分子链间的缠结作用强, 分子链滑移受到抑制有关。但当 HmwPA6 的质量分数超过一定值后, 部分长分子链在基体中无法充分分散, 在相同的牵伸作用下较难取向和结晶, 故形成了应力缺陷, 导致纤维力学性能

下降。

作为半结晶性聚合物, PA6 在无应力或无流动的条件下极易形成球晶, 但较高的结晶度与较大的球晶体积对 PA6 的抗冲击性能存在不利影响。牵伸能诱导球晶变形, 即随着牵伸倍数的增加, 球晶中的片晶会发生倾斜和转动, 进而形成由取向的折叠链片晶和片晶之间的伸直链段共同组成的微纤结构^[2]。利用 SEM 观察 HPA6-3% 纤维断面 (图 3) 发现, 纤维呈韧性断裂, 其拉伸断面上出现了比纤维更小一级的微纤结构, 说明纤维制备过程中已进行了一定程度的取向。

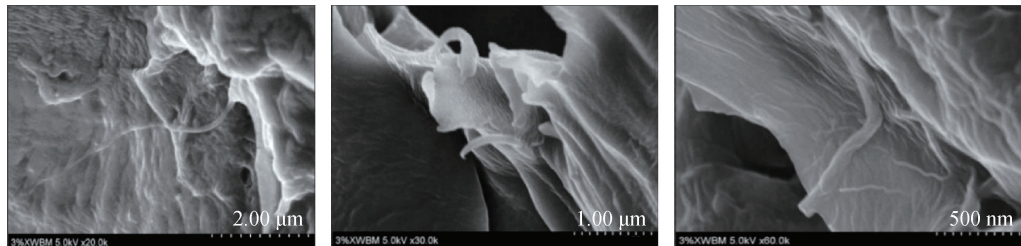


图 3 HPA6-3% 纤维拉伸断裂后断面的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of cross-section after the HPA6-3% fiber tensile fracture

3.2 动态热力学性能

图4分别为 HPA6 纤维储能模量(E')、损耗模量(E'')及损耗角正切值($\tan \delta$)随温度变化的曲线。对于半结晶高分子, E' 主要反映高分子晶区的性能,包括结晶度、结晶区域中的链迁移率和晶体厚度等, E'' 主要反映非晶区中分子链的运动能力^[3-5]。由图4a)可以明显看出,随着 HmwPA6 质量分数的增大, E' 整体呈现出先增大后减小的趋势。由图4b)可以看出,当 HmwPA6 的质量分数从0增大到3%时, E'' 呈增大的变化趋势,这主要与 HmwPA6 可增强纤维中分子链的缠结作用,分子链间的截面摩擦提高,损耗模量增大有关。当质量分数大于3%时, E'' 呈降低趋势,原因主要与长分子链的分散性下降,分子链间缠结力减弱有关。

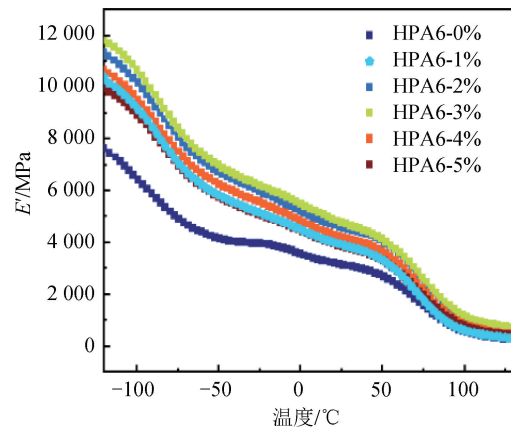
E'' 与 E' 的比值即为 $\tan \delta$ 。当分子链的运动能够跟上外力的变化时,内摩擦较低, $\tan \delta$ 较低;当分子链的运动滞后于外力时,内摩擦增加, $\tan \delta$ 增加^[6]。从图4c)可以看出,随着 HmwPA6 质量分数的增大, $\tan \delta$ 呈现为先减小后增大的变化。

综合来看,HPA6-3%纤维的力学性能更好。其断裂强度高,储能模量和损耗模量大,表明纤维的刚性大;损耗角正切值小,表明纤维力学损耗小。

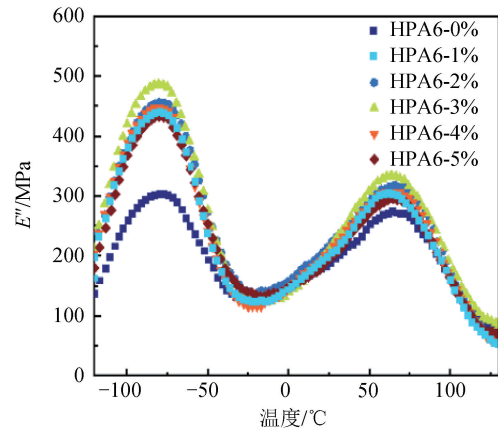
3.3 微观结构

纺丝加工过程中,纤维会经历结晶和取向的过程。纤维的强度、模量等力学性能参数实际上是由分子间相互作用、分子结构和聚集态结构等决定的。图5为 HPA6 纤维的二维广角 X 射线散射(2D-WAXS)图,可以看出,在子午线上方出现了2个衍射弧,分别代表 α 晶型的(200)及(002,202)晶面^[7]。未进行牵伸的纤维其衍射图案是同心圆环状的,而经牵伸取向作用后,纤维的衍射图案则演变成了衍射弧。接着,对衍射弧进行积分处理,得到图6所示的一维广角 X 射线散射(1D-WAXS)曲线,其中 $2\theta = 16.4^\circ$ 处的衍射峰对应 α 晶型的(200)晶面, $2\theta = 18.6^\circ$ 处的衍射峰对应 α 晶型的(002,202)晶面^[8-9]。(002,202)晶面间距对应晶胞中氢键片层间的距离,(200)晶面间距对应氢键片层内形成氢键的2条反平行分子链间的距离^[10-11]。

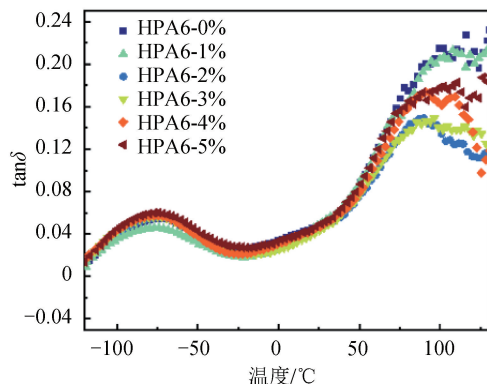
再利用 Fit2d 软件对 1D-WAXS 曲线进行分峰拟合,得到的结晶度(X_c)、晶面间距(D_{hkl})等参数列于表4中。由表4可知,随着 HmwPA6 质量分数的



a) 储能模量随温度变化的曲线



b) 损耗模量随温度的变化曲线



c) 损耗角正切值随温度的变化曲线

图4 HPA6 纤维的动态热力学性能

Fig. 4 Dynamic thermodynamic properties of HPA6 fibers

增加, X_c 先升高到最大值49.22%,然后略微下降。根据对纤维取向结构的分析:当 HmwPA6 质量分数增加到2%时,无定形区取向度增大,部分取向分子链转变为 α 晶体结构, X_c 提高;继续增大 HmwPA6 质量分数,分子链间的缠结作用增强,分子链的活动能力下降,取向度降低,这不利于分子链排列进入晶格,故 X_c 降低。表4中,(200)和(002,202)晶面的间距分别从0.588 nm和0.419 nm降低到0.496 nm

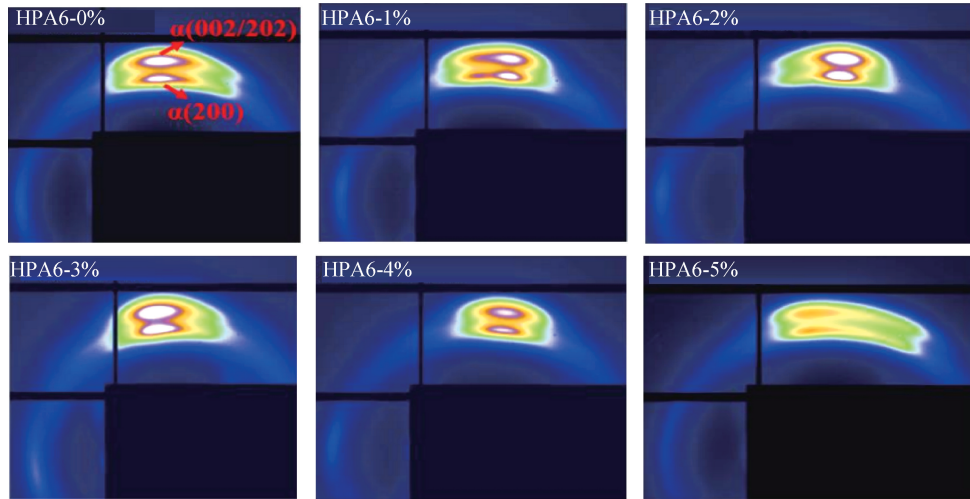


图 5 HPA6 纤维的 2D-WAXS 图
Fig. 5 2D-WAXS patterns of HPA6 fibers

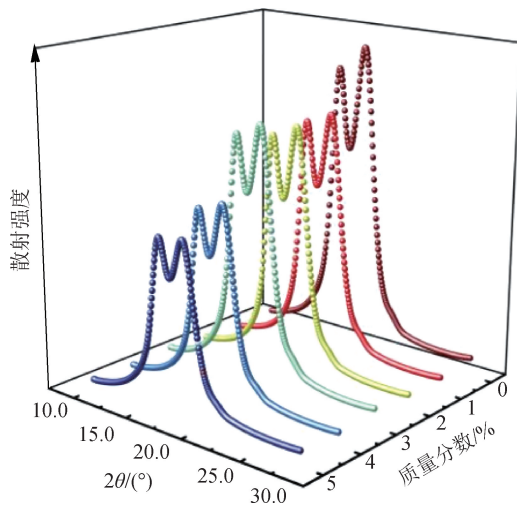


图 6 HPA6 纤维的 1D-WAXS 曲线
Fig. 6 1D-WAXS curves of HPA6 fibers

和 0.347 nm,这可能与 HmwPA6 的加入促进了结晶过程,形成了新的晶体有关。

纤维结构的改变不仅涵盖晶区结构的变化,还涉及非晶区和片晶堆积结构的变化。二维小角 X 射线散射(2D-SAXS)图恰好能较好地揭示这方面的信息。图 7 为 HPA6 纤维的 2D-SAXS 图,可以看出,所有纤维样品均在赤道线方向上出现了衍射光斑,表明纤维内部的片晶存在周期性的排列,即片晶区和非晶区沿着纤维轴向形成了比较规则的交替排列结构。对衍射光斑进行扇形积分处理,得到图 8 所示的散射强度(I)-散射矢量模(q)曲线,再结合计算式 $L=2\pi/q$ 得到长周期(L)即纤维内部沿纤维轴方向呈现的周期性重复结构的单位长度,一并

表 4 HPA6 纤维的晶体结构参数

Tab. 4 Crystal structure parameters of HPA6 fibers

纤维样品	晶面指数(hkl)	$2\theta/(\circ)$	粒径/nm	半高全宽/ (\circ)	D_{hkl}/nm	$X_c/\%$
HPA6-0%	(200)	16.4	4.37	1.087	0.588	36.41
	(002,202)	18.6	3.82	1.528	0.419	
HPA6-1%	(200)	16.4	4.35	1.223	0.522	48.86
	(002,202)	18.6	3.84	1.801	0.356	
HPA6-2%	(200)	16.4	4.34	1.214	0.526	49.22
	(002,202)	18.6	3.83	1.788	0.358	
HPA6-3%	(200)	16.4	4.34	1.259	0.507	46.89
	(002,202)	18.6	3.84	1.813	0.353	
HPA6-4%	(200)	16.4	4.34	1.250	0.511	48.71
	(002,202)	18.6	3.84	1.811	0.354	
HPA6-5%	(200)	16.4	4.35	1.289	0.496	46.36
	(002,202)	18.6	3.84	1.848	0.347	

列于表 5 中。由表 5 可以看出,随着 HmwPA6 质量分数的增加, q 值整体逐渐增大, L 相应地整体逐渐降低,从 7.87 nm 降低至 7.68 nm。同时,长

周期与晶面间距的变化趋势一致,这也进一步说明纤维内部的周期性排列减少,结构变得更为致密。

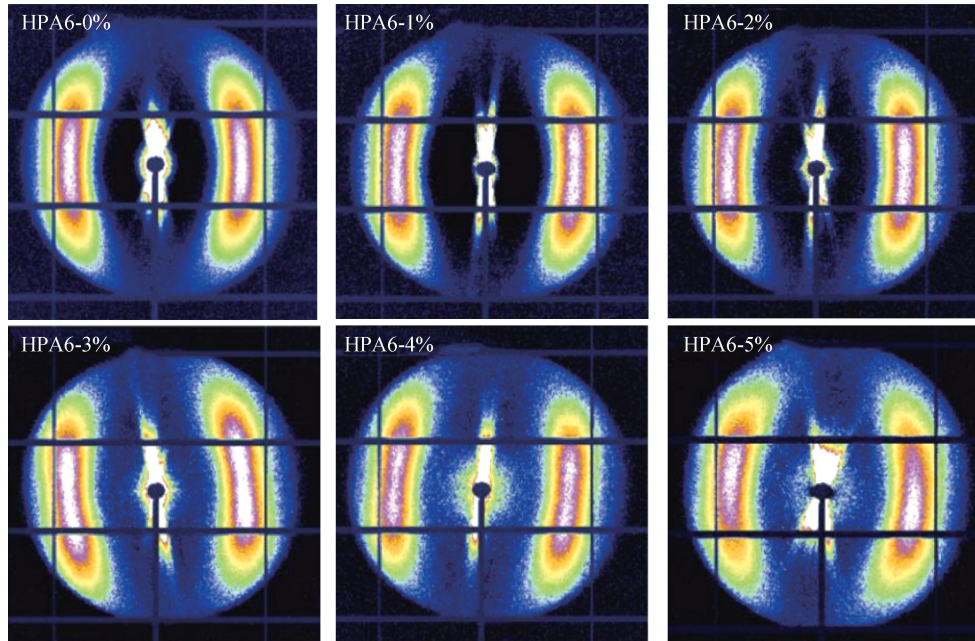


图 7 HPA6 纤维的 2D-SAXS 图
Fig. 7 2D-SAXS patterns of HPA6 fibers

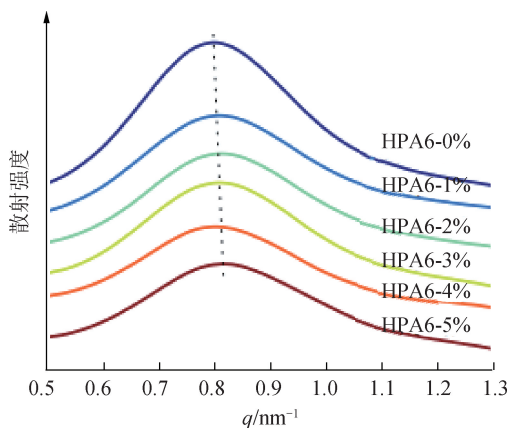


图 8 HPA6 纤维的 I - q 曲线
Fig. 8 I - q curves of HPA6 fibers

表 5 HPA6 纤维的长周期结构参数

Tab. 5 Long-period structural parameters of HPA6 fibers

纤维样品	q/nm^{-1}	L/nm
HPA6-0%	0.798 18	7.87
HPA6-1%	0.806 07	7.79
HPA6-2%	0.810 01	7.76
HPA6-3%	0.813 95	7.72
HPA6-4%	0.806 07	7.79
HPA6-5%	0.817 89	7.68

理想状态下,分子链完全伸直有助于纤维力学强度达到最高。然而实际中,长分子链之间易形成缠结,分子间相互作用会产生结晶,这都使得分子链无法达到 100% 的伸直状态。因此,提高分子链的取向度可有效提升纤维的力学强度。通常来说,经过牵伸的纤维都能达到较高的晶区取向度。图 9 对 PA6 纤维的取向结构进行了表征,相关参数列于表 6 中,其中 H 为方位角方向的半峰宽($^\circ$)。

图 9 中,加入质量分数为 1% 的 HmwPA6 后,纤维的衍射峰开始变得尖锐。根据图中的半高全宽计算得到晶区取向度(f_c)已从 93.5% (常规 PA6 纤维)增大到 95.1% (HPA6-1% 纤维),之后继续增加纤维中 HmwPA6 质量分数,HPA6 纤维的晶区取向度都保持在 94.5% 及以上。此外,根据 Edwards 等提出的管道模型来看,聚合物的分子质量越大,所需的弛豫时间越长,则越有利于取向态的保持。在 HmwPA6 质量分数为 2% 时,纤维无定形区取向度(f_{am})从 38.73% (常规 PA6 纤维)增大到 40.42% (HPA6-2% 纤维)。继续增加纤维中 HmwPA6 的质量分数,分子链间缠结作用增强,相

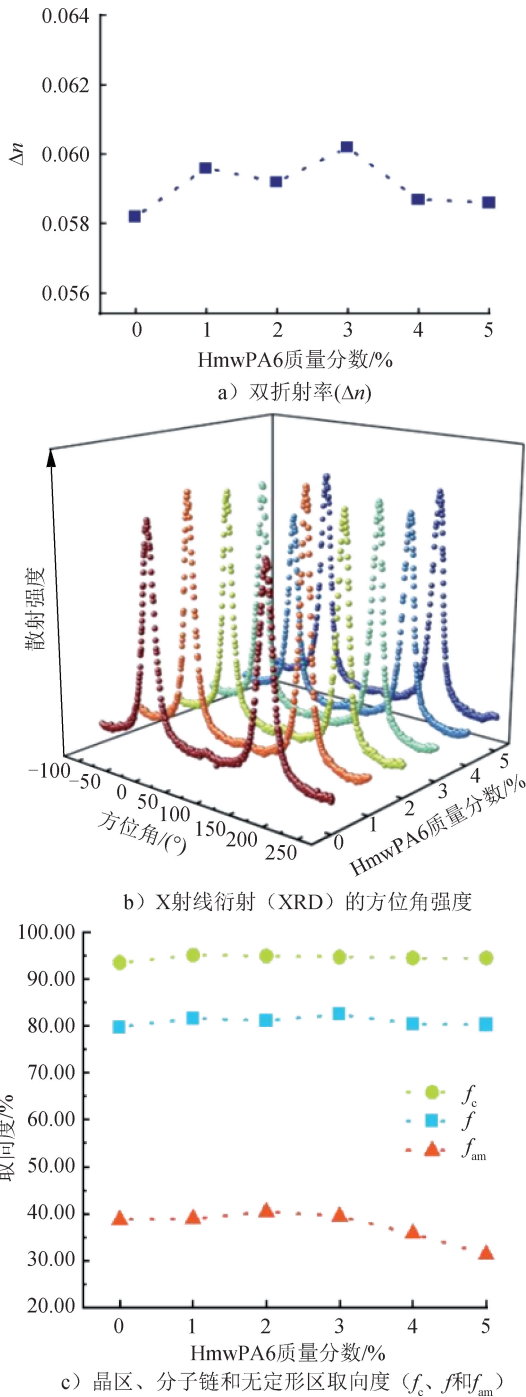


图 9 HPA6 纤维的取向结构
Fig. 9 Oriented structure of HPA6 fibers

同牵伸作用下分子链取向减弱。当 HmwPA6 质量分数为 5% 时, 纤维的 f_{am} 锐减至 31.30%。综合来看, HmwPA6 质量分数为 3% 时, 纤维既能保持较高的 f_c , 又具有较高的 f_{am} , 分子链取向度 (f) 最高 (82.47%)。

表 6 HPA6 纤维的取向结构参数

Tab. 6 Orientation structure parameters of HPA6 fibers

纤维样品	Δn	$f/\%$	$H/(\circ)$	$f_c/\%$	$f_{am}/\%$
HPA6-0%	0.058 2	79.73	23.28	93.5	38.73
HPA6-1%	0.059 6	81.64	17.52	95.1	38.95
HPA6-2%	0.059 2	81.10	18.26	94.9	40.42
HPA6-3%	0.060 2	82.47	19.11	94.7	39.44
HPA6-4%	0.058 7	80.41	19.63	94.5	35.77
HPA6-5%	0.058 6	80.27	19.92	94.5	31.30

4 结论

本研究通过在常规 PA6 中添加不同质量分数 (1%、2%、3%、4%、5%) 的 HmwPA6 制备 HPA6 树脂, 经熔融共混挤出造粒及熔融纺丝得到系列 HPA6 纤维, 对其结构及性能分析后得到主要结论如下:

(1) 微观结构方面, HmwPA6 对纤维分子链取向及结晶行为具有显著的调控作用。低质量分数的 HmwPA6 可促进分子链取向并进入晶格, 提升纤维取向度与结晶度; 但随着 HmwPA6 质量分数的进一步增加, 分子链缠结作用增强, 分子链运动受限, 这反而不利于取向与结晶过程。因此, 纤维取向度和结晶度随 HmwPA6 质量分数的增大呈先升后降的趋势。

(2) 力学性能方面, HPA6 纤维的力学性能与微观结构演变高度相关, 其中 HPA6-3% 纤维表现最优。该纤维分子链取向度最高、晶体结构最为致密, 故力学性能较常规 PA6 纤维得到全面提升——断裂强度从 5.54 cN/dtex 增至 6.55 cN/dtex, 断裂伸长率从 22.94% 提升至 25.21%, 同时纤维刚性优异, 综合力学性能最佳。

(3) 核心作用机制方面, HmwPA6 自身弛豫时间长, 可增强分子链间的缠结。纺丝牵伸过程中, HmwPA6 能促进分子链取向; 热定型过程中, HmwPA6 可抑制分子链解取向, 推动分子链有序排列进入晶格。最终, 取向度与结晶度的提升为纤维力学性能的增强提供了微观结构支撑。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] LUISIER A, BOURBAN P E, MÅN SON J A E. Initiation mechanisms of an anionic ring-opening polymerization of lactam-12 [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(20): 3406-3415.
- [2] 尚雨婷. 熔融纺丝法制备新型 PA12T 纤维及拉伸对结构与性能影响的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
- [3] BOYD R H. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour-a review[J]. *Polymer*, 1985, 26(3): 323-347.
- [4] JO N J, TAKAHARA A, KAJIYAMA T. Effect of aggregation structure on non-linear dynamic viscoelastic characteristics of oriented high-density polyethylenes under cyclic fatigue [J]. *Polymer*, 1997, 38(20): 5195-5201.
- [5] MEN Y, STROBL G. Evidence for a mechanically active high temperature relaxation process in syndiotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2002, 43(9): 2761-2768.
- [6] LIU M H, LI R, WANG G, et al. Morphology and dynamic mechanical properties of long glass fiber-reinforced polyamide 6 composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(3): 1281-1288.
- [7] GUO H L, WANG J Y, ZHOU C B, et al. Direct investigations of deformation and yield induced structure transitions in polyamide 6 below glass transition temperature with WAXS and SAXS [J]. *Polymer*, 2015, 70: 109-117.
- [8] RAMESH C, GOWD E B. High-temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ -forms of nylon-6[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3308-3313.
- [9] LIU T X, PENG H D, MIAO Y E, et al. Synergistic effect of carbon nanotubes and layered double hydroxides on the mechanical reinforcement of nylon-6 nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(10): 1276-1285.
- [10] ARIMOTO H, ISHIBASHI M, HIRAI M, et al. Crystal structure of the γ -form of nylon 6 [J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1965, 3(1): 317-326.
- [11] ZHONG L W, REN X K, YANG S, et al. Lamellar orientation of polyamide 6 thin film crystallization on solid substrates [J]. *Polymer*, 2014, 55(16): 4332-4340.
- [19] LI D S, ZHAO C Q, JIANG L, et al. A comparative study on the tensile properties and failure mechanism of 3D MWK composites at room and liquid nitrogen temperature[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(7): 1294-1305.
- [20] WANG X, ZUO H M, ZOU L H, et al. In-plane compressive properties and failure mechanisms of modified three-dimensional multi-axial warp knitted fabrics reinforced composites at different temperatures [J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(9): 8644-8655.
- [21] TAMAKUWALA V R. Manufacturing of fiber reinforced polymer by using VARTM process: a review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 44: 987-993.
- [22] FENG Y, ZHANG Q X, RAO J, et al. Model prediction and experimental validation of transverse permeability of large-tow carbon fiber composites [J]. *Polymers*, 2024, 16(9): 1266.
- [23] 黄明, 祖韵秋, 高亢, 等. 大丝束 CF/EP 汽车地板 VARTM 模拟与高温力学性能[J]. *化工进展*, 2022, 41(5): 2546-2554.
- [24] WANG X Y, ZHU C S, XUE Z N. Study of the effect of cured epoxy resin on the mechanical properties of large tow carbon fibers [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2025, 3068(1): 012124.

(上接第 21 页)

共筑保密防线 公民人人有责