



新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 纤维的制备及性能

赖慧玲¹, 张雪华², 张顺花¹

(1.浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2.义乌华鼎锦纶股份有限公司, 浙江义乌 322000)

摘 要: 为研究架状硅酸盐(QE 粉)改性聚酰胺 6 纤维的力学性能及抗紫外性能, 自制 QE 粉改性聚酰胺 6 母粒, 用复合纺丝法制备 QE/PA6 并列纤维。采用扫描电镜、纱线强伸度仪、X 射线衍射仪和紫外分光光度计等仪器, 测试分析试样的表面形貌、力学性能、结晶性能及紫外吸收等性能。结果表明: QE 粉在纤维表面分布较均匀, 与纯 PA6 并列复合纤维相比, 试样具有较好的强伸性能; 在添加了 QE 粉之后, 纤维急弹性变形有一定程度的下降, 但仍维持在较高水平, 回弹性基本不变; 与未改性 PA6 纤维相比, 改性纤维的吸湿性能有较明显的提升; QE 粉的加入使得 QE/PA6 并列纤维结晶更加完善, 其沸水收缩率低于纯 PA6 纤维的沸水收缩率, 沸水处理时间为 30 min 时, 纯 PA6 并列丝及改性 PA6 并列丝的沸水收缩率分别为 12.53%、10.25%; 在波长为 220~330 nm 时, 改性 PA6 并列纤维溶液对紫外线的透过率较纯 PA6 并列纤维降低了 40%~85%, 改性 PA6 并列纤维溶液在 UVA 波段(320~400 nm)的透过率较纯 PA6 纤维降低了 20%~35%。

关键词: 架状硅酸盐; 并列纤维; 力学性能; 结晶性能; 沸水收缩率; 紫外吸收性能

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)11-0763-07

Preparation and properties of polyamide 6 fiber modified by novel framework silicate

LAI Huiling¹, ZHANG Xuehua², ZHANG Shunhua¹

(1.College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2.Yiwu Huading Nylon Co., Ltd., Yiwu 322000, China)

Abstract: In order to study the mechanical properties and UV resistance property of polyamide 6 fiber modified by framework silicate (QE powder), QE powder modified polyamide 6 masterbatch was prepared, and QE/PA6 side-by-side fiber was prepared by composite spinning method. SEM, yarn strength tester, XRD, ultraviolet spectrophotometer and other instruments were used to test the surface morphology, mechanical properties, crystallization properties, UV absorption properties and other properties of the samples. The results showed that the QE powder was evenly distributed on the surface of the fiber. Compared with the pure PA6 side-by-side composite fiber, the sample had good tensile strength. After the addition of QE powder, rapid elastic deformation of the fiber declined to certain degree, but it still remained at a high level. Besides, the rebound resilience remained basically unchanged. Compared with unmodified PA6 fiber, the hygroscopic property of the modified fiber obviously improved. The addition of QE powder made the QE/PA6 side-by-side fiber crystals more perfect, and its boiling water shrinkage rate was lower than that of pure PA6 fiber. When the boiling water treatment time was 30 min, the boiling water shrinkage of pure PA6 side-by-side fiber and modified PA6 side-by-side fiber were 12.53% and 10.25%, respectively. At the wavelength of 220~330 nm, the ultraviolet transmittance of the modified PA6 side-by-side fiber solution decreased by 40%~85%, compared with the pure PA6 side-by-side fiber. The ultraviolet transmittance of the modified PA6 side-by-side fiber solution in the UVA band (320~400

收稿日期: 2019-01-14 网络出版日期: 2019-03-30

作者简介: 赖慧玲(1993—), 女, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事高分子改性、加工技术方面的研究。

通信作者: 张顺花, E-mail: zshhzj@zstu.edu.cn

nm) was 20%~35% lower than that of the pure PA6 fiber.

Key words: framework silicate; side-by-side fiber; mechanical property; crystallization property; boiling water shrinkage; UV absorption property

0 引言

合成纤维因其具有强度高、弹性好、耐化学腐蚀和耐虫蛀等优点,在民用、军用、工业领域均有广泛应用^[1]。作为常用的合成纤维之一,聚酰胺6以其质轻、耐磨性、吸湿性和回弹性能良好等特点成为锦纶中产量最大的产品,在服装用领域有较好的应用^[2-4]。自20世纪以来,由于氟氯碳化物产品的大量使用,地球表面的臭氧层遭到严重的破坏,使得照射到地球地面的紫外线增加。研究表明,紫外线对人体的伤害主要表现为对皮肤的伤害,轻者皮肤灼伤,严重则可能诱发皮肤癌^[5]。所以近年来对于紫外防护用品,诸如帐篷、太阳伞、防晒衣等的市场需求量大量增加。据研究发现,以韩国产天然长石类黏土矿物为原料,经特殊方法制备得到的QE粉末具有蓄热保温、吸湿、紫外吸收等功能^[6-7]。林启松等^[8]将QE粉对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行复合改性,研究表明QE粉的加入改善了聚酯纤维的吸湿性能,提高了纤维的抗静电性能以及抗紫外性能。Bahng等^[7]研究表明,在纺织纤维中加入QE粉末,可以使纤维的蓄热及保温功能优于其他普通纤维纺织品。本文尝试用QE填充改性聚酰胺6,制备QE改性聚酰胺6复合纤维,并探讨其回弹性、结晶性、沸水收缩率和紫外吸收性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

PA6切片:纤维级,半消光,相对粘度2.4,产地为中国浙江;QE粉:粒径900~1000 nm,产地为韩国。

1.2 QE/PA6 并列纤维的制备

将干燥后的PA6切片和QE粉末按一定比例混合并充分搅拌均匀,得到QE粉质量分数为20%的混合料。然后经TSE-30 A型双螺杆挤出、造粒,得到QE/PA6母粒。

采用复合纺丝方法,经纺丝、牵伸一步法制备QE/PA6并列纤维,QE粉添加到并列纤维的一支中,质量分数分别为0 wt%、2 wt%。纺丝温度为250℃,纺丝速度为3950 m/min,牵伸比为1.14,热定型温度为150℃,卷绕速度为4500 m/min。纺丝工艺流程为:

纯PA6干切片→熔融→计量
改性PA6→熔融→计量

→冷却成型→上油→热牵伸→卷绕→FDY成品。

1.3 QE/PA6 改性纤维的测试

1.3.1 纤维的形貌观察

QE/PA6纤维经酒精洗涤后,采用德国Zeiss公司的Ultra55型热场发射扫描电子显微镜观察QE/PA6并列纤维的表面形貌,加速电压为3 kV,放大倍数为1500倍。采用Leica DMLP型偏光显微镜观察QE/PA6纤维的横截面的形貌,放大倍数为1000倍。

1.3.2 强伸度测试

采用XL-2纱线强伸度仪对纤维强伸性能进行测试,夹持距离为250 mm,拉伸速度为250 mm/min,预加张力为0.05 cN/dtex。

1.3.3 QE/PA6 并列纤维的拉伸回弹性测定

采用XL-2纱线强伸度仪测试纤维的回弹性,分别将纤维拉伸至3.0%、5.0%、7.0%,夹持距离为250 mm,拉伸速度为250 mm/min,预加张力为0.05 cN/dtex,停顿时间为30 s,回复时间为90 s。并按式(1)计算拉伸回弹率 E_r :

$$E_r/\% = \frac{\epsilon_{\text{弹}}}{\epsilon_{\text{总}}} \times 100 = \frac{\epsilon_{\text{总}} - \epsilon_{\text{塑}}}{\epsilon_{\text{总}}} \times 100 \quad (1)$$

其中: $\epsilon_{\text{弹}}$ 为可回复的弹性伸长,cm; $\epsilon_{\text{塑}}$ 为不能回复的塑性伸长或剩余伸长,cm; $\epsilon_{\text{总}}$ 为总伸长,cm。

1.3.4 QE/PA6 并列纤维的吸湿性能测定

使用长尺量取长度为35 cm的纤维5次,然后对纤维施加适当捻度,得到测试所需纤维,在纤维表面涂覆分散红染料粉末,再将纤维垂直悬挂,将纤维末端浸没在水中,每3 min记录一次水的爬杆高度。

1.3.5 QE/PA6 并列纤维的结晶性能测定

XRD分析:将纤维剪碎,长度约1 mm,采用德国burker公司的D8型X射线衍射仪,测试采用Cu靶,扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。

DSC分析:采用瑞士Mettler-Toledo公司的DSC1型差示扫描量热仪,称取纤维约5 mg,在氮气氛围下进行测试,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围 $25 \sim 270^\circ\text{C}$ 。

1.3.6 QE/PA6 并列纤维的热收缩性能测定

依据GB/T 6505-2001《合成纤维长丝热收缩

率试验方法》进行测试。预加张力为 (0.10 ± 0.01) cN/dtex, 待 30 s 后, 读取试样煮沸前长度 L_0 , 将并列纤维在沸水中分别处理 10、20、30 min 和 40 min。在空气中自然晾干 2 h, 在用刻度尺测量试样沸水处理后的长度 L_1 。

1.3.7 QE/PA6 并列纤维的紫外吸收性能测定

将纤维试样溶解在一定浓度的浓硫酸中, 采用日本 Hitachi 公司的 U-3900 型紫外分光光度计对溶液的紫外吸收性能进行测试。测试区间为 400~200 nm。

2 结果与讨论

2.1 纤维的表面形貌分析

量子能微粒(QE 粉)是以韩国特有的五色长石

黏土矿物为原料, 经粉碎、分离提纯、煅烧、发酵以及干燥等特殊工艺制备得到的架状硅酸盐材料, 由 X 射线能谱分析分析可得: 其主要有铝元素、硅元素和氧元素组成, 此外还含有少量钠、钙、铁等金属阳离子, 属于硅酸盐复合材料^[2]。图 1 所示为 QE/PA6 并列纤维形貌图, 图 1(a)、(c)所示为纯 PA6 并列纤维, 图 1(b)、(d)所示为改性 PA6 并列纤维, 其中并列纤维的一支中含有质量分数为 2 wt% 的 QE 粉。由图 1(a)、(b)可知, QE/PA6 并列纤维中间均有凹槽, 纯 PA6 并列纤维表面较光滑, 改性 PA6 并列纤维表面可观察到部分 QE 粉微粒, 且分布较均匀, 由此说明 PA6 并列纤维成功负载 QE 粉微粒。由图 1(c)、(d)可观察到, 并列纤维呈现花生状。

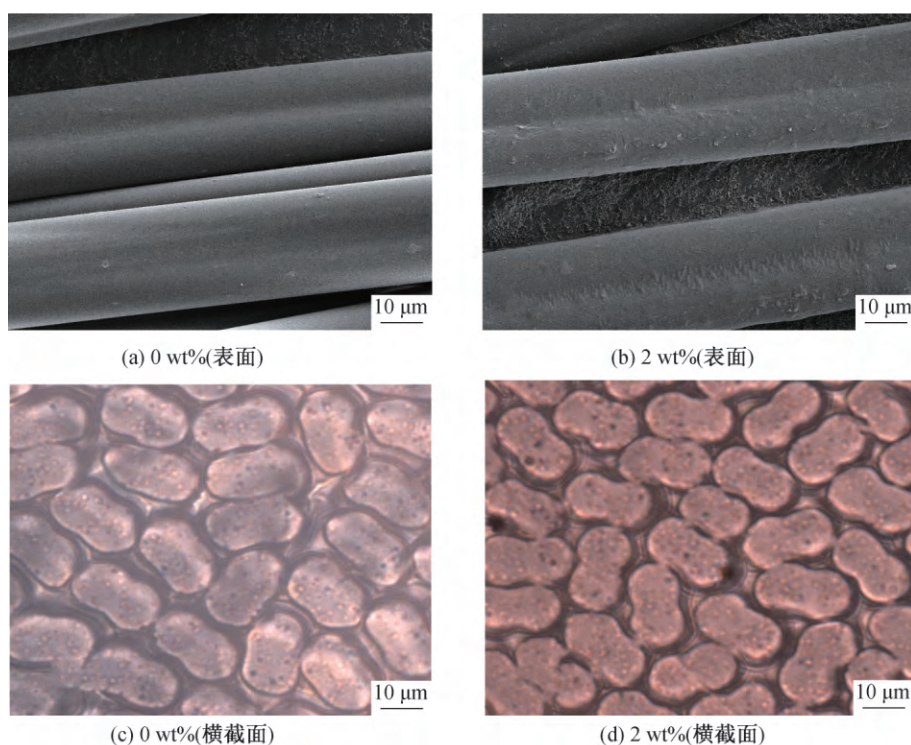


图 1 QE/PA6 并列纤维形貌

2.2 QE/PA6 并列纤维的力学性能分析

表 1 所示为 QE 粉微粒添加前后 QE/PA6 并列纤维的力学性能。由表 1 可知, 在同样的纺丝牵伸工艺条件下, 加入 QE 粉之后, 纤维的断裂伸长率和断裂比功提高。纯 PA6 与改性 PA6 并列纤维 (QE 粉含量为 2 wt%) 的断裂伸长率分别为

29.1%、43.5%; 加入 QE 粉之后的纤维的断裂比功为 1.70 cN/dtex, 较纯 PA6 纤维提高了 70%, 说明 QE 粉的加入提高了 PA6 并列纤维的韧性。本实验中, 借助于企业 PA6 并列纤维成熟的纺丝工艺进行纺丝实验, QE 改性 PA6 并列纤维的工艺条件有待进一步摸索。

表 1 QE/PA6 并列纤维的力学性能

QE 粉含量/wt%	线密度/dtex	模量/(cN•dtex ⁻¹)	断裂强度/(cN•dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%	断裂比功/(cN•dtex ⁻¹)
0	44.20	48.60	4.70	29.1	1.00
2	45.30	36.20	4.98	43.5	1.70

2.3 QE/PA6 纤维的拉伸回弹性能分析

纤维的回弹性是纺织纤维一项重要的力学性质,表征了纤维的变形恢复能力,对纺织品的耐磨性、抗折皱性、手感、尺寸稳定性、耐冲击性能和耐疲劳性能有重要影响。其主要由松弛时间较短的高弹性形变(急弹性形变)和剩余形变表征,剩余形变包括缓弹性形变和不可回复的塑性形变。剩余形变越小,即剩余伸长率越小,纤维的回弹性越好。

图2表示不同QE粉含量的QE/PA6并列纤维弹性回复性能,其中纤维定伸长率分别为3.0%、5.0%、7.0%。不同定伸长率的QE/PA6并列纤维的弹性回复率结果列于表2。由图2可以看出,在同一伸长率下,纯QE/PA6并列纤维较2 wt%的

QE/PA6并列纤维承受更大的负荷,说明纯PA6并列纤维变形更难。由表2可知,当纤维定伸长率为3.0%,QE粉含量分别为0 wt%、2 wt%时,并列纤维急弹性变形分别为87.7%、73.8%,回弹性均为100%;当定伸长率为5.0%,QE粉含量为0 wt%、2 wt%时,纤维的急弹性变形分别为81.8%、71.0%,回弹率分别为100.0%、97.6%;当定伸长率为7.0%,QE粉含量为0 wt%、2 wt%时,纤维的急弹性变形分别为72.0%、65.4%,回弹率分别为94.4%、89.6%。由此可见,添加了QE粉之后,纤维的急弹性变形有一定程度的下降,但仍维持在较高水平,回弹性基本不变。这说明QE粉的加入在一定程度上并不会影响QE/PA6并列纤维回弹性能。

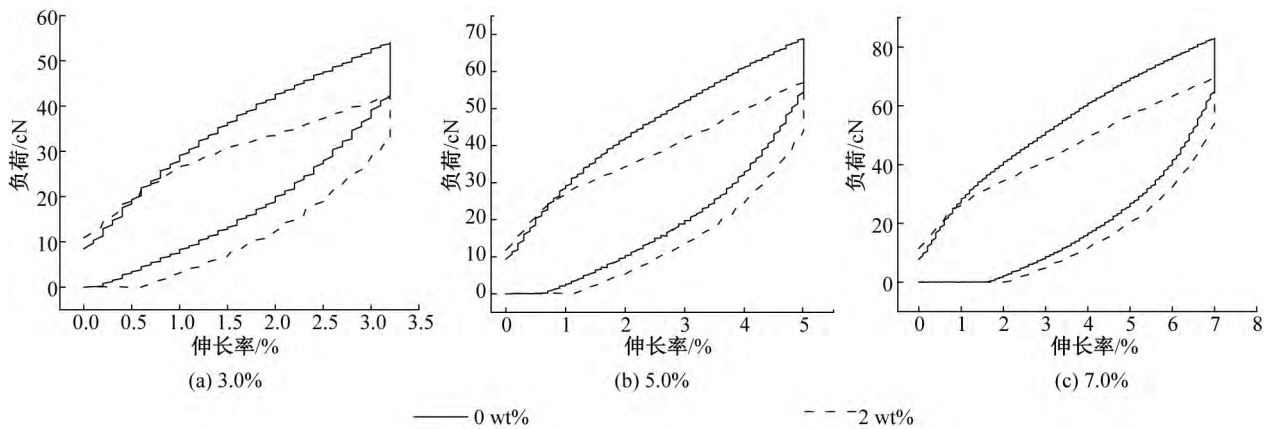


图2 不同定伸长率的QE/PA6并列纤维的弹性回复曲线

表2 不同QE/PA6并列纤维的弹性回复率

定伸长率/%	QE粉含量/wt%	急弹性变形 E_i /%	塑性变形 E_p /%	缓弹性变形 E_s /%	回弹率 E_r /%
3.0	0	87.7	0.0	12.4	100.0
	2	73.8	0.0	26.2	100.0
5.0	0	81.8	0.0	18.2	100.0
	2	71.0	2.4	26.6	97.6
7.0	0	72.0	5.6	22.3	94.4
	2	65.4	10.4	24.3	89.6

2.4 QE/PA6 并列纤维的吸湿性能分析

图3所示为QE/PA6并列纤维的吸湿爬杆曲线。由图3可知,加入了QE粉的纤维中,在纤维浸入水中后的20 min内,水的爬杆速度明显快于未加入QE粉末的纤维,在时间为18 min时,未改性纤维的爬杆高度基本保持在5.6 cm,而改性纤维的爬杆高度在时间为21 min时才维持在7.5 cm,这说明QE粉提高了纤维的吸湿性能,由于PA6的特殊结构,其在未添加QE粉时吸湿能力就较强,容易在加工过程过程中由于因为吸水问题而发生降解,所以使用QE改性PA6制备QE/PA6并列纤维过程中,应注意因为QE粉的吸湿问题而影响QE/PA6并列纤维的纺织。

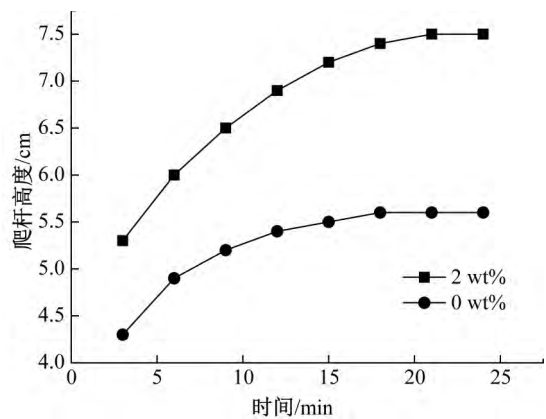


图3 QE/PA6并列纤维的吸湿爬杆曲线

2.5 QE/PA6 并列纤维的结晶性能分析

PA6 在不同的热处理条件下可以形成 α 晶型和 γ 晶型。QE/PA6 并列纤维的 XRD 谱图如图 4 所示, 图中 ΔH_m 为熔融热焓。由图 4 可知, QE/PA6 并列纤维在 2θ 值为 21.9° 左右有一个非常强的 γ 晶型峰, QE 粉的加入不会改变纤维的晶型结构, 改性 PA6 并列纤维衍射峰较纯 PA6 并列丝尖锐, 说明 QE 粉可以诱发 PA6 形成比较完整的 γ 晶型。

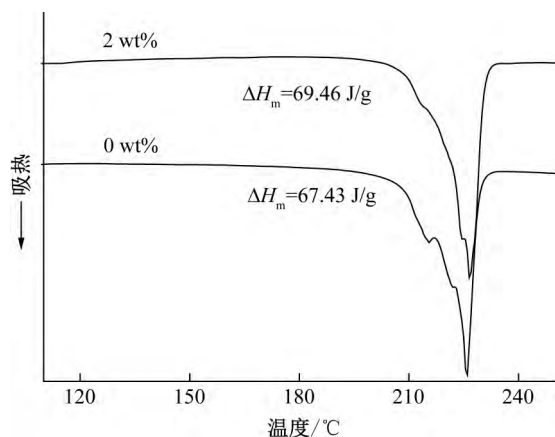


图 4 不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维的 XRD 谱图

图 5 所示为不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维的熔融曲线, 可知, 两种纤维的熔融温度基本相同, 而改性 PA6 熔融峰的峰型比纯 PA6 的尖锐, 表明改性 PA6 的结晶结构更为完善; 纯 PA6 与改性 PA6 并列纤维的熔融热焓分别为 67.43、69.46 J/g, 结晶度 X_c 由式(2)计算得去:

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0(1-\varphi)} \times 100 \quad (2)$$

其中: φ 为刚性粒子的质量分数, wt%; ΔH_0 表示聚合物结晶度为 100% 时的熔融热焓, J/g; ΔH_m 为聚合物质量分数为 φ 时的熔融热焓, J/g。已知聚酰胺 6 结晶度为 100% 时熔融热焓值为 204.8 J/g。由式(2)可得: 纯 PA6 复合并列纤维、改性 PA6 并列纤维结晶度分别为 32.92%、33.92%, 即改性 PA6 并列纤维的结晶度大于纯 PA6 复合并列纤维, 说明 QE 粉在结晶过程中起到了异相成核剂的作用。

2.6 QE/PA6 并列纤维的热收缩性能分析

纤维的热收缩是非晶区分子链发生解取向的过程, 试验测试了不同热处理时间纤维的沸水收缩率, 列于表 3。由表 3 可知, 改性 PA6 并列纤维的沸水收缩率低于纯 PA6 并列纤维, 与前文纤维结晶度的测试结果相符, 且随着热处理时间的增加, 两种比例的并列纤维的热收缩率均是先逐渐增大, 随后增加趋势趋于平缓。

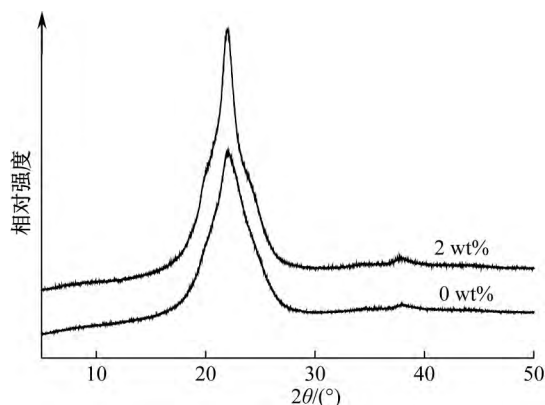


图 5 不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维的熔融曲线

表 3 不同并列纤维在不同处理时间下的沸水收缩率

样品	时间/min			
	10	20	30	40
纯 PA6 并列纤维	11.72	12.41	12.53	12.59
改性 PA6 并列纤维	9.56	10.17	10.25	10.30

2.7 QE/PA6 并列纤维的抗紫外性能分析

QE/PA6 并列纤维溶液在不同波长下的紫外吸收性能如图 6 所示, 在波长低于 330 nm 时, 改性 PA6 并列纤维溶液对紫外线的透过率均低于 40%。而纯 PA6 并列纤维溶液在波长为 280 nm 时对紫外光透过率达到 42.95%。其中在波长为 220~330 nm 时, 改性 PA6 并列纤维溶液对紫外线的透过率较纯 PA6 并列纤维降低了 40%~85%。改性 PA6 并列纤维溶液在 UVA 波段(320~400 nm)的透过率较纯 PA6 纤维降低了 20%~35%。说明改性 PA6 纤维较纯 PA6 纤维抗紫外性能有较明显的提升。

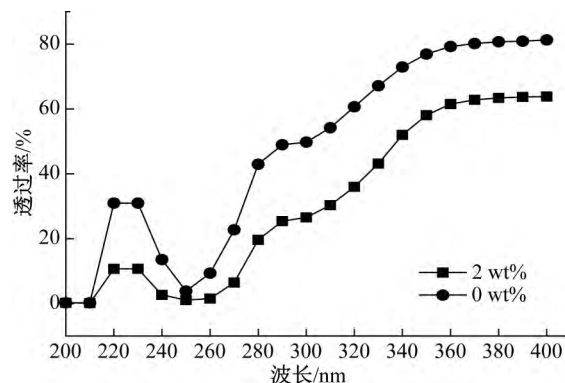


图 6 QE/PA6 纤维在不同波长下的紫外透过率

3 结 论

采用新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 制备得到并列纤维, 并对纤维的形貌、结晶性能、沸水收缩率、吸

湿以及抗紫外等性能进行了测试,主要研究结果如下:

a)加入 2 wt% 的 QE 粉基本不影响 QE/PA6 并列纤维的断裂强度与模量,其断裂伸长率升高,韧性增强;在一定程度上, QE 粉的加入并不会影响 QE/PA6 并列纤维的回弹性能; QE 粉的加入提高了 PA6 纤维的吸湿性能。

b) QE 粉的加入会诱发 PA6 形成更为完整的 γ 晶型;改性 PA6 并列纤维的沸水收缩率小于纯 PA6 并列纤维,且随着沸水处理时间越长,并列纤维的沸水收缩率增大趋势组件趋于平缓。与纯 PA6 并列纤维相比,改性 PA6 并列纤维的抗紫外性能有一定程度的提升。

参考文献:

- [1] 毛雄亮, 宁佐龙, 郁萍华, 等. 纳米云母改性聚酰胺 6 纤维的制备及其力学性能研究[J]. 现代纺织技术,

2015, 23(1): 6-8.

- [2] 赖慧玲, 魏海江, 林启松, 等. 新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 的拉伸流变性能及其应用[J]. 浙江理工大学学报, 2019, 41(2): 168-173.
- [3] 周卫东. 改性聚酰胺纤维的开发现状及发展趋势[J]. 合成纤维工业, 2014, 37(1): 60-65.
- [4] 毛雄亮, 张顺花, 郁萍华, 等. PA6/Mica 共混物流变性能的研究[J]. 现代纺织技术, 2015, 23(5): 1-3.
- [5] 王鹤童, 徐兴亮, 杨树娥. 抗紫外线 PA6 母粒及纤维的研制与开发[J]. 盐科学与化工, 2018, 47(6): 7-9.
- [6] 林启松, 江力, 汪凯, 等. 新型改性聚酯的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(8): 22-26.
- [7] Bahng G W, Lee J D. Development of heat - generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating super microorganisms[J]. Textile Research Journal, 2014, 84(11): 1220-1230.
- [8] 林启松, 张顺花, 汪凯. 架状硅酸盐粉末改性聚酯纤维的制备及性能研究[J]. 现代纺织技术, 2018, 26(5): 1-4.

(责任编辑:唐志荣)