

尼龙6废丝涂层浆的制备及其涂层膜性能

陈杨轶^a, 郑今欢^{a,b}, 郭燕^a

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要:以工业废丝尼龙6为原料溶于氯化钙/甲醇溶液中,加入一定量的油酸酰胺、增白剂、聚醚与碳酸钙制成涂层浆。采用傅里叶红外光谱(FTIR)分析尼龙6与氯化钙/甲醇体系的作用机理,应用流变仪与粘度计研究涂层浆的流变性能,利用电子万能材料试验机测定涂层膜的力学性能,并分析了涂层浆的组成及制备工艺条件对涂层浆流变性能及涂层膜力学性能的影响。结果表明,氯化钙/甲醇在70℃条件下反应45 min达到反应平衡;尼龙6废丝15份,CaCO₃20份,涂层浆在温度为40℃,搅拌速度为200~300 s⁻¹条件下流变性稳定,制成的涂层膜断裂伸长率达到39.79%,应力0.63 MPa,柔韧性好,更适合于商标织物涂层。

关键词:氯化钙/甲醇; 红外光谱; 尼龙6废丝; 流变性; 力学性能

中图分类号: TS195.6 **文献标志码:** A

0 引言

聚己内酰胺又称尼龙6(PA6),是一种无定形(透明)聚酰胺型树酯^[1],具有 $[-NH(CH_2)_5(CO)-]$ 的重复基团,聚合物链之间以氢键相连。尼龙6是一种重要的高分子聚合物,可制成纤维^[2]、塑料^[3]薄膜,满足相关领域的需求。在纺织印染领域,尼龙6可用于尼龙织物或含尼龙纤维混纺织物的涂层,生产适合各种印刷方式的商标涂层织物,涂层的产品不仅有布的风格,而且还具有纸张的性能。

本文利用尼龙6废丝溶于氯化钙/甲醇溶液,加入一定量的助剂与填充剂制成涂层浆。通过红外光谱分析氯化钙/甲醇反应的关键影响因素对谱图的影响,探讨了尼龙6废丝在氯化钙/甲醇溶液中的溶解机理,并研究了涂层浆的组成及制备工艺条件对其流变性能的影响;在此基础上确定了适宜于涂层浆生产加工的溶解工艺参数;同时还研究了填充剂CaCO₃用量对涂层膜力学性能的影响,为商标涂层织物的实际生产提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

材料:尼龙6废丝(杭州化纤厂),甲醇、氯化钙

(纯度均≥99.7%,杭州高晶精细化工有限公司),增白剂、油酸酰胺、聚醚(均为工业级,由湖州新利商标制带有限公司提供),轻质碳酸钙(PCC)(粒径1~3 μm,浙江省常山化工有限公司)。

主要仪器:Vertex70型红外光谱仪(德国Bruker公司),Physica Mcr301型流变仪(奥地利Anton Paar公司),DV-II+Pro型粘度计(美国Brookfield公司),Instron 5565电子万能材料试验机(美国Instron公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 涂层浆的制备

(1) 涂层浆配方/份

甲醇	100;
氯化钙	35;
尼龙6	10~30;
碳酸钙	10~30;
油酸酰胺	0.3;
聚醚	2.6;
增白剂	0.1。

(2) 制备工艺

在250 mL三口烧瓶中加入定量的增白剂和油酸酰胺,接上冷凝管,加适量的甲醇搅拌溶解。

收稿日期: 2013-05-14

作者简介: 陈杨轶(1989-),男,湖北崇阳人,硕士研究生,主要从事染整新技术的研究。

通信作者: 郑今欢,电子邮箱: hzzjh1968@163.com

在恒温水浴锅中加热,达到一定温度后,分两次迅速加入氯化钙。反应 45 min 后,停止搅拌,称取适量的尼龙 6 废丝剪碎后加入到上述混合物中,1 h 后待废丝完全溶解,成为清亮的液体时开始搅拌,1 h 后加入轻质碳酸钙,继续搅拌 30 min 后降低水浴温度至适宜的温度后加入聚醚,搅拌 15 min 取出备用。

1.2.2 涂层膜的制备

取一块洁净的玻璃板,尺寸约 10 cm×10 cm,两边以 4 层透明胶带(总厚度为 0.16 mm)粘贴,以控制薄膜厚度。水平放置,将适量涂层浆倒在玻璃板上,用玻璃棒沿胶带方向迅速刮过。然后将玻璃板以一定的倾斜角度缓慢放入水与甲醇混溶的凝固浴中,待薄膜成型后,将玻璃板置于清水浴中清洗。洗净后小心取下薄膜,用清水冲洗并平贴于玻璃板上,在 130℃ 烘箱内烘干,取出后剥下即得所需的涂层膜。

1.3 测试与表征

(1) 傅立叶红外光谱仪分析(FTIR):采用德国 Bruker 公司 Vertex70 型红外光谱仪,利用 ATR 法测定 FTIR 曲线。波长扫描范围 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 32 次,取信号平均值。

(2) 流变性能测试:采用奥地利 Anton Paar 公司 Physica Mcr301 型流变仪。常温下,在剪切速率 γ 范围为 0~400 s^{-1} 条件下测定流变曲线。

(3) 粘度测试:采用美国 Brookfield 公司 DV-II+Pro 型粘度计。分别在 20、30、40℃ 温度下,使用 6 号转子在转速为 0~200 r/min 范围内测定粘度。

(4) 力学性能测试:采用美国 Instron 公司电子万能材料试验机。试验机夹距为 2 cm,拉伸速率 5 mm/min。在恒温恒湿房(温度 20℃,湿度 50%)内测定涂层膜的应力-应变曲线。本文涂层膜的力学性能数据参照纤维的力学性能计算公式计算。

2 结果与讨论

2.1 涂层浆的溶解机理研究

本文利用氯化钙/甲醇溶液作为溶剂溶解 PA6,加入一定量的助剂与填充剂制成涂层浆。考察了尼龙 6 与氯化钙/甲醇三者的反应机理。

2.1.1 氯化钙/甲醇的反应

前期试验表明,当 CaCl_2 摩尔质量浓度(溶液中某溶质的物质的量除以溶剂的质量)超过 3.3 mol/kg 时, CaCl_2 不能够完全溶解。本文选用 3.3 mol/kg

的氯化钙/甲醇溶液进行实验。利用红外光谱法,分析了氯化钙甲醇溶液中钙离子和甲醇的相互作用。由于甲醇分子结构比较简单,红外光谱图中强峰较少,因此选取 C—O 与 O—H 两处具有强峰的振动谱带作为讨论对象。在氯化钙/甲醇反应体系中, CaCl_2 会导致甲醇红外谱图的移动和强度变化。

实验选取反应温度 70℃,时间 30 min, CaCl_2 浓度 3.3 mol/kg 进行反应,通过观察 C—O 与 O—H 伸缩振动峰红外吸收频率变化情况来研究其反应机理。图 1、图 2 分别为 C—O 与 O—H 伸缩振动红外光谱图。

由图 1 看出, CaCl_2 导致甲醇分子的 C—O (1 023 cm^{-1}) 伸缩振动吸收峰峰位向短波方向移动,且吸收峰强度增大。主要是由于带正电荷的 Ca^{2+} 与氧的孤对电子发生反应,有文献表明, Ca^{2+} 与甲醇发生溶剂化作用^[4]。

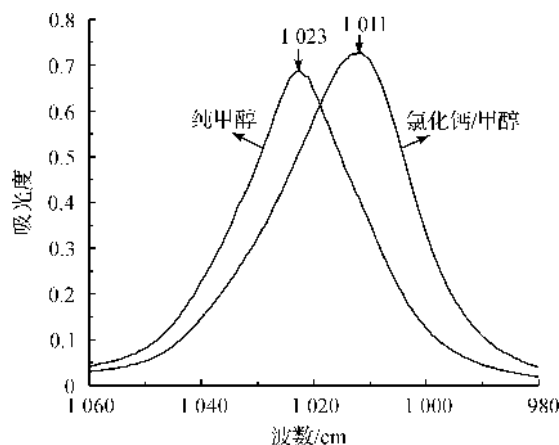


图 1 氯化钙对 C—O 伸缩振动红外光谱图影响

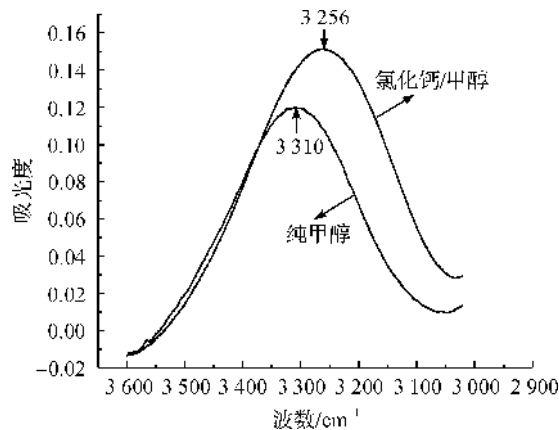


图 2 氯化钙对 O—H 伸缩振动红外光谱图影响

由图 2 看出, CaCl_2 导致甲醇分子的 O—H (3 310 cm^{-1}) 伸缩振动吸收峰向短波方向移动,吸收强度增加,峰宽变宽。分析其原因, CaCl_2 溶液中

具有游离的 Cl^- 与 Ca^{2+} , Cl^- 存在孤对电子, 与—OH 作用形成氢键, 降低了 O—H 的键力常数, 导致谱图峰值变大, 峰型变宽。

图3为 CaCl_2 摩尔质量浓度 3.3 mol/kg, 反应温度 70℃, 氯化钙与甲醇反应 15、30、45、60 min 后, O—H 伸缩振动的红外光谱图。由图3可见, 随着反应时间的增加, 峰值变小, 峰宽变窄, 但实验所选时间内峰位未发生移动。可能是由于甲醇与金属离子 Ca^{2+} 发生络合反应, 对 O—H 产生影响, 导致其浓度的降低。45 min 与 60 min 的 O—H 红外光谱图几乎重叠, 峰型不再变化, 表明 45 min 后反应达到平衡。因此, 为使甲醇与氯化钙反应程度高且提高效率, 优选反应时间为 45 min。

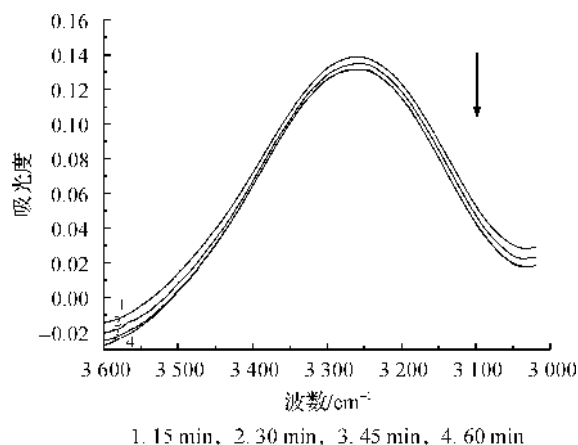


图3 反应时间对O—H的红外光谱图影响(箭头代表时间增长的方向)

2.1.2 尼龙6的溶解

参照 1.2.1 的涂层浆制备工艺过程, 取以质量比为 35 : 100 的氯化钙与甲醇(即 CaCl_2 浓度 3.3 mol/kg)作为溶剂, CaCl_2 与 PA6 质量比 2 : 1 制成 PA6 溶液。利用傅立叶红外光谱仪测定纯尼龙 6 与其溶液的 FTIR 曲线。

PA6 溶液的红外谱图中, 酰胺 I 带和酰胺 II 为两处特征谱带。图 4 为不同配比的氯化钙/甲醇与尼龙 6 废丝溶液在 1700~1500 cm^{-1} 波数范围内的红外光谱图。该图中 1630 cm^{-1} 波数附近为酰胺 I 带($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动带), 1560 cm^{-1} 波数附近为酰胺 II 带(N—H 的面内弯曲振动带)吸收峰。图 4 可以看出, PA6 溶液酰胺 I 带的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰强变弱。由于 Ca^{2+} 与 $\text{C}=\text{O}$ 发生反应, 降低了 $\text{C}=\text{O}$ 的极性, 破坏了 PA6 分子间氢键, 酰胺基释放出自由的一NH 增多, 与溶液中 CaCl_2 电离出来的 Cl^- 形成氢键, 导致尼龙 6 溶解^[5]。酰胺 II 带 N—H 面内弯曲振动红外吸收频率随着 CaCl_2 比例的增加有减小的

趋势。这是由于 CaCl_2 比例增加到一定程度后, —NH 与 Cl^- 形成的氢键逐渐多于破坏了的氢键, 因此导致 N—H 整体峰位向短波方向移动。

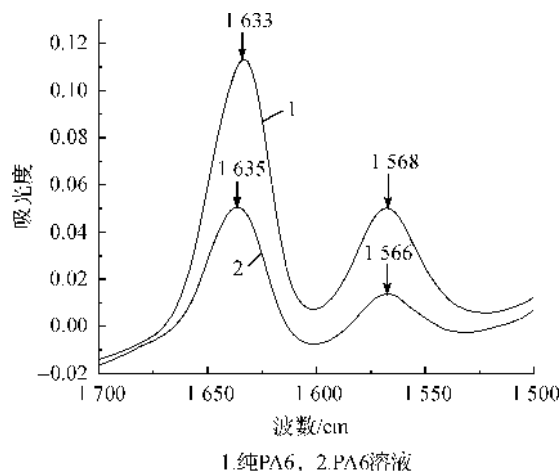


图4 氯化钙/甲醇对PA6酰胺I、II带红外光谱图影响

2.2 涂层浆的流变性能分析

2.2.1 CaCO_3 用量的影响

在尼龙 6 废丝涂层浆中, CaCO_3 的添加不但能降低生产成本, 提高涂层的白度和耐磨性, 还能够调节涂层浆的粘度, 更好地适应生产加工。但是 CaCO_3 用量过高会导致涂层浆流变性能的不稳定。按照 1.2.1 的配方及制备工艺配制涂层浆, 其中尼龙 6 为 15 份, CaCO_3 用量为 10、20、30 份, 利用流变仪测试各涂层浆的流变性能。

图 5、图 6 分别为涂层浆的力学性能及流变曲线。由图 5 可见, 在相同的剪切速率条件下, 剪切力随着 CaCO_3 用量的增加而增大, 且在高用量 CaCO_3 涂层浆中增幅较大, 说明 CaCO_3 能够促使 PA6 溶液中分子的缠绕交联, 阻碍了涂层浆的流动。图 6 可以看出, CaCO_3 用量为 10 份时, 涂层浆粘度在速率为 200 s^{-1} 左右条件下趋于稳定; 而当其用量达到

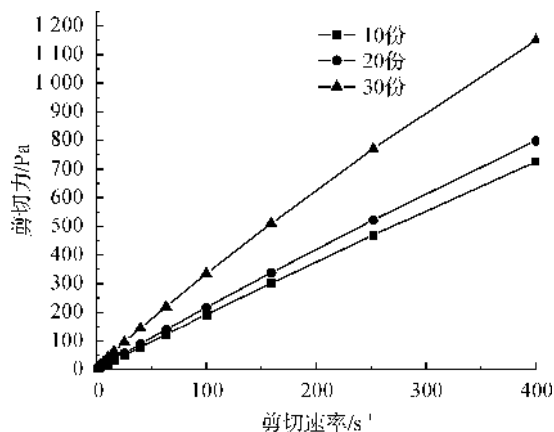


图5 CaCO_3 用量对涂层浆剪切速率-剪切力曲线的影响

30份时,涂层浆粘度在剪切速率为 400 s^{-1} 时仍有较大的下降趋势。为保证涂层浆流变性能的稳定性,优选 CaCO_3 用量为10~20份。此外可以发现,随着剪切速率的提高,涂层浆粘度逐渐降低,但剪切速率达到 250 s^{-1} 后,粘度变化趋于平缓。这是由于尼龙涂层浆为假塑性的高分子溶液,一般在第一牛顿平台后,由于分子取向或解缠结,继续增大剪切速率,会导致溶液的粘度下降,称“剪切变稀”^[6]。根据流变曲线可以看出,在一定剪切速率范围内,适当提高剪切速率,降低材料粘度,增加流动性,从而能够降低能耗,提高效率。

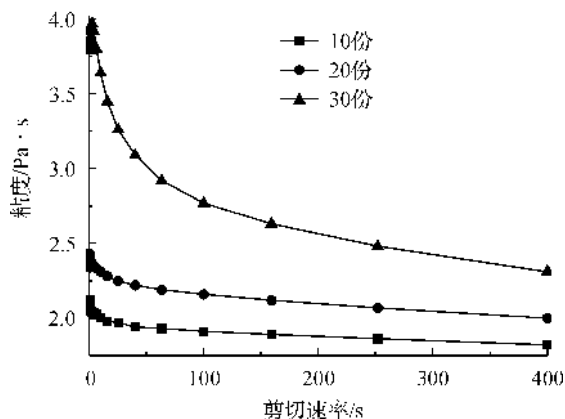


图6 CaCO_3 用量对涂层浆流变曲线影响

2.2.2 温度的影响

温度是影响涂层浆流变性能的一个重要因素。选取20、30、40℃条件下进行涂层浆粘度的测定(尼龙6 15份, CaCO_3 20份,其他工艺参数参照1.2.1制成涂层浆)。

图7可以看出,当温度从20℃到40℃,涂层浆稳定时的粘度从700cP下降到500cP,粘度降低

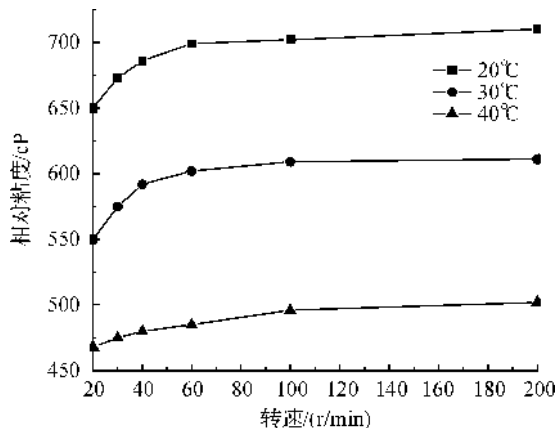


图7 温度对涂层浆粘度影响

显著。这是因为,温度升高,分子运动加快,从而使PA6分子链间的缠绕降低,分子间距增大,导致其粘度降低。但是如果继续升高涂层浆的温度,涂层浆粘度过低易造成流延现象。因此为确保涂层加工高效顺利地进行,应控制涂层浆温度为40℃。

综合2.2.1与2.2.2,选取尼龙6废丝用量15份, CaCO_3 用量为10~20份,制浆温度为40℃,控制剪切速率在 $200\sim 300\text{ s}^{-1}$ 内,则可提高生产效率,避免因剪切速率的波动而引起粘度的波动,使最终的涂层产品质量稳定。

2.3 涂层膜的力学性能分析

尼龙6废丝涂层浆成型后最终将以薄膜形式与织物结合,因此涂层膜性能的研究对其涂层生产工艺的确定也具有一定指导作用。 CaCO_3 作为填充剂,不仅能够增加涂层浆的粘度,而且对成型后涂层膜的力学性能有较大影响。

根据纤维力学性能计算公式得出表1。由图8和表1可知, CaCO_3 用量的增加导致涂层膜断裂伸长率与断裂应力降低,且断裂功也呈下降趋势。这主要是由于 CaCO_3 的体积效应和粒子周围存在空隙^[7],导致涂层膜产生缺陷,弱环的形成几率增加,容易发生断裂,且断裂应力下降。其次, Ca^{2+} 能与尼龙6分子链上的羰基发生配位作用,插入尼龙6分子链,破坏尼龙6的氢键,降低尼龙6分子链的规整排列,使尼龙6的结晶度减小,降低涂层膜的强力。考虑到 CaCO_3 对涂层浆稳定性的影响,并兼顾到其用量的增加可降低生产成本,最终优选出 CaCO_3 用量为20份,此时涂层膜断裂伸长率为39.79%,断裂应力0.63 MPa,具有较好的柔韧性,适用于尼龙6商标织物涂层。

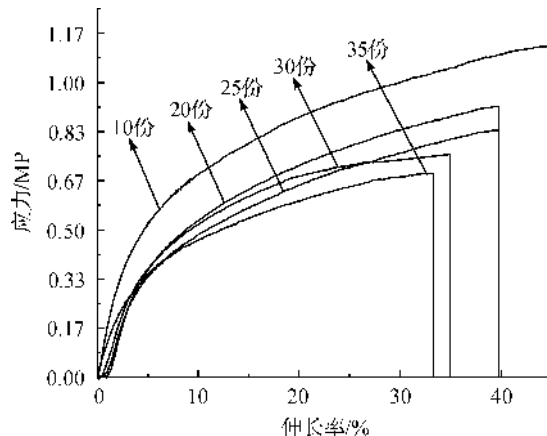


图8 CaCO_3 用量对涂层膜应力-应变曲线影响

表 1 CaCO_3 用量对涂层膜力学性能的影响

CaCO_3 用量/份	断裂应力/MPa	断裂伸长率/%	断裂功/J
10	1.125	44.75	0.009 1
15	0.786	39.83	0.006 2
20	0.631	39.79	0.005 8
25	0.504	35.00	0.004 9
30	0.415	33.33	0.004 1

3 结 论

通过尼龙 6 与氯化钙/甲醇的反应以及涂层浆、涂层膜性能分析,得出如下结论:氯化钙/甲醇在 70°C 条件下反应 45 min 达到反应平衡;尼龙 6 废丝 15 份, CaCO_3 20 份,涂层浆在温度为 40°C ,搅拌速度为 $200\sim 300\text{ s}^{-1}$ 条件下流变性稳定,制成的涂层膜断裂伸长率达到 39.79%,应力 0.63 MPa,柔韧性好,更适合于商标织物涂层。

参考文献:

- [1] Mark H F, Bikales N, Overberger C G, et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering[M]. New York: Wiley-Interscience Publication, 1987: 372.
- [2] 刘志才, 徐 勤, 刘冠峰. 化学镀银对聚酰胺 6 织物性能的影响[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(4): 515-517.
- [3] 潘华英. 尼龙 6 工程塑料树脂的生产与应用及其新产品开发[J]. 化学工业与工程技术, 1999, 20(1): 9-13.
- [4] 孙列刚, 郑丹星, 李成岳. 用于化学热泵的氯化钙甲醇络合反应动力学[J]. 计算机与应用科学, 2003, 11(6): 793-796.
- [5] 成 煦, 何其佳, 张爱明. 氯化钙对尼龙无定形转变过程的在位红外研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 3(21): 295-298.
- [6] 焦 剑, 雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 128-130.
- [7] 骆振福, 任晓玲, 乔 军, 等. 不同品种碳酸钙填充 PVC 性能的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(1): 69-72.

Preparation of Nylon 6 Waste Silk Coating Slurry and Properties of Its Coating Film

CHEN Yang-yi^a, ZHENG Jin-huan^{a,b}, GUO Yan^a

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper dissolves industrial waste silk nylon 6 as the raw material in calcium chloride/methanol solution and adds a certain amount of oleamide, brightening agent, polyether and calcium carbonate to make coating slurry; analyzes the action mechanism of nylon 6 and calcium chloride/methanol system using Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), studies the rheological property of coating slurry using rheometer and viscometer, uses electronic universal material testing machine to test the mechanical property of coating film and analyzes the influence of composition and preparation process conditions of coating slurry on rheological property of coating slurry and mechanical property of coating film. The result shows that calcium chloride/methanol reach reaction equilibrium after reacting for 45 min at 70°C ; the rheological property of coating slurry is steady under the following conditions: 10~30 sets of nylon 6 waste silk, 20 sets of CaCO_3 , temperature 40°C and stirring rate $200\sim 300\text{ s}^{-1}$; the elongation at break of coating film made reaches 39.79% and the stress is 0.63 MPa; it has a good flexibility and more applies to the coating of trademark fabrics.

Key words: calcium chloride/methanol; infrared spectrum; nylon 6 waste silk; rheological property; mechanical property

(责任编辑: 许惠儿)