



# 新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 的 拉伸流变性能及其应用

赖慧玲, 魏海江, 林启松, 张顺花

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

**摘要:** 为了研究功能化改性聚酰胺 6(PA6)纤维的可纺性与加工性能,以新型架状硅酸盐(QE 粉)为改性剂对 PA6 进行共混改性,并以共混改性后的母粒与纯 PA6 为原料制备得到 QE/PA6 并列纤维,采用毛细管流变仪对 QE/PA6 共混物的拉伸流变性能进行研究,利用扫描电镜(SEM)、XL-2 纱线强度仪对 QE/PA6 并列纤维的表面形态及力学性能进行表征。研究表明:QE/PA6 共混熔体为拉伸变稀型流体,共混熔体的拉伸黏度和拉伸应力随着 QE 粉含量的增加而增大,当拉伸应变速率为 421.14/s, QE 粉质量分数为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% 时,复合材料拉伸黏度较纯 PA6 分别提高 28.26%、46.74% 和 67.39%;共混熔体的拉伸黏度随温度的升高而下降, QE 粉的引入提高了 QE/PA6 复合材料熔体的拉伸流动活化能,使得拉伸黏度对温度的敏感性提高;采用纺丝、牵伸一步法成功制得 QE/PA6 并列纤维, QE 粉末在纤维表面分布均匀,与纯 PA6 并列纤维相比, QE/PA6 并列纤维同样具有良好的强伸性能。

**关键词:** QE; PA6; 共混改性; 拉伸流变; 并列纤维

**中图分类号:** TB33

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2019) 03-0168-06

## Extensional rheological properties of PA6 modified by novel framework silicate and its application

LAI Huiling, WEI Haijiang, LIN Qisong, ZHANG Shunhua

(Silk Institute, College of Material and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to study the spinnability and processability of functionalized modified polyamide 6 (PA6) fibers, a novel framework silicate (QE powder) was used as the modifier to carry out blending modification of PA6. Besides, the QE/PA6 side-by-side fibers were prepared by using the modified masterbatch and pure PA6, and the extensional rheological properties of QE/PA6 blends were studied by capillary rheometer. The surface morphology and mechanical properties of QE/PA6 side-by-side fibers were characterized by scanning electron microscope (SEM) and XL-2 yarn strength tester. The results indicated that the QE/PA6 blend melts belong to extension thinning fluid, and the extensional viscosity and extensional stress of the blend melt increased with the increase of QE content. When the extensional stress rate was 421.14/s and the mass fraction of QE was 1 wt%, 2 wt% and 3 wt%, the extensional viscosity of composites increased by 28.26%, 46.74% and 67.39%, respectively, compared with pure PA6. The extensional viscosity of blend melts decreased with the rise of temperature. The introduction of QE powder improved the extensional flow activation energy of QE/PA6 composite melt and the sensitivity of the extensional viscosity to temperature improved. The QE/PA6 side-by-side fibers were successfully

收稿日期: 2018-07-25 网络出版日期: 2018-10-14

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

prepared by one-step spinning and drawing method. The QE powder was evenly distributed on the fiber and the QE/PA6 side-by-side fiber also has good strength and extension performance, compared with pure PA6 side-by-side fibers.

**Key words:** Quantum Energy<sup>®</sup> Radiating Material; PA6; blending modification; extensional rheology; side-by-side fiber

## 0 引 言

聚酰胺 6(PA6)是目前聚酰胺中产量最大的品种,在户外服装、地毯均有较广泛的应用,但 PA6 存在抗紫外性能差、易氧化等缺点,这极大地限制了其应用范围<sup>[1]</sup>。开发新型功能化改性 PA6,赋予或改善 PA6 性能以拓展其应用的研究受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。近年来,一种以韩国特有的长石类黏土矿物为原料,经过特殊工艺制成的新型架状硅酸盐材料“Quantum Energy<sup>®</sup> Radiating Material”(以下简称 QE)作为纺织纤维改性剂,引起了纺织界的密切关注。QE 粉主要由钠长石、钠钙长石、金云母、蒙脱石、片沸石、铁透闪石组成,是一种以长石为主的多矿物复合铝硅酸盐材料,具有蓄热保温功能、抗紫外、抗菌和抗氧化等性能<sup>[4-8]</sup>,在复合材料的应用领域展现出极大的发展潜力。本课题组尝试用 QE 粉改性 PA6、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等成纤聚合物,以期得到多功能的新型功能性纤维,目前已经取得了一定的成果。前期研究发现:QE 粉的出现会使 PET 发生严重降解,影响改性纤维的可纺性;改性 PA6 共混熔体则不会出现降解,可满足生产要求。故本课题组使用 QE 粉对 PA6 进行共混改性,以期获得具有抗紫外、抗氧化和抗菌等性能的功能化改性 PA6 纤维。

在纤维纺丝成型中,聚合物熔体往往承受着强烈的拉伸变形,改性剂的加入往往会使熔体的流动阻力变大,这对纺丝成型有很大影响<sup>[9]</sup>。QE 粉对 PA6 拉伸流变性能影响的研究还未见报道,因此本

文对 QE/PA6 复合材料的拉伸流变性能进行系统研究,并对 QE/PA6 复合材料进行小型纺丝试验,以为复合材料后期的加工提供指导。

## 1 实 验

### 1.1 实验主要材料

PA6(浙江恒逸集团,相对黏度为 2.4),QE 粉末(韩国进口,平均粒径为 900~1000 nm),使用前先将试样进行干燥。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 QE/PA6 母粒制备

分别按比例称量 QE 粉、PA6 切片,并将两者充分混合,制成 QE 粉质量分数分别为 0 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、20 wt%的架状硅酸盐改性聚酰胺 6 混合料,再经 TSE-30A 型双螺杆挤出机熔融、挤出和造粒,得到 QE/PA6 切片。物料熔融温度为 280 ℃,挤出温度为 250 ℃。

#### 1.2.2 QE 改性 PA6 纤维的制备

采用北京三联虹普新合纤服务股份有限公司研制的高速纺丝机,通过纺丝、拉伸一步法工艺制备 QE/PA6 并列复合纤维。A 组分为纯 PA6 干切片,B 组分为质量分数为 20 wt%的母粒与纯 PA6 的混合料,其中 QE 粉质量分数分别为 0 wt%、2 wt%。熔融纺丝温度为 280~251 ℃,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。其生产工艺流程如图 1 所示。

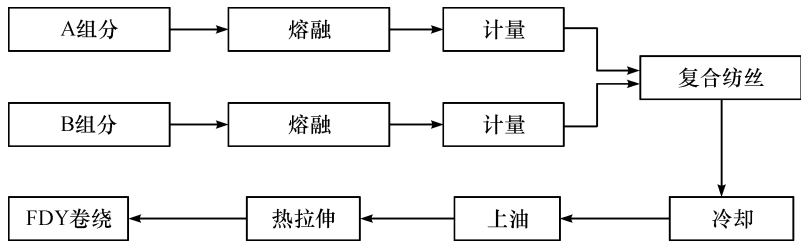


图 1 QE 改性 PA6 复合纤维的生产工艺流程图

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 拉伸流变性能测试

采用英国 Rosand 公司研制的 RH7 型双料筒毛

细管流变仪进行拉伸流变测试,试样经过两次预压(压力均为 0.3 MPa)和预热后,测试温度为 255、260 ℃和 265 ℃,毛细管直径为 0.5 mm,长径比为 16。

Cogswell 提出利用毛细管流变仪中入口效应产生的拉伸流动间接测定熔体的拉伸黏度<sup>[10]</sup>。对于幂律流体,平均拉伸应力  $\sigma_e$ 、平均拉伸应变速率  $\dot{\epsilon}$ 、拉伸黏度  $\eta_e$  的计算公式分别为:

$$\sigma_e = \frac{3}{8}(n+1)\Delta P_0$$

(1)

$$\dot{\epsilon} = \frac{4\eta\dot{\gamma}^2}{3(n+1)\Delta P_0}$$

(2)

$$\eta_e = \frac{9(n+1)^2\Delta P_0^2}{32\eta\dot{\gamma}^2}$$

(3)

$$\lg\eta_e = \lg A + \frac{E_{\eta_e}}{2.303RT}$$

(4)

其中: $n$  为非牛顿指数; $\eta$  为剪切黏度; $\dot{\gamma}$  为拉伸应变速率; $A$  为常数; $T$  为温度; $R$  为气体常数; $E_{\eta_e}$  为拉伸流动活化能。

1.3.2 QE 改性 PA6 纤维的表面形貌与力学性能表征

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,纤维表面放大倍数为 1500 倍,横截面放大倍数为 4000 倍。

采用 XL-2 纱线强伸度仪测试 QE/PA6 纤维的力学性能,夹具间距离为 250 mm,预加张力为 0.5 cN/tex,拉伸速度为 250 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 QE/PA6 共混熔体的拉伸流变性能

2.1.1 QE/PA6 共混物的拉伸流动曲线

聚合物流体拉伸黏度可用作判断聚合物可加工性的量度<sup>[16-17]</sup>。图 2 为 260 ℃ 下 QE 粉含量对 QE/PA6 共混熔体拉伸黏度的影响。由图 2 可知,随着拉伸应变速率的提高,QE/PA6 共混熔体的拉伸黏度呈下降趋势,属于拉伸变稀型流体,该种流体类型容易因为局部缺陷的存在导致熔体细流的断裂。此外,QE 粉的加入不会改变 QE/PA6 共混熔体的流体类型,且随着 QE 粉含量的提高,拉伸黏度逐渐增大。当拉伸应变速率为 421.14/s 时,QE 粉质量分数分别为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% 时,QE/PA6 共混熔体的拉伸黏度较纯 PA6 分别提高了 28.26%、46.74% 和 67.39%。这是由于 QE 粉为刚性粒子,其对熔体的流动阻力随着 QE 粉粒子含量的增加而增大。因此,在添加改性剂 QE 粉粒子时,应适当控制好 QE/PA6 复合材料中 QE 粉的含量,以达到调控复合材料拉伸黏度的目的。

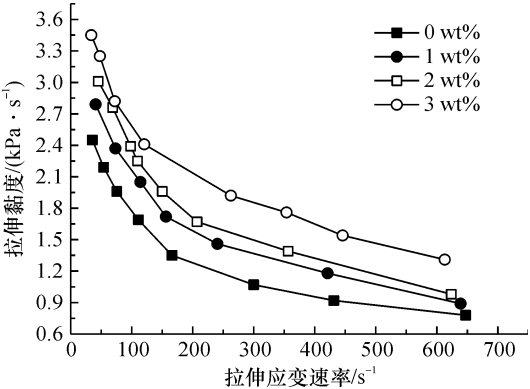


图 2 260 ℃ 下 QE 粉含量对 QE/PA6 共混熔体拉伸黏度的影响

图 3 所示为不同温度下 QE 粉质量分数为 2 wt% 的 QE/PA6 共混熔体的拉伸应变速率与拉伸黏度的关系。由图 3 可见,随着拉伸应变速率的增大,拉伸黏度逐渐降低,其中,在拉伸应变速率低于 300/s 时,拉伸黏度下降较快,在拉伸应变速率高于 300/s 时,拉伸粘度逐渐趋于平缓。在同一拉伸应变速率下,随着温度的升高,拉伸粘度下降。这是因为在拉伸作用下,聚合物大分子链发生解缠结作用,使得缠结点减少,黏度下降;此外,在共混熔体流动过程中,聚合物分子链构像会发生变化,沿着流动方向取向,使得聚合物黏度下降。由图 2 知添加 QE 粉的 PA6 共混物其拉伸黏度均比纯 PA6 的高,在纺丝成型过程中,适当升高温度,可降低拉伸黏度,提高聚合物流体的可纺性。

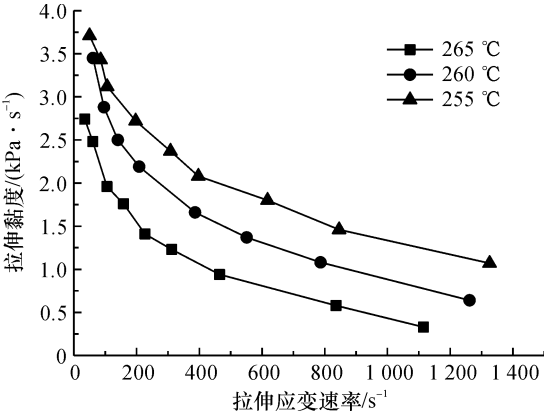


图 3 不同温度下 2wt%QE/PA6 共混熔体的拉伸应变速率对拉伸黏度的影响

2.1.2 QE 粉含量对 QE/PA6 共混熔体拉伸应力的影响

图 4 所示为 260 ℃ 下 QE 粉含量对 QE/PA6 共混熔体拉伸应力的影响。由图 4 可知,随着拉伸应变速率的提高,拉伸应力随之增大。QE 粉的加入使 PA6 的拉伸应力增大,QE 粉含量越高,应力越大。这是由于 QE 粉为刚性粒子,将其加入到 PA6

熔体中,会阻碍聚合物熔体的流动,使得拉伸黏度升高,拉伸应力增大,QE 粉含量越高,其阻碍作用越大,拉伸应力越大<sup>[12]</sup>。

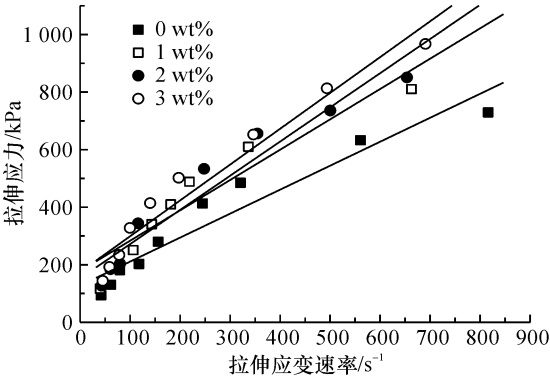


图 4 260 °C 下 QE 粉含量对 QE/PA6 共混熔体拉伸应力的影响

2.1.3 拉伸黏流活化能

拉伸流动活化能是描述材料黏-温依赖性的物理量,既反映材料流动的难易程度,且更重要的是反映了材料黏度变化的温度敏感性。拉伸流动活化能越大,则拉伸黏度对温度越敏感<sup>[13]</sup>。图 5 所示为在不同拉伸应变速率下 QE 粉质量分数对 QE/PA6 共混熔体拉伸流动活化能的影响,即不同 QE 粉含量的 QE/PA6 共混熔体的  $\lg \eta_e - 1/T$  关系。从图 5 中可以发现, QE/PA6 共混熔体拉伸黏度与温度的

关系符合阿尔尼乌斯方程。直线斜率表示拉伸流动活化能的大小。通过对  $\lg \eta_e - 1/T$  进行线性回归分析,由阿尔尼乌斯方程求得的拉伸流动活化能列于表 1。由表 1 可知,随着拉伸应变速率的增大,拉伸流动活化能逐渐减小,当 QE 粉质量分数为 2 wt%,拉伸应变速率分别为 131.89、304.13、421.14/s 和 662.74/s 时,共混物的拉伸流动活化能分别为 61.35、59.07、57.37 kJ/mol 和 52.79 kJ/mol。其中,在低拉伸应变速率下温度对熔体拉伸黏度的影响较高拉伸应变速率下大。随着 QE 粉的加入,共混物的拉伸流动活化能增大, QE 粉含量越高,拉伸流动活化能越大,即拉伸黏度对温度越敏感。当拉伸应变速率为 421.14/s, QE 粉质量分数为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% 时, QE/PA6 共混物的拉伸流动活化能分别为 54.57、57.37 kJ/mol 和 59.36 kJ/mol,较纯 PA6 分别提高了 8.77%、14.35% 和 18.32%。在纺丝过程中,拉伸流动活化能还与纺丝细流的喷丝头拉伸比有关,喷丝头拉伸比越大,拉伸流动活化能越小,所以可通过调整喷丝头拉伸比来降低拉伸流动活化能。此外,由于 QE/PA6 共混复合熔体的拉伸流动活化能较大,可采用升温的方法降低 QE/PA6 熔体的拉伸黏度,但要注意保持流体温度的恒定,以免黏度发生较大波动,从而不利于成型稳定。

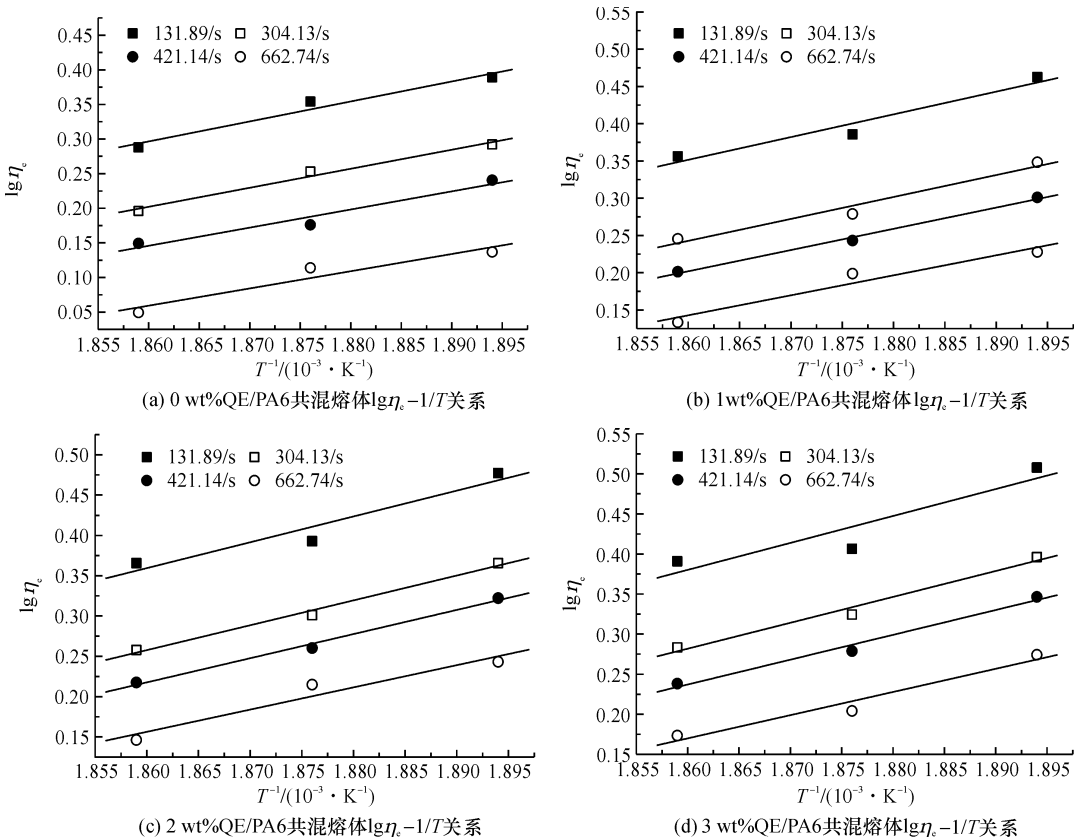


图 5 在不同拉伸应变速率下 QE 粉质量分数对 QE/PA6 共混熔体拉伸流动活化能的影响

表 1 不同拉伸应变速率下 QE/PA6 共混熔体的拉伸流动活化能

QE 粉含量/ wt%	拉伸流动活化能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )			
	131.89/s	304.13/s	421.14/s	662.74/s
0	55.34	52.65	50.17	47.69
1	58.39	56.48	54.57	51.51
2	61.35	59.07	57.37	52.79
3	64.33	61.82	59.36	55.34

2.2 QE/PA6 并列纤维力学性能及表面形貌的表征

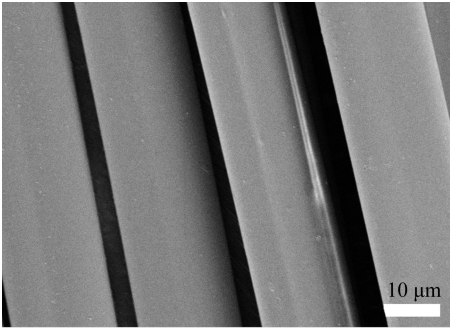
2.2.1 QE/PA6 纤维的表面形貌

用复合纺丝机对 QE/PA6 共混物进行纺丝试验,在并列纤维的一支中加入 QE 粉末,QE 粉质量分数分别为 0 wt%、2 wt%。图 6 为 QE/PA6 并列

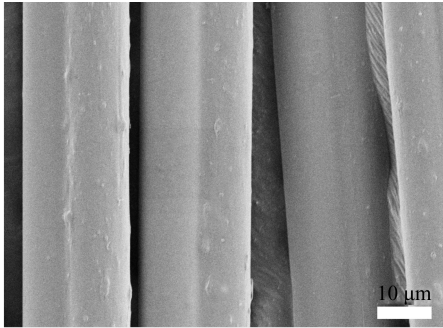
纤维的表面形貌图。可见图 6 中,(a)、(b)图所示纤维表面均有凹痕,(a)、(c)图所示纯 PA6 并列纤维表面较光滑平整,(b)、(d)图所示并列纤维的其中一支中可观察到分布较均匀 QE 粒子,另一支则较光滑平整。这说明 QE 粉成功添加到 PA6 并列纤维上且分布较均匀。

2.2.2 QE 粉含量对 QE/PA6 并列纤维力学性能的影响

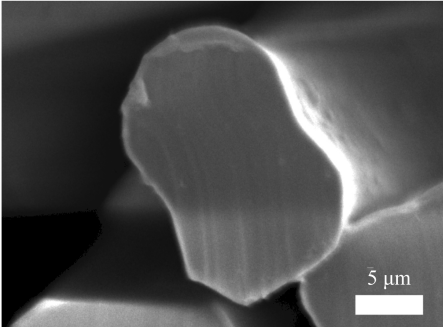
表 2 为不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维的物理力学性能测试结果。可知,加入 QE 粉后,QE/PA6 并列纤维的断裂伸长率、弹性弹性模量与断裂强度分别为 44.4%、14.2 cN/dtex 和 3.7 cN/dtex。与纯 PA6 并列纤维相比,QE/PA6 并列纤维仍具有良好的强伸性能。



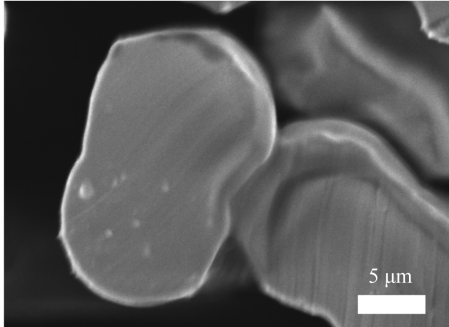
(a) 0 wt%QE/PA6并列纤维表面形貌



(b) 2 wt%QE/PA6并列纤维表面形貌



(c) 0 wt%QE/PA6并列纤维横截面



(d) 2 wt%QE/PA6并列纤维横截面

图 6 不同 QE 粉质量分数 QE/PA6 并列纤维的表面和横截面形貌

表 2 QE/PA6 并列纤维的物理力学性能

QE 粉 含量/ wt%	线密 度/ dtex	断裂 强度/ (cN·dtex <sup>-1</sup> )	弹性 模量/ (cN·dtex <sup>-1</sup> )	断裂 伸长 率/%
0	44.2	3.9	16.9	38.9
2	45.3	3.7	14.2	44.4

3 结 论

本文采用新型架状硅酸盐对聚酰胺 6 进行共混改性,并对其拉伸流变性能与可纺性进行了探究,主要研究结论如下:

a) QE 改性 PA6 共混复合熔体拉伸黏度随着拉伸应力增大而减小,为拉伸变稀型流体;拉伸黏度与拉伸应力随着 QE 粉含量的提高而增大;温度升高,拉伸黏度随之降低;QE 粉的加入使得 QE/PA6 共混熔体的拉伸黏流活化能增大,拉伸黏度对温度敏感性提高。当拉伸应变速率为 421.14/s, QE 粉质量分数为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% 时, QE/PA6 共混物的拉伸流动活化能较纯 PA6 分别提高了 8.77%、14.35% 和 18.32%。随着拉伸应变速率的增大,拉伸流动活化能减小。

b) 采用复合纺丝组件成功制得 QE/PA6 并列

纤维, QE 粉在 QE/PA6 并列纤维表面分布均匀。QE 粉质量分数为 2 wt% 的 QE/PA6 并列纤维的强伸性能良好。

参考文献:

[1] 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.

[2] Le D H, Min B G. Preparation and antibacterial properties of nanocomposite fibers made of polyamide 6 and silver-doped hydroxyapatite[J]. Fibers & Polymers, 2014,15(9):1921-1926.

[3] Ghaffari S, Mojtahedi M R M, Dastjerdi R. Comparson of the morphological, mechanical, and UV protecion propertiesof TiO<sub>2</sub> polyamide 6 (PA6), and ZnO/PA6 nanocomposite multifilament Yarns [J]. Journal of Macromolecular Science Part B,2015,54(7):783-798.

[4] 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.

[5] 林启松,江力,汪凯,张顺花.新型改性聚酯的制备及其性能[J].纺织学报,2018,39(8):22-26.

[6] 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.

[7] 阿旺次仁,彭怀丽,朱昌雄,等.一种新型环境修复材料的制备及其功能分析[J].中国农业气象,2016,37(5):513-519.

[8] Lee J D, Kulkarni A, Kim T, et al. Electrical properties of “Quantum Energy? Radiating Material” produced from natural clay minerals of south korea[J]. Materials Focus,2014,3(6):491-495.

[9] Zhang S, Zhu G, Yang F. Influence of mica particles on rheological and thermal properties of polypropylene[J]. Rare Metal Materials & Engineering,2012,41(11):234-237.

[10] 朱桂新,张顺花,徐鑫灿.云母/聚丙烯共混物熔体的拉伸流变性能[J].复合材料学报,2012,29(4):42-46.

[11] Rajabian M, Naderi G, Dubois C, et al. Measurementsand model predictions of transient elongational rheology of polymeric nanocomposites[J]. Rheologica Acta, 2010, 49(1):105-118.

[12] 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.

[13] 郁萍华,张顺花,毛雄亮,等.SiO<sub>2</sub> 包覆改性纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子对聚丙烯拉伸流变性能和结晶行为的影响[J].复合材料学报,2015,32(5):1361-1366.

(责任编辑: 刘国金)