

凝固浴温度对超高相对分子质量聚酰胺 6 冻胶纺纤维结构和性能的影响

张慧敏, 史超明, 贾清秀*

(北京服装学院 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室, 北京 100029)

摘要:以氯化钙为络合剂, 采用冻胶纺丝技术制备超高相对分子质量(UHMW)聚酰胺(PA)6 纤维, 重点研究凝固浴温度对 UHMW PA6 冻胶纺纤维结构和性能的影响, 以期获得高强高模 PA6 纤维。试验结果表明: 在较低凝固浴温度(4~8 ℃)下得到的纤维表面较为光滑; 凝固浴温度越低, 分子间排列越规整, 取向度越好, 成品丝条的双折射率越高, 越易形成 α 晶型, 结晶度越高, 所得纤维的强度和模量也较大。综合考虑力学性能测试 results 和室温的影响, 凝固浴温度选为 8 ℃。

关键词: 超高相对分子质量聚酰胺 6; 氯化钙; 冻胶纺丝; 凝固浴温度

中图分类号: TQ330.38⁺9; TQ340.64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)03-0138-05

聚酰胺(PA)6 大分子同聚乙烯(PE)、聚乙烯醇(PVA)一样呈平面锯齿结构, 为柔性链大分子, 易结晶, 耐磨、易染色。PA6 理论模量达 263 GPa^[1], 理论强度可达拉伸模量的 1/10, 具有成为高性能纤维的良好条件。然而, 采用常规拉伸法加工 PA6 只能得到最大牵伸比约为 5 的纤维, 远低于 PE 纤维。普通 PA6 纤维典型模量为 4~5 GPa^[2], 这是由于聚酰胺分子结晶区和无定形区内的氢键均阻碍链的滑动, 从而阻碍纤维的牵伸和高度取向。因此需寻找合适的络合剂, 使其在一定条件下可以屏蔽 PA 分子间氢键, 使大分子可以高倍牵伸, 同时牵伸后纤维中的氢键又容易恢复, 以强化牵伸后纤维的分子间作用力。目前主要通过加入路易斯酸与 PA 中的路易斯碱络合屏蔽氢键, 如三氯化镓、三氟化硼、三氯化铝、三氯化硼、氯化锌和氯化钙^[3]。

为得到高倍拉伸的纤维, 需以大分子链缠结作用最小的稀溶液纺制成大分子链缠结作用最小

的未取向初生纤维, 冻胶纺丝法不仅满足该条件, 而且其热拉伸工艺具有较大的温度梯度, 可大量除去溶剂和减小自由体积, 使冻胶纤维内的大分子链缠结网络结构转变为高度取向、充分伸直的结晶结构, 以接近理论强度^[4]。目前已有多种高性能纤维, 如 PE、聚丙烯腈、PVA 等柔性链大分子的冻胶纺丝技术实现了工业化^[5-8]。但与 PA6 冻胶纺丝技术相关的研究较少, 因此有必要对 PA6 冻胶纺丝技术、特别是后续纺丝加工方面详加研究。本工作主要针对 PA6/氯化钙/甲酸冻胶体系, 研究凝固浴温度对纤维结构和性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料及纤维的制备

1.1.1 超高相对分子质量(UHMW)PA6 粉末

采用阴离子淤浆聚合法制备 UHMW PA6 粉末。以氢氧化钠为催化剂, 二异氰酸酯为助催化剂, 煤油为分散剂, 按照一定配比进行己内酰胺阴离子淤浆聚合, 在维持高真空度的前提下, 通过控制反应体系温度和催化剂用量来制备高相对粘度 PA6。本试验用料相对粘度为 25.85, 用前在 90 ℃下真空干燥 24 h。

1.1.2 PA6 冻胶液

在氮气的保护下, 将无水氯化钙完全溶解于甲酸中, 加入 PA6 粉末, 低温溶胀 2 h, 常温溶解,

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273051); 北京市教委科技发展计划重点项目暨北京市自然科学基金重点资助项目(KZ201110012016); 北京市科技新星计划项目(2008B06); 北京市自然科学基金资助项目(2092012)

作者简介:张慧敏(1989—), 女, 山西朔州人, 北京服装学院在读硕士研究生, 主要从事高性能纤维技术的研究。

* 通信联系人

然后对溶液进行离心脱泡 0.5 h, 制得 PA6/氯化钙/甲酸冻胶体系。其中氯化钙与 PA6 单位链节摩尔比为 0.15, PA6 质量分数为 0.16。

1.1.3 冻胶纺丝

冻胶纺丝在小型纺丝器中进行。纺丝温度为 40 ℃; 喷丝孔直径为 0.5 mm, 长径比为 10; 以四氯乙烷和二氯甲烷混合液(体积比为 1:1)为凝固浴, 凝固浴温度分别为 4, 8, 16 和 24 ℃, 凝固浴长度为 50~65 cm, 空气段长度为 10~12 cm; 自动卷绕机卷绕速度为 3~4 cm·s⁻¹。PA6 络合液通过喷丝孔、凝固浴再经卷绕后制得络合原丝。将络合原丝放入乙醇和水的混合溶剂中(体积比为 1:1)解络合 4 h, 取出得到再生冻胶纤维(解络合原丝)。室温下将络合原丝进行初牵伸, 牵伸至一定倍数后, 进行解络合, 再于 175 ℃ 下热定型 1~2 min 后制得成品丝。

1.2 测试分析

采用日本 Seiko 公司生产的 DSC6200 型差示扫描量热(DSC)仪分析试样的玻璃化温度(T_g)以及热性能, 测试条件为: 氮气气氛, 温度范围室温~300 ℃, 升温速率 10 ℃·min⁻¹, 参比物三氧化二铝。

采用日本理学公司生产的 DMAX-B 型 X 射线衍射(XRD)仪测定纤维结晶结构, 测试条件为: 铜靶, 镍过滤, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 2θ 衍射角 6°~36°。试样结晶度、晶型及晶粒尺寸均由设备自带的 XRD 处理软件计算得出。

采用美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪测定试样的红外光谱, 衰减全反射(ATR)采样, 扫描 64 次。

采用日本电子公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察纤维试样形貌, 室温下切断试样, 断面表面喷金, 观察横截面形貌。

采用英国 Instron 公司生产的 5969 型单纤维电子强力仪测定纤维力学性能, 测试条件为: 温度 (25±2) ℃, 湿度 (35±3)%, 夹持长度 20 mm, 拉伸速率 40 mm·min⁻¹, 每个试样试验次数 10。

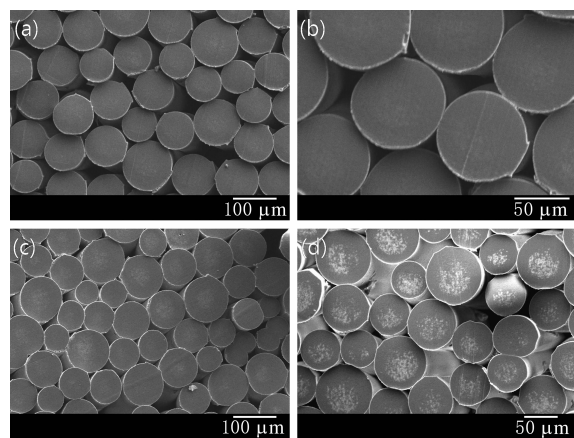
采用 BX41-P 型偏光显微镜测试纤维双折射率, 根据色那蒙补偿法计算纤维取向度, 采用钠光灯为光源。

2 结果与讨论

凝固浴温度对初生纤维取向态有较大影响。在冻胶纺丝的纺丝线上, 喷丝头至凝固浴液面之间的丝条温度最高, 纺丝管中的纺丝液经喷丝孔取向后大分子易松弛解取向, 冻胶丝条进入凝固浴冷却后残余的取向被保留下来。由于凝固浴温度影响冻胶丝条的冷却速度和大分子松弛活化能, 凝固浴温度高时, 丝条冷却速度慢, 获得松弛解取向的温度较高, 时间较长, 因此残余取向度较低。反之残余取向度较高, 平行排列的大分子链较多, 大分子之间形成的分子间氢键较多, 并减少了分子内氢键的形成, 使大分子能经受较大的拉伸倍数, 获得较高的力学性能。

2.1 纤维形貌

不同凝固浴温度下纤维的 SEM 照片见图 1。



(a)凝固浴温度为 4 ℃(放大 200 倍);(b)凝固浴温度为 8 ℃(放大 500 倍);(c)凝固浴温度为 16 ℃(放大 200 倍);(d)凝固浴温度为 24 ℃(放大 300 倍)

图 1 不同凝固浴温度下纤维的 SEM 照片

从图 1 可以看出, 本试验条件, 不同凝固浴温度下, 所纺纤维的横截面几乎均呈圆形, 且随着凝固浴温度的升高, 所得丝条的横截面存在较大差异, 丝条开始逐渐出现皮芯结构。这可能是由于凝固浴温度较低时, 丝条进入凝固浴主要发生热传递, 丝条刚进入凝固浴时, 由于凝固浴温度较低使得丝条立刻固化, 而随着凝固浴温度的升高, 丝条进入凝固浴开始出现质的传递。随着凝固浴温度的升高, 丝条中溶剂和凝固浴中凝固剂之间的双扩散速度加快, 丝条表面很快固化成形, 当凝固浴温度过高时, 丝条表面固化剧烈, 很快形成表皮

层,当表皮层达到一定强力后,可以抵消施加在纤维上的卷绕张力,而此时纤维内部仍然处于半固相的凝胶状态,由于得不到拉伸,这部分聚酰胺分子链取向下降,不利于形成高度有序、均匀紧密的结构。此外,由于凝固浴温度过高造成的剧烈成形过程很容易在纤维内部形成物理缺陷。

2.2 纤维取向度

不同凝固浴温度下纤维的双折射率见表1。

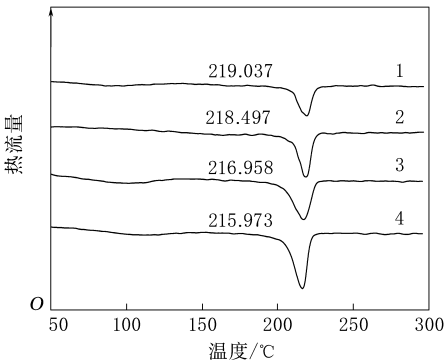
表1 不同凝固浴温度下纤维的双折射率

项 目	凝固浴温度/℃			
	4	8	16	24
干涉环数	5	5	4	4
补偿角/(°)	75	48	90	59
纤维直径/ μm	65	70	63	62
双折射率 $\times 10^3$	49.29	44.66	42.42	41.43

从表1可以看出,随着凝固浴温度的升高,成品丝条的双折射率逐渐降低,这意味着纤维的取向度下降。这可能是由于纺丝过程中从喷丝口到凝固浴面这一段的丝条温度最高,经喷丝孔取向后大分子易松弛解取向,在冻胶丝条进入凝固浴冷却后残余的取向被保持下来。由于凝固浴温度影响冻胶丝条的冷却速度和大分子松弛活化能,冷却慢的冻胶丝条获得松弛解取向的温度较高、时间较长,因此残余取向度更低。即随着凝固浴温度的升高,初生丝的取向度逐渐减小。

2.3 纤维热性能

不同凝固浴温度下纤维的DSC曲线见图2。



凝固浴温度/℃:1—4;2—8;3—16;4—24。

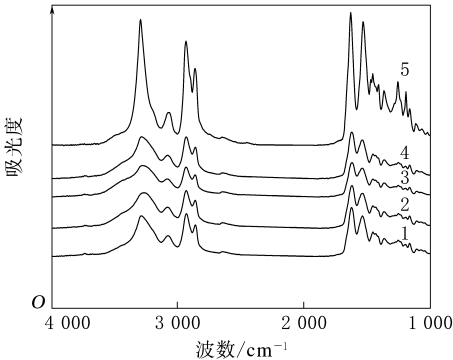
图2 不同凝固浴温度下纤维的DSC曲线

从图2可以看出:随着凝固浴温度的升高,纤维熔点逐渐降低,这可能是由于低凝固浴温度下丝条取向较好,且低温下形成的微晶粒子尺寸小,

完善度好,因此其再熔化时的熔化温度较高。从热力学观点看,晶相和非晶相达到热力学平衡,自由能变化(ΔG)为零,因此 $\Delta H - T\Delta S = 0$ (式中 ΔH 为焓变, T 为热力学温度, ΔS 为熵变),则 $T = \Delta H / \Delta S$ 。可知凝固浴温度越低,分子链排列越规整, ΔS 越小,分子间距离越小,形成分子间氢键的几率越大,分子间作用力越大, ΔH 越大,相应的熔点就越高。

2.4 纤维分子结构

不同凝固浴温度下纤维的FTIR谱见图3,FTIR谱中各基团的振动吸收频率见表2。



凝固浴温度/℃:1—4;2—8;3—16;4—24。5—纯PA6。

图3 不同凝固浴温度下纤维的FTIR谱

表2 FTIR谱中各基团的振动吸收频率(ν) cm^{-1}

基团	凝固浴温度/℃				纯PA6
	4	8	16	24	
$\nu \text{ N—H}$	3 288.91	3 288.86	3 281.58	3 269.30	3 294.29
$\nu \text{ C=O}$	1 628.29	1 627.24	1 615.51	1 604.14	1 635.17
$\nu \text{ C—N}$	1 542.73	1 541.49	1 543.12	1 543.17	1 537.30
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ¹⁾	2 861.77	2 863.09	2 863.73	2 862.43	2 864.63
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ²⁾	2 932.31	2 933.39	2 935.08	2 933.50	2 935.37

注:1)CH₂ 对称伸缩振动吸收频率;2)CH₂ 不对称伸缩振动吸收频率。

PA6是脂肪族聚酰胺,其红外光谱主要由酰胺基振动和亚甲基链振动吸收组成。由纯PA6的FTIR曲线可知,其强吸收带出现在下列区域内:3 294.29 cm^{-1} (3 299.09 cm^{-1} , N—H 伸缩振动);2 935.37 cm^{-1} (2 935.04 cm^{-1} , CH₂ 伸缩振动);1 635.17 cm^{-1} (1 637.97 cm^{-1} , 酰胺吸收带 I C=O 伸缩振动),1 537.30 cm^{-1} (1 543.47 cm^{-1} , 酰胺吸收带 II C—N 伸缩振动)。

与纯PA6相比,加入络合剂后, N—H 伸缩

振动峰有较大的红移;酰胺吸收带Ⅰ C=O 伸缩振动峰略有红移,酰胺吸收带Ⅱ C—N 伸缩振动峰略有蓝移。出现以上现象可能是由于解络合后仍有部分氢键没有恢复的缘故。这是由路易斯酸的电子诱导效应引起的,由于正电荷诱导作用更强的钙离子取代 N—H 与酰胺基团的 C=O 发生络合作用,限制了 N—H 的伸缩振动,从而使其伸缩振动吸收峰向低波数移动,而钙离子和羰基形成的络合比原氢键更加稳定,使得酰胺吸收带Ⅰ向低波数方向移动;同时由于钙离子正电荷对 C=O 有更强的诱导作用,使得 N⋯H 键和羰基的 $p-\pi$ 共轭作用减弱,有利于 C—N 的伸缩振动,使得其振动吸收峰向高波数方向移动。

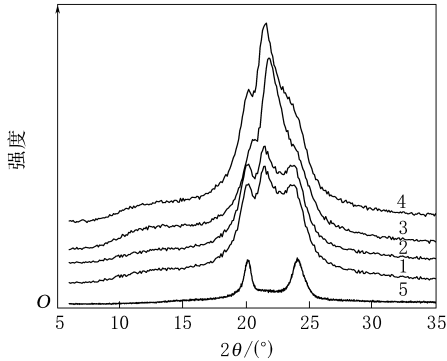
不同凝固浴温度下, N—H 伸缩振动峰和酰胺吸收带Ⅰ C=O 的伸缩振动峰有着较为明显的差异,与凝固浴温度为 16 和 24 ℃相比,凝固浴温度为 4 和 8 ℃的 N—H 伸缩振动峰及酰胺吸收带Ⅰ C=O 的伸缩振动峰均发生了较大蓝移,说明凝固浴温度变化使得 N—H 及酰胺吸收带Ⅰ C=O 所处化学环境发生了变化。这可能是由于凝固浴温度较低时, α 晶型所占比例较大,较大程度地取代了络合时钙离子和羰基形成的更强的络合作用,而形成强的络合作用的比例越小,越有利于 N—H 及酰胺吸收带Ⅰ C=O 的伸缩振动,相应的伸缩振动峰发生蓝移。

2.5 纤维结晶性能

PA6 具有多种晶体结构,最常见的是 α 单斜和 γ 单斜两种晶型。 α 单斜晶型的分子链为逆平行排列,全部酰胺基之间均可生成氢键,而 γ 单斜晶型的分子链为顺平行排列,分子间氢键比 α 单斜晶型减少一半。从各种结晶变体的衍射曲线可以看出, α 单斜晶型有 2 个特征衍射峰,分别为 (200)和(002),对应的 2θ 为 20. 2°和 23. 9°,而 γ 单斜晶型只有一个特征衍射峰(200),其 2θ 为 21. 3°,当两种变体共存时则 3 个衍射峰重叠。

不同凝固浴温度下纤维的 XRD 谱见图 4,相应的纤维结晶度见表 3。

从图 4 可以看出:纯 PA6 试样在 2θ 为 20°和 24°附近有 2 个明显的衍射峰,为 α 晶型的特征衍射峰,该晶型对应的内部结构为 PA6 分子链具有完全伸展的平面锯齿形构象,并集成本质上在



注同图 3。

图 4 不同凝固浴温度下纤维的 XRD 谱

表 3 不同凝固浴温度下纤维的结晶度

项 目	凝固浴温度/℃			
	4	8	16	24
结晶度/%	64. 5	62. 2	59. 6	56. 8
α 晶型比例/%	60. 1	47. 4	40. 2	34. 7
γ 晶型比例/%	39. 9	52. 6	59. 8	65. 3

同一平面内的氢键薄片,相邻分子链的方向是逆平行的,用这种方式排列可生成无应变的氢键,形成的氢键最多,故该晶型较稳定,力学性能较好;而没有出现 γ 晶型的特征峰(2θ 为 21°处)。加入氯化钙促使 PA6 分子间氢键作用转变为钙离子和氧原子、氮原子更强的作用,解络合后氢键部分恢复,此时是 α 晶型和 γ 晶型共存。

从图 4 还可以看出:不同凝固浴温度下所得成品丝中,20°附近的 α 晶型的峰型仍然存在,而在 24°附近的 α 晶型消失,说明 PA6 的结晶能力减弱,这是由于钙离子与 PA6 分子链中的部分酰胺键发生络合作用,破坏了酰胺基团的 C=O 与 N—H 之间形成的氢键,从而使这部分链段无法结晶。对于不同的凝固浴温度,凝固浴温度越低,纤维取向度越高,分子间排列越规整,越易形成 α 晶型,结晶度越高。

2.6 纤维力学性能

不同凝固浴温度下纤维的力学性能见表 4。

从表 4 可以看出,随着凝固浴温度的升高,纤维的断裂强度和模量呈下降趋势,究其原因是在凝固浴温度较低时溶液中生成纒状微胞晶核,而凝固浴温度较高时则主要生成折叠链片晶的缘故,这是由于温度的降低使微晶晶核生成速度加快,而大分子活性变差导致的。低温下微晶晶核的生

表 4 不同凝固浴温度下纤维的力学性能

项 目	凝固浴温度/℃			
	4	8	16	24
初拉伸倍数	5.0	4.9	5.0	4.5
热拉伸倍数	1.3	1.3	1.2	1.2
总拉伸倍数	6.5	6.4	6.0	5.4
直径/ μm	32	33	40	50
模量/GPa	4.85	4.51	3.72	3.04
断裂强度/MPa	340	334	306	274

成速度快,微晶粒子总数多,使得交联的冻胶网络网格尺寸较小,冻胶结构比较均匀,断裂强度也较大。

从表 4 还可以看出,总拉伸倍数随着凝固浴温度的升高而略有降低,拉伸倍数越大,大分子链的取向度越高,相应的断裂强度和模量也越高,此结论也符合结晶度及取向度测试结果。在本试验条件下,由力学性能测试结果结合室温的影响,凝固浴温度选为 8℃。

3 结论

在较低凝固浴温度(4~8℃)下得到的纤维表面较为光滑;凝固浴温度越低,分子间排列越规整,取向度越好,成品丝条的双折射率越高,越易形成 α 晶型,结晶度越高,所得纤维的强度和模量也较大。综合考虑力学性能测试结果和室温的影响,凝固浴温度选为 8℃。

参考文献:

[1] Manley T R. The Elastic Modulus of Nylons[J]. Polymer, 1973,14(12):632-638.

[2] Gogolewski S,Pennings A J. High-modulus Fibres of Nylon-6 Prepared by a Dry-spinning Method[J]. Polymer, 1985, 26 (9):1394-1400.

[3] Tanigami T,Nakashima Y,Murase K,et al. High Strength and High Modulus Poly(vinyl alcohol) by the Gel Ageing Method[J]. Journal of Materials Science,1995,30(20):5110-5120.

[4] 王海华,李洁球,卢泽俭,等. 可控制超高分子量聚乙烯工程塑料的制备[J]. 中山大学学报,1996(s2):33-38.

[5] Smith P, Lemstra P J. Ultra-drawing of High Molecular Weight Polyethylene Cast from Solution[J]. Colloid and Polymer Science,1980,258(7):891-894.

[6] Yamaura K,Katoh T,Koezuka K,et al. Spinning of the Solutions of Poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O Systems and Their Fiber Properties[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39 (5):1609-1614.

[7] Chae H G, Minus M L,Rasheed A,et al. Stabilization and Carbonization of Gel Spun Polyacrylonitrile/Single Wall Carbon Nanotube Composite Fibers[J]. Polymer,2007,48(13): 3781-3789.

[8] Yamaura K,Kumakura R. Gel-spinning of Partially Saponified Poly(vinyl alcohol)[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,77(13):2872-2876.

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料
技术研讨会论文(三等奖)

Influence of Coagulation Bath Temperature on Structure and Properties of UHMW PA6 Fiber Prepared by Gel Spinning

ZHANG Hui-min,SHI Chao-ming,JIA Qing-xiu
(Beijing Institute of Fashion Technology,Beijing 100029,China)

Abstract: In order to get high strength and high modulus PA6 fibers,by using CaCl₂ as complexing agent,the ultra-high molecular weight PA6 fiber(UHMW PA6)was prepared by gel spinning technology,and the effect of coagulation bath temperature on the structure and properties of UHMW PA6 fiber was studied. The experimental results showed that,when the coagulation bath temperature was low,the PA6 molecules were in better orientation,the birefringence of fiber was higher, the content of α -crystal was higher,and the strength and modulus of fiber were better. It was found that the surface of the fiber was smooth when the coagulation bath temperature was in the temperature range of 4~8℃. In order to achieve high mechanical properties of fiber and minimize the influence of ambient room temperature on the process,the optimum coagulation bath temperature was 8℃.

Key words: ultra-high molecular weight PA6;calcium chloride;gel spinning;coagulation bath temperature