

# 蒙脱土改性大直径 PA6 单丝的制备及性能研究

赵化祎 马海燕\* 陆烨邦

(南通大学纺织服装学院,南通 226019)

**摘 要** 将有机蒙脱土(OMMT)和聚己内酰胺(PA6)切片在双螺杆挤出机中熔融共混并造粒,通过单螺杆挤出纺成大直径单丝,并检测其微观结构及性能。X 射线衍射分析表明,添加 OMMT 有助于初生丝  $\gamma$  晶型的形成;扫描电镜观察显示 OMMT 在 PA6 基体中分散均匀;拉伸测试以及打结强度测试表明 PA6/MMT 单丝力学性能提高,OMMT 添加量为 4%(质量分数)时,单丝拉伸强度可提高 17.1%~20.2%,打结强度可提高 36.2%~39.5%。

**关键词** 有机蒙脱土,聚己内酰胺,单丝

## Preparation and property of large diameter PA6 monofilament modified by montmorillonite

Zhao Huayi Ma Haiyan Lu Yebang

(School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019)

**Abstract** Organic montmorillonite and polyamide were melt blended in a twin screw extruder and granulated. Then, they were spun into large diameter monofilament by a single screw extruder. X-ray diffraction showed that the formation of  $\gamma$ -crystal during primary filament stage was promoted by organic montmorillonite. Scanning electron microscope showed that particles were homogeneously dispersed in PA6 matrix. Mechanical test showed that when the addition of organic montmorillonite was 4% (mass fraction), the tensile strength was increased by 17.1%~20.2%, the knot strength was increased by 36.2%~39.5%.

**Key words** organic montmorillonite, polycaprolactam, monofilament

聚己内酰胺(PA6)单丝具有较好的韧性及耐冲击性,主要用于制造钓鱼线、割草线等。PA6 在力学性能,尤其是在拉伸强度、打结强度方面有提升空间,所以需要对其进行改性。目前改性方法主要有:添加改性(添加纳米粒子等)、共混改性(接枝马来酸酐等)、工艺改性(调节冷却水温度等)。

蒙脱土(MMT)呈特殊的四面体与八面体堆积结构,不易滑移,具有很高的刚性,可用于改善聚合物尺寸稳定性,在二维方向上起增强作用<sup>[1]</sup>,其作为最热门纳米添加剂(纳米  $\text{SiO}_2$ 、碳纳米管等)之一,引起了广泛关注。MMT 具有层状一维纳米结构,并受片层表面亲水性以及电中性(表面吸附  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等)限制<sup>[2]</sup>,导致其很难与非极性聚合物复合,在添加过程中面临着易团聚、分散不均的问题,限制了 PA6 分子链的自由移动,反而使材料的性能下

降,这一点可由力学性能证明,所以需要对 MMT 进行有机改性,通过烷基、氨基取代钠离子,改善插层以及剥落过程,提高分散程度。

本研究以硅烷偶联剂 KH590 作为改性剂<sup>[3]</sup>,采用有机蒙脱土(OMMT)对 PA6 进行改性,通过单螺杆挤出得到大直径 PA6/MMT 单丝,考察了 OMMT 添加量对 PA6/MMT 单丝拉伸强度、打结强度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

MMT(牌号 DK4),浙江丰虹新材料股份有限公司;硅烷偶联剂 KH590,济南环正化工有限公司;乙醇(分析纯),济宁佰一化工有限公司;乙酸(分析纯),上海展云化工有限公司;PA6 切片(牌号

**基金项目:**建筑用高性能纤维及土工材料的制备与工程应用关键技术研究(2016YFB0303100);基于液体冷却的功能性聚合物单丝研发及产业化(BA2015127)

**作者简介:**赵化祎(1992-),男,硕士研究生,主要从事聚酰胺纳米改性及高强单丝制备研究。

**联系人:**马海燕(1965-),男,博士,主要从事高强单丝研究开发。

A3W7GBK), 昆山名匠塑化有限公司。

## 1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, FTIR-650 型), 济南鑫贝西生物技术有限公司; 台式扫描电子显微镜(SEM, SNE-3200MB 型), 深圳市方特科技有限公司; 热重分析仪(TG, BOEN-021101 型), 费尔伯恩精密仪器(上海)有限公司; 差示扫描量热仪(DSC, 783783 型), 费尔伯恩精密仪器(上海)有限公司; X 射线衍射仪(XRD, TD-3500 型), 丹东通达科技有限公司; 快速研磨机(JXFSTPRP-192 型), 拓赫机电科技(上海)有限公司; 高速搅拌机(YG-5KG 型), 深圳市进杰工业设备有限公司; 双螺杆挤出机(HT-TE 型), 张家港市华洁机械厂; 单螺杆挤出机(SJ-65 型), 南京科尔克挤出装备有限公司; 拉伸试验仪(IMT-202AO8 型), 东莞市英特耐森精密仪器有限公司。

## 1.3 OMMT 的制备

用电子天平称取一定量 MMT, 溶于乙醇和水混合溶液中(乙醇与水质量比 9:1), 滴加乙酸调节 pH=5.5, 通过磁力电热搅拌器 80℃ 搅拌 30min, 冷却至室温。加入一定量 KH590(质量分数控制在 1%~2%), 90℃ 磁力搅拌 1h, 冷却至室温, 真空抽滤后用乙醇反复洗涤, 90℃ 真空干燥 5h, 将产物研磨, 得到白色粉末状 OMMT。

## 1.4 PA6/MMT 单丝制备

将 PA6 切片 80℃ 干燥 24h, 添加质量分数 1%~5% 的 OMMT, 用高速搅拌机混合后, 送入双螺杆挤出机中熔融共混, 双螺杆挤出机温度控制在 230~260℃。共混物通过单螺杆挤出机挤出, 经水槽冷却、后拉伸等处理, 得到直径分别为 0.20, 0.31mm 的 PA6/MMT 单丝, 纺丝工艺参数如表 1 所示。

表 1 纺丝工艺参数

| 项目                          | 参数      |
|-----------------------------|---------|
| 单螺杆挤出机温度/℃                  | 240~250 |
| 冷却温度/℃                      | 15      |
| 拉伸倍率                        | 5.2     |
| 拉伸温度/℃                      | 160~170 |
| 卷绕速率/(m·min <sup>-1</sup> ) | 100     |

## 1.5 分析与测试

FT-IR 表征: 使用傅里叶变换红外光谱仪, 测试改性前后 MMT 的红外吸收光谱, 设定扫描次数

30, 分辨率 2cm<sup>-1</sup>。

TG 分析: 采用热重分析仪测试样品的热性能, 分别称取 5~8mg 改性前后的 MMT, 在 N<sub>2</sub> 保护下, 升温速率为 10℃/min, 温度范围 30~600℃。

XRD 表征: 对初生丝进行扫描, 扫描范围 0~40°, 扫描速率 5(°)/min。

DSC 分析: 在 N<sub>2</sub> 保护下, 称取添加 OMMT 前后的单丝各 5mg 左右, 升温范围 160~300℃, 升温速率为 10℃/min, 降温范围 300~160℃, 降温速率 -10℃/min。

SEM 分析: 使用液氮切断单丝, 利用扫描电子显微镜观察单丝纳米粒子的分散程度, 扫描电压 2kV。

拉伸及打结性能: 按照 GB/T 19975—2005《高强度纤长丝拉伸性能试验方法》测试单丝的力学性能, 每个单丝试样测试 15 次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 表征

图 1 为改性前后 MMT 的 FT-IR 谱图。从未改性 MMT 谱图可以看出: 1100cm<sup>-1</sup> 处为 Si—O 键伸缩振动峰; 与此同时发现在 3600cm<sup>-1</sup> 处出现振动峰, 表明存在水分子<sup>[4]</sup>。

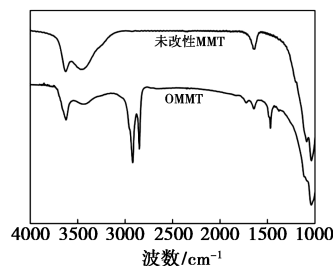


图 1 改性前后 MMT 的 FT-IR 谱图

从 OMMT 谱图可以看出: 与未改性 MMT 相比, 2700cm<sup>-1</sup> 处为 —C—H— 伸缩振动峰, 表明 MMT 改性成功<sup>[5]</sup>, 同时 3600cm<sup>-1</sup> 处吸收峰明显减弱, 说明 OMMT 亲油性得到极大提高, 有利于在 PA6 基质中均匀分散。

### 2.2 TG 分析

改性前后 MMT 的热失重曲线见图 2。从图可以看出: 270℃ 之前, OMMT 呈明显的下降趋势, 失重率达到 17.5%; 未改性 MMT 则趋于平稳, 失重率仅有 2.5%。这是因为 270℃ 范围内损失的是 MMT 片层之间的水分子等一系列小分子, 所以改

性后 MMT 的亲水性大幅度下降。温度超过 270℃ 之后,OMMT 出现二次失重,且失重率骤增,这是有机分子链脱落导致的<sup>[6]</sup>。PA6 单丝的生产温度一般低于 250℃,OMMT 亲水性能下降有助于提高材料的热稳定性,克服了因含水量过高造成的缺陷。

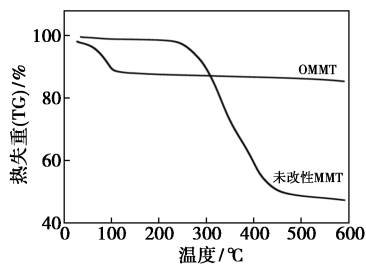


图 2 改性前后 MMT 的 TG 曲线图

## 2.3 结晶性能

### 2.3.1 XRD 表征

图 3 为 OMMT 添加量不同的 PA6 初生丝 XRD 谱图。从图可以看出,所有样品均未出现原始 MMT 的特征衍射峰(6~7°)<sup>[7]</sup>,说明 OMMT 在插层过程中,能够充分地剥落于 PA6 基质;衍射角等于 22°时出现 PA6 的  $\gamma$  结晶的(110)晶面衍射峰,PA6 初生丝呈现单一结晶峰且峰强度随 OMMT 添加量增加而增强,说明 OMMT 添加量的提高有助于生成  $\gamma$  结晶。因为  $\gamma$  晶型相较于  $\alpha$  晶型不稳定,所以有利于初生丝的拉伸<sup>[8-10]</sup>。

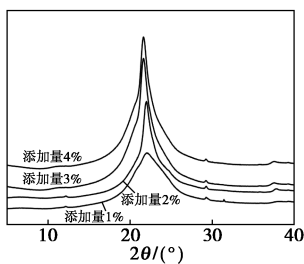


图 3 OMMT 添加量不同的 PA6 初生丝 XRD 谱图

### 2.3.2 DSC 分析

选取 OMMT 添加量不同的 PA6 单丝(直径 0.20mm),以 15℃/min 升温,DSC 分析结果见图 4。从图可以看出,所有样品均呈现出单一的吸热峰,但峰形和结晶温度均发生明显变化。添加 OMMT 使 PA6 单丝的结晶温度提高,结晶峰的宽度变窄,表明 OMMT 加快了 PA6 单丝的结晶速率,这是因为 OMMT 在 PA6 中起到了异相成核的作用<sup>[7]</sup>。

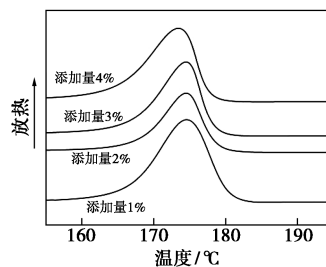


图 4 OMMT 添加量不同的 PA6 单丝 DSC 曲线图

## 2.4 SEM 分析

由图 5 可以看出:未改性 MMT 添加量仅为 1%~2%(wt,质量分数,下同)时,PA6 基质中就出现团聚现象,致使 PA6/MMT 单丝质量大打折扣。由此进一步证明,有必要对 MMT 进行改性,增强纳米添加剂的分散性。OMMT 添加量为 3%~4% 时,其在 PA6 基质中分散程度得到极大提高,同时 OMMT 的使用量也增加;OMMT 添加量提高到 5%~6% 后,OMMT 再次在 PA6 基质中出现团聚现象,同时 PA6 单丝缺陷增多,PA6 基质的相对分子质量减少,导致单丝品质下降。

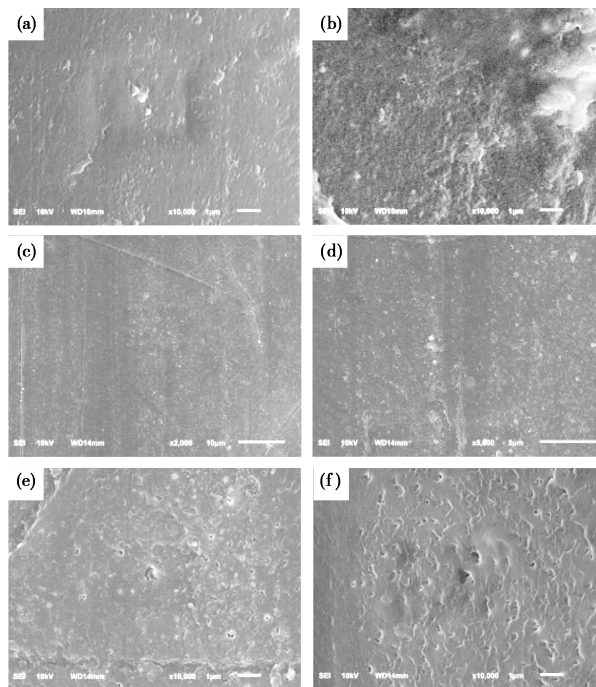


图 5 PA6/MMT 单丝 SEM 图

[(a)添加 1%未改性 MMT;(b)添加 2%未改性 MMT;  
(c)添加 3%OMMT;(d)添加 4%OMMT;  
(e)添加 5%OMMT;(f)添加 6%OMMT]

## 2.5 PA6/MMT 单丝力学性能分析

从表 2—表 3 可以看出,随着 OMMT 添加量的提高,不同直径 PA6/MMT 单丝的拉伸强度和打结

强度呈现出明显的先增后降趋势。从表 2 可知: OMMT 添加量为 4% 时, 直径 0.20mm 的 PA6/MMT 单丝拉伸强度比未添加 OMMT 样品提高了 20.2%, 打结强度提高了 39.5%; OMMT 添加量为 3% 时, 单丝拉伸强度比未添加 OMMT 样品提高了 16.9%, 打结强度提高了 25.1%。从表 3 可以看出: OMMT 添加量为 4% 时, 直径 0.31mm 的 PA6/MMT 单丝拉伸强度提高至 7.63cN/dtex, 打结强度提高至 5.57cN/dtex; OMMT 添加量为 3% 时, 单丝打结占比提高至 74%。由此可见, OMMT 在 PA6 中分散均匀, 对 PA6 单丝起到补强以及应力分散作用, 提高了单丝的力学性能。

表 2 直径 0.20mm 的 PA6/MMT 单丝力学性能

| OMMT<br>添加量/% | 拉伸强度/<br>(cN•dtex <sup>-1</sup> ) | 打结强度/<br>(cN•dtex <sup>-1</sup> ) | 打结占比/<br>% |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 0             | 6.84                              | 4.99                              | 73         |
| 1             | 7.35                              | 5.21                              | 71         |
| 2             | 7.67                              | 5.55                              | 72         |
| 3             | 7.95                              | 6.24                              | 78         |
| 4             | 8.01                              | 6.96                              | 87         |
| 5             | 7.98                              | 5.89                              | 74         |

表 3 直径 0.31mm 的 PA6/MMT 单丝力学性能

| OMMT<br>添加量/% | 拉伸强度/<br>(cN•dtex <sup>-1</sup> ) | 打结强度/<br>(cN•dtex <sup>-1</sup> ) | 打结占比/<br>% |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 0             | 6.35                              | 4.09                              | 64         |
| 1             | 6.94                              | 4.76                              | 69         |
| 2             | 7.13                              | 4.97                              | 69         |
| 3             | 7.42                              | 5.49                              | 74         |
| 4             | 7.63                              | 5.57                              | 73         |
| 5             | 7.38                              | 5.31                              | 72         |

### 3 结论

(1) OMMT 热稳定性更高, 能在双螺杆挤出机中充分剥离, 均匀分散于 PA6 基质, 在加快 PA6 结晶的同时, 有利于  $\gamma$  晶型的形成。

(2) OMMT 在 PA6 中分散均匀, 对 PA6 单丝起到补强以及应力分散作用, 提高了单丝的力学性

能。OMMT 添加量为 4% 时, 直径 0.20, 0.31mm 的 PA6/MMT 单丝拉伸强度均达到最大值, 分别为 8.01, 7.63cN/dtex; 打结强度最大值分别为 6.96, 5.57cN/dtex。

### 参考文献

- [1] 陈海群, 王海靖, 朱俊武, 等. 偶联剂 KH550 修饰蒙脱土及 MC 尼龙/蒙脱土复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2004, 4(18): 80-85.
- [2] 王丽梅. 吡啶盐改性蒙脱土的制备表征及在聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料制备中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2011, 6(3): 674-677.
- [3] Mohammad D, Gholamhossein M, Afshin N, et al. Organomodified mesoporous carbon FDU-15 as new nanofiller for the preparation of nanocomposite materials based on nylon-6[J]. Colloid Polymer Science, 2015, 293(1): 569-575.
- [4] Branislav Duleba, Emil Spišák, František Greškovíč, et al. Mechanical properties of PA6/MMT polymer nanocomposites and prediction based on content of nanofiller[J]. Procedia Engineering, 2014, 96(2): 75-80.
- [5] Kap J K, Jong S L, Arun A P, et al. Preparation and characterization of nylon 6/organoclay nanocomposite filament fibers[J]. Society of Plastics Engineers, 2009, 1002(10): 265-273.
- [6] Mehran K, Farshid K, Ehsan K, et al. The effect of nanocomposites on the mechanic and morphological characteristics of NBR/PA6 blends[J]. American Journal of Oil and Chemical Technologies, 2016, 4(1): 27-42.
- [7] 李红尽. 尼龙 6/纳米蒙脱土复合材料制备及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2013, 36(2): 34.
- [8] Nguyen Q T, Baird D G. Preparation of polymer-clay nanocomposites[J]. Advances in Polymer Technology, 2006, 25(10): 270-285.
- [9] Buccella M, Dorigato A. Chain extension behavior and thermomechanical properties of polyamide 66[J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 17(5): 161-169.
- [10] Hajar Y, Denis R. Effect of nanocrystalline cellulose on morphological, thermal, and mechanical properties of nylon 6 composites[J]. Society of Plastics Engineers, 2014, 1227(10): 10-19.

收稿日期: 2017-07-30

修稿日期: 2018-07-05