

· 研究简报 ·

溶剂和添加剂对尼龙6 鬃丝结构形态和透明性的影响*

赵华山 潘以悌 王培华 谭敏韶 王镇平

(北京化工学院高分子系, 北京, 邮政编码: 100029)

关键词 尼龙6 鬃丝、透明性能、凝固浴、溶剂诱导结晶、烷基双酰胺添加剂、球晶

针对增加鱼网丝的透明性, 各国都进行了大量的工作。一种措施是在生产尼龙6 鬃丝的过程中, 用不同的溶剂代替水作凝固浴, 例如四氯化碳^[1], 氢氧化钠的水溶液^[2], 己烷^[3], 白油等。水的影响已引起人们的重视^[4,5]。另一种措施是在纺丝时向尼龙6 切片中加入某种添加剂, 例如氯化钠、十八烷基胺、硬脂酸锌共同使用^[6,7], N, N'-双十八烷基对苯酰胺^[8]等脂肪族酰胺类^[9,10], 溴化锂^[11]、次磷酸钠^[12]等无机盐。本文则针对这两种措施探讨其对尼龙6 鬃丝透明性能的影响。

本实验纺丝使用的尼龙6 切片是北京合成纤维实验厂提供的工业产品, 这里所研究的丝不经牵伸。扫描电子显微镜 (SEM) 是日本 JSM-35C 型。小角激光光散射 (SALS) 是自装仪器, 用照相法摄取 Hv 图, 用扫描法求球晶平均半径 $\bar{R}$ 。偏光显微镜是国产江南 XPT-6 型, 用来观察鬃丝横断面的皮芯结构。用国产风光 CMT 型透射密度计观察尼龙6 扁平状样品, 宽 2mm, 厚 0.4mm, 按 Lambert 定律计算透射比 T 。接触角的测定使用自装仪器^[13], 样品也是扁平状。

1. 凝固浴对尼龙6 鬃丝透明性能的影响

用水和九种有机溶剂作凝固浴纺丝, 只有用四氯乙烯和二氧六环浴纺出的鬃丝表面光滑 (图 1), 外观透明。其它浴的鬃丝表面呈不规则的圆形结构 (图 1), 外观不透明。从 SALS 的 Hv 图上呈现出的球晶典型四叶瓣图形 (图 2A) 确知这是球晶结构, 其大小为数微米, 能作为光散射的单元影响丝的透明性。当水分子与尼龙6 熔体接触后会很快渗入尼龙6 表层, 削弱了尼龙6 大分子间的作用力, 有利于链段运动, 使分子堆砌成球晶结构, 起到了水分诱导结晶的作用, 导致透明性下降。醇类和二甲基甲酰胺使尼龙6 鬃丝表面生成较大球晶, 它们对尼龙6 的氢键组合有较大影响 (表 1), 表现出较强的溶剂诱导结晶能力。四氯乙烯对尼龙6 的 T_g 影响小 (表 1), 凝固浴温度约为 20℃ 室温, 在 T_g 58℃ 以下, 溶剂无助于促进链段的排列, 熔体可冻结成玻璃态状。图 2D 显示出不透明丝的表层有一定厚度的球晶亮环, 内部黑暗, 证明球晶结构只存在于表层。图 2B、C 表明经拉伸后鬃丝表面球形破坏, 但仍凹凸不平, 会引起漫反射, 从而使透明性下降。

另用氢氧化钠水溶液作凝固浴时, 当浓度是 10% (重量百分浓度) 时, 尼龙6 鬃丝不透明, 而当浓度为 28.57% 时, 丝变得很透明。在 NaOH 水溶液中, 一个 Na^+ 周围有

* 1988 年 1 月 4 日收到, 1991 年 6 月 3 日收到修改稿; 有关部分曾于 1983 年分别在北京化工学院建院 25 周年学术报告会和中国化学会高分子学术论文报告会上报告。

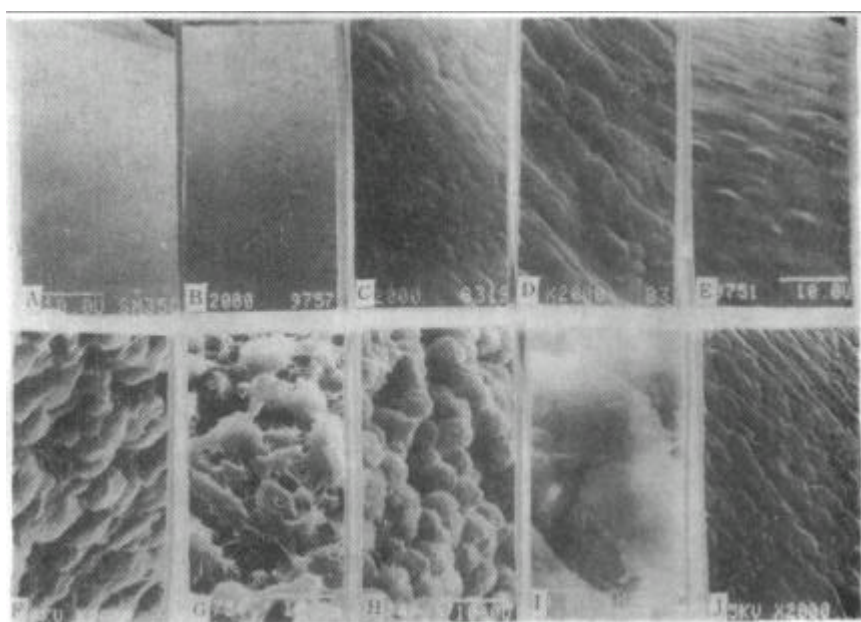


图1 十种凝固浴尼龙 6 鬃丝 SEM 照片

A. 四氯乙烯; B. 二氧六环; C. 1.1.2.2-四氯乙烯; D. 三氯甲烷; E. 丙酮;
F. 乙醇; G. 环己醇; H. 甲醇; I. 二甲基甲酰胺; J. 水

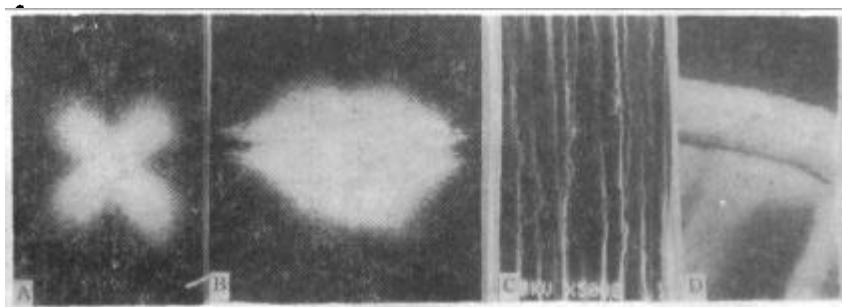


图2 尼龙 6 鬃丝照片

A. SALS; B. 成品拉伸丝 SALS; C. 成品拉伸丝 SEM; D. 横断面偏光显微镜

表1 尼龙 6 纤维在各溶剂中的玻璃化温度及溶剂的性质⁽¹⁴⁾

溶 剂	玻璃化温度 $T_g(^{\circ}\text{C})$	克分子体积 (25°C) (cc)	偶极矩 (10^{18}e. s.u.)
干 燥 态	84*		
水	-11	18	1.87
甲 醇	-34	41	1.68
乙 醇	-18	59	1.69
丙醇-1	-9	75	1.66
三氯乙烯	/	90	0.9
四氯乙烯	58	103	0

* 用膨胀计法测得。

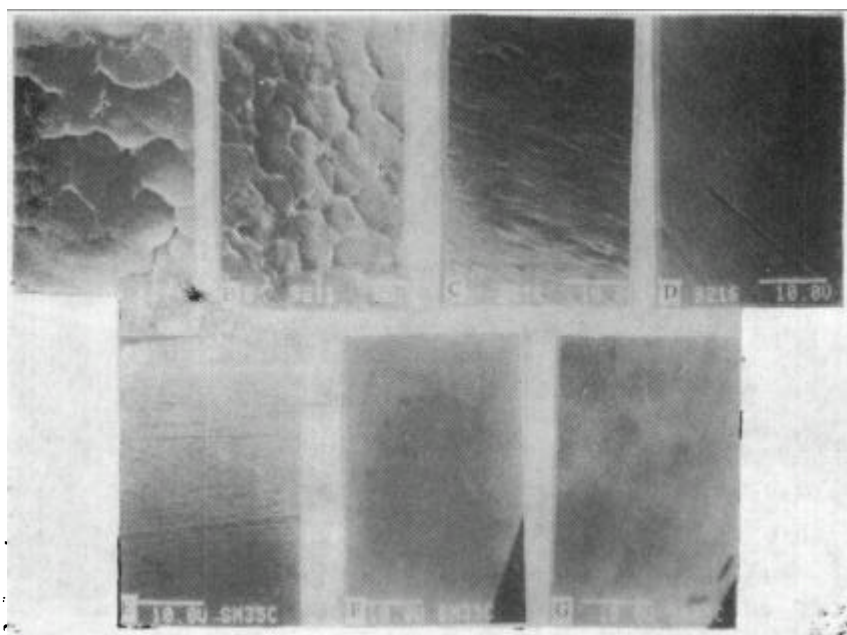


图 3 加入添加剂尼龙 6 鬚丝 SEM 照片

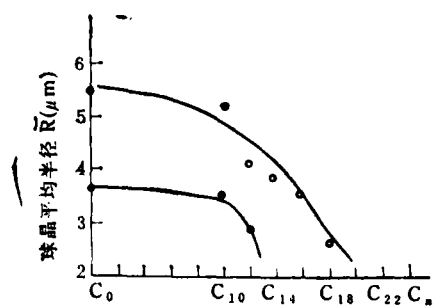
A. C_0 ; B. C_{10} ; C. C_{12} ; D. C_{14} ; E. C_{16} ; F. C_{18} ; G. C_{22} 

图 4 加入添加剂尼龙 6 鬚丝球晶平均半径

● 20℃ 水浴; ○ 40℃ 水浴

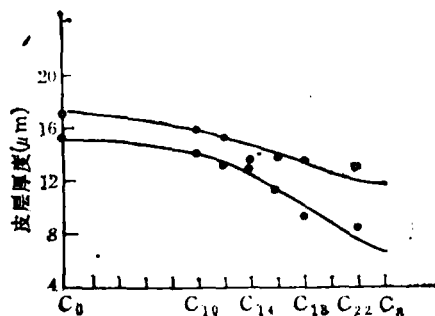


图 5 加入添加剂尼龙 6 皮层厚度

● 20℃ 水浴; ○ 40℃ 水浴

4—6 个水分子组成离子化水层^[15], 28.57% 的 NaOH 水溶液中水与 NaOH 克分子数的比值为 5.56:1, 可见此浓溶液中自由水分子数很少, 没有多少能够渗入尼龙 6 鬚丝中去起水分诱导结晶作用, 因此导致鬚丝透明。

2. 烷基双酰胺添加剂对尼龙 6 鬚丝透明性能的影响

用常规方法选用 6 种有机酸合成出 6 种烷基双酰胺添加剂, 代号见表 2, 添加量是

表 2 含添加剂尼龙 6 鬚丝代号

原料酸	癸酸	十二酸	十四酸	十六酸	十八酸	廿二酸
含添加剂丝 C_n	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{22}

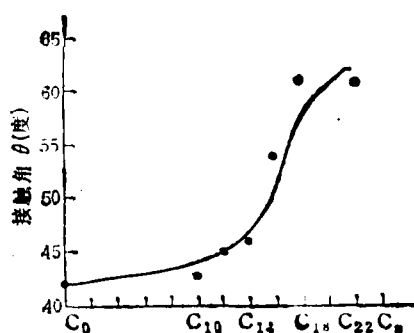


图 6 加入添加剂尼龙 6 接触角
20°C 水浴

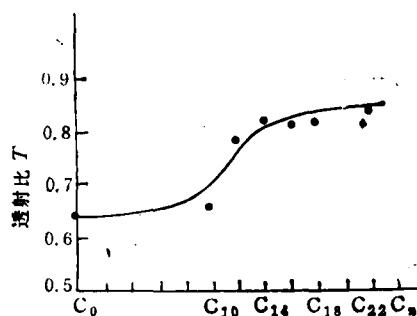


图 7 加入添加剂尼龙 6 透射比
20°C 水浴

0.4% (添加剂重量与切片重量之比)。分别加有上述 6 种添加剂的尼龙 6 髹丝表面形态见图 3, C₀ 表示不含任何添加剂的纯尼龙 6 髹丝。随着 C_n 中 n 的增大, 丝表面趋于光滑(图 3), 表面球晶变小(图 4), 皮层厚度减小(图 5), 接触角增大(图 6), 透射比增加(图 7), 透明性能改善。水浴温度增高, 球晶变大(图 4), 皮层加厚(图 5)。

烷基双酰胺是一种表面活性剂, 亲水基团与尼龙 6 相同, 这有利于二者的互溶; 疏水基团碳链依 n 的加大而加长, 疏水性逐渐增强。熔融纺丝时切变速率高达 10^3-10^4 秒⁻¹, 从非牛顿流体中低分子的分级效应出发, 熔融的添加剂在尼龙 6 髹丝表面有较高的浓度分布, 这好似在丝表面嵌上了一层防水层, 加大了丝的疏水性, 降低了水分子对尼龙 6 的渗入及水分诱导结晶作用, 导致尼龙 6 髹丝表面光滑, 皮层变薄, 透明性能改善。当水浴温度升高, 添加剂需有更高的疏水性才能抑制水的侵入。

参 考 文 献

- [1] Fardenfabriken Bayer Akt.-Ges, *Bris.* 830867, 1960.
- [2] 村尾泰一, 原正胜, 佐藤享, 胜山繁雄, 佐佐木俊雄, 特许公报(日), 1970, 昭 45-13166.
- [3] Kanetsuna Hisaaki, Kurita Toshio, *Ger., Offen.* 2316113, 1973.
- [4] 关好孝, 星野贞夫, 高分子化学, 1971, 28(319), 902-906.
- [5] 徐端夫, 徐振森, 徐懋, 范庆荣, 科学通报, 1978, 23(5), 298-301.
- [6] N. V. Onderzoekings-instituut Research, *Bris.* 938702, 1963.
- [7] Jacob C. F. Kessler, *U. S.* 3224987, 1965.
- [8] 时浦昌平, 堀川直人, 荻原定秀, 美安明, 国本昭弘, 松本已代司, 特许公报(日), 1972, 昭 47-24254.
- [9] 时浦昌平, 美安明, 官川纪雄, 松本已代司, 长岛泰雄, 特许公报(日), 1972, 昭 47-24256.
- [10] 村尾光禧, 佐佐木正志, 西村昭, 公开特许公报(日), 1978, 昭 53-43744.
- [11] Ciferri Albemo, *Ger. Offen.* 2229803, 1973.
- [12] Ishida Masao, Kawaguchi Yoichi, *Japan Kokai* 73 22713, 1973.
- [13] 根本嘉郎, 寺田仁计, 寺田仁子, 纤维学会志, 1971, 27, 285-291.
- [14] 羽贺敏雄, 石桥博, 纤维学会志, 1973, 29(2), T-70-T-77.
- [15] 黄子卿, 电解质溶液理论导论, 科学出版社, 1964, 21-37.

THE INFLUENCE OF SOLVENT AND ADDITIVES ON STRUCTURE, MORPHOLOGY AND TRANSPARENCY OF NYLON 6 FILAMENTS

ZHAO Huashan, PAN Yiti, WANG Peihua, TAN Minshao, WANG Zhenping

(Beijing Institute of Chemical Technology, Department of Polymer Science, Beijing, Post code: 100029)

ABSTRACT

The transparency of nylon 6 filaments is changed by spherulites formed by Solvent Induced Crystallization (SINC) in quenching bath. The long carbon chains in alkyl diamides additives can prevent Solvent (water) Induced Crystallization so that the transparency of nylon 6 filaments is improved. The nylon 6 filaments were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Small-Angle Light-Scattering (SALS), polarized microscope, light transmission rate, contact angles and others.

Key words Nylon 6 filaments, Transparency, Quenching bath, Solvent induced crystallization, Alkyl diamides additives, Spherulite