

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.021

回火处理对生物基熔纺氨纶纤维力学性能影响

郎彤, 滑冰涛, 贾振兴, 李帅, 郑玉成

(河北邦泰氨纶科技有限公司, 河北保定 072150)

摘要: 为了研究回火温度对生物基熔纺氨纶纤维力学性能的影响。设定了 50, 100, 120 °C 3 个温度对纤维进行回火处理。采用傅里叶变换红外光谱法、凝胶渗透色谱法、差示扫描量热法分别研究了回火温度对生物基熔纺氨纶纤维的官能团、分子量分布、结晶面积等的影响, 单丝强力测试了回火温度对生物基熔纺氨纶纤维断裂强度、断裂伸长率、300%定伸长应力、300%弹性回复率的影响。研究结果表明, 回火温度导致的官能团变化对生物基熔纺氨纶的力学性能影响较小。回火温度为 100 °C 时, 该纤维的大分子生成和小分子析出相对降低, 大分子含量为 8.4%, 硬段区的结晶峰为一个, 结晶面积为 1.75 J/g。随着回火温度增加, 大分子增加, 结晶面积减少, 试样的断裂强度增加、断裂伸长率也增加, 300%定伸长应力和 300%弹性回复率呈下降趋势。综合考虑回火温度、大分子含量、硬段结晶等因素, 回火温度为 100 °C 时, 生物基熔纺氨纶的力学性能最佳。

关键词: 生物基熔纺氨纶纤维; 回火处理; 力学性能; 结晶面积; 分子量分布

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0129-06

Effect of Tempering Treatment on the Mechanical Properties of Biobased Melt Spun Spandex Fibers

Lang Tong, Hua Bingtao, Jia Zhenxing, Li Shuai, Zheng Yucheng

(Hebei Bangtai Spandex Technology Co., Ltd., Baoding 072150, China)

Abstract : In order to study the effect of tempering temperature on the mechanical properties of bio based melt spun spandex fibers. Three temperatures were set: 50 °C, 100 °C, and 120 °C for tempering treatment of fibers. The effects of tempering temperature on functional groups, molecular weight distribution, crystal area, etc. of bio based melt spun polyurethane fiber were studied by infrared spectroscopy, Gel permeation chromatography, and differential scanning measurement, respectively. The monofilament strength was tested to determine the effects of tempering temperature on the breaking strength, breaking elongation, 300% constant elongation stress, and 300% elastic recovery rate of bio based melt spun polyurethane fiber. The research results indicate that the functional group changes caused by tempering temperature have little impact on the mechanical properties of bio based melt spun spandex. When the tempering temperature is 100 °C, the generation of large molecules and precipitation of small molecules in the fiber are relatively reduced, with a large molecule content of 8.4%. The crystallization peak in the hard segment area is one, with a crystallization area of 1.75 J/g. As the tempering temperature increases, macromolecules increase, crystal area decreases, and the fracture strength and elongation at break of the sample increase. The 300% constant elongation stress and 300% elastic recovery rate show a decreasing trend. Taking into account factors such as tempering temperature, macromolecular content, and hard segment crystallization, the mechanical properties of bio based melt spun spandex are optimal at a tempering temperature of 100 °C.

Keywords : biobased melt spun spandex fiber ; tempering ; mechanical property ; crystalline area ; molecular weight distribution

聚酯型热塑性聚氨酯弹性体(TPU)多采用石化加工衍生物聚酯多元醇为原料, 随着可降解要求的

不断提高, 使用生物基聚酯多元醇合成的 TPU 材料越来越多^[1-4]。同时, 以 TPU 为原料的熔纺氨纶生产

基金项目: 保定市揭榜挂帅项目(2022创005)

通信作者: 郎彤, 硕士, 工程师, 主要从事聚氨酯弹性体及熔纺氨纶的研究

收稿日期: 2023-06-26

引用格式: 郎彤, 滑冰涛, 贾振兴, 等. 回火处理对生物基熔纺氨纶纤维力学性能影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 129-134.

Lang Tong, Hua Bingtao, Jia Zhenxing, et al. Effect of tempering treatment on the mechanical properties of biobased melt spun spandex fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 129-134.

工艺绿色环保无污染,也满足环保要求^[5-7]。生产环保型聚氨酯产品,推动可持续材料规模化,是未来的发展方向。

在2022年德国慕尼黑ISPO展会上,韩国晓星集团首次展示了用生物基氨纶制成的面料,可以应用于运动服、成衣和休闲服等所有氨纶应用领域。该生物基氨纶与传统氨纶相比,用水量减少了39%,二氧化碳排放量减少了23%,减少了对不可再生资源的依赖^[8]。

国内生产氨纶企业也用生物基材料,华峰并购美国杜邦旗下生物基业务,生产一种环保型生物基特种聚酯纤维材料(PTT),主要应用在服装和地毯行业领域^[9]。

目前,关于生物基氨纶产品的报道很少,产品性能的分析方面的文献也较少。笔者采用生物基聚酯为软段制备的TPU,并采用熔纺纺丝生产工艺,获得40D(9 000 m纤维,质量40 g)生物基熔纺氨纶纤维,研究不同回火处理温度与生物基熔纺氨纶的力学性能的关系,为研究温度对生物基熔纺氨纶性能的影响提供技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丁二醇:工业级,新疆美克化工股份有限公司;

丙二醇:工业级,济南海力化工有限公司;

癸二酸:工业级,济南金邦环保科技有限公司;

4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业级,科思创聚合物(中国)有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):工业级,新疆美克化工股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200 F3型,德国NETZSCH公司;

傅里叶变换红外(FTIR)分析仪:Antaris FT-NIR型,岛津企业管理(中国)有限公司/岛津(香港)有限公司;

电热鼓风干燥箱:GZX-9140MBE型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:1260型,日本岛津制作所;

单丝强力测试仪:HD010H型,南通宏大实验仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将丁二醇、丙二醇、癸二酸合成生物基聚酯多元醇,将该多元醇、BDO与MDI按1:5比例混合反应获得生物基熔纺氨纶切片。切片熟化后,将粒子通过喷丝板挤压进热甬道形成细流,调整甬道温度和风速,将生物基熔纺氨纶纺丝原液凝固成纤维,再通过卷绕机以一定的牵伸比缠绕在卷筒上,最终得到40D的生物基熔纺氨纶纤维。

1.4 性能测试

(1)回火热处理实验。

将40D生物基熔纺氨纶纤维放在电热鼓风烘箱中,温度设置为50,100,120℃、保温24 h,25℃恒温恒湿放置8 h。

(2)力学性能测试。

根据FZ/T 50006-2013对不同回火处理后的生物基熔纺氨纶纤维样品进行拉伸断裂和拉伸恢复测试,测试环境皆为26℃、湿度为65%RH。

拉伸断裂性能测试:取一定长度的聚氨酯纤维样品,用夹具夹持好,夹具距离调整为50 mm,预加力设置为0.02 cN,将纤维样品拉伸到断裂,拉伸速率为500 mm/min,每种样品做8次有效实验后取平均值,最后得到样品的断裂伸长率、断裂强力等数据。

拉伸回复性能测试:取一定长度的聚氨酯纤维样品用夹具夹持好,夹具距离调整为50 mm,预加张力设置为0.1 cN,将纤维样品拉伸到300%伸长后恢复到原长,再进行6次循环拉伸,第6次拉伸到300%伸长并维持30 s后再回复到原长维持30 s,最后第6次伸长到300%伸长,拉伸速率为500 mm/min,每种样品做8次有效实验后,取平均值,最终得到样品的300%弹性回复率。

(3) FTIR表征。

测试前将样品置于真空干燥箱中12 h,保证样品充分干燥后进行FTIR谱测试。温度25℃,分辨率4 cm⁻¹,扫描范围4 000~500 cm⁻¹。

(4) DSC测试。

测定条件为先从-100℃升温到250℃,再降温到-100℃。保护气氛为氮气,试样质量约为10 mg,升温速率为10℃/min。

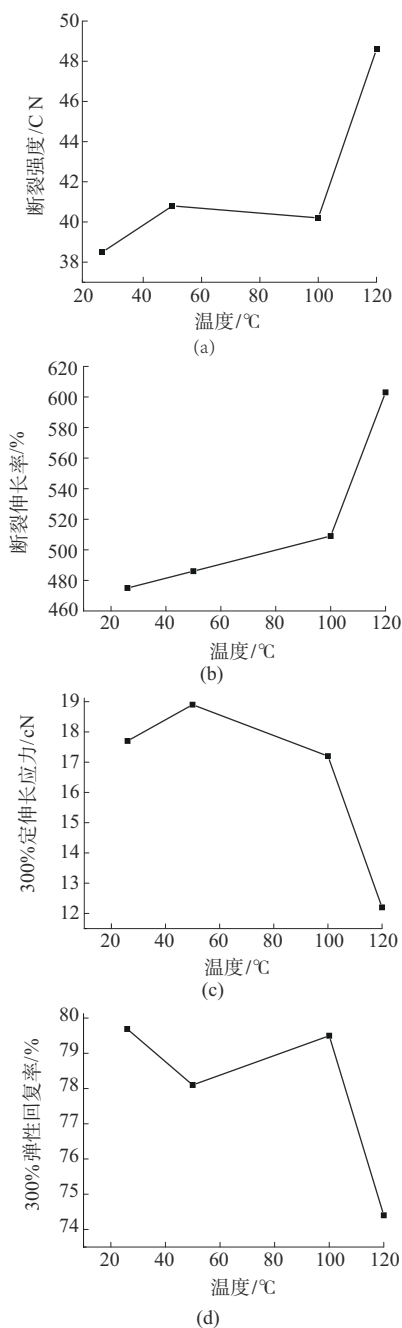
(5) GPC测试。

淋洗液为酰胺,柱温箱温度45℃,检测器温度45℃,流速1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 回火温度对生物基熔纺氨纶纤维力学性能影响

图1为40D生物基熔纺氨纶纤维力学性能与回火温度的关系。由图1a,图1b可知,随着回火温度



a—断裂强度; b—断裂伸长率; c—100%定伸长应力; d—300%弹性回复率

图1 生物基熔纺氨纶纤维不同回火温度的力学性能

的升高,生物基熔纺氨纶纤维的断裂强度和断裂伸长率总体呈增加趋势。图1c,图1d可知,300%伸长应力和弹性回复率总体呈下降趋势。50 °C回火处

理后纤维的断裂强度、300%断裂应力和弹性恢复率的结果均偏离了该变化趋势。结果表明,50, 100 °C回火熔纺氨纶纤维的弹性、塑性、强度这些力学性能指标变化较平缓,120 °C回火纺氨纶纤维的弹性、塑性、强度这些力学性能指标发生了大幅度的变化。在120 °C回火温度,生物基熔纺氨纶纤维的内部组织较其他回火温度产生了很大的变化。回火温度越高,大分子的运动越大,有利于大分子缠绕状态的舒展,由图1b看到,随着回火温度增加,该纤维断裂伸长率增加,由图1看出,300%断裂应力降低。回火处理后,纤维的断裂强度增加,不利于弹性恢复。不同回火温度下纤维力学性能变化的机制不同。

2.2 回火温度对生物基熔纺氨纶纤维结构的影响

图2为未处理(25 °C)和50, 100, 120 °C回火处理的生物基熔纺氨纶纤维的FTIR谱图。由图2可知,在波数3 317 cm^{-1} 附近4个试样均出现了氢键化(N—H)的伸缩振动峰,说明,均有N—H键生成。2 918, 2 850 cm^{-1} 是甲基、亚甲基的伸缩震动谱带,该基团的强度不会受到回火处理的影响,可作为定量数据处理的内标峰。在波数1 730, 1 703 cm^{-1} 附近,均出现自由、半氢化羧基C=O和成氢键羧基C=O的伸缩振动谱带。在波数1 635 cm^{-1} 附近,均出现脬基吸收峰,波数1 597 cm^{-1} 为芳香族吸收峰,在波数1 529 cm^{-1} 附近,均出现N—H吸收峰,在波数1 217, 1 165, 1 078 cm^{-1} 附近,均出现是C—O—C吸收振动峰^[11-12]。脬基及N—H键的生成,影响着纤维的力学性能。由图2可知,未回火处理及120 °C回火处理后纤维基本没有产生脬基基团,50 °C和100 °C回火处理后,纤维生成了一定含量的脬基基

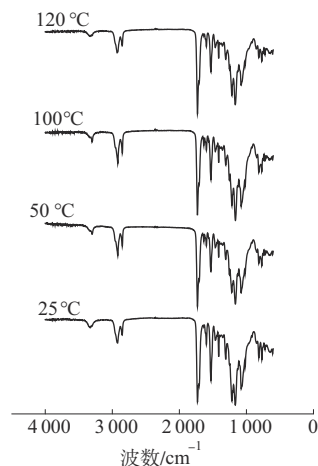


图2 不同回火温度的生物基聚氨纶纤维的FTIR谱图

团。因此,120℃回火处理纤维的强度大幅增加,不是由脬基基团引起的。进一步分析不同回火处理温度对纤维性能的影响,需要对官能团的相对含量做定量分析。

脬基、氢键是纤维的力学性能的主要影响因素。1635 cm⁻¹波段是脬基的特征峰,1703 cm⁻¹是完全氢化的氨基甲酸酯C=O的特征峰的波段,半氢键化的特征峰在1726 cm⁻¹左右,而游离的羟基则在1735 cm⁻¹左右,本实验在1730 cm⁻¹波段的特征峰包括半氢化的和游离的羟基。3331 cm⁻¹附近是氢键化(N—H)的伸缩振动峰的N—H键。

通过半定量法分析不同回火温度下纤维的特征基团含量变化,明确回火温度对纤维结构的影响。为了消除样品质量差别对于光谱强度的影响,采用饱和C—H键伸缩振动特征峰2918 cm⁻¹为内标峰,以 $X=I_{\text{基团}}/I_{2918}$ (基团特征峰的强度除以2918 cm⁻¹的强度)表征基团含量。图3为半定量分析回火热处理后纤维基团含量的变化。由图3可知,回火处理后,N—H键、脬基、氢化氨基甲酸酯键的相对含量均小于或者接近于未处理的纤维的相对含量,因此,回火处理后纤维的官能团的变化对其力学性能的影响不大。

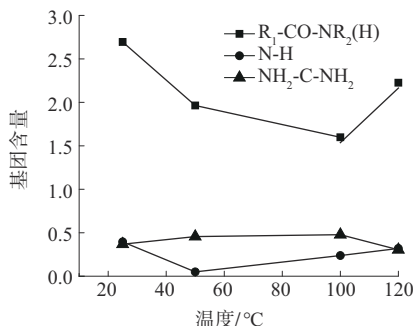


图3 40D生物基熔纺氨纶纤维回火处理官能团变化

2.3 回火温度对生物基熔纺氨纶纤维分子量影响

图4为不同回火温度的生物基熔纺氨纶纤维GPC图谱。由图4可知,在未回火处理(25℃)及在50,100,120℃3个回火处理温度下,熔纺氨纶纤维试样在测试7 min时,未处理的试样基本没有出现大分子峰,3个温度回火处理的试样有大分子峰出现,说明,试样回火处理后,形成了大分子^[13-16]。在测试13 min时,4个试样均有大分子流出。120,100℃两个回火温度下,在测试20.5 min时,小分子流出较多。而对于未回火处理的试样,没有小分子流出,50℃回火处理试样,在该时间,小分子流出较

少。这说明,随着回火温度升高到100,120℃,试样在析出小分子的同时,也新生成了大分子。图4中倒峰通常是洗脱剂里的小分子杂质,如水分等。

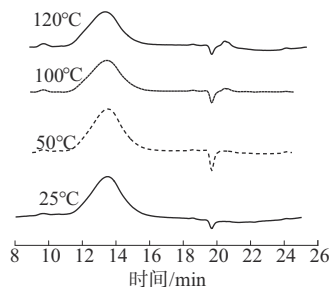
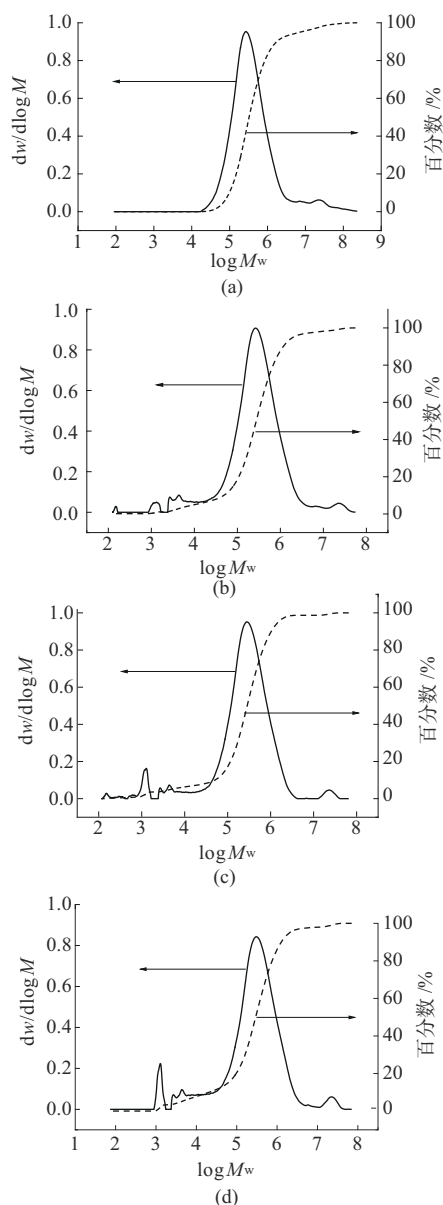


图4 不同回火温度的GPC流出曲线图谱

为了分析分子量对纤维力学性能的影响,绘制了未回火处理(25℃)和50,100,120℃不同回火处理温度下试样的重均分子量(M_w)分布图如图5所示。横坐标为 M_w 对数($\log M_w$),纵坐标分为左右两边,左边代表每种分子量的质量(W)与 M (含量和 M_w)的比值,代表信号强度,其值越高代表这个分子量的分子越多。右边代表分子累积积分曲线。由图5可见,25℃时,分子量比较单一,只有 $\log M_w$ 为5.434和7.364两种分子量的分子;随着回火温度增加,在回火温度为50℃时,分解出一些小分子量物质,也生成了大分子量物质,但大分子含量很低,约为4.9%,温度进一步升高到100,120℃,析出小分子量的物质增加,同时析出大分子量物质含量也增加。根据图5,计算出不同回火温度下纤维生成的大分子所占百分数列于表1。由表1可知,回火温度从50℃升高到120℃,生成的大分子百分数从4.9%增加到10.7%。新生成的大分子量物质的增加导致纤维的断裂强度增加。

2.4 回火温度对熔纺氨纶纤维结晶的影响

图6为不同回火温度下的生物基熔纺氨纶纤维的DSC结晶曲线图。氨纶纤维由硬段和软段两相组成,高温区段峰为硬段的结晶峰,低温区段峰为软段结晶峰^[17-18]。由图6b可知,在未回火处理(25℃)试样及50,100,120℃回火处理试样的DSC曲线中,高温区段均出现了结晶峰。回火温度为120℃,在该区段出现两个结晶峰,这一结果与图5中GPC测试7 min时,出现较多含量的大分子结果一致。50,100℃回火温度试样只有一个结晶峰,可能因为大分子生成量较少,DSC测试没有测试出结晶峰。由图6c可知,50℃回火处理的试样在软段区域也出现了结晶峰,100,120℃回火处理的纤维



回火温度: a—25 °C; b—50 °C; c—100 °C; d—120 °C

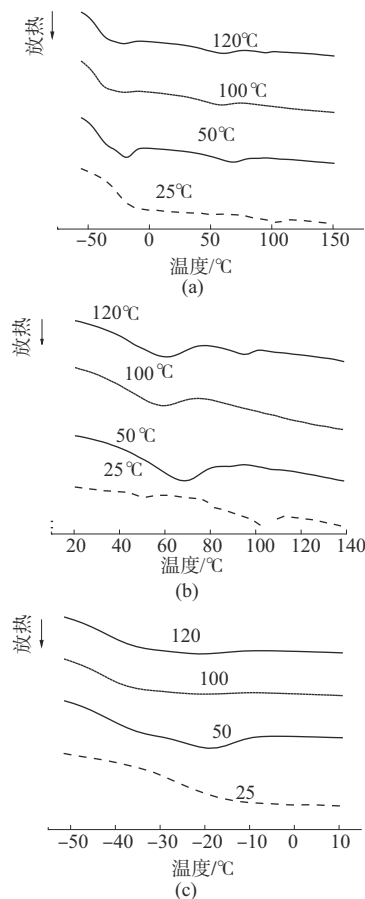
图5 不同回火处理温度下的重均分子量分布

表1 不同回火温度下生成大分子百分数

回火温度/°C	$\log M_w$	百分数/%
25	7.365	4.9
50	7.374	5.1
100	7.38	8.4
120	7.36	10.7

软段区域没有出现结晶峰。

根据图6做出不同回火温度生物基熔纺氨纶纤维硬段结晶参数列于表2。由表2可知,从25 °C到100 °C回火,纤维的起始结晶温度及终止结晶温度均降低,但120 °C回火时,纤维的起始和终止结晶温度又较100 °C回火时增加。50 °C回火时,结晶面积最大,100 °C及120 °C回火时,结晶面积均降低。这



a—软段、硬段结晶峰; b—硬段结晶峰; c—软段结晶峰

图6 不同回火处理温度下的生物基熔纺氨纶纤维的DSC曲线

就解释了图1中出现的50 °C回火试样的断裂强度、300%断裂应力偏高,弹性回复率偏低的结果。综上所述,纤维断裂强度的影响因素包括分子量和结晶面积。回火温度为50 °C时,结晶面积的影响为主要因素,120 °C回火,大分子量的影响为主要因素。

表2 不同回火温度生物基熔纺氨纶纤维硬段结晶参数

$T/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$A/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
25	111.9	94	0.788 7
50	82.1	58.1	2.23
100	70.4	48.6	1.75
120	73.6	49.3	1.284

注: T 为回火温度; T_g 为起始结晶温度; T_c 为终止结晶温度; A 为结晶面积。

3 结论

(1)回火温度影响生物基熔纺氨纶纤维的力学性能,纤维的断裂强度、断裂伸长率基本随回火温度升高而增大。300%伸长应力、300%弹性回复率随回火温度升高而降低。但50 °C回火后,纤维的断裂强度、300%伸长应力、300%弹性回复率与以上的规律有偏离。100 °C回火,纤维的力学性能最佳。

(2)回火处理后生物基熔纺氨纶纤维的脲基、氢化氨基甲酸酯等基团含量变化对纤维的力学性能影响较少。

(3)回火处理后生成的生物基熔纺纤维的大分子含量对纤维的力学性能影响很大。回火温度升高,有利于大分子量物质生成。回火温度从50℃到120℃,大分子生成物含量从4.9%到10.7%。

(4)回火处理对生物基熔纺氨纶纤维的结晶面积和起始、终止结晶温度都有影响。50℃回火时,结晶面积最大,100,120℃回火,结晶面积降低。

参考文献

- [1] 周永红,潘政,张猛,等.生物基聚氨酯材料的研究进展[J].生物质化学工程,2023,57(1):1-8.
Zhou Yonghong, Pan Zheng, Zhang Meng, et al. Recent progress in synthesis and application of bio-based polyurethanes[J]. Biomass Chemical Engineering, 2023, 57(1):1-8.
- [2] 庄远,李宁,孙嘉鹏,等.生物基聚氨酯材料研究进展[J].聚氨酯工业,2022,37(4):1-4
Zhuang Yuan, Li Ning, Sun Jiapeng, et al. Research progress of bio-based polyurethane materials[J]. Polyurethane Industry, 2022, 37(4):1-4.
- [3] Niklas W, Erik N, Zhang B Z, et al. Synthesis and melt-spinning of partly bio-based thermoplastic poly(cycloacetal-urethane)s toward sustainable textiles[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(34): 4 942-4 953.
- [4] 宋小娜,管永,王玉,等.生物基热塑性聚氨酯弹性体的研究[J].化学推进剂与高分子材料,2022,20(4):57-59,
Song Xiaona, Guan Yong, Wang Yu, et al. Study of bio-based thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2022, 20(4):57-59.
- [5] 王树宾,许钦一,高振华,等.熔纺氨纶的研究与进展[J].广州化工,2019,47(4):18-20.
Wang Shubin, Xu Qinyi, Gao Zhenhua, et al. Production process of melt-spinning spandex slice[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(4):18-20.
- [6] Schrüfer S, Sonnleitner D, Lang G. et al. A novel simple approach to material parameters from commonly accessible rheometer data [J]. Polymers, 2020, 12:1 276-1 299.
- [7] Schmidt J, Wei R, Oeser T, et al. Biodegradation of polyester polyurethane[J]. Polymers, 2017, 65(9):2-10.
- [8] 赵颖.国际纺企聚焦可持续[J].纺织科学研究,2023(Z1):21-23.
Zhao Ying. International textile enterprises focus on sustainability [J]. Textile Science Research, 2023(Z1):21-23.
- [9] 佚名.氨纶巨头华峰并购美国杜邦旗下生物基业务,包含 So-rona 生产基地[J].印染,2022(6):88-89.
Anon. Spandex giant Huafeng acquires the bio based business under DuPont in the United States, including So-rona production base[J]. Printing and Dyeing, 2022(6):88-89.
- [10] Wang Xinzhu, Wan Jingwen, Hua Ren, et al. Effects of a new compatibilizer on the mechanical properties of TPU/PEBA blends [J]. European Polymer Journal, 2022, 175, DOI: 10.1016/j.eurpolymj,111358.
- [11] Li Sishi, Fu Qiang, Pan Chunxu, et al. A multi-functional wearable sensor based on carbon nanomaterials reinforced TPU fiber with high sensitivity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 927. DOI:10.1016/j.jallcom,167041.
- [12] Akbar B, Muhammad M, Bai Shulin, et al. Engineering of interfacial interactions among BN and CNT hybrid towards higher heat conduction within TPU composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023, 167, DOI: 10.1016/j.compositesa,107428.
- [13] Yu Chunta, Lai Chiuchun, Chen Chienming, et al. Fabrication of thermoplastic polyurethane (TPU)/thermoplastic amide elastomer (TPAE) composite foams with supercritical carbon dioxide and their mechanical properties[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 48:127-136.
- [14] Choi E Y, Kim C K. Degradation and lifetime prediction of thermoplastic polyurethane encapsulants in seawater for underwater acoustic sensor applications[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 209. DOI:10.1016/j.polymdegradstab,110281.
- [15] Zhao Xiuying, Shou Tao, Zhang Liquan, et al. Bio-based thermoplastic polyurethane derived from polylactic acid with high-damping performance[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 154. DOI:10.1016/j.indcrop,112619.
- [16] Eider M V, Tamara C C, Eceiza A, et al. Synthesis and characterization of sustainable polyurethanes from renewable and recycled feedstocks[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 400. DOI: 10.1016/j.jclepro.136749.
- [17] 刘峰,廖霞.热塑性聚氨酯的多晶型结晶行为和多重熔融峰现象[J].高分子材料科学与工程,2022,38(8):162-167.
Liu Feng, Liao Xia. Polymorphism crystallization and multiple melting behaviors of thermoplastic polyurethanes[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(8):162-167.
- [18] Oberparleiter S, Unterberger S H, Perfler L, et al. Improved repeatability of DSC characterization of TPU by means of supportive use of heat-transfer agents[J]. Polymer Testing, 2021, 105. DOI:10.1016/j.polymeresting.2021.107410.