

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.005

甬道风量对干纺氨纶结构与性能的影响^{*}

游革新¹,梅淑琴¹,曾韬¹,杨波²,周秀文²

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院,广州 510640; 2. 中国工程物理研究院,四川绵阳 621000)

摘要:采用聚四亚甲基醚二醇、4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯、乙二胺、N,N-二甲基乙酰胺制成纺丝原液,分别在甬道风量为630,660,690,720,750 m³/h下制备了5种干纺氨纶。利用傅立叶变换红外光谱仪、X射线衍射测试仪、差示扫描量热仪、万能材料试验机研究了5种氨纶的氢键、热性能、结晶性以及拉伸性能。结果表明,随着甬道风量的增加,氨纶硬链段内部氢键化程度降低、结晶度降低,导致氨纶拉伸断裂强力降低;软链段局部取向程度降低、玻璃化转变温度降低,导致氨纶拉伸断裂伸长率增大。

关键词:甬道风量;干纺氨纶;氢键;热性能;结晶性;拉伸性能

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0023-04

Influence of Wind Amount on Structures and Properties of Dry Spinning Spandex

You Gexin¹, Mei Shuqin¹, Zeng Tao¹, Yang Bo², Zhou Xiuwen²

(1. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

Abstract: Spinning dope was made from poly-(tetra methylene ether glycol), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, ethylenediamine and N, N-dimethylacetamide, which produced five kinds of dry spinning spandex, respectively under five wind amount of 630,660,690,720,750 m³/h. The hydrogen bonding, thermal properties, crystallinity and tensile properties of five kinds of spandex were studied by Fourier transform infrared spectrum (FTIR), X-ray diffractometer, differential scanning calorimeter and universal material testing machine. The results show that with the increase of tunnel airflow, spandex hard chain segment internal hydrogen bond is reduced and its crystallinity decline, resulting spandex's breaking strength decline; results in the decrease of spandex tensile breaking strength. Soft chain segment local orientation degree reduce and glass transition temperature decline, leading that spandex stretch breaking elongation is increased.

Keywords: wind amount of corridor; dry spinning spandex; hydrogen bond; thermal property; crystalline; tensile property

氨纶是聚氨酯弹性体中的一种,具有高弹性、高回复性、耐腐蚀性、耐磨性等特点,广泛运用于纺织行业,素有纺织行业的“工业味精”之称^[1]。干法纺丝技术具有产品品质优良、丝卷均一、纺丝速度快、产量大、产品规格齐全等优点,世界上80%以上的氨纶都由干法纺丝技术所生产^[2]。甬道是干法纺丝流程中很关键的一环。当纺丝原液从喷丝板喷入甬道中后,在甬道高温热风的作用下溶剂挥发,原液凝固并细化成丝条。甬道风量的大小对丝条的品质起到至关重要的作用,合理的甬道风量不仅可以提升氨纶的品质,且有助于节能减排、提升生产效益。

目前对于干法纺丝工艺上的研究主要集中在原料配比、溶剂品种、原液浓度、牵伸比、甬道形状、甬道热量、卷绕速度、油剂配方等对纤维性能的影响上^[3-7]。另外对于干法纺丝动力学也有一定研究,采用数值模拟的方法,在理论层面上研究原液浓度、

泵供量、原液温度、卷绕张力等工艺条件对纤维丝条凝固过程中气流场、温度场、速度场、溶剂浓度场的影响,并建立相关的理论模型^[8-13]。但是对于各种工艺参数对于成品氨纶丝的微观结构的影响研究较少,更未见甬道风量的大小对氨纶丝微观结构与性能的影响研究。

笔者选取一种聚醚型聚氨酯弹性纤维作为研究对象,采用干法纺丝技术制备出5种不同甬道风量下的氨纶丝,研究甬道风量的变化对氨纶微观结构和力学性能的影响,旨在为优化氨纶生产工艺和提高生产效益提供指导。

^{*} 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金项目(U1430107)

联系人:游革新,教授级高级工程师,主要从事高分子材料的成型加工与应用研究

收稿日期:2016-07-01

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚四亚甲基醚二醇 (PTMG): 工业级, 数均分子量 1 800, 使用前均匀加热至 70℃ 并保持 48 h 使其完全融化成液态, 山东万华化学有限公司;

4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯 (MDI): 工业级, 使用前在 40~45℃ 温度范围内将其融化, 山东万华化学有限公司;

乙二胺 (EDA)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc): 工业级, 山东万华化学有限公司;

氮气: 自制。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Vertex-70 型, 德国 Bruker 公司;

X 射线衍射 (XRD) 测试仪: D8-ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

万能材料试验机: 5965 型, 美国 Instron 公司。

1.3 氨纶的制备方法

(1) 预聚合反应。按物质的量比 1:2 取 PTMG 和 MDI 加入恒温 80℃ 的第一反应罐中, 不停搅拌使两者充分反应生成预聚体。再向第一反应罐添加溶剂 DMAc, 匀速搅拌 1 h 配置成浓度为 35% 的预聚体原液。

(2) 扩链聚合反应。在不断搅拌的情况下, 从进料口滴加计量好的 EDA 到第一反应罐中, 滴加完成之后在室温下继续搅拌 2 h, 制得纺丝原液。再将纺丝原液移送至原液储罐中并对其进行为期 12 h 的真空脱泡处理, 确保原液中无气泡存在。

(3) 纺丝成型。纺丝原液以 1.10 的牵伸比从喷丝口挤出。将喷丝板分别推入甬道风量为 630, 660, 690, 720, 750 m³/h 的 5 个热甬道进口上方, 甬道温度都设为 244℃, 纺丝原液细流进入热甬道后凝固成长条丝状并细化, 形成初生丝, 再经过 3 个导丝卷筒, 通过集束、上油剂等步骤后被卷绕机绕于卷筒上, 制成 5 种 105D 干纺氨纶样品。

1.4 性能测试

(1) 样品前处理。按照 FZ/T50007-2012 对制得的 5 种氨纶样品进行静置、调湿 4 h。

(2) 将 5 种样品分别紧密排列于不同的样板上, 采用 FTIR 仪测试其衰减全反射红外谱图, 波数范围为 4000~500 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 0.5 cm⁻¹。

(3) 采用 XRD 测试仪测试样品的结晶度。选用铜靶, 入射线波长 0.154 18 nm, 选用 Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描步长 0.04°, 扫描速度为 38.4 s/步, 狭缝=0.5°, 扫描范围 5°~40°。

(4) 采用 DSC 仪对样品进行测试, 氮气流速为 60 mL/min, 试验升温速率为 10℃/min, 试样先从室温降到 -100℃, 然后升温到 60℃, 保持 5 min 消除热历史, 再降到 -100℃, 再升温到 60℃。

(5) 按照 FZ/T50006-2013, 采用万能材料试验机测试样品的拉伸性能, 每种样品进行 20 次平行实验, 求取每种样品的断裂伸长率和断裂强度。

2 结果与讨论

2.1 氢键

该氨纶样品是一种聚醚型聚氨酯脲纤维, 硬链段中有氨基甲酸酯 NH 和脲 NH 两种胺基, 且 NH 为该氨纶分子链中唯一的氢键质子授体, 这两种 NH 都可以和硬链段中的氨基甲酸酯 C=O 和脲 C=O 以及软链段中的醚键形成氢键。图 1 为 5 种不同甬道风量下制得的氨纶的 FTIR 谱图。各峰归属如表 1 表示。

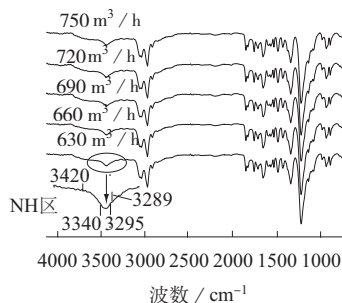


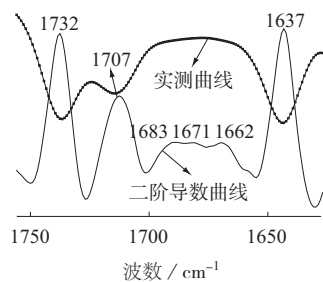
图 1 5 种不同甬道风量下制得的氨纶的 FTIR 谱图

表 1 FTIR 谱图中 NH 区各峰归属、C=O 区各子峰归属

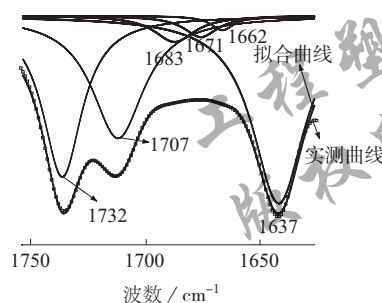
波数 / cm ⁻¹	峰的归属
3 283 ~ 3 340	与氨基甲酸酯 C=O 生成氢键的 NH 伸缩振动
3 289 ~ 3 295	与醚生成氢键的 NH 伸缩振动
3 420 ~ 3 460	游离 NH 伸缩振动
1 732	游离氨基甲酸酯 C=O
1 707	不完善氢键化氨基甲酸酯 C=O
1 683	游离脲 C=O
1 671	游离脲 C=O
1 662	不完善氢键化脲 C=O
1 637	完善氢键化脲 C=O

3 600~3 000 cm⁻¹ 较宽的谱带为 NH 谱带^[14]。其中 3 283~3 340 cm⁻¹ 的强度最强, 3 289~3 295 cm⁻¹ 的强度次之, 3 420 cm~3 460 cm⁻¹ 强度最弱。说明硬链段中大部分 NH 都与硬链段中的 C=O 或软链段中的醚键形成了氢键, 且硬链段内部的氢键多于软硬链段之间的氢键。

硬链段内部的氢键化程度会直接影响氨纶中硬链段的微观结构,从而影响氨纶的性能。硬段中的氢键质子受体只有氨基甲酸酯羰基(C=O)和脲羰基这两种C=O,故硬段内C=O的氢键化程度就代表了硬段内部的氢键化程度。故选取 $1750 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 的羰基C=O区作为对象,来研究甬道风量的变化对硬链段内部氢键化程度的影响。由于羰基区存在着重叠峰,故先对实测谱图进行二阶求导,如图2a所示,找到各个子峰的位置,各个子峰的归属如表1所示^[15]。再利用Lorentz函数进行分峰处理,如图2b所示,求取各子峰的面积。



(a)



(b)

a—二阶导数曲线; b—分峰处理曲线

图2 甬道风量为 $630 \text{ m}^3/\text{h}$ 下制得氨纶的羰基区的FTIR谱图

硬链段内部羰基的氢键化程度(X_b)定义如下^[16]:

$$X_b = \frac{\sum(S_A + S_B)}{\sum(S_A + S_B + S_C)} \quad (1)$$

式中 S_A , S_B , S_C 分别代表FTIR谱图中羰基的完善氢键化面积、不完善氢键化面积和游离面积。

经过计算得5种氨纶样品的 X_b 如表2所示。

表2 不同甬道风量时氨纶羰基的氢键化程度

甬道风量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	630	660	690	720	750
$X_b/\%$	67.6	67.1	66.9	66.2	65.8

由表2可知,随着甬道风量的增加,硬链段内部的氢键化程度降低。当纺丝原液从喷丝板喷出甬道后,在丝条完全固化之前,丝条在细化的同时受到拉伸作用,当甬道风量变大也就是丝条凝固加快时,意味着在丝条完全固化前受到拉伸作用的时间变短,

有更多的硬链段没有运动到一起就已经被凝固,所以硬链段内部的氢键减少。

2.2 热性能

图3为不同甬道风量下制得的5种氨纶的DSC图。从图3可以看出,5种氨纶在 $-90 \sim 40^\circ\text{C}$ 之间都发生2个转变。 $-80 \sim -50^\circ\text{C}$ 的吸热转变代表软链段的玻璃化转变,将该吸热转变过程中比热变化为一半时的温度作为玻璃化转变温度(T_g)。 $-25 \sim 15^\circ\text{C}$ 的吸热峰为软链段的结晶熔融峰^[17]。将软链段 T_g 和结晶熔融热焓汇总于表3。

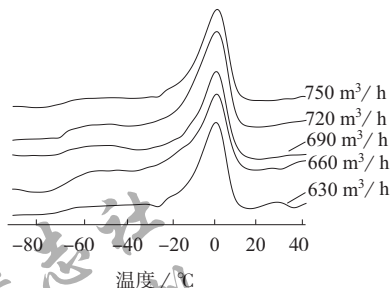


图3 不同甬道风量下制得氨纶的DSC图

表3 不同甬道风量时软链段 T_g 及结晶熔融热焓

项目	甬道风量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$				
	630	660	690	720	750
$T_g/^\circ\text{C}$	-65.1	-65.3	-66.3	-66.6	-68.2
结晶熔融热焓/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	21.71	19.35	18.28	17.72	17.56

由表3可知,软链段 T_g 和软链段结晶熔融热焓都随着甬道风量的增大而降低, T_g 从 -65.1°C 降到了 -68.2°C ,结晶熔融热焓从 21.71 J/g 降到了 17.56 J/g 。这是因为当风量变大后,丝条更快凝固,丝条被拉伸的时间缩短,更多的软链段处于无序状态就被凝固了,所以软链段降低,同时软链段的取向程度降低,所以软链段结晶熔融热焓也降低。

2.3 结晶性

该氨纶样品是由氨基甲酸酯基和脲基构成的硬链段与聚醚软链段相间的嵌段聚合物,而由图3中的DSC图已知该聚醚软链段熔点在 $0 \sim 1^\circ\text{C}$ 之间,低于室温,故在室温下所测得的结晶主要来自硬链段相。图4为常温下5种不同甬道风量下制得的氨纶的XRD谱图。从图4可以看出,5种氨纶均在衍射角 2θ 为 20° 处有一个很明显的衍射峰,这说明5组氨纶样品的硬链段都有结晶行为。利用Jade软件计算出5种氨纶的结晶度,汇总于表4。

由表4可以看出,随着甬道风量的增大,氨纶的结晶度不断减小。这是因为,当甬道风量越大时,氨纶丝凝固的时间缩短,也代表着被拉伸的时间减少,更多的硬链段未运动到一起形成密堆砌结构就已经

被凝固了,导致硬链段内部的氢键减少,硬链段的结晶度降低。

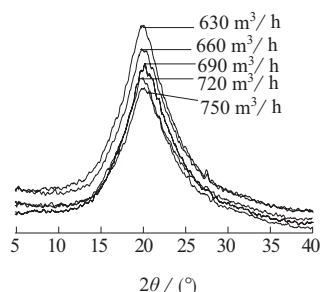


图4 不同甬道风量制得氨纶的XRD谱图

表4 不同甬道风量时氨纶的结晶度

甬道风量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	630	660	690	720	750
结晶度 / %	19	16.39	11.09	10.51	10.01

2.4 拉伸性能

图5为5种甬道风量时制得氨纶的断裂伸长率和断裂强力。

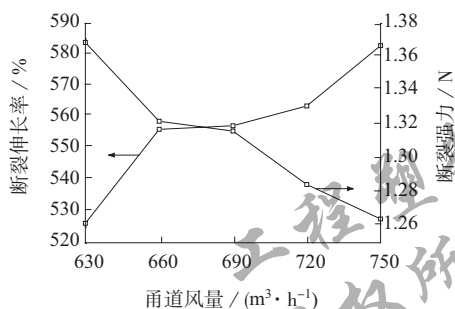


图5 5种甬道风量时制得氨纶的断裂伸长率及断裂强力

由图5可知,随着甬道风量的增加,断裂伸长率增加而断裂强力降低。这是因为纺丝原液在甬道中凝固之前都受到一定的拉伸作用,原本无规则蜷曲的大分子链被拉伸了。当甬道风量增大后,整个分子链被拉伸的时间缩短,意味着其中软链段蜷曲程度更大,且局部取向程度更低,软链段柔性越大,故断裂伸长率增大。同时,运动到一起形成硬链段微区的硬链段更少,硬链段微区内部氢键更少,且结晶度更小,意味着起到物理交联点作用的硬段微区内部的结合能力越弱,故断裂强力越小。

3 结论

甬道风量是干法纺丝中一个很重要的技术参数,甬道风量的变化会导致氨纶结构与性能发生变化。

(1) 当甬道风量在 $630 \sim 750 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围内时,随着甬道风量增加,丝条加快凝固,丝条被拉伸的时间缩短,导致硬链段内部的氢键数减少,硬链段结晶度降低。同时,软链段更多的处于无序状态,导致软

链段降低,且局部取向程度降低,故软链段结晶熔融热焓也降低。

(2) 随着甬道风量增加,氨纶丝拉伸断裂伸长率增加,断裂强力减小。

参考文献

- [1] Hu Jinlian, Lu Jing, Zhu Yong. New developments in elastic fibers[J]. Polymer Reviews, 2008, 48(2):275-301.
- [2] 陈厚翔,周建军,梁红军,等. 聚氨酯脲弹性纤维的干法纺丝及其应用[J]. 合成纤维工业, 2014, 37(4):41-45.
Chen Houxiang, Zhou Jianjun, Liang Hongjun, et al. Dry spinning process and application of polyurethane urea elastic fibers[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(4):41-45.
- [3] Dong Zhang. Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers[M]. England: Woodhead Publishing, 2014:187-202.
- [4] Almetwally A A, Mourad M M. Effects of spandex drawing ratio and weave structure on the physical properties of cotton / spandex woven fabrics[J]. The Journal of the Textile Institute, 2014, 105(3):235-245.
- [5] Deng Gang, Wang Shihua, Zhao Xin, et al. Simulation of polyimide fibers with trilobal cross section produced by dry-spinning technology[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(9): 2148-2155.
- [6] 张书林,陆华琴,孙迎春. 通过油剂改良提升氨纶品质[J]. 合成纤维, 2012(12):33-36.
Zhang Shulin, Lu Huaqin, Sun Yingchun. Advancing quality of spandex by improving oil[J]. Synthetic Fiber in China, 2012(12):33-36.
- [7] 王京玉,张伟,魏会芳,等. 纸尿裤用氨纶的制备及其性能[J]. 合成纤维, 2014, (8):15-17.
Wang Jingyu, Zhang Wei, Wei Huifang, et al. Preparation and properties of polyurethane elastic fiber for diapers[J]. Synthetic Fiber in China, 2014, (8):15-17.
- [8] 尹裔. 干法纺丝甬道气体流场研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
Yin Yi. Research on the air flow field of the dry spinning chamber[D]. Shanghai: Dong Hua University, 2010.
- [9] 袁婷婷,陈大俊. 氨纶干法纺丝动力学的计算机模拟[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2007, 33(2):163-166.
Yuan Tingting, Chen Dajun. Simulation for dry spinning dynamics of spandex[J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2007, 33(2):163-166.
- [10] Gou Z M, Anthony J. Two-dimensional modeling of dry spinning of polymer fibers[J]. Non-Newtonian Fluid Mech, 2004(118):121-136.
- [11] Kelly W C, John P, Stephen A I. A comprehensive, one-dimensional model of fiber processing[J]. Heat Transfer Engineering, 2005(26):59-67.

(下转第42页)

- [9] 李玲,田晋丽,陈剑楠.海因环氧树脂/HPHA体系的制备与性能[J].材料工程,2012(3):52-55.
LI Ling, Tian Jinli, Chen Jiannan. Synthesize hydantoin epoxy and preparation cured hydantoin epoxy/HPHA[J]. Material Engineering, 2012(3):52-55.
- [10] 苏曹宁,范广宏,陈蕴博.RTM用中温固化环氧树脂基体的研究[J].热固性树脂,2014,29(2):14-17.
Su Caoning, Fan Guanghong, Chen Yunbo. Study on the moderate temperature curing epoxy matrix for resin transfer molding[J]. Thermosetting Resin, 2014, 29(2):14-17.
- [11] 王晓洁,谢群伟,张炜,等.环氧树脂基体固化研究[J].玻璃钢/复合材料,2001,28(3):10-12.
Wang Xiaojie, Xie Qunwei, Zhang Wei, et al. Study of curing reaction of epoxy formula[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2001, 28(3):10-12.
- [12] 梁胜彪,王成忠,杨小平.T-800碳纤维湿法缠绕用环氧树脂基体研究[J].北京化工大学学报,2005,32(3):69-72.
Liang Shengbiao, Wang Chengzhong, Yang Xiaoping. On epoxy resin matrix for carbon fiber filament winding Of the T-800 based composite[J]. Journal of Beijing University of Chemical technology, 2005, 32(3):69-72.
- [13] 郑红飞,郭晓东,栗永锋.高性能环氧/碳纤维缠绕壳体制备及其性能研究[J].航空制造技术,2012,55(8):77-79.
Zheng Hongfei, Guo Xiaodong, Su Yongfeng. Preparation and property of high-performance epoxy/carbon fiber winding case[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2012, 55(8):77-79.
- [14] 贺莉,尹术帮,杨杰,等.芳纶Ⅲ纤维湿法缠绕工艺研究[J].玻璃钢/复合材料,2014(8):77-82.
He Li, Yin Shubang, Yang Jie, et al. Study on the technology of wet winding of aramid Ⅲ fiber[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(8):77-82.
- [15] 马仁利,常新龙,廖英强,等.微波固化碳纤维/环氧树脂复合材料NOL环及其力学性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(3):96-101.
Ma Renli, Chang Xinlong, Liao Yingqiang, et al. Mechanical properties of NOL rings of carbon fiber/epoxy composites cured by microwaves[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(3):96-101.
- [16] 李伟,姚树勇,陈平,等.碳纤维/纳米TiO₂/PEK-C复合材料NOL环的制备及性能研究[J].固体火箭技术,2013,36(3):390-393.
Li Wei, Yao Shuyong, Chen Ping, et al. Fabrication and properties of NOL rings of carbon fiber/nano-TiO₂/PEK-C composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36(3):390-393.
- [17] 于运花,曾玮,李默宇,等.碳纤维缠绕复合材料NOL环的吸湿过程与性能关系[J].复合材料学报,2009(2):72-78.
Yu Yunhua, Zeng Wei, Li Moyu, et al. Relationship between the moisture absorption and properties of carbon fiber filament-wound NOL rings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009(2):72-78.

LG 化学将在韩国新建大型聚烯烃弹性体工厂

韩国领先的化工生产商 LG 化学公司表示,公司计划投资 4 000 亿韩元(3.514 亿美元)在韩国新建一座弹性体工厂以满足日益增长的需求。这座选址位于大山的新工厂设计年产 20 万 t 的 Lucene 品牌的热塑性聚烯烃弹性体,预计

2018 年投产,届时 LG 化学这种弹性体产量扩大至 29 万 t/a。这种乙烯-1-辛烯共聚物将利用 LG 化学的茂金属聚合催化剂和溶液法技术。这种弹性体产品将与陶氏化学和埃克森美孚生产的相同产品进行竞争,主要用于制造密封、粘合剂、缓冲器和模塑柔性部件。(中国聚合物网)

(上接第 26 页)

- [12] Anon. Solvent spinning with parallel gas introduction[J]. Research Disclosure, 2006(5):650.
- [13] McHugh A J. Modelling of fibre spinning and film blowing[J]. Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering, 2008, 37(2-4):105-112.
- [14] 朱春柳,陶灿,鲍俊杰,等.梳状水性聚氨酯固态聚合物电解质的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(7):17-23.
Zhu Chunliu, Tao Can, Bao Junjie, et al. Preparation and properties of solid polymer electrolytes based on comb like water borne polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(7):17-23.
- [15] 苗毅,史铁钧,杭国培,等.硬段含量对聚氨酯和聚氨酯脲氢键化程度的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2008,6(2):40-44.
Miao Yi, Shi Tiejun, Hang Guopei, et al. Influence of hard segment content on the degrees of hydrogen bonding of polyurethane and polyurethane urea[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(2):40-44.
- [16] 刘检仔,潘肇琦.硬段含量对嵌段聚脲结构与性能的影响[J].华东理工大学学报(自然科学版),2006,32(10):1187-1191.
Liu Jianzai, Pan Zhaoqi, Gao Yun. Influence of the hard-segment content on the structure and properties of segmented polyurea[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2006, 32(10):1187-1191.
- [17] 栗晓杰,高健,王译然,等.用于染料敏化太阳能电池的聚醚型聚氨酯凝胶电解质的研究[J].光学学报,2014,34(3):1-7.
Li Xiaojie, Gao Jian, Wang Yiran, et al. Study of polyether polyurethane gel electrolytes for dye-sensitized solar cells[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(3):1-7.