

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.018

软段分子量对氨纶的微相分离程度与拉伸性能的影响^{*}游革新¹, 陈曦日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: 分别采用分子量为1400, 1800, 2200, 2600, 3000的不同聚四亚甲基醚二醇和4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯反应, 得到预聚体, 用N,N'-二甲基乙酰胺作为溶剂配制34.5%的预聚体溶液, 后用乙二胺/丙二胺混合物扩链, 制成纺丝原液。然后采用溶液干法纺丝得到5种氨纶样品, 利用傅立叶变换红外光谱分析仪测试分析了上述样品的氢键化程度, 再采用小角X射线系统和动态力学分析仪研究了软段分子量对氨纶的微相分离程度的影响, 最后选择万能材料试验机测试其拉伸性能。结果表明: 随着软段分子量增加, 硬段含量减少, 氨纶的氢键化程度、微相分离程度和断裂强力均为先增大后减小, 在分子量为2200时达到最大值; 同时, 断裂伸长率先减小后增大, 在分子量为2200时为最小值。

关键词: 软段分子量; 干纺氨纶; 氢键; 微相分离; 拉伸性能

中图分类号: TQ340.644 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0088-05

Influence of Molecular Weight of Soft Segment on Microphase Separation and Tensile Properties of Spandex

You Gexin¹, Chen Xiri¹, 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: The prepolymer was obtained by the reaction of MDI and PTMG with different molecular weights (1400, 1800, 2200, 2600, 3000), 34.5% prepolymer solution was prepared with DMAc as solvent, and then spinning solution was prepared by expanding chain with EDA/PDA mixture. Then 5 kinds of spandex samples were obtained by dry spinning, the degree of hydrogen bonding of these samples was measured by Fourier transform infrared spectrometer. The influence of molecular weight of soft segment on the microphase separation of spandex was also studied by using small angle X ray system and dynamic mechanical analyzer. Finally, the universal material testing machine was selected to test its tensile properties. The results show that with the increase of molecular weight of soft segment, the content of hard segment decrease. Furthermore, the degree of hydrogen bonding, microphase separation and fracture strength of polyurethane all increase until molecular weights 2200 and then decrease. The elongation at break decrease until molecular weights 2200 and then increase with increasing molecular weight of soft segment.

Keywords: soft segment molecular weight; dry spinning spandex; hydrogen bond; microphase separation; tensile property

氨纶是由软链段和硬链段两部分组成的交联多嵌段高分子聚合物, 软硬段之间的热力学不相容性使氨纶产生微相分离, 形成各自的微区结构。硬链区域既表现为物理交联又有增强单元, 而软相的玻璃化转变温度(T_g)远低于环境温度, 使材料具有灵活性, 这种特性使其具有优异的力学性能、弹性和耐磨性等^[1-4]。聚氨酯的结构和性能取决于许多因素, 软段的类型和含量, 硬段的异氰酸酯化学结构和对称性以及扩链剂等制备条件都会直接影响聚氨酯的微相分离程度^[5-11], 因此改变这些参数与聚合物所表现出的性能是密切相关的。D. J. Yontz^[12]认为微相分离的形态不仅与硬段序列造成的动力学限制有关, 还会受到软段交联造成粘度增加的影

响, R. Bonart^[13]则在研究多嵌段聚氨酯时利用X射线小角散射(SAXS)定量地确定同源聚氨酯中的微相分离程度, 但是氨纶软段分子量对微相分离程度的影响尚不明确。所以笔者控制软硬链段的物质的量比和其他参数不变, 合成5种聚四亚甲基醚二醇(PTMG)分子量不同的氨纶, 通过动态力学分析(DMA), SAXS, 傅立叶变换红外光谱(FTIR)和应力-应变分析测试方法研究软链段分子量对氨纶丝的

^{*} 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改性及功能化研究

收稿日期: 2017-10-07

微相分离和拉伸性能的影响,为提高氨纶的应用提供理论和指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTMG:数均分子量分别为1400,1800,2200,2600,3000,工业级,四川天华富邦化工有限责任公司;

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、乙二胺(EDA)、丙二胺(PDA):工业级,山东烟台万华化学有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):工业级,浙江江山化工股份有限公司。

1.2 主要设备与仪器

万能材料试验机:5965型,美国Instron公司;

FTIR仪:Vector-70型,德国Bruker公司;

SAXS系统:SAXSess型,奥地利AntonPaar公司;

动态力学分析(DMA)仪:Q800型,美国TA仪器公司。

1.3 试样制备

(1) 制备预聚体。

预聚体:PTMG(1400,1800,2200,2600,3000)分别和MDI反应合成预聚体,反应式如图1所示。

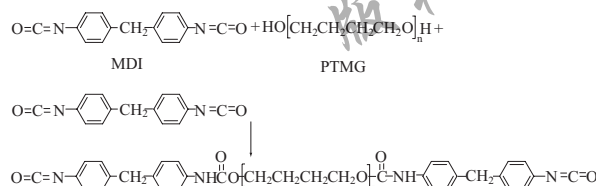


图1 PTMG与MDI预聚合反应式

(2) 扩链聚合反应:将不同分子量的预聚体分别移入反应釜中,向反应釜中加入溶剂DMAc均配置成浓度为34.5%的纺丝原液,充分搅拌后加入计量好的 $n(\text{EDA})/n(\text{PDA})=3.4$ 的扩链剂,再次搅拌直至扩链聚合反应完全。

(3) 纺丝成形:储罐中的纺丝原液经过计量泵被压入管道后进入喷丝板喷出原液细流,随之在热甬道中凝固成细丝状经卷绕机缠绕在卷筒上,制成纤度为40 D的5组干纺氨纶丝样品,其中DMAc溶剂在经过热甬道时被蒸发掉。

1.4 性能测试

FTIR测试:在室温条件下选用傅立叶变换红外光谱衰减全反射(ATR-FTIR)测量,频率范围

为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为32次,分辨率为 0.16 cm^{-1} 。

SAXS分析:将纤维样品剪碎成粉末状固定样品室中,散射图谱通过SAXSess散射系统检测,工作电压40 kV,工作电流50 mA,光源Cu-Ka,波长 $\lambda=0.1542\text{ nm}$,样品到检测器距离261.2 mm,微区尺寸由SAXS quant 3.0软件进行计算处理。

DMA分析:将30根氨纶丝紧密排列粘贴在标签纸上并用夹具固定,在 $-100 \sim 20^\circ\text{C}$ 范围内,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行加热,设定频率为1 Hz进行测定。

拉伸性能测试:采用万能材料试验机按照行标FZ/T 50006-2013测试力学性能。试样的夹持距离为50 mm,拉伸速率为500 mm/min,测试温度为 25°C ,每组样品测试20次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 软段分子量对氨纶氢键化程度的影响

FTIR光谱是一种通过观察各种峰位置和强度来了解氨纶中氢键的类型和含量的有效测试方法,据此可以判断氨纶中的微相分离程度。图2为不同软段分子量氨纶在 $1400 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的FTIR谱图。表1为氨纶中不同波数的特征吸收峰的归属,说明不同软段分子量的氨纶均具有明显的氢键行为。

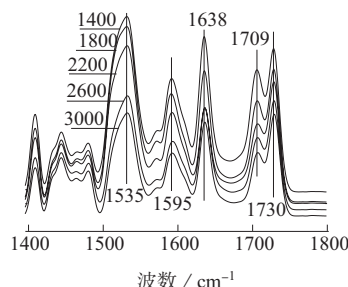


图2 不同软段分子量的氨纶FTIR谱图

表1 FTIR谱图中波数在 $1400 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的各峰归属

波数/ cm^{-1}	峰的归属
1730	游离氨基甲酸酯C=O
1709	键合氨基甲酸酯C=O
1673	游离脲C=O
1638	键合脲C=O
1535	酰胺II谱带-CO-NH

改变软段分子量参数会直接影响共聚物FTIR中各个峰的面积,氨纶内部软硬链段间形成氢键的能力也会随之改变。氢键面积越大,共聚物结构的有序性和聚集程度增强,进而提高软硬链段的相分离程度。在聚氨酯共聚物中,硬段间氢键造成的谱

带移动大于软硬段间氢键的移动^[14],因此通过分析硬段中氨基 N—H 和羰基 C=O 的红外吸收面积来判断氨纶的氢键化程度,但 5 个样品的主要差异在于 PTMG 分子量的不同,所以羰基 C=O 的红外吸收面积的改变会远大于氨基 N—H 的面积,所以选取羰基 C=O 区作为研究对象,采用 Gaussian 分析方法进行 Lorentz 函数的分峰拟合,研究 PTMG 分子量对氨纶氢键化程度的影响。将拟合所得结果根据公式计算出氢键指数 (HBI)^[15]:

$$\text{HBI} = \sum (\text{键合羰基面积}) / \sum (\text{游离羰基面积})$$

表 2 FTIR 光谱波段 C=O 伸缩振动的 HBI

软段分子量	分峰面积数				HBI
	键合脬基	游离脬基	键合氨酯基	游离氨酯基	
1 400	3.702 4	3.647 7	1.912 1	3.960 9	0.737 9
1 800	4.516 0	4.138 6	1.972 2	4.345 1	0.764 8
2 200	5.073 0	4.127 9	2.090 9	4.889 4	0.794 5
2 600	4.512 6	3.598 8	1.774 3	4.528 8	0.773 5
3 000	5.646 7	5.408 6	1.408 5	4.503 9	0.711 7

根据表 2 数据可以看出, PTMG 分子量增大, 氢键指数 HBI 随之增加, 当分子量为 2 200 时, 达到最大值 0.794 5, 而分子量继续增大时, HBI 开始减小, 这可能是因为, 随着 PTMG 分子量的增大, 软硬链段之间形成合适配比, 不相容性提高, 微相分离程度增大, 硬段之间更容易排列整齐, 结构规整, 易于形成氢键, 所以氢键化程度提升; 但当软段分子量大于 2 200 时, 硬段含量越来越少, 而硬段提供羰基 C=O, 那么由 C=O 形成的氢键也会随之减少, 所以氢键化程度降低。

2.2 氨纶微相分离的 DMA 分析

图 3 为不同软段分子量氨纶的储能模量和损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度的变化图。从图 3 的 $\tan\delta$ -温度曲线可以看出, 5 组氨纶均显示出比较锐利明显的损耗峰, 并且 PTMG 分子量对具有相同硬段物质的量比的氨纶的动态力学性能起着重要作用。通过依赖温度的损耗因子曲线峰的位置, 分别确定基于 PTMG-1 400, PTMG-1 800, PTMG-2 200, PTMG-2 600 和 PTMG-3 000 共聚物的 T_g 为 -41.6, -43.2, -46.2, -48.7 和 -48.7℃。因为软段 T_g 低, 软段分子量越大, 硬段含量越少, 所以氨纶 T_g 随 PTMG 分子量增大而降低。5 组氨纶样品的损耗因子曲线均具有较为对称的损耗峰, 这是共聚物中良好微相分离的表现, 且峰宽度越大, T_g 区域越宽, 表明微相分离较差^[16], 而 PTMG-2200 样品的损耗峰为最尖锐和对称的, 这表明其微相分离程度最好。

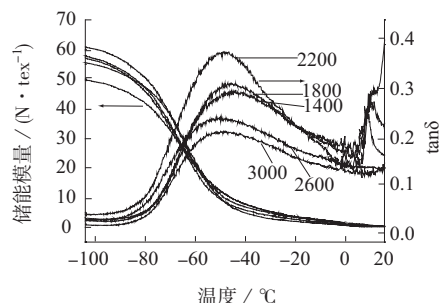


图 3 不同软段分子量氨纶储能模量和 $\tan\delta$ 随温度的变化

由图 3 可看出, 随 PTMG 分子量增加, 样品的储能模量先增后减, PTMG-2200 为最大值 60.83 N/tex, 因为当软段分子量小于 2 200 时, 柔性链长度随其增加变长, 纤维粘度随其增加变大, 因而引起储能模量上升; 但当软段分子量大于 2 200 时, 硬段含量过少可能使其氢键含量降低, 纤维微相分离程度下降, 从而引起储能模量下降。

2.3 氨纶微相分离的 SAXS 分析

图 4 为不同 PTMG 分子量氨纶的 SAXS 曲线。由图 4 可以看出, 5 组样品的 SAXS 曲线均具有散射峰, 表明其存在结晶结构及微区间的干涉效应使曲线产生极大值。

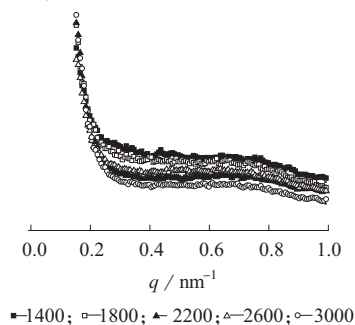


图 4 不同软段分子量的氨纶 SAXS 图

通过曲线所呈现的散射峰可以判断相的分离, 且相分离程度随散射峰强度的增加而增加。根据散射曲线中散射峰所在的位置, 利用布拉格方程 $D = 2\pi / q_{\max}$ 可以近似地计算出散射微区的平均尺寸 (D), 其中 $q_{\max}$ 是出现散射峰值所对应的散射矢量的大小^[17]。根据方程计算得到 5 组样品的平均尺寸 D 值列于表 3。

表 3 不同软段分子量氨纶的 D 值

软段分子量	1 400	1 800	2 200	2 600	3 000
D	9.71	10.02	10.34	9.81	9.24

由表 3 可以看出, 随着 PTMG 分子量升高, D 值先增大后减小, 在分子量为 2 200 时有最大干涉间距 10.34 nm, 因为随着软段分子量增加, 硬段含量较少, 软硬链段之间不相容性增加, 微相分离程度

增加,但随着软段分子量继续增加,在恒定的 MDI 物质的量比下柔性链过长,硬段含量过少,导致分子链结晶度下降,氢键化程度下降,微相分离程度因此降低, D 值减小。这与上述对 DMA 表征方法的讨论结果是一致的。

2.4 软段分子量对氨纶拉伸性能的影响

图 5 为不同 PTMG 分子量氨纶的断裂强力和断裂伸长率的变化趋势。当 PTMG 分子量为 1400 时,氨纶丝的强力不高,仅 58.35 cN,因为 PTMG 分子量低,在相同硬段物质的量比下 MDI 含量较高,有效交链密度过高以至有碍取向作用,但随着 PTMG 分子量的增大,体系软硬链段之间的不相容性增大,微相分离程度增加,更易形成氢键,氢键含量增多,形成更多氢键交联点,导致断裂强力增大,断裂伸长率下降。PTMG-2200 的氨纶样品断裂强力达到最大值,为 73.35 cN,当软段分子量继续增大时,断裂强力下降而断裂伸长率提高,因为硬段含量减少,硬段相溶于软段中物理交联作用减少,微相分离程度降低,导致断裂强力降低,但分子的构象数目增多,高分子链中柔性链长度增加,链段运动能力增强,所以断裂伸长率提高。这与上述测试表征方法所得结果相一致。

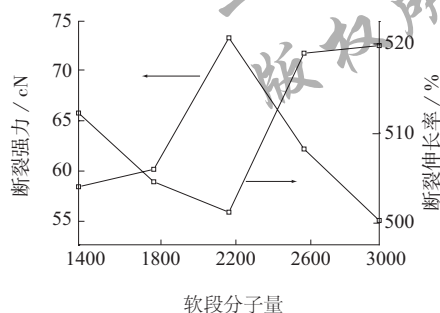


图 5 不同软段分子量氨纶的断裂强力和断裂伸长率

3 结论

(1) FTIR 结果表明,软段分子量会影响氨纶纤维的氢键化程度,PTMG-2200 的 HBI 指数最高,氢键化程度最强。

(2) 通过 DMA 和 SAXS 测试表征手段可以清楚分析软段分子量对氨纶微相分离程度的影响:DMA 的损耗因子-温度谱图中 PTMG-2200 氨纶具有相对更对称和尖锐的损耗峰且 T_g 较低,显示出较好的微相分离,并且在 5 个样品中具有最高的储能模量;通过 SAXS 测试得到的平均尺寸 D 值也进一步证实随着软段分子量的增加氨纶的微相分离程度是先增加后减小的,当分子量为 2200 时氨纶纤

维的微相分离程度最高。

(3) 较高的氢键化程度和微相分离程度使氨纶具有优异的力学性能,软段分子量增大,断裂强力先增大后减小,断裂伸长率先减小后增大。

参考文献

- [1] 宋心远. 氨纶的结构、性能和染整(一)[J]. 印染, 2002, 28(11):30-35.
Song Xinyuan. Structure, properties and dyeing of spandex.(1)[J]. Dyeing and Finishing, 2002, 28 (11):30-35.
- [2] Jewrajka S K, Yilgor E, Yilgor I, et al. Polyisobutylene - based segmented polyureas.I. Synthesis of hydrolytically and oxidatively stable polyureas[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(1):38-48.
- [3] 宋常春. 热塑性聚氨酯弹性体的微相分离[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2001, 24(2):234-239.
Song Changchun. Microphase separation of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of HeFei University of Technology: Natural Science Edition, 2001, 24 (2):234-239.
- [4] Princi E, Vicini S, Castro K, et al. On the micro - phase separation in waterborne polyurethanes[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, 210(10):879-889.
- [5] Yildirim E, Yurtsever M. The role of diisocyanate and soft segment on the intersegmental interactions in urethane and urea based segmented copolymers:a DFT study[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2014, 1035:28-38.
- [6] Schön P, Bagdi K, Molnár K, et al. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(4):692-698.
- [7] Kojio K, Nonaka Y, Masubuchi T, et al. Effect of the composition ratio of copolymerized poly (carbonate) glycol on the microphase - separated structures and mechanical properties of polyurethane elastomers[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2004, 42(24):4 448-4 458.
- [8] Chen Shaojun, Cao Qi, Jing Bo, et al. Effect of microphase - separation promoters on the shape - memory behavior of polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6):5 224-5 231.
- [9] 王子龙, 范伟博, 车彦慧, 等. 间苯二胺扩链的芳香族聚氨酯弹性体的合成与性能[J]. 聚氨酯工业, 2013, 28(4):44-46.
Wang Zilong, Fan Weibo, Che Yanhui, et al. Synthesis and properties of aromatic polyurethane elastomer between benzene, two amines and expanded chains [J]. Polyurethane Industry, 2013, 28 (4):44-46.
- [10] Yilgor I, Yilgor E, Das S, et al. Time - dependent morphology development in segmented polyetherurea copolymers based on aromatic diisocyanates[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2009, 47(5):471-483.
- [11] 张志毅, 牛慧军, 崔言云. 不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的制备

- 与力学性能研究[J]. 弹性体, 2012, 22(3):52-55.
- Zhang Zhiyi, Niu Huijun, Cui Yanyun. Study on the preparation and mechanical properties of different isocyanate type polyurethane elastomers [J]. China Elastomerics, 2012, 22(3):52-55.
- [12] Yontz D J, Hsu S L. A mass spectrometry analysis of hard segment length distribution in polyurethanes[J]. Macromolecules, 2000, 33(22):8 415-8 420.
- [13] Bonart R, Müller E H. Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering.II.Experimental results[J]. Journal of Macromolecular Science: Physics, 1974, 10(2):345-357.
- [14] 汪金花. 聚氨酯红外光谱定量方法及聚集态结构行为研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.
- Wang Jinhua. Study on quantitative methods of polyurethane infrared spectrum and behavior of aggregation structure[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2007.
- [15] Princi E, Vicini S, Castro K, et al. On the micro - phase separation in waterborne polyurethanes[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, 210(10):879-889.
- [16] Ertem S P, Yilgor E, Kosak C, et al. Effect of soft segment molecular weight on tensile properties of poly (propylene oxide) based polyurethaneureas[J]. Polymer, 2012, 53(21):4 614-4 622.
- [17] Nie Huifen, Li Minghai, Bansil R, et al. Structure and dynamics of a pentablock copolymer of polystyrene-polybutadiene in a butadiene-selective solvent[J]. Polymer, 2004, 45(26):8 791-8 799.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,我刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 10 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。