

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.017

氨纶的氯水老化研究^{*}

肖泽润,游革新,陈晋凯,杨波,周秀文

(华南理工大学机械与汽车工程学院,广州 510640)

摘要: 基于氨纶耐氯性差的缺点,使用次氯酸钠对氨纶进行不同时间的老化处理,然后通过傅里叶变换红外光谱、特性黏数对其化学结构变化进行表征;通过X射线衍射、差示扫描量热分析其聚集态结构和热性能变化;最后测试了其力学性能。结果表明,氯化后,氨纶大分子的C—H和N—H键断裂,形成C—Cl和N—Cl键;随氯化时间增加,氨纶大分子的C—C键开始断裂,特性黏数先上升后急剧下降;硬链段结晶度随氯化时间增加降低,而软链段玻璃化转变温度先升高后趋向稳定,表明微相分离程度减弱;断裂强度和拉伸弹性模量随氯化时间的增加先升高后降低,热稳定性、300%弹性回复率、断裂伸长率则明显下降。

关键词: 氨纶;氯化;老化;结构;力学性能

中图分类号: TQ342.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0083-04

Research for Chlorination Aging of Spandex

Xiao Zerun, You Gexin, Chen Jinkai, Yang Bo, Zhou Xiuwen

(School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Based on the poor chlorine resistance property of spandex, a spandex aging test using the sodium hypochlorite under the variety chlorination time was done. The chemical structure changes of the spandex were characterized by using FTIR and intrinsic viscosity, the micro structural and thermal performance changes were analyzed by using X-ray diffraction and DSC, lastly, the mechanical properties were tested. The results show that the C—H and N—H bonds of spandex macromolecules are broken and the new C—Cl and N—Cl bonds are formed after the chlorination process. With the increase of chlorination time, the C—C bond is broken, the intrinsic viscosity first rises and then drops seriously, the crystallinity of the hard segment area decreases and the T_g of the soft segment area first increases and then tends to stable, which result in the drop of microphase separation degree. The breaking force and tensile elasticity modulus both first increase and then decrease with the increase of chlorination time, while the thermostability, elastic recovery rate (300%) and elongation at break decrease all the time.

Keywords: spandex; chlorination; aging; structure; mechanical property

氨纶,即聚氨酯纤维,由聚二元醇和二异氰酸酯聚合纺丝而成,其在结构上具有明显软硬段相嵌的微区分离,而在性能上,具有高断裂伸长率、高弹性回复率等特点^[1-3]。国内氨纶大部分用于服装行业,特别是功能性服装,比如游泳衣,然而其耐氯性差,尤其不能用次氯酸钠漂白,长期在这种条件下使用会使氨纶失去弹性和强度,加速其老化,大幅缩短使用寿命,从而限制了其在纺织工业的应用。近年来,许多文献进行了氨纶耐氯性能的研究工作^[4-6],但仅限于氯原子攻击氨纶分子链位置的初步确认,对氯原子是如何影响氨纶化学结构和微相分离的研究则较少,尤其对内部结构的变化是如何影响其物理力学性能的研究更少。笔者选用普通干纺氨纶在一定氯水浓度和不同氯化时间下进行实验研

究,通过表征微观结构的变化,探索氨纶的氯水降解老化机理,进一步研究氯水老化时间对氨纶微观结构与力学性能的影响,以及氨纶微观结构的变化对其力学性能的影响规律,这对研究开发耐氯损好的氨纶具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

氨纶: 840D,珠海晓星公司;

次氯酸钠: 分析纯,广州试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

电子万能试验机: CMT6201型,美特斯工业系

^{*} 国家自然科学基金项目(U1430107)

联系人: 肖泽润,硕士,主要从事高分子材料改性及其老化研究

收稿日期: 2015-07-17

统(中国)有限公司;

傅里叶变换红外谱(FTIR)仪: Vector33 型,德国 Bruker 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20 型,美国 TA 仪器公司;

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

乌氏黏度计: 1834A 型,中旺科技高分子实验仪器设备有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试样制备

将氨纶在预加张力条件(拉伸率约 150%,模拟游泳衣工作状态)下放入有效氯浓度为 120 mg/L 的氯化试验杯中,分别氯化 0,48,96,144 h。其中有效氯浓度的配制方法参考 ISO105-E03-2010《纺织品色牢度试验第 3 部分:耐氯化水色牢度(游泳池水)》的要求。

1.4 性能测试与表征

FTIR 表征:将试样紧密排列于样板处,采用衰减全反射红外进行测试。

特性黏数测试:以二甲基甲酰胺为溶剂,将处理后干燥好的试样配制成质量浓度为 0.005 g/mL 的溶液,采用乌氏黏度计,以一点法计算氨纶的特性黏数,如式(1)所示,其中测试温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}}}{0.7c} \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ ——特性黏数, dL/g;

η_{sp} ——增比黏度 ($\eta_{sp} = t_1/t_2 - 1$, t_1 为溶液流出时间, t_2 为纯溶剂流出时间);

c ——溶液质量浓度。

DSC 测试:将试样在 50°C 下真空干燥 24 h 后进行测试,氮气流速为 50 mL/min,先从 -50°C 快速升温至 50°C ,保持 5 min 消除热历史,再液氮淬冷,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 -50°C 升温到 220°C 。

XRD 测试:管流 40 mA,扫描步长 0.04° ,扫描速度 38.4 s/步,狭缝 $=0.5^\circ$,扫描范围 $5^\circ \sim 40^\circ$,结晶度和结晶尺寸由随机携带软件进行计算处理。

力学性能测试:拉伸性能按 FZ/T 50006-2013《氨纶丝拉伸性能试验方法》测试,弹性回复率按 FZ/T 50007-2012《氨纶丝弹性试验方法》测试,钳口距离 50 mm,拉伸速度 500 mm/min。

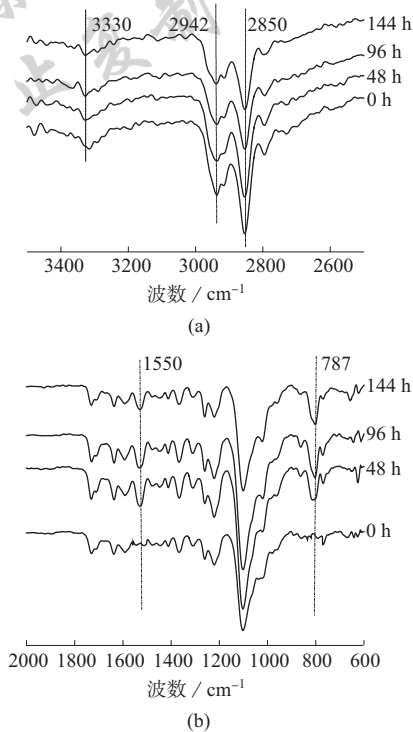
热稳定性测试:取 3 根 50 mm 长的样丝,拉伸至 200 mm (拉伸率为 300%),放入 100°C 的电热鼓风烘箱内,2 h 后取出,冷却 2 h 后,将夹具松开,测量此时长度 H ,按照式(2)计算干热回复率 A 。

$$A = \{[50 - (H - 50)] / 50\} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为氨纶经过不同氯化时间处理的 FTIR 谱图。图 1a 是波数 $2500 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处对应的吸收峰,图 1b 是波数 $600 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 处对应的吸收峰。由图 1 可知,氨纶 FTIR 谱图相当复杂,存在许多吸收峰,它的主要特征峰为 1100 cm^{-1} 处醚键(C—O—C)的伸缩振动峰, 1695 cm^{-1} 处脲基中的羰基伸缩振动峰, 3330 cm^{-1} 处的缔合—NH—的伸缩振动峰, 2850 cm^{-1} 和 2942 cm^{-1} 处的聚醚链段的亚甲基(—CH₂—)的对称和反对称伸缩振动峰,这些结果与文献报道一致^[7]。



a—波数 $2500 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处对应的吸收峰;
b—波数 $500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 处对应的吸收峰

图 1 不同氯化时间处理的氨纶的 FTIR 谱图

图 1a 表明,随着氯化时间的增加,—NH—和—CH₂—吸收峰逐渐减弱,其上的氢原子被活性氯原子取代,形成更多的 N—Cl 和 C—Cl 键,这可以从图 1b 中 1550 cm^{-1} 和 787 cm^{-1} 处所对应的 N—Cl 及 C—Cl 键吸收峰在氯化后明显增强得到证明。但是氯化 48 h 后这些吸收峰的变化均不大,这可能

是因为随着氯化时间的增加,活性氯原子开始攻击氨纶大分子软链段,使软链段的 C—C 键断裂,而 C—C 键断裂后,更容易受到氯原子的攻击,因此在较长的氯化时间下,氯原子主要攻击断裂后的 C—C 键结构,从而使 N—Cl 和 C—Cl 键所对应的吸收峰变化不大。

表 1 为氯化时间对氨纶特性黏数的影响。

表 1 氯化时间对氨纶特性黏数的影响

项 目	氯化时间 /h			
	0	48	96	144
特性黏数 / (dL · g ⁻¹)	0.72	0.81	0.82	0.54

结合表 1 发现,氯化 48 h 后,由于形成了更多的 C—Cl 和 N—Cl 键,这些基团比之前的 C—H 和 N—H 键运动阻力大,分子链段体积增加,表现为特性黏数增加;当氯化时间继续增加时,更多软段的 C—C 键遭到破坏,甚至部分活性氯进入硬链段微区结构中,所以尽管形成部分 C—Cl 键,但分子链变短,分子量降低,故特性黏数急剧变小。

2.2 聚集态结构和热性能分析

氨纶的优异弹性与它的化学组成和聚集态结构有关,实验所用氨纶试样的主要化学组成是聚氨基甲酸酯硬链段和聚四氢呋喃醚 (PTMG) 软链段,而聚醚链段熔点在 6 ~ 20℃,低于室温,因此室温下结晶主要来自硬段相。

图 2 为不同氯化时间处理的氨纶的 XRD 曲线。从图 2 可以看出,在衍射角 2θ 为 11.5° 和 20° 附近均有 2 个衍射峰,在 20° 处衍射强度较高。

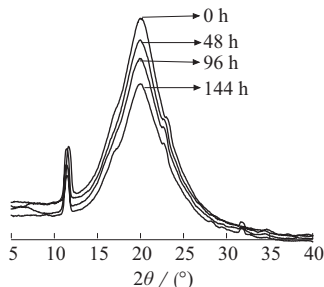


图 2 不同氯化时间处理的氨纶的 XRD 曲线

表 2 给出了氯化时间对氨纶结晶度和结晶尺寸的影响。由表 2 可以发现,随着氯化时间增加,尽管氯化 48 h 和 96 h 时结晶度无明显变化,但结晶度总体上呈下降趋势,活性氯取代了软链段中的氢,致使软—硬链段之间的部分氢键等相互作用减弱,降低了硬链段处的结晶度;又因氯化处理温度为室温,氨纶的主要结晶区位于硬段,而其熔融温度高于室温,故表现为结晶尺寸随氯化时间的增加无明显变化^[8]。

表 2 氯化时间对氨纶结晶度和结晶尺寸的影响

项 目	氯化时间 /h			
	0	48	96	144
结晶度 /%	51.6	44.2	44.1	28.5
结晶尺寸 /nm	296	288	281	268

图 3 为不同氯化时间处理的氨纶的 DSC 曲线。如图 3 所示,不同处理时间的 DSC 曲线都出现明显的 2 个峰。在 $-25 \sim 20^\circ\text{C}$ 出现第 1 个转变,据报道纯软段 (PTMG) 的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -80°C 左右^[3],因此该转变为半连续的玻璃化转变。可以发现,随着氯化时间增加,该转变往高温移动,当氯化时间增加到 144 h 时,该变化趋向稳定。表明软段因极性更大的氯原子侵入而使运动阻力增强,表现为软硬段混合程度逐渐增加,反映了氨纶的软—硬段微相分离程度在下降。在 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 出现第 2 个转变,根据文献 [9],此转变可以看作是硬段的微晶熔融,可以发现氯化时间越久,该峰面积越小,同样也说明了硬段的微区结晶度在下降,微相分离程度下降。而微相分离程度越低,会使材料的弹性回复率、断裂伸长率越差。

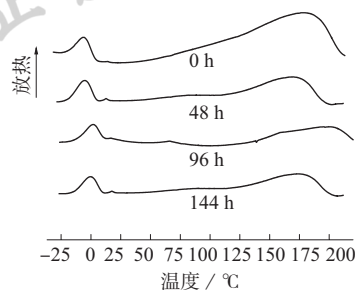


图 3 不同氯化时间处理的氨纶的 DSC 曲线

2.3 力学性能和热稳定性分析

图 4 为不同氯化时间处理的氨纶的拉伸应力—应变曲线,可以发现,氨纶在拉伸过程中经历了弹性变形、塑性变形,直至断裂。

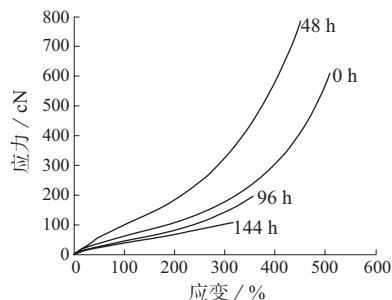


图 4 不同氯化时间处理的氨纶的拉伸应力—应变曲线

表 3 为氯化时间对氨纶力学性能和热稳定性的影响。由图 4 和表 3 可以看出,在弹性变形阶段,随着氯化时间的增加,氨纶拉伸弹性模量先增加后减小,即弹性先变差后变好,但随着应变的增加,氯

化时间越长其断裂伸长率越小。断裂强力在氯化 48 h 前有所升高,之后急剧下降。氯水中的活性氯是通过破坏氨纶大分子结构来破坏氨纶的弹性和强力,断裂强力能直接地反映氨纶的破坏程度。

表 3 氯化时间对氨纶力学性能和热稳定性的影响

项 目	氯化时间 /h			
	0	48	96	144
断裂强力 /cN	604	748	186	106
300% 弹性回复率 /%	92.1	85.3	78.3	67.1
断裂伸长率 /%	509	451	356	316
干热回复率 /%	42.9	28.6	21.4	19.8

从表 3 可以发现,随着氯化时间的增加,氨纶的干热回复率一直下降,下降速率在 48 h 前后比较快,之后下降幅度较缓。这表明,氨纶经氯化后,其热稳定性下降。同时,随着氯化时间增加,氨纶的 300% 弹性回复率和断裂伸长率也均呈下降趋势。由于氨纶大分子链段中硬段具有结晶性以及产生横向交联,分子相互有序排列、结构规整紧密,活性氯原子不易进入内部,而容易进入规整性较差、结构较松散的软段,致使软段部分发生断裂,而氨纶的高回复性主要是氨纶中软段在常温中的柔性所致,这就破坏了氨纶的高弹回复结构,使氨纶的各项性能下降。

3 结论

(1) 采用氯水老化处理氨纶,发现活性氯破坏了氨纶大分子中的 C—H 和 N—H 键,形成了 C—Cl 和 N—Cl 等基团;随氯化时间增加,氨纶中 C—C 键开始断裂,氨纶的特性黏数先增加后急剧减小。

(2) 活性氯的侵入引起软链段微区结构柔性降低,其 T_g 先升高后趋向稳定;而硬链段由于活性氯的侵入,规整性和紧密性下降,结晶度也降低,但结晶尺寸无明显变化。上述两种现象表明氨纶的微相分离程度减弱。

(3) 在力学性能上由于分子量和微区结构的变化,导致断裂强力先升高后急降,拉伸弹性模量也呈先增后减趋势,但热稳定性、弹性回复率、断裂伸长率均呈下降趋势。

参考文献

- [1] David H. 聚氨酯纤维(弹性纤维)展望[J]. 国际纺织导报,2011, 12(1):15-16.

David H. Spandex(elastane yarn)—expanding prospects[J].Melliand China,2011,12(1):15-16.

- [2] 邵晓林,毛植森,许图远,等. 氨纶及其织物染色性能的研究进展[J]. 合成纤维,2015,44(1):22-25.
Shao Xiaolin, Mao Zhisen, Xu Tuyuan, et al. Research progress on dyeing performance of spandex and its fabrics[J]. Synthetic Fiber in China,2015,44(1):22-25.
- [3] 陈铃,刘亚辉,毛植森,等. 差别化氨纶的发展现状和展望[J]. 合成纤维,2015,44(4):1-4.
Chen Ling, Liu Yahui, Mao Zhisen, et al. Present development status and prospect of the differential spandex[J]. Synthetic Fiber in China,2014,44(4):1-4.
- [4] 陈海平,汪杰,涂根国,等. 聚氨酯纤维的氯损研究[J]. 辽宁化工,2007,36(12):805-806.
Chen Haiping, Wang Jie, Tu Genguo, et al. Infrared spectral analysis of polyurethane fiber's chlorine damage[J]. Liaoning Chemical Industry,2007,36(12):805-806.
- [5] 李瑶君,陈大俊,廖威,等. 氨纶氯水降解及耐氯机理的探讨[J]. 合成纤维工业,1996,19(4):27-30.
Li Yaojun, Chen Dajun, Liao Wei, et al. Approach to mechanism of chlorine-induced degradation and chlorine-resistance[J]. China Synthetic Fiber Industry,1996,19(4):27-30.
- [6] 李红杰,陆秀琴,赵晓阳,等. 氨纶耐氯性能试验方法[J]. 合成纤维,2014,43(12):5-9.
Lin Hongjie, Lu Xiuqin, Zhao Xiaoyang, et al. Test method for the chlorine-resistant performance of spandex[J]. Synthetic Fiber in China,2014,43(12):5-9.
- [7] 罗宁,王得宁,应圣康,等. 聚氨酯红外光谱氢键化谱带的归属于定量分析[J]. 合成橡胶工业,1995,18(4):200-203.
Luo Ning, Wang Dening, Ying Shengkang, et al. Infrared spectral analysis of hydrogen bonding in polyurethane[J]. China Synthetic Rubber Industry,1995,18(4):200-203.
- [8] 周建军,陈厚翔,梁红军,等. 低温易定向氨纶的定型机制[J]. 合成纤维,2013,42(12):22-25.
Zhou Jianjun, Chen Houxiang, Liang Hongjun, et al. Heat setting mechanism of low temperature easy setting spandex[J]. Synthetic Fiber in China,2013,42(12):22-25.
- [9] 马晓光,催河,邢立华,等. 熔纺氨纶的制备及其结构性能[J]. 纺织学报,2001,21(4):49-51.
Ma XiaoGuang, Cui He, Xing LiHua, et al. The preparation and structure properties of melt spinning spandex[J]. Textile Journals,2001,21(4):49-51.

日本将制定热塑性 CFRP 成型工业标准

日本经济产业省将与日本塑料工业联盟等团体在今年内制定新一代轻型材料热塑性碳纤维增强塑料(CFRP)成型方面的相关日本工业标准(JIS)。

日本 JIS 制定的标准化工作由日本塑料工业联盟设立

事务局,汇集来自汽车、电机、飞机领域的行业团体及东京大学等近 30 个组织加盟,成立“强化纤维复合材料标准化委员会”。今后在扩充 JIS 的同时,也会考虑通过国际标准规格(ISO)的认证,同时还将顾及技术流出的不利因素。

(中塑在线)