

# 热定型对氨纶纤维结构性能的影响

樊家良<sup>1</sup>, 杨从登<sup>2</sup>, 费长书<sup>2</sup>, 汪涛<sup>1,\*</sup>, 张同华<sup>1</sup>, 冉瑞龙<sup>1</sup>

(1. 西南大学 蚕桑纺织与生物质科学学院, 重庆 400715;

2. 华峰重庆氨纶有限公司, 重庆 408017)

**摘要:** 涤/氨织物需要在高温下热定型以改善布面平整性, 而高温必然对氨纶纤维结构和性能产生影响。对氨纶纤维进行 180 °C 热定型处理, 测试分析了纤维分子结构及力学性能。结果表明, 氨纶纤维经 180 °C 热定型较短时间, 其分子结构影响不大, 断裂强力有一定提高, 但耐疲劳性并没有改善。

**关键词:** 氨纶纤维; 热定型; 力学性能; 分子结构

**中图分类号:** TS151.9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-0356(2021)06-0028-04

氨纶纤维具有优异的超弹性, 主要表现为低强度高伸。故氨纶丝常与短纤维或者长丝混纺制成包芯纱或包覆丝<sup>[1-2]</sup>, 以利用其优异的弹性。由这些纱线制得的面料既具有良好的拉伸强度, 又具有大的弹性伸长, 能获得良好的穿着体验。例如, 市面上的棉袜主要使用棉/氨纶包芯纱, 女士丝袜主要是锦纶/氨纶包覆丝的针织品, 还有许多运动型面料使用涤纶/氨纶复合丝<sup>[3]</sup>。这些面料在生产过程中经常会遭受高温作用, 如高温染色、热定型处理等<sup>[4-5]</sup>。热定型的机理是在高温条件下使聚合物分子结构重排, 消除内应力, 达到能量更低的稳定状态, 从而提升纤维及其织物的尺寸热稳定性。以涤纶/氨纶复合丝为例, 为了提高涤纶丝的尺寸稳定性以及改善布面平整度, 需要在 180~200 °C 温度下进行热定型。然而, 氨纶纤维对热的耐受性较差, 在高温下处理一段时间会出现弹性性能恶化<sup>[6]</sup>。因此, 有必要对氨纶纤维的热定型进行研究, 为其产品工艺方案提供参考依据。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

氨纶丝(线密度 3.85 tex), 由华峰重庆氨纶有限公司提供。

### 1.2 热定型处理

取 2 m 长氨纶丝若干, 分别以原长(伸长率 0%)、

伸长率 150% 缠绕在 50 mm×150 mm 的金属框架上。然后放入 180 °C 电热干燥箱内热定型一定时间, 取出备用。

### 1.3 差示扫描量热(DSC)测试

将氨纶丝样品剪碎成粉末状, 取 5 mg 左右粉末置于氧化铝坩埚, 采用 Q20 DSC(美国 TA)进行测试。温度区间 25~350 °C, 升温速率 10 °C/min, 氮气流速 25 ml/min。

### 1.4 XRD 测试

将氨纶丝样品剪碎成粉末状, 采用 X'Pert3 Powder(荷兰 PANalytical)对粉末的结晶度进行测试, 扫描角度 5°~55°, 扫描速度 2°/min。

### 1.5 红外光谱(FTIR)测试

采用 TENSOR 27 红外光谱仪(德国 Bruker)进行测试, 波束范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.6 力学性能测试

将氨纶丝伸直置于剪好的纸框中间(内框长 50 mm, 宽 10 mm), 用双面胶固定好, 每组样品重复数为 10 个。采用 AGS-X 万能材料试验机(日本岛津)进行测试, 传感器量程 5 N, 隔距 50 mm, 加载(卸载)速率 500 mm/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 氨纶纤维的热性质

聚氨酯大分子由软段和硬段组成, 软段是柔性链低聚物多元醇, 硬段是刚性的二异氰酸酯。聚氨酯分子的特殊结构使得其具有较复杂的热学性质。软段具有极低的玻璃化转变温度 T<sub>g</sub>(-40 °C 左右), 且熔融温

收稿日期: 2021-02-26

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(cstc2019jcsxfxydX0056)

作者简介: 樊家良(2001-), 男, 本科在读, 主要研究方向为氨纶纤维结构热定型影响。

\* 通信作者: 汪涛(1979-), 男, 湖北天门人, 博士, 副教授, 主要从事纤维材料功能改性研究, E-mail: wonder79@swu.edu.cn。

度仅 20 °C 左右,硬段的  $T_g$  一般在 40~100 °C 之间<sup>[7]</sup>,故聚氨酯分子的耐热性较差。对于氨纶纤维而言,其聚氨酯大分子会进一步发生交联,以改善力学性能。同时,氨纶纤维的热性质也得到改善。由未热定型氨纶纤维的 DSC 曲线(图 1)可以看出,92 °C 吸热峰对应硬段的  $T_g$  温度,202 °C 的弱吸收峰为硬段的熔融峰<sup>[8]</sup>,273 °C 的强吸收峰对应硬段分解温度,309 °C 则对应软段多元醇的分解温度。经热定型处理后,氨纶纤维硬段的分解温度比原来提高 5 °C,而软段的分解温度下降了 3 °C。可见,180 °C 热定型对聚氨酯硬段和软段的影响有所不同。分析认为,热定型使聚氨酯分子结构重排,硬段排列更加规整,内部氢键作用更强,而软段更加无规,软硬段的热力学不相容性进一步提升,改善微相分离程度。由此看出,180 °C 热定型较短时间并不会对氨纶纤维造成破坏。

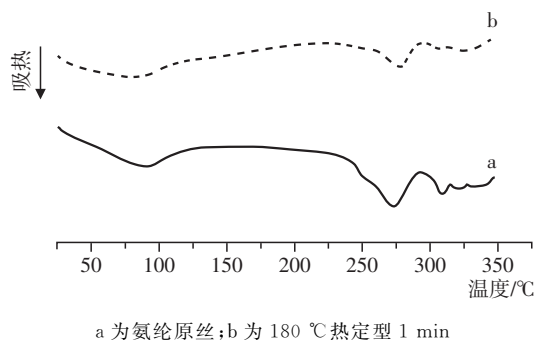


图 1 氨纶纤维的 DSC 曲线图

## 2.2 热定型对氨纶纤维结构的影响

氨纶纤维的红外光谱如图 2 所示。高波数区 3 444.4 和 3 337.7  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰分别为自由-NH 和氢键作用的-NH 的伸缩振动峰<sup>[9]</sup>, 2 934.1 和 2 850.6  $\text{cm}^{-1}$  分别为  $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动峰, 1 591.5  $\text{cm}^{-1}$  附近为酰胺基上 C=O 和 C-N 的伸缩振动峰, 1 092.4  $\text{cm}^{-1}$  处为 C-O-C 醚键的伸缩振动峰。由图 2 可知,热定型 1 min 后(曲线 b),自由-NH 吸收峰明显增强,氢键作用的-NH 的峰强相对减弱,说明部分软硬段间的氢键断裂,软硬段微相分离增大。而延长热定型时间至 2 min(曲线 c),自由-NH 的峰强显著减弱,氢键作用-NH 的峰强明显增大,说明自由-NH 又开始形成新的更多的氢键,这会导致纤维刚性增大。热定型后没有新的特征峰出现,表明氨纶纤维分子基团并没有变化,也说明 180 °C 热定型处理较短时间对氨纶纤维分子结构影响不大。

180 °C 热定型对氨纶纤维外观结构不会有影响,

但对聚氨酯大分子的微观结构会有一些影响。由 DSC 和 FTIR 分析已知,180 °C 处理较短时间不会造成聚氨酯大分子断裂,但分子热运动会加剧,分子间作用力重构,分子结构重排,形成能量更低的稳定态。由 XRD 测试结果(图 3)可以看出,热定型处理前后氨纶纤维的曲线形态基本一致,说明热定型处理并没有改变纤维的晶相结构。在 20° 处的宽峰表明氨纶纤维的结晶度低。氨纶纤维的结晶主要来自氨基甲酸酯硬段相,软硬段相的交替结构也会使得部分硬段相“溶”于软段相,从而导致硬段相结晶结构减少。软段结晶取决于软段分子量,一般分子量 2 000 以上的软段能形成一定结晶,而聚氨酯分子间交联作用会阻碍软段结晶,高交联密度的聚氨酯分子甚至不会形成软段结晶。因此,氨纶纤维的结晶度比较低,而 180 °C 热定型并不会导致纤维晶相结构改变,但是会影响微相分离结构变化。

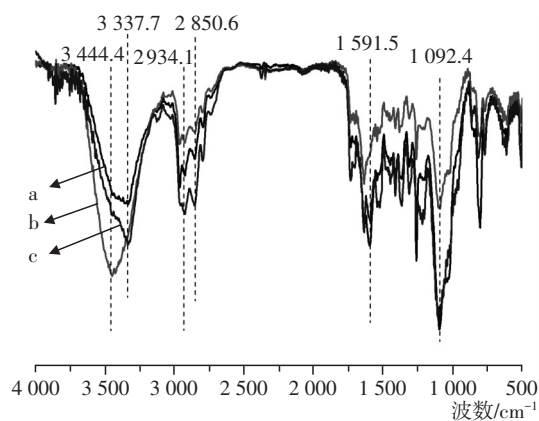


图 2 氨纶纤维的 FTIR 曲线图

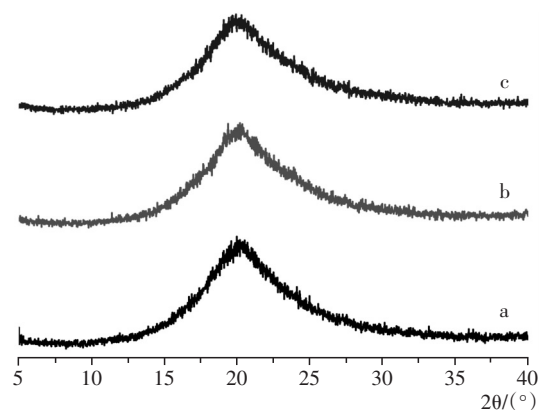
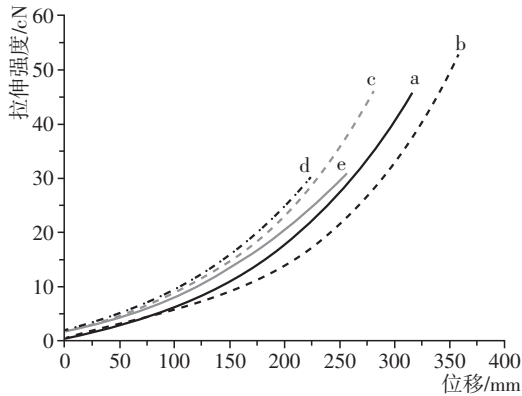


图 3 氨纶纤维的 XRD 图

## 2.3 热定型对氨纶纤维力学性能的影响

热定型处理要避免对氨纶纤维产生损伤,造成纤

维强力和弹性性能下降。因此,对氨纶丝热定型处理前后的拉伸力学性能进行测试(图4)。氨纶原丝的断裂强力为45.6 cN左右,断裂伸长率达到600%以上(曲线a)。将氨纶丝直接在180℃加热定型1 min后,氨纶丝的断裂强力和伸长率都有一定提升,特别是断裂伸长率增大到了700%(曲线b),说明纤维中聚氨酯分子的柔性增加。如果延长热定型时间至2 min,氨纶丝的断裂强度仍与原丝保持一致,但断裂伸长有明显下降(曲线c),说明纤维刚性增大。这可能由于氨纶纤维中水分丢失,聚氨酯分子与水分子氢键断裂,聚氨酯分子间形成更多氢键有关。氨纶纤维伸长150%后热定型不同时间都会造成力学性能严重下降,表现为强度和断裂伸长较原丝均下降了30%以上(曲线d、e)。在拉伸状态下,聚氨酯分子趋于伸直排列,分子间形成更多氢键并固定下来,导致部分弹性损失,因此氨纶纤维在相对低的伸长率(400%~500%)下发生断裂破坏。

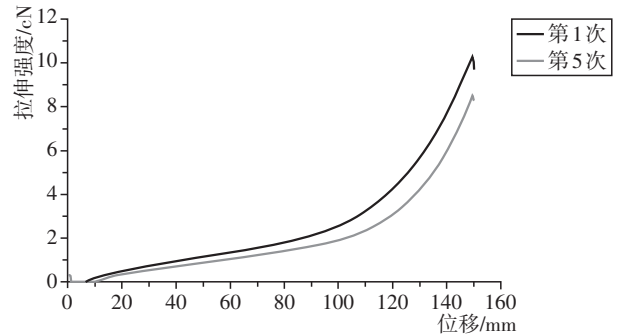


a 为氨纶原丝;b 和 c 分别为 180℃热定型 1 min 和 2 min;d 和 e 分别为 150%伸长率氨纶丝在 180℃热定型 1 min 和 2 min

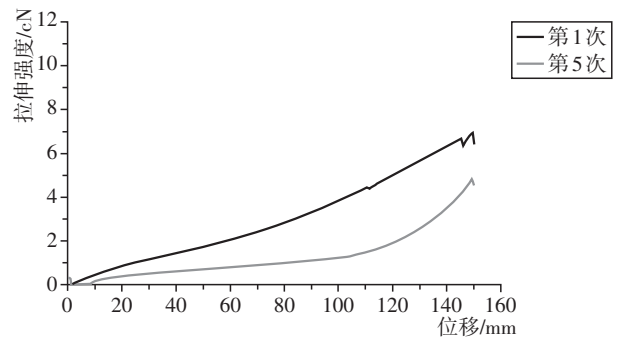
图4 氨纶纤维的拉伸强度—位移曲线

氨纶纤维在反复大变形条件下会出现弹性下降现象,主要是发生了应力松弛。氨纶纤维在定伸长300%下的循环拉伸曲线如图5所示。由图5a可以看出,氨纶原丝经5次拉伸变形后的强力损失随着形变增大而逐渐增加,在伸长200%(位移100 mm)后趋于稳定。氨纶原丝300%强力由原来的10.3 cN下降到8.5 cN,弹力损失17.5%。经180℃热定型处理后,氨纶纤维的300%强力下降明显(图5b、图5c)。与氨纶原丝相比,热定型1 min和2 min后,300%强力分别下降33%和45%。但是,热定型氨纶的模量(初始斜率)明显增大了,说明氨纶纤维的刚性增加,聚氨酯分子形

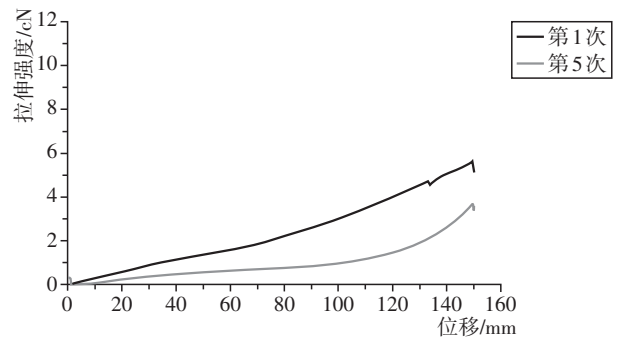
成了更多的分子间作用力。循环拉伸5次后,热定型氨纶纤维的强力损失随变形增大更为显著,说明热定型产生的结构并不稳定,在多次大变形作用下,这些结构会发生相对永久滑移<sup>[10]</sup>。可见,氨纶纤维的热定型对其耐疲劳性没有增益效果。但对涤/氨织物来说,热定型主要是改善涤纶纤维的尺寸稳定性和布面平整性,只要热定型对氨纶纤维没有损伤,氨纶纤维仍能发挥其良好的弹性功能,那么热定型处理就是可行的。



(a) 氨纶原丝



(b) 180℃热定型 1 min



(c) 180℃热定型 2 min

图5 氨纶纤维在300%伸长率下的循环拉伸曲线

### 3 结论

(1)氨纶纤维热定型温度选择180℃,不会破坏纤维的晶相结构。随着时间延长,聚氨酯大分子间氢键先减少后增加,软硬段微相分离程度有一定改善。

(2) 氨纶纤维不宜在大牵伸倍数下热定型。较大伸长的氨纶纤维热定型后断裂强度和伸长率均有明显下降。另外,热定型对氨纶纤维的耐疲劳性没有增益效果。

(3) 涤/氨织物热定型主要是解决涤纶纤维尺寸稳定性和布面平整性问题,180 °C热定型较短时间对氨纶纤维影响不大,180 °C热定型可以达到目的。

#### 参考文献:

- [1] 范杰,陈人豪.涤氨包缠纱性能研究[J].针织工业,2005,(1):28-30.
- [2] 崔燕.氨纶包芯纱染色加工工艺[J].毛纺科技,2008,(3):20-22.
- [3] 姜佳丽,王永伟,曹永恒,等.高牢度锦/氨纶织物加工工艺探讨[J].广州化工,2013,41(5):134-136.
- [4] 刘亚辉,陈铃,王小华,等.高热定型效率氨纶的研究现状[J].煤炭与化工,2013,36(8):30-32.
- [5] 游革新,陈曦日,杨波,等.染色工艺对氨纶结构与性能的影响[J].工程塑料应用,2017,45(5):45-49,90.
- [6] 陈厚翔,梁红军,杨晓印,等.耐高温氨纶的结构与性能表征[J].合成纤维工业,2016,39(2):44-48.
- [7] LEI W, FANG C, ZHOU X, *et al.* Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 653: 116-125.
- [8] 刘树.聚氨酯弹性体的结晶行为[J].合成橡胶工业,1994,17(6):376-379.
- [9] 罗建斌,王鹏,李洁华,等.以聚乙二醇为软段的聚氨酯的合成及表征[J].生物医学工程学杂志,2006,23(1):125-128.
- [10] 朱新生,程嘉祺,徐彤,等.氨纶结晶性与回弹性能的关系[J].合成纤维,2005,34(8):17-21.

## Effect of Heat Setting on Structure and Properties of Spandex Fibers

FAN Jia-liang<sup>1</sup>, YANG Cong-deng<sup>2</sup>, FEI Chang-shu<sup>2</sup>,  
WANG Tao<sup>1,\*</sup>, ZHANG Tong-hua<sup>1</sup>, RAN Rui-long<sup>1</sup>

(1. College of Sericulture, Textile and Biomass Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;  
2. Huafeng Chongqing Spandex Co., Ltd., Chongqing 408017, China)

**Abstract:** Polyester/spandex fabrics need to be heat set at high temperature to improve the surface smoothness, but high temperature would inevitably affect the structure and properties of spandex fibers. Spandex fibers were heat set at 180 °C, and its molecular structure and mechanical properties were tested and analyzed. The results showed that the molecular structure of spandex fiber had little effect after heat setting at 180 °C for a short time. The breaking strength was enhanced, however, the fatigue resistance was not improved.

**Key words:** spandex fiber; heat setting; mechanical property; molecular structure

(上接第 27 页)

## Magnetic Regulation of Dioxide Diradical Oxidation Intermediates of Graphene Based on Graphene Fiber

KONG Ling-qian<sup>1</sup>, QIAN Zhao-hong<sup>1</sup>, ZHANG Mei<sup>1</sup>,  
ZHOU Lian-wen<sup>2</sup>, ZHANG Hui-qing<sup>1</sup>, YANG Hong-fang<sup>1,\*</sup>

(1. College of Textile and Clothing, Dezhou University, Dezhou 253023, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Dezhou University, Dezhou 253023, China)

**Abstract:** A computational study on a series of short graphene dioxides (Dioxide<sub>2,n</sub>,  $n \geq 2$ ) was performed. DFT and CASSCF calculations predicted that Dioxide<sub>2,2</sub> possessed the open-shell broken-symmetry (BS) singlet ground state with obvious diradical character and antiferromagnetic property. From Dioxide<sub>2,3</sub> to Dioxide<sub>2,5</sub>, they were all triplet diradicals with obvious ferromagnetic character. The research showed dioxided graphene had the potential to construct magnetic-controllable materials, and could offer reasonable idea for the design and development of graphene magnetic materials.

**Key words:** graphene dioxide; diradical; magnetic-controllable; density functional theory (DFT)