

# 聚酯-聚醚弹体纤维低温弹性回复的研究\*

陈传福 刘凡 吴美琰  
(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

本文研究了聚酯-聚醚弹体纤维在低温下的弹性回复行为,并且证明了软链段的应力诱导结晶是使聚酯-聚醚弹体纤维在低温和高延伸度下弹性回复低的主要原因。同时讨论了可能的改进途径。

聚酯-聚醚弹体纤维是由聚对苯二甲酸乙二醇-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物,经熔融纺丝制得的一种新型弹体纤维<sup>[1,2]</sup>。它有很多引人注目的优点,例如,可用简便的熔融纺丝工艺,较少污染;在性能上,它既比天然乳胶丝强度高,耐老化,又不像氨纶弹体丝那样易于泛黄变色。同时又有较好的耐水解和抗霉菌性能。但是迄今为止,有关它的力学性能的研究报道较少。本文是研究聚酯-聚醚弹体纤维在较低室温下的弹性回复行为。

## 实 验 部 分

### 1. 聚酯-聚醚弹体纤维样品

聚酯-聚醚多嵌段共聚物的硬链段聚对苯二甲酸乙二醇的重量含量为21%,软链段聚四亚甲基醚分子量为1940,其共聚物在30℃间甲酚中的特性粘数为2.1,在220℃进行螺杆挤出纺丝后,经130℃5分钟热处理,所得纤维纤度540 黛,断裂强度0.42克/黛,断裂延伸830%,200%定伸时弹性回复92%(25℃,相对湿度75%),300%定伸时弹性回复89%(25℃,相对湿度75%)。

### 2. 不同温度下的弹性回复和剩余形变的测定

弹性回复和剩余形变均在一个温度和湿度可控制的恒温管内测定。管内温度由超级恒温槽控制;湿度由管下端所盛之P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或饱和食盐液控制。测定时,槽内置干冰-乙醇致冷杯降温。水温在3—60℃范围内恒温或等速升温(0.4℃/分)。恒温管的温度由循环水送入夹套控制。取一定长度L<sub>0</sub>纤维,上端固定,下端用滑杆定伸到某一刻度L<sub>1</sub>(在3℃进行拉伸),平衡10分钟后,松开滑杆,测定不同温度下的回缩后长度L<sub>x</sub>(每次平衡5分)按下式计算回复和剩余形变。为了便于量取长度,纤维下端挂0.2克重物。

$$\text{弹性回复(\%)} = \frac{L_1 - L_x}{L_1 - L_0} \times 100\%$$

$$\text{剩余形变(\%)} = (L_x - L_0) / L_0 \times 100\%$$

### 3. 弹体纤维形变过程的差热分析

\* 1980年4月18日收到。

为测定弹性纤维在受力延伸后,从低温至高温过程中的热效应,设计了铝质工字形样品盘. 将一定伸长度  $\lambda$  ( $\lambda = L_1/L_0$ ) 的弹性纤维,缠绕在工字形样品盘上,另一工字盘绕上同样重量的未伸长纤维作参比. 测定在自制半微量差热分析仪上进行. 炉体下端装有铝制冷源头,将它浸入干冰-乙醇溶液中冷却,炉内温度降至  $-35^\circ\text{C}$ , 然后以  $25^\circ\text{C}/\text{分}$  速度升温,灵敏度  $\pm 50\mu\text{V}$ , 纤维样品重为 25 毫克.

## 结果和讨论

### 1. 拉伸形变倍数对低温弹性回复的影响

聚酯-聚醚弹性体纤维在较低室温下 ( $20^\circ\text{C}$  以下), 有着和天然橡胶线以及氨纶弹性纤维不同的弹性行为. 在此温度下纤维的弹性回复明显地和拉伸形变倍数有关, 并存在着明显的弹性回复突跃温度. 弹性纤维的拉伸形变倍数以伸长度  $\lambda$  来表示.

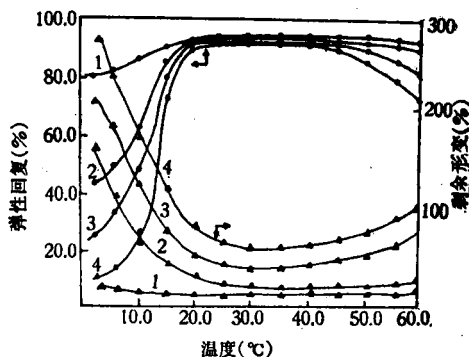


图 1 不同伸长度下,聚酯-聚醚弹性体纤维的弹性回复剩余形变同温度的关系(相对湿度 0%,  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

1,  $\lambda = 2$ ; 2,  $\lambda = 3$ ; 3,  $\lambda = 4$ ; 4,  $\lambda = 5$ .

从图 1 可以看出: 当  $\lambda \geq 3$  时, 在  $10^\circ\text{C}$  以下的弹性回复很低, 但当升温超过某一温度时, 弹性回复会发生突跃, 而立即达到 90% 左右, 我们称此温度为弹性回复的“突跃温度”, 并且, 伸长度  $\lambda$  愈大, 突跃温度愈高, 如  $\lambda = 3, 4$  和 5 时, 突跃温度在从  $10^\circ\text{C}$  到  $15^\circ\text{C}$ ; 当温度升至  $20^\circ\text{C}$  时, 纤维伸长度在  $\lambda = 2-5$  时, 弹性回复几乎都迅速达到 90% 左右. 在低伸长度时, 如  $\lambda \leq 2$  时, 则不存在明显的突跃温度, 其弹性回复和剩余形变同温度的依赖性不大, 即使  $10^\circ\text{C}$  以下, 弹性回复仍有 80—90% 左右. 此外, 环境的湿度也对聚酯-聚醚弹性体纤维的低温弹性回复性能有影响, 如图 2 所示.

### 2. 软链段聚醚的应力诱导结晶是影响低温弹性回复的主要原因

为研究聚酯-聚醚弹性体纤维在低温和高倍数伸长时, 弹性回复低的原因. 我们通过差热分析测定了不同伸长度, 聚酯-聚醚弹性体纤维在张力下升温过程的热效应.

从图 3 看出: 吸热峰随伸长度的增大而升温. 如  $\lambda = 3, 4$  和 5 时, 吸热峰的温度为  $12, 14$  和  $18^\circ\text{C}$ , 这一结果与图 1 一致. 这表明, 聚酯-聚醚弹性体纤维在拉伸形变过程中, 发生相态转变. 图 3 DTA 热谱图上所出现的吸热峰, 即为相变热. 由于吸热峰温度较低, 因此, 可能是软链段聚醚结晶相的熔融热. 当  $\lambda \geq 3$  时, 出现了吸收峰, 因此, 软链段聚醚的结晶很可能是在拉伸形变过程中产生的, 即是由应力诱导而结晶.

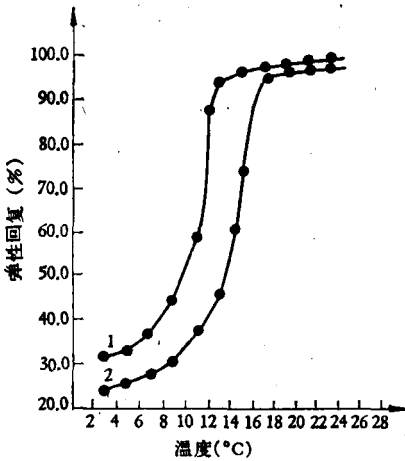


图 2 相对湿度对弹性回复的影响

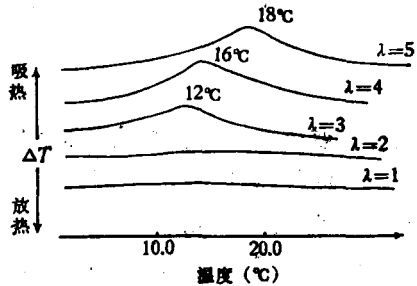


图 3 弹性纤维在应力伸长下的 DTA 热谱

伸长度  $\lambda = 3.1$ , 相对湿度 75% (饱和食盐水);  
2, 相对湿度 0% ( $P_2O_5$ ).

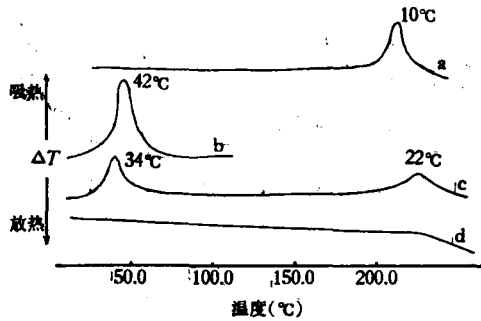


图 4 聚酯-聚醚均聚物共混体及嵌段共聚物的 DTA 热谱图

升温速度 8 (°C/分), 灵敏度  $\pm 50 \mu V$ , 样品重 50 毫克. a, 800 分子量聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物 (A); b, 1900 分子量聚四亚甲基醚均聚物 (B); c, 聚酯和聚醚的共混熔体, A:B = 21:79 (重量); d, 聚酯-聚醚嵌段共聚物, 硬链段:软链段 = 21:79 (重量).

为了进一步证实以上结论,我们分别测定了硬链段聚酯和软链段聚醚均聚物的 DTA 热谱图,以及这两个均聚体以 21:79 (重量比) 共混体的 DTA,并将这些热谱图和相同硬、软链段比例的嵌段共聚物的 DTA 图相比较,如图 4.

众所周知,嵌段共聚物的多重热转变行为和相应的均聚物的共混体相似.当硬、软链段都能结晶时,将分别显示出各自的熔点.从图 4-a 可知:分子量为 800 (接近于嵌段共聚物中硬链段的分子量)的聚对苯二甲酸乙二酯均聚体的熔点为 210°C,而分子量为 1900 (相当于嵌段共聚物中软链段的分子量)的聚四亚甲基醚均聚体的熔点为 42°C,但是,在它们的共混溶体的 DTA 图上却分别在 220°C 和 34°C 出现吸热峰.因此,经共混后,聚醚的熔点明显下降,聚酯的熔点则略有升高(见图 4-c).这是因为在共混熔体中聚醚相中混进了少量无定型聚酯,使聚醚熔点下降.而聚酯低聚体则在聚醚存在下,分子较易运动,因此,促进了结晶的完善,使熔点略有升高,但是,在相同硬、软链段比的嵌段共聚物中,软链段的热行为却发生了较大的改变.这时在 0°C 至 25°C 范围内,已不再有吸热峰出

现。说明聚醚软链段的结晶,在嵌段共聚物中,不仅受到混在软段中的无定型聚酯硬链段的影响,而且还受到结晶的硬链段的制约作用。因此,在  $0^{\circ}\text{C}$  以上嵌段共聚物中的聚醚链段并不结晶。而只有在纤维高倍数拉伸形变时才会结晶。聚酯-聚醚多嵌段共聚物中,聚醚软链段在拉伸过程中的结晶行为还可由红外光谱和膨胀计证实。

### 3. 硬链段聚酯的结晶程度对低温弹性回复的影响

如上所述:聚醚软链段的结晶性在嵌段共聚物中要受到硬链段结晶微区的制约作用,那么,以各种方式促进硬链段结晶完善,必然会降低聚醚的结晶性,从而改善纤维的低温弹性回复。见图 5 和表 1。当将弹性纤维进行热处理,纤维的低温弹性回复会有较大的改进,见表 1。

表 1 热处理时间对弹性回复的影响\*

类别 \ 条件	130( $^{\circ}\text{C}$ )/5 (分)	130( $^{\circ}\text{C}$ )/2 (时)	130( $^{\circ}\text{C}$ )/5 (时)	130( $^{\circ}\text{C}$ )/11 (时)
伸长度 $\lambda = 3$ 时 弹性回复**(%)	24.0	45.0	47.0	48.8

\* 氮气保护下热处理; \*\*相对湿度: 0% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 温度:  $8^{\circ}\text{C}$ 。

从图 5 及表 1 看出:热处理有利于硬链段结晶的完善。聚醚软链段的应力诱导结晶虽是聚酯-聚醚弹性纤维低温弹性回复低的主要原因。但是,硬链段聚酯结晶程度的影响也是重要的因素。通过热处理使硬链段聚酯结晶的完善,不仅可以改进室温时的弹性回复<sup>[1,2]</sup>,同时,也可大幅度地改进低温回复。从图 5 可见:热处理只能降低突跃温度,而不能从根本上消除突跃温度。所以,改进低温弹性回复的根本途径,是设法阻止软链段在应力下的诱导结晶过程。

### 4. 降低软链段分子链的规整性,改进弹性纤维的低温弹性回复

欲阻止软链段在应力下诱导结晶,有效的办法是降低聚醚分子链的规整性。为此,我

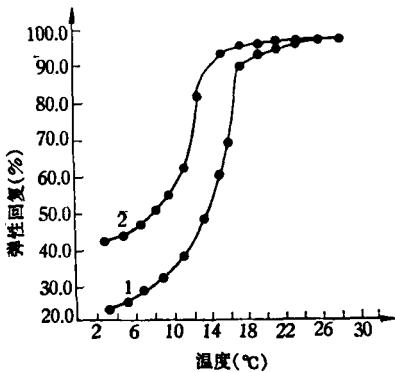


图 5 热处理条件对弹性纤维弹性回复的影响  
伸长度  $\lambda = 3$ , 相对湿度 0% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ); 曲线 1)  
130( $^{\circ}\text{C}$ )/5(分); 2) 130( $^{\circ}\text{C}$ )/2(时)。

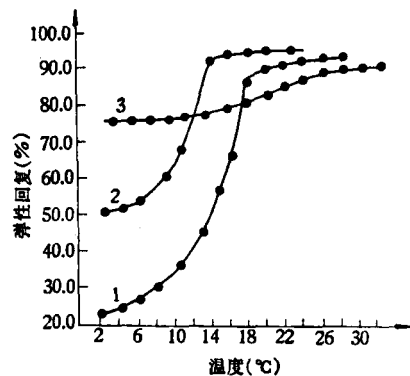


图 6 软链段组成对弹性纤维弹性回复的影响  
软链段组成曲线: 1, 聚四亚甲基醚; 2, 含 10% 克  
分子共聚醚; 3, 100% 共聚醚。

们分别在嵌段共聚合时加入第三组分,以四氢呋喃-环氧丙烷共聚醚(共聚醚组成:四氢呋喃:环氧丙烷 = 51:49 克分子比,分子量 1960)代替部分聚四亚甲基醚。在加入聚醚 10%

克分子的共聚醚进行嵌段共聚合后,聚合体中软链段的规整性受到部分破坏,大大降低了软链段的结晶能力,使低温弹性回复的突跃温度降低(图 6 曲线 2)。如果以全部共聚醚代替均聚醚,则低温弹性回复-温度曲线上,已不再存在明显的弹性回复突跃温度(图 6 曲线 3)。说明已不再发生软链段的应力诱导结晶。见图 6。

因此,如以共聚醚代替聚四亚甲基醚均聚醚是改进聚酯-聚醚弹体纤维低温弹性回复的极有希望的途径。

致谢 本工作承蒙钱人元先生的关心和指教。谨表谢意。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] *Japan Kokai*, 73-55235(1973); *Chem. Abstr.*, 80, 4774e(1974).  
*Ger. Offen*, 1961, 005(1970); *Chem. Abstr.*, 73, 78454c(1970).
- [ 2 ] 樊宇祥、王叔仁、齐美芬、陈雅丽,合成纤维通讯, No. 5, 1(1979).
- [ 3 ] 吴美琰、施曼丽、许飞、毛亚弟,高分子通讯, No. 6, 367(1980).

## STUDY ON THE ELASTIC RECOVERY OF POLYESTER-POLYETHER ELASTOMERIC FIBER AT LOWER TEMPERATURE

Chen Chuanfu, Liu Fang, Wu Meiyuan  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The elastic recovery of polyester-polyether fiber at lower temperature was studied. It was found that due to the stress-induced crystallization of soft segments the fiber has a relative low elastic recovery at lower temperature but higher extension ratio. The probable routes of improvements have also been discussed.