

DOI:10.13475/j.fzxb.20200606806

# 聚醚酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯并列 复合纤维的制备及其性能

于金超<sup>1,2</sup>, 姬 洪<sup>2</sup>, 陈 康<sup>2</sup>, 甘 宇<sup>2</sup>

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215123;

2. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

**摘 要** 为得到弹性优良、手感柔软的复合纤维,采用热塑性弹性体聚醚酯(TPEE)与聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)进行并列复合纺丝,研究了双组分熔体的流变性能、组分比对并列复合纤维成形稳定性的影响,并分析了复合纤维卷曲形成的机制。结果表明:TPEE组分的加入可降低复合纤维的弹性模量,增加复合纤维的柔软性,但不利于复合纤维断裂强度的提高;当TPEE与PBT的体积比为5:5时,复合纤维的断裂强度为1.4 cN/dtex,弹性模量为13 cN/dtex,卷曲率高达80%;复合纤维中TPEE组分的热收缩性远高于PBT组分,致使TPEE组分在收缩过程中易受PBT组分的阻碍,形成了TPEE/PBT并列复合纤维的卷曲机制。

**关键词** 聚醚酯;聚对苯二甲酸丁二醇酯;并列复合纺丝;螺旋卷曲;卷曲机制

中图分类号:TS 102.5 文献标志码:A

## Properties of polyether-ester/polybutylene terephthalate composite fibers prepared by side by side bicomponent melt spinning

YU Jinchao<sup>1,2</sup>, JI Hong<sup>2</sup>, CHEN Kang<sup>2</sup>, GAN Yu<sup>2</sup>

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract** In order to fabricate the composite fibers with excellent elastic and soft touch, the polyether-ester (TPEE) and polybutylene terephthalate (PBT) were used to fabricate the side by side bicomponent fibers. The effect of the rheological behavior and composition ratio of the TPEE and PBT component on the spinnability was studied. Meanwhile, the mechanism of crimp formation within the composite fibers was analyzed. The results show that the addition of TPEE can reduce the elastic modulus of the composite fiber, and which is contribute to the flexibility of the composite fibers, but it is unfavorable for the improvement to the breaking strength of the fibers. When the volume ratio of TPEE and PBT component is 5:5, the breaking strength and elastic modulus of the composite fibers is 1.4 and 13 cN/dtex, respectively, and the curl ratio is as high as 80%. The crimp mechanism of TPEE/PBT composite fibers can be explained that the thermal shrinkage of TPEE component is much larger than that of PBT component, so that the shrinkage of TPEE component is easily hindered by the PBT component during the fiber forming process and the crimp forms.

**Keywords** polyether-ester; polybutylene terephthalate; side by side bicomponent melt spinning; crimp structure; crimp mechanism

弹性纤维具有较高的伸长率及良好的弹性回复率,可赋予人体良好的接触感,在服饰的穿着舒适

性、防皱保形等方面发挥着不可替代的作用<sup>[1]</sup>。目前,市场上以氨纶为代表的高弹纤维的表现断裂伸

收稿日期:2020-06-24 修回日期:2020-12-30

基金项目:中国博士后科学基金面上项目(2017M620125);江苏省博士后科研资助计划项目(2020Z159);苏州市前瞻应用基础研究项目(SYG202041);江苏省高校面上基金项目(19KJB540004)

第一作者:于金超(1986—),男,讲师,博士。主要研究方向为纤维的结构与性能。E-mail:jcyu@suda.edu.cn。

长率超过 300%, 在 2 倍拉伸下其回复率几乎是 100%, 但存在染色性差、强力低、弹性过剩、溶剂必须回收等问题<sup>[2]</sup>。以拉伸变形丝(DTY)为代表的低弹丝(表观断裂伸长率为 30%)弹性有限; 而以聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚对苯二甲酸丙二醇酯复合纤维(T400)为代表的中弹纤维(表观断裂伸长率为 50%~200%)采用双组分并列复合纺丝方法制备, 在弹性、舒适性、染色性等方面满足大多数面料的需求<sup>[3]</sup>, 不仅解决了传统氨纶不易染色, 弹力过剩, 织造复杂及使用过程中易老化等诸多问题, 且无需经过包芯纱处理, 可直接织造。T400 纤维以聚酯为基体, 弹性模量较大, 手感偏硬, 多用于裤料、牛仔等外用面料, 在贴身面料的应用受限。为此, 近年来以不同原料体系组合探索并列复合弹性纤维结构性能方面的研究不断涌现, 如高低黏聚酯<sup>[4-5]</sup>、聚丙烯/乙烯辛烯共聚物<sup>[6]</sup>、聚丙烯/聚酰胺 6<sup>[7]</sup>等, 其目的是利用 2 种原料在性能上的互补性, 提高弹性纤维的综合性能。

热塑性聚醚酯弹性体(TPEE)因模量低、柔软以及可加工性良好等优点<sup>[8-9]</sup>, 作为并列复合纤维的组分可降低纤维的模量, 提高纤维的柔软性, 在理论上具有可行性。但对于并列复合纤维而言, 如要形成良好的三维螺旋卷曲结构, 不仅要求选用的双组分材料具有流变和拉伸性能的差异<sup>[7]</sup>, 同时对组分的相容性<sup>[10]</sup>、组分的界面分布及组分间的微观结构差异<sup>[11-13]</sup>等方面也提出了较高的要求, 其目的在于在复合纤维径向方向上形成不对称的应力分布。为此, 本文采用与聚醚酯(硬段为聚对苯二甲酸丁

二醇酯(PBT), 软段为聚四亚甲基醚二醇(PTMG))相容性好的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)进行并列复合纺丝, 重点从流变性能、组分配比等方面探讨复合纤维的结构与性能, 并利用热机械分析仪测试 TPEE 和 PBT 单组分纤维及其并列复合纤维的收缩应力及收缩率, 以揭示 TPEE/PBT 并列复合纤维卷曲的形成机制。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

热塑性聚醚酯(TPEE), 黏均分子量为 40 000, 硬段为聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT, 质量分数为 40%), 软段为聚四亚甲基醚二醇(PTMG), 熔点为 168 °C, 上海益弹新材料有限公司; 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), 黏均分子量为 45 000, 熔点为 225 °C, 苏州宝力塑胶材料有限公司。

### 1.2 TPEE 和 PBT 的并列复合纺丝

将 TPEE 及 PBT 分别置于 120 和 150 °C 的真空条件下干燥至水分含量低于 0.01%。采用 SSM-1 型双组分熔体纺丝机(日本 ABE 公司)对干燥后的切片进行熔融纺丝。基于流变测试研究 TPEE、PBT 熔体流动性的差异设定螺杆及纺丝组件温度, 并进一步调控不同组分的计量泵的泵供量, 获得一系列不同组分比的 TPEE/PBT 并列复合纤维。其中, TPEE 与 PBT 组分体积比依次为 3:7、4:6、5:5、6:4、7:3, 主要纺丝工艺参数如表 1 所示。

表 1 TPEE/PBT 并列复合纤维的纺丝工艺参数

Tab. 1 Spinning process parameters of TPEE/PBT composite fibers

组分名称	螺杆温度/°C (一区/二区/三区/四区)	组件温度/°C	计量泵总泵供量/ (mL·min <sup>-1</sup> )	喷丝板规格		卷绕速度/ (m·min <sup>-1</sup> )
				孔径/mm	孔数	
TPEE	240/250/245/245	260	50	0.3	24	600
PBT	265/272/267/265					

随后, 采用 TF100 型平行牵伸机(苏州特发机电技术公司)对 TPEE/PBT 并列复合纤维进行热拉伸, 牵伸热辊温度为 80 °C, 热板温度为 150 °C, 牵伸倍数为 3.0, 牵伸速度为 200 m/min。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 流变性能测试

将 TPEE 及 PBT 样品充分干燥至水分含量小于 0.01%, 采用 MCR301 型旋转流变仪(安东帕股份有限公司)的稳态剪切速率扫描模式对待测样品进行熔体流变实验, 测试不同温度下样品的流变特性。扫描范围为 0.1~100 s<sup>-1</sup>, 平行板直径为 25 mm, 控制板间间隙为 1 mm。

### 1.3.2 纤维的形态结构测试

对纤维样品施加 0.001 cN/dtex 的预加张力, 消除其卷曲缠结的结构, 利用数码相机观察纤维的纵向卷曲形态。采用哈氏切片器对纤维进行切片, 利用 8XB-PC 型金相纤维镜(上海光学仪器厂)观察复合纤维的截面形态。

### 1.3.3 纤维卷曲性能测试

取一定长度的纤维并悬挂 0.001 cN/dtex 的轻负荷张力夹, 测量纤维在轻负荷下的长度  $L_0$  (mm); 然后对纤维施加 0.075 cN/dtex 的重负荷, 测试其长度  $L_1$  (mm); 在重负荷条件下保持 30 s 后释放, 然后 2 min 后再施加轻负荷, 测定纤维的长度  $L_2$  (mm)。

纤维的卷曲率( $R$ )和卷曲回复率( $S$ )计算公式如下式所示,分别用来表征纤维的卷曲程度和受力后卷曲回复的能力。

$$R = (L_1 - L_0) / L_1 \times 100\%$$

$$S = (L_1 - L_2) / L_1 \times 100\%$$

### 1.3.4 力学性能测试

采用 YG020B 型电子单纱强力机(常州市纺织仪器有限公司)测试 TPEE/PBT 并列复合纤维的应力-应变曲线。夹持长度为 100 mm,拉伸速率为 200 mm/min。在室温条件下每组纤维测试 20 次,取平均值,计算其断裂强度、断裂伸长率和弹性模量等。

### 1.3.5 热性能测试

采用 Q20 型差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 仪器公司)测试 TPEE/PBT 并列复合纤维的热性能。测试温度范围为 40 ~ 280 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气气氛。

### 1.3.6 热收缩性能测试

采用 Hitachi TMA/SS 7100 型热机械分析仪(日本 Hitachi 公司)对 TPEE、PBT 单组分纤维和 TPEE/PBT 并列复合纤维的热收缩率和热收缩力进行测试。分别使用定负荷和定伸长模式,实验前施加很小的预加张力确保纤维刚好处于伸直状态,实验中温度范围为 40 ~ 200 °C,升温速率为 5 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TPEE 及 PBT 组分的流变性能

已有研究表明,并列复合纤维的截面形态结构是卷曲产生的宏观结构基础,不仅与纤维的组分配比有关,还取决于纺丝过程中双组分熔体的黏度差异。为此,分析了 TPEE 与 PBT 组分在不同温度条件下的流变特性,如图 1 所示。可以发现:260 ~ 270 °C 温度区间内,PBT 的零切黏度在 110 ~ 130 Pa·s 之间;而 220 ~ 240 °C 温度区间内,TPEE 的零切黏度在 100 ~ 200 Pa·s 之间。在复合纤维成形过程中,2 个组分熔体的黏度差异直接影响纤维的截面结构,若双组分熔体黏度差异过大,则会造成低黏度熔体组分包裹高黏度熔体组分,即稀包稠现象,影响最终纤维中径向不对称应力的分布;而黏度差异过小,则难以产生卷曲必须的收缩应力差,这都将影响并列复合纤维的卷曲性能。考虑到 TPEE、PBT 的挤出流动稳定性及可纺性,将 PBT 组分的熔融温度设定为 265 °C,TPEE 组分的熔融温度为 245 °C,复合组件温度为 260 °C 进行试纺实验,整个纺丝过程中复合纤维的成形质量良好。

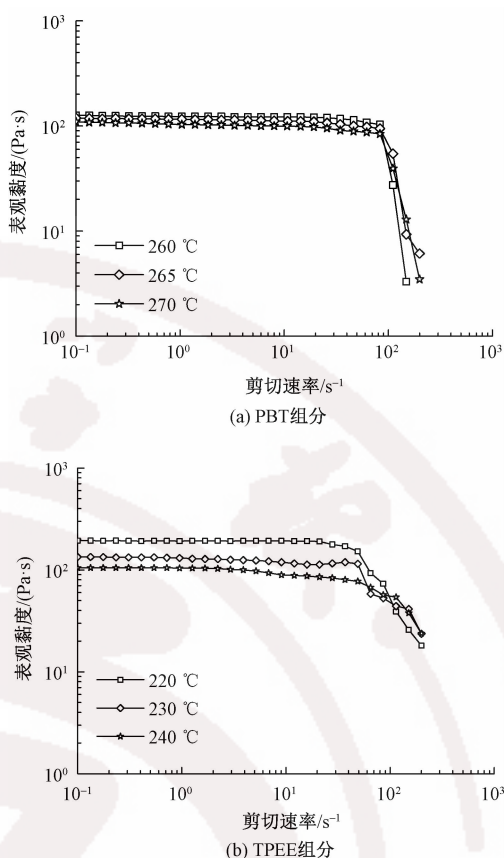


图 1 PBT 和 TPEE 组分的流变性能曲线  
Fig. 1 Rheological behavior of PBT (a) and TPEE (b) component

### 2.2 TPEE/PBT 并列复合纤维的形态特征

除双组分熔体黏度差异外,组分配比也是影响纤维截面形态结构的一个重要因素。图 2 示出不同组分配比 TPEE/PBT 并列复合纤维的截面和表面形貌。由图 2(a)可以发现,TPEE 与 PBT 组分的界面结合处呈浅弧形结构,并没有出现明显的稀包稠现象。虽然复合纤维内能够看到清晰的界面,但双组分聚合物仍可相互粘合牢固,没有出现劈裂分离的现象,表现出良好的相容性,为纤维形成三维螺旋卷曲结构奠定了宏观的界面结构基础。

由图 2(b)可以发现,TPEE/PBT 并列复合纤维的卷曲性能与双组分聚合物的组分配比密切相关。当 TPEE 与 PBT 组分配比为 3:7 时,纤维的卷曲幅度不大,近乎呈直线状态;而随着 TPEE 占比的增加,在组分配比为 4:6 时,纤维上开始出现杂乱的卷曲形态;而当 TPEE 在复合纤维组成中占比过半时,即在组分配比为 5:5 ~ 7:3 时,可以看到清晰的三维螺旋卷曲结构,纤维卷曲形态稳定,规整性较好。

进一步采用卷曲率与卷曲回复率指标定量描述纤维的卷曲特性,结果如图 3 所示。可以发现,TPEE/PBT 并列复合纤维中 TPEE 组分占比的增加有利于其卷曲率及卷曲弹性回复率的提升。当

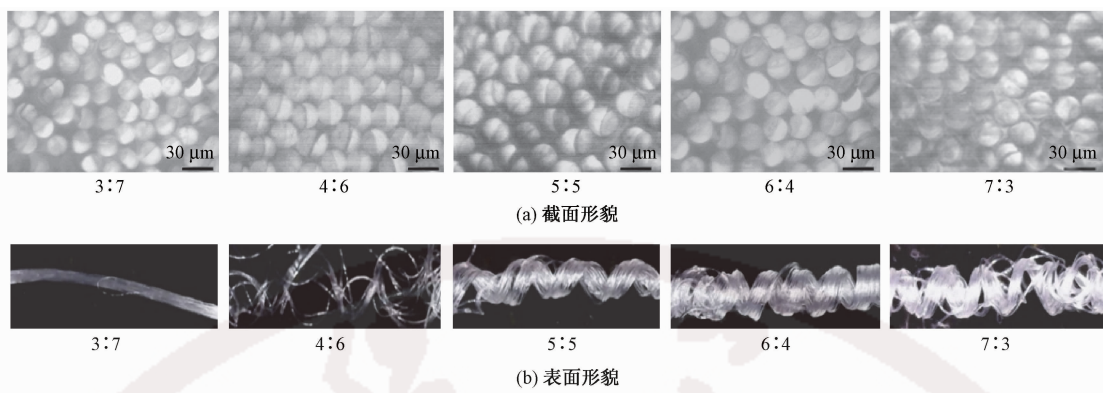


图2 不同组分比 TPEE/PBT 并列复合纤维的截面及表面形态结构

Fig. 2 Cross-section (a) and surface (b) morphology of TPEE/PBT composite fiber with different component ratios

TPEE 与 PBT 组分比为 3:7 时,纤维的卷曲率及卷曲弹性回复率约为 10%;而 TPEE 与 PBT 的组分比为 4:6 时,纤维具有一定的卷曲效果,卷曲率约为 45%,且卷曲回复率为 30%;当 TPEE 与 PBT 的组分比为 5:5 时,纤维的卷曲效果提升明显,卷曲率接近 80%,且表现出优异的卷曲回复性,其卷曲回复率可达 75%;而此后 TPEE 组分占比继续增加时,纤维的卷曲性能变化并不明显。不同组分比 TPEE/PBT 并列复合纤维的卷曲特性产生的原因将在后文讨论。

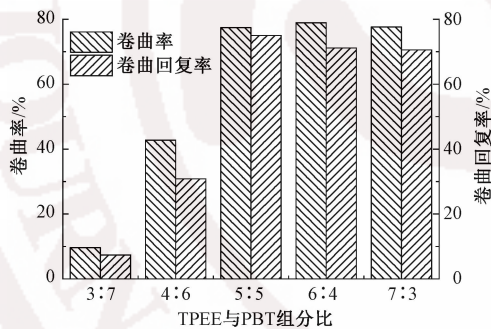


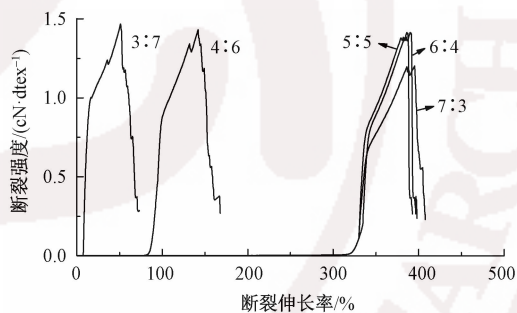
图3 不同组分比 TPEE/PBT 并列复合纤维的卷曲性能

Fig. 3 Crimp properties of TPEE/PBT composite fibers with different component ratios

### 2.3 TPEE/PBT 并列复合纤维力学性能

TPEE/PBT 并列复合纤维的应力-应变曲线及相应的力学性能测试结果如图 4 所示。可知, TPEE/PBT 并列复合纤维的应力-应变曲线可分为 2 个区域:一是低负荷条件下的卷曲伸直区域;二是材料本身伸长区域。与上文卷曲率结果对应,在 TPEE 与 PBT 的组分比超过 5:5 时,纤维表现为低应力、高形变的特征,当组分比为 5:5 时,断裂强度为 1.4 cN/dtex。此外,根据纤维本体伸长曲线确定材料的弹性模量可以发现, TPEE/PBT 并列复合纤维的弹性模量在 9~18 cN/dtex 之间,远低于常规 T400 纤维的弹性模量(约为 30 cN/dtex),表现出良好的

柔软性。虽然 TPEE 组分的增加可改善纤维的手感,但其断裂强度在一定程度上也有所下降。这主要与 TPEE、PBT 组分的拉伸特性有关, TPEE 组分具有低应力、高伸长的特点,拉伸断裂过程中往往滞后于 PBT 组分, PBT 组分则在复合纤维中起到力学支撑的作用,因而随着 TPEE 组分的增加,并列复合纤维的断裂强度会有所下降。综合考虑纤维的弹性、强度等因素,需要合理调配 TPEE/PBT 的组分比。

图4 不同组分比 TPEE/PBT 并列复合纤维的力学性能  
Fig. 4 Mechanical performance of TPEE/PBT composite fibers with different composition ratios

### 2.4 TPEE/PBT 并列复合纤维的热性能

因 TPEE 中硬段 PBT 的结晶结构与 PBT 组分的结晶结构完全一致<sup>[8]</sup>,采用 X 射线衍射测试很难区分不同组分间的结晶差异,因此,采用 DSC 测试研究单组分纤维及双组分并列复合纤维的熔融行为,以间接反映复合纤维中组分间结晶性能的差异,结果如图 5 所示。可知, PBT 在 225 °C 左右的熔融峰的峰形窄而尖锐,而 TPEE 在 170 °C 的熔融峰形宽而平缓,说明在相同的加工工艺条件下, PBT 组分的结晶结构比 TPEE 更为完善。从复合纤维的熔融曲线也可以发现, PBT 的熔融峰清晰可见,而几乎观察不到明显的 TPEE 熔融峰。这表明复合纤维中 PBT 组分结晶度较高,呈现出相对稳定的结构,而 TPEE 组分处于低结晶或未结晶的状态,呈现出

不稳定的结构。这 2 种组分间微观结构的不同是引起复合纤维中组分间收缩性能差异的直接原因。从 DSC 测试结果可以推断出,低结晶的 TPEE 组分相比高结晶的 PBT 组分更易收缩,会增加纤维径向上不对称应力的分布,为形成三维螺旋卷曲结构提供推动力,这也就不难理解在 TPEE 含量高时,复合纤维往往具有良好的卷曲性能。

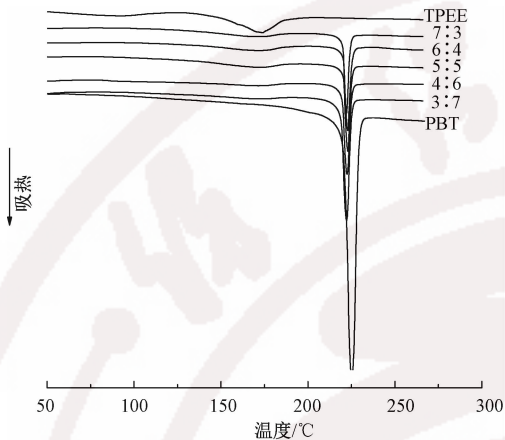
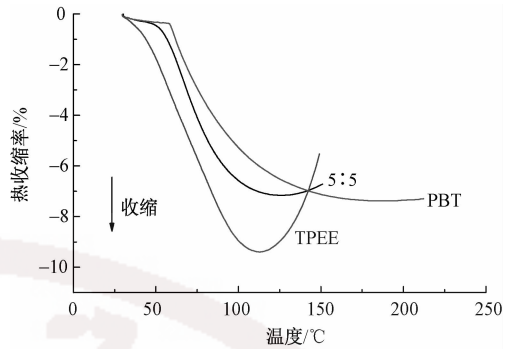


图 5 不同组分比 TPEE/PBT 并列复合纤维的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of TPEE/PBT fiber with different composition ratios

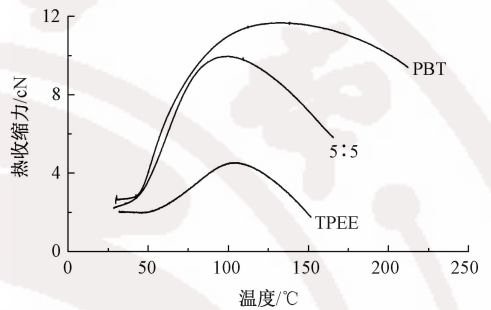
## 2.5 TPEE/PBT 并列复合纤维热收缩性能

为进一步揭示 TPEE/PBT 并列复合纤维中 TPEE 与 PBT 组分的热收缩过程,说明其卷曲形成机制,分别对 TPEE 和 PBT 的单组分纤维以及 TPEE/PBT 并列复合纤维的热收缩性能进行分析,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以发现,PBT 单组分纤维在 150 °C 左右收缩率达到最大值,而 TPEE 单组分纤维在 110 °C 左右收缩率达到最大值,收缩量远高于 PBT 单组分纤维,且存在明显的温度差异。TPEE/PBT 复合纤维的收缩量略偏向于 PBT 的一侧,这与在相同温度下 PBT 单组分纤维的热收缩模量高于 TPEE 单组分纤维的热收缩模量有关。由图 6(b)可以发现,TPEE、PBT 单组分纤维与 TPEE/PBT 并列复合纤维均随温度上升出现 1 个峰值,其峰值范围在 90~140 °C 之间,其中热收缩力大小顺序为 PBT 单组分纤维>TPEE/PBT 并列复合纤维>TPEE 单组分纤维,复合纤维热收缩力的变化趋势更接近于 PBT 单组分纤维。

综合图 6 可知,TPEE/PBT 并列复合纤维受热时 TPEE 和 PBT 部分会同时收缩。由于 PBT 的收缩模量大于 TPEE 的,当 PBT 一侧收缩量达到最大值时,TPEE 一侧继续收缩的趋势会受到 PBT 侧的阻碍,致使纤维中存在残余收缩力,表现为并列复合纤维中收缩力的变化趋势与 TPEE 单组分纤维中的力变化趋势一致。正因为如此,物体总是有保持最



(a) 热收缩率曲线



(b) 热收缩力曲线

图 6 TPEE、PBT 和 TPEE/PBT 并列复合纤维的热收缩率和热收缩力曲线

Fig. 6 Thermal shrinkage curve (a) and thermal shrinkage stress curve (b) of TPEE, PBT and TPEE/PBT fibers

低能态的趋势,致使并列复合纤维中出现卷曲结构,且在 TPEE 含量高时,并列复合纤维中的收缩力差增大,卷曲效果更为显著。

## 3 结 论

本文在研究了聚醚酯(TPEE)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)组分流变性能的基础上,设计双组分并列复合纺丝的组分比,制备了具有良好界面结构的 TPEE/PBT 并列复合纤维。其中,TPEE 组分赋予纤维低弹性模量(<20 cN/dtex)、手感柔软的特点,而 PBT 组分起到力学支撑的作用,保证纤维的强度。TPEE/PBT 并列复合纤维的卷曲机制源于 TPEE 组分与 PBT 组分热收缩性能的差异,在纤维成形过程中,PBT 组分在一定程度上会阻碍 TPEE 组分的收缩,纤维内部形成不对称的收缩应力差,致使纤维卷曲的形成。当 TPEE 与 PBT 的组分体积比为 5:5 时,纤维的卷曲效果提升明显,卷曲率接近 80%,且表现出优异的卷曲回复性,其卷曲回复率可达 75%,断裂强度为 1.4 cN/dtex,可满足纺织加工的要求。

FZXB

## 参考文献:

[1] HU J, LU J, ZHU Y. New developments in elastic

- fibers[J]. *Polymer Reviews*, 2008, 48(2): 275-301.
- [ 2 ] HAN K, LI W, WU C, et al. Study on hyperbranched polyesters as rheological modifier for Spandex spinning solution [ J ]. *Polymer International*, 2006, 55 ( 8 ): 898-903.
- [ 3 ] CHEN S H, WANG S Y. Tensile and fracture behaviors of PET/PTT side-side bicomponent filament [ J ]. *International Journal of Polymer Analysis & Characterization*, 2010, 15(3): 147-154.
- [ 4 ] OH T H. Melt spinning and drawing process of PET side-by-side bicomponent fibers [ J ]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(3): 1362-1367.
- [ 5 ] 李明明, 陈焯, 李夏, 等. 纺丝工艺对并列复合聚酯纤维性能的影响 [ J ]. *纺织学报*, 2019, 40(12): 16-20.  
LI Mingming, CHEN Ye, LI Xia, et al. Influence of spinning process on property of parallel composite polyester fiber [ J ]. *Journal of Textile Research*, 2019, 40(12): 16-20.
- [ 6 ] PRAHSAM C, KLINSUKHON W, ROUNGPAISAN N, et al. Self-crimped bicomponent fibers containing polypropylene/ethylene octene copolymer [ J ]. *Materials Letters*, 2013, 91: 232-234.
- [ 7 ] AYAD E, CAYLA A, RAULT F, et al. Influence of rheological and thermal properties of polymers during melt spinning on bicomponent fiber morphology [ J ]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(8): 3296-3302.
- [ 8 ] YAN T, YAO Y, JIN H, et al. Elastic response of copolyether-ester fiber on its phase morphology under different heat-treatment condition [ J ]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(11): 226.
- [ 9 ] YU J, YAN T, JI H, et al. The evolution of structure and performance in copolyether-ester fibers with different heat-treatment process [ J ]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(2): 50.
- [ 10 ] CHOR Y B, KIM S Y. Effects of interface on the dynamic mechanical properties of PET/nylon 6 bicomponent fibers [ J ]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(8): 2083-2093.
- [ 11 ] ABBASI M, KOTEK R. Effects of drawing process on crimp formationability of side-by-side bicomponent filament yarns produced from recycled, fiber-grade and bottle-grade PET [ J ]. *The Journal of The Textile Institute*, 2019, 110(10): 1439-1444.
- [ 12 ] RWEI S P, LIN Y T, SU Y Y. Study of self-crimp polyester fibers [ J ]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(6): 838-845.
- [ 13 ] 施楣梧, 肖红. PET/PTT 双组分弹性长丝的结晶取向结构和卷曲性能 [ J ]. *高分子通报*, 2009 ( 1 ): 37-44.  
SHI Meiwu, XIAO Hong. The crystallinity and orientation structure and crimp properties of PET/PTT bicomponent filament [ J ]. *Polymer Bulletin*, 2009(1): 37-44.