

取向对物理老化的聚对苯二甲酸乙二醇酯 纤维溶剂诱导结晶速率的影响*

范庆荣 陈 晶 宋 锐 林 辛 高金贵

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 通过密度法、DSC、力学性能测试等方法研究了物理老化对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维溶剂诱导结晶速率及结构的影响,并进一步探讨了取向程度对PET纤维物理老化过程的影响.发现在一定老化温度下,PET纤维的溶剂诱导结晶(SINC)速率随老化时间的延长呈现先降低后升高的趋势;取向程度高的样品则经较短的老化时间即可出现这种情况.对上述现象用凝聚缠结的观点加以解释.

关键词 物理老化,凝聚缠结,取向,溶剂诱导结晶

近年来,有关物理老化对聚合物结构影响的文献很多,但是对于物理老化对聚合物的结晶行为的影响却少有报道,有限的几篇文献所得的结论也是大相径庭.

Ito等^[1]用密度法研究物理老化对PET薄膜等温结晶速率的影响,认为老化对PET的结晶速率没有明显影响.姜胶东等^[2]在研究PET纤维于玻璃化转变温度 T_g 以下退火过程中的结构变化时,从DSC曲线上看出PET的冷结晶温度 T_c 随退火时间延长而下降,即物理老化对结晶过程有促进作用.姜胶东提出,PET在 T_g 温度以下的退火过程并不是单纯的焓松弛过程,而是伴随生成了某种“超分子结构”.对于较高取向度的纤维则可在物理老化过程中形成能够起到晶核作用的规整结构.与此相反,胡永其等^[3]用荧光光谱法证明物理老化对结晶过程产生不利影响.吴永升等^[4]用密度法测量老化PET的溶剂诱导结晶速率,也得出同样的结论.上述两篇文献均引用钱人元^[5]提出的凝聚缠结观点加以解释.认为是由于物理老化引起了PET分子间的相互作用,产生新的非拓扑的凝聚缠结点,即几个链段的局部平行排列.这种缠结点的密度、强度随老化过程而增强,一方面阻碍PET链段运动,减缓结晶过程;另一方面,缠结结构会阻碍溶剂扩散进入分子链内部,从而降低溶剂诱导结晶速率.钱人元提出的“凝聚缠结结构”与姜胶东提出的“超分子结构”都表明在物理老化过程中,PET分子中有某种新的凝聚态结构产生.但他们对于这种新结构对PET结晶速率的影响却得出相反的结论.

针对这一矛盾,本文选用密度法研究经物理老化后的PET纤维的溶剂诱导结晶情况,以及纤维取向程度对它的影响.

* 1997-01-17 收稿,1997-12-30 修稿;得到国家攀登计划“高分子凝聚态基本物理问题”项目的资助

1 实验部分

1.1 原料

PET 纤维(LOY, 试样 A)由北京化学纤维研究所提供. 纺丝速度 500m/min, 430 旦/24 根, 未加溶剂和水. 原始样品密度 = 1.33g/cm^3 , 光学双折射 = 6.2×10^{-3} , 样品 A 的剩余收缩率 η' 值为 34.2%. 纺丝速度 1000m/min 的 PET 卷绕丝(样品 B), 原始样品密度 = 1.337g/cm^3 , 光学双折射 = 7.0×10^{-3} , 剩余收缩率 η 为 43.3%.

本文中采用剩余收缩率 η' 来表征试样的取向程度, $\eta' = \eta_{\max} - \eta$, $\eta_{\max}$ 为纤维的最大收缩率, $\eta = \frac{l_1 - l_2}{l_1}$ 为纤维在温度 T 热处理时的收缩率, l_1 和 l_2 分别为在温度 T 处理前后纤维的长度.

1.2 样品制备

样品 A 在 105℃ 条件下自由态热处理 3min, 经热处理后制得剩余收缩率 η' 为 5.4% 的低取向非晶样品, 密度为 1.3372g/cm^3 (试样 C). 将三种取向程度的 PET 纤维样品(样品 A、B 和 C)在 65℃ 恒温老化不同时间.

1.3 溶剂诱导结晶

将不同起始条件的 PET 纤维投入恒温 25℃ 的甲苯-四氯化碳配制的密度梯度管内, 用密度梯度管小球及内差法测量由于甲苯诱导结晶所引起的密度变化. 以密度变化的速率来表征样品的诱导结晶速率.

1.4 溶剂扩散速率的测定

一定量的 PET 纤维样品, 于恒温 25℃ 的甲苯-四氯化碳混合液中浸泡一定时间, 取出后用真空烘箱室温下抽干溶剂至样品不再减重. 用样品吸收溶剂后的增重率表征溶剂在样品中的扩散速率.

1.5 DSC 测试

用 TA-2910 型差示扫描量热计测定样品的玻璃化转变温度 T_g . 金属铟(In)作温度和热焓校正, N_2 气氛, 升温速率为 5℃/min, 样品用量为 5~6mg.

1.6 应力-应变测试

用 Instron1122 型拉伸机在室温条件下测定. 拉伸速率为 5mm/min, 试样长度 20mm. 计算 PET 纤维的初始模量 E_i 及屈服强度 σ_y .

2 结果与讨论

2.1 溶剂诱导结晶速率的测定

由图 1a 可见, 在老化初期, 纺速 500m/min 的 PET 纤维的溶剂诱导结晶速率随老化时间延长而下降. 这种现象可以用凝聚缠结的观点加以解释. 老化时间的延长会使 PET 分子链间形成新的凝聚缠结, 使得缠结点密度和强度增大. 缠结结构的增多和增强会抑制溶剂分子扩散进入 PET 分子链内部, 从而降低溶剂结晶速率. 但是我们发现, 当老化时间延长到一定程度时, PET 的结晶速率又有所回升(图 1b). 同样, 对于纺速 1000m/min 的 PET 及自由态热收缩的纤维样品经不同老化时间后, 其 SINC 速率都呈现先下降, 后回升

的趋势.

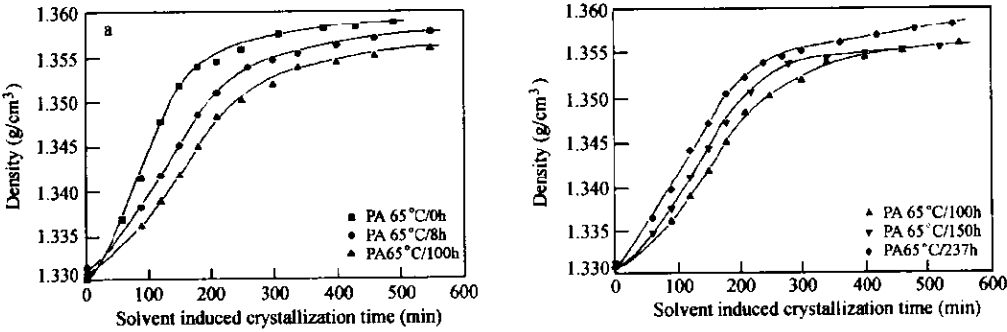


Fig.1 The effect of physical aging time on solvent induced crystallization(SINC) rate of PET fibers(500m/min)

既然前面提到的是由于凝聚缠结点随老化时间增长引起样品的 SINC 速率下降,那么当老化进行足够长时间后,是否发生了解缠结作用而导致 SINC 速率的回升呢?

2.2 凝聚缠结随老化时间延长的发展

我们分别用溶剂扩散速率,玻璃化转变温度 T_g 以及纤维样品的力学性能等对于样品结构变化有显著依赖性的参数来间接反映老化过程中 PET 的结构变化.

首先由图 2 看到,随老化时间的延长,溶剂在 PET 纤维中的扩散速率逐渐降低,且并未出现过回升趋势.说明缠结结构在老化过程中是不断增长的.

其次,通过 DSC 测量样品的 T_g 也发现,随老化时间延长,三种样品的 T_g 均呈现不断升高的趋势,且 T_g 附近的热熔松弛峰不断增强(图 3).这是由于老化过程中缠结结构的不断增长限制 PET 的分子运动,使得分子链段运动需要吸收更多的能量,表现为 T_g

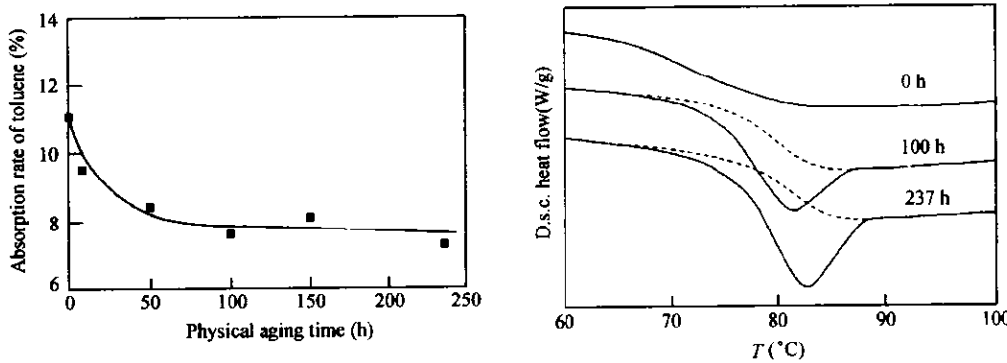


Fig. 2 The effect of physical aging time on solvent diffusion rate in PET fibers(500m/min)

Fig.3 The effect of physical aging time on T_g of PET fibers(500m/min)

升高;同时 PET 分子链实现从玻璃态进入高弹态需要更多的能量来打开缠结点,表现为热熔松弛峰的增强.以上两点都说明凝聚缠结是随老化过程不断发展的.

最后,通过应力-应变实验测定了 PET 样品的屈服强度 σ_y 和初始模量 E_i ,发现这两个参数均随老化时间的延长而增长(图 4).王勇等^[6]研究了 PET 膜的应力屈服机制,从

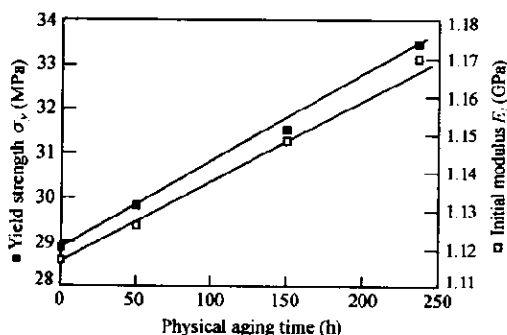


Fig. 4 The effect of physical aging time on yield strength σ_y and initial modulus E_i of PET fibers (500m/min)

平行排列的链节增长,由此有可能形成类似于晶核的有序结构,从而促进 PET 的结晶过程.由于这种有序结构要经过较长的老化时间才能形成,故在老化初期,凝聚缠结阻碍溶剂扩散而降低结晶速率的不利因素占主导地位,表现为 SINC 速率下降;而老化进行足够长时间后, PET 分子间形成了类似于晶核的规整结构,就会使 SINC 速率有所回升.

2.3 取向对老化过程的影响

由于使用不同取向程度的 PET 纤维样品进行上述实验,我们均发现了凝聚缠结结构随老化过程的发展,所以自然会想到,样品的取向程度对于这一过程有没有影响呢?

将三种取向程度的 PET 样品分别老化不同时间,然后在相同条件下用甲苯诱导结晶 180min,测量样品的密度,以此表征样品的结晶程度.由于相同取向程度不同老化时间样品的密度相差无几,则经过相同条件的溶剂诱导结晶,样品的密度值越大就表明样品的结晶速率越高.

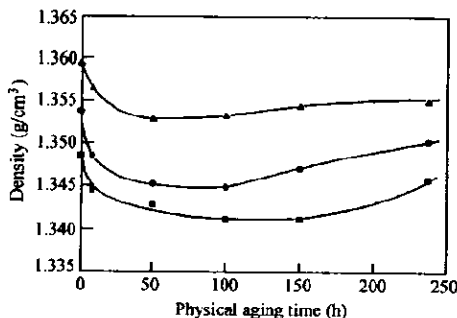


Fig. 5 The effect of orientation on SINC rate of annealed sample A (●), sample C (■) and sample B (▲)

凝聚缠结的观点出发,认为高聚物的应力屈服是在外力作用下凝聚缠结打开的过程.因此,从 σ_y 随老化的增长,我们认为凝聚缠结点是不断增长的.

以上三个方面论证了凝聚缠结是随老化过程不断发展的.老化时间延长并不会引起解缠结现象的发生.由此我们推断, PET 的 SINC 速率的回升必然是由于缠结点的进一步增长而引起的.凝聚缠结结构是由三到四个平行排列的链节依靠分子间相互作用而形成的^[5].在老化过程中,随缠结结构的不断发展,平行排列的链节增长,由此有可能形成类似于晶核的有序结构,从而促进 PET 的结晶过程.

由图 5 可以看到,对于每种取向程度的 PET 样品,其 SINC 速率都随老化时间的延长先降至最低,而后又有所回升.同时,由图中不难看出,取向程度最高的纺速为 1000m/min 的 PET 纤维样品实现这一过程所需的时间最短.这就是说,取向程度高的样品经过较短的老化时间,其分子间即可形成有利于结晶过程的规整结构.由此我们得出结论,取向的存在有利于凝聚缠结进一步发展成类似于晶核的结构.

可见 PET 样品的取向程度及物理老化时间的长短均会影响老化 PET 样品的等温结晶速率的变化.由此我们便不难理解为什么以往文献中有关“物理老化对 PET 结晶行为的影响”所得出的结论各不相同.

REFERENCES

- 1 Ito E, Yamamoto K, Kobayash Y. Polymer, 1978, 19(1):39~41
- 2 Jiang Jiaodong(姜胶东), Yang Meicheng(杨美城), Shen Xilin(沈希琳), et al. Synth Fibres Indus(合成纤维工业), 1983, (3):24~30
- 3 Hu Yongqi(胡永其), Jin Xigao(金熹高), Chen Liusheng(陈柳生), et al. Science of China(中国科学, B 辑), 1996, 26(1):35~40
- 4 Wu Yongsheng(吴永升), Lin Xin(林 辛), Gao Jingui(高金贵), et al. Synth Fibres Indus(合成纤维工业), 1995, 24(2):16~20
- 5 Qian Renyuan(钱人元). Preprints of National University Conference on Polymer Chemistry & Physics(全国高等学校高分子化学和物理学术讨论会论文集). Guangzhou: 中山大学出版社, 1983. 87~112
- 6 Wang Yong(王 勇), Li Fengkui(李凤奎), Shen Deyan(沈德言), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (4):475~479

THE EFFECTS OF ORIENTATION ON SOLVENT INDUCED
CRYSTALLIZATION RATE OF ANNEALED FIBERS

FAN Qingrong, CHEN Jing, SONG Rui, LIN Xin, Gao Jingui

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The effects of physical aging on the structure and solvent induced crystallization (SINC) rate of PET fibers were studied by density measurement, d. s. c. and mechanical property test. Furthermore the effect of orientation on the crystallization rate of annealed PET fibers was studied. At a certain physical aging temperature below T_g , the SINC rate of PET showed an initial decrease but a later increase with the increasing of physical aging time. The effect of physical aging on crystallization has an obvious relation with different orientation states in PET fibers. Samples with higher orientation would show an increase in crystallization rate after shorter annealing time. These phenomena were explained by cohesional entanglement viewpoint.

Key words Physical aging, Cohesional entanglement, Orientation, Solvent induced crystallization