

工业用涤纶纤维的熔融行为与某些结构参数关系的研究*

陈重酉 郭宪英 李志国 隋坤艳

(青岛大学纺织服装学院应用化学系 青岛 266033)

马瑞申

(复旦大学国家教委聚合物分子工程开放实验室 上海 200433)

郭 兵

(中华人民共和国青岛进出口商品检验局 青岛 266500)

摘 要 用 DSC 法研究了国内外不同厂家生产的工业用 PET 纤维的熔融行为, 其热谱表明, 一般呈现熔融双峰. 实验证明, 双熔融峰是由 DSC 过程中纤维材料中一部分热稳定性差的结构发生重排所致. 结合用 WAXD 法、SAXS 法、双折射法、密度法获得的结构参数指出, 工业用纤维的熔融行为, 除受晶粒尺寸、晶粒完善程度、晶粒尺寸分布等因素的影响之外, 连续网的结构也起着重要作用. 另外, 用 DSC 法测定工业用纤维结晶度的精度还有不如人意之处.

关键词 工业用 PET 纤维, DSC 法, 熔融双峰

一般认为, 高聚物的熔融行为与其加工历史和结构形式有关. 由于 PET 纤维的 DSC 曲线经常出现多重熔融峰, 因此涉及其熔融行为的研究远比其他纤维多^[1-5]. 关于高聚物的熔融多峰或出现预熔融转变, 有多种解释: 认为是取向结晶的解取向和熔融^[6]; 不同尺寸和完善程度的晶粒的熔融^[7]; 不同结构形式结晶的熔融^[8]; 也有人报道力学形变可以使多重熔融现象出现或消失^[9]; 还有人报道溶剂(DMF)处理的 PET 纤维用热水洗涤后可以出现预熔融吸热峰, 而没有洗涤的样品则没有此峰^[10]; 更多人认为是由于在 DSC 过程中原有结晶局部的熔融和再结晶^[3, 11]. Groeninckx 与合作者对一系列等温结晶的 PET 材料进行研究^[12-14], 认为在显示熔融双峰的 PET 材料中, 较低温度熔融的部分为材料中原有结构的熔融, 较高熔融温度的结晶为材料中结构不稳定的结晶, 在 DSC 测定过程中经历重排的那部分. 众多研究可以得出的结论是: 不同高聚物热谱中观察到的多重熔融现象是其存在热和力学稳定性不同的结构所致. 从纤维加工和最终使用性能的角度看, 了解这些多重熔融峰和结构之间的关系具有深远意义.

1 实验部分

1.1 样品

收集无锡合成纤维厂、上海石化总厂涤纶厂、上海化纤十四厂、上海化纤十一厂、山东枣庄涤纶厂、日本、美国、荷兰(1、2)、伊文达等国内外厂家生产的涤纶工业用长丝(编号依

* 1997-10-23 收稿, 1998-09-25 修稿; 国家自然科学基金和国家教委聚合物分子工程开放实验室资助项目

次为 1#到 10#).

1.2 示差扫描量热谱图的测定(DSC)

Perkin Elmer DSC Model 2 和 Model 7 用于记录热谱图. 由于热谱图敏感于试验条件、样品量、加热速率. 用于结晶度测定的 DSC 实验, 选择样品量为 8~9mg, 升温速率为 40℃/min, 温度范围为 50~330℃, 结果为三次实验的平均值. 而用于其他用途的 DSC 实验, 选择样品量为 2.5mg, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 50~300℃. 标样 In(钢)用于仪器的温度和熔融热的校准. 所有样品被剪碎后, 放入铝坩锅并压扁, 实验在氮气氛中进行.

1.3 超分子结构分析

对 1#~10# 样品进行 WAXD、SAXS、双折射、密度法测定, 从而获得晶粒的横截面积 A_c 、沿大分子链方向晶粒的平均长度 L_c 、纤维样品的长周期 L 、晶区的取向因子 f_c 、非晶区的取向因子 f_a 及用密度法测定结晶度, 详细内容见文献[15, 16].

2 结果和讨论

测定的 1#~10# 纤维样品的结构情况见表 1. 十个样品 10℃/min 升温速率的 DSC 曲线见图 1, 有关数据见表 2. 实验结果表明十个 PET 工业用纤维样品均呈现熔融双峰.

Table 1 Morphology data of PET fibres

Samples	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
$A_c(\text{nm}^2)$	24.485	33.515	28.444	25.706	30.569	76.897	39.169	45.720	47.190	76.175
$L_c(\text{nm})$	5.500	4.680	4.717	4.814	6.697	4.931	4.724	4.865	5.151	6.109
$L(\text{nm})$	12.991	13.803	12.620	12.991	13.803	12.620	14.248	13.385	14.248	13.803
SAXS Curves Maximum Intensity(counts)	60.94	82.53	55.11	59.01	68.62	115.56	87.04	77.45	81.62	78.44
f_c	0.994	0.972	0.966	0.967	0.976	0.969	0.964	0.973	0.958	0.970
f_a	0.797	0.851	0.828	0.786	0.771	0.741	0.860	0.829	0.844	0.848
$f_c^*(\text{density})$	0.3756	0.4013	0.3626	0.3742	0.3813	0.4135	0.3993	0.4109	0.4262	0.4121
$f_c^*(\text{DSC})$	0.4895	0.4770	0.4710	0.4796	0.4531	0.4878	0.4722	0.4890	0.4805	0.4963

Table 2 DSC data of PET fibres

Samples	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
10℃ (min)	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	247.92	246.34	244.94	247.14	244.76	249.89	243.95	248.99	247.69
	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	255.90	255.57	253.45	255.18	254.58	255.74	254.82	258.16	257.55
	$\Delta H_1(\text{J/g})$	6.286	1.956	0.862	1.439	0.345	8.642	1.158	4.247	2.441
	$\Delta H_2(\text{J/g})$	12.14	26.19	27.44	23.18	27.76	13.37	35.89	30.00	31.26
	总 $\Delta H(\text{J/g})$	48.08	47.5	47.41	40.99	43.45	49.79	46.62	50.64	50.47
40℃ (min)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	260.15	260.24	257.51	258.12	257.39	260.59	257.16	262.90	262.40
	$\Delta H(\text{J/g})$	56.29	54.85	54.17	55.15	52.11	56.10	54.30	56.23	55.26

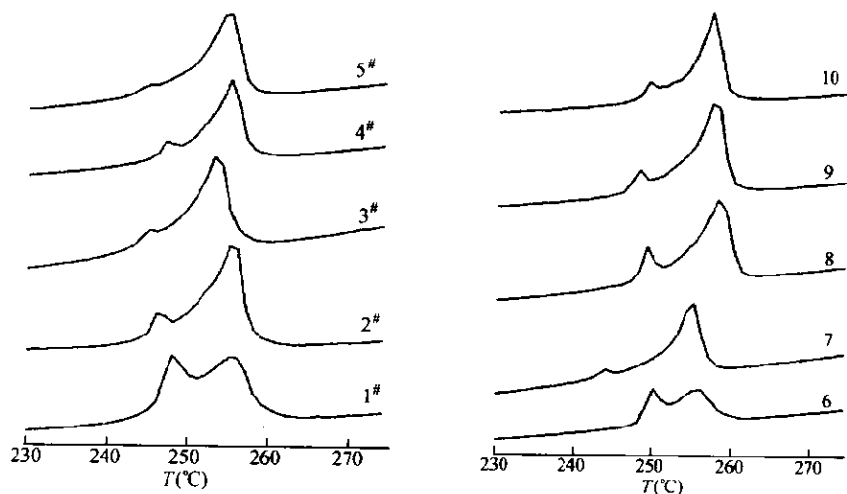


Fig. 1 Melting endotherms of PET industrial fibers

2.1 结晶度的测定

升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 过程, 样品经历温度从 50°C 到接近 250°C 的第一个熔融峰, 将近 20min 的热过程. 一般将 DSC 过程中观察到的熔融双峰解释^[3,4,11-14]为热稳定性差的晶粒熔融, 同时再结晶成热稳定性好的晶粒, 这些具有更好热稳定性的晶粒, 最后在比原来更高的温度熔融, 出现第二个熔融峰. 发生这个过程会对 H_{exp} 造成影响.

如果增加 DSC 测定过程的升温速率, 则可使加热晶粒的速率快于晶粒从表面到内部的熔融过程, 结构重排来不及发生. 此时测出的 DSC 曲线仅与材料中原有各种结晶形式的量及其熔点分布有关^[1,11]. 有人认为 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上的升温速率不会发生结构重排^[5], 本工作用 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 测 1# 样品的 DSC 曲线仍出现双熔融峰, 故选择 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率, 十个样品的 DSC 曲线都为单一熔融峰. 有关数据见表 2.

用下式计算纤维样品的重量结晶度:

$$f_c^w(\text{DSC}) = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{\Delta H^{\circ}} \quad (1)$$

ΔH_{exp} 为样品 DSC 曲线熔融峰的熔融热, ΔH° 为理想 PET 结晶的熔融热. 1# ~ 10# 样品 DSC 法和密度法测定的重量结晶度列于表 1.

这里要指出的是 DSC 法测定纤维样品的结晶度存在如下产生误差的原因, ① 目前 ΔH° 准确值还不能获得, 本工作选择 $115\text{J}/\text{g}$ ^[17]. ② 方程(1)中表面能的影响被忽略不计, 厚度为 L 的层状片晶, 测定的 ΔH_{exp} 需要用下式修正:

$$\Delta H_{\infty} = \Delta H_{\text{exp}} + \frac{2\sigma e f_c^w V_c}{L} \quad (2)$$

σe 为层的表面能, V_c 为晶粒体积, 侧向表面还没有考虑. 当然, 一般此修正量不超过 $20\text{J}/\text{g}$. ③ DSC 测定过程中, 纤维样品要发生收缩和解取向(尽管样品已经剪碎), 这些过程对测定 ΔH_{exp} 的影响还不清楚. ④ 纤维材料的晶胞参数随加工条件变化, 晶胞参数会

对 ΔH_{exp} 产生影响. ⑤ 对照表 1、2 的数据发现, 纤维样品的熔点与晶粒尺寸和完善程度并不呈现规律性的正相关. 例如 6 #、10 # 样品的熔点并非最高, 7 # 样品也不应该最低等等. 可以解释为即使是 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 样品从 50°C 到熔融温度也经历 5min 的热过程, 对高度取向的工业用纤维而言, 很难保证不发生结构上的变化. 另外, 我们以前的工作^[15], 证明了连续网结构在工业用纤维中的存在和其重要作用, 以及在连续网中起作用的不只是晶粒, 还有其他结构形式. 可以认为除晶粒尺寸和完善程度之外, 样品熔融行为还受晶粒尺寸分布和连续网中其他结构形式造成的熵约束的影响. ⑥ 非晶区中不同构象含量的差异, 造成对熔融过程抑制程度的不同, 直接影响 ΔH_{exp} 数值^[18].

上述诸因素都会影响方程(1)计算结晶度的准确性, 其中最大的误差可能来自①和⑤. 同时指出, 在 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下, 由于过快的升温速率和滞后的加热熔融过程, 会造成测出纤维材料的熔点偏高. 看来, 用 DSC 法准确测定工业用纤维的结晶度和熔点, 并非十分理想. 值得庆幸的是, 本工作分析 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率的 DSC 曲线, 获得了十分有用的结构信息.

2.2 熔融双峰反映出的结构信息

第一个熔融峰为纤维在制造过程中形成晶粒的熔融. 因此, 可以用 Hoffmann^[2, 19]提供的高聚物实际熔融温度与其结构参数的关系式来解释第一个熔融峰的温度 T_{m1} (下式中的 T_{m}):

$$T_{\text{m}} = T_{\text{m}}^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma e}{\Delta H^{\circ} \rho_c \epsilon} - \frac{4\sigma}{\Delta H^{\circ} \rho_c a} - \frac{C_d \epsilon_d}{\Delta H^{\circ} \rho_c} \right) \tag{3}$$

式中 σe 、 σ 分别表示沿纤维轴方向厚度为 ϵ , 横截面积为 a^2 的棱柱晶粒的折叠表面能和侧向表面能^[20]. T_{m} 、 T_{m}° 分别为材料的实际熔点和平衡熔点, PET 晶粒的 $T_{\text{m}}^{\circ} = 284^{\circ}\text{C}$ ^[21]. C_d 是晶粒中所有类型缺陷的浓度, ϵ_d 与过量自由能的平均值有关, ρ_c 为晶粒的密度.

一般认为, SAXS 曲线峰位强度高, 说明晶区与非晶区的密度差别大, 晶区与非晶区之间的过渡层窄, 10nm 左右范围结构规整性好. WAXD 中晶面衍射峰的半高宽窄, 说明晶粒尺寸大、晶粒中缺陷少. 晶粒中缺陷少, 则 C_d 和 ϵ_d 小. 清晰的两相界面, 则 σ 和 ϵ_d 小. 折叠链的规整性好, 则 σe 小.

将表 2 中各工业用纤维样品的 T_{m1} 与表 1 中结构参数对照, 6 #、10 # 样品 T_{m1} 最高, 8 #、9 # 次之, 3 # 和 5 # 样品的 T_{m1} 低, 与结构参数基本吻合, 但也发现了一些不一致之处. 最突出的是 7 # 样品的晶粒尺寸明显高于 1 # 等样品, 但 7 # 的 T_{m1} 最低. 4 # 样品的晶粒尺寸最小, 但其 T_{m1} 却较高. 如前所述, 在 DSC 过程中, 样品承受 20min 的热处理, 对高度取向的工业用纤维而言, 结构发生重排是肯定的, 这一点也已被^[15]中测定热回缩力时, 随负荷增加反而回缩应力增加所证实. 这里要强调的是, 结构的重排受工业用 PET 纤维中存在的连续网影响的这个事实. 如果晶粒尺寸小、结构不完善, 本应在 DSC 过程中重排, 但由于此温度下样品存在的连续网抑制了重排, 结果则使 T_{m1} 降低, 如 7 # 样品. 反之, 纤维内部连续网结构不完善, 重排几乎不存在障碍, 更多的小晶粒参与重排, 会使 T_{m1} 升高, 如 4 # 样品. 如果晶粒尺寸分布窄, 很少有太小晶粒, 连续网很完善, T_{m1} 也可以很高, 6 # 样品就属于此类情况. 换言之, T_{m1} 的影响因素除方程(3)中的结构因素和晶粒尺寸分布之外, 还要注意重排和熔融的竞争, 即小的、不完善结晶结构重排是否存在障碍这

个事实.

ΔH_1 反映纤维样品中固有的热稳定性结构的含量. T_{m1} 、 ΔH_1 两个物理量, 一定程度上, 反映了纤维结构的热尺寸稳定性, 即优异热尺寸稳定性的纤维样品在 T_{m1} 和 ΔH_1 上会有所表现. 如 6# 样品的 T_{m1} 、 ΔH_1 都是最高的, 热尺寸稳定性最好. 1#、10# 等样品次之, 与文献[15]的结果一致.

从 T_{m2} 和 $T_{m2} - T_{m1} = \Delta T_m$ 反映出的结构信息为 6# 样品 ΔT_m 最小(从 DSC 曲线得知, 6# 样品晶粒尺寸分布最窄), 可以解释为重排的那部分结构, 受到在此温度下晶粒和其他结构形式形成的连续网的束缚, 链段运动困难, 难以获得更完善的更大晶粒. 1#、10# 样品次之. 正如 Fakirov 等所言^[11], PET 材料结晶结构重排时约束是明显的. 对具有完善连续网结构的工业用 PET 纤维约束更为严重.

一般认为 $\Delta H_1 + \Delta H_2$ 的总量变化不大^[11], ΔH_2 代表纤维材料中热稳定性差发生重排部分的含量. ΔH_2 过大会大范围改变纤维的结构, 最终改变纤维的使用性能, 一般讲这是不希望.

图 2 初步画出几种可能的纤维结构情况, 可以帮助理解连续网结构对具有优异热尺寸稳定性和力学性能所起的重要作用, 并有助于推测工业用 PET 纤维理想的结构形式.

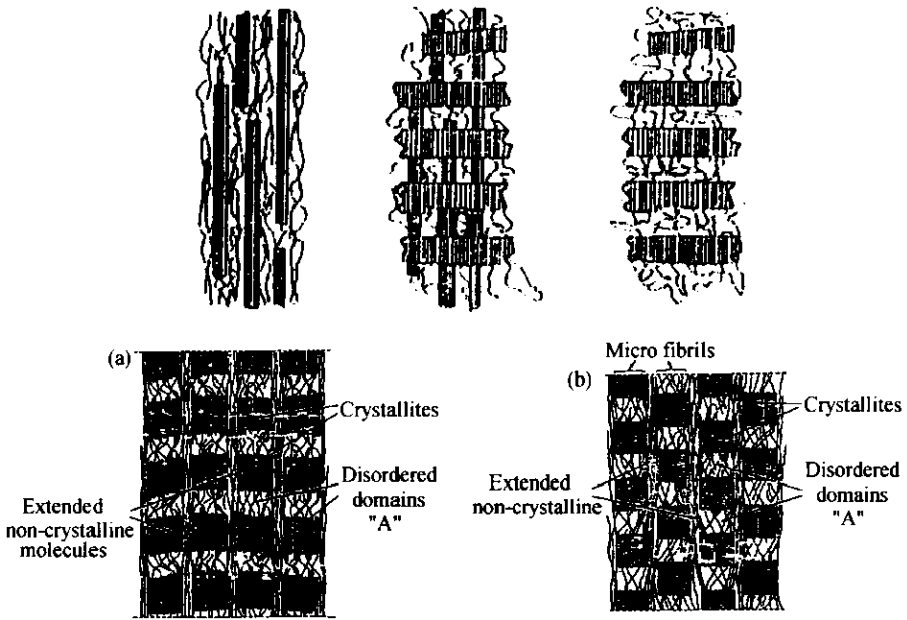


Fig. 2 Fibrillar structure models of several possible types

2.3 DSC 曲线在确定工业用 PET 纤维加工历史方面可能发挥的作用

DSC 测定远比其他结构、性能测定简单、快捷. 鉴于, 除 DSC 测定条件外, 工业用 PET 纤维的熔融行为仅取决于其加工时的热和力学历史. 因此, 深入了解其加工条件和使用性能与 DSC 曲线中 ΔH_1 、 T_{m1} 、 ΔH_2 、 T_{m2} 的关系, 掌握其内在规律有重要意义. 它可以使 DSC 曲线在推测某 PET 工业用纤维加工时的热和力学历史; 在发现加工过程中(设备、工

艺方面)存在的失误方面;在进行工艺参数的优化选择方面发挥出更大作用。

致谢 中国纺织科学研究院吴立衡高级工程师和中国科学院化学研究所徐昌华教授提供 DSC 实验数据及在实验方法方面的贡献。山东非金属材料研究所魏莉萍先生参加部分实验工作。

REFERENCES

- 1 Berndt H J, Bossmann A. *Polymer*, 1976, 17: 241~245
- 2 Jain A K, Gupta V B. *J Macromol Sci-Phys*, 1990, B29(1): 49~62
- 3 Gupta V B, Ramesh C, Gupta A K. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29: 3727~3739
- 4 Rao M V S, Kumar R, Dwetz N E. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32: 4439~4451
- 5 Napolitano M J, Moet A. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32: 4989~5006
- 6 White T R. *Nature*, 1955, 175: 895~896
- 7 Yang Shikun(杨始堃), Chen Yujun(陈玉君). *Polyester Chemistry·Physics·Technology(聚酯化学·物理·工艺)*. Guang Zhou: Zhongshan University Publishing House, 1995. 156~157
- 8 Bell J P, Dumbleton J H. *J Polym Sci, A-2*, 1969, 7: 1033~1057
- 9 Tashiro K, Naki Y, Kobayashi M, Tadokoro H. *Macromolecules*, 1980, 13: 137~145
- 10 Jameel H, Noether H D, Rebenfeld L. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 773~793
- 11 Fakirov S, Fischer E W, Hoffmann R, Schmidt G F. *Polymer*, 1977, 18: 1121~1129
- 12 Groeninckx G, Reynaers H, Berghmans H, Smets G. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1980, 18: 1311~1324
- 13 Groeninckx G, Reynaers H. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1980, 18: 1325~1341
- 14 Fontaine F, Ledent J, Groeninckx G, Reynaers H. *Polymer*, 1982, 23: 185~191
- 15 Chen Chongyou(陈重酉), Yang Qingbin(杨庆斌), Li Jianrong(李建荣), Cheng Shuhong(成淑红), Zhang Yuhui(张浴辉), Wei Yunpei(魏蕴裴). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (5): 530~536
- 16 Chen Chongyou(陈重酉), Guo Xianying(郭宪英), Sun Jiachang(孙家昌), Lin Dejun(蔺德军), Zhou Yan(周妍), Shi Guangan(史广安), Ma Ruishen(马瑞申). *J Text Res(纺织学报)*, 1997, (4): 49~51
- 17 Wiedemann H G, Mckarns T, Bayer G. *Thermochimica Acta*, 1990, 169: 1~13
- 18 Sharma V, Desai P, Abhiraman A S. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65: 2603~2612
- 19 Hoffmann J D. *SPE Trans*, 1964, 4: 315~319
- 20 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)*. Shanghai: Fudan University Publishing House, 1990. 87
- 21 Ikeda M, Mitsuishi Y. *High Polym Jpn*, 1967, 24: 376~380

STUDIES ON THE SOME STRUCTURE PARAMETERS DEPENDENCE OF MELTING BEHAVIOR OF INDUSTRIAL POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS

CHEN Zhongyou, GUO Xianying, LI Zhiguo, SUI Kunyan

(*Department of Applied Chemistry, Qingdao University, Qingdao 266033*)

MA Ruishen

(*The Laboratory of Molecular Engineering of polymer, State Education Committee, Shanghai 200433*)

GUO Bing

(*Huangdao 1/E Commodity Inspection Bureau, P. R. China, Qingdao 266510*)

Abstract Melting behavior of poly(ethylene terephthalate) industrial fibres from various domestic and overseas factories is studied by differential scanning calorimetric (DSC) measurements. The thermograms of polyester fibres often show double melting endotherms. This behavior has been attributed to melting of less stable crystallites followed by recrystallization during scanning in differential scanning calorimetry experiment. Combined with data obtained from wide-angle X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, birefringence and density, it is pronounced that the continuous network structure plays an important part on melting behavior of industrial poly(ethylene terephthalate) fibers in addition to the effect of crystal size, crystal perfection and crystal size distribution. In addition, the degree of crystallinity f_c^w (DSC) calculated from the heat of fusion is not very satisfying for describing crystalline weight fraction of industrial PET fibres.

Key words Industrial PET fibres, DSC, Double melting endotherms