

· 研究简报 ·

大区域取向对非晶态聚对苯二甲酸乙二酯结晶的影响*

林 辛 吴永升 高金贵 范庆荣

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯, 溶剂诱导结晶, 大区域取向

Slonimsky 等^[1,2]最早注意到区分小区域取向和大区域取向的概念, 钱人元等^[3]对此进行了更深入的研究和阐述, 提出, 当非晶态聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 在高于 T_g 的较高温度 (如 105°C) 以较低的拉伸速率拉到一定的拉伸比时, 分子链段的小尺度取向由于弛豫时间较短基本上可以弛豫掉, 而整个分子链的大尺度取向却来不及弛豫掉。此时, 从 WAXS, 红外二色性, 声速法和光学双折射表明它处于各向同性, 但在大尺度范围内分子链却是高度取向的, 这从热收缩、热传导和应力-应变行为的各向异性以及扫描电镜的观察可以判断。Stein^[4] 等也报道了类似的实验现象。

对取向非晶态聚合物进行热弛豫的结果^[5,6]表明, 在逐渐升温的过程中小区域取向可以在较低的温度下先被弛豫掉, 而大区域取向只有在较高的温度下才逐渐发生弛豫。用这样的方法也可以得到小区域基本不取向, 而大区域高度取向的 PET 试样。关于 PET 中的溶剂诱导结晶, 文献中已有大量的报道^[7-11], 但有关大区域取向对 PET 溶剂诱导结晶影响的报道较少。

非晶态 PET 卷绕丝由北京化学纤维研究所提供, 纺丝速度为 500m/min, 单丝直径为 43 μ , 原始密度为 1.3350g/cm³, 双折射为 6.2×10^{-3} 。将纤维在恒温烘箱中处于自由态进行热弛豫, 测定纤维的热收缩率 $\eta = (l_1 - l_2)/l_1$, l_1, l_2 为试样在收缩前、后的长度, 本文中采取剩余收缩率 (η') 来表征纤维大区域取向的程度, $\eta' = \eta_{\max} - \eta$, $\eta_{\max}$ 为纤维在缓慢升温至结晶前所能达到的最大收缩率。

用甲苯-四氯化碳密度梯度管研究 PET 试样的溶剂诱导结晶, 用浸泡和称重的方法比较甲苯在 PET 试样中的扩散速度。用烯丙胺对 PET 试样进行结晶和刻蚀, 用扫描电镜观察其结晶形态, 电镜的加速电压为 25 kV。

1 大区域取向对非晶态 PET 纤维溶剂诱导结晶的影响

通过对低速纺 PET 卷绕丝进行适当热弛豫的方法制备了一系列小区域基本不取向 ($\Delta n = 1 \times 10^{-3}$) 而大区域取向不同 (剩余收缩率从 34 % 到零) 的试样 (见表 1), 在热弛豫过程中试样的密度基本不变, 仍保持着非晶态。

图 1 为具有不同剩余收缩率的 PET 试样, 在 25°C 甲苯-四氯化碳溶剂体系中表现密度随结晶时间变化的比较, 随着 PET 试样剩余收缩率的增加, 试样结晶度变化的速度明显提高, 即大区域取向使结晶变快。图 1 所示的是试样在甲苯-四氯化碳体系中的表现

* 1994-07-15 收稿; 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

Tab. 1 Effect of relaxation conditions on the properties of PET as-spun fiber*

Relaxation temperature (°C)	Original sample	80		105					
Relaxation time (min)		5	10	1	3	5	10	20	40
residual shrinkage (%)	34.3	34.0	31.2	26.5	20.0	12.6	6.2	3.0	0
Birefringence $\Delta n \times 10^3$	6.2	1.4	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1
Sound velocity (km/s)	1.44	1.37	1.34	1.33	1.34	1.34	1.32	1.30	1.32

* Frequency of sound wave is 1.33kHz, Temperature of determination is 20°C

密度,由于有甲苯扩散到 PET 试样中,此时密度梯度管中显示的 PET 密度偏低。将甲苯-四氯化碳梯度管中的试样取出,在常温的真空烘箱中抽 5h 以上,再投入正庚烷-四氯化碳梯度管中测定,得到试样在结晶过程中的真实密度,图 2 为测定的表观密度与真实密度的关系。

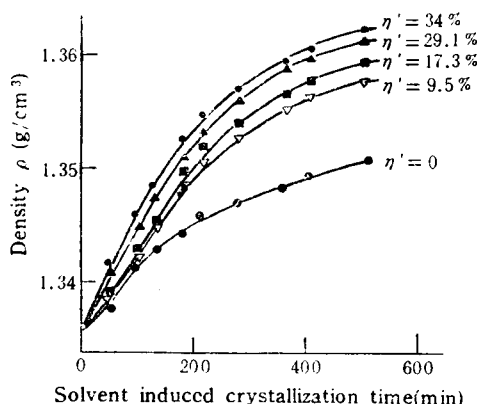


Fig. 1 Effect of chain orientation in global sense on the solvent induced crystallization of PET in toluol-carbon tetrachloride system at 25°C

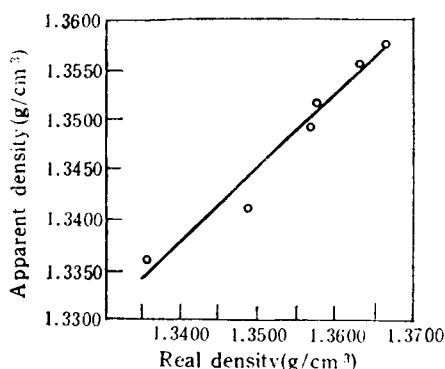


Fig. 2 Comparison of real density of PET with the apparent density in toluol-carbon tetrachloride system

2 大区域取向对非晶态 PET 溶剂扩散速度的影响

由于溶剂诱导结晶受溶剂扩散速度和扩散后的结晶速度两个因素的控制,我们比较了不同取向程度 PET 试样的扩散速度(见图 3)。结果表明,随着大区域取向程度的增加,甲苯在试样中的扩散速度也相应加快,这与大区域取向对溶剂诱导结晶的结果相似,这说明溶剂诱导结晶的过程主要由扩散控制,当溶剂从表层向内部扩散到高分子体系的某一深度,这一深度的高分子即很快结晶。

文献中普遍认为溶剂对聚合物起到增塑剂的作用,使 T_g 下降,从而使高聚物可在较低的温度下结晶,Ribinick^[9,10] 的研究结果得出,PET 纤维在甲苯中的 T_g 可下降到 14°C 或 16°C,理论上,当温度升到 T_g 以上时,取向 PET 就开始收缩,但我们的 PET 纤维在 25°C 的甲苯中结晶时未发生收缩(见图 4)。我们考虑这主要是由于溶剂扩散较慢而溶剂诱导结晶较快造成的。由于在溶剂扩散到整个纤维截面之前,纤维不会发生收缩^[10]。溶剂没有扩散到的纤维内层部分将被溶剂渗透的外层部分支撑和固定住,使其在取向态

结晶,同时外层部分在溶剂诱导结晶后也变得刚硬,不能收缩,又对内层部分起到支撑和固定作用。如此,溶剂层层推进,纤维试样就将非晶状态的大区域取向保留到了晶体中。

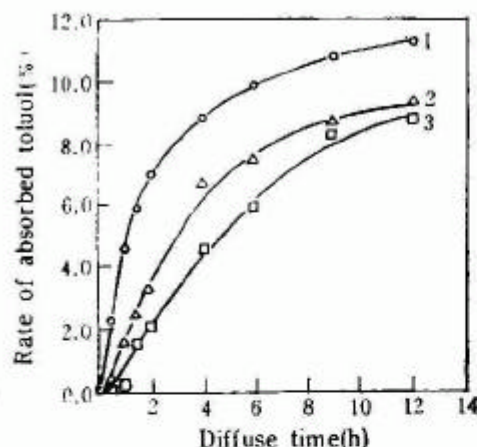


Fig. 3 Effect of chain orientation in global sense on the diffusion velocity of toluol into PET

1: $\eta' = 34\%$; 2: $\eta' = 9\%$; 3: $\eta' = 3\%$

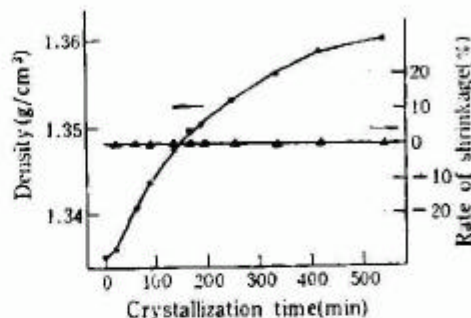


Fig. 4 Density and rate of shrinkage of PET as functions of crystallization time during solvent induced crystallization of PET in toluol-carbon tetrachloride system at 25°C

3 大区域取向对纤维结晶形态的影响

图5给出了不同大区域取向 PET 试样在烯丙胺溶剂诱导结晶后,用扫描电镜观察到的形态。对于大区域取向程度较高(剩余收缩率为 34%)的 PET 试样,可以看到沿纤维轴向出现许多平行排列的微纤结构(图 5a),这说明 PET 试样的大区域取向确实被保留住了。随着大区域取向的下降,平直微纤结构变少,变短,而卷曲的微纤增多,并出现球晶结构,直至完全变成球晶结构(图 5b—5d)。

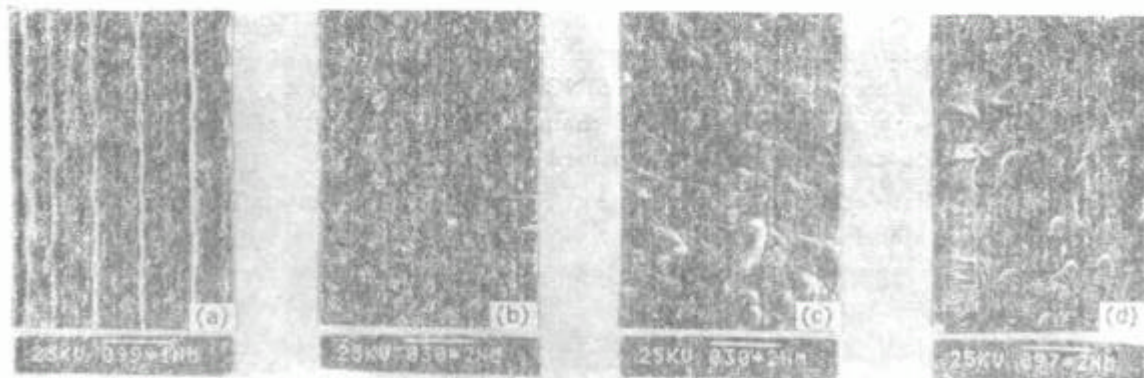


Fig. 5 Effect of chain orientation in global sense on the crystalline morphology

(a) $\eta' = 34\%$; (b) $\eta' = 26.5\%$; (c) $\eta' = 12.6\%$; (d) $\eta' = 0$

对于大区域取向对 PET 热诱导结晶的影响,文献[12]和文献[13]得出了相反的结果。由于在热诱导结晶开始之前试样中的大区域取向要部分地被弛豫掉,取决于试样的热历史、加热介质和加热速度,结晶前保持在试样中的大区域取向程度也有所不同,因此,

用溶剂诱导结晶的方法是研究大区域取向影响的较好方法。

参 考 文 献

- [1] Slonimky G L. 高分子通讯, 1960, (1): 52
- [2] Kargin W A, Slonimsky G L. "Kratkiye otscherki po fiziko-khimii polimerov" edited by moscour Univ., Moskva, 1960, 122
- [3] Qian R, He J, Zhu L. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1981, 2: 499
- [4] Hill A, Stein R S, Windle A H. *Macromolecules*, 1987, 20: 1720
- [5] Brady D E. *J Polymer Sci, c*, 1967, 20: 77
- [6] 范庆荣, 刘勇, 钱人元. 高分子学报, 1990, (4): 506
- [7] Kolb J, Izard E F. *J Appl Phys*, 1949, 20: 571
- [8] Zachmann H G, Konrad G. *Makromol Chem*, 1968, 118: 189
- [9] Ribnick A S, Weigmann H D, Rebenfeld L. *Textile Res J*, 1973, 3: 176
- [10] Ribnick A S, Weigmann H D. *Textile Res J*, 1973, 6: 316
- [11] 王海琳. 合成纤维工业, 1992, 2: 31
- [12] 范庆荣, 钱人元, Stamm M. 高分子学报, 1991, (5): 567
- [13] Qian R, He J, Shen D. *Polymer Journal*, 1987, 9(5): 461

EFFECTS OF THE CHAIN ORIENTATION IN GLOBAL SENSE ON THE SOLVENT INDUCED CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

LIN Xin, WU Yongsheng, GAO jingui, FAN Qingrong
(*Institute of Chemistry Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract Effects of the chain orientation in the global sense on the solvent induced crystallization (SINC), diffusion velocity of toluol into poly(ethylene terephthalate) (PET) and crystallization morphology were studied by using density measurement and SEM. It has been shown that the SINC and diffusion velocity of toluol into PET increase with increasing degree of chain orientation in global sense, and the chain orientation can be essentially remained during SINC.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Solvent induced crystallization, Chain orientation in global sense