

結晶及拉伸取向对聚对苯二甲酸乙二醇 纖維分子运动的影响*

漆宗能 李緒发** 錢人元

(中国科学院化学研究所)

聚对苯二甲酸乙二醇(PET)分子运动的研究已有的文献报导包括用动态力学^[1-3]、核磁共振^[4,5]、介电^[6]等方法研究结晶、溶剂吸附、化学结构变化以及拉伸取向对 PET 分子运动的影响,并对各转变区分子运动机理作了解释^[7]。最近高柳等根据高聚物结晶的折迭链结构和球晶结构的观点,提出了解释结晶高聚物粘弹性现象的力学模型^[8]。本工作研究结晶及拉伸取向对 PET 分子运动的影响。由于 PET 很容易藉热处理获得不同结晶度的试样,以及在适当条件下冷拉可以将结晶及取向效果分开,这对实验及实验结果的解释都带来了很多方便。

实 驗 部 分

试样

本工作所采用的 PET 试样系上海合成纤维实验工厂供给的单丝,纺丝时将熔体直接注入 35°C 水浴槽中成形得到单丝,未经任何热处理或拉伸,外观透明。不同结晶度试样是按表 1 所列条件在真空烘箱内进行等温结晶而获得。为了使试样不产生淬火效应,在该结晶温度下停止加热后使真空烘箱在 24 小时内慢慢地由结晶温度冷却到室温,以消除试样中的内应力。不同拉伸比的试样是在室温(18—20°C)下进行冷拉得到的,拉伸速度为 1 毫米/分钟,根据文献记载^[9]在低于玻璃化温度下进行冷拉时不会产生结晶,我们将最大拉伸比的试样用 X 射线衍射检验没有结晶产生。作为试样的纤维直径约 0.7—1.1 毫米,选取一段长约 25—30 毫米直径均匀的进行实验。

表 1 试样的结晶条件

编 号	符 号 (图 1, 4)	结 晶 温 度 °C	结 晶 时 间 小 时	密 度 克/厘米 ³	结 晶 度 %
1	○	85	3	1.334	0
2	●	100	2.5	1.351	15
3	●	105	2	1.364	26
4	△	135	2	1.372	33
5	▲	165	2	1.381	41
6	□	200	3	1.388	47
7	×	225	3	1.398	55

* 1965 年 5 月 28 日收到。

** 中国科学技术大学 1964 年度毕业论文部分工作。

密度的测量

用排液法在比重瓶中测定, 液体介质采用经纯化后的正庚烷, 测量温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 每次测量恒温 30 分钟. 称量在感量为 0.1 毫克的分析天秤上进行, 试样约 200 毫克, 每种试样测量三次, 其相对误差不大于 0.2%, 取平均值计算密度. 结晶度 x 按 $\frac{1}{d} = \frac{x}{d_{\text{cr}}} + \frac{1-x}{d_{\text{am}}}$ 由密度值计算, 式中 d 为所测得试样的密度, d_{cr} 和 d_{am} 分别为晶区和非晶区 PET 的密度, 按文献^[10]取 $d_{\text{cr}} = 1.455$, $d_{\text{am}} = 1.334$.

动态力学性能的测量

用电磁换能的振簧法测定, 振幅用电容拾振器转变为电讯号, 经放大后测量. 从共振频率及共振半宽度计算试样的杨氏模量 E' 及内耗 Q^{-1} ^[12].

为了能在广泛的温度范围内进行测量, 将电磁换能器、试样、电容拾振器等一并封入特制的恒温套中, 然后将此恒温套浸入盛有液氮的保温瓶中进行测量, 升温速率的控制是靠逐渐加入液氮并用电热器来控制的, 升温速率约 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$. 温度测量用自制并经校正的铜-康铜热电偶, 将热电偶测量端靠近试样, 连同换能器一并封入恒温套中, 冷端置冰水保温瓶中, 热电势的测量用刻度到 0.1 mV 的 303 型电位计.

实验结果及讨论

结晶对 PET 纤维分子运动的影响

图 1 为不同结晶度 PET 动态力学性能温度谱, 图中符号见表 1. 由图 1 可知, 在研究的温度范围内 PET 有两个内耗峰. 在 243°K 附近的低温内耗峰 (β 峰) 随着结晶度的增加其内耗峰高度略有下降, 但内耗峰的位置则基本上不变, 整个转变过程模量均保持在

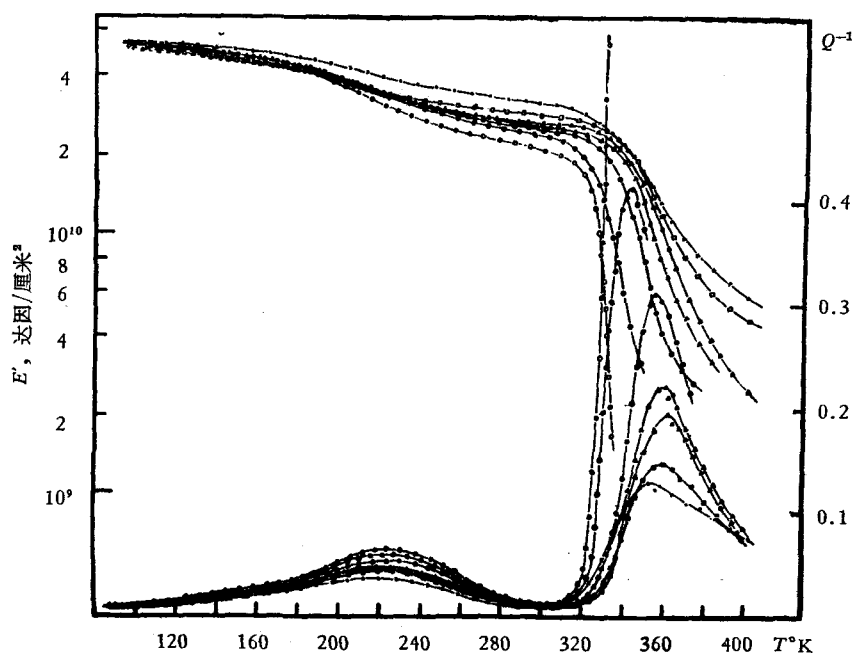


图 1 结晶对 PET 纤维动态力学温度谱的影响

10^{10} 达因/厘米²以上。在 354—383°K 的高温内耗峰 (α_s 峰) 其内耗峰的高度及位置强烈地依赖于试样的结晶度, 同时在此转变区内, 模量急剧地衰减至高弹态范围, 因此文献上称为玻璃化转变^[7]。高柳等根据高聚物结晶的折迭链结构和高聚物球晶由径向片晶所组成, 片晶之间有无序区域 (非晶区) 等结构概念出发来解释结晶高聚物的分子运动及转变现象^[8]。片晶内排列最整齐的部分 (晶区 C) 链段的活动性最小, 只有在熔点附近出现 α_c 转变。在片晶内还存在一些排列得比较不整齐的缺陷 (晶区缺陷 A'), 在此区域内分子链段进行局部的扭转运动时出现 β_c 转变。片晶间的非晶区 (非晶区 A) 是由一些在片晶折迭过程中被挤出的链段所构成, 在此区域内链段有较大的活动可能, 这些链段的微布朗运动出现 α_a 转变。

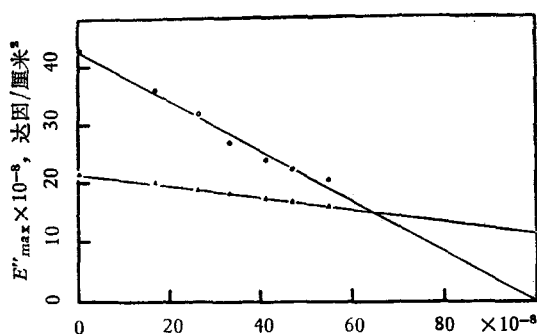


图2 $E''_{\max}(\alpha_a)$ —○—及 $E''_{\max}(\beta_c)$ —△—与结晶度的关系

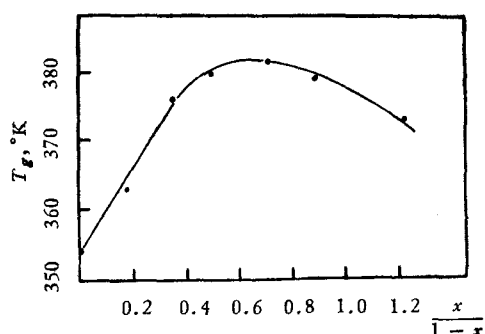


图3 T_g 对 $\frac{x}{1-x}$ 作图

按照高柳的方法, 用 α_s 及 β_c 转变的损耗模量峰值, $E''_{\max}(\alpha_s)$ 及 $E''_{\max}(\beta_c)$ 对结晶度 x 作图如图 2。 $E''_{\max}(\alpha_s)$ 及 $E''_{\max}(\beta_c)$ 与 x 接近线性关系, 将此二直线外推至 $x = 100\%$ 时 $E''_{\max}(\alpha_s) = 0$ 而 $E''_{\max}(\beta_c) \neq 0$, 证实了高柳的结果, 即 α_s 转变是 PET 的 A 区分子链段的

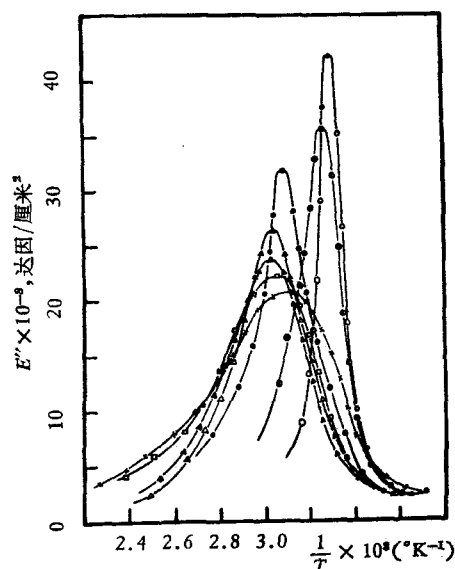


图4 结晶对 PET 纤维 $E'' - \frac{1}{T}$ 曲线的影响

松弛运动, 而 β_c 转变则可认为是 A' 区和 A 区链段的局部扭转运动所引起, 因为运动单元比较小, 转变温度与结晶度无关。而 α_s 转变的运动单元较大, 转变温度强烈地依赖于结晶度。若按照两相结构模型的概念, 将结晶视为物理交联, 导出结晶度与玻璃化转变温度的关系为^[11] $T_g = T_{g_0} + C \frac{x}{1-x}$ 。但实验结果 (图 3) T_g 对 $\frac{x}{1-x}$ 的图并非直线, 显然与上式不符。

为了讨论结晶对 PET 聚集态分子运动的影响, 将 α_s 转变区的实验结果用 E'' 对 $\frac{1}{T}$ 作图 (图 4)。根据线性粘弹性理论及时温变换原理, 图 4 粗略地相当于 PET 在玻璃化转变区域的松弛时间谱。由图 4 可知, 结晶使 PET 松弛谱向长松弛时间区域位移, 并使松弛时间分布变宽, 与高柳^[8] 等用应力松弛法测得的 PET 松弛时间谱大致相

符。由于在 α_a 转变区内模量变化较大, 在 $E'' - \frac{1}{T}$ 曲线上各点的测试频率不同, 所得曲线并非完全与松弛谱相当, 不宜作定量讨论。

表 2 结晶对 PET 纤维 α_a 及 β_c 转变的影响

试 样	结 晶 度 %	α_a 转变温度* °K	β_c 转变温度* °K	$E''_{\max}(\alpha_a)$ 达因/厘米 ²	$E''_{\max}(\beta_c)$ 达因/厘米 ²
1	0	~354 (124)	243 (306)	4.20×10^9	2.17×10^9
2	15	263 (108)	243 (315)	3.57×10^9	2.00×10^9
3	26	276 (166)	244 (369)	3.17×10^9	1.86×10^9
4	33	380 (106)	243 (329)	2.64×10^9	1.78×10^9
5	41	382 (121)	243 (282)	2.36×10^9	1.72×10^9
6	47	379 (145)	243 (319)	2.20×10^9	1.66×10^9
7	55	373 (188)	243 (323)	2.04×10^9	1.56×10^9

* 内耗峰值温度, 括弧内为内耗共振频率。

从损耗模量峰值估算 PET 的结晶度

按照结晶高聚物折迭链结构模型, 从结构的观点来定义和测定所谓“结晶度”有一定的困难, 晶区和非晶区很难明确划分。为了表征结晶高聚物的织态结构与一些宏观物理性能间的关系, 似乎用力学方法来测定结晶度具有更直接的意义, 高柳^[8]首先提出了这种可能性。按照他的力学模型和他所建议的方法, 非晶区 A 的体积分数可用 $E''_{\max}(\alpha_a)$ 值与完全非晶态试样的 $E''_{\max}(\alpha_a)$ 值的比值表示

$$E''_{\max}(\alpha_a)/E''_{\max}(\alpha_a, x=0) = A \quad (1)$$

同理, $E''_{\max}(\beta_c)$ 与完全非晶态试样的 $E''_{\max}(\beta_c)$ 之比值则应为非晶区 A 的体积分数与晶区缺陷部分 A' 体积分数之和

$$E''_{\max}(\beta_c)/E''_{\max}(\beta_c, x=0) = A + A' \quad (2)$$

而晶区的体积分数则为

$$C = 1 - A - A' \quad (3)$$

从表 2 的实验结果

$$E''_{\max}(\alpha_a, x=0) = 4.20 \times 10^9 \text{ 达因/厘米}^2$$

$$E''_{\max}(\beta_c, x=0) = 2.17 \times 10^9 \text{ 达因/厘米}^2$$

由各试样的 α_a 及 β_c 转变损耗模量峰值计算得到 PET 的 A, A', C 各区域的体积分数列于表 3。表 3 的实验结果说明由密度法所测得的结晶度基本上反映了晶区 (C) 与晶区缺

表 3 由损耗模量峰值计算 PET 的“结晶度”

从密度测得的结晶度 $x, \%$	A, %	A', %	C, %	A' + C, %
0	100	0	0	0
15	85	7	8	15
26	75	10	15	25
33	63	19	18	37
41	56	24	20	44
47	52	25	23	48
55	48	25	27	52

陷(A')部分的总和,证实了高柳所得到的结果也适用于纤维试样。

拉伸取向对 PET 纤维分子运动的影响

图 5 为经拉伸后 PET 纤维动态力学温度谱,图中符号列于表 4。模量和出现 α_a 内耗

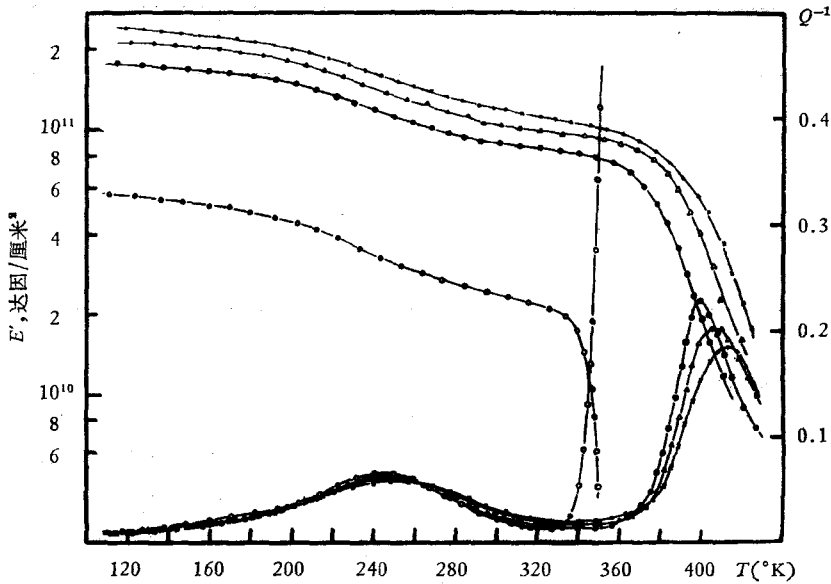


图 5 拉伸对 PET 纤维动态力学温度谱的影响

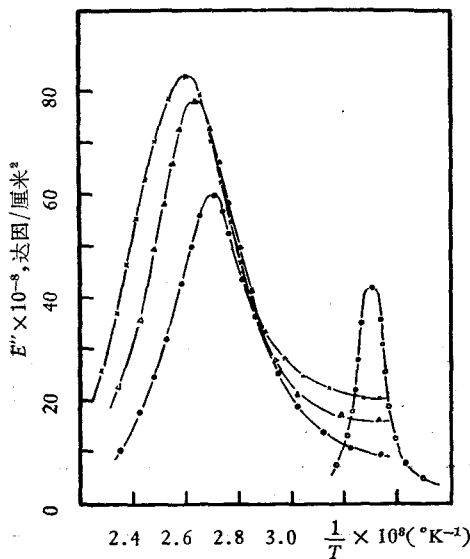


图 6 拉伸对 PET 纤维 $E'' - \frac{1}{T}$ 曲线的影响

峰的温度均随拉伸比的增大而显著地增高,出现 β_c 内耗峰的温度仅随拉伸比的增加略微移向高温,上述结果说明 PET 的冷拉主要改变了非晶区分子链间的相互作用。PET 纤维拉伸取向对 $E'' - \frac{1}{T}$ 的影响如图 6,与图 4 中 $E'' - \frac{1}{T}$ 曲线形状的比较可以看出拉伸对 PET 松弛谱的影响与结晶对松弛谱的影响是不相同的。

表 4 拉伸取向对 PET 纤维 α_a, β_c 转变区的影响

拉伸比	符号 (图 5, 6)	α_a 转变* 温度 °K	β_c 转变* 温度 °K
1	○	354 (124)	243 (306)
3.6	●	400 (230)	248 (357)
4.8	△	408 (168)	251 (320)
6.1	×	413 (167)	256 (343)

* 内耗峰值温度,括弧内为内耗峰共振频率。

摘 要

用声频共振法在 100—430°K 温度范围内研究了结晶及拉伸取向对 PET 纤维分子运动的影响。在研究的温度范围内 PET 出现两个转变, 243°K(β_c), 354—383°K(α_a)。拉

伸使 α_a 转变显著移向高温, 而 β_c 转变基本上不随拉伸比改变, 这说明 PET 纤维的拉伸主要改变了非晶区分子链间的相互作用。

根据高柳的力学模型及建议的方法从 α_a 及 β_c 转变的损耗模量峰值计算了 PET 的“结晶度”, 说明用密度法测得的结晶度反映了晶区与晶区缺陷部分的总和。

参 考 文 献

- [1] T. Kawaguchi, J. Polymer Sci. **32**, 417(1958).
- [2] M. Yoshino, M. Takayanagi, J. Soc. Testing Materials (Japan) **8**, 303 (1959).
- [3] G. Farrow, J. McIntosh, I. M. Ward, Makromol. Chem. **38**, 147 (1960).
- [4] J. Bateman, R. E. Richards, G. Farrow, I. M. Ward, Polymer **1**, 63 (1960).
- [5] I. M. Ward, Trans. Faraday Soc. **56**, 648 (1960).
- [6] S. Saito, T. Nakajima, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 93 (1959).
- [7] K. H. Illers, H. Breuer, J. Colloid Sci. **18**, 1 (1963).
- [8] M. Takayanagi, Memoirs Faculty Engineering, Kyushu University **23**, 41 (1963).
- [9] П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомол. Соед. **2**, 590(1960).
- [10] C. W. Bunn, J. Polymer. Sci. **16**, 323 (1955).
- [11] 植松淑子, 高分子化学(日本) **17**, 222 (1960).
- [12] 漆宗能, 高分子通讯 **4**, 81 (1960); 漆宗能, 李远航, 中国科学技术大学学报 **1**, 261 (1965).

EFFECTS OF CRYSTALLIZATION AND ORIENTATION ON THE MOLECULAR MOTION IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRE

CHI TSUNG-NAN, LI SHU-FA AND CHIEN JEN-YUAN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The dynamic mechanical properties of polyethylene terephthalate (PET) monofilament samples with different crystallinity and draw ratio were determined over 100 to 430°K using the vibrating reed method. In this temperature range two internal friction peaks were observed at 243°K (β_c) and 354—383°K (α_a). The β_c and α_a peaks were shown to be influenced by the variation of crystallinity. From the view point of Takayanagi's mechanical model of crystalline polymers, the β_c absorption may be attributed to the local twisting motion of the molecular chains in the frozen noncrystalline phase and in the defective region within the crystalline phase, and the α_a absorption to the translational motion of the segments in the noncrystalline region.

The temperature of the α_a peak increases with increasing draw ratio, while the β_c peak remains unchanged. This suggests that the stretching of PET fibre would mainly change the interchain interactions in the noncrystalline region.

Takayanagi's method of determining the crystallinity of PET samples from the loss moduli of β_c and α_a peaks was confirmed for the fibre samples.