

聚(对羟基苯甲酸/6-羟基萘-2-酸)纤维 结晶结构的研究*

肖 长 发

(天津纺织工学院材料科学系 天津 300160)

摘 要 用X-射线衍射和热分析的方法对聚(对羟基苯甲酸/6-羟基萘-2-酸)共聚芳酯纤维结构及其在热处理过程中的变化进行了研究。结果表明, 尽管沿分子链方向共聚单体呈无规分布, 但共聚组分仍能形成共晶, 纤维具有一定的空间规整性。经强化热处理后, 纤维结晶结构发生了变化。

关键词 聚(对羟基苯甲酸/6-羟基萘-2-酸)共聚芳酯, 纤维结构

聚(对羟基苯甲酸/6-羟基萘-2-酸)(HBA/HNA)是由对乙酰氧基苯甲酸和6-乙酰氧基-2-甲酸萘反应而成的一种较典型的刚性共聚芳酯, 它在熔融状态下显示出向列型液晶的性质, 因此可以采用熔融液晶纺丝的方法制取高强、高模纤维^[1,2]。

通常, 不规则的化学或几何结构必将影响大分子的聚集态结构。与柔性大分子相比, 刚性大分子空间运动的自由度小, 大分子不易调整构象。在HBA/HNA共聚芳酯广角X-射线衍射(WAXD)图的子午线和赤道线以及赤道线附近的层线上可观察到较强的衍射。对子午线衍射点进行解析的结果表明, 共聚组分沿分子链方向以共价键方式呈无规状联结^[3~5]。然而, 在这种无规共聚物中也存在某些三维有序的堆砌结构, 适当条件下, 其结晶程度可以达到60%以上^[6,7]。

我们利用熔融液晶纺丝的方法纺制了HBA/HNA共聚芳酯纤维。本文利用WAXD和差示扫描量热(DSC)法对纤维结构及其在热处理过程中的变化进行了分析和讨论。

1 实验方法

使用日本可乐丽公司产HBA/HNA共聚芳酯, HBA含量约75(mol)%, 用常规熔体纺丝方法纺丝成形。所得初生纤维的纤度5.5dtex、强度10.6cN/dtex、模量499cN/dtex、伸长2.21%。在油浴中对纤维进行不同程度的热处理, 室温下自然冷却, 洗净, 室温干燥。

用理学D-1A X-射线衍射仪测定试样的衍射强度。用东芝XC-40H X-射线摄像装置摄取WAXD衍射图, 试样与相机之间的距离用硅粉校正。CuK α 靶, Ni过滤器。用日本精工电子工业公司产DSC装置进行试样的热分析, 升温速率15℃/min。

2 结果与讨论

由于HBA/HNA共聚芳酯具有向列型液晶的性质, 因此纺丝过程中, 刚性大分子

* 1994-01-11收稿; 1994-05-16修稿

在喷丝孔道中剪切流动时表现出很强的流动取向效应, 而解取向作用很弱, 大分子沿纤维轴向呈近乎伸直的状态, 有很强的单轴取向性. 与共聚物相比, 纤维大分子的聚集状态发生了很大变化. 图 1 为 HBA /HNA 共聚芳酯初生纤维的 WAXD 及其示意图. 可以看出, 在子午线方向出现 $d=0.677$ 、 0.307 和 0.209nm 三个衍射, 在赤道线方向出现 $d=0.448$ 、 0.257 以及比较弥散的 0.320nm 衍射, 另外在第一层线方向还可观察到 $d=0.316\text{nm}$ 衍射.

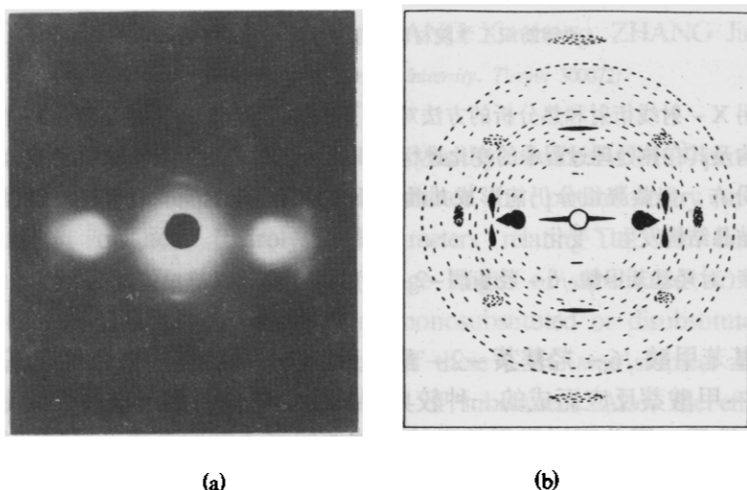


Fig.1 WAXD pattern of as-spun HBA /HNA copolyester (a) and scheme of the (b)

子午线的三个衍射沿着垂直于子午线方向逐渐扩展成弧状, 表明沿分子链方向大分子有序排列的程度很低. 赤道线及第一层线的几个衍射表明, 在垂直于分子链的两个方向上存在着某种程度的有序结构.

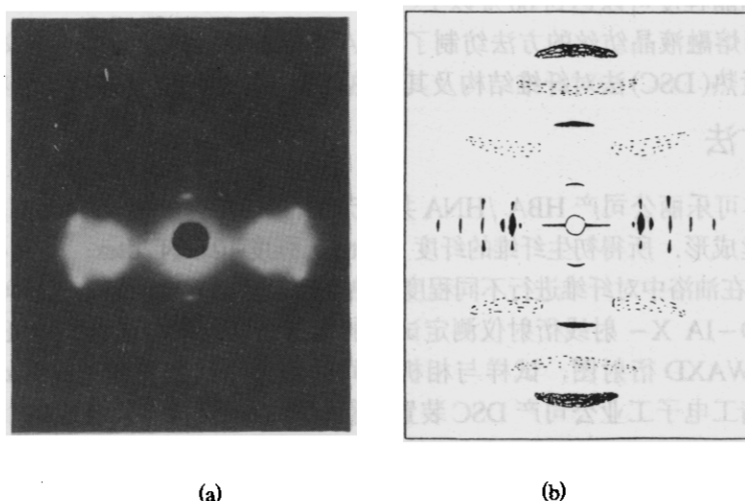


Fig.2 WAXD patterns of HBA /HNA copolyester fiber annealed at $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 40h. (a) and scheme of the WAXD pattern (b)

为了比较深入地研究纤维的结构特点, 在热油浴中对纤维进行 $100 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 40h 的热处理。在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理试样的 WAXD 图上, 几乎看不到纤维结构变化的迹象; $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理的试样, $(hk0)$ 面反射由弧状向点状转变, 面间距(d_{hk0})也发生了变化, 与初生纤维相比, 大分子在空间排列的三维有序性增强。如果进一步强化热处理条件, 则纤维 WAXD 图发生较明显的变化。如图 2 所示, 经 $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 40h 处理后, 分别在纤维 WAXD 图的赤道线方向出现六个、子午线三个以及第一层线两个衍射。忽略低角度一侧的微弱衍射, 用赤道线方向的几个衍射进行了晶胞参数的计算。结果表明, HBA/HNA 共聚芳酯纤维结晶属斜方晶系, 晶胞参数: $a=0.792\text{nm}$, $b=0.552\text{nm}$, $c=1.354\text{nm}$ (纤维轴), $Z=2$ (单位晶胞内结构单元数)。

由于只出现偶数的子午线(001)面反射, 所以可以认为纤维大分子呈 2_1 螺旋构象, 而取(002)面间距的两倍为晶胞 c 轴(纤维轴)的长度。由表 1 看出, 实测的面间距与基于上述晶胞参数计算得到的数值非常接近。另外, 实测的密度 $\rho_{\text{obs}}=1.43\text{g}/\text{cm}^3$, 而计算值 $\rho_{\text{cal}}=1.47\text{g}/\text{cm}^3$, 二者也比较接近。

Tab.1 Observed and calculated lattice spacings of HBA/HNA copolyester fibers annealed at $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 40h

Reflection index(hkl)	Relative intensity	Observed spacing(nm)	Calculated spacing(nm)	Position
100	—	—	0.792	
200	s	0.396	0.396	Equator
010	—	—	0.552	
020	w	0.268	0.276	Equator
110	vs	0.453	0.453	Equator
210	m	0.319	0.322	Equator
213	vw	0.265	0.262	Equator
310	vw	0.234	0.238	Equator
111	m	0.428	0.430	1st layer line
211	m	0.315	0.313	1st layer line
002	s	0.677	0.677	Meridian
004	m	0.307	0.339	Meridian
006	w	0.209	0.226	Meridian

* s=strong, m=medium, w=weak, v=very

在热处理过程中, HBA/HNA 共聚芳酯纤维子午线(001)三个面反射的强度和位置几乎不发生变化, 进一步说明子午线上的衍射主要取决于共聚单体的比率^[9]。HBA 和 HNA 均聚物的结晶都属于斜方晶系, 每个晶胞中含有两个单体单元^[8,9]。可见, HBA/HNA 共

聚芳酯纤维的结晶不是由 HBA 和 HNA 两种均聚物结晶混合而成的所谓“混晶”，而是一种较典型的共晶结构。

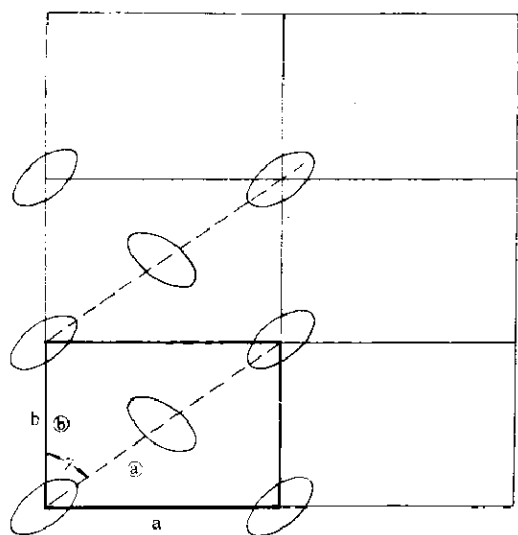


Fig.3 Unit cells of HBA/HNA copolyester fibers

Solid line: orthorhombic unit cell; Broken line: monoclinic unit cell

虽然子午线衍射点的位置几乎不因热处理而变化，但 HBA/HNA 共聚芳酯纤维赤道线方向的衍射发生了明显的变化。265℃ 以上长时间热处理试样的 WAXD 图上，在最强的 (110) 面反射 ($d=0.453\text{nm}$) 的内侧出现了较弱的 $d=0.556\text{nm}$ 衍射。这个衍射用上述的斜方晶胞模型不能进行晶面参数的标定，因为面间距 0.552nm 的晶面与斜方晶系的 (010) 对映，根据抵消法则，不应出现这一衍射。但如图 3 (点线) 所示，假设如下单斜晶胞参数： $a=0.967\text{nm}$ ， $b=0.554\text{nm}$ ， $c=1.354\text{nm}$ ， $\gamma=55.03^\circ$ ， $Z=2$ ，则所有面反射都能进行指数标定。表 2 列出 300℃ 热处理 40h 试样晶面指数的观测值和利用上述两种模型得到的

计算值。图 4 是相应的倒易点阵示意图。

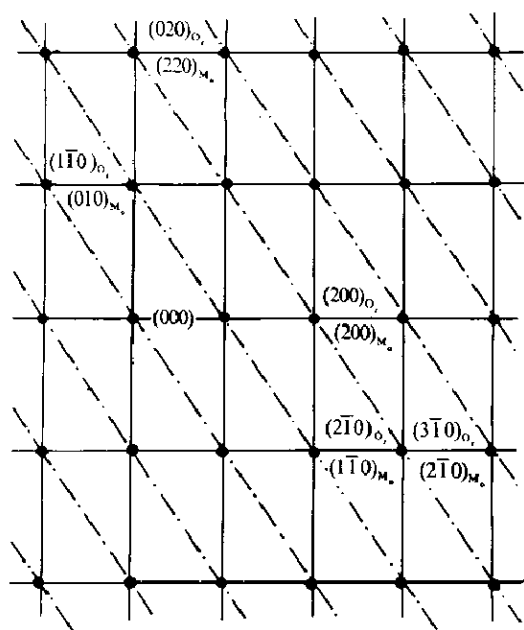


Fig.4 The reciprocal lattice of orthorhombic and monoclinic unit cell of HBA/HNA copolyester fiber annealed at 300℃ for 40h

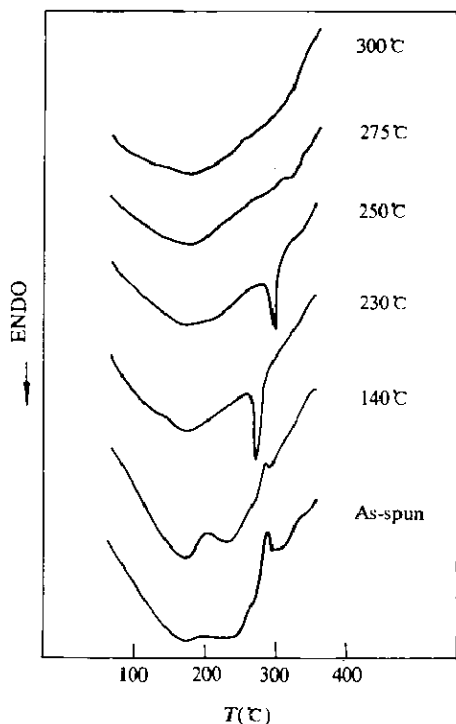


Fig.5 DSC curves of HBA/HNA copolyester fibers

Tab.2 Observed and calculated lattice spacings of HBA /HNA copolyester fibers annealed at 300 °C for 40h

Reflection index (hkl)		Relative intensity		Observed spacing (nm)		Calculated spacing (nm)	
Ortho. Mono.		Ortho. Mono.		Ortho. Mono.		Ortho. Mono.	
100	100	—	—	—	—	0.786	0.786
200	200	s	s	0.393	0.393	0.393	0.393
010	010	—	vs	—	0.454	0.556	0.454
020	020	w	—	0.269	—	0.278	0.227
110	1T0	vs	m	0.454	0.320	0.454	0.319
210	110	m	m	0.320	0.556	0.321	0.556
213	1T3	vw	vw	0.263	0.263	0.262	0.262
310	2T0	vw	vw	0.235	0.235	0.237	0.237
220			w		0.270		0.278
111	011	m	m	0.427	0.427	0.430	0.430
211	1T1	s	s	0.313	0.313	0.312	0.312
002	002	s	s	0.677	0.677	0.677	0.677
004	004	s	s	0.308	0.308	0.339	0.339
006	006	s	s	0.209	0.209	0.226	0.226

* Orth. = Orthorhombic, Mono. = Monoclinic

由以上结果可知, 随着热处理的进行, HBA /HNA 共聚芳酯纤维的晶型发生了变化。对 HBA /HNA 共聚芳酯纤维进行热分析的结果表明, 在初生纤维以及 140 °C 以下热处理试样的 DSC 谱图上, 于 280 °C 附近出现放热峰。230 ~ 265 °C 处理试样的谱图上, 放热峰基本消失, 吸热峰的位置向高温一侧漂移, 形状亦随热处理温度升高而钝化, 峰面积减小。在 275 °C 以上处理试样的谱图上已观察不到明显的吸热峰(见图 5)。

就均聚物而言, 一般随着热处理条件的强化, 材料结晶结构的缺陷减少, 微晶体尺寸增大, 所以热分析谱图上的吸热峰变陡并向高温一侧漂移。而对于 HBA /HNA 共聚芳酯, 初生纤维的结晶基本处于取向无定形状态。随热处理的进行, 在垂直于结晶 c 轴(纤维轴)的两个方向上, 大分子的空间排列状态趋于规整化, HBA 和 HNA 两种组分形成共晶, 结晶度随热处理温度升高而趋于增大。在 230 °C 左右处理试样的热谱图上, 吸热峰最陡, 结晶度最大。在 230 ~ 250 °C 左右, 共聚芳酯大分子由共晶状态逐步向 HBA 序列富集的状态转变, 所以因结晶熔融而形成的吸热峰逐渐变得弥散或钝化。从晶胞参数的变化(表 1、表 2)也可看出, 随热处理温度升高, 纤维的晶胞 a 轴变短, b 轴变长, 即共聚芳酯纤维的结晶向接近于 HBA 均聚物结晶结构的方向转变, 因此熔点亦随之向高温一侧移动(HBA 均聚物熔点 343.5 °C)。由以上讨论可知, 对共聚芳酯初

生纤维进行适当的热处理, 对于完善纤维结构是必要的。

参 考 文 献

- [1] Cheng S Z D. *Macromolecules*, 1988, **21**: 2475
- [2] Troughton M J, Davies G R, Ward I M. *Polymer*, 1989, **30**: 58
- [3] Gutierrez G G, Chivers R A, Blackwell J, *et al.* *Polymer*, 1983, **24**: 937
- [4] Chivers R A, Blackwell J, Gutierrez G A. *Polymer*, 1984, **25**: 435
- [5] Blackwell J, Gutierrez G A, Chivers R A. *Macromolecules*, 1984, **17**: 1219
- [6] Butzbach G D, Wendorff J H, Zimmermann H J. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1985, **6**: 821
- [7] Butzbach G D, Wendorff J H, Zimmermann H J. *Polymer*, 1986, **27**: 1337
- [8] Lieser G. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1983, **21**: 1611
- [9] 加藤康夫, 山下佑彦. 纤维学会志, 1987, **43**: 449

STUDY ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF P-HYDROXBENZOATE / 2-HYDROXY- 6-NAPHTHOIC ACID COPOLYESTER FIBER

XIAO Changfa

(Department of Materials Science, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160)

Abstract The structure of p-hydroxybenzoic acid and 2-hydroxy-6-naphthoic acid copolyester (HBA / HNA) fiber was studied by means of wide-angle X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Highly oriented HBA / HNA fibers were annealed at 100 ~ 300 °C for 40h. The results showed that the cocrystallization of the comonomers took place in spite of their random distribution along the molecular chain of the HBA / HNA copolyester fibers. The unit dimensions of the fibers show a change with annealed temperature, which can be associated with a transformation from an orthorhombic to monoclinic unit cell.

Key words p-Hydroxbenzoate / 2-hydroxy-6-naphthoic acid copolyester, Fiber structure