

对苯二甲酸乙二酯-癸二酸乙二酯 共聚物纤维的超分子结构研究*

董思忠 胡恒亮 曹振林 穆祥祺

(天津纺织工学院纺化系, 天津)

摘 要

用广角和小角X射线散射技术测定了聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 纤维及其与不同含量的癸二酸乙二酯 (ES) 的无规共聚酯纤维的结晶度、晶区取向度、晶粒尺寸和长周期等超分子结构参数。考查了它们的 DSC 和动态力学行为。结果表明, 一维两相结构模型不适应于本文的聚酯纤维结构体系。Prevorsek 的三相模型加以适当改进后, 可以较满意地解释实验现象。

关键词 共聚酯纤维、聚对苯二甲酸乙二酯-癸二酸乙二酯共聚物、X射线衍射、超分子结构

以脂肪族二元酸和二元醇作为涤纶化学改性的第三组分, 形成的无规或嵌段共聚酯可以改善纤维对分散染料的可染性^[1]。Edgar^[2]、Jackson^[3]及鹿岛等^[4,5]先后研究了它们的玻璃化转变、熔融和结晶行为。基于上述工作, 有必要对成纤共聚酯超分子结构进行研究。本文以 PET-ES 共聚酯纤维为样品, 采用 WAXD 和 SAXS 技术测定了它们的超分子结构参数, 并结合其 DSC 曲线及动态力学行为, 探讨了它们的超分子结构。

实 验 部 分

1. 样品

聚酯切片 ES 含量分别为 0、5、10、15 mol%。经熔融纺丝, 卷绕速度 400 m/min, 拉伸比 4.023 倍。然后在 130℃ 定长热处理 1 小时, 室温冷却, 得到半结晶样品。无定形样品由纺丝机挤出后未经卷绕的无油丝。

2. 实验方法

1. 结晶度: 当不考虑晶格畸变的影响, 对于各向同性均聚体系, 其 WAXD 方法的结晶公式为

$$X_c = \int I_c(2\theta) \sin \theta \sin 2\theta d2\theta / \int I(2\theta) \sin \theta \sin 2\theta d2\theta^{[6]}$$

$I(2\theta)$ 、 $I_c(2\theta)$ 分别表示样品总的衍射强度和晶区部分的衍射强度, θ 为 Bragg 角。对于本共聚体系, 由于晶区和非晶区化学组成的差异而产生结晶度计算的偏差很小 ($<0.6\%$), 因此不对该式修正。晶区和非晶区衍射强度的分离是采用粉末透射谱和赤道分峰的非晶

* 1984 年 12 月 24 日收到。

衍射峰形,在 $2\theta < 14^\circ$ 处进行两谱归一^[7]. 实验使用 Rigaku D/max-r/A 多晶衍射仪, CuK_α 射线, Ni 滤波和 PHA 单色化. 管压 40 kV, 管流 120 mA, 狭缝 $DS = 1/6^\circ$, $RS = 0.6 \text{ mm}$, $SS = 1^\circ$. 扫描区间 $6^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$. 收集的强度均经空气散射, 偏振因子、Compton 散射和吸收的校正.

DSC 结晶度 X_{DSC} 是用样品的熔融热 ΔH_f , 从公式 $X_{DSC} = \Delta H_f / \Delta H_\infty$ 得到. ΔH_∞ 为 $334 \text{ cal/g}^{[8]}$. 仪器为 Perkin-Elmer 的 DSC-2C 差示扫描量热仪. 热量和量程经高纯铂校正. 样量 $8 \pm 0.3 \text{ mg}$. 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$. 氮气保护.

密度结晶度的测定采用了四氯化碳-正庚烷密度梯度管. 晶区密度采用 $\rho_c = 1.455 \text{ g/cm}^3$, 非晶区密度为实测值. 计算式为:

$$X_D = \rho_c(\rho - \rho_a) / \rho(\rho_c - \rho_a)$$

2. 晶区取向度: 采用 Gupta 方法^[9,10], 通过 $\bar{1}05$ 方位角扫描, 由下式给出取向因子 f_c .

$$f_c = (1/2)(3\langle \cos^2 \phi_{105,z} \rangle / \cos^2 \zeta - 1)$$

其中 $\langle \cos^2 \phi_{105,z} \rangle$ 是 $\bar{1}05$ 晶面法线与纤维轴夹角 ϕ 的均方余弦.

$$\langle \cos^2 \phi_{105,z} \rangle = \int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi / \int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi$$

ζ 是 c 轴与 $\bar{1}05$ 晶面法线的夹角 $\zeta = 9.8^\circ$. $I(\phi)$ 为衍射强度, 由双 Gauss 函数拟合分峰得到.

3. 晶粒尺寸: 由 Sherrer 公式给出

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta_{hkl}$$

其中 β 为半高宽, $k = 0.89$. ($\bar{1}05$) 衍射接收采用断面反射; (100) 和 (010) 衍射采用赤道反射, 进行拟合分峰得到半高宽. 峰形函数采用 Gauss-Cauchy 组合函数^[11].

4. 长周期: 是以 SAXS 曲线的最大强度的位置, 根据 Bragg 公式得到. 强度经空气散射和吸收的校正. 1—4 狭缝分别为 0.08、0.06、0.1、0.4 mm.

5. 动态力学试验: 是在 Toyo Baldwin DDV-II-EA 型粘弹仪上进行. 频率 11 Hz, 升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

结 果 与 讨 论

从 PET-ES 纤维的 X 射线底片衍射点位置, 说明晶区部分仍由 PET 链段组成, 与前人工作一致^[2,12]. 又由于 PET 与 PES 晶形差异较大, 不能形成同晶结构, 因此其晶区结构参数仍采用 PET 的数据. 各样品超分子结构参数结果见表 1.

结晶度随 ES 含量增加均减小. 这与其它体系 PET 共聚酯的结果是一致的^[2,4,5,13]. 晶区取向度随 ES 含量增加稍有减小. 这种趋势是可理解的——由于 ES 链段的引入, 使束缚晶区的非晶分子的柔性增加, 导致晶区取向减小.

由于得不到 001 衍射点, 而 $\bar{1}05$ 与 001 晶面夹角仅为 9.8° , 因此 D_{105} 可作为晶片厚度讨论. 随 ES 含量增, D_{100} 和 D_{010} 明显增大, 而 D_{105} 稍有减小. 为分析这一现象, 假定 ES 链段均匀分布在 PET 大分子链中, 那么两个单元之间的 PET 链段的数均长度 $\bar{\xi}_n = \xi_0 X_A / (1 - x_A)$. X_A 为 PET 的克分子分数; ξ_0 为 c 轴长度, $\xi_0 = 10.75 \text{ \AA}$. 在 ES 含量 5—15% 的情况下, $\bar{\xi}_n$ 分别为 204、97 和 $61 \text{ \AA}$. 该值比实际测得的纯 PET 的 D_{105}

表 1 PET-ES 纤维一些超分子结构参数

ES 含量 (mol%)		0	5	10	15
结 晶 度	X 光法 (X_c)	37.8	34.1	30.7	26.9
	DSC 法 (X_{dsc})	40.2	35.7	30.3	24.3
	密度法 (X_d)	42.8	36.7	32.1	29.4
取向度 (f_c)		0.985	0.978	0.937	0.968
晶 粒 尺 寸	(100)($\text{\AA}$)	30.7	33.6	35.9	38.4
	(010)($\text{\AA}$)	41.7	46.2	50.5	54.8
	(105)($\text{\AA}$)	52.1	50.9	49.7	48.5
晶粒体积 ($\text{\AA}^3$)		78639	93159	106235	120331
长周期 ($\text{\AA}$)		112.5	108.4	103.9	101.6
纤维密度		1.3850	1.3716	1.3592	1.3480
熔点($^{\circ}\text{C}$)		261	250	239	229
玻璃化转变($^{\circ}\text{C}$)		134	111	85	63
无定形密度		1.3370	1.3275	1.3181	1.3095

52 $\text{\AA}$ 还大。说明在该处理条件下 ES 含量对晶片厚度不会有很大影响。另一方面,由于 ES 链段的加入使分子链柔性加大,有利于晶体的横向生长。使晶粒的横向尺寸加大。这种结晶度减小,晶粒增大的结构势必有利于染色性能的改善^[15]。

扣除空气杂散射的 SAXS 曲线如图 1。对合成纤维的超分子结构分析,常采用一维两相模型^[13]。晶片厚度 D_{105} 和长周期 L 及密度参数可得一维模型的结晶重量分数

$$X_{\text{SAXS}} = \frac{D_{105}}{L} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_c(D_{105}/L) + (1 - D_{105}/L)\rho_a}$$

用该式算出 ES 含量 0—15% 样品的 X_{SAXS} 分别为 48%、49.2%、50.3%、50.4%。这与实际测到的相差太远。因此,认为该结构模型不适于本体系。Prevorsek^[14] 曾提出三相纤维结构模型如图 2。该结构是晶区和非取向无定形组成的微纤,分布在高度取向的无定形分子链“第三相”中。利用这一模型,用 W_c 、 W_a 和 W_m 分别示样品的晶区、非晶区无定形区和“第三相”的重量,则“第三相”的重量分数应为:

$$X_m = \frac{W_m}{W_c + W_a + W_m} = 1 - \frac{W_c/(W_c + W_a + W_m)}{W_c/(W_c + W_a)} = 1 - \frac{X_c}{X_{\text{SAXS}}}$$

非取向无定形分数为 $X_a = 1 - X_c - X_m$, 对于 ES 含量 0—15% 样品的 X_a 分别为 40.3%、35.2%、30.3%、26.5%。但当考查样品的子午衍射谱时(如图 3),非取向无定形的衍射强度,随 ES 含量增加明显提高。这正与计算的 X_a 规律相反。说明在微纤之间的区域内,并非完全由取向大分子链组成。其中也存在相当数量的非取向无定形分子链。并且随 ES 含量的增加而增加。

从图 2 可看到,随 ES 含量增加 SAXS 的积分强度明显提高。这与 Fakirov^[13] 的结果是一致的。这主要是在结晶过程中,更多的 ES 链段挤到无定形区,使非晶区密度减小,从而使晶区和无定形区之间密度差增大。比较 SAXS 曲线接近原点部分,ES 含量越大中心散射越小。说明纤维远程密度分布随 ES 含量的增大而更趋于均一。另外,随 ES

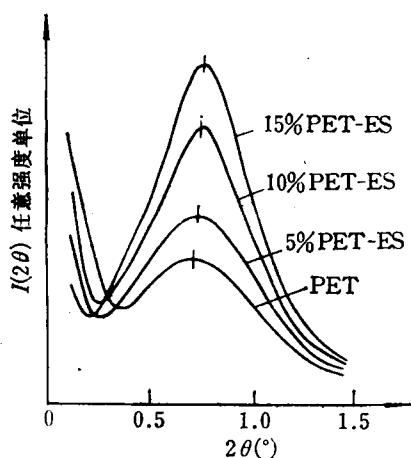


图1 各种含量 PET-ES 纤维的 SAXS 曲线

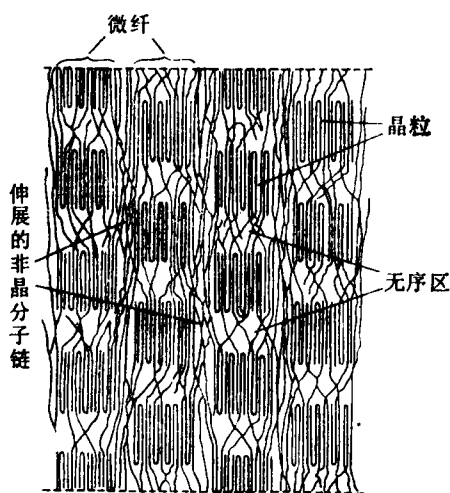


图2 PET 纤维三相模型

含量增加 SAXS 散射峰的半高宽减小。说明随 ES 含量增加长周期尺度分布变窄。

图4给出了不同组分的 PET-ES 纤维的 DSC 曲线。随 ES 含量增加,样品的熔融温度降低,熔融热减小,熔程加宽等现象,与其他类型非同晶无规共聚体系的 DSC 曲线结果类同^[13,16]。

图5是它们的动态力学谱图。 α 和 β 松弛的峰位 $\tan\delta$ 和峰高 $\tan\delta_{\max}$ 与 ES 含量的关系如图6和图7。对于 α 松弛已作为 T_g 列在表1中。关于 α 松弛, Ward^[17]曾认为是对应着无定形区中的亚甲基和羰基受阻转动的开始。从图6看 β 松弛与 α 松弛具有相同的下降趋势。考虑到结晶、取向、晶粒大小等因素对这两种松弛运动单元尺度影响的差别,那么这两种松弛温度

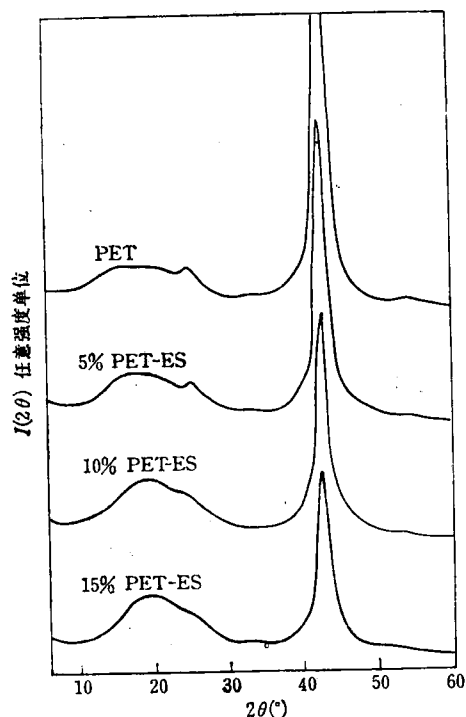


图3 PET-ES 纤维的子午衍射强度的比较

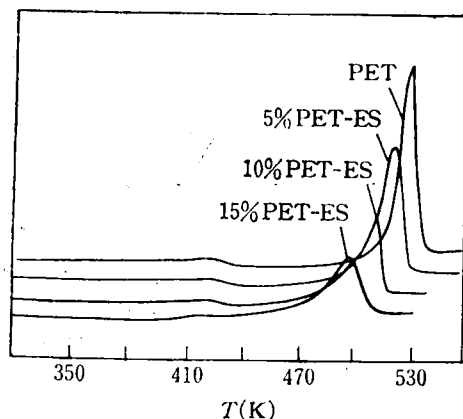


图4 PET-ES 纤维的 DSC 升温曲线

变化的幅度就基本一致。这与认为 β 松弛主要自非晶区的观点是一致的。Mehta 等^[10]使用红外光谱和化学降解研究了 PET 的 β 松弛。认为它对应无规折叠链的运动。Mockerlur 等^[11]在研究单轴拉伸取向时, 也得到相同的结果。这一结果正与本实验相一致。由于 ES 链段非结晶性, 牵制了分子轴向的晶粒生成, 但对折叠分子链横向发展结晶影响较小, 反之, 由于分子链柔性增大, 使得在热处理过程中, 无规折叠转化为折叠链结晶更易进行。因而晶粒体积增大, 而 β 峰由于无规折叠的减少而减小。

综上所述, 对于该共聚体纤维的超分子结构, 可初步认为 Prevorsek 模型中的微纤结构是存在的。这已由 SAXS 的明显周期性来说明。而微纤之间的基质 (matrix) 中除取向大分子外, 还存在大量的非取向无定形分子链, 其中包括无规折叠链。经过熔纺牵伸的纤维, 其结晶度很小, 主要是以大尺度的取向无定形分子, 非取向无定形及无规折叠链组成。经过定长热处理, 无规折叠倾向生成折叠链结晶。形成结晶时, 挤出在晶片上下两端的无定形链段与晶片交替排列, 表现出

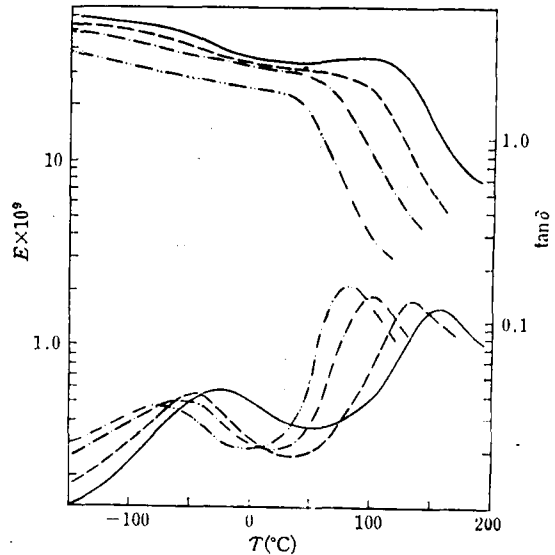


图 5 各 PET-ES 纤维的动态力学谱图

——PET; ---5%PET-TS; 10%PET-ES; -.-15%PET-ES

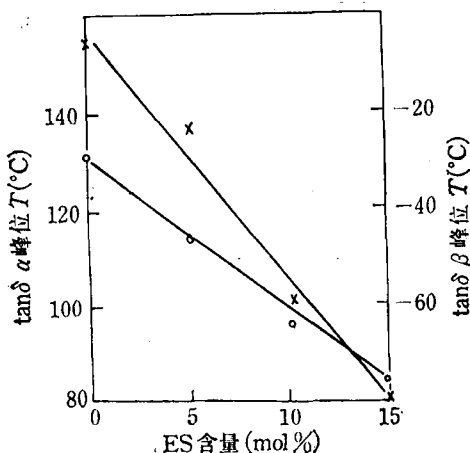


图 6 ES 含量与 $\tan \delta$ 的转变点 α 、 β 的关系

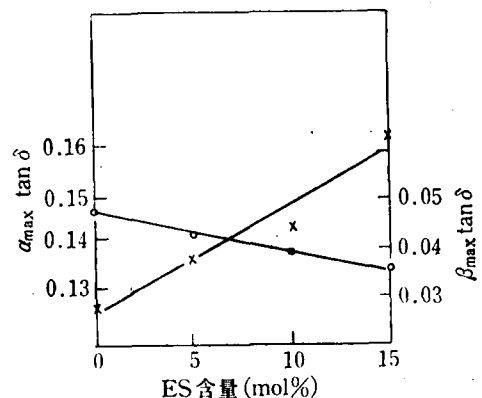


图 7 ES 含量与转变时峰高的关系

微纤结构。挤在晶片侧面的无定形与未能结晶取向大分子形成微纤的基质。由于纤维中 ES 链的影响, 随 ES 含量的增加, 有利于折叠链结晶, 不利于伸直链结晶, 无规折叠减少, 取向大分子链增加, 并且非取向无定形结构也增加。

致谢 本院程贞娟、安树林同志提供了样品。

参 考 文 献

- [1] Luigi Szegoe, *Adv. Polym. Sci.*, 1978, 31, 90.
- [2] Edger, O. B. and Elley, E., *J. Chem. Soc.*, 1952, 2633.
- [3] Jackson, J. B. *Polym.*, 1969, 10, 873.
- [4] 鹿岛俊弘、江藤国臣, 高分子论文集, 1980, 37, 567.
- [5] 鹿岛俊弘、江藤国臣, 高分子论文集, 1981, 38, 85.
- [6] Alexander, L. E. "X-Ray Diffraction in Polymer Science", John Wiley & Sons Ltd, New York (1969).
- [7] Linder, W. L., *Polymer*, 1973, 14, 9.
- [8] Mehta, A., Gaur, U. and Wandelich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 289.
- [9] Gupta, V. B. and Satish Kumar, *Text. Res. J.*, 1979, 49, 405.
- [10] Gupta, V. B. and Satish Kumar, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, 179.
- [11] Hindelch, A. H., *Polymer*, 1978, 19, 27.
- [12] Hackiboshi, M., Fukuda, T. and Kobayshi, S., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, 1969, B3, 525.
- [13] Fakirov, S., *Macromol. Chem. Phys.*, 1981, 182(1), 185.
- [14] Prevorsek, D. C., *J. Polym. Sci., Part. C*, 1971, 32, 343.
- [15] Dumbleton, J. H., Bell, J. B. and Murayama, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 2491.
- [16] Marrs, W., Peters, R. H. and Stiu, R. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1077
- [17] Ward, I. M., *Text. Res. J.*, 1961, 13, 650.
- [18] Mehta, R. E. and Bell, J. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 1793.
- [19] Mockelur, K. K. and Bell, J. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 1779.

SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLY (ETHYLENE) TEREPHTHALATE-Co-ETHYLENE SEBACATE FIBERS

DONG Sizhong, HU Hengliang, CAO Zhenlin and MU Xianqi

(Tianjin Textile Engineering Institute, Tianjin)

ABSTRACT

The effects of ethylene sebacate (ES) content (ranging from 0 to 15 mol%) on crystallinity, crystallite orientation, crystallite size and long period of annealed (fixed length in 130°C) PET-ES copolyesters fibers were studied by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and small-angle X-ray scattering (SAXS) methods, and differential scanning calorimetry curve and dynamic mechanical behavior were investigated.

The results show a significant decrease of the degree of crystallinity (X_c), the melting point (T_m), and the glass transition temperature (T_g) with increasing ES content. The crystallite volume increases, but the thickness of crystalline lamellae decreases with rise of the amount of ES in chain molecules. It is shown that the one-dimension two-phase model is not suitable for PET-ES copolymer. And it appears that all the experimental results in the paper can be explained by prevorseks "three-phase model" after some improvement.

Key words Copolyester fiber, Poly(ethylene terephthalate-Co-sebacate), X-ray diffraction, Supermolecular structure