

共聚酯型热熔粘结纤维结晶结构及其熔融行为*

赵家森 杨瑞玲 曹振林

(天津纺织工学院纺化系, 天津, 邮政编码: 300160)

摘 要

采用 DSC 与 WAXD 相结合的方法研究了两个系列的无规嵌段共聚酯型热熔粘结纤维的结晶结构并探讨了系列样品的熔融行为。实验表明, 以最低熔融温度为界, 可将样品分为两组, 每组只含一种可结晶单元的结晶。其结构与物理机械性质随该可结晶单元的加入量而有规律的变化。纤维的粘结性能则取决于非晶区结构, 非晶区分子链柔性增加, 会明显改善粘结效果。

关键词 共聚酯、热熔粘结纤维、结晶结构

热熔粘结纤维作为纤维状粘结剂, 正广泛应用于非织造物工业生产中。它对聚酯主体纤维具有熔点可调、熔融范围窄、稳定性高、粘结强度大、用量比例小等优点。所以对其结构与性能关系研究, 不仅有理论意义, 更利于该法的应用推广。国际上研究多致力于研制和应用^[1], 基础理论研究较少。作为无规共聚酯研究^[2,3]又难于涉及热熔粘结行为。特别是多元共聚酯热熔粘结纤维的复杂体系的研究报道较少。

共聚酯型热熔粘结纤维与热熔粘结剂不同, 成纤需要有适宜的结晶能力。为此我们合成并熔纺出二元及多元两系列共聚酯纤维试样, 对其结晶结构和熔融行为进行了对比研究, 并从链组成与结晶结构的关系上, 较明确地解释了系列样品出现的最低熔点现象。

样品制备及实验方法

1. 样品制备

(1) 合成

以对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和不同配比的 1,4-丁二醇 (BD)、1,6-己二醇 (HD) 为原料, 采用通常的酯交换和缩聚反应制备二元系列共聚酯。

在上述原料组成基础上, 再添加脂肪族长链等二羧酸组分 (使之占二酸总摩尔含量的 20%), 经酯交换、酯化、缩聚反应而得多元系列共聚酯。为便讨论还合成了 PBT (聚对苯二甲酸丁二酯) 和 PHT (聚对苯二甲酸己二酯) 等均聚物。

(2) 纺丝

分别将上试样剪碎, 在约 60℃ 下真空干燥 12 小时以上, 然后熔融挤压纺丝制得纤维试样。试样以己二醇占二醇总量的 mol% 编号(表 1)。

* 1990 年 8 月 3 日收到; 本工作得到天津市自然科学基金支持。

表 1 共聚酯样纺丝的原始参数及纤度

系 列	二 元 共 聚 酯						多 元 共 聚 酯					
试 样	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	AH ₁	AH ₂	AH ₃	AH ₄	AH ₅	AH ₆
二醇中己二醇 (mol%)	20	30	40	50	60	70	20	30	40	50	60	70
[η]*	1.069	1.282	1.075	0.822	0.908	0.826	1.086	0.914	1.016	0.984	1.002	0.826
CTMIN (秒)**	6	9	13	17	12	16	20	18	30	25	35	27
ν (米/分)	230	230	230	325	230	230	230	230	230	230	230	325
纤度 (dTex)***	5.18	5.79	5.76	1.74	5.18	4.70	6.05	4.86	5.57	5.50	5.46	1.52

* 溶剂为重量比 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶液、乌氏粘度计法(30℃±0.05℃);

** 熔体在室温下,从合成釜卸料孔喷出至刚变白的时间,称为最低结晶化时间;

*** 由定长切割的纤维束重量和丝条数目,经计算而得

(3) 制膜

将各纤维样剪碎,在试样熔点以上 20℃,一定压力下恒温 2 分钟,制得约 0.3 mm 厚的薄膜,脱膜后自然冷却。然后剪成合适大小,夹在两条 (20 × 150) 0.1mm 厚的聚酯(PET)薄膜搭接重叠部位处(图 1),亦在高于熔点 20℃ 一定压力下恒温 2 分钟,制得热熔粘结复合膜样。搭接部位总厚约为 0.3mm (该样供测粘结性能使用)。

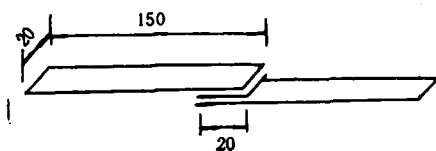


图 1 复合膜制样图

2. 实验方法

(1) 热分析

在温标、能量经标准物质钢校正的 Perkin-Elmer DSC-2c 差示扫描量热仪上进行 DSC 测试。以金坩锅作参比,氮气保护,升温速率 20K/分,取样量约 10mg。实验结果由联机的 Data Station 3500 微型计算机存储、处理。

(2) 广角 X-射线衍射测定 (WAXD)

使用 Rigaku D/max-rA 型衍射仪,光源为 Ni 滤波的 CuK α 射线,管压 40kV、管流 150mA。对各样品进行连续扫描。2 θ 范围 10°—35°。

(3) 力学性能测试

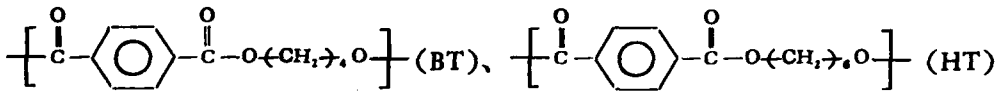
a) 各纤维一次拉伸试验在 YG001A 型单纤维强力仪进行。记录仪自动绘出其应力-应变($\sigma \sim \epsilon$)曲线。样品标距 20mm、最大量程 100CN,拉伸速率 60mm/min。

b) 共聚酯膜拉伸剪切强度数据,是用粘结复合膜样在 YG026 型强力测试机上测定的。样品夹距 100mm,拉伸速率 200mm/min。它可表征粘结纤维的粘结性能。

结 果 与 讨 论

1. 无规嵌段共聚酯纤维的结晶结构

二元系列样品,由合成原料组成和反应类型以及在纺丝条件下结晶,可推知其为无规嵌段共聚酯,即



结构重复单元,在大分子链上并非杂乱排列而是以 $-\text{BT}-_x-$ 、 $-\text{HT}-_y-$ 形式存在(x, y 值由原料中二醇配比决定)。图 2 给出其纤维试样赤道扫描的 WAXD 图,由各曲线衍射峰 2θ 值可知, H_2 、 H_3 与 PBT 属 α -型 PBT 结晶;而 H_5 、 H_6 、 H_7 则为另一种结晶,其各峰 2θ 值与三斜晶系的 PHT 结晶^[9]类似。PBT 结晶与 PHT 结晶更明显的区别是一层

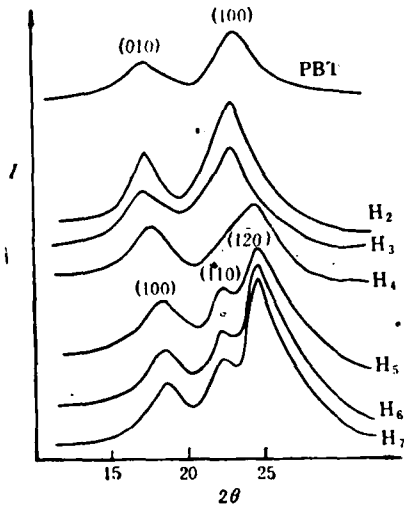
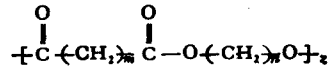


图 2 二元系列各样 WAXD 图(赤道线)

线第一衍射峰峰位的变化。PBT (011) 峰 2θ 值小于零层线第一衍射峰(010)的 2θ 值,而 PHT (111)峰 2θ 值则大于零层线(100)的 2θ 值。具体数据见表 2。 H_4 样只两个赤道峰,类似 PBT 结晶,但其峰位不同。与 H_2 和 H_3 赤道衍射迭加曲线的情况吻合,由此推知 H_4 可能是两种晶体共存的体系,又一层线衍射情况类 H_5 等,亦说明有 PHT 的贡献。

多元共聚酯系列更趋复杂,能够发生结晶的链段除上指出者外,尚有



等链段。其中 $m > 6$ 为所加长链脂肪族等二羧酸中的亚甲基数, n 为 4 或为 6。采用与上系列完全相同的制样方法,作相同的赤道线和一层线扫

描,结果发现两系列对应样品衍射曲线除峰形略窄外,两者十分相近。(衍射图略、数据见表 2)说明添加少量柔性二酸组分对体系结晶晶型没有影响。根据 Sherrer 公式由衍射峰宽度计算出晶粒尺寸。各样品计算结果列入表 2。由数据可知,在纺丝条件下结晶完善性无论在 PBT 结晶体系 (H_2 、 H_3 或 AH_2 、 AH_3),还是 PHT 体系 (H_5 、 H_6 、 H_7 或 AH_6 、 AH_7),均随另一组分增加而下降。显然这是共聚带来的内增塑作用的结果。BT 与 HT 柔性相近,但无论是 BT 加入 HT 中,还是相反,都使原可结晶单元连续长度缩短,这不利于晶粒成长。所以加入组分越多晶粒越小。相反多元系列中链柔性影响起主要作用。加入第三组分链段柔性越大,在相同的纺丝条件下越能提供有利的动力学条件,使晶粒长大。

2. 热分析

(1) 熔点与组成的关系

图 3(a) 为二元系列各样品 DSC 升温谱图。谱图为典型结晶高聚物的曲线,定义熔融峰对应的温度为熔点,可知样品熔点随样品中的己二醇含量增加,起初迅速下降而后缓慢上升, H_5 的熔点最低。多元共聚酯系列样品的熔点趋势与此相似见图 3(b),数据列入表 3。结合 WAXD 分析结果,分段处理熔点和组成关系,即 H_5 (或 AH_5) 前按 PBT 结晶处理,后按 PHT 结晶处理。利用 Flory 公式^[9]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R}{\Delta H_f} \ln x$$

(其中 x 为可结晶单元的摩尔分数)和 Baur 公式^[6]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R}{\Delta H_f} \left(\ln x - \frac{1}{p} \right)$$

表 2 纤维 WAXD 衍射峰位及晶粒尺寸

样品		(<i>hkl</i>)	(010)		(100)		(011)
		数据	2 <i>θ</i> (度)	<i>L</i> ₍₀₁₀₎ (nm)	2 <i>θ</i> (度)	<i>L</i> ₍₁₀₀₎ (nm)	2 <i>θ</i> (度)
PBT 结晶体系	PBT		17.1		23.5		15.8
	H ₂		17.05	4.822	23.4	3.28	15.8
	H ₃		17.1	3.386	23.9	2.77	15.6
	AH ₂		17.2	7.96	23.4	5.54	15.5
	AH ₃		17.1	4.68	23.9	2.51	15.3

样品		(<i>hkl</i>)	(100)		(110)	(120)	(111)
		数据	2 <i>θ</i> (度)	<i>L</i> ₍₁₀₀₎ (nm)	2 <i>θ</i> (度)	2 <i>θ</i> (度)	2 <i>θ</i> (度)
PHT 结晶体系	H ₄		17.4	3.316		24.7	18.8
	H ₅		17.8	3.318	22.8	25.0	18.8
	H ₆		17.8	3.805	22.8	24.9	18.9
	H ₇		17.8	3.805	22.7	24.9	18.8
	AH ₄		17.4	4.55		24.7	18.6
	AH ₆		17.8	5.493	22.4	25.0	18.7
	AH ₇		17.7	7.241	22.3	24.9	18.6

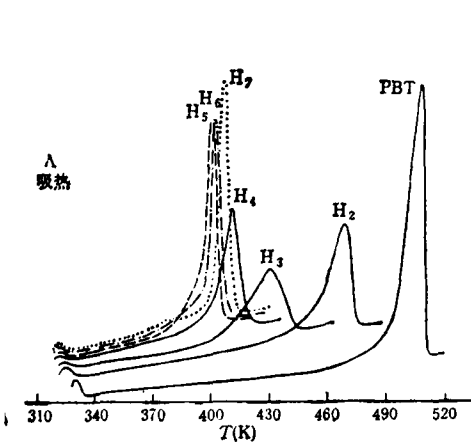


图 3(a) 二元系列各样 DSC 升温谱

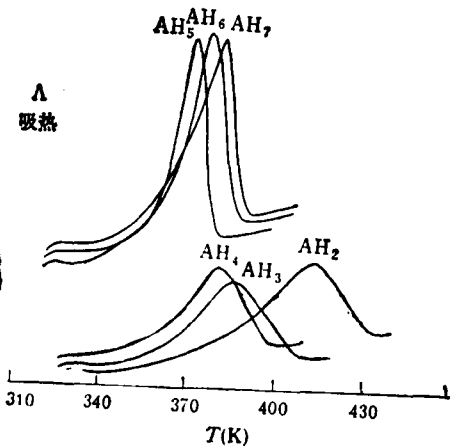


图 3(b) 多元系列各样 DSC 升温谱

表 3 共聚酯样品的 DSC 热分析参数

样 品	(PBT)	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
T _m (K)	503.0	469.5	432.5	411.6	402.4	404.5	408.5
ΔH _f (J/g)	66.6	45.5	39.9	35.2	46.8	48.5	51.0
x _c (%)*	46.5	31.8	27.9		34.5	35.7	37.6

样 品	(PHT)	ΔH ₁	ΔH ₂	ΔH ₃	ΔH ₄	ΔH ₅	ΔH ₆
T _m (K)	422.3	413.7	383.8	379.9	371.2	376.2	380.5
ΔH _f (J/g)	54.1	37.0	25.7	23.2	31.7	36.5	37.5
x _c (%)*	39.9	25.8	17.9		23.3	26.9	27.6

$$x_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\% \text{ 计算而得; } \Delta H_f^0 \text{ 取自文献[7]}$$

表 4 共聚酯纤维熔点比较

体 系	$\Delta H_f^{(1)}$ (J/mol)	T _m ⁰ (K)	样品号	x(%)	T _m (K)		
					计算值 (Flory)	实测值	计算值 (Baur)
PBT	31364	503.0	H ₂	80	488.5	469.5	469.0
			H ₃	70	480.2	432.5	455.8
			ΔH ₂	64	474.7	413.5	448.7
			ΔH ₃	56	466.9	383.8	440.1
PHT	33455	422.3	H ₂	50	393.7	402.4	375.3
			H ₄	60	400.8	404.5	382.5
			H ₇	70	407.1	408.6	390.5
			ΔH ₃	40	385.3	371.2	368.3
			ΔH ₄	48	392.1	376.4	373.9
			ΔH ₇	56	398.1	380.5	379.6

(其中 $\frac{1}{p} = 2(1-x)x$) 计算各样品的熔点, 将计算值连同实验测定值一并汇入表 4。可

见加入组分的柔性小于原可结晶组分, 其共聚酯熔点接近 Flory 公式计算值。而加入组分柔性大于原可结晶组分, 影响较复杂。在一定范围内(加入柔性大组分含量小于总量的 20%) Baur 公式计算值与试验值较好符合, 而超过这范围, 随柔性组分含量增多, 偏差渐次增大。

总之一系列存在两种结晶体系, 而每一体系各样熔点又均随加入的不结晶组分数量增多而下降。这必然会形成系列的最低熔点。

(2) 结晶度与组成的关系

系列样品 DSC 升温热谱除熔点不同外, 峰形和峰面积也有差异这反映了结晶完善程度不同。峰越窄结晶越完善, 晶粒大小分布愈集中。H₃ 样比 H₂ 样宽, H₅、H₆、H₇ 样渐次变窄, 都与 X-光分析结果相吻合。

样品结晶度 x_c 列于表 3, 由 x_c 值可知其变化亦与样品组成有关。即样品结晶度随加入的不结晶组分增多而下降。

两系列样品相比较, 多元系列样品均比二元系列相应的样品熔点低、熔融热小, 熔融

峰宽(即熔程长)。因为在 DSC 升温过程中小晶粒熔融再结晶, 而共聚酯链规整性差加入的不结晶组分链段使小晶粒熔融再结晶长大受阻, 因而晶粒大小分布宽、熔程长。

(3) 玻璃化转变温度 (T_g)

二元系列样品 DSC 升温谱中, 各样品在约 320K 附近出现小峰, 峰值温度即各样的 T_g 。由图看出 PHT 结晶体系的 T_g 比 PBT 结晶体系的 T_g 低, 且在 PBT 结晶体系中 T_g 随己二醇加入量增多而下降, 而 PHT 结晶体系这种变化不明显。这又一次说明柔性链的内增塑作用。

多元共聚酯系列是柔性组分多且柔性更大的系列。 T_g 除 PBT 结晶体系各样皆高于 PHT 结晶体系外, 体系内各样的变化极小 [见图 3(b)]。

图 3(a) 及 (b) 证实了共聚作用对结晶熔融影响远大于对 T_g 影响。

3. 结构与性能的关系

(1) 力学性能

各系列纤维力学性能见图 4, 与强度相关的力学量与共聚的己二醇组分加入量呈 V

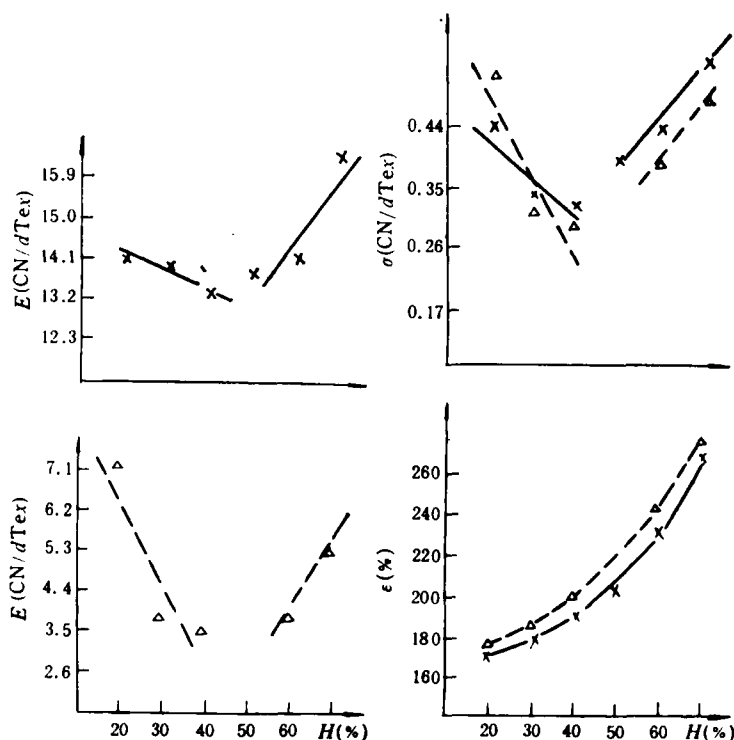


图 4 共聚酯纤维力学性能与组成关系

E 初始模量 ϵ 断裂伸长率 σ 屈服应力

×——二元系列; Δ ——多元系列

字形变化, H_1 样为最小值。这与各试样结晶度变化的趋势相同。而断裂伸长率却单调地增加。

纤维二相模型认为,微晶起物理交联点的作用,结晶度大,结晶数量多,自然与强度相关的力学量就大;而断裂伸长率反映的是非晶区无定形大分子的柔性。由于纤维的结晶度均较低,所以随样品中己二醇含量的增多,卷曲柔性大分子链增多,在拉伸外力作用下,必然形成较大伸长。多元共聚酯系列对应样品中柔性大分子含量更多,断裂伸长率也更大。

(2) 粘结性能

两系列共聚酯粘结复合膜,拉伸剪切强度(SS)结果见表5。二元系列样品除H₂样SS值偏高外其它样品相差无几。而多元系列样品的SS值均比二元系列对应样品高近一

表5 复合粘结膜的拉伸剪切强度(SS)

样 品	AH ₂	AH ₃	AH ₄	AH ₅	AH ₆	AH ₇	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
T _融 (°C)	160	130	126	118	123	127	216	180	158	149	151	155
SS(N/C ₂ ₂)	114	112	104	106	113	101	93.3	59.6	55.6	52.0	57.5	51.7

倍。说明粘结纤维粘结性能并不与其结晶结构相关,是由非晶区结构决定的。由结晶度分析可知,各样品结晶度皆偏低,约占总量的 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ 之间,数量上各样品非晶区含量相差确实较小。系列间SS值相差近一倍,似可从多元系列各样柔性大组分总量约为二元系列相应试样的柔性大组分含量的一倍得到解释(见表6)。由此可知粘结纤维的粘结强度与非晶区中柔性大的组分含量有关。此外影响热熔粘结剂粘结强度的因素还很多,热压温度不同,主体纤维结构变化对粘结的贡献也不同。H₂样品SS值偏高,就是由于其粘结温度高(216°C)已接近聚酯薄膜的软化温度(225°C)使之变形,粘结表面空隙减少,粘结牢固造成的。

表6 两系列对应样品柔性大组分总含量对照表

样品	HT 在非晶区中含量	长链二羧酸形成部分含量	柔性组分总含量
H ₂	0.2	0	0.2
AH ₂	$0.2 \times 0.8 = 0.16$	0.2	0.36
H ₃	0.3	0	0.3
AH ₃	$0.3 \times 0.8 = 0.24$	0.2	0.44
H ₄	$0.5 - 0.34 = 0.16$	0	0.16
AH ₄	$0.5 \times 0.8 - 0.22 = 0.18$	0.2	0.38
H ₅	$0.6 - 0.36 = 0.24$	0	0.24
AH ₅	$0.6 \times 0.8 - 0.27 = 0.21$	0.2	0.41
H ₆	$0.7 - 0.38 = 0.32$	0	0.32
AH ₆	$0.7 \times 0.8 - 0.26 = 0.30$	0.2	0.50

参 考 文 献

- [1] 梁立斌,合成纤维工业, 1987,(2),41.
- [2] MARRS. W, PETERS. R. H. and STILL. R. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1077.
- [3] YUVRAJS. NEGI, VEENA CHOUDHARY, INDRA K. VARMA, and VARMA., D. S., *J. Appl.*

Polym. Sci., 1933, 28, 2291.

[4] REROL. J. F. and BRISSE. F., *Eur. Polym. J.*, 1934, 20, 8, 783.

[5] Flory. D. J, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, 848.

[6] Baur. V. H. *Makromol. Chem.*, 1966, 98, 297.

[7] KIRSHENBAUM. I., *J. Polym. Sci., Part A*, 1965, 3, 1869.

[8] 辻高明、河本正夫、杉田幸男、岡田弘正、浅野正司、野口荣重, 日特开昭, 57-95311.

THE CRYSTALLINE STRUCTURES AND MELTING BEHAVIOR OF HOT-MELTING ADHESIVE FIBERS OF COPOLYESTER TYPE

ZHAO Jiasen, YANG Ruiling, CAO Zhenlin

(Department of Textile Chemical Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin,

Post code: 300160)

ABSTRACT

The crystalline structures of the hot-melting adhesive fibers of two series of copolyesters have been studied by wide angle X-ray diffractive technique. Their melting behavior has been investigated by Differential Scanning Calorimetry(DSC). The mechanism of the lowest melting behavior in the series was revealed. The experiments indicated that in most cases, the crystallization in fibers was carried out from one type of the structural repeat units in fibers.

The fibrous samples in each series can be divided into two parts according to the lowest melting temperature. The melting point fusion heat and crystallinity of the fibrous samples in each part changed regularly with varying mol% of 1,6-hexane diol to 1,4-butane diol in the initial monomer feed. The mechanical properties of fibers were related to their crystallinity. While the not-melt adhesive performance was dependent on the non-crystalline region in the fibers. The adhesive effect was improved greatly with increasing the content of flexible component in non-crystalline region in the fibers.

Key words Copolyester, Hot-melting adhesive fiber, Crystalline structure