

PET和共聚酯共混纤维的结晶性质研究

顾利霞 宋琦 孙桐

(中国纺织大学)

【提要】 本文介绍PET和共聚酯(含3%摩尔5-苯磺酸钠的聚对苯二甲酸乙二醇酯)进行共混纺丝,共混物中共聚酯含量为0、25、50、75、100%(以重量计),用DSC、x-衍射仪、热台偏光显微镜等测试方法,研究了共聚酯掺入对PET结晶诱导期、晶粒生长,球晶形态及结晶晶格的影响。

一、实验方法

1. 试样制备

将PET和含3%摩尔5-苯磺酸钠的对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯进行共混,共混物中共聚酯含量分别为0、25、50、75、100%(以重量计)。共混切片经真空干燥去水,熔融纺丝,拉伸得到一组共混纤维,供x-衍射仪测定。纺丝时,在喷丝头下面,以0°C冰水骤冷从喷丝孔挤出的熔体细流而得到共混无定形丝,用作DSC及热台显微镜测定。

2. DSC测定

在CDR-1型差动量热仪上,以5°C、20°C/分的升温速率测共混无定形丝的DSC图谱。

3. x-衍射测定

在Rigaku-3015型x-衍射仪上,电压40伏、电流1.5毫安,扫描速度80/分,2 θ 从6°~36°扫描,记录衍射强度与2 θ 关系,并拍摄衍射图。

4. 热台偏光显微镜测定

采用附有恒温装置的两个热台和偏光显微镜,一个热台为结晶台,另一个为熔融台,将无定形丝放在二片薄型盖玻片中,置熔融台上,以285°C的温度加热熔融10分钟,并控制玻片间薄膜厚度为30微米,使试样的微晶结构完全破坏,然后迅速将盖玻片切换至置于偏光显微镜上的结晶台,测定在正交偏光显微镜全暗视野中出现第一个亮点的时间

τ , τ 即为结晶诱导期^[1]。30秒钟后,将盖玻片迅速移入0°C冰水中,使晶体停止生长,然后在正交偏光显微镜下观察球晶生长结果并拍摄照片。

热台温度用具有敏锐熔点的A. R级有机物对硝基甲苯(熔点51.65°C),乙酰苯胺(熔点114.2°C)和萘醌(熔点286°C)进行校正^[2]。

二、结果和讨论

1. 共聚酯含量对结晶诱导期及球晶生长的影响

在正交偏光显微镜下可直接观察样品结晶诱导期,球晶生长情况和球晶形态。图1

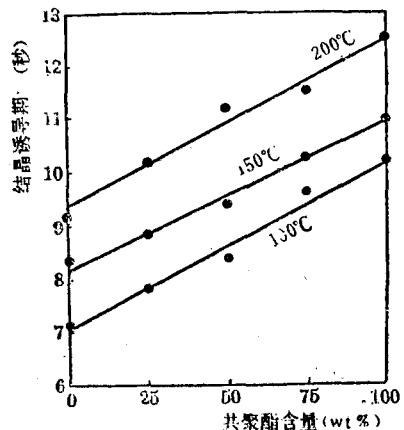


图1 共聚酯含量对结晶诱导期的影响
为在不同结晶温度下,测得结晶诱导期与共

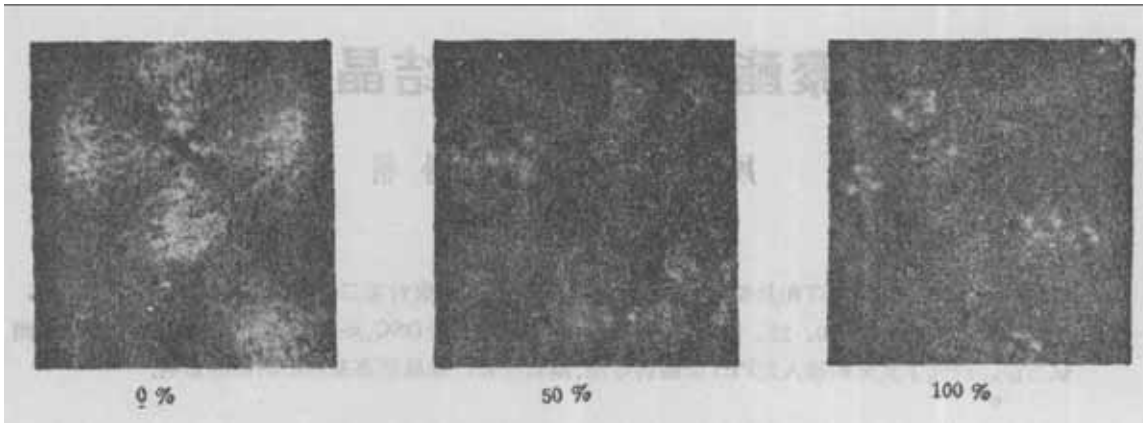


图2 共聚酯含量对球晶形态的影响

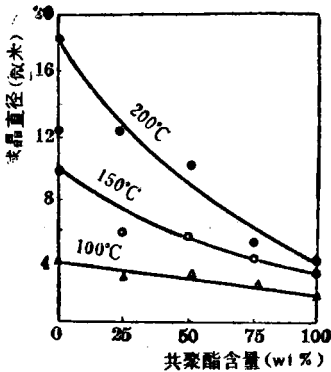


图3 不同结晶温度与共聚酯含量对球晶直径的影响

聚酯含量的关系。可见在同一结晶温度，结晶诱导期 τ 随共聚酯含量增加而上升，每一共混物的诱导期大致是PET 和共聚酯诱导期按重量比的加权平均值。表明在PET 大分子中引入磺酸钠这一庞大的侧基，破坏了大分子的规整性，因而使结晶成核困难，导致结晶诱导期增加。随温度增加诱导期增加，是由于提高温度增加了分子链的活动性，使成核不稳定。结晶诱导期测定结果说明：PET 按常规工艺纺丝，卷绕丝基本上是不结晶的。那么，共混纤维按常规工艺纺丝的卷绕丝也不可能形成结晶，卷绕丝也是无定形的丝条。图2 为不同配比共混物在 200°C 时等温结晶 30 秒时，在正交偏光显微镜下拍摄的球晶照片，图中显示出放射状条纹的球晶，maltase 黑十字也比较清楚，这是典型的放射状球晶

结构^[3]。从球晶形态可以看出，随着共混物中共聚酯含量的增加，球晶变小，球晶大小渐不均匀，maltase 黑十字还是比较清楚的。将测得球晶尺寸与对应共聚酯含量作图（图3），可见，等温结晶时间相同，在同一结晶温度下球晶的大小，即球晶生长速度随着共混纤维中共聚酯含量的增加而下降；共聚酯含量相同时，球晶的尺寸随结晶温度上升而增大；随着共聚酯含量的增加，球晶随温度的变化越来越不明显。由于磺酸钠侧基的空间位阻大，不能砌入晶格，在晶核生长成球晶过程中，磺酸钠侧基使分子链折迭停止，影响了球晶生长，因而共聚酯含量越多，球晶尺寸越小。

在观察球晶时还发现无论是 PET、或是共聚酯、或共混物，在 200°C 等温结晶时，形成正常双折射的球晶，在 100°C 等温结晶时，出现非正常双折射球晶，这与文献报道的 PET 球晶情况相同^[1]。

上述试验结果表明，共聚酯的混入并不改变 PET 的亚微观结晶形状，但是显著地改变了亚微观结晶的尺寸。

2. 共聚酯含量对共混纤维结晶温度和熔融温度的影响

将不同配比共混纺丝时取得的骤冷无定形纤维测得 DSC 图谱分别示于图 4、5。图中曲线都显示出随着共聚酯含量增多，共混

物结晶峰顶温度移向高温，而熔融峰顶温度移向低温。这说明共聚酯大分子带有庞大的

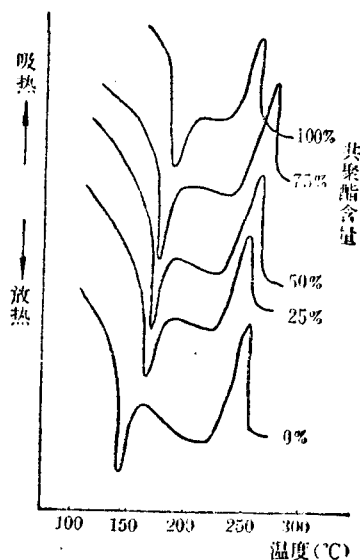


图 4 共混纤维的DSC图谱(升温速率20°C/分)

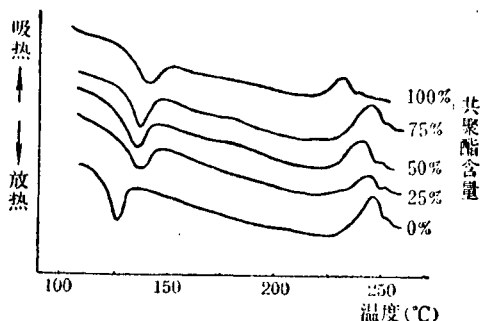


图 5 共混纤维的DSC图谱(升温速率5°C/分)

磺酸钠侧基，需要比PET更高的能量才能使分子链活动排入晶格，因而使结晶温度随共聚酯含量增加而增加。根据Flory^[4]理论，共聚体由于共聚作用，引起可结晶链段长度缩短，晶粒尺寸变小，从而使熔点降低。共混物也有与共聚体类似的情况，PET中加入熔点低的共聚物，使整个混合体系熔点下降。

从图5可看到纯PET的放热峰较狭，而共混物的放热峰较宽，说明共混物中PET的结晶速率要比共聚酯快，这与前述球晶生长情况的观察结果是一致的。

从图5还可看到，纯PET、纯共聚酯或共混物都出现熔融双峰。已有文献^[5~8]报道：

低温峰是热处理过程中所形成的不太完整的尺寸小的晶体的熔融峰、高温峰是DSC热分析升温过程中不完善的晶粒熔融后再结晶后晶粒的熔融峰，由于再结晶，使原来不太完善、尺寸较小的微晶变得较为完善，晶粒尺寸较大的微晶，因而熔点增高。

对照图4和图5，可见DSC升温速率快，不出现熔融双峰，是由于DSC升温速率快，双峰叠在一起所致。

3. 共混纤维的x-衍射图

PET与共聚酯共混纤维的晶格结构是形成共晶呢？还是新的晶格？还是仍然形成PET所特有的三斜晶格？如果仍然是对苯二甲酸乙二酯链节形成的三斜晶格，那么共混纤维的结晶度、晶区取向的计算都能借鉴PET的计算方法来测定。为此将共混纤维作x-广角衍射、赤道扫描 2θ 从 $6\sim 36^\circ$ 记录(010)、(110)、(100)晶面的反射强度，得到图6的结果，可见五种共混纤维三个晶面的

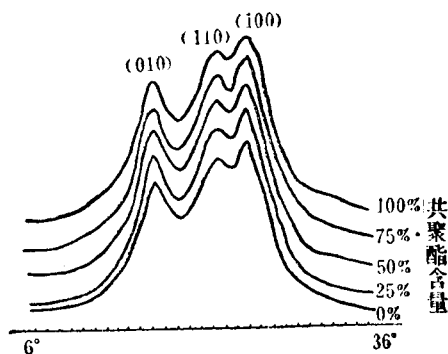


图 6 共混纤维的x-衍射图谱

2θ 值。 2θ 角的位置只有微小的移动，但其移动范围远小于PET拉伸纤维热定形后的变化值^[9]。这就意味着晶胞尺寸基本上没有变化。由此可以推断：晶胞参数不变，共混纤维中晶区的晶胞仍然是由对苯二甲酸乙二酯链节构成的三斜晶格，带有磺酸钠侧基的对苯二甲酸乙二酯链节并不砌入晶格。

为了进一步弄清共混纤维的晶型，拍摄了纯PET纤维和纯共聚酯纤维的x-广角衍射

照片分别示于图7和图8。可以看到共聚酯纤维也显示出PET纤维特有的结晶反射、在赤道方向都可以明显地看到(010)、($\bar{1}$ 10)、(100)三个晶面强的反射,在偏离赤道方向可以观察到(0 $\bar{1}$ 1)、($\bar{1}$ 11)、($\bar{1}$ 12)晶面的反射,而在子午线方向也都能看到($\bar{1}$ 03)晶面的反射^[10]。二者的差别在于PET各晶面的反射点很清晰分离;共聚酯各晶面反射点的稍不清楚,这一结果表明共聚酯结晶不太完整,晶粒尺寸较小。这些衍射点的共同存在,也证明了共聚酯的结晶只有对苯二甲酸乙二酯进入晶格,和PET纤维一样,形成三斜晶格,因而共混纤维中的结晶晶格也是三斜晶格。

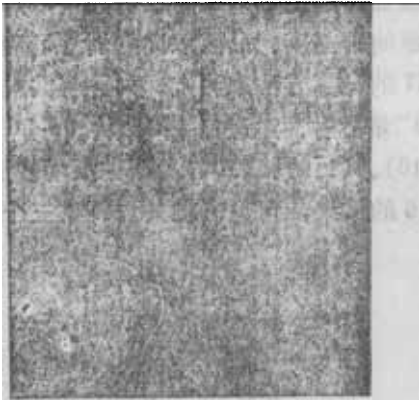


图7 PET纤维x-衍射图



图8 共聚酯纤维x-衍射图

三、结 论

对PET和共聚酯以不同配比共混熔融纺纤维性质进行研究:发现共聚酯的混入使共混纤维结晶诱导期增加;球晶尺寸变小;结

晶速率减慢,但它们的球晶形态相同。随着共聚酯含量增加,共混纤维结晶温度升高,熔点下降,共聚酯和共混纤维的 α -广角衍射峰位与PET峰位基本相同。 α -衍射照片表明,它们具有相同的衍射点,说明共聚酯和共混纤维的结晶晶胞与PET相同,都是三斜晶格,共聚酯中只有对苯二甲酸乙二酯链节砌入晶格。共聚酯和共混纤维中的晶体不太完整,尺寸较小。

参 考 资 料

- [1] <J. Polym. Sci.> (1978) No.16, p.1155.
- [2] <合成纤维>(1984) No.4.
- [3] <J. Polym. Sci.> (1955) No.17, p.291.
- [4] <J. Chem. phys.>. (1949) No.17, p.223.
- [5] <J. Polym. Sci> B (1970). No.8, p.381.
- [6] <Polymer>. (1971) No.12 p.195.
- [7] <J. Polym. Sci>. A-2. (1972) No.10, p.1273.
- [8] <高分子通讯>(1981) No.6, p.461.
- [9] <J. Appl. Polym. Sci>,(1981) No.26,p.1865.
- [10] <J Appl. Polym. Sci>,(1978) No.4,p.943.

可吸尘测试技术通过鉴定

1986年5月30日由上海市纺织局、江苏省石化厅、上海医药工业研究院在上海市棉纺织科学技术研究所召开“可吸尘测试技术”鉴定会。会议听取了“可吸尘采样及测试技术的研究报告”、“CPVC-1测尘微孔滤膜的研制报告”、“KC-1型可吸尘采样仪研制报告”、“棉尘对健康影响的研究报告”,参观了采样仪的实际操作。经过讨论,通过了可吸尘测试技术的鉴定;为我国有了国产的可吸尘测试仪,自制了适合我国国情的CPVC-1型微孔滤膜,有了较为完善的可吸尘测试技术,并通过棉尘对健康影响的研究,明确了棉尘对健康的影响主要是气道反应,提出了我国可吸尘的卫生标准为1毫克/米³的建议;标志着我国在这一方面已经进入国际水平,是一个可喜的进步,是我国工业发展、学术交流、卫生保护上必然的发展趋势,为保护棉纺工人身体健康作出了有益的贡献,希望早日在全国投入实际运用。

(本刊讯)