

橡胶涤/锦织物增粘处理对纤维性能和结构的影响

李秀真 徐为宏

(天津纺织工学院)

【摘要】 本文分析了涤/锦交织物与橡胶用 RFLS 浸渍剂增粘处理前后对纤维性能和结构的变化影响。

为了寻求理想的涤/锦交织物与橡胶的增粘方法,曾尝试用于涤/锦与橡胶粘合的 RFL 体系(间苯二酚—甲醛—胶乳体系)浸渍剂^[1]的组分基础上,加入芳香化合物类的水杨酸钠(s)能起电解质作用且能促进聚酯纤维对浸渍剂分子的吸收,也可抑制甲阶酚醛树脂向高阶酚醛树脂的转化,同时,也能破坏浸渍剂分子间可能形成的缔合,限制了分子的增大,而较小分子容易向纤维扩散渗透,从而有效地提高了增粘效果。

在新的浸渍剂体系中,水杨酸钠确系起到促进剂的作用。为分析织物在此新体系增粘处

理前后拉伸性能的变化,凭借现代的测试条件,重点分析了增粘前后对纤维性能和结构的影响。

一、增粘处理对织物拉伸性能的影响

对浸渍增粘处理前后的织物取样并在日本岛津 DSS—500 型万能材料试验机上进行拉伸,绘出部分试样的荷重—拉伸曲线,由图 1 可见,织物经增粘处理后,断裂强度下降,断裂伸长增大。另外,模量减小韧性变大,且变化随热处理温度升高而加大。

通过浸渍处理,部分浸渍剂分子渗入纤维内部,这相当于增塑剂对高聚物起了稀释作用,减小了高分子链间的作用力,从而引起强力下降。热处理对织物的断裂强度和断裂伸长的影响很大,尤其是定型温度和张力对纤维物理机械性能的影响极为敏感(见图 1,2)。

二、增粘处理对纤维分子结构的影响

图 3~7 是在 SP—2000 型红外光谱仪上绘出的部分试样的红外

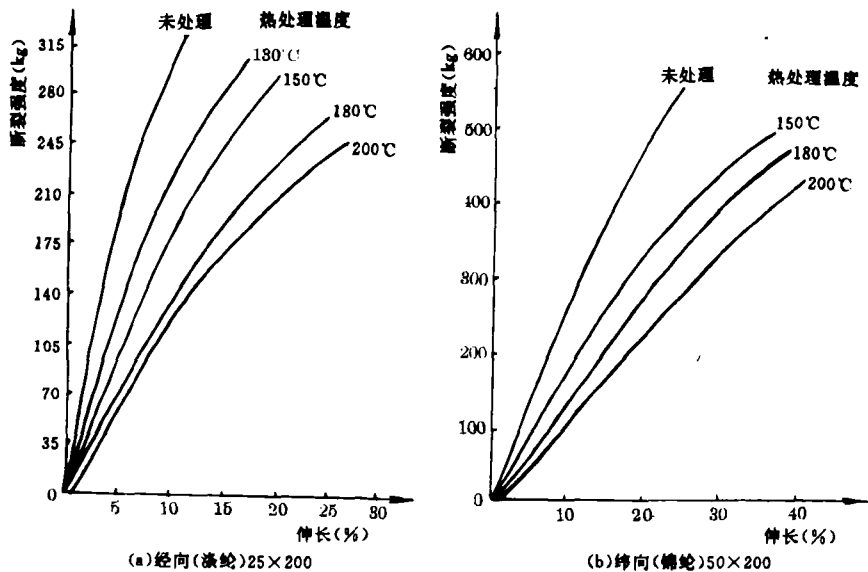


图 1 处理前后织物拉伸曲线

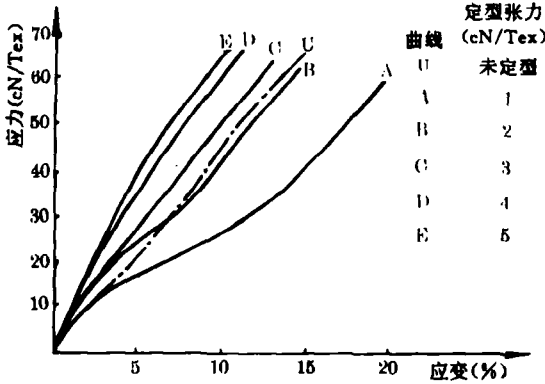


图2 热定型张力对聚酯纤维性能影响(定型温度 235℃)

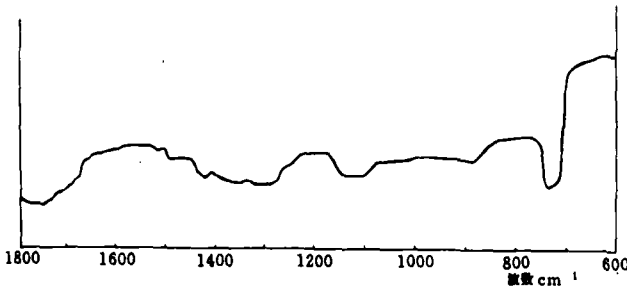


图3 处理前聚酯纤维的红外光谱图

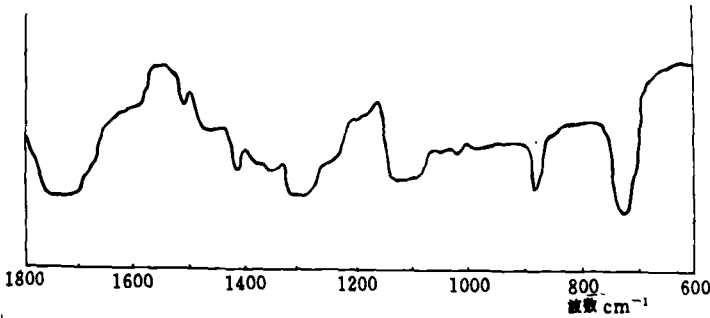


图4 增粘处理后聚酯纤维的红外光谱图(1)

光谱图。由图可见，增粘处理前后聚酯和锦纶纤维各基团的吸收峰均无明显变化。如在聚酯光谱图上， 1750cm^{-1} 附近表征 $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$ 中 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 基团伸缩振动 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) 的吸收峰，锦纶光谱图上， 1670cm^{-1} 附近表征 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ ，中 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 基团伸缩振动 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) 的吸收峰都没有什么变

化。由此说明增粘处理不会改变纤维的化学结构。

在增粘处理后的聚酯纤维的两个红外光谱图上， 875cm^{-1} 附近均出现了吸收峰，而未经处理的聚酯红外光谱图上则没有该吸收峰。在 $900\sim 860\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰，可能是由五取代苯环引起的，故推测 875cm^{-1} 附近的吸收峰为甲阶酚醛树脂的吸收峰，这说明增粘处理后聚酯上酚醛树脂的存在。

另外，比较聚酯 ($\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$)，中 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，基团的伸缩振动吸收峰的位置

($1700\sim 1800\text{cm}^{-1}$)，发现经增粘处理后的吸收峰峰位，在较低频的位置出现。这可能是由 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，与吡啶形成氢键所致。由于 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，基参与了氢键的

形成，使 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，的双键特性降低，结果键的力常数减小，导致吸收峰向低频方向移动。

比较增粘处理前后锦纶的红外光谱图上 900cm^{-1} 附近的吸收峰，处理后的吸收峰其谱带变宽，这也是因为氢键形成的结果。氢键的形成使电偶极矩有了明显的改变，这说明 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ， $\text{NH}-$ 中 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，也参与了氢键的形成。

以上分析了增粘处理前后红外光谱图的部分异同，也许还有其它变化，或出现别的吸收峰，只是由于受其它吸收峰的影响，或相似峰的遮盖等原因，而变得无法辨认(如吡啶与苯核吸收峰类似)。尤其是在指纹区(红外吸收光谱上 $1333\sim 667\text{cm}^{-1}$ 的低频区称之)，出现的谱带主要是单键的伸缩振动以及各种弯曲振动，由于这些单键的键强差别不大，原子质量又相似，

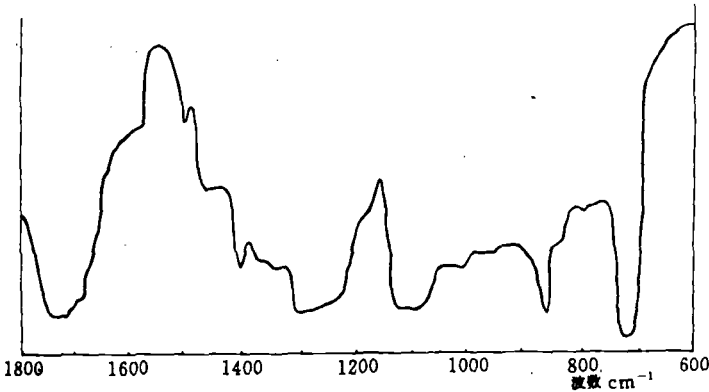


图5 增粘处理后聚酯纤维的红外光谱图(2)

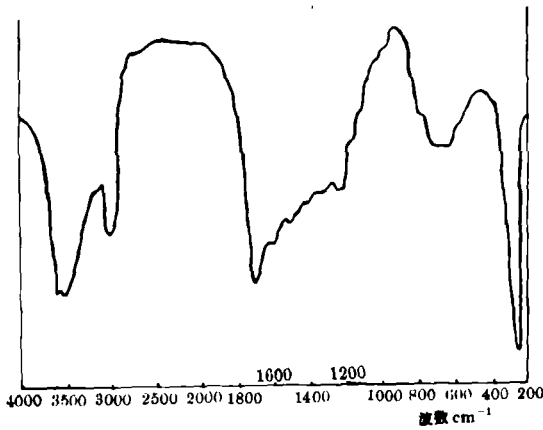


图6 处理前锦纶纤维的红外光谱图

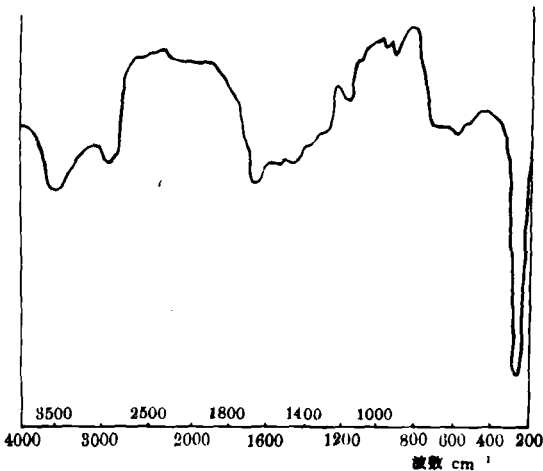


图7 增粘处理后锦纶纤维的红外光谱图
所以峰带出现的区域也相似,互相间影响很大,

加上各种弯曲振动能级差小,使这一区域的谱带很难辨清。

三、增粘处理前后纤维的 DSC 曲线分析

图 8、9 是在 DSC—2C 型差示扫描量热仪上绘制的增粘处理前后聚酯纤维的 DSC 曲线。从曲线可以看出以下几个方面的变化。

(一) 结晶度降低

完全结晶的聚酯的熔融热 $\Delta H_m^0 = 26.9 \text{ kJ/mol}$, 由 DSC 曲线可知, 处

理前聚酯纤维的熔融热为:

$$\Delta H_{m1} = 13.61 \text{ 卡/克} = (192.2 \times 4.18) / 1000 \times 13.61 \text{ kJ/mol} = 10.9342 \text{ kJ/mol}$$

处理后聚酯纤维的熔融热为:

$$\Delta H_m = 8.66 \text{ 卡/克} = (192.2 \times 4.18) / 1000 \times 8.66 \text{ kJ/mol} = 6.957 \text{ kJ/mol}$$

故处理前后聚酯纤维的百分结晶度为:

$$X_{c1} = (\Delta H_{m1} / \Delta H_m^0) \times 100\% = (10.9342 / 26.9) \times 100\% = 40.65\%$$

$$X_{c2} = (\Delta H_{m2} / \Delta H_m^0) \times 100\% = (6.957 / 26.9) \times 100\% = 25.86\%$$

可见, 经增粘处理后, 聚酯纤维的结晶度有较大幅度的下降。这是由于纤维经热定型后其结构中的原有的折叠链可起一种晶核作用, 使链折叠继续扩展, 结晶度和结晶完整性都随着提高的缘故。纤维的增粘处理过程, 虽然经历了热处理阶段, 但纤维的结晶度却大幅度下降, 这是浸渍剂分子作用的结果, 特别是有水杨酸钠存在时, 浸渍剂分子渗透到纤维内部, 在纤维非结晶区扩散, 限制了在热处理过程中再结晶的形成, 同时, 浸渍剂分子在晶区边缘对结晶区起“腐蚀”作用, 这也会造成纤维结晶度的降低。

(二) 熔点下降

从 DSC 曲线上可见, 纤维的熔点由处理前的 538.15K 降至处理后的 534.45K。这也是受浸渍剂分子对纤维渗透影响的结果。浸渍剂分子的增塑作用, 使聚酯纤维的结晶度降低, 同时

也会造成纤维玻璃化温度和熔点的下降。但因 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 基团参与了氢键的形成,分子间作用力增大,使纤维熔点提高,所以,经增粘处理后纤维的熔点下降幅度并不大。

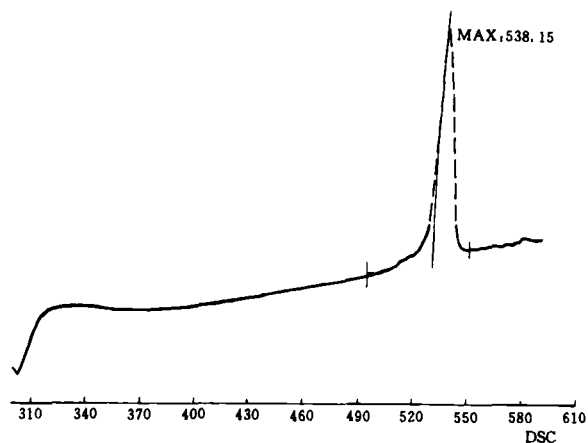


图 8 处理前聚酯纤维的 DSC 曲线

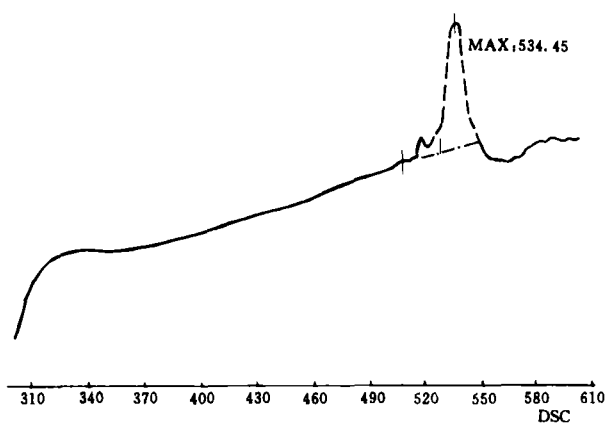


图 9 处理后聚酯纤维的 DSC 曲线

(三) 出现双吸收峰

涤纶纤维是一种热塑性纤维,处理温度不同,分子热运动状态也不一样,从而引起结构和性能上相应的变化,出现不同的转变。

经增粘处理的聚酯纤维,其 DSC 曲线出现两个吸热峰,这与材料结构间有何关系,现在有不同的认识^[2]。有人认为其中温度较高的一个吸热峰是晶体的熔融峰,温度较低的一个吸热峰是解取向峰。解取向峰与取向度的高低密切相关。另外,有人认为这是由晶体的尺寸和完整

性不同造成的。两个吸热峰表示了两种不同晶体的熔融峰,分别称 I 型和 II 型晶体。前者属折叠链晶体,晶体尺寸大,完整性高,熔点也高;后者则是一种小而不完整的伸直链晶体,熔点较低。

上述两种观点各有其道理。首先,纤维取向度的变化受热定型方式的影响很大。取向纤维的双折射取决于晶区和无定形区的取向,以及结晶度的大小。

图 10 表示涤纶热定型过程中双折射的变化。由图可见,紧张热定型与松弛热定型有明显地不同。经松弛热定型,总的说来双折射有所减小,这是原来的晶区和无定形区部分地解取向,同时可能发生了再结晶的综合结果。尤其是非晶区,受热作用后,由于链段运动,可以发生显著解取向。不论紧张热定型或松弛热定型,在 180~220°C 热定型时双折射有所增大。这可能与折叠链结晶结构的形成和发展有关。其次,利用红外技术已证实,热处理能导致分子链规则折叠,处理温度越高,分子链折叠得愈规则。低温热处理时,拉伸作用能阻止部分分子链的折叠;高温热处理,拉伸并不能阻止分子链的折叠。另外,松弛热处理比定长热处理能使材料含有较多的折叠链晶体。

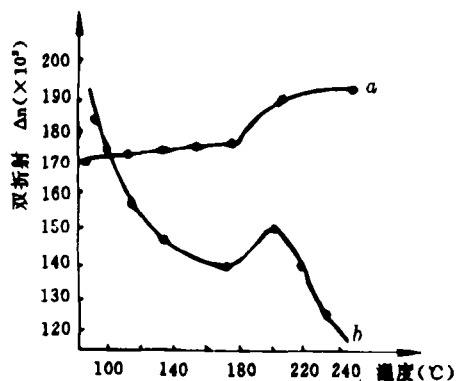


图 10 涤纶热定型时双折射的变化

(四) 出现放热峰

经增粘热处理后的聚酯纤维,其 DSC 曲线在熔融吸热峰之后出现了放热峰。这可能是由

于聚酯熔融后,分子链段活性增大,它跟浸渍剂分子进行反应。另外,由于热分析温度升高,酚醛树脂进一步缩合,由甲阶酚醛树脂转变成乙阶酚醛树脂,再缩聚成网状丙阶树脂,丙阶酚树脂的形成,不利于粘着力提高,所以,应注意控制缩聚反应的程度,避免形成丙阶酚醛树脂。

综上所述,经增粘处理前后的聚酯纤维的结晶度和熔点均呈降低趋势,从DSC曲线观察出现两个吸热峰以及放热峰。因此,可得出结论:通过增粘处理,织物断裂强度下降,断裂伸长增大,但纤维的化学结构没有明显的变化。

参 考 资 料

- [1] International polymer Science and Technology Vol. 12, No. 5.
- [2] 王菊生等:《染整工艺原理》(第一册),纺织工业出版社,1982。
- [3] 李余增:《热分析》,清华大学出版社,1987。
- [4] 姚新生等:《有机化合物波谱分析》,人民卫生出版社,1981。
- [5] 姚海文译:《有机化合物光谱鉴定》(第二版),科学出版社,1988。
- [6] 《天津纺织工学院学报》,1992, No. 1, P28~34。