

PEG-PET 共聚酯纤维的超分子结构与吸湿性能

曹振林 张志英 穆祥祺 胡恒亮 董思忠

(天津纺织工学院)

【摘要】 用 x-射线衍射、红外、动态力学和 DSC 对 PEG-PET 纤维进行分析结果表明: PEG 组分存在于无定形区, 随着 PEG 含量增加, 晶区内分子链的堆砌更加紧密, 折迭链晶体含量增加, 但结晶度基本不变; 在 PEG 含量较低时, 无定形区 PEG 链段和 PET 链段基本上是混容的, PEG 含量等于或大于 20% 时出现微相分离; 共聚酯纤维的平衡回潮率随 PEG 含量增加成指数形式增加; 表征分子链柔性的参数 T_g 与平衡回潮率的对数之间有良好的线性关系。

聚酯(PET)纤维的物理机械性能优良, 但仍有不少缺点。用亲水性组分聚乙二醇(PEG)对 PET 纤维进行共聚改性, 能适当地改进吸湿、染色、抗静电和抗起球性能^[1~3]。Coleman^[4]和 Veena^[5]先后报道过 PEG 改性 PET 纤维染色性能、吸湿性能和热性能的测试结果。Wallenberger^[6]把 PEG-PET 纤维作为典型的人造吸湿性纤维, 研究了吸湿对溶胀、玻璃化转变、抗张性能和形变回复性能的影响。本文应用 x-射线衍射、红外、动态力学等分析技术, 研究了 PEG-PET 共聚酯纤维的超分子结构及其与吸湿性能的关系。

一、实验部分

1. 试样的制备

试样是采用对苯二甲酸二甲酯(DMT)、乙二醇(EG)和 PEG 共缩聚得到的 PEG-PET 共聚酯, 经熔融纺丝后制得。系列样品中 PEG 含量(PEG/DMT重量比)分别为 0%, 5%, 10% 和 20%。纺丝温度 270°C, 卷绕速度 430 米/分, 拉伸温度 70°C, 拉伸速度 152.7 米/分, 拉伸比 4.023, 定长热定型温度 125°C。样品置于干燥器中备用。试样的特性粘度 $[\eta] = 0.50 \sim 0.53$ (试样粘度在 25°C, 以浓度为 0.5% W/W 无油丝试样的邻氯苯酚溶液, 用乌氏粘度计测试)。

2. x-射线衍射分析

x-射线照相在自制真空相机上进行。管电压 36 千伏, 管电流 19 毫安, 曝光时间 7 小时。超分子结构参数的测定在日本理学 Regaku D/max-rA x-射线衍射仪上进行, 管电压 40 千伏, 管电流 100 毫安。

晶区取向度由 ($\bar{1}05$) 面的方位扫描求得, 以 Hermann 取向因子表示^[7]; 晶粒尺寸由 (100)、(010) 和 ($\bar{1}05$) 面衍射峰的半高宽通过 Scherrer 方程求出^[8]; 宽化效应用六亚甲基四胺作为标样进行校正。小角测试在四狭缝系统的小角测角头上进行; 角度范围为 $0.12 \sim 1.5^\circ$; 长周期由散射强度极大值的角度位置利用 Bragg 方程求出。分峰在 NOVA 4/C 计算机上完成, 峰形采用 Gauss-Chauchy 混合型。

3. 热分析

热分析在 Perkin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热仪上进行。升温速度 20°C/分, 取样量 9 ± 0.3 毫克, N_2 保护, 参比为金铂锅, 温标和能量用标准物质钢校正。所得熔融热焓经重量归一化处理, 结晶度数值为试样的熔融热与标准熔融热的百分比。标准熔融热取值为 33.5 卡/克^[9]。

4. 动态力学分析

动态力学实验在 Rheovibron DDV-II-EA 型动态粘弹仪上进行。测试频率 11Hz, 升温速率 2℃/分, 温度范围 -150~200℃, 液氮冷却, 试样为平行排列的纤维单丝。

5. 红外分析

红外分析在 Pye Unicam Sp2000 分光光度计上测量。纵标 T×5, 扫描时间 5 小时, 时间常数 1。

6. 吸湿性能

在室温下 (18±3℃), 试样在规定相对湿度下平衡 18 天, 根据 ASTM 测试方法测定平衡回潮率^[10]; 相对湿度由饱和盐溶液控制: 35%RH(CaCl₂·6H₂O), 65%RH(Mg(OAc)₂·4H₂O), 81%RH((NH₄)₂SO₄), 95%RH(NaHPO₄·12H₂O), 100%RH(H₂O)。

二、结果与讨论

1. 超分子结构的研究

下表中列出了由实验结果得到的 PEG-PET 共聚酯纤维的结构参数。

PEG-PET 共聚酯纤维的结构参数
The structure parameter of PEG-PET copolyester fibre

PEG含量(PEG content)(%)		0	5	10	20
结晶度 (crystallinity) X _c (%)		39	37	39	37
晶粒尺寸 (dimension of crystal)(Å)	D ₁₀₀	31.0	31.9	34.6	37.4
	D ₀₁₀	38.8	42.6	46.3	47.9
	D ₁₀₅	52.5	50.6	51.2	48.8
长周期 (long period)(Å)		102.7	101.8	104.5	109.9
105峰分离角 (separation angle of 105 peak)(度degree)		12.19	12.30	14.66	14.73
晶面间距 (distance between crystal faces)	D ₀₁₀	5.031	5.019	5.011	4.994
	D ₁₀₀	3.460	3.453	3.445	3.422
	D ₁₀₅	2.110	2.109	2.106	2.105
晶区取向度 (orientation of crystal region) f _o		0.969	0.968	0.966	0.963
熔点 (melting point) T _m (℃)		252	251.8	251.5	248
α 松弛峰温 (temperature of relaxtion peak α) T _α (℃)		145	133	111	75
β 松弛峰温 (temperature of relaxtion peak β) T _β (℃)		- 41	- 41	- 40	—

纯 PEG 的 x-射线衍射纤维图与 PET 全然不同^[11]; 把 PET 纤维与 PEG-PET 共聚酯纤维的 x-射线照片进行比较, 发现衍射信息完全相同。说明共聚酯纤维的晶区是由 PET 链段构成的, PEG 链段主要以无定形状态存在于非晶区。

随 PEG 含量增加, 晶面间距变小(见表 1)。(105)晶面间距的变化较小, (100)和(010)晶面间距的变化较大。不同含量 PEG-PET 纤维的 105 峰分离角也不相同。晶面间

距和 105 峰分离角的变化, 表明晶胞参数发生变化^[12]。由于晶面间距在三个方向均变小, 表明由于 PEG 柔性链的内增塑作用使微晶内原子之间的堆砌更加紧密, 晶区密度增加。PEG 含量增加主要使晶粒的横向尺寸加大, 晶区取向稍有下降。

图 1 是扣除空气散射的 PET 和 PEG-PET 共聚酯纤维的小角 x-射线散射(SAXS)曲线。随 PEG 含量(Wt%)增加, 散射强度显著增加。由小角 x-射线散射理论可知, 衍

射强度(积分强度)正比于晶区和非晶区电子云密度差的平方。当纤维中形成折迭链时,折迭链组成的晶区与相邻无定形区的电子云密度差最大,可认为散射强度的增加是由于折迭链数目的增加^[13,14]。图2是对PET和10%PEG-PET试样部分红外光谱测试结果,表征规则

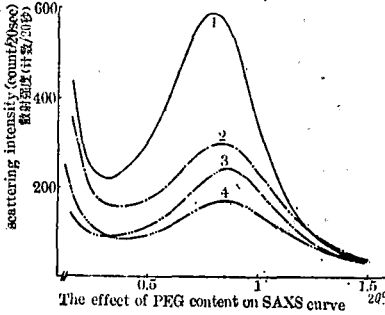


图1 PEG含量对SAXS曲线的影响
1—20%PEG; 2—10%PEG;
3—5%PEG; 4—0%PEG。

折迭链的988cm⁻¹吸收峰^[5]加大,与小角散射强度的变化一致。此外,无定形PEG的密度为1.1265克/厘米³^[16],小于无定形PET的密度值。根据比容的加和性可知,PEG的加入必然导致纤维无定形区密度降低,这是小角x-射线散射强度随PEG含量增加的另一因素。

PEG含量增加时,小角长周期稍有增加,以长周期数据减去(105)晶面法向尺寸作为无定形相厚度,发现无定形相厚度增加,而结晶度并未缩小,所以只能是晶区密度增加或晶

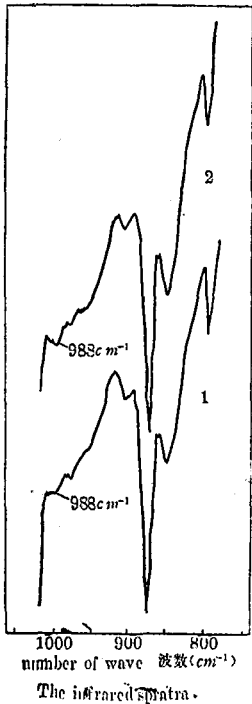
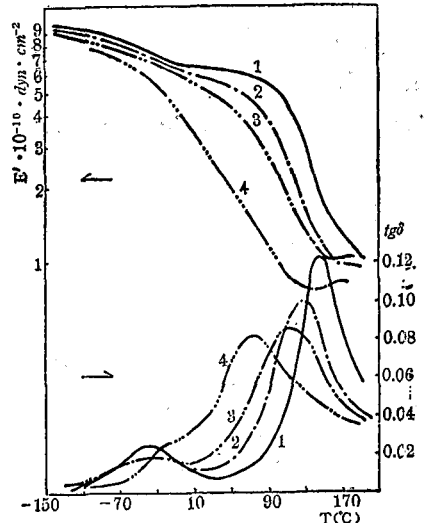


图2 红外光谱图
1—PET;
2—10%PEG-PET。

粒横向尺寸加大,与广角衍射结果相符合。

2. 动态力学分析

图3为不同PEG含量的PEG-PET纤维的贮能模量、损耗角正切-温度曲线。



The dynamic force spectra of PEG-PET copolyester fib e

图3 PEG-PET共聚酯纤维的动态力学谱
1—0%PEG; 2—5%PEG;
3—10%PEG; 4—20%PEG。

随PEG含量增加,α松弛峰极大值对应的温度(T_α)向低温方向移动。假定在无定形区PEG链段和PET链段是均匀混合的,则PEG含量对T_α的影响可用Fox方程描述:

$$1/T_{\alpha} = W_1/T_{\alpha 1} + W_2/T_{\alpha 2} \quad (1)$$

式中:W₁、W₂分别表示无定形区两种组分的重量分数;T_{α1}、T_{α2}分别表示两种组分的α转变温度(以热力学温标表示)。W₁表示无定形区PEG的重量分数(W₁可由PEG的含量、结晶度等数据计算得出,(1)式可写成:

$$\frac{1}{T_{\alpha}} = \frac{1}{T_{\alpha 2}} + W_1 \left(\frac{1}{T_{\alpha 1}} - \frac{1}{T_{\alpha 2}} \right) \quad (2)$$

若上式适用于本体系,以T_α⁻¹对无定形区PEG含量W₁作图呈直线(见图4)。用最小二乘法对其进行线性回归得到:

$$T_{\alpha}^{-1} = 10^{-3}(2.3535 + 1.8539W_1) \quad (3)$$

相关系数为0.99。从(3)式外推可得到PEG的T_α为-35°C。三轩齐和Mody等人^[17,18]报道的聚酯-聚酯弹性体的PEG的α转变分别为-30°C和-40°C,与(3)式的外推值相当吻

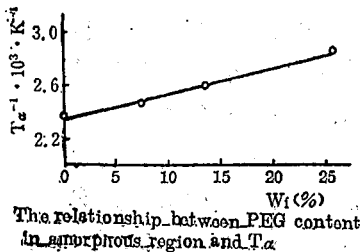


图 4 无定形区 PEG 含量 W_1 与 T_α 的关系

合。
关于 PET β 峰的机理说法不一^[16]，从图 3 及表 1 看到，共聚酯纤维的 β 峰位与 PET 的相同，都在 -40

$^{\circ}\text{C}$ 附近，只是峰的强度随 PEG 含量增加而减小，说明 β 峰所表征的运动单元并未变化，只是相对含量减少而已。20% PEG-PET 试样，在 $\text{tg}\delta \sim T$ 曲线上 β 峰仅作为 α 峰的肩峰出现，肩峰位置约在 -25°C 附近，与文献报道的 PEG 软段的 α 松弛在 -30°C 附近很接近^[17]。为此，我们进一步测试了 40% PEG-PET 纤维的动态力学谱，发现 T_α 为 60°C ，且低温一侧的肩峰长大，而用 (3) 式可推出 T_α 应为 40°C ，显然，当 PEG 含量达 40% 时，无定形区 PEG 含量与 T_α 的关系不再符合 Fox 方程，而出现明显的微相分离。因而推测 20% PEG-PET 试样中 α 峰低温一侧的这个肩峰也起因于无定形区 PEG 链段的 α 松弛。关于本实验 PEG 的 T_α 比 (3) 式推测值稍高的原因可能是由于 PEG 所形成的微区中溶有部分 PET 所致。

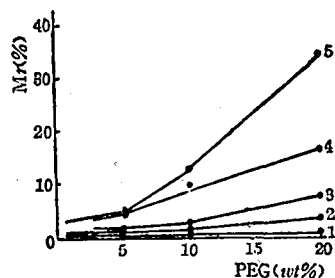
3. 吸湿性能

PEG 含量增加，回潮率增加。在相对湿度较高的情况下，回潮率增加尤其显著，如图 5 所示。以回潮率的对数 ($\ln M_r$) 对 PEG 含量作图发现有线性关系 (图 6)，说明纤维的平衡回潮率随 PEG 含量成指数形式增加。

一般认为，水分子不能进入晶区，纤维的吸湿性能主要取决于无定形区的结构以及链段的协同运动。我们认为，水分子在无定形区的可及程度与无定形区的序态有关，无定形区的序态愈高，链段运动也愈困难，因此，吸湿性能必然与表征无定形区链段运动难易程度的参数 T_α 相关联。在一定的相对湿度下，以纤维

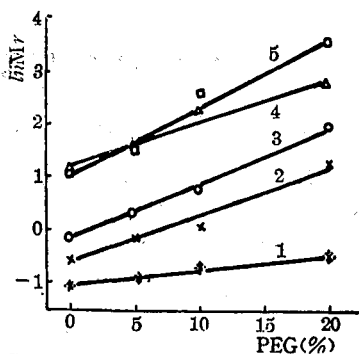
的平衡回潮率的对数对 T_α 作图，线性相关系数均大于 0.98 (图 7 所示)。

通过对不同 PEG 含量的 PEG-PET 纤维结构与回潮率的分析，



The effect of PEG content to the moisture regain of copolyester fiber under different relative humidities

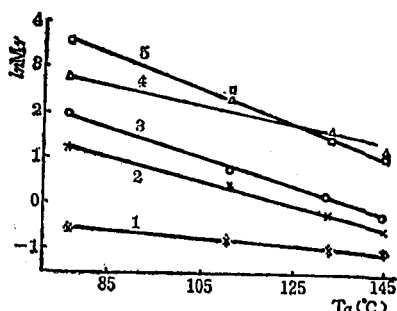
图 5 在不同相对湿度 (RH) 下，PEG 含量对共聚酯纤维回潮率的影响
1—35%；2—65%；3—81%；4—95%；5—100% (图 6、7 同)。



The relationship between PEG content and the log of moisture regain under different relative humidities

图 6 在不同相对湿度下，回潮率的对数 ($\ln M_r$) 与 PEG 含量的关系

发现在 PEG-PET 纤维中，亲水性的 PEG 柔性链段在很大程度上改变了纤维的超分子结构，结晶度几乎不变，而晶粒明显加大，牵制无定形区链段运动的晶粒数目因而减少，同时，无定形区的密度减小，序态下降，使无定形区分子链的柔性增加，这些因素均有



The relationship between log of moisture regain and T_α under different relative humidities

图 7 在不同相对湿度下，回潮率的对数与 T_α 的关系

利于水分子的渗入；而亲水性组分 PEG 的存在更增加了纤维的吸湿性，并有利于水分子的贮留。这就是吸湿性增加的主要原因。

三、结 论

用 PEG 对 PET 进行共聚改性，使纤维的超分子结构发生一定的变化。PEG 链段以非晶形式存在于无定形区。随 PEG 含量增加，晶粒的横向尺寸加大，晶体结构更加致密，晶区取向稍有下降，而结晶度几乎不变。

PEG 的加入使 α 松弛温度大幅度下降。当 PEG 含量小于 20% 时，在无定形区 PEG 和 PET 链段基本上是混溶的；当 PEG 含量等于或大于 20% 时出现微相分离。

PEG 含量增加，回潮率增加，特别是在相对湿度较高的情况下，回潮率增加尤为显著。平衡回潮率随 PEG 含量增加成指数形式增加，而随 T_g 增加成指数形式下降。

本院李占生、贾景农、边栋材、齐鲁、吴世臻、赵家森、李惠顺等同志协助部分实验工作，在此一并致谢。