

聚酯纤维中取向非晶态含量 测定的一个新方法

胡恒亮 穆祥祺 贾景农 边栋材
(天津纺织工学院)

【提要】 在自制X射线纤维衍射相机^[1]的基础上,对聚酯纤维进行两种照相几何安排。首先分离出完全无规取向的无定形态的散射贡献。然后,用合理的取向非晶态散射贡献的表征函数,对取向非晶态与晶相的衍射总贡献,进行计算机分峰拟合分离。由此获得具有全反射球统计性的取向非晶态含量。

取向聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的X射线衍射图的非晶晕圈,赤道方向的强度高于子午方向^[2]。由此, Jellinek等人^[3]和 Lindner^[4]提出从非晶晕圈的各向异性分离出中介“相”的定量方法。Prevorsek^[5]从纤维力学性质进一步论述中介“相”(或第三“相”)存在的含义,并表明某些力学性质与该“相”含量紧密相关^[6]。取向非晶态(第三“相”)含量测定正受到人们的注意。

Lindner假定PET X光衍射图上 $2\theta \leq 14^\circ$ 时只有非晶贡献,并根据(010)衍射峰的方位分布测定出第三“相”的含量。Gupta等人^[7]指出,此法缺乏全反射球统计性,并且方位强度积分区间从 $+50^\circ$ 到 -50° ,不能包含无定形态的部分贡献。他们提出处理纤维衍射照相中一个象限总强度的方法。把方位角 30° (赤道为 0°)以下的非晶晕作为取向非晶态的贡献,而 30° 以上作为无定形态贡献;并要求使用“纯”取向非晶态标样和其他方法测得的结晶度,才能获得三“相”含量。由于无定形态在 30° 以下方位仍有贡献,以及制取向非晶标样重复性差,我们用此法测定结果误差较大。Lemanska等人^[8]在衍射仪上用计算机分峰拟合求得取向非晶态含量,只使用方位角 0° 、 5° 、 10° 、 15° 和 90° 的强度曲线。这就略去有较高强度的 ± 1 层线晶区衍射点和方位角 15° 以上的取向非晶贡献。

所得三“相”含量的全反射球统计性显然不足。

我们用自制纤维衍射相机^[1],摄得正常纤维图和“旋转纤维图”,对两张纤维照相统一处理,并用计算机分峰拟合,分离出各“相”的散射贡献。由于“旋转纤维图”几乎含全部晶区和非晶区的散射贡献,具有较好的全反射球统计性。本方法不用特制标样和其他方法测得的数据,直接获得晶相、无定形态和取向非晶态的分别含量。

一、测定方法

测试样品为在 80°C 和 140°C 下用DMF(二甲基甲酰胺)处理过的两种聚酯长丝。将它们绕在特制的纤维样品架^[1]上,制成直径接近1毫米的平行排列纤维束。

将样品放在光路上,使纤维束轴与入射光束方向垂直。样品位置固定,用平板底片获得正常纤维图(图2a)。然后,令该样品以入射光束为轴在与入射光垂直的平面上旋转

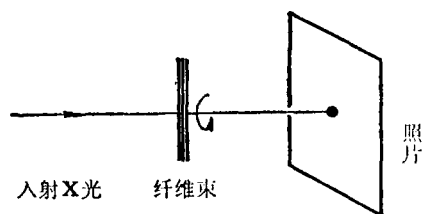


图1 “旋转纤维图”的几何安排示意图

(图1), 得到“旋转纤维图”(图2b)。样品匀速转速为0.5转/分, 这一速度是防止震动和照相中保证各向同性因素之间的较佳折衷值。照相时均处于真空状态。

在正常纤维图上, 晶区衍射弧和取向非晶散射对称分布于子午线两侧; 无定形散射在底片上表现为任意方位角径向强度分布相

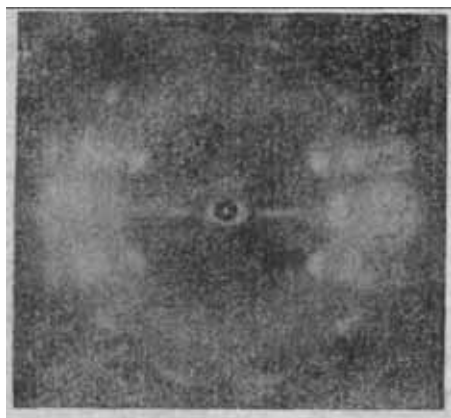


图2a 正常纤维图

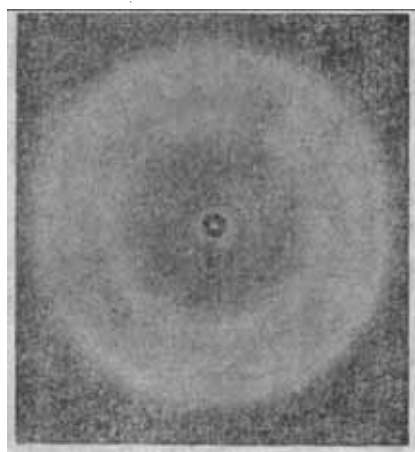
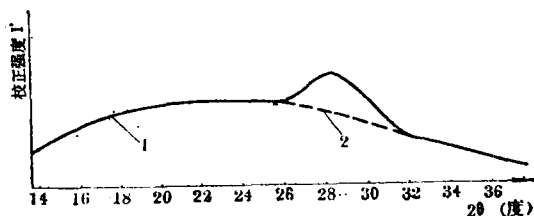


图2b “旋转纤维图”



1-实线是校正实验强度; 2-虚线是无定形态散射强度

图3 正常纤维图子午方向校正强度 (DMF溶剂80℃处理PET长丝)

同的弥散晕圈。当然, 30°以下方位角区域内除了取向非晶态散射贡献外, 仍有无定形的散射贡献。图3是正常纤维图的子午方向强度曲线。2θ在26°附近的峰包是衍射晶面指数为(103)衍射弧的“尾部”。由于它的孤立分布, 可以直接撇除它的衍射贡献, 获得无定形散射径向分布谱, 记为A(2θ)。

“旋转纤维图”的照相过程保持A(2θ)不变, 而得到取向的晶态和取向非晶态在底片平面上“解取向”。样品的时间平均取向态近于单面取向。把“旋转纤维图”的径向衍射强度谱记为T(2θ), 它包括正常纤维图上每个结晶衍射峰贡献和全部非晶态散射贡献。当然它必须包含方位角15°以上±1层线的各衍射峰和取向非晶态贡献。在T(2θ)谱上进行适当强度校正后, 可以分离出近于全反射球的三“相”强度贡献。制定测试方法为如下的四个步骤:

1. 在Joyce-Loebl MDM6型测微光密度计上分别测得“旋转纤维图”的径向和正常纤维图的子午方向光密度分布曲线。对这些曲线进行光密度—强度校正, 平滑化数据处理。然后进行平板底片因子校正, 扣除杂散散射、康普顿散射和进行偏振因子校正。

2. 为了保持一个样品的正常与旋转图之间总强度的一致性, 采用稳定电源, 严格控制制样、对光、曝光和显影等实验过程。对一个样品的两种纤维图, 进行2θ为17.66°、21.69°和27.95°三个位置的360°全方位扫描。从全方位累积强度获得积分强度比η。

$$\eta = [I_n(2\theta)] / [I_r(2\theta)]$$

式中: I_n和I_r分别为正常和旋转图全方

表1 三种样品的强度比η和平均η

2θ	PET原丝	80℃处理后	140℃处理后
17.66°	1:1.09	1:1.08	1:1.05
21.69°	1:1.10	1:1.09	1:1.04
27.95°	1:1.07	1:1.07	1:1.02
$\bar{\eta}$	1:1.09	1:1.08	1:1.04

位角积分强度。表1列出三种样品的强度比 η 。把每个样品的三个 η 值平均后,用平均值 $\bar{\eta}$ 将同一样品的正常图和旋转图的强度校正到同一标度上。由表可见,同一样品的三个 η 值极为相近,由此所得 $\bar{\eta}$ 值甚为可靠。

3. 经上述 $\bar{\eta}$ 校正后,从旋转图径向强度 $T(2\theta)$ 减去正常图子午强度分布 $A(2\theta)$,获得晶相和取向非晶态的叠加谱,记为 $AC(2\theta)$ 。

4. 对 $AC(2\theta)$ 谱用计算机分峰拟合法分离出晶峰衍射贡献和取向非晶态散射贡献。

聚酯纤维的主要晶峰分布在 $14^\circ \sim 37^\circ$ (2θ),这一范围也包含绝大部分取向非晶态的散射。我们将数据测定范围定为 $2\theta = 13.7^\circ \sim 37.4^\circ$,以 0.3° 为读数间隔。

$AC(2\theta)$ 谱的分峰在NOVA4/C计算机上用阻尼最小二乘法程序完成。晶峰采用对称高斯——柯西混合型函数表征。

用牵伸比为1:3.5的聚酯前纺丝样品(取向非晶)摄得正常纤维图。经步骤1校正后,将赤道强度分布减去子午强度分布得到取向非晶态散射强度分布。对此进行曲线拟合,可知其表征函数仍是对称高斯——柯西混合型,极值位置为 $2\theta = 24.76^\circ$ 。

分离后,记所得晶峰总贡献为 $C(2\theta)$,取向非晶态散射贡献为 $AO(2\theta)$,即

$$AC(2\theta) = C(2\theta) + AO(2\theta)$$

由此求得“三”含量为:

$$\text{晶相含量 } x_c = S_c / (S_c + S_a + S_{a0})$$

$$\text{取向非晶态含量 } x_{a0} = S_{a0} / (S_c + S_a + S_{a0})$$

$$\text{无定形态含量 } x_a = S_a / (S_c + S_a + S_{a0})$$

其中: S_c 、 S_{a0} 、 S_a 分别为晶相、取向非晶态和无定形态在 $T(2\theta)$ 中所占散射贡献的面积。

$$S_c = \sum_{i=1}^M \int_{13.7^\circ}^{37.4^\circ} C_i(2\theta) d(2\theta) \quad M \text{ 为晶峰数目}$$

$$C(2\theta) = \sum_{i=1}^M C_i(2\theta)$$

$$S_a = \int_{13.7^\circ}^{37.4^\circ} A(2\theta) d(2\theta)$$

$$S_{a0} = \int_{13.7^\circ}^{37.4^\circ} AO(2\theta) d(2\theta)$$

二、结果和讨论

表2、图4为对经DMF溶剂 80°C 处理的PET长丝测试的结果。表3为三个样品的“三”含量测定结果,其中也列出相应散射贡

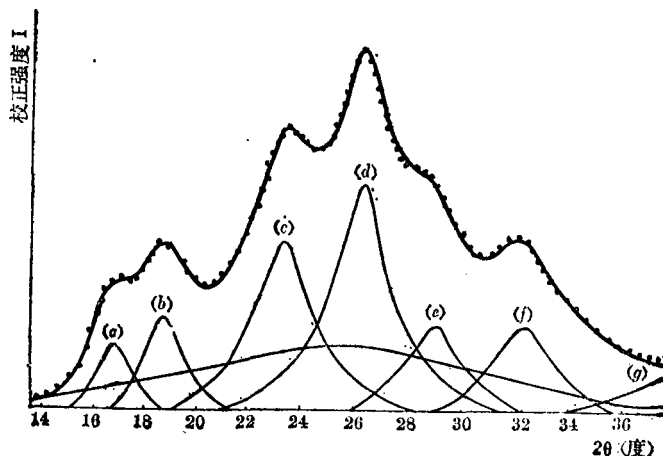


图4 拟合分峰结果

注: 1. 图中点线是校正实验强度曲线;粗黑线是拟合总强度曲线;细黑线是各拟合峰强度曲线。2. (a)-(011); (b)-(010); (c)-(110), (111), (011); (d)-(100), (102); (e)-(103), (111); (f)-(hk3); (g)-(hk4)。

表2 典型分峰结果

衍射贡献	取向非晶态	(100) (102)	(011)	(010)	(110) (111) (011)	(103) (111)	hk3	hk4
峰形因子 f	0.3	0.28	0.9	0.5	0.0	0.4	0.4	0.0
峰高 h	94	293	94	110	212	121	108	65
峰位 $2\theta(^\circ)$	25.55	25.71	16.77	18.33	22.64	28.59	31.86	35
半高峰宽 $2\theta(^\circ)$	15.40	2.83	1.78	1.90	3.26	2.16	2.65	1.90

表3 三个样品的测定结果

样 品	取 向 非 晶 态		晶 相		无 定 形 态	
	S_{00}	x_{00}	S_c	x_c	S_a	x_a
PET 长丝(未处理)	3027	20.2%	6108	41.0%	5782	38.8%
80℃DMF 处理	2586	15.8%	6554	40.2%	7164	44.0%
140℃DMF 处理	1201	7.8%	6635	43.7%	7362	48.4%

献面积 S 。

从表3可看出,由于本测定方法的合理,它可以灵敏地反映出三“相”含量,特别是取向非晶态的含量变化。本法测得的结晶度 x_c 与DSC方法测得结果相近,并且晶相含量在DMF处理时变化不大的趋势也仍然一致。然而,表3表明取向非晶态含量有较大变化,随着处理温度的上升,取向非晶态减少,它所减少的大部分转化为无定形态。所测得的取向非晶态含量与纤维的上染扩散系数 D 的对数值呈现良好的线性关系。由此可以进一步探讨溶剂处理时上染机理的微结构因素。

取向非晶态在高聚物纤维中含量的测定对于研究超分子结构与各种性能的关系具有重要意义,正确的测定方法必定有助于这些关系研究。

参 考 资 料

- [1] 《天津纺织工学院学报》, 1(1), 47(1982).
- [2] 《Polym.》, 213, 1 (1966).
- [3] 《Phys. Chem.》, 74, 924 (1970).
- [4] 《Polymer》, 14, 9 (1973).
- [5] 《J. Polym. Sci. (C)》, 32, 343 (1971).
- [6] 《J. Macromol. Sci. (B)》, 9, 733 (1974).
- [7] 《Polymer》, 19, 953 (1978).
- [8] 《J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.》, 18, 917 (1980).