

新型成纤共聚酯

武荣瑞

(北京服装学院高分子材料研究所,北京,100029)

提要 介绍了成纤共聚酯的研究工作,主要是对聚对苯二甲酸乙二醇酯的研究。首先阐述了共聚单体的化学结构对共聚酯性能的影响。实验结果指出,含有间(邻)位苯环结构和含有柔性链结构的共聚酯具有明显不同的物理性能,例如,后者的玻璃化温度下降比前者大的多,前者的结晶速度减慢,而后者的结晶速度加快。其次是阐述了共聚酯的物理性能对其纤维性能的影响,例如,玻璃化温度的降低有利于纤维染色性能的提高,含有柔性链的共聚酯玻璃化温度比常规聚酯明显有所降低,因此这种共聚酯可用于制作染色改性纤维。最后,详细介绍了一种新型分散染料常压可染共聚酯。

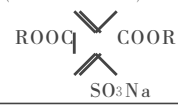
关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯,共聚酯

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维是合成纤维的第一大品种,由它制作的服装挺括、易洗快干,从而在世界上取得了快速的发展。随着聚酯纤维的发展,其改性就成为重要的课题,改性的需求表现在以下方面:一是对其自身缺点进行改进(如难染色、有静电等),二是为了达到开发新品种的要求,三是为了满足新加工工艺的要求。要达到改性的目的,采用物理改性即改变成形条件是不够的,必须采用化学改性即共缩聚的方法,在这方面我们进行了较系统的研究^[1~15]。

1 共聚组分的化学结构对共聚酯物理性能的影响

不同化学结构共聚单体对改性聚酯物理性能影响规律的研究结果表明,含有间位或邻位苯环结构的刚性组分和含有脂肪链的柔性组分对共聚酯的物理性能有着不同的影响。表1给出所采用的不同化学结构的单体组分。

表1 不同化学结构的共聚单体

分类	共聚组分	化学结构
1 含苯环的刚性组分	a 间位(或邻位)单体 如 IPA、DMI、DMO	
	b 间位单体并含极性基团 如 SIPM	
2 含脂肪链的柔性组分	a 脂肪二酸或其酯(DA)	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$
	b 聚醚如聚乙二醇(PEG)	$\text{H}_3\text{COOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$
		$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$

IPA—间苯二甲酸;DMI—间苯二甲酸二甲酯;DMO—邻苯二甲酸二甲酯;
SIPM—间苯二甲酸二甲酯磺酸钠。

研究工作表明了以下规律^[7]。

1.1 玻璃化温度 T_g

1类下降较小,2类下降较大,在相同添加量的条件下,两类共聚物可相差 $10^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$,这是由于柔性链的引入,使链段活动增强, T_g 明显下降。

1.2 冷结晶温度 T_c 和结晶速度 V_c

1 类共聚物的 T_c 上升, V_c 下降; 2 类共聚物的 T_c 下降, V_c 上升。1 类组分的化学结构破坏了 PET 的规整性, 使其难于结晶, 而 2 类柔性组分促进 PET 折叠链的生成, 更有利于结晶。

1.3 结晶度 X_c 和晶粒尺寸 D

两类共聚物的 X_c 均下降, 但是 1 类下降程度大。1 类的 D 增大的趋势大于 2 类。

1.4 流变性能

2 类共聚物中由于引入脂肪族柔性链, 有利于熔体的流动, 在相同温度下, 其熔体粘度低于 PET, 而 1 类共聚物中只含间位结构, 对流变性能并不产生大影响, 但如含有极性基团, 导致分子间作用力增大, 使其熔体粘度明显高于 PET 的熔体粘度。图 1 示出共聚聚酯 EDDP-1 (含聚乙二醇 PEG 柔性链) 和阳离子染料可染共聚酯 CDP (含间位组分带有极性磺酸钠基团 SIPM) 流变性能对比^[9]。

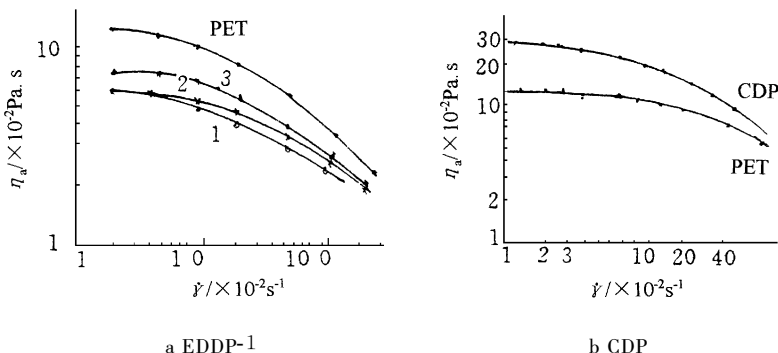


图 1 EDDP-1 和 CDP 的 η_s - γ 曲线

特性粘度 $[\eta]/\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$: 1-0.53; 2-0.62; 3-0.72

2 共聚酯的结构性能对纤维成形和性能的影响

2.1 纤维的成形

在化纤生产中, 普遍采用高速纺丝, 纺丝速度一般在 4000 m/min, 此时所得纤维 (POY) 已有部分结晶和取向, 但如将纺速提高到 6000 m/min, 则 POY 的结晶度增大, 不仅不利于纺丝成形, 而且影响后道加工, 因此为了采用大于 6000 m/min 的高速纺丝工艺, 就应降低聚酯的结晶速度, 最简单有效的方法是在合成中添加间位组分, 目前已作为一种新方法, 在国外应用。

2.2 纤维的高收缩性

制取具有高收缩性的纤维是适应仿真纤维品种发展的需要, 例如, 当高收缩纤维和常规收缩的纤维混纺并热处理后可产生异收缩效应, 使纤维卷曲膨松, 是仿毛和仿丝绸纤维所必需的。要使纤维具有高收缩性, 就应提高无定形区的取向度, 也就意味着丝条应有更低的结晶速度, 即在相同的工艺条件下, 使无定形区增大, 从而得以使无定形的取向度增大, 显然 1 类共聚物可满足要求。含有磺酸盐的间位组分是很好的选用对象, 它不仅可产生高收缩性, 而且具有鲜艳的染色性。

2.3 纤维的抗起球性

纤维的起球主要由于强度过高, 所有共聚酯纤维的抗起球性都比常规聚酯好, 这是由于引入共聚组分后聚酯的大分子规整性受到破坏, 纤维的强度降低, 因此抗起球性得以提高。采用分子量较低但熔体粘度较高适合于纺丝的共聚酯可以达到预期的效果, 从以上流变性能的数据可以看到, 1 类共聚酯中如含有极性基团可满足要求, 制得的纤维具有很好的抗起球性。

2.4 纤维的染色性

共聚物的玻璃化温度降低有利于染料对纤维的扩散, 对比常规聚酯, 2 类共聚物的玻璃化温度是下降的, 特别当引入聚醚时下降程度更大, 表 2 示出两种不同共聚酯纤维的对比情况。

表 2 共聚酯的玻璃化温度和染色的关系

种类	玻璃化温度/℃	结晶度/%	晶粒尺寸/nm		上染率/%	
	T_g	X_c	D_{010}	D_{100}	100℃ 50 min	100℃ 90 min
PET	81	62.2	6.31	2.89	60.7	68.3
IPA 5mol%	80	55.5	6.71	3.24	66.4	78.8
PEG(4000) 0.44 mol%	68	56.0	6.38	3.38	80.0	89.0

表 2 中所采用的纤维是在相同的纺丝和牵伸设备上,用相同的工艺条件制备。染色所用染料为分散蓝 2BLN。从表中可看出,其上染率的差别主要来源于 T_g 的不同。

表 3 示出另一种共聚酯即阳离子染料可染共聚酯(CDP) 的染色和 T_g 的关系。CDP 是 1 类共聚物,它含间位苯环并有极性磺酸盐基团,由于和常规聚酯的 T_g 相差无几,所以只能用阳离子染料高温高压染色,但如再添加一定量的 PEG(2000) (所得共聚酯称 ECDP),其 T_g 显著下降,此时则可阳离子染料常温常压染色。

表 3 CDP 和 ECDP 的染色和 T_g 的关系

种类	玻璃化温度/℃	结晶度/%	晶粒尺寸/nm		上染情况
	T_g	X_c	D_{100}	D_{TT3}	
PET	81	62.9	2.89	1.43	高温高压分散染料染色
CDP ² mol%SIPM	81	58.6	2.83	1.70	高温高压阳离子染料染色
ECDP ² mol%SIPM 0.29mol%PEG(2000)	67	57.9	2.76	1.68	常压 100℃ 阳离子染料染色

另一个影响共聚酯纤维染色的因素是晶粒尺寸,在相同的结晶度时,晶粒尺寸的增大表明无定形区相对集中,有利于染料的扩散。表 4 示出,同样都是共聚酯酯,它们的玻璃化温度也相同,但由于添加了另外的 PS 组分导致晶粒尺寸的变化,从而使上染率不同。(样品经热处理 1 min)。

表 4 共聚酯纤维上染率和其晶粒尺寸的关系

种类	玻璃化温度/℃	结晶度/%	晶粒尺寸/nm		上染率/%
	T_g	X_c	D_{T00}	D_{010}	
PET	80	42.1	2.01	3.14	43.3
PET-PEG	66	42.4	2.10	3.42	84.7
PET-PEG-PS	65	43.0	2.35	3.84	92.1

共聚酯的晶粒尺寸增大有利于小分子的扩散的机理还可从固相缩聚的研究结果得到证实,见表 5。

表 5 共聚酯固相反应中小分子乙二醇扩散和晶粒尺寸的关系^[3]

种类	熔融缩聚	固相缩聚	固相缩聚 215℃ 120 min		
	$k/g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$k/g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$X_c\%$	D_{010}	D_{T00}
PET	230.14	22.85	56.4	72.4	44.9
添加 IPA	180.05	41.92	54.9	80.3	59.7
添加 AA	120.29	41.70	58.3	95.9	64.5

从表 5 可看出,添加 IPA 和 AA 后熔融缩聚反应速度减慢(前者由于空间位阻,后者由于烷基的给电子效应),而固相缩聚反应速度反而增大,这正是由于聚合物的晶粒尺寸增大,使小分子乙二醇扩散更为容易。染色是小分子染料向内扩散,而固相缩聚是小分子乙二醇向外扩散,道理是相同的。

3 新型易染共聚酯

从以上的研究中可以看到,添加柔性组分聚乙二醇(PEG),可以有效的改善聚酯的染色性,聚酯酯具有优良的染色性能,但是它的热稳定性明显变差,缩聚反应速度减慢,因此工业化产品极少。为了满足我国化纤品种的需求,通过“八五”攻关,我们发明了新型的共聚酯,在这种共聚酯中,除了引入聚醚,还引入了 PS 组分,PS 共聚组分的加入加快了缩聚反应速度(图 2)^[14],降低结晶速度(表 6)^[15],提高热稳定性(表 7)。

从图 2 中可看到,只添加 PEG,由于其羟基的醇解作用,反应速度减慢,添加 PS 组分使反应速度明显加快,这是由于 PS 中有侧烷基供电基团,使其分子中的羟基的亲核性增强,有利于对羰基碳的亲核进攻。从表 6 可看出,PS 的加入起了阻碍结晶的作用,这主要是其侧烷基所造成的空间位阻影响。

图 2 PET,PET-PEG,PET-PEG-PS 缩聚动力学曲线

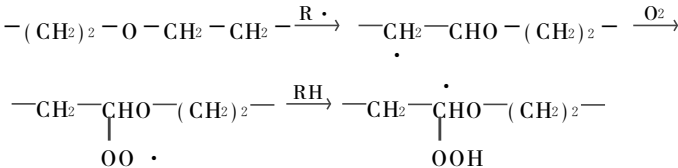
表 6 添加 PS 共聚酯的结晶速度^[15]

种类	$t_1/2/min$	$V_c\max/min^{-1}$	$T_c\max/^{\circ}C$
PET	0.32	2.84	165
PET-PEG	0.24	5.13	165
PET-PEG-PS	0.29	3.24	165

表 7 添加 PS 共聚酯的热稳定性^[15]

种类	开始氧化温度 $T_c/^{\circ}C$	氧化峰温度 $T_{omax}/^{\circ}C$	氧化峰面积 S/mm^2
PET-PEG	148	204	89
PET-PEG-PS-1	157	206	69
PET-PEG-PS-2	163	207	65

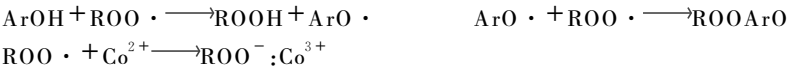
添加 PS 的共聚酯热稳定性有些提高,但是要大幅度的提高还需加入热稳定剂。共聚醚酯的热稳定性差主要由于醚键易氧化:^[16]



抑制热氧化的方法是采用复合稳定剂,亚磷酸及其酯类;酚类抗氧化剂和金属钴盐可产生协同抗氧化作用,热氧化温度可提高 20℃。



协同抗氧化作用(同质叠加效应):



位阻酚 ArOH 是氢给予体,通过氢转移使自由基 ROO· 生成 ROOH 和稳定的 ArO·,后者能捕获自由基,从而使增加的动力链得以终止。某些过渡金属如钴、锰、铜等也具有抑制氧化的作用。氢给予体 ArOH 和电子给予体 Co²⁺ 都是链断裂抗氧机理,可产生同质叠加效应,这种协同抗氧化作用使新型共聚酯有着优异的热稳定性。

新型易染共聚酯已投入生产,纤维手感柔软,抗静电优于常规聚酯,由于可常压染色,故可和天然纤维、粘胶纤维等一切常压染色的纤维混纺后同浴匹染,纤维主要用于制作仿真面料和混纺面料。

4 参考文献

1 武荣瑞,史卫同·Chinese J Polym Sci,1992,10(4):356~360

2 武荣瑞,黄关葆,解冰艳等·高分子学报,1993,(2):252~256

3 武荣瑞,邓元,黄关葆等·Chinese J Polym Sci,1994,12(1):80~86.

4 竺朝山,武荣瑞·高分子学报,1995,(3):271~277

5 邓建元,武荣瑞,黄关葆·高分子材料科学与工程,1995,11(3):28~33

6 邓建元,武荣瑞,黄关葆·高分子材料科学与工程,1996,12(3):127~132

7 武荣瑞,高谨,李慧萍·Chinese J Polym Sci,1997,15(3):226~230

8 包建文,武荣瑞·合成技术及应用,1996,11(3):14~17

9 武荣瑞·合成纤维工业,1998,21(1):27~28

10 邓元,武荣瑞·合成纤维工业,1992,15(5):28~34

11 高瑾,武荣瑞·合成纤维,1990,(6):18~22

12 高瑾,武荣瑞·合成纤维工业,1990,13(1):7~12

13 高瑾,武荣瑞·合成纤维工业,1990,13(5):11~15

14 雷四方·[学位论文].北京:北京服装学院,1993

15 邵勇·[学位论文].北京:北京服装学院,1992

16 孙燕慧,丘坤元,冯新德·高分子通讯,1983,(1):39~45

A New Type of Fiberformed Copolyester

Wu Rongrui

(Polymeric Materials Research Department,Beijing Institute of Clothing Technology,Beijing,100029)

Summary In this paper ³ parts of research works on fiberformed polyethyleneterephthalate copolyesters are discussed.(¹) Effect of chemical structure of comonomers on the propertites of copolyesters·The experimental results indicate the obvios difference in the physical properties between copolymer obtained from comonomer with iso-or ortho-structure of phenyl ring and copolymer obtained from comonomer with flexible chain·For example,in comparison with polyethyleneterephthalate the glass transition temperature of the latter is decreased more than the former;the crystallization rate of the former is decreased,but the crystallization rate of the latter is increased.(²) Effect of physical properties of copolyesters on properties of fibers·For example,decreasing of glass transition temperature of copolyester is advantageous for improving the dyeing propertie of fiber,so the copolyester with flexible chain can be applied to modification of dyeability of fiber because the glass transition temperature of this type of copolyester is abvious lower than that of normal polyester PET·(³) A new type of fiberformed copolyester-normal pressure disperse dye copolyester is discussed·

Key words Polyethyleneterephthalate, Copolyester
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>