

一维取向聚酯材料的研究进展

吴 刚

(北京化工大学高分子系, 北京, 100029)

提要 回顾了近年来在一维取向聚对苯二甲酸乙二酯材料的形态结构, 特别是其非晶区结构和力学变形机理方面的研究进展。着重对制备高取向纤维的几种新技术及所得材料的力学性能进行了介绍。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯, 一维取向, 非晶结构, 制备技术

具有优异力学性能的取向材料的开发是近年聚合物研究的热点之一, 一些文献已就此作了详细阐述^[1~6]。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是这类材料中的一个重要品种, 所以很多学术和技术上的研究都集中在深入探讨其结构性能关系及使其力学性能进一步提高的工作上。本文拟就近年来的此类工作作一简要回顾。

1 一维取向 PET 的结构模型

在一般拉伸条件(非高倍拉伸)下, 材料沿其取向方向由晶区与非晶区交替排列这一观点已被广泛接受^[7~9]。不同研究者基于各自实验结果提出的一些结构模型主要反映了对结晶与非晶的边缘及非晶链的状态存在不同的认识^[8]。其中 Peterlin 模型的特征是: 纤维的结构单元是具有一定长度和直径的微纤; 微纤由晶区与非晶区交替排列而成, 晶区为折叠链结构, 晶区间可能有些穿过非晶区的紧张缚结分子(TTM)相连; 可能存在微纤内的和微纤间的缚结分子; 材料的力学性能取决于晶区间的缚结分子数。Prevorsek 模型在存在微纤及微纤由晶区非晶区交替而成这一点上与 Peterlin 模型相同。不同点在于这里微纤被视为力学性能差的软相(soft phase), 而包围在微纤周围的 TTM 构成硬相(stiff phase)。即 Peterlin 模型中微纤间的缚结分子在 Prevorsek 模型中被考虑为处于紧张状态, 或称为非晶伸直链分子。Ward 的模型也是由 Peterlin 模型发展而来, 但

以其在晶区间形成结晶桥(crystalline bridges)为特征。结晶桥由晶区间存在的 TTM 结晶而成, 其横截面积远小于微纤的截面积。

Fischer 和 Clark 针对高倍拉伸样品提出的模型的共同特征是拉伸轴向存在连续的晶区, 其中含有无规分布的链折叠。这些折叠链被视为结晶缺陷, 是影响产物力学性能的主要原因。这两个模型的主要区别是前者仍存在长周期, 而后者根据 X 线测定结果, 在取向方向不存在长周期。由于 PET 目前尚很难达到高倍拉伸, 所以文献中讨论其结构多立足于前 3 种模型^[10~14]。

2 非晶区域结构的研究进展

对于微纤中存在的结晶部分, 人们已经获得了丰富的数据和知识, 并不断有关于结晶相结构、结晶初期规则结构的形成、升降温过程中结晶的部分熔融及再结晶等方面的研究报告^[15~20]。另一方面, 随着手段的进步, 特别是



吴 刚 1952 年 10 月出生。1975 年毕业于北京化工学院高分子系。1985 年和 1988 年在日本京都工艺纤维大学纤维学部和日本大阪大学理学部分别获得工学硕士及理学博士学位。1991~1994 年在美国北卡罗莱纳州立大学从事博士后研究。现为北京化工大学高分子系副教授。主要从事高分子材料的结构性能、特别是力学性能方面的研究。

由于认识到非晶区结构是影响材料性能的关键,对以前了解较少的非晶区(完全无规及取向非晶)的研究也不断深入。本节将着重介绍这方面的研究结果。

对部分结晶聚合物的重要研究手段有 X 线衍射、核磁共振(NMR)、红外和拉曼光谱等。其中 X 线衍射及 NMR 主要给出样品中各相集合体的全貌,而红外及拉曼光谱则可给出特定的立体构象的信息。研究者已经把力学测试和红外或拉曼等光学量的测试结合起来,即利用流变光学的手段,研究了 PET 样品受到拉伸时的构象变化及微观变形机理^[21,22]。Heuvel 等^[21]将微型应力应变仪放在红外光谱仪试样仓内,并使红外光垂直入射到其两夹头间的平行纤维束上。纤维受到拉伸时的宏观力学性能

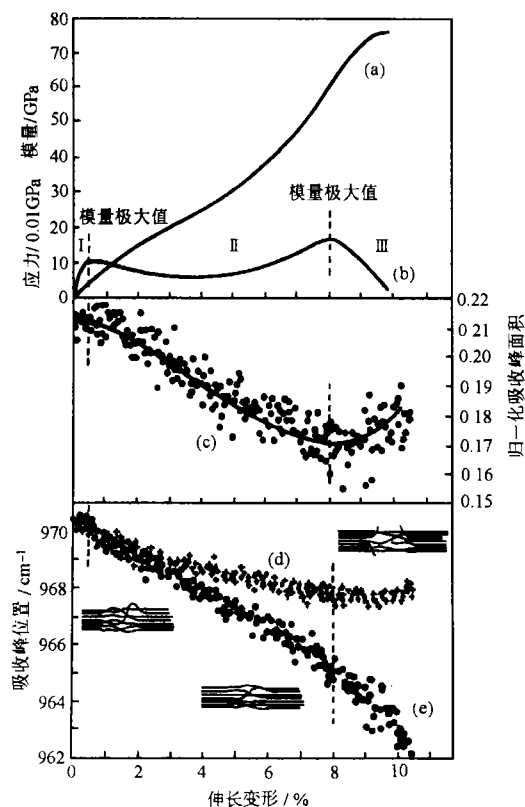


图 1 取向 PET 纤维在拉伸变形下的宏观力学性质
(a) 应力; (b) 模量和微观结构; (c) 899cm^{-1} 吸收峰面积; (d) 晶区反式构象吸收峰位置;
(e) 非晶反式构象吸收峰位置的变化

可由应力应变仪测出〔图 1 曲线(a)〕。由曲线(a)上各点的斜率可得模量的变化情况〔图 1 曲线(b)〕。在整个变形范围内模量出现两个极大值,它可将全范围分成对应于不同分子变形机理的 3 段。此微观机理可由同步测定的光谱中与 PET 分子构象有关的吸收峰的面积及波数变化来考察。PET 分子拉伸变形时的重要机理是无规线团展开成伸直链,此时 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 一部分将由旁式转成反式构象^[21]。非晶区含较多的旁式,它反映在 899cm^{-1} 这一吸收峰上;而晶区(仅含反式)和非晶区中的反式则共同反映在 970cm^{-1} 吸收峰上,二者的贡献可被分离开来^[23]。图 1 中 (c)、(d)、(e) 曲线分别表示随样品宏观变形,非晶区旁式构象吸收峰的强度变化及晶区反式和非晶区反式构象吸收峰的位移情况。在变形初期阶段 I,晶区及非晶区中具有反式构象的 TTM 首先受力。由于分子振动的非谐效果,反映两种反式的 970cm^{-1} 峰〔曲线(d)、(e)〕向低波数移动,而非晶区中的无规取向分子尚未受力,故 899cm^{-1} 峰的强度保持不变。此时缠结点的逐渐受力对模量上升起主要作用。缠结点断裂时,模量达第一极大值,此后有较多旁式构象的无规线团开始伸展成反式。区域 II 中初期的模量下降即归结于无规线团的展开过程。由于旁式减少,曲线(c)开始下降。同时在张力作用下,曲线(d)、(e)继续移向低波数,但曲线(d)的变化较小,这是由于晶区中受力的分子数量远比非晶区中受力的分子多,因而作用在晶区分子上的应力较低,分子变形较小。随伸长的增加,非晶中具有反式构象的分子不断伸张,模量达到第二个极大值。进一步变形下,TTM 开始断裂,模量再次下降,断裂后的 TTM 回缩成线团,使曲线(c)上升;晶区分子受力略有减少,故曲线(d)稍稍回移至高波数。此时高应力集中于少数未断裂的 TTM 上,使反映其紧张程度的曲线(e)进一步向低波数移动。这些分析很好地反映了 PET 纤维伸长、断裂的分子机理,并指出了具有反式构象的非晶区分子(即取向非晶

分子)在变形机理中的重要性。

如前所述,在 Prevorsek 的结构模型中,除经典的晶区和非晶区外,已包含有介于其间的取向非晶态。在七八十年代,一些研究者在使用广角 X 线衍射(WAXD)研究具有较高取向的非晶 PET 样品时,WAXD 图形上明显出现非晶晕圈集中于赤道方向的现象^[24~27]。这种特征所反映的结构被称为中间相(intermediate phase 或 mesophase)或取向非晶相。清水等曾考察了中间相比例与纤维纺丝速度的关系。发现在 1000~4000m/min 纺速时,中间相随纺速上升而上升;当纺速超过 5000m/min 后,纺丝线上的结晶过程开始发生,部分中间相转化为结晶,故其比例逐渐下降。但中间相与晶区之和则在 1000~7000m/min 的范围内单调增加^[26]。

Murthy 等近来提出了关于 PET 非晶结构的新观点^[28]。他们在分析具有良好结晶性能的 PET 低聚物粉末的 X 线 2θ 扫描图形时,发现当扣除结晶衍射峰后,剩余弥漫散射无法象通常那样归为一个非晶峰,而是存在着两个对应于不同的分子间平均距离的非晶峰(其倒易矢量分别为 $S = 2.0\text{nm}^{-1}$ 和 2.6nm^{-1})。进一步对高分子量粉末、薄膜或取向纤维的研究也证实了两个非晶峰的存在,它们的相对强度比值随分子量、急冷样品厚度、样品温度及对取向纤维 2θ 扫描时的方位角而变化。当分子量较高、急冷样品较薄、样品被加热到 200℃ 以上,或对纤维作子午扫描时, $S = 2.0\text{nm}^{-1}$ 峰的相对强度增加,说明这个峰更明显地对应于无规非晶区域。对取向纤维样品,作者通过在不同方位角(φ)进行 2θ 扫描并分峰后,考察了两个峰相对强度的变化(图 2)。两个峰在赤道方向($\varphi = 0^\circ$)强度最大,且其倒易矢量分别与结晶峰 010 和 100 相近,故 $S = 2.0\text{nm}^{-1}$ 和 2.6nm^{-1} 的峰分别反映的是苯环平面内的分子链间距和与苯环平面相垂直方向上的分子链间距。另外即使在子午线方向($\varphi = 90^\circ$),两峰的强度亦不为零,故将非零基线以下部分归于无取向非晶

区,而基线与强度曲线间的部分归于取向非晶区。从曲线强度随 φ 的变化可描述取向非晶区的取向程度。

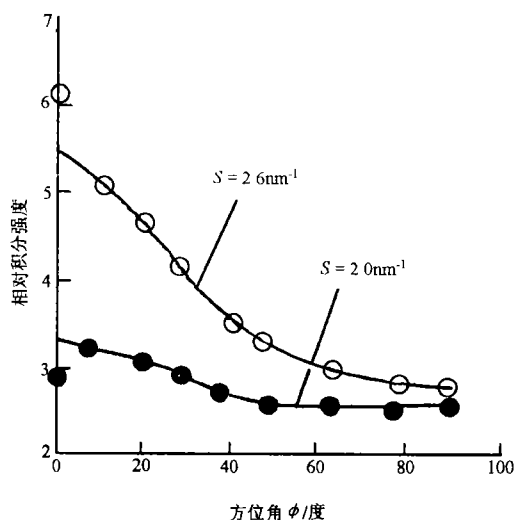


图 2 在不同方位角进行 2θ 扫描时,取向 PET 纤维的两个非晶峰强度的变化

一些研究者利用 NMR 谱考察了取向 PET 样品中不同层次的有序程度。例如 Tzou 等研究了不同纺丝速度下所得纤维的 ^{13}C NMR 谱^[29],认为高速纺丝所得纤维中含晶区、部分有序的两种非晶和完全无规的非晶等 4 种结果。随纺速增加,晶区比例单调上升,完全非晶结构单调下降,两种部分有序的非晶结构之和随纺速增至 4500m/min 时上升至最大值,而后随纺速上升而下降。这一结果与清水所得结果比较^[26],除具体数值存在一定差异外,变化趋势非常一致。

Tomlin 等认为历来的研究多着眼于纤维轴向,即微纤内的(intrafibrillar)结晶非晶交替结构,这还不能完全反映纤维的结构特征。他们用 X 线法求得一系列 PET 纤维的晶粒尺寸 l_{105} 及长周期 L 的比值,来确定微纤内部晶区所占比例(即纤维轴向结晶度 $X_{\parallel}$)。一般地,样品的热收缩量应与微纤内部的非晶尺寸 $(1 - X_{\parallel})$ 的变化趋势相类似。但实际某些含

有较高非晶尺寸的纤维却表现出很好的尺寸稳定性。故他们认为微纤间的(interfibrillar)结构或横向形态结构对物性也起着重要作用^[30]。他们首先用 WAXD 法测定了上述各纤维的表观晶区模量 $E_{X\text{-ray}}$, 发现所得值均小于 100 GPa。这一为人们普遍接受的 PET 晶区模量 E_{cr} , 并认为这是由于存在着模量较低微纤间组织, 因而真正作用于微纤上的应力高于施加在样品上的应力。这一应力的放大倍率 K 可由 $E_{cr}/E_{X\text{-ray}}$ 给出, 此 K 值与微纤在纤维横截面内所占比例(即横截面方向的结晶度 $X_{\perp}$)有关。作者用多脉冲 NMR 法测定了样品的结晶度 X_c ($X_c = X_{\parallel} \cdot X_{\perp}$), 同时从小角 X 线散射图求得微纤平均直径。图 3 为几种纤维截面中微纤(图中小圆圈)和微纤间距的示意图。各样品

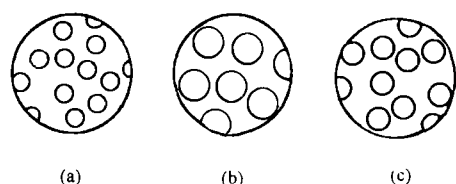


图 3 3 种 PET 纤维(a)1W70, (b)1W90 和(c)A330 中微纤尺寸及其间距的示意图(样品代号参见文献 30)

中微纤间都存在大量的非晶结构, 结晶性微纤仅占纤维横截面的 1/4 至 1/3。同时与低速制备的纤维(a)相比, 高速纺丝所得纤维(b)和(c)的微纤直径较大, $X_{\perp}$ 也较高。根据上述处理中所得的一些物性和结构参数, 作者还计算出各样品中微纤内及微纤间非晶区的模量。随样品制备条件的不同, 两种非晶区的模量也不相同^[13]。虽然作者尚未对此作出系统解释, 但对微纤内和微纤间存在的非晶区分别加以处理并给出具体的模量数值, 还是很值得注意的。

3 一维取向 PET 材料制备技术的进展

3.1 特殊成型方法

当聚乙烯(PE)通过特殊的拉伸方法达到很高的力学性能后, 很自然地人们也尝试将这些方法运用到 PET 材料的研制方面。功刀等曾将区域拉伸热处理法用于 PET 的制备^[31]。他们将 PET 纤维在极高张力下反复进行处理, 使最高拉伸倍数达 7.5, 结晶度达 59%。特别引人注目的是样品的双折射率达 0.279。这可能是迄今为止报告的最高值。由于此值比通常采用的晶区的特性折射值($\Delta n_c = 0.22$)高出许多, 为得到合理的非晶取向指数, 功刀采用了经修正的 Δn_c (0.31)。由此得到的非晶取向为 0.854。样品的强度和模量分别达到 1.7 GPa 和 30 GPa。

中川等曾发现介电加热拉伸法对制备高拉伸聚甲醛非常有效。他们将此法用于 PET 的拉伸, 并与传统热拉伸法作了比较, 发现在基本相同的拉伸张力下, 介电拉伸在 140℃ 时拉伸倍数可达 8.7。传统法欲达到最高拉伸倍数 8.3 需在 190℃ 下进行, 介电及传统法所得材料的模量分别为 24.9 GPa 和 23.5 GPa。此结果表明, 与传统方法相比较, 介电加热并未使 PET 的拉伸倍数及力学性能明显上升^[32]。

3.2 凝胶纺丝法

此法是生产高强度 PE 纤维的最有效方法^[33]。PE 凝胶纺丝的成功给人们的一个启示是分子量与力学性能的依赖关系, 一般认为高分子量的原料可获得较好的性能^[34]。由于这个原因, 一些研究者也在致力于高分子量 PET 的研究。伊藤等采用多次固相聚合法, 每次都前次产物溶于适当溶剂, 而后凝固成多孔、片或纤维状固体, 以利进一步缩聚时低分子物析出^[35]。他们现已得到特性粘数约为 5 dl/g 的超高分子量 PET^[36]。根据文献介绍和笔者的经验^[35, 37], PET 的纺丝溶剂可用氯酚、氯烷、硝基苯、苯甲醇、甲酚、二氯乙酸、三氟乙酸、六氟异丙醇或它们的混合物。一般溶解温度要求较高, 只有三氟乙酸或它与氯烷的混合物等少数溶剂可使高分子量 PET 在室温下溶解, 并维

持分子量基本不下降。在选择凝固浴种类时发现,甲醇和丙酮的凝固速率过快,而乙醇、异丁醇和水则太慢。在采用混合凝固浴和较低凝固温度时可得凝胶状初生纤维。但后继的拉伸过程并未显示出拉伸倍数及产物力学性能随分子量的增大而显著提高^[35,36]。目前较好的结果是使用特性粘度为 2.4~3.6 dl/g 的 PET,经拉伸 12 倍左右得到约 2.1 GPa 的强度及 33 GPa 的模量。综合上述几种方法所得结果,可知目前对于 PET,还很难通过高倍拉伸达到高强高模化。Bigg 曾指出聚酰胺和 PET 等聚合物不存在 α 结晶转变温度,因此当折叠链结晶形成后无法将其拉伸成为伸直链^[1]。此外 PET 的分子间力较强,非晶区通过分子链滑移而达到新的高度取向结构的塑性变形过程势必很难发生。这些可能正是 PET 难以达到高倍拉伸的症结所成。

3.3 熔融纺丝方法的改进

PET 纤维一般通过熔融纺丝方法制造。根据纺丝动力学研究,初生纤维的取向及力学性能与丝束的卷绕张力密切相关,而卷绕张力由作用在丝束上的粘弹力、表面张力、重力、惯性力和摩擦力决定^[38]。在纤维固化点附近,与其他作用相比,惯性力和摩擦力的变化能明显改变卷绕张力的数值。所以改善初生纤维的结构应从这两个因素考虑,而采用高速纺丝及加大纺丝线上的摩擦阻力是达到上述目的的具体途径。

一些文献已详细论述了有关高速纺丝的研究结果^[39,40]。一般地,从纺速 1000m/min 开始,随纺速上升,惯性力上升,卷绕张力增加,取向及力学性能也随之改善。但纺速上升对性能的改善并不是无限的,纤维的双折射率、结晶度及力学性能都在 6000~7000m/min 时出现最高值。如纺速超过 8000m/min,由于皮芯结构及微孔的产生,上述指标又逐渐下降^[40]。可见单纯借助于纺丝速度的上升不能无限地提高纤维的力学性能。于是一些研究者试图从另一因素——改变表面摩擦阻力着手提高卷绕张

力^[41~44]。

笔者曾参与工作的研究组采用了在纺丝线通过的空气介质中加置热液体槽,借助液体与丝束间的相互作用极大地改变纺丝动力学参数的方法^[41,42,44]。笔者曾详细考察了使用液体槽后,分别改变液体深度、温度、槽的位置及纺

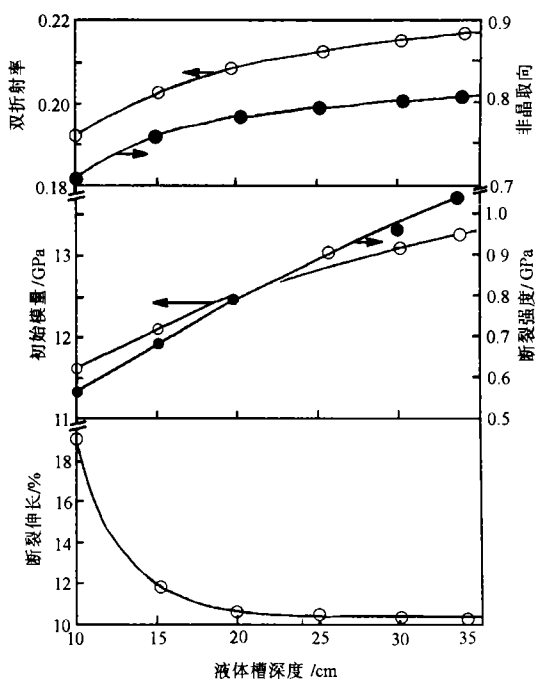


图 4 液体槽深度对初生纤维的双折射率、非晶取向及力学性能的影响

丝速度的结果。图 4 为液体深度对初生纤维结构及力学性能的影响。由于使用液体槽后卷绕张力与未使用时相比增大了数十倍^[41],使得初生纤维的双折射率及非晶区取向随液体深度的增加而单调上升。在普通高速纺丝中,当纺速为 3000~5000m/min 时,双折射率不超过 0.10。而使用液体槽后,同样纺速下双折射率可达 0.20 以上,同时非晶取向达到 0.80 左右。即使用液体槽可大大改善非晶部分的有序性,明显地增加非晶取向^[44]。力学测定结果表明,在高速纺丝条件下,通过采用液体槽改变纺丝动力学,初生纤维的强度、模量及断裂伸长都得到极大改善,一步即可得到与传统的纺丝拉伸

两步法相媲美的力学性能。

4 参考文献

- 1 Bigg D M. Polym Eng Sci, 1988, 28: 830
- 2 Zachariades A E and Porter R S. High Modulus Polymers. New York: Marcel Dekker Inc, 1988
- 3 Kroschwitz J I. High Performance Polymers and Composites. New York: John Wiley & Sons Inc, 1991
- 4 Tashiro K. Prog Polym Sci, 1993, 18: 377
- 5 吴刚. 高强度高模量聚合物. 见: 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 6 宫坂启象. 纤维学会志, 1994, 50: P-220
- 7 近田淳雄. 纤维学会志, 1982, 38: P-137
- 8 Ihm D W, et al. J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1984, C24(3): 419
- 9 阎荣江. 高分子通报, 1994(1): 26
- 10 Salem D R, et al. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1991, 29: 765
- 11 Hearle J W S. Indian Journal of Fiber & Textile Research, 1991, 16: 1
- 12 Lee K G, et al. Polymer, 1993, 34: 4455
- 13 Peng K L, et al. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1993, 31: 1339
- 14 Gohil R M. J Appl Polym Sci, 1994, 52: 925
- 15 Johnson A, et al. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 2703
- 16 Imai M, et al. Polymer, 1992, 33: 4452
- 17 Mascia L, et al. Polymer, 1993, 34: 1418
- 18 Fu Y, et al. Macromolecules, 1993, 26: 2187
- 19 Salem D R. Polymer, 1994, 35: 771
- 20 Parravicini L, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 52: 875
- 21 Van Den Heuvel C J M, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 925
- 22 Yong R J, et al. Polymer, 1994, 35: 3844
- 23 Heuvel H M, et al. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 3069
- 24 Lindner W L. Polymer, 1973, 14: 9
- 25 Sotton M, et al. J Appl Polym Sci, 1978, 22: 2585
- 26 清水二郎等. 纤维学会志, 1984, 40: T-177
- 27 戚绍祺等. 化学通讯, 1987(2): 21
- 28 Murthy N S, et al. Macromolecules, 1991, 24: 1185
- 29 Tzou D L, et al. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1991, 29: 49
- 30 Tomlin D W, et al. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1993, 31: 1331
- 31 功刀利夫等. 高分子论文集, 1991, 48: 703
- 32 Amano M, et al. Polymer, 1986, 27: 1559
- 33 刘兆峰. 凝胶纺丝. 见: 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 34 安田浩等. 纤维学会志, 1991, 47: P-595
- 35 伊藤真義等. 纤维学会志, 1992, 48: 569
- 36 Huang B, et al. Polymer, 1994, 35: 1210
- 37 Ito M, et al. Polymer, 1990, 31: 58
- 38 Ziabicki A. Fundamentals of Fibre Formation. London: Wiley, 1976
- 39 Ziabicki A and Kawai H. High-Speed Fiber Spinning. New York: John Wiley & Sons, 1985
- 40 村濑泰弘. 纤维学会志, 1991, 47: P-564
- 41 Cuculo J A, et al. J Appl Polym Symp, 1991, 47: 223
- 42 Lin C Y, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 531
- 43 Kikutani T, et al. Polymer Processing Society IX Annual Meeting. Manchester, 1993
- 44 Wu G, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 1275

The Recent Progress of Researches for One-dimensionally Oriented Poly (ethylene terephthalate)

Wu Gang

(Department of Polymer Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Summary In this paper, recent attempts to study the morphological characters of one-dimensionally oriented poly (ethylene terephthalate) (PET) have been covered. In particular, several articles for analyzing the non-crystalline structure and examining the mechanical deformation mechanism have been reviewed. Emphasis was also placed on the new techniques for preparing high performance PET fibers and mechanical properties of the resulting materials.

Key words Poly (ethylene terephthalate), One-dimensional orientation, Non-crystalline structure, Preparing techniques