

91 全国化纤学术讨论会

BD/EG 组分变化对共聚酯结构及其纤维性能影响

上海市合成纤维研究所

开 国 屏

上海市纺织工程学会

1991年10月

1. 分子链结构本*

2. 引入亲水基团

3.

具有多功能纤维色彩效果

PET及PBT纤维均有许多优点，但也有自身的不足。将EG/BD共聚而制得新型纤维，兼备二者优点，必将在纺织领域倍受青睐。为此，进行了研制，取得初步成效。这种共聚酯纤维具有常压纺染，手感柔软，有弹性，尺寸稳定，能抗污等特点，为合纤仿毛，仿丝提供新原料。

本文仅就聚酯合成中丁二醇(BD)/乙二醇(EG)组分变化对共聚结构及其纤维性能影响进行论述。

一、实验部分

1 样品制备：

将对苯二甲酸二甲酯(DMT)及EG/BD按一定比例(1#90/10, 2#70/30, 3#50/50, 4#30/70, 5#10/90)放入反应器中，先酯交换，再缩聚，获得共聚酯切片。将其中某组分共聚酯切片，通过常规纺丝得纤维。

2 仪器及测试方法：

(1) DSC谱图，采用美国DuPont公司1090热分析仪样品置于氮气下，流量为400CC/分，升温速度10°C/分，从室温至280°C范围作DSC扫描。

(2) 分子量分布在美Waters公司150-C ALC/GPC上进行，温度80°C，柱子Shadex T-80M 二根流速1ml/min。

(3) 动态粘弹谱，在日本TMT公司DDV-II-EA上进行，频率110HZ，温度范围20-200°C，N₂中。

(4) 共聚比测定在GC-7AG气相气谱仪上进行。

(5) 力学性能在德Textechna公司STATMAT-I型自动强伸仪上进行。

二、结果与讨论：

1 在优化工艺条件下可制得性能优良的无规共聚酯。其纤维性能

艺参数获得的共聚物大分子链上，有三种基本结构单元： $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (E)； $-\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{CO}-$ (T)； $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (B)。这三种结构单元有四种不同的组合方式，即大分子链上有四种序列结构：ETB, BTB, ETE, BTE。在一定工艺条件下，反应体系中大分子链上基本结构单元组合是无规则进行的。有资料报导将BD/EQ 共聚物在核磁共振仪上测 ^{13}C 谱。在高分辨 ^{13}C 谱上出现四重峰，根据峰面积计算，得共聚物的无规度值与理论值相接近，证实BD与EQ共聚物为无规共聚物。表1所示为优化工艺条件下，连续8批测得的数据。

表1 2000L缩聚釜连续生产质量情况

批号	(η)	T_m °C
1	0.651	212-215
2	0.651	214-215
3	0.648	214.5-216.5
4	0.644	215.4-217.5
5	0.648	215.8-217.5
6	0.651	212.8-215
7	0.644	212.2-214
8	0.645	212-215

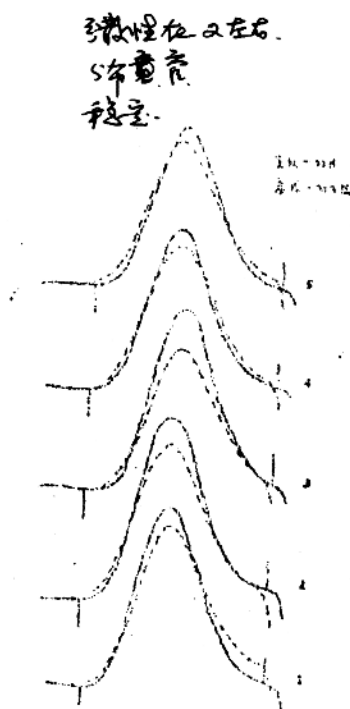


图1 BD/EQ不同组分DSC图

由表1、图1可见共聚物性能稳定、质量均匀、符合纺丝需要。

2 共聚物中BD/EG 组分变化, 对Ts、Tc、Tm 影响。

在LMT、EG、BD 共聚物中、BD及EG 共聚率不同, 但严格控制反应中工艺参数, 其链节含量可根据性能需要而调节。用GC-1AC气相色谱仪测定, 证实投料比与共聚物大分子链上EG及BD之比相一致(表2), 并随EG/BD 含量不同, 有明显的变化。(图2)

表2 气相色谱仪测共聚物的链节含量

序 号	1	2	3
投料EG/BD 比	90/10	80/20	70/30
共聚物中EG/BD比	93.3/6.7	79.25/20.75	74.0/26.0

4	5	6	7
65/35	50/50	30/70	10/90
66.1/33.9	53.5/46.5	28.0/72.0	12.9/87.1

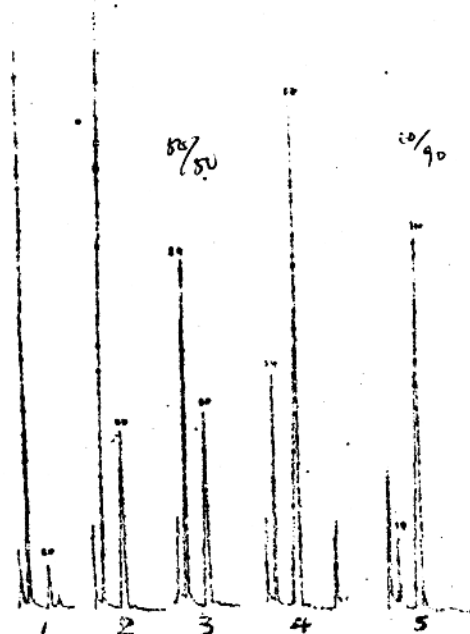


图2 EG/BD不同组分的色谱图

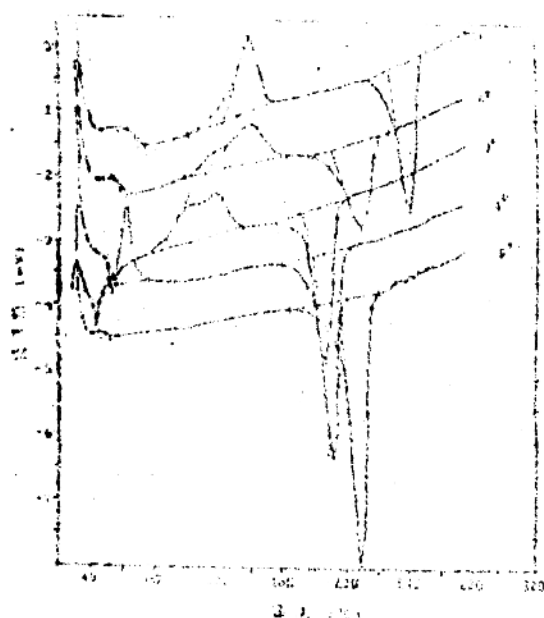


图3 EG/BD不同组分DSC曲线

表3 EG/BD含量对其热性能影响

性能 \ EG/BD	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
T_g °C	67	64.2	53.6	50.0	46.5	42.2	35
T_c °C	139	126.8	117.7	103.7	64.2	/	/
T_m °C	258	240.7	210	188.2	192.9	209.2	224

由图2,表3可见,EG/BD组分含量不同, T_g 、 T_c 、 T_m 均发生变化,且峰值明显。当组分为50/50时,出现转折点。随BD含量增加,大分子链中,柔性基团增加, T_g 下降。已知PBT结晶速度快,温度低,故BD含量增加,晶体易生成, T_c 下降,但结晶度增加。组分为50/50时,出现 T_m 最低点,这可能是由于两种组分的结晶同时增长相互干扰了晶核,晶体增长速度而导致。

子PBT
由10%起

动态粘弹性谱 (DMS-T) 图 (1) (2) (3) (4) (5)

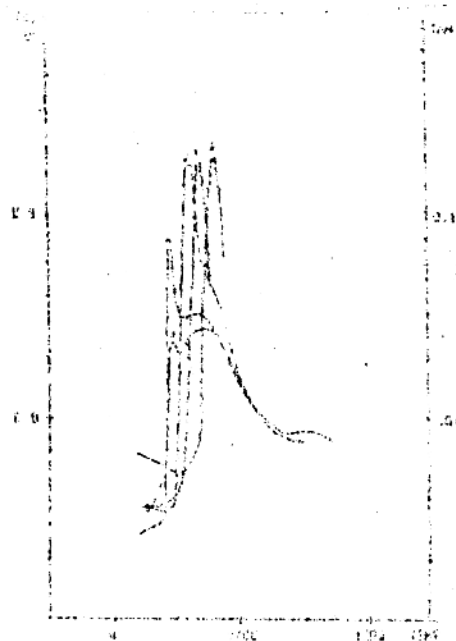


图4 EG/BD不同组分 TMS-T 图

当BD含量少时, EG占主导地位, 其 α 峰形与PET相似(曲线1)。BD含量增加, α 峰对应的温度及峰高呈降低趋势, 主转变峰变低, 出现明显的肩峰。(曲线4、5) 其峰高随BD含量增加而降低, 相等时。(曲线3) 显示了PET的狭峰与PET分镜头峰相等的影响。

3、EG/BD不同组份, 对共聚熔点影响。

共聚的熔点(T_m)随组分不同呈V型(图5)。从图5中可见

(1) 随单一组分增加, 共聚的 T_m 向该种纯单体靠近。

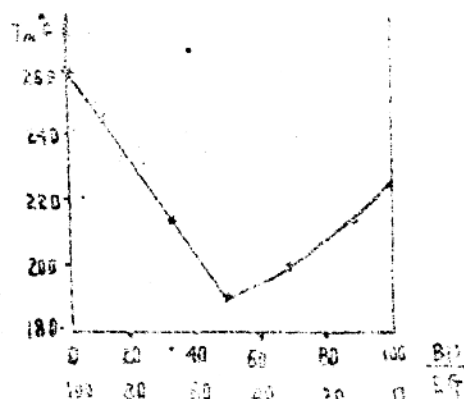
(2) 共聚的 T_m 比纯单体的 T_m 低。

(3) 二种组分相等时, T_m 最低, 这时共聚的结晶度也最小。

表4) 这可能是导致 T_m 降低原因。

调节控制产品的性能

聚酯纤维的 Tm 与 EG/BD 含量的关系



聚酯纤维的 Tm 与 EG/BD 含量的关系

图5 EG/BD不同组分的 Tm 图

表4 不同组分的 Tm 及 XC 影响

EG/BD 性能	100%	90%	70%	50%	30%	10%	0%
XC%	40	35.2	32.5	25.8	10.5	11.7	52
Tm °C	258	200.3	212	188.2	192.9	200	224

4、EG/BD 含量对共聚酯纤维力学性能影响。

大分子链结构中，任一组成的改变，均影响纤维的性能见表5。

表5 不同组份对纤维性能的影响

EG/BD 性能	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
断裂强度 (CN/at)	3.85	2.7	2.3	2.9	2.8
最大拉伸比	5.12	4.50	3.39	4.65	4.71
自然拉伸比	2.58	2.35	/	2.23	2.05
初始模量 CN/at	59.9	48.7	40.3	32.2	29.8
5%定伸长弹性 %	70.5	85.7	88.9	94	100
沸水缩率 %	8.7	9.4	7.7	10.7	11.7
180 °C 收缩率 %	5.33	8.97	断裂	11.2	12.73
上染率 % (20% 染料)	87.6	94.5	93.8	94.5	95.5

分子量低 2.5-3.0% 分子量高 2.5-3.0%
分子量高 2.5-3.0% 分子量低 2.5-3.0%
分子量高 2.5-3.0% 分子量低 2.5-3.0%

分子量高 2.5-3.0%
分子量低 2.5-3.0%

(1) EG / BD 含量不同，均可获得良好的力学性能，但二组份时，性能最佳。

(2) 共聚酯中即使仅含 10% BD 组份，也可获得良好染色性。压下用分散染料，95℃ 温度下，上色率达 85% 以上，色牢度 4 级。

(3) 随 BD 组分增加，纤维模量下降，手感柔软，弹性增加，不易折皱能力增加。

5、共聚酯纤维热稳定性。

表 6 所示，为某组份共聚酯纤维经不同温度热处理后的物理性能对比。

表 6 在不同温度处理后的物理性能

物理性能 热处理条件 序号	纤维 dtex				强度 CN/dt				伸长 %		
	规格	160	170	180	规格	160	170	180	规格	160	170
1	3.72	3.96	4.08	4.40	2.8	2.5	2.3	1.7	32.5	44.0	46.0
2	3.71	4.06	4.22	4.33	2.7	2.5	2.1	1.8	32.8	39.0	46.2
平均	3.72	3.96	4.15	4.36	2.75	2.5	2.2	1.75	32.65	41.5	47.1

注：处理时间：20 分钟，热空气中

由表 6 可见：170℃ 处理 20 分钟后强度损失 21%，180℃ 分钟后，强度仍有 70% 左右，基本上满足了织物热处理的要求。

6、引入第四单体后的共聚酯纤维性能。

表 7 所示为引入第四单体的共聚酯纤维性能和羊毛已基本接近。纤维晶度，初始模量，弹性均控制在适宜范围内，使纤维具有常压沸染。

(注：3.3. 柔软) — 7 —

富有弹性。能抗污等优点，如能辅以纤维物理改性（异纤、异纺、异混等），从而提高纤维的膨松性，吸水性及抗折缩能力可使低比例毛混纺织物达到以假乱真效果。

表7 引入第四单体的共聚酯纤维与羊毛性能对比

性 能	羊毛 (64s)	共聚酯纤维
纤维 dtex	4.5—5.5	2.0—7.0
强度 CN/dtex	0.883—1.5	2.2±0.5
伸长 %	30±10	35±10
初始模量 CN/dtex	9—2.2	2.5±0.9
5%定伸长弹性%	6.9	≥8.0
卷曲数 (个/2.5mm)	11—13	10—15
比重 g/cm ³	1.32	1.31±0.02
回潮率 %	16	0.6—0.8 (WSP-13)
耐热性	100℃开始变黄 130℃分解 300℃碳化	150℃不变黄 385.1℃开始分解
染色性	常压、酸性染料	常压、分散染料
上色率 %		>85
保水率 %		8—12
静电性 (表电阻)		<10 ¹⁰ (Zn613)
压缩弹性 %	64.31	80±5

1 采用DMT路线EG、BD混合酯交换，然后纺聚方法制备的EG/BD共聚酯是无规共聚酯。其组份任何变化均影响共聚酯性能，大分子链中BD及EG链节含量与投料比一致，可生产出质量稳定的共聚酯切片。

2 共聚酯的 T_m ，XC%，呈V型，二组分相等时 T_m ，XC%最低，其力学性能较差。（参见附表）

3 EG/BD共聚酯纤维，在本实验范围内，具有常压沸染，弹性良好，手感柔软，丰实毛型感强的优点。能基本满足织物的热处理要求。

4 引进第四单体的EG/BD共聚酯纤维，已具羊毛性能。再加以物理改性，仿毛效果良好，是很有开发前途的新型差别化纤维之一。

VD405. VD406. VD407