

等规聚丙烯单丝沿生产线应力取向和结晶变化

仲蕾兰 戚慰先 杨建农

(中国纺织大学)

(无锡合成纤维厂)

【摘要】 通过对等规聚丙烯单丝生产过程中应力、取向、结晶结构的测试,发现单丝中应力、取向和结晶度沿着生产线是增加的;球晶形态从圆形变为椭圆、带状结构直至原纤化;晶型结构由不稳定的 β 晶型转变为稳定的 α 型;在生产线上二个拉伸区对纤维的结构和力学性能均有影响,尤以第一拉伸区影响更大,纤维结构的变化主要发生在直径骤变区。

本文通过扫描电子显微镜、广角X光衍射、激光小角散射、偏光显微镜、密度梯度法等对聚丙烯单丝在生产过程中的应力、取向和结晶结构变化进行研究并探讨各工序对其结构和力学性能的影响。

一、实 验

1. 原料:北京向阳化工厂生产的纤维级聚丙烯切片,熔融指数 $[MI]=14$ 。

2. 试样制备:在自制的单丝试验机上纺丝,一道水浴温度 75°C ,二道水浴温度 100°C ,冷水浴温度 $28\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。拉伸配比:① $R=4.12\times 1.58=6.5$;② $R=2.8\times 1.6=4.6$ 。

3. 测试方法:(1)单丝张力由瑞士119型张力仪进行在线测量。(2)双折射在国产XPC型的偏光显微镜上按色那蒙补偿法测定。(3)密度用异丙醇和水为混合液配制的密度梯度管测试,测试温度 $30\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。结晶度按下式计算: $\alpha = \rho_c(\rho - \rho_a) / \rho(\rho_c - \rho_a)$ 式中: ρ_c 为结晶区密度 0.936 克/厘米 3 , ρ_a 为非晶区密度 0.86 克/厘米 3 , ρ 为试样密度。(4)广角X光衍射由日本Rigaku Deki 2077型X光衍射仪测定。(5)晶区和非晶区取向因子(f_c 、 f_a)按资料^[1]计算。(6)球晶形态在日本DS-180型扫描电子显微镜上观察并摄影。(7)激光小角散射用中国纺大制的小角激光仪测量。(8)断裂强度、延伸度用常州第二纺织机械厂生产的YG021-

5型复丝强力仪测量,夹距长度200厘米,拉伸速度200毫米/分。

二、结果与讨论

聚丙烯熔体由喷丝孔喷出,经水浴冷却、拉伸、卷绕制备成等规聚丙烯单丝,其工艺流程见图1。

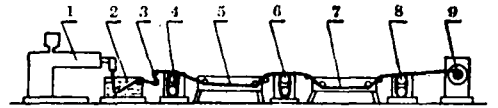


图1 聚丙烯单丝制备的工艺流程示意图

1—螺杆挤压机; 2—冷水浴; 3—张力辊; 4—第一拉伸机; 5—第一热水浴槽; 6—第二拉伸机; 7—第二热水浴槽; 8—第三拉伸机; 9—卷取机。

(一)等规聚丙烯单丝沿生产线的直径(d)和应力(σ)变化

图2表示等规聚丙烯单丝沿生产线的直径和应力变化。由图看出,随着 X (单丝从喷丝板面到各工序距离)的增加,单丝直径减小,应力递增。

根据 d 和 σ 的变化,可将生产线分为三个区域。I区是从喷丝板面经冷水浴槽至第一拉伸机($X=0\sim 1695$ 毫米),即单丝的纺丝成形区。丝条在此迅速固化,由于单丝承受的应力很小,直径变化极微。II区是从第一拉伸机经第一热水浴槽至第二拉伸机($X=1695\sim 3170$

毫米),即单丝的第一拉伸区。丝条在热和拉伸力的作用下,有一直径很快变细的骤变区。 $\sigma-X$ 曲线和 $d-X$ 曲线分别呈S形和反S形。Ⅲ区是从第二拉伸机经第二热水浴槽至第三拉伸机($X=3170\sim 4655$ 毫米),即第二拉伸区。该区拉伸倍数增加不多,单丝直径的减小没有前区明显,应力仅增加一倍。这是因为进入本区的单丝已具有一定的取向和结晶。实践证明,拉伸倍数过高,会使单丝出现“泛白”现象。

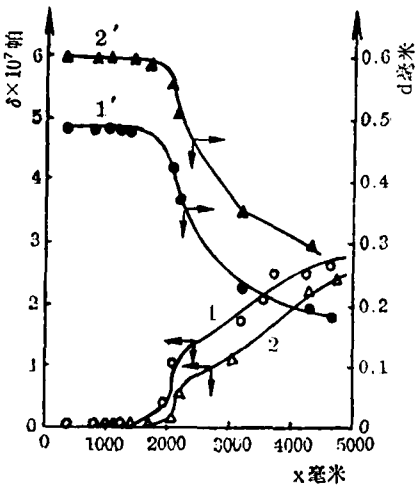


图2 等规聚丙烯单丝沿生产线的直径和应力变化
1,1'— $R=4.6$; 2,2'— $R=6.5$ 。

(二)单丝沿生产线的取向变化

1. 双折射(Δn): 图3表示等规聚丙烯单丝沿生产线的 Δn 变化。由图看出, Δn 的变化规律与 σ 基本相似。单丝处于第一阶段时,由于应力较低,故取向小, Δn 值为 10^{-4} 。当单丝进入第一拉伸区, Δn 有一突跃区域,其值从 10^{-4} 骤增至 10^{-2} ,它的位置恰好和直径骤变区相一致。单丝到达第二拉伸区, Δn 继续增大,约比第一拉伸区增加一倍。

2. 晶区取向因子(f_c)和非晶区取向因子(f_a): 单丝生产过程中,沿生产线的晶区和非晶区取向因子变化见图4。由图看出, f_c 和 f_a 沿生产线的变化趋势不完全一致。在直径骤变区中两者均有骤增现象,但 f_c 更明显。过直径骤变区, f_c 即趋平缓,而 f_a 仍有

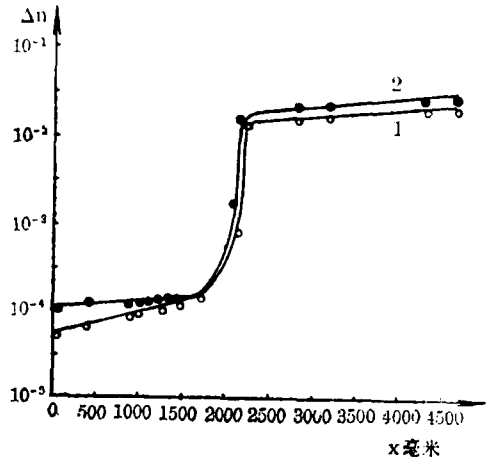


图3 等规聚丙烯单丝 Δn 和 X 的关系
1— $R=4.6$; 2— $R=6.5$ 。

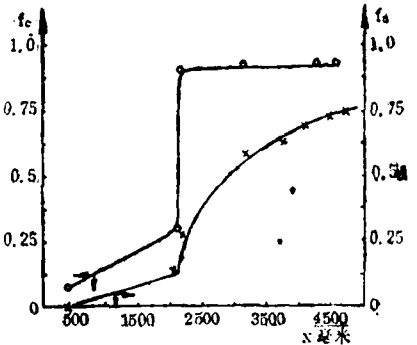


图4 等规聚丙烯单丝的 f_c 、 f_a 与 x 关系($R=4.6$)

增长趋势。因此,单丝拉伸过程中 f_c 对取向及力学性能的贡献比 f_a 更为重要。

(三)等规聚丙烯单丝沿生产线的结晶结构变化

1. 球晶形变: 未拉伸等规聚丙烯单丝中存在球晶^[2],因此,其拉伸过程实质上是球晶的形变过程。图5表示等规聚丙烯单丝中球晶沿生产线形变的扫描电镜照片。由图看出,位于I区的单丝球晶几乎为圆形。II区中直径骤变之前($X=2120$ 毫米)由于拉伸应力的作用,球晶已稍有形变,但到骤变区,球晶形态明显呈椭圆形。椭圆长短轴之比可表示出球晶形变的程度^[8],用此方法计算的骤变区形变比已超过2.5。当单丝在第一道拉伸结束时,球晶已消失,转为带状结构,最后成为原纤结构,球

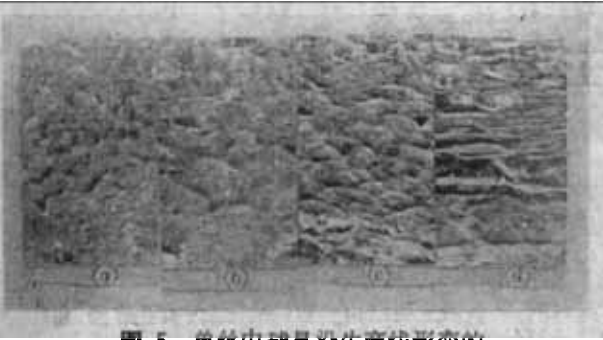


图 5 单丝中球晶沿生产线形变的扫描电镜照片(×1890)

(a)-X = 20mm; (b)-X = 2120 毫米(直径骤变前); (c)-X = 2120-2125毫米(直径骤变区); (d)-X = 2825毫米。



图 6 等规聚丙烯单丝沿生产线形变的激光小角散射照片

(a)-X = 360 毫米; (b)-X = 2120-2125 毫米; (c)-X = 4655 毫米。

晶沿生产线的拉伸形变也可从激光小角散射的照片中得到证实, 见图 6。

2、晶型变化: 等规聚丙烯单丝在拉伸过程中, 晶型也要发生转化。图 7 表示单丝沿生产线的晶型变化。由图看出, 单丝从水浴骤冷, 直至开始进入第一热水浴, α 射线衍射图上均出现二个峰, 据 2θ 位置判断, 晶体为 β 晶型。而在单丝直径骤变区, α 射线衍射图谱出现四个峰, 成为典型的 α 晶型。继后, 虽经过第二道热水浴至卷取机, 其图谱形状均无改变。由此可见, 从不稳定的 β 晶型到稳定的 α 晶型, 其转变区发生在第一道热水浴中, 即位于单丝直径的骤变区。因此, 直径骤变区又是单丝晶型转化的重要区域。

3. 结晶度(α)变化: 图 8 表示等规聚丙烯单丝沿生产线的结晶度变化。由图看出, 随着 X 的增加, 结晶度逐渐增加, 其变化规律与

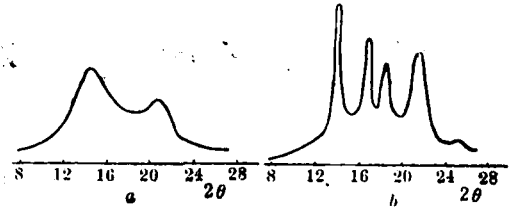


图 7 等规聚丙烯单丝在直径骤变区前后的 α 光衍射图

a - X = 1695~2120 毫米;
b - X = 2125~2170 毫米。

Δn 相似, 但在骤变区中, 结晶度的增加没有 Δn 大。

(四) 聚丙烯单丝沿生产线的力学性质变化

在 $R=5$ 条件下, 分别测量了第二、三道拉伸机的单丝强度和延伸度, 结果如下: 断裂强度(牛/特); 二道拉伸机 0.317, 三道拉伸机 0.369, 卷取机 0.369; 断裂延伸(%); 二道拉伸机 92, 三道拉伸机 36, 卷取机 36。

可见, 第二道拉伸机处的单丝强度已达到最终强度的 85%, 这说明第一拉伸区对其力学性能的贡献是主要的。

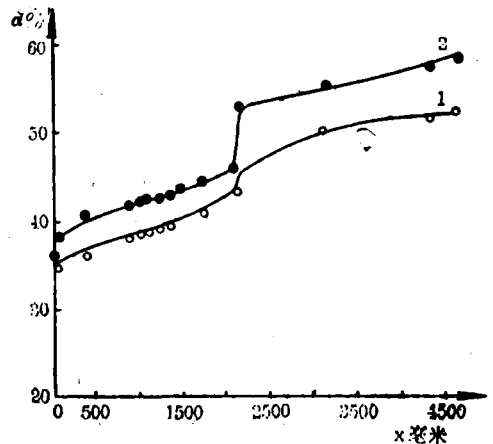


图 8 等规聚丙烯单丝 α 与 X 的关系
1 - $R=4.6$; 2 - $R=6.5$ 。

三、结 论

1. 在生产等规聚丙烯单丝的过程中, 其 Δn 、 f_c 、 f_s 、 α 和 σ 均随 X 增加而递增; 球晶

形状由圆形变为椭圆形，继后转为带状结构，最终变为原纤结构；晶型结构由不稳定的 β 晶型转变为稳定的 α 型。

2. 等规聚丙烯单丝在连续拉伸过程中，其直径骤变区是 Δn 、 f_c 、球晶形变率和晶型发生突变的重要区域。

3. 在生产等规聚丙烯单丝的各工序中，二个拉伸区对单丝的结构、力学性能均有影响，其中以第一拉伸区影响更大。如要得到结构均一、强度高的聚丙烯单丝，首先必须控制好二个拉伸区的温度、拉伸配比和拉伸介质。

第一区的拉伸温度应低于第二区 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ （以水为介质）；第一区的拉伸倍数为总倍数的 $85\sim 90\%$ ，拉伸介质可选择水或热空气，但以后者为好。

参 考 资 料

- [1] 《纺织学报》，1987，№12，p.11~15.
- [2] 《中国纺织大学学报》，1987，№4，p.40~47.
- [3] 《纤维学会志》，1972，Vol. 28，№9，p.8~14.