

等规聚丙烯未拉伸丝的结构对拉伸性能的影响

仲蕾兰 戚慰先 江建明

(中国织纺大学)

【摘要】 本文着重研究在0℃、10℃、45℃、60℃、75℃水浴中成形的等规聚丙烯(ipp)未拉伸单丝,其结构和拉伸性能的关系。试验发现,水浴温度对未拉伸丝的超分子结构和力学性能有一定影响。要获得拉伸性能好、品质优良的ipp单丝,未拉伸丝的结构应为:取向低、结晶度较小、球晶尺寸小、晶型为不稳定的准晶结构。水浴温度应控制在10~30℃为佳。

ipp是一种高结晶性的聚合物,未拉伸丝的结晶度可达40~50%,同时又具有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方晶系等五种结晶变体^[1]。因此,这种未拉伸丝的结构对拉伸性能的影响更为突出。未拉伸丝的结构又强烈地依赖于成形条件。因此,研究成形条件、未拉伸丝结构和拉伸性能之间的关系对提高纤维质量有其极重要的意义。本文借助于X光衍射、偏光显微镜、密度法、激光小角散射、强度测试仪等测试手段,对在不同冷却条件下成形的未拉伸单丝,进行结构和拉伸性能关系的研究,进而为确定合理的成形和拉伸条件提供依据。

一、实 验

1. 原料:辽化三厂生产的塑料级聚丙烯切片,熔融指数1.5~2.5。

2. 未拉伸试样制备:聚丙烯切片在 $\phi 20$ mm的螺杆中熔融,并在0℃、10℃、45℃、60℃和75℃的水浴中冷却成形。

3. 测试项目:(1)双折射(Δn):在国产XPC型偏光显微镜上按色拉蒙补偿法测定。(2)结晶度(X_o):用异丙醇和水为混合液配制的密度梯度管中测定,测试温度 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$,结晶度按下式计算: $\alpha = d_o(d - d_a)/d(d_o - d_a)$ 式中: d_o ——聚丙烯高聚物的晶区密度; d_a ——聚丙烯高聚物的无定形区密度; d ——试样密度。(3)晶型:由日本Rigaku Denki

2077型X光衍射仪测定。(4)马尔托思(Maltase)黑十字图案:用上海光学仪器厂的XPC型偏光显微镜观察。(5)小角激光散射:在中国纺织大学物理教研组研制的小角激光散射仪上测量。(6)力学性能:在日本生产的AG-10TA型万能材料试验机上测量。试验条件:拉伸速度为500mm/min、试样长度:10毫米。

二、结果与讨论

1. ipp未拉伸丝的结构特征

(1)球晶:ipp单丝的成形速度很低,仅6~10米/分。因此,在单丝中形成的晶体为球晶^[2]。球晶的大小与冷却水温度有关,本试验采用0℃、10℃、45℃、60℃和75℃冷却水下成形的单丝,在正交偏光镜下进行观察,均出现球晶所特有的马尔托思黑十字消光图案,该图案随水浴温度的增加而变大。这是因为球晶的生长与温度和时间有很大关系。众所周知,聚丙烯的最大结晶速率在110℃附近,当熔体从喷丝孔出来在较低的水中冷却时,由于冷却速率较快,停留在最佳结晶温度的时间短,球晶不易生长,故球晶小。随着水浴温度的提高,冷却速率减慢,球晶生长速度加快,则球晶逐渐变大。详见图1所示。冷却水温度对球晶尺寸和球晶间距的影响见表1。

水浴温度对ipp未拉伸丝中球晶尺寸的影响还可从激光散射图片中得到证实。

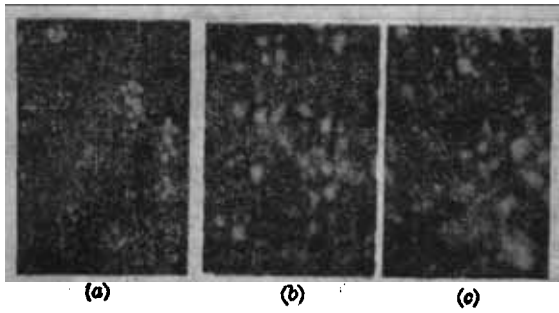


图 1 水浴温度对 ipp 未拉伸丝横截面正交偏光图案的影响
(a)-15°C; (b)-45°C; (c)-75°C。

表 1 水浴温度对 ipp 未拉伸丝中球晶尺寸和球晶间距的影响

水浴温度(°C)	0	10	45	60	75
球晶尺寸(μm)	1.52	1.60	2.54	3.20	4.43
球晶间距(μm)	3.45	3.82	4.53	5.6	6.81

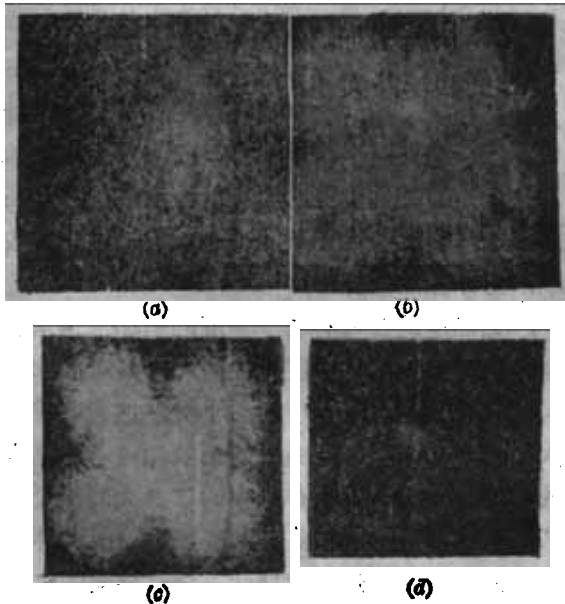


图 2 水浴温度对 ipp 未拉伸单丝小角激光散射(SALS)图的影响
(a)-0°C; (b)-10°C; (c)-45°C; (d)-75°C。

(2) 晶型: 本试验发现, 在不同冷却条件下成形的聚丙烯单丝, 虽然均能生成球晶, 但晶型结构并不相同, 见图 3。

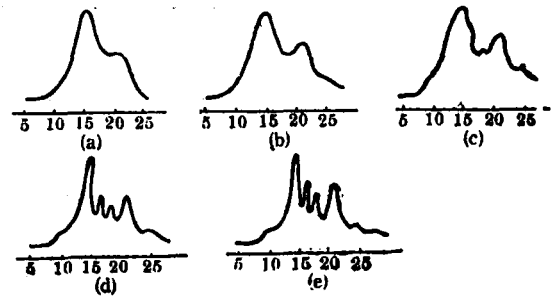


图 3 在不同水浴温度下的 ipp 未拉伸单丝的 WAXD 图
(a)-0°C; (b)-10°C; (c)-45°C; (d)-60°C; (e)-75°C

由图 3 可知, 在不同水温下冷却的未拉伸单丝, 它们的 X 光衍射曲线形状、2θ 位置和峰的数目均有明显差异。当水浴温度为 0°、10°、45°C 时, 衍射曲线均出现两个宽阔的峰, 其中 45°C 时的曲线不光滑, 在 2θ 为 9.6°、16.7°、18.6° 和 28° 处还出现小的台阶。此外, 2θ = 21° 的峰随着水浴温度的提高而依次增高。据 2θ 位置判断^[3], 0°C 和 10°C 时所形成的晶体为典型的准晶型, 45°C 时为准晶型和 α 晶型的混合物。当水温继续升至 60°C 和 75°C 时, 衍射曲线明显出现四个尖锐的峰, 据 2θ 位置判断为典型的 α 晶型。

(3) 结晶度(α)和取向度(Δn)

表 2 水浴温度对 ipp 未拉伸单丝结晶度(α)和取向度(Δn)的影响

水浴温度(°C)	0	10	45	60	75
α (%)	38.3	40.65	44.55	50.38	61.47
Δn × 10 ⁴	1.41	1.54	1.83	2.42	2.50

由表 2 看出, 随着水浴温度的提高, 未拉伸丝的结晶度逐渐增加。Δn 值很低, 随着水浴温度的提高略有增加。由于水浴温度的提高, 未拉伸丝停留在最佳结晶速率的时间增加。另一方面, 成形温度的提高也能促使大分子活动能力增加, 砌入晶格的分子增多, 则结晶度增加。

2. ipp 未拉伸丝的拉伸性能

表 3 水浴温度对 ipp 未拉伸丝结晶结构和拉伸性能的影响

水浴温度 (°C)	未拉伸丝结构			拉伸性能				
	结晶度 (%)	球晶尺寸 (μm)	晶型	屈服强度 (CN/ dTex)	初始模量 (CN/ dTex)	自然拉伸比	最大拉伸比	断裂强度 (CN/ dTex)
0	38.3	1.52	准晶	0.231	7.77	3.02	19.0	0.792
10	40.65	1.60	准晶	0.239	7.99	4.1	18.57	0.77
45	43.55	2.54	准 + α	0.289	10.03	4.85	17.58	0.70
60	50.38	3.20	α -结晶	0.345	11.36	5.41	15.83	0.67
75	61.47	4.40	α -结晶	0.395	13.10	6.48	15.3	0.62

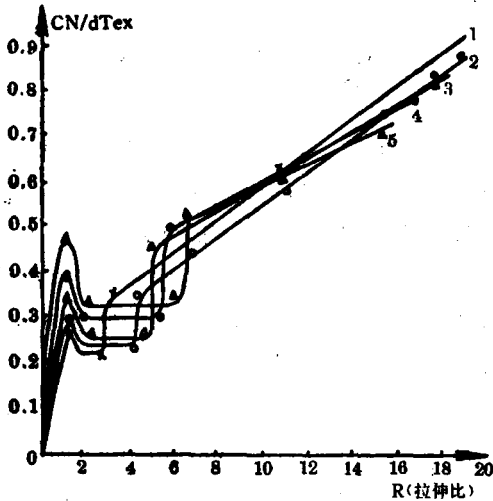


图 4 水浴温度对 ipp 未拉伸丝的拉伸曲线影响
1-0°C; 2-10°C; 3-45°C;
4-60°C; 5-75°C。

图 4 表示在 0°、10°、45°、60° 和 65°C 水温下成形的 ipp 未拉伸丝于室温下拉伸的 $s-s$ 曲线。由图看出，三条曲线均属不均匀拉伸，即细颈拉伸。细颈区（即自然拉伸比）随水浴温度的提高而增长。同时，最大拉伸比逐渐减少，细颈应力、屈服强度、初始模量随之增大，断裂强度依次下降。

A. Ziabicki 指出^[4]，结晶高聚物所观察到的形变行为是材料性质、热传递、时间的影响结果。因此，ipp 未拉伸丝在室温下的细颈现象即是未拉伸丝结构、热传递等因素的综合结果。由结构分析得知，ipp 未拉伸丝的结晶度较高。同时，纤度较大（直径约 0.8~1mm），单丝体积的表面积 (A/V) 值较小。从传热的角度分析，拉伸时产生的热量向周围介质传递较

少，单丝内部较接近于绝热拉伸。所以，其室温拉伸均为细颈拉伸。当水浴温度从 0°C 逐渐升至 75°C 时，由于结晶度提高，拉伸时所需克服的分子间阻力加大，产生的热量增多，在单丝纤度相同的情况下，其内部更接近于绝热拉伸，使拉伸曲线中的等应力区变大，则细颈区变长。此外，由表 3 看出，当晶型不变时（若为 α 晶型或准晶型），细颈区仍在变化，这说明结晶度对细颈区的影响比晶型大。

试验还发现，随着结晶度的增加，分子间作用力的增大，未拉伸丝屈服强度、初始模量也随之增加。未拉伸丝的晶型变化对拉伸性能有很大影响。这是因为准晶型的晶体是二维有序的，规整性较差，拉伸时由准晶型晶体所提供的形变阻力比单斜晶型小，故拉伸应力也小，拉伸性能变好。

结晶度的提高有利于强度的增加。但从表 3 看出，随着水浴温度的提高，结晶度、球晶尺寸均在变大，而强度逐渐下降。这说明球晶大小对 ipp 未拉伸丝强度的影响超过了结晶度的因素。本文认为当单丝中的球晶大而疏时，其材料本身存在的缺陷（裂缝、银纹）因受外力作用而在球晶间进一步裂开，使试样变脆、强度下降。该结论与文献[5]相符。此外，晶型结构对单丝强度的影响也不能忽视。若单丝中含有准晶型晶体时，由于结构松散，大分子间作用力较小，使大分子容易沿着作用力方向取向，导致强度增加。因此，要获得拉伸性能良好，强度高的 ipp 单丝，一定要选择好未拉伸

（下转第 17 页）

(上接第24页)

单丝的结构。此外，除了掌握好纺丝条件外，水浴温度一般控制在 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 为佳。

三、结 论

1. ipp 未拉伸丝在成形时，随着水浴温度的提高，取向变化不大，结晶度、球晶尺寸随之增大，晶型从不稳定的准晶结构转变为稳定的 α -结晶。

2. ipp 未拉伸丝的室温拉伸曲线为细颈拉伸。随着未拉伸丝结晶度的增加，细颈区域(自然拉伸比)逐渐增长；屈服强度、初始模量随之增大；最大拉伸比、断裂强度依次下降，其中球晶对断裂强度的影响比结晶度显著。

3. 要获得拉伸性能良好，强度高的ipp单

丝，未拉伸丝的结构应为：取向小、球晶尺寸小、结晶度低、晶型为不稳定的准晶结构。在工艺控制上，除了掌握好纺丝条件外，水浴温度的确定也很重要，一般控制在 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 为佳。

收稿日期 1988 年 8 月 4 日。

参 考 资 料

- [1] 《聚丙烯树脂》，p 29—31，科学出版社，1972年。
- [2] 《聚丙烯纤维的科学工艺》(上册)，p. 232，1987年。
- [3] 《硬弹性聚丙烯纤维的结构》，p 17，复旦大学研究生论文，1981年。
- [4] Andrzej Ziabicki 《Fundamentals of Fibre Formation》，p. 402，1976年。
- [5] 《高聚物的结构和性能》，p. 262，1981年。