

III 区热拉伸后的PET纤维超分子结构及动态力学性质

钱梓玉 尹碧茵

(上海合成纤维研究所)

【摘要】 用简便的Ⅲ区热拉伸工艺取代原有的Ⅱ区热拉伸定长热处理工艺(蒸汽200℃, 1小时), 可制得高强度、高模量的PET纤维。本文主要叙述用动态力学试验等方法研究上述两种工艺制备的PET纤维的超分子结构及动态力学性质的差异, 阐明第Ⅲ区拉伸实质是将Ⅱ区拉伸后的纤维通过狭长形加热板来实现制止分子链折回, 使在纤维中形成伸展链的分子结构。

一般制备高模量、高强度的合成纤维, 其研究途径往往有两种。一是寻求开发新的聚合物, 二是对已广泛使用的聚合物重建超分子结构。目前, 有关第二方面研究的报道有:^[1]

① 固态挤压; ② 在流动熔态中结晶; ③ 高速纺丝; ④ 液晶纺丝; ⑤ 超拉伸; ⑥ 冷冻纺丝; ⑦ 分段拉伸; ⑧ 高压下结晶等等内容。

本文着重阐明用Ⅲ区热拉伸工艺制得的高强度高模量纤维的超分子结构和动态力学性质的关系, 并与常规工艺(Ⅱ级拉伸定长热处理)制得的PET纤维作了比较。

一、实 验

1. 材料

采用纺速为600米/分、2000米/分的PET初生纤维分别经Ⅱ级拉伸蒸汽定长热定型(200℃, 1小时)及Ⅲ区热拉伸的PET纤维。

2. Ⅲ区热拉伸

Ⅲ区热拉伸工艺的第Ⅲ区拉伸可理解为分段紧张热处理。丝条通过第Ⅲ区热板时间仅0.7秒。

3. 测定

(1) 力学性质

动态力学性能用DDV-II-EA动态粘弹谱仪测定, 频率110Hz, 温度范围为室温至

250℃, -100℃至250℃, 升温速度2℃/分。强伸性能在Instron强伸仪上测定。

(2) 结晶度结晶尺寸

用日本理学D/MaxⅢA仪测定x-射线衍射。

(3) 比重

采用密度梯度管方法测定。

(4) 双折射

在Leitz偏光显微镜上用λ/4波片作为补偿器, 采用萨那蒙补偿法测定。

二、结果与讨论

1. 动态粘弹性能

将600米/分纺速初生丝和2000米/分纺速初生丝的试样进行动态粘弹试验。结果见图1。图中Tanδ-T℃曲线, 显示两个峰, 大峰为α峰代表无规无定形区域的分子运动。小峰为结晶峰^[2], 代表取向了的无定形分子运动。600米/分的α峰高于2000米/分的α峰, 与图1对照。在E'~T℃曲线中, 600米/分初生丝在100℃~142℃区间里得以结晶(Tg℃之后), 而2000米/分初生丝仅在91°~118℃区间里得以结晶, 2000米/分初生丝比600米/分初生丝容易结晶。在玻璃化转变区, 600米/分初生丝的动态模量降落比2000米/分得多, 可见2000米/分初生丝的无规无定形区域较600米/分小。无定形取向在增加, 不同的

卷绕速度造成了不同的分子取向，引起了不同的结晶行为。

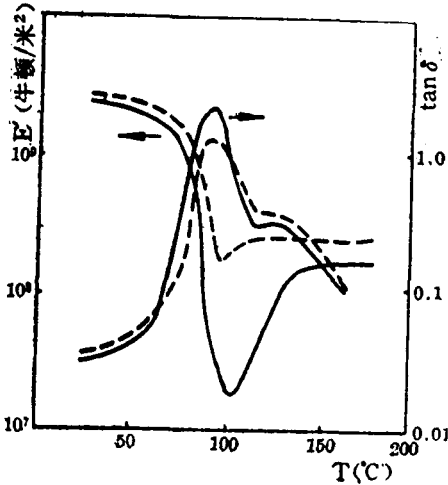


图1 两种纺速初生丝动态粘弹谱
——为600米/分初生丝；----为2000米/分初生丝。

图2是600米/分、2000米/分初生丝分别经过Ⅱ级拉伸定长热处理及Ⅲ区热拉伸后的动态力学损耗谱。Tanδ-T℃曲线有两个转变峰。其中α峰对应的温度T_g为140℃，它归属于无定形区链段的微布朗运动。其次的峰为β转变峰，峰温为-20℃。因PET没有侧基，故应归属于主链的局部松弛运动。从四种纤维的α转变峰的高度和位置来看，2000米/分Ⅲ区拉伸的α峰最低，转变区变宽且移向高

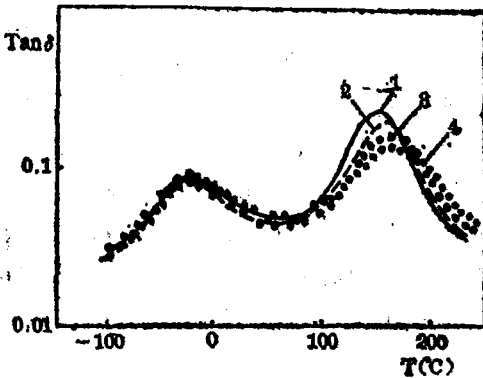


图2 四种纤维的动态力学损耗谱
1-600米/分Ⅱ级拉伸定长热处理；
2-2000米/分Ⅱ级拉伸定长热处理；
3-600米/分Ⅲ区热拉伸；
4-2000米/分Ⅲ区热拉伸。

温，600米/分Ⅱ级拉伸定型的α峰最高，接着2000米/分Ⅱ级拉伸定长热处理和600米/分Ⅲ区热拉伸的峰高依次降低并移向高温。α峰的位置向高温移动表明2000米/分Ⅲ区热拉伸纤维的无定形分子链段运动比其它的三种试样困难，显示了它的无定形分子间力较大的特点。峰形变宽可以表示2000米/分Ⅲ区拉伸纤维无定形结构的非均一性，α峰的高度降低与无定形取向增加及结晶度增加有关。

2. 超分子结构与力学性质

(1) 缚结分子数量及百分率

无定形区域的结构对于调节纤维的力学性质有显著的影响，特别是无定形区域的取向链，缚结分子的数目及百分率可以认为是影响无定形区域的重要因素。对于一单轴取向的纤维，假设结晶区与无定形区是交替排列在纤维轴方向，则柔量的加和有如下的关系式^[3]：

$$\frac{1}{E_{11}} = \frac{x_0}{E_{011}} + \frac{1-x_0}{E_a} \quad (1)$$

式中：E₁₁是杨氏模量；E₀₁₁是沿分子链的结晶模量定为107.8×10⁹牛顿/米²；x₀为结晶度；E_a为无定形区域模量。缚结分子数量则可按下式计算^[4]：

$$(1-x_0)E_{11}/EC_{11} \quad (2)$$

缚结分子百分率：

$$E_{11}/EC_{11} \quad (3)$$

以上四种试样的无定形模量E_a及缚结分子数量和百分率值均列于表1。表1数据表明，Ⅲ区拉伸可使缚结分子数增加，2000米/分初生丝经Ⅲ区热拉伸后缚结分子数目及百分含量均

表1 四种纤维的缚结分子数及无定形模量

试样	无定形模量 (牛顿/米 ²)	缚结分子数	缚结分子在 无定形区的 百分率(%)
600米/分Ⅱ级拉伸定长热处理	8.21×10 ⁹	0.114	7.6
2000米/分Ⅱ级拉伸定长热处理	8.01×10 ⁹	0.111	7.4
600米/分Ⅲ区热拉伸	8.42×10 ⁹	0.133	7.4
2000米/分Ⅲ区热拉伸	1.06×10 ¹⁰	0.155	9.3

为最高，大量的缚结分子数目也促进了无定形区域模量的增加。

(2) 抗张性质和无定形取向

四种纤维的杨氏模量、断裂伸长、断裂强度、动态模量列于表2。由表中数据可知纺速600米/分及2000米/分初生丝经Ⅲ区热拉伸后，其动态模量、杨氏模量、断裂强度都比初生丝经常规工艺制得的纤维有较大的提高，而断裂伸长则减小。由此证实了Ⅲ区拉伸能改进PET纤维的力学性质，2000米/分中速纺的Ⅲ区热拉伸丝可获得更显著的高强低延性质。

表2 四种纤维的抗张性质

试样	杨氏模量 $\times 10^{10}$ 牛 顿/米 ²	断裂强度 (厘牛顿/ 分特)	断裂伸长 (%)	动态模量 $E' \times 10^{10}$ 牛 顿/米 ²
600米/分Ⅱ级 拉伸定长热 处理	1.24	6.75	8.25	1.23
2000米/分Ⅱ 级拉伸定长 热处理	1.35	6.93	8.78	1.20
600米/分Ⅲ区 热拉伸	1.33	7.29	8.10	1.43
2000米/分Ⅲ 区热拉伸	1.48	7.92	7.92	1.72

表3是四种样品的结晶度、结晶区及无定形区的取向因子、双折射值、无定形取向因子的计算公式如下：

$$f_o = (\Delta t - \Delta C f_c X_c) / \Delta a (1 - X_c) \quad (4)$$

其中： Δt 为测定双折射值， ΔC 和 Δa 是结晶相和无定形相的内在双折射，根据资料 ΔC 取为0.251， Δa 为0.230， X_c 为结晶度。

表中 f_o 的数字显示Ⅲ区热拉伸纤维的结晶区取向比Ⅱ区拉伸定长热处理的高，2000米/分与600米/分的Ⅲ区拉伸纤维的 f_o 基本相近，而 f_o 值显然是2000米/分高于600米/分。由此可见2000米/分Ⅲ区拉伸纤维的双折射值高于600米/分Ⅲ区拉伸纤维应归应于2000米/分Ⅲ区拉伸纤维具有较高的无定形取向因子 f_o 。不言而喻，前者的无定形模量也因此高于后者，表中数字也证实了这点。其次，结晶度值也是Ⅲ区比Ⅱ级高。综合上面所述可以了解

表3 四种纤维的超分子结构

样品	双折射	结晶区取向因子 f_c (%)	无定形取向因子 f_o (%)	结晶度	无定形模量 (牛 顿/米 ²)
600米/分Ⅱ级 拉伸定长热 处理	0.1742	91.8	62.3	32.8	8.21×10^9
2000米/分Ⅱ 级拉伸定长 热处理	0.1780	92.9	62.87	33.3	8.01×10^9
600米/分Ⅲ区 热拉伸	0.1805	94.9	60.00	42.5	8.42×10^9
2000米/分Ⅲ 区热拉伸	0.1859	94.8	65.42	43.3	1.06×10^{10}

到Ⅲ区热拉伸纤维的无定形结构特点。它是由无定形伸直取向的链及联系结晶的缚结分子组成，它们对纤维的力学性质将起主要的影响。

3. 低温转变和尺寸热稳定性

(1) 低温转变对力学性质影响

两种工艺路线制得的纤维的 β 转变，位置和强度几乎相同。若将Ⅲ区拉伸的Ⅲ区热板拉伸理解为紧张的分段热处理，则可认为 β 转变峰的位置和强度是不受热处理方式影响的。一般来说，材料处于 β 转变的温度区间动态模量是要下降的。但是，如果材料经过 β 松弛的温度区域或者存放后，在常温下测其力学性质是不会有太多的变化的。因为，在常温下，主链的局部松弛运动很容易，没有较大的力学阻尼。动态力学试验可以模拟低温存放后常温测定的行为。表4是四种纤维的 E' 值变化。

表4 四种纤维经低温放置(1小时)后的 E' 值

样品	未经低温扫描的 样品的 E' 值 (牛 顿/米 ²)	经低温扫描的样 品的 E' 值 (牛 顿/米 ²)
600米/分Ⅱ级 拉伸定长热 处理	1.23×10^{10}	1.04×10^{10}
2000米/分Ⅱ级 拉伸定长热 处理	1.20×10^{10}	1.05×10^{10}
600米/分Ⅲ区 热拉伸	1.43×10^{10}	1.40×10^{10}
2000米/分Ⅲ区 热拉伸	1.72×10^{10}	1.70×10^{10}

(2) 尺寸热稳定性

经过Ⅲ区拉伸后的PET纤维，热收缩率显然地较Ⅱ区拉伸定长热处理的纤维降低。这

是因为Ⅲ区热拉伸工艺及中速纺初生丝可以促进PET纤维的无定形区域生成高取向的伸展链结构,以及减少PET纤维生成折叠链结构之故。热收缩率下降的情况,可从动态粘弹谱的热畸变曲线图3和表5中看出。

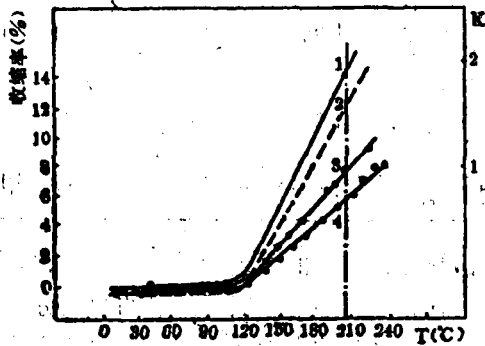


图3 四种纤维热畸变曲线(样品同图2)

表5 四种纤维的动态热畸变百分率

样品	热畸变(%) (210°C)
600米/分Ⅱ级拉伸定长热处理	14.53
600米/分Ⅲ区热拉伸	5.93
2500米/分Ⅱ级拉伸定长热处理	13.56
2500米/分Ⅲ区热拉伸	5.30

四种纤维的热畸变曲线斜率中,第4种样品的斜率最低,热畸变的百分率最小,因而使PET纤维具有优良的热稳定性。

三、结 论

1. 中速纺Ⅲ区热拉伸工艺可使纤维无定

形分子链具有高度的伸直取向。它使PET纤维具有的超分子结构是由高度取向的分子链晶体和伸展了的无定形分子链组成。它们之间存有数量较多的缚结分子,对于传送外力起了桥梁作用。

2. Ⅲ区热拉伸纤维有两个转变峰,在低温-20°C左右有一β转变峰,它归属于无定形主链上的局部松弛运动(-O-CH₂-CH₂-O-),在140°C左右有α转变峰,它归属于无定形区链段的微布郎运动。β峰的存在不影响材料经低温存放后的力学性质变化。

3. Ⅲ区热拉伸工艺有助于生成伸展链结构,因而使材料在软化温度区域内热畸变百分率大大下降,使尺寸热稳定性得到较多的改善。

4. 中速纺PET初生纤维经Ⅲ区热拉伸后能获得比低速纺更为理想的力学性质和超分子结构。这是因为中速纺初生纤维的第三相结构(取向了的无定形结构)对于生成高度取向的分子链结构更为容易。

参 考 资 料

- [1] <J.A.P.S>, 1981, Vol. 26, №1, p. 213.
- [2] <合成纤维>, 1982, №4, p. 10~15.
- [3] I. M. Ward: <Structure and properties of oriented polymer>, p. 278, Applied Science Pub, 1975, London.
- [4] <J.A.P.S> 1969, part A-2,7, 1151.

收稿日期: 1988年3月30日。

开辟《科技成果转让》公告栏

为适应我国改革开放的形势,以振兴纺织工业为宗旨,《纺织学报》编辑部特在学报上开辟《科技成果转让》公告栏,以沟通信息,更好地为大家服务。

目的: 1. 为协助全国有关科研单位、高等院校及企业所研制的科技成果,能更快地有偿转让成生产力。2. 为协助全国纺织系统中各有关企业,能及时

得到所需要的新工艺、新设备、新技术及新产品等。

承办方法, 转让技术者或寻求技术者均请写明要求, 来函或来人与《纺织学报》编辑部联系, 以便将要求刊登在《科技成果转让》公告栏上。

《纺织学报》编辑部