

纺丝张力对芳纶II纤维结构的影响

黄 彬 吴清基 沈德兴 钱咸或 朱介民

(中国纺织大学)

【摘要】 本文描述纺丝张力对芳纶II纤维结构和性能的影响,并与高速纺和热处理芳纶纤维作对比。结果表明:纺丝张力的增加,纤维的力学性能明显改善,使一步法可纺制接近芳纶II-4型纤维。纤维的取向度、内应力、晶胞C轴尺寸、晶格热收缩模量、结晶度增加,而晶粒尺寸,次晶结构参数则随张力增加而下降。改变张力销位置和角度可控制纺丝张力的大小。

作者曾报道芳纶II型纤维在液晶干湿法纺丝中施加张力销后的纺丝工艺特点^[1]。该方法具有操作方便,可一步法纺制芳纶II-4型纤维的优点,且提高了芳纶II型纤维的产量,有很高的实用价值和现实意义。本文从测定纺丝张力及结构的特点着手考察拉伸点张力销对纤维性能的影响,并与进口 Kevlar49 及高速纺芳纶II型纤维的结构性能做了对比。

一、实验方法

1. 纺丝张力测定:用本校研制的数字式SZC-1型张力仪测定纤维出凝固浴后和水洗辊前的纺丝张力。

2. 纤维力学性能:用本校YG001单纤维电子强力仪测纤维强度及模量。

3. 纤维取向度测定:用本校PPM-2型脉冲声速仪,用倍长法测量声速值C。用Maselay公式: $f_s = 1 - C_u^2 / C^2$ 计算声速取向度。其中 C_u 为纤维在无规取向时的声速值,其值为2.341cm/s。芳纶的晶区取向度(f_o)用下式计算: $f_o = 0.170 + 0.829f_s$ ^[2]。用偏光显微镜测纤维的双折射率。

4. 纤维结晶度测定:以CCl₄-正庚烷体系配制密度梯度管,由下式计算结晶度 x_c ,其中 $d_a = 1.34\text{g/cm}^3$, $d_c = 1.50\text{g/cm}^3$ ^[3]。

$$x_c = (d - d_a) / d_c - d_a$$

5. 耐疲劳性测定:用上海合纤所的TYPOFM-8弯曲疲劳仪测定纤维承受一定外

力后反复曲屈的耐疲劳次数。

重锤:6克;次数30次;往复频率120次/分;温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

6. 热收缩应力:用上海合纤所热机械分析仪测定,初张力 $9.8 \times 10^{-3}\text{CN/dtex}$ 。

7. 结晶结构:用上海合成树脂研究所x光衍射仪对纤维的(006)晶面进行广角x光扫描,计算 2θ 角,由布拉格公式 $n\lambda = 2D\sin\theta$ 计算D,并由微分式 $\Delta D/D = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta$ ^[4],求得 $\epsilon = \Delta D/D$,即晶格形变率, $\Delta\theta$ 为晶峰位移,D为完全消除内应力时的晶胞尺寸。并从热收缩应力计算晶格热收缩模量。

$$\text{表观晶粒尺寸}(L) = K\lambda / \sqrt{B^2 - b^2} \cos\theta$$

式中: $\lambda = 1.54178\text{\AA}$, b 为校正因子(0.144), $K \approx 1$, B 衍射峰半高宽。

二、结果与讨论

1. 用张力销纺制的纤维的物理性质:表1反映了在液晶干湿法纺丝中施加张力销后,纺制的芳纶II型纤维的物理性能。从表1可见:施加拉伸点张力销后,纤维的拉伸模量明显增大,增大幅度达38.1%,最高模量可达605 CN/dtex。同时,纤维的强度相对也有所增加。纤维的耐疲劳性能下降10~15%,但仍处于同一数量级上,并仍高于进口Kevlar29。因而,用张力销后所纺制的纤维性能指标均接近芳纶II-4型纤维的要求,具有较高的实用价值。同时与进口Kevlar49纤维相比,模量也较接近,

表1 纤维的力学性能

序号	纺速 (m/min)	张力销 夹角 (°)	张力销 位置 (cm)	纤度 (dtex)	强度 (CN/dtex)	模量 (CN/dtex)	耐疲劳 次数
1	160	无	无	2.222	19.3	438.2	3261.3
2	160	130	12.5	2.284	21.6	530.8	2960.9
3	160	125	12.5	2.333	19.6	535.2	2175.2
4	160	85	12.5	2.271	22.2	605.0	2530.9
5	160	85	28	2.268	20.3	594.5	3971.5

注：进口 Kevlar 29，单丝 1.65 分特，挂重锤 4 克，屈曲疲劳次数 1512 次。

且高于用 400m/min 纺速纺制的纤维模量（见表 2）。可见三种类型的纤维性能有一定差异。它们的结构必与性能有关。

表2 进口纤维及高速纺纤维性能

样品名称	纤度 (dtex)	强度 (CN/dtex)	伸长 (%)	模量 (CN/dtex)
杜邦Kevlar49	1.63	20.9	3.90	536.0
进口Kevlar49 (通澳样品)	1.67	20.8	3.79	548.3
进口Kevlar49 (43所样品)	1.67	21.5	3.61	596.9
进口Kevlar29 (杜邦)	1.69	20.1	4.71	428.7
纺速 400m/min	1.82	21.5	4.31	498.9
纺速 400m/min	1.87	21.4	4.24	505.1
纺速 400m/min	1.98	19.3	3.65	528.9

表3 不同位置时的纺丝张力与力学性能

序号	张力销 位置 (cm)	张力销 夹角 (°)	出浴前 张力 (CN)	水洗前 张力 (CN)	强度 (CN/dtex)	模量 (CN/dtex)	伸长 (%)
1	无	无	343.0	490.0	20.2	468.9	4.30
2	12.5	90	872.2	1136.8	20.0	542.1	3.77
3	18.0	90	1078.0	1274.0	20.9	594.4	3.51
4	50.0	90	1176.0	1372.0	20.4	597.3	3.41
5	70.0	90	1038.8	1421.0	21.0	558.5	3.76

2. 纺丝张力与纤维性能间的关系：用张力销后，我们用在线张力测试仪测定纺程上的张力。表 3 反映了纺丝张力随张力销位置的变化。

可见：加张力销后，纺丝张力增加一倍以上。随位置的后移，纺丝张力进一步增加，约为无张力销时的三倍。相应的纤维强度略有增大，纤维的模量有较大幅度的增加。纤维伸长下降 20% 左右。可见，加张力销后，纺程上的张力

增加，使纤维内应力增加，降低了纤维伸长，从而增加了纤维模量。

表 4 反映了张力销夹角对张力大小的影响。随张力销夹角的减小，即包角增大，纺丝张力增加，且张力的改变较为明显，并同样显著地影响纤维的伸长与模量。表明改变张力销夹角也是一种增加纺丝张力，改善纤维性能的有效方法。

3. 纤维的取向结构：表 5 反映了纺速 160m/min 时，用张力销后纤维的超分子结构。可见施加张力销后，纤维的结晶度、晶区取向度、声速取向度，非晶区取向度均有一定的增加。同时也随张力销夹角的减少而增大。这表明随张力销夹角的减少，纺丝应力的增加导致纤维取向度增加，并因取向和应力诱导结晶。比较晶区取向和非晶区取向发现，纤维的晶区取向与非晶区取向非常接近。表明纤维内

无定形大分子的排列与晶区非常相近，为并列型或伸直串联型结构。与较高速纺制的纤维对比可见：它们的取向度较接近，但用张力销后，纤维的结晶度较高。这可能是该纤维模量较高的原因之一。相对而言，由于纤维的结晶度较高，耐疲劳性有所

下降。

4. 纤维的晶粒完整性：用 x 光对纤维的 (006) 晶面作子午线方向扫描。图 1 给出纤维轴

表 4 不同角度时纺丝张力与纤维力学性能

序号	张力销位置 (cm)	张力销夹角 (°)	出浴前张力 (CN)	水洗前张力 (CN)	强度 (CN/dtex)	模量 (CN/dtex)	伸长 (%)
1	12.5	150	705.6	891.8	18.9	484.4	3.91
2	12.5	120	852.6	950.6	20.2	532.4	3.79
3	12.5	90	1078.0	1274.0	20.5	571.9	3.51
4	70.0	135	715.4	931.0	19.7	530.6	3.73
5	70.0	110	1038.8	1421.0	21.0	558.5	3.76
6	70.0	80	1352.4	1626.8	20.0	576.3	3.50

方向的表观晶粒尺寸与纺丝张力的关系。我们发现随纺丝张力的增加, 纤维的表观晶粒尺寸下降, 而在后期则变化较为缓慢。显然纺丝张力的增大, 使某些较大的、不稳定的或含有缺陷的晶粒破裂而形成较小的均匀的晶粒, 改变了晶粒分布, 使纤维的伸长下降及模量增加。与高速纺丝增加张力的结果是一致的。

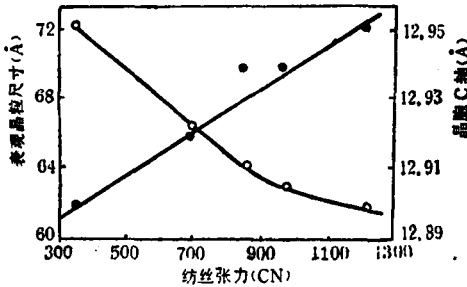


图 1 纺丝张力与表观晶粒尺寸及晶胞C轴之关系
1—表观晶粒尺寸; 2—晶胞C轴

5. 纤维热收缩应力用热机械分析仪测定了纤维的热收缩应力。如加热速率大到足以消除松弛的影响, 则最大热收缩应力近似反映纤维的内应力。从图 2 可见纤维的内应力与所施加的外张力密切相关。与高速纺制的芳纶 II 纤维及热处理纤维相比, 施加张力销后纤维内应力较大^[6]。这是由于增加了纺丝张力, 并采用剧烈的凝固条件, 使纤维内留有较大的内应力。

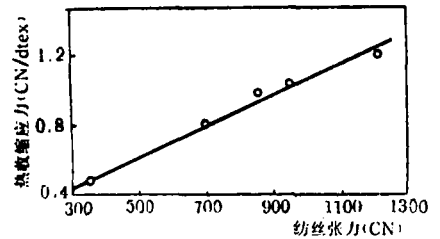


图 2 纺丝张力与热收缩应力之关系

6. 晶格形变与晶格热收缩模量: 我们在研究中发现^[5,6], 随成形工艺及热处理工艺的不同, 刚性链的芳纶纤维也将发生晶格形变。图 1 显示用加张力销后, 纤维的晶胞 C 轴尺寸等随纺丝张力增加而改变。用热收缩应力与晶胞 C 轴的关系, 外推至内应力为零, 得到此时

表 5 纤维结晶度与取向度

项目	张力销位置 (cm)	张力销夹角 (°)	密度 (g/cm ³)	结晶度 (%)	声取向 (%)	晶区取向 (%)	非晶取向 (%)	双折射 (Δn)	纺速 (m/min)
1	无	无	1.4441	65.1	85.8	88.1	89.3	0.4034	160
2	12.5	130	1.4474	67.1	87.2	83.9	89.8	0.4547	160
3	12.5	125	1.4474	67.1	88.4	90.3	90.6	0.4676	160
4	12.5	85	1.4501	68.8	92.2	93.4	93.4	0.5282	160
5	28.0	85	1.4496	68.5	90.5	92.1	92.1	0.5081	160
6	无			64.3	90.8	90.6	90.4		400
7	无			63.8	90.1	90.0	89.8		400
8	无			64.4	89.8	89.7	89.7		400

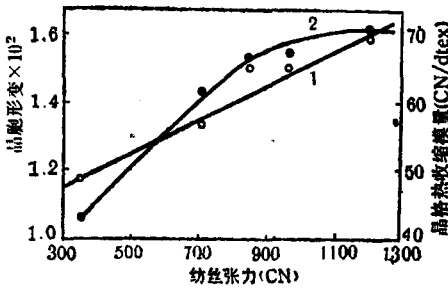


图3 纺丝张力与晶胞形变及晶格热收缩模量之关系
1—晶胞形变；2—晶格热收缩模量。

的晶胞C轴为 $12.75 \text{ \AA}^{[6]}$ 。用 $\epsilon = \Delta D/D = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta$ 式可计算晶格形变 ϵ ，结果见图3。用最大热收缩应力与晶格形变，可计算晶格热收缩模量。随纺丝张力的增加，纤维的晶胞C轴尺寸较长，晶格形变较大，晶格热收缩模量增加。这些结构的变化均有利于提高纤维的拉伸模量。

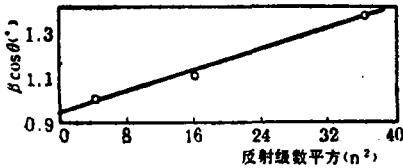


图4 反射级数与修正峰宽

7. 次晶结构:有报道认为芳纶是一种高度结晶的材料，难以找到无定形区。但承认存在一些不完善的结晶，即次晶^[7]。我们用 Hosemann 的次晶结构理论^[8,9]，研究纺丝张力与次晶结构之间的关系。首先用广角x光衍射仪对纤维的(002)，(004)，(008)晶面作子午线方向扫描，得到 2θ 角和半宽值 β 。用 $\beta \cos\theta$ 对 n^2 作图(见图4)，从图4可得到 $\Delta(\beta \cos\theta)$ 和 Δn^2 ，用下式计算次晶结构参数 g_{11} ：

$$g_{11} = \left[\frac{d}{360\lambda} \right]^{1/2} \left[\frac{\Delta\beta \cos\theta}{\Delta n^2} \right]^{1/2}$$

其中： d 为 c 轴长度。

图5反映了纺丝张力与次晶结构之间的关系。我们发现随纺丝张力的增加，纤维的次晶结构参数下降。图6则表明次晶结构参数减小，纤维的拉伸模量增加。

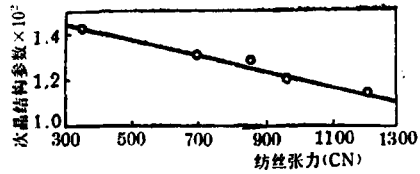


图5 纺丝张力与次晶结构参数

维的拉伸模量较大。显然，次晶结构参数与纤维的拉伸模量密切相关，与晶粒大小相对应。即纺丝张力的增加，使不完整的、较大的晶粒变为较小的、较均匀的晶粒，提高了拉伸模量。

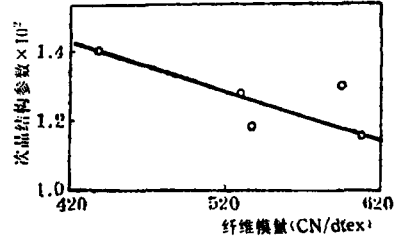


图6 纤维模量与次晶结构参数

三、结 论

1. 用张力销纺丝，纺程上的张力明显增加。随位置后移和包角增大，纺丝张力增加。
2. 随纺丝张力的增加，纤维强度略有增加，伸长下降，而模量明显增大。接近热处理芳纶纤维的指标。
3. 随纺丝张力的增加，纤维取向度，内应力，结晶度，晶格热收缩模量，晶胞C轴尺寸相应增大。
4. 随纺丝张力的增加，纤维的晶粒尺寸减小，次晶结构参数减小。即晶粒分布较匀，缺陷减少，有利于纤维模量的提高。

参 考 资 料

[1] 《纺织学报》，1990，No. 1，p. 19。
 [2] 《合成纤维》，1981，No. 3，p. 34。
 [3] 《纤维学会志》，1977，Vol. 33，No. 11，T 535。
 [4] 《纤维学会志》，1980，Vol. 36，No. 1，T. 33。
 [5] 《中国纺织大学学报》英文版，1987，Vol. 4，No. 2，p. 67。
 [6] 《中国纺织大学学报》，1987，Vol. 13，No. 5，p. 28。
 [7] 《J. Macromol. Sci.》，1986，B24(1-4)，p. 119。
 [8] 《Polymer》，1982，Vol. 23，p. 1101。
 [9] 《Makromol. Chem.》，1968，Vol. 118，p. 230。