

声速法测定纤维的取向度*

鄧 澧 儒 錢 人 元

(中国科学院化学研究所)

纤维中高分子的取向度是影响纤维性能的重要结构参数之一。高聚物经纺丝拉伸后成为有用的纤维,其时分子链沿拉伸方向取向,力学强度增加,而垂直于分子链方向的强度减小。这种显著的力学强度各向异性主要是高分子聚集态结构中在纤维轴向与横向的化学键力和范德华键力强度差别的表现。纤维中高分子链的取向也必然导致声波传播的各向异性,即在理想的取向情况下声波沿纤维轴方向通过分子内键合原子的振动而传播,此时声速最大;当声波传播垂直于分子链方向时,依靠分子间的振动,声速最小。当声波沿纤维轴的方向传播时,声波传播方向与分子链成 θ 角度, θ 即是分子链按纤维轴的取向角。Moseley^[1]假定声波传播时纤维的形变是分子间的形变与分子内形变的加和,可以得到取向角与纤维轴方向声速的关系如下:

$$\overline{\cos^2\theta} = 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{C_u^2}{C^2} \quad (1)$$

其中 C 及 C_u 分别为声波通过取向及无规取向纤维的速度。若分子链为无规取向,显然 $\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{3}$;完全取向时, $\overline{\cos^2\theta} = 1$ 。因此可以定义取向度

$$\alpha = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta} - 1) \quad (2)$$

从式(1)得:

$$\alpha = 1 - \frac{C_u^2}{C^2} \quad (3)$$

声速法测定纤维的分子链取向度有以下特点:(1)当声波以纵波方式传播于细棒状物体,且波长比细棒直径大得多时,材料的杨氏模量 E 与声速有下列关系:

$$c = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ρ 为材料的密度,因此可以同时计算纤维的杨氏模量,可见测定取向度与纤维的力学性质有密切的关系;(2)声波通过纤维的速度约有几千米/秒,若振动频率为 10^4 赫,那么纤维中声波的波长为几十厘米数量级,也就是说,声波法所测的将是纤维中分子链大区域的取向度,更有利于与纤维的力学性能的联系;(3)声速法适用于测定各个不同品种及不同加工后处理过的纤维。

过去有很多作者利用驻波法研究纤维的弹性模量。近年来,Charch与Moseley^[2]用脉冲声波仪作为研究纤维物理与化学结构的工具,研究了高聚物的结构、纤维的物理结

* 1962年2月27日收到。

构、吸湿性能等对声频模量的影响,以及纤维的一些力学性质与分子取向的关系。为了更好地了解用这种方法测定纤维的取向度时几种实验条件对测定结果的影响,本工作对尼龙6纤维在不同相对湿度下处理后和在不同张力下测定对声速的影响,在拉伸过程中的取向度变化,以及取向度与强度指标间的某些关联进行了初步的考察。

实 驗 部 分

本工作所用测定纤维声速的仪器如方框图(图1)所示。工作原理如下:由每秒100次的脉冲电流(上海科学仪器厂脉冲信号发生器)触发多谐振荡器(线路见图2)后产生脉冲

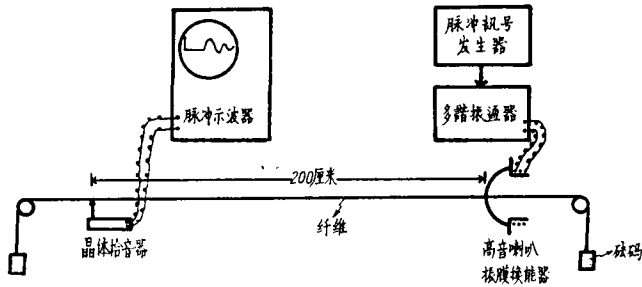


图 1 声速法测定取向度仪器方框图

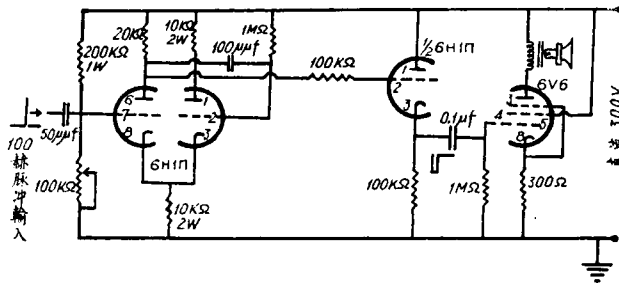


图 2 多谐振荡器及放大器线路图

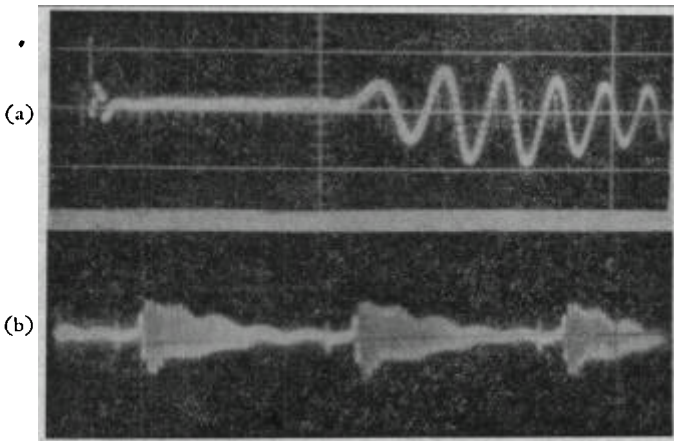


图 3 从示波器观察到声波传过纤维中的时间

a. 触发扫描(每厘米为250微秒), b. 连续扫描

宽度为 40—80 微秒的周期性脉冲讯号，经过放大器输至喇叭音圈。脉冲电流激发喇叭振膜的振动系统，产生此振动系统固有频率（高频约 4000 赫，低频约 500 赫）的衰减振动（见图 3）。在第二次脉冲到来前，振动已衰减到零。纤维通过高音喇叭磁钢中心孔，与固定在振膜中心的弹簧夹耦合（见图 4）。离振源 200 厘米处的纤维另一端有晶体拾音器，其输出讯号接至脉冲示波器，示波器由激发振源的脉冲电压触发扫描，因此可以观察从振源到拾音器距离内声波在纤维中的传播时间，从示波器观察到的讯号如图 3。在纤维的两端可以用砝码使纤维受有一定的张力。从此计算声速的测定准确度约 ±3% 左右。

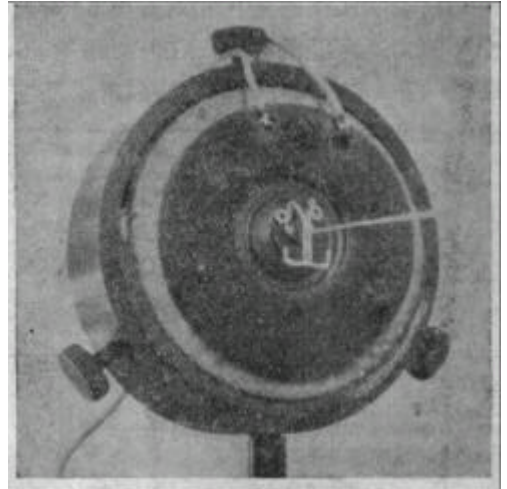


图 4 高音喇叭正面，装有弹簧耦合器

试样由北京合成纤维实验工厂供给，计有不同直径的单纤维（ $d = 0.045$ 毫米， 0.41 毫米， 0.43 毫米， 0.54 毫米， 0.84 毫米—未拉伸）及帘子线商品。并用苏联及波兰产单纤维作比较。纤维试样均在室温（ $28-30^{\circ}\text{C}$ ）下经不同相对湿度（ $20, 40, 50, 60, 70, 90\%$ ）下恒湿一周后测定。

结 果 讨 论

纤维吸湿性对声速的影响 纤维因结构不同具有不同的吸湿性能，如聚酰胺纤维在相同条件下吸湿量随 $\text{CH}_2/\text{CONH}_2$ 之比和结晶度的增大而下降^[3]。纤维的吸湿性能影响其物理性质，最明显的是湿强度的下降（天然纤维素例外），如粘胶纤维降 40—50%，聚酰胺纤维降 10—20%^[4]。Charch 和 Moseley^[2] 等研究了不同分子结构的纤维其吸湿性与杨氏模量的关系；吸湿性弱的纤维如涤纶在不同湿度下声速基本上不变；但对于某些易吸水的纤维，声速随相对湿度的增加而显著降低。尼龙 6 纤维的吸湿性较显著，因此对在不同相对湿度下恒湿的纤维在仅足以使之拉直的张力下测定了纤维轴向的声速。结果表明，声速随相对湿度增加而下降（见图 5）。含低聚体与未取向纤维的声速随相对湿度增加下降更大。可能由于水分子或低聚体在纤维分子中的增塑作用，引起纤维物质在轴向的弹性改变。Перухов 和 Пакишвер^[5] 曾

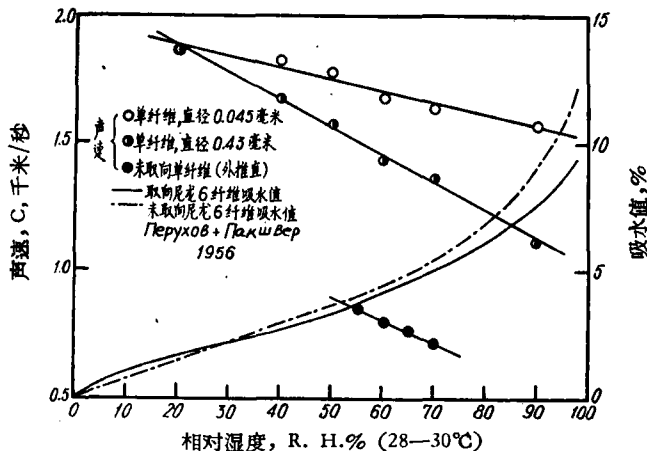


图 5 相对湿度对纤维声速的影响

测定尼龙 6 纤维在不同相对湿度下的吸水平衡值，结果随相对湿度的增高而增大，在相对湿度 70% 以上时更为明显；未取向纤维的吸水量受相对湿度的影响也较取向纤维为大

的纤维，声速随相对湿度的增加而显著降低。尼龙 6 纤维的吸湿性较显著，因此对在不同相对湿度下恒湿的纤维在仅足以使之拉直的张力下测定了纤维轴向的声速。结果表明，声速随相对湿度增加而下降（见图 5）。含低聚体与未取向纤维的声速随相对湿度增加下降更大。可能由于水分子或低聚体在纤维分子中的增塑作用，引起纤维物质在轴向的弹性改变。Перухов 和 Пакишвер^[5] 曾

(見圖 5)。因此,必須在指定的相對濕度下測定纖維的聲速,最好能與強度測試的濕度條件相仿。本工作選定在相對濕度 60% 時進行測定。

張力對聲速的影響 任何纖維的動態楊氏模量均隨其所受張力不同而異。Hamburger^[6] 與 de Vries^[7] 等研究醋酸纖維及粘膠纖維的應力應變曲線時,觀察到一個臨界形變值,小於此值時,表現為理想彈性形變,其彈性模量不變;大於此值時出現延遲彈性與不可逆形變,彈性模量隨形變增加而緩性地增加。我們也觀察到尼龍 6 纖維在一定張力值以下(粗單纖維為 0.4 公斤/毫米²,細單纖維為 3 公斤/毫米²,帘子綫為 6 公斤/毫米²) 聲速是恆定值(見圖 6)。因此必須選定在這張力值以下進行聲速的測定,這樣比較不同纖維的聲速才有意義。

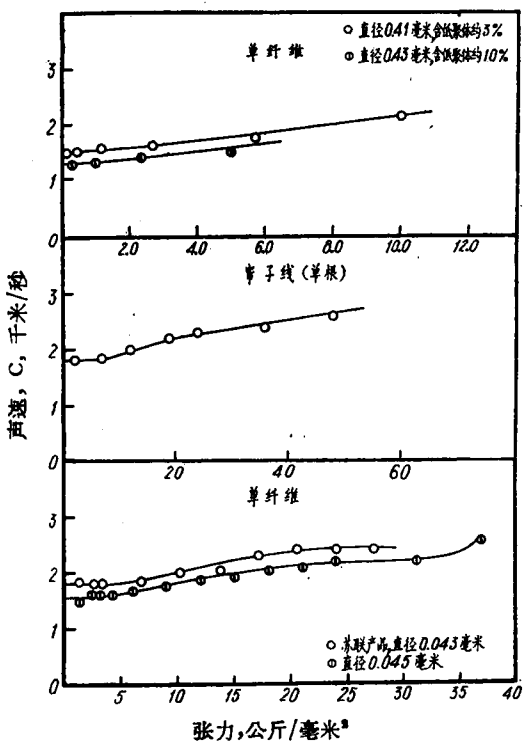


圖 6 纖維在不同張力下聲速的改變

$\rho = 1.14$ 克/厘米³), 以噴絲孔直徑當作未取向纖維直徑($d_0 = 2.5$ 毫米)來計算長度拉伸比。在四種不同相對濕度(55, 60, 65, 70% R. H.) 下測定單纖維拉伸比與聲速的關係, 各個外推至 $r = 1$ 作為無規取向纖維的聲速, 其值在 55, 60, 65, 70% R. H. 時分別為 0.85, 0.79, 0.76, 0.70 千米/秒(見圖 7)。從這些數值計算不同拉伸比時纖維的取向度 α , 取四種相對濕度下所得結果的平均值, 如圖 8。說明單纖維中分子鏈的取向度隨拉伸程度而增加, 達到 80% 左右, 拉伸到一定程度後, 取向度的增加極緩慢, 可見, 單從增大拉伸比來提高這些纖維的取向度有一定的限度, 因此怎樣選擇與控制紡絲拉伸的技術條件如溫度、濕度等以至聚合反應的條件等, 使所得纖維更有利於拉伸取向,

尼龍 6 纖維在拉伸過程中的取向度變化 高聚物經過紡絲帽噴孔形成細絲, 在軸向拉力的作用下纖維中的分子鏈已部分取向, 因此要得到分子鏈無規取向時的聲速值尚有一定困難。本工作取不同拉伸程度的單纖維(未經煮沸, 含低聚體的試樣) 分別得到其聲速、形變度以長度拉伸比 r 來表示; $r = l/l_0 = d_0^2/d^2 \times \rho_0/\rho$, $l_0, d_0, \rho_0; l, d, \rho$ 分別為拉伸前及拉伸後纖維的長度、直徑與密度 ($\rho_0 = 1.12$ 克/厘米³,

$\rho = 1.14$ 克/厘米³), 以噴絲孔直徑當作未取向纖維直徑($d_0 = 2.5$ 毫米)來計算長度拉伸比。在四種不同相對濕度(55, 60, 65, 70% R. H.) 下測定單纖維拉伸比與聲速的關係, 各個外推至 $r = 1$ 作為無規取向纖維的聲速, 其值在 55, 60, 65, 70% R. H. 時分別為 0.85, 0.79, 0.76, 0.70 千米/秒(見圖 7)。從這些數值計算不同拉伸比時纖維的取向度 α , 取四種相對濕度下所得結果的平均值, 如圖 8。說明單纖維中分子鏈的取向度隨拉伸程度而增加, 達到 80% 左右, 拉伸到一定程度後, 取向度的增加極緩慢, 可見, 單從增大拉伸比來提高這些纖維的取向度有一定的限度, 因此怎樣選擇與控制紡絲拉伸的技術條件如溫度、濕度等以至聚合反應的條件等, 使所得纖維更有利於拉伸取向,

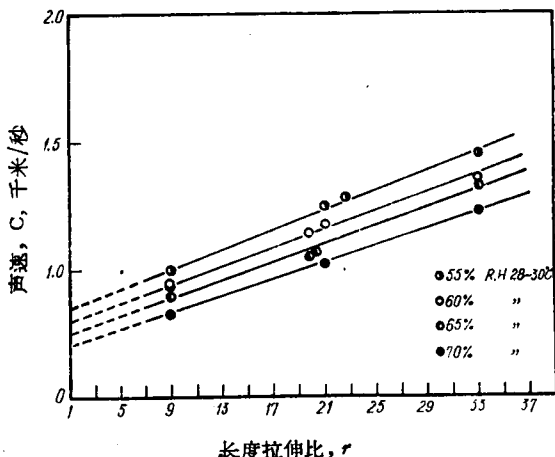


圖 7 纖維的拉伸度與聲速的關係

值得作进一步的研究。

不同品种尼龙 6 纤维的声速与一些力学性质的关系 在相对湿度 60% 时测定了尼龙 6 单纤维、帘子线等的声速，结果如表 1。从声速与强度(以断长表示)的数据可以得到初步联系，即具有较大强度的纤维在其声速数值上可以得到明显的反映，因此，用声速作为纤维性能的指标之一，可能具有实际意义。

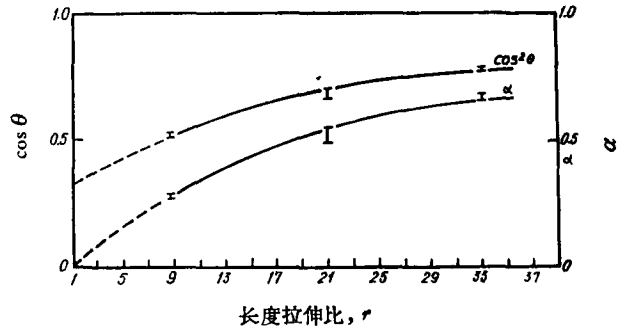


图 8 纤维的拉伸和取向度的关系

表 1 尼龙 6 纤维的声速与杨氏弹性模量及断长的关系

试样	直径 (毫米)	荷重 (公斤)	张力 (公斤/毫米 ²)	相对湿度 (%)	声速 (千米/秒)	杨氏模量 (达因/毫米 ²)	$\frac{1}{\cos^2 \theta}$	取向度 (%)	断长 (千米)
单纤维(国产)	0.045	0.005	3.1	60	1.67	3.2×10^{10}	0.851	77.6	>40
单纤维(苏联产)	0.043	0.005	3.4	60	1.86	4.0×10^{10}	0.880	82.0	—
帘子线(单根)	0.020	0.002	6.3	60	2.00	4.6×10^{10}	0.896	84.4	>60
帘子线(股线)	0.560	0.960	3.9	60	2.00	4.6×10^{10}	0.896	84.4	—
单纤维(国产)	0.410	0.050	0.43	60	1.60	2.9×10^{10}	0.838	75.7	34—37
单纤维(波兰产)	0.420	0.050	0.36	60	1.74	3.4×10^{10}	0.862	79.4	—

注：实验室温度 28—30℃

摘 要

纤维具有声学的各向异性，声波通过纤维的速度与纤维中高分子链的取向程度有关。测定声波沿纤维轴方向的传播速度可以计算纤维的取向度 α ：

$$\alpha = 1 - \frac{C_u^2}{C^2}$$

其中 C 及 C_u 分别为声波通过取向及无规取向纤维的速度。

实验仪器采用每秒 100 次的脉冲电流输至高音喇叭的音圈，纤维通过弹簧夹子与喇叭振膜的中心相耦合。脉冲电流激发喇叭振膜振动系统，使产生逐渐衰减的固有频率振动(约 4000 赫)。离振源 200 厘米处的纤维另一端有拾音器，其输出信号接至由脉冲电压触发扫描的脉冲示波器，从示波器可以观察到从振源到拾音器的距离间声波在纤维中的传播时间，由此计算出声波通过纤维的速度。

纤维的吸湿性与所受张力不同对其力学性质均有影响，因此研究了相对湿度与张力对纤维中声速的影响，并选择了在室温(约 30℃)，相对湿度为 60% 和在小于纤维的临界杨氏模量的作用张力下进行声速法测定纤维的取向度。

研究了不同拉伸程度单纤维样品的声波传播速度，并外推到长度拉伸比为 1 时作为声波通过无规取向纤维的速度。实验结果表明，尼龙 6 纤维的取向度经拉伸与后处理逐渐增大至 80% 左右。

测定了不同品种的尼龙 6 纤维的取向度，具有较大强度的纤维其取向度较大。

致謝： 本工作儀器設備得到本實驗室電子技術小組和化學所金工廠的協助完成，敬致謝意。

參 考 文 獻

- [1] W. W. Moseley, *J. Appl. Polymer Sci.* **3**, 266 (1960).
- [2] W. H. Charch, W. W. Moseley, *Text. Research J.* **29**, 525 (1959).
- [3] A. Müller, R. Pfluger, *Хим. Техн. Полимеров* Nr. 1, 67 (1961).
- [4] 方柏容編“化學纖維的原理與製造”下冊，上海科學技術出版社，1961，567頁。
- [5] Б. В. Перухов, А. Б. Пакшвер, *Ж. Прик. Хим.* **29**, 1236 (1956).
- [6] W. J. Hamburger, *Text. Research J.* **18**, 705 (1948).
- [7] H. de Vries, *Appl. Sci. Research* **A3**, 111 (1951).

DETERMINATION OF THE DEGREE OF ORIENTATION OF NYLON 6 FIBRES BY SOUND VELOCITY METHOD

DENG LI-RHU AND CHIEN JEN-YUAN

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The sound velocity in a fibre shows a pronounced anisotropy, that is, the sound velocity along the axis of an oriented fibre is much greater than that perpendicular to it, and therefore it may be used as a measure of the molecular orientation α in the fibre,

$$\alpha = 1 - \frac{C_u^2}{C^2}$$

where C and C_u are velocities of sound along an oriented fibre and a completely un-oriented fibre respectively.

The apparatus used consisted of a pulse generator which sends a pulse of 70 μ sec duration with a repetition frequency of 100 times per second to the moving coil of a loud speaker. The fibre was coupled to the vibrating membrane through a spring clamp. When excited by the pulse, the system underwent damped oscillation with a natural frequency of about 4000 Hz. At the other end of the fibre, about 200 cm from the clamp, a crystal pick-up was located, the output of which was sent to an oscilloscope with the sweep circuit triggered by the pulse voltage. The time of propagation of the longitudinal vibration along the fibre from the clamp to the pick-up was observed from the oscilloscope record, and the sound velocity in the fibre calculated.

Since the mechanical properties of fibre depend considerably on the moisture regain and tension, the effect of relative humidity and tension in the fibre on the sound velocity were studied.

The best choice of the experimental conditions for the determination of molecular orientation by the sound velocity method appears to be the following: room temperature, 28–30°C; relative humidity, 60%; and under a tension somewhat below the critical Young's modulus of the fibre.

The sound velocities in the fibres of different draw ratios (r) were determined and extrapolated to $r = 1$ to give the value for C_u . Experimental results indicate that the degree of molecular orientation of monofilaments of Nylon 6 increases to approximately 80% after drawing and after-treatment.

The degree of orientation for several products of Nylon 6 fibre such as yarns, monofilaments, and cords was determined. Fibres that possess greater breaking length show higher degree of orientation.