

·研究简报·

在激光辐照下拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯纤维的结构与性能*

李元杰¹ 李鑫² 宋青² 吴立衡² 吴大诚^{1**}

(¹ 四川大学纺织研究所 成都 610065)(² 中国纺织科学研究院 北京 100025)

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯, CO₂ 激光, 激光辐照, 纤维, 拉伸

要提高聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维的力学性能,不仅要求分子链形成伸直链结晶,更主要的是增加晶区之间以及微原纤之间连接分子(Tie molecules)的数目及其取向程度^[1,2].研究表明,通过将拉伸工艺中的加热区域降低至2 mm,可以使非晶态分子链更为伸展且规整排列^[3],这样的非晶态结构可以更快地向结晶转化^[3,4],容易形成伸直链结晶并增加连接分子的数目.这种区域拉伸的实质是通过减小形变(细颈)区域而使形变速率显著提高.

采用CO₂激光辐照可以达到更高的形变速率.这是由于CO₂激光的波长为10.6 μm,处于PET的红外吸收区,因此可以快速加热纤维,使纤维的形变速率达到10⁴ s⁻¹^[5].

本文采用CO₂激光辐照对纤维进行拉伸,对比了激光辐照拉伸和热拉伸纤维的结构和性能,并初步探讨了激光辐照纤维的结构与性能关系.

1 样品制备

PET切片在500 m/min纺速下经熔融纺丝得到特性粘数为0.87 dL/g的未拉伸丝.将未拉伸丝用90℃热辊加热,充分拉伸得到样品A;将未拉伸丝通过75℃热板预热,然后采用激光辐照,同时充分拉伸得到样品B.两种方式中喂入辊的速度都为50 m/min,拉伸比均为5.0.

在室温下,样品B以1 s⁻¹的形变速率分别拉伸3%,5%和8%,得到样品B-1, B-2和B-3.

采用CO₂气体激光器,输出功率约30 W,波长10.6 μm,照射区域约3 mm.

2 结构与性能表征

双折射采用Leitz Laborlux 12 POL偏光显微镜和贝瑞克补偿器测定;热收缩率是样品在0.5 cN/

tex的张力下,在177℃处理10 min后测定;力学性能采用Instron1122型强力仪,夹持长度500 mm,拉伸速度500 mm/min,在室温下测定,每个样品测试15次,进行平均.其余结构参数的测定仪器和方法同文献[6].

3 激光辐照拉伸与热拉伸纤维的力学性能

激光辐照拉伸与热拉伸纤维的力学性能列于表1.

Table 1 Mechanical properties of heat-drawn fiber (A) and Laser radiation-drawn fiber (B)

	Breaking tenacity (GPa)	Initial modulus (GPa)	Lase-5 (GPa)	Breaking toughness (GPa)	Elongation at break (%)
A	0.69	16.6	0.65	0.026	6.2
B	0.80	14.9	0.63	0.047	9.2

表1中Lase-5是指样品在应变5%时对应的应力,具有模量的意义,与初始模量不同的是,它反应了样品在较大形变时抵抗形变的能力.是作为橡胶骨架材料的工业用PET纤维的一个重要指标.与样品A相比,最为明显的是样品B的断裂韧性增大,是样品A的1.8倍.这是因为样品B的强度和断裂伸长增大,并保持了高模量.

因此,激光辐照拉伸纤维兼有较高强度、模量和韧性.

4 激光辐照拉伸纤维的结构

样品A和B的密度分别为1.3719和1.3867 g/cm³,如表2所示,由密度法计算二者的体积结晶度分为31%和43%.从WAXD结果(图1)可以看出,样品B出现尖锐的衍射峰,而样品A则是比较弱的衍射峰.这表明经过充分拉伸后,样品A, B中都产生了结晶,且晶区取向程度高.与样品A相比,样品B的晶区含量、微晶尺寸明显增

* 2002-08-05 收稿, 2002-11-20 修稿; 国家自然科学基金重点基金资助项目(基金号 19832050); ** 通讯联系人

大,表明样品 B 的晶区结构变得完善(表 2)。

Table 2 Morphological parameters of heat-drawn fiber (A), Laser radiation-drawn fiber (B) and the re-drawn fibers of B with the elongation of 3% (B-1), 5% (B-2) and 8% (B-3) at room temperature

	Apparent crystallite size (nm)		$f_c(\bar{1}05)$	Δn	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
	L_{100}	L_{010}			
A	4.23	3.77	0.94	0.215	1.3719
B	4.86	6.49	0.94	0.211	1.3867
B-1	4.91	6.50	0.94	0.207	—
B-2	4.98	6.62	0.94	0.206	—
B-3	5.01	6.58	0.94	0.211	—

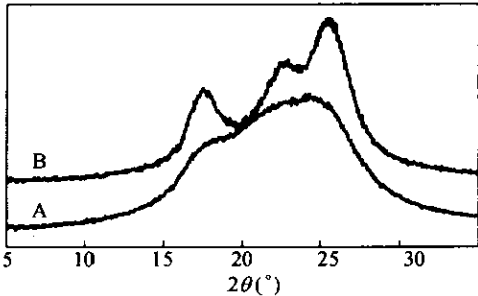


Fig. 1 Equatorial X-ray diffraction profiles of heat-drawn fiber (A) and Laser radiation-drawn fiber (B)

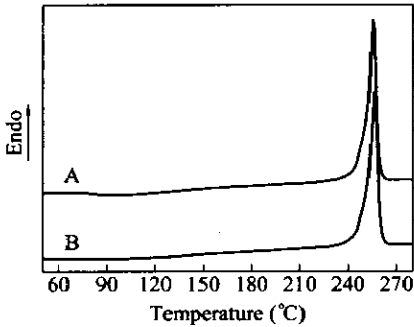


Fig. 2 DSC curves of heat-drawn fiber (A) and Laser radiation-drawn fiber (B)

从 DSC 结果(图 2)来看,样品 A 在 70~150℃ 发生了冷结晶,而难以观察到样品 B 的冷结晶,此外,样品 B 的熔融峰的峰顶温比样品 A 略高。这与 WAXD 和密度的结果是一致的。

样品 A 和样品 B 的双折射为分别为 0.215 和 0.211(表 2),说明二者都具有较高的整体取向程度,按照两相模型计算^[7],二者的非晶区取向度分别为 0.93 和 0.81。一般而言,纤维的初始模量随整体取向的增加而增大,但对 PET 纤维,初始模量受非晶区分子取向的影响要大些^[8]。因此,非晶区取向度的差异是造成样品 B 的初始模量低于样品 A,但韧性显著增大的结构原因。

因此,可以认为 PET 纤维中的分子链在激光辐照拉伸时充分取向并结晶,从而具有较高的晶区取向度,晶区含量较高,晶区结构较为完善。

5 激光辐照拉伸纤维形变中的结构变化

激光辐照拉伸纤维的另一个特点是其应力-应变特征,如图 3 所示。可以看出,样品 B 和样品 A 直到 5% 应变时,二者的应力-应变关系是十分类似的,但应力随应变而变化的细节在其微分曲线(即模量-应变曲线)中可更明显地看出(如图 4 所示),在已有的 PET 纤维的研究文献中我们尚未发现类似报道。样品 A 和 B-1 至 B-3 的模量-应变曲线形状相似,在应变约为 0.5% 和 3.2% 出现极大值,而在约 1.6% 出现极小值。而样品 B 的曲线有不同特点,在约 0.2%~3.0% 应变范围内出现一个高模量值的平台。

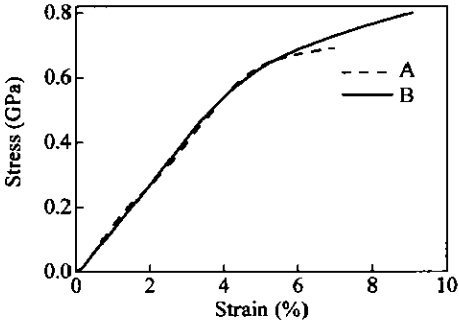


Fig. 3 Stress-strain curves of heat-drawn fiber (A) and Laser radiation-drawn fiber (B)

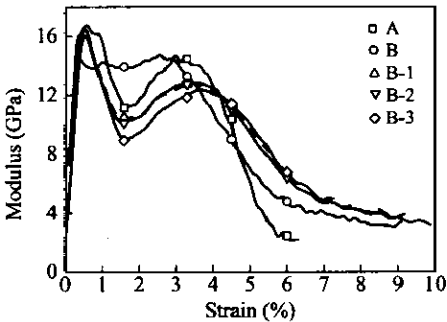


Fig. 4 Modulus-strain curves of heat-drawn fiber (A), Laser radiation-drawn fiber (B) and the re-drawn fibers of B with the elongation of 3% (B-1), 5% (B-2) and 8% (B-3)

通过表征 B 系列样品的结构,可以得到样品 B 在拉伸应变中的结构变化。从表 2 可以看出,其晶区取向函数没有变化,在(100)和(010)两个方向上的表观晶粒尺寸略有增加。由于在室温下样品 B 以低形变速率拉伸至 8% 不会产生应变诱导

结晶,因此,表观晶粒尺寸的增加是由于拉伸过程中部分破坏了样品中的次晶结构,从而降低了由于第二类晶格畸变导致的衍射峰宽化,这也使样品 B-1、B-2 的双折射值降低.大于 5% 后应变主要来自于非晶态分子链的进一步取向,表现在双折射增加,表观晶粒尺寸不变.

正是由于拉伸形变时需要克服较强的分子间作用力,如次晶结构,才使得纤维辐照样品在更大的应变范围内保持较高的模量,具有较高的 Laser-5 值.同时,非晶态分子链的进一步取向使样品在较高的应力状态下形变增加,提高了样品的韧性.

REFERENCES

- 1 Fu Y, Annis B, Boller A, Jin Y, Wunderlich B. *J Polym Sci: Polym Phys Edn*, 1994, 22: 2289 ~ 2306
- 2 Barham P J. In: Thomas E L ed. *Structure and Properties of Polymers*. Weinheim: VCH, 1993. 194 ~ 208
- 3 Kunugi T, Suzuki A, Hashimoto M. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 213 ~ 221
- 4 Fan Qingrong (范庆荣), Qian Renyuan (钱人元), Stamm M. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1991, (5): 567 ~ 571
- 5 Ikaga T, Kobayashi A, Ohkoshi Y, Gotoh Y, Nagura M. *Sen'i Gakkaishi*, 2002, 58(1): 8 ~ 15
- 6 Li Xin (李鑫), Li Ruixia (李瑞霞), Wu Dacheng (吴大诚), Wu Liheng (吴立衡). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (1): 84 ~ 88
- 7 Gupta V B, Kumar S. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1979, 17: 1307 ~ 1315
- 8 Ward I M. *Mechanical Properties of Solid Polymers (固体高聚物的力学性能)*. 2nd Ed. Translated by Xu Mao (徐懋), Qi Zongneng (漆宗能). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1988. 326

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBER DRAWN UNDER LASER RADIATION

LI Yuanjie¹, LI Xin², SONG Qing², WU Liheng², WU Dacheng¹

(¹ Institute of Textile, Sichuan University, Chengdu 610065) (² China Textile Academy, Beijing 100025)

Abstract The effect of heating modes in drawing process on the structure and properties of PET fibers was investigated. Sample B was prepared by drawing amorphous as-spun PET filaments under laser radiation. A CO₂ laser ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, 30 W) was used for this purpose, and the diameter of its radiation area was about 3 mm. The feeding speed of the filaments was 50 m/min, and the draw ratio was 5.0. Sample A was prepared under the same conditions except the heating mode, the filaments were heated by hot rolls. Some difference in structure and mechanical properties were found for the two samples. Sample B exhibited high tenacity (0.8 GPa), elongation (9.2%) and toughness (0.047 GPa). The latter was about 1.8 times as high as that of sample A. Both of the samples were obviously oriented. WAXD and density measurements showed the crystallinity and the crystallite size of sample B were larger than those of the sample A.

Key words Poly(ethylene terephthalate), CO₂ laser, Laser radiation, Fiber, Drawing