

聚苯硫醚纤维的抗张强度与工艺和结构的关系*

黄庆^{1,2} 吴鹏飞² 崔宁² 崔华帅² 沈锂鸣² 高绪珊^{1**}

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

摘要 以熔融纺丝法制备出不同结晶度的各向同性聚苯硫醚纤维作为样品,根据密度和声速测定值确定出 PPS 晶相和无定形相的本征横向声模量 $E_{\perp,c}^0$ (4.40 GPa) 和 $E_{\perp,am}^0$ (1.99 GPa). 利用密度梯度法测定出的结晶度 X_c 和 X-衍射法测定的晶区取向因子 f_c ,按照 Samules 模型计算出不同牵伸和定型工艺下制备的 PPS 纤维样品的非晶区取向因子 (f_{am}),在此基础上分析 PPS 纤维抗张强度与牵伸定型工艺参数、结构之间的关系. 结果表明,PPS 纤维的最佳牵伸温度及紧张热定型温度分别在 90℃ 和 190℃ 附近;提高 PPS 纤维的牵伸温度及紧张热定型温度可以增加纤维的结晶度,在一定范围内对纤维抗张强度的增加有促进作用;但较高的牵伸温度及紧张热定型温度不利于纤维非晶区取向的提高,造成 PPS 纤维抗张强度降低. 牵伸倍数的增加可以有效提高 PPS 纤维的非晶区取向程度,抗张强度也随着增加.

关键词 聚苯硫醚纤维, 声速, 本征横向声模量, 非晶区取向因子

高性能聚苯硫醚纤维^[1] (polyphenylene sulfide, PPS) 具有优异的耐高温、耐腐蚀、阻燃性能,近年来在环境保护、化学工业(过滤)和军工等领域中得到广泛应用^[2],随着应用范围的不断扩展,对 PPS 纤维的性能提出了更高要求. 当前我国 PPS 纤维发展仍受到国际市场制约,因此针对国产纤维级聚苯硫醚树脂进行纺丝成形工艺、结构和性能三者之间关系的深入研究具有现实和理论意义.

总体而言,决定纤维性能的主要结构因素是结晶和取向,工艺研究都是围绕获取理想的结晶和取向结构进行的. 已有的研究表明,聚合物非晶区取向状况对纤维性能有着重大影响,然而用常规方法测定纤维取向时,所得参数表征的多是纤维晶区和无定形区的总体取向,因此将总体取向分解出晶区和非晶区取向对深入分析结构与性能之间关系是十分必要的.

声速法是测定纤维整体取向的常用方法之一^[3]. 声波与声模量之间的关系为 $E = \rho C^2$, 其中 ρ 为密度, C 为声速^[4]. 根据声波在各向异性材料传播时的声模量可计算 Hermans 取向因子. 声速法与测定纤维取向的双折射法不同,前者反映的是聚合物中大尺寸结构单元的平均取向,后者表征的是小尺寸结构单元的平均取向. 许多工作证

明,声速法测定的结果能很好地说明纤维结构与性能之间的关系. 尽管 Memura 等^[5] 和 Carr 等^[6] 从不同角度推导出 PPS 的本征双折射值,用它们可以分解出非晶区取向因子,但数据处理中包含许多理想化假设,从而报道的数值相差很多. Gupta、Ramesh^[7] 以及 Clauss、Salem^[8] 指出,本征双折射值与晶区和非晶区的有序状态有关,而在上述计算中均被忽略了. 用声速法计算晶区和非晶区的取向贡献时,所需的本征横向声模量 (intrinsic horizontal modulus) 是依靠实验测定得到的. 因此我们认为由声速法得到的参数能够更真实地反映结构状况.

Moseley^[9] 和 Ward^[10,11] 从不同角度得到取向纤维声模量的同一表达式:

$$\frac{1}{E_{or}} = \frac{1 - \cos^2 \phi}{E_{\perp}^0} + \frac{\cos^2 \phi}{E_{\parallel}^0} \quad (1)$$

式中 E_{or} 是取向材料的声模量; $E_{\parallel}^0$ 是沿分子链方向的本征纵向声模量; $E_{\perp}^0$ 是垂直于分子链方向的本征横向声模量; $\cos^2 \phi$ 是分子链与纤维轴之间夹角余弦的方均值. 由于沿分子链方向传播的声速要高得多,所以 $E_{\parallel}^0 \gg E_{\perp}^0$. 因此,式(1)可近似为:

$$\frac{1}{E_{or}} = \frac{1 - \cos^2 \phi}{E_{\perp}^0} \quad (2)$$

* 2011-08-09 收稿,2011-09-21 修稿;科技部科研院所技术开发研究专项资金(项目号 2009EG112024)资助项目;** 通讯联系人, E-mail: gxushan@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11267

根据 Hermans 取向因子定义^[12]:

$$f = \frac{3 \cos^2 \phi - 1}{2} \quad (3)$$

式(2)可写成:

$$\frac{1}{E_{or}} = \frac{2(1-f)}{3E_{\perp}^0} \quad (4)$$

完全未取向样品的 $f = 0$, 其模量用 E_u 标记. 根据式(4):

$$\frac{1}{E_u} = \frac{2}{3E_{\perp}^0} \quad (5)$$

用式(4)除式(5)得到:

$$\frac{E_u}{E_{or}} = 1 - f$$

随后的研究表明,取向纤维的声模量不仅依赖分子链相对纤维轴的取向,而且依赖分子链凝聚态结构. Samuels^[13]认为,晶区和无定形区的分子链具有不同的力常数(声模量),可以将聚合物考虑成由无定形相和结晶相构成的均匀理想混合物,柔量(模量倒数)与结晶度 X_c 之间存在线性关系:

$$\frac{1}{E_{or}} = \frac{X_c}{E_c} + \frac{1 - X_c}{E_{am}} \quad (6)$$

式中 E_c 和 E_{am} 分别为晶区和非晶区的声模量. 按照公式(1)可分别写出晶区和无定形区的声模量表达式:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - \cos^2 \phi_c}{E_{\perp,c}^0}, \quad \frac{1}{E_{am}} = \frac{1 - \cos^2 \phi_{am}}{E_{\perp,am}^0}$$

将它们代入式(6)后得到:

$$\frac{1}{E_{or}} = \frac{X_c(1 - \cos^2 \phi_c)}{E_{\perp,c}^0} + \frac{(1 - X_c)(1 - \cos^2 \phi_{am})}{E_{\perp,am}^0} \quad (7)$$

在公式(7)中, $E_{\perp,c}^0$ (晶相的本征横向声模量)和 $E_{\perp,am}^0$ (无定形相的本征横向声模量)是材料的特征值.

在完全无取向时, $\cos^2 \phi = 1/3$, 此时式(7)变为:

$$\frac{1.5}{E_u} = \frac{1}{E_{\perp,am}^0} + \left(\frac{1}{E_{\perp,c}^0} - \frac{1}{E_{\perp,am}^0} \right) X_c \quad (8)$$

式中 E_u 表示完全无取向材料的声模量. 式(8)表明,测定一系列完全无取向、不同结晶度样品的声模量(E_u),然后用 $1.5/E_u$ 对结晶度 X_c 作图,应该得到一条直线,由直线的斜率和截距可求出 $E_{\perp,c}^0$ 和 $E_{\perp,am}^0$. 得到它们后即可按照公式(7)计算出取向样品的无定形区取向因子 f_{am} , 其中 X_c 可

用密度梯度法确定; f_c 可以用 X-衍射的方位角扫描法确定.

1 实验部分

1.1 原料

熔融纺丝所用的 PPS 切片由四川德阳科技有限公司提供,切片熔点为 280.6°C ^[14],熔融指数为 $253 \text{ g}/10\text{min}$ (测试条件为 315°C 、口模内径 $d = 2.095 \text{ mm}$,载荷 5 kg).

1.2 PPS 纤维制备

首先将 PPS 树脂在 135°C 下真空干燥 8 h , 然后采用单螺杆纺丝机进行纺丝. 纺丝箱体温度为 320°C 、22 孔喷丝板、喷丝孔直径为 0.3 mm 、喷丝孔长径比为 4. 采用以下方式制取两组纤维样品.

(1) PPS 熔体经喷丝板流出后,在喷丝板下方 10 cm 处进入冰水浴淬冷,在张力接近于零的条件下以 20 m/min 的速度卷绕. 对卷绕得到的纤维样品在弛豫状态进行热处理(选择不同温度和时间),得到具有不同结晶度的无取向纤维,供测定 $E_{\perp,c}^0$ 和 $E_{\perp,am}^0$ 用,这组样品编号为 PPS-N.

(2) PPS 熔体经喷丝板流出后,在侧吹风温度为 $(22 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、风速为 $(0.3 \pm 0.05) \text{ m/s}$ 的条件下经过冷却、上油,以 600 m/min 的速度卷绕得到初生丝. 在自制的小型热辊拉伸机上对初生丝进行牵伸,丝条喂入速度均为 100 m/min ,这组样品供研究工艺-结构-性能关系用. 本组样品分成 3 类:(a) 同一牵伸比 ($D.R. = 4$)、不同牵伸温度,用 PPS-O 标记;(b) 同一牵伸温度 (90°C)、不同牵伸比,用 PPS-D 标记;(c) 牵伸丝 ($DR = 4$,牵伸温度 90°C) 在不同紧张热定型温度处理后的一组样品用 PPS-T 标记.

1.3 纤维密度测定

采用密度梯度法(中国纺织科学研究院,MD-01 型密度梯度仪)测定纤维密度. 密度梯度液为 NaBr 和水,配置密度范围为 $1.30 \sim 1.37 \text{ g/cm}^3$,测定温度为 $(23 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. 测定样品前,用标准密度小球对密度梯度管进行线性校正.

测试前先将纤维样品在丙酮溶剂中振荡 2 h , 去除油剂;然后用去离子水对除油后的样品清洗 3 次;之后将它们置于离心机中以 4000 r/min 的速度离心脱水、脱泡 5 min ;最后进行真空干燥 4 h (40°C). 每个样品测定密度 3 次,取平均值. 根据公式(9)计算出纤维样品的体积结晶分数 X_c :

$$X_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (9)$$

式(9)中, ρ 是 PPS 纤维样品的密度; ρ_a 是完全无定形 PPS 纤维的密度, 选用值为 1.3195 g/cm^3 ^[9]; ρ_c 是完全结晶 PPS 纤维的密度, 选用值为 1.43 g/cm^3 ^[5,15,16].

1.4 纤维声速测定

采用四平电子仪器厂生产的 SSY-1 型声速仪测定纤维样品的声速, 声频为 5 kHz. 为了确保测试声速时纤维处于平直状态, 需施加预张力, 在进行预张力与声速关系实验后, 确证 0.05 cN/dtex 预张力不改变样品声速. 同一样品重复测定 3 次, 取平均值.

1.5 双折射测试

双折射测定用德国 Leitz 公司产 LABORLUX 12 POL 型偏光显微镜进行, 选用 Leitz K 型贝瑞克补偿器; 采用波长 550 nm 的单色光, 进行补偿微调.

1.6 纤维晶区取向因子测定

PPS 纤维样品的晶区取向因子测试在 Panalytical X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪上完成. 测试电压为 40 kV、电流为 40 mA; 采用 Cu-K α 射

线, X 射线波长 0.15404 nm; Ni 滤波. 采用连续扫描正交透射法, 扫描速率为 $0.25(^{\circ})/\text{s}$ 、扫描步长 0.5° . 对晶面 (110)、(112) 进行方位角扫描, 对应的衍射角分别为 $2\theta_{(110)} = 18.8^{\circ}$ 、 $2\theta_{(112)} = 25.7^{\circ}$. 经过分峰处理后, 按照式(10)^[5] 计算样品的晶区取向因子:

$$f_c = \frac{1}{2}(6.57 \overline{\cos^2 \phi_{112}} - 3.57 \overline{\cos^2 \phi_{110}} - 1) \quad (10)$$

1.7 纤维抗张强度测试

用 Instron2343 拉伸机测试纤维抗张强度, 夹持距离为 200 mm, 拉伸速度为 200 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 PPS 本征横向声模量

表 1 中第 2 列和第 3 列给出的是在弛豫状态下处理 PPS-N 纤维样品的温度和时间. 首先对制得的 7 个 PPS-N 纤维样品进行双折射检测, 均未观察到双折射现象, 证明它们确属无取向样品. 7 个无取向、不同结晶度样品的声速、密度、结晶度和声模量汇总于表 1. 根据公式(8)所作的 $1.5/E_u - X_c$ 图示于图 1. 线性回归直线方程为

Table 1 Sonic velocity, density, X_c and sonic modulus of isotropic PPS fibers with different crystallinity

Samples	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min)	Sonic velocity (km/s)	Density (g/cm^3)	Crystallinity (V/V)	Sonic modulus (GPa)
PPS-N-1	100	240	1.5292	1.3283	0.0796	3.11
PPS-N-2	100	300	1.5480	1.3308	0.1022	3.19
PPS-N-3	120	15	1.5651	1.3370	0.1584	3.28
PPS-N-4	120	20	1.5700	1.3382	0.1692	3.30
PPS-N-5	140	360	1.5944	1.3434	0.2163	3.42
PPS-N-6	170	60	1.5958	1.3454	0.2344	3.43
PPS-N-7	170	120	1.6001	1.3461	0.2407	3.45

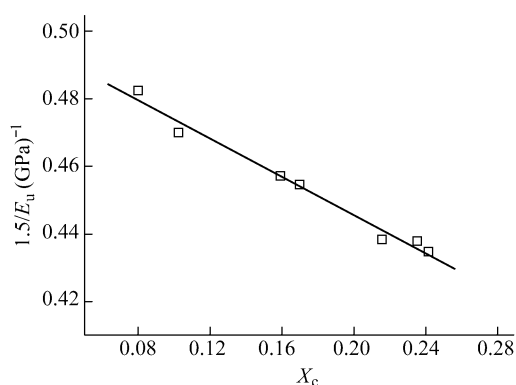


Fig. 1 The relationship between $1.5/E_u$ and X_c of PPS isotropic fibers

$1.5/E_u \approx 0.503 - 0.282X_c$, 相关系数 R 为 0.993. 该结果表明, 实验数据与理论公式(8)相当符合. 据公式(9) 计算得到 $E_{\perp, \text{am}}^0 = 1.99 \text{ GPa}$ 和 $E_{\perp, \text{c}}^0 = 4.40 \text{ GPa}$. 令回归方程中的 $X_c = 0$, 即得到完全无取向、无结晶 PPS 纤维的声模量 $E_{u, \text{am}} = 2.99 \text{ GPa}$.

2.2 PPS 纤维结构与性能的关系

2.2.1 初生丝的结构与性能

以 600 m/min 卷绕速度得到的 PPS 初生纤维的密度、声速值及抗张强度列于表 2.

图 2 中标注为“PPS-as spun”的图线是初生纤维中(110)晶面的方位角扫描结果, 几乎观察

Table 2 Structure parameters and tenacity of PPS as-spun fiber

Sample	Density (g/cm^3)	X_c	Sonic velocity (km/s)	E (GPa)	f	Tenacity (cN/dtex)
As-spun fiber	1.329	0.09	1.52	3.10	0.08	0.88

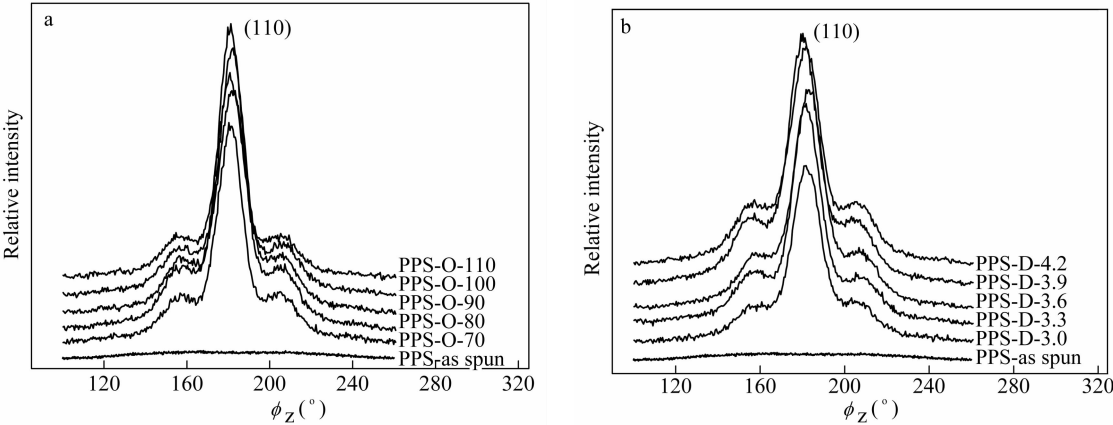


Fig. 2 The curves of azimuthal scans of PPS fibers (a) DR = 4, different temperatures and (b) temperature = 90 °C, different DR

不到晶区取向特征, (112) 晶面的方位角扫描结果类似. 纤维的取向因子 f 仅为 0.08, 它表明 PPS 初生纤维总体取向程度很低. 由上述两个结果可推断纤维内非晶区的取向也必然比较低. 初始纤维的结晶度约为 9%. 总之, 初生纤维的结构特征是低结晶度和低取向, 与此相应的是纤维抗张强度很低 (0.88 cN/dtex).

2.2.2 牵伸条件对纤维结构参数和性能的影响

牵伸是固态的纤维材料在单向应力和温度作用下的形变过程, 尺度不同的结构单元在此过程

中发生取向, 同时发生结晶, 而且二者是相互关联的.

(1) 牵伸温度对纤维结构参数和性能的影响

PPS-O 是在不同牵伸温度下对上述初生丝进行牵伸后的系列样品 (恒定牵伸比 DR = 4), 结构参数和性能汇总于表 3, 表中 f_{am} 是根据公式 (7) 计算得到的.

PPS 的玻璃化温度为 85 ~ 92 °C^[17-19], 它在实验选择的牵伸温度区间的中间位置.

Table 3 The effect of drawing temperatures on structure parameters and tenacity of PPS fiber

Sample	Drawing temperature (°C)	Density (g/cm^3)	X_c	Sonic velocity (km/s)	E (GPa)	f	f_c	f_{am}	Tenacity (cN/dtex)
PPS-O-70	70	1.3439	0.22	2.38	7.61	0.85	0.88	0.84	4.6
PPS-O-80	80	1.3455	0.24	2.42	7.88	0.86	0.88	0.85	4.7
PPS-O-90	90	1.3502	0.28	2.47	8.24	0.87	0.91	0.85	4.8
PPS-O-100	100	1.3513	0.29	2.38	7.65	0.85	0.89	0.83	4.5
PPS-O-110	110	1.3532	0.30	2.31	7.22	0.83	0.89	0.80	3.7

首先分析牵伸导致的晶区内的结构变化. (110) 晶面的方位角扫描结果示于图 2(a), 与底部的初生纤维的曲线对照后可以看到, 牵伸使得晶区取向大幅度提高, (112) 晶面的方位角扫描有类似结果. 这说明初生丝中已有的晶粒在牵伸过程中达到高取向, 而且在牵伸过程中新增晶粒必定是高取向的, 只有这样, f_c 才可能高达 0.89 水平. 第二个特征是在实验采用的温度区间 (70 ~ 110 °C) 内, 增高牵伸温度并未明显产生增大晶

区取向的效应, 在实验误差范围内可以近似认为各牵伸温度下所得样品的晶区取向因子数值大致相等. 第三个特征是即使在 70 °C (低于 PPS 的玻璃化温度) 下牵伸, 纤维的结晶度由 0.09 激增至 0.22, 而且随着牵伸温度的升高, 结晶度单调增加 (图 3). 由此可知: (a) 应力对结晶速度有着重要影响, 外力场做功大大减小了结晶过程的位垒, 使得结晶速度急增. 由于初生丝的结晶度非常低, 因此 PPS-D 系列牵伸丝的大部分晶粒是在牵伸过

程中生成的;(b)由于这部分晶粒是在应力作用下生成的,它与无应力下的结晶完全不同,存在固有的取向趋势,也就是说,一旦结晶,它必然是高度取向的;(c)正因为如此,只要应力足够大,温度的影响主要表现在结晶度的增加,而对晶粒取向的影响微乎其微;(d)由于纤维样品的总体取向是由晶区取向和无定形取向共同决定的,它们的贡献与二者的相对体积百分数有关(式8).随着温度的升高,高取向的晶粒不断增多,晶区取向对总体取向的贡献比例不断增长;(e)既然不同牵伸温度下的晶区取向因子数值相差无几,那么用 f_c 无法解释抗张强度的起伏.

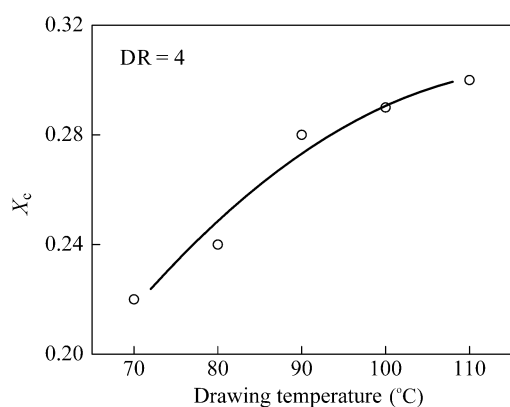


Fig. 3 The effect of drawing temperatures on crystallinity

纤维无定形区取向随牵伸温度的变化规律与晶区不同.首先,应力大大促进了无定形区的取向过程,即使在70°C ($< T_g$)下牵伸,非晶区取向因子 f_{am} 仍然急增至0.84.但是,非晶区的解取向过程要明显得多.温度升高固然增加链段的动能,促进其解缠结而取向,但温度的增加同时也促进了解取向过程,因此观察到的取向状态是一个动态平衡状态.另一个需要注意的因素是随着温度升高,迅速增长出取向晶粒,它们对取向所需的无定形链段运动起着牵制作用,随着牵伸温度增高,晶粒不断增多,对链段的取向运动阻碍越大,在熵动力下解取向成为动态平衡中主导因素.实验结果

表明, f_{am} 由70°C时的0.84降至110°C时的0.80.

综上所述,在所选择的比较高的恒定牵伸比(DR=4)条件下,牵伸温度对纤维结构变化的图像是随着温度增高,纤维内不断产生高取向的晶粒(它们难于解取向),另一方面,在一定温度区间内,非晶区的取向随温度升高而增加,但当温度超过这一极限温度时,非晶区的解取向成为主要过程.

将抗张强度和非晶区取向因子 f_{am} 分别对牵伸温度作图,得到图4.比较2条曲线形状可以看到,它们对牵伸温度有着大致类似的依赖关系.由此可以得到这样一个结论,在牵伸比足够大时(D.R. = 4),用非晶区取向因子可以很好地表征抗张强度对牵伸温度的依赖关系.

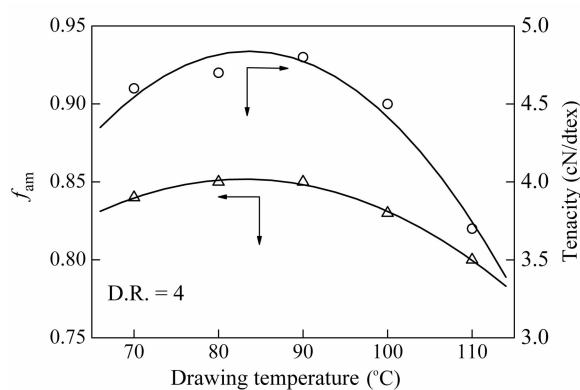


Fig. 4 The dependence of f_{am} and tenacity on drawing temperatures

(2) 牵伸比对纤维结构参数和性能的影响

PPS-D 是在恒定牵伸温度(90°C)、不同牵伸比下对初生丝进行牵伸后的系列样品,结构参数和性能汇总于表4.由于90°C位于PPS的 T_g 附近,此时开始显示出链段的协同运动,但结构单元的运动能力并不强,在这一条件下,更能突显牵伸应力对结构变化产生的效应.

首先,样品在应力作用下,结晶度由初生丝的0.09迅速升高至在0.20,但是结晶度并不随着应力的增加而进一步增高,说明尽管应力减小结晶

Table 4 The effect of drawing ratio on structure parameters and tenacity of PPS fiber

Sample	Draw ratio	Density (g/cm^3)	X_c	Sonic velocity (km/s)	E (GPa)	f	f_c	f_{am}	Tenacity (cN/dtex)
PPS-D-3.0	3.0	1.3420	0.20	2.16	6.26	0.77	0.79	0.77	1.5
PPS-D-3.3	3.3	1.3421	0.20	2.26	6.85	0.81	0.88	0.79	3.6
PPS-D-3.6	3.6	1.3415	0.20	2.29	7.03	0.82	0.84	0.82	4.1
PPS-D-3.9	3.9	1.3414	0.20	2.39	7.66	0.85	0.88	0.84	4.2
PPS-D-4.2	4.2	1.3416	0.20	2.44	7.99	0.86	0.87	0.86	4.6

位垒而提高结晶速度,但在温度不高时(90℃),由于链段运动动能不足,结晶度已达到最大值,或者说在这种条件下温度成为结晶度的决定因素.其次,如图 2(b)所示,在应力作用下新增长出的晶粒有较高的取向程度, $f_c=0.79\sim0.87$;在牵伸比 3.3 以上,新增长出的晶粒取向几乎与牵伸比的继续增长无关,这与上述的应力作用下生成的晶粒存在固有高取向的观点是一致的.与 2.2.2 节(1)中所述情况不同的是,由于实验温度比较低,观察不到无定形区的解取向过程, f_{am} 值几乎与牵伸比成线性增长关系.由于这组样品的结晶度相同,那么抗张强度只取决于取向;又由于 f_c 与牵伸比的继续增加关系不大,所以抗张强度取决于无定形区的取向因子^[13],如图 5 所示.随着牵伸比增长, f_{am} 与抗张强度呈现正相关关系,而且逐渐趋近各自极限值.

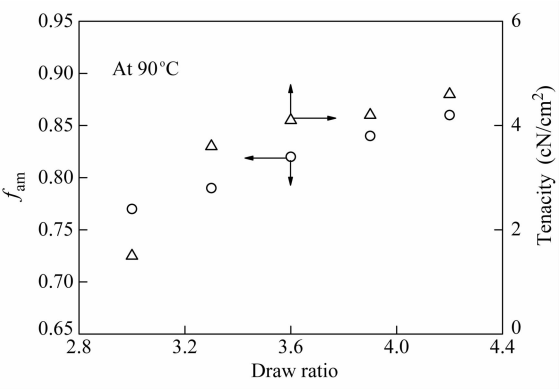


Fig. 5 The dependence of f_{am} and tenacity on draw ratio

(3) 紧张热定型温度对纤维结构参数和性能的影响

PPS-T 是牵伸温度为 90℃、DR = 4 条件下制备的牵伸丝在不同温度进行紧张热定型的一组样品.不同紧张热定型温度下所得样品丝的结构参数和抗张强度值汇总于表 5.

Table 5 The effect of heat-setting temperatures on the structure parameters and tenacity of PPS fibers

Sample	Setting temperature(℃)	Density (g/cm ³)	X_c	Sonic velocity (km/s)	E (GPa)	f	f_c	f_{am}	Tenacity (cN/dtex)
PPS-T-160	160	1.3416	0.20	2.42	7.86	0.86	0.88	0.85	4.43
PPS-T-170	170	1.3423	0.21	2.43	7.93	0.86	0.94	0.84	4.58
PPS-T-180	180	1.3467	0.25	2.45	8.08	0.86	0.95	0.84	4.72
PPS-T-190	190	1.3502	0.28	2.48	8.30	0.87	0.96	0.84	4.80
PPS-T-200	200	1.3539	0.31	2.48	8.33	0.87	0.96	0.83	4.75

众所周知,从热力学角度来看,牵伸丝的结构是不稳定的,内部存在的熵动力导致解取向.紧张热定型的目的是使纤维趋向于热力学平衡态,从而确保纤维性能的稳定性.纤维在紧张热定型过程中同时发生取向、结晶和晶粒结构完善,以及解取向.

如表 5 中数据所示,所选择的紧张热定型温度远高于牵伸温度和 PPS 的玻璃化温度,链段运动能力大大提高,再加上紧张热定型中的张力,一方面纤维的结晶度随着紧张热定型温度的升高而连续地由 0.20 增长至 0.31;另一方面,如上所述,新增长的晶粒具有高取向,而且在足够的动能下,在牵伸过程中形成的晶粒的取向进一步提高,这两个原因导致 f_c 由 0.88 增至 0.96,说明经紧张热定型后,微晶的 c 轴已经非常靠近纤维轴.图 6 是经过紧张热定型纤维的(110)晶面的方位角扫描结果,与图 2(b)比较,可以明显看到在紧张热定型后晶区取向的增高.

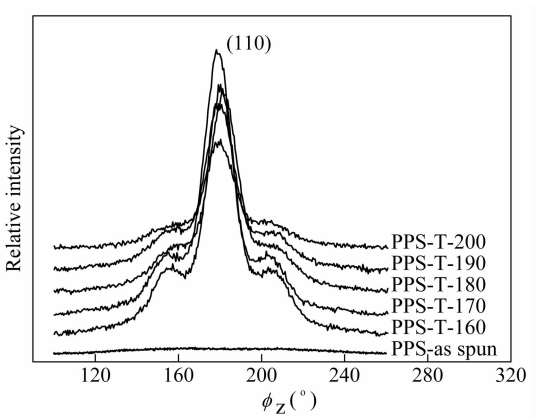


Fig. 6 The curves of azimuthal scans of PPS fibers at different heat setting temperature

在紧张热定型过程中,尽管链段动能较高,但非晶区的取向受到大量晶粒的牵制,无法进一步增高取向,恰恰相反,在熵动力作用下,解取向成为主要过程,但由于受到外张力的作用,解取向程度有限,如图 7 所示.

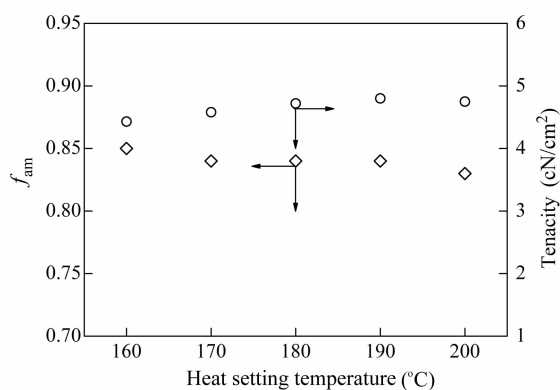


Fig. 7 The dependence of f_{am} and tenacity on heat setting temperatures

综合上述晶区和非晶区在紧张热定型过程中的结构变化,可以认为抗张强度的变化受着2个效应相反的结构因素作用:晶区的结晶度和取向的增加,使抗张强度提高;非晶区的解取向,使抗张强度下降.因此抗张强度的最终情况取决于上述两个因素中哪个因素的作用更大.如图7所示,在紧张热定型温度160~190℃区间内,抗张强度随紧张热定型温度增高而增加,对应的是结晶度为主导结构因素;紧张热定型温度超过190℃后,抗张强度开始下降,对应的是非晶区解取向为主导结构因素.

3 结论

(1)依据 Samules 的两相模型理论,实验确定 PPS 纤维的非晶相本征横向声模量 $E_{\perp,am}^0 \approx 1.99$ GPa;晶相本征横向声模量 $E_{\perp,c}^0 \approx 4.40$ GPa.

(2)在制备 PPS 纤维的工艺中,于牵伸过程中形成的晶粒具有高取向,因而工艺变化对晶区取向度的影响不明显,故晶区对纤维抗张强度的影响可用结晶度表征,在一定范围内纤维抗张强度随结晶度的增大而增高.提高 PPS 纤维的牵伸温度及紧张热定型温度可以增加纤维的结晶度,在一定范围内对纤维抗张强度的增加有促进作用.

(3)纤维的无定形取向状态对其性能起着至关重要的作用,对于 PPS 纤维,非晶区取向因子和抗张强度之间呈正相关关系,牵伸倍数的增加可以有效提高 PPS 纤维的非晶区取向程度,抗张强度也随着增加.而任何阻碍提高 PPS 纤维非晶区取向的因素,例如晶粒对无定形链段运动的牵制、促进解取向的作用(较高的牵伸温度、紧张热定型温度),都导致 PPS 纤维抗张强度下降.

(4)PPS 纤维的最佳牵伸温度及紧张热定型温度分别在 90℃ 和 190℃ 附近.

致谢 本文得到中国纺织科学研究院吴立衡研究员的诸多帮助,在此表示感谢!

REFERENCES

- Xiao Weiwei(肖为维), Xu Xi(徐僖). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1993, (2): 103~108
- Ye Guangdou(叶光斗), Liu Pengqing(刘鹏清), Li Shouqun(李守群), Xu Jianjun(徐建军). Journal of Beijing Institute of Clothing Technology(北京服装学院学报), 2007, (4): 52~59
- Ma Dezhu(马德柱), He Pingsheng(何平笙), Xu Zhongde(徐种德), Zhou Yiqin(周漪琴). Structure and Performance of Polymer(高聚物的结构与性能), 2nd ed. (第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1995. 144~145
- Ballou J W, Silverman S. Textile Res J, 1944, 14: 282~282
- Memura E, Cakmak M, White J L. Intern Polymer Processing, 1988, 2: 79~85
- Carr P L, Ward I M. Polymer, 1987, 28: 2070~2081
- Gupta V B, Ramesh C. Polym Commun, 1987, 28: 43~49
- Clauss B, Salem D R. Polymer, 1992, 33: 3193~3198
- Moseley W W. J Appl Polym Sci, 1960, 3: 266~279
- Ward I M. Proc Phys Soc London, 1962, 80: 1176~1185
- Ward I M. Textile Res J, 1964, 34: 805~812
- Hermans J J, Hermans P H, Vermaas D, Weidinger A. Rec Trav Chim, 1946, 65: 427~436
- Samules R J. Structure and Polymer Properties. New York: John Wiley & Sons, 1974. 197~198
- Cui Ning(崔宁), Li Jie(李杰), Wu Pengfei(吴鹏飞), Wang Ying(王颖). Hi-Tech Fiber & Application(高科技纤维与应用), 2008, (6): 23~27
- Huo P, Cebe P. Colloid and Polymer Science, 1992, 270: 840~852
- Tabor B J, Magre E P, Boon J. European Polymer Journal, 1968, 7: 1127~1133

- 17 Lopez L C, Wilkes G L. *Polymer*, 1988, 29:106 ~ 113
18 Brady D G. *J Appl Polym Sci*, 1976, 20:2541 ~ 2551
19 Tabor B J, Magre E P, Boon J. *Eur Polym J*, 1971, 7:1127 ~ 1133

THE RELATIONSHIP AMONG TENACITY, PROCESSING AND STRUCTURE OF POLY(PHENYLENE SULFIDE) FIBERS

Qing Huang^{1, 2}, Peng-fei Wu², Ning Cui², Hua-shuai Cui², Li-ming Shen², Xu-shan Gao¹

(¹ Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Research and Development Centre, China Textile Academy Centre, China Textile Academy, Beijing 100025)

Abstract Non-oriented poly(phenylene sulfide) fibers with different crystallinity were prepared by melt spinning and heat treating. Based on the measurement of density and sonic velocity, intrinsic horizontal sonic modulus of amorphous and crystalline phases of PPS fibers was determined to be 1.99 GPa and 4.40 GPa, respectively. Based on Samules's model and measured crystallinity and X-ray azimuth scanning, the Hermans orientation factor of amorphous phase of PPS fibers made at different drawing and heat-setting conditions was determined. The relationship between tenacity and processing conditions was discussed based on the above structure parameters. The work shows that the optimum stretching and setting temperature of PPS fiber is near 90°C and 190°C separately. The increasing of stretching and tense setting temperature is beneficial to the improvement of the fiber's crystallinity and is helpful to the promotion of fiber's tenacity within certain range. But the over rising of the processing temperature will be disadvantageous to fiber's amorphous orientation and thus reduce the tenacity. The increasing of stretching multiples will improve the amorphous orientation of the fiber and furthermore improve the tenacity of the fiber.

Keywords Poly(phenylene sulfide) (PPS), Sonic velocity, Intrinsic transverse sonic modulus, f_{am}