

## 涤纶工业丝等温收缩中的结构变化\*

李 鑫 李瑞霞 吴大诚

(四川大学纺织工学院 成都 610065)

孙 琳 宋 青 国凤敏 吴立衡\*\*

(中国纺织科学研究院 北京 100025)

**摘 要** 采用广角 X-射线衍射、密度梯度、声速和差示扫描量热等实验方法对 1455dtex/110f 成品涤纶工业丝等温收缩的结构变化进行了表征,外加张力为 0.3N,测定温度范围 375~494K.结果表明,涤纶工业丝的热收缩在宏观上表现为速率不同的两个过程,对应两种不同机理.其中快过程对应非晶区的解取向,对收缩的贡献是主要的;慢过程对应晶区的变化,包含了晶粒的增长,新的不完善晶粒的形成和晶区的完善.晶粒的增长在较短的时间内基本完成,再结晶则存在于整个收缩过程.随温度的升高,晶区变化速度明显加快,对非晶区解取向的抑制效应因此变大.

**关键词** PET, 收缩, 表征

高强度、高模量纤维材料的开发可以采用两种途径:其一是合成新的刚性链成纤聚合物;其二是对已商业化的聚合物通过工艺条件的改变,控制超分子结构<sup>[1]</sup>.涤纶工业丝须具有较高强度和模量以及优良的尺寸稳定性.但是,高强度高模量与尺寸稳定性,特别是高温下的尺寸稳定性,往往不可兼得.一般说来,达到高强度高模量时,热收缩率将偏大.等温热收缩率是纤维尺寸稳定性的一种重要指标,研究涤纶工业丝在热收缩中的结构变化,可进一步认识热收缩的机理和规律,进而明确工艺调整方向,通过控制工业丝的凝聚态结构,最大限度地使纤维兼有高模低缩的性能,这对于工业丝的研究开发具有重要的意义.

有关 PET 纤维结构和性能关系的研究表明,高结晶度及高取向度是优良力学性能的结构基础,但高取向又是导致收缩,尤其是高温下收缩的内在结构原因<sup>[2,3]</sup>.已有的大量研究集中于 PET 纤维在各种热定型条件下出现的收缩<sup>[3,4]</sup>.一般来说,纤维经热定型后已具有了较高结晶度,但在高温下仍进一步收缩,因此研究定型后纤维的热收缩,对于理解热收缩过程中不同聚集态的变化及其相互关系,尤其是晶区的作用是有意义的.由于各研究者所研究的材料具有不同的初始结构,对取向 PET 的收缩机理存在着不同的解释<sup>[3,4]</sup>.我们曾报道了成品涤纶工业丝在 375~494K 范围

内的收缩现象和规律<sup>[5]</sup>,从唯象研究提出宏观热收缩快慢过程分别对应于非晶区和晶区的不同结构变化的假设.本工作中采用广角 X 射线衍射、密度梯度、声速和差示扫描量热等多种结构测定方法,对等温收缩中涤纶工业丝的结构变化进行了比较系统的研究,证实了上述假设基本上是正确的.

## 1 实验部分

### 1.1 样品

初始样品为成品涤纶工业丝(上海金山石化,切片特性粘数  $[\eta] = 0.99\text{dL/g}$ ),规格 1455d/110f.样品的收缩动力学曲线和相应的热处理在经改造的 DYNAFIL(德国)小型牵伸机上进行.加热套筒总长 850mm,整个套筒温差  $< 2^\circ\text{C}$ ,控温精度  $1^\circ\text{C}$ .

经收缩的样品分为 4 个系列:系列 1 和 2 分别为在 375K、478K 下停留不同时间的样品;系列 3 和 4 分别为在 375、395、417、441、459、478K 下停留短时间(约 30s)和长时间(30min)的样品.

### 1.2 广角 X-射线衍射

测定在 Rigaku D/Max-rA 上进行,采用  $\text{Cu-K}\alpha$  射线, Ni 滤波,狭缝系统为 DS/RS/SS =  $(1/6)^\circ/0.15\text{mm}/(1/6)^\circ$ .扫描电流 100mA,电压 40kV.

\* 1999-12-17 收稿,2000-01-28 修稿;国家自然科学基金项目(基金号 29774026)和国家重大基础研究项目“高分子凝聚态基本物理问题的研究”资助;\*\* 通讯联系人

1.2.1 平均晶粒尺寸的测定<sup>[2]</sup> 对样品进行赤道线和子午线扫描,扫描范围分别为  $10 \sim 35^\circ$  和  $40 \sim 46^\circ$ ,扫描步长均为  $0.1^\circ$ .将扫描曲线扣除背底及空气散射后,经计算机分峰处理,得到了各晶面衍射峰的半高宽及峰顶的  $2\theta$  值,按式(1)分别由纤维赤道线和子午线扫描得到 a 轴(100)、b(010)和 c 轴( $\bar{1}05$ )的平均晶粒轴向尺寸:

$$A_i = \lambda \frac{180}{\pi} \frac{1}{\sqrt{H_i^2 - 0.01 \cos^2(x_{0i}/2)}} \quad (1)$$

式中  $\lambda$  为射线波长( $0.15404\text{nm}$ ),  $H_i$  为衍射峰半高宽,  $x_{0i}$  为衍射峰峰顶的  $2\theta$  值.

1.2.2 晶区取向函数的测定<sup>[2]</sup> 对样品进行方位角扫描,衍射角  $2\theta = 42.9^\circ$ ,扫描步长  $0.5^\circ$ ,速度为  $8^\circ/\text{min}$ ,扫描曲线经扣除背底后,以子午线为零度角,由下式计算出 c 轴的均方位角余弦  $\overline{\cos^2 \phi_c}$  和取向函数  $f_c$ :

$$\overline{\cos^2 \phi_c} = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (2)$$

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

式中  $I(\theta)$  为衍射强度,  $\theta$  为方位角.

### 1.3 密度梯度法

采用  $\text{NaBr-H}_2\text{O}$  体系,密度范围为  $1.37 \sim 1.41\text{g/cm}^3$ ,测定温度为  $23.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .测定时,将样品在  $\text{CCl}_4$  中振荡 2h 去油,真空干燥后用清液离心脱泡,重复测定 3 次取平均.由密度计算结晶度时,采用  $\rho_A = 1.335\text{g/cm}^3$ ,  $\rho_C = 1.455\text{g/cm}^3$ <sup>[6]</sup>.

### 1.4 声模量法<sup>[7]</sup>

采用中国科学院化学所生产的 SSY-1 声速仪,声频为  $5 \times 10^3\text{Hz}$ .在室温下外加张力为  $10\text{cN}$  时对同一样品声速重复测定三次,取平均.根据下列二式可计算出非晶区取向函数  $f_{\text{am}}$ :

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\Delta E} = \frac{\beta f_c}{E_{t,c}^0} + \frac{(1-\beta)f_{\text{am}}}{E_{t,\text{am}}^0} \quad (4)$$

$$\frac{1}{\Delta E} = \frac{1}{E_u} - \frac{1}{E_{\text{or}}} \quad (5)$$

式中  $\beta$  为由密度梯度法计算出的重量结晶百分数,  $C$  为所测得的声速( $\text{km/s}$ ),声模量  $E$  近似为  $E = \rho \cdot C^2$ ,  $f_c$  为 X-衍射法测得的晶区取向函数,  $E_u, E_{\text{or}}$  分别为无取向和取向样品的声模量( $\text{GPa}$ ).  $E_{t,c}^0$  和  $E_{t,\text{am}}^0$  为晶区与非晶区的横向本征声模量,分别取  $6.42, 1.69\text{GPa}$ ,此值由本实验室

测得.

### 1.5 差示扫描量热(DSC)法

仪器型号 PERKER-ELMER DSC-2,样品重量约  $10\text{mg}$ ,温度范围  $30 \sim 280^\circ\text{C}$ ,对不同扫描速度用钢分别校正.

## 2 结果与讨论

众所周知,纤维材料的最大特点是极高的长径比,其物理性能表现出明显的各向异性.经牵伸、热定型后得到具有较高强度和模量的成品工业丝有较高的结晶度( $>50\%$ ),其非晶区的高分子链具有较高的取向.牵伸过程中,分子链从卷曲到伸展状态导致其熵减小,体系在热力学上是不稳定的,具有解取向的内在动力.另一方面,较高的结晶度和适当的晶粒尺寸及其分布可使取向链段的弛豫受到限制,起到固定相的作用,因此可使工业丝具有较高的尺寸稳定性.随着温度的升高,体系进一步偏离平衡态,分子运动更加显著,体系或者通过取向链段的解取向使体系的熵增加,或者通过向晶体的转化使自由能降低<sup>[3]</sup>.因此,在成品丝热收缩检测中所观察到的收缩现象与体系非晶区的解取向和晶区结构的变化密切相关,是进一步向热力学稳定体系转化的反映.

涤纶工业丝等温收缩动力学的研究表明<sup>[5]</sup>,在  $375 \sim 494\text{K}$  范围内,任一时刻样品的尺寸变化是两个过程叠加的结果.以下通过对收缩过程中结构变化的表征,进而明确两个过程对应的分子机理.

### 2.1 非晶区的结构变化

非晶区取向函数对于材料的物理性能有重要的影响,与模量和强度大致上有线性关系<sup>[2]</sup>.将 X-衍射、声模量方法结合起来,由式(4)可计算出非晶区的取向函数  $f_{\text{am}}$ <sup>[7]</sup>,Samuels 按此思路研究了聚丙烯和 PET 体系,建立了结构参数和性能之间的定量关系<sup>[2]</sup>.对于常规 PET 的横向本征模量, Dumbleton<sup>[7]</sup> 曾测得  $E_{t,c}^0 = 3.68\text{GPa}$ ,  $E_{t,\text{am}}^0 = 1.82\text{GPa}$ .考虑到分子量及其分布等因素可能有所影响,我们采用同样的方法测得二者分别为  $6.42$  和  $1.69\text{GPa}$ .图 1(a)给出了系列 1 和 2 的  $f_{\text{am}}$  随时间的变化关系(以实验点表示),这是热收缩中非晶区链段解取向的最直接说明.可以看出,初始的解取向进行得很快,相对于收缩达到平衡的时间而言,在很短时间内已经基本完成,随后的变化较小.温度对  $f_{\text{am}}$  有明显的影响,温度越高,

$f_{am}$  的下降越大. 图 1(b) 为相应的样品相对长度  $l_t$  随温度的变化. 将  $f_{am}$  与  $l_t$  对时间的依赖关系对照起来, 说明二者对时间和温度的变化规律相同, 因而宏观观测到的  $l_t$  与非晶区取向函数  $f_{am}$  之间有明显的相关性. 不难看出, 成品丝中非晶区链段的进一步解取向是产生热收缩的最为基本的分子机理.

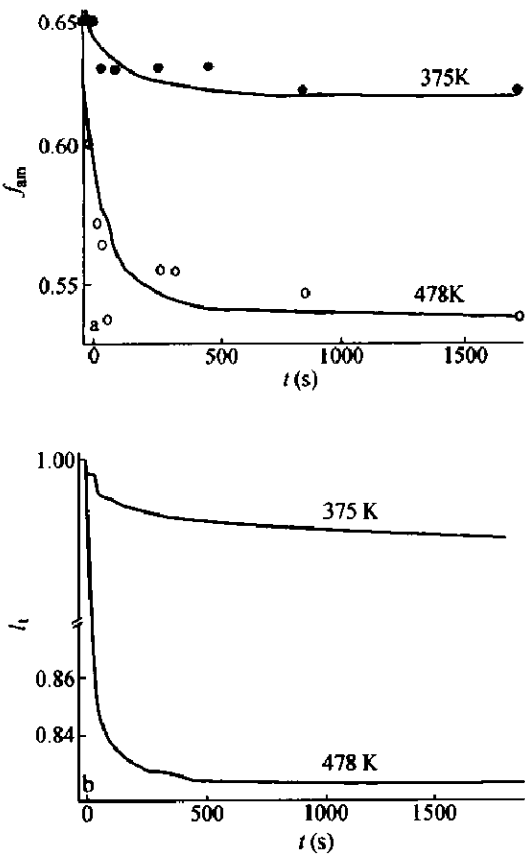


Fig. 1 a) The variation of orientation function  $f_{am}$  of the amorphous region with the treating time at 375K (○) (series 1) and 478K (●) (series 2); b) The variation of relative length with the treating time at 375K and 478K

2.2 晶区的结构变化

从表 1 可以看出系列 1 和 2 样品的晶区取向函数在热收缩过程中基本没有变化. 可以认为在实验的温度应力条件下, 样品中晶粒相对纤维轴的取向基本不变.

从图 2 可以看出在收缩过程中晶粒尺寸随时间的增加, 变化在较短的时间内 (约 100s) 完成, 列于表 2 中的系列 3 和 4 也有同样的变化规律. 这是成品丝热收缩过程中晶区结构变化的直接证明, 说明在热收缩实验中晶粒尺寸迅速增长达到平衡, 在 c 轴方向尤其如此. 停留时间约 30s 时, a, b 轴增长幅度稍小.

表 2 的数据还表明, a, b 和 c 轴的增长幅度大致相当, 呈仿射形的增长, 并无择优方向. 若将此二系列的晶轴尺寸对温度作图, 可发现在 441K 以上, 轴向增长速率明显加快. 因此, 在热收缩实验中, 晶区结构的变化对温度的依赖性与非晶区明显不同.

Table 1 The variation of orientation function  $f_c$  of the crystal region with the treating time  $t$  at 375K (series 1) and 478K (series 2)

| $t$ (s) | $f_c$ |       |
|---------|-------|-------|
|         | 375K  | 478K  |
| 0       | 0.945 | 0.945 |
| 30      | 0.945 | 0.942 |
| 60      | 0.948 | 0.939 |
| 90      | 0.948 | 0.939 |
| 180     | 0.946 | 0.939 |
| 900     | 0.946 | 0.939 |
| 1800    | 0.948 | 0.939 |

Table 2 The dependence of crystallite size on the treating temperature  $T$  for about 30s (series 3) and 30min (series 4)

| $T$ (K) | Series 3 (nm) |      |      | Series 4 (nm) |      |      |
|---------|---------------|------|------|---------------|------|------|
|         | a             | b    | c    | a             | b    | c    |
| AR      | 4.52          | 6.82 | 7.37 | 4.52          | 6.82 | 7.37 |
| 374     | 4.54          | 6.85 | 7.15 | 4.54          | 6.85 | 6.98 |
| 395     | 4.52          | 6.79 | 7.36 | 4.58          | 6.85 | 7.45 |
| 417     | 4.54          | 6.81 | 7.69 | 4.58          | 6.85 | 7.76 |
| 441     | 4.67          | 6.95 | 8.22 | 4.75          | 6.91 | 7.78 |
| 459     | 4.71          | 7.00 | 8.07 | 4.87          | 7.16 | 8.14 |
| 478     | 4.90          | 7.12 | 8.16 | 5.16          | 7.45 | 8.08 |

\* As received PET industrial yarn

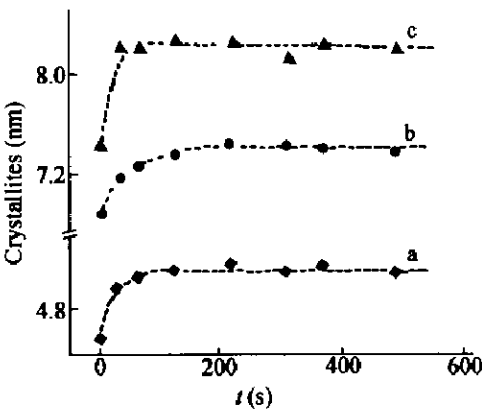


Fig. 2 The change in crystallites sizes with the treating time at 478K (series 2)

2.3 经热收缩的成品丝的熔融特征

经热收缩后的成品丝在 DSC 升温扫描过程 (10℃ /min) 中出现熔融双峰,如图 3. 有关 PET 的多重熔融峰解释不一. 一般认为,双峰中低温侧峰为材料中初始结构的熔融,高温侧峰除样品原存的晶粒熔融外,还包含了在扫描过程中发生的晶粒熔融和再结晶后形成的再完整晶粒的熔融,属于 DSC 实验方法所带来的结构变化<sup>[8,9]</sup>. 为考察扫描过程对 DSC 结果的影响,曾将扫描速度分别提高至 20 和 40℃ /min,以减小扫描过程中结构的变化. 结果发现高温侧熔融峰所占比例随扫描速率增高而明显减小,并由双峰变成肩峰并最终得到单峰的熔融曲线,从而证实了 PET 的 DSC 曲线熔融峰形状的不同是动力学变化的反映. 图 3 给出了原始样品及在 478K 下停留 120、300 和 480s 后样品的 DSC 扫描曲线(10℃ /min),比较双峰形状可知,随着热收缩时间的增加,低温侧熔融峰所占总熔融峰相对面积增大. 这说明收缩处理的时间越长,晶区越完善,因而扫描过程中不完善晶粒熔融再结晶的比例越小,表现为低温侧的峰的比例增大. 与初始样品相比,收缩后样品的另一个变化是多出了一个小的熔融峰,峰顶温度随处理时间的增加略有升高,随热收缩温度增高而升高(大致高于热收缩实验温度 15K). 它对应的是热收缩过程中形成的不完善晶粒的熔融<sup>[8]</sup>,说明热收缩过程中形成了新的晶粒.

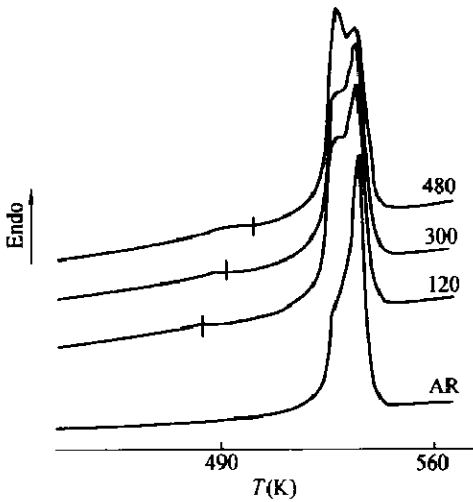


Fig. 3 DSC curves before and after heat shrinkage at 478K with different treating times (series 2)

2.4 晶区与非晶区结构变化的相互影响

热收缩过程中发生的晶区和非晶区的变化并

非独立的,而是二者同时进行,相互影响的<sup>[3,4]</sup>. 并且,由于解取向和结晶都可以导致体系自由能下降,因而也存在相互竞争.

密度反映了分子链的堆砌程度,晶区与非晶区的变化都将使密度值变化,前者是更重要的因素. 从图 4 可以看出,对于系列 1,当热收缩实验温度较低(375K)时,在收缩初始阶段分子链的解取向占主导,随着解取向的进行,密度值稍有减小. 随着处理时间的增加,结晶逐渐成为主要因素,从而使密度值稍有增大,但最终的密度值仍较低. 从图 4 中较高温(478K)热收缩的系列 2 的结果可以看出,密度在 30s 时已有显著的增加,对应于结晶度的增大. 由于结晶引起的密度增大远大于非晶区解取向导致的密度减小,因而无法观察到类似系列 1 中由于解取向导致密度的减小. 密度的变化在约 600s 时大致完成,表现为密度值趋于稳定,这与收缩动力学研究中样品尺寸达到稳定的时间相当<sup>[5]</sup>,证实了收缩过程 2 是与晶区的变化密切相关的.

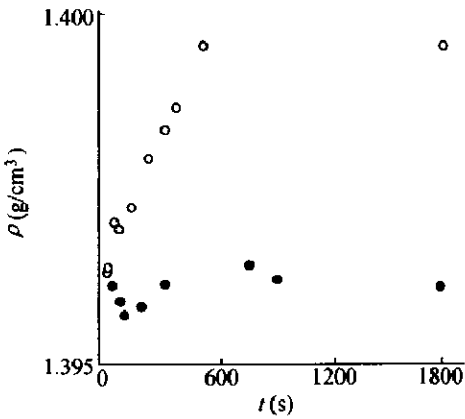


Fig. 4 The density variations for the samples with different treating times at 375K (●) (series 1) and 478K(○)(series 2)

对比系列 2 的密度与晶粒尺寸的变化发现,晶粒尺寸的增加大致在 100s 完成,与密度的变化相比明显要快. 在系列 3、4 的晶粒尺寸与密度变化的速率方面也有同样的规律. 这说明在收缩过程中,晶区的变化包括晶片的增厚和晶区的完善两个方面. 晶粒尺寸的增加可以认为是由于非晶区解取向后的链折叠<sup>[2,3]</sup>,在较短的时间趋于平衡. 晶区,也包括新形成的不完善晶粒,其熔融再结晶是一个慢过程. 对于晶区完善所需的时间, DSC 的结果和密度的结果是一致的.

应该指出,由于成品丝初始的聚集态结构是

由牵伸、定型工艺所决定的,它们之间的差异和测试中张力的影响,都会使上述效应的表现有所不同,对于取向度很高的样品,由于从取向态向晶态的转变更容易,使得其收缩率相当小<sup>[10]</sup>。

上述结果可以看出,体系中晶区结构及其变化对非晶区的解取向有明显的影响。要获得高强度、高模量和低收缩的纤维,需要在牵伸定型过程中通过结构的调整使晶区对非晶区的解取向产生更强的抑制,同时使非晶相向晶相的转变在工艺

过程中最大限度地完成。晶区的完善程度和变化速度对非晶区的解取向有显著的影响,因此,可以通过调整工艺条件,在体系中形成较完善的晶区结构,依靠晶粒对非晶区链段运动的抑制,使得弛豫变得困难,从而达到降低成品丝热收缩率的效果。根据这样的设想,在本实验室已获得强度 7cN/dTex, 5% 伸长时的模量 4.4cN/dTex, 干热收缩率(441K, 0.5cN/dTex, 10min) < 3.5% 的涤纶丝。

## REFERENCES

- 1 Kunugi T, Suzuki A, Hashimoto M. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 213 ~ 221
- 2 Samules R J. *Structure and Polymer Properties*. New York: John Wiley & Sons, 1974
- 3 Trznadel M, Kryszewski M. *J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys*, 1992, C32(3&4): 259 ~ 300
- 4 Gupta V B, Radhakrishnan J, Sett S K. *Polymer*, 1993, 34(18): 3814 ~ 3822
- 5 Li Xin(李鑫), Li Ruixia(李瑞霞), Wu Dacheng(吴大诚), Song Qing(宋青), Wu Liheng(吴立衡). *J Textile Research(纺织学报)*, 2000, 21(1): 21 ~ 23
- 6 Daubeny R de P, Bunn C W, Brown C. *J Proc Roy Soc(London)*, 1954, A226: 531 ~ 542
- 7 Dumbleton J H. *J Polym Sci, Part A-2*, 1968, 6: 795 ~ 800
- 8 Medellin-Rodriguez F J, Phillips P J, Lin J S, Campos R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, 35: 1757 ~ 1774
- 9 Groeninckx G, Reynaers H, Berghmans H, Smets G. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1980, 18: 1311 ~ 1324
- 10 Wu G, Yoshida T, Cuculo J A. *Polymer*, 1998, 39(25): 6473 ~ 6482

## THE STRUCTURE CHANGES OF INDUSTRIAL YARN OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) DURING ISOTHERMAL SHRINKAGE PROCESS

LI Xin, LI Ruixia, WU Dacheng

(Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065)

SUN Lin, SONG Qing, GUO Fengmin, WU Liheng

(China Textile Academy, Beijing 100025)

**Abstract** The structure changes of the industrial yarn of poly(ethylene terephthalate)(PET) of 1455dTex/110f under the tension of 0.3N and at the temperature range of 375~494K were characterized by WAXD, density gradient method, sonic velocity measurements, and DSC. The shrinkage could be divided into two different processes characterized by different relaxation times and final shrinkage amounts. The molecular mechanism for the first process, the fast and dominant one, mainly was the disorientation of the extended segments in the amorphous region, which can be proved by the change of orientation function of the amorphous region( $f_{am}$ ) with shrinkage time at different temperatures. More meaningful thing is that the shape and change tendencies of  $f_{am}$  and relative length ( $l_r$ ) with shrinkage time are very similar. The second slow one was resulted from the restructuring of the crystalline region, which included the rapid growth of the crystallites, the formation of new imperfect crystals and the reorganization of existed crystals during the whole shrinkage process. The changes of crystalline regions became fast with the temperature rising and consequently their effect of restriction of the disorientation of the amorphous region became more obvious. However, the orientation function of crystalline regions keeps unchanged almost during the thermal shrinkage process. It should be indicated that the structure changes of amorphous and crystalline regions are not independently. Each process proceeds and competes each other during the thermal shrinkage. The contribution of both processes to the shrinkage mainly depends on the temperature and time. The study of structure change of PET yarn during thermal shrinkage provides an important idea of developing more perfect crystalline regions to limit the thermal shrinkage due to the disorientation in amorphous regions. PET yarns with strength of 7cN/dTex, modulus of 4.4cN/dTex at 5% elongation and thermal shrinkage of 3.5% have been successfully obtained.

**Key words** Poly(ethylene terephthalate), Shrinkage, Characterization