

涤纶高速纺预取向丝的动态力学性质研究*

孙 桐 李远芬 关桂荷 陈 稀

(华东纺织工学院)

摘 要

本文对 1500—5000 米/分纺速的 PET 预取向丝进行动态力学试验,其 α 内耗峰表现为三种情况: α_1 、 α_2 单峰及介于这两者之间的 α_1 、 α_2 峰的迭加峰。这反映了随纺速增加,预取向丝非晶态结构从自由非晶态-双重非晶态-网络间非晶态的结构变化。

为了把预取向丝的分子运动与纤维成形、结构与力学性质联系起来,我们引入了分子运动参数 φ ,并定义 $\varphi = H_{\max}^* W^{-b} T_{\max}^{-c}$ 。实验结果表明,分子运动参数 φ 与其结构参数、力学性质有很好的相关性。

高速纺丝是七十年代发展起来的长丝加工技术,目前,4800 米/分以下的涤纶高速纺丝已实现工业化。由于纺丝的高速度,形成了涤纶预取向丝结构上的特点,这种特点对纤维的加工性能有重要影响。因此,对涤纶预取向丝 (Preoriented Yarns) 结构研究非常活跃^[1-4]。主要采用的研究手段有密度法、双折射、X 线衍射、热收缩、DSC 等。近年来研究表明,在高聚物力学损耗正切温度曲线上,与高聚物中非晶区内高分子链段的微布朗运动有关的 α 松弛峰,能敏感地反应高分子聚合体的微细结构,而 PET 的动态力学温度谱中, α 松弛与其微细结构相关^[5-11]。本文的目的是以动态力学试验为主要手段,着重研究涤纶预取向丝的动态力学温度谱的 α 松弛。从分子运动角度来研究涤纶预取向丝的非晶区状态;同时,结合密度、双折射、声速等结构数据分析成形条件对涤纶预取向丝的结构及性能的影响,从而为涤纶高速纺丝最佳工艺条件的选择提供一些理论根据。

实 验 部 分

1. 试样

(1) 涤纶预取向丝 BR 切片 $[\eta] = 0.66-0.67$, 含水率 0.008%, 熔体温度 285℃, 风速 0.5 米/秒, 喷丝板规格 $\phi 0.35 \times 30$, 卷绕速度分别为 1500、2000、3000、4000、5000 米/分; (2) 无油丝(无取向无结晶丝) 熔体经喷丝板自由流出骤冷至室温的试样, 用 X 线衍射法观察不到结晶(图省略); (3) 拉伸丝 3000 米/分纺速的预取向丝在热盘 75℃, 热板 190℃, 144 米/分的拉伸速率下拉伸 1.4、1.6、1.8 倍制得。(4) 松弛热定型试样 无油丝在不同温度下松弛热定型半小时制得的涤纶试样。热定型温度分别为 90、110、115、

* 1982 年 3 月 2 日收到。

118、125、140、185、215℃.

2. 实验方法

(1) 动态力学试验 DDV-II-EA 型粘弹仪, 频率 3.5 赫芝, 温度范围室温至 200℃, 升温速率 2℃/分; (2) Z-80 微处理机上进行动态力学温度谱的分峰及数据处理; (3) 密度法测纤维密度及结晶度 四氯化碳-正庚烷体系, 密度梯度管 25℃ 下测定; (4) 双折射法测纤维取向 偏光显微镜色那蒙法; (5) 声速法测纤维取向 本院自制声速仪, 在 0.1 克/袋预张力下测定; (6) 红外光谱测定 P-E577 型红外分光光度计, 纵标放大 5 倍, 测量值为相对值, 从红外光谱图上计算 A_{970}/A_{730} ; (7) X 线测纤维取向度 日本理学 3015 型 X 光衍射仪; (8) 纤维的干热收缩曲线; (9) 纤维的力学性质测量 XQ-1 型台式电子强力仪, 测定纤维负荷-伸长曲线.

结 果 与 讨 论

1. 涤纶预取向丝的动态力学性质

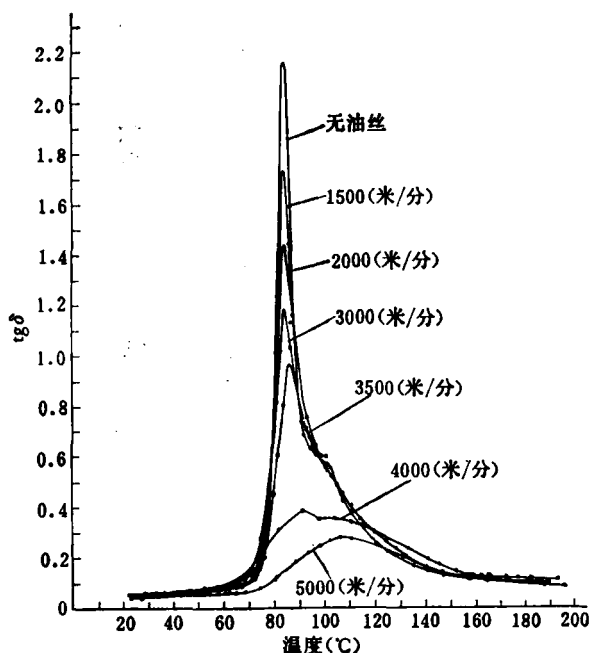
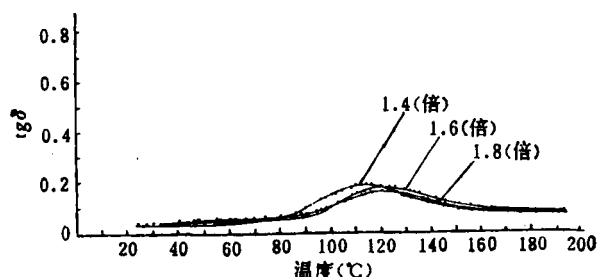
图 1—3 是不同纺速的涤纶预取向丝, 无油丝拉伸及松弛热定型涤纶试样的动态力学温度谱. 所有的动态力学试验均以第一次温度扫描的结果为准, 见表 1. 试样的其它物理参数测试如表 2 所示.

表 1 不同涤纶试样的动态力学温度谱的 α 松弛

样 品 (米/分)	$\lg \delta_{\max}$	$T_{\max}$ (℃)	$\Delta T_{1/2}$ (℃)	样 品 纺速×拉 伸 倍 数	$\lg \delta_{\max}$	$T_{\max}$ (℃)	$\Delta T_{1/2}$ (℃)	样品热定 型温度 (℃)	$\lg \delta_{\max}$	$T_{\max}$ (℃)	$\Delta T_{1/2}$ (℃)
1500	1.711	83	8	3000×1.4	0.194	112	42	90	1.855	83	6
2000	1.419	84	13	3000×1.6	0.184	122	37	110	{0.288 0.399	83 98	35
3000	1.162	84	14	3000×1.8	0.168	124	35	115	0.293	98.7	35.5
3500	0.944	84.7	22	无油丝	>2.129	83	8	118	0.280	100	35
4000	0.383	89.5	53					125	0.225	107	36
5000	0.279	106	45					140	0.209	103	39
								185	0.186	100	44
								215	0.168	98.7	51

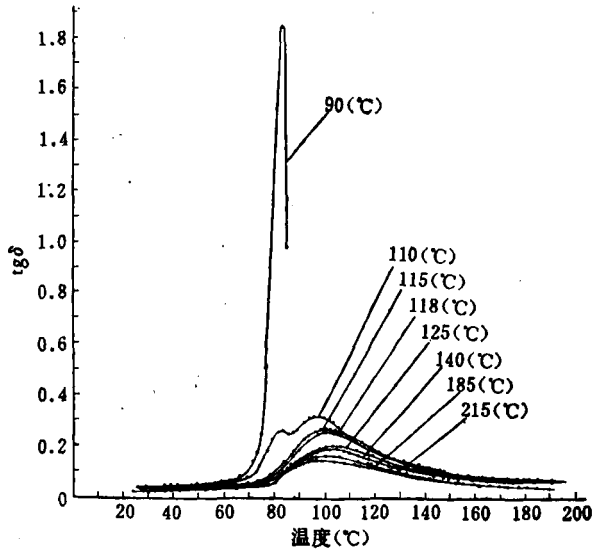
表 2 无油丝、拉伸丝、热定型涤纶试样的结构参数测试结果

样 品	密度 d (克/厘米 ³)	双 折 射 $\Delta n \times 10^3$	f_c	声速取向因子 f_s	样品热定型 温度(℃)	密度 d (克/厘米 ³)
无油丝	1.3344	—			90	1.3352
					110	1.3450
3000×1.4	1.3646	12.219	0.955	0.74	115	1.3502
					118	1.3661
3000×1.6	1.3784	14.371	0.961	0.78	125	1.3792
					140	1.3806
3000×1.8	1.3888	16.104	0.967	0.82	185	1.3869
					215	1.3931

图1 涤纶预取向丝、无油丝的动力学温度谱 α 松弛图2 拉伸丝的动力学温度谱的 α 松弛

无油丝、拉伸丝和热定型试样结构差异极大(表2),导致了动力学温度谱的 α 松弛显著差别(图1、2、3),无油丝的动力学温度谱的 α 松弛峰形狭窄,峰温仅为83°C,涤纶的这一类型的 α 内耗峰反映了纤维内非晶区的分子运动^[10],我们称其为 α_1 峰。拉伸结果具有高结晶高取向的稳定结构,取向和结晶导致非晶区大分子物理交联,限制了非晶区的分子运动。其 α 内耗峰值剧降,峰温移向高温,我们称之为 α_2 峰,它反映了片晶间非晶区的分子运动^[10]。松弛热定型试样为一组无取向的具有不同结晶度的试样。提高热定型温度, α 内耗峰有规律变化,125°C时达到极大值。当温度100°C时, α 内耗峰由 α_1 、 α_2 峰迭加组成双峰。表明纤维内同时存在较自由的非晶态和受结晶的物理交联制约的非晶态。

纺速从1500提高到5000米/分,涤纶预取向丝的非晶态可分为三类:(1)1500—2000米/分纺速的卷绕丝的 α 内耗峰与无油丝相似,结构参数表明其有极低的分子取向;

图3 松弛热稳定型涤纶试样的动力学温度谱的 α 松弛

(2) 5000 米/分纺速的预取向丝是典型的 α_2 峰, 具有高结晶高取向结构; (3) 3000—4000 米/分纺速的预取向丝出现明显的 α_1 、 α_2 峰迭加, 并随纺速增加, α_1 峰逐渐向 α_2 峰过渡, 表明其内自由非晶减少, 物理交联的非晶态增加。因此纺速从 1500 提高到 5000 米/分, 纤维的结构经历了自由非晶态-双重非晶态-物理交联非晶态的变化, 从不稳定向着稳定方向发展。

从图 4 可见, 3000 米/分纺速的预取向丝出现最大的干热收缩率。受热使纤维内分子发生解取向运动。3000 米/分纺速后, 由于结晶的物理交联作用, 阻碍了分子的解取向, 使热收缩率降低。

2. 涤纶预取向丝的分子运动参数

分析和概括涤纶的动态力学试验, 可以看到: (1) 涤纶 α 松弛峰值随纤维非晶区的数量和有序程度的降低而降低; (2) α 松弛峰温随纤维分子运动能力的减弱而移向高温; (3) 聚合物中分子运动能力有一分布, α 松弛的半宽值随这一分布增大而变宽。因此将 α 松弛的峰值、峰温、半宽值综合为一个参数, 我们称这个综合参数为 α 松弛的分子运动参数, 以 ϕ 表示:

$$\phi = H_{\max}^a W^{-b} T_{\max}^{-c}$$

$H_{\max}$ 、 W 、 $T_{\max}$ 分别为涤纶 α 松弛的峰值, 半宽值 ($^{\circ}\text{K}$), 峰温 ($^{\circ}\text{K}$) (从分子运动角度考虑, 定量计算时, 温度应以绝对温度表示); a 、 b 、 c -待定指数。

上式 ϕ 值越大, 纤维非晶区无序程度大, 分子运动能力大, 温度分布范围越窄, 非晶区结构趋于均匀。

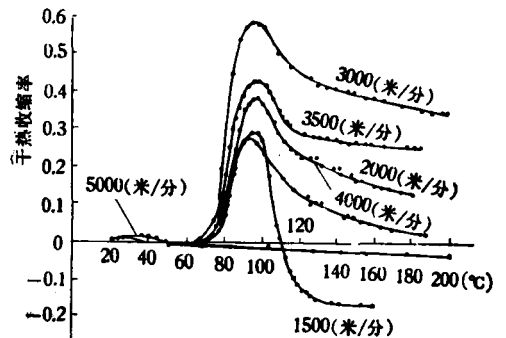


图4 涤纶预取向丝的干热收缩曲线

同时,假定对迭加 α 松弛用数学方法进行分离得 α_1 、 α_2 峰,算出:

$$\phi_1 = H_{\max 1} W_1^{-b} T_{\max 1}^{-c} \text{ 及 } \phi_2 = H_{\max 2} W_2^{-b} T_{\max 2}^{-c}$$

ϕ_1 、 ϕ_2 分别为 α_1 、 α_2 峰的分子运动参数。

纤维总的分子运动应是两种状态的非晶区分子运动之和,由于结构有差异,其总的贡献就不等同了,即应有:

$$\phi = \phi_1 + B\phi_2$$

ϕ —纤维总的分子运动参数; B — ϕ_2 和 ϕ_1 对 ϕ 的贡献之比值。

通过推导出 ϕ_1 、 ϕ_2 和 ϕ 与工艺参数—纺速的关系,首先选择适当的 a 、 b 和 c 值,使等式:

$$\phi_1 = K_1 V + b_1 \quad (1)'$$

$$\phi_2 = K_2 V + b_2 \quad (2)'$$

成立,再选择适当的 B 值,使等式

$$\phi = \phi_1 + B\phi_2 = KV + b \quad (3)'$$

成立,通过对动态力学数据回归处理,可求得合理的 a 、 b 、 c 和 B 值。

按照上述假设,先采用改进的阻尼最小二乘法^[12]对迭加的 α 内耗峰进行分离。无油丝的 α 内耗峰基本上呈正态峰形(图 1),具高取向高结晶的拉伸丝的 α 内耗峰也基本上呈正态峰形(图 2),上出等对迭加的 α 内耗峰也采用正态峰形的分峰方法^[13]。迭加的 α 内耗峰分离的结果列于表 3 和图 5。

表 3 涤纶预取向丝迭加 α 内耗峰的分离

样品纺速 (米/分)	α_1 峰			α_2 峰		
	$\lg \delta_{\max 1}$	$T_{\max 1}$ (°K)	$\Delta T_{1/2}$ (°K)	$\lg \delta_{\max 2}$	$T_{\max 2}$ (°K)	$\Delta T_{1/2}$ (°K)
3000	0.783	356.5	9.6	0.577	367.6	31.9
3500	0.688	358.6	12.0	0.468	374.0	37.0
4000	0.242	359.0	22.1	0.331	384.0	51.1

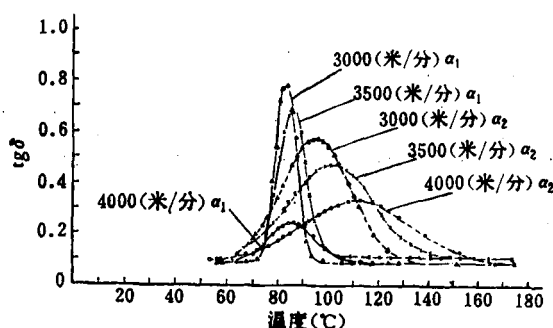


图 5 涤纶预取向丝迭加 α 内耗峰的分离

在上述基础上,对数据进行了回归处理,求得 $a = 1$, $b = 0.5$, $c = 0.5$ 和 $B = 0.1$ 。计算表明,纺速在 1500—4000 米/分,下列关系式成立:

$$\phi_1 = -1.05 \times 10^{-5} V + 0.045 \quad (1)$$

$$\phi_2 = -2.98 \times 10^{-6} V + 0.0143 \quad (2)$$

$$\phi = -1.03 \times 10^{-5} V + 0.045 \quad (3)$$

3. 涤纶预取向丝的分子运动参数与工艺参数-纺速的关系

计算得到的分子运动参数列于表 4, 与纺速的关系示于图 6。

表 4 涤纶预取向丝的分子运动参数

样品纺速 (米/分)	$\phi_1(1/^{\circ}\text{K})$	$\phi_2(1/^{\circ}\text{K})$	$1/\phi(^{\circ}\text{K})$	$\phi(1/^{\circ}\text{K})$
1500	3.20×10^{-2}		31.3	3.20×10^{-2}
2000	2.08×10^{-2}		48.0	2.08×10^{-2}
3000	1.34×10^{-2}	5.33×10^{-3}	71.9	1.39×10^{-2}
3500	1.05×10^{-2}	3.98×10^{-3}	91.7	1.09×10^{-2}
4000	2.72×10^{-3}	2.35×10^{-3}	337.8	2.95×10^{-3}

表 5 涤纶预取向丝的结构参数

样品纺速 (米/分)	密度 d (克/厘米 ³)	A_{970}/A_{790}	$\Delta n \times 10^2$	声速取向因子 f_s
1500	1.3368	0.110	0.9624	0.055
2000	1.3370	0.119	1.777	0.095
3000	1.3417	0.178	3.669	0.267
3500	1.3462	0.165	5.153	0.399
4000	1.3488	0.200	6.453	0.545
5000	1.3617	1.269	9.966	0.699

从表 4 和图 6 可见, 涤纶高速纺丝中, 纺速增加, α 内耗峰的分子运动参数减少, 分子运动受阻程度增加, 分子运动分布幅度变宽。 $B=0.1$, 说明 4000 米/分纺速下, 涤纶预取向丝的分子运动状态主要取决于 α_1 峰。 α_1 峰越显著, 参数 ϕ 值越大。

计算还表明 5000 米/分纺速的预取向丝不能适应式 (1) 和 (3), 证明了 5000 米/分纺速的预取向丝发生了结构的突变, 这和其它的物理测试结果是一致的, 见表 5。

4. 涤纶预取向丝的分子运动参数与纤维结构参数的关系

在 1500—4000 米/分纺速间, 用涤纶预取向丝的分子运动参数倒数 $1/\phi$ 对结构参数作用, 得图 7、8。

图中可见, 结构参数值小, $1/\phi$ 值小。结构参数增大, 非晶区受到结晶和取向的制约, 降低了分子活动性, 使 $1/\phi$ 值增加。特别是 3500 米/分纺速后, 对应于 Δn 、 f_s 、 d 和 A_{970}/A_{790} 的增长。这与动态力学非晶区结构和分子运动状态随纺速变化的情况相同。

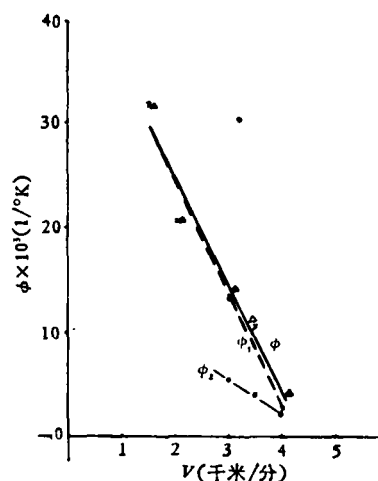


图 6 涤纶预取向丝分子运动参数 ϕ 与纺丝速度关系

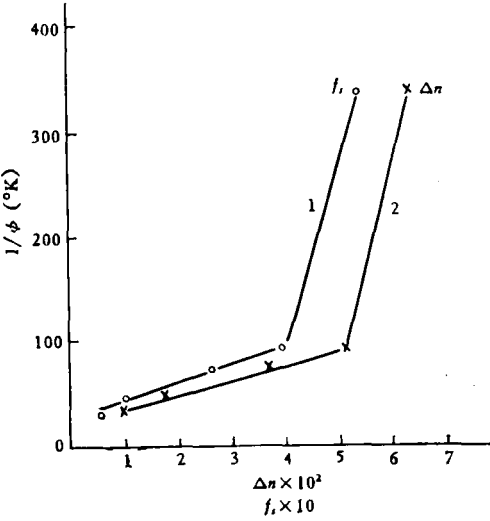


图 7 涤纶预取向丝分子运动参数倒数
 $1/\phi$ 与 Δn 、 f_s 关系

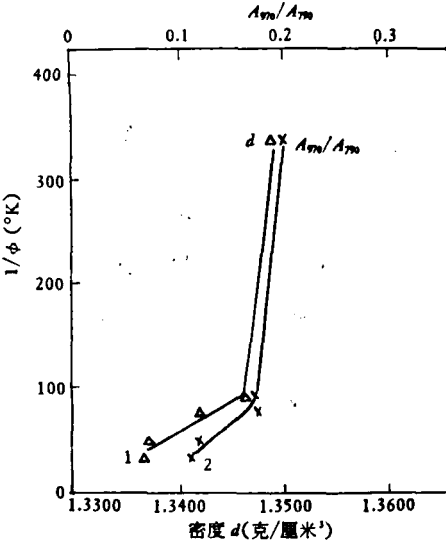


图 8 涤纶预取向丝分子运动参数倒数
 $1/\phi$ 与密度 d 、 A_{970}/A_{720} 关系

5. 涤纶预取向丝分子运动参数与纤维力学性质的关系

图 9 表明，1500—2000 米/分纺速的卷绕丝是典型的未拉伸纤维的负荷-伸长曲线，5000 米/分纺速的预取向丝具有典型的高取向高结晶纤维的负荷-伸长曲线，而 3000—4000 米/分纺速的预取向丝，介于上述两者之间，呈现了逐步的过渡，这种情况和动态力学试验的结果相对应。假若用表 6 的各种力学性质与分子运动参数倒数 $1/\phi$ 作图（图省

表 6 涤纶预取向丝的力学性质

样品纺速 (米/分)	强 度 (克/策)	伸 长 (%)	初始模量 (克/策)	屈服应力 (克/策)	自然拉伸比 (%)
1500	1.46	389.2	15.4	0.31	265
2000	1.80	289.0	16.2	0.34	198
3000	2.55	182.0	17.6	0.49	144
3500	2.64	148.9	17.8	0.55	137
4000	2.97	101.5	23.6	0.67	118
5000	3.34	67.5	38.2	1.09	—

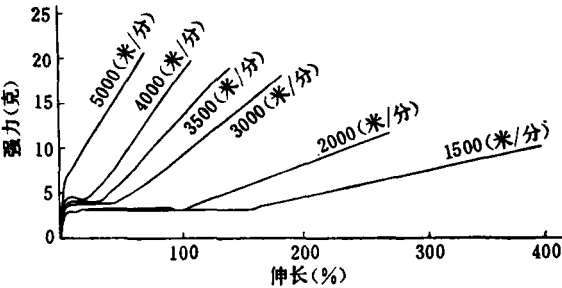


图 9 涤纶预取向丝的负荷-伸长曲线

略),就发现,3000米/分纺速之前,纤维的伸长、自然拉伸比随 $1/\varphi$ 增长而迅速降低。强度、屈服应力随 $1/\varphi$ 增大迅速上升,反映了这一纺速范围内预取向丝的力学性质的不稳定性。3500米/分纺速之后,各项力学性质随 $1/\varphi$ 值的增加缓慢变化,纤维开始具有了较为稳定的力学性质。3000—3500米/分纺速之间,预取向丝的结构参数、力学性质均对 $1/\varphi$ 值发生转折可知,这一纺速下的预取向丝,结构上处于开始稳定的阶段,而分子运动状况尚佳;同时,已有一定的力学性能,能承受纤维后加工中的拉伸,因此可以推测这一纺速范围的涤纶预取向丝将具较好的拉伸假捻变形性能。

参 考 文 献

- [1] 清水二郎,鸟海浩一郎,玉井研一郎,纖維學會誌,1977, 38(5), T208.
- [2] Heuvel, H. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 2229.
- [3] Warwicker, J. O. and Ververs, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 977.
- [4] Sotton, M., Arniaud, A. M. and Rabourdin, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22(9), 2585.
- [5] Motton Takayanagi, Masatsuga Yoshino, Shunsuka Minami, *J. Polym. Sci.*, 1962, 61(171), 57.
- [6] Iüers, K. H. and Breuer, H., *J. Colloid Sci.*, 1963, 18(1), 1.
- [7] Dumbleton, J. H. and Murayana, T., *Kolloid-Z.*, 1967, 220, 41.
- [8] Giselher Valr, Günter Jellinek, and Virick Sehröder, *Textile Res. J.*, 1980, 50(1), 46.
- [9] 漆宗能,李绪发,钱人元,高分子通讯,1966, 8, 68.
- [10] 漆宗能,关家玉,沈静姝,钱人元, Proceeding of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Beijing, 1979, 213 p.
- [11] 沈静姝,王天贵,漆宗能,钱人元,高分子通讯,1981, (2), 81.
- [12] 孙桐,江浩,王依民,华东纺织工学院学报,1981, (1), 35.
- [13] 中山暢三,上出健二,真锅征一,纖維學會誌(日), 1977, (4), 83.

STUDY OF DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF PREORIENTED PET YARNS IN HIGH SPEED SPINNING

Sun Tong, Li Yuanfen, Guan Guihe and Cheng Xi

(East China Institute of Textile Science and Technology)

ABSTRACT

In this paper the dynamic mechanical preproperties of POY spun at 1500—5000 m/min have been studied. Three peaks of α loss tangent have been shown: α_1 , α_2 and the superposition of α_1 , α_2 . It reflects that as the spinning speed increases the amorphous regions of POY change from liberal to double and finally to a network.

In order to correlate the molecular motion, the fibre formation and structure with the mechanical properties of POY, we introduce a molecular motion parameter φ which can be defined as. Experimental results show that there is a good relationship among φ , structure parameter and mechanical properties.