

聚酰胺-6 纖維拉伸特性的溫度- 速度換算*

鄧澧儒 謹福特**

(中国科学院化学研究所)

研究纖維拉伸涉及二个最基本的问题。一是冷拉伸,它是控制纖維质量的一个关键;其次是成纤高聚物的结构,它决定纖維的性能。纖維的拉伸机理研究很多,总的可以归纳为三类:相转变、晶面滑移和分子链的松弛运动机理。Kurokawa^[1]观察到单轴拉伸高度结晶取向聚乙烯薄膜的晶面滑移现象。Robertson^[2]研究聚碳酸酯的冷拉伸结果支持 Лазуркин 的松弛理论^[3],认为冷拉的颈缩现象主要由于不规则分子链的松弛运动。聚酰胺-6 纖維的拉伸、结构与性能方面的研究报导很多。Yumoto^[4]系统地研究了不同拉伸温度、水分、热处理等对纖維拉伸特性的影响;并从毛边微束 (fringed micell) 的结构概念应用应力-温度关系解释不同拉伸温度下的分子运动。Roth 等^[5]详细地研究过不同纺丝条件对聚酰胺-6 纖維拉伸能力的影响。Gröbe 等^[6]评述了 α 、 γ 晶型对纖維力学性能的影响。

随着结晶高聚物结构研究的进展,我们认为必须从新的结构概念上来理解纖維的力学性质。现在已经比较清楚的是高聚物球晶是由许多在径向方向的片晶所组成,从片晶中被排挤出来的分子链组成非晶区,它们是不连续的,片晶中一般还存在或多或少的缺陷。Takayanagi^[7]就在这样的结构概念上提出了一个包括结构参数的力学模型,来解释结晶高聚物的动态力学性能。我们认为利用这种新的结构概念来看纖維的拉伸过程可能更好地反映结构与性能的关系。本文对不同晶型的聚酰胺-6 纖維在较广的温度与形变速度范围内研究其拉伸特性,这无论对于实用或了解拉伸时分子的运动都有重要意义。在实验室里,一般不能采用很宽的速度范围,与实用上还有距离。近年来许多工作证明,时间-温度换算原理可以成功地应用到高度结晶取向的纖維的力学性质^[8]给我们一个启发,应用时间-温度换算方法来缩短这个距离的可能性。

实 驗 部 分

拉伸仪

测定纖維的应力应变曲线用的拉伸仪主要是由可换向的电动机带动变速齿轮,通过锥形齿轮传动螺丝杆使升降台及夹具作等速升降运动,升降速度可变范围为 0.02—200 厘米/分。由差动变压器作传感器使拉力所产生的弹簧测力钢片的形变转换成电讯号,用电子电位计自动记录。利用热空气控制温度从室温至 200℃,室温以下用干冰冷却,温度

* 1964 年 10 月 21 日收到。

** 中国科学技术大学毕业论文工作, 1964。

控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内。

试样的制备

试样 编号	处 理 条 件	d			晶 型
		R_1	R_2	R_3	
#1	未拉伸单纤维(含 $\sim 10\%$ 低聚体)	—	—	—	$\gamma + \alpha$
#2	*1 经甲醇提取	—	—	—	α^*
#3	*1 用有元 ^[9] 方法碘处理,脱碘后再经二硫化碳提取	8.79	4.22	—	γ
#4	*1 在 180°C 水蒸气下加热半小时	—	4.51	3.68	α

* 从X射线衍射结果证明是 α 晶型,但微细结构可能不同。

其中 d 为X射线纤维图上若干衍射强度最大的晶面间距值。

密度的测定

在四氯化碳-二甲苯密度梯度管中测定纤维的密度。

结 果 讨 论

不同晶型聚酰胺-6 纤维的拉伸特性

α 、 γ 、 $\gamma + \alpha$ 晶型纤维的拉伸等温线在 10 厘米/分的拉伸速度下进行,温度从 20°C — 200°C ,图 1 为一组典型的曲线族。图 2 为在室温($\sim 23^\circ\text{C}$)下以不同速度拉伸的曲线族。取这些曲线上平坦部分(纤维成颈后所需的应力)得到习用应力 σ^* (按纤维原始截面积计算), σ^* 对温度 T 和速度 V 的依赖性分别见图 3 及 4。从这些结果看来,纤维冷拉伸的 σ^* 、 T 、 V 存在下列的函数形式:

$$V_0 = V \exp\left(\frac{\Delta E - \gamma \sigma^*}{RT}\right)$$

这相当于非晶态高聚物强迫高弹形变的情况,亦即 Александров-Лазуркин^[10] 的松弛方程。说明这种多晶高聚物的冷拉伸的分子链运动符合松弛机理。我们认为高聚物在外力作用下处于冻结状态的晶区间的非晶区分子链单元首先获得额外的能量,当它超过其活

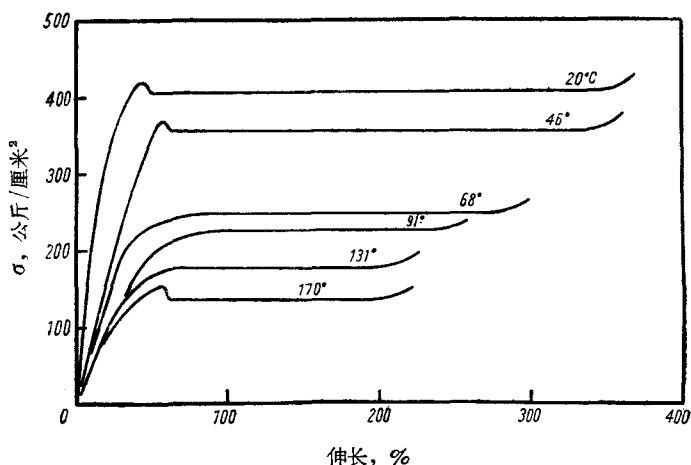


图 1 拉伸等温线族

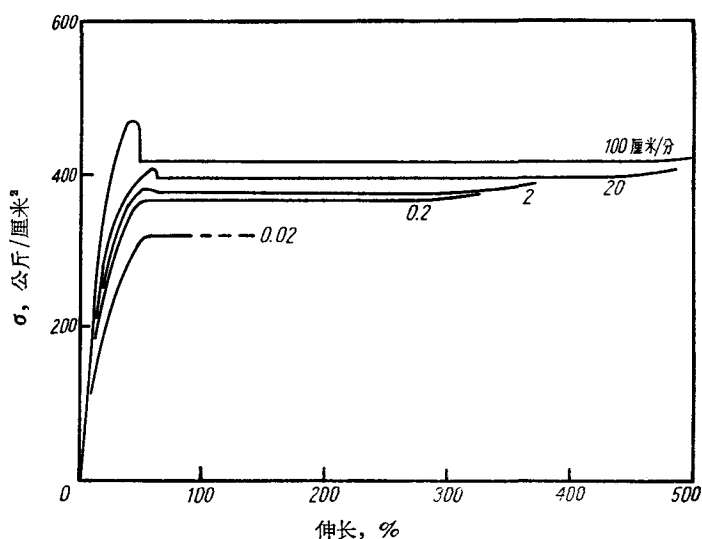


图2 拉伸等速线族

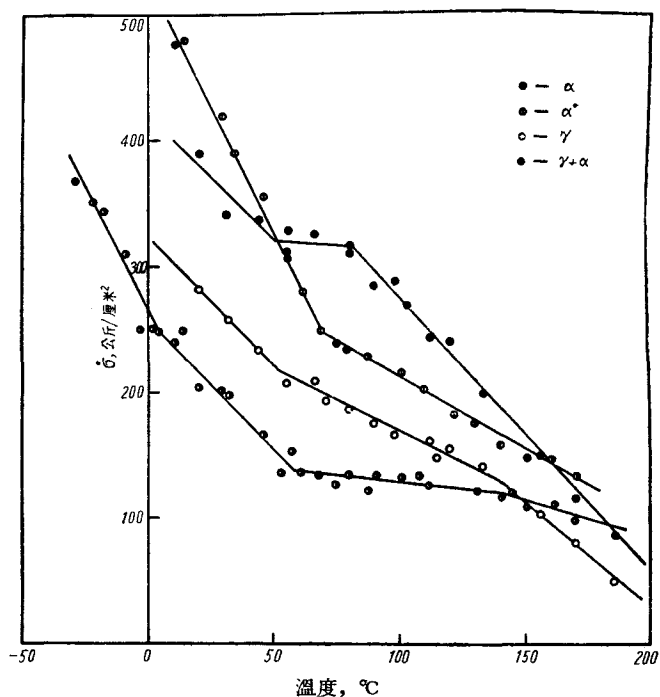


图3 习用应力与拉伸温度的关系

化位垒时以微布朗运动沿力场方向产生大形变, 在外力消除后这种形变将由于运动单元被冻结而保留下来。不同晶型的聚酰胺-6 纤维的 σ^*-T 曲线中, 在 50—70°C 间均出现转折, 我们认为这是聚酰胺-6 纤维的玻璃化转变温度 T_g 。这与许多动态力学实验结果^[7,11]相一致。在 T_g 以下的温度范围中, 拉伸应力随温度下降。 α 晶型试样经热处理后结晶度较高, 因此不同拉伸温度引起结晶度改变不大, 如图 5 它的密度没有增加, 但拉伸应力最大。由于溶剂作用促使结晶的 α^* 晶型试样可能没有 α 型完整, 因此拉伸应力稍小, 随

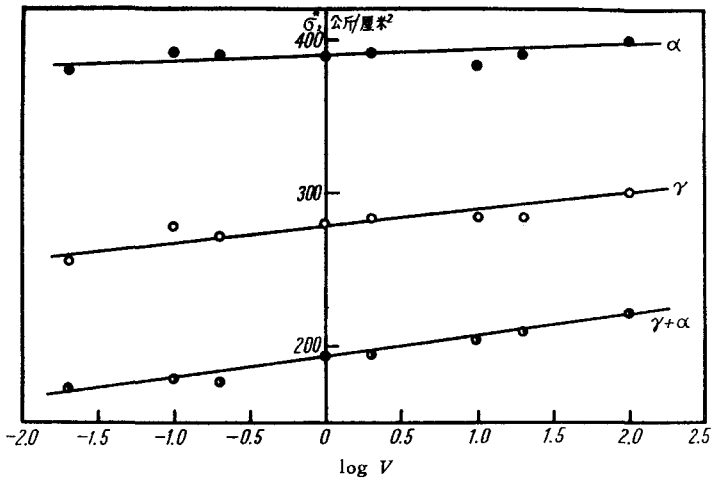


图 4 习用应力与拉伸速度的关系

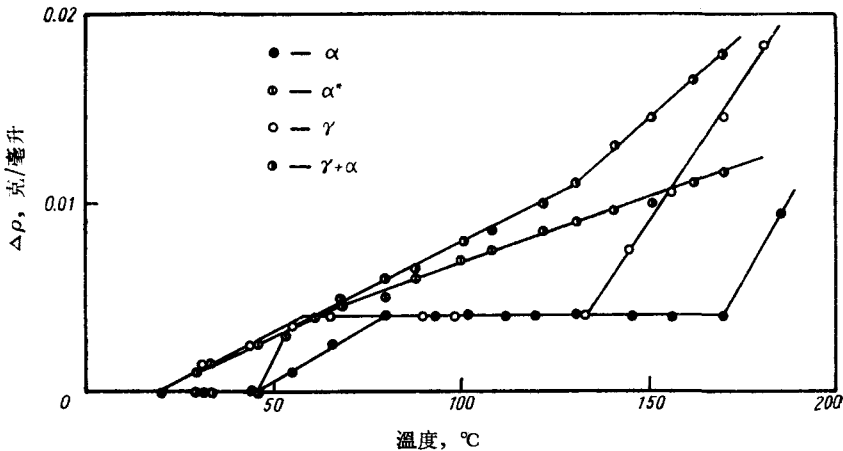


图 5 不同温度拉伸纤维的密度增值

拉伸温度上升纤维密度略有增加，可能主要为分子链堆砌较好所贡献。 γ 晶型为六方晶系结构的结晶，这种试样较易冷拉。 $\gamma + \alpha$ 晶型试样含 10% 左右低聚体，结晶度较差，拉伸应力最小，同时在 T_g ($\sim 50^\circ\text{C}$) 以下还出现另一个转折点，在 10°C 附近，这可能是由于低聚体的存在增加了试样的吸湿性，这种增塑作用引起非晶区分子链活动性增大。若将由于不同温度恒温下水分散失影响应力的增加值减去后，则 T_g ($\sim 50^\circ\text{C}$) 消失而仅存 T_g (10°C) 一个转折点，因此体现为 T_g 的下降。这结果与 Takayanagi^[7] 研究聚酰胺-6 动态力学实验结果中所出现的 $\alpha_g = 20^\circ\text{C}$ 的峰相对应，在 $40-50^\circ\text{C}$ 时密度的增值可以认为是非晶区的结晶所致。

T_g 以上拉伸温度对不同晶型的试样影响不同。 α 晶型试样在 $T_g-80^\circ\text{C}$ 间拉伸应力趋于平坦，密度稍增，这可能是由于非晶区的结晶作用抵消了因温度升高使分子链活动性增大应力下降的效应。温度继续上升结晶较完整，在拉力作用下可能产生某一晶面滑移^[1]，其时密度保持不变。结晶尚不完善的 α 晶型试样则在 T_g 以上无论非晶区或晶区内不规整部分均不能渐渐结晶，这可从密度随拉伸温度线性上升来说明。 γ 晶型试样在

T_g —140℃ 间也可能产生晶面滑移, 应力下降而密度不变。 $\gamma + \alpha$ 晶型试样在这个温度范围内应力下降缓慢而密度上升, 这与聚酰胺-6 纤维热处理长周期改变的温度相当^[12], 因此可以认为其时产生结晶或再结晶。 值得注意的是在 140℃ 左右 γ 及 $\gamma + \alpha$ 晶型试样的应力-温度曲线中出现转折点, 而两个 α 晶型试样则没有这种现象。 可见 γ 晶型在这个温度产生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变, 这从 X 射线衍射图上也得到证实。 在拉伸温度以上主要是晶区的分子链运动, 从密度突增, 可见也伴随着纤维的再结晶。 拉伸温度在 170℃ 以上各种试样趋向于 α 晶型^[9], 因而拉伸应力也渐趋一致, 其时密度的增值主要为晶粒长周期的增大所贡献^[13]。

聚酰胺-6 纤维拉伸特性的温度-速度换算关系

近年来研究高聚物的粘弹性工作中指出对结晶高聚物也可应用时-温换算原理^[7,8]。 我们应用这个方法处理聚酰胺-6 纤维拉伸特性曲线中 σ^*-V-T 的数据, 其特点为大形变, 结果也成功地换算成总曲线, 见图 6。 这种关系的成立直接说明 T_g 附近冷拉伸符合松弛机理。 由于拉伸温度和速度之间成立这种换算关系对于选择拉伸条件非常有用。 例如拉伸时张力已知, 可以从此求出不同速度下相对应的温度应为多少等。

从总曲线上平移值 $\log a_T$ 对 $1/T$ 作图如图 7。 有意义的是 α 及 γ 晶型试样几乎有同一直线关系; 若以 T_g (选取 59℃) 作为参考温度并选择两个适当的常数, 得到 W. L. F. 方程如下。

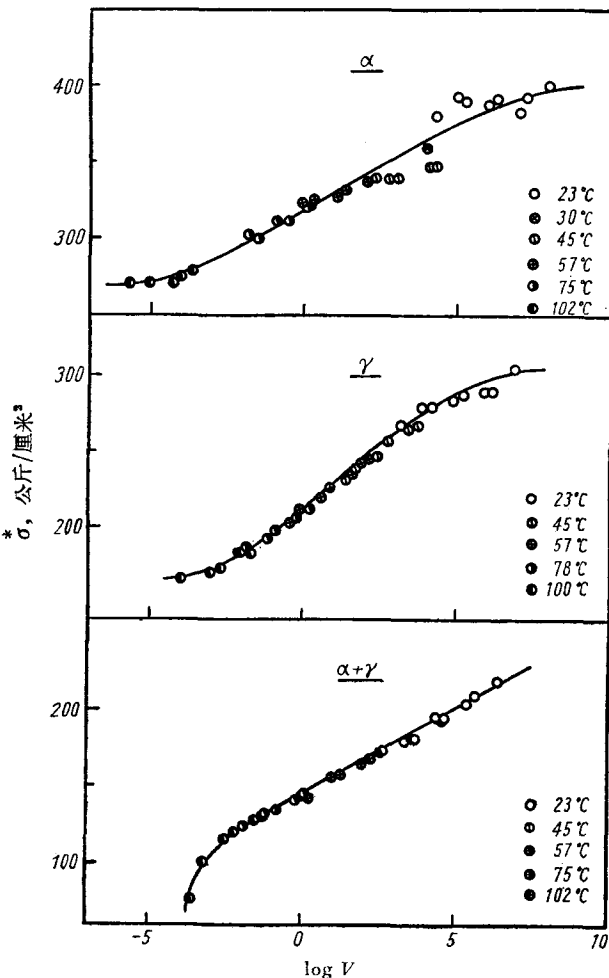


图 6 总曲线

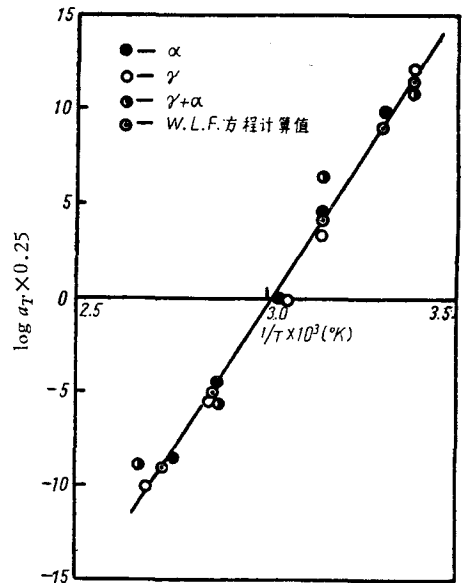


图 7 平移值的温度依赖性

$$\log a_T = -43.3(T - T_g)/(374.8 + T - T_g)$$

这进一步证明结晶高聚物甚至在大形变过程中也符合松弛机理,同时满足时-温换算法则。根据 $\Delta H = R \cdot d \ln a_T / d \left(\frac{1}{T} \right)$ 关系,计算出转变活化能为 55 千卡/克分子。这说明玻璃化转变时解冻的运动单元和晶型无关,如上所述运动单元应为片晶间非晶区的分子链段。含低聚体的 $\gamma + \alpha$ 晶型试样与前二者不同,在总曲线中 60°C 附近并无明显的转折, $\log a_T - \frac{1}{T}$ 也不成线性关系,这可能是由于该试样在拉伸过程中进行结晶所致。因此增塑作用、结晶度和晶区对非晶区的制约作用均直接地影响其形变性质,使不同晶型试样的拉伸特性有所不同。不同晶型制约作用的强弱很清楚地从拉伸活化能的大小反映出来,例如从松弛方程计算出 20°C 时 α 、 γ 、 $\gamma + \alpha$ 晶型试样的活化能分别为 326、175 及 78 千卡/克分子。

综上所述我们认为 Jambrich-Diačik^[14] 提出的纤维二步拉伸方式是很有意义的。第一步冷拉伸使纤维有足够的取向度,同时以一个热力学最不稳定的结构存在,例如聚酰胺-6 为 γ 晶型,然后在高温下进行第二步拉伸使非晶区与晶区的分子链再沿力场方向发生形变从而获得最高的结晶与取向度。从我们的结果看来含低聚体的 $\gamma + \alpha$ 晶型试样虽然很易拉伸,但拉伸过程中结晶和再结晶作用很强,对第二步拉伸是不利的; α 晶型试样很难冷拉伸,就是热拉伸其温度也应在 170°C 以上才有效; γ 晶型试样估计成形时消耗能量较大外若从总曲线中选择合适的条件可以很易冷拉伸,第二步热拉伸的温度在 140°C 以上即可。总之聚酰胺-6 纤维的成形与拉伸条件必须适当的控制才可能得到强度很高的纤维。

摘 要

本文研究了拉伸温度、速度、高聚物晶型、低聚体及水分等因素对聚酰胺-6 纤维拉伸特性的影响。认为纤维冷拉伸过程是结晶不完善部分——非晶区分子链段的运动;稍高于 T_g 温度拉伸,非晶区和晶区内不规整部分可能结晶;在更高温度拉伸明显地产生再结晶,其时主要是晶区的链段运动。低聚体的存在增加纤维的吸水量,这种增塑作用使聚酰胺-6 纤维的 T_g 和再结晶温度大大下降。不同晶型对非晶区的制约作用不同因此有不同的拉伸特性。 α 晶型位能最低,结构稳定制约作用最强,较难拉伸; γ 晶型位能较高,结构不稳定,较易拉伸且不易再结晶,生产纤维应当控制这种晶型以利于拉伸。应用时-温换算原理处理拉伸等温线与等速线结果得到总曲线;以 T_g 为参考温度并选择合理的常数得到 W. L. F. 方程如下:

$$\log a_T = -43.3(T - T_g)/(374.8 + T - T_g)$$

利用总曲线可以很方便地为生产选择合理的拉伸工艺条件。

志谢 本工作承钱人元教授热情关怀与指导;纺织科学院及本所方一苇同志协助 X 射线纤维图的照相;纺织科学院赠送密度梯度管参比小球;北京合成纤维厂供应纤维试样均致深切谢忱。

参 考 文 献

- [1] M. Kurokawa, T. Ban, J. Appl. Polymer Sci. 8, 971 (1964).
- [2] R. E. Robertson, J. Appl. Polymer Sci. 7, 443 (1963).
- [3] Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физ. 21, 267 (1951).
- [4] H. Yumoto, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 45, 141, 355 (1956).
- [5] W. Roth, R. Schroth, Faserforsch. und Textiltechn. 11, 312 (1960).
- [6] V. Gröbe, H. Versäumer, Faserforsch. und Textiltechn. 14, 288 (1963). 中译见化纤译丛, 第四期, 8 (1964).
- [7] M. Takayanagi, Memoirs Faculty Engineering, Kyushu Univ. 23, 41 (1963).
- [8] R. C. Liable, R. Meredith, J. Polymer Sci. B2, 280 (1964).
- [9] 有元平次, 高分子化学 19, 212 (1962).
- [10] А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ. 17, 1249 (1939).
- [11] 钱人元、漆宗能、吴林生, 高分子通讯 7, 291 (1965).
- [12] 徐端夫、钱人元, Scientia Sinica 8, 687 (1964).
- [13] E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chem. (Intern. Eng. Ed.) 74, 488 (1962).
- [14] M. Jambrich, I. Diačik, Faserforsch. und Textiltechn. 13, 405 (1962).

TEMPERATURE-VELOCITY SUPERPOSITION OF THE DRAWING CHARACTERISTICS OF NYLON-6 FIBRE

DENG LI-RHU AND SHEN FU-TE

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effects of temperature, rate of drawing, crystalline form, and the presence of oligomers and water in the polymer on the drawing characteristics of Nylon-6 have been studied. Experimental results indicate that the mechanism of cold drawing of Nylon-6 fibre is in agreement with Lazurkin's relaxation theory. The authors suggest that cold drawing (under T_g) of polycrystalline polymer is a relaxation process of chain segments of the noncrystalline region. When the drawing temperature is higher than T_g , crystallization and recrystallization begin, the relaxation process is mainly due to the segmental motion in the crystalline region. T_g and recrystallization temperature of Nylon-6 fibre are greatly reduced by the plasticizing effect of oligomer and water. Since the segmental motion is constrained by the crystalline region, the drawing characteristics of Nylon-6 fibre in α - and γ -forms are different. The effect of constraint of the more stable α -form is greater than the meta-stable γ -form. Thus the γ -form of Nylon-6 is favoured for the drawing of fibre. Time-temperature superposition is successfully applied to the drawing characteristics of Nylon-6 fibre, and the W.L.F. equation is satisfied:

$$\log a_T = -43.3 (T - T_g) / (374.8 + T - T_g)$$

The master curve so obtained is valuable for the selection of technical conditions of fibre drawing.