

研究簡報

拉伸取向对纖維纖維結晶过程的影响*

陈寿義 錢人元

(中国科学院化学研究所)

拉伸取向是合成纖維生产过程中的重要环节，几乎所有的合成纖維都須要經過拉伸过程。至目前为止，对高聚物本体結晶过程的研究已有了很多的工作，但有关拉伸取向后的纖維結晶过程却研究得很少。聚对苯二甲酸乙二酯的分子鏈比較刚性，当它从熔融状态驟冷淬火时容易得到完全透明的非晶态聚合物(薄膜或纖維)。有許多工作业已証实^[1,2]，非晶态的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜或纖維在其玻璃化温度($T_g = 67^\circ\text{C}$)以下拉伸时可以得到取向的非晶态薄膜或纖維；因此，聚对苯二甲酸乙二酯是研究取向态高聚物結晶过程的合适对象。

Sheldon^[3]首先采用以不同挤压速度的方法，来得到分子鏈取向程度不同的聚对苯二甲酸乙二酯的非晶态薄膜，研究其結晶过程。結果說明，随着分子鏈取向度的提高，其結晶速度減慢。川口^[4]曾測定不同拉伸程度的纖維纖維的結晶速度，其結果則随着纖維拉伸程度的增大(就是分子鏈取向度增大)，而結晶速度加快。这两篇报导是作者等所知的仅有的已发表的資料，而其結果恰好相反，因此作者等采用膨胀計法測定經拉伸和未經拉伸的纖維纖維的結晶过程，企图进一步澄清拉伸取向对纖維纖維結晶速度的影响。

实验測定的纖維纖維結晶动力学数据采用 Avrami 方程式处理^[5]：

$$\theta = \exp[-kt^n]$$

式中 θ 为結晶过程进行到 t 時間所剩余非晶态体积的百分数； k 为結晶速度常数； n 为与結晶过程的成核和生长机构有关的参数。实验数据用 $\log[\log 1/\theta]$ 对 $\log t$ 作图应为一一直綫，其斜率为 n ，截距为 $\log k/2.3$ 。

图 1 和图 2 分別表示未拉伸和拉伸 300% 的纖維纖維的 θ 对 $\log t$ 作图所得的曲綫，可以看出纖維态的結晶过程与高聚物本体的結晶过程一样，同样具有典型反 S 形結晶等温綫。同时在不同結晶温度下同一組的結晶等温綫沿 $\log t$ 座标平移可以相互重迭，因此作者等認为纖維态的結晶过程同样可以用 Avrami 动力学方程式来描述。本工作所用未拉伸和拉伸 300% 的纖維纖維試样，其玻璃化温度相差很大，无法在同一温度下測定这两个結晶过程。分別在适合的温度下測定的結果列于表 1 和图 3 中。表 1 中的結晶平均速度从 Avrami 式的 n 和 k 值按 Lacko^[6] 的公式計算，即 $v_{\text{平均}} = 0.95 \sqrt[n]{0.334k}$ 。

比較拉伸和未拉伸纖維纖維結晶速度的差別，應該考慮到結晶温度的差別以及非晶

* 1965年1月11日收到。

表 1 未拉伸和拉伸 300% 涤纶纤维的结晶动力学数据

试 样	玻璃化温度 T_g (°C)		结 晶 温 度 T_c , °C	$T_c - T_g$ °C	半晶化期 $t_{1/2}$ 分	n	结 晶 速 度 常 数 分 ⁻ⁿ	结 晶 平 均 速 度 厘米/分	密度, 克/厘米 ³	
	膨胀 计法	振荡法 ^[7] 约 140 赫							结晶前	结晶后
未 拉 伸	69	81	104	35	20.5	2.8	1.48×10^{-4}	2.76×10^{-2}	1.337	1.367
			100	31	89.0	2.8	2.69×10^{-6}	6.57×10^{-3}		1.371
拉 伸 300%	112	127	192.5	80.5	37.2	1.2	1.03×10^{-3}	8.35×10^{-3}	1.363	1.410
			187.5	75.5	61.7	1.2	5.50×10^{-3}	4.98×10^{-3}		1.409
			183.0	71.0	118.0	1.2	2.40×10^{-3}	2.50×10^{-3}		1.411

态时玻璃化温度的差别。表 1 的结果说明, 拉伸与未拉伸涤纶纤维的结晶速度, 无论从半晶化期或平均速度来看, 两种试样具有相同数量级时的结晶温度, 拉伸 300% 的比未拉伸的要高约 90°C, 而玻璃化温度的差别, 前者仅比后者高约 40°C。因此可以认为, 涤纶纤维经拉伸后其结晶速度大大地减慢了。

以上的实验是纤维在可以自由收缩的情况下进行的结晶过程, 由于在结晶前的热处理, 不可避免地会引起已取向分子链有部分解取向。为了更进一步了解拉伸取向对涤纶纤维结晶过程影响的本质, 因此我们进行了纤维在拉紧状态下的结晶过程, 并与自由收缩状态下的结晶过程进行比较。图 4 表示拉伸 300% 的涤纶纤维在 188°C 下拉紧状态和自由收缩状态的结晶等温线, 从图中得到其半晶化期 $t_{1/2}$ 分别为 100 分和 54 分。可知这两种状态下的结晶过程机理相同, 而结晶速度却相差一倍, 即拉紧状态的结晶速度比自由收缩状态的结晶速度更慢; 进一步证实了, 涤纶纤维拉伸取向度愈大其结晶速度则愈慢。

实 验 部 分

本工作所用的试样是上海合成纤维试验工厂供给的涤纶单丝, 其熔化温度为 290°C, 纺丝温度为 288°C, 在冰水中淬火成形, 得到未拉伸涤纶单丝; 经 X 射线衍射证明为非晶态结构。取向试样是将未拉伸的单丝在橡胶强度试验机上拉伸 300%, 拉伸温度为室温, 速度 8 厘米/分。然后用密度梯度管法测定试样的密度, 用膨胀计法测定试样的玻璃化温度 T_g 。拉伸纤维试样经 X 射线衍射检验, 有少量比较不完善的晶态部分存在。

纤维试样的结晶过程系采用经典的膨胀计法测定, 膨胀计毛细管的内径为 1.4 毫米; 试样结晶管的内径为 10 毫米, 长 60 毫米; 结晶油浴的温度涨落为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

致谢 上海合成纤维试验工厂供给涤纶单丝试样, 本实验室徐端夫同志帮助做 X 射线衍射工作, 特表谢忱。

参 考 文 献

- [1] П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомол. соед. **2**, 590 (1960).
- [2] G. Farrow, J. Appl. Polymer Sci. **3**, 365 (1960).
- [3] R. P. Sheldon, Polymer **4**, 213 (1963).
- [4] 川口達郎, 高分子(日本) **12**, 726 (1963).
- [5] M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103(1939); **8** 212 (1940).
- [6] V. Lacko, Faserforsch. und Textiltech. **14**, 337 (1963).
- [7] 漆宗能, 李绪发, 中国科学技术大学毕业论文, 1964.

THE EFFECT OF UNIAXIAL STRETCHING ON THE CRYSTALLI- ZATION PROCESS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRE

CHEN SHOU-HSI AND CHIEN JEN-YUAN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The kinetics of crystallization of undrawn and drawn (300%) polyethylene terephthalate fibres has been studied dilatometrically. The experimental curves conform to Avrami's equation, with n equal to 2.8 and 1.2 for the undrawn and drawn fibres respectively. The crystallization rate is significantly decreased by stretching and the rate is slower, the greater is the molecular chain orientation in the fibre.