

热机械法研究聚丙烯腈纤维 的超分子结构

II. 热溶胀收缩法测定取向因素*

钱 宝 钧**

(上海纺织工学院)

摘 要

本文测定了一系列不同热拉伸比的风干 PAC 纤维的热溶胀收缩率,发现有一个剧烈的熵收缩阶段,继之以一个缓慢收缩阶段。用一个大分子收缩模型,将熵收缩 S' 与实测的二色性取向因素相联系,发现 $\overline{\cos^2\alpha}$ (取向角余弦的均方)与 S' 成线性相关。

假定缓慢收缩是由于解取向,用同一模型可以推导出一个方程式,用来计算 $\cos^2\alpha_m$ 。 $\overline{\cos^2\alpha}$ 值和 $\cos^2\alpha_m$ 值的接近,说明缓慢收缩是由于解取向的假设是有根据的。

本文第一部分^[1]已经介绍了静态纤维热机械分析仪的结构及其使用方法,例举了一些实验结果,这部分将运用腈纶(PAC)纤维的热溶胀收缩,测算它的取向度(取向因素)。

腈纶纤维在热和溶剂的联合作用下,在轴向会发生大量的收缩,在侧向伴随发生大量的溶胀。在收缩过程中,大分子的序态有很大降低,取向也随着恶化。

成形过程中的热拉伸是改变纤维取向度的主要手段。本文所用实验样品是一系列不同热拉伸比的三元共聚聚丙烯腈纤维(腈纶纤维,简称 PAC),成形,洗净后只经过风干而未经干燥和热定型。编号为 #2, #4, #6, #8, #10 的各个样品的热拉伸比分别为 1.5, 3.6, 6.7, 9.5, 和 13.8。因此下文中引出的一些结论,不一定全部适用于不同后处理的其他纤维。

一、实验结果

腈纶纤维在 80% DMF 水溶液中的热溶胀收缩的大小,与纤维成形时的热拉伸比密切相关,是早已确定的事实^[2]。上述试验样品在 80% DMF 中的热溶胀收缩曲线见图 1。

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1978 年 8 月 21 日收到。

** 参加本工作的还有胡盼盼。

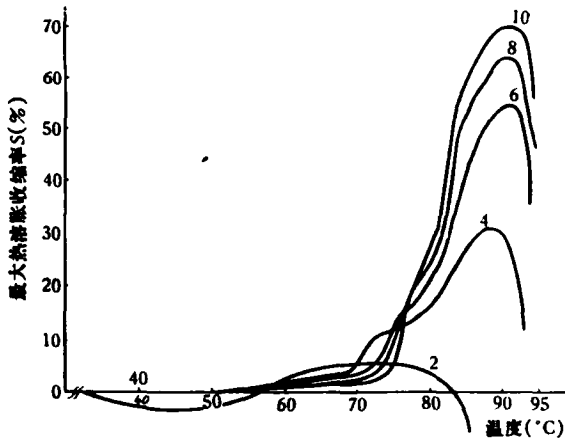


图 1 热拉伸比对热溶胀收缩过程的影响

正如本文第一部分指出的,在 75℃ 左右,各个曲线上都有一明显的肩膀。

在进行热收缩试验时,需对试样施加 0.5 至几毫克/袋的初张力,已在本文第一部分解释过。图 1 中的收缩率是在 0.8 毫克/袋的初张力下进行的。对较高拉伸比的纤维,一、二毫克初张力的变化,对测得的收缩率影响是微小的。但对 No.2 纤维(拉伸比 1.5)而言,则情况不同。初张力的小量变化,影响最大收缩率相当强烈。用实验考察初张力对最大热溶胀收缩率的影响,结果见图 2。从图 2,外推至初张力为零时, No.2 纤维的最大热溶胀收缩值为 0.24*。因此 No.2 纤维的最大热溶胀收缩值应校正至 0.24。

考察图 1,在 80℃ 左右,热溶胀收缩出现一非常剧烈的阶段,但在到达最大热溶胀收缩率前,还有一个比较缓慢的收缩阶段,可以设想在这两阶段的分界前,收缩的性质主要是熵收缩,在分界后直到最大收缩值,收缩主要是由于大分子的解取向。熵收缩用 S' 代

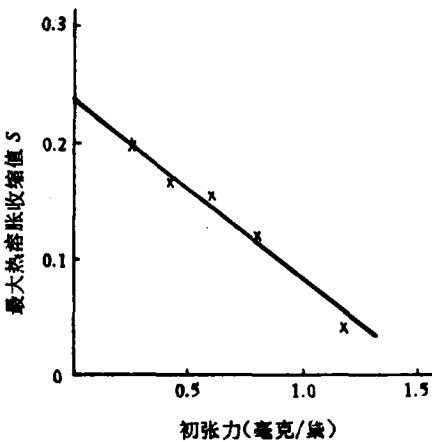


图 2 初张力对热溶胀收缩的影响

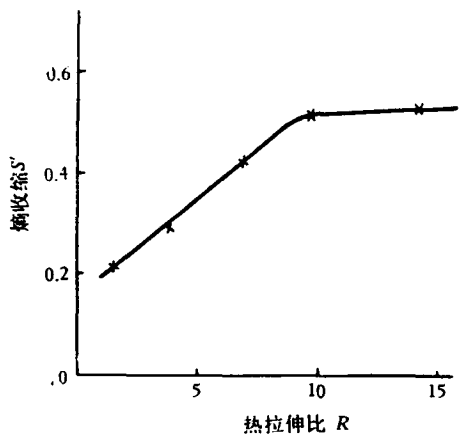


图 3 热拉伸比与熵收缩的关系

* 本样品在开始阶段有小量伸长(参考图 1),收缩值是根据伸长后的最大长度作为起点计算的,也就是将伸长值和收缩值加在一起作为校正前的最大收缩值(约为 0.10)。

表,最大收缩率用 S 代表。上述设想的根据将于下文阐释。

从图 1 估定的各个样品的熵收缩值 S' 和热拉伸比 R 的关系见图 3。

图 3 的结果显示,在热拉伸比 R 达到 9.5 以前,熵收缩 S' 随着热拉伸比 R 线性上升,过此则迅速饱和,到拉伸比达到 13.8 时, S' 增至 0.55。这一结果与文献报导基本上是一致的^[3]。

对前述系列的 PAC 纤维用反射光度法测定其二色性取向因素 f_d 和 X 光取向因素 (f_x),实验和计算结果汇总见表 1。 S 、 S' 值也列在表中。测定 f_d 的方法将另行报导。

表 1 热溶胀收缩率与取向因素的关系

编 号	10	8	6	4	2
热拉伸比	13.8	9.5	6.7	3.6	1.5
f_d (二色性取向因素)	0.59	0.57	0.48	0.19	0.0
$(f_d)_{\text{理}}^*$	0.62	0.60	0.51	0.20	0.0
f_x (X 光取向因素)	0.64	0.53	0.39	—	0.0
$(\overline{\cos^2 \alpha})_d$	0.75	0.73	0.67	0.47	0.333**
$(\log \overline{\cos \alpha})_d$	-0.062	-0.068	-0.087	-0.164	-0.241
$(\overline{\cos^2 \alpha})_x$	0.76	0.69	0.59	—	0.333
$(\log \overline{\cos \alpha})_x$	-0.060	-0.081	-0.115	—	-0.241
S (最大热溶胀收缩率)	0.70	0.65	0.55	0.31	0.24
S' (熵收缩)	0.55	0.53	0.44	0.30	0.24
$\log S$	-0.155	-0.187	-0.260	-0.509	-0.620
$\log S'$	-0.260	-0.276	-0.357	-0.523	-0.620

* 纤维用刚果红染色取得二色性^[4]。刚果红分子中两个 NH_2 基团成反位,连接两个 N 原子的连线与刚果红分子间的夹角是 15° ,因此理想取向的、刚果红染色纤维的 f_d 值应为

$$f_d = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta = 0.89, \text{ 式中 } \theta = 15^\circ.$$

因有人建议在室温下刚果红分子顺反二式等量地存在,因此应采取 f_0 和 f_{15} (1 和 0.89) 的平均,即 0.945 作为校正因素。故

$$(f_d)_{\text{理}} = f_d / 0.945 = 1.06 f_d.$$

** 完全无取向的纤维的取向因素值为 0,故

$$\overline{\cos^2 \alpha} = (2f_d + 1)1/3 = 1/3 = 0.333.$$

从图 1 可见,在达到最大热溶胀收缩以后还存在着一个伸长的阶段,这无疑是由于温度升至 95°C 左右时,模量已降得很低,纤维变得很软,以致不能承受微小初张力的作用而被拉长。在热显微镜下进行检查,这种最后的伸长是不存在的。

二、理论分析

根据熵收缩和解取向都存在的假设,提出一个收缩机理的模型,并进行一些计算,从而使热溶胀收缩法测定纤维的取向度具有一个定量的基础。

图 4 是一个大分子链段 (这仅是示意,无疑链段本身不是挺直的) 的收缩情况。这个大分子链段的原长是 l_0 ,取向角是 α 。当 α 为零时 (即平行于纤维轴的链段),链段在发生熵收缩时的长度由 l_0 变为 l ,其收缩率为 S_0 ,即

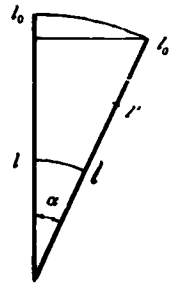


图 4 大分子链段的收缩

$$S_0 = \frac{l_0 - l}{l_0} \quad (1)$$

熵收缩实质上是热拉伸的逆反。热拉伸时大分子由卷曲变为比较展直,大分子的轴向与纤维轴向间的夹角由大变小(取向),熵收缩则恰巧相反。但有一点是热拉伸所独有的,即热拉伸时有大量大分子间的相对滑移,而熵收缩时则无,因此熵收缩的百分率不可能达到与拉伸倍数相当的程度。拉伸时的应力当然总是轴向的,随着 α 角的不同,各种取向角 α 的大分子链段所受拉伸应力的应该与 α 角有关,它们在拉伸后的展直程度以及在熵收缩时的收缩率也都与 α 有关。假定这一关系是 $\cos \alpha$ 的幂函数,其指数为 a ,则任一取向角为 α 的分子链段在轴向的收缩贡献 S' 可写为:

$$s' = \frac{l_0 - l'}{l_0} = \frac{(l_0 - l)\cos^a \alpha}{l_0} = S_0 \cos^a \alpha \quad (2)$$

(2)式中当 $\alpha > 0$ 时(即不完全取向时), $l_0 - l'$ 值必然小于 $l_0 - l$ (完全取向时),因此,平均熵收缩 S'

$$S' = \frac{S_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha) \sin \alpha \cos^a \alpha d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha) \sin \alpha d\alpha} = S_0 \overline{\cos^a \alpha} \quad (3)$$

或 $\log S' = \log S_0 + \log \overline{\cos^a \alpha}$

在 $f(\alpha)$ 近于正常分布、 α 的变化范围较窄时,

$$\overline{\cos^a \alpha} \approx (\overline{\cos \alpha})^a$$

故 $\log S' = \log S_0 + a \log \overline{\cos \alpha} \quad (4)$

为了决定 a 值的大小,可将表3中由实验所得的 $\log S'$ 和 $\log \overline{\cos \alpha}$ 值作图,并找出其最佳的直线拟合,如图5所示。图中用 f_d 所得的斜率 a 值为2.04,用 f_x 所得的 a 值为2.07,与2相差得很少。因此可以决定取 a 为2,并将(3)式写成

$$S' = S_0 \overline{\cos^2 \alpha}$$

或 $S'/S_0 = \overline{\cos^2 \alpha} \quad (5)$

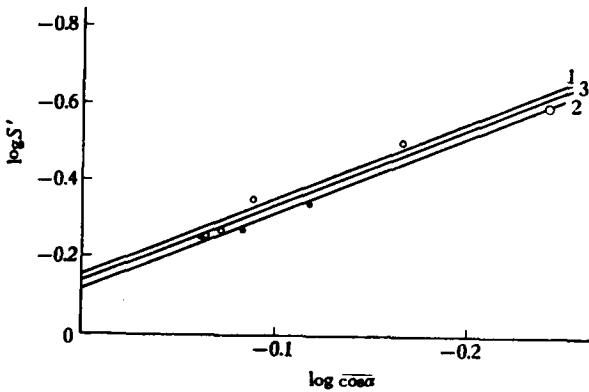
$a = 2$ 是合乎理想的,因为用其他方法测定取向因素时,都与 $\overline{\cos^2 \alpha}$ 直接相关, $a = 2$ 这一结果,使热溶胀收缩法测得的取向因素,可以同其它方法测得的结果直接比较。

至于 S_0 值,是与其它测定方法的结果联系而得的,用 f_d 联系时, S_0 为0.70,用 f_x 联系时, S_0 为0.76,如在图6中用全部实验点联系, S_0 值为0.73。我们建议用0.73作为 S_0 值,来测算热溶胀收缩取向因素 f_s ,使所得结果与 f_d 和 f_x 都可以比较,这样做在理论上虽缺少严格性,但在使热溶胀收缩法变为一个实用方法,有其便利的方面。测定热溶胀收缩值比测定 f_d 和 f_x 远为简单便捷,更适于经常测试。从取向因素的定义和(5)式:

$$f_s = (3 \overline{\cos^2 \alpha} - 1)1/2 = \left(\frac{3S'}{S_0} - 1 \right)1/2 \quad (6)$$

式中 S_0 值取为0.73。熵收缩 S' 值的意义,上文已作解释。

我们进一步考察一下第二副缩部分后的缓慢收缩是由于解取向这一假设是否有理。假设有一理想纤维其全部大分子的取向角均为 α_m ,且其 $\cos^2 \alpha_m$ 值等于 $\overline{\cos^2 \alpha}$ 。如将其

图 5 $\log \cos \alpha$ 和 $\log S'$ 的线性相关

○——二色性(曲线 1) ●——X 光(曲线 2) 中间一根为全部(曲线 3)

	全部	二色性	X 光
相关系数	0.96	0.97	0.99
$\log S_0$	-0.14	-0.15	-0.12
S_0	0.73	0.70	0.76
(斜率) a	2.10	2.04	2.07

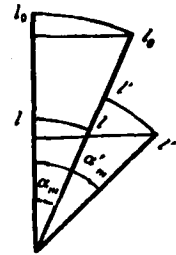


图 6 解取向影响

所有大分子都解取向到完全无取向的平均角 α'_m , 此时 $\cos^2 \alpha'_m$ 值应为

$$\cos^2 \alpha'_m = \frac{1}{3} \quad \cos \alpha'_m = 0.58$$

情况有如图 6 所示, 与上文推导同理,

$$S_0 = \frac{l_0 - l}{l_0}$$

$$S' = \frac{l_0 - l'}{l_0} = S_0 \cos^2 \alpha_m = S_0 \cos^2 \alpha'_m,$$

或 $l' = l_0(1 - S_0 \cos^2 \alpha_m)$.

如以 S 代表解取向后的最大收缩值, 则

$$S = \frac{l_0 \cos \alpha_m - l' \cos \alpha'_m}{l_0 \cos \alpha_m} = 1 - \frac{l' \cos \alpha'_m}{l_0 \cos \alpha_m}$$

代入 l' 值, 得

$$\begin{aligned} S &= 1 - \frac{l_0(1 - S_0 \cos^2 \alpha_m)}{l_0} \cdot \frac{\cos \alpha'_m}{\cos \alpha_m} \\ &= 1 - \frac{\cos \alpha'_m}{\cos \alpha_m} + S_0 \cos \alpha_m \cos \alpha'_m \end{aligned} \quad (7)$$

或

$$S \cos \alpha_m = \cos \alpha_m - \cos \alpha'_m + S_0 \cos^2 \alpha_m \cos \alpha'_m$$

或

$$S_0 \cos \alpha'_m \cos^2 \alpha_m + (1 - S) \cos \alpha_m - \cos \alpha'_m = 0$$

解方程式, 得

$$\cos \alpha_m = \frac{-(1 - S) \pm \sqrt{(1 - S)^2 + 4S_0 \cos^2 \alpha'_m}}{2S_0 \cos \alpha'_m} \quad (8)$$

或

$$\cos^2 \alpha_m = \frac{(1-S)^2 + 2S_0 \cos^2 \alpha'_m - (1-S)\sqrt{(1-S)^2 + 4S_0 \cos^2 \alpha'_m}}{2S_0^2 \cos^2 \alpha'_m} \quad (9)$$

取 $\cos^2 \alpha'_m$ 值为 $\frac{1}{3}$, S_0 值为 0.73, 代入各个纤维的实测最大热溶胀收缩值 S (见表 1), 即可从(9)式算得 $\cos^2 \alpha_m$ 值, 如表 2 所示。

表 2 从熵收缩值 S' 和最大热溶胀收缩值 S 所得 $\overline{\cos^2 \alpha}$ 和 $\cos^2 \alpha_m$ 的比较

	*10	*8	*6	*4	*2
S (实测最大热溶胀收缩)	0.70	0.65	0.55	0.31	0.24
S' (从两段曲线的相交点估定的熵收缩值)	0.55	0.53	0.44	0.30	0.24
$S'/S_0 (= \cos^2 \alpha)$	0.75	0.73	0.60	0.41	0.33
$\cos^2 \alpha_m$ [用 S 值从(9)式算得]	0.75	0.69	0.57	0.37	0.32

从表 2 的结果看, 从熵收缩 S' 值和最大收缩 S 值所分别算得的 $\overline{\cos^2 \alpha}$ 值和 $\cos^2 \alpha_m$ 值的相符程度是比较满意的, 特别是取向较高的纤维符合的程度较高。这一结果证明了缓慢收缩是由于解取向这一假定是有根据的。因此, 我们可以用实测的最大热溶胀收缩值 S 从(9)式计算 $\cos^2 \alpha_m$ 值。

用 S 值而不用 S' 值测算取向因素, 还有另一好处。经过充分热定型的纤维, 剧烈熵收缩終了时的温度与溶断温度相差不过 $2^\circ\text{C} - 3^\circ\text{C}$, 因此缓慢收缩阶段很不明显, 难于从热溶胀收缩曲线判断 S' 值(参看本文第一部分图 4 曲线 2 和图 5 曲线 2), 在这种场合有可能适用 S 值测算取向因素, 但这时是否可用风干纤维的同一 S_0 值, 有待进一步研究。

从(7)式, 当 $\cos^2 \alpha_m$ 为 1 即完全取向时, 计算 S 值将为 0.84。本文中所用样品 No. 10 的最大热溶胀收缩值 S 只有 0.70, 其相应的 $(f_d)_\infty$ 值为 0.62。文献[3]报导, 将一次拉伸到 5—11 倍以后的纤维再在饱和硫酸铵溶液中进行第二道拉伸时, 总拉伸倍数可达 25 倍, f_d 值可达 0.86。这样的纤维的 S 值, 用(7)式推算, 可能达到 0.79。进一步验证一下可能达到的最大 S 实验值是有意义的。

三、解取向的其它实验证据

热溶胀收缩的末一缓慢收缩很可能是由于解取向, 还有另外两方面的证据。首先, 我们将二种取向度较高的纤维 (No. 8 和 No. 10) 放在不同温度的 80% DMF + 2% 刚果红 (加刚果红防止纤维脱色) 的溶液中加热 20 分钟, 然后用冷水洗净并风干, 再测定它们的二色性取向因素 f_d 。在超过 80°C 以后, 染色纤维的光密度有明显增加, 说明染料分子这时已随着溶剂分子进入晶区, f_d 值也大量下降 (参看图 7)。应该说明, 纤维在浴中放置的时间达 20 分钟, 所以只要浴温超过熵收缩发生所需温度, 熵收缩完成以后, 纤维还会继续发生溶胀和解取向。在进行热溶胀收缩试验时, 熵收缩在不到 1 分钟时间内已经完成, 真实的时间可能比 1 分钟还要短些。在这样短的时间里, 解取向还来不及完成, 所以熵收缩和解取向好像是两个多少可以但不能完全分得开的过程。

其次, 在热显微镜下观察腈纶纤维 (1 毫米左右的短节) 在 80% DMF 中热溶胀收缩行为时, 由于纤维中各个部分收缩的不均匀 (可能是结构上的原因), 在剧缩阶段, 纤维扭

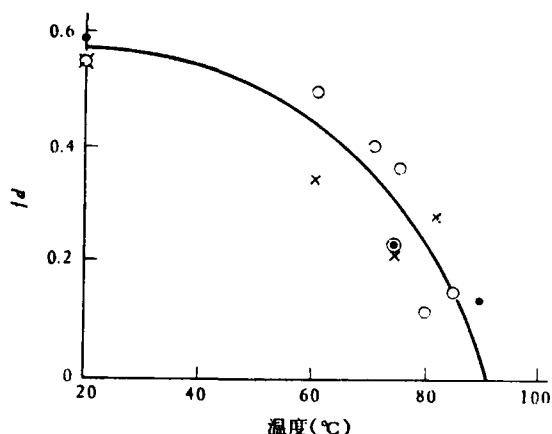


图7 腈纶纤维在不同温度的80% DMF 水溶液中处理后的解取向

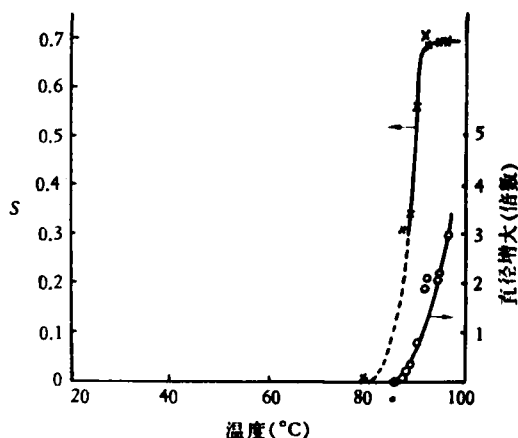


图8 热显微镜下测定的热溶胀收缩和溶胀曲线

曲运动非常强烈,恰象受了伤的蚯蚓的动作一样。这种剧烈扭曲仅几秒钟就结束,这时纤维收缩60%,直径因溶胀而增大还没有超过50%(图8),整个纤维在显微镜视野中迅速漂流,常常越出显微镜视野范围,难于跟踪。剧缩前后纤维的形态结构完全两样:剧缩前只呈现一些表面条纹,剧缩后则出现清晰的原纤结构,原纤方向与纤维轴成 15° 的夹角,两组原纤与纤维轴对称倾斜,相互间成 30° 的夹角(参看图9(a)、9(b)、9(c)诸显微镜照相)。这种现象表示原纤成螺旋形,螺旋轴与纤维轴方向重合。螺旋的取向较纤维大分子的平均取向为高,因为根据表4的结果, No.10 纤维 $\cos^2\alpha_m$ 值只有0.75, α_m 为 30° ,这说明大分子在螺旋形原纤中的取向比螺旋形原纤自身的取向为低。我们注意点还不在于原纤本来的取向而在进一步溶胀以后的情况。剧缩过去以后,纤维的溶胀程度迅速增大,纤维则缓慢收缩,最后达到直径溶胀5倍以上,而原纤间的夹角则达到 85° 左右,比较原纤间本来的夹角 30° 增加了将近 55° ,原纤与纤维轴间的夹角增加了 27.5° 。如果说,剧缩终了时大分子的平均取向角为 α_m 等于 30° ,那末缓慢收缩结束时 α_m 值应增至约 57° 左右,已足使纤维达到完全无取向状态(完全无取向状态的 $\cos^2\alpha_m$ 为 $\frac{1}{3}$, $\cos\alpha_m = 0.58$, $\alpha_m = 54.6^\circ$)。由此说明了热溶胀收缩过程中的缓慢收缩阶段的原因可能是高度溶胀所引起的解取向。

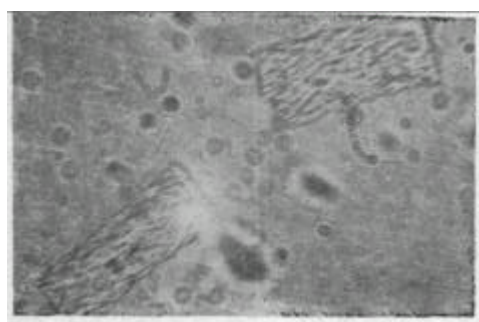


(1) 88.5°C

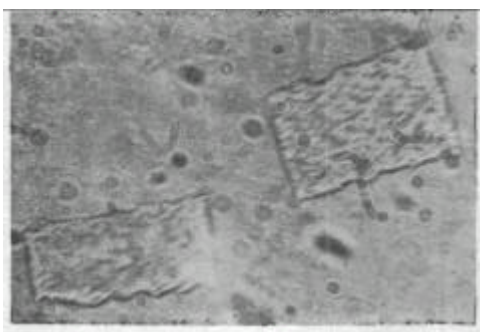


(2) 90°C

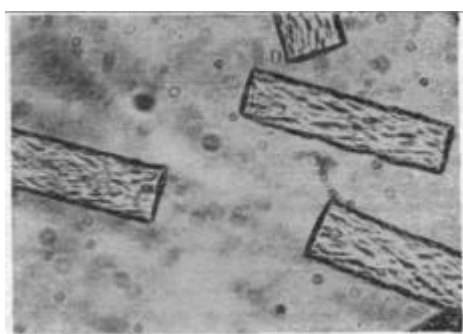
从(1)至(2)间有剧烈收缩和漂流 ($\times 225$)



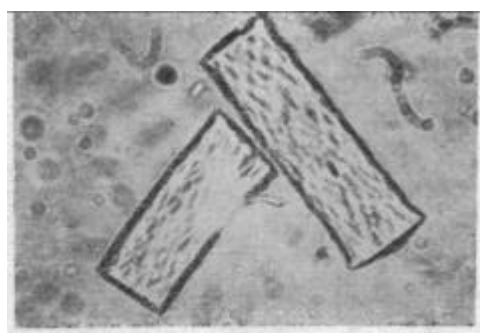
(3) 92°C



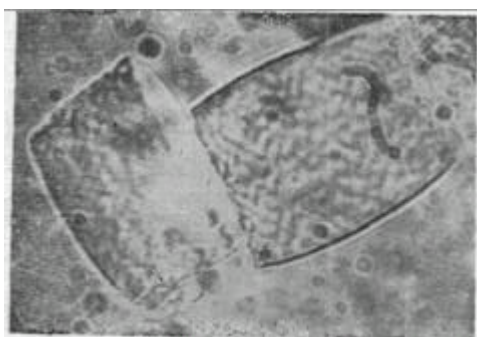
(4) 96°C

图 9(a) 熵收缩和溶胀收缩过程 ($\times 225$)

85°C

图 9(b) 熵收缩终了时原纤取向角 ($\times 225$)

92°C 缓慢收缩过程开始



93°C 溶断前

图 9(c) 溶胀解取向

注: 9(a)、9(b)、9(c) 都不是同一次实验 ($\times 225$)

只有取向度较高的 No.10 和 No.8 纤维,才在高度溶胀状态下呈现原纤结构,取向度较低的 No.6 和 No.4 纤维是不显示这种情况的, No.2 纤维几乎没有纤维特征。

致谢: 实验样品由上海合成纤维研究所提供, X 光取向因素值是上海合成纤维研究所张桂水同志提供的,敬致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 钱宝钧, 高分子通讯, 1979, 149.
- [2] 斋藤和久, 纤维学会志, 24, 323(1968).

[3] 冈岛三郎, 久保辉雄, 工化, **63**, 525 (1960).

[4] Kobayashi, Y., Okajima S. and Nakajama K., *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 2507 (1967).

STUDIES OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF ACRYLIC FIBRES BY MEANS OF THERMO- MECHANICAL ANALYSIS

II. Determination of the Orientation Factor by Thermo-swelling Contraction

Qian Bao-jun*

(Shanghai College of Textile Technology)

ABSTRACT

The thermo-swelling contraction of a series of air-dried PAC fibres is firstly determined. A stage of very rapid entropic contraction S' is observed, followed by a second stage of relatively slow rate of contraction. With a model of contraction of a macromolecule, a good correlation between S' and $\overline{\cos^2 \alpha}$ is noticed, where α is the angle of orientation.

With the supposition that the slow contraction is due to a disorientation effect of the swollen fibre, an equation is derived, with which $\cos^2 \alpha_m$ value can be calculated. The agreement between $\overline{\cos^2 \alpha}$ and $\cos^2 \alpha_m$ serves as a support to the theory of disorientation.

* Tsien Pao-chuin.