

热机械法研究聚丙烯腈纤维 的超分子结构*

I. 静态热机械分析法的意义和作用

钱 宝 钧**

(上海纺织工学院化学纤维教研组)

提 要

本文首先阐释了热机械分析的目的、意义和方法。然后用纤维热机械分析仪(在程序升温过程中)在定张力下测定纤维的长度变化,在定长度下测定纤维的应力变化,或长度、应力同时变化下的应力-应变关系。最后,从腈纶纤维的热机械分析特性曲线,估定它的转变温度,并进行了讨论。

一、引 言

当一个物体从环境中吸取热能或对环境放出热能时,物体的分子运动状态就随着改变,通常表现为温度的升降。伴随着温度的变化,常常也会发生物体的形状、尺寸的变化;如果形状、尺寸等的变化受到限制,就会在物体内部引起内应力的改变。这种在温度变化过程中对物体的机械性质进行的观察、分析,就叫热机械分析(TMA)。对某一高分子物来说,当温度达到某些特征数值时,不论是它的分子运动状态还是它的机械性质,常呈现出若干突变;这些特征温度就是所谓转变温度。熔点和玻璃化温度就是纤维的转变温度的二个突出的例子。

在很多情况下,仅依靠升温还不足以引起质的变化,这时我们可以引入另一参变数——溶剂的溶胀作用,以补升温作用的不足。这方法可叫“热溶胀机械分析”。

进行热机械分析时的升温过程,通常采用线性升温,当然并不排除其它控制升温程序。

二、实验方法和结果举例

扭摆和动态粘弹仪已经广泛应用于纤维的动态机械性质的研究,并已发展成为商品仪器。在研究某些受时间影响的机械性质时,还须用静态测试方法。这种测试方法的测量有两个:纤维的长度和纤维轴向所受张力。可以在定张力下测定纤维长度的变化,

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

** 参加本工作的还有胡盼盼。

在定长度下测定纤维中张力的变化,或张力、长度同时变化时测定应力-应变关系。

本工作所用静态纤维热机械分析仪是我们实验室自制的^[1]。它能自动记录纤维在升温过程中的长度(或张力)的变化,其结构原理可用图 1 表示。仪器的详细结构将另行报导。

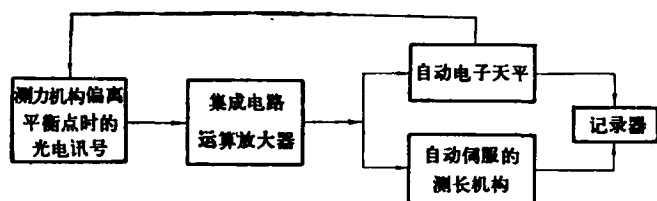


图 1 纤维热机械分析仪的基本原理图

应用纤维热机械分析仪可以进行下列五种项目的测试工作:

1. 热收缩

几乎所有聚丙烯腈纤维,特别是取向较高的纤维,在热或热和溶剂两者的联合作用下,它们的大分子运动大大加剧,大分子间的次级原子价键合力获得舒解,大分子从比较展直状态变为比较卷曲状态,这时纤维就发生热收缩或热溶胀收缩。它们具有明显的熵收缩的性质。

图 2 是一个例子,表示汽蒸定型对三元共聚聚丙烯腈纤维(PAC 纤维)在 80% DMF 水溶液中的热溶胀收缩的影响。应该指出,在 75℃ 左右曲线 1 上有一次剧缩,造成一个明显的肩膀。

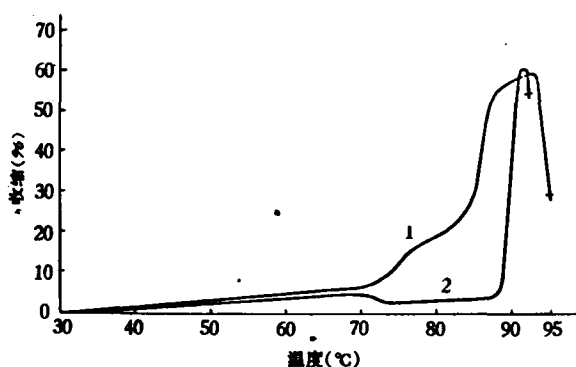


图 2 汽蒸定型对 PAC 纤维的热溶胀收缩的影响

1. 风干; 2. 松弛汽蒸定型

实验条件: 第三单体, 丙烯磺酸钠; 溶剂, 80% DMF;

升温速率, 1.4°/分; + 表示溶断。

2. 热收缩应力

这一测试是在纤维定长的条件下进行的。在升温过程中,因纤维长度不变,所以在纤维中产生收缩应力,并逐渐升至一最高值;过此则又常自行急剧松弛。如果纤维在升温过程中有两次转变,收缩应力曲线上就常会出现两个高峰。

热收缩应力比热收缩是更为灵敏的一种方法,纤维在纺织加工中所受机械张力对纤

维结构的微小影响也能凭它觉察出来^[2]。虽然如此,热收缩还是比较广泛应用的测试方法。

图 3、图 4 是一组 PAC 纤维的热收缩和热收缩应力曲线;图 5 和图 6 是另一组 PAC 纤维在 80% DMF 中的热溶胀收缩和热溶胀收缩应力曲线,由此可以看出,热收缩和热收缩应力是基本上相互对应的。一般而论,热收缩的出现常稍稍落后于应力,即热收缩应力的出现温度,低于相对应的热收缩温度。

3. 热蠕变

如果使纤维所受初张力高于它的最高热收缩应力,则在升温过程中纤维不会再次发生热收缩,反之出现热蠕变。这种变化与通常所谓蠕变的意义略有不同。一般所谓蠕变是在一定温度和拉伸应力下纤维随时间的消逝而发生的长度增长,这里所谓热蠕变发生时,温度不是定值,而随时间线性上升。

图 7 是几种不同第二单体(丙烯酸甲酯,简称 MA)含量的三元共聚腈纶纤维在水中的热蠕变行为。MA 含量对纤维的热蠕变性质的影响明显可见。对这一系列纤维来说,MA 含量达到 9% 时,纤维的热机械性质明显恶化了。

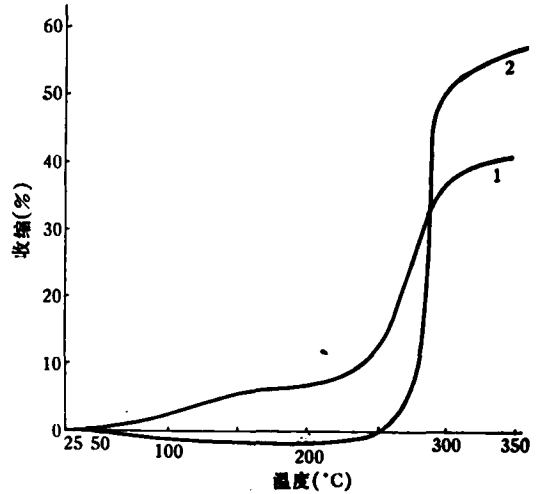


图 3 三元共聚腈纶纤维的干热收缩曲线

样品: 1.5 锭

(1) 未汽蒸定型

(2) 2 公斤汽蒸定型

样品长度: 58 毫米 升温速率: 3.8°/分

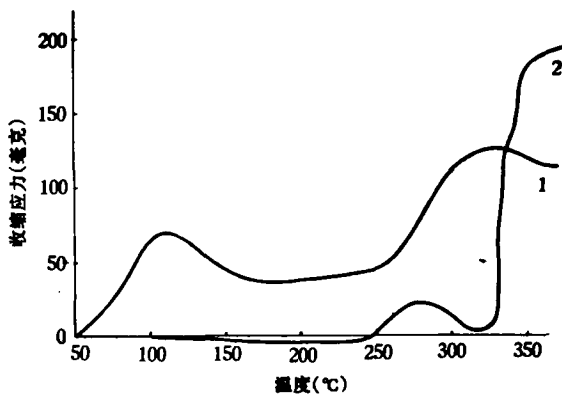


图 4 三元共聚腈纶纤维的干热收缩应力曲线

样品: 1.5 锭

(1) 未汽蒸定型

(2) 2 公斤汽蒸定型

样品长度: 58 毫米 升温速率: 3.8°/分

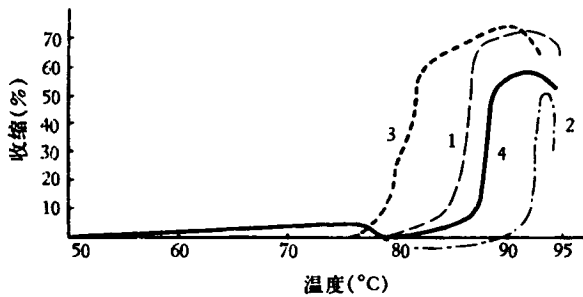


图 5 三元共聚腈纶纤维的热溶胀收缩
第三单体丙烯磺酸钠
1,2: 1.0% 3,4: 1.3%
1,3: 未定型 2,4: 汽蒸定型

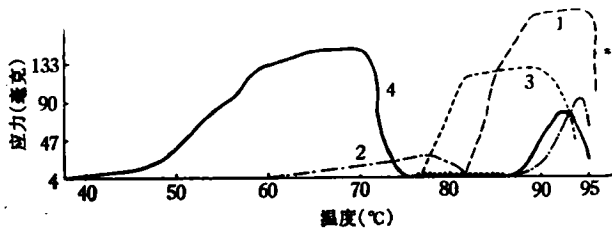


图 6 三元共聚腈纶纤维热溶胀收缩应力(单纤维)
第三单体丙烯磺酸钠
1,2: 1.0% 1,3: 未定型 3,4: 1.3% 2,4: 汽蒸定型

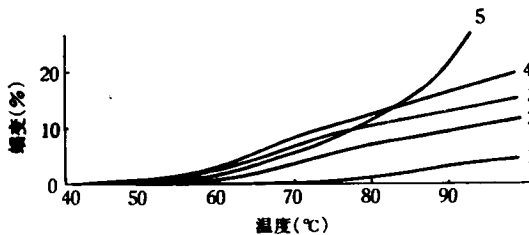


图 7 不同第二单体 MA 含量的 PAC 纤维在水中的蠕变曲线
MA 含量: 1, 0%; 2, 4.5%; 3, 5.7%;
4, 7%; 5, 9%

4. 热松弛

这一测试项目的意义与热蠕变相同,是在线性升温过程中进行的。测定时维持纤维长度不变,而观察应力的变化。图 8 是 PAC 纤维的热松弛曲线。

5. 应力应变关系

这和一般强力计的作用,基本上无大差别,但可在变化的温度范围内进行。实验可在一定的恒温下进行;如果升温速率较慢,也可以在连续升温过程中进行,这时在全部拉伸过程中,温度的变化不过十分之几度。杨氏模量即可从应力应变曲线的直线部分计算而得。

纤维在拉伸到一定值以后,应力并不是定值而会随时间不断松弛;或应力达到一定值以后,长度也不是定值,而会随时间继续伸长(蠕变)。这些现象在转变温度左右特别显

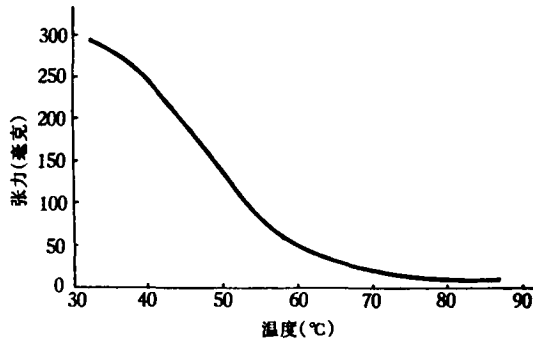


图 8 PAC 纤维的热松弛曲线

著。因此随着松弛或蠕变时间的不同，测算得到的模量值就不同。通常规定 10 秒钟的等待时间，所得结果用 $E_r(10)$ 或 $E_c(10)$ 表示，下指数 r 代表松弛， c 代表蠕变，10 代表 10 秒钟，相应的模量称为松弛模量或蠕变模量。

图 9 是一种汽蒸定型的 PAC 纤维的杨氏模量与温度的关系(介质是空气)，图 10 是同一纤维在 80% DMF 中的松弛模量与温度的关系。蠕变模量与温度间的关系也同样可以测得。

测定应力应变关系还有另一作用。由于所用测力机构是毫克级的，在拉伸速率较低(例如 10%/分)和记录器走纸速率较大时，可以测得由于纤维的卷曲而产生的曲线的初始弯曲部分，并从而测算纤维的卷曲性能的各项指标，但因不属热机械性质的范围，不再详述。

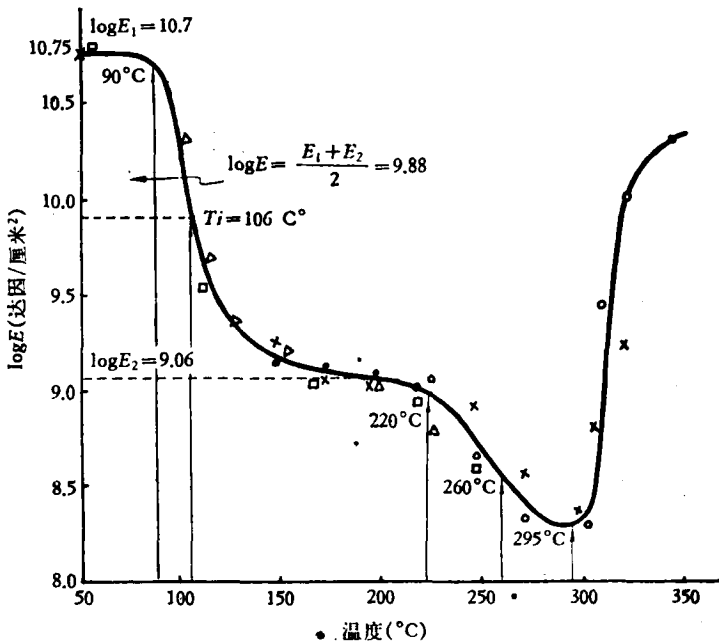


图 9 三元共聚腈纶纤维(2 公斤汽蒸定型)的干热杨氏模量与温度的关系

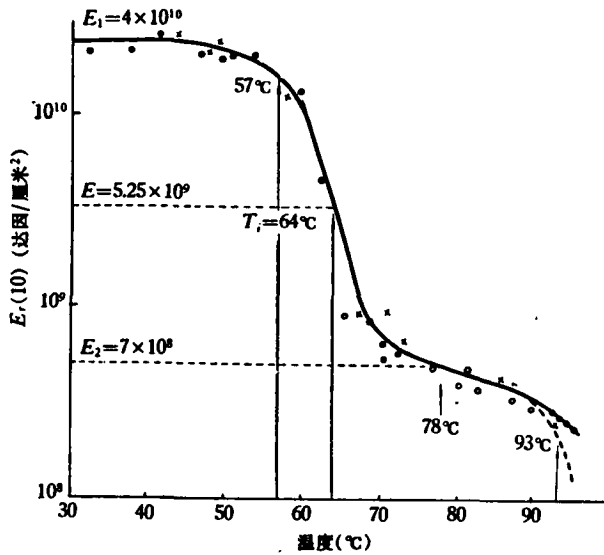


图 10. 在 80% DMF 中 2 公斤汽蒸定型三元共聚腈纶纤维的松弛模量-温度曲线

$$\log E_1 = 10.6$$

$$\log E_2 = 8.845$$

$$\frac{\log E_1 + \log E_2}{2} = 9.72$$

注: 计算模量时, 没有考虑因收缩而产生的长度变化, 如果对此一变化进行校正, 则模量数值将变小, 约略如虚线所示。

三、转变温度

热机械分析可以作为研究高分子材料的转变温度的有效方法。用动态力学方法测定动态模量和损耗角正切值 ($\tan \delta$) 而求得玻璃化转变温度, 是久已广泛应用的方法^{[3]、[13]}。用静态方法同样可以测定转变温度, 而且试样即使浸没在溶剂中, 方法也同样有效。前文所引热收缩和热收缩应力曲线 (图 2 至图 6), 各具有若干特征转变点, 可以从中得出某些有关转变温度的结论, 但一般转变速率不够急剧, 难以用来判定转变温度的精确数值。有些经过热定型的纤维的热收缩曲线和热收缩应力曲线, 在某一温度范围内可以完全没有反映, 但这并不表示转变温度不存在, 也不表示在转变温度时大分子运动状态没有急剧变化。所有这些曲线的特征温度的数值见表 1。

更好的判定转变温度的办法是测定升温过程中的模量变化, 如图 9、图 10 所示。这两根曲线上的转变温度也一并列入表 1 之中。Tobolsky 曾经指出^[14], 如以玻璃态时的模量为 E_1 , 橡胶高弹态时的模量为 E_2 , 则 $\log E = \frac{\log E_1 + \log E_2}{2}$ 时的温度即为模量急剧变化的中心温度 T_i , 它与标准的温度-比容法所测得的玻璃化温度 T_g 很为接近, 前者比后者可能稍高 2°C—5°C^[15]。从温度-模量曲线判定 T_i 比较便捷和精确, 因此表 1 中即以 T_i 作为第一转变温度 (玻璃化温度 T_g)。这样, 定型后的 PAC 纤维干态时的玻璃化温度为 106°C 左右 (图 9), 在 80% DMF 中为 64°C 左右 (图 10)。干态时从室温起至

表 1 聚丙烯腈纤维的特征转变温度

	第一转变		第二转变		第三转变		参考材料
	未定型	定型	未定型	定型	未定型	定型	
PAC 纤维: 干热收缩	无急剧转变		无明显变化		270℃ 处剧 烈收缩中心	285℃ 处剧 烈收缩中心	图 3
干热收缩应力	105℃ 左右 有明显高峰	无明显变化	无明显变化		280℃ 处有应 力剧增中心	260℃ 处有应 力剧增中心	图 4
80%DMF 中的热收缩	无明显变化	无明显变化	与第三转变 相联, 不能 分辨	78℃—79℃ 处有突然小 量伸长*	80℃, 85℃ 处有剧烈收 缩中心	88℃, 92℃ 处有剧烈收 缩中心	图 5
80%DMF 中的热收 缩应力	未发生热 收缩应力	59℃—71℃ 间有很缓慢 的应力增长 阶段(曲线4)**	与第三转变 相联, 不能 分辨	71℃, 78℃ 处应力突然 松弛	79℃, 84℃ 处有应力剧 增中心	90℃, 92℃ 处有应力剧 增中心	图 6
PAC 纤维 的模量: 干模量	—	$T_{d1}(\approx T_i)$ 可以比较明 显地判明为 106℃ 左右	—	在 150℃— 210℃ 之间 模量无变化	—	可以大概判 明为 260℃ 左右	图 9
80%DMF 中的模量	—	可以比较明 显地判明为 64℃左右	—	在 78℃ 左 右模量无急 剧变化	—	可以大概判 明为 93℃ 左右	图 10

* 在多次试验中,在这一温度区间,有时也出现突发的小量收缩,其理由将于本文第三部分中另行讨论。

** 59℃—71℃ 这一温度区间很可能对应于 E_1 至 E_2 的模量变化区间。

140℃ 止,模量剧降 1.6 个数量级;在 80% DMF 中,模量变化情况大致相仿,只是温度大大降低了。在干态 150℃—210℃ 之间和 80% DMF 中 78℃ 左右各出现一个模量基本不变或变化较慢的区间,过此以后,模量再次大幅度下降,其剧降中心温度,干态为 260℃,80% DMF 中为 93℃。我们称这些为第三转变温度。它们不是熔点而是熔前转变,其性质将于下文中讨论。这种情况在无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)的差热分析曲线^[5]上可呈现为熔前结晶,在拉伸聚酰胺 66 纤维的差热分析曲线^[6]上则呈现为熔前解取向。在图 10 的干热模量曲线上,在 295℃ 左右,模量值出现一个最低点,很可能接近腈纶纤维的熔点。过了这一点以后,模量又重新上升,这无疑是由于在高温时发生化学反应(主要是交联)所致。在 80% DMF 中,纤维在 95℃ 左右熔断,这时候大分子间的键合已经完全解散,唯余一些缠结而已。至于表 1 中所列第二转变温度的性质,亦将于下文中另行讨论。

图 9 和图 10 的图形很相似,因此有可能从这两图以及其他干热收缩、干热收缩应力与 80% DMF 中的热溶胀收缩、热溶胀收缩应力相对应的曲线上,找出若干相互对应的温度如表 2 所示,并将对应温度作图(图 11)。由此可以看出一些有意义的东西:① 干热温度 T_m° 与 80% DMF 中的对应温度 T_m 所成图近似一直线*;② 从绝对温度零点以斜率为 1 ($T_m^\circ = T_m$) 作一直线,与上述的 $T_m^\circ - T_m$ 直线相交于 T_g' ,其数值对腈纶纤维来说约为 52℃。这时候,大分子链段的运动已减弱得很厉害,以致于溶剂分子完全不

* 当作直线关系,可能过于简单化了。 T_m 较 T_m° 为低,可以当作是纤维的熔点因溶剂的影响而降低,须进一步研究。无定形区不同序态的各个区域,各有自己的玻璃化转变温度,即各有自己“熔点”。图 11 中称这种转变为 T_m 是以这一概念为依据的。

表 2 干热与 80% DMF 中的对应温度

T_{g1}	模量第一次 剧降中心点 ($T_i \approx T_{g1}$)	模量剧降趋 缓转弯处	模量第二次 快降开始	模量最低处	收缩曲线剧缩中心点		定型纤维 收缩应力
					2 公斤汽蒸	未定型	
$T_m(^{\circ}\text{C})$	106	145	185	295	288	269	280
$^{\circ}\text{K}$	379	418	458	568	561	542	553
$T_m(^{\circ}\text{C})$	64	70	78	96	92	84	93
$^{\circ}\text{K}$	337	343	351	369	365	357	366
数据来源	图 9 图 10	图 9 图 10	图 9 图 10	图 9 图 10	图 5 图 3	图 5 图 3	图 6 图 4

注: T_m° ——干热温度 T_m ——80%DMF 中的温度

能对大分子间的键合发生作用。图 10 所显示的腈纶纤维在 80% DMF 中的玻璃化转变温度为 64℃ 左右, 与这一数值已相距不大。腈纶纤维的玻璃化转变应视为一个温度区间, 不论在干态或 80% DMF 中, 52℃

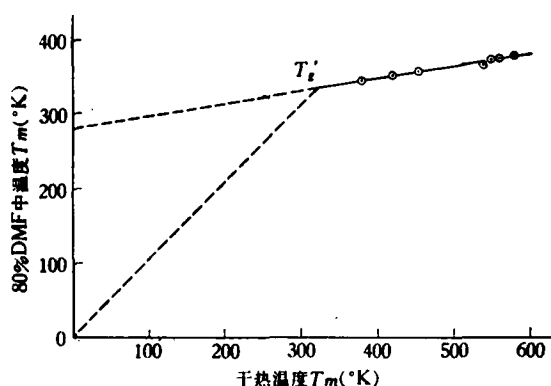


图 11 干热与 80% DMF 中的对应温度曲线
 T_m° : 干热温度 T_m : 80%DMF 中温度
 经验方程式: $T_m(^{\circ}\text{K}) = 0.158T_m^{\circ}(^{\circ}\text{K}) + 278$

也肯定早已透入纤维结构, 不过这时主要只是侵占无定形部分的大小不等的空穴, 而很少拆散大分子间的次级原子价键合, 因而对纤维的力学性质(模量)并不产生明显的影响。

PAC 纤维在 80% DMF 中的玻璃化转变温度(64℃ 左右), 比干热时有一定的降低, 但也并不象预期的那样降低得多。原因是纤维的软化是由于无定形区次价键(在聚丙烯腈纤维中主要是—CN 极性基团间的作用)所构成的联结点的解散, 而这种解散的诱因是大分子链段的运动, 因此主要决定于温度。溶剂对于这些联结点的解散能起一些作用, 但主要还有赖于大分子链段的运动为其先导。

由于我们的实验设备和方法还不够精确, 没有对不同后处理的各类聚丙烯腈纤维都进行详尽的测定, 我们并不企图从表 1 所列热机械分析的结果, 得出聚丙烯腈纤维的转变温度的正确数据。我们却能从表 1 的结果得出一些有关纤维结构中发生转变的位置和性质的推论。

可视为这一区间的下限, 过此以后, 溶剂才开始对无定形区的大分子网络结构产生影响。到模量开始剧降时, 干态为 90℃ 左右, 在 80% DMF 中则为 57℃ 左右; 到模量剧降中心(参考表 1), 干态为 106℃, 在 80% DMF 中为 64℃; 到模量剧降基本完毕时, 相对应的温度各为 145℃ 和 70℃。选定 106℃ 作为腈纶纤维在干态时的第一玻璃化转变温度(T_{g1}), 是与其它方法所测得的结果(如温度-比容法)比照以后才决定的, 带有一定的任意性。当然在 T_{g1}' 以前, 溶剂

四、有关转变温度的讨论

文献[7—15]中有关聚丙烯腈纤维的玻璃化转变温度的结果, 差异相当大, 如表 3 所示。差异的原因主要可能是: 样品成分的少量差异、残留溶剂的存在、样品所受热处理历史不同、测试方法各别、升温速率各异等, 都可以影响测得的玻璃化转变温度的结果。所以表 3 所列测得的结果是缺少可以严格比较的根据的。

表 3 聚丙烯腈纤维 (PAN) 的玻璃化转变温度

测 定 方 法	$T_{g1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{g2}(^{\circ}\text{C})$	文献来源
差热分析	71	140	[7]
X 光衍射	85	—	[8]
热膨胀系数	85	—	[8]
溶液热膨胀	104	—	[9]
动态曲挠模量			
(1) 自由收缩下干燥	64	94	[10]
(2) 恒长下干燥	78	108	[10]
动态曲挠模量	75	120	[11]
动态模量和损耗	110	160	[12]
动态模量和损耗	95	140	[13]
宽线核磁共振	104	—	[14]
红外光谱	90	—	[15]

现在再看表 1 所列结果, 有几点可以讨论:

1. 第一转变温度 根据静态模量测定, PAC 纤维的这一数值为 106°C 左右, 尚在表 3 中所列各项数值范围以内。根据 80% DMF 中模量测定结果, 这一数值是 64°C 。从图 11 的 $T_m^{\circ}-T_m$ 关系方程式换算, 在 80% DMF 中的转变温度 (64°C) 换算为干态时的对应温度应为 100°C , 与 106°C 比较接近。应该说明, 表 3 的结果都是用 PAN 纤维测得的, 表 1 中所用样品, 都是 PAC 纤维。表 1 中还有其他一些证据显示 T_{g1} 转变, 仔细分析可以理解, 但不如模量曲线所显示的那样清楚。

2. 第二转变温度 表 1 的大部分结果, 不能明显看出有 T_{g2} 的转变, 不过在 80% DMF 的水溶液中进行热溶胀收缩和收缩应力的测试时, 在 70°C 至 79°C 之间(从图 11 所列方程式换算, 相当于干热温度 138°C 至 195°C 之间), 都明显地呈现出小量但很急剧的收缩(如图 2 曲线 1 所代表的风干样品)或伸长(如图 2 曲线 2 或图 5 曲线 2 和 4 所代表的松弛汽蒸热定型样品)以及收缩应力的突然松弛现象(如图 6 曲线 2 和 4)。这些现象有很大可能是与表 3 中用动态方法测得的 T_{g2} 转变有关的。

从我们所得静态热机械分析的结果来看, 可以认为玻璃化转变涉及到整个无定形区间, 而这个区间又具有一定序态分布。从玻璃化状态起, 随着温度的增高, 模量开始下降, 玻璃化转变就已经开始; 模量剧降的中心温度 ($T_i = T_{g1}$) 就相当于无定形区序态分布的高峰区。玻璃化转变完全结束应在橡胶高弹区的中心(温度-模量曲线的第二个拐点), 这时模量已经基本上平化, 即无定形区的次级原子价键合已经完全解散, 无定形区的网络结构已经不复存在, 因此会发生一次短促而剧烈的熵收缩, 引起图 2, 5, 6 中收缩和收缩应

力所呈现的变化现象。但由于这时晶区所构成的网络结构依然存在,这一次熵收缩是比较有限的。既然在发生这种熵收缩时,已不再伴随着有次级原子键合的变化,所以在温度-模量曲线上不出现明显的变化;但熵收缩时无定形区大分子必然要剧烈运动,因此在动态测试时温度- $\tan\delta$ 曲线上出现明显的高峰就是很自然的。对于这一点,我们将在本文第三部分序态分布中提供进一步的有力证据。

尽管在半晶态高聚物的无定形部分不大可能有较远程的有序性(例如 50 Å 以上),但无定形部分的大分子链段间,会有通常液体中存在着的近程有序,是确定无疑的^[46]。从这一概念出发,玻璃化状态可以当作是冻结了的液体状态,玻璃化转变是这种状态的解冻过程, T_{g1} 是解冻过程的中心温度,而 T_{g2} 则是解冻过程的终结温度。这一种看法是与 Boyer^[47]所建议的液-液转变温度 (T_{ll} , 即从“固定流体”到真正液态的转变温度),基本上吻合的。有一点不同的是,我们认为这一转变时大分子的运动只涉及无定形区域中大分子的整个链段,而还不是整个大分子(一个大分子必然贯穿几个无定形区和晶区),因为这时无定形区的网络结构虽然已经消失,晶区所构成的网络结构还基本上完好,纤维还没有崩解,只是模量大大降低而已。

3. 第三转变温度 从表 1 的结果看,松弛汽蒸热定型的 PAC 纤维的晶区干态转变温度为 260°C 左右,这是晶区大分子间的键合剧烈舒解的温度。在 80% DMF 中,这一相应的温度粗略估计约为 93°C (换算至干态约为 284°C)。至于定型 PAC 纤维在干态的剧缩中心和收缩应力剧增中心温度都在 260°C—285°C 之间,在 80% DMF 中则都在 88°C—92°C 之间(相当于干态温度 252°C—278°C),都相当于晶区大分子间的键合发生剧烈解散的温度,也就是我们这里所说的第三转变温度。

Minami^[42] 用动态力学方法测定实数模量的结果,没有发现在 220°C 以后有明显的降低,但找到三个损耗峰,其温度分别为 110°C, 160°C 和 280°C,前两个温度无疑与 T_{g1} 和 T_{g2} 有关,而 280°C 则相当于表 1 中 PAC 纤维的第三转变温度。图 9 曲线上的最低点,其值为 295°C,应该接近于纤维的熔点,不过由于在高温下(空气中)纤维大分子间发生交联,所以真正的熔点实际上是不存在的,充其量不过是模量达到最低点,而且由于交联的影响,这个最低点可能提早一些时间出现。在图 10 中,溶断温度为 95°C,换算成干态为 297°C,与上述 295°C 比较接近。Dunn^[48] 用高速升温差热分析法测得的 PAN 纤维这一数值是 317°C,可能与熔点(如果真正存在的话)更接近一些。

致谢 MA 含量为零的纯聚丙烯腈纤维(PAN 纤维)由吉林化工研究院提供,其余的 PAC 纤维由上海合成纤维研究所提供,本文手稿承上海纺织工学院学报编辑室同志代为抄写和描图,均此致谢。

参 考 文 献

- [1] 上海纺织工学院化纤教研组,未发表工作。
- [2] 上海纺织工学院化纤教研组,未发表工作。
- [3] Tipton, H., *J. Text. Inst.*, 46, T-322 (1955).
- [4a] Tobolsky, A. V., "Properties and Structure of Polymers," pp. 75—76, 320, Wiley, 1960.
- [4b] Tobolsky, A. V., and Mark, H. F., "Polymer Sci. and Materials," pp. 211—212, Wiley Interscience, New York, (1971).
- [5] Ke B., in Mitchell, et al., "Organic Analysis," Vol. IV, pp. 361—392, Interscience Publi-

- shers, New York, (1960).
- [6] White, T. R., *Nature*, **175**, 895 (1955).
 - [7] Wegener, W., and Merkle, R., *Chemiefaser*, **21**, 575 (1971).
 - [8] Bohn, C. R., Schaefgen, J. R., and Statton, W. O., *J. Polymer Sci.*, **A**, **55**, 531 (1961).
 - [9] Krigbaum, W. R., and Tokita, N., *J. Polymer Sci.*, **43**, 467 (1960).
 - [10] Cotton, R. G., and Schneider, W. C., *Koll.-Z.*, **192**, 16 (1963).
 - [11] Meredith, R., and Hsü B. S., *J. Polymer Sci.*, **61**, 271 (1962).
 - [12] Minami, S., *Appl. Polymer Symposia*, **1974** (25), 145.
 - [13] Miyachi, K., and Andrews, R. D., *ibid.*, **1974** (25), 127.
 - [14] Statton, W. O., *Amer. Dyestuff Reporter*, **51**, 26 (1965).
 - [15] Wolfram, L. E., and Grassel, J. G., *Appl. Polymer Symposia*, **1974**(25), 27.
 - [16] Flory, P. J., *J. Macromolecular Sci., Phys.*, **B12**, (1976).
 - [17] Boyer, R. F., *J. Polymer Sci.*, Part C, **1975** (50) 189.
 - [18] Dunn, P., and Ennis, B. C., *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1795 (1970).

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

I. The meaning and functions of thermo-mechanical analysis

Qian Bao-jun*

(Shanghai College of Textile Technology)

ABSTRACT

The meaning and aim of thermo-mechanical analysis are explained. The basic principle of the construction of the thermo-mechanical analyser developed in our laboratory is described briefly. With this instrument, we can, during a programmed temperature rise, measure the length changes of the fibre under a fixed tension, the stress changes in the fibre under fixed length or the stress-strain relationship when both quantities vary. Finally, the transition temperatures of acrylic fibres are estimated from characteristic curves, obtained by thermo-mechanical analysis, followed by a short discussion of the nature of these transitions.

* Tsien Pao-chuin