

研究简报

热定型聚酯纤维内应力与晶格变形的关系*

张安秋 江浩 吴承训 周林洋 宣亮 钱宝钧

(华东纺织工学院化纤研究所)

结晶学家认为低分子物结晶虽可能存在一定缺陷和变形,但一般都具有一定的晶胞参数。这一概念对于高分子物结晶已不再正确。Bosley^[1]认为成形、热处理、冷却速率和杂质的存在皆可引起晶格变形;Fakirov^[2]故意在PET中加入少量杂质,却未引起变形。至今,PET已累积了7组晶胞参数,8个计算所得的晶区密度显示了较大幅度的波动(见表1^[2-9]),颇令人困惑。Hindeleh^[10]认为采用分峰技术可揭示WAXS晶峰的位移。我们研究了多种高聚物纤维如PET、PE、PPTA、PA和PP等的晶格变形和晶胞结构,测定了纤维内应力,探索纤维内应力对纤维晶格应变的影响,试图弄清造成纤维晶胞参数变化的主要原因,本文即以松弛定型PET纤维为例加以阐述。

表1 不同学者报道的PET晶胞参数

加工情况	晶系	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	晶胞体积 (Å ³)	晶区密度 (g/cm ³)	作者
纤维75℃拉伸 210℃定长定型	三斜	4.56	5.94	10.75	98.5	118	112	219.2	1.455	Bunn [3]
纤维 253℃ 定型 8 小时	三斜	5.54	4.14	10.86	107°5'	112°24'	92°23'	216.8	1.471	Austbury [4]
薄膜单轴拉伸 700%, 180℃定型	三斜	4.52	5.98	10.77	101	118	111	215.6	1.479	Tomashpolskii [5]
纤维 220°—260℃ 定型	三斜	4.48	5.85	10.75	99.5	118.4	111.2	210.5	1.515	Fakirov [2]
	三斜	4.50	5.90	10.76	100.3°	118.6°	110.8°		1.501	Kinoshita [6]
	三斜	d(100) = 3.40 Å (Bunn: 3.46) d(010) = 5.02 Å (Bunn: 5.06)							1.495	Kilian [7]
	三斜	d(100) = 3.4 Å d(010) = 5.0 Å							1.501	Zahn [8]
									1.510 ±0.014	[9]

1. PET 试样

PET 试样的纺速 3500 米/分,后拉伸 1.364 倍。

* 1984 年 2 月 9 日收到。

2. 松弛定型

试样分别于 130、160、190、220℃ 下热定型 15 分钟，以及 220℃ 连续 4 小时热定型。

3. 广角X射线衍射 (WAXS)

采用 WAXS 对试样作赤道扫描，衍射曲线归一化处理后，用改进阻尼最小二乘法在微机上作分峰运算^[1]。由希拉格公式 $n\lambda = 2D \sin \theta$ 微分后所得的 $\Delta D/D \approx -\text{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$ ，求得 $\Delta D/D$ 即晶格应变或晶格变形率 ϵ 。 $\Delta \theta$ 为晶峰位移， D 为内应力完全消除的晶面距， ΔD 为实测晶面距与 D 的差值。

4. 热收缩应力和热拉伸模量

热收缩应力和热拉伸模量采用本院自制 XRF-2 型纤维热机械分析仪^[2]测定。

(1) 晶体完整性 表 2 数据表明，220℃4 小时定型后结晶度最高，晶粒尺寸最大，

表 2 定型后纤维的结晶度、晶粒尺寸和峰形参数

	定 型 条 件					
	未处理	130℃, 15分	160℃, 15分	190℃, 15分	220℃, 15分	220℃, 4小时
密度(克/厘米 ³)	1.368	1.381	1.389	1.399	1.415	
密度法结晶度(%)	0.292	0.404	0.471	0.555	0.682	
X光衍射法结晶度(%)	0.63	0.74	0.78	0.80	0.85	0.86
晶粒(010)晶面	16.82	19.30	24.16	50.36	75.90	99.69
尺寸(100)晶面	9.70	13.00	14.50	21.17	34.70	37.36
(Å) (103) 晶面	11.79	17.60	24.64	35.04	44.52	76.06
峰形(010)晶面	-0.100	0.001	0.000	0.010	0.200	0.300
参数(100)晶面	-0.800	0.010	0.010	0.100	0.550	0.600
<i>f</i> _c (103) 晶面	-0.50	0.040	0.180	0.300	0.600	0.620

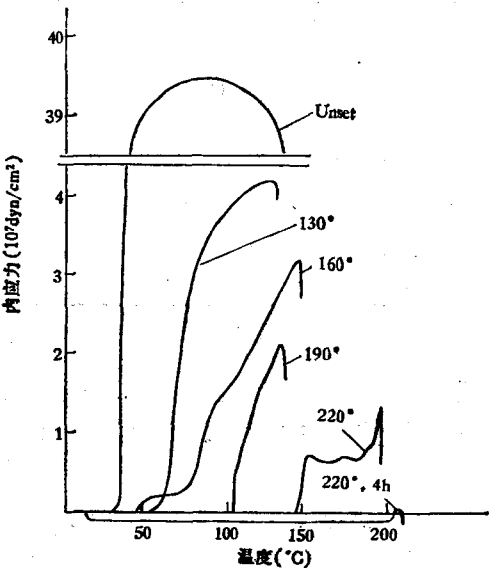


图 1 (收缩)内应力

表 3 不同定型温度下纤维的热收缩应力

定型条件		未处理	130℃,15分	160℃,15分	190℃,15分	220℃,15分	220℃, 4 小时
热收缩应力	(达因/厘米 ²) (克/旦)	3.95×10^8 0.345	4.20×10^7 0.0346	3.19×10^7 0.0262	2.17×10^7 0.0178	1.30×10^7 0.0107	6.68×10^5 5.49×10^{-4}

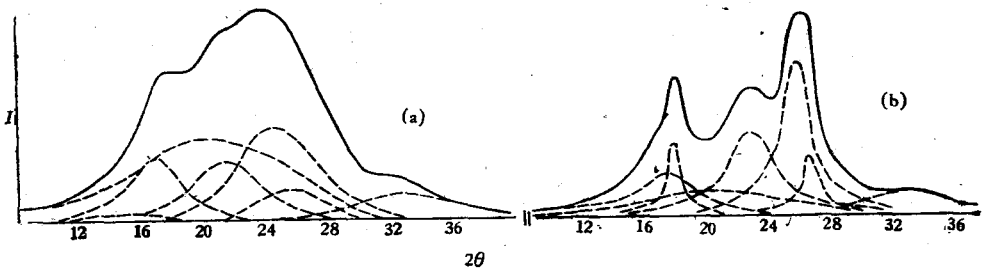


图 2 分峰后 WAXS 曲线
(a) 未处理纤维 (b) 220℃ 4 小时热处理

表 4 (105) 晶面的变形率

定型条件	$2\theta(^{\circ})$	$\Delta\theta(^{\circ})$	$\Delta\theta$ (弧度)	ε 晶格变形率
220℃, 4 小时	42.55			
未处理	42.20	0.175	3.05×10^{-3}	7.90×10^{-3}
130℃, 15 分	42.27	0.140	2.44×10^{-3}	6.31×10^{-3}
160℃, 15 分	42.40	0.075	1.31×10^{-3}	3.38×10^{-3}
190℃, 15 分	42.43	0.060	1.04×10^{-3}	2.70×10^{-3}
220℃, 15 分	42.45	0.050	8.73×10^{-4}	2.25×10^{-3}

表 5 晶胞参数

定型条件	未定型	130℃,15分	160℃,15分	190℃,15分	220℃,15分	220℃, 4 小时
a 轴 (Å)	4.81	4.76	4.68	4.64	4.64	4.62
b 轴 (Å)	6.14	6.06	5.94	5.89	5.88	5.81
c 轴 (Å)	11.10	10.94	10.79	10.71	10.63	10.59
$\alpha(^{\circ})$	99.2	97.2	95.2	94.1	93.6	93.5
$\beta(^{\circ})$	118.7	119.1	119.1	119.4	119.5	119.9
$\gamma(^{\circ})$	111.7	112.1	113.3	113.6	114.1	114.8
晶胞体积 (Å ³)	243.1	236.2	225.3	220.1	217.5	210.0

峰形参数 f_c 最高。 f_c 值反映了晶峰中高斯函数和柯西函数的比例。高斯函数描述了第一类晶格畸变(远程有序、近程无序),柯西函数描述第二类畸变(远程无序,近程有序)。 f_c 大即高斯函数成份大,则晶体规整和完整性高。因此,220℃ 4 小时定型的纤维其晶体规整及完整性最高。

(2) 热收缩应力 图 1 为试样的温度-热收缩曲线。收缩应力最大值列于表 3。为尽可能地减少松弛对热收缩应力测定的影响,采用了高升温速率(21℃/分),以测得的最大收缩应力作为纤维内冻结张应力的表示。表 3 所列热收缩应力可近似看作某定型温

度纤维内应力。220℃、4 小时定型后,收缩应力较其他定型纤维小 2 个数量级,结合前述结晶结构参数,有充分理由把该样品作为已基本消除内应力,晶格结构较规整、完整且稳定的标准样品,用以计算相对的晶格变形率。

(3) 晶格应变 PET 纤维粉末的 WAXS 曲线(图 2)经分峰后,主要可得(011)、(010)、(110)、(100)、(021)和(103)等晶面峰的特征参数。此外,直接对束纤维测定了(105)晶面在子午线上的 2θ 值。PET 属三斜晶系,若以 c 轴为取向方向,则(105)面的法线方向可看作接近于纤维轴方向,可近似的由(105)面的 2θ 值变化算得微晶沿拉伸方向的晶格变形率(见表 4)。以最优化方法^[1],求出晶胞参数列于表 5,结合实测热收缩应力可清楚看出,随定型温度增加,内应力减小,晶格应变也减小,晶胞结构有规律地向规整方向发展,晶胞体积缩小,堆砌趋向紧密。 c 轴在原先拉伸后晶轴变长,热定型松弛了内应力,又使 c 轴逐渐缩短。这是大分子链比较柔曲的必然结果。晶格变形与定型后所遗留的内应力间的关系见图 3。热松弛也同时导致 a 、 b 轴缩短。

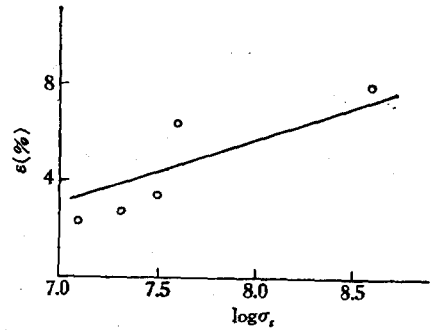


图 3 晶格应变和内应力 σ_i

(4) 纤维热收缩模量纤维热拉伸模量和晶区热收缩模量在定长状态下升温过程中所测得的最大收缩应力称之为热收缩应力。另一方面,自由状态下的纤维,当升温达到热收缩应力所对应的温度时,它已十分接近于完成最大的收缩。所谓纤维热收缩模量即是纤维的热收缩应力和对应温度下热收缩之商^[14]。由表 6 所示,在玻璃化转变以后,在 130℃ 至 220℃ 范围内,该模量为 10^8 达因/厘米² 左右,纤维拉伸模量即按常规方法测得的杨氏模量,未定型试样的拉伸模量取作对应于纤维的热拉伸温度(约 80℃)。纤维的热收缩模量比对应的热拉伸模量要低 1.5 个数量级。这是可以理解的,因为一方面收缩应力在升温过程中会发生松弛,从而使热收缩模量偏低。但这一因素不是主要的,这种松弛由于纤维的结晶性,即使在 T_g 温度以上,也是比较缓慢的。另一方面,拉伸除了需要克服收缩应力外,尚需克服大分子链纠缠等动力学阻力^[14]。如果在拉伸状态维持较长时间,这种阻力将会得到克服(松弛),从而使热拉伸模量接近热收缩模量。晶区热收缩模量系相应定型温度下的热收缩应力与晶格变形率 ϵ 之商,反映了晶区模量随升温而下降的趋势。

表 6 纤维热收缩模量和晶区热收缩模量

	未定型	130℃, 15分	160℃, 15分	190℃, 15分	220℃, 15分
纤维热收缩率	0.344	0.300	0.300	0.227	0.145
纤维热收缩模量(达因/厘米 ²)	1.15×10^9	1.40×10^8	1.06×10^8	9.56×10^7	8.97×10^7
纤维热拉伸模量(达因/厘米 ²)	10.4×10^9 (80℃)	8.52×10^9	6.34×10^9	4.02×10^9	—
晶区热收缩模量(达因/厘米 ²)	5.00×10^{10}	6.65×10^9	9.38×10^9	8.03×10^9	5.80×10^9
定型后纤维模量(达因/厘米 ²)	1.09×10^{11} (室温) [13]				
晶区模量(达因/厘米 ²)	1.27×10^{12} (室温) [13]				
无定型未取向纤维模量(达因/厘米 ²)	1.76×10^{10} (室温), 4.7×10^7 (T_g 附近)				

由上述可见,低分子不同于高分子晶体,后者结构不稳定,对加工历史,内应力、温度 and 时间的依赖关系不仅反映在结晶度、晶区取向、晶区大小和结晶缺陷等方向,而且反映在晶胞参数,晶胞体积,结晶的力学性能的变化率方面。这一结论对今后研究结晶,特别是高结晶度聚合材料的超分子结构及力学模型或力学性能间的关系提供了新的线索。

参 考 文 献

- [1] Bosley, D. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1964**, 8, 1521.
- [2] Fakirov, S., Fischer, E. M. and Schmidt, G. F., *Macromol. Chem.*, **1975**, 176, 2459.
- [3] dep Daubeney, R., Bunn, C. W. and Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc.*, (London), **1954**, A226, 531.
- [4] Astbury, W. T. and Brown, C. J., *Nature*, **1946**, 158, 871.
- [5] Tomashpolskii, Yu Ya. and Markova, A. S., *Vysokomolekul. Soedin.*, **1964**, 6, 27; *Polymer Sci.*, (USSR) (Engl. transl), **1964**, 6, 316.
- [6] Kilian, H. G., Halboth, H., Jenkel, E., *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1960**, 172, 166.
- [7] Kinoshita, Y., Nakamura, R., Kitano, Y. and Ashida, T., *Polymer Preprints*, **1979**, 20(1), 454.
- [8] Zahn, H., Krizikalla, R., *Macromol. Chem.*, **1957**, 23, 3.
- [9] S-B. Lin and Koenig, J. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1982**, 20(12), 2277.
- [10] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *Polymer*, **1978**, 19, No. 1, 27.
- [11] 江浩,华东纺织工学院硕士学位论文, **1981**, 未发表.
- [12] 钱宝钧、田洪江、杨屏玉和胡盼盼, *J. Eng. Ind.*, **1983**, 105, 88.
- [13] Sakurada, I., Kukushina, H., Ito, I., *J. Polym. Sci.*, **1962**, 57, 651.
- [14] 钱宝钧,孙展,吴承训和田洪江, *Polym. Eng. Rev.*, *inpress*, 1985

THE EFFECTS OF INTERNAL STRESS IN THE RELAXED HEAT-SETTING PET FILAMENT ON ITS LATTICE STRAIN

ZHANG Anqiu, JIANG Hao, WU Chengxun, ZHOU Linyang,
XUAN Liang and QIAN Baojun

(Man-made fiber Research Association East China Institute of
Textile Science and Technology, Shanghai)

ABSTRACT

Analysis of these experimental results indicated that the crystal structure of polymer fibers differs from that of the small molecular weight substances in that the crystal cell parameters of the former are much more influenced by the internal stresses left in the fiber during the heat setting of the drawn polymer fibers.