

聚对苯二甲酰对苯二胺纤维在热处理时的二次结晶*

毕冬冬 潘智存 刘德山 周其庠

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要

用 X-射线衍射、TEM、FTIR、DSC、PPM 等方法, 研究了热处理前后 PPTA 纤维的一系列结构参数, 发现该纤维聚集态结构参数随温度变化曲线在 380℃ 左右出现拐点, 晶粒尺寸长大, 结晶度提高, 晶区取向度增加同时晶格畸变增大。通过 DSC 谱图进一步确认了该纤维在热处理过程中的二次结晶, 并表明它是热处理后 PPTA 纤维模量大幅度提高的主要原因。

关键词 聚对苯二甲酰对苯二胺、纤维、热处理、结晶

聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 纤维, 国内称为“芳纶 II”(简称“芳纶”), 是 Du Pont 公司首先开发投产的一种高强、高模、耐高温的特种纤维, 目前主要有 Kevlar 29、Kevlar 49、Kevlar 149 三种。1987 年推出的最新牌号 Kevlar 149 比强、比模均高于 AS4 石墨纤维, 伸长率和吸湿率却很低, 可制造用于航空、航天工业的高性能复合材料, 还可用于光导纤维补强件、高强度工业传送带等, 而成本却比高强石墨纤维低 30%, 显示了巨大潜力, 深得用户欢迎。

Kevlar 49 及 Kevlar 149 是 Kevlar 29 在 N_2 气流中通过高温热处理制得。在强度不变的情况下, Kevlar 49 的模量高达 Kevlar 29 的 2 倍, Kevlar 149 的模量还要高, 因此可以肯定, 热处理对于 PPTA 纤维的模量存在异乎寻常的作用。弄清热处理使 PPTA 纤维模量大幅度提高的结构原因, 不仅可对纺丝和热处理工艺提供理论指导, 以得到性能更优、用途更广的 PPTA 纤维, 而且对于丰富高分子物理有关刚性链的理论也具有十分重要的学科意义。

现有文献中有关 PPTA 纤维热处理机理众说纷纭, 采用的结构模型及实验依据各异。结晶度的增加、取向度的提高、晶格畸变的减少都曾被认为是热处理提高纤维模量的原因。有关的研究缺乏系统性, 所得结论也时有矛盾。

为此, 本文以高强度 PPTA 原丝的动态张力热处理为实验基础, 对不同处理条件下纤维的结构参数及力学性能的变化进行了深入细致的考察, 找到了 PPTA 纤维在热处理过程中结构变化、模量提高的主要原因, 确认并系统研究了该纤维在热处理过程中的二次结晶现象。

* 1989 年 8 月 31 日收到。

实 验 部 分

用 WAXS-计算机分峰法测定 PPTA 纤维的结晶度 (X_{cr}) 及侧向晶粒尺寸 $\bar{D}_{110}$ 、 $\bar{D}_{200}$ ，子午扫描测晶格畸变参数 g_{11} 及轴向晶粒尺寸 $\bar{D}_{002}$ ，方位扫描测晶区取向度 $f_{c,z}$ 及晶粒平均取向角 $\phi_{a,z}$ 、 $\phi_{b,z}$ 、 $\phi_{c,z}$ 。声振动法测定纤维的声速取向度 f_s 。通过超声处理-电子衍射法及 FTIR 考察纤维晶型的变化。结晶温度由 DSC 确定。

本文实验中采用的原丝为清华大学化学工程系芳纶科研组纺制的高强度 PPTA 纤维。

结 果 与 讨 论

1. 二次结晶现象的确认

在研究 PPTA 纤维结构参数随热处理温度的变化时，发现在 380℃ 附近，所有的曲线均出现拐点(图 1)，表明此时纤维的聚集态结构发生了某种重大变化。

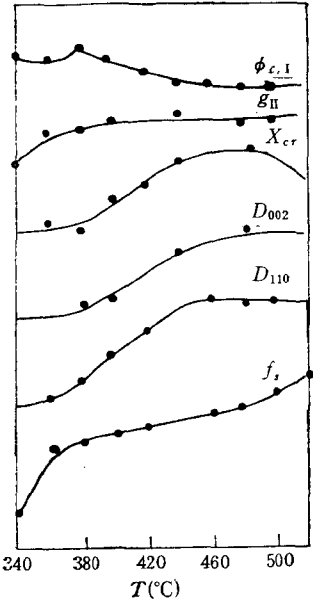


图 1 PPTA 纤维聚集态结构参数随热处理温度的变化

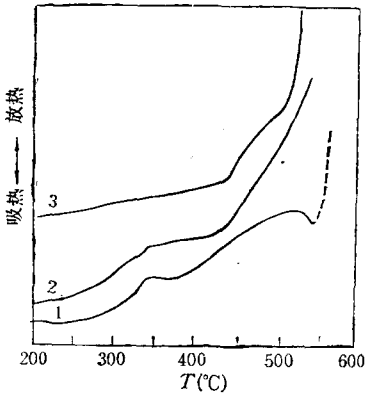


图 2 热处理温度对 PPTA 纤维 DSC 谱图的影响

曲线1—原系
2—在 340℃ 处理过的纤维；
3—在 480℃ 处理过的纤维。

为确定这一变化的实质，分别测定了热处理前及不同温度处理后 PPTA 纤维的 DSC 谱(图 2)。从谱图中可以看到，处理前及低于 380℃ 处理后的纤维在 360℃ 附近出现一个放热台阶，而在 380℃ 以上处理后该台阶消失。

由于玻璃化转变的热效应为吸热，因此，图 2 中 360℃ 处的变化不可能是玻璃化转变。如果是纤维经张力热处理后的松弛现象，由于取向程度为 $3^{\#} > 2^{\#} > 1^{\#}$ ，则松弛的明显程度也应为 $3^{\#} > 2^{\#} > 1^{\#}$ ，而图 2 展示的情况却恰恰相反，因此这一变化也不可能是热松弛现象。仔细考察图 1 中 PPTA 纤维的结晶度 X_{cr} 随处理温度的变化情况就会

发现, 380°C 以前 X_{cr} 基本不变; 而 380°C 以后 X_{cr} 却以较快的速度增加, 表明此时纤维开始大量结晶。所以, DSC 曲线中 $\sim 360^{\circ}\text{C}$ 的变化是一种结晶现象。由于在纺丝过程中纤维从溶液中析出时已经经历过一次结晶过程, 因此我们将这种在热处理中出现的结晶现象称为二次结晶。

聚合物的结晶速率随温度变化, 只有当其结晶速率 ν 达到某一个与 DSC 升温速率相适应的值 ν^* 时, DSC 曲线上才能显示在相应的 T^* 温度处有热容变化, 出现一个放热峰 (图 3(a), (b))。又由于二次结晶依赖于成核及晶粒生长处的结构与应力状态, 而纤维中各微区所处的相态、所含的缺陷及所受的应力均不相同, 因此各微区的 ν^* 及 T^* 存在较大差异, 致使整个试样的 ν^* 及 T^* 存在一个分布, 而 DSC 谱图上就表现为多个小的放热峰迭加成为一个放热台阶 (图 3(c))。

温度低于 360°C 时, 达到 ν^* 及 T^* 微区的数目较少, 二次结晶现象甚微, 甚至不发生; 而 360°C 以后, 达到 ν^* 及 T^* 的微区急剧增多, DSC 曲线即显示热容骤变, 二次结晶开始。

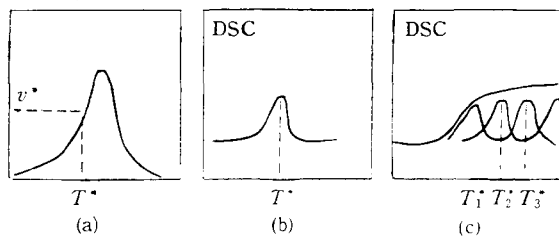


图 3 PPTA 纤维 DSC 曲线的成因

1[#]丝为未热处理丝, 2[#]丝的处理温度为 340°C , 均未有高于 360°C 的热历史, 因此进行 DSC 测定之前均未发生过二次结晶。它们的二次结晶是在 DSC 测定中完成的, 所以 DSC 曲线中 360°C 附近出现台阶。而 3[#]丝定型温度 (480°C) 超过了 360°C , 其二次结晶在热处理过程中已经完成, DSC 测定中不再发生, 因此曲线中 360°C 附近的台阶消失。

实验时, 热处理时间比 DSC 测定时间要短得多, 由于高分子结晶动力学上的原因, 致使 PPTA 纤维在热处理过程中发生二次结晶的温度 T^* 高于 DSC 测定中的 T^* , 因此图 1 中曲线出现拐点的温度为 380°C , 而 DSC 谱图中 360°C 即出现台阶。

2. 二次结晶对 PPTA 纤维结构的影响

由图 1 中 $X_{\text{cr}}-T$ 曲线可以看到, 二次结晶使 PPTA 纤维的结晶度由 65% 提高至 75%。聚合物结晶度的提高可能有两个原因, 其一是晶粒数目的增加, 其二是晶粒尺寸的增大。图 4 表明: 二次结晶开始后, 随着处理温度的升高, PPTA 纤维中的晶粒在 a、b、c 三个方向均发生晶粒长大。 $\bar{D}_{110}$ 由 $43 \text{ \AA}$ 长至 $76 \text{ \AA}$, $\bar{D}_{200}$ 由 $43 \text{ \AA}$ 长至 $58 \text{ \AA}$, 而 $\bar{D}_{002}$ 则由 $160 \text{ \AA}$ 长至 $360 \text{ \AA}$ 。以上数据表明, 纤维轴向晶粒尺寸及其在热定型过程中的变化幅度远大于侧向晶粒尺寸, 这是沿纤维轴取向的刚性棒状分子进一步在轴向张力作用下进行晶粒长大的必然结果。同时也说明 PPTA 纤维二次结晶时, 晶粒尺寸的增大是其结晶度提高的重要原因。

另外, $\bar{D}-T$ 曲线的 s 形变化趋势可由聚合物结晶的理论得到解释。(图 5) 聚合物的

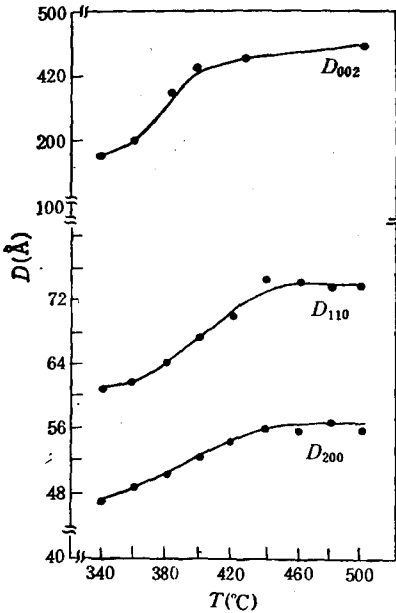


图 4 PPTA 纤维晶粒尺寸随处理温度的变化

结晶速率是随结晶温度变化的。低于 380℃ 时, 二次结晶尚未开始, 晶粒生长速率 v_p 很小, 晶粒基本不发生长大, $\bar{D}$ 不变。温度高于 380℃, 二次结晶开始, v_p 增大, 晶粒尺寸增加。而温度高于 460℃ 后, 接近熔点, v_p 又变得很小, 晶粒停止生长, $\bar{D}$ 保持恒定。

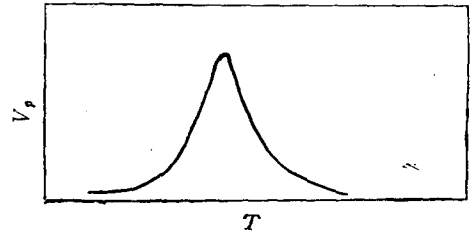


图 5 聚合物晶粒生长速率随温度变化示意图

二次结晶除了使 PPTA 纤维的晶粒长大外, 还使晶粒在纤维中排布的有序度(即晶区取向度)增加。图 6 表明, 二次结晶使各晶粒中晶胞 c 轴与纤维轴的平均夹角 $\phi_{c,z}$ 由 18.8° 降至 14.5°。说明随热处理温度的升高, 晶粒的长轴逐渐向纤维轴靠拢, 同时 PPTA 分子也趋于平行取向。仔细观察三个取向角的变化还会发现, 二次结晶过程中, 晶粒的取向运动是遵循一定规律的。 $T < 380^\circ\text{C}$ 时, $\phi_{a,z}$ 不变, $\phi_{b,z}$ 增大, 使 $\phi_{c,z}$ 减小, 说明晶粒绕 $\bar{oa}$ 轴旋转使 c 轴靠近纤维轴。 $T = 380 \sim 440^\circ\text{C}$, $\phi_{a,z}$ 增加、 $\phi_{b,z}$ 不变使 $\phi_{c,z}$ 减小, 说明晶粒在绕 $\bar{ob}$ 轴旋转而使 c 轴靠近纤维轴。 $T > 440^\circ\text{C}$, $\phi_{a,z}$ 不变而 $\phi_{b,z}$ 增大, 使 $\phi_{c,z}$ 减小, 晶粒再次绕 $\bar{oa}$ 轴旋转。但需要指出的是, 由于 ϕ 角为统计参数, 因此上述晶粒运动规律也为统计规律。当温度处于某一区间时, 并非所有的晶粒均绕某个轴旋转而不存在

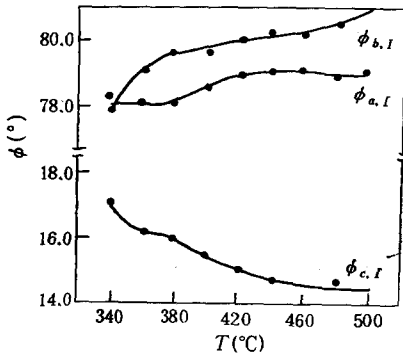


图 6 二次结晶对 PPTA 纤维晶粒取向角的变化

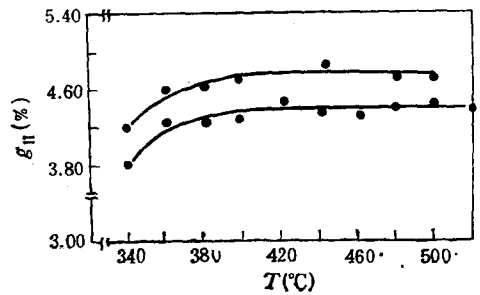


图 7 热处理温度对 PPTA 纤维晶格畸变参数的影响

其它运动形式。

二次结晶还使 PPTA 纤维晶粒的内部发生了变化。由图 7 可以看到,热处理温度高于 380℃,二次结晶开始后,晶格畸变参数 g_{11} 由 3.5 增至 4.6 并随后保持稳定,这是由 PPTA 在热处理过程中二次结晶的特殊性所决定的。在热处理过程中,二次结晶使晶粒在很短的时间内急速长大,而快速结晶的不完善性就有可能使晶粒新增加部分的缺陷大于晶粒的原有部分,因而晶粒总的畸变参数增大。为证实这一推测,绘制了 $\bar{D}_{002}-g_{11}$ 曲线(图 8),发现随着晶粒尺寸的增加,PPTA 纤维的晶格畸变确实在增大。

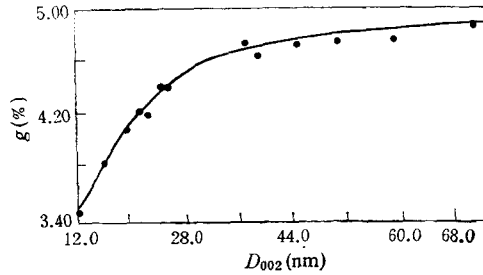


图 8 PPTA 纤维中晶格畸变参数与晶粒尺寸的关系

电子衍射结果表明,热处理前后 PPTA 纤维的衍射花样及晶胞参数完全相同,且与文献中报道的 PPTA 晶型 I 的有关数据一致。FTIR 表明热处理前后纤维在波数低于 800cm^{-1} 的指纹区的吸收情况完全相同,而且均出现 440cm^{-1} 特征谱带。以上事实说明:二次结晶过程中并未发生晶型转变,PPTA 纤维无论结晶状况如何,均为晶型 I。

3. 二次结晶对 PPTA 纤维模量的影响

对比 PPTA 纤维拉伸模量及结晶度随热处理温度的变化情况可以发现,二者的变化趋势完全相同(图 9)。在某一温度下结晶度达到最大值,同时模量也达到最大值,说明从提高模量的角度考虑,最大结晶度所对应的热处理温度,即为最佳热处理温度。

做 $E-X_{cr}$ 曲线又发现,在一定范围内 E 与 X_{cr} 成线性关系。外推至 $X_{cr} = 100\%$ 得到模量 $E_{cr} = 225\text{GPa}$,与文献中报道的 PPTA 纤维的理论模量 ($180\sim 230\text{GPa}$) 相一

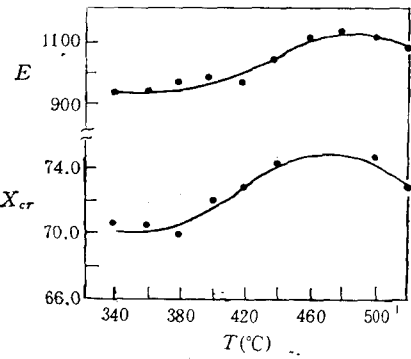


图 9 热处理温度对 PPTA 纤维拉伸模量及结晶度的影响

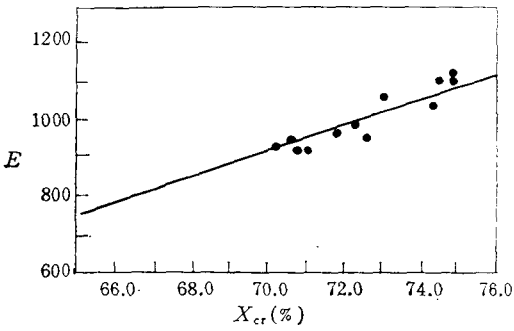


图 10 PPTA 纤维结晶度与模量的关系

致。(图 10) 这说明在热处理过程中, 二次结晶引起的结晶度的增高是纤维模量提高的主要原因。

另外, 二次结晶使纤维晶区取向度及总取向度增大(图 1), 分子链趋于平行排列, 这对于增大分子间作用力, 增强轴向抗形变能力也是有利的, 因而对提高纤维的模量也有重要作用。

4. 影响 PPTA 纤维二次结晶的因素

在热处理各工艺参数中, 对二次结晶影响最大的当数热处理温度。前文已述及, $T > 380^{\circ}\text{C}$ 二次结晶开始, 热处理温度升高, 结晶度、晶粒尺寸、晶区取向度均增加。但当温度高于最佳热处理温度时, 随温度升高结晶度反而下降, 500°C 以上更为明显, 原因何在呢?

实验发现, 随热处理温度的升高, 纤维的对数比浓粘度增加, 在硫酸溶液中的溶解性变差, 甚至出现凝胶。吴宗铨等人的研究表明这是由于纤维在高温下热分解的同时发生了枝化与交联。

本文认为, 当温度高于最佳热处理温度时, 晶粒停止长大, 而此时已接近 PPTA 纤维的熔点, 一部分较小的或缺陷较多的晶粒开始熔化。熔化后的分子链活性增加, 更容易发生热分解及枝化反应。枝化后分子的结晶能力劣化甚至完全丧失, 不能再进行二次结晶, 致使结晶度下降, 最终必然造成纤维模量的损失。

实验还表明, 热处理时间加长可使纤维的结晶度提前达到最大值, 从而使最佳热处理温度降低。热处理张力则对二次结晶影响较小, 不改变最佳热处理温度。

参 考 文 献

- [1] 罗益峰, 合成纤维工业, 1980, 5, 40.
- [2] 吴宗铨, 纺织学报, 1984, 5(5), 261.
- [3] Hindeleh, J. *Macromol. Sci. Phys.*, 1984, B23(3), 289.
- [4] Shen, D. Y., Molis, S. E. and Hsu, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23(10), 543.
- [5] Northolt M. G. and Vanaartsen, J. J., *J. Polym. Sci., Symp.*, 1977, 58, 283.

SECONDARY CRYSTALLIZATION OF PPTA FIBER IN THE THERMO-TREATMENT PROCESS

BI Dongdong, PAN Zhicun, LIU Deshan and ZHOU Qiyang

(Dept. of Chem. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT

A systematic investigation on thermo-treatment mechanism of PPTA fiber was carried out by X-ray diffraction, TEM, FTIR, PPM, DSC, ect., which resulted in confirmation of secondary crystallization of PPTA fiber in the thermo-treatment process. It is found that elastic modulus of the fiber is mainly affected by the increasment of crystallinity due to the secondry crystallization, and the thermo-treatment temperature has great influences on the secondary crystallization.

Key words Poly(p-phenylene terephthalamide), Fiber, Thero-treatment, Crystallization