

涤纶织物热定型后动态力学行为*

齐 鲁 曹振林

(天津纺织工学院纺化系, 天津)

摘 要

利用 Rheovibron DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪测试了 PET 平纹布在不同温度热定型后的布样及其经、纬纱的动态力学性质。发现布及其纱的动态力学-温度谱与原纤维的截然不同。在 $[E]-T$ 曲线上出现 $[E]$ 峰, $[E]_{\max}$ 值随织物热定型温度的增高呈指数下降, 峰位向高温移动。同时在 $E''-T$ 曲线上出现双损耗模量峰, 相应的松弛转变活化能相差半个数量级。初步分析认为, 与织布过程及随后的织物热定型有关。

关键词 PET 平纹织物、热定型、纤维、动态力学行为。

关于涤纶纤维受力拉伸和热处理后的动态力学行为以及它与形态结构变化和染色、吸湿等性能的关系已有较详细的研究^[1,2], 但对于织物的动态力学行为研究报道却甚少。Zorowski 及 Murayama^[3] 利用声速法测定无纺布的动态模量, 提出一个力学模型^[4]。Blyth 及 Postic^[5] 测定了平纹布的动态模量。

织物热定型对于织物的染色、吸湿、尺寸稳定性乃至手感、风格等至关重要。为此本文测定了涤纶长丝织成的平纹布在不同温度下热定型后的布样及其经、纬向纤维的动态力学-温度谱图。结果发现, 与未经织布的成品纤维在相同条件下热定型的动态力学谱截然不同。

实 验 部 分

1. 制样.

采用西德的涤纶长丝 76d-Tex/24, 织成平纹布(经向 35.6 根/cm, 纬向 35 根/cm), 经、纬向纤维都未加捻。织后在沸水中脱浆, 干燥后在针板式定型机上在不同温度下(120℃, 150℃, 180℃, 200℃, 220℃, 240℃)定型, 定型时间为 120 秒, 定型后的布样及布样经、纬纱拆开分别测试。

2. 动态力学-温度谱的测定.

在 Rheovibron DDV-II-EA 型粘弹仪上进行。频率为 11Hz 及 110Hz, 温度: 室温至 250℃, 升温速度 2℃/min, 样品截面: 先测一根纤维直径的平均值, 求出一根纤维的截面再乘以总根数。样品长度 1—1.4cm。试样测试以第一次为准。重复试验三次以上。

* 1985 年 1 月 8 日收到。

3. 结晶度.

用密度梯度管测定纤维的密度, 正庚烷-四氯化碳配制比重液, 测定温度 $20.05 \pm 0.04^\circ\text{C}$. 结晶度计算公式为: $X_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$ 式中 ρ : 试样密度, $\rho_c = 1.455\text{g/cm}^3$, $\rho_a = 1.355\text{g/cm}^3$.

4. 双折射测定.

在 Opton 偏光显微镜上用补偿法测定.

5. X-光衍射图像.

把纤维绕在特制纤维架上, 用苏制平板像机拍摄“纤维图”. 显影 6min 定影 20 分.

结果与讨论

1. PET 成品纤维及其平纹布与布的纤维样的动态力学-温度谱的比较

从图 1 中看出: 1. 在室温下, 织物的复模量 $[E]$ 比原成品纤维的 $[E]$ 约低一个数量级. 并且布及其纤维样的 $[E]-T$ 曲线与成品纤维截然不同: 在 $[E]-T$ 曲线上出现峰形. 这显然与织布过程密切相关. 由于织布过程中纤维经受相当大的拉力、剪切力以及冲击力的作用, 使纤维内部分子间束缚分子断裂一些, 原纤产生滑移, 纤维表面也受损伤, 这样在纤维内部产生相当大的内应力集中, 同时纤维发生以弯曲形变为主的形变^[6], 因而使 $[E]$ 下降, 在粘弹测试过程中, 随着测试温度的升高, 弯曲变形的纤维开始伸直, 造成应变硬化, 使 $[E]$ 升高, 当测试温度超过纤维的粘弹转变区后, $[E]$ 又复下降, 因而在 $[E]-T$ 曲线上出现峰形. 由此可见, 这种奇特的 $[E]$ 峰是纤维在织布过程中所受力历史的一种反映. 2. 布及其纤维样的动态力学-温度谱作比较, 可以看到由于编织及丝间摩擦的影响^[4], 在 $[E]-T$ 曲线上, 布的 $[E]$ 峰值减少(峰位几乎不变), 峰形变宽. 为了排除编织与丝间摩擦对谱图信息的干扰, 采用布的纤维样来研究织物热定型后的粘弹行为.

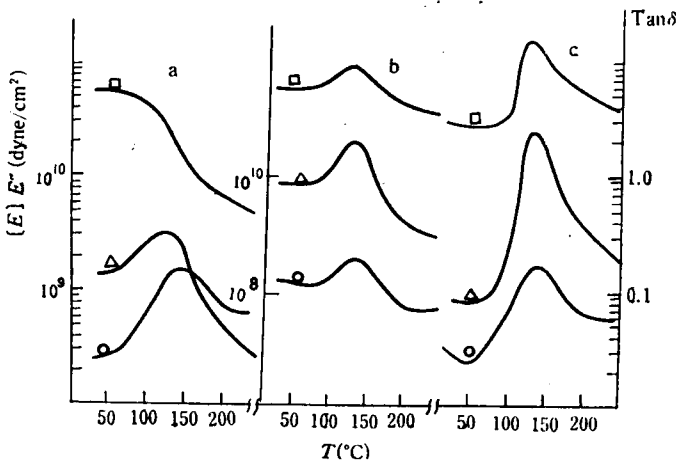


图 1 PET 成品纤维(a)与未经热定型的布样(b)(纬向), 布的纬向纤维样(c)的动态力学-温度谱

□ $[E]-T$; $\Delta E''-T$; $\circ \text{Tan}\delta-T$

2. PET 平纹布在不同温度下热定型后其纤维样的动态力学行为

下面着重讨论织物热定型后纬向纤维样品的动态力学行为。有关数据列于表 1, 现分别加以分析讨论。

表 1 纬向纤维的动态力学数据

样品号	热定型 T(°C)	$[E]_{\max} \times 10^{-10}$ (dyne/cm ²)	E_1''		E_2''		Tan δ	
			$E_{1\max}'' \times 10^{-9}$ (dyne/cm ²)	$T_{E_{1\max}''}$	$E_{2\max}'' \times 10^{-8}$ (dyne/cm ²)	$T_{E_{2\max}''}$	Tan δ_{\max}	$T_{\text{Tan } \delta_{\max}}$
1#	/*	1.69	2.74	132.8	/	/	0.179	135.4
2#	120°C	1.28	2.23	137.8	/	/	0.176	137.1
3#	150°C	0.739	0.715	132.7	9.97	154.5	0.167	141.7
4#	180°C	0.481	0.574	130.7	3.51	202.7	0.152	137.7
5#	200°C	0.425	0.601	125.3	2.54	229.3	0.156	135.7
6#	220°C	0.381	0.865	122.6	2.11	240.6	0.159	133.6
7#	240°C	/	0.938	118.8	/	/	0.161	132.1

* 未定型布样经沸水处理近似于 100°C 定型, 频率 11Hz。

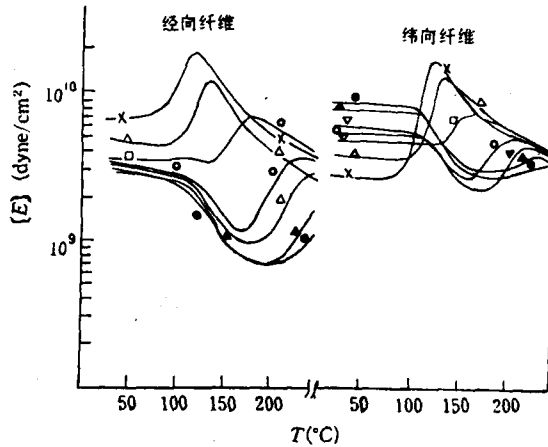


图 2 经向、纬向纤维的 $[E]-T$ 曲线

定型温度: X: 未定型, Δ : 120°C, \square : 150°C, \circ : 180°C, ∇ : 200°C, \blacktriangle : 220°C, \bullet : 240°C

1. $[E]-T$ 曲线

从 $[E]-T$ 曲线看出下列事实: (1) 未经热定型的参比样 $[E]_{\max}$ 值最大, 随着热定型温度升高 $[E]_{\max}$ 值逐渐下降, 同时峰位向高温移动, 高温热定型时 $[E]-T$ 曲线上无峰值。(2) 未经热定型样品及定型温度低于原成品纤维的粘弹转变温度 T_g 的样品, $[E]$ 峰形掩盖了原纤维的粘弹转变区, 150°C 定型(比 T_g 稍高)开始出现粘弹转变区, 定型温度越高转变区越明显。 $[E]$ 峰总是出现在高于定型温度的测试温度范围。(3) 不同热定型温度的经、纬向纤维的 $[E]-T$ 曲线变化规律相似, 所不同的是经向纤维样品的 $[E]_{\max}$ 随定型温度升高而减小, 而纬向纤维恰好相反, 这是由于在针板定型机上定型时处于紧张定型状态。

PET 成品纤维经织布后出现 $[E]$ 峰与织布过程的力历史密切相关。 织物在不同温

度下进行热定型后,随着定型温度的升高,样品的 $[E]_{\max}$ 值单调下降,峰位移向高温。这可能是由于纤维在织布过程中产生的内应力,在织物热定型时得到松弛的结果。未定型的样品中内应力几乎完全未消除,因此 $[E]_{\max}$ 最大,120°C 定型的样品内应力消除了一小部份,在 $[E]-T$ 曲线上反映出残存内应力的作用, $[E]_{\max}$ 比未定型样品要低,热定型温度越高,内应力越加松弛,样品中残存内应力也越少。但是,即使在 240°C 定型,内应力也没有完全松弛,因而在 $[E]-T$ 曲线右端,曲线仍有向上的趋势。

对纬向纤维样(定长热定型)的动态力学数据(见表 1)进行了分析,以 $[E]_{\max}$ 值对热定型温度作图(见图 3),曲线呈指数形式下降。再以 $\log [E]_{\max}$ 对 $1/T_{\text{定型}}$ 作图得一直线其回归方程为

$$\log \{ [E]_{\max} \times 10^{-10} \} = -2.537 + 10.285 \times 10^3 \times 1/T(^{\circ}\text{K}) \quad (1)$$

如果把未定型样品作为参比样,它的 $[E]_{\max}$ 作为参比值 $[E_{\max}]_K$, 而以 $\log \frac{[E_{\max}]_K}{[E_{\max}]_{T_{\text{定型}}}}$ 对 $1/T_{\text{定型}}$ 作图也得一直线,其回归方程为

$$\log \frac{[E_{\max}]_K}{[E_{\max}]_{T_{\text{定型}}}} = 2.78 - 1.035 \times 10^3 \times \frac{1}{T(^{\circ}\text{K})} \quad (2)$$

(1)、(2)回归方程的相关系数分别为 98.95% 和 98.1%, 结果表明与一些半结晶高聚物应力松弛模量与温度的关系相一致^[7]。因此,可以认为 $[E]-T$ 曲线上出现的 $[E]$ 峰是热定型后织物中纤维残存内应力的衡量。(1)式是残存内应力与定型温度的关系式。(2)式表示热定型时内应力松弛与温度的关系式。

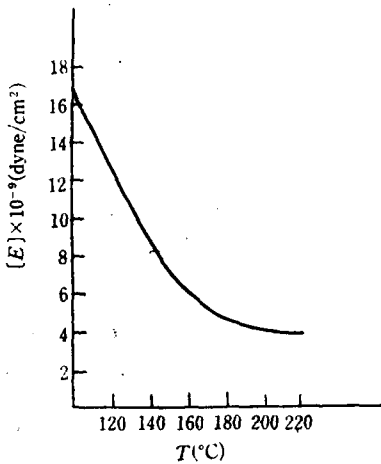


图 3 纬向纤维 $[E]_{\max}$ 值与定型温度的关系

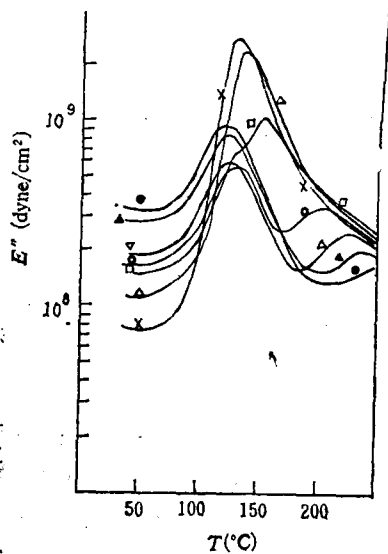


图 4 纬向纤维 $E''-T$ 曲线

2. $E''-T$ 曲线及 $\text{Tan}\delta-T$ 曲线

热定型温度高于 150°C 时,开始有粘弹转变区,与 $[E]-T$ 曲线上的拐点相对应,在 $E''-T$ 曲线(图 4)上出现双峰(150°C 定型只看到峰肩)。热定型温度越高,双峰越加分开, $E''_{1\max}$ 向低温移动, $E''_{2\max}$ 向高温移动。

由于 $\text{Tan}\delta = E''/E' \approx E''/[E]$, 从 $[E]-T$ 及 $E''-T$ 曲线看出, 在高于热定型温度时, 它们的变化规律一致, 因而在 $\text{Tan}\delta-T$ 曲线上(图 5) 并无明显的双峰。

从表 1 中看出 $E''_{1\max}$, $\text{Tan}\delta_{\max}$ 峰位随热定型温度升高先向高温移动而后又向低温移动, 这与文献[1,2]报道一致。

将 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 对热定型温度作图(图 6) 可以看到曲线形状与 Dumbleton 等^[3]所做上染率-热定型温度曲线十分相似, 在 180°C 附近出现最低值。

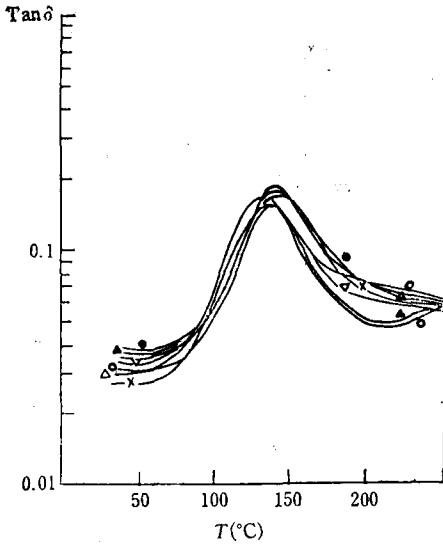


图 5 纬向纤维的 $\text{Tan}\delta-T$ 曲线

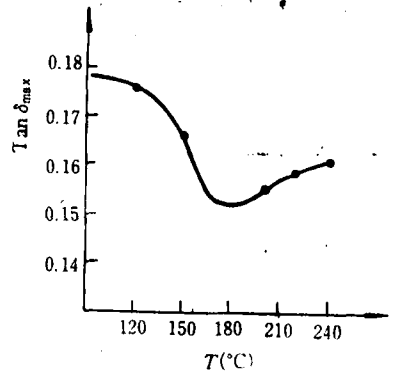


图 6 纬向纤维的 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 与定型温度的关系

以上事实说明 $E''_{1\max}$ 或 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 相当于 PET 纤维的 α 转变, 它与非晶区的链段运动直接相关。

利用不同频率 (11HZ、110HZ) 的数据, 根据 Arrhenius 公式计算了松弛转变活化能, $E''_{2\max}$ 的活化能比 $E''_{1\max}$ 高出半个数量级。因此 $E''_{2\max}$ 可能归因于晶区某种结构单元的松弛。这方面有待进一步的研究。

3. 织物定型与纤维定型后的动态力学行为的比较。

把未定型的布样拆开, 将布的纤维样在松弛状态下于 150°C 及 200°C 定型 120 秒, 测得结果如图 7, 从图 7 看出在 $[E]-T$ 曲线上无明显峰位, $E''-T$ 曲线上也无双峰, 这是因为布的纤维在完全松弛状态下, 在相同温度下热定型, 可以消除经织布产生的内应力和变形的结果。

这说明织物定型由于编织及张力的影响, 即使在相同条件下热定型, 内应力也得不到完全松弛。业已

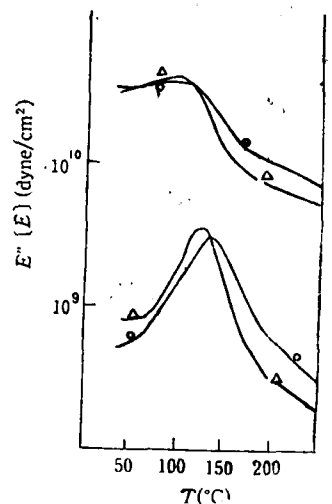


图 7 未定型布样纬向纤维在不同温度松弛热定型后的动态力学谱。

○150°C; △200°C

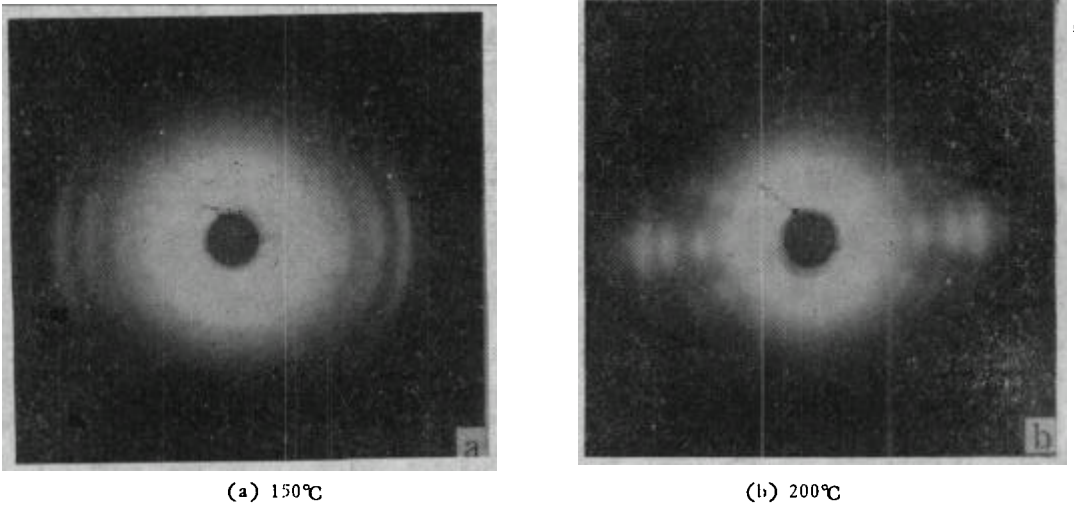


图 8 不同温度定型纬向纤维的 X 光衍射图像

表 2 样品的结构参数及 α -松弛活化能

样品号	热定型 T(°C)	结晶度 X(%)	双折射 Δn	$\Delta H_{E''_{1max}} \times 10^{-4}$ (Cal/mol)	$\Delta H_{E''_{2max}} \times 10^{-4}$ (Cal/mol)
1#	/	27.95	0.1591	15.06	/
2#	120°C	32.2	0.1509	31.55	/
3#	150°C	35	0.1551	/	39.1
4#	180°C	42	0.1567	15.36	60.2
5#	200°C	46.5	0.1606	14.91	57.21
6#	220°C	51.8	0.1592	16.58	81.7
7#	240°C	54.5	0.1600	18.45	/

证实^[9], 在定长或张力下热定型双折射保持不变或有所增加。双折射数据(表 2)在高温热定型时 Δn 增高。以 150°C、200°C 定型样品的 X 光衍射图像作对比, 从衍射弧形分布也可以看出: 150°C 定型晶区解取向十分明显, 而 200°C 定型晶区取向又增加。

以上事实说明 $[E]-T$ 曲线上的 $[E]$ 峰以及 $E''-T$ 曲线上的 E''_{2max} 与织布过程及随后的织物定型密切相关。已着手作进一步的研究。

致谢 本文得到汪进先副教授的帮助, 承蒙钱元教授的审阅并提出宝贵的意见。在此表示深切谢意。

参 考 文 献

- [1] Murayama, T., "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material," Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1978, p. 67—80; 202—214.
- [2] Gupta, V. B. and Satish Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 1865.
- [3] Zorowski, C. F. and Murayama, T., *Text. Res. J.*, **1967**, 37, 852.
- [4] Murayama, T., "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1978, p. 106—109.
- [5] Blyth, G. and Postie, R., *Text. Res. J.*, **1979**, 49, 601.

- [6] 篠原昭, 纖維工学, 1970, 23(1), 98.
- [7] Van Krevelen, D. W., "Properties of Polymers," Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1976, p. 293.
- [8] Dumbleton, J. H., Bell, J. P. and Murayama, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 2491.
- [9] Ziabicki, A., "Fundamentals of Fibre Formation," John Wiley and Sons London New York, 1976, p. 462.

THE DYNAMIC MECHANICAL BEHAVIOR OF PET FABRICS AFTER HEAT-SETTING

Qi Lu and CAO Zhenlin
(*Tianjin Textile Engineering Institute*)

ABSTRACT

After heat-setting of PET woven fabric at different temperature, the dynamic mechanical properties of fabric sample and its warp- and weft yarns have been measured by means of Rheovibron DDV-II-EA Dynamic Viscoelastometer.

It was found that the dynamic mechanics-temperature spectra of fabric and its yarns were completely different from that of original fibers. On the $[E]-T$ curves exhibited $[E]$ peak, the $[E]_{\max}$ value exponentially decreased with increasing of heat-setting temperature and the position of $[E]_{\max}$ shifted towards higher temperature. At the same time, on the $E''-T$ curves appeared double loss-modulus peak. The activation energy difference of corresponding relaxation transition was up to half order of magnitude.

A tentative analyse has been made to explain above mentioned phenomena. It was considered that such phenomena were directly related to the weaving process and the condition of heat-setting.

Key words PET Woven Fabric, Heat-Setting, Fibers, Dynamic Mechanical Behavior