

热处理过程中聚酯长丝的形态变化*

胡恒亮 穆祥祺 刘健全

(天津纺织工学院, 天津)

摘 要

在自制的红外三因素处理机上^[1], 用红外加热在定张力下对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)成品长丝进行热处理(二次定型)。用X-光衍射(WAXS)、X-光小角散射(SAXS)、红外光谱(IR)和双折射方法, 测定样品的热收缩、结晶度、晶粒尺寸和取向、非晶取向、长周期和链折叠带强度。所得形态参数的变化表明, 处理温度在200℃以上时, 张力不再阻碍链折叠。不同定张力样品的形态研究表明, 存在阻碍链折叠的某个张力转折值。本文条件下, 这个张力值为 $f_{critical} = 0.066\text{g/dtex}$ 。张力大于此值, 链折叠过程受阻。

成品PET纤维及其织物的二次定型, 对最终产品的回缩、手感和染色等服用性能有重要影响^[2,3]。处理过程的三因素是温度、外加张力和时间。已有使用热风或液浴加热^[2]。本文采用红外加热的恒定外张力方式, 以利揭示处理过程的形态变化。为使样品达到平衡状态, 许多工作用分钟以上时间^[4]。为模拟生产工艺, 我们用20秒钟。

实 验 部 分

样品

西德成品长丝, 76dtex, 24根, 无加捻(76/24/0)。三因素处理机^[1]的加热内腔为圆柱体, 两个焦点处, 分别设置红外加热直棒和被处理的长丝。抛光铝内壁具有红外反射能力, 突出加热的红外辐射。处理后样品在室温下自然冷却。

把样品按改变因素分为两组, 处理条件列于表1。外张力 f 表示在76dtex复丝上所加张力的克重, $f = 2, 5, 10$ 和 20g , 分别相当每分特张力值 $0.026, 0.066, 0.132$ 和 0.263g/dtex 。0*样品是未处理的长丝。

收缩率和双折射

测量纤维在处理前(L_0)和处理后(L)的自由伸直长度。由

$$S(\%) = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100\%$$

S 为收缩率, L_0 和 L 均为5次取样的平均长度值。

在XPT-6偏光显微镜上, 用色那蒙补偿法测定纤维的双折射 Δn , 所用 Δn 均为10

* 1984年7月12日收到。

表 1 样品的处理条件

样 品	组别	I				II				
	序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
处理温度 $T_d(^{\circ}\text{C})$		160	180	200	220	200	200	200	200	200
外张力 $f(\text{g})$		20	20	20	20	0	2	5	10	20

次取样读数的平均值。

晶粒尺寸

轴向晶粒尺寸 将长丝水平平行排列在 Rigaku $D/\text{max-r A}$ 衍射仪的平板样架上。CuK $_{\alpha}$ 、Ni 滤波。测得 $2\theta = 40.5^{\circ} - 45^{\circ}$ 的对称透射步进扫描谱, 计数统计误差小于 1%。扣除背景, 得到 $\bar{1}05$ 衍射峰的峰位 $2\theta_{(105)}$ 和半高宽 β_{0b} , 用六次甲基四胺标样求得仪器加宽 β_0 。用高斯近似 $\beta_{(105)}^2 = \beta_{0b}^2 - \beta_0^2$ 求得纯样品加宽贡献 $\beta_{(105)}$ 。以 Scherrer 公式

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta \quad (1)$$

求得 $[\bar{1}05]$ 方向晶粒尺寸 $D_{(105)}$ 。其中 $k = 0.89$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 。可以近似地把 $D_{(105)}$ 当作轴向晶粒尺寸的平均度量。

径向晶粒尺寸 将长丝垂直平行排列在平板样架上。测得 $2\theta = 10^{\circ} - 40^{\circ}$ 的对称反射步进扫描谱, 称为赤道谱。扣除空气散射, 进行偏振因子和康普顿散射校正, 并完成谱图间的归一。对校正后强度 I_{eq} 在 NOVA 4/C 计算机上用 Fortran IV 最小二乘法计算程序进行分峰拟合。三个晶峰 010 、 $\bar{1}10$ 、 100 和非晶弥散晕, 均用 Gauss-Cauchy 组合系数进行峰形描述。由此得出峰位 $2\theta_{(hkl)}$ 、半高宽 $\beta_{(hkl)}$ 和非晶散射贡献曲线 $A(2\theta)$ 。由方程(1), 求得晶粒尺寸 $D_{(010)}$ 和 $D_{(100)}$ 。

结晶度

按照适用于成品纤维的 X-光结晶度测定的实用方法^[5], 将剪切后的纤维“粉末”样品, 用赤道谱测定同样条件和校正, 得到衍射的“粉末”谱 I_{pd} 。对 PET 样品衍射谱的实际分析表明, 可以假定 2θ 在 14° 以下粉末谱的强度完全是非晶散射。并且可以认为, 就成品纤维而言, 同一样品的粉末谱中非晶贡献与赤道谱中非晶贡献只差一个因子 k 。令 $I_{pd}(14^{\circ}) = k \cdot A(14^{\circ})$, 求出 k 值, 则 $k \cdot A(2\theta)$ 就是粉末谱上的非晶贡献。由峰面积定义结晶度:

$$x_c = \frac{\int_{10^{\circ}}^{40^{\circ}} I_{pd}(2\theta)d(2\theta) - k \int_{10^{\circ}}^{40^{\circ}} A(2\theta)d(2\theta)}{\int_{10^{\circ}}^{40^{\circ}} I_{pd}(2\theta)d(2\theta)} \quad (2)$$

取向

晶区取向 收集 $\bar{1}05$ 衍射点的方位扫描谱。进行双等高斯峰的计算机拟合, 获得两峰位的分离角 $2\phi_0$ 和各峰的半高宽 2α 。Hermans 晶区取向因子 $f_c = 1/2(3\overline{\cos^2\xi} - 1)$, 其中 $\overline{\cos^2\xi} = \overline{\cos^2\varphi}/\overline{\cos^2\gamma}$ 。 γ 是 $[\bar{1}05]$ 方向与晶胞 c 轴的交角, 近似取为 10° 。而

$$\overline{\cos^2 \phi} = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

ϕ 是从子午方向起算的方位角。 $I(\phi)$ 为分峰后单个高斯峰的强度分布。

非晶取向 对成品纤维, 从公式

$$\Delta n = x_c f_c \Delta n_c^\circ + (1 - x_c) f_a \Delta n_a^\circ$$

由双折射 Δn , 晶区取向 f_c 和结晶度 x_c 可以求得非晶取向因子 f_a 。其中 Δn_c° 和 Δn_a° 分别为完全取向的晶区和非晶区的本征双折射。取值为 $\Delta n_c^\circ = 0.290$, $\Delta n_a^\circ = 0.200^{[6]}$ 。

长周期和非晶轴向尺寸

在 Rigaku E5 型四狭缝小角散射仪上放置水平平行排列的长丝样品。步进扫描后, 扣除空气散射, 进行平滑化数据整理。从校正后谱图的极大值位置, 由 Bragg 公式, 求得长周期 d 。

若成品长丝热处理后胀从微纤的晶区—非晶区轴向交替模型, 则沿纤维轴向的非晶尺寸 l 近似为 $l = d - D_{(100)}$

红外光谱

纤维剪切后与 KBr 粉末混匀、压片, 挑选均匀透明的在 Dye Unicam SP2000 红外光谱仪上进行测定。 988cm^{-1} 带表征高度规则折叠构象引起的振动, 它不包括无规折叠构象的贡献。 973cm^{-1} 带表征 PET 分子中氧化乙烯部分的反式构象, 它在晶区和非晶区中均可以存在。 896cm^{-1} 带表征聚合物的左右式构象, 它只能出现在非晶区和分子折叠部分^[7]。

定型有效温度

在 P-E DSC-2C 差示扫描量热仪上取 10mg 左右, 剪切长度 1—2mm 的纤维样品, 在 N_2 气氛中, 以加热速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定 DSC 曲线。由此求得主熔峰前的定型有效温度 $T_{eff}^{[8]}$ 。

结 果 与 讨 论

处理温度对结构形态的影响

第 1 组样品的各项测定结果列于表 2。所列晶粒平均体积 V 是同一样品的表中三个晶粒尺寸的乘积。 X_c/V 表征同体积样品中晶粒数目的相对度量, 称它为晶粒数指数。图 1 是三个形态参数对 T_d 的关系。讨论 T_d 变化对晶区形态的影响。油浴中松弛和定长处理的 PET 长丝, 松弛时结晶度随 T_d 而增加的幅度较大, 定长时增加较小^[4]。图 1 中 $T_d \leq 200^\circ\text{C}$ 时, X_c 有相反的减小趋势。Staton^[7]等指出, T_d 低于 220°C 时, 张力可以阻碍链折叠, 其红外 988cm^{-1} 强度对 T_d 关系图中, 定张力曲线和松弛曲线分布在定长曲线的两侧, 且定张力强度小于松弛和定长。由于 988cm^{-1} 带与结晶过程相伴, 本文又加了较大定张力, 则可以理解这个减小趋势。定长处理过程中张力变化, 张力较小时, 仍可产生部分链折叠。 T_d 上升, 链折叠愈多^[2], 则 X_c 随 T_d 增加。定张力时, 张力始终阻碍折叠, 张力较大时, 可能阻止大部分折叠的产生、而 T_d 愈高, 微晶熔融愈多, 则 X_c 反而减少。由

表 2 改变处理温度 T_a 引起的结构参数变化

样品序号		0	1	2	3	4
处理温度 $T_a(^{\circ}\text{C})$		—	160	180	200	220
收缩率 $S(\%)$		0.00	0.38	0.96	0.15	0.03
双折射 Δn		0.264	0.246	0.238	0.229	0.235
晶粒尺寸 ($\text{\AA}$)	轴向	47.5	52.1	51.2	50.8	49.9
	(010)方向	31.6	40.3	43.2	52.2	50.2
	(100)方向	27.0	30.2	31.1	33.7	35.8
晶粒体积 $V(10\text{\AA})^3$		40.6	63.3	68.7	89.4	89.7
结晶度 $X_c(\%)$		57.5	67.0	58.5	49.1	60.8
晶粒数指数 X_c/V		1.42	1.06	0.85	0.55	0.68
晶区取向因子 f_c		0.9895	0.9917	0.9912	0.9891	0.9869
非晶取向因子 f_a		~ 1.000	0.807	0.841	0.865	0.778
长周期 $d(\text{\AA})$		—	127.8	126.0	124.2	126.9
非晶轴向尺寸 $l(\text{\AA})$		—	75.7	74.8	73.4	77.0
有效温度 $T_{eff}(^{\circ}\text{C})$		—	119	140	148	158

表 3 改变定张力 f 引起的结构参数变化

样品序号		5	6	7	8	9
外张力 $f(\text{g})$		0	2	5	10	20
收缩率 $S(\%)$		8.74	5.59	2.86	1.40	0.15
双折射 Δn		0.188	0.202	0.218	0.229	0.230
晶粒尺寸 ($\text{\AA}$)	轴 向	56.2	55.0	54.8	52.5	50.8
	(010)方向	51.9	50.6	44.8	47.0	52.2
	(100)方向	35.1	34.7	34.2	34.3	33.7
晶粒体积 $V(10\text{\AA})^3$		102.4	96.5	84.0	84.5	89.4
结晶度 $X_c(\%)$		50.5	56.7	69.8	53.1	49.1
晶粒数指数 X_c/V		0.49	0.59	0.83	0.63	0.55
晶区取向因子 f_c		0.9794	0.9868	0.9853	0.9849	0.9891
非晶取向因子 f_a		0.449	0.459	0.306	0.824	0.866
长周期 $d(\text{\AA})$		117.6	119.2	120.8	122.5	124.2
非晶轴向尺寸 $l(\text{\AA})$		61.4	64.2	66.1	70.0	73.4
有效温度 $T_{eff}(^{\circ}\text{C})$		154	152	150	149	148

此也可以理解 $T_a \leq 200^{\circ}\text{C}$ 时, 晶粒平均体积 V 随 T_a 而增大, 晶粒数指数 X_c/V 随之减少的规律。自然, 对成品长丝中已存在的取向诱发晶核可能向周围近于平行取向的分子链继续生长, 也是 V 上升的原因之一, 因为 V 增大的主要贡献是 $D_{(010)}$ 。这与图 2 中红外 988cm^{-1} 带在 200°C 以下不能显现, 而 973cm^{-1} 带随 T_a 上升反而稍有增强是一致的。

大张力有利于阻止非晶的解取向^[9], 由此可理解表 2 中收缩率 s 均小于 1% 的实验事实。这也与图 2 中 $T_a \leq 200^{\circ}\text{C}$, 表征非晶中各向同性松弛成分的 896cm^{-1} 随 T_a 上升略有减少的规律一致。图 3 是与非晶有关的形态参数对 T_a 关系图。油浴时, 松弛的 f_a 随

T_d 上升而减小, 定长 f_d 减小幅度较小^[4]。类似理由, 可以理解图 3 中较大定张力时, f_d 随 T_d 而增大的行为。 $T_d \leq 200^\circ\text{C}$ 时, 长周期与非晶轴向尺寸均稍有下降。 $D(\bar{1}05)$ 也稍下降。 这与通常松弛退火时, 长周期和片晶厚度均随 T_d 而增大的规律^[10]相反, 再次体现张力对折叠的阻碍。

当 $T_d = 220^\circ\text{C}$ 时, 张力不再阻碍折叠^[7], 上述各图中 988cm^{-1} 出现, x_c 增大, V 和 x_c/V 也因此增大。 非晶取向 f_d 减小, 长周期和非晶轴向尺寸有所增大。 其形态变化规律与通常松

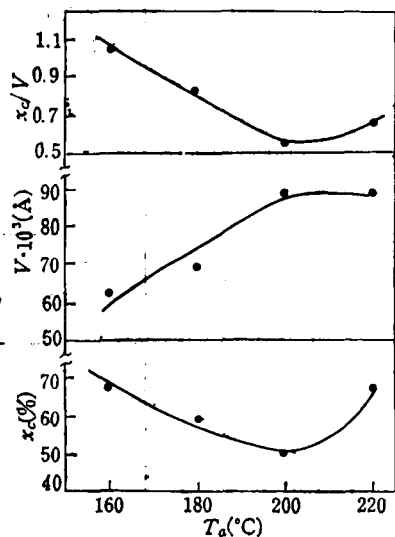


图1 热处理温度 T_d 对结晶度 x_c , 晶粒体积 V 和晶粒数指数 x_c/V 的影响

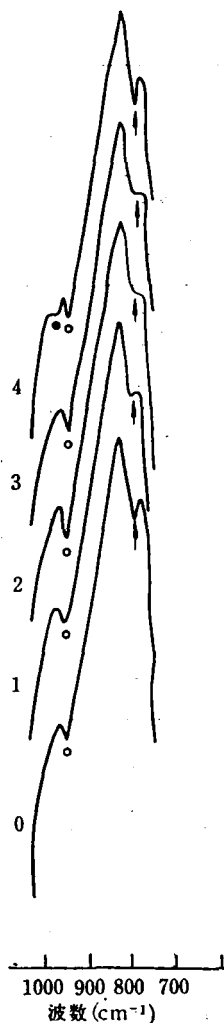


图2 PET长丝在不同退火温度时的红外吸收谱
旁边数字为样品号

弛条件下类同。亦即, 在较大张力时, 本文结果仍显示 Stutton^[7] 提出的链折叠转折温度。

定张力变化对结构形态的影响

表 3 是第 II 组样品的各项测定结果。图 4 是三项与晶区有关参数对张力 f 的关系。图 5 是相应的红外吸收峰。 x_c 、 V 和 x_c/V 在外张力 $f = 5\text{g}$ (即 0.066g/dtex) 附近表现极值行为。它表明 200°C 、20 秒红外热处理条件下, 存在张力因素的某种转折现象。张力较小时, 随着张力增大, 纤维中非晶部分的分子构象更有利于从左式转为旁式^[11]。图 5 中 973cm^{-1} 强度随 f 而增大(5—7*)样品与此相符。由于张力小, 不足以阻止“熵弹簧”引起的链折叠趋势, 5—7* 样品 988cm^{-1} 的显现和变化趋势, 可以证实这点。当 $f \leq 5\text{g}$ 时, 张力增大, 则非晶部分反式构象增多, 有利于取向诱发成核。由此, 这时的晶粒数指数

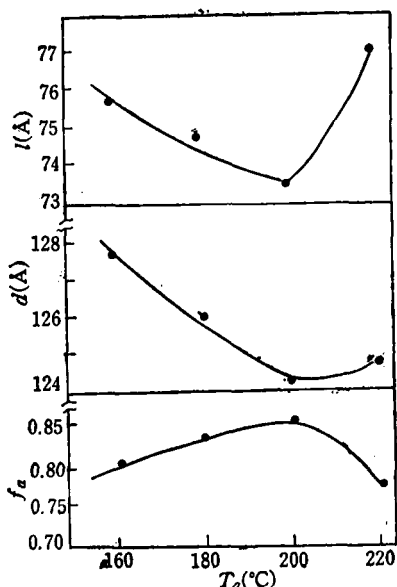


图3 热处理温度 T_d 对非晶轴向尺寸 l , 长周期 d 和非晶取向因子 f_a 的影响

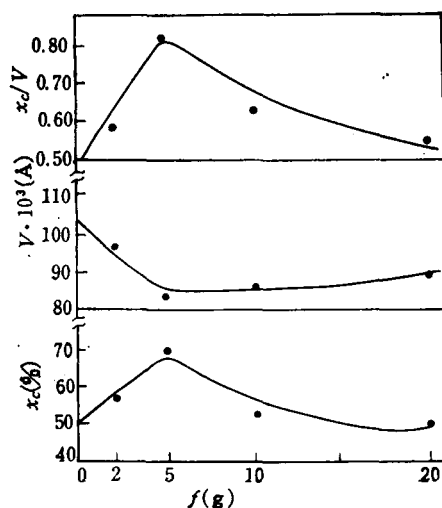


图4 定张力 f 对结晶度 x_c , 晶粒体积 V 和晶粒数指数 x_c/V 的影响

随 f 而增多。同时引起 V 下降和 x_c 上升。当张力 $f \geq 5\text{g}$ 时, 988cm^{-1} 消失, 有规折叠受阻, 当然折叠生长和折叠成核均较困难; 甚至使某些链段运动受阻而影响取向诱发成核。可能由此导致晶粒数随 f 增大而减少, V 增大和 x_c 的减小。上述行为表明, $f = 5\text{g}$ ($f_{\text{critical}} = 0.066\text{g/dtex}$) 附近可能是张力阻碍链折叠和某种链段运动的一个转折值。收缩率 S 在 $f \leq 5\text{g}$ 时, 随 f 而下降较多。当 $f \geq 5\text{g}$ 时, S 下降变小。这也体现了转折行为。

考察非晶部分形态参数变化(图6)。可以看到反常现象: $f \leq 5\text{g}$ 时, 反式构象的增

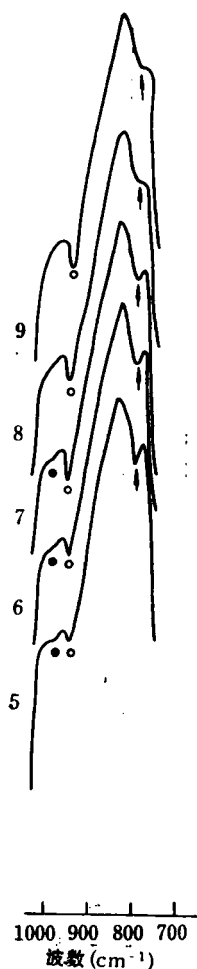


图5 PET长丝在不同定张力下的红外吸收谱
谱旁数字为样品序号

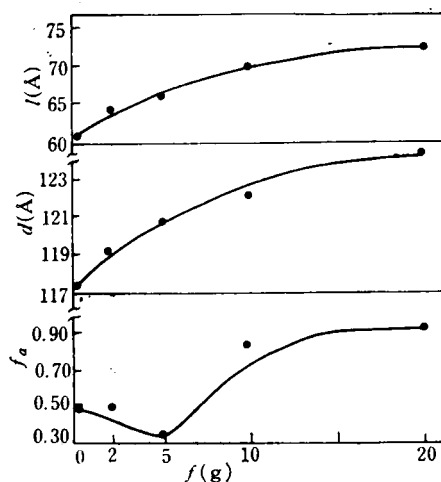


图6 定张力 f 对非晶轴向尺寸 l ,长周期 d 和非晶取向因子 f_a 的影响

多,并不引起非晶取向因子的增大,甚至在 $f = 5\text{g}$ 附近, f_a 出现极小值。我们认为;这可能是晶核数增多,非晶区分子束缚更甚,以至这些分子尽管趋于伸直,却无法近于平行排列,这种分子构象,虽属各向同性非晶部分,却对左右式构象的 896cm^{-1} 无所贡献。 $f \geq 5\text{g}$ 时,晶粒数减少,则 f_a 又迅速上升。同时非晶轴向尺寸 l 上升比长周期大,说明张力因素更影响非晶区,晶粒尺寸的 $T_{eff}^{[8]}$ 受 f 影响小;外张力高于此值时,链折叠和某些链段运动受阻。

参 考 文 献

- [1] 胡恒亮、穆祥祺、边栋材、刘建全、陶庆泰,天津纺织工学院学报,1983,(1),30.
- [2] Sttatton W. O., Synthetic Fibres: Structure and Setting, "The Setting of Fibres and Fabrics", Hearle J. W. S. and Miles L. W. C., Eds., Mellow, London, 1971.

- [3] 钱宝钧, 纺织学报, 1979, (1), 1.
- [4] Gupta V. B. and Kumar S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1865.
- [5] 贾景农、胡恒亮、穆祥祺、边栋材, 高分子学术论文报告会预印集, 1985, p. 326.
- [6] Gupta V. B. and Kumar S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, 1307.
- [7] Sttaton W. O., Koenig J. L. and Hannon M., *J. Appl. Phys.*, 1970, 41, 4290.
- [8] Berndt H. J. and Bossmann A., *Polymer*, 1976, 17, 241.
- [9] Wilson M. P. W., *Polymer*, 1974, 15, 277.
- [10] Groeninckx G. and Reynaers H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 1325.
- [11] Bonart, R. and Kolloid Z., *Z. Polym.*, 1966, 213, 1.

MORPHOLOGICAL CHANGES OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILAMENTS ON HEAT TREATMENT

HU Hengliang, MU Xiangqi and LIU Jianquan
(Tianjin College of Textile Technology, Tianjin)

ABSTRACT

Drawn commercial yarns of poly ethylene terephthalate (PET) multifilament were heat treated (secondary setting) by infra red heat source on a three-factor heat-treat equipment made by our laboratory^[1]. By means of wide-angle X-ray Diffraction (WAXS), Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) and IR Spectroscopy, heat shrinkage, crystallinity, crystallite orientation and size, non-crystalline orientation, long period and regular folded conformation band intensity of the treated yarns were measured. The change of these structural parameters showed that the tension was not able to prevent molecular chain refolding above 200°C. Under constant tension treatment a critical value of tension $f_{\text{critical}} = 0.066 \text{ g/dtex}$ was found, above which the tension will prevent chain refolding.