第五章 拉伸工艺原理

第一节 化学纤维拉伸



一、拉伸的目的和作用

1、后加工的目的和作用

通过纺丝成形的初生纤维,不论是由熔纺成形的卷绕丝,还是湿纺成形的凝固丝,它们的强力都很低,伸长大,结构不稳定,远不符合纺织加工的要求。初生纤维必须通过一系列后加工(或称后纺)工序之后,才能具有一定的物理•机械性能和稳定的结构,才能符合纺织加工的要求,并具有优良的使用性能。

在初生纤维后加工过程中,最主要的并对纤维的结构与性能影响最大的是拉伸和热定型两道工序。



2、拉伸的目的和作用

在拉伸过程,纤维的大分子链或聚集态结构单元发生舒展,大分子沿纤维轴向的取向度大大提高。在取向的同时,通常伴随着相态(密度、结晶度)的变化,分子间作用力增加,纤维承受外加张力的分子量数目增加了,从而使纤维的断裂强度显著提高,延伸度下降,耐磨性和对各种不同类型形变的疲劳强度亦明显提高。

M

二、拉伸过程的进行方式

- 1、按拉伸次数分
- 一次(段、级)拉伸:初生纤维的拉伸可一次完成;
- 两次拉伸:熔纺初生纤维的拉伸常采用两次拉伸;
- 多级拉伸:中高强纤维必须进行分段拉伸。
- 纤维的总拉伸倍数是各段拉伸倍数的乘积。
- 一般熔纺纤维的总拉伸倍数约为3.0~7.0;
- 湿纺纤维拉伸倍数可达8~12倍;
- 某些高强高模纤维,采用冻胶纺丝法,拉伸倍数达 几十到上百倍。

2、按拉伸时纤维所处的介质来分

纤维拉伸的方式,若按拉伸时纤维所处的介质来分,一般有干拉伸、蒸汽浴拉伸和湿拉伸三种。

- (1)干拉伸:是指拉伸时初生纤维处于空气包围之中,纤维与空气介质及加热之间有热量传递。通过加热使纤维的温度生高到玻璃化温度以上,促使分子链段运动,降低拉伸应力,有利于拉伸顺利进行。可分为室温拉伸(冷拉伸)和热拉伸。
- ■冷拉伸:一般适应于玻璃化温度在室温附近的初生 纤维; PA6
- ■热拉伸:适用于玻璃化温度较高、拉伸应力较大或 纤度较粗的纤维,PET, PP



- (2)蒸汽浴拉伸:是指拉伸时纤维被包围在饱和蒸汽或过热蒸汽之中,由于加热和水分子的增塑作用,使纤维的拉伸应力有较大的下降。
- (3)湿拉伸:是指拉伸时纤维被液体介质所包围,有热量传递,在成形过程中的拉伸还可能有传质过程甚至有化学反应。由于拉伸时纤维完全浸在浴液之中,纤维与介质之间的传热、传质过程进行得较快且较均匀。

液体介质: 热水、热油水



3、按拉伸装置分

■ 拉伸辊: 短纤维(五辊、七辊等)

长丝POY(高速纺)

FOY (超高速纺)

FDY (对辊)

■ 热盘: 长丝最常用

■ 热板: 某些熔纺长丝

■ 热箱:某些熔纺长丝

■ 热管: TCS工艺



4、高速纺丝

■ 近年来,采用熔法高速纺丝,卷绕丝速度在 **3500m/min**以上,有的高达**6000m/min**以上,所得的卷绕丝称为部分取向丝**(POY)**或接近于完全取向丝**(FOY)**,这些可省去后拉伸后拉伸工序,直接用于变形纱加工。还有高速纺丝拉伸联合制得的全拉伸丝**(FDY)**,可使纺丝与拉伸一步进行。实质上,高速纺丝过程中,在克服气流对丝条很大摩擦力的同时,丝条已经受了部分或充分拉伸。

M

三、拉伸过程中应力一应变性质的变化——拉伸曲线

- (一) 拉伸曲线的基本类型
- 1、拉伸过程中的基本物理量

初生纤维在拉伸过程中的力学行为强烈依赖于纤维的结构和拉伸条件。在拉伸过程中,应力和应变不断地发生变化。

(1) 工程应变或Cachy应变 对于小的伸长,通常将应变(或伸长率)定义为

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_O}$$

 $\Delta L=L-L_0$ 即拉伸后的长度L与原长 L_0 之差。称为工程应变或Cachy应变。

ŊΑ

(2)真应变或Henky应变

对于大的伸长,则采用由瞬时伸长定义的应变,称为真应变或**Henky**应变,记为: ε^H

$$\varepsilon^{H} = \int_{L_0}^{L} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln R$$

式中R为拉伸比(或拉伸倍数)。

(3)拉伸比

初生纤维的拉伸比可用连续拉伸时的拉伸速度V₂与喂丝速度V₄之比来表示,即

$$R = \frac{L}{L_0} = \frac{v_2}{v_1}$$



(4) 真实应力 σ 拉伸时的真实应力为:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

(5) 许用应力 σ_a 许用应力 σ_a则为:

$$\sigma_a = \frac{F}{A_o}$$

式中: F表示所施加的张力; A为拉伸过程中试样的真实截面积; A_0 为式样的原始截面积。



如试样体积保持不变,则 σ 和 σ a之间有下列换算关系:

$$\sigma_a = \frac{\sigma}{R} = \frac{\sigma}{1 + \varepsilon^C} \quad (根据Cachy定义得出)$$

$$\sigma = \exp(\varepsilon^H)\sigma_a$$
 (根据Hencky定义得出)

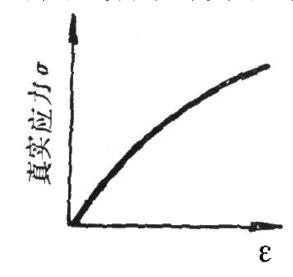
如在恒定张力**F**下进行拉伸,由于试样截面积逐渐减小,故真实应力 σ 随伸长的增大而增大,而许用应力 σ a则与**R**或 ε 无关。

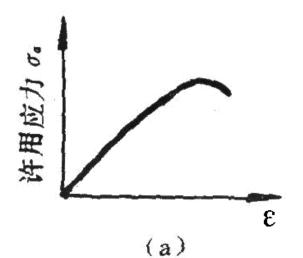
2、初生纤维拉伸曲线的基本类型

反映初生纤维拉伸时应力-应变变化的曲线称拉伸曲线。

(1) **a**型

- •曲线呈凸型,模量随着形变的发展而减小,纤维经不起拉伸。
- •随着 ε 的增大,许用应力 σ **a**增大,到 达最大值(称为屈服应力)后急速下 降,出现应力集中和细化点。因为模量 下降,纤维很快就被拉断。
- •朔料和金属材料的拉伸属于这种类型。
- •这种类型的初生纤维是不可拉伸的(拉伸时出现脆性断裂),应设法避免初生纤维出现这种应力•应变行为。

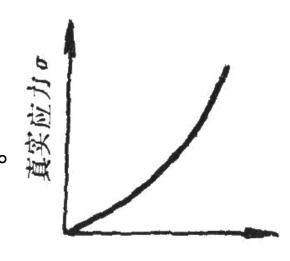


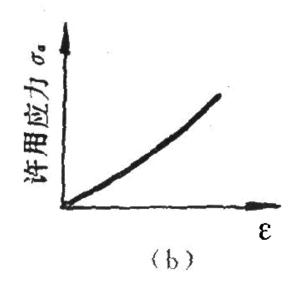


Ŋ.

(2) b型

- b型曲线呈凹型。初生纤维在拉伸时,模量随着应变的增大而增大, 纤维在拉伸过程中发生自增强作用。
- 这种拉伸不出现细化点,不会出现 应力集中,拉伸可顺利进行,是属 于均匀拉伸。
- 拉伸曲线呈这种类型的初生纤维, 其可拉伸性是好的,应创造条件使 初生纤维具备这种应力•应变曲线。
- 硫化橡胶、湿法纺丝成形的凝固丝的**S-S**曲线就是典型的曲线,由于交联键之间的大分子链,在拉伸时取向并导致结晶,因而模量增加。

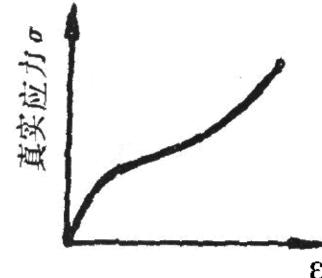


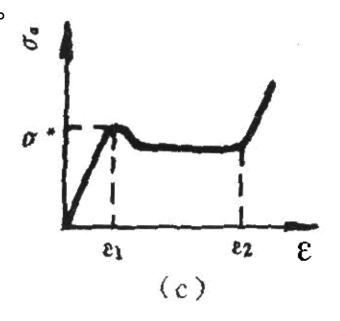


M

(3) C型

- C型曲线呈先凸后凹形,在曲线上有 屈服点,还有σa几乎不变的平台区。 在小形变区内,即 $\varepsilon < \varepsilon_1$ 时,形变 时均匀且可逆的,相当于弹性形变。 在 $ε_1 < ε < ε_2$ 区内,形变先是集中 在一个或多个细颈处,继而细颈逐步 发展, 在此区域内, 拉伸属于不均匀 拉伸,形变主要是不可逆的塑性形变。 当ε>ε₂时,形变又是均匀的,拉 伸应力逐渐增大, 形变也随之增大直 至断裂。具有型应力-应变曲线的拉 伸过程又称冷拉过程。
- 本体高聚物初生纤维,如涤纶、 锦纶和丙纶的熔纺卷绕丝,在附近拉 伸时,其应力•应变曲线基本属于C型 曲线,



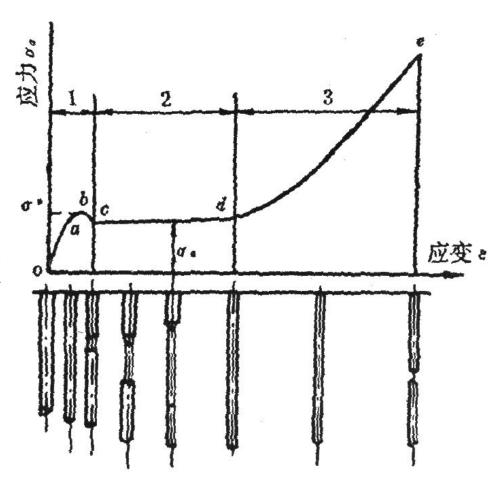


*C型曲线的特点

- (1) oa段:形变的初始阶段,为一很陡的直线段,此时发生单位形变的应力很大,即杨氏模量很大,而总的形变量很小,这时纤维的形变符合弹性定律,属于普弹形变。
- (2) ab段: 开始偏离直线, 模量下降。到b点时,应力达到 极大值。
- **b**点称为屈服点,与之对应的应力即为屈服应力 σ *。

拉伸应力应大于屈服应力,

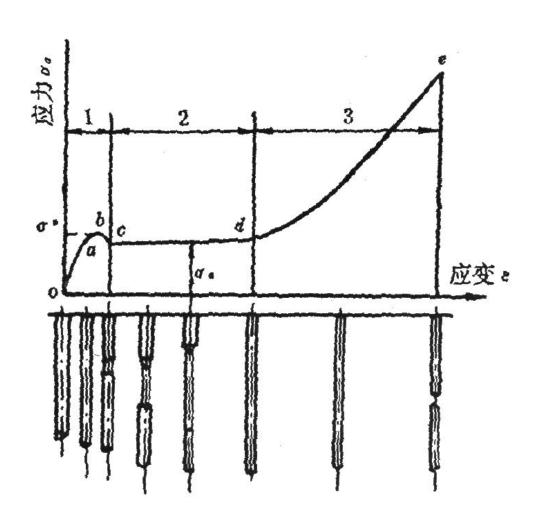
屈服应力反映了纤维的拉伸性能,屈服应力越大,纤维拉伸越困难。





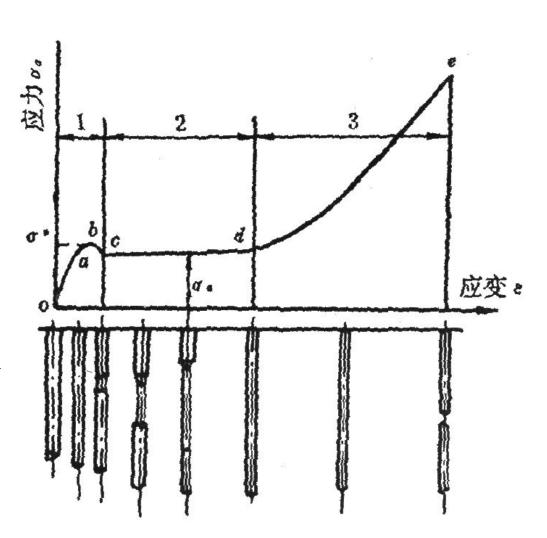
(3) bc段:应力稍有下降,纤维一处或几处出现细颈。 纤维在拉伸时放热,使纤维 发生软化,称之为应变软化 现象。

bc段是细颈发生阶段,在生产上通常所说的"拉伸点"或"拉伸区",就是指细颈产生的具体位置。控制好拉伸点或拉伸区的位置,使其固或拉伸区的位置,使其固定,是拉伸工艺中重要的条件之一。



细颈现象:初生纤维在拉伸过程中会出现一处或几处突然变细的现象。

- (4) cd段:细颈的发展阶段。此时,未拉细的部分逐渐被拉细而消失,在到达d点时,细颈发展到整根纤维。
- d点相对应的拉伸倍数称 为自然拉伸比,记为N。
- 实际拉伸倍数应大于自 然拉伸比



DA.

自然拉伸比可定义为原纤维的截面积和细颈截面积之比。根据质量守恒定律,显然有:

$$N = \frac{A_0}{A_1} = \frac{\rho_1 L_1}{\rho_0 L_0}$$

式中: ρ_0 、 ρ_1 分别为拉伸前后纤维的密度; **L1**、**L0**分别为纤维的原始长度与完全变为细颈时的长度。

由于拉伸前后纤维的密度变化不大,所以有:

$$N \approx \frac{L_1}{L_2}$$

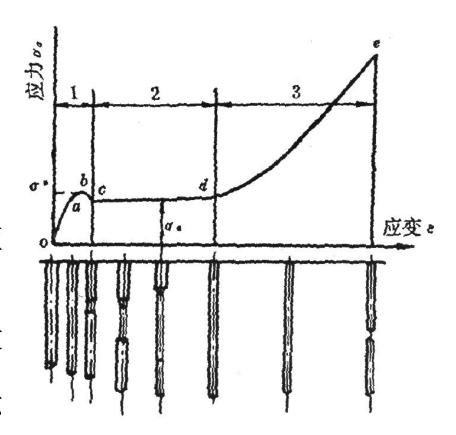
自然拉伸比是材料可拉伸性的一个重要指标。

M

(5) de段:过了d点,要使已全部变为细颈的纤维再继续被拉细,需要施以更大的应力,所以应力又上升,称为应变硬化区。

纤维形态变化表现为直径均匀 地同时变细,直至e点,拉伸应 力增加到纤维的强度极限,于 是纤维发生断裂。

- e点相对应的拉伸倍数称为最大 拉伸倍数**R**_{max}。
- e点的应力称为断裂应力(亦称断裂强度),相应的应变称为断裂伸长。

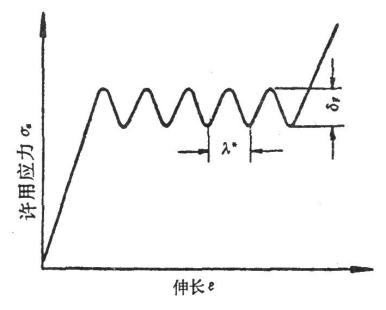


在生产工艺上,一定要控制纤维的实际拉伸倍数,使之大于自然拉伸比而小于最大拉伸比。 N<R< Rmax 拉伸应力应大于屈服应力而小于断裂应力, σ *< σ Max



(4) **d**型

在某些条件下,初生纤维拉伸时,可能伴随有张 力或应力的周期性波动,可把这种变形称为d型变 形。



拉伸张力有周期性波动的形变特性型(d型拉伸)

四、初生纤维结构对拉伸性能的影响

- (一) 熔纺初生纤维
- 1.结晶度和结晶变体的影响

随着初生纤维结晶度和结晶变体对称性及稳定性的增大,使应力•应变曲线沿着b→c→a型的方向转化,导致提高屈服应力和自然拉伸比。

聚乙烯纤维、涤纶的屈服 应力与结晶度(用密度表征) 呈线形关系。

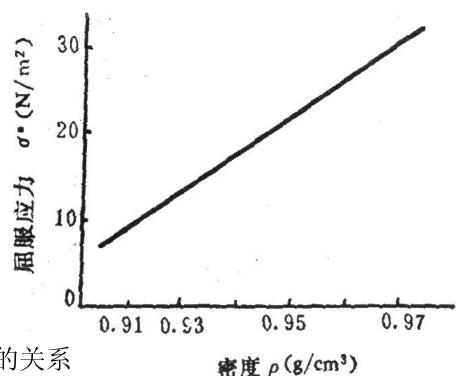
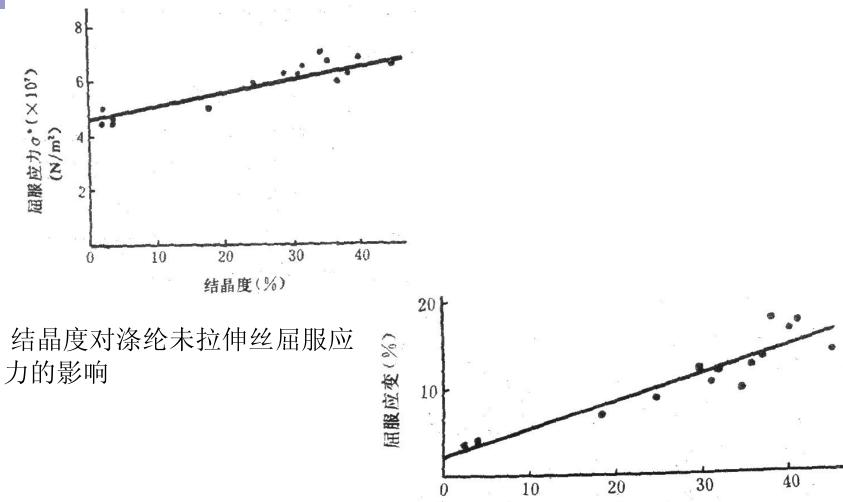


图 高密度聚乙烯的屈服应力与密度的关系



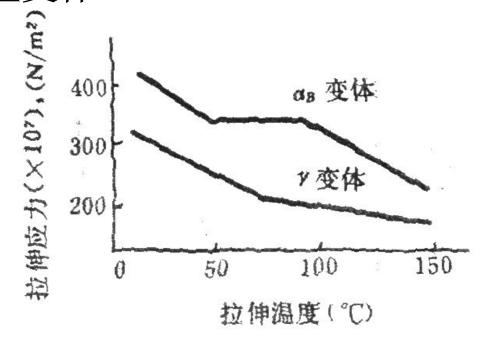


结晶度对涤纶未拉伸丝屈服应变的影响

结晶度(%)

10

锦纶6的各种结晶变体的拉伸行为是不同的。α型结晶变体的拉伸应力远较γ型变体为大。在一般纺丝成形条件下,得到的是γ变体。为了保持良好的可拉伸性,在拉伸前要防止初生纤维从变体γ转化为α型变体。



不同结晶变体的锦纶6的拉伸应力

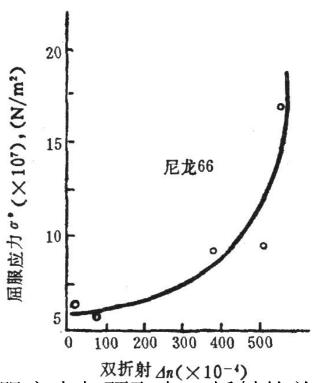


初生纤维的理想结晶结构: 结晶度尽可能小或不结晶; 结晶结构尽可能不稳定。

2. 预取向度的影响

■ 随着初生纤维预向度的增大,形变特性沿着**c→b**型的方向转化;自然拉伸比有所减少;屈服应力和初始模量都有所增大;最大拉伸倍数减小。

锦纶**66**初生纤维的预取向度增大时,其屈服应力大为提高,这种情况下,易于出现毛丝断头,给后拉伸带来困难。



锦纶66的屈服应力与预取向双折射的关系

10

■在纺丝过程中产 生的预取向对锦 纶6的拉伸行为 有显著的影响。 高预取向纤维拉 伸时,则显示均 匀拉伸形变,初 始模量明显加 大,而最大拉伸 倍数则较小。

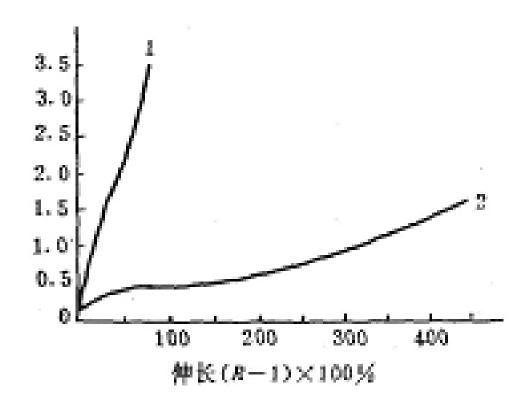
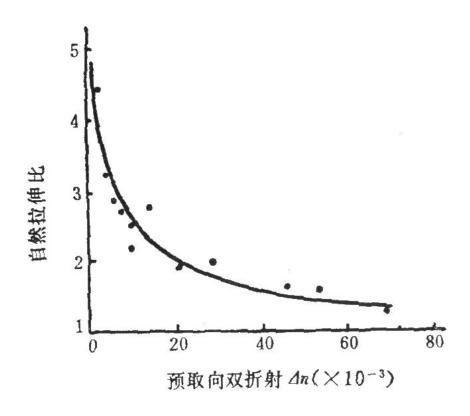


图 9-10 - 엶纶 6 初生长纤维的技体特性 1-ν_L=3800mmin。 Δπ=332×10⁻⁴ 2-ν_L=800mmin。 Δπ=161⁻⁴



涤纶初生纤维的预取向度对自然拉伸比的影响



- 总之,为了提高初生纤维的可拉伸性,使 拉伸倍率增大,拉伸顺利,并使成品纤维 强度较大,断裂伸长较小,应适当控制纺 丝条件,不要使初生纤维预取向度太高。
- 采用超高速纺丝新工艺(纺丝速度达6000 m/min以上)时,则初生纤维已接近完全取向纤维(FOY)的水平,不需要进行后拉伸。
- 但是纤维预取向度越高,纤维结构越稳定,保存时间越长。



3.初生纤维分子量的影响

- 初生纤维必须具备一定的分子量,才能经得起一定应力下的拉伸作用而不致一拉就断。
- 随着初生纤维分子量的增大,拉伸时的屈服应力有所提高;最大拉伸倍数有所下降,断裂强度则反而有所增大。
- 随着分子量的增加,大分子间的作用力加强,大分子链相互缠结程度加强,使分子间的相对滑移困难,即难以实现塑性形变。初生纤维的分子量过大,分子量如超过一定限度,反而会使纤维的可拉伸性降低。所以,不是说初生纤维的分子量越大越好。

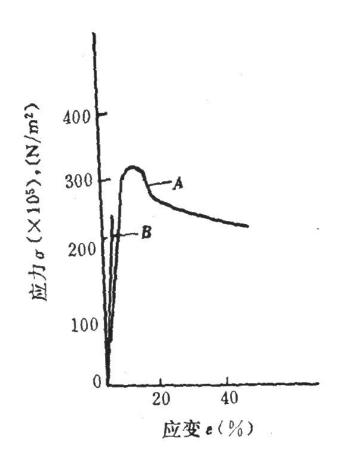


图9-12 乙烯-乙烯醇共聚物的应力-应变曲线 试样A的 $\bar{M}_n=3.04\times 10^4$,试样B的 $\bar{M}_n=1.94\times 10^4$



涤纶卷绕丝分子量和拉伸加热器温度 对最大拉伸倍数和纤维强度的影响

拉伸加热温度	最大拉伸倍数		纤维断裂强度(cN/dtex)	
(℃)	M=17500	M=22000	M=17500	M=22000
50	4.80	4.50	3.34	4.03
70	4.85	4.50	3.53	4.32
90	4.85 ^①	4.50	3.92	4.62
110	5.00	4.95	4.22	5.00
130	_	5.00*	_	5.20

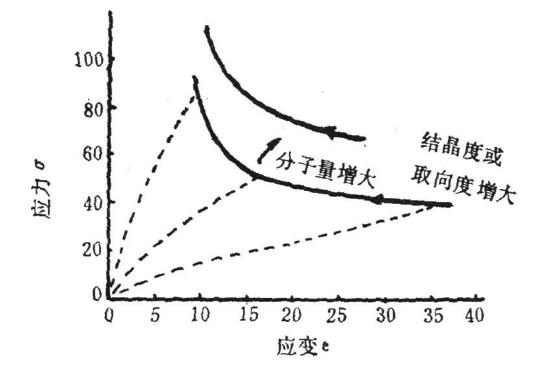
① 丝粘附在加热器上



初生纤维的结构对其拉伸应力-应变行为的影响概括

随着结晶度或取向度的增大,初始模量增大,屈服应力增大而断裂伸长则减小,断裂点的轨迹沿箭头所示的方向变化。分子量增大时,断裂功增大(韧性增大),应力-应变曲线向更高断裂强度和断裂伸

长的方向移动。





4、初生纤维的纤度

初生纤维的纤度减小,形变特性沿着c→b型的方向转化,即自然拉伸比有所减少,并转化为均匀拉伸,屈服应力和初始模量都有所增大。

因为纤维越细,比表面积越大,热交换越快,不易积聚,不易发生屈服和细颈现象。

5、其他因素

当初生纤维内包含与纤维直径大小相当的气泡和固体粒子(包含凝聚粒子、消光剂TiO2等)时,这种初生纤维就经不起拉伸作用,在较小的拉伸作用下就会发生断裂。

当初生纤维内包含水、溶剂单体等低分子物,使分子间作用力减弱——增塑作用,拉伸性能提高。

由于纺丝成形时工艺控制不当,在初生纤维内出现的不匀(三不匀)环节,亦会使纤维的拉伸性能变坏。



(二)湿纺成形的冻胶体凝固丝

■ 湿纺成形中双扩散速度越慢,纤维固化速度越慢,网络骨架越细密,冻胶中的内力也越小,拉伸性能就越好。

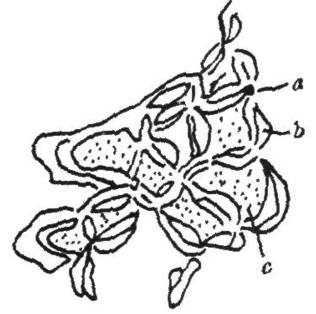


图9-14 冻胶结构示意图 a-交联点 b-溶剂化层 c-溶剂与沉淀剂



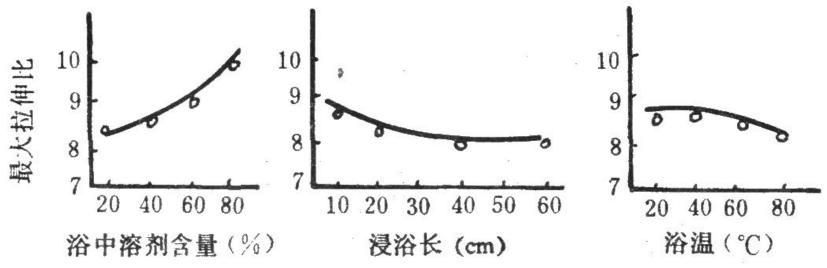


图9-15 纺丝条件对腈纶最大拉伸比影响

■ 随着纺丝浴中溶剂含量的增加,初生纤维中的溶剂含量也就增加,拉伸应力就减小,最大拉伸比则增大。纤维中溶剂含量的增大起了增塑作用,使冻胶更具有弹性和塑性。但是冻胶中溶剂含量也不是越多越好,因为溶剂太多,立体网络的交联点数目就较少,网络较弱,强度必然较低,就经不起高倍拉伸。



- ■例如,超高分子量的聚乙(M_w=1.5×10⁶~4×10⁶) 采用冻胶纺丝-热拉伸工艺制取高强高模聚 乙烯纤维。冻胶纤维的拉伸倍数均在**20**倍 以上,远远超过熔纺或湿纺纤维的拉伸倍 数,故称超拉伸。
- 在冻胶纤维拉伸过程中,影响拉伸倍数的主要因素之一是纤维内大分子链的缠结点的数目。由于溶剂存在,使冻胶纤维中链缠结交联点的数目减少,从而提高了纤维的最大拉伸倍数。

五、拉伸条件的影响

1.拉伸温度的影响

T_{拉伸}≤Tg, 拉伸曲线 呈a型 (曲线1、2、3)

T_{拉伸}≥Tg, 拉伸曲线 呈C型 (曲线4、5、6)

T_{拉伸}>Tg, 拉伸曲线近似b型 (曲线7、8、9)

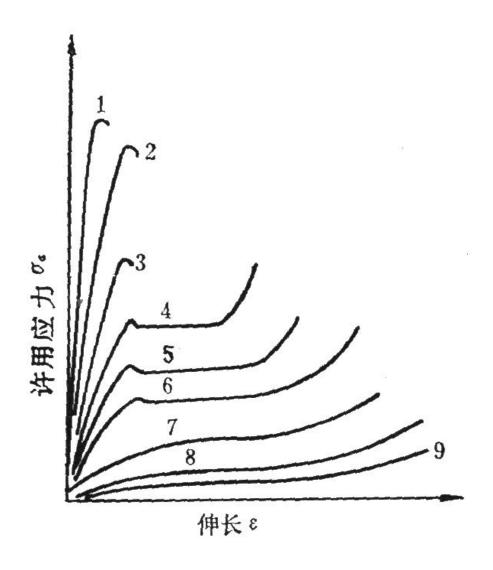
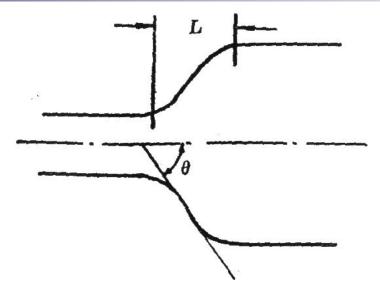


图9-17 一种高聚物材料在不同温度下的形变特性



■发生型型转化的温度范围取决材料的本性 和形变速率。一般认为在Tg以上拉伸就不 出现细颈。而Tg具有速度依赖性,例如, 涤纶卷绕丝的约为67~69℃,但在拉力机 上以较高速度拉伸时,上升到80℃左右, 而在高温拉伸的工艺条件下,可达100℃以 上。这就是涤纶卷绕丝在80℃以上拉伸乃 出现细颈的原因。





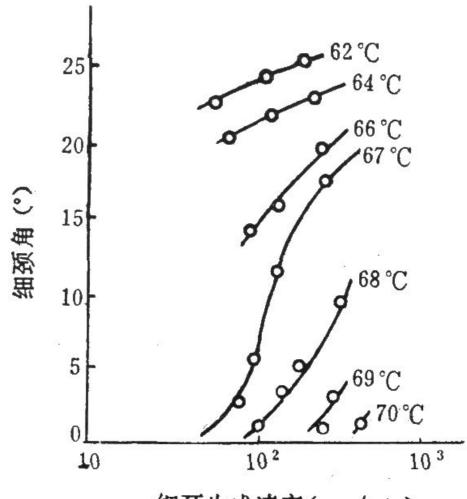
细颈的形态

θ 一细颈角 L一肩颈长度

细颈的形态用细颈角表示。显然,细颈角越小,细颈角越平坦。反之,细颈角越大,细颈越尖锐。



涤纶卷绕丝在不同 温度下拉伸时,提 高温度和降低细颈 生长速度对细颈角 的变化是等效的。



细颈生成速率(mm/min)

图9-19 涤纶卷绕丝在不同温度下拉伸时,细颈角与细颈生成速率的关系



几种主要合成纤维的拉伸温度

纤维	拉伸温度℃	玻璃化温度(℃)	溶点 (℃) (或流动温度℃)
锦纶6	20~150	35~49	223
锦纶66	室温	47; 65	265
涤纶	80以上	非晶态: 69; 水中: 49~54	260~264
		部分結晶: 79~81	
		高度取向結晶: 120~127	
腈纶	80~120	90	320
	165 (在甘油中)	105; 140	
氯纶	水中80~98	92	170~220
偏氯纶	23	18	
乙纶	115; 水中90	-21∼-24	137

初生纤维拉伸时,适当地提高拉伸温度到^T。以上是必要的,而且在多级拉伸时,随着拉伸过程中发生取向和结晶等结构变化,拉伸温度要逐级提高。显然,拉伸温度应低于非结晶高聚物的粘流温度或结晶高聚物的熔点,否则,不可能进行有效的拉伸取向。



2. 拉伸速度

拉伸速度V_R的提高对应力-应变曲线的曲线影响与降低温度的影响相类似,符合时-温等效原理的。

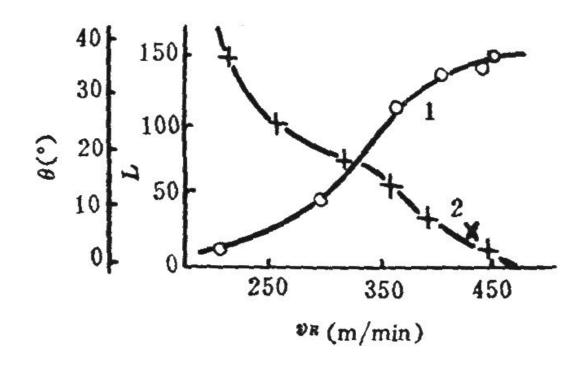
VR↑, 拉伸曲线由b→c → a型,

在c型形变范围内,随着拉伸速度 V_R 的提高,屈服应力 $\sigma*$ 和自然拉伸比N有所增大, $\sigma*$ ↑(c,a型) N ↑(c型)。

如果原来属于b型形变,则随着拉伸速度 V_R 的增大逐渐由b型向c型转变。

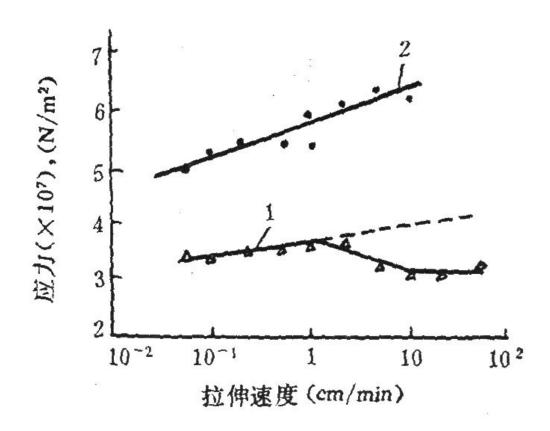
细颈角θ随V_R的增大而加大,肩颈长度L随V_R的增大而减小,亦既细颈现象更为明显。





锦纶6单丝的细颈尺寸随拉伸速度的变化 1-细颈角 **2-**细颈长度





拉伸速度对涤纶卷绕丝屈服应力和拉伸应力的影响 1-拉伸应力 2-屈服应力



- 对于部分结晶的初生纤维(包括非晶区和不稳定的或不完善的晶体),拉伸速度不宜太快或太慢。 拉伸速度太快则产生很大应力并使细颈区局部过热,产生不均匀流动,可能使纤维形成空洞(白丝)甚至产生毛丝断头;
- 拉伸速度太慢,产生缓慢流动,纤维的拉伸应力 不足以破坏不稳定的结构并随后使它改建,结果 尽管拉伸倍数可能很高,但取向效果并不大;
- 拉伸速度适中,则塑性流动时,应力足以使不稳定的结晶结构破坏,并随后得到重建,在细颈区建立了最佳热平衡,没有显著的张力过度,所以得到的纤维缺陷较少。



概括: 初生纤维的结构和拉伸条件对拉伸曲线的影响

在满足下列条件的情况下,初生纤维的应力-应变曲线的形状会发生如下的变化: b型→c型→a型或d型。而在c型形变范围内,则变化方向为屈服应力和自然拉伸比N增大。这些条件是:

- (1) 降低温度;
- (2) 增大拉伸速度(形变速率);
- (3) 初生纤维中大分子活动性减小(溶剂含量减小除去增塑作用的小分子物质);
- (4) 初生纤维的结晶度增大;
- (5) 初生纤维的预取向度加大;
- (6) 初生纤维的纤度减小。



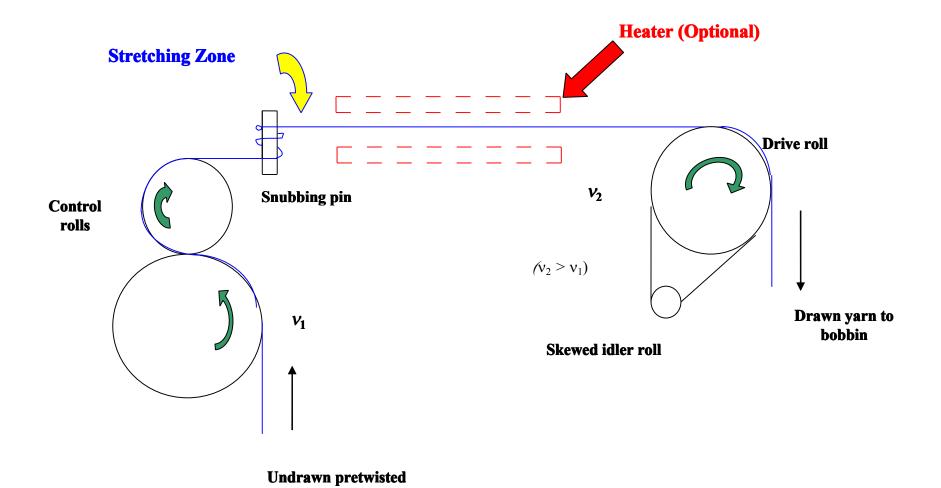
六、连续拉伸的运动学

(一) 基本概念

在工业生产条件下,拉伸是一个连续过程。未 拉伸丝或丝束以恒定的喂入速度V1引入拉伸结 构,并导经一组具有恒定拉伸速度V2的拉伸盘 (辊)而获得拉伸,此处R为名义拉伸比。实际 拉伸比(不可逆形变)较R小,因为张力除去时 拉伸线要发生收缩,即存在回缩系数,另外还有 打滑系数。

拉伸线: 喂入装置和拉伸装置之间的丝条。



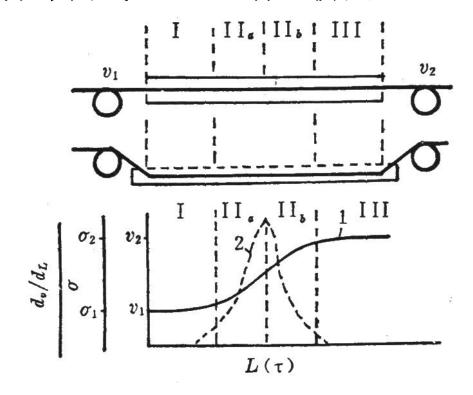


yarn

M

(二) 拉伸线上的速度和速度梯度分布

■ 速度分布曲线呈形,与纺丝线相似,也分成三个区。典型的速度分布曲线呈**S**型,有一拐点。



连续热拉伸和塑化拉伸时速度(1)和速度梯度(2)的典型分布 I 一准备区(塑化区) II 一变形区(拉伸区) III 一松弛区



I 区——准备拉伸区(塑化区)

- 在此区内,由于塑化拉伸或热拉伸时的润胀和加热,纤维发生塑化。在准备区中,速度恒定并等于丝条的喂入速度,而速度梯度则等于零。
- 时间1秒或几秒。
- 热拉伸时,加热时间亦取决与丝条直径,纤维越粗加热越慢。
- 湿纺成形的初生纤维、预先经塑化的或加热了的 纤维在拉伸时,准备区可能很短,或根本没有准 备区。

II 区——形变区或真正拉伸区

■ 在此区内由于机械力的作用,纤维发生取向,伴随着发生结晶结构改组。速度增大,**V1→V2**,速度梯度有极大值。

■ IIa区:速度增大,
$$\frac{dv}{dl} > 0$$
 , $\frac{d^2v}{dl^2} > 0$

II**b**区: 速度增大, $\frac{dv}{u} > 0$, $\frac{d^2v}{a^2} < 0$

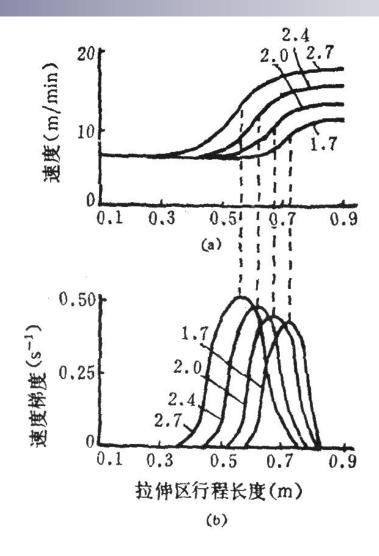
- 产生拐点的原因是拉伸时纤维取向结晶,应变硬化。
- 随着拉伸比或拉伸速度的增大,拐点移向拉伸线起点一方。
- 随着拉伸浴温度的上升,速度曲线拐点移向喂入辊的一方。
- 实际生产中应注意选择适合的拉伸条件,以使形变区大致 位于拉伸设备中丝条行程的中部。



III区——拉伸纤维松弛区

- 在此区内纤维不再发生形变,但内应力逐步发生松弛。在松弛区内,丝条的速度速度大致恒定,速度梯度为零。
- 纤维拉伸时,其运动速度从每分钟几米至几百米,拉伸时间从0.1s至20s,拉伸箱或拉伸浴长度从几十厘米至10~15m。





聚乙烯醇纤维在空气中热拉伸时,丝条运动速度(a)和速度梯度(b)的分布曲线(曲线旁数字表示不同的拉伸倍数)

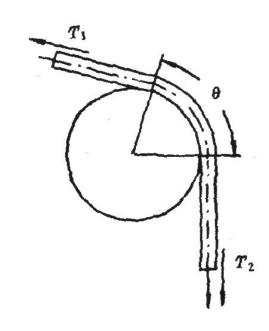


七、拉伸线上的张力分布

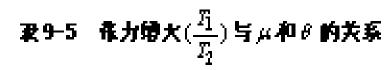
 丝条或丝束通过一圆柱形拉伸辊后,张力的增大 主要决定于丝条与辊面之间的摩擦系数μ和丝条 在辊上的包角θ。张力增大可写成:

$$\frac{T_2}{T_1} = \exp(\mu\theta)$$

在辊上多绕一圈,相当于包角增大 2π 。 张力随着 θ 和 μ 迅速增大。



丝条通过拉伸辊面张力的变化



摩擦系数 μ	T_1/T_1			
/40 (ME 2711 MA .)#4	$\theta = \pi / 2$	$\theta = \pi$	θ=2 <i>I</i> T	θ =4 <i>1</i> 7
0.2	1.4	1.9	35	123
0.5	1.2	6.0	22.9	525
1.0	6.0	22 9	52.5	270000



■ 可将七辊拉伸机上的张力分布示于图9-29。由进入第一辊 至最后一辊导出处,将形成一逐渐增大的张力场。

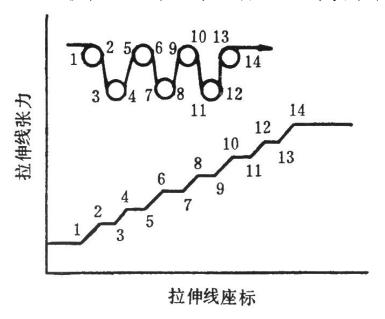


图9-29 七辊拉伸机的给丝辊上的张力梯度

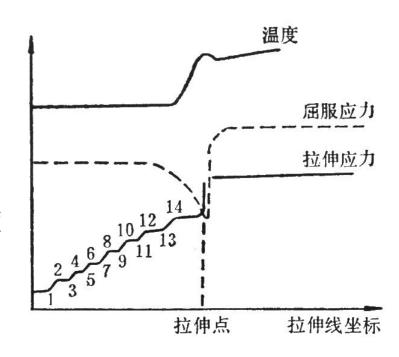


图9-30 拉伸线上应力、屈服应力和温度变化示意图

M

八、拉伸机理

- (一) 拉伸形变机理
- ■初生纤维是兼具粘性和弹性的高聚物粘弹体。
- 初生纤维的拉伸就使高聚物粘弹体在张力的作用 下产生很大的张形变。
- 一方面高聚物的各种运动单位(链段、大分子链、 微晶等)沿着作用力的方向(纤维轴方向)取向,
- ■另一方面由于热运动而使一些运动单元解取向。
- 拉伸是为了使纤维的结构单元获得稳定而巩固的取向,以提高成品纤维的物理-机械性能。



$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma_e}{E_1} + \frac{\sigma_e}{E_2} (1 - e^{\frac{-t}{\tau_2}}) + \frac{t}{\eta_3} \sigma_{\varepsilon}$$

拉伸过程的形变 ϵ 是时间的函数,并由普弹形变 ϵ_1 、高弹形变 ϵ_2 以及塑性形变 ϵ_3 组成。

1. 普弹形变

普弹形变是瞬时发生的("瞬时"一般指 10^{-2} s之内),是大分子主链的键角和键长受力后发生形变的反映,形变(ϵ_1)与应力(σ e)同相位,应力去除,形变马上回复,即(ϵ_1)与时间无关。普弹形变的弹性模量(\mathbf{E}_1)很大,形变值很小,一般只有总形变值的1%左右。



2. 高弹形变

高聚物的高弹形变是大分子链在引张力的作用下,由蜷曲构象转化为伸展构象的宏观表现。高弹性形变的特点是模量较小(一般E₂比E₁小2~3个数量级),形变量ε₂大,可伸长至原长的10倍以上,且形变滞后于应力,即形变有明显的时间依赖性。在外力除去后,高弹形变基本上回复,但回复需要时间。

$$\varepsilon_2(t) = \frac{\sigma_e}{E_2} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}})$$

式中: ε_{2(t)}表示张力作用时间的高弹性变; τ₂为 松弛时间。松弛时间是对松弛过程快慢的量度。



说明

- ①初生纤维的拉伸一定是在高弹形变的基础上进行的。因为初生纤维的拉伸倍数大。
- ②高弹形变的发展与外力作用的时间有关。
- ③高弹形变的发展与形变时纤维的温度有关。 应在 Tg以上。
- ④可通过增塑作用降低分子间作用力,增塑所引起的活化能下降,使高弹形变顺利发展。
- ⑤拉伸应力对高弹形变有影响,因为应力对松弛时间有影响。

$$\tau_2 = \tau_0 e \frac{U - U_P - \alpha \sigma_e}{RT}$$

- ■式中U为摩尔高弹形变活化能; Up表示由于增塑作用引起的高弹形变活化能下降; α σ e表示由于张应力作用而引起的高弹形变活化能下降(α 为常数); τ₀为常数; R为气体常数, T为绝对温度。
- 在实际生产中,应在拉伸应力较小的前提下 (以避免毛丝的生成),采用适当措施使T(通 过改变拉伸温度)、Up(通过调节纤维增塑程 度)以及t(通过改变拉伸速度、拉伸辊间纤维的 长度,或通过采用多级)拉伸等因素互相配合, 以保证拉伸时高弹形变得以顺利发展。

Ŋė.

3 塑性形变

$$\varepsilon_3 = \frac{\sigma_e - \sigma^*}{\eta_3} \cdot t$$

ε₃塑性形变; σ*为屈服应力; 塑性粘度 η₃ 塑性形变是高聚物在外力作用下, 大分子链间产 生相对滑移的宏观反映。塑性形变实际上是一种 流动形变, 形变是完全不可回复的。因此是拉伸 形变中的有效部分, 拉伸过程中应设法发展塑性 形变。

塑性形变实质上属于粘性流动,当然与塑性粘度 η 3 有关,η 3 越大,塑性形变就越小,而粘度与温度有关,温度上升,则塑性粘度 η 3 下降,塑性形变 ε 3 则增大。



- 在准备区 时,由于高聚物的模量和粘度相当大,故丝条发生程度不大的普弹形变。随着丝条的增塑或被加热,其弹性模量和粘度有所降低,结果普弹形变减小,同时高弹形变增大。
- 在形变区II, 丝条同时经受高弹形变和塑性形变。由于速度梯度的增大,发生了取向以及结构改组,模量和拉伸粘度有所增大,结果其形变速度有所减慢并在转向松弛区III时剧烈减小。
- 在松弛区Ⅲ, 丝条的形变很不显著。

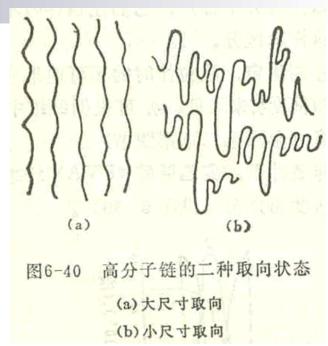
10

九、拉伸过程中纤维结构的变化 (一)取向度的变化

1、非晶态高聚物纤维的拉伸取向

取向可以分为两类:

大尺寸取向(链段) 小尺寸取向(分子链)



大尺寸取向是指整个分子链已经取向了,但链段可能未取 向,如熔体纺丝中从喷丝孔出来的熔体流即有大尺寸取向 现象。

小尺寸取向是指链段的取向排列,而分子链的排列是杂乱的。 一般在温度较低时,整个分子不能运动,在这种情况下的 取向,就得到小尺寸取向。

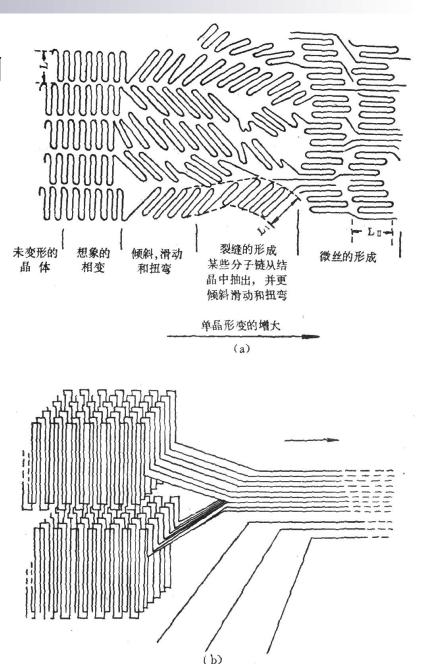
在拉伸过程中,根据不同的拉伸形式可能产生链段取向(大部分)或分子链取向,也可能是链段和分子链都取向。



2、晶态高聚物纤维的拉伸取向

对于具有球晶结构的高聚物,拉伸取向过程实质上是球晶的形变过程。

- 在低倍拉伸时,球晶处于 弹性形变阶段,球晶体被 拉成椭圆状,继续拉伸到 不可逆形变阶段,球晶变 成带状结构。
- 球晶形变过程中,部分折 叠链被拉伸成为伸直链晶 体。



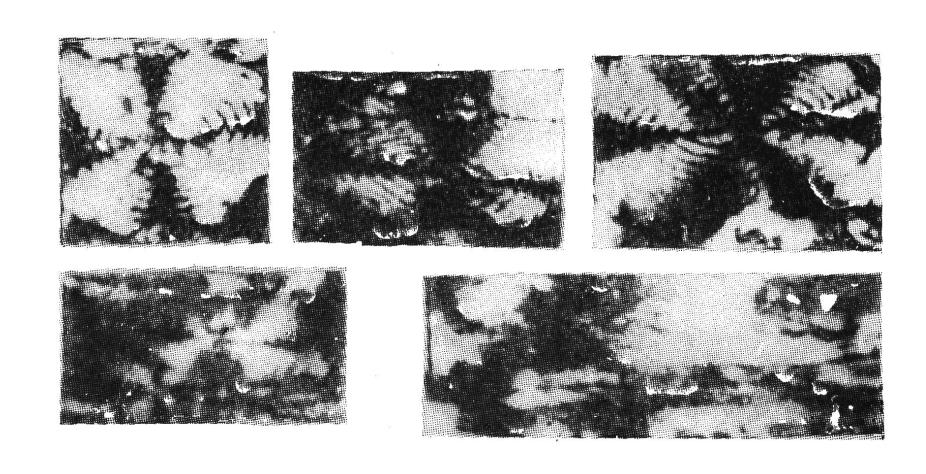


图9-36 高聚物拉伸过程中球晶形态的变化



3、部分结晶高聚物纤维的拉伸取向 由于不同结构单元共存,它们对外力有不同的响 应。因此,它们的取向分布是不同的。

$$\Delta n = \Delta n_c + \Delta n_a$$

式中:下标、分别表示晶区与非晶区

$$\Delta n_c > \Delta n_a$$

通常晶区取向度地非晶区为高。



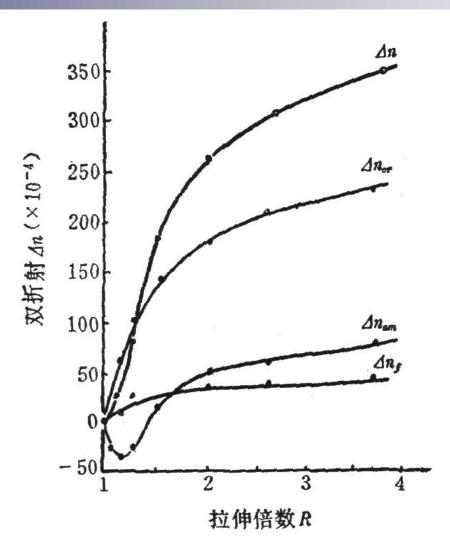
4、拉伸工艺条件对取向度的影响

(1) 拉伸倍数R

R ↑ Δ n_c ↑ ↑ R 2~4倍, Δ n_c 趋于饱和f→1 Δ n_a ↑ Δ n_c > Δ n_a

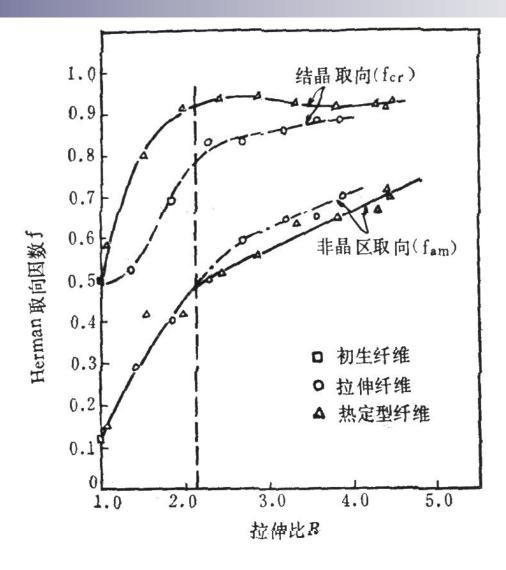
拉伸后纤维的强度取决于非晶区取向度△na





聚乙烯纤维的双折射与拉伸倍数的依赖关系





聚丙烯纤维拉伸后的晶区取向和非晶区取向



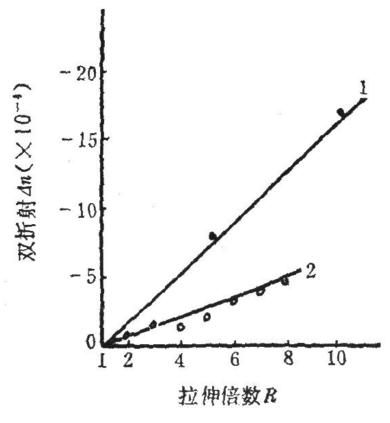
(2) 拉伸介质

对于不发生结晶的:在塑化浴中拉伸时,取向度 ↓,塑化浴能促进分子运动并缩短相应的松弛时 间。

湿纺晴纶在不同条件拉伸的双折射(喂入速度3m/min)

1--105℃干态拉伸

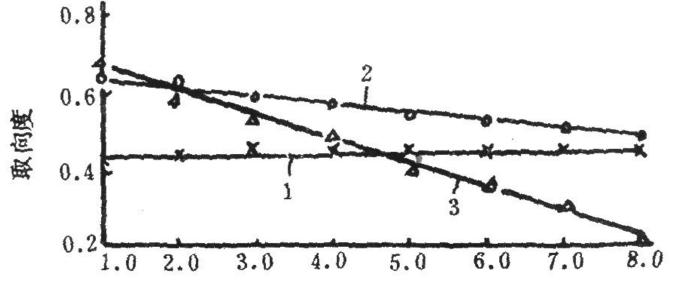
2--80℃水浴拉伸



10

■对于发生结晶的:锦纶66在水浴中拉伸时,会由于水的作用而诱使结晶,所得纤维的双折射比干

拉伸为高。



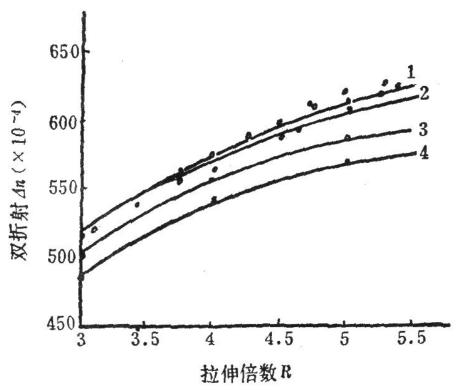
拉伸速度(m/min)

图9-41 拉伸速度对取向度的影响 拉伸温度 拉伸倍数 (℃) 1-过氯纶 130 7 2-腈纶 165 4 3-醋纤 180 2.5

ye.

(3) 拉伸温度

- 拉伸温度升高,有利于结晶, △n↑
- 拉伸温度太高,大分子活动能力 ↑ △n ↓



锦纶66连续拉伸时,双折射拉伸倍数的关系 拉伸温度 (°C): 1-175 2-150 3-125 4-100



(4) 拉伸速度

纤维品种不同和拉伸条件不同,所得结果也不一样。

- ①当拉伸速度高时,粘弹效应会使取向度增大; 对于锦纶66、锦纶6和涤纶,双折射或晶体取向 都随拉伸速度增大而增大。
- ②当拉伸速度增大时,纤维温度亦伴随着有所提高,这使松弛(解取向)时间缩短,并使有效取向度降低,且因温度而导致结晶。 当腈纶纤维热拉伸时,加大拉伸速度,取向度有所下降,或拉伸速度对取向度影响不大。



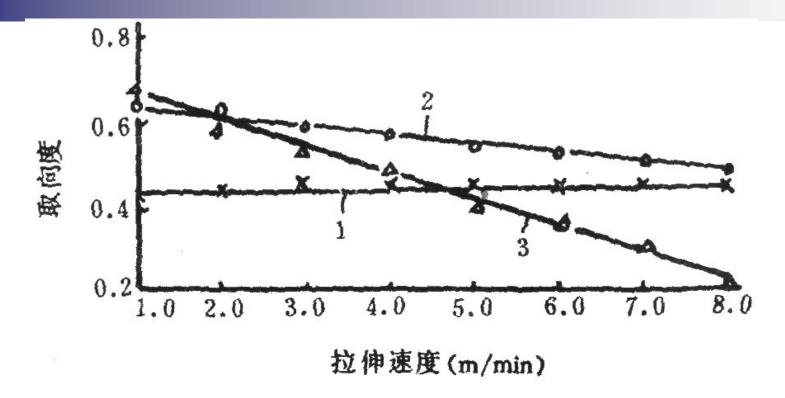


图9-41 拉伸速度对取向度的影响 拉伸温度 拉伸倍数 (℃) 1-过氯纶 130 7 2-腈纶 165 4 3-醋纤 180 2.5



- (二) 结晶的变化
- 1、拉伸过程中结晶变化的特点晶体度变化情况:
 - (1) 拉伸过程中相态结构不发生变化,
- 非晶态的未拉伸试样拉伸后仍保持非晶态。 PET低温慢速拉伸。
- 结晶试样则不改变其结晶度; PAN
 - (2) 拉伸过程中试样原有结构发生部分破坏,结晶度有所降低; PP、PA、PE冷拉伸
 - (3) 拉伸过程中发生进一步结晶,结晶有所增大。 PP、PA、PE、PET热拉伸



结晶变体变化情况:

例如锦纶6

卷绕丝中主要含有不稳定的γ型(拟六方晶系,比重1.159)结晶变体,以及少量α型(单斜酝晶,比重为1.174)和β型(六方晶系,比重为1.150)结晶变体。

含有 γ 型结晶变体的卷绕丝,拉伸性能较好。所以应控制纺丝成形过程中的冷却条件,以减少卷绕丝中的 β 型结晶变体含量并防止生成 α 型结晶变体。

经过热拉伸后,大部分转变为稳定的 α型(单斜晶系,比重为1.230)的结晶变体。



对丙纶

- 如快速冷却,就生成拟六方晶系; 拉伸性 能较好。
- 如缓慢冷却,则生成单斜晶系结构。
- 在丙纶卷绕丝中,一般以不同的比例共存着这两种结晶变体。



2、拉伸条件对结晶度的影响

- (1) 拉伸温度:在这些高聚物拉伸时,结晶度随拉伸温度增加而单调地增大。
- (2) 拉伸比:在这些高聚物拉伸时,结晶度随拉伸比增加而单调地增大。
- (3) 拉伸速度:对锦纶66和涤纶,结晶度随拉伸速度的增大而增大。而对某些纤维在较高的下,结晶度随拉伸速度的增大有所减小,或拉伸速度的影响可以忽略。不稳定结晶变体转变为稳定的结晶变体。



- 综上所述,拉伸过程中引起原有纤维相态结构变化的程度,取决于相位本身的性质和拉伸条件。一般来说,未拉伸纤维的序态越高,则其破坏就越大,拉伸纤维结构的缺陷也就越大。
- 因此,一般在纺丝成形过程中,希望得到取向度和结晶度尽可能低(或具有较不稳定结晶变体)的卷绕丝,以利于通过后拉伸而得到结构较完善、性能较优良的纤维。
- 这并不包括采用高速纺丝或超高速纺丝工艺,以得到部分取向丝(POY)或接近完全取向丝(FOY) 在内。

十、拉伸对纤维物理-机械性质的影响

1、拉伸对纤维物理-机械性质的影响

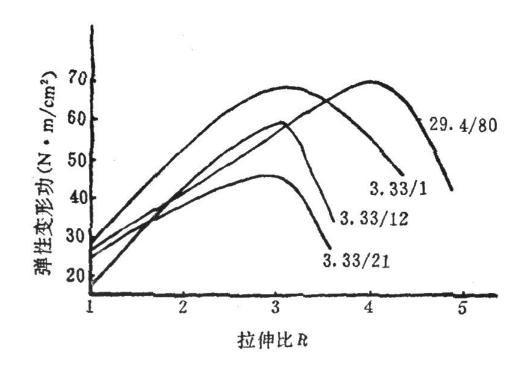
拉伸所引起的最重要的结构变化是大分子、晶粒和其它结构单元沿纤维轴取向。这种取向导致各种物理性质的各向异性。除机械性质外,拉伸导致光学性质(双折射、吸收光谱的二向色性)的各向异性,以及热传导、溶胀和其它一些性质的各向异性。

纤维的拉伸取向主要是为了提高纤维的强度和降低其变形性。未取向纤维与取向纤维的强度相差达5~15倍。

伴随着发生相变、结晶、晶体破坏和晶型转化。 在拉伸过程中,结晶度可能增大,也可能减小, 取决于未拉伸纤维的结构和拉伸条件。与结晶度 有关的物理性质主要有密度、熔化热、介电性和 透气(汽)性等。

- 2、拉伸条件对纤维物理-机械性质的影响
- (1) 拉伸比(拉伸倍数):主要因素。 强度随拉伸倍数的增加而增大; 拉伸模量和屈服应力随拉伸比而单调地增大; 断裂伸长和总变形功随拉伸比而单调地减小; 形变弹性功对拉伸比的关系曲线则有一个极大值。

几种锦纶的弹性变形功对拉伸比的关系 (由线旁数字表示总纤度 tex/复丝中单纤维根数)



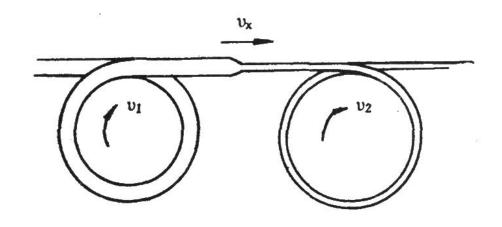


(2) 热拉伸时间和拉伸温度 纤维热拉伸的时间越长,拉伸温度越高, 松弛过程进行的就越完全,纤维的结构均 匀性就越高。



十一、纤维拉伸工艺的稳定性

若令拉伸前后纤维的横截面积分别为A1和A2,丝条运动的速度为V1和V2,而拉伸点(即出现细颈处)丝条的速度为Vx,假定没有二次拉伸发生,对流入此点和流出此点的质量进行物料平衡,则可得出丝条运动的连续性方程:



拉伸机上细条运动示意图

$$\nu_1 \rho_1 A_1 = \nu_2 \rho_2 A_2 + \nu_x (\rho_1 A_1 - \rho_2 A_2)$$

 $\rho_1 \rho_2$ 分别表示拉伸点前后纤维的密度。由此式可得:

$$v_{x} = \frac{v_{1}\rho_{1}A_{1} - v_{2}\rho_{2}A_{2}}{\rho_{1}A_{1} - \rho_{2}A_{2}}$$
自然拉伸比 $N = \frac{A_{1}}{A_{2}}$ 名义拉伸比 $R = \frac{v_{2}}{v_{1}}$

$$v_{x} = \frac{v_{2}(\frac{v_{1}}{v_{2}}\rho_{1}\frac{A_{1}}{A_{2}} - \rho_{2})A_{2}}{(\rho_{1}\frac{A_{1}}{A_{2}} - \rho_{2})A_{2}} = \frac{v_{2}(\frac{\rho_{1}}{\rho_{2}}N - R)}{R(\frac{\rho_{1}}{\rho_{2}}N - 1)}$$

$$\rho_{1} \approx \rho_{2} \qquad v_{x} = \frac{v_{2}(N - R)}{R(N - 1)}$$

$$v_x = \frac{v_2(N-R)}{R(N-1)}$$

- 1. N-R=0 R=N时, Vx=0,此时拉伸点固定不动。
- 2. 当采用的拉伸比小于自然拉伸比,即R<N时, Vx > 0,细颈将沿拉伸线下移,结果所得的纤维包含 未拉伸的粗节:
- 3. 反之, 当即R > N时, Vx < 0, 则细颈沿拉伸线向上(向喂入辊方向)移动。



- 为了获得纤度和其他物理-机械性能均匀的纤维, 拉伸点位置必须固定。如拉伸点不固定, Vx随时 移动,则所得纤维粗细不一,会产生染色不匀的 现象。
- 从固定拉伸点的角度来看,在短纤维拉伸中,如 采用二级拉伸工艺,第一级拉伸倍数应等于自然 拉伸倍数比。在实际工艺控制中,往往拉伸倍数 略大于自然拉伸倍数比,而在工艺和设备方面采 取适当的措施以固定拉伸点。



- 细颈一般发生在紧靠第一台牵伸机不远的油(水) 浴槽中。如果拉伸点发生在第一台拉伸机的最后 一辊或倒数第二辊上,则拉伸不稳定。
- 使拉伸点后移的简便方法,是降低最后一辊或数 辊的辊面温度(辊中通冷却水),其目的是在于降 低丝条的温度,使相应的屈服应力增大。
- 要使移出机台的拉伸点稳定,可将两台拉伸机之间的被拉丝加热,对短纤维通常用热水浴、过热蒸汽或其它介质;对长丝一般用热板、热盘等方式加热。丝条进入加热区后,其温度逐渐上升,屈服应力逐渐减小,当减至拉伸机施加的张力相等时,即产生细颈。