

·研究简报·

## 高取向聚对苯二甲酸乙二酯纤维的热收缩应力\*

谢昕<sup>1</sup> 李鑫<sup>2\*\*</sup> 王荣民<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 西北师范大学高分子研究所 兰州 730070) (<sup>2</sup> 中国纺织科学研究院 北京 100020)

**关键词** 热收缩应力, 半晶 PET, 取向, 三相模型

为得到具有更高拉伸强度和模量的半晶聚合物纤维, 需要使分子链充分结晶和取向, 然而这种高度取向样品受热时, 随着温度的升高, 取向的非晶态分子链熵力增大, 解取向可以自发进行. 在外加张力较小时, 纤维产生热收缩; 在定长状态下, 表现为外加张力增大, 此过程被视为取向材料中“冻结”内应力的释放, 通常将这种内应力称为热收缩应力<sup>[1-3]</sup>.

人们对较高取向的半晶聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的热收缩研究较多. 对 PET 收缩应力的研究主要针对取向非晶态样品, 并多集中在收缩应力的温度依赖性<sup>[1-4]</sup>. 对于半晶 PET, 特别是等温过程中收缩应力的动力学研究还很少.

与热收缩相比, 热收缩应力是一个更为复杂的现象, 取决于整个物理交联网络的性质<sup>[1,3]</sup>. 对于非晶态 PET 纤维, 热收缩应力正比于纤维的双折射<sup>[3]</sup>; 但是, 对于高纺速下得到的不同纺速的初生纤维, 在平均取向函数、晶区结构相近的情况下, 收缩应力及其与温度的关系有显著差异<sup>[5]</sup>; 对于不同性能的涤纶工业丝, 热收缩率较低的样品可以具有更高的热收缩应力<sup>[6]</sup>. 说明有结晶存在时, 热收缩应力不仅与非晶态分子链的平均取向有关, 还与非晶区其它性质, 如分子链的大尺度取向、分子链缚结部分的尺寸分布、晶区-非晶区的联结方式等密切相关<sup>[1,5-8]</sup>.

尽管人们认识到非晶区的性质对于纤维性能, 包括热收缩和热收缩应力的决定性影响, 但目前缺乏必要的结构表征手段对其进行较深入的研究, 使得对于半晶 PET 纤维的结构模型以及结构性能关系的认识还存在争议<sup>[9,10]</sup>. 因此, 研究高取向的半晶 PET 纤维的热收缩应力, 不仅因为热收缩性能对纤维应用的重要价值, 同时, 研究结果对

于进一步认识半晶 PET 纤维中非晶区性质, 从而更好地理解结构性能关系具有重要的价值.

### 1 样品与仪器

采用上海石化股份有限公司的成品涤纶工业丝, 规格为 1455dtex/96f.

收缩应力和热收缩的测定在图 1 所示装置上进行. 进行收缩应力测量时连接单元 B, 样品两端与芳纶 1414 (Kevlar) 连接, 一端的芳纶穿过带有导轨的热箱后固定, 另一端通过滑轮与 Instron2343 万能材料试验机相连, 利用试验机进行定长控制并记录应力变化. 预先将加热箱升至测试温度, 待温度平衡后, 将加热箱迅速移动使样品置于加热箱中, 记录外加张力随时间的变化. 热收缩测定时连接单元 A, 纤维经过位置传感器后悬挂砝码即可.

加热箱控温精度为 0.2℃; 在测试区域内的温度变化小于 1℃; 力测试精度为示值的 0.5%; 样品长度约 500 mm, 位置传感器测量精度为 0.1 mm.

采用 Perkin Elmer DMA7e 测定动态力学性能, 频率 1 Hz, 升温速率 5 K/min.

### 2 讨论

样品的密度为 1.3963 g/cm<sup>3</sup>, 双折射  $\Delta n$  为 0.233, 声速法得到非晶区取向函数为 0.68, 晶区取向函数为 0.945, 177℃, 0.5 cN/tex 条件下热处理 10 min 的收缩率为 8.7%. 说明样品为高取向的半晶材料. 结构参数的表征方法参见文献[11].

等温实验总是希望样品达到设定温度的时间尽可能短, 从而减小升温过程中结构变化的影响. 为了测定该实验装置中纤维到达设定温度的时间, 采用直径 0.16 mm、长度为 500 mm 的细铜丝, 测定其长度随时间的变化, 结果如图 2 所示. 铜丝

长度在 20 s 后不再增加,因此,认为纤维样品可以在 20 s 内达到设定温度.

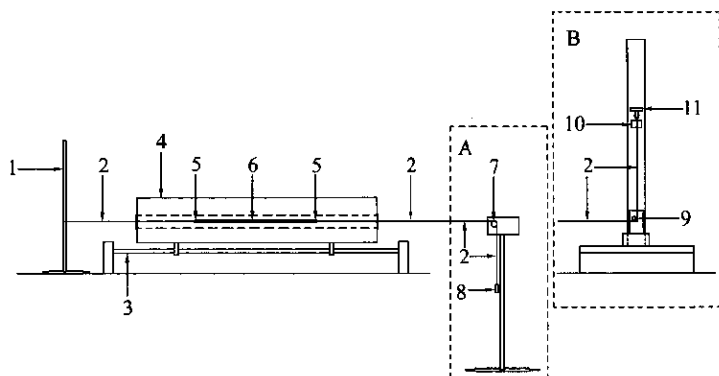


Fig. 1 Schematic illustration of apparatus

1)Anchor device; 2)Kevlar yarn; 3)Track; 4)Heater; 5)Pothook; 6)Sample; 7)Position sensor; 8)Weight; 9)Pulley; 10)Jaw of Instron 2343; 11)Force transducer of Instron 2343  
Part A used for thermal shrinkage experiments; Part B used for thermal stress experiments

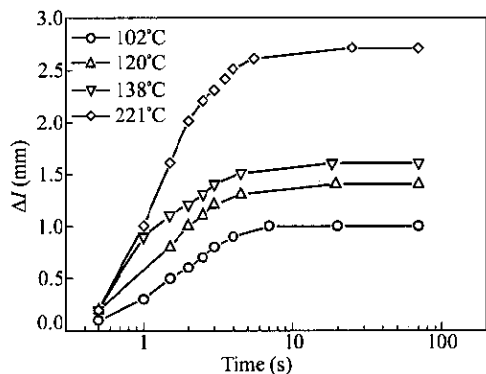


Fig. 2 The increasing of the length of Cu filament ( $\phi = 0.16 \text{ mm}$ ) with treated time

不同温度下,半晶 PET 纤维热收缩应力随时间增加而增大,如图 3 所示.样品在 168°C 时,当测试时间达到  $10^4 \text{ s}$  应力达到最大值;低于此温度,在整个实验过程中,应力始终增加,从应力随时间的增加速率可以看出,达到最大值的时间随实验温度的降低而显著增加;高于此温度,可以在实验中观察到,当应力达到最大值后,随时间进一步增加应力开始降低,温度越高,达到最大值的时间越短,应力下降越快.

在非晶态 PET 纤维中也有同样现象,只是非晶态纤维达到应力最大值所需时间要短得多,测定温度为 62°C 时小于 50 s,70°C 时在约 10 s 后就出现应力下降<sup>[3]</sup>. Trznadel 对取向的聚碳酸酯的研究中也发现类似的现象,认为这源于玻璃态区域中的局部热活化(收缩)过程,已经活化的链段对周围冻结链段(玻璃态)产生了压缩应力,如果应

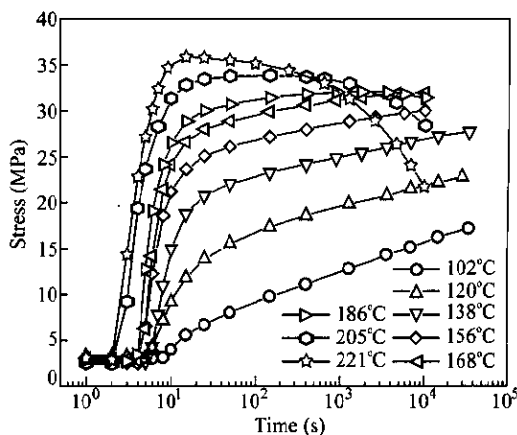


Fig. 3 The variation of isothermal shrinkage stress with treated time

力足够大,将使周围分子活化而发生热收缩,这样,原有起限制作用的环境消失,需要增大外加张力来保证纤维的定长状态,表现为热收缩应力增大<sup>[1]</sup>.

为进一步研究其分子机理,将图 3 中不同温度下收缩应力曲线沿对数时间坐标平移(由于前 20 s 是样品的升温过程,故将数据舍去),结果如图 4 所示.

可以看出,实验温度不超过 186°C 的收缩应力曲线平移后可以完全叠合在一条曲线上.以 102°C 为参考温度时,移动因子与温度的关系如图 5 中点所示,可用方程(1)拟合,结果如图 5 中直线所示.

$$-\frac{1}{\lg \alpha_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{C_1} \frac{1}{T - T_s} \quad (1)$$

方程(1)为 Williams-Landel-Ferry(WLF)方程, 式中  $a_T$  为平移因子, 参考温度  $T_0$  为  $102^\circ\text{C}$ . 得到  $C_1 = 71.9$ ,  $C_2 = 511.7$ . 此值较非晶态材料的普适值高出很多.

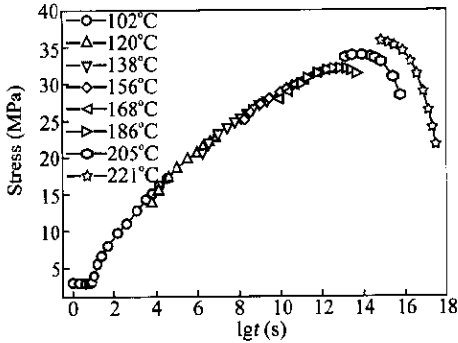


Fig. 4 The superimposed curve with  $102^\circ\text{C}$  chosen as the reference temperature (not including the data during the temperature increasing, which the treated time less than 20 s)

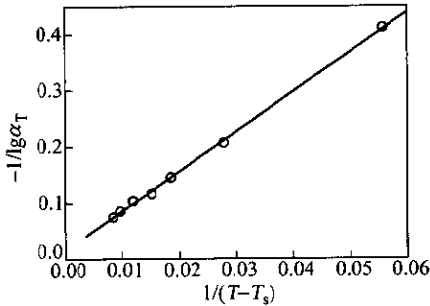


Fig. 5 The relationship between shift factor and temperature

半晶材料中, 低于一定温度时, 晶相是热力学稳定体系, 可以被视为永久交联点存在. 与完全非晶态材料相比, 半晶材料中非晶相只是由于晶相的束缚而具有更高的链刚性, 因此, 可以用 WLF 方程对其进行描述.

对收缩应力有贡献的是较高取向的非晶态分子链, 在半晶材料中, 由于晶区或链缠结的束缚而具有更高的链刚性, 推测这是造成  $C_1$  和  $C_2$  值较高的原因.

当材料从室温升高至设定温度后, 随着实验时间的增加, 高分子的链段运动模式、参与运动的链段数增加, 使体系对应的平衡构象熵增大. 因此, 熵驱动增大, 表现为收缩应力增加. 当实验温度升高, 链段的弛豫时间降低, 在同样的实验时间尺度下, 高分子的链段运动模式、参与运动的链段数增加, 收缩应力同样增大.

因此, 热收缩应力随时间增加、温度升高而增大, 源于“冻结”链段的活化, 即实验时间尺度大于链段的弛豫时间, 使样品中“冻结”的内应力得以释放. 这与材料的玻璃化转变具有同样的分子机理.

由于结晶的限制, 这些对收缩应力有贡献的分子链的链刚性显著增大, 同时, 有的链段要在温度升高至  $186^\circ\text{C}$  时, 才能在实验时间尺度内观察到其运动, 说明高取向半晶 PET 纤维中, 链段的运动能力是一个很宽的范围. 这在动态力学性能测定中得到证实, 如图 6 所示. 可以看出,  $\alpha$  损耗峰的温度范围很宽, 直至  $170^\circ\text{C}$ .

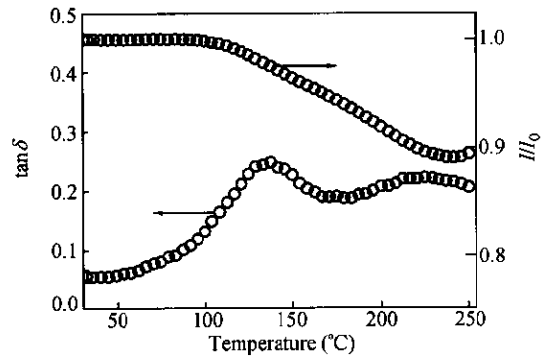


Fig. 6 The variation of  $\tan\delta$  (left) and relative length (right) of fiber with temperature increasing respectively

当实验温度高于  $186^\circ\text{C}$  后, 收缩应力在达到最大值后发生了明显的降低, 也表现在收缩应力的数据无法通过平移迭加到主曲线上, 如图 4 所示.

按照 Prevorsek 的半晶 PET 纤维的结构模型<sup>[12]</sup>, 纤维存在着两种不同性质的非晶态分子链: 位于微原纤内晶区间的非晶态缚结分子链, 以及微原纤间的大尺度取向的非晶态分子链. Prevorsek<sup>[12,13]</sup>通过考察半晶 PET 纤维热收缩过程中的结构变化认为, 位于微原纤间大尺度取向的非晶态分子链受结晶的束缚小, 较晶区间的非晶态缚结分子更容易运动.

高温时热收缩应力减小来自非晶态分子链的解取向. 从图 6 可以看到, 从约  $180^\circ\text{C}$  开始出现另一个高温弛豫峰  $\alpha'$ , 直至纤维断裂时的约  $250^\circ\text{C}$ , 考虑到测定时的应力影响, 可以认为与等温实验中  $186^\circ\text{C}$  以上出现的应力弛豫对应同样的分子机理.

若要晶区之间的缚结分子发生解取向, 需要结晶结构的显著变化. 本实验所采用 PET 纤维具

有较高的结晶,在 DSC 曲线上,低于 221 °C 时未观察到结晶的熔融<sup>[11]</sup>,因此,认为此高温损耗对应的分子机理是微原纤之间大尺度取向的非晶态分子链的粘性流动.这种分子运动导致微原纤之间的相对滑移,表现为纤维热收缩速率明显降低,并在更高温度下发生伸长,如图 6 所示.

综上所述,高取向半晶 PET 纤维等温过程中热收缩应力随时间的变化规律,在实验温度低于 186 °C 时,温度的影响可以用 WLF 方程很好地描述.说明此过程与玻璃化转变具有相同的分子机理,是链段获得了足够的能量,得以克服分子间作用力,从冻结状态到运动状态,使材料表现出熵弹性.得到 WLF 方程中  $C_1$ ,  $C_2$  值分别为 71.9, 511.7, 明显大于非晶态聚合物的普适常数,推测

是由于对收缩应力有贡献的非晶态分子链受到晶区或链缠绕的束缚,具有更高的链刚性所致.在动态力学谱中,其  $\alpha$ -弛豫的温度范围非常宽,直至 170 °C,也证实了这一点.

在实验温度达到或超过 186 °C 时,收缩应力快速达到极大值,然后随时间增加而逐渐降低.分子机理可用 Prevorsek 的 PET 纤维三相模型进行很好的解释,高取向半晶 PET 纤维中,微原纤之间大尺度取向的非晶态分子链克服物理交联点的束缚而发生粘性流动,导致微原纤间的相对滑移.在动态力学谱中,也存在相应地高温  $\alpha'$ -弛豫,温度范围为 180 ~ 250 °C.在恒定的微小张力作用下,表现为纤维发生热收缩后的再伸长.

## REFERENCES

- 1 Trznadel M, Kryszewski M. *J Macromol Sci Rev, Macromol Chem Phys*, 1992, C32 (3&4): 259 ~ 300
- 2 Pakula T, Trznadel M. *Polymer*, 1985, 26: 1011 ~ 1018
- 3 Pinnock P R, Ward I M. *Trans Faraday Soc*, 1966, 62: 1308 ~ 1321
- 4 Trznadel M, Pakula T, Kryszewski M. *Polymer*, 1985, 26: 1019 ~ 1024
- 5 Lim J Y, Kim S Y. *J Polym Sci, Part B*, 2001, 39: 964 ~ 972
- 6 Li Xin (李鑫). *China Rubber Industry (橡胶工业)*, 2004, 51(9): 537 ~ 540
- 7 Shen Jingshu (沈静姝), Wang Tianguai (王天贵), Qi Zongneng (漆宗能), Qian Renyuan (钱人元). *Polymer Bulletin (高分子通讯)*, 1981, (2): 81 ~ 87
- 8 Heuvel H M, Lucas L J, Van Den Heuvel C J M, De Weijer A P. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45: 1649 ~ 1660
- 9 Wu Gang (吴刚). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 1996, (3): 178 ~ 183
- 10 Salem D R. *Structure Formation in Polymeric Fibers*. Munich: Carl Hanser Verlag, Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2000. 113 ~ 114
- 11 Li Xin (李鑫), Li Ruixia (李瑞霞), Wu Dacheng (吴大诚), Sun Lin (孙琳), Song Qing (宋青), Guo Fengmin (国凤敏), Wu Liheng (吴立衡). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (1): 84 ~ 89
- 12 Prevorsek D C. *J Polym Sci, Part C*, 1971, 32: 343 ~ 375
- 13 Prevorsek D C, Tirpak G A, Harget P J, Reimschuessel A C. *J Macromol Sci: Phys*, 1974, B9(4): 733 ~ 759

## THERMAL STRESS OF HIGHLY ORIENTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

XIE Xin<sup>1</sup>, LI Xin<sup>2</sup>, WANG Rongmin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Polymer of Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(<sup>2</sup> China Textile Academy, Beijing 100025)

**Abstract** The isothermal shrinkage stress of highly oriented semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) (PET) fiber was studied in the temperature range from 102°C to 221°C. The data of the isothermal shrinkage stress on logarithmic time scales could be simply shifted to obtain a superimposed curve when the temperature was not above 186°C. The relationship between the shift factors and the experiment temperatures could be described satisfactorily by the Williams-Landel-Ferry equation with  $C_1 = 71.9$  and  $C_2 = 511.7$ . Therefore, the increasing of shrinkage stress with treated time, resulted from the release of "frozen" stress in the oriented polymer materials, was resulted from the activation of the segments due to the glass transition. The much higher values of  $C_1$  and  $C_2$  than those of the non-crystalline materials were due to the higher stiffness of the molecules contributed to the stress increasing, which were constrained by the crystallization and the chain entanglement in a highly oriented semi-crystalline polymer. It was also proven by a wide  $\alpha$ -relaxation peak up to 170°C indicated by the  $\tan\delta$ -temperature curve. When the temperature was equal to or higher than 186°C, the decreasing of the isothermal shrinkage stress could be observed after it reached the maximum stress. According to the three-phase model of PET fiber provided by Prevorsek, such high temperature stress relaxation was due to the viscose flow of the extended non-crystalline molecules located between micro-fibrils, which was also indicated by the  $\alpha'$ -relaxation from 180°C to 250°C.

**Key words** Thermal shrinkage stress, Semi-crystalline poly(ethylene terephthalate), Orientation, Three-phase model