

热处理对合成纤维织态结构和性质的影响*

上海纺织工学院

钱宝钧

一、引言

(一) 织态结构的涵义 按照 Mark 和 Stuart^[1] 的见解, 所谓高分子物的织态结构, 包括各级超分子结构要素在内(表 1):

表 1 高分子物的织态结构
(包括所有各级超分子结构)

(1) 相邻大分子链段间的聚集态	无定形区的近程有序 介晶结构 晶格结构
(2) 晶区——非晶区组织	晶区——非晶区之比(结晶度) 晶区的形状和大小 晶区相互间的聚集态
(3) 大分子链的取向	晶区中的取向 非晶区中的取向
(4) 形态结构 (较大的有序单元)	原纤和球晶结构 原纤相互间的聚集态和取向

表 1 中的各种区分并不是完全不带任意性的。例如用高分辨的电子显微镜观察形态结构, 早已突入晶区——非晶区的测定范围。为了简捷起见, 建议用“序态”一词作为“聚集态”的同义词。

无定形区的序态、晶区大小、取向等超

分子结构通常都不是均一的; 相反, 它们都呈现一定的分布。这是很多实验结果充分证明了的。

(二) 有关纤维定型的基本概念 化学纤维在成形过程中, 纺丝溶液或熔体从喷丝孔中压出, 并经过后续的拉伸以后, 它的超分子结构已经基本形成, 但在纤维的序态结构中常存在着一定程度的内应力和结晶缺陷。在湿法成形的纤维结构中, 有时还有为数众多、大小不等的空穴, 这些都有待于在后续的热处理中部分或全部消除。这种后续热处理, 通常也叫做热定型, 因为它具有使纤维获得形状稳定性的作用。除此以外, 热定型还能使纤维的某些机械性能有着明显的提高。

任何事物在外部的表现都有其内在的原因。纺织材料经过定型以后, 为什么它的形状会比定型以前更加稳定呢? 我们说, 是因为定型以后的纤维结构比较定型以前更为稳定。在自然界有一条规律, 能量最小的体系是最稳定的体系。图 1 的情况, 就是位能高低与体系稳定性的关系的示意。在凹槽中 a 处的小球, 是处在暂时稳定状态, 不去摇动它, 小球能长期留在 a 处; 如果将凹槽轻轻摇动, 小球就会跳出 a 处的凹槽而跌入 b 处。在 b 处, 小球就处在更为稳定的状态, 因为

* ————— *

* 本文是根据 Hearle 与 Miles, 《The Setting of Fibres and Fabrics》一书第一、四、五各章改写而成, 聚烯烃纤维未涉及, 加了一些有关芳属聚酰胺纤维的文献资料。对 1970 年以后的文献也作了补充。曾在 1978 年 10 月中国科学院在合肥召开的高分子物理讨论会上提出, 作为综合性报告。



中纺院图书馆 ZK1623

19840

即使将凹槽强烈摇晃，也很少有可能使小球从 b 处跳回到 a 处。为什么？因为在 b 处小球的位能最小。小球从 a 处跌入 b 处，我们必须给以轻轻的摇晃，使小球获得额外的一定能量，就好像要使分子进行化学反应前须给以一定的活化能一样。

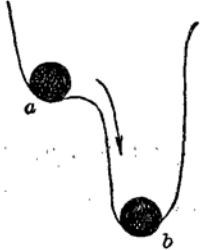


图1 位能高低与体系稳定性关系的示意图

在纤维中，无数大分子以各种组合排列，造成稳定度不相同的各种超分子结构单元。在外界影响（温度、水分或其它增塑剂、机械力、化学交联等）的作用下，通过一定条件（如热处理和冷却过程的长短），稳定度较低的结构单元可以转变为稳定度较高的结构单元，而不是相反。当然，这样说并不排除新的、较不稳定的结构单元的生成。

要完成这种转变，大分子必须先获得一定程度的热运动，也就是纤维必须达到一定的温度。在达到这个温度以前，纤维的结构被冻结住了，大分子除热振动以外，不能较大幅度地改变位置；在这一温度以上，大分子的链段才能运动，纤维网结构的改组才有可能。这一温度就是通常所说的玻璃化转变温度。

玻璃化温度与纤维的拉伸和定型极有关系。要完成定型处理，须增加大分子的热运动，使原有结构得到舒解，然后于冷却过程中重建。在一破一立之中，究竟得到了一些什么好处呢？原来在成形和拉伸过程中，纤维所经历的时间很短（一般不超过几秒钟），而大分子链段的运动又比较呆滞，所以一个大分子在同周围的其它大分子的相互作用

下，常受到多个力的同时作用，使它的某些链段处在松弛状态，而其它一些链段则处在紧张状态。通过定型使某些链间结点得到舒解，并在冷却的过程中得到重建。由于定型所经历的时间较长，通常是以分钟或几十分钟计的，纤维结构的重建比较从容，内应力得到消除，结晶缺陷得到改善。不但有加热过程，而且还有冷却过程，都对定型纤维的结构、性质有明显的影 响，所以在定型过程中，时间也是一个重要因素。

由于晶区的结构远比无定形区坚固，玻璃化转变温度还不足以改变晶区的结构，必须利用高于玻璃化温度的其它转变温度，才能达到这一目的，晶形的转变、熔融等就属于这一类转变。在实际定型工艺中所采用的温度，常在玻璃化温度和熔点之间适当选译，再加上温度、张力等的联合作用，纤维晶区的结构相应地发生深刻的变化。视纤维类型和定型条件的不同，纤维的晶区取向、结晶度、晶区大小、结晶完整性等会或多或少发生变化。当然，彻底改变纤维的结晶组织，并非定型的目的，因为那样做等于把纤维的原有结构摧毁了；定型所要求达到的目的，是重整和改善纤维在成形过程中已经形成的结构，而不是彻底重建。

二、合成纤维定型时结构与性质的变化

不同类型的合成纤维定型时所引起结构与性质的变化，以及它们的定型机理，是各不相同的。锦纶、涤纶是结晶性较高的，有相似处，成为一类；聚烯烃纤维又成一类；聚丙烯腈纤维（腈纶）自成一类。鉴于各类纤维的结构与性质的特殊性，因此以分别叙述为宜。

(一) 聚酰胺纤维和聚酯纤维

1. 定型时物理机械性质的变化

(1) 锦纶 66

锦纶 66 在松弛状态下经受高温热处理后, 视温度的不同, 物理机械性质的变化范围很大。图 2 表示不同温度定型时的长度收缩与温度的关系。热收缩与温度倒数的作图

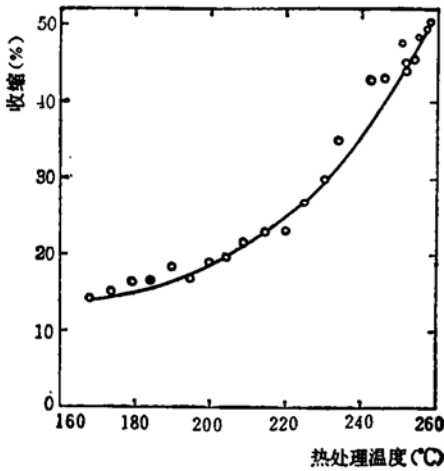


图 2 长度随温度的变化^[2]

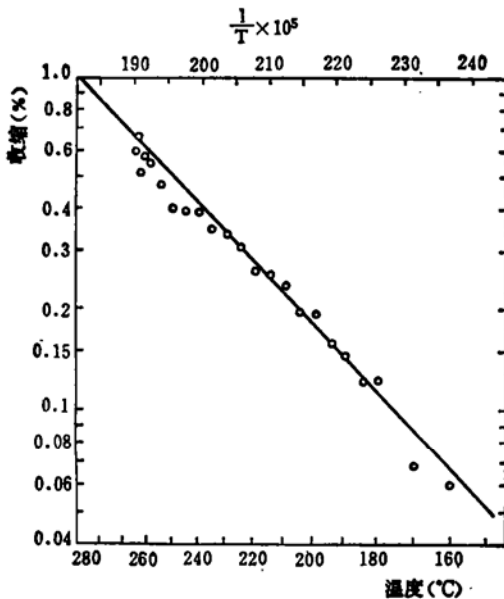


图 3 百分收缩与温度倒数的关系^[3]

(图 3) 显示收缩遵循阿累尼乌斯关系, 说明收缩过程是通过加热而活化的。图 4 和图 5 表示不同定型温度对断裂强度和断裂伸长的影响, 220°C 似乎是一个临界温度, 定型温度超过这一数值, 纤维剧烈收缩, 强伸性质也迅速恶化。这种收缩并非由于简单的解取向, 否则 220°C 以后断裂伸长就不应该因松弛热处理而恶化了。

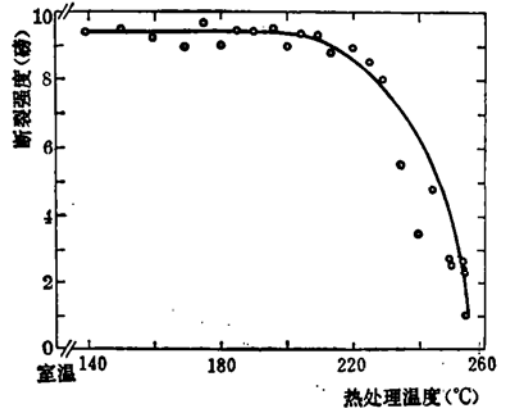


图 4 断裂强度随温度的变化^[2]

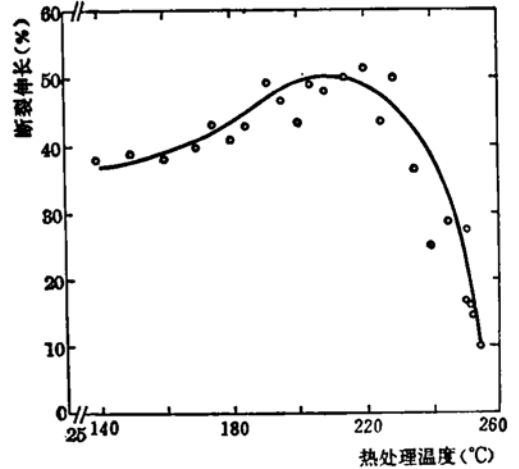


图 5 断裂伸长随温度的变化^[2]

(2) 锦纶 6

在不同温度下进行松弛干热定型和汽蒸定型的锦纶 6, 其应力延伸曲线如图 6, 同样条件但在 1 克/旦张力之下进行定型的结果如图 7。水分的增塑作用明显可见, 定型时张力的影响使初始模量和屈服点显著提

高。

图8曲线(2)是正常情况下生产的锦纶6纤维的热收缩曲线,图8曲线(1)是反常产品,形成低强、低伸。原因没有确定,有可能是定型温度过高所致。

(3) 芳属聚酰胺纤维

有关芳属聚酰胺纤维热定型的公布资料,是比较不多的。在300°C左右,图9所示的Kevlar 49纤维的DTA曲线上呈现一些变化,可能与玻璃化温度有关,所以呈现发

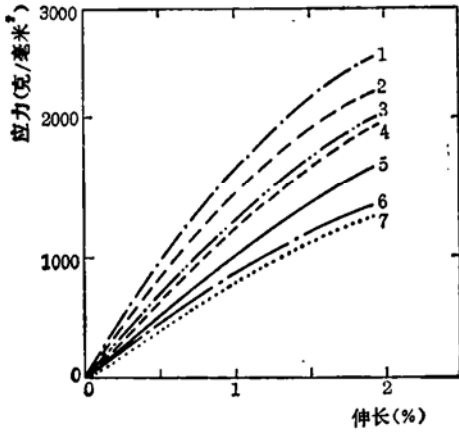


图6 经不同定型处理后的锦纶6的应力应变曲线(松弛定型)^[5]

1-干热160°C; 2-汽蒸110°C; 3-干热140°C; 4-干热180°C; 5-未定型; 6-汽蒸120°C; 7-汽蒸130°C。

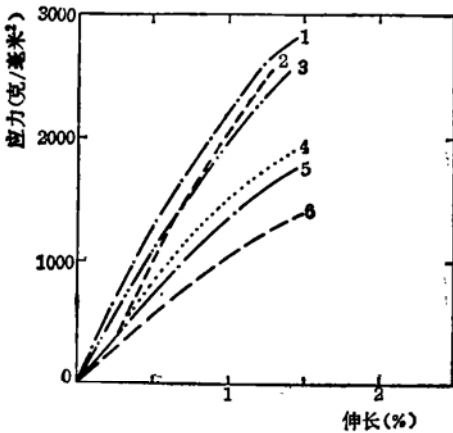


图7 经不同定型处理后的锦纶6的应力应变曲线(在1克/旦张力下进行定型)^[5]

1-干热160°C; 2-干热180°C; 3-干热140°C; 4-汽蒸130°C; 5-汽蒸120°C; 6-汽蒸110°C。

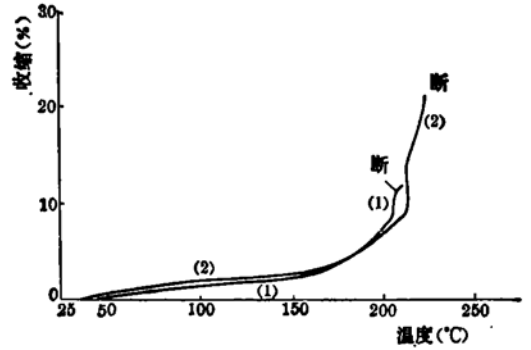
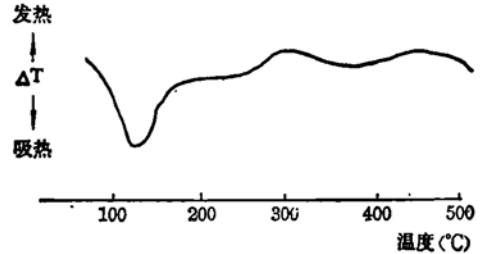


图8 正常和不正常情况下生产的两种锦纶6的热收缩曲线^[4]

(1)低强低伸(不正常产品) (2)高强高伸(正常产品)

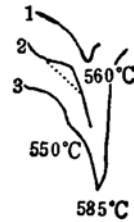
样品长度:58毫米 刷缩温度:206° 212°
升温速率:3.8°/分 熔断温度:209° 224°

热,也可能是由于结晶,这种变化只在第一次加热时才有,而不能在循环加热和冷却中重现^[5]。550°C是熔点,它能在冷却和再热过程中重现;585°C是分解温度。



介质,空气;标准池升温速率,20°/分钟。

(a)



(b)

图9 Kevlar 49的差热分析曲线^[5]

图10是Kevlar 49的热收缩曲线,在300°C左右的转变明显可见。张力的影响不呈现规律性,可能是由于所用样品是复丝,因而各根纤维所受张力不均匀。在玻璃化温度

以上, 热收缩急剧增加, 达 470°C 时, 丝缕发生断裂。检查断裂面的结果, 发现断裂是由于脆化而非软化。在 400°C 以上的快速收缩与纤维的氧化有关。

表 2 给出了热处理条件对纤维性质的影响的一些数据, 似乎表明 300°C 的热处理对提高强力有效; 模量随热处理温度而增高, 断裂伸长则相反。

上面所列一些资料还是很零碎, 也不够翔实的。

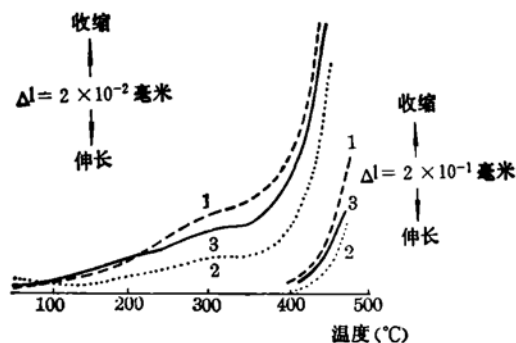


图10 Kevlar 49的热收缩曲线^[5]

介质: 空气; 1—5克负荷; 2—10克负荷; 3—20克负荷。

表2 热处理条件对 Kevlar 纤维性能的影响^[6]

试料 编号	热处理条件			短丝特性			长丝特性		
	温度, °C	时间 秒	应力 克/旦	强力 克/旦	断裂伸长 %	模量 克/旦	强力 克/旦	断裂伸长 %	模量 克/旦
d	无	无	无	24.8	2.8	948	27	4.3	680
d-1	250	3	6	28.5	2.0	1175	28	3.5	830
d-2	550	6	2	16.8	1.3	1394	22	2.1	1030

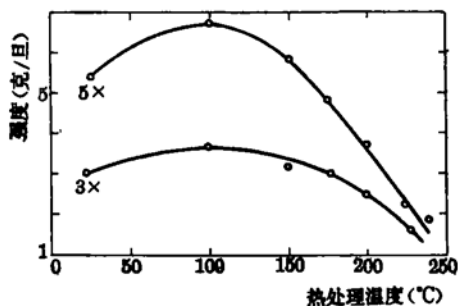


图 11 热处理温度对涤纶强度的影响, 拉伸率 3×和 5×, 在油浴中定型1分钟^[7]

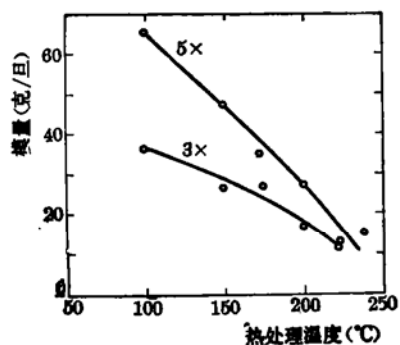


图 12 热处理温度对涤纶拉伸模量的影响, 拉伸率3×和5×, 在油浴中定型1分钟^[7]

(4) 涤纶

松弛热定型温度对涤纶强度的影响见图 11, 这里与锦纶66一样, 强度随定型温度的提高而明显下降。提高松弛热定型的温度使纤维的模量急剧下降, 见图12。湿热定型使涤纶的吸湿和染料吸收值显著提高, 如图13所示。

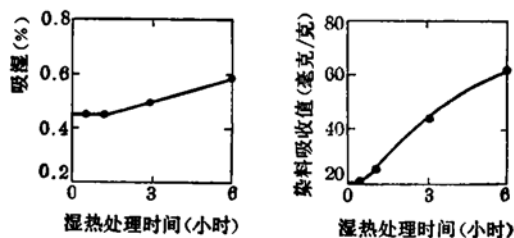


图 13 湿热对涤纶吸湿和染料吸收值的影响^[8]

图14所示是经过热收缩处理以后涤纶的断裂伸长的实测值和计算值的比较。以 E_1 代表热处理前的断裂伸长, E_2 为热处理后的断裂伸长, ΔS 为热处理过程中的收缩, 如果热收缩在拉伸时能回复为伸长, 则 E_2 的计算值应为:

$$E_2 = \frac{E_1 + \Delta S}{100 - \Delta S} \times 100$$

图 14 的结果,显示计算值比实测值大,特别是热处理温度高、时间长时,差异很大。这就表示,高温热处理时所产生的收缩,不能在以后拉伸中重新回复为伸长。因此可以认为,涤纶与锦纶 66 一样,热收缩不是一种简单的解取向过程。

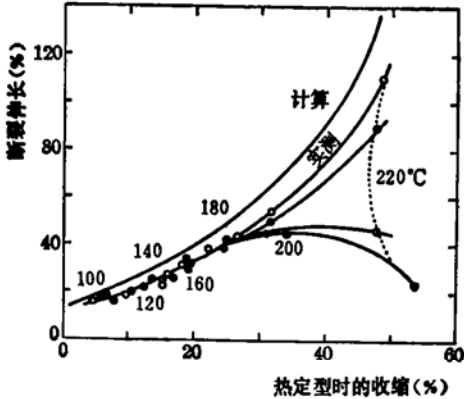


图 14 热定型时的收缩与断裂伸长的关系^[9]

定型条件: 样品自由悬挂
 定型时间: ○, 10秒; ⊙, 10²秒;
 ●, 10³秒; ●, 10⁴秒。
 线条所注数字为定型温度。

图 15(a) 和 15(b) 是涤纶纤维热收缩曲线和热收缩应力曲线。图 15(b) 的结果显示,如果容许自由收缩,则纤维在以后再受热处理

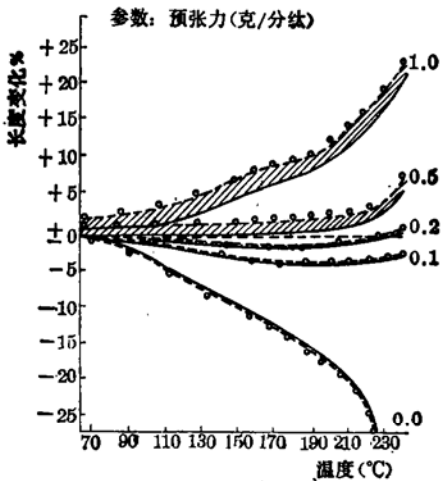


图 15 (a) 涤纶长丝(Diolen, 100分纤, 36根)在各种预张力下的热收缩曲线^[10]

.....在热管中
 ——松弛状态放置24小时

理时,收缩应力将会减少。这正好是松弛热定型的一个目的。

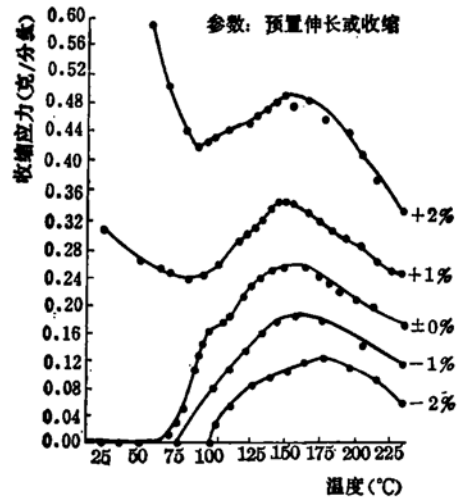


图 15(b) 涤纶长丝(Diolen, 100分纤, 36根),在各种预伸长下的热收缩应力曲线^[10]

即使是已经充分定型的涤纶,在纺织加工中受到张力以后,还会发生形变。这种形变虽然很小,用进一步的热收缩不易觉察分辨出来,但用热收缩应力的方法,还是可以清楚测定出来,如图 16 所示。

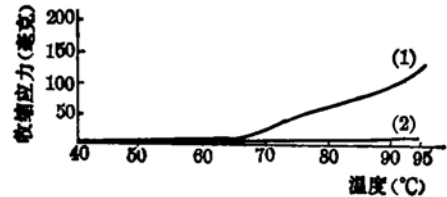


图 16 涤纶织物中纤维的热收缩应力(10根纤维)^[11]

(1) 织物未定型
 (2) 织物经过210°C, 1分钟定型
 (样品来源: 上海纺织科学研究院)

图 17 是热定型以后的锦纶 66、锦纶 6、聚酯长丝和聚酯羊毛混合纱线在饱和蒸汽中的收缩曲线及其稳定限度。1%收缩时的汽蒸温度被当作到达足够稳定度的最起码的汽蒸定型温度,对上述四种纤维材料来说,这些温度分别是 111°C、114°C、126°C 和 133°C。

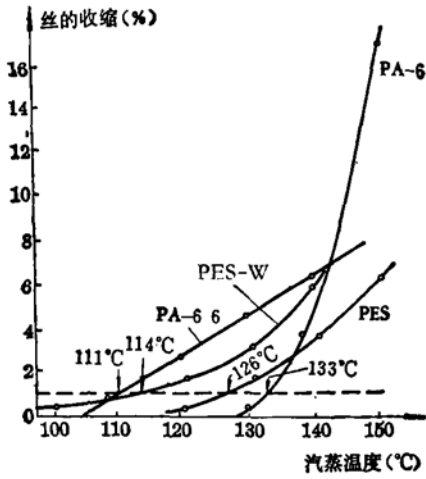


图 17 保持定型稳定限度所必须的汽蒸定型温度^[12](111, 114, 126, 133°C)

样品	PA-66	锦纶66长丝;
	PES/W	涤纶短纤维, 40旦/羊毛;
	PES	涤纶长丝, 150旦;
	PA-6	锦纶6长丝, 150旦, 染色地毯丝。

饱和蒸汽处理10分钟, 汽蒸前在50°C水中进行预处理(张力0.5克/丝)

2. 定型时结构的变化

(1) 锦纶 66

图 18~21 是锦纶 66 纤维在不同张力下进行热处理后的结晶完整指数、长周期、长

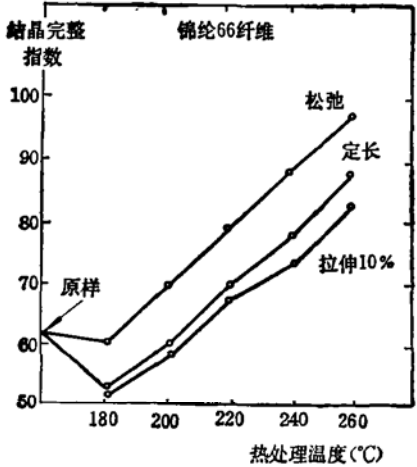


图 18 在不同张力下定型后的 X-光结晶完整指数(用赤道上(100)和(010)反射点的相对位置估算)^[13]

周期峰值和核磁流动性与热处理温度的关系。

在松弛状态下进行热定型时, 随着温度的提高, 纤维的结晶完整性直线上升(图18), 这是符合合成纤维热处理的一般规律的。奇怪的是, 纤维在热处理过程中虽然剧烈收缩(参看图 2), 结晶部分的取向并不降低(图 22)。初看起来, 这好象是同通常认为的收缩与解取向常伴随发生的概念相违背的, 但纤维的声速模量确实有所降低, 说明了在纤维超分子结构的某些区域中发生了一些变化。

有一件有意义的事实, 即拉伸不利于结晶, 松弛状态下进行热处理时, 才对结晶有利。这好象与一般的期望相违反的。的确, 用应变诱发结晶, 对橡胶是众所周知的, 对涤纶那样的聚合物, 由于它成型时是无定形的, 也有这种现象, 但对锦纶 66 则恰巧相反。

从图 19, 20, 21 可以看到, 高温热处理使拉伸锦纶 66 纤维发生强烈的结构变化。更高的温度产生下列几方面的增加: (a) 结晶完整性; (b) 长周期; (c) 因链褶皱而生的规律性的散射中心; (d) 流动性物质。这许多种变化的程度可因纤维所受张力状态的不同而改变; 如纤维可自由收缩, 则每种变化加剧; 如纤维处在紧张状态, 则变化趋小。

在这里有重要意义的是, 三个不同性质的结构特征都与张力有关。这可能是由于松

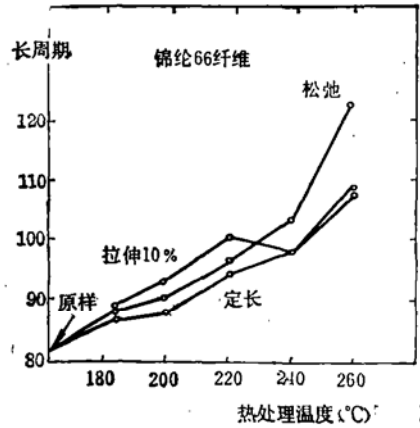


图 19 在不同张力下定型后的纤维的 X-光小角散射长周期的测定^[13]

弛状态下的热处理有利于大分子链的自由收缩, 有利于大分子链段的运动, 有利于链褶皱和重整结晶区, 使无序区更加集中, 并能流动, 恰像图 25(a)、(b) 的模型所形象地表达的那样。

将热处理时的收缩与长周期强度联系起来, 可得一直线如图 23 所示。同样, 断裂强度与长周期衍射强度成反比, 由此可见, 性质参数收缩和强度与结构参数长周期衍射强度有着密切的关系。

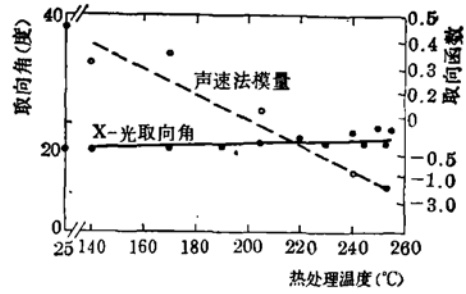


图 22 取向随温度的变化^[2]

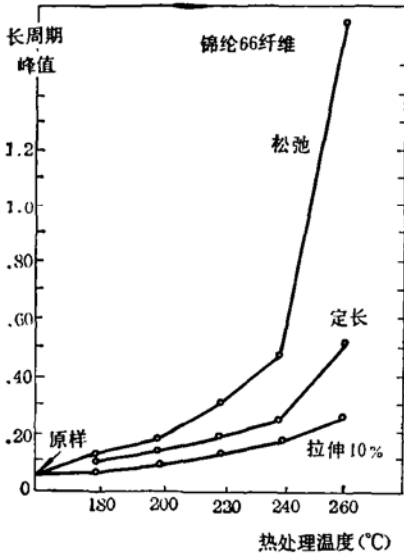


图 20 在不同张力下定型后小角散射峰强度^[13]

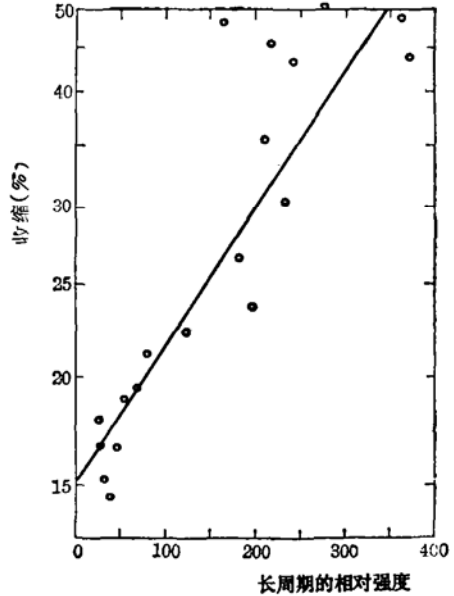


图 23 收缩与长周期强度的关系^[2]

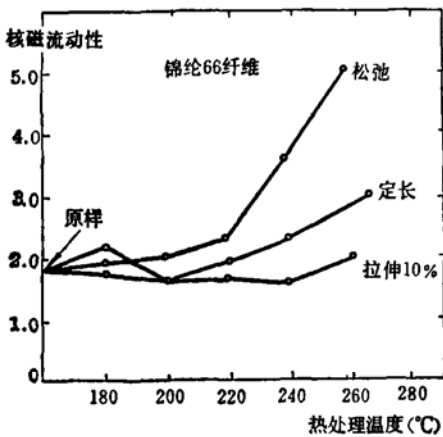
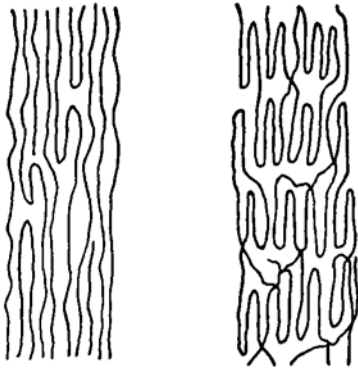


图 21 在不同张力下定型后的纤维热至 200°C 时用核磁窄/宽峰值之比估算的流体般流动物质的相对含量^[13]

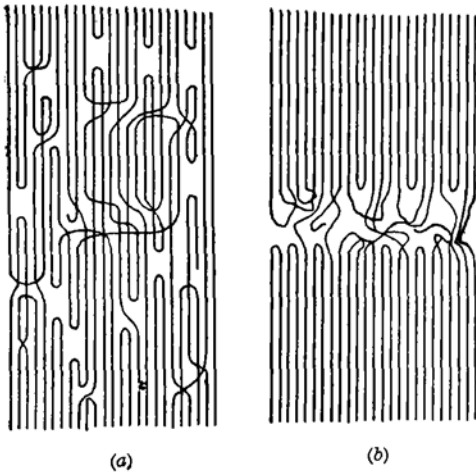
图 24 所示模型(Statton 模型)的特点是链褶皱。如图 24(a) 那样比较伸直的链结构在经历松弛热处理时, 大分子链段间较弱的键合将会“熔融”, 生成较强固、较稳定的键合; 局部的序态(结晶)增加了, 在再结晶的过程中发生链褶皱, 并引起大量收缩。由于贯穿整个纤维网络结构的长链分子的数目减少了, 因此纤维的强度随着下降, 而断裂伸长则相应减小。由于链褶皱, 长周期的 X-光衍射强度增加了。

图 25 所示的结构模型(Fischer 模型)能更圆满地解释流体般流动物质的增加, 但它不能解释热处理时大量收缩这一实验事实,

对于这一点，图 24 的模型可能更合适一些。不论如何，这些模型都难免有片面性，我们不当把它们当为事实的正确描述，而只用于帮助我们联系结构与性质的一种形象概括，以避免我们的思想陷于僵化。



(a) 拉伸后 (b) 热定型后
图 24 锦纶 66 结构模型



(a) 未定型 (b) 定型 聚乙烯纤维的结构模型^[14]

(2) 锦纶 6

锦纶 6 的定型结果与 66 基本相似。图 26 和图 27 是热定型对锦纶 6 的 X-光小角散射的影响。定型不但使长周期增大，散射强度也变强。温度和湿度都有影响，水分起着增塑作用，使大分子链段的运动加剧。如果 X-光小角散射增强现象用链褶皱来解释，则定型时施加张力会阻碍链褶皱，就很容易理解了。

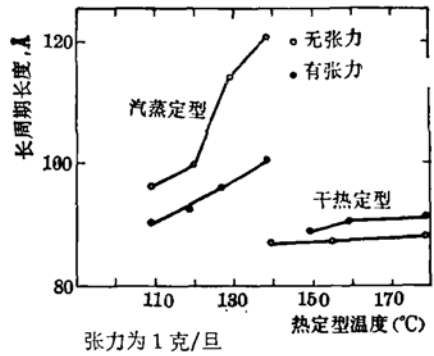


图 26 锦纶 6 长丝热处理后长周期长度的变化^[15]

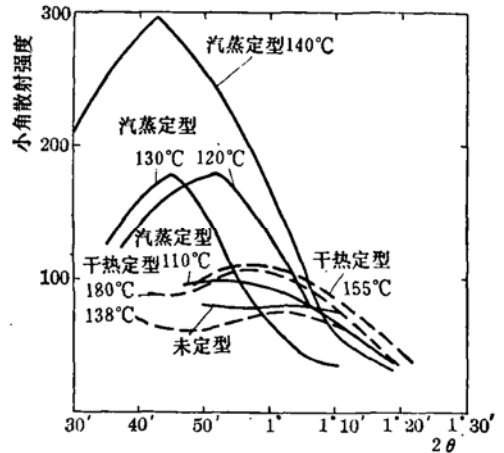


图 27 无张力状态下经各种热处理的锦纶 6 长丝的小角衍射^[15]

核磁共振测定结果清楚显示低序区物质的增加，张力和湿度的影响也明显可见（图 28）。湿度对定型纤维的结构有明显的影 响，尽管结晶度相同，但汽蒸处理样品的结构比较松散（无定形区），因此吸水量增加（图 29）。

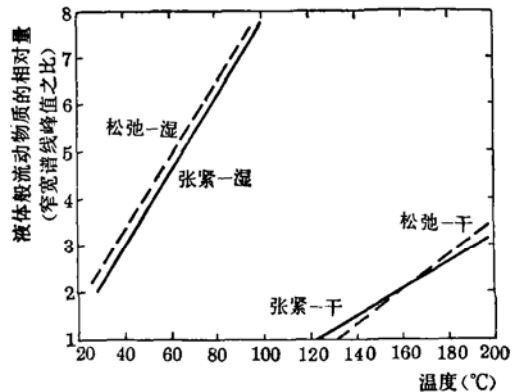


图 28 定型条件对核磁共振谱的影响^[16a]

染料吸收量和上染速率也显示同样变化。

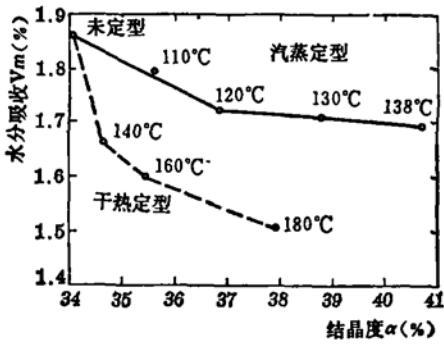


图29 结晶度与水分吸收的关系^[16b]

(3) 涤纶

上述有关锦纶 66 和 6 在热定型过程中的结构参数的变化，与涤纶基本上相似，而且可以用涤纶的红外光谱的变化得到证实。图 30 是涤纶在不同温度和张力下进行热处理后的红外光谱强度（波数 988 厘米⁻¹）变化，这一波长的吸收值可作为链褶皱的指标。从这一结果可见，①链褶皱随温度而增加；②张力阻碍链褶皱；③温度超过 220°C 时，张力不再能阻碍链褶皱。

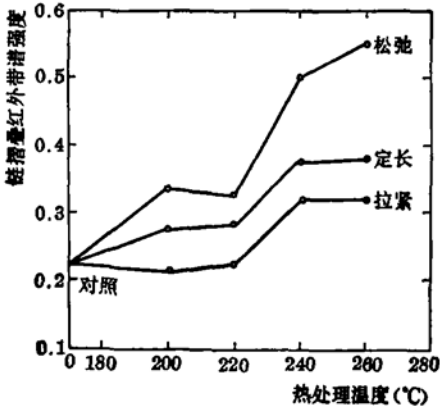


图30 热处理时涤纶链褶皱的增加^[17]

如果在热定型时容许链褶皱和整个纤维的收缩，则定型后纤维热收缩和热收缩应力的大大降低（参看图 16），就不难理解了。

涤纶的其它结构参数如 X-光周期衍射强度和核磁共振结果，都和锦纶相类似，并可以用有规则的链褶皱进行比较满意的阐释。这样，就能对几种不同的实验技术所得

结果，在锦纶、涤纶的共同结构基础上，作出统一的解释了。

3. 锦纶、涤纶纤维的定型机理

产生暂定作用的是无定型区的分子间力，在锦纶是氢键 $>C=O \cdots HN<$ ，在涤纶则与苯环之间的分子间力有关， $-CH_2-$ 链间的转变点低于室温，所以对定型不起重要作用。这一类分子间力在温度稍稍提高时（例如 50°C）就会舒解，因此只能产生暂定，永定则与晶区的局部熔融有关。如果纤维是在形变状态下，通过热定型可使形变所产生的应力得到消除，并通过再结晶而使纤维稳定在形变状态。锦纶长丝在高温下通过假捻而获得卷曲蓬松，便是例子。

合成纤维在成形、拉伸、干燥后，常有永定和暂定的效应；在松弛形态下放在水中煮沸一下，则暂定消失，永定保存。已永定的纤维如果进一步用更强烈的条件（如较高温湿度、较大的张力、较长时间）进行定型处理，则永定效果可以得到加强。定型受张力的影响特别敏感，图 31 定性地说：

(1) 张力使定型时的收缩变小（以松弛煮沸作为参考状态），甚至变收缩为伸长，亦即是参考状态已为张力定型所改变；

(2) 图 31 中 1—2 部分为伸长（暂定），它可为后续的松弛热处理所消除。

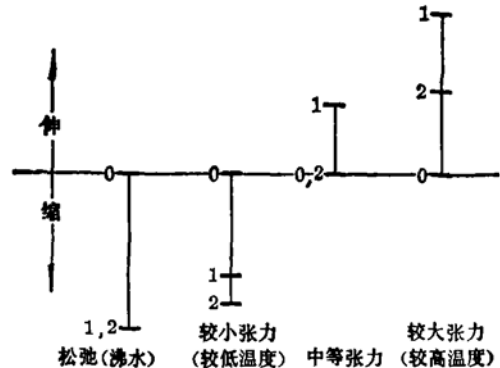


图31 张力在定型中的作用示意

0-原样； 1-张力定型后； 2-松弛(沸水)后。

刚成形的纤维中的晶区(微晶体)也不是大小一律的,而呈现一种大小的分布。晶区与晶区之间由无定形区联结着,每个晶区中也还可能存在着结晶不完整(缺陷)的地方。在定型过程中,晶区缺陷可能得到消除,或同时晶区长大。视晶区大小和结晶完整性的不同,其熔点是不一律的,较小和不完整的晶区较易熔融。图 32 示意地表示永定的机理。如将纤维加热至 T_1 , 小而不完整的晶体(注有 I 的划线部分)将首先熔融,而较大、较完整的晶体将生长,使原来的分布 I 变成定型后的分布 II。如将定型温度继续提高到 T_2 , 则注有 II 的划线部分将熔融,分布将进一步变成 III。每提高一些温度,永定的程度也随着提高。当然,定型温度的提高并不是无限制的,温度过于接近整个纤维的熔点,会使结晶组织所构成的网结构解体,引起纤维机械性质的恶化。如图 2、4、5 中所示,对锦纶 66, 高于 220°C 的定型温度,在实用上是无须考虑的。水分或其它溶剂的存在,会使整个熔点曲线降低,如图 32 中所示。

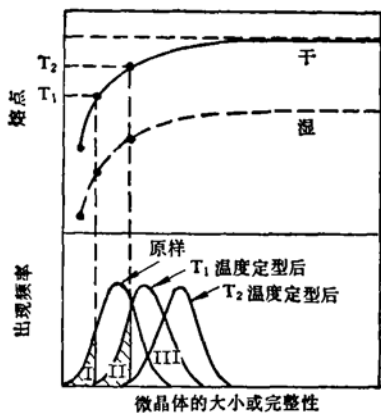


图 32 永定机理示意图

(二) 腈纶纤维

1. 定型时结构性质的变化

腈纶的结构和对热处理的高度敏感性是

独特的,定型机理也和锦纶和涤纶很不相同。腈纶的分子间力来源于氰基。在大分子中,这种氰基的存在,使大分子卷成不规整的螺旋形圆柱。螺旋相互之间具有相当强的大分子间吸引力。这种不规整的螺旋形圆柱砌入晶格,便成为腈纶的晶区,它具有较高的侧向序态。但在纤维轴向则不现规整性,因此在 X-光衍射图的子午线方向无明显的衍射点,形成腈纶的所谓准晶(或称准晶)结构。不过近来也有人发现,腈纶纤维的结晶组织在纤维轴向还是有节奏的,其周期为 2.54 \AA ,晶格组织属于方斜晶系。在晶格组织中,腈纶纤维的大分子呈伸展的屈折形^[19]。

核磁共振所显示的纤维网结构的刚性与温度的关系(图 33),与下文图 39 模量测定的结果极为相似。在玻璃化温度以上,纤维无定形部分的结构几乎完全解体。考虑到两类方法完全不同,这种相似性颇为惊人,但决不是偶然的。

图 34 是干热定型温度对 PAC 纤维结晶

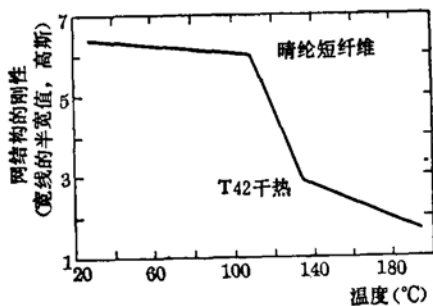


图 33 腈纶宽线核磁共振结果^[16a]

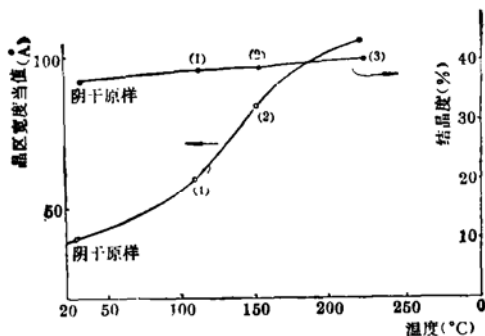


图 34 热处理对纤维结晶性的影响

表3 PAC 纤维 (100) 峰半宽值以及它们的一些机械性质的汇总^[18]

样品号码	1	2	3	4	5
热处理条件	风干	干燥 (圆网)	汽蒸定型 (1.8公斤压力)	再热拉伸	再汽蒸定型 (1.8公斤压力)
纤度(旦)	2.7	2.7	2.9	2.7	2.8
(100)峰半宽值(相对值)	11.0	7.2	6.4	6.9	6.0
断裂强度(克/旦)	3.24	3.77	3.26	3.18	3.18
断裂伸长(%)	28.5	38.0	47.6	29.0	41.7
钩强(T ₅₀)、(克/旦)	0.88	1.22	2.03	1.11	1.78
钩伸(%)	10.5	14.4	33.3	12.9	27.9

度和晶区大小的影响^[18]。可以看出,热定型对结晶度的影响较小,但对晶区大小的增长(或晶区的完整性),则影响极为强烈(晶区大小是从 X-光衍射(100)峰的半宽值测算而得)。

阴干的 PAC 纤维施以干燥、松弛、汽蒸定型、在直接成条机上热拉伸牵切、再次汽蒸定型的五个样品的 X-光衍射(100)峰半宽值、断裂强度、断裂伸长、钩结强度见表3,说明松弛定型的结果,强力略有下降,断裂伸长和钩强大增,如热处理是松弛的,钩强与断裂伸长成正比例^[18]。

在结构方面,松弛热定型的结果,结晶完整性显著增加,但结晶度变化不大,长周期不变,长周期强度大大增加,如表4的数据所示。

表4 拉伸聚丙烯腈纤维 (Dralon T, Dralon N, Bayer) 的长周期和长周期强度^[19]

热 处 理	长周期(Å)	长周期强度 (任意单位)
原样 (110℃拉伸1:10)	105	43
60分, 140℃	110	40
10分, 180℃	106	30
60分, 180℃	108	50
300分, 180℃	106	80
10分, 220℃	127	30
60分, 220℃	134	145
300分, 220℃	149	170

图35 是聚丙烯腈纤维的动态模量和损

耗值曲线^[19], 损耗值曲线上除主峰外, 还有一小峰, 其温度分别为 140℃ 和 160℃。由于所用频率高, 因此温度明显偏高。

图36和图37分别为自由收缩和定长条件下进行不同温度下的热处理所得样品的应力—应变曲线^[19]。伸长值受定型时张力的影响是明显可见的。

腈纶的染色, 一般须在 90℃ 以上, 才能上染得足够快, 因在玻璃化温度以上, 无定形区的流体般流动才足够大, 使染料分子得

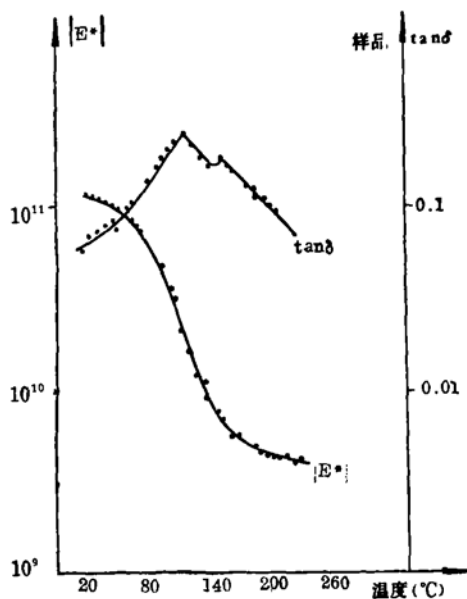


图35 聚丙烯腈纤维的动态模量和 tan δ 与温度的关系^[19]

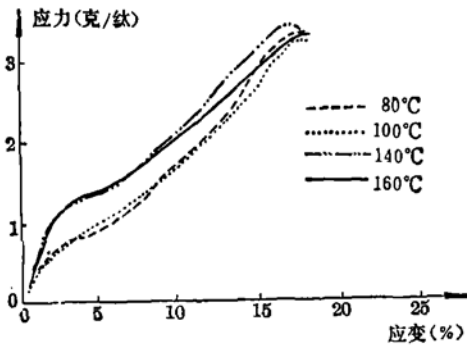


图36 在自由收缩状态下热定型的聚丙烯腈纤维的应力—应变曲线^[19]

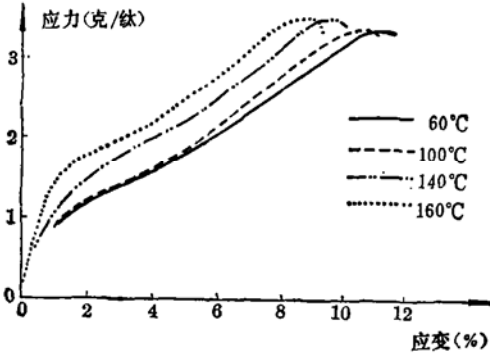


图37 两端固定状态下热定型的聚丙烯腈纤维的应力—应变曲线^[19]

以乘隙而入。

图38是腈纶拉伸至不同长度以后再放在水中时伸长回复情况。在水中的回复是不

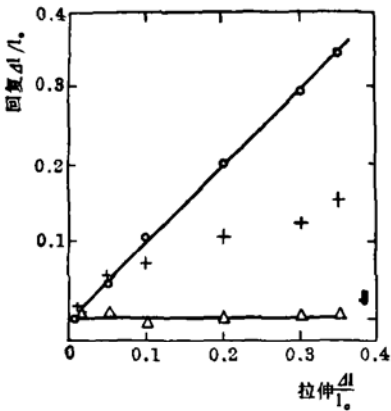


图38 腈纶在25℃的水中拉伸后的回复^[20]

+瞬时回复；○松弛汽蒸定型后的总回复；
△剩余伸长。

完全的，松弛汽蒸所导致的回复几乎是完全的，剩余延伸值极小。考虑到纤维对拉伸的稳定性是纤维使用中的重要性质之一，因此用松弛汽蒸作为定型的最后步骤是可取的。

在腈纶的定型处理中，有一个结构特色必须考虑，那便是纤维的空穴，这是湿纺中大分子沉淀时分子状态的剧烈变化所造成的。拉伸和定型条件能在很大程度上改变纤维中微空穴的含量，这是X-光小角散射的结果所充分证明了的。空穴的减少导致密度的增加。

不但定型的温度与定型效果密切相关，而且定型后的冷却速度也很重要。大分子运动比较滞缓，必须给以足够的松弛时间，才能造成均匀而稳定的结构，否则会重演成形、拉伸时的情况，达不到定型所要求的效果。

2. 腈纶纤维的定型机理

不论纤维呈不规则的螺旋形还是伸展的屈折形，在占据纤维大部分的无定形区，大分子的构象总是比较高的卷曲状态，并因具有极性强的氰基，使分子间具有吸引力，构成很多联结点。在玻璃化温度以下，这种联结点牢固的，它赋予纤维以一定的刚性；但到玻璃化温度以上，这种联结点完全解散，

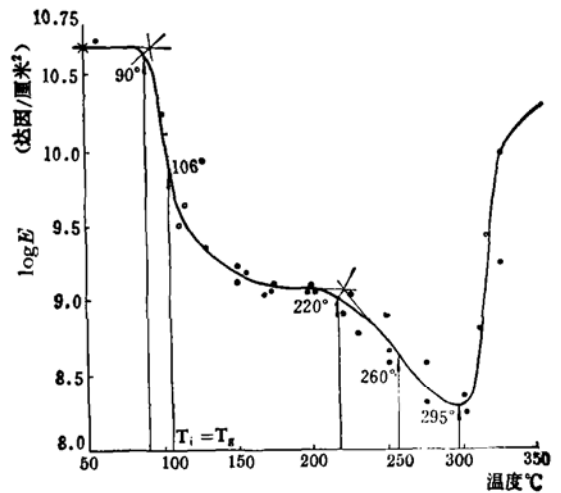


图39 腈纶的模量与温度的关系（玻璃化温度在90℃左右）^[21]

因此纤维变得很柔软，模量大大降低，类似不结晶的橡皮。图 39 是经过汽蒸定型的三元共聚腈纶纤维的模量—温度关系（温度是指测定模量时的温度而非定型时的温度）。玻璃化温度是模量剧降中心的温度，其值在100°C左右。升温到 170°C，这一阶段的变化已经终了，纤维的刚性大大降低，模量降低共达 1.6 个数量级左右，纤维呈现橡皮性质。这一阶段的定型变化主要位于无定型部分。过此再一直加热到 200°C 时，无新的变化，但到 220°C 时又出现一个新的转变，这无疑是与蕴晶区发生舒解有关。从此一直加热到 300°C 左右，模量又继续下降 1 个数量级，达到最低点。这时纤维已接近熔点，但由于发生了大量结环作用，纤维并不真正熔融；相反，模量反而急剧上升，颜色变为黑色，这是碳化的第一阶段。

三、结 束 语

合成纤维的定型，不但对纺织制品的尺寸稳定性有重大影响，因此具有较重要的实用意义，而且通过对定型过程的研究，可以获得很多有关纤维织态结构及其变化的知识，使我们对合成纤维的织态结构获得更深刻的理解。尤其因为大多数合成纤维都是热塑性的，可应用热分析的手段进行研究，在方法上比较便捷。

迄今为止，还并不是对所有的重要合成纤维品种都已经进行了充分的热定型研究；正好相反，还留有大量空白点。合成纤维无定型部分是否存在较远程的有序（例如几十个 Å）还是无争议的问题^[22]。在纤维结构中，在无定型部分至少存在着液体里面那种近程有序，而且这种序态会因热处理而改变，那是肯定无疑的。

参考文献:

- [一般参考书] 本文撰写时，曾大量引用Nearle and Miles, *The Setting of Fibres and Fabrics*, Merrow Publishing Co., Watford, England, 第一、四、五章中的材料。
- [1] Mark und Stuart, *im Stuart, die Physik der Hochpolymeren Vierter Band*, S.618, Springer-Verlag, Berlin, 1956.
 - [2] Dismorc and Statton, *J. Polymer Sci.*, C13, 133 (1966).
 - [3] Tsuruta and Koshimo, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3 (1965).
 - [4] 上海纺织工学院化纤研究所未发表资料。
 - [5] Brown and Ennis, *Textile Res. J.*, 47, 62 (1977).
 - [6] *FP* 2, 134, 581.
 - [7] Dumbleton, *J. Polymer Sci.*, A-2, 7, 667 (1969).
 - [8] Hendrix, *Textile Ind.*, 65, 124 (1963).
 - [9] Veda and Nishiumi, *Chem. of High Polymers (Japan)*, 21, 337 (1964).
 - [10] Valk, Berndt und Heldmann, *Chemiefasern*, 21, 386, (1971).
 - [11] 上海纺织工学院化纤研究所未发表资料。
 - [12] Schefer, *Textile Veredlung*, 6, 69 (1971).
 - [13] Statton, *J. Polymers Sci.*, Part A-2, 10, 1587 (1972).
 - [14] Fischer, *Goddard and Schmidt, Macromol. Chem.*, 119, 170 (1968).
 - [15] Tsuruta and Koshimo, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 39 (1965).
 - [16a] Statton, *Amer. Dyestuff Reporter*, 54, No.9, 26 (1965).
 - [16b] Koshimo and Tagawa, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 45 (1965).
 - [17] Statton, Koenig and Hannon, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 11, 441 (1969).
 - [18] 钱宝钧、杨屏玉: 1978年高分子物理学术交流会论文, 尚未发表。
 - [19] Hinrichsen, *J. Appl. Polymer Sci.*, Part C, *Symposia*, No.38, 303 (1972).
 - [20] Rosenbaum, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2071 (1965).
 - [21] 钱宝钧: 热机械法研究聚丙烯腈纤维的超分子结构, 高分子通讯, 1979年第3期。
 - [22] Allen, *J. Macromolecular Sci.*, Vol. B12 (2), 249 (1976).