

热处理涤纶长丝的结构与力学性能

穆祥祺 胡恒亮 贾景农 边林材

(天津纺织工学院)

【提要】 商品涤纶长丝 (76分号, 24根, 无捻) 在 1 克拉力下于 160、180、200、220、240、250 和 260℃ 进行 2 秒钟热处理, 用小角 X 光散射和宽角 X 光衍射研究了各样品的结构, 长周期和由 $\bar{1}05$ 衍射所得到的晶粒尺寸均随热处理温度 T_c 的升高而增大, $\bar{1}05$ 衍射弧的方位扫描曲线用计算机进行分峰处理, 所用拟合函数为两个高斯函数之和。随着 T_c 升高, $\bar{1}05$ 弧的宽度下降, 但其分离角增大, 这说明晶区取向随 T_c 升高而改善。测定了样品的力学性能, 发现纤维的强度与其体积结晶度 (D/L) 有密切关系。

一、前 言

涤/棉纱在小拉力下进行短时间热处理, 可在不上浆的情况下进行织造^[1]。本文报道涤纶长丝在进行类似的热处理后, 其结构与力学性能的变化。我们着重利用小角 X 光散射和对 $\bar{1}05$ 衍射峰径向和方位方向的扫描数据研究了涤纶样品的超分子结构。在其它条件下热处理涤纶的结构研究已有若干报道, 较典型的是近年 V. B. Gupta 等人的工作^[2]。

二、实验部分

1. 样品 商品涤纶长丝 (联邦德国 ENKA AG 产品), 76分号, 24根, 无捻。在 1 克拉力下, 使长丝连续通过热箱, 以空气为介质对之进行热处理。纤维在热箱中的滞留时间为 2 秒。空气温度分别为 160、180、200、220、240、250 和 260℃。

2. X 光衍射照相 在 TFXC-1 型纤维 X 射线衍射相机^[3]上每个样品拍摄了正射、旋转与倾斜 (倾斜角为 20°) 纤维图, 见图 1。拍摄条件: Cu 靶, Ni 滤波, 管电压 36 千伏, 管电流 19 毫安, 针孔直径 0.5 毫米, 样品与底片距离 45 毫米, 在真空状态下曝光 7 小时。

3. 宽角 X 光衍射 $\bar{1}05$ 衍射峰的径向扫描, 在 $D/\max-rA$ 型 X 光衍射仪上, 使用

线聚焦 X 光光源, Cu 靶, 管压 40 千伏, 管流 100 毫安, 用 Ni 滤波片与波高分析器进行单色化。将平行排列的纤维样品放在经改制的样品台上, 再将后者放入 FS-3 型纤维装置上, 将方位角固定在方位扫描曲线的峰位置处。在对称透射方式下, 用步进扫描收集强度数据, 步宽 0.05°, 满标 40K。狭缝选择为 DS1/6°, RS0.3 毫米, SS1°。为进行仪器宽化校正, 选用六次甲基四胺为标准样品, 经测量, 仪器宽化 (2θ) 为 0.3375°。用 Gauss 近似对各样品进行仪器宽化校正。校正后的各样品 $\bar{1}05$ 峰宽被用来按 Scherrer 公式计算样品轴向晶粒尺寸:

$$D_{(\bar{1}05)} = 0.89\lambda/\beta \cdot \cos 21.5^\circ$$

式中 β 是 $\bar{1}05$ 峰的峰宽; λ 为所用 X 光的波长, 即 1.542 埃; $D_{(\bar{1}05)}$ 是涤纶纤维中纤维轴方向上的平均晶粒尺寸 (单位为埃)。

4. $\bar{1}05$ 衍射的方位角方向扫描 在衍射仪上使用点聚焦光源, Cu 靶, 管压 40 千伏, 管流 100 毫安, Ni 滤波片与波高分析器单色化。将直径为 1 毫米的平行纤维束绕在特制样品架上, 再将后者装入 FS-3 型纤维装置。准直孔直径为 1 毫米。将 2θ 固定在径向扫描曲线的峰位置处, 以 4 度/分的速度进行方位扫描。图 2 为一实例。由图可以看到两个 $\bar{1}05$ 衍射在子午线附近重叠的情况。假设该衍射

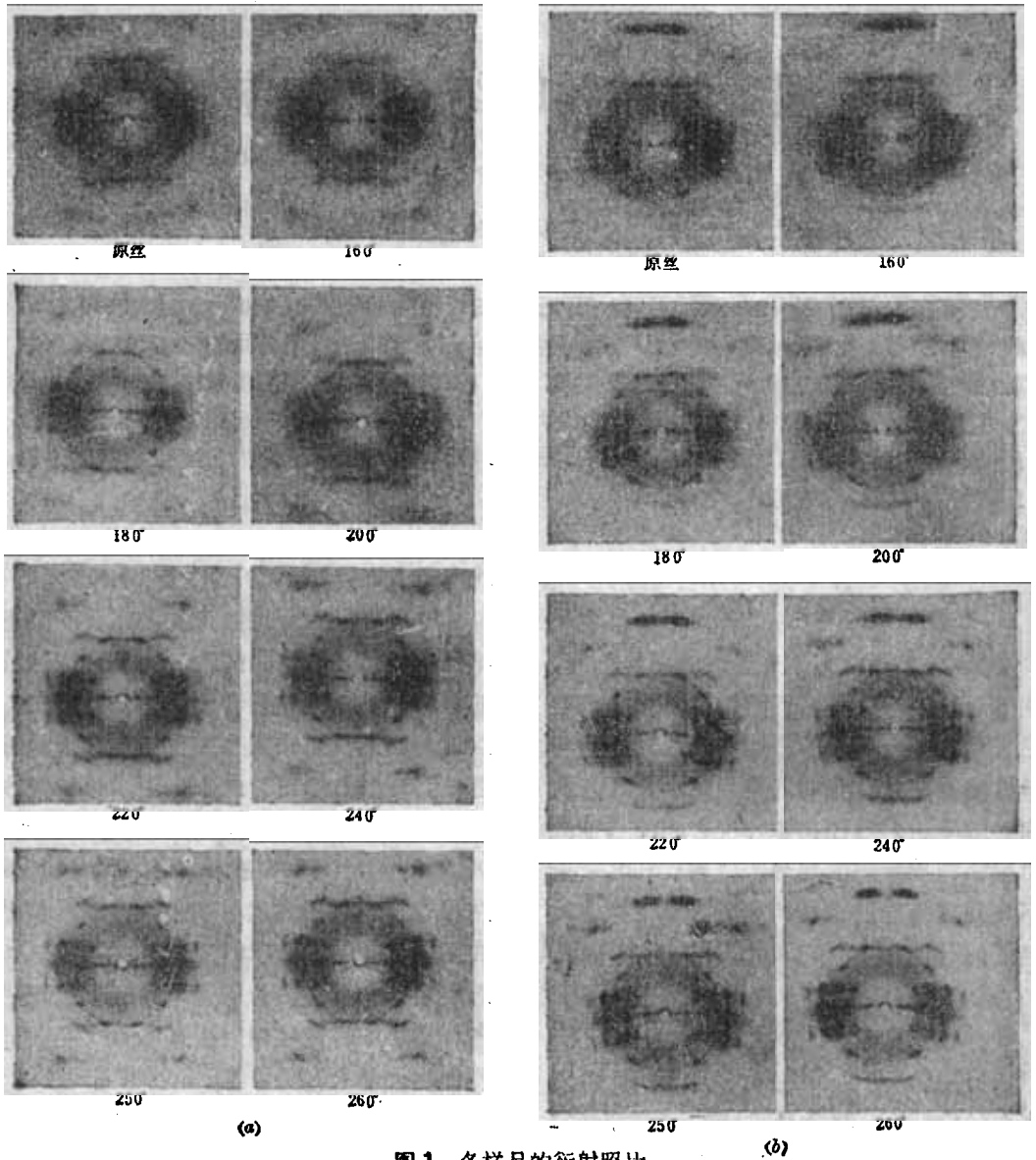


图1 各样品的衍射照片

(a)为直射纤维图; (b)为倾斜纤维图。

在方位角方向上的分布是 Gauss 型的, 且两峰关于子午线对称, 则重叠曲线的计算式为:

$$(I_c)_i = A \left\{ \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{X_i + \phi - 90}{\alpha} \right)^2 \right] + \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{X_i - \phi + 90}{\alpha} \right)^2 \right] \right\}$$

式中 X_i 为方位扫描曲线上第 i 个测量点的方位角的度数, 而 $(I_c)_i$ 为该点上衍射强度的计算值, A 为 Gauss 峰的峰高, ϕ 为该峰偏离子午线的角度, α 为 Gauss 峰的半高宽的

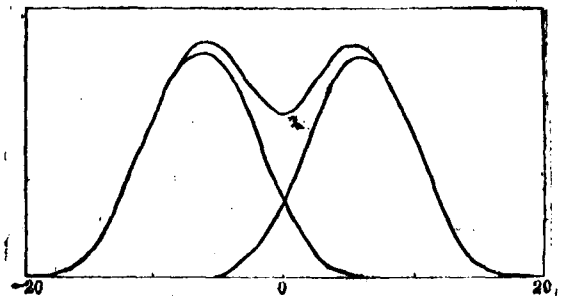


图2 160°C热处理样品105峰方位扫描曲线及其两个 Gauss 成分

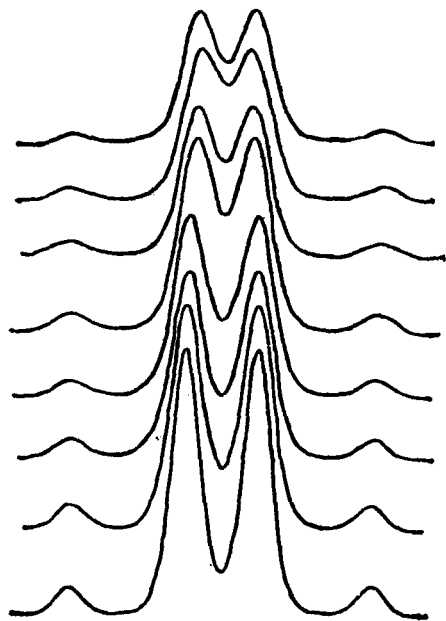


图3 各样品 105 峰的方位扫描曲线

一半。以下述函数为目标函数求极小值即可完成两个 Gauss 峰的分解：

$$S = \sum_i [(I_e)_i - (I_o)_i]^2$$

式中的 I_e 与 I_o 为各方位角处衍射强度的计算值与观察值。求极小值时用 Broyden 法。

用平行排列的样品和线焦斑 X 光光源也可得到质量很好的方位扫描图，见图3。 $\bar{1}05$ 衍射峰旁边的小峰为 $0\bar{2}4$ 衍射。

5. 小角 X 光散射 光源条件同前（线焦斑），步进扫

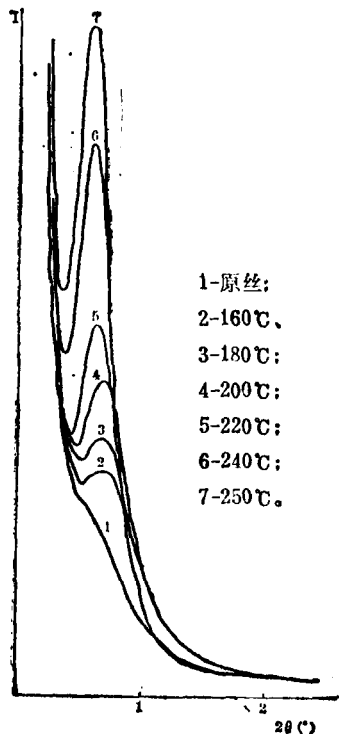


图4 各样品的小角 X 光散射线曲

描的步宽为 0.02° ，四狭缝 $0.08/0.06/0.10/0.40$ 。为便于比较，各样品重量相差不大于 1.5%，数据曲线见图4。

6. 力学性能 在万能材料试验机上测量各样品的断裂强度与断裂伸长。夹距 50 毫米，速度 30 毫米/分。

三、结果和讨论

由图 1 的衍射照片可清楚地看到：随着热处理温度的升高，衍射斑点的界线越来越分明，每个衍射无论在径向上还是在方位方向上斑点越来越小。因此，总的来说，随着热处理温度的升高，晶区取向改善，晶粒增大，晶格完善性提高。由图 1(b) 更可看出：随着热处理温度的升高 $\bar{1}05$ 衍射峰越来越偏离子午线。

图 5 给出了小角散射的测定结果。长周期 L 随热处理温度的升高而明显增加。从图 4 可见：涤纶原丝的小角散射曲线上尚无明显的峰，说明原丝中链折迭的分量还比较小。随着热处理温度的升高，折迭链的分量渐渐增加，因此小角散射的峰高越来越增加。

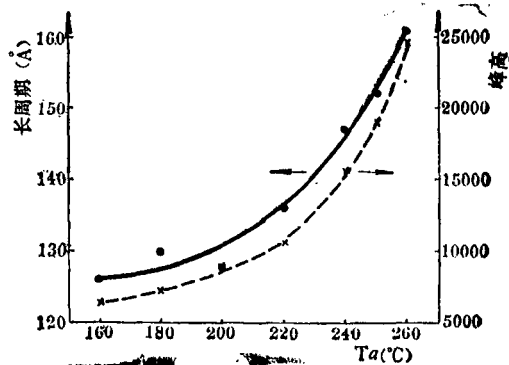


图5 小角散射测定结果

根据 $\bar{1}05$ 衍射峰径向扫描曲线可算出各样品沿纤维轴方向的晶区平均尺寸，也就是折迭链晶片的平均厚度 D 。配合长周期数据又可得到纤维轴方向上非晶区的平均厚度 D' 。各样品的 D 与 D' 数据画于图 6 中，可见晶片厚度随热处理温度的升高而明显增加；非晶区的厚度在 220°C 以后才明显增加，在 200°C 附近似有一极小值。

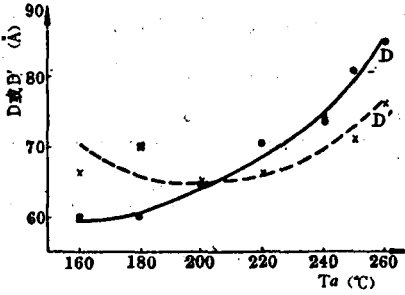


图6 晶片厚度和非晶区厚度与热处理温度的关系

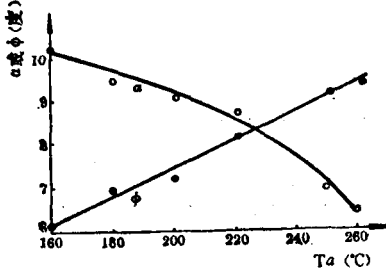


图7 105衍射弧方位方向上半高宽(α)及其对于午线偏离角(ϕ)随 T_a 的变化

105衍射峰的方位扫描曲线的分析结果见图7。该图表明：随着热处理温度的升高，纤维中各个晶粒的(105)晶面的法线方向越来越一致，这表现为 α 角越来越小，而(105)晶面法线的最可几方向(几率最大方向)越来越偏离子午线，这表现为 ϕ 角越来越大。

105衍射的分离现象不只在热处理时发现过^[2]，而且在拉伸时也可看到^{[4][5]}。Bhatt等人把105衍射的分离角(相当于本文的 2ϕ)的逐渐增大归因于晶轴 b 与 c 的夹角逐渐的减小^[4]。但这一点并未得到实验上的证实。Huisman等人发现，当对涤纶长丝的热处理温度由100°C升到250°C时，其晶胞的三个轴长有明显变化，但三个夹角却基本上不变^[6]。

由图1的衍射照片可看到，由于涤纶晶区中分子链的倾斜^[7]，使得一部分衍射点并不处在严格的层线位置上。有的衍射位于层线之上，有的位于层线下。仔细观测更可看出，有的衍射点偏离层线的量随 T_a 的升高而变。例如衍射124在层线的下方，如测量一下关于赤道线对称的两个124衍射的距离，便可发现当热处理温度由200°C到260°C时，此距

离由7.15厘米逐渐增加到7.3厘米。这就说明，随热处理温度的升高，分子链对纤维轴的倾斜角变小。而这正是图7中 ϕ 角逐渐增大的原因。

总之，随着热处理温度的升高，纤维中晶区的取向逐步改善。即各分子链的取向越来越一致，同时分子链的最可几方向越来越靠近纤维轴。

处理样品力学性能的测定结果见下表：

热处理温度 (°C)	断裂强度 (克/旦)	断裂伸长 (%)	结晶度 (体积%)
—	4.10	20.8	—
169	4.43	30.8	47.5
180	4.39	24.8	46.1
200	4.42	22.6	50.5
220	4.71	21.8	51.6
240	4.66	21.4	49.9
250	4.75	19.0	53.1
260	4.45	19.8	52.8

从上表可见，断裂强度随热处理温度升高而略有增加，而断裂伸长在160°C以后逐渐降低，至260°C时，已接近于原丝的水平。以晶片厚度除以长周期可得到样品的体积结晶度(D/L)。此数据也列在表中，可以看出，当热处理温度逐渐升高时，断裂强度与体积结晶度二者变化的趋势与幅度基本上是类似的。体积结晶度的增加实际上意味着沿纤维轴上纤维内部强度薄弱部分的减少，因此断裂强度必有相应的增加。当然，不能否认晶区取向的改善对断裂强度也是有利的。

本文中的样品热处理由本院牛遇荣和陈爱英老师协助，力学性能测试由于云龙老师协助，部分制样工作由赵家森同志协助。谨向以上诸位同志深表感谢。

参 考 资 料

- [1] 《天津纺织工学院科技通讯》，1980, NO.2, 128.
- [2] 《J. Appl. Polymer Sci.》，26, 1865, (1981).
- [3] TFXC-1型纤维X射线衍射相机鉴定会资料。
- [4] 《J. Polymer Sci.》，Part A2, 14, 373 (1976).
- [5] 《Polymer》，18, 1219, (1977).
- [6] 《J. Appl Polymer Sci.》，22, 943, (1978).
- [7] 《Proc. Roy. Soc.》，A226, 531, (1954).