

# 硬弹性丙纶的结构特征

戚慰先 仲蕾兰 刘世英 刘志平 于述强 郑万华  
(中国纺织大学)

**【提要】** 硬弹性是结晶高聚物在特殊的加工条件下产生的一种独特的性能，具有高模量、高结晶度和高形变下回复的特点。试验发现，硬弹性丙纶的双折射和声速取向因子与拉伸比之间存在一个极小值；而晶区取向因子和拉伸比的关系中，却是一种单调的递增趋势。试验证实，在硬弹纤维中存在着一定数量的微孔，可用微孔分数(或微孔增长率)定量表征。上述结论由透射电镜观察得到了进一步证明。因此，硬弹性丙纶中的微孔是规整化片晶之外的又一重要的结构特征。

高聚物的弹性包括普弹形变及高弹形变，其中高弹形变为高分子材料所特有，它的形变比很大，这种弹性又称作橡胶弹性，其本质为大分子链构象的变化，从热力学分析，属于熵弹性。然而，在六十年代发现某些结晶高聚物在特定的加工条件下，它们的薄膜或纤维能呈现出相当高的形变回复性能，为区别通常的橡胶弹性，定义这种弹性为“硬弹性”(hard elastic)<sup>[1-3]</sup>。

对于高聚物硬弹性的研究工作迄今为止，主要包括两个方面，一方面是产生硬弹性的必要条件<sup>[2]</sup>；另一方面则从硬弹材料的力学性能出发，进一步分析硬弹性的本质<sup>[2-3]</sup>。本文的目的是通过研究聚丙烯硬弹纤维的取向特点，探索硬弹纤维的结构特征。

## 一、实验

### 1. 试样制备

原料为北京向阳化工厂纤维级聚丙烯切片。试样A按硬弹丝处理顺序<sup>[4]</sup>制得，试样B为常规生产的聚丙烯纤维。

### 2. 实验方法

(1) 应力-应变曲线：在国产的YG-001型单纤维电子强力仪上测定。试样长度10毫米，拉伸速度60毫米/分。

(2) 弹性回复率(%)：在YG-002型单纤

维电子强力仪上测定。试样长度10毫米，下降速度20毫米/分，定伸长50%、100%。弹性回复率按下式计算：

弹性回复率(%) = [(试样伸长 - 不可逆形变) / 试样伸长] × 100

(3) 双折射( $\Delta n$ )：在国产XPC型偏光显微镜上，按色那蒙补偿法测定。

(4) 声速取向因子( $f_s$ )：用中国纺大自制的PPM型声速仪测得。纤维负荷0.0088牛/特，声脉冲为20千赫。声速C(千米/秒)和声速取向因子 $f_s$ 分别按下列公式计算：

$$C = (L \times 10^{-3}) / ((t - \Delta t) \times 10^{-6})$$

$$f_s = 1 - (Cu^2 / C^2)$$

式中：L为试样长度(米)；t为频率读数(微秒)； $\Delta t$ 为延迟时间(微秒)；Cu为无规取向纤维的声速值；本试验取1.1千米/秒(由外推法求得)。

(5) 晶区取向因子( $f_c$ )，采用日本的Rigaku Denki 2077型x光衍射仪，对纤维试样的(110)和(040)面方位角进行扫描。工作电压40千伏，工作电流15毫安，晶区取向因子可按下列公式计算：

$$\cos^2\varphi(h, k, L)_z = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\rho) \cos^2\rho \sin\rho \, d\rho}{\int_0^{\pi/2} I(\rho) \sin\rho \, d\rho}$$

收稿日期：1987年5月30日。

$$\cos^2 r = 1 - \frac{1.0999 \cos^2 \varphi_{110.z} - 0.901 \cos^2 \varphi_{040.z}}{3 \cos^2 r - 1} / 2$$

式中： $\varphi_{(h,k,L),z}$ 为(h、k、L)面的法线与纤维轴的夹角； $\rho$ 为方位角； $I(\rho)$ 为方位角 $\rho$ 的衍射强度。 $r$ 为结晶 $c$ 轴与纤维轴的夹角。

(6) 表面形态：用国产透射式电子显微镜。

(7) 密度：采用密度梯度法，混合液为异丙醇和水，温度 $30^\circ\text{C} \pm 1$ 。

(8) 表观密度(da)：取一定长度的纤维称重，并分别测定各根单丝的直径，取平均值。表观密度按下式计算：

$$da = 4w / n\pi d^2 L$$

式中： $w$ 为纤维(束)重量(克)； $L$ 为纤维长度(厘米)； $n$ 为单丝根数； $d$ 为单丝的平均直径(厘米)。

## 二、结果与讨论

### 1. 硬弹纤维的表征

在高应力下纺丝的纤维，经折叠链片晶规整化处理后即可得到所要求的硬弹性。试样A的纺丝应力高，经硬弹处理，其结晶度为69.52%、双折射为0.025；试样B的纺丝应力低，未经硬弹处理，其结晶度为45.64%，双折射为0.0025。由此可见，经硬弹处理后，纤维的结晶度和双折射均有明显提高。

如果将已经具有硬弹性质的纤维，进一步经过适当的拉伸或定型，纤维的弹性将得到改善和提高。

图1和2分别为试样A和B的应力-应变曲线和伸长回复曲线。由图看出，两种试样的力学性质是截然不同的，试样A的应力-应变曲线上具有二个屈服点，伸长率非常大；而弹性回复又相当高，在小于100%的定伸长下，其弹性回复可达到90%左右。

### 2. 取向变化

(1) 双折射 $\Delta n$ ：由图3中试样A和B的 $\Delta n$ 与拉伸比(R)的关系可知，试样B的双折

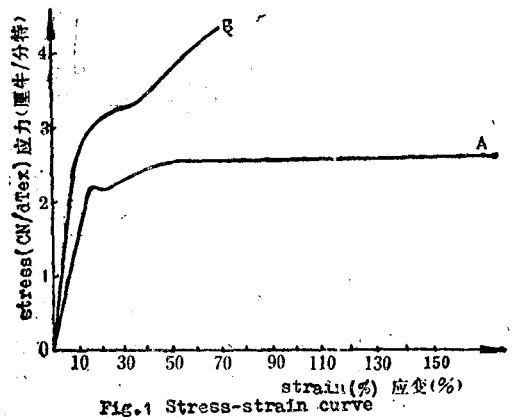


Fig.1 Stress-strain curve  
A- hard elastic sample. B-normal sample.  
( same in fig.3~6 )

图1 应力-应变曲线

A—硬弹试样；B—非硬弹试样(图3~6同)。

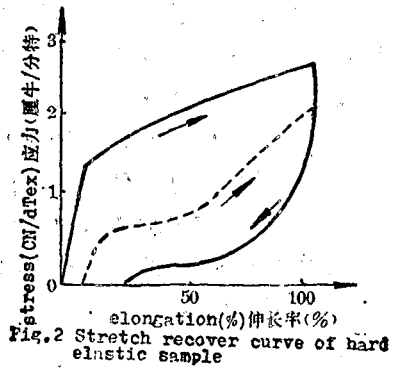


Fig.2 Stretch recover curve of hard elastic sample

图2 硬弹试样的拉伸回复曲线

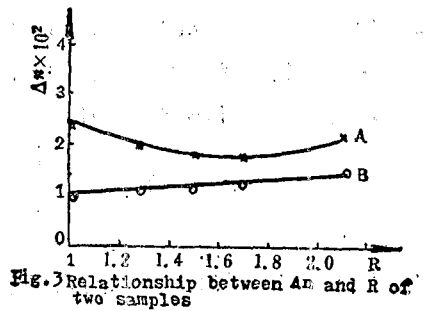


Fig.3 Relationship between  $\Delta n$  and R of two samples

图3 两种试样的 $\Delta n$ 与R的关系

射随拉伸比的增加而变大，这是一般化学纤维的共同规律；而试样A的 $\Delta n$ 有着明显不同的变化规律，在形变的开始阶段， $\Delta n$ 逐渐减小，当拉伸比超过1.7~1.8时，又重新增加，整个曲线出现一个极小值。

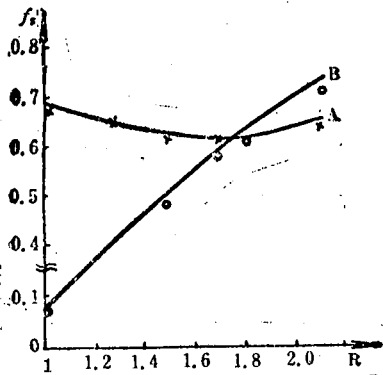


Fig. 4 Relationship between  $f_s$  and  $R$  of two samples

图 4 两种试样的  $f_s$  与  $R$  的关系

(2) 声速取向因子 ( $f_s$ ): 两种聚丙烯纤维的  $f_s$  和拉伸比的关系基本上和双折射~拉伸比的变化规律相似(见图 4)。试样 A 在拉伸比为 1.7~1.8 时, 在  $f_s \sim R$  曲线上出现一个极小值; 而试样 B 则表现为递增的趋势。

(3) 晶区取向因子 ( $f_c$ ): 试样 A 和 B 的结晶取向因子对拉伸比的关系见图 5, 试样 A 的结晶取向因子随拉伸比的增大而增加。总的趋势和试样 B 相同, 它们之间的主要差别在于试样 A 的  $f_c$  起始值远高于试样 B, 前者接近 0.94, 后者仅为 0.36。因此, 试样 A 的  $f_c$  随拉伸比增加而增加的幅度较小, 且容易趋于饱和。

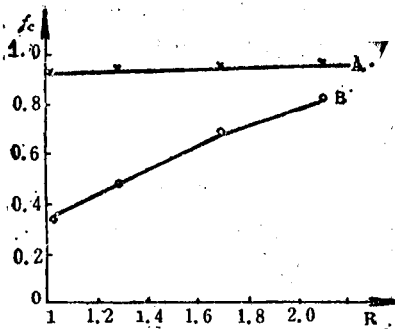


Fig. 5 Relationship between  $f_c$  and  $R$  of two samples

图 5 两种试样的  $f_c$  与  $R$  的关系

从上述三种取向因子的变化规律中可得到启示: 由于硬弹纤维和常规纤维的  $f_c$  变化趋势并无两样, 可以推论, 这部分结构因子

对硬弹纤维的弹性特征不一定有直接关系, 与此相反, 硬弹纤维的  $\Delta n$  和  $f_s$  的变化规律与常规纤维有明显差异, 表明在它们中间极有可能包含着和硬弹特征密切相关的因素。

纤维的双折射和声速取向因子均是表征纤维中各种取向单元的总和, 所不同的是双折射主要和链段长度相联系, 而声速则主要同大分子链有关。按通常的理解, 在  $\Delta n$  和  $f_s$  中包含了晶区和非晶区的取向贡献, 但假如根据上述实验结果, 将得到硬弹纤维中非晶区取向随纤维拉伸增加反而变小的结论, 那显然是矛盾的, 也是十分有害的。事实上, 在总体双折射  $\Delta n$  中, 除了晶区双折射  $\Delta n_c$  和非晶区双折射  $\Delta n_f$  外, 还应包含试样的形态双折射  $\Delta n_s$ 。  $\Delta n$  和  $f_c$ 、 $f_s$  及  $\Delta n_f$  之间有以下关系式:

$$\Delta n = \beta \Delta n_c^0 + (1 - \beta) \Delta n_f^0 + \Delta n_s$$

式中:  $\beta$  为结晶度;  $\Delta n_c^0$  和  $\Delta n_f^0$  为聚丙烯的晶区及无定形部分的特征双折射, 数值分别为  $33.1 \times 10^{-3}$  和  $46.8 \times 10^{-3}$ <sup>[5]</sup>;  $f_c$  为聚丙烯无定形区的取向。

在常规的纤维中,  $\Delta n_f$  接近于零, 可以忽略不计。对硬弹纤维而言, 由于硬弹纤维的加工条件颇为独特,  $\Delta n_f$  反映材料内部的缝隙和空洞<sup>[6~9]</sup>, 以致在纤维的双折射与拉伸比的关系中出现不同于常规变化的趋势。基于同样的分析, 硬弹纤维的声速取向因子也呈现出不同寻常的规律。

上述的推测在纤维密度和电子显微镜观察中得到了进一步的证实。

### 3. 密度

采用两种方法表征硬弹纤维的密度, 一

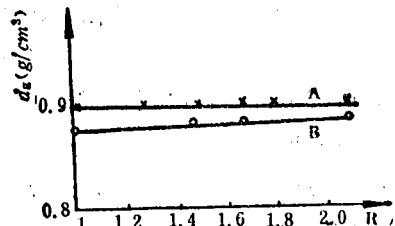


Fig. 6 Relationship between  $d_g$  and  $R$  of two samples

图 6 两种试样的  $d_g$  与  $R$  的关系

种是常用的密度梯度管法，用 $d_g$ 表示；另一种是通过测定纤维直径和重量，求得纤维密度，称之为表观密度，用 $d_a$ 表示。

图6为试样A和B的 $d_g$ 对拉伸比的关系曲线。由图可见，试样A和B的密度变化趋势不同，试样B的密度随拉伸比的增加而加大；而试样A恰恰相反。这意味着在硬弹纤维中出现了微孔。但由于纤维中的微孔大小和分布的不均一性，在测定时，溶剂分子进入纤维内部的机率不一。从密度梯度法测得的结果只能表明在硬弹纤维中存在微孔，还不能确切反映微孔变化的规律。

试样A的表观密度随着拉伸比增加，在开始阶段逐渐减小，当拉伸比达1.7~1.8时， $d_a$ 出现最低值（纤维内包含的微孔比例最高），继后，有所增加，但仍小于纤维起始的密度值（见图7）。这种变化规律和双折射、声速取向因子完全吻合。

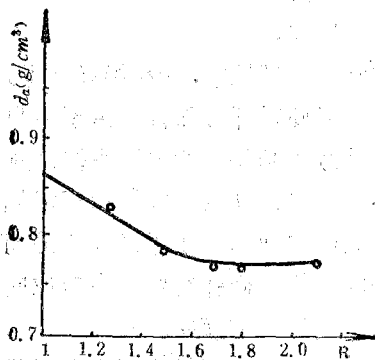


Fig.7 Relationship between  $d_a$  and R of hard elastic fibre

图7 硬弹纤维的  $d_a$  与 R 的关系

#### 4. 微孔大小

图8是试样A在不同拉伸比下的透射电子显微镜照片。从图8中，不但硬弹纤维内的微孔清晰可辨，而且也证实了硬弹纤维中的微孔大小随拉伸比而变化。拉伸比为1.8的微孔直径与拉伸比为1.2的直径之比为2:1。

#### 5. 微孔分数

假设纤维在拉伸过程中没有相变发生，这对于聚丙烯纤维来说，基本上是正确的，因

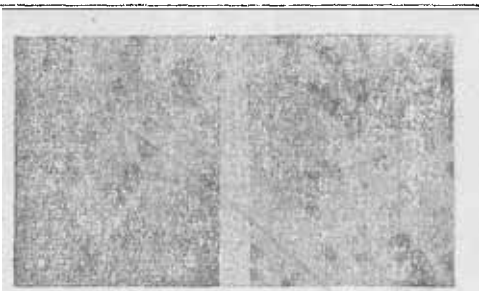


Fig 8 Transmissive electric microscopic photo of hard elastic fibre under different stretching

图8 硬弹纤维在不同拉伸比下的透射电子显微镜照片(×37600)

a-R=1.27; b-R=1.8.

为聚丙烯纤维在拉伸过程中结晶度的增加很小，主要是取向度的变化。并认为硬弹纤维密度的降低完全是由于微孔所造成的。因此，对于质量为 $m$ 的纤维，当产生微孔后，纤维的体积从 $V_0$ 变化到 $V$ ，相应的表观密度则从 $d_0$ 变化到 $d_a$ 。纤维中体积增加的部分( $V - V_0 = \Delta V$ )可看作是纤维内微孔的贡献。

根据以上假设，可分别定义微孔增长率和微孔分数：

$$\text{微孔增长率 } (H)\% = (V - V_0) \times 100\% / V_0 = ((d_0/d_a) - 1) \times 100\%$$

$$\text{微孔分数 } (\varphi)\% = (V - V_0) \times 100\% / V = [1 - (d_a/d_0)] \times 100\%$$

试样A的微孔增长率与微孔分数对拉伸比的关系曲线见图9。由图可见，硬弹聚丙烯

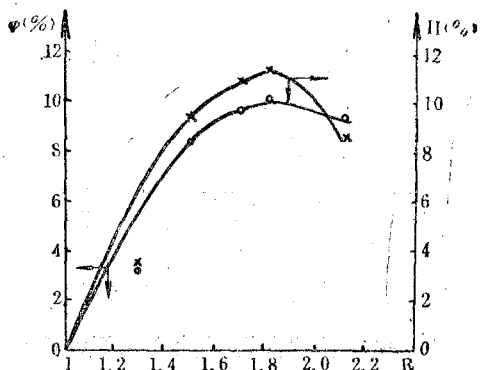


Fig.9 Relationship between H,  $\varphi$  and R of hard elastic fibre

图9 硬弹纤维的 H、 $\varphi$  对 R 的关系

烯纤维的微孔数量随拉伸比的提高而增加，在拉伸比为1.8倍时，出现极大值，以后又开始逐渐减少。在本试验条件下，硬弹聚丙烯纤维中的微孔分数最高可达10%以上。这表明，在聚丙烯硬弹纤维的结构中，除了前人所讨论的片晶特点外，微孔也是主要的特征之一，其必定要涉及到硬弹纤维的弹性优劣。同时，从试验结果也说明，硬弹纤维中微孔的数量明显受到工艺因素的影响，拉伸条件应是其中重要的调节手段。

### 三、结 论

1. 聚丙烯硬弹纤维的总体取向( $\Delta n$ 和 $f$ )和拉伸比的关系明显区别于常规纤维。在拉伸的起始阶段， $\Delta n$ 与 $f$ 逐渐减小，当达到最小值后再逐渐增加。

2. 聚丙烯硬弹纤维中存在着相当数量的微孔，它是和规整化片晶同时存在的又一主要结构特征。为反映微孔对纤维密度的影

响，应采用表观密度为宜。

3. 本文中定义微孔分数能用来定量表征硬弹纤维中微孔的数量。

4. 聚丙烯硬弹纤维的微孔大小和数量受其加工条件的制约，其中拉伸条件是重要的调节手段。微孔分数和拉伸比之间存在着一个最大值。

### 参 考 资 料

- [1] «Collid Polymer Sci», 1975, 253, p. 824.
- [2] «J. Polymer, Sci», 1976, Vol 11, p.209~215.
- [3] «J. Macromol, Sci-phys», 1973, 138 (1-2), p. 157.
- [4] «T. R. J.», 1976, No. 7, p. 467~478.
- [5] «J. Apply. polymer. Sci», 1983, Vol. 28, p.179~189.
- [6] «Polymer Eng Sci». 1976, Vol. 16, No. 3, p.126~137.
- [7] «J. Polymer Sci», 1976, Vol. 14, p. 603~618.
- [8] «Химические Волокна», 1983, No.4, p. 12~14 (苏).
- [9] «J. Polymeric Mater», 1979, Vol. 7, p.57~82.