

高性能液晶聚酯纤维的成型与结构*

黄美荣 李新贵

(天津纺织工学院)

【摘要】 以国外资料为主, 综述了热致液晶聚酯的熔体纺丝工艺及纤维的结构与性能, 给出了含有 Vectra 复合纤维的热处理条件与力学性能。

相对于溶致液晶聚酰胺的干湿法纺丝, 热致液晶聚酯(TLCP)的优点是只需通过传统的熔融纺丝设备即可获得高性能纤维, 其抗张强度和模量最高分别可达 4GPa 和 120GPa 以上。由于纺丝熔体处于液晶态, 在较低的卷绕速度下就易于获取高取向结构的纤维, 一般不需热延伸。纺丝所需熔体可直接来自熔融缩聚所制的 TLCP 熔体, 也可来自固态 TLCP 切片。纺丝质量和纤维性质受 TLCP 的分子量及其分布、纺丝温度、喷丝孔尺寸、喷头拉伸比及纤维中缺陷的影响, 其中分子量和缺陷(空洞及夹杂物)是决定纤维性质优劣的主要因素。夹杂物主要来自于高熔点的未熔融颗粒, 如结晶度较高的微粒。为了尽量减少高熔点杂质, 有时采用高温进料、低温挤出的纺丝方式, 即在较高温度下保证 TLCP 充分熔融后, 再降温到稍高于熔融温度时将熔体挤出成纤。

根据 TLCP 熔体粘度较低及孔口膨化较小的特点, 纺丝时通常采用比纺制 PET 纤维细得多的喷丝孔, 如直径为 0.03~0.23mm、长度为 0.40~0.70mm 或长径比为 2~5 的喷丝孔。喷孔板的孔数可少到 1 孔, 也可多到 1500 孔, 这主要取向于单纤的纤度和纤维的总纤度。纺丝温度应高于 TLCP 的熔融温度 30~60℃, 一般控制在 290~370℃。卷绕速度约为 100~1100m/min, 冷却介质可以是室温下的空气或氮气, 喷头拉伸比最好选择在 3~400 范围内。在这样的纺丝工艺条件下, 所获单纤为 0.2~4.4 特, 最细可达 0.3~0.5 特。

将初生纤维进行热处理后便可获得高强度高模纤维。热处理时纤维可以处在张力状态, 也可处在松弛状态。理想的热处理介质是惰性气体(Ar, He 和 N₂), 流动的空气或真空也可作为热处理介质。热处理时间或短至几十分钟, 或长达几天, 这有赖于纤维的细度及热处理温度。热处理温度以略低于纤维软化点为

宜, 随热处理的进行, 温度还可逐步上升, 因为热处理过程中, 纤维的软化点在不断上升。纤维经热处理后失重约 2%, 因为热处理过程生成的水、乙酸、二氧化碳和苯酚被蒸发掉了。

如果将 TLCP 作为增强组分, 纺制成海岛型或

表 1 TLCP 复合纤维成型热处理条件及力学性能

复合组分	复合形式	热处理温度/时间	T(GPa)M(GPa)	
			热处理纤维	
Vectra 聚氯三氟乙烯	芯 皮	260℃/1h	3.07	75.9
		270-280℃ /4h		
280-285℃ /15h				
280-285℃ /12h				
Vectra 聚苯硫醚	芯 皮	260℃/1h	2.84	71.3
		270-280℃ /4h		
280-285℃ /12h				
280-285℃ /12h				
			初生纤维	
50% Vectra	岛		0.76	38.6
50% 聚醚酰亚胺	海		纺丝温度 355℃	
30% Vectra	岛		0.50	23.6
70% 聚苯硫醚	海			
95% Vectra	原纤原		1.44	65
5% PET	位复合			

注: T 抗张强度, M 初始模量。

* 国家自然科学基金资助项目。

皮芯型复合纤维,也可提高非液晶纤维的力学性能,这已成为TLCP发展的新趋势,在这方面,液晶Vectra研究较深入(见表1),其中由Vectra/聚醚酰亚胺组成的海岛型复合纤维可用于光纤的抗拉材料, Vectra与聚苯硫醚组成的海岛型复合纤维在270°C热压后切成小片,由小片所制模件的弯曲强度与抗张强度比用纯聚苯硫醚分别大12倍与20倍。

TLCP所具有的特殊刚性链结构,使熔融状态下,大分子链不再形成传统的分子链网络,而是呈现大分子链充分伸展的多区结构。在每个区域中,分子链都沿某一方向取向排列,各个区域的取向方向不一定相同。这样的多区结构易于沿流动方向发生长程取向排列,致使初生纤维拥有很高的取向度。然而这种取向结构并非均匀存在于TLCP纤维中,一般只形成皮芯形态结构,皮层取向度高而芯层取向度低。由于在熔体纺丝过程中,喷丝孔壁处的流速为零,而喷丝孔中心处的流速却大于平均流速,熔体出喷丝孔后,纺丝细流将重新调整速度梯度,意味着靠近细流表面的流动单元必定被拉伸,靠近细流中心的流动单元必定被压缩,即形成了高取向皮层和低取向芯层的皮芯结构,所以纺丝后加工的目的都是为了提高纤维中心区的取向度,以获得皮层和芯层取向度都很高的纤维。

与Kevlar纤维相比,TLCP纤维具有许多优点,首先TLCP纤维采用熔体纺丝方法制备,这就避免了Kevlar纤维的干湿法纺丝的诸多不便,其次,TLCP纤维还拥有优异的耐摩擦性、耐化学腐蚀性、耐日光老化和低吸湿性,从而更适宜于恶劣环境。总之,只要能更有效地解决TLCP初生纤维需要长时热处理的问题,那么TLCP纤维有望替代Kevlar纤维获得越来越广泛的应用。

● 考 资 料

- [1] 《纤维学会志》, 1985, 41(2), 53.
- [2] 《Macromolecules》, 1986, 19, 1789.
- [3] 《J. Rheol.》, 1985, 29, 281.
- [4] 《J. Macromol. Sci.-Phys.》, 1985, B23, 497.
- [5] U. S. P. 4355132.
- [6] 《Fiber Producer》, 1984, 12(5), 66.
- [7] JP90-229213, JP91-21639, JP91-213520.
- [8] JP88-315604, JP88-317032.
- [9] 《合成纤维工业》, 1990, (3), 50.
- [10] JP87-177212, JP87-177213.
- [11] U. S. P. 4699746.
- [12] JP89-229815, JP89-229816.
- [13] 《J. Appl. Polym. Sci.》, 1992, 44, 1531.
- [14] 《日本复合材料学会志》, 1991, 17, 223.
- [15] 《J. Mater. Sci.》, 1986, 21, 1897.