



第六章 热定型工艺原理

一、概述

合成纤维在成形过程中，纺丝溶液或熔体从喷丝孔中挤出，固化后再经过后续的拉伸过程，其超分子结构已基本形成，但由于有些分子链段处于松弛状态，而另一些链段处于紧张状态，使纤维内部存在着不均匀的内应力，纤维内的结晶结构也有很多缺陷，在湿法成形的纤维中，有时还有大小不等的孔穴。这都有待于在后续的热处理中部分或全部消除。这种后续的热处理工序，通常称为热定型。经热定型后，纤维的结构和纺织材料的形状比定型前更为稳定。



1. 热定型的目的是和作用

(1) 目的：消除内应力和提高纤维结构的稳定性。

(2) 作用：

- 提高纤维的形状稳定性（尺寸稳定性），这是定型的原来意义。形状稳定性可用纤维在沸水中的剩余收缩率来衡量。剩余收缩率越小，表示纤维在加工和服用过程中遇到湿热处理（如染色或洗涤）时，尺寸越不易变动
- 进一步改善纤维的物理-机械性能，如钩接强度、耐磨性等，以及固定卷曲度（对短纤维）或固定捻度（对长丝）；
- 改善纤维的染色性能。
- 制取新型的纤维品种。在某些情况下，通过热定型可使用纤维发生热交联（例如聚乙烯醇纤维），或借以制取高收缩性和高蓬松性的纤维，赋予纤维及其纺织制品以波纹、折痕或高回弹性的效果。**ATY、BCF。**

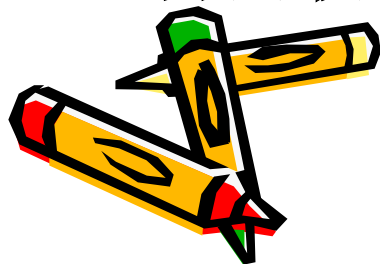


2. 热定型的进行方式和效果

根据张力的有无或大小，纤维热定型时可以完全不发生收缩或部分发生收缩。

(1) 若根据热定型时纤维的收缩状态来区分，则有下列四种热定型方式：

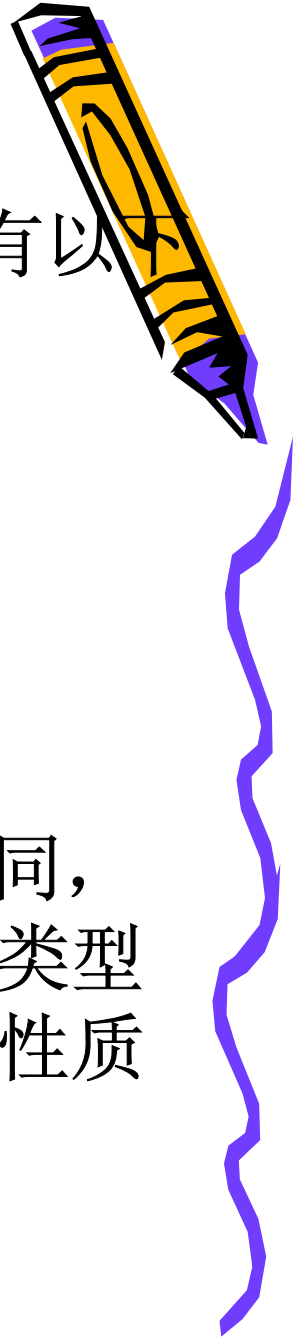
- 控制张力热定型——热定型时纤维不收缩，而略有伸长（如**1%**左右）；
 - 定长热定型——热定型时纤维既不收缩，也不伸长；
- 以上两种方式统称为无收缩热定型，或紧张热定型。
- 部分收缩热定型，或称控制收缩热定型；
 - 自由收缩热定型，或称松弛热定型。



(2) 如按热定型介质或加热方式来区分，则有以下几种方式：

- 干热空气定型；
- 接触加热定型；
- 水蒸气湿热定型；
- 浴液（水，甘油等）定型等。

热定型方式不同，所采用的工艺条件也不相同，热定型后纤维的结构和性能也就不同，不同类型的合成纤维热定型时，所发生的纤维结构和性质的变化以及他们的定型机理是各不相同的。



(3) 就定型效果的永久性而论，

定型可以是暂时的或永久的，通常把它们叫作暂定和永定。

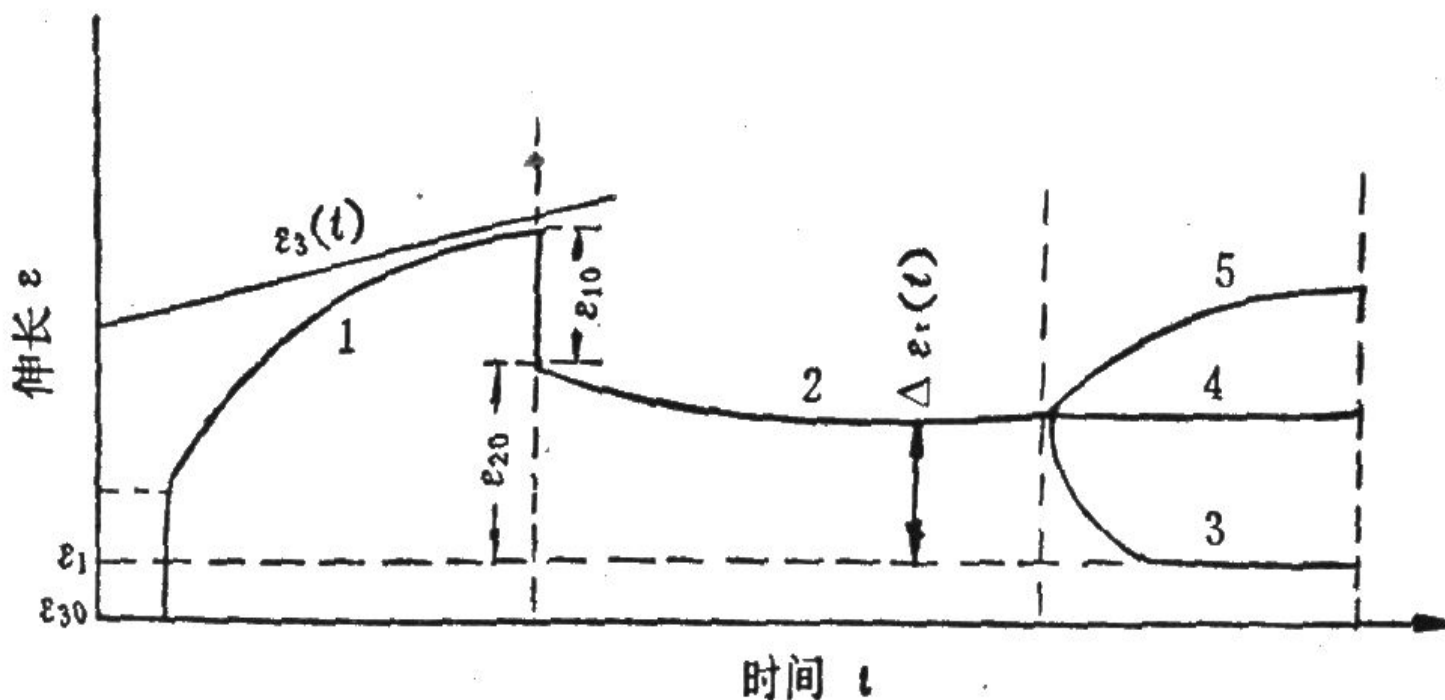
在经常使用中，稍经热、湿和机械作用，定型效果就会消失的称为暂定。

在工业生产中对纺织材料所施加的定型处理，大多是永久性的定型，这里所引起的纤维和织物结构的变化是不可逆的。



二、纤维在热定型中的力学松弛

1. 纤维在后加工过程中的形变



纤维在后加工过程中形变的示意图

1-拉伸 2-低温回复 3-松弛状态热收缩
4-定长热定型 5-控制张力热定型

图中 ϵ_{10} ϵ_{20} ϵ_{30} 分别表示拉伸过程中所发生的普弹、高弹（粘弹）和粘性（塑性）形变； $\Delta\epsilon$ 表示剩余收缩



(1) 松弛热定型

若令初生纤维的拉伸过程在恒定应力作用下进行，拉伸时间为 t_0 ，显然有：

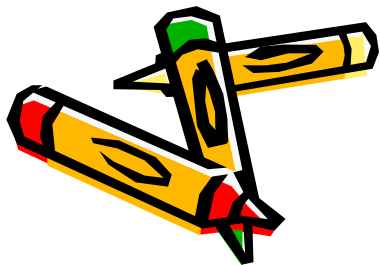
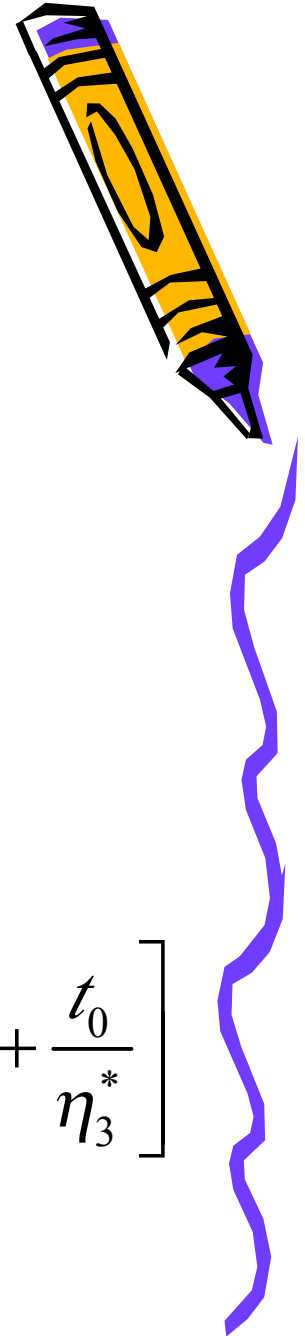
定型前 $\varepsilon_0(t_0) = \varepsilon_{10} + \varepsilon_{20} + \varepsilon_{30}$

$$= \sigma_0 \left[E_1^{-1} + E_2^{-1} (1 - e^{-t_0/\tau_2}) + \frac{t_0}{\eta_3^*} \right]$$

定型开始 $\varepsilon_{t=0} = \varepsilon_{20} \exp(-t/\tau_2) + \varepsilon_{30}$

定型 t 时刻

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_2} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \left(1 - e^{-\frac{t_0}{\tau_2}}\right) + \frac{t_0}{\eta_3^*} \right]$$



(2) 定长热定型

$\varepsilon = \text{常数}$

$$\sigma(t) = C_1 \exp(-\lambda_1 t) + C_2 \exp(-\lambda_2 t)$$

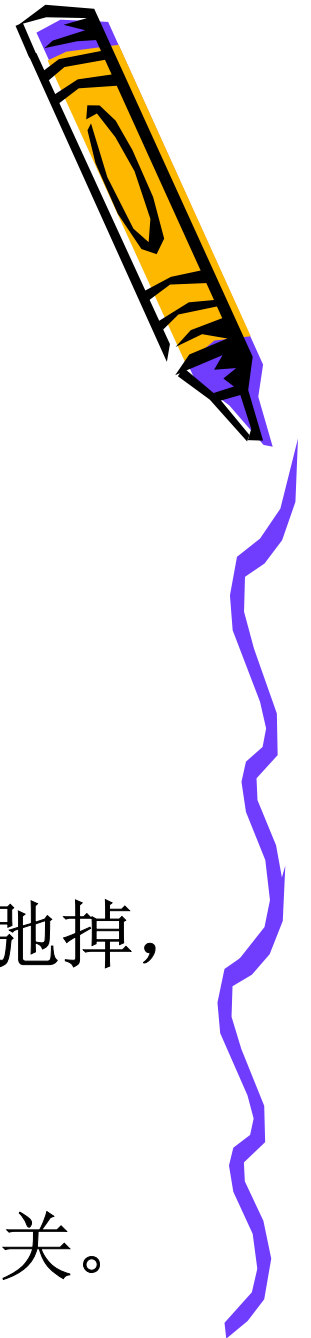
C_1 、 C_2 取决于起始条件的常数，

λ_1 、 λ_2 是物质特性的函数。

实质:纤维在长度不变的情况下,把内应力松弛掉,使高弹形变转化为塑性形变。



定型效果(消除内应力的程度)与 t 、 τ 有关。



(3) 张力热定型

在定型开始时 $\varepsilon(t_0) = \varepsilon_{20} + \varepsilon_{30}$

在恒定张应力作用下 $t > 0$ 时

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{30} + \varepsilon_{20} e^{-t/\tau_2} + \frac{\sigma}{\eta_3} t + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau_2})$$

$\frac{\sigma}{\eta_3} t$ -- 在张应力作用下热定型中新发展的塑性形变

$\frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau_2})$ -- 在热定型中新发展的弹性形变

张力热定型在定型中同时发生在新的条件下的拉伸,不可避免的会出现新的高弹形变,定型结果不能达到完全排除高弹形变的目的,一般在张力热定型后还要再进行一次松弛热定型,以消除内应力,否则纤维尺寸仍不稳定。



2. 纤维在热定型过程中的收缩

收缩 $\Delta \varepsilon(t) = -[\varepsilon(t) - \varepsilon(0)]$

以形变最复杂的张力热定型的收缩作为一般表达式

$$\Delta \varepsilon(t) = - \left[\varepsilon_{30} + \varepsilon_{20} e^{-t/\tau_2} + \frac{\sigma}{\eta_3} t + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau_2}) - \varepsilon_{30} - \varepsilon_{20} \right]$$

$$= - \left(\varepsilon_{20} - \frac{\sigma}{E_2} \right) (1 - e^{-t/\tau_2}) - \frac{\sigma}{\eta_3} t$$

$$\Delta \varepsilon(t) = - \left(\varepsilon_{20} - \frac{\sigma}{E_2} \right) (1 - e^{-t/\tau_2}) - \frac{\sigma}{\eta_3} t$$



(1) 松弛热定型

$$\sigma = 0 \quad \Delta\varepsilon(t) = \varepsilon_{20} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) > 0$$

即原有高弹形变发生回缩，并随时间 t 和松弛时间的倒数而有限地增大。



(2) 张力热定型

$$\Delta \varepsilon(t) = \left(\frac{\varepsilon_{20} E_2}{E_2} \right) \left(1 - e^{-t/\tau_2} \right) - \frac{\sigma}{\eta_3} t$$

当 $\sigma < \varepsilon_{20} E_2$ (内应力) 时无塑性流动 $\frac{\sigma}{\eta_3} t = 0$

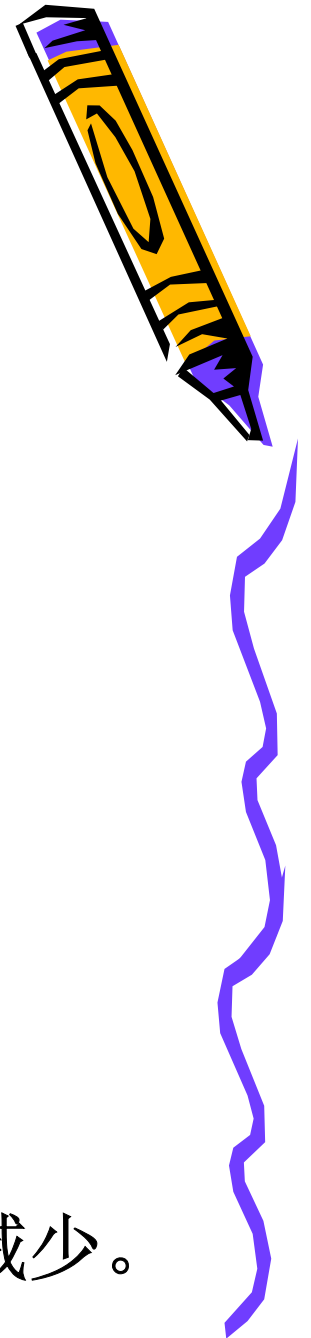
$\therefore \varepsilon(t) > 0$ 纤维发生收缩

当 $\sigma > \varepsilon_{20} E_2$ 时

$\varepsilon(t) < 0$ 纤维发生伸长



$\Delta \varepsilon$ 随内应力单调增加, 随外加张力单调减少。



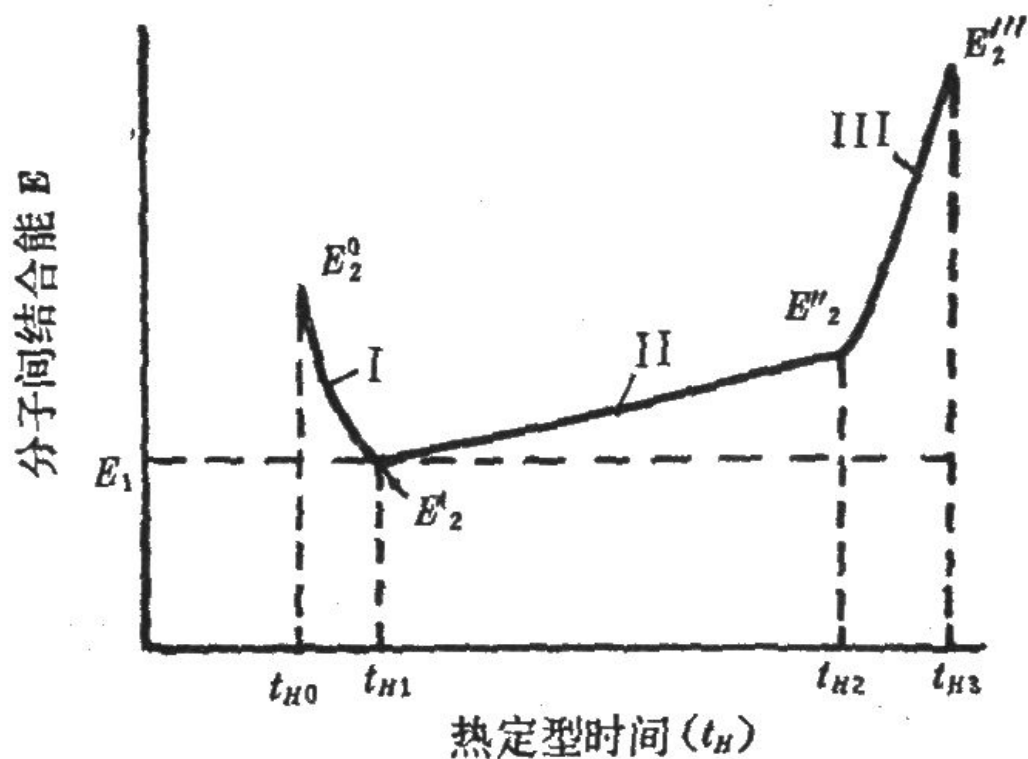
三、热定型机理

1. 热定型过程中的三个阶段

(1) 第一阶段（分子结构的松散阶段）：

用加热或掺入增塑剂的方法使存在于纤维中的分子间作用力减弱，并使纤维达到高于 T_a 的温度。

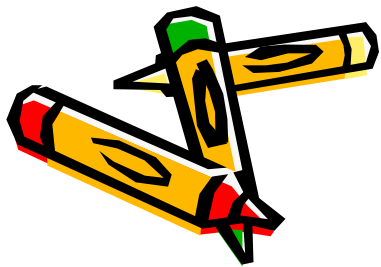
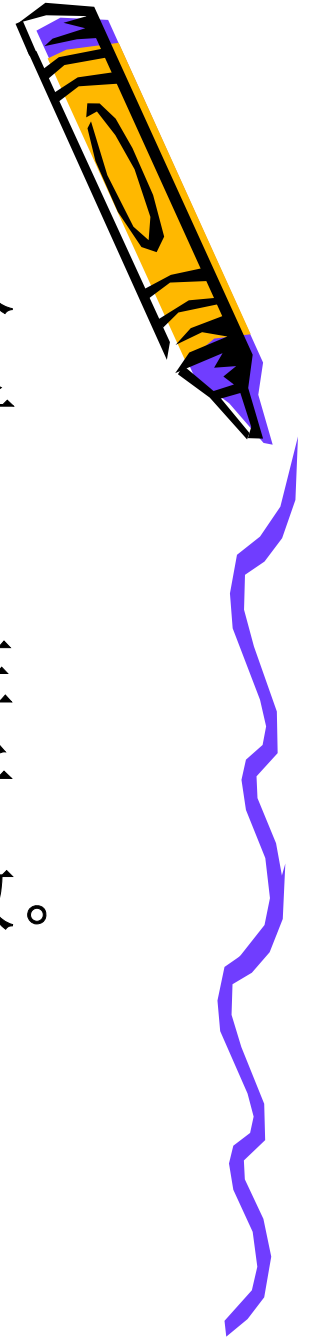
时间很短 $< 1\text{min}$ 。



热定型过程中分子间结合能的变化



- 纤维中大分子原先的活动性越小，即分子间的结合越牢固，则“松解”阶段的时间（ $t_{H1}-t_{H0}$ ）就越长，温度就越高。
- 松解阶段分子间结合能的降低仅发生在最松散的无定形区，而较牢固的超分子结构（晶粒、球晶、微纤）则并不拆散。

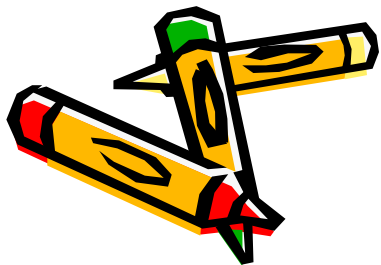
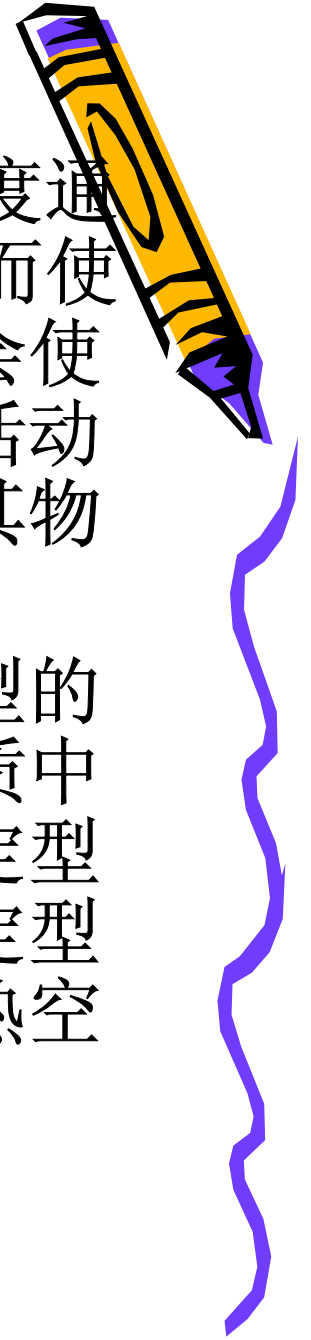


(2) 第二阶段（新的结构形成阶段）：

- 热定型过程的主要阶段。原有不稳定结晶破坏，生成稳定性较高结晶较为完整的晶体，分子间作用力增大，结晶度有所提高。
- 在非结晶性高聚物所形成的纤维中，热定型仅发生无定形结构的紧密化，并形成新的微纤和其他超分子结构单元，使分子间的作用力增大。
- 大分子活动需要时间，因此第二阶段的时间比第一阶段长好几倍。第二阶段所发生过程的速度也取决于大分子链节或链段的活动性，即取决于热定型温度和增塑作用。

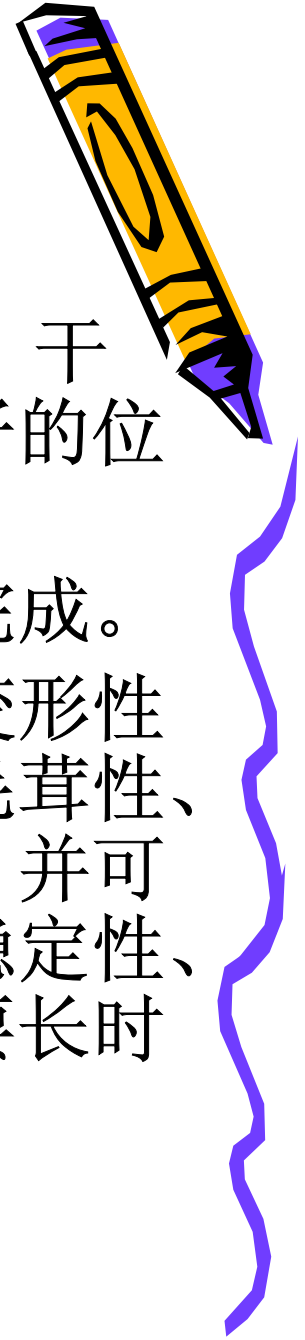


- 当定型温度提高**10℃**时，这些过程的进行速度通常增大**1~2**倍。借助于提高温度或塑化程度而使定型加速是有限的，因为分子间键过分减弱会使纤维熔融或溶解；此外，过分增大大分子的活动性会使纤维的超分子结构大大改变，从而使其物理-机械性能恶化。
- 把热的作用和增塑的作用结合起来，可使定型的第二阶段大为加快。因此，在热水或蒸气介质中热定型的效果比在同样温度的热空气介质中定型要好一些。也就是说，在热水或蒸气介质中定型时，能以较低的温度和较短的时间达到与在热空气中定型相同的效果。



(3) 第三阶段（新的结构固定阶段）：

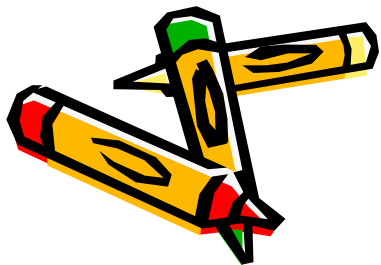
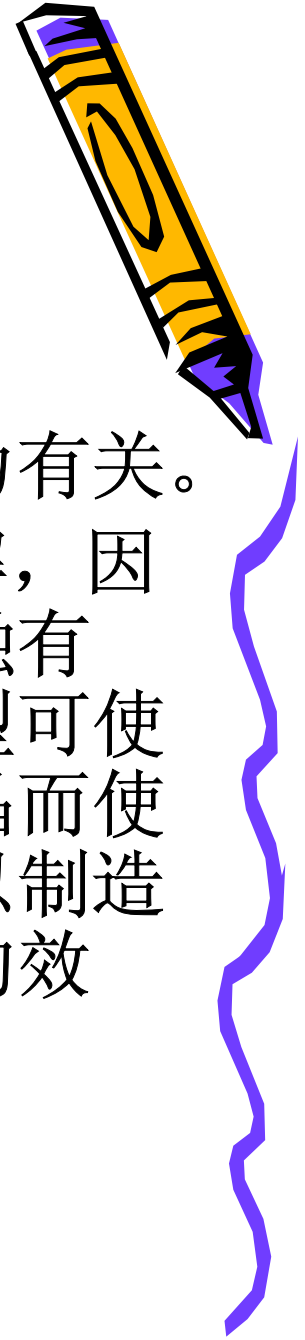
- 使纤维冷却至 T_g 以下，除去增塑剂（水洗、干燥），在第二阶段所产生的新键以及大分子的位置得到固定。
- 新生结构的固定发生得很快，可在几秒内完成。
- 短时间热处理或热塑处理用来改变纤维的变形性质，根据使用的要求可赋予纤维卷曲度、毛茸性、蓬松性、不收缩性、一定的波纹和高弹性，并可提高耐磨性。在需要改善纺织制品的形状稳定性、耐热性、热稳定性和耐光性的情况下，需要长时间的热处理。



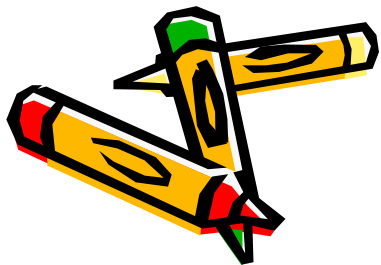
2. 热定型机理

(1) 聚酰胺纤维和聚酯纤维的热定型机理

- 对于聚酰胺纤维主要是氢键；
- 对于涤纶则与酯键以及苯环之间的分子间力有关。这一类分子间力在温度稍稍提高时就会舒解，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。利用假捻和热定型以制造聚酰胺纤维或涤纶变形纱（获得卷曲蓬松的效果），即为一例。



(2) 腈纶的热定型机理 聚丙烯腈具有体积较大和极性很强的侧基 $-\text{CN}$ 基（氰基），同一大分子内相邻氰基间有很大的斥力，腈纶具有不规则螺旋构象的分子链，只能形成侧向有序的准晶结构。在占据纤维大部分的非晶区，这种螺旋形圆柱可以呈更不规整的卷区状态，并因具有极性很强的氰基，使分子间具有吸引力，构成很多物理交联点。

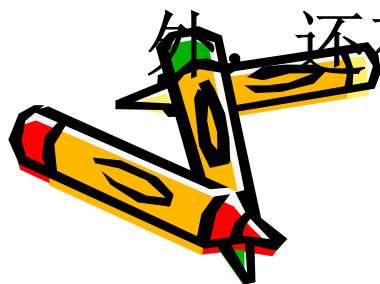


- 松弛汽蒸定型使非晶区的大分子重新组合排列，原来可能存在于这些大分子中的重要内应力得到消除，分子间的交联点得到加固（位能降低，稳定性增大），还可能生成新的交联点。在准晶区，结晶的完整性提高，缺陷减少，这样也使纤维的结晶组织更为牢固。松弛蒸汽定型能使纤维的勾强大大提高。
- 在腈纶的定型处理中，有一个结构特征必须考虑，那便是纤维的孔穴，这是湿纺中大分子沉淀时分子状态的剧烈变化造成的。拉伸和定型条件能在很大程度上改变纤维中细孔的含量，这是X射线小角散射的结果所充分证明了的。孔穴的减小导致密度的增大——致密化。



四、热定型与分子运动

- 高聚物分子运动的特点之一是存在着多种运动单元和多种运动方式。每一种运动方式所需的活化能与该运动单元的松弛特性有关。运动单元的松弛时间越短，则其转变温度（从运动被“冻结”状态转变为开始运动状态的温度）就越低。因此，高聚物在宽广的温度范围内显现出多种运动单元的转变温度，通常称之为高聚物的多重转变。
- 高聚物中除了相当于**50~100**个主链原子的链段开始运动的玻璃化转化温度 T_g 、整个大分子链开始流动的粘流温度 T_f 以及结晶高聚物的熔融温度 T_m 以外，还存在着多种转变温度，



- 1.侧基的运动：主链中**4~8**个碳原子在一起的“曲柄”运动；
- 2.主链中杂原子基团：如聚酰胺中的聚酰胺基、聚酯中的酯基运动；
- 3.主链中苯环的运动：侧基中的基团如聚甲基丙烯酸甲酯中酯基及甲基的运动；
- 4.结晶高聚物中晶区的缺陷和折叠链的手风琴式的运动以及晶型的转变等等。

每一种方式的运动一定要在高于其转变温度以上方能进行。



- 纺织用纤维在使用温度下具备必要的柔性和弹性，同时又希望它不发生蠕变或蠕变尽可能小，即能保持纤维的形状和尺寸的稳定性。
- 要符合上述条件，就要求成纤高聚物结构中存在多种运动单元。在低于室温时，小的运动单元发生运动，这就使纤维在室温下具有必要的柔性和弹性；在室温以上一些较大的运动单元（一般指链段）在室温下不能发生运动，在较高温度下进行热定型，则快速松弛，纤维的内应力得到消除，同时使热定型后纤维的结构得以稳定。
- 在生产实践中发现，涤纶的热定型效果最好，聚酰胺纤维次之，腈纶也有热定型效果，而聚烯烃纤维和纤维纤维热定型效果不好。



五、热定型的影响因素

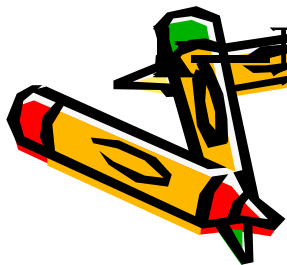
成纤材料的松弛时间对热定型有很大影响,其表达式如下:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a + \Delta E_a}{kt}\right)$$

E_a -- 松弛活化能

ΔE_a -- 张力作用活化能增加

k -- 玻尔兹曼常数



1.温度

$T \uparrow \quad \tau \downarrow \quad 20^{\circ}\text{C} \rightarrow 120^{\circ}\text{C} \quad \tau$ 下降 $10^6 \sim 10^7$ 倍

要求定型温度 > 纤维后加工和使用温度

一般选择 **$T_g < T < T_{cmax}$**

$T_m - (30 \sim 50)^{\circ}\text{C} \sim T_g + (20 \sim 100)^{\circ}\text{C}$

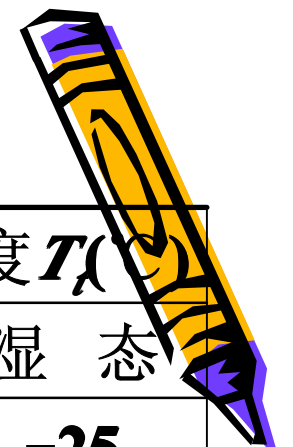
$T \uparrow$ 原有结晶破坏并重建，永定程度 \uparrow 。

但过高，纤维解取向、裂解，强度 \downarrow



成纤高聚物的转变温度

高聚物	玻璃化温度 T_g (°C)	熔点 T_m (°C)	经验转变温度 T_i (°C)	
			干态	湿态
低密度聚乙烯	-68	105~115	-25	-25
等规聚丙烯	-20	180	-10	-10
聚酰胺6	40~50	215~230	—	—
聚酰胺66	40~50	255~265	60	10
聚丙烯腈	约100	320	90	70~75
聚对苯二甲酸 乙二酯	67~81	264~267	100	85
纤维素醋酸酯	69	230	180	105
聚乙烯醇	80~85	225~230	—	—
纤维素	—	—	200	0

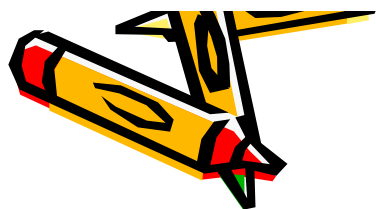


在实际热定型工艺中所采用的温度是在玻璃化转变温度与熔点之间适当选择的，对于每一种纤维都有一个最合适的热定型温度范围。一般热定型温度应高于纤维或其织物的最高使用温度，以保证在使用条件下的稳定性。



几种合成纤维的热定型条件对剩余收缩 ΔE_r 的影响

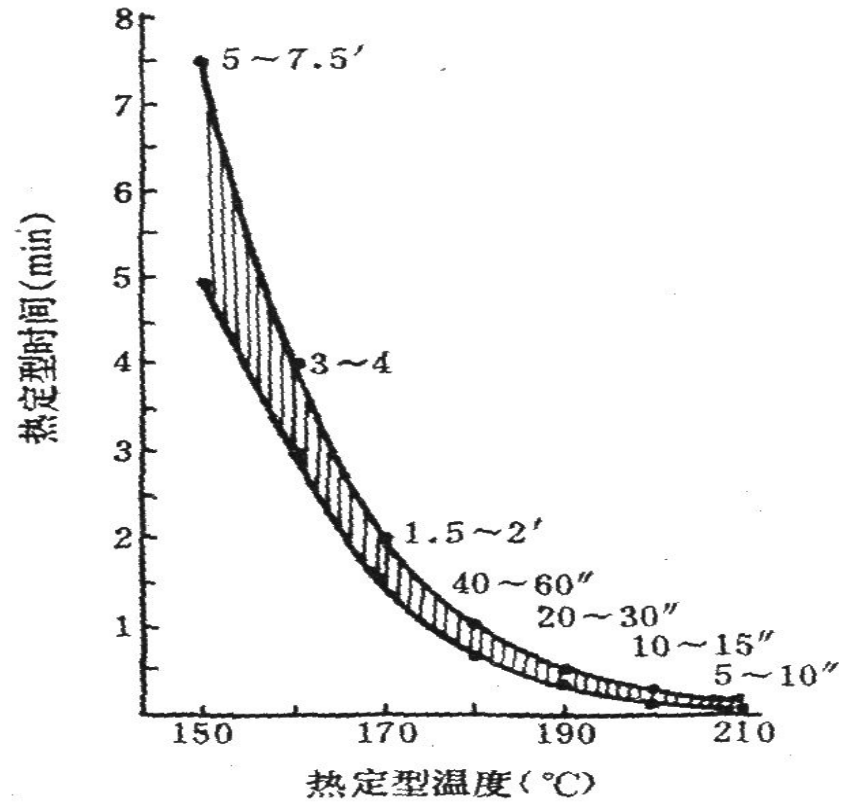
纤维	未定型 ΔE_r (%)	在水中热定型		水蒸气热定型		干态热定型	
		T ($^{\circ}\text{C}$)	ΔE_r (%)	T ($^{\circ}\text{C}$)	ΔE_r (%)	T ($^{\circ}\text{C}$)	ΔE_r (%)
锦纶 6	12~14	98	6~8	130	0	190	0~1
锦纶 66	12~14	98	7~9	131	0~1	225	0~1
涤纶	15~17	100	2~4	< 120 126	< 1~2 0.1	234	0
腈纶	7~8	100	4~5	134	0~1	200	0~1



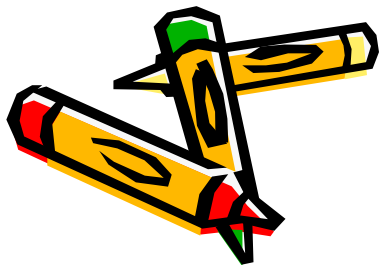
2.时间

高弹回复，结构重建需要时间，时间越长效果越好，但设备加长。

T ↑ **t** ↓ 定型最佳时间范 ↓



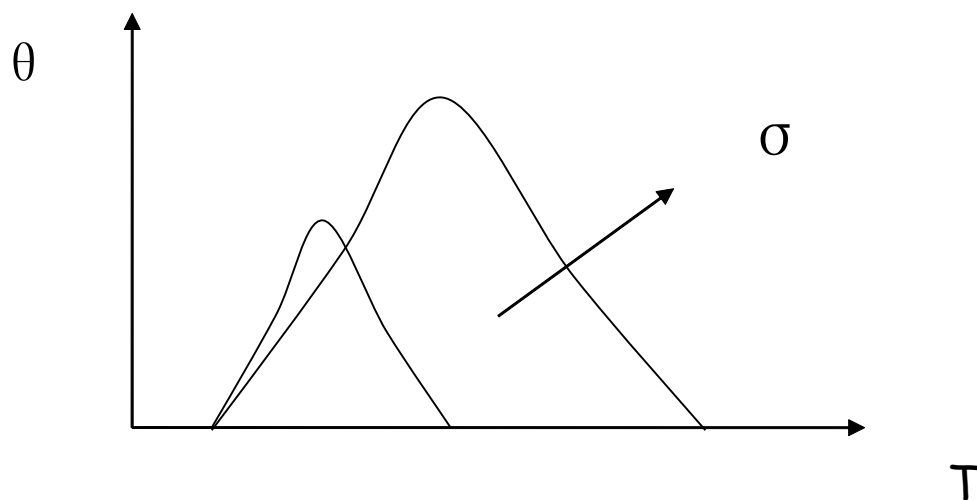
涤纶合适的热定型温度与时间的对应关系



3. 张力

在张力下定型链段活动性 ↓

张力 ↑ τ ↑ 需 T ↑ 可使定型时间 ↓ ， 结晶度 ↑



4. 介质

有增塑作用的热定型可使 $\tau \downarrow$

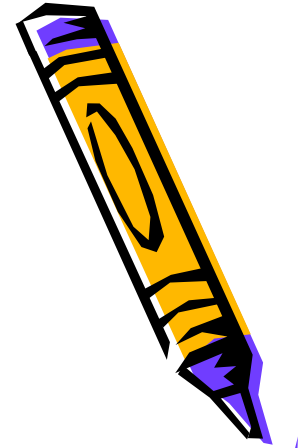
增塑剂对不同高聚物材料有不同影响

T_t —经验转变温度

—粘弹回复速率等于**10%/min**时的温度

--松弛时间为**10min**对应的温度

一般 $T_t - T_g = 20 \sim 100^\circ\text{C}$ T_t 强烈的依赖于纤维的吸湿性能



对疏水性纤维(**PP.PE**)干态 T_t =湿态 T_t

对亲水性纤维(纤维素.**PA**)干态 $T_t \gg$ 湿态 T_t

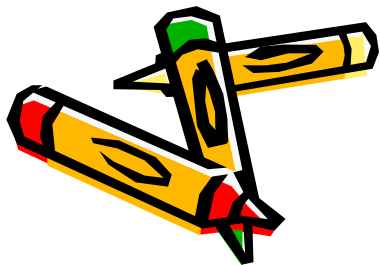
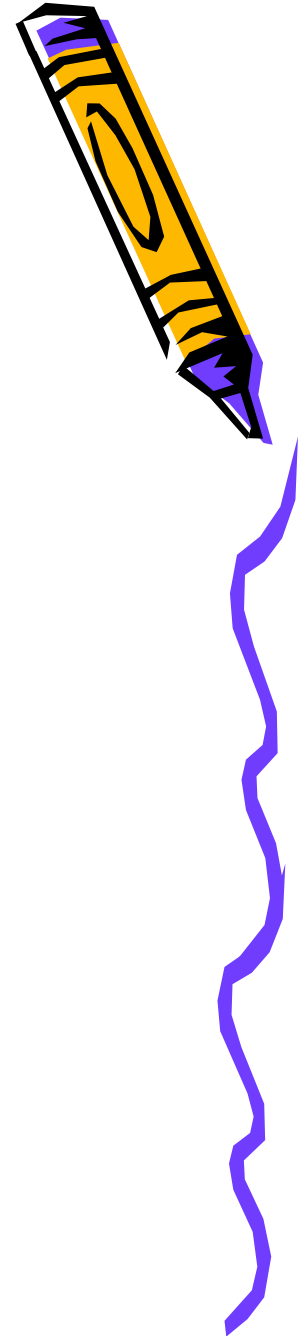
亲水性较弱纤维(**PET.PAN**)干态 $T_t >$ 湿态 T_t

亲水性纤维的增塑作用明显,

应用:

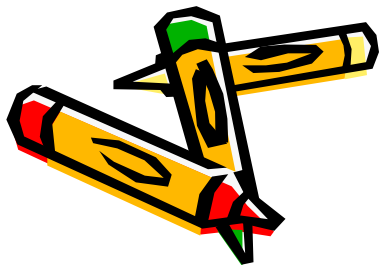
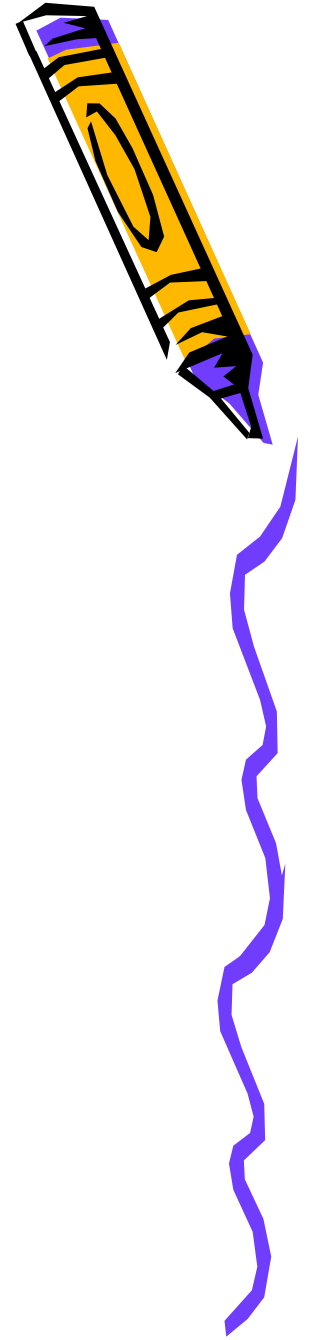
PA6干热定型**160~180°C**,

湿热定型**110~120°C**.



5. 纤维结构

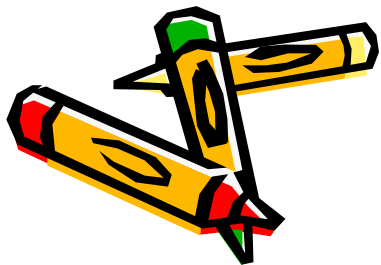
纤维原有取向结晶越高，越稳定，
同样条件下，热定型时间越长。



六、热定型过程中纤维结构与性质的变化

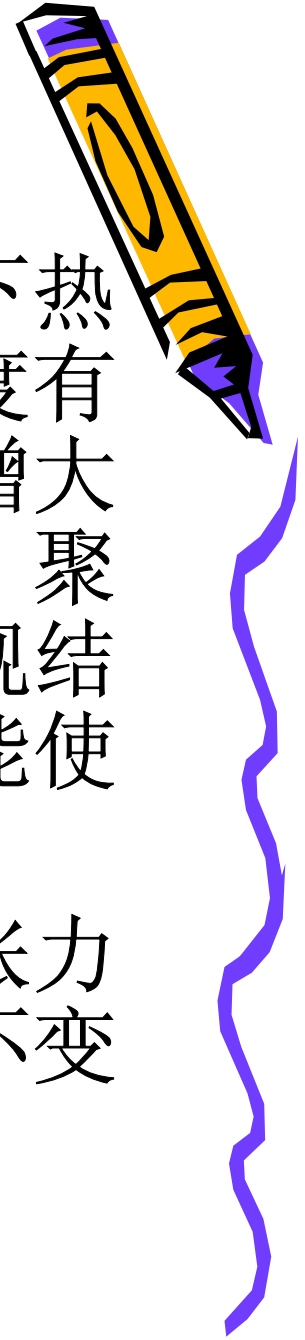
(一) 定型过程中纤维结构的变化

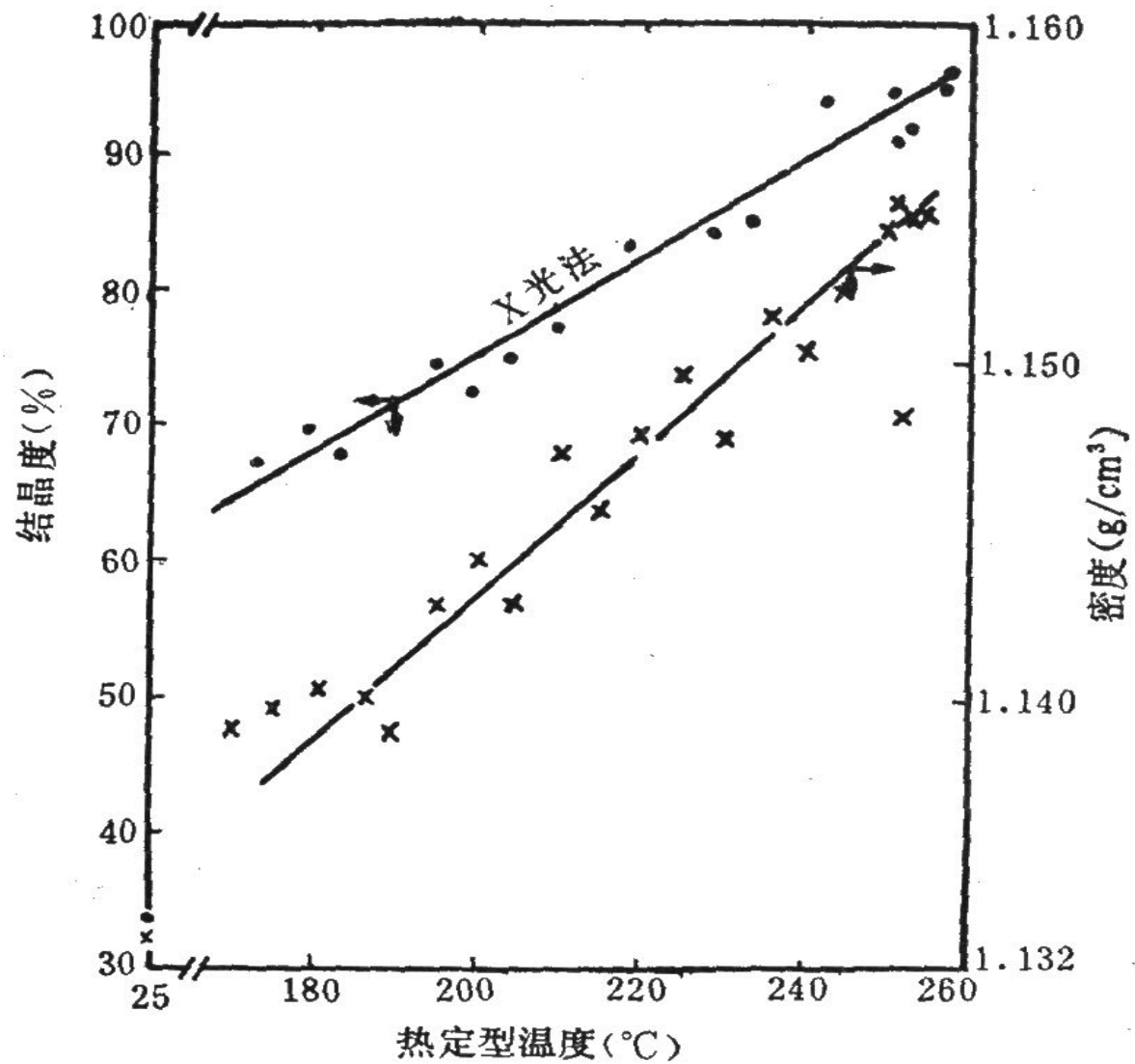
与拉伸过程一样，热定型过程中纤维结构的变化，主要是超分子结构变化。然而，热定型时纤维结构的变化比拉伸时的变化更为明显。热定型时纤维结构的变化。很大程度上取决于分子链的柔性，而热定型的条件，如温度、介质和所加张力对结构变化的影响也十分明显。前已指出。热处理（有时同时有溶剂的作用）促进分子链段运动，使，内应力得到松弛，同时使纤维结构更趋于完善和稳定。



1. 结晶度的变化

- 松弛热定型：如将纤维在无张力状态下热处理，对于结晶性的高聚物，则结晶度有所增大，定型温度较高时，结晶度的增大往往更快。对聚酰胺、聚酯、聚丙烯、聚乙烯醇和聚乙烯纤维，热处理时都发现结晶度有所增大。由于热处理的结果，能使结晶度提高**20%~30%**。
- 紧张热定型：如进行定长热定型或在张力下热定型，则所得纤维的结晶度保持不变或比松弛热定型时增加得较慢。

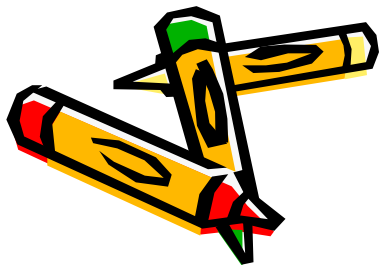
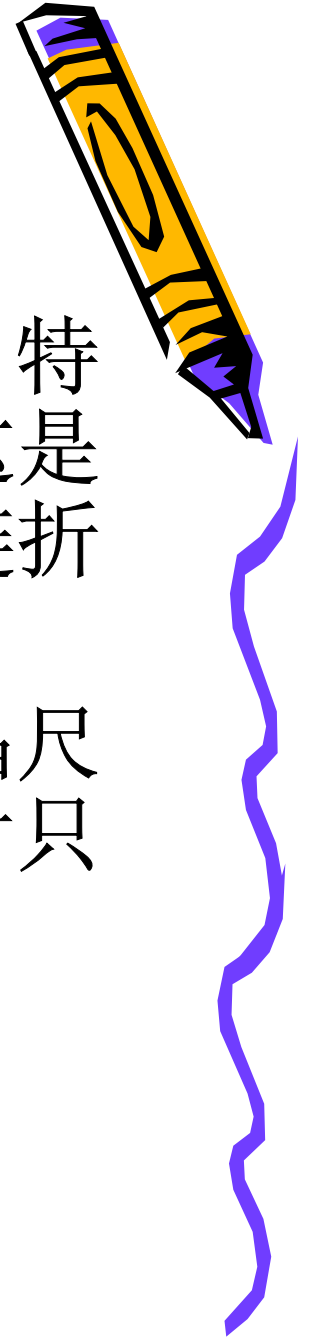




锦纶66的结晶度随热定型温度的变化关系

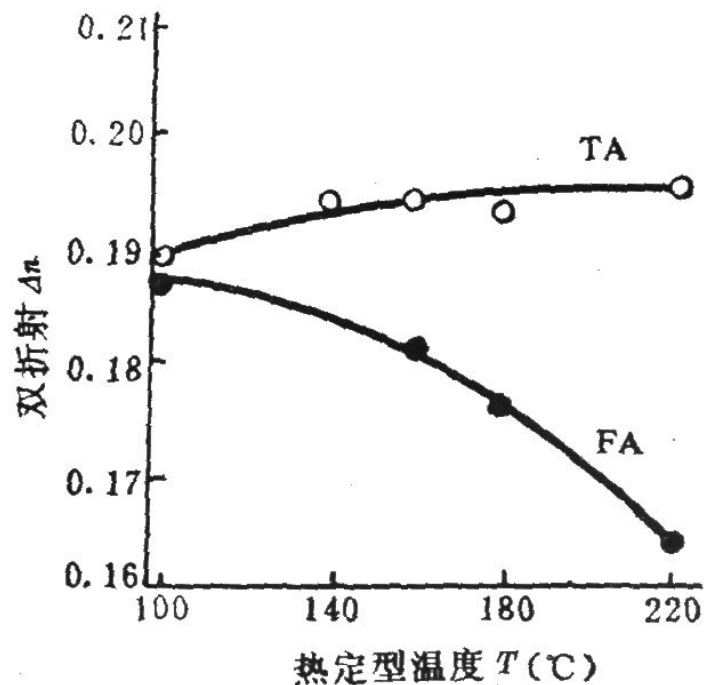
2. 微晶尺寸和晶格结构的变化

- 松弛热定型：一般会增大微晶的尺寸，特别是垂直于纤维取向方向上的尺寸，这是由于热处理有利于分子链运动而发生链折叠。
- 紧张热定型：平行于纤维取向轴的微晶尺寸会大为增大，而垂直于取向轴的尺寸只是略微加大，张力大时甚至可能减小。



3.取向度的变化

- 紧张热定型：双折射保持不变或有所增大，
- 松弛热定型：双折射随温度的增加而明显下降。

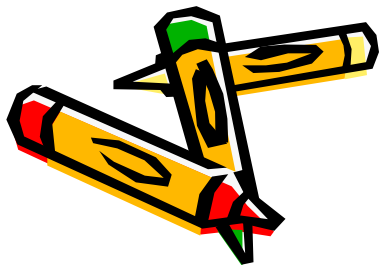
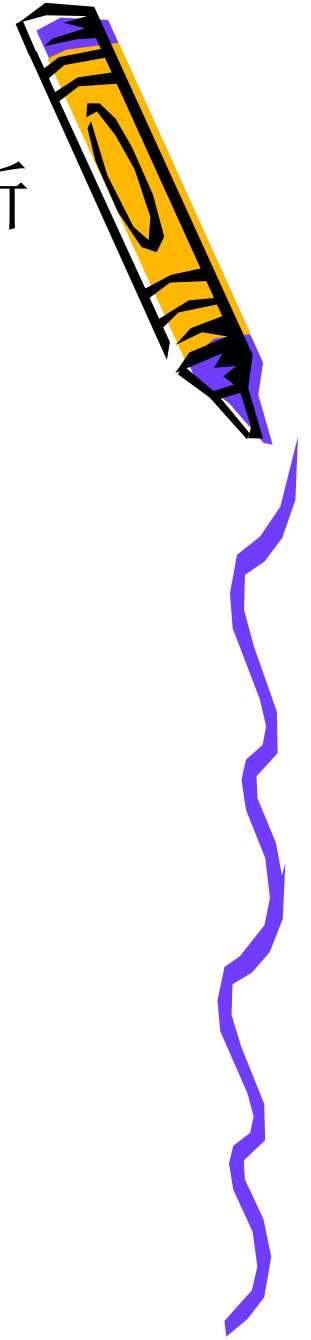


涤纶双折射与热定型温度的关系（定型1min）

FA—松弛热定型 **TA**—紧张热定型



- 4. 纤维的长周期和链折叠** 纤维的长周期（所谓长周期是指拉伸纤维形成的微纤结构中晶区与非晶区平均尺寸之和）随着热定型温度的升高而增大，晶体片厚度增加。
- 随热定型温度的提高，涤纶中有规折叠链的数目有所增加，而以松弛热定型增加最多，定长热定型次之，张力定型增加的最少。



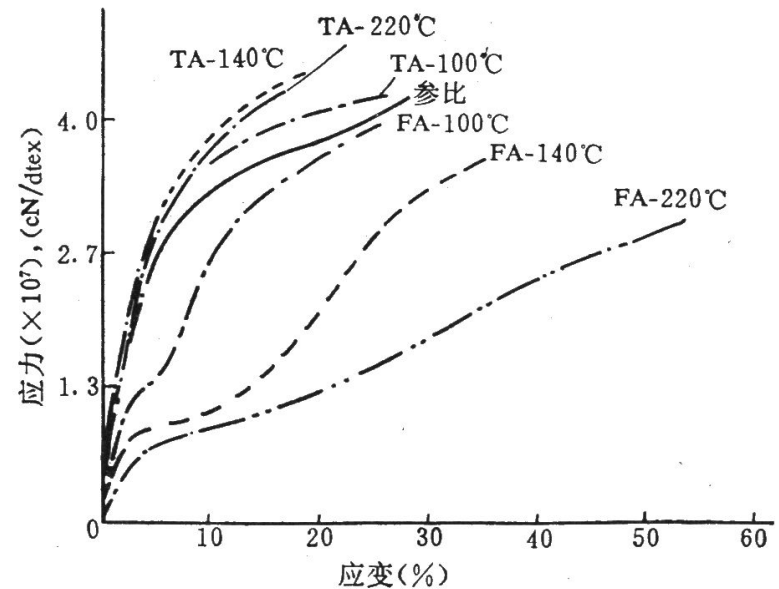
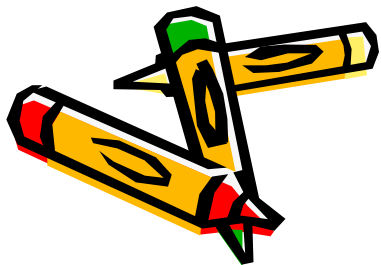
(二) 热定型对纤维物理-机械性质的影响

1. 断裂强度和断裂伸长

- 松弛热定型时，随着定型温度的提高，纤维的断裂伸长有所增大，断裂强度、屈服应力和初始模量有所减少，断裂功有所增大。
- 紧张热定型时，温度的影响与松弛热定型时大不一样，随着温度的提高，断裂强度和初始模量有所增大，而断裂伸长和断裂功则有所下降。

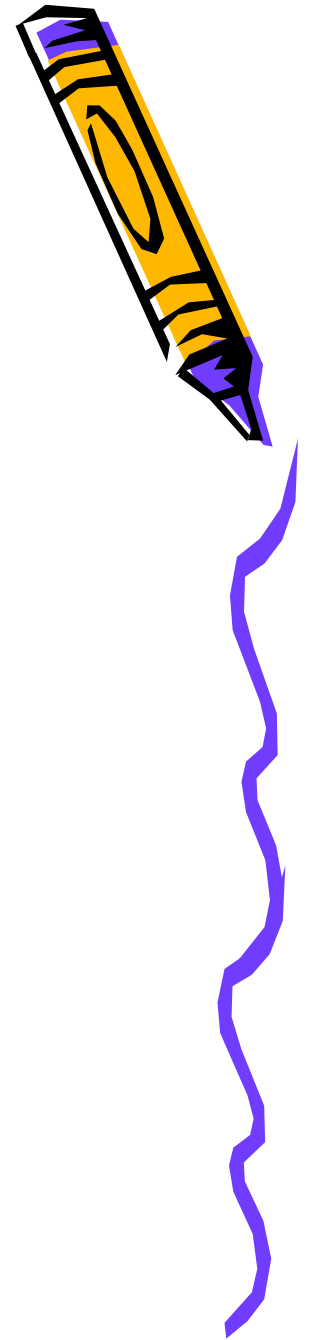
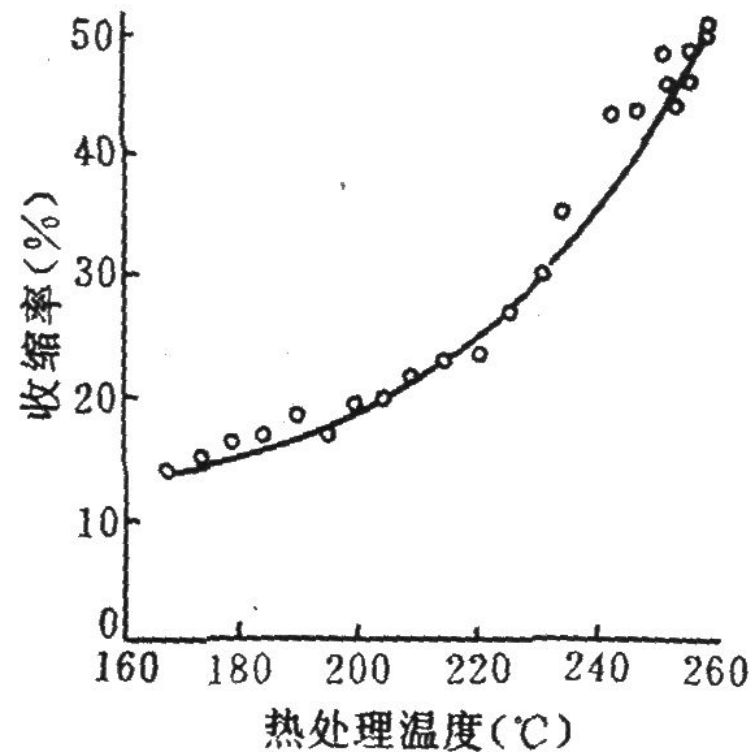
涤纶热定型后的应力—应变曲线
(定型1min)

FA—松弛热定型
TA—紧张热定型



2. 热定型对纤维热收缩的影响

收缩率随松弛热定型温度单调增加，
而剩余收缩率则单调下降。



3. 热定型对纤维的吸湿、染色性能的影响

由于水分子及染料一般只能渗入纤维的非晶区，所以吸湿和染色性能主要取决于纤维的结晶度、晶粒尺寸、非晶区的取向以及微孔结构。对于不同类型的纤维，热定型对于吸收性能的影响也不尽相同。

- 聚丙烯腈纤维经热定型后吸湿有所减小，这可能与其超分子结构和微孔结构同时变化有关。
- 涤纶、锦纶6随着热定型温度的提高，其上染率有所下降。
- 锦纶66蒸汽定型可使染料的扩散大大加快，其上染率增大。

