

β 晶聚丙烯纤维冷拉伸形成微孔的研究

王卫平 陈 稀 郭礼和* 方令仪

(中国纺织大学化学纤维工程系)

史 观 一

(中科院上海有机所)

提 要**

在热水浴中对不同 β 晶含量的聚丙烯初生纤维进行拉伸, 初步探讨了拉伸倍数、拉伸温度及初生纤维的结构等对纤维生成微孔的影响, 讨论了拉伸成孔机理。用压汞法测定了拉伸丝的微孔含量, 同时用密度梯度管法测定拉伸丝的密度, 用密度的变化来定性地表征微孔的含量。结果表明, 经拉伸后 β 晶转变为结构更为稳定的 α 晶, 在较高的拉伸倍数和较低的温度下有微孔生成。微孔的表现孔半径主要分布在 $0.7\sim 4\mu\text{m}$ 和小于 $0.09\mu\text{m}$ 两个区域。微孔含量随拉伸倍数提高而增加, 随拉伸温度升高而减少。

关键词: 聚丙烯; β -晶型聚丙烯, 冷拉伸, 微孔结构。

中图分类号: TQ342.62

一、引 言

生产微孔结构的聚丙烯纤维, 以改善其吸湿性和染色性或作为渗透膜用于膜分离过程, 是一个很活跃的研究领域^[1]。

前人对于聚丙烯拉伸过程的研究工作大都着重于拉伸机理、拉伸过程中纤维结构的变化和拉伸工艺对纤维物理机械性能的影响^[2], 而单纯采用拉伸的方法来制备微孔聚丙烯纤维的报道还很少^[1]。本研究通过对 β 晶聚丙烯初生纤维的拉伸, 初步探讨 β 晶含量、拉伸条件对形成微孔的影响, 讨论成孔机理, 为开发生产微孔聚丙烯纤维提供依据。

二、实验方法

1 样品制备

用含有 β 晶成核剂的聚丙烯切片, 在本实验室纺制成具有不同 β 晶含量的初生纤维^[3]

本文于1990年3月8日收到。

* 为该校化纤85届毕业生, 现在佛山合成纤维厂工作。

** 本项目为国家自然科学基金资助课题

(见表 1)。

2 拉伸试验

在自制的拉伸机上进行二级拉伸，以水作为拉伸介质，各级拉伸辊采用无级调速，拉伸温度选择在 60~100℃ 之间，第一级拉伸倍数为 5~6 倍，第二级为 1~2 倍。

3 β 晶含量测定

纤维中 β 晶含量用广角 X-射线衍射法测定， 2θ 为 $6^\circ \sim 36^\circ$ 。根据衍射曲线上 α 和 β 衍射峰的高度计算 β 晶相对含量，以 K 值表示^[4]。

表 1 卷绕丝样品
Table 1 Samples of as-spun fiber

试样号	成核剂	纺速(m/min)	K
1	R1	25	0.92
2	R1	35	0.51
3	W2	35	0.19
4	W3	40	0.05
5	W3	35	0.06

$$K = \frac{H_{\beta}}{H_{\beta} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})}$$

式中 $H_{\alpha 1}$ 、 $H_{\alpha 2}$ 、 $H_{\alpha 3}$ 分别为三个最强的 α 晶相衍射峰的高度， H_{β} 为最强的 β 晶相衍射峰的高度。

4 纤维中微孔的测定

(1) 采用意大利 POROMETER-2000 微孔测定仪，其原理是根据一定压力下有一定量的汞被压入微孔，压力越高，所对应的孔径越小，仪器的压力范围在 $0 \sim 2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

(2) 采用水-乙醇配制的密度梯度管法，通过测纤维的密度来定性地表征纤维中微孔的多少，测定温度为 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

三、实验结果与讨论

(一) 拉伸过程中 β 晶型的转变

以含 β 成核剂的聚丙烯切片为原料，采用适当的纺丝条件，可制得一定 β 晶含量的初生纤维^[5]，经过拉伸后， β 晶将转变为结构更稳定的 α 晶，一个典型的例子表示在图 1 和图 2。可见拉伸后， β 晶衍射峰的高度降低，而 α 晶型的衍射峰明显增大，拉伸前后的 K 值分别为 0.92 和 0.50。还有相当多的 β 晶存在，主要可能是拉伸倍数不大，球晶没有完全被破坏，这种拉伸过程中的晶型转变现象与文献报导相一致^[5]。

根据前人的研究，可以认为晶型的转化发生在屈服之后，这时在细颈处折迭链伸展，同时放出热量使丝条中某些局部熔融，由于 β 晶的屈服应力及熔点比 α 晶的低，因此， β 晶首先被破坏及熔融，但是周围环境温度比熔点低得多，熔融部分又很快进行再结晶，在应力的

作用下，形成 C 轴取向的 α 晶。在一定的拉伸倍数下球晶不可能完全被破坏。这里所用的拉伸倍数仍然比自然拉伸比要小，拉伸不是很充分，所以拉伸丝中仍有部分 β 晶存在。这种晶型的转变对纤维中微孔的形成可能有内在的联系。关于这一点将在下面讨论。

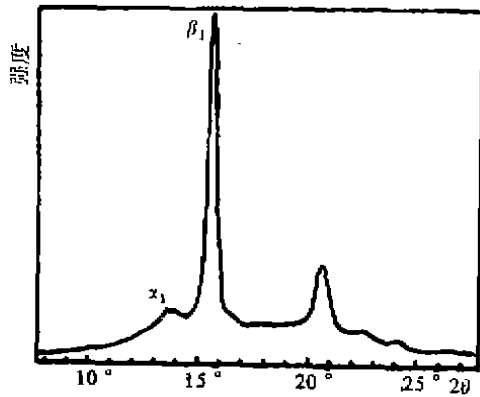


图 1 1#卷绕丝的 x-射线衍射图

Fig.1 The x-ray diffraction diagram of sample 1

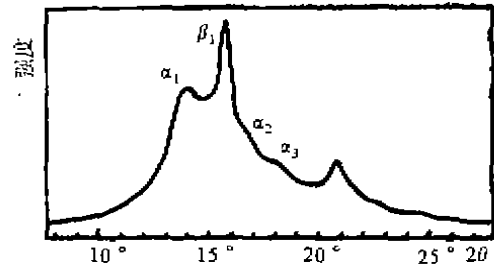


图 2 1#卷绕丝经过 5.9 倍拉伸后的 x-射线衍射图，拉伸温度 60℃

Fig.2 The x-ray diffraction diagram of sample 1 after draw, draw ratio 5.9, temperature 60℃

(二) 拉伸过程中微孔的生成

聚丙烯纤维经拉伸有生成微孔的倾向，在实际生产中通常可以观察到纤维出现泛白而失透^[2]。

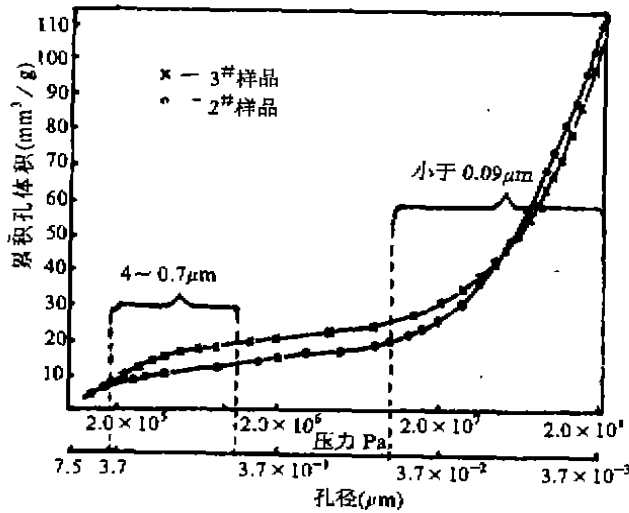


图 3 拉伸丝的微孔含量与孔半径的关系

Fig.3 The relations between the micropore content and the apparent radius

图 3 表示了 2#和 3#卷绕丝经拉伸后用压汞法测定微孔含量的结果。横坐标为压力及所

表 2 试样的拉伸条件

试样	拉伸条件			总拉伸倍数	
	温度 ℃	一辊 转速 m/min	二辊 转速 m/min		三辊 转速 m/min
2#	80	5.5	31	44	8
3#	80	5.5	31	41.6	7.6

对应的表观孔半径，纵坐标为单位重量纤维中微孔的累积体积。从图3可见，两种不同的卷绕丝经拉伸后都得到了微孔结构。表观孔半径主要分布在 $0.7\sim 4\mu\text{m}$ 和小于 $0.09\mu\text{m}$ 两个区域。在小孔径区域内 $2^{\#}$ 样品微孔总累积含量较大，但在大孔区域则 $3^{\#}$ 样品的总微孔累积含量较大。

$2^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 试样的纺丝条件相同，但加有不同类别的 β 成核剂，所得卷绕丝的K值（分别为0.51和0.19）有较大的差别。从表2可见，除了第二级拉伸时 $3^{\#}$ 试样的拉伸倍数稍低外，其余拉伸条件均相同。通常，较高的拉伸倍数总是使微孔受到进一步拉伸而发展变大。而在本研究中出现了相反的现象，拉伸倍数较大的 $2^{\#}$ 试样在大孔径范围内的微孔含量反而少，只是小孔径微孔的含量较多。这一现象似乎只能归咎于初生纤维结构的差异。两种样品由于加有不同的成核剂，使得 β 晶含量不同，晶体的尺寸大小也不同。为了证实这一点，在正交偏光显微镜上观察了 $2^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 卷绕丝的横截面，结果如图4。

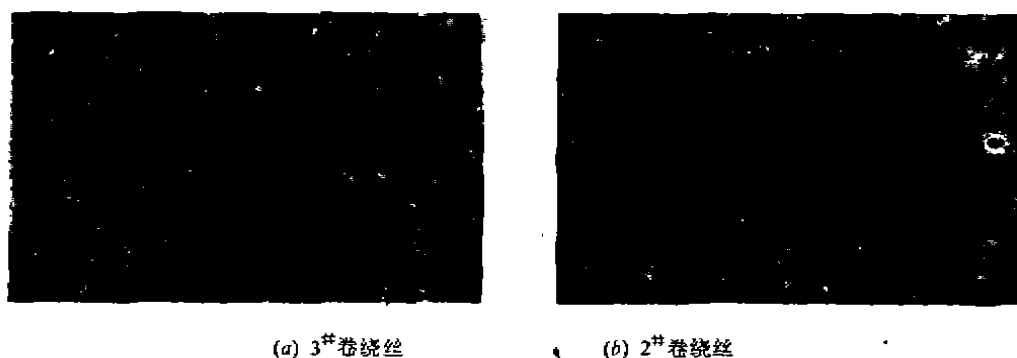


图4 卷绕丝的正交偏光显微镜照片

Fig.4 Photomicrographs of as-spun fibers, photographed between crossed polarizers (a)——No.3 as-spun fiber, (b)——No.2 as-spun fiber

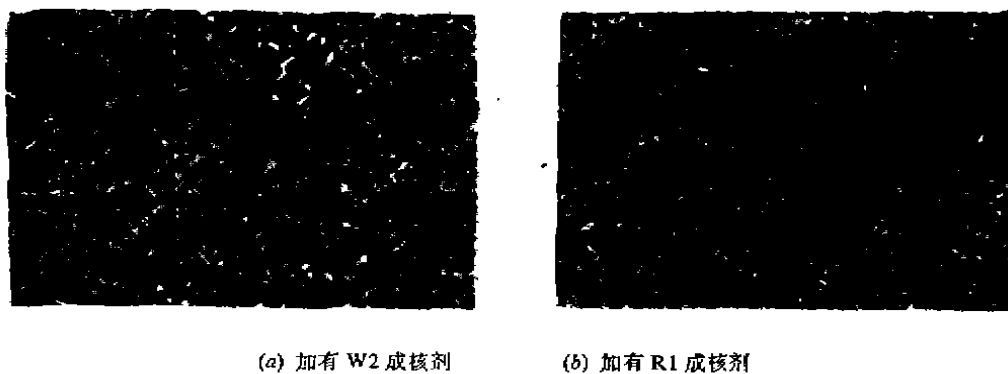


图5 加有成核剂的PP切片在 120°C 培养后的偏光显微镜照片

Fig.5 photomicrographs of PP chip crystallized from the melt at 120°C , photographed between crossed polarizers

(a)——with nucleator W2 added (b)——with nucleator R1 added

$3^{\#}$ 卷绕丝中球晶的尺寸明显地比 $2^{\#}$ 卷绕丝中的大。这说明成核剂对结晶过程产生了影响，使结晶动力学发生了变化。对加有这两种成核剂的聚丙烯切片在 120°C 下进行晶体培养，在

正交偏光显微镜中观察到了类似的结果,如图5所示。加有R1成核剂的切片中生成的球晶较小,加有W2成核剂的切片中生成的球晶较大。正是由于这种结晶动力学上的差别,导致了初生纤维中结构的差异,从而影响到拉伸生成微孔。可见,结晶的尺寸及其形态是影响拉伸成孔的重要因素。

(三) 拉伸倍数对形成微孔的影响

为了能方便地检测出拉伸丝中微孔的存在,采用了密度梯度管法测定拉伸丝的密度。众所周知,经过拉伸后,纤维的密度变化是由正反两方面因素所引起的。一是通过拉伸使纤维结晶度提高^[2],这将使密度有所增大;另一方面是冷拉伸过程中形成微孔,使纤维表观密度降低,微孔的含量与密度成反比。弄清了密度变化的原因后,用密度的变化来定性检测纤维中微孔的存在是可行的。图6表示4[#]卷绕丝在不同的拉伸倍数下的密度测定结果。显然,随着拉伸倍数的提高,密度减小,微孔含量增加。这说明较高的拉伸倍数使微孔发展变大或形成新的细小微孔。密度随时间的变化是由于水-乙醇混合液向微孔内部扩散,使测得的表观密度趋于真密度。由此可见,要得到含微孔结构的聚丙烯纤维,拉伸倍数是关键的因素。

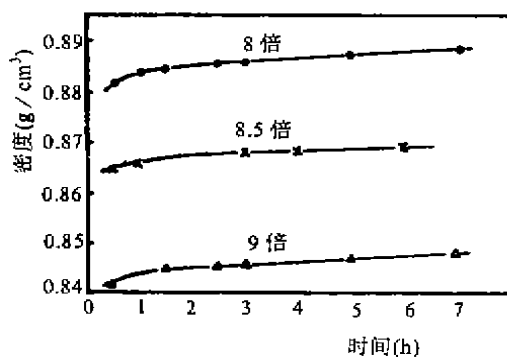


图6 拉伸倍数对拉伸丝密度的影响

Fig.6 The effect of draw ratio on the density of drawn fiber

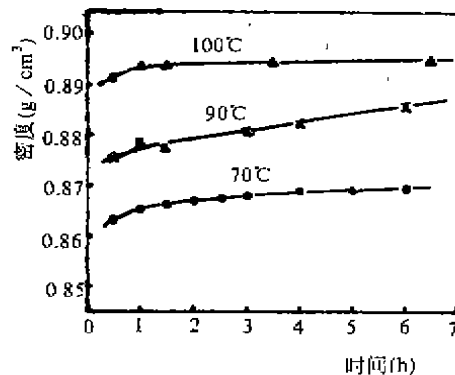


图7 拉伸温度对拉伸丝密度的影响

Fig.7 The effect of draw temperature on the density of drawn fiber

(四) 拉伸温度对形成微孔的影响

将5[#]卷绕丝在不同的温度下进行拉伸,拉伸倍数恒为8倍,两道水浴的温度相同。用密度梯度管法测得拉伸丝密度的结果如图7所示。从图7可见,随着拉伸温度提高,密度增大,这种变化同样是由于结晶度和形成微孔这两方面的因素共同作用的结果。温度高,分子链活动性大,有利于结晶^[3]。但结晶度的提高似乎不足以引起这么大幅度的密度改变。显然还由于微孔的减少使密度增大。这一点是很好理解的,即在较高的温度下,有利于PP的片晶聚集体的剪切、滑移和转动扭曲以及单个片晶内分子链的滑动。这种种形变过程使应力得以松弛,避免了微孔的形成。

根据彼得林提出的结晶聚丙烯形变过程的结构模型^[2],纤维被拉伸时,首先球晶被拉成椭圆形,球晶内部的结构进行重排,以缓和所受的应力,直到球晶无法承受所加的外力而分裂为更小的部分。原来紧密相连的伸长了的椭圆形球晶结构遭到破坏,而形成新的微原纤结构。同时形成许多狭缝状微孔。进一步的拉伸使微孔发展,在相邻原纤之间形成纵向裂缝,

在本研究工作中,对拉伸丝进行电镜摄影,观察到了纵向裂缝,如图8所示。

按照上述观点,球晶尺寸大,变形速率快,有利于细小孔的形成。而大的拉伸倍数则使细小孔发展成较大的裂缝。加有 β 晶成核剂的聚丙烯,在适当的纺丝条件下,卷绕丝中依成核剂的种类不同,球晶的尺寸大小也不同(图4和5),从而使得拉伸生成微孔也不一样(图3)。大的狭缝状微孔主要是大尺寸球晶的破裂和原纤化的结果。

四、结 论

1 拉伸后, β 晶型将部分转变成结构更为稳定的 α 晶。转变过程中的体积收缩难以生成较大的微孔。只能生成半径 $0.02\mu\text{m}$ 左右的小孔。

2 在6~9倍的拉伸倍数下,有微孔生成,微孔的表观孔径主要分布在 $0.7\sim 4\mu\text{m}$ 和小于 $0.09\mu\text{m}$ 两个区域。微孔的生成主要是球晶的破裂和原纤化的结果。

3 随着拉伸倍数的增大,微孔发展扩大,总的微孔体积增加。拉伸温度提高,微孔含量减少。

4 密度梯度法能定性检测微孔的存在和比较含量的多少。不失为一种简便的方法。但使用时应考虑结晶度的变化对密度的影响。

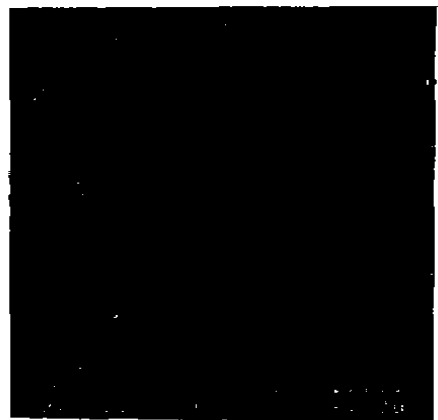


图8 拉伸丝的电镜照片
Fig.8 The electron micrograph
of drawn fiber

参 考 文 献

- [1] 岑美柱,孙友德等.膜科学与技术,1987;7(2):23
- [2] [美]马克塔·阿迈德编,吴宏仁,赵华山等译,聚丙烯纤维的科学与工艺,上册,北京:纺织工业出版社,1987:293
- [3] 陈稀,王卫平等.合成纤维,1990;(4):4
- [4] Jones A. T., et al. Makromol. Chemie, 1964; 75: 134~158
- [5] Fujiwara Y. et al. Polymer, 1983; 24: 925~929

FORMATION OF MICROPOROUS STRUCTURE IN THE β -FORM CRYSTALLINE PP FIBER THROUGH COLD-DRAWING

Wang Weiping, Chen Xi, Guo Lihe, Fang Lingyi

(China Textile University)

Shi Guangyi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry)

—Abstract—

The as-spun fibers of isotactic polypropylene with various contents of β -form crystalline were drawn in warm water bath. The effects of draw ratio, draw temperature and the structure of as-spun fibers on the formation of microporous structure were investigated. The mechanism of the formation of micropore was discussed. The micropore content was measured by mercury porosimeter. At the same time, the density gradient tube was also used to measure the density of fibers and the changes of the density of fibers were used to characterize the micropore content qualitatively. It was concluded that the β -form crystalline was transferred into more stable α -form by drawing and the micropores were formed under higher draw ratio and lower temperature. The apparent radii of micropores were distributed mainly in two ranges which are about $0.7\sim 4\mu\text{m}$ and below $0.09\mu\text{m}$ respectively. The micropore content was increased with the increase of draw ratio and decreased with the increase of temperature.

Keywords: polypropylene; β -form crystalline PP, cold-drawing, microporous structure.