

## 改性聚丙烯纤维的超分子结构与力学性能研究

张顺花 黄志超 程贞娟 凌荣根 孙 福

(浙江工程学院, 杭州, 310033)

**摘 要:**以聚丙烯切片及添加分散染料的可染母粒为原料,采用共混熔融纺丝方法制备染色改性丙纶。研究表明,初生纤维的晶格结构为  $\beta$  体及拟六方变体;随着纺丝成型速度的提高,初生纤维的结晶度及总取向度提高,晶面取向提高,晶区及非晶区取向因子提高。初生纤维的力学性能随超分子结构的变化明显提高,纤维的初始模量主要由结晶度决定,而纤维的屈服应力则由纤维的取向度决定。

**关键词:**可染改性 聚丙烯纤维 结晶 取向 结构 力学性能

**中图分类号:**TQ 342.39 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-9721(2004)03-0023-03

聚丙烯纤维是一种质轻、用途范围广及具有良好耐化学性等特点的独特材料。由于聚丙烯大分子中不含极性基团或官能团,分子聚集结构紧密,常规聚丙烯纤维一般难染,因此影响了它在服装、装饰等领域的应用。如何将通常的染色技术应用于丙纶已成为人们关注的问题。作者采用共混熔融高速纺丝技术,制备了染色改性异形聚丙烯纤维。本文主要研究可染改性聚丙烯初生纤维的结晶取向结构及其力学性能。

## 1 实 验

### 1.1 原 料

PP 切片:中国石油天然气股份公司,MI 为 25 g/10 min。可染改性母粒:基体成分为 PP(MI 为 25 g/10 min),改质剂含量 25%,母粒含水率 1.2%。

### 1.2 初生纤维制备

PP 切片与可染母粒按质量比 9:1 共混后在真空转鼓干燥机中干燥,然后在 CSM-25 型复合高速纺丝实验机上制取丙纶初生纤维。螺杆长径比为 28:1,喷丝孔横截面积为 0.288 mm<sup>2</sup>(扁条形),纺丝温度为 270 ~ 300℃,纺丝速度范围为 2 000 ~ 3 200 m/min。

### 1.3 测 试

**1.3.1 纤维结晶性能测试** 采用瑞士 ARLXRD 型 X 射线衍射仪,铜靶,工作电压 40 kV,电流 44 mA,  $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$ 。用粉末法测结晶度  $x_c$ ,用平行纤维束法对最强衍射峰进行方位角透射扫描,测取方位角方向强度分布曲线的半峰宽  $H^\circ/2$ ,采用公式  $f_c = (90^\circ - H^\circ/2)/90^\circ$  计算晶区取向因子。

**1.3.2 取向性能测试** 用色那蒙补偿法测总取向度  $\Delta n$ ;用 Stein 公式<sup>[1]</sup>:  $\Delta n = x_c \Delta n_c^0 f_c + (1 - x_c) \Delta n_{am}^0 f_{am}$  计算非晶区取向因子  $f_{am}$ ,式中特征双折

射  $\Delta n_c^0 = 0.031, \Delta n_{am}^0 = 0.0468$ 。

**1.3.3 力学性能测试** 采用国产 YG061F 电子单纱强力机。夹距间距为 250 mm,拉伸速度为 250 mm/min。

**1.3.4 切片熔融指数测试** 采用 RL-11B 熔体流动速率测定仪。试验温度为 230℃,负荷为 2.160 kg,口模内径为 2.095 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性 PP 纤维的结晶性能

等规聚丙烯的结晶结构属螺旋结构类型。从图 1 及表 1 看出,可染改性丙纶初生纤维的结晶形态(晶格结构)为  $\beta$  体及拟六方变体<sup>[1-4]</sup>;纤维的结晶度随纺丝速度的增加而提高,位向强度曲线半峰

表 1 初生纤维的结晶性能

序号	纺丝速度 (m/min)	表观结晶度 (110)晶面间距 (%)	A	半峰宽 $H^\circ/2$
1	2000	51.48	6.287	36.199
2	2500	53.76	6.211	33.733
3	2800	55.47	6.262	31.964
4	3000	60.53	6.318	30.117
5	3200	61.56	6.329	29.587

宽值变小,即晶面取向增大;在(110)、(040)、(130)晶面,其特征峰衍射角  $2\theta$  分别为  $14.0^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $18.4^\circ$ ,  $2\theta$  随纺丝速度不同而略有不同,其衍射强度随纺速的提高而增大;对应(131)晶面(特征峰衍射角  $2\theta$  为  $21.3^\circ$ ),衍射强度随纺速的提高而下降。从结晶理论来看,大分子取向规整区域越大,生成结晶的临界温度越高。在喷头拉伸冷却过程中,速度越高,拉伸应力越大,大分子的取向就越大,取向高的体系,能够在较高的温度下形成晶核。这样就能使那些在未取向体系中不稳定的亚稳晶核稳定下来,结晶的过程是从晶核形成到晶核生长,即增大了晶

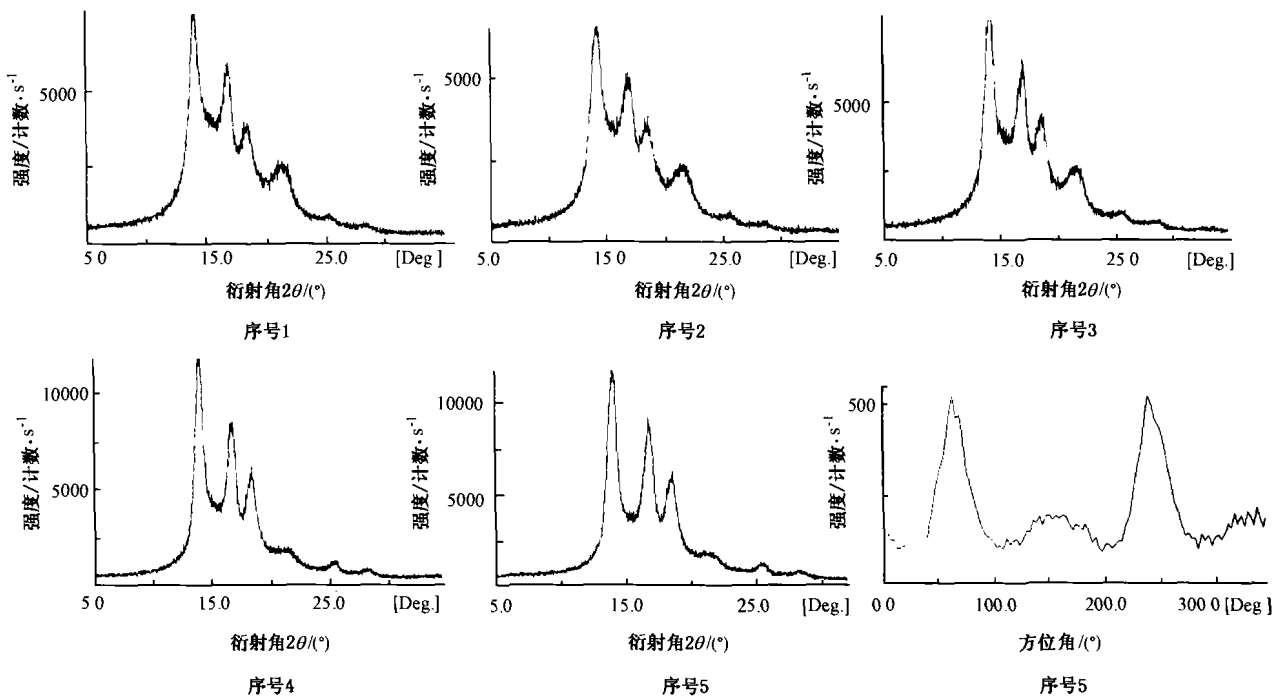


图1 改性PP初生纤维WAXD图

核的形成和生长的速率<sup>[5]</sup>,使初生纤维的结晶度增加。(131)晶面衍射峰主要出现在与纤维轴45°的方向,在较低的纺丝成型速度范围内可出现该晶面的衍射峰,随着纺丝速度的提高,拉伸应力增大,晶粒取向度增大,因此,在此方向衍射峰强度减弱。

### 2.2 改性PP纤维的取向性能

由表2数据可知,随纺丝成型速度的增加,改性聚丙烯初生纤维的总取向度提高,纤维的晶区取向因子及非晶区取向因子增大。经计算 $[\Delta x/x_1]$ ,在

2 000 ~ 3 000 m/min 纺速范围内,速度增加50%,纤维的总取向度增加45.0%,晶区及非晶区的取向因子则分别增加11.3%、199.3%;在3 000 ~ 3 200 m/min 纺速范围内,速度增加6.67%,纤维的总取向度增加3.35%,晶区及非晶区的取向因子则分别增加4.11%、14.76%,取向增加趋势减缓。纤维在整个成型过程中,晶区的取向因子大,而非晶区的增大速率比晶区取向因子的高。纺丝速度对纤维取向的影响见图2、图3。

表2 纤维取向结构与力学性能

序号	总取向度 ( $\Delta n \times 10^3$ )	晶区取向 $f_c$	非晶区取向 $f_{am}$	断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)	初始模量 (cN/dtex)	屈服应力 (cN/dtex)	屈服应变 (%)
1	10.91	0.5978	0.0603	1.00	231.5	0.21	0.550	17.51
2	12.70	0.6252	0.1054	1.18	216.4	0.22	0.731	29.22
3	14.66	0.6448	0.1714	1.19	179.9	0.23	0.805	34.2
4	15.82	0.6654	0.1805	1.20	184.3	0.29	0.817	31.6
5	16.35	0.6713	0.1967	1.31	203.0	0.35	0.877	31.2

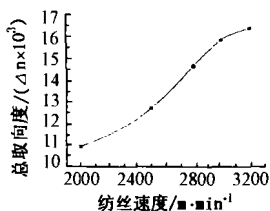


图2 纺丝速度对纤维总取向度的影响

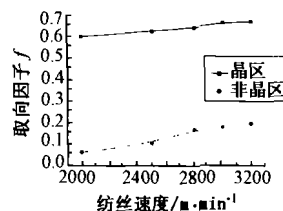


图3 纺丝速度对取向因子的影响

这说明纺速提高,拉伸应力增大,导致纤维大分

子取向,取向因子增大;取向诱导结晶,结晶限制了链段的运动,从而限制了晶区取向的发展,而无定形区的大分子链段的运动自由度远高于晶区内的活动自由度,从而使纤维在高速纺丝成型时非晶区取向因子的增大速率高于晶区取向因子的增大速率<sup>[5]</sup>。

### 2.3 改性PP纤维的力学性能

由表2、图4及图5看出,随着初生纤维的超分子结构完善,其断裂强度、初始模量、屈服应力、屈服应变等力学性能明显提高,纤维变得硬而韧。纤维

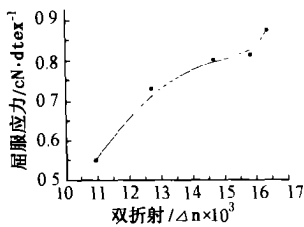
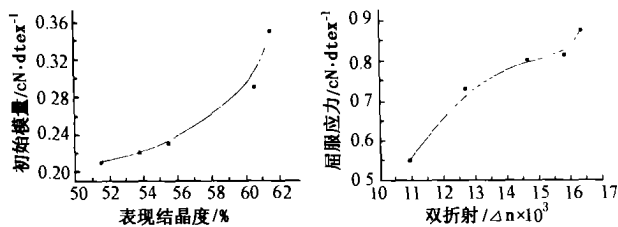


图4 结晶度与初始模量的关系 图5 双折射与屈服应力的关系

的结晶度高,纤维的初始模量提高,当结晶达到一定的程度,纤维的初始模量迅速增大;初生纤维的取向度高则纤维的强度、屈服应力就大。

纤维超分子结构是影响纤维力学性能的重要因素。结晶,使纤维大分子间的作用力增大,抵抗形变的能力增强,从而使初始模量提高,由图4看出,两者有很好的相关性。而断裂强度和屈服应力主要与纤维的大分子取向度有关,纤维取向度高,纤维内承受应力的分子数目增多,从而使断裂强度增加,屈服的实质是塑性变形,随取向度的提高,尤其是非晶区取向的提高,分子链发生塑性变形的应力变大,从而使屈服应力增大,如图5所示。

### 3 结论

可染改性聚丙烯纤维有等规聚丙烯典型的结晶结构,初生纤维的晶格结构为 $\beta$ 体及拟六方变体。纺丝成型速度对PP初生纤维超分子结构性能及力学性能有明显的影。在本研究范围内,纺丝速度为2 000~3 000 m/min范围内,随着纺丝成型速度的提高,纤维的取向度及结晶度迅速增大,继续提高纺速则纤维的取向及结晶增大的趋势减缓。初生纤维的力学性能随着纤维超分子结构性能的提高而明显提高,纤维的初始模量主要由结晶度决定,而纤维的屈服应力则由纤维的取向度决定。

### 参 考 文 献

- 1 赵华山等.高分子物理.北京:纺织工业出版社,1982:220~265.
- 2 Hofer L. J. E et al. Anal. Chem., 1955(27):1852.
- 3 Johnson, G. G. et al. Jr. V. Ind. Eng. Chem. 1967(59):19
- 4 H. Sugi, Y. Amemiya and H. Hashizume: Proc. Japan Acad., 1978 (B54):559.
- 5 沈新远主编.高分子材料加工原理.北京:中国纺织出版社, 2000:196~204.

## 第7届亚州纺织会议在印度新德里召开

第7届亚州纺织会议(ATC)于2003年12月1日~3日在印度新德里的哈比塔特中心举行(承办单位:印度纺织协会)。中国纺织工程学会副理事长兼秘书长毕国典先生率团出席了会议。

亚州纺织会议作为FAPTA(亚州纺织联合会)的例会每两年召开一次,在加盟的学会所在国家和地区(印度、韩国、台湾、香港、日本、澳大利亚)中轮流举行。在ATC-7会议期间,亚洲纺织联合会(FAPTA)执行委员会(会长:杨国荣-香港理工大学副校长)决定,第8届亚洲纺织会议于2005年在伊朗召开。今后两年FAPTA会长由印度纺织学会原会长M. K. Mehra先生担任。

出席第7届亚洲纺织会议的代表有500余人,14个国家和地区共提交了200篇论文。其中,韩国69篇(宣讲的17篇,书面交流的52篇)、台湾25篇(宣讲的18篇,书面交流的7篇)、伊朗20篇(全部宣讲),印度19篇(宣讲的16篇,书面交流的3篇)、日本13篇(宣讲的12篇,书面交流的1篇)、香港10篇(宣讲的8篇,书面交流的2篇)、捷克8篇(全部宣讲)、美国8篇(全部宣讲)、中国6篇(全部宣讲)。还有澳大利亚、巴基斯坦、埃及、菲律宾、德国、新西兰、波兰、斯里兰卡、瑞士、英国、乌兹别克斯坦等国参加。ATC-7的主题是“E For Textile Industry”(E的纺织工业)。E是指经济生产、输出、有效利用、节约能源、教育与研究、环境、电子邮件、纺织最终产品、论述等英文单词的首字母。各国代表认为,本届会议是一次朝气蓬勃、发展和友好的大会。