

# 高模聚乙烯、聚丙烯纤维的内部形态

15-18

于俊荣 译 胡祖明 校

FG 34: 61

FG 34: 62

通过高锰酸刻蚀,发现熔纺和冻胶纺的高模聚乙烯纤维内都有纵向密度缺陷区,这与纤维样品经过利兹大学高温致密化处理后的结构相同。对这种材料,提出了一个新的纤维结构模型,即这种结构是延伸于纤维中的缚结分子网络上成核的结果。随后在网络之间的结晶生长遭遇到结晶收缩应力,导致分散的高自由体积的密度缺陷区。四种市售聚乙烯纤维,其外观特征及其内部超分子结构都各不相同,同时还比较了市售聚丙烯纤维的结构。

## 1 引言

利兹大学对高模聚乙烯和聚丙烯纤维热致密化产品进行形态学实验,发现这些纤维都包含一种很明显的内部缺陷结构。这种结构首次出现于致密化熔纺聚乙烯纤维中,表现为刻蚀纤维横截面上的弹坑或纵截面上纤维轴方向的几微米长的重结晶区。由此认为这就是密度缺陷区,是在纤维生产过程中,定量的原料在固定框架内结晶或在边界上成核而形成的过多的自由体积。在高的处理温度时,这些过多的自由体积可以通过熔融和再结晶而被集中在重结晶缺陷区中心形成线形的

孔洞。而且,在低于最佳处理温度几度作热致密化处理纤维中,由于纤维还没有大范围发生熔融之前,纤维内缺陷周围先开始熔融,从而也能看见缺陷。在冻胶纺和熔融的 PE 纤维致密化时也出现类似的结构。为了阐明这些缺陷的性质,要求通过类似形式的刻蚀和电子显微镜法来研究未经热处理或致密化的各种纤维。

高聚物纤维的结构现在仍有许多不确定因素。虽然数十年以前曾提出过许多模型,但还没有新的综述。通常用一些间接的方法比如 X-射线散射、双折射等来研究纤维,这只得分子取向而没有给出足够的大分子在空间如何排列或生长的资料。纤维结构是建立在微纤或毫微纤基础上这一观点是相同的,通过扫描力学显微镜这样现代的技术观察到了适于此种观点的伴随着小片晶生长的结构特征。实际上,纤维性能依其生产方法,拉伸比,聚合物分子量等的不同而不同,由此提出了纤维中存在缠结分子网络并且影响纤维的性能的观点。最近对此进行的深入分析得出高模聚乙烯纤维的强度是由其微观的结构缺陷决定的,这种结构缺陷分布频率非常高,不会产生尺寸(与纤维直径及长度有关)影响。除了以上提及的微纤结构之外,还存在这种缺陷结构,在本工作中,用现代

30%RH, 30°C。静电充电后,水冷与非水冷纤维在熔喷口附近或 TANTRET 装置附近,具有相近的过滤效能。静电充电过程可以消除织物中存在的电荷,并且通过放电棒对纤维补充新的电荷。

附近的纤维经水冷作用而产生摩擦静电荷。这些电荷能提高纤维网的过滤效能。然而,这种方式提高的过滤效能与静电充电产生的过滤效能相比,是很微小的。静电充电能消除水冷过程中产生的摩擦静电荷。水冷过程不会影响熔喷口附近纤维及凝聚滚筒之后织物的静电充电过程。

## 4 结论

在相对湿度及温度均较低条件下,熔喷口

资料来源:Text. Int., 1999, (2), 243~251

技术如电子显微镜直接观察纤维的形态研究出了这种对纤维来说或许是迄今未知的共同的缺陷结构。比如 Spectra 纤维,研究出的微观结构就与以前基于模型得出的最好的结论不同。尽管这些模型是与电子衍射观察到的重现性的证据相符合,但直接观察到的现象必定会改变对纤维结构和性能的理解。

对聚合物纤维进行详细的电子显微镜研究非常困难。因此采用了氯硫化技术,但这种技术也有局限性。即使是测试超高模量拉伸材料片晶厚度非常有效的发烟硝酸降解方法,用在纤维上仍有它的局限性。

在本工作中,用高锰酸刻蚀随后用扫描或透射电子显微镜观察,研究了五种高模纤维样品。其主要目的是阐述进一步开发的高模量纤维合适的形态结构及其分子结构模型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚乙烯

在低放大倍数下就可以清楚地观察到各种纤维的截面形状和内部构造。每种纤维都有其特征形貌,反映了它们各自不同的形成条件。Certran 纤维截面呈圆形,这与其直径变化一样,在先前的工作中就较为熟悉。该纤维由其熔体通过圆形喷丝头熔纺随后拉伸 40 倍制得。纤维明显的直径差异可能是由纺丝后有不同程度的收缩所致,但这对纤维性能没有大的影响。与此相反,冻胶纺纤维有着不规则的截面形状,这与圆形冻胶丝伴随溶剂的去除而发生收缩有关。一般来说,各种纤维经半稀溶液冻胶纺丝,由蒸发或萃取去除溶剂而形成多孔结构(有时称为干凝胶),然后拉伸成最终产品,可预见其截面形状肯定是不规则的。Spectra 纤维不规则的截面形状在致密化后仍较为明显,而 Dyneema 纤维的豆荚形的截面形状预示着其形成过程更为猛烈,是其纺丝初期形成皮层表面塌陷下去而形成的。Tekmilon 纤维截面基本上呈圆形,表明纤维的圆形截面受其表面张力的影响而发生轻微的表面塌陷。这或许是由于其纺丝溶液中聚合物浓度较高所致,就像熔融捏和那样,纺丝时石蜡只作为增塑剂而不是真正的溶剂。如

果纤维皮层形成之后确实发生塌陷,那么最终的截面形状将由其皮层形成时间而定。如果皮层形成较早,纤维中仍有大量溶剂存在,最终纤维截面将呈豆荚形。在开发 Spectra 纤维时,在用萃取剂取代纤维起始溶剂(通常是十氢萘)的萃取实验中,Prevorsek 观察到了随溶剂沸点的升高,其纤维截面由圆形向不规则截面的转变。

在致密化纤维横截面的高锰刻蚀研究中初次发现了原纤缺陷,虽然它们的出现是由纤维开始熔融处理时必定产生自由体积而导致的,现在证实不是由致密化引起的,而在其原纤维中就存在。在低放大倍数下,纤维中的缺陷区只表现为一些小黑点,但在高放大倍数下,纤维中的缺陷区则表现为一些刻蚀表面上的弹坑。低放大倍数图片这些缺陷区的比例是相似的,从图片可以很明显看出熔纺 Certran 和 PP 纤维中弹坑数量比湿纺的 Spectra 和 Dyneema 或增塑纺的 Tekmilon 要少,除了 Dyneema,几乎没有明显的皮-芯结构(在 Certran 纤维中,很明显越接近纤维边缘的弹坑越小,但只在低温致密化反应中观察到这种现象,这是由于在低温致密化反应纤维的表面比个别纤维较不易受到刻蚀而致)。然而,所有材料的弹坑密度都有较明显的局部变化。

### 2.2 弹坑结构的产生

实际的缺陷本身是非常长(几微米)而窄的密度缺陷区,这些缺陷被刻蚀剂优先穿透。以前通过复制技术对这些样品进行 TEM 测试时,发现从这些狭窄的圆筒状的沟槽中会生出一些复制材料的细纤维。这可能是由一定程度渗透到纤维中的材料拉出来的。最初的缺陷随刻蚀剂进入弹坑后进一步发展,指示出刻蚀剂是以一定角度侵蚀纤维。其形成原因如下,在最初切开纤维表面后,刻蚀剂将侵蚀分子链轴,从而去除纤维材料,透过缺陷渗透下去的刻蚀剂将从边上侵入分子链。纤维大分子以结晶学排列的形式相互平行取向排列,阻止或至少阻碍了氧化型刻蚀剂对纤维的侵蚀。纤维的外部或缺陷内部结晶侧表面上的  $\text{CH}_2$ -基团中的氢原子较易接近,可被氧化-COOH 基团的方阵抵抗住刻蚀剂的渗透。这与片晶表面可以抵抗住发烟硝酸或高锰酸刻蚀剂的侵入机理相同。然而,在边角上从连续单元中刻蚀掉一些个别单

元是可能的,这就使纤维样品呈现斜角的截面轮廓。无论是狭窄的沟渠处还是纤维中大多数的缺陷区,刻蚀剂都可以渗透进去并且从斜角侵蚀,从而在边角上留下圆锥形的孔或弹坑。这种机理的依据就是,在这种处理条件下对不同的刻蚀剂,形成的斜角基本都是恒定的。处理条件可以设定为将纤维直接悬浮于刻蚀剂上,并采取各种不同的角度,但总与纤维轴成一定角度,都可以观察到这种有限的角度,有时观察到它们紧靠着由切割形成的原先的平坦截面。

### 2.3 空隙形成机理

虽然每个缺陷顶部的圆锥形弹坑是由刻蚀引起的特征形貌,它们的分布直接与缺陷本身有关,在所有的材料中,弹坑是以不同的尺寸出现的,这就遇到一个问题,就是这些纤维中缺陷的尺寸和排布是否是不统一的或不随机的。在 Certran 中有着非常明显的大的平均的弹坑尺寸,这在其他几种纤维中也可以明显地观察到。为了确切回答这些问题,就需要比较详细地研究这种分布是如何出现的。在 Spectra 和 Tekmilon 纤维中有一些小尺寸的弹坑,同时在 Dyneema 纤维的皮层上也发现同样的弹坑。

为了研究纤维本身及随后观察到的刻蚀形态学,提出了一种纤维成形模型。为了保证纤维完好而没有损伤,在拉伸过程纤维样品必须均匀受力。通过缠结分子网络沿纤维样品延伸,必定保证了纤维样品的均匀受力,这也表明纤维本身有收缩和热膨胀行为,并且在发烟硝酸切断后会发化学结晶。这种网络成分将经受拉伸,并且这将提供纤维分子沿其取向方向进一步往外生长的更有效的成核处所。这种结构的残余部分可在纤维部分熔融及重结晶时观察到。如果所有的生长同时开始,这些小圆筒状的晶体会沿线性边界相互撞击,会形成表面不规则的样品,这与薄膜中球晶在二维空间生长时的相互撞击方式相类似。在刚性框架中结晶空间的不足会产生一种负压,这就可能导致空隙或增加的自由体积区域。这或许对缓和与这些区域相邻结晶材料的过冷是一个非常重要的因素,由此,使其构造变得很粗糙直至可以观察到。人们逐渐观察到晶核的无序分布产生的孔隙密集区和稀少区。

在充分刻蚀后,这些圆锥形的孔洞以网络的方式合并成线状束,即使晶核是随机分布的,这种方式合并也将产生一个不统一的外观。实际上,真正的外观更类似于一个包含有大量初始晶核的模型,然后看哪对晶核靠得最近,去掉其中一个,直至 50% 的晶核被除去。第一阶段相互撞击方式就像一些微弱的线,缺陷区出现在三线交界处。随后刻蚀纤维的横截面时,从孔洞中往外生出一些圆锥形的结构。这些圆锥也相互撞击而成一个“不规则的石块路”状模型,在某种程度上是相互撞击模型的颠倒。因为材料有较好的构造,初始撞击模型不是直接从刻蚀样品中观察到的,而是从三线撞击点激发圆锥形弹坑时它的影响推论出来的。

通过改变刻蚀剂的成分,可以改变这种结构的表现方式。干刻蚀剂处理样品比用湿刻蚀剂更少渗入极小的空洞。因此熔纺和湿纺材料的区别不是很明显。在 Certran 纤维中的刻蚀在某些区域中可被抑制(或许是因为切割损伤),因此在圆锥形缺陷还没有相邻碰撞的地方可观察到一些圆形的轮廓。在纤维是 Spectra 时,干刻蚀剂可以更快地进入那些与小缺陷相邻的大缺陷区域中的锥形空隙,因此某些大的锥形空隙消除了可能瞬间出现在附近的小空隙。在 Dyneema 中,另外又出现一个由其皮芯结构所导致的明显的边缘。纤维狭窄的外皮层被对角侵蚀时,或许会产生一种比以前还厚的抵抗性的皮层。

### 2.4 纵截面

在纵截面中,大部分材料中轮廓清楚的片晶结构不见了。这些纤维及形态不同于无应力存在时的结晶纤维的形态。当刻蚀剂从表面向内刻蚀时,密度缺陷区不能很容易地显现出来,但是出现了某种特征。这种特征在冻胶纺 Spectra 和 Dyneema 纤维以及熔融增塑纺的 Tekmilon 纤维最为明显,因为在这些纤维中它们表现为单晶形式的细小的重结晶片状体。这或许是纺丝时最后加热阶段纤维中密度缺陷区两次生长时产生的。在 Certran 中这种片状体只在材料进行热致密化处理后出现。对每种材料都测定了所观察到的缺陷的平均长度,缺陷的平均长度与材料中大分子平均分子量的平方根有一定关系。但若确定这种关系,还需观察不同分子量的材料用同一工艺

处理后的变化,或一种材料经不同工艺处理后的变化。

Certran 纤维的熔融要经历几步,从各密度缺陷区的开始熔融直径至圆筒状孔隙的边缘。冷却之后,原来非常细的孔隙处出现一个充满片晶的圆筒状区域,它与纤维的结晶取向相同。因此在纤维横截面上观察到它们的基平面是平坦的。在以前工作中得出的未熔融部分的周围仍以对角线的形式被刻蚀。但是片晶的表面是抗刻蚀的,导致在火山状弹坑内部有一个像小池一样的平坦地。

冻胶纤维特别是致密化纤维的熔程较短,在 Spectra 中,由熔融导致的纤维形态结构变化可在 154℃~155℃ 之间致密化时观察到。部分熔融样品的形态不同,它看起来像缠结“隆起地带”形式的残存部分,这种“隆起地带”有点像带状的一排晶核,纤维中已经熔融的大部分可以在这种晶核上重结晶,并且可观察到随处理温度的升高这种“隆起地带”逐渐相互分开。

## 2.5 聚丙烯

PP 纤维横截面上的孔隙是圆形的,这与熔纺体系所预期的相同。在另一种样品中,没有圆形的孔洞,而在裂缝状缺陷的周围出现一种 V 形沟槽。这些裂缝状的缺陷与切割方向无关,这看起来

(上接第 31 页)

色温度从 130℃ 上升到 185℃,染浴的竭染率急剧上升,对于一种染料来说,竭染率是从 48.5% 上升到 83.9% [300 bar、1 h、3% 染料(owf),浴比:400]。约 50% 的染料分子被共价键结合。当 190℃、处理 15 min 时,所研究的染料中半数超过 75% 的结合率。在聚酯上固色后磺酰叠氮染料,耐水洗牢度达到灰色样 5 级,属优秀。干摩擦牢度全是 4 级~5 级或 5 级。但湿摩擦牢度一般要比相应的干摩擦牢度低 1 级。

聚酰胺 66 超临界流体染色(SFD),185℃、300 bar 压强,用 CO<sub>2</sub> 处理是成功的,只有极少量的染料可被洗下来,说明了染料与纤维的共价键结合。这表明至少含有疏水成分,玻璃化温度低于磺酰叠氮染料的分解温度的所有纤维都可以用超临界 CO<sub>2</sub> 染色。在 120℃,染料对聚丙烯没有直接性,限制了染料的上染,竭染率低于 20%。但在 SFD 条件下,160℃、1 h 后超过 90% 的偶氮磺酰

像该纤维的特征,可能是由纤维生产过程最后阶段的机械损伤所致。在 PP 纤维上,孔洞不总是刻蚀成像 PE 纤维中一样的圆锥形弹坑的相互撞击网络。但是,圆形弹坑经常单独出现在一些更浅的弹坑中。这可能是因为这些孔洞一般非常短,并且像在纵截面上观察到的一样,它们有非常精确的端点。然而,虽然 PP 分子是螺旋形的结晶排列,其刻蚀机理仍与 PE 纤维相同。

## 3 结 论

(1)在对高性能 PE 和 PP 纤维进行高锰酸刻蚀的基础上,提出了一个新的纤维结构模型。这种模型比较精确地显示了结晶过程中出现的超分子结构。

(2)四种市售 PE 纤维中,每种纤维其基本性能和内部超分子结构都与其他几种纤维不同。

(3)提出了纤维的超分子结构是贯穿纤维的缠结网络上成核的结果,随后在网络间的结晶生长遇到结晶收缩应力而产生了分布的高自由体积的密度缺陷区。

(4)纤维中的自由体积是有用的,它将在高温致密化生产复合材料等应用时指示纤维的熔融方式。

资料来源:Journal of Materials Science,  
1999,34,1975~1989

染料形成共价键。这也说明假如在超临界 CO<sub>2</sub> 中纤维的玻璃化温度降到磺酰叠氮染料的分解温度以下,芳酰胺纤维也可用这种新方法染色。在 SFD 条件下,羊毛可以染得深色。

对于至今仍使用分散染料染聚酯纤维的技术来说,这种新方法的使用无疑开辟了一种新的途径。这种磺酰叠氮染料是唯一的不仅与聚酯和聚酰胺纤维而且能与羊毛和聚烯烃纤维成共价结合的染料。

这种方法在聚酯纤维上使用更有前途(工业上还没有反应性染料染聚酯纤维)。如果温度达 185℃,聚酰胺和羊毛也可以用反应性染料染色。但是这可能会引起羊毛纤维的一些性能的劣化。

尽管如此,这种新方法也值得大力研究和开发。人们可能会在新千年证明它是纺织染色方面进步的一条途径。

资料来源:Int. Dyer,1999,(5),27~30