

高收缩聚丙烯纤维研究

I. 纤维热收缩机理

李合银

(山东合成纤维研究所, 潍坊, 261031)

陈彦模 张 瑜

(中国纺织大学, 上海, 200051)

运用 X-光衍射仪、偏光显微镜及其复合测试技术, 对高收缩聚丙烯纤维热处理前后超分子结构变化和纤维热收缩机理进行了研究, 结果表明, 高收缩聚丙烯纤维必须具有大量高取向非晶区, 少量结晶区, 结晶度低, 晶粒尺寸小, 近晶型晶胞。纤维热收缩机理是在热处理过程中, 高取向的非晶区发生了大量解取向, 同时伴随着结晶晶型从近晶向 α 晶转变, 结晶度大幅度提高, 晶粒尺寸成倍增长。

关键词: 聚丙烯纤维 高收缩 机理 结晶 取向 热收缩

合成纤维的差别化、功能化已成为合成纤维发展的总趋势之一。人们通过物理、化学改性方法制取了高收缩涤纶、腈纶, 并被广泛应用于纺织、人造革行业等。然而, 由于聚丙烯极好的结晶性能, 致使制取高收缩聚丙烯纤维难度较大。迄今为止, 高收缩聚丙烯纤维的研究开发报道较少。不同的合成纤维品种, 由于分子链远近程结构及聚集态结构不同, 其热收缩机理有着本质的差异。对于聚丙烯纤维尤其是高收缩聚丙烯纤维热收缩机理, 为数不多的文献报道: Jobosky 和 Eyring^[1] 从收缩动力学角度指出, 聚丙烯纤维热收缩过程, 收缩动力学与纤维结构单元和引起结构变化的能量有关, 但并未提及无定形区作用以及控制收缩的机理; Asano^[2] 从热力学角度定性指出, 聚丙烯纤维热收缩过程, 体系自由能减小; Rosbrough 和 Samuels^[3] 断言, 晶粒尺寸和结晶度变化的能量是决定热收缩的关键因素, 晶粒尺寸越小, 纤维热收缩率越大。

总之, 对聚丙烯纤维尤其是高收缩聚丙烯纤维的热收缩机理至今尚未见到从纤维内部结构入手, 进行全面、系统的描述, 这无疑阻碍了高收缩聚丙烯纤维的开发应用。只有深入研究高收缩聚

丙烯纤维的热收缩机理, 才能给纤维纺制及后加工提供更加科学的工艺参考依据。为此, 作者利用物理改性方法成功制取了 140°C 下干热收缩率高达 40% 的高收缩聚丙烯纤维, 利用 X-光衍射法、纤维双折射法及其复合测试法, 对其热收缩机理进行了较为全面、系统的研究, 并提出了热收缩过程结构变化模型。

1 实验

1.1 样品

辽阳石油化纤公司 PP 70218 原粒经熔融纺丝、拉伸制成 H、L、M 三组高收缩聚丙烯纤维系列。

1.2 测试

1.2.1 广角 X-光衍射

采用 Hilarg 125- I 型 X-光衍射仪, 测定条件: 辐射/滤波片为 $\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$, 波长 0.154 2 nm, 管电流 30 mA, 管电压 40 kV, $R \cdot S = 0.6$, DS 和 SS 为 1°, 扫描速度 32(°)/min, 时间 2 s, 步长 0.5°, 数据收集 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ 。

经计算机按程序分峰并给出各曲线, 自动得出每个衍射峰的强度 (I_i) 和衍射峰面积 (S_i), 根据分峰后无定形峰面积 (S_a) 与累积结晶峰面积 (S_c), 按峰的百分比计算结晶度 (X_c)。

晶粒尺寸 (L_c) 由衍射峰半高宽 (β) 代入 Scherrer 方程计算。

晶区取向因子 (f_c) 按 Herman 取向因子表达式计算。

收稿日期 1996-05-09; 修改稿收到日期 1996-12-01。



作者简介: 李合银, 38 岁, 硕士, 高级工程师。现任深圳富宝化纤公司副总经理。曾发表论文 40 余篇, 其中 23 篇获各级奖励, 完成部属重大科研项目 3 项, 国家级星火计划项目 1 项, 获省级奖励 6 项。

1.2.2 平均双折射($\overline{\Delta n}$)

用偏光显微镜-色娜蒙补偿法测得。

1.2.3 晶区和非晶区双折射 Δn_c 和 Δn_a ,晶区和非晶区取向因子 f_c, f_a

用X-光衍射和双折射复合测试法测得。

1.2.4 纤维热收缩率(S_p)

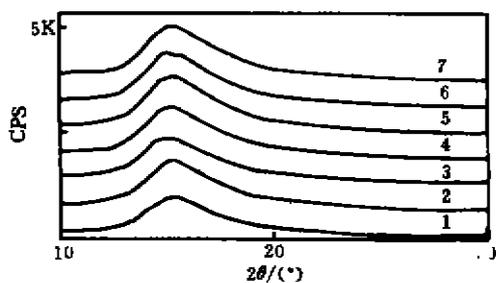
用国产JIR-01热收缩率仪测得。

2 结果与讨论

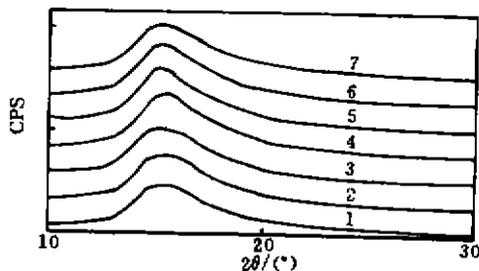
2.1 高收缩聚丙烯纤维收缩前后结晶结构变化

等规聚丙烯属于结晶性高聚物,有良好的结晶性能,由于其分子链上有不对称碳原子,所以单体链节排列有d,l之分,从而导致等规聚丙烯结晶结构较为复杂,存在多种结晶形态,即 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 晶态以及拟六方近晶态,且以 α, β, γ 近晶态最为常见。 α 晶态是单斜晶,热力学上最为稳定的一种晶态; β 晶态属六方晶系,在150℃以上热处理再结晶会转变为 α 晶态;近晶态,该晶胞中,左右旋的等规聚丙烯分子链任意排列,是熔体急冷或高倍冷拉形成的一种晶态,从热力学讲极不稳定,70℃以上热处理会自动转变成 α 晶态。拟六方近晶态的聚丙烯初生纤维具有极好的拉伸性能,形成这种晶态对纺制高收缩聚丙烯纤维尤为重要。

图1是H,L系列两组高收缩聚丙烯纤维广角X-光衍射曲线,可以看出:两组X-光衍射曲线



a. H系列



b. L系列

图1 高收缩聚丙烯纤维广角X-光衍射曲线

均为波形平坦曲线,分峰前看不出明显结晶衍射峰,说明以无定形区为主体,结晶度非常低。为了进一步考察其结晶结构,对X-光衍射曲线逐一进行了计算机分峰,计算得到了 $X_c, L_c, 2\theta, I, \beta$,其结果列于表1。

表1 H,L系列高收缩聚丙烯纤维的结晶结构参数

样品	$2\theta/(\circ)$		$\beta/(\circ)$		$X_c, \%$	L_c/nm
H ₁	14.98	16.53	2.41	2.85	31.7	4.65
H ₂	14.94	16.41	2.54	2.89	34.2	4.37
H ₃	14.89	16.40	2.57	2.95	34.4	4.31
H ₄	15.01	16.66	2.53	3.01	33.6	4.38
H ₅	14.86	16.58	2.48	3.07	33.2	4.48
H ₆	14.95	16.50	2.47	2.91	33.3	4.50
H ₇	14.95	16.68	2.51	2.91	33.6	4.43
X ₁	14.94	16.54	2.50	2.94	33.4	4.45
L ₁	15.09	16.92	2.41	2.85	31.8	3.98
L ₂	14.98	16.54	2.55	2.85	32.7	4.33
L ₃	14.81	17.01	2.57	2.87	32.0	4.26
L ₄	14.95	16.70	2.53	2.84	34.3	4.37
L ₅	14.99	16.61	2.57	2.91	34.2	4.31
L ₆	14.95	16.48	2.51	2.89	32.9	4.42
L ₇	14.90	16.66	2.46	2.93	33.4	4.53
Y ₁	14.95	16.71	2.53	2.88	33.2	4.31

注: X₁, Y₁为加权平均值(下同)。

从表1可以进一步看出:①高收缩聚丙烯纤维结晶结构完全不同于常规聚丙烯纤维。仅出现 $2\theta = 14.95^\circ, 16.5^\circ$ 两个特征衍射峰,衍射强度较弱,表明晶态为拟六方近晶态,结晶结构不完善。②结晶度仅33%~34%,为常规聚丙烯纤维的一半。③结晶晶粒尺寸小, L_c 仅为4.31~4.45 nm,是常规聚丙烯纤维的1/3。

高收缩聚丙烯纤维所特有的上述结晶结构归因于样品纤维纺制过程,纺前改性剂的加入与纺丝急冷及高倍冷拉产生的结果。这与有关学者提出的熔体急冷丝条形成的近晶结构和高倍冷拉导致 α 晶转变成近晶的研究结果相吻合^[5-10]。

图2是H,L系列两组样品在130℃条件下,经30 min收缩处理后的X-光衍射图。从图中可以看出:陡状结晶衍射波峰已代替原先平坦衍射波峰,说明结晶结构、结晶度已发生明显变化。

将两组样品典型的X-光衍射图经计算机分峰处理后计算出的结晶结构参数列于表2。

从表2可以进一步看出:其结晶结构发生如下变化:①近晶结构全部转变成稳定的 α 晶结构表现出与常规聚丙烯纤维一样的WAXS曲线,即在 $2\theta = 14.35^\circ, 17.25^\circ, 18.70^\circ, 26.00^\circ, 28.35^\circ$,

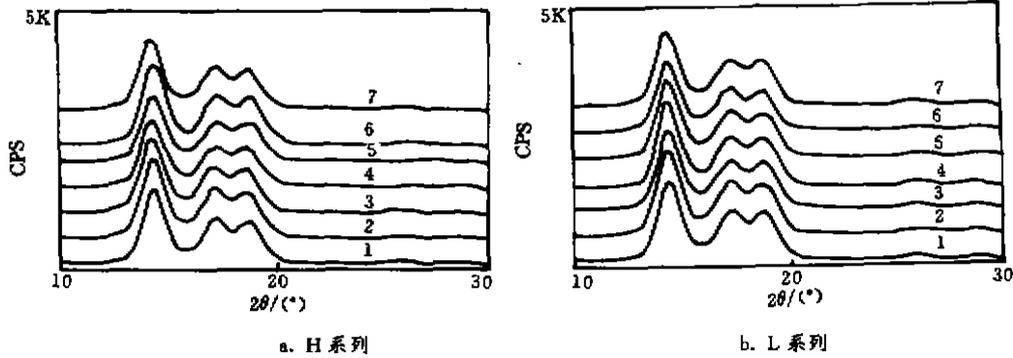


图 2 样品 X-光衍射图

表 2 H, L 系列高收缩聚丙烯纤维热处理后结晶结构参数

样品	$2\theta / (^{\circ})$					$\beta / (^{\circ})$					$X_c, \%$	L_c / nm
	14.36	17.20	18.67	26.09	28.23	1.21	1.23	1.33	1.45	1.47		
H _{1s}	14.36	17.20	18.67	26.09	28.23	1.21	1.23	1.33	1.45	1.47	60.9	12.4
H _{2s}	14.36	17.23	18.72	25.95	28.32	1.23	1.26	1.36	1.60	1.66	63.1	12.8
H _{3s}	14.38	17.28	18.53	26.00	28.36	1.25	1.30	1.37	1.59	1.64	61.5	12.0
H _{4s}	14.41	17.27	18.71	26.05	28.44	1.21	1.31	1.33	1.53	1.72	62.6	12.6
H _{5s}	14.35	17.25	18.83	25.92	28.61	1.22	1.26	1.35	1.58	1.91	62.9	12.4
H _{6s}	14.36	17.25	18.74	26.11	28.23	1.22	1.28	1.31	1.59	1.79	61.2	12.5
H _{7s}	14.34	17.26	18.75	26.08	28.27	1.20	1.31	1.34	1.61	1.72	61.5	12.2
\bar{X}_2	14.36	17.25	18.71	26.03	28.35	1.22	1.27	1.34	1.56	1.70	62.0	12.4
$\bar{X}_2 - \bar{X}_1$											28.6	8.0
L _{1s}	14.33	17.40	18.20	26.05	28.06	1.18	1.25	1.29	1.39	1.81	59.8	13.0
L _{2s}	14.35	17.12	18.73	26.01	28.35	1.21	1.25	1.34	1.57	1.56	61.8	12.4
L _{3s}	14.36	17.23	18.77	26.04	28.74	1.23	1.30	1.28	1.56	1.68	61.7	12.3
L _{4s}	14.45	17.31	18.97	26.22	28.76	1.23	1.23	1.33	1.64	1.72	63.0	12.2
L _{5s}	14.35	17.30	18.86	25.99	28.74	1.22	1.30	1.31	1.66	1.74	63.6	12.3
L _{6s}	14.28	17.23	18.80	25.98	28.24	1.19	1.28	1.21	1.60	1.66	61.6	12.3
L _{7s}	14.36	17.21	18.53	26.10	28.01	1.21	1.24	1.31	1.54	1.69	61.7	12.4
\bar{Y}_2	14.35	17.23	18.69	26.06	28.37	1.21	1.26	1.32	1.52	1.69	61.9	12.4
$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1$											28.7	8.1

注: \bar{X}_2 、 \bar{Y}_2 为加权平均数。

对应于晶面(110), (040), (130), (060), (200)的位置, 出现 5 个衍射峰, 衍射强度: $I_{14.35^{\circ}} > I_{18.70^{\circ}} > I_{17.25^{\circ}} > I_{26.00^{\circ}} > I_{28.35^{\circ}}$ 。②结晶度达 60%~63%, 为原来的 186%, 达到常规聚丙烯纤维的水平。③热处理后晶粒尺寸增至 12.4~12.5 nm, 为原来的 284%。

以上结果说明, 高收缩聚丙烯纤维热处理过程伴随着不稳定的近晶型向稳定的 α 晶型转变, 晶粒尺寸成倍增长, 结晶度大幅度提高, 非晶区大幅度减少。

2.2 高收缩聚丙烯纤维热处理前后取向结构变化

高收缩聚丙烯纤维热处理过程, 除发生结晶结构的变化, 亦发生取向结构的变化。表 3, 表 4 是 H, L 系列高收缩聚丙烯纤维热处理前后样品经 X-光衍射和偏光显微镜双折射复合测试法测

表 3 热处理前 H, L 系列样品取向结构参数

样品	双折射 $\Delta n \times 10^2$			取向因子	
	$\bar{\Delta n}$	非晶区 Δn_a	晶区 Δn_c	非晶区 f_a	晶区 f_c
H ₁	2.91	2.97	2.80	0.64	0.90
H ₂	2.89	2.96	2.81	0.62	0.91
H ₃	2.90	3.01	2.80	0.64	0.90
H ₄	2.98	3.05	2.84	0.65	0.92
H ₅	3.04	3.15	2.81	0.67	0.91
H ₆	3.11	3.27	2.79	0.70	0.90
H ₇	3.10	3.27	2.76	0.70	0.89
\bar{X}_1	2.99	3.10	2.80	0.66	0.91
常规 PP 纤维	2.85	2.86	2.85	0.61	0.92
L ₁	3.01	3.14	2.75	0.67	0.89
L ₂	2.88	2.89	2.79	0.60	0.90
L ₃	3.00	3.08	2.82	0.66	0.91
L ₄	3.01	3.21	2.81	0.69	0.91
L ₅	3.03	3.15		0.67	0.90
L ₆	2.99	3.09		0.66	0.91
L ₇	3.09	3.27	2.73	0.70	0.88
\bar{Y}_1	3.00	3.12	2.79	0.67	0.90

表 4 热处理后 H, L 系列样品取向结构参数

样品	双折射 $\Delta n \times 10^2$			取向因子	
	$\overline{\Delta n}$	非晶区 Δn_a	晶区 Δn_c	非晶区 f_a	晶区 f_c
H _{1b}	2.72	2.81	2.87	0.60	0.93
H _{2b}	2.84	2.71	2.86	0.58	0.92
H _{3b}	2.84	2.84	2.84	0.61	0.92
H _{4b}	2.80	2.70	2.86	0.58	0.92
H _{5b}	2.76	2.66	2.82	0.57	0.91
H _{6b}	2.85	2.81	2.81	0.62	0.91
H _{7b}	2.85	2.82	2.82	0.62	0.91
X ₂	2.81	2.76	2.84	0.58	0.92
X ₁ - X ₂	0.18	0.34	-0.04	0.08	-0.01
L _{1b}	2.84	2.82	2.85	0.60	0.92
L _{2b}	2.76	2.63	2.85	0.56	0.92
L _{3b}	2.80	2.72	2.85	0.58	0.92
L _{4b}	2.82	2.82	2.82	0.60	0.91
L _{5b}	2.81	2.81	2.81	0.60	0.91
L _{6b}	2.84	2.80	2.86	0.60	0.92
L _{7b}	2.83	2.85	2.80	0.62	0.90
Y ₂	2.81	2.78	2.83	0.59	0.91
Y ₁ - Y ₂	0.19	0.34	-0.04	0.08	-0.01

定、计算所得的取向结构参数。由表 3 可以看出：热处理前以非晶区 Δn_a 为最大， $\overline{\Delta n}$ 次之，晶区 Δn_c 最小；其次，与常规聚丙烯纤维相比非晶区 Δn_a 高得多， f_a 较高， f_c 相差无几。

由表 4 可知： $\overline{\Delta n}$ 、 Δn_a 、 f_a 较处理前明显下降，下降幅度分别为 6%、11%、12%，相反， Δn_c 略提高 1.4%，而 f_c 基本不变。这表明高收缩聚丙烯纤维热处理过程解取向主要发生在非晶区，而晶区由不稳定近晶转化为稳定的 α 晶过程，并非发生近晶晶格的完全破坏，解取向变为无定形状态，然后重新结晶成 α 晶，而是在原有基础上，直接转变为几乎保持原有取向程度的 α 晶，晶区对解取向贡献为负。因此，正是非晶区的解取向导致纤维的高收缩行为。

2.3 超分子结构对纤维干热收缩率 (S_p) 的影响

分析表 5 的结果可以发现：样品 M₁、M₂ 结晶

表 5 聚丙烯纤维超分子结构与干热收缩率的关系

样品	结晶形态	X _c , %	L _c /nm	$\overline{\Delta n}$	Δn_a	Δn_c	干热收缩率, %	
							130℃	140℃
M ₁	近晶	34.2	4.34	3.01	3.15	2.83	32.52	37.60
M ₂	近晶	44.7	6.54	2.99	3.09	2.82	27.31	31.80
M ₃	近晶、 α 晶	52.0	7.84	2.96	3.01	2.81	20.30	24.61
M ₄	近晶、 α 晶	55.9	9.14	2.90	2.96	2.82	12.93	19.43
M ₅	近晶、 α 晶	57.6	1.04	2.88	2.92	2.79	11.81	16.52
M ₆	α 晶	60.4	1.25	2.88	2.91	2.83	10.57	15.58
M ₇	α 晶	62.7	1.42	2.79	2.89	2.78	9.80	14.00

结构为不稳定近晶，经热处理转化为稳定的 α 晶，随着结晶度、晶粒尺寸的减小，非晶区取向度的增大，相应纤维干热收缩率亦随之增大。这一结论不仅适用于结晶形态为近晶与 α 晶混晶的样品 M₃、M₄、M₅，亦适用于结晶形态为 α 晶的样品 M₆、M₇。由此不难进一步推论：对于聚丙烯纤维，不论其结晶形态为近晶、 α 晶或近晶与 α 晶之混晶，决定纤维热收缩行为的是非晶区取向度与非晶区（或晶区）百分含量。同时也可推出：近晶向 α 晶转变过程，不是原有晶格简单破坏与再结晶过程，而是原有晶格的稳定化与发展过程。这一结论与前文完全一致。

2.4 高收缩聚丙烯纤维热收缩机理模型的建立

前面的研究结果已表明：欲使聚丙烯纤维具有高收缩性能，其超分子结构必须是：含有大量高取向非晶区，晶区少，近晶型结晶结构，结晶度低且晶粒尺寸小。在干热处理过程，伴随着近晶向 α

晶转变，结晶度提高，晶粒尺寸增大，非晶区高取向结构发生大量解取向，进而表现为高收缩行为。

在建立热收缩机理模型的同时，还必须从理论上分析指出收缩应力的主要来源。高收缩聚丙烯纤维纺制过程采用高倍冷拉工艺，不仅使纤维形成近晶结构，而且在纤维中形成大量紧绷的高取向缚结大分子链和结晶内部缺陷。这些缚结大分子链参与两个或多个晶片的结晶，形成跨越非晶区和晶区之间的桥梁，牢固地联结着距离较远的晶块或晶粒。在热处理条件下，大分子链段剧烈运动，缚结大分子链传递一个晶块到另一个晶块的轴向收缩应力。由于前文已得出：近晶转化为 α 晶过程，是近晶晶格稳定化与发展过程，转化后与发展了的 α 晶几乎保持原有近晶的取向程度。 f_c 的基本不变与 Δn_c 的略为提高，因而有理由进行如下取向度等效处理：高收缩聚丙烯纤维不稳定近晶组成的晶区可视为由稳定的 α 晶组成的、大

小相同的晶区与微小的高取向的非晶区之和。至此,可以得出:冷拉伸过程中形成的缠结大分子链是纤维收缩应力的主要贡献者,其次是冷拉伸过程中结晶内部缺陷的贡献。不难想象,在热处理条件下,大量高取向的缠结大分子链在收缩过程中重新砌入晶格,进而曳动非晶区大分子链向晶区靠拢,在高取向的非晶区解取向的同时,促使大分子链发生有规则折叠排列而产生大量结晶。所以,在确认收缩应力的主要贡献是大量缠结大分子链的同时,应考虑热处理过程中纤维结晶结构和取向结构的协同变化与发展,这样才能全面地揭示高收缩聚丙烯纤维的热收缩机理及过程。为此,提

出以下热收缩过程超分子结构变化及收缩机理模型,更加形象、直观地描述其收缩过程,见图 3。

3 结论

高收缩聚丙烯纤维的超分子结构必须是:晶区近晶型结晶结构,结晶度低, X_c 为 33% ~ 34%, 晶粒尺寸小, L_c 为 4.31 ~ 4.45 nm, 非晶区含量高且高取向, Δn 为 $3.1 \times 10^2 \sim 3.3 \times 10^2$ 。其收缩机理是:在干热条件下,大量高取向的非晶区发生解取向,同时伴随着结晶形态从不稳定近晶向稳定的 α 晶转化,结晶度大幅度提高,晶粒尺寸成倍增长,凭借缠结大分子链和少量结晶缺陷提供的热收缩应力,产生高收缩行为。

【致谢】感谢山东合成纤维研究所张永宣,姜仁平,邢立华,谷春霞的帮助。

参 考 文 献

- 1 Jobolsky A, Eyring H. *J Chem Physics*. 1945, (11), 125
- 2 Asano T. Contractive deformation of draw polymers. *Kep Fac Sci*. 1971, (6), 17
- 3 Samuels R J. *J Macromol, Sci-Phys*. 1973, B8, (1-2), 41
- 4 赵华山等. 高分子物理学. 北京:纺织工业出版社, 1992. 240
- 5 Wyckoff H W. *J Polym Sci*. 1962, 6283
- 6 Zannetti R, Cellotti G, Fickera A. *Macromole Chem*, 1969, 128, 137
- 7 闫荣江, 姜炳政. 合成纤维工业, 1992, 15(4), 35~39
- 8 清水二郎等. 纤维学会志(日文), 1974, (2), T-53
- 9 李祥通等. 高分子通讯, 1980, (3), 129
- 10 吴震球, 魏东周, 孙玉山等. 合成纤维, 1988, (1), 1~7

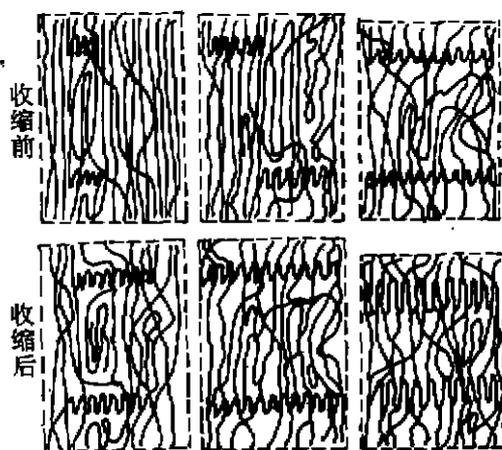


图 3 高收缩聚丙烯纤维热收缩的超分子结构变化模型

HIGH SHRINKING PP FIBER

I. THERMAL SHRINKING MECHANISM

Li Heyin

(Shandong Synthetic Fiber Institute)

Chen Yanmo and Zhan Yu

(China Textile University)

ABSTRACT

The thermal shrinking mechanism of high shrinking PP fiber and change of the super-molecular structure in the shrinking process was studied by means of wide angle X-ray diffraction and micropolariscope. The results show that there is the super-molecular structure of a few percentage of crystal region, small crystalline size, smectic crystal type and a large percentage of high oriented amorphous region. The thermal shrinking mechanism of high shrinking PP fiber was that the disorientation in the amorphous region happened violently in dry-heat process, meanwhile, accompanying with the crystal transformation from the smectic crystal type to α -crystal type, the great increase for crystallinity, the quick growth for crystalline size, which results in high shrinking behaviour of high shrinking PP fiber.

Key Words: PP fiber; high shrinking; mechanism; crystal; orientation