

聚丙烯纤维热收缩率, 热处理温度 丙纶纤维收缩行为的研究

仲蕾兰 谭桂兰* 陈稀

(中国纺织大学)

仲蔓兰

(杭州万里化工厂)

【摘要】 本文着重研究热处理时间、温度和外加张力对丙纶纤维热收缩的影响, 以进一步探索制取高收缩丙纶的工艺条件和纤维结构。结果表明, 丙纶纤维的初始收缩速率与热处理温度、纤维结构密切相关, 热收缩率随温度呈指数增加, 随外加张力增加呈指数减少。

纤维的收缩行为常用热收缩率来表示, 热收缩率的大小既用来衡量纤维结构的均匀性和工艺条件的稳定性, 又能直接影响纤维的用途。本文着重从热处理时间、温度和外加张力对丙纶纤维热收缩的影响中, 进一步探索制取高收缩丙纶的工艺条件及结构。

一、实验部分

1. 原料及试验设备: 原料采用 Himont 公司生产的聚丙烯切片, 熔融指数 22~25。将切片在 VC406A 纺丝机和 VC443 牵伸机上制取具有不同收缩率的纤维。

2. 实验仪器及方法

(1) 热收缩率: 纤维在一定温度下, 以松弛状态在鼓风烘箱中放置一定时间, 并测量收缩前后纤维的长度, 预张力 0.09cN/dtex。热收缩率为 $S\% = [(l_0 - l_t)/l_0] \times 100$ 式中: l_0 为原试样长度; l_t 为收缩 t 时间的试样长度。(2) 热机械分析(TMA): ① 采用中国纺织大学制造的 FRX-2 型多功能热机械曲线分析仪测量, 预张力 0.8mg/d, 升温速率 4°C/min。② 采用 Dupont 1090 型热分析仪测量。升温速率 2°C/min, 5°C/min, 外加张力: 5g, 3g, 1g, 0.5g, 0.2g。(3) 双折射(Δn): 用国产 XPC 型偏光显微镜测量。(4) 结晶度(X_c): 用异丙醇-水配制的密度梯度管测量密度, 然而计算结晶度^[1]。(5) 晶区和非晶区取向因子(f_c, f_a): 按资料^[2]计算。

二、结果与讨论

1. 处理时间与纤维热收缩率的关系

(1) 不同温度下的收缩速率

由图 1 看出, 热收缩率与时间的关系呈非线性变化。在起始阶段, 收缩迅速增加, 随之变缓, 约 10 分钟后收缩趋于平衡。若用曲线斜率表示收缩速率(ds/dt), 则初始收缩速率最大, 平衡收缩速率为零。丙纶纤维热收缩率与时间的这种依赖性和高聚物应力松弛与时间的依赖性相似, 均是粘弹性的表现。

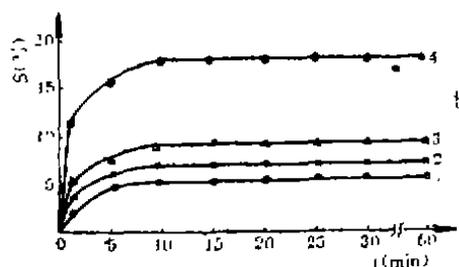


图 1 处理时间与丙纶纤维热收缩率的关系
1-80°C; 2-100°C; 3-120°C; 4-140°C。

试验还发现, 处理温度与起始收缩速率关系甚大。同一种试样, 收缩温度愈高, 初始收缩速率愈大(见表 1)。

表 1 不同温度下的初始收缩速率(ds/dt)

温度(°C)	80	100	120	140
$[ds/dt] \times 10^2 (\text{sec}^{-1})$	2	6	10.7	18

(2) 不同试样的收缩速率

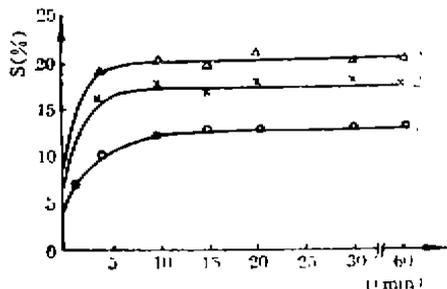


图 2 丙纶纤维的热收缩率与时间的关系
1-试样B; 2-试样C; 3-试样D。

图 2 表示三种不同结构的丙纶纤维在 140°C 下的 $s-t$ 曲线, 其工艺条件、结构参数和 ds/dt 列于表 2。由表 2 看出, 随着拉伸倍数的增加, 结晶度变化不大, ds/dt 随取向度而增加。可见, 丙纶纤维的初始收缩速率除了与温度有关以外, 还与其结构密切相关。

表 2 丙纶纤维的拉伸条件、结构参数和 ds/dt

编号	拉伸倍数	$\Delta n \times 10^3$	$X_c(\%)$	$(ds/dt) \times 10^2(\text{sec}^{-1})$
试样B	2.5	25.0	38.07	3
试样C	3.7	29.76	38.87	18
试样D	4.4	33.80	39.00	29.10

注: 热盘温度均为 80°C 。

2. 热处理温度与纤维热收缩率的关系

(1) 热机械曲线

丙纶纤维的热收缩率与温度的关系可用热机械曲线表示。从图 3 看出, 两种丙纶试样的热收缩率均随温度呈指数上升。整个收缩过程明显分为两段, 低温段(温度范围随试样而异)收缩小, 高温段收缩大。丙纶纤维的整个收缩过程还可用收缩特性参数来描述, 即初始收缩温度 T_{sh} 、 t 时间的热收缩率 S_t 、最大收缩温度 T_{max} 和最大收缩率 S_{max} 。图 3 中两试样的收缩特性参数和结构参数列于表 3。由表 3 看

表 3 丙纶纤维的拉伸条件、结构参数和收缩特性参数

编号	拉伸温度($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta n \times 10^2$	$X_c(\%)$	晶型	f_a	$T_{sh}(\text{C})$	$T_{max}(\text{C})$	$S_{140}(\%)$	$S_{max}(\%)$
试样F	室温	3.012	50.3	拟六方酞晶	0.532	56.5	147.7	31	50
试样H	120	3.081	54.1	α 晶	0.541	59.7	149.8	16.5	53

注: 拉伸倍数均为 5.7。

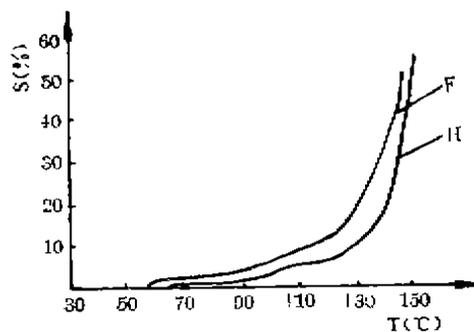


图 3 丙纶纤维的热机械曲线
F-高收缩丙纶; H-普通丙纶。

出, 在相同拉伸倍数下, 普通丙纶的 T_{sh} 、 T_{max} 和 S_{max} 高于高收缩丙纶, 而 140°C 的热收缩率 S_{140} 高于普通丙纶。

纤维的收缩可理解为大分子在热的影响下克服分子间作用力后由伸直态转变为卷曲态的过程。对结晶高聚物而言, 因纤维内部存在取向、结晶两因素, 当大分子从伸直态转变为卷曲态时, 就需克服上述两种因素的作用。与非晶高聚物相比, 收缩显然难易发生, 收缩率也相应下降。试样 F 是一种冷拉纤维, 其取向大, 结晶小, 且晶型为不稳定的拟六方酞晶(见表 3), 相对于热拉纤维(试样 H), 其结构较松散, 分子间作用力较小, 故在热的作用下, 易发生收缩, 则 T_{sh} 也低。随着处理温度的提高, 虽然两种丙纶试样的热收缩率均增加, 但因热拉纤维的结晶度高(见表 3), 较多微晶粒束缚了大分子的运动, 故试样 F 的 S_{140} 高于试样 H。由此可见, 要制得高收缩丙纶, 其拉伸丝的结构应为取向高、结晶度低、拟六方酞晶含量多, 而在拉伸条件中, 拉伸倍数要高, 拉伸温度要低。

T_{max} 和 S_{max} 为纤维熔断时的温度和热收缩率, 据文献报道^[3], 纤维加热到接近熔点时

的收缩,是微晶分子转为无定形的无规线团的过程。因此,若纤维中的取向度愈大,结晶度愈高,使其熔融所需的温度也愈高,相应的收缩则愈大。显然,普通丙纶的 T_{max} 、 S_{max} 高于高收缩丙纶。实践证明处理温度过高并不好。当处理温度超过 150°C 时,尽管纤维收缩率增加,但却已变脆,甚至发粘,纤维性质恶化,失去使用价值,一般以 $140\sim 145^{\circ}\text{C}$ 为佳。

(2) 升温速率

表4 升温速率与收缩特性参数的关系

升温 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$T_{融} (^{\circ}\text{C})$	$S_{140} (\%)$	$T_{max} (^{\circ}\text{C})$	$S_{max} (\%)$
2	57	20	148.2	51
5	59.1	18.2	150	51.8

表4为试样B在不同升温速率下从热机械曲线中得到的收缩特性参数,升温速率愈大, $T_{融}$ 、 T_{max} 、 S_{max} 均向高温方向移动。特性温度随升温速率增加的效应与玻璃化温度随冷却速率而增加的效应相似,这说明缩短热处理时间和提高纤维 $T_{融}$ 、 T_{max} 和 S_{max} 是等效的。

3. 外加张力与丙纶纤维热收缩率的关系

根据试样B在不同张力下的热机械曲线,可以得到不同温度下的热收缩率和外加张力(σ)的关系曲线(见图4)。

由图4看出,随着外加张力的增加,热收缩率呈指数下降。丙纶纤维热收缩率与外加张力的这种依赖性与高聚物蠕变和负荷的关系相似,均是粘弹性的一种表现。

利用Ribruick^[3]指出的聚酰胺-6热收缩率与外加张力的关系式,并采用试样B在

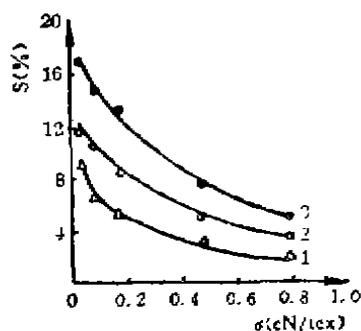


图4 外加张力(σ)与丙纶纤维热收缩率(s)的关系
1- 120°C ; 2- 140°C ; 3- 150°C 。

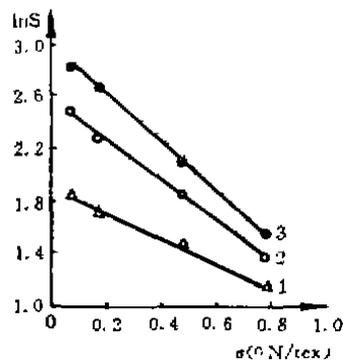


图5 丙纶纤维的 $\ln S$ 与外加张力 σ 的关系
1- 120°C ; 2- 140°C ; 3- 150°C 。
若在图6中,分别将三条直线延伸,并与 $\sigma=0$ 和 $\ln s=0$ 的直线相关,就可求得试样B在不同温度下的自由收缩率和收缩率为零时所需的张力。从图5看出,热处理温度愈高,松弛状态产生的热收缩率和无收缩时所需的张力均比热处理温度低时大。

三、结 论

1. 丙纶纤维的初始收缩速率与热处理温度、纤维结构密切相关。
2. 丙纶纤维的热收缩率随处理温度呈指数增加,随外加张力增加呈指数减少。
3. 要制取高收缩丙纶,其拉伸倍数要高,拉伸温度要低,热处理温度以 $140\sim 145^{\circ}\text{C}$ 为佳。拉伸丝结构应为取向度高,结晶度低,不稳定的拟六方晶含量多。

* 谭桂兰为中国纺织大学86届化纤研究生。

参 考 资 料

- [1] 陈稀、黄象安编,《化学纤维实验教程》中, p.176~185。
- [2] 《纺织学报》, 1987, No.12, p.11~15。
- [3] 《T. R. J.》, Vol. 33, No.7, p.795。
- [4] 《T. R. J.》, Vol. 39, No. 8, p.742~748, 1969。