

8-12

(2)

TQ342.62

TS193.82

第15卷 第1期

北京服装学院学报

Vol.15 No.1

1995年4月

Journal of Beijing Institute of Clothing Technology

Apr. 1995

Handwritten signature/initials

松弛热定型对可染丙纶结晶结构 及上染率的影响

付中玉 田慕川 孙蓉*

(纤维材料工程系)

A

摘要:本文以松弛热定型的方式对分散染料可染丙纶分别在105,110,120,130,135,140℃处理20 min. 采用X-ray衍射法测定试样的结晶度,并计算(110)晶面法线方向的晶粒尺寸;测定了定型前后的试样在常压沸染下的上染率. 从而,研究了试样定型前结晶结构与纺丝成形条件的关系、定型后结晶结构的变化及其与上染率的有机联系.

关键词:聚丙烯纤维;变性纤维;热定型;纤维结晶结构;上染率, *整理*

中图分类号: TQ342.62; TS193

用熔融共混纺丝的方法制得的分散染料可染聚丙烯纤维,其可染性有很大提高^[1]. 本文研究此改性纤维在不同温度下松弛热定型后结晶结构的变化及对分散染料上染率的影响;研究热定型前后结晶结构的变化规律及与上染率之间的有机联系,对优化可染丙纶的生产和加工工艺,探讨可染丙纶的上染机理都是很有价值的.

1 实验

1.1 试样

00#:未改性聚丙烯纤维,规格43 dtex/48f,纺速2 500 m/min,后拉伸倍数1.5倍;

05#:含改性组分5%(质量分数)的可染聚丙烯纤维,规格45 dtex/36f,纺速、后拉伸倍数同00#;

07#:含改性组分7%(质量分数)的可染聚丙烯纤维,规格108.9 dtex/36f×2,纺速400 m/min,后拉伸倍数4.0倍.

1.2 热定型

定型方式为松弛热定型,定型温度为105,110,120,130,135,140℃,定型时间20 min.

收稿日期: 1994-09-22. 第一作者通讯处: 100029 北京服装学院纤维材料工程系.

* 本院90级学生.

1.3 X-ray 衍射法测定结晶结构

将试样剪碎, 用 D/max-rB 型 X-ray 衍射仪测定广角 X-ray 衍射图. 采用计算机分峰处理, 求得结晶度; 按 Scherrer 公式 $D_{(hkl)} = k\lambda/\beta\cos\theta$ 计算各试样(110)晶面法线方向的晶粒尺寸, 式中 $\lambda = 1.5418 \times 10^{-1} \text{ nm}$, $k = 0.89$.

1.4 上染率的测定

用分散红玉(Foron Rubine) SE-GFL 和分散蓝 2BLN 对试样进行常压沸染, 染色条件同文献^[1].

2 实验结果与讨论

2.1 热定型对结晶结构参数的影响

2.1.1 晶型的变化

图 1 为未定型试样的广角 X-ray 衍射图, 由图知, 07# 属急冷晶, 而 00#, 05# 均为 $(\alpha + \beta)$ 混晶, 这主要是由于纺速和丝条冷却条件不同所致. 07# 的晶型与传统法(纺速较低)生产的纯聚丙烯纤维一样^[2], 因为在较低纺速下, 熔体细流所受冷却强度大, PP 大分子来不及形成稳定的晶型, 只能得到热力学上不稳定的急冷晶. 纺速较高时(00#, 05#), 熔体在挤出成形时所受到的喷丝头牵伸较大, 约 200 倍, 取向度较高, 有利于结晶结构的完善与稳定, 因此所得样品中不含有急冷晶, 并且改性组分的加入对未定型试样的晶型没有影响.

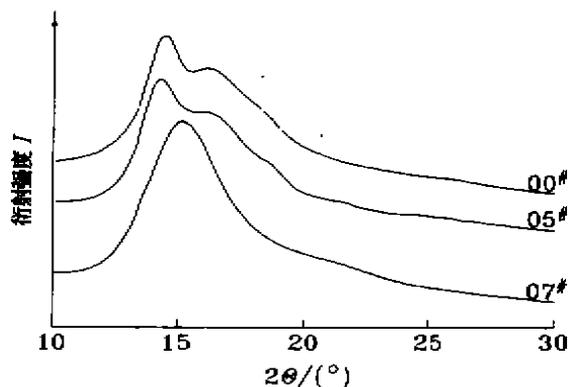


图 1 未定型各试样的 X-ray 衍射图

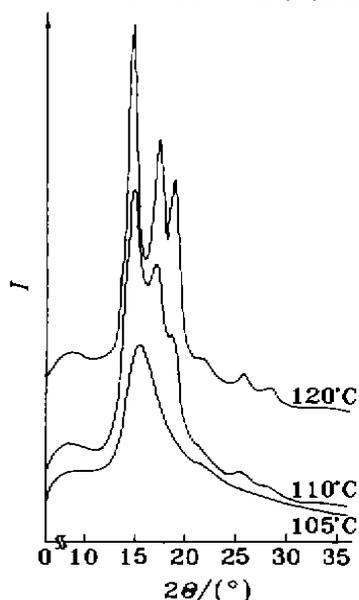


图 2 07# 试样定型后的 X-ray 衍射图

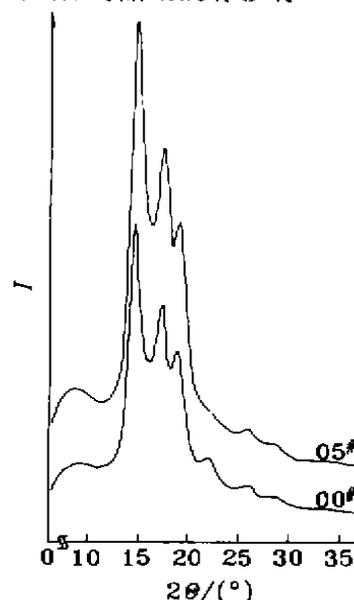


图 3 00#, 05# 试样定型后的 X-ray 衍射图

热定型后试样的晶型发生转变,但变为 α 晶型的温度随试样而不同(见图 2,3).07#试样经 105℃ 定型 20 min 后仍为急冷晶,需 110℃ 定型 20 min 后变成 $(\alpha + \beta)$ 混晶,120℃ 以上定型后则全部转化为稳定的 α 晶型.00#.05#试样经 105℃ 定型 20 min 后,原来的 β 晶型就全部转变成 α 晶型了.可见转变为 α 晶型的定型温度随纺制试样纺速的提高而降低,并且添加的可染组分对试样晶型的转变基本没有影响.

2.1.2 热定型温度与结晶度、晶粒尺寸的关系

实验结果表明,随定型温度的提高,各试样的结晶度和晶粒尺寸相应提高和增大,其变化规律如图 4 所示.

在松弛热定型过程中,由于不完善的小的晶体熔化再结晶和晶体的长大,使结晶度提高.由于实验选用的温度均高于最大结晶速度的温度,当定型温度提高并趋于熔点时,无定型区链段运动更加容易,不稳定的小晶体减少,而稳定晶粒更趋于完善并长大,试样的结晶度和晶粒尺寸也就相应提高和增大;同时晶粒在长大过程中也有可能相互碰撞合并成较大的晶粒,而使晶粒数相对减少.

扣除添加的 5%(质量分数)改性组分,以纯聚丙烯计 05# 的结晶度,依次为 36.2%,42.5%,52.1%,61.8%,75.1%,73.7%,90.9%,与 00# 相比,定型后的稍高且相差不大,但定型前的数据偏低.这可能和添加的改性组分与 PP 相容性较差,改性体系变得复杂、所得到的又是 $(\alpha + \beta)$ 混晶,在分峰时对于可能存在的急冷晶很难准确反映等因素有关.总的来说,改性组分对聚丙烯

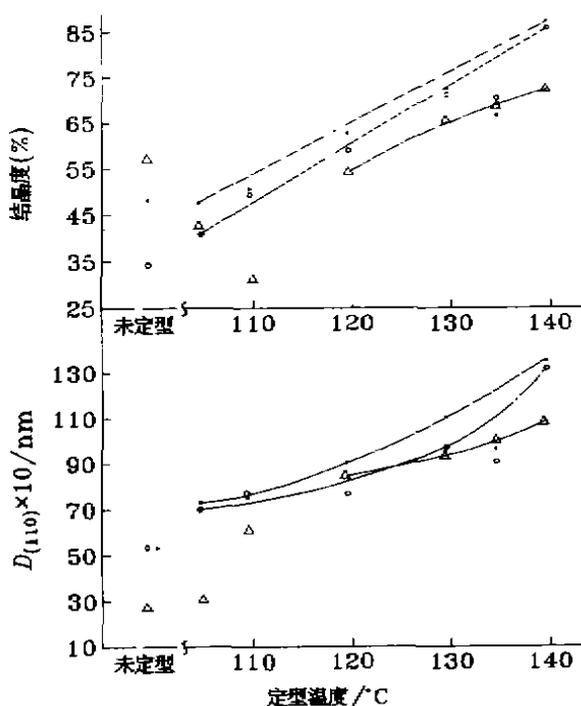


图 4 结晶度、晶粒尺寸与定型温度的关系

●、○、△分别为 00#、05#、07# 试样

在热定型中的结晶结构影响不大.05# 与 00# 经相同条件热定型后晶粒尺寸也大致相同.

如前所述,07# 试样未定型和 105℃ 定型后均处于急冷态,110℃ 定型后才转为 $(\alpha + \beta)$ 混晶,这三个情况下的结晶度分别为 56.3%,42.9%和 31.4%,呈下降趋势,不符合一般的规律.出现这种偏差的主要原因可能也是由于受计算机分峰的限制,如 $(\alpha + \beta)$ 混晶中可能存有未转变的急冷晶,但有可能被掩盖,难计算出其对结晶度的贡献,而使数据偏低.

05#,07# 均为可染聚丙烯纤维,但二者的结晶结构参数相差较大.07# 试样未定型时为急冷晶,虽结晶度较高,但结晶结构不完善,晶粒尺寸小;而 05# 试样未定型时虽结晶度较低,但不含有急冷晶,晶型尺寸较大.热定型后试样的晶粒尺寸都有所增加,但仍是 07# 比 05# 的小,两试样结晶度随定型温度变化在 120℃ 以后(均为 α 晶)也是如此,07# 的结晶度较低.热定型后两试样结晶结构的这些差异主要是由于未定型的原样的结晶历史不同,已造成了未定型试样在晶型、结晶度、晶粒尺寸等参数上的明显差异,因此经相同条件热

定型后仍有不同是必然的。

2.2 热定型对试样可染性的影响

热定型后试样的上染率与定型温度的关系见图 5。图中曲线表明各试样上染率均随定型温度提高而增加,不论改性与否及纺速高低,这一结果说明在对聚丙烯纤维及织物(改性或未改性)进行热处理加工时,需注意处理条件(温度、时间)的均一性,以免上染率不同,造成色差。

实验结果表明,未定型各试样的上染率相差较大。纯聚丙烯纤维的上染率最低,这是因为其上染完全靠染料向无定形区的扩散,因此无定形部分的多少及紧密程度直接影响上染率的高低,而其结晶度确是较高(48.4%)。改性组分添加量多的 07# 试样的上染率较高,但其结晶度却也高达 56.3%,产生这种结果的原因在于 07# 试样晶型为急冷晶,结构较为疏松而有利于染色,同时由于改性组分的加入,其与基体 PP 间产生界面使染料分子进入的通道增加,使上染率较高。

上染率变化规律与纤维试样在定型过程中聚集态结构的变化,特别是结晶结构的变化密切相关。实验数据表明,各试样上染率与结晶度、晶粒尺寸随定型温度的变化趋势是一致的,即随定型温度提高,各试样的结晶度、晶粒尺寸提高,上染率也随之提高。结晶度对上染率的影响,前面已有讨论。一般来说,结晶度提高不利于染色,而晶粒尺寸(在一定范围内)增大可能有利于提高上染率,如 PET 纤维经热定型可染性变化规律^[3]。我们认为这主要还在于经较高温定型后,晶粒与晶粒之间,晶粒与非晶部分之间的结构相对地变得更为疏松。因为随定型温度的提高,结晶结构更加完善,晶粒尺寸更大,而非晶部分越来越少,但其中不能结晶的一些诸如杂质、链端及紧张的束缚分子等物质的比例越来越高,其结构也必然越来越疏松。这种结构疏松使染料渗透阻力减小的影响,不仅抵消而且超过了因结晶度提高阻碍上染的影响,因而上染率能够提高。

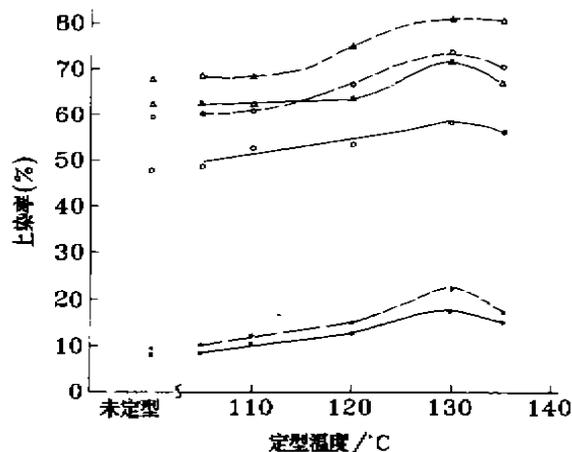


图 5 上染率与定型温度关系

●, ○, △ 分别为 00#, 05#, 07# 试样
 — 所用染料为分散蓝 2BLN
 - - - 所用染料为分散红玉 SE-GFL

3 结 论

a. 在纺丝工艺条件相同的情况下,分散染料可染组分的加入(<7%)对晶型改变基本没有影响。纺速为 400 m/min 和 2500 m/min 对比,提高纺速可使可染丙纶的晶型由急冷晶转变为($\alpha + \beta$)混晶。

b. 松弛热定型使未改性丙纶和可染丙纶的晶型由急冷晶或($\alpha + \beta$)混晶向 α 晶转变。较高纺速得到的纤维晶型转变所需的温度较低;定型后的结晶度与晶粒尺寸在 105~140 °C

间随温度的升高而增大。

c. 未改性丙纶与可染丙纶的上染率均随定型温度的提高而提高。原因主要是随结晶度提高, 结晶完善程度和晶粒尺寸的增大, 相界面及无定形区的结构更趋疏松, 这种变化对上染率的贡献超过了结晶度增加对上染率的影响。

参 考 文 献

- 1 田嘉川. 分散染料可染聚丙烯纤维的研究. 北京服装学院学报, 1994, 14(1): 23~28
- 2 孙友德. 丙纶. 广州: 广东科技出版社, 1987. 175
- 3 穆淑华. 热定型对涤纶纤维结构与性质的影响. 合成纤维, 1983, (4): 12~17

The Effect of Relaxation Heat-Setting on the Crystal Structure and Dye Uptake of Dyeable PP Fibers

Fu Zhongyu Tian Muchuan Sun Rong

(Department of Fiber Material Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Abstract: The dyeable PP Fibers were treated for 20 min at 105, 110, 120, 130, 140 °C respectively. The crystallinity and crystal size along the normal line direction of the (110) crystal surface were measured by X-ray diffractometers. Both set and un-set samples were boiling dyed at normal pressure and their dye uptakes were measured. The relations between crystal structure and fiber forming conditions before setting and the effect of the changes in crystal structures upon dye uptake after the process were studied.

Key words: polypropylene fibres; modified fibres; heat setting; crystal structure of fibre; dye uptake

+++++



院、厂合作开发新面料

我院与中国人民解放军 3502 工厂签订科技合作协议书, 联手开发新型面料及职业服装。双方在过去的 4 年中, 曾有过多层次的接触, 通过相互了解, 建立起良好的合作基础。此次厂方投资 10 万元, 旨在利用学院科技、实验设备及人才优势, 发挥企业资金、生产、技术、设备优势, 研究开发军用、民用服装新面料和可以填补军内空白的功能性产品。双方就新型服装服饰设计、服装工程、服装 CAD 应用及人才培养等方面进行合作, 企业还将常年为师生提供实验、实习基地, 力求优势互补, 共闯市场。

胡迎庆