

7-13

2

TS102.526

等规聚丙烯纤维结构与性能研究

——中粗旦 FDY 成型过程中的结构变化

陈彦模 江建明 仇学群* 桂 秋*

(高分子材料工程系)

提 要

本文主要对中粗旦聚丙烯 FDY 在成型过程中结构与性能的变化作了详细地研究。X-射线衍射、扫描电镜、DSC、纤维取向因子等测试结果表明,随拉伸倍数的提高,纤维的断裂伸长线性下降,而强度在拉伸 5.8 倍时出现极大值,纤维的取向度随拉伸倍数的提高线性增大,计算机分峰结果表明,在高应力状态下,纤维中次晶的生成速率大于 α 晶。随着拉伸倍数的不断提高,纤维逐渐出现裂缝、微孔及原纤化,结构的破坏导致纤维强度的下降。

关键词: 等规聚丙烯纤维, 结晶度, 取向度, 形态结构。

中图分类号: TS 102.526, TS 101.921

一、引 言

等规聚丙烯纤维以其优良的力学性能、生产过程简单、设备投资少、原料价格低等一系列优点,近年来在国内外得到了快速发展。

作为民用纤维,细旦及超细旦丝的开发是今后的主要发展方向之一。由于其疏水导湿性、保暖性、服用卫生性(不繁殖细菌)等其它纤维所不具备的独特性能,以及类似于真丝的手感,用作高档织物具有极大的潜在市场。作为工业用丝,高强、中粗旦是等规聚丙烯纤维发展的另一个主要方向,特别是在缆绳、编织带、工业用布、装饰布等方面具有广泛的应用。FDY 采用纺丝—拉伸一步成型,极大地简化了生产工序及设备投资,生产成本的降低使其具有很大的竞争能力^[1,2]。但是,大部分这类设备由于设计过于简单化,再加上生产工艺不尽合理,纤维的纤度均匀性极难控制,要提高强度,降低断裂伸长非常困难。如何利用现有设备,优化生产工艺,制备出高性能产品,拓宽其应用领域,是目前的主要问题。

本文的研究在利用正交设计、详细分析了主要工艺参数与纤维力学性能的关系的基础上,着重探讨了不同拉伸倍数的纤维,其结晶结构、取向结构及形态结构的变化,为选择合理的生产工艺提供了理论根据。

本文于 1992 年 12 月 12 日收到。

*注:化纤专业 88 级本科生。

二、实验方法

1 原料及纺丝

实验用原料的主要性能如表 1 所示。

表 1 实验用原料的主要性能

Table 1 Main properties of used material

牌 号	\bar{M}_n (万)	MI	灰 份(ppm)
SF902	18.10	22	250

纺丝采用普通纺速的纺丝—牵伸联合工艺流程,示意图如图 1 所示。

从喷丝孔出来的纤维先通过油浴上油,经 A、B 辊牵伸后卷绕成形,卷绕速度用 950 m/min,纤维的牵伸倍数由 A、B 辊的转速比调节。实验过程中,纺丝温度根据原料的熔融指数确定,影响纤维力学性能的关键因素是牵伸辊的温度及牵伸倍数。

2 试样的制备条件

正交设计的实验结果表明,对中粗旦等规聚丙烯 FDY 的力学性能影响最大的因素依次是:牵伸倍数、牵伸温度、纺丝温度。后两者根据纺丝过程中的稳定性确定,变化幅度不能太大,因此,在本文研究中,根据正交设计的结果在可信度 5% 下先确定其最优值,重点讨论牵伸倍数的影响。试样的制备条件见表 2。

表 2 试样的制备条件

Table 2 Preparation condition of the samples

样 品 编 号	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇
牵 伸 倍 数	4.425	4.646	4.972	5.206	5.364	5.800	6.321

纺丝温度:245℃;牵伸温度,A 辊为 80℃,B 辊为 110℃

3 声速法测定纤维的取向因子

用 SOM-I 型声速取向因子测定仪,通过倍长法求取延长时间,测试温度为 25 ± 0.2 ℃,相对湿度为 65%。

4 纤维密度的测定

仪器用 MD-01 型密度测定仪,用蒸馏水、乙醇配制密度梯度管,测试温度为 30 ± 0.1 ℃。

5 应力-应变试验

仪器用 Y361-3 型复丝强伸仪。测试条件为夹持长度:50 cm、下降速度:35 mm/20 s,最大负荷:4900N。

6 DSC

仪器用 Dupont 900 型差示扫描量热仪,纤维样品剪成粉末,升温速度:10℃/min,实验温度:50~200℃。

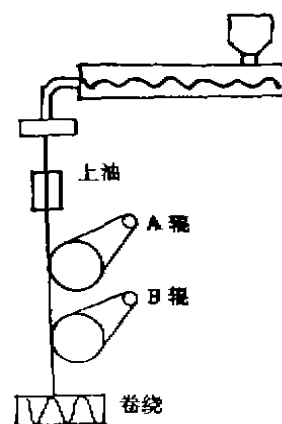


图 1 纺丝工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of spinning equipment

7 扫描电镜

仪器用英国 Comscan Series 4 型扫描电子显微镜, 样品表面清洁后再经喷金处理。

8 X-射线衍射

仪器用日本理学电机 3510 型 X 射线衍射仪, 纤维样品剪成粉末, 反射法测其衍射曲线, 测试条件为电压: 40 kV、电流: 15 mA、扫描速度: 4°/min、扫描范围: 6°~31°。

三、结果与讨论

1 纤维的力学性能

经不同拉伸倍数所得纤维的 S-S 曲线如图 2 所示, 从图上可以明显看出, 低倍拉伸的纤维屈服后有显著的细颈产生, 表现出较大的断裂伸长, 而此时的拉伸倍数与常规纤维加工时的拉伸倍数相近; 随着高倍拉伸倍数增大时细颈现象逐渐消失, 应力超过极大值后纤维发生断裂。这与常规拉伸丝的 S-S 曲线有着很大区别, 可能是由于连续纺丝拉伸工艺初生丝的冷却速率和纺丝应力致使生成的晶体结构类型, 以及不经存放未发生晶体转变, 而比常规丝易于拉伸的缘故, 这是中粗旦聚丙烯 FDY 成形过程中的特别之处。

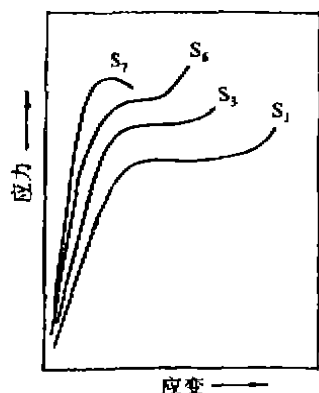


图 2 不同拉伸倍数下纤维的 S-S 曲线

Fig. 2 S-S curves at different draw ratio

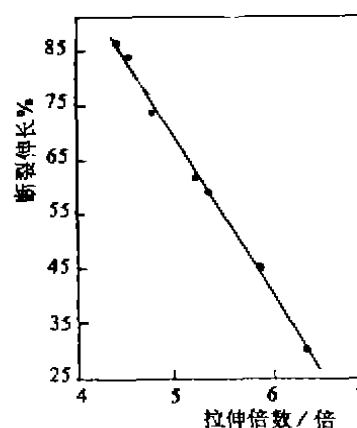


图 3 拉伸倍数与断裂伸长的关系

Fig. 3 Relationship between draw ratio and elongation at rupture

纤维的断裂伸长与拉伸倍数的关系如图 3 所示, 随着拉伸倍数的提高, 纤维的断裂伸长线性下降, 控制适当的拉伸条件, 可使纤维的断裂伸长下降到 35% 以下, 由此可见, 在中粗旦聚丙烯 FDY 的成形过程中, 较高的拉伸倍数是提高纤维使用性能的一个关键因素。

图 4 是纤维的断裂强度与拉伸倍数的关系, 从图上可以看出, 随着拉伸倍数的提高, 纤维的断裂强度增大, 经过一个极大值后开始下降。在低拉伸倍数下, 纤维强度的增大与常规纤维加工过程相一致, 在高拉伸倍数下, 强度反而下降, 其原因将另文讨论。

2 超分子结构的变化

图 5 是纤维的声速取向因子与拉伸倍数的关系, 随着拉伸倍数的提高, 声速取向因子线性增大。在理论上, 纤维取向因子的增大必然导致强度的提高, 而实际上, 在高拉伸倍数下, 纤维的强度下降。这表明, 纤维强度除受取向度影响外, 还受结晶度和纤维形态结构的影响, 其强度下降与表 3 密度、图 6 结晶度和图 8 熔融热的降低完全吻合, 可以认为是由于过度拉伸纤维晶

体结构(如球晶等)被破坏,并形成许多微孔结构所致。

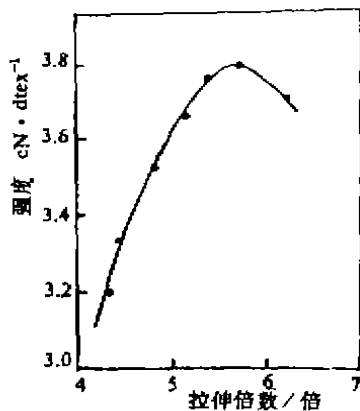


图4 断裂强度与拉伸倍数的关系

Fig. 4 Relationship between draw ratio and strength

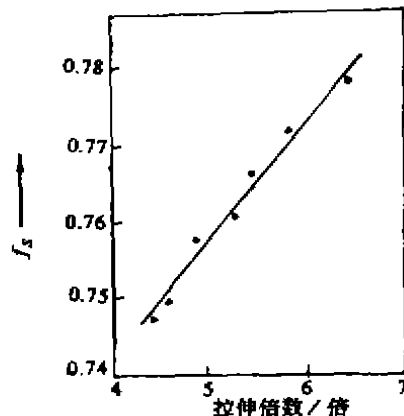


图5 声速取向因子(f_z)与拉伸倍数的关系

Fig. 5 Relationship between orientation factor and draw ratio

表3是不同拉伸倍数下纤维的密度,随着拉伸倍数的增大,纤维的密度增大,经过一个极大值后开始降低。由重量加和所计算出纤维体积结晶度随拉伸倍数的变化规律见图6,在低拉伸倍数下,结晶度随拉伸倍数的增大而增大,这说明由于大分子取向的诱导作用,使其结晶结构得到了进一步的发展和完善;在高拉伸倍数下,结晶度的下降可能与高应力状态下结晶行为的变化有关。在下文中将进一步探讨。

表3 不同拉伸倍数下纤维的密度值

Table 3 Density at different draw ratio

拉伸倍数	4.425	4.646	4.972	5.206	5.364	5.800	6.321
密度值(g/cm^3)	0.8917	0.8938	0.8942	0.8950	0.8946	0.8934	0.8926

图7是不同拉伸倍数下纤维的DSC曲线,由图可见,在整个实验温度范围内,只出现熔融峰而没有结晶峰,这说明在纤维成形过程中,其结晶度已接近饱和值。同时,各试样熔融热的大小也间接反映纤维中原有的结晶度。熔融热与拉伸倍数的关系如图8,开始时,熔融热随拉伸倍数的提高而增大,达到一个极大值后开始下降,这与密度法的测试完全一致。

图9是经计算机分峰处理后的X-射线衍射曲线,从图中可以看出,在 2θ 为 13.8° 、 16.5° 及 18.8° 处出现 α 型结晶变体110、040及130晶面的衍射峰,在 2θ 为 15.2° 及 21.4° 处出现典型次晶的衍射峰,表明在不同拉伸倍数的纤维中, α 晶和次晶并存。分峰的计算结果见表4。

在低拉伸倍数时,纤维的结晶度随拉伸倍数的增大而增大;在高拉伸倍数时,其结晶度降低,这与前面的结论相一致,再次表明:随着拉伸倍数的提高,拉伸应力增大,妨碍了纤维中大分子链的结晶过程。此外,随着拉伸倍数的提高, α 型结晶变体三个衍射峰的面积与次晶二个衍射峰的面积和之比减小,表明纤维中次晶的相对含量随着拉伸倍数的增大而增加;在高应力状态下,次晶的生成速率要比 α 晶大。

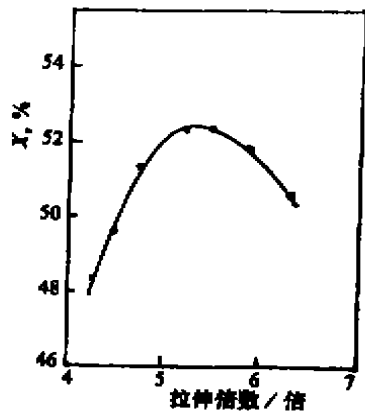


图 6 结晶度与拉伸倍数的关系

Fig. 6 The plot of crystallinity vs. draw ratio

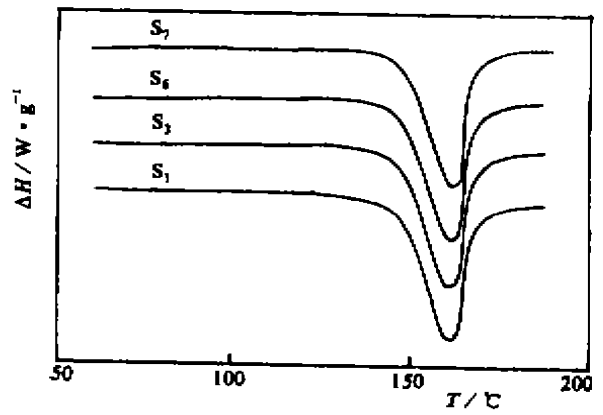


图 7 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves at different draw ratio

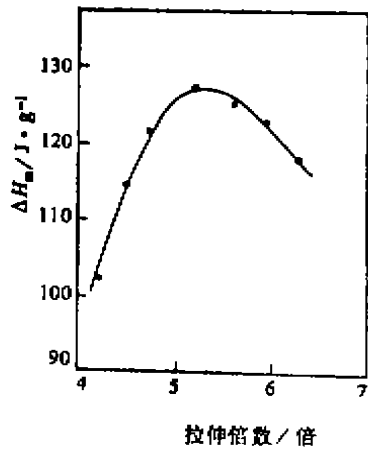


图 8 熔融热与拉伸倍数的关系

Fig. 8 Relationship between ΔH_m and draw ratio

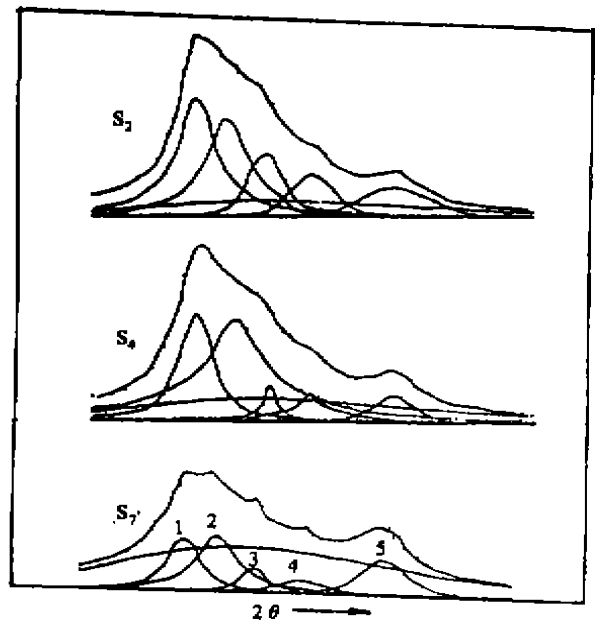


图 9 X-射线衍射曲线

Fig. 9 X-ray diffraction curves

表 4 分峰的计算结果

Table 4 Resolved calculation result

试 样	结晶度 X_c (%)	晶衍射峰面积和	次晶衍射峰面积和
S ₂	64.31	39.66	25.15
S ₄	75.60	29.45	45.39
S ₅	57.64	20.12	37.14

3 纤维的形态结构

不同拉伸倍数下纤维表面的扫描电镜照片如图 10 所示。随着拉伸倍数的提高,纤维表面逐渐出现裂缝、微孔;在高拉伸倍数时,纤维出现原纤化,结构的破坏影响了纤维强度的进一步提高,结果导致强度随拉伸倍数的增大而出现极大值。随着拉伸过程的不断进行,纤维的取向因子增大,其强度提高,但形态结构的破坏抵消了取向度的影响;在低拉伸倍数时,取向度的增大起主要作用,而在高拉伸倍数时,形态结构的变化起主要作用。因此,要提高纤维的强度,必须把拉伸倍数控制在一个适当的范围。



图 10 纤维表面的电镜照片
Fig. 10 Scanning electron micrograph

四、结 论

- 1 随着拉伸倍数的提高,纤维的断裂伸长呈线性下降,而强度在 5.8 倍时出现极大值。
- 2 纤维的取向度随拉伸倍数的提高呈线性增大;其结晶度在 5.2 倍时出现极大值;在高应力状态下,纤维中次晶的生成速率大于 α 晶。
- 3 在高拉伸倍数下,纤维出现裂缝、微孔、甚至原纤化,结果导致强度的下降。

参 考 文 献

- [1] Varschoren L; Intern. Text. Bull, 1991, 37 (3), 60~71 (Eng)
- [2] Gutmann R; Chemiefasern/Textilindustrie, 1991, 41/93, (10), 1167~1172 E145

STUDY ON THE STRUCTURE AND PROPERTY OF IPP FIBER

—STRUCTURE CHANGES OF MID-COARSE FDY IN FORMING PROCESS

Chen Yanmu, Jiang Jianming, Qiu Xuequn, Qiu Qiu

(Polymer Sci and Eng Dept.)

—Abstract—

The variations of structures and properties in fiber forming for mid-coarse polypropylene FDY are investigated by means of X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and sonic orientation test. It is found that with the increase of drawn ratio the elongation at rupture decreases linearly, the strength increases before 5.8 times and then decreases. With increasing draw ratio, the degree of orientation increases linearly, the crystallinity comes up to a maximum at 5.2 times and then decreases. The resolved calculation of X-ray diffraction curves shows that the growth rate of paracrystal is larger than that of α -crystal at high stress. At high drawn ratio the morphology is destroyed, therefore, the strength of the fiber decreases.

Keyword: IPP, crystallinity, orientation degree, morphology.