

国外纺织技术

(第二辑)

上海纺织工学院 编

上海科学技术情报研究所

目 录

聚合物研究对纤维生产的影响	1
聚丙烯腈纤维的孔结构——热处理效应	9
在自由端纺纱装置上纺化纤纱	16
关于自拈纺纱的生产报告	18
自由端纺纱的适当拈度	20
粗纱机的高速运转问题	22
合纤长丝上浆的要点	25
筒子的最大卷绕角	31
花式组织成圈过程的编织张力	40
关于聚丙烯腈纤维的柔软整理剂	56
凝胶渗透色层法 (GPC 法) 的纤维素材料的测定	62
变形纱加工法	67
ARCT 型拉伸-变形纱加工机器	72
变形纱加工机械的进展	74
化纤变形纱工艺及其参数和条件	81
河水及工厂废水处理的一些问题	88
恒温恒湿厂房	92

聚合物研究对纤维生产的影响*

【提要】从化学纤维研究的进展情况来看,例如对聚合物进行系统研究或结构研究扩大了原料资源以及密切了研究与生产之间的关系来看,有必要把化学纤维的研究纳入高分子科学的领域。本文将指出聚合物的分析和制备方法之间的日益密切的关系,同时阐明测定“分布谱”以代替平均值的重要性。

导言和回顾

近三十年来纤维工业得到了惊人的发展,而化学纤维的进展速度更是出乎意外。

从技术经济观点看,目前聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、再生纤维素纤维四大品种已稳占了市场,聚丙烯腈和玻璃纤维的地位尚有问题,这种情况十年之内变化不会很大。从这些基本纤维的品种出发,在现阶段有可能对聚合物的构造与基础科学之间的关系作一系统性的处理。

聚合物科学和工艺技术结合起来,能简化生产过程并使之合理化。例如,与缩聚动力学研究密切联系,从而也得到进一步发展的熔体缩聚VK管,聚合物熔体流变学与螺杆挤压-纺丝之间联系以及溶液聚合法生产聚丙烯腈纤维等都是这种作用的具体表现。从聚丙烯腈纤维的情况来说,从原料单体直接制造有可纺性的聚丙烯腈溶液,省掉了固体聚合物的干燥及再溶解的过程,可以避免许多浪费,同时却得到白度较高的粗制纤维。但是进行这样的工艺也必须满足一定的要求,特别是对全聚合速率以及可以到达的聚合度上面有要求。全聚合速率和可以到达的聚合度都直接受到聚合介质(它同时也必须是聚丙烯腈的溶剂)的影响。全聚合速率和聚合度是按照下列顺序逐渐降低的:无机盐溶液(硫氰酸盐)/二甲基亚砷/二甲基酰胺。

这就是为什么聚丙烯腈制造工艺上最初用无机盐溶液作为聚合介质(如卡武尔工艺)的原因。在利用有机溶剂二甲亚砷和二甲基酰胺的工业生产中,前者显得较为有利,因为全聚合速率差不多大一倍(表1),链转移常数显然较低(在其它可以比较的条件下, 7.9×10^{-5} 对 28.3×10^{-5}),日本的吐拉纶纤维就是用它作为溶剂的。在前人对于聚丙烯腈在各种介质中所作聚合物动力学研究工作的基础上,改进了DMF法的缺点,保全了并且充分发挥了它的优点,这些优点就是在同样聚合物浓度下聚合液的粘度较低、凝胶化的倾向较小以及在溶剂浓缩时DMF的蒸发热较DMSO为低。

现在在大规模的生产上不采用均聚法而采用共聚法。一个与丙烯酸酯共聚的组成既

表1 单体在二甲基酰胺和二甲基亚砷中的浓度与全聚合速率和聚合度的依赖关系
偶氮三异丁腈 ($[I]/[M]=3.29 \times 10^{-3}$)

M	DMF				DMSO			
	克分子 升	升 单体浓度	$\bar{v}_{Br \cdot 10^5}$ 克分子 升·秒	$P \cdot 10^5$	升 单体浓度	$\bar{v}_{Br \cdot 10^5}$ 克分子 升·秒	$P \cdot 10^5$	
5.06	1.70	9.46	1.46		1.86	19.10	3.05	
3.80	2.56	6.18	1.02		2.79	8.45	3.00	
3.04	3.41	4.37	0.81		3.72	4.45	3.50	
2.53	4.26	3.27	0.71		4.65	3.58	2.01	
2.17	5.11	2.54	0.55					

* 1971年9月,在奥地利举行的第七次国际化学纤维研究会议上的报告(文字经过删节)。

可以使聚合液的凝胶化浓度升高,改善聚合液的工作性能,又可以使纺制出来的纤维的性能如延伸、弯曲、断裂强度以及膨松性有所改进。这种共聚组成在均相溶液中是近乎统计性的均匀聚合(丙烯腈和丙烯酸酯的链增长速率相同),这和非均相的沉淀聚合正相反,也成为溶液聚合的另一优点。至于现时正在生产的三元共聚物中,以酸性磷酸盐作为第三单体对于纤维性能所起的重要作用,特别是在用 H_2O/DMF 混合液中凝固而成的纤维的透明度这一方面曾经有过深入的讨论,这里仅指出共聚动力学和机理的广泛研究对于三元共聚工艺的合理化具有重要意义。

应用聚合物研究去扩大 纤维的原料资源

“新型聚合物”

从未来的化学纤维生产的原料资源方面考虑,聚酰胺-6.6和-6,聚酯(聚对-苯二甲酸乙二酯),聚丙烯腈和纤维素:仍将保持统治地位。在国际市场上已经站稳的聚丙烯纤维的增长率,比原设想的为小。另一聚合物——聚次甲氧(聚甲醛)目前刚完成纤维试制的阶段。聚甲醛单体易得而价廉,塑料工业上已有大规模生产的品种,通过挤压纺丝制成纤维并无多大困难。研究结果说明它的纺织-物理性能相当优良(表2)。

由表2可以看出,具有54千米断裂长度的聚甲醛丝束,如果在纺织加工中不发生特殊的损失,则已经超过了一般复丝的断裂强度。在断裂强度的90%负荷下,聚甲醛丝还有大于87%的相对弹性延伸,这一数值远远超过具有同样断裂伸长的普通聚酯长丝只有39%的弹性延伸。值得注意的是,聚甲醛纤维不同于其它合成纤维,它完全没有静电积累现象。它在到达断裂时的扭转角大,而耐曲磨的次数也较高,都说明这种纤维即使在

表2 聚甲醛丝的纺织-物理指标

纤度(卷绕的)	3.49号	光泽数	8.2
断裂强度	189克力	白度	79%
断裂伸长	18%	沸水收缩	8%
断裂长度	54.2千米	(TGL 142~2009)	
弹性伸长比率	87%	热空气收缩(150°C)	15.3%
(在150克力下)		软化点	160°C
92%断裂负荷)		熔点	168°C

表3 各种纤维材料某些使用性能的比较

纤维材料 项 目	聚甲醛丝	聚酯丝	聚酰胺丝	聚氯乙 烯丝	粘胶丝
相对曲挠值	约15	约20	约6	约12	—
断裂扭转角(度)	约52	约45	约40	约52	约62
曲磨的断裂次数 (每分钟次数)	约21000	约20... 25000	约20... 25000	约650	约1000

较高的负荷下也有良好的使用价值。聚甲醛丝的较高的曲挠刚性介乎聚酯丝和聚酰胺丝之间,由此推知把它制成织物将会有合适的抗皱回复角。从表3所举的例子中可以看出,聚甲醛纤维有很多有利的性能,目前虽然它的来源还有限,但应该列入大量应用的范围。然而事实并非如此。这就说明一种新型的原始聚合物要想和现有的大品种纤维竞争,如果不具备崭新的、为消费者所企求的单一或综合性能,是比较困难的。

关于特种纤维,如工业用的耐高温纤维等,今后的发展方向主要是扩大花色品种,在保持聚合物基本特点的情况下尽可能地采用与塑料工业一致的制造和成型工艺。在化学纤维和塑料这两个行业中将新的共聚组分引进大分子以及使聚合物有可能获得等规结构这类问题是有很深远的意义的,这也是高分子科学领域里的研究方向之一。

引入共聚成分

在导言中已提到了在分子结构中引入共聚成分对合成纤维性能变化的意义,对缩聚纤维来讲,也可以采用长链段第二成份作为序列聚合物的基础以导致有意义的变化。有一个以聚对-苯二甲酸乙酯为基础的,有炳、

弹性的纤维试制报告。根据一个较早的报导,从对-苯二甲酸、乙二醇和 α 、 ω -二羟基聚氧乙烯出发,已制出了一种弹性共聚酯,通过熔纺法纺成了长丝。实验表明,以数克规模的聚合物试制的研究结果,还不能立即放大到每批5公斤聚合物的试验,因为对共聚物的组成以及对催化剂的种类及其用量,尚须作更多的变化。作为第二组分,都采用了分子量为4000的 α 、 ω -二羟基聚氧乙烯,在4.5~5.5%克分子的范围,共聚组分的用量对可逆伸长性几乎没有影响,但过高的用量会引起可纺性的下降。从小规模工艺实验初步结果表明,用醋酸锰、三苯基磷酸酯和三醋酸锑混合物作对-苯二甲酸乙二醇缩聚的催化剂是不合适的,因为它起着一种快速热分解从而使纤维性能(可纺性、伸长性等)恶化的作用。在进一步的试验中,我们单独地用了较高浓度的醋酸锰,到缩聚结束时加入三苯基磷酸酯以终止其催化作用,这样就避免了在前一种情况下发生的热分解作用,可以使熔体粘度的绝对稳定性超过1小时。在文献中介绍的特种催化剂镁-六正丁基钛用于共缩聚,诚然可以制得溶液粘度较高的聚合物,但并不能改善弹性,这可能是由于在酤的影响下生成部分交联的缘故。表4中用试制弹性丝和商品聚氨基甲酸酯弹性丝进行了比较。表中“弹性伸长比” c 为每一施力段落

表4 共聚酯丝与立克拉(聚氨基甲酸酯)丝相比较的纺织-物理和弹性性能对抽伸比的依存关系

纤维材料	试 验 项 目				
	抽伸比 (%)	强 度 (克力/号)	断裂伸长 (%)	延伸50%后的 弹性伸长比(%)	$m \cdot 10^{-3}$
立克拉		6.5	550	99	0.2
共聚酯	1.0	4.4	719	82	2.6
	1.5	5.3	328	86	2.4
	2.0	6.2	212	91	1.2
	2.5	12.1	208	97	0.7
	3.0	15.8	162	93	1.1
	3.6	19.6	145	88	1.8

表5 共聚酯纤维的分子量与所成丝缕的纺织-物理性能的关系

η	纤 度 (号)	断裂强度 (克力/号)	断裂伸长
1.50	8.1	8.4	92
1.65	9.5	18.0	142
1.67	9.6	18.7	148
1.70	9.9	19.2	162
1.80	10.8	23.1	196

中第一次负荷周期的弹性伸长与总伸长之比, m 为每一施力段落中10次顺接负荷周期中 c 值下降的增值。

就与抽伸比的关系来说,“ c ”和“ m ”的值具有相反的含义,抽伸比在1:2和1:3之间最为适宜。通过一次适当的热定型,伸长弹性行为又有所改善。例如抽伸比1:2.5的丝缕经过30分钟的95°C热空气处理以后,弹性伸长比达到95~97%,同时“ m ”值明显地减小,而断裂伸长则从200%上升到280%。共聚物平均分子量增大时,断裂伸长和断裂强度都显著地提高,而伸长弹性行为仅稍有改变(表5)。总之,伸长弹性行为几乎不受共聚物制造方式的影响,但如适当地选择抽伸和卷绕方式并配以适当的热定型,是可以得到决定性的改善的。和商品聚氨基甲酸酯弹性丝相比,初始模量几乎高10倍,在通常气候条件下,吸水率不是1.0至1.3%而接近4%,同时断裂伸长只有它的1/3那么高。作为一个潜在的参加者,这一材料可以认为不是聚氨基甲酸酯长丝的竞争者,而是它的补充品种。

复合化 为了扩大高级花色品种,除在聚合物基本构造的可能范围内改变它的原始结构以外,还有另一种改变性能的办法,那就是在成型时采用复合化,或对成型后的丝条进行化学的或物理的变性。在目前已知的许多合成聚合物中,有几乎无法预见的大量复合的可能性,例如可将混合熔体纺制成骨架原丝,可是直到今天还只有聚酰胺/聚酯这一组合实现了大规模生产(“Source”, “Enka-

表6 制造骨架-厚丝的工艺流程

工艺过程 (1)		工艺过程 (2)		工艺过程 (3)	
聚合物 A	聚合物 B	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 A	聚合物 B
切片的机械混和		切片的机械混和		熔融	熔融
熔融分散		熔融, 分散	制粒	分散	
纺丝		熔融, 分散	纺丝	纺丝	

tron”)。表6列有这种骨架-原丝的工艺流程。

工艺(3)通常是最适用的, 因为这里只对熔态聚合物施加一次热负荷, 就保证了两种组分的充分而均匀的分布。制造这种丝缕时, 对于聚合物有下列几个值得研究的问题: (1) 关于热力学上的协调性, 即各组分的分散性或混和性; (2) 有关聚合物组分之间可能的化学转变; (3) 目前尚存在着不能预见到的这种熔体在纺丝过程中的流变行为, 特别是应如何说明在熔体细流和“雨点效应”之间的可能联系问题。在到达喷丝孔以前, 以微小熔融液滴的形式加入的另一组分小量聚合物分散到主要成分之中, 经过喷丝头抽伸及后抽伸, 这些微小的液滴就成为直径为0.05~5微米、长为100~150微米的有定向的微细原纤维, 分散在主成分所构成的骨架之中(图1)。在有实用意义的聚己内酰胺/聚对-苯二甲酸乙二酯的体系中, 由于聚己内酰胺的端基只得到部分的封闭, 在后缩聚中产生的反应水能使聚酯水解。聚酯在密集状态原是憎水性的, 但当处于具有较大比表面积微细原纤维结构状态时, 则反应水就有利于它的水解的进行, 这样就会在纺丝过程中发生不希望出现的降解现象, 在证明了聚酰胺链端氨基有继续被封闭的可能性之后, 反过来却肯定了早期的专利文献中所用的癸二酸必然缺少稳定性, 正和预期的出现酸解作用相符合。就能很快而完全地达到使氨基封闭的效果

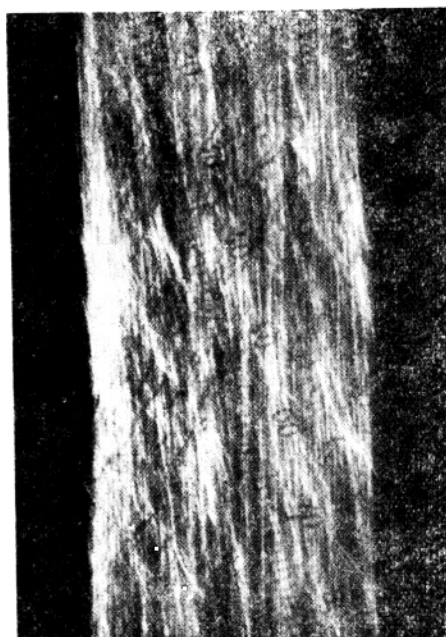


图1 将聚酰胺骨架溶解掉以后的聚酯原纤维

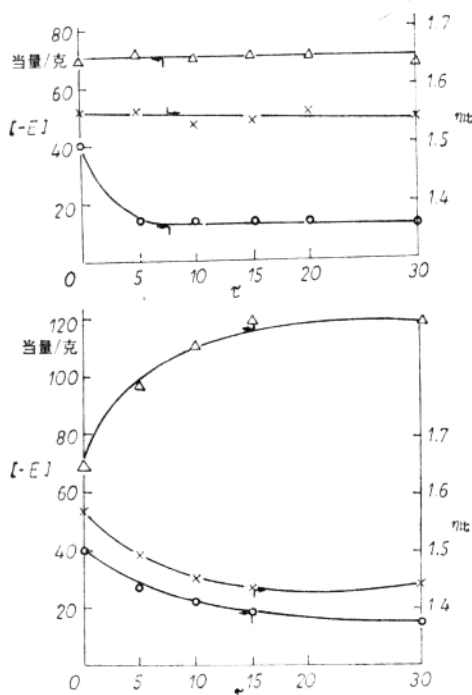


图2 用与末端氨基当量的 N-乙酰基己内酰胺(上图)和癸二酸(下图)在 270°C 时转化聚己内酰胺 ($[\text{NH}_2] = \text{O}$; $[-\text{COOH}] = \Delta$; $\eta_{\text{比}} = x$; $[-E] = [-\text{NH}_2]$ 或 $[-\text{COOH}]$)

(图2)。这种完全不含末端氨基的聚酰胺,不仅可以作为工业复合材料丝,并且它的颜色也不容易泛黄,因此可以制造高级的染色品种。

后续变性 纤维材料在成型以后进行变性,是创制聚合物的第三类办法。当前在研究纤维化学变性的时候,值得注意一个现象,就是在大量的研究报告和专利文献中所提供的新聚合物材料,能真正用在繁复的棉布整理加工中的例子并不多。其原因不外乎由于该方法在技术经济上损耗较大,不易和通过共聚或复合纺丝后所能达到的效果相竞争。此外还由于存在副反应和所生成的基团分布得不匀,不易全面地看清化学反应的过程。所以在这方面进行系统研究时,必须考虑不采用处理浴以达到变性的办法,从而避免发生不受欢迎的交联和降解作用。此外还要深入了解变性的反应条件与变性后引进官能团的分布或通过接枝形成的侧链的分布之间的关系并加以利用。掌握这种关系以后,才能对被制成的纤维材料的特点作出充分的估计,也就是说,必须保证被引入的成分能够满足特殊应用的需要,在形态结构和超分子结构上有恰当的分布,这在转化程度较低的情况下就更为重要,只有这样才能获得为其它方法所不能取得的效果。为了要达到这些目的,当然应对原始聚合物的超分子结构、形态结构、溶胀过程以及活化过程的影响,有相应而比较深刻的了解。

结构研究和纤维发展

这里所说的结构是指大分子链的交相排列而产生的原始集合体(有序区、微晶体)进一步组成时较大的形态结构单元(原纤、晶片)。

一些未解决的问题

在下面的系列中

生产工艺参数

↓
结构鉴定

↓
结构模型

↓
半制品宏观性能

↓
加工可能性

↓
成品→成品宏观性能

↓
应用范围

从化学纤维和高分子这两个领域以及跨越两领域之间的大量而迅速增长的科研文献情况来看,研究鉴定聚合物结构的方法以及结构模型应该是中心问题。

高分子科学通过鉴定技术和理论研究所积累的知识,在工业生产上迅速地得到应用问题和那些直接导致新工艺和新材料的聚合物构成的研究问题,在目标和要求上是有所不同的。有关结构参数与宏观性能之间的关系方面所发表的研究报告是比较少的。有关生产工艺参数、结构和宏观性能三方面的联系,在整个聚合物领域内还刚刚在开始建立。粘胶纺丝过程中的抽伸、长链分子的定向和纤维强度之间的关系可以认为是有价值的典型例子。但是这种研究工作主要是对以往所积累的实际材料作系统性的补充,所以这种知识也应该在工艺实践方面受到极大的重视,同时也对工艺控制以及了解和克服生产中所出现的质量偏差提供了新的诊断手段。例如对于在进行中的丝条的张力测定、取向测定或对未染色纤维截面的光学显微镜观察等都是。至于要把生产工艺参数、结构和宏观性能之间的关系作概括性的解释并借此能在纺织领域的工艺设计及其合理化方面起到预见的作用,那还是非常困难的事。首先是因为可以当作指标的各种宏观性能为数很多,其中有些性能直到今天还不能肯定它们的物理意义。其次是这些指标可能会受到尺寸完全不同的各种结构单元的影响(直径为 $10\sim 100\text{\AA}$ 的有序区和大小为 $10\sim 100$ 微米

的凝胶块),它们都不能定量地包括在单一的结构模型之内。此外,在这种模型中会忽略掉很多可能的干扰因素,因此它只是真实纤维结构的一个不完全的形象。化学的干扰因素如交联,个别链的断裂,或者是在纺丝过程中引入的外来基团,它们在物理结构的考虑中常容易被遗忘。第三,还必须注意到一种情况,那就是不论涉及到的是宏观性能(例如断裂强度、初始模量)或结构特徵(聚集态、取向度),凡直接测到与此有关的数据大都还是平均值,因此意义是相对的。

可能的解决办法实例 对于解决已存在的问题,可以提出下列的设想。首先,把化学的和物理的(即超分子和形态的)结构作为整体来考虑,也就是把高分子化学和分子物理紧密地配合起来。重要的问题在于认识、控制和尽量避免降解和破坏过程的发生。有人曾对纤维素的热降解和热水解进行过研究,证实单纯地在干燥氮气流中发生的键降解的反应速率,超过了超分子结构,比例约在1:20的范围内。

其次,有必要把结构研究和造成聚合物结构的生产工艺参数更紧密地联系起来。除有计划地按规定对聚合物进行鉴定外,应该尽可能采用一些底细明确的样品,而不要沿用商品试样。在系统研究中使用这种鉴定方法时,无疑地必须变换既定的工艺参数,把在变换了的工艺参数下制得的成品纤维进行比较,但是对于在工艺过程进行之中从事结构分析的要求会越来越多。鉴定方法可以在运转线上连续测试,也可以在相应的中间阶段上把半成品“冻结”起来。这种“动态结构研究”一方面可以直接为工艺合理化服务,另一方面可以在这中间阶段收集到为最后成品所不能提供的补充资料。

第三,必须进一步发展化学的和物理的鉴定方法。对于结构的鉴定方法的发展方向有:鉴定方法的联合使用;鉴定方法的合理化;提高个别方法所能获得的情报内容;不仅

掌握平均值,还要掌握分布谱。

只有通过各种方法的联合使用,才能把多数有影响的量值统统掌握住,使结构模型更加完美。且举一些目前已流行的实例,如将X-衍射法和红外光谱法结合,或使电子显微技术与空穴检测并举。以往在聚合物溶液的流动行为、聚合物熔体的纺丝过程和丝条动态的测试三方面的关系几乎没有共通点,可是在今天,尽管仪器装置不同,通过聚合物的流变学以及对粘弹行为的了解,就能把松弛时谱作为中心量值联系起来而成为一种统一的理论基础。深入应用EDV使鉴定方法合理化是必要的,因为一方面有可能在运转线上进行工艺控制,另一方面可以比较方便而经济地取得和工艺参数及宏观性能相适应的数据资料进行加工。例如,X-衍射测试,能从一个程序控制的计数管测角器,把数据直接送到计算机上,毋须中间测算就能够直接把所需要的结构参数表示出来。

聚合物鉴定范畴内的“分布谱”

有人用Uster均匀度试验仪测知连续行进中的丝条的均匀度,观察到纤度的偏差值及其分布对工艺控制和成品质量标准的关系。有人曾对毛细管粘胶复丝的强度分布做过研究,发现同一材料的断裂长度在20和80千米之间波动着。这些研究工作指出,纤维离开理想的均匀的超分子结构和形态结构还很远。同时也可以看到随着纺丝工艺向高强度方向大幅度地发展,这种分布谱的宽度不是减小而是增大了。这种纤维的宏观指标的分布谱就是相应的指标的不均匀性及其在纤维结构各个方面分布情况的最终反映。Treiber的电导粒子计数法能使丝缕中较大的形态不均匀性,通过使纤维重新溶解的方法测出它的分布谱,也可以用它检测聚酰胺的热破坏状况(图3)。

为了鉴定纤维素纤维在降解过程前后的

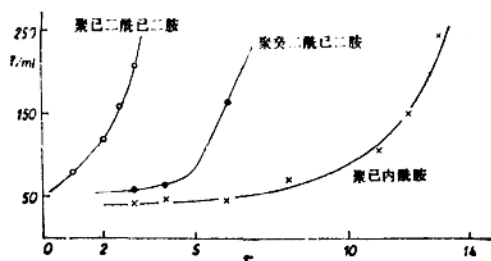


图3 聚己内酰胺、聚己二酰己二胺和聚癸二酰己二胺在氮气流中热氧化以后的凝胶块含量 Z_g 。氧化条件：氮气流，60 米/分，含 O_2 量 50 ± 1 rpm；在 $HCOOH/H_2SO_4$ 中进行温度 $290 \pm 0.5^\circ C$ ；粒子计数器 TuR ZG2； $IS=10$ ， $DS_u=3$ ， $js=2^{-k}$ ，称量 = 0.25 克/分升

超分子结构，“侧序谱”的概念是有帮助的。虽然它也只能当作是一种粗略而非真实结构的模型，但对纤维素纤维可以作出简单明了的估价。特别是采用化学可及性方法所得到的结果（虽然还只是随方法而决定的各种纤维的相对值，并不是可及性的绝对值），有一定的实用意义。

在分子领域内“分布谱”的想法是很普遍的，对共聚物而言，除分子量分布外，所谓化学不均匀性的重要意义日益增加了。当前研究的重点，是发展均聚物分子量分布的合理测定方法，使能系统地应用于工艺过程的控制上，并且把分子的和化学的不均匀性尽可能清楚地分辨开来。要合理解决分子量分布问题，必须在分级以外寻找新方法。最近有人已能对一种阴离子型纤维素衍生物——羧甲基纤维素，通过交流极谱解吸波的评定，按照取代度作出分布谱，看来这一方法对于部分地取代了的阴离子高分子电解质是普遍适用的。关于分子量分级，现在有一系列比较严格的测定分布的连续方法，特别是可以采用凝胶渗透色谱法。但在这方法里聚合物（包括聚酰胺和聚对-苯二甲酸己二酯）必须能溶于强溶剂。约在两年前，有人发展了一种相分离的分级方法。该法是将聚对-苯二甲酸乙二酯溶解于苯酚/四氯乙烷(1:1)中，用正

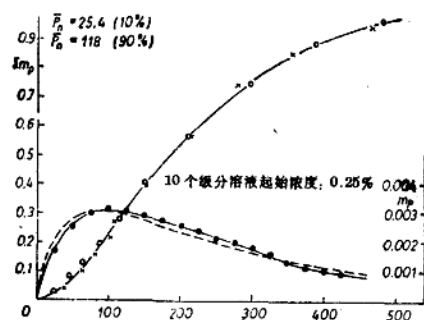


图4 两种聚对-苯二甲酸乙二酯的混合物的分布曲线

庚烷为沉淀剂，通过选择性的合理的工作方法，在平均方差率为 2.2% 时，可以算出用这一方法证实的，Schutz-Flory 分布差异 $< 5\%$ ，还是可以理解的。图 4 为用两种聚酯的标准混合物 (10% $P_n=25$ ，90% $P_n=118$) 的曲线图，证明这一方法的有效性。为了同一目的把聚己内酰胺按照这一体系进行分级，却得到畸变很强烈的曲线。根据粘度法的模型试验发现，在采用沉淀条件下聚酰胺的线性缔合是畸变发生的原因。这种线性缔合可以通过胺基的酰化得到抑止，只须比较低的酰化度就已足够。没有调节剂的聚己内酰胺的后续酰化反应，是在非均相体系中完成的，这时如果采用温和的酰化条件（乙酰化己内酰胺溶解在二甲基甲酰胺或吡啶中）肯定可以不改变分子量的分布。把理论和实验的分布曲线对照一下，可以看出，部分酰化了的聚己内酰胺，在起始浓度为 1.25 克/升时，几乎可以在不发生畸变的情况下进行分级。每组重复测定所需要的时间大约为一周，这对抽查试样的分析工作似乎有代表性。这一方法在选择性和重现性方面，和以前所述的 PET 的分级大致相符 (图 5)。

对鉴定方法的细节作了比较充分的陈述以后，很容易出现一个问题，即各种结构大小的分布谱的测定和评价工作，对于指导聚合物构成过程的研究或者产品取向的研究究竟如何进行反联系。这种反联系，首先在于有

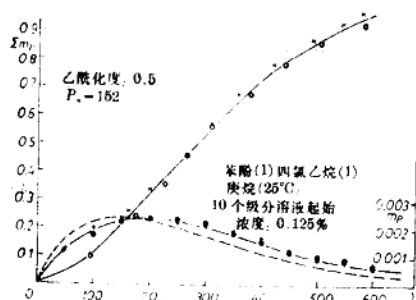


图5 乙酰化聚己内酰胺的分布曲线
(用乙酰己内酰胺在吡啶中进行乙酰化温度100°C)

可能划出一个界限，超过了这界限的不均匀性就会损害工艺过程，根据有关的用途来说，

就会引起产品质量的恶化。对于具有“最广泛意义的结构单元”来讲，要求有“最窄的分布”，但是从经济的原因来讲已经没有代表性，可是在科学上也并不总是有根据的，正象在前面所引用的纤维素再生纤维例子中所表现的不均匀性那样情况，就应该努力求得一个对有关工艺过程或有关应用范围最合适的也是具有代表性的分布宽度。作为在聚合物构成上的一种合理化的辅助手段，这种研究的应用可能性也可以看出一个概貌。

化纤教研组译

译自 Faserforschung und Textiltechnik

No. 10 (1971)

聚丙烯腈纤维的孔结构

— 热处理效应 —

【提要】 在原地经过硫化银作用后的聚丙烯腈纤维的孔隙，是由径向的纹路构成的，这些纹路可以和或者不和各种分布的微孔有联系。径向纹路一般从微叶状或者从表面的缺陷部分开始。孔区的大小、数目以及它们在结构本身的分布形式，通常受到张力和热处理过程的影响。在干燥的热处理中，纤维有疲塌的倾向，同时缩小凹空的尺寸并出现新的为原始试样所有的同性质的沟痕。湿相处理常伴随着纤维的膨胀，如将纤维保持定长，则出现有限的膨胀。结构上引入水分子后整列区产生扭歪，由此而产生的结构重排作用消除了原始的孔隙，但在纤维外缘留下许多细小的微孔。后一种效应可以比作纤维皮层的断裂。

引 言

应用各种测孔方法(气体吸收和脱气,水银测孔术)或其他技术(小角-X射线绕射法)精确地计算纤维物质内部的内表面以及空间的统计分布情况。它们表明孔隙可以从真正的裂缝发展出来,这种裂缝在纤维结构中纵横地展开成微型孔(直径为 $10\text{\AA}$)。测量技术也表明孔隙可以在相互之间以及借一种十分紧密的微孔网和纤维表面沟通。

许多研究者认为,这些微孔是纤维性聚合物的细密区域,它们持有较周围面积为弱的电子密度。人们可以想象这样的空间是活性表面的总腔穴,或者是在高序列区附近的疏松而交叉的聚合物小段。它们的来源很可能是和下面的事实有关,即在纤维的生成过程中,大分子的组合以及聚合物集体的成长,不能发生在总腔穴以外。于是孔区的数目、大小和形式将直接与纺丝过程中的凝固条件有关,或多或少地要因以后的几个工序而发生改变(抽伸—干燥和疲塌)。反过来,熔纺纤维(聚酰胺,聚酯)具有特别坚实的大分子

结构,所有从溶液中成型的纤维,都或多或少地有孔隙的特征。采用上述的各种技术,使我们能够研究这些孔态,然而并不为我们提供这些空隙在纤维结构内部分布的构型情况。

只有从显微镜检查技术,特别是电子显微技术,才允许我们接触这样的问题。无论如何,在研究的领域里,许多重金属,它们是经典组织化学染料中的组成质,都是活性的,在化学上它们和某些所倾向于的位置结合在一起。所以在没有任何特性活力时,“染料”在其中发生扩散和移泳的孔区或扩散径路就难以显示出来。

为了显示这些扩散径路,必须进行一个中间处理,使在这些区域中包含一个指示剂或者一种在“染料”扩散以后才显示出来的物质。这种处理方法,如包藏不饱和亲油性聚合物,一般地会使纤维结构大量膨胀。虽然,通过逆向的应力效应,它们对于纤维原结构可以提供一个良好的说明,但所发生的变形足以引到一个远离最初未膨胀时的孔性状态。

我们所发展出来的方法允许把大部分的

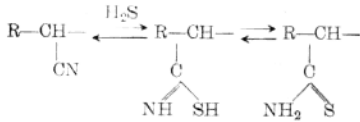
孔隙地带暴露出来, 而没有可察觉的原纤维结构的变形。显示出来的空隙成为试剂在纤维内部扩散的径路。

着色法

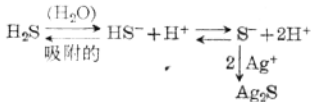
本法用硫化氢将纤维在压力下进行前处理, 再用(0.1N)硝酸银溶液处理着色。该法在许多地方有过记述, 目前则应用于各种纺织纤维及其他孔性材料(陶器, 活性炭, 淀粉)上。

对于聚丙烯腈纤维已做过特别的研究, 在压力下, 对该纤维结构的内部引进 H_2S 。硫的滴定以及用卡斯頓微探术 (Cartaing Microprobe) 的局部化学分析法已经表明, 纤维经 H_2S 处理及洗涤后, 有一定量的 H_2S 被强烈地吸入结构内。

红外光谱法表明有新谱线出现, 这一事实, 也许可以用下列反应生成的硫胺素进行解释:



也很明显, 当用硝酸银着色法发生作用时, 吸附的 H_2S 构成一个固定相, Ag^+ 离子的透入能在原地根据下列反应生成 Ag_2S :



在 $AgNO_3$ 溶液到达的多孔区域时, 可以设想有少量的 S^{2-} 离子发生了作用, $|S^{2-}| |Ag^+|^2$ 反应产物的剩余量低下。由于溶解积—— $P_{Ag_2S} = 3.9 \cdot 10^{-5}$, 在 $15^\circ C$ 的值低下, 公式(1)的平衡就走向右边。

从聚丙烯腈纤维所得的初步数据

现在已经确定所有的聚丙烯腈纤维具有

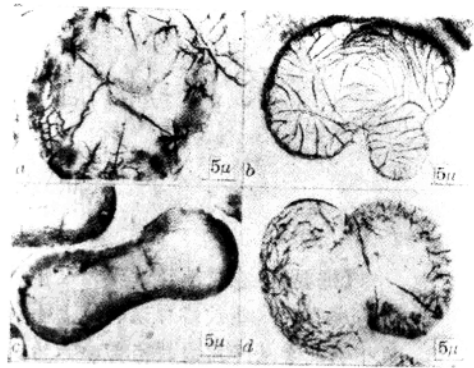


图 1

四种被着色过的聚丙烯腈纤维在原地生成硫化银。所显示的孔隙部分是由从表面微叶区发出的径向纹路构成的, 这些微叶区可以或者不和细密微孔有联系: a, b—两种湿纺纤维; c—干纺纤维: 在纤维的最薄部分, 径向裂缝可以从一端向另一端贯穿纤维; d—复合纤维: 在成型中结合的二种组分显出不同的结构。

介晶态结构, 其中的大分子链是建立在相邻氰基团间的偶极-偶极键上。在完全有序的区域, 大分子有一个交规构型, 或者和等规结构区交替地连接着。曾有许多人研究过孔性结构, 但直到现在为止, 似乎还没有找到要在干燥而疲塌了的聚丙烯腈纤维内能迅速有效地发现空隙的方法。

我们所建议的方法表明了在各种不同成型工艺下得到的工业纤维间是有着重要的孔隙差别(见图1)的。一般地说, 所显示出的孔性区域都是由径向扩散径路组成的。这种径路和细密微孔的边缘分布相联系但也不可能不联系。这种径向纹路透入纤维结构并在其中扩散。这是纤维结构侧序的一种特征。人们可以想象它们并不是与溶剂在纺丝成型过程中从聚合体那里分离出来的情况无关。特别在湿纺的例子中, 似乎在接近表面处, 这些径向纹路在许多地方使纤维皮层和皮下层分裂开来, 也就是在凝固浴与聚合体界面上最初凝固的部分分裂。值得注意的是, 纹路往往是从微小的叶片区开始或可能由于喷丝孔

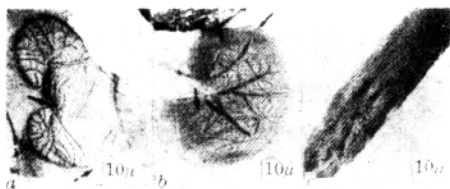


图 2

着色条件的效应: a—标准的用 $0.1N AgNO_3$ 的着色法; 径向纹路在许多地方分裂表面, 其中有一些从一面穿向纤维的另一面(见箭头); b—更为深浓的色迹($N AgNO_3$)产生一种重要的膨胀并且显示出在纤维皮层内部很多的孤立的, 细致的微孔; 值得注意的是在纤维的皮层区的径向纹路不受着色, 然而在纤维核心区域则是着色过的; 由于大量的膨胀, 硫化银在纤维皮层的径向纹路(见箭头)已成为可洗性的; c—相应于纤维(b)的纵向截面, 表示微孔型皮层和纵向跨越的中心沟道。

内缺陷造成的可以目见的斑点表面开始。在这些缝隙之间, 纤维的皮层常常为坚硬而无洞孔的结构。然而更为深浓并使纤维发生相当膨胀的色迹($N AgNO_3$)显现出了在纤维皮层内的大量而孤立的细密微孔(见图2)。



图 3

从不同的纺丝条件下获得的两种工业聚丙烯(a和c); 热稳定性处理(b及d)部分地消灭了最初的孔隙。



图 4

在原始连续干纺丝条上, 着色术所显示的边缘环(a)。在抽伸-切断工序后, 半稳定的纤维呈现出径向纹路但伴随着薄的微孔帽冠(b)。蒸气处理消除了径向纹路, 但在纤维皮层(c)里呈现了切线式纹路。

孔性(特别是分布在孔隙区域内的)在热稳定性处理过程中大量发展(图3)。在工业生产上的各个工序如抽伸-切断的过程中也要发展(图4)。目前还不能对此作出结论。

实 验

为了使上述结果更为丰富起见, 同时控制着色技术的有效性, 在三个不同的大生产湿纺丝束上(称做A.B.C.)进行几种热处理。将处理后的样品在光学及电子显微法以及X-线绕射法分别进行研究。

热处理 将纤维在高压釜内于 $140^{\circ}C$ 时在氮气下或饱和蒸气下处理15分钟。保持两类试样如下: 将纤维束卷在不锈钢框上或者处于松弛状态下保持定长。在高压釜内经受了标准的冷却循环后取出样品。

供显微镜检验用样品的制备法 着色条件如下:

1. 用压力(20公斤/厘米²)将 H_2S 在 $20^{\circ}C$ 下灌入高压釜共18小时;
2. 先用乙醇冲洗而后再用蒸馏水冲洗;
3. 用 $0.1N AgNO_3$ 的水溶液, $20^{\circ}C$ 时在黑暗中进行着色。

着色后, 将纤维束平行放置并移置在(Arabeite-D和4/951 St. Gobain)硬化剂树脂垫床上。用超薄切片机(金钢钻刀)切片。薄片的平均厚度为 $500 \text{ \AA}$ 。供光学显微镜检查时, 垫床是用 Rhodester 1103 L 树脂 Rhone-Poulenc, 切片是用特殊设备(Fibrotome)。

X-线绕射法 对每一个试样计算一个序列比 I , 该法根据 Statton 所建议的用一个绕射图和两个标准试样进行比较: 一个是无定形图, 另一个是100%的结晶图。所选用的“高序态”标本为聚丙烯纤维, 在真空下徐徐加热到 $190^{\circ}C$, 2小时, 无定形标本是未经抽伸而从DMF中纺制的纤维。

将纤维在适当的切片机上进行平均厚度

为 50 微米的截面切片，用粉末法求得 X-线绕射图。

在每一种情况下，计算绕着纤维轴半角 ϕ 的序列区的分散情况以估计大分子的定向。根据赤道弧 (100) 在 X-射线图上的散射半角进行计算。

所有的 X-射线检查，都是在高电解，恒电势，转动阳极，X-射线发生器 (理学 6K α -铜 K α ，用镍滤器生成单色光) 的情况下进行的。

结 果

截长的表面测试工作表明，如果不考虑试样的分散情况，进行干燥处理会引起纤维的收缩 (表 1)。如在松弛材料上进行湿相处理，则会引起大量的膨胀，如纤维保持定长则膨胀是有限的。根据所用纤维类型的不同或多或少地要加剧尺寸的变化。

着色后纤维的测试结果表明，着色的技术并不会引起原纤维结构的过份膨胀。

这些测定工作是根据经典的抽伸-切断-称量技术而对每一试样为 50 微米的截面进行光学-显微摄影。

从显微图 (图 5, 6, 7) 上可十分明显地看出，在氮气下进行热处理并不改变最初的孔性本质。然而，一般地孔区显得较小但为数很多，至少在纤维的边缘区域是如此。这些

表 1 截面在着色后的测定结果

	B 型		C 型
	未着色的表皮 μ^2	着了色的表皮 μ^2	未着色的表皮 μ^2
控制	316 $\pm$ 3.3%	316 $\pm$ 5%	488 $\pm$ 5%
H ₂ O 140°C 松弛	462 $\pm$ 4%	466 $\pm$ 3.5%	454 $\pm$ 7%
H ₂ O 140°C 切断长度	330 $\pm$ 2%	333 $\pm$ 4%	470 $\pm$ 9.5%
N ₂ 140°C 松弛	321 $\pm$ 1.5%	348 $\pm$ 5%	416 $\pm$ 6.4%
N ₂ 140°C 切断长度			411 $\pm$ 6.4%

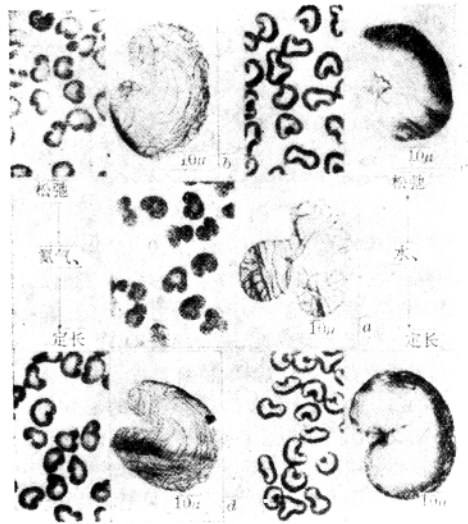


图 5

图示 A 型湿纺聚丙烯纤维 (a) 在潮湿状态下热处理 (c-e) 干燥条件下 (b-d) 或在松弛态下或在定长情况下的一般表现。另一方面，电子显微镜的检查可供细节研究，光-显微图 (c) 的检查扩大了包括大量纤维在内的研究结果。很清楚，干燥处理不会改变孔隙的本质，但孔区在外围分布较薄而为数也较多。如果纤维保持着定长，纤维核心区没有空隙。湿处理消除了孔性，使在纤维表层产生薄层孔隙，在某些例子中伴随着巨大的径向裂痕。在松弛态下处理的纤维可以看出大量的膨胀发生。

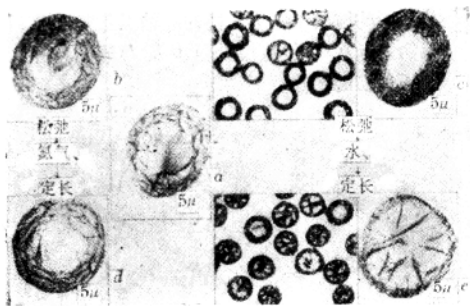


图 6

从 B 型所得的结果是和图 5 所得一样的。人们可以从光学-显微图 (c-e) 上看出，湿处理的样品是不均匀的。在 c 及 e 上的电子显微图和每一样品的多种纤维相当。



图 7

C型。C型的结果和A、B型一样的；a—开始时的纤维；b—干处理纤维（松弛）；c—湿处理纤维（松弛）；d—干处理纤维（定长）；e—湿处理纤维（定长）。

孔区在纤维结构内部的分布似乎是受到干燥处理的变化，特别是当最初的试样有很多到达纤维核心的径向纹路时（A型）是如此。实际上孔隙为数并不太多，偏心地分布在纤维的核心，而在外围则既是较小又是为数较多。这一皮-芯效应如果纤维在定长下处理，或者热处理温度增加（超过160°C）时则更为显著。

另一方面，当热处理在饱和蒸气下进行，最初的孔隙似乎就消失而出现了一种较为细密的孔隙，一般处在纤维的边缘，有时则伴随着粗大的径向存在裂痕。

表2列有用X-线绕射法所得的结果。只有在定长下进行湿处理才能在纤维序列区发生特征性的定向。所有的热处理同样地能够使分子结构的序列比率上升，在松弛态下处

理纤维时，这种上升是和周围环境无关的。在定长下试验的序列比率一般较高。有时在干相（B）而有时则在湿相（A—C）较好。（100）面反射的研究结果表明了选择处理环境的影响更为清楚，差异也更为特征化。

将每种试验情况的，在光反射上标准化强度曲线对 2θ 角在更大的比例上从新作图，则可得代表无定形散射的正确背景线。从反射全角分布中减除无定形背景强度。将每种情况中所得的强度值再作成曲线，就可以确定二分之一最大宽度线，而后根据华伦校正器宽度法进行校正。校正时用石英试样作为空白材料。校正后的二分之一最大 β 值见表2。

我们了解到干燥处理有更为清楚的绕射谱线。在序列区有侧向延展发生。为了获得垂直于（100）面的序列区的尺寸平均值，将二分之一最大线宽度 β 代入希罗（Schrer）晶体尺寸方程式：

$$D_{hke} = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$$

结果见表2。

湿处理对于（100）面反射伴随着相当的宽化度，有时伴有变形（开始出现双线）。这就相当于原纤维结构序列区的自然易位和扭歪以及较小尺寸的序列区的发展。

每次发生谱线宽化时，常常不容易认定这就是由于扭歪现象和小晶群的发展所致，所以我们在表II内列入 D_{100} 值（括弧）作为

表2 X-线绕射法测定结果

	A 型				B 型				C 型			
	序 列 比 率											
	定 向 ϕ	I %	β 100	D 100Å	定 向 ϕ	I %	β 100	D 100Å	定 向 ϕ	I %	β 100	D 100Å
H ₂ O $i \cdot c^{10}$	28°7'±50'	82	1°02	(79)	34°11'±50'	77	0°912	(88)	21°21'±50'	87	0°987	(81)
H ₂ O 松弛	33°26'±50'	79	1°06	(76)	141°31'±50'	77	0°835	(96)	23°32'	79	0°912	(88)
控 制	35°34'±50'	78	0°912	88	38°25'±50'	68	0°76	106	23°32'	70	0°810	99
N ₂ $i \cdot c^{10}$	33°06'±50'	78	0°826	97	41°57'±50'	87	0°76	106	24°12'	78	0°760	106
N ₂ 松弛	33°48'±50'	78	0°936	86	45°54'±50'	75	0°76	106	23°32'	72	0°785	102
H ₂ O 松弛, 逐渐升温到 130°C		81	0°936	86								

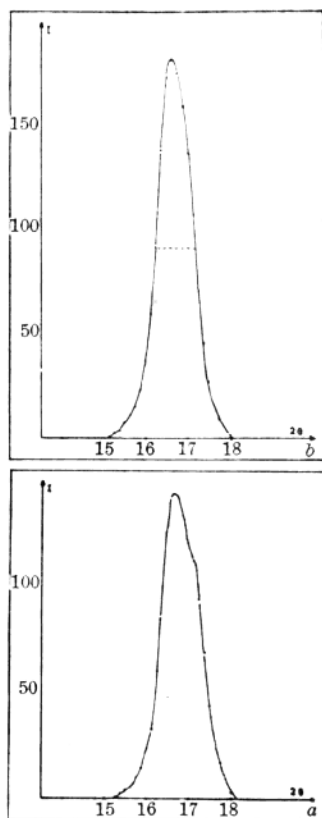


图 8

(100)面反射的X-射线研究: a—在湿态(松弛)热处理后的纤维; b—升温处理使外缘宽化及扭歪消失。强度单位是任意的。

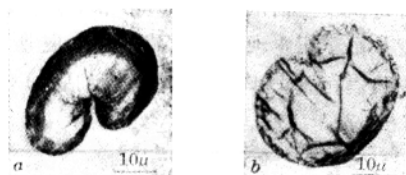


图 9

湿处理了的纤维(A型)在松弛态的电子显微图: a—在升温处理以前, b—在以后。

湿处理样品。这些值就是在谱线宽化度没有出现偏差的假设上计算出来的。另一方面, 如果谱线宽化是由于扭歪现象, 则升温处理必须进行以消灭这种现象或者至少会使它减弱。样品A, 在湿态下经过松弛处理再在烘箱内进行升温处理直到 $130 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 30分

钟, 以后在显微镜下以及用X-线绕射法进行检查。(100)面反射的宽化度发现由于升温处理而下降了, 这样使我们可以相信, 在饱和蒸气处理的过程中, 在原纤维结构内发生的扭歪, 是使谱线宽化的唯一原因。

此外从图9上的显微图可看出, 经过升温处理的纤维重新出现和控制样品(A型)十分接近的形态。

讨 论

考虑到热处理的特殊条件, 人们可以认为起始纤维结构的假平衡状态将被破坏, 整个的结构能够变成更为稳定的构型。

在松弛态下处理过的纤维, 大分子有机会卷起来而在或多或少杂乱的情况下重新分布, 因此这个体系就倾向于一个最小自由能的状态。如果纤维保持在定长状态下, 这种移动将受到限制, 然而将发生在无序区的移动, 会诱导序列区对纤维轴的明显的再定向。这些结构重排作用改变了起始孔隙, 使一些孔隙关闭, 另一些出现。事实上, 人们可以预见到在纤维结构内发生卷曲, 压缩以及其他类型的变化, 同时也有许多孔隙区则坚持了下来。这些剩余孔隙的本质, 尺寸以及分布将根据分子链发展出来的波动情况, 特别是根据它们在结构重排中结合的形式而定。从显微镜与X-线绕射法检查所得结果表明, 这种重排作用在干燥及潮湿状态下是不同的。

在湿态下热处理过的试样, 结构的重排作用似乎和上述的情况相象。在孔隙内以及在微孔区内引入水分子, 能够保持整个结构并防止在热处理过程中发生疲塌。水也起到塑化的作用, 能够使个别的分子链或原纤维结构的的活动更为容易。这些不同的变化的组合, 能够使纤维发生总的回缩, 发生膨胀, 但在保持定长情况下膨胀是有限的。在热处理终了时, 纤维的结构更为均匀, 原有的孔隙将被消灭。较细致的孔隙将坚持在局部地区存

在,限于在一定厚度的环形边缘上。它的效应相当于皮层的断裂。

在湿态下,热处理后的纤维有时发生径向裂痕,伴随着细密孔隙区的事实说明热与水的对抗效应。聚丙烯腈纤维的孔隙测定研究表明,在湿处理中,热使结构上的微隙再关闭,但水则倾向于打开孔隙。

另一方面,从在干态下热处理过的试样所得结果表明,结构的重排作用并不伴随着纤维的明显的回缩,相反却有疲塌的倾向。原纤维和微纤维紧密地压在一起而覆没了孔隙,使序列区发生侧向延展。所以在纤维中心的孔隙区的逐渐消失,是纤维结构十分靠紧的特征。电子显微图表明这类重排作用,

使大量的孔隙区留在纤维的边缘上,但剩余的空腔则较在湿处理后所显示的为厚而长。

值得注意的是,似乎采用连续的干燥及湿态处理而可能随意地从一种结构改变为另一种结构。

最后,显微形态的研究,提高了我们对纤维的微结构状态及隙缝分布的认识,是从X-线绕射法检查结果一致的。从这些初步研究结果设想了一种可在制造纤维时用作结构变化的模型,可以在各个后处理阶段上作为调整条件时的参考。

参考文献略 化纤教研组译

译自《Textile Research Journal》Vol. 41,
No. 10 (1971) 834~840