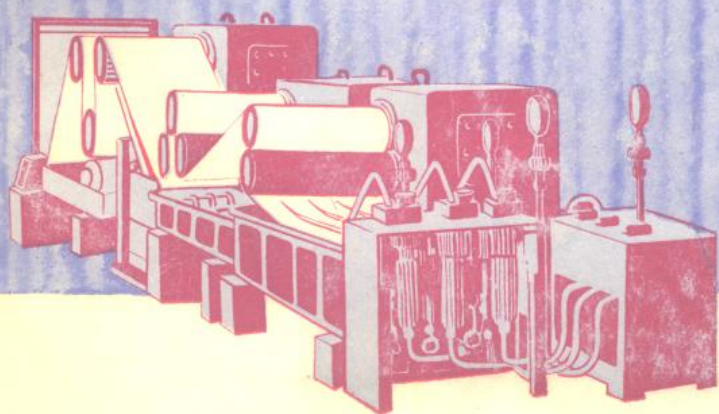


腈纶生产工艺及其原理

上海纺织工学院



上海人民出版社

腈纶生产工艺及其原理

上海纺织工学院

上海人民出版社

内 容 提 要

《腈纶生产工艺及其原理》以硫酸钠一步法腈纶生产工艺为基础,讨论了聚合工艺原理(聚合工艺,聚合及共聚的机理及其动力学),纤维的成形加工原理(纺丝成形、抽伸、干燥、热定型的工艺及其原理),以及腈纶纤维的结构和性能等。同时进行了把专业和一些基础理论以及高分子科学有关内容结合起来的初步尝试,以能培养学员分析问题和解决问题的能力。

本书可作为大专院校化学纤维专业工农兵学员的试用教材,并可供从事化学纤维生产的广大工人和技术人员参考。

腈纶生产工艺及其原理

上海纺织工学院

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印书馆印刷

开本 787×1092 1/16 印张 14.25 字数 332,000
1976年7月第1版 1976年7月第1次印刷

统一书号: 15171·249 定价: 0.85 元

毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

这次无产阶级文化大革命，对于巩固无产阶级专政，防止资本主义复辟，建设社会主义，是完全必要的，是非常及时的。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。这就是马克思主义的认识论，就是辩证唯物论的认识论。

目 录

第一章 腈纶纤维的结构和性能	1
一、腈纶纤维结构的特点	1
(一) 聚丙烯腈大分子链的不规则螺旋构象	1
(二) 腈纶纤维的准晶态结构	3
二、X 光法测定腈纶纤维结构的基本原理	4
(一) 晶面和晶面指数	5
(二) X 光衍射分析中的“反射”方程式	6
(三) 取向腈纶纤维的 X 光衍射图	6
(四) 腈纶纤维高序区含量的测定	8
(五) 腈纶纤维高序区大小的测定	9
(六) 腈纶纤维高序区取向度的测定	9
三、腈纶纤维的机械性能	9
(一) 纤度	9
(二) 强度	11
(三) 断裂延伸	12
(四) 初始模量	12
(五) 负荷延伸性质(轴向应力-应变性质)	13
(六) 回弹性质	15
四、腈纶纤维的物理和化学性质	17
(一) 玻璃化温度和热弹性	17
(二) 吸湿性	17
(三) 染色性	18
(四) 白度和耐热性	20
(五) 耐光性	21
(六) 耐火性	22
(七) 耐化学试剂性	22
(八) 耐溶剂性	24
(九) 耐霉、耐菌和耐蛀性	24
第二章 聚合和原液准备的工艺及设备	26
一、工艺流程概述	26
二、原料的贮存和计量	27
三、聚合工艺	29
四、聚合设备	30
(一) 进料温度控制器	30
(二) 聚合釜	30

五、原液准备的工艺及设备	31
(一) 单体脱除	31
(二) 原液混和	33
(三) 原液脱泡	34
(四) 原液调温	34
(五) 原液过滤	34
六、聚合工段对防火、防爆、防毒的特殊要求	36
第三章 纺丝工艺及设备	38
一、工艺流程概述	38
二、纺丝工艺	38
三、纺丝对原液品质的要求	39
四、纺丝机及其主要附件	41
(一) 纺丝机	41
(二) 纺丝计量泵	42
(三) 喷丝头	43
(四) 烛形过滤器	45
五、纺丝操作	46
六、纺丝中常见故障——绕辊的处理	47
七、纺丝溶液的循环	48
八、提高腈纶纺丝设备生产能力的途径	50
第四章 后处理工艺及设备	52
一、纤维的水洗	52
二、纤维的上油	54
三、纤维的干燥	55
四、纤维的热定型	56
五、纤维的卷曲	57
六、纤维的切断	59
七、纺丝后处理的工艺计算	60
第五章 溶剂回收工艺及设备	63
一、溶剂回收的目的和意义	63
二、溶液的蒸发	63
(一) 外加热式自然循环双效蒸发器的结构和运转操作	63
(二) 薄膜式蒸发器的结构和运转操作	67
(三) 蒸发工序中的故障处理	68
(四) 蒸发计算	69
三、溶剂的净化	70
(一) 硫酸根离子的去除	70
(二) 铁离子的去除	72

四、溶液的萃取	75
(一) 异丙醚萃取硫氰酸的原理	75
(二) 异丙醚萃取硫氰酸的设备和工艺	76
(三) 影响萃取工艺的主要因素	78
(四) 萃取操作注意事项	78
第六章 聚合工艺原理	80
一、自由基型链式聚合反应	80
(一) 聚合反应	80
(二) 自由基、引发剂和阻聚剂	81
(三) 自由基型“链式”聚合反应	85
二、自由基链式聚合反应动力学和工艺条件对丙烯腈聚合的影响	91
(一) 聚合反应动力学分析	92
(二) 各种工艺参数对丙烯腈聚合的影响	103
三、自由基型共聚反应在腈纶生产中的应用	111
(一) 以丙烯腈共聚物生产腈纶纤维的目的	111
(二) 共聚反应动力学和共聚物组成方程式	112
(三) 竞聚率	114
(四) 竞聚率的测定	117
(五) 丙烯腈的三元共聚	119
四、丙烯腈的水相沉淀聚合	121
(一) 水相沉淀聚合过程	122
(二) 各种因素对丙烯腈水相沉淀聚合的影响	123
(三) 水相聚合的抗疤	129
(四) 纺丝原液的制备	130
第七章 纺丝成形工艺原理	133
一、原液的粘弹性质和流变行为	133
(一) 原液的粘性流动和粘度	133
(二) 影响原液粘度的因素	136
(三) 原液粘度在工艺控制中的应用	139
(四) 原液的弹性	141
二、原液细流的形成和发展	142
(一) 原液在喷丝孔道入口处的弹性形变——入口效应	142
(二) 原液在喷丝孔道中的流动弹性形变	142
(三) 细流在喷丝孔口的膨化	143
(四) 细流在引张力作用下的拉细	143
三、原液细流的凝固	145
(一) 原液的凝固临界浓度	145
(二) 原液细流凝固过程中的双扩散	147
(三) 凝固浴对原液细流的凝固能力	150
(四) 凝固浴浓度和温度与凝固能力之间的关系	151

四、原液细流在凝固过程中的抽伸	154
五、原液细流的冻胶化和初生纤维的结构	159
第八章 抽伸工艺原理	163
一、抽伸前的预热浴处理	163
二、链段的运动和抽伸温度	166
(一) 聚丙烯腈大分子的内旋转	166
(二) 聚丙烯腈的玻璃化温度	169
(三) 抽伸温度	170
三、抽伸介质	170
四、抽伸中的松弛过程	172
五、抽伸过程中取向和解取向	175
(一) 高聚物的塑性形变	175
(二) 三种抽伸机理	176
(三) 塑性抽伸的适当条件	177
六、抽伸倍率与纤维结构性质的关系	178
(一) 抽伸倍率对纤维强度和模量的影响	178
(二) 纤维结构单元的取向角和取向因素	179
(三) 抽伸倍率对纤维结构单元取向度的影响	182
(四) 抽伸后纤维形态结构的变化	183
第九章 干燥致密化工艺原理	185
一、干燥致密化后纤维性质的变化	185
二、干燥致密化后纤维结构的变化	186
三、纤维致密化的机理	188
四、干燥致密化工艺条件的讨论	189
五、纤维的上油	192
第十章 热定型工艺原理	200
一、热定型后纤维性质的变化	200
(一) 沸水收缩率	200
(二) 勾强、勾伸和耐磨性	200
(三) 干强、干伸和纤度	201
(四) 染色性能	201
二、热定型后纤维结构的变化	201
(一) 序态的变化	202
(二) 取向的变化	203
三、热定型工艺条件的讨论	205
附 录	209
一、腈纶生产工艺流程	209
二、腈纶生产中常用化工原料的物理-化学性质	212

第一章 腈纶纤维的结构和性能

腈纶(晴纶)是一种合成纤维,是我国聚丙烯腈纤维的商名。纤维的共聚组成中丙烯腈含量 $>85\%$ 的称为聚丙烯腈纤维, $<85\%$ 的则称为变性聚丙烯腈纤维。

腈纶性能优良,用途广泛,原料取自石油裂解产物和副产物,来源十分充沛。因此,腈纶发展速度之快仅次于涤纶,产品质量也不断提高。

“一切产品,不但求数量多,而且求质量好,耐穿耐用。”纤维质量的好坏,不能单从某一指标来看,而要观察其综合性能。一般讲性质与结构是密切相关的,它们是同一事物的两个方面,对纤维内在本质来讲是结构,结构反映到外界来,使我们直接或间接感觉到的就是性质,因而纤维性质的好坏,也就反映了内部结构的情况。“唯物辩证法的宇宙观主张从事物的内部、从一事物对他事物的关系去研究事物的发展,即把事物的发展看做是事物内部的必然的自己的运动,而每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着。”为了提高腈纶纤维的质量,我们必须密切结合纤维的生产工艺和性质,不断地研究纤维的结构,反复通过实践加以检验,从而在本质上解决问题,使腈纶纤维的品质越来越好,以满足广大工农兵的需要。

一、腈纶纤维结构的特点

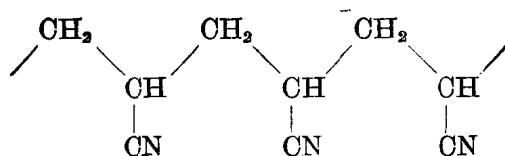
在生产实践中,我们看到腈纶纤维具有一般合成纤维的共性,但又有其自己的特性。例如,腈纶膨体纱的制备方法是在毛条中混入一定比例的高收缩性腈纶(将经过抽伸、干燥和定型的纤维在加热情况下,进行再次抽伸,即所谓二次抽伸,使纤维再次很大幅度地伸长,通过冷却将新的长度暂时固定下来),再通过汽蒸,这部分腈纶就会发生大幅度收缩,将低收缩性的腈纶鼓出,而显现膨体化。腈纶纤维所以能用这样的方法制备膨体纱,是因为它具有其他结晶性纤维所没有的热弹性。涤纶或锦纶纤维,是结晶性的高聚物,不具有热弹性,所以不能用这种方法制备膨体纱。

另外,腈纶由于它的热弹性,耐热性质不及结晶性良好的涤纶或锦纶纤维。但是,我们却可利用它的热弹性,在生产上进行各种方式的热处理,从而改善了它的性质,并扩大了它的应用范围。

既然纤维的性质是与其结构密切相关的,那么腈纶纤维的结构是怎样的呢?这里仅就其结构上的一些特点介绍如下(在以后各章中我们将结合各工序介绍有关腈纶共聚体大分子链的组成、超分子结构和形态结构等方面的情况)。

(一) 聚丙烯腈大分子链的不规则螺旋构象

聚丙烯腈大分子链中,丙烯腈单元的连接方式,通过光谱的分析研究,证实主要是首尾相接。这时,与 $C\equiv N$ 基相连接的碳原子之间,隔着一个 CH_2 基。



上述的大分子链以怎样的构象存在呢？丙烯腈均聚物大分子的主链与聚乙烯大分子链的主链一样，都是由 —C—C— 构成。由于原子排列趋向于稳定在能量较低的状态，聚乙烯主链 —C—C— 之间维持一定键角($109^{\circ}28'$)，通常成为如图 1-1 那样的平面锯齿形，沿分子链轴向重复的碳原子的间距(即所谓等同周期)为 2.54 埃。但是，从聚丙烯腈大分子轴向测出重复碳原子的间距为 2.30 埃，经过进一步的测定和研究(主要是对 X 光衍射图的测定和研究)，知道这个间距所以小于 2.54 埃，并不是因为键长和键角有很大的变化，而是因为聚丙烯腈主链并不是平面锯齿形的，而是螺旋状地分布在空间的立体构象。这个螺旋体的直径为 6 埃，比较伸直。所以一般认为聚丙烯腈大分子具有螺旋棒状的构象。图 1-2 是根据一系列测定数据计算、加工而画出的聚丙烯腈单元晶格。在侧视图(a)中，大分子主链以粗实线表示，围绕轴成螺旋构象，“○”表示强极性的 CN 基，由“螺旋体”侧面向外伸出，主链及侧基的空间位置还可参阅俯视图(b)。

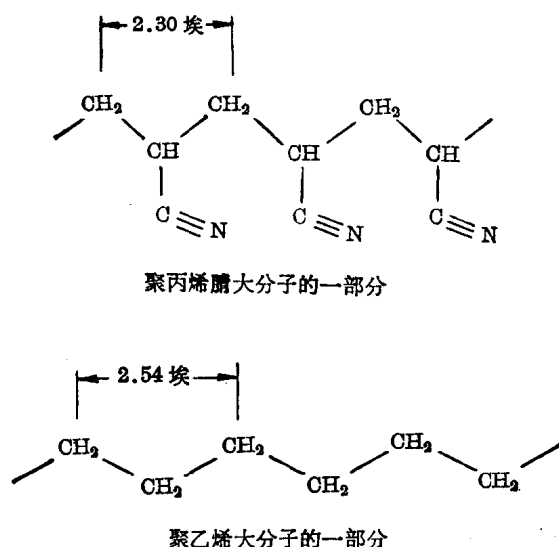


图 1-1 聚丙烯腈及聚乙烯大分子主链的构象

是什么力量使 C—C 键主链由平面锯齿形转变成成为立体的螺旋形呢？我们知道和聚乙烯不同，聚丙烯腈具有体积较大和极性强的侧基——氰基(CN 基)，同一大分子内相邻 CN 基间具有很大的斥力。由图 1-1 可见，如果聚丙烯腈大分子主链为平面锯齿形，则相邻 CN 基间的距离为最近，斥力最大，将处于能量较高的不稳定状态。而螺旋形的构象正可以使 CN 基在空间的分布造成最小的总斥力，因而处于能量较低的稳定状态。

那末，聚丙烯腈大分子的螺旋形构象是不是很有规则的呢？不，不是很有规则的。前已述及，CN 基中碳原子带有正电荷，氮原子带有负电荷。所以把 CN 基称为偶极子。同一大分子上相邻 CN 基之间因极性方向相同而相互排斥。相邻大分子的 CN 基之间因极性方向

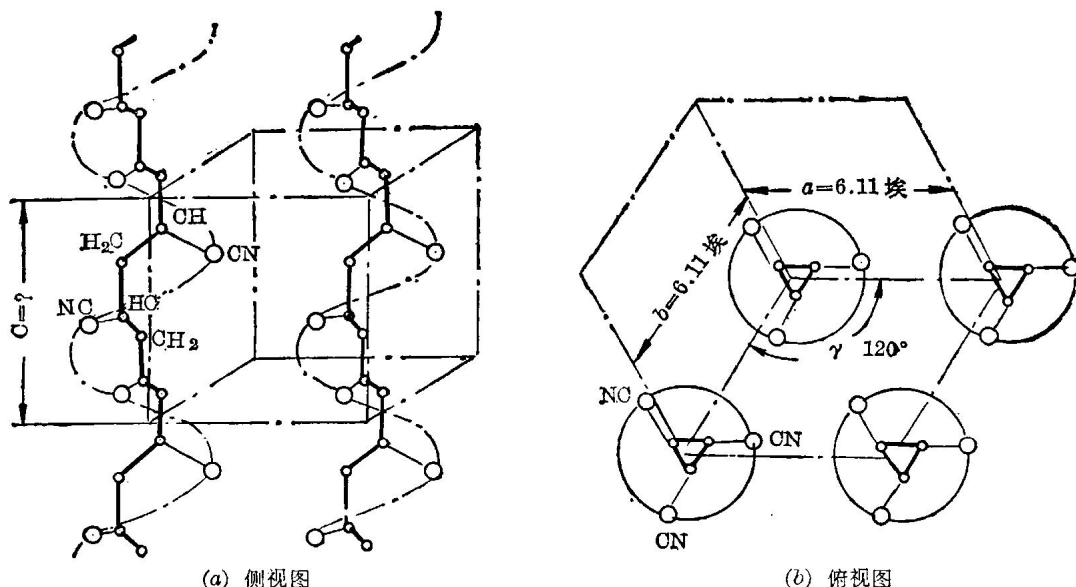


图 1-2 聚丙烯腈的单元晶格

相反而相互吸引(称为偶极子力)。主要由于这种很大的斥力和引力的作用,使大分子的活动受到极大阻碍,大分子主链就不能自由转动成为有规则的螺旋体,而在它的局部发生歪扭和曲折。所以说,聚丙烯腈大分子是一种具有不规则的螺旋棒状构象。当然,当温度升高到一定程度,这种螺旋形分子是可以发生柔曲运动的。

丙烯腈共聚物由于第二、三单体的加入,大分子的侧基有了很大变化,更增加了其结构和构象的不规则性。

聚丙烯腈大分子的这种构象和下面即将讲到的序态是极有关系的,而序态则直接影响纤维的物理机械性质。

(二) 腈纶纤维的准晶态结构

图 1-3 是腈纶纤维的 X 射线衍射图(测定原理见后面)。图中通过中心的水平线称为赤道线,在赤道线上显而易见有强烈的反射弧线,而在纬向(即通过中心的垂线及其附近)则没有明显的反射点(或弧线)。

根据 X 光衍射方法的研究,我们知道,纬向没有反射点表示不存在和纤维轴相垂直的晶面(晶面即等距排列的一组原子层或分子层)。这就是说,沿纤维轴(当大分子取向时,也即大分子纵向),原子的排列是没有规则的,也可称之为大分子纵向原子排列无序。凭这一点就可以说聚丙烯腈纤维不具有真正的结晶结构。

为什么在大分子纵向原子排列无序?这可以和大分子的螺旋构象联系起来,因为这种“螺旋体”歪扭、曲折,并且是没有什么“螺距”的。所以不能堆砌整齐。

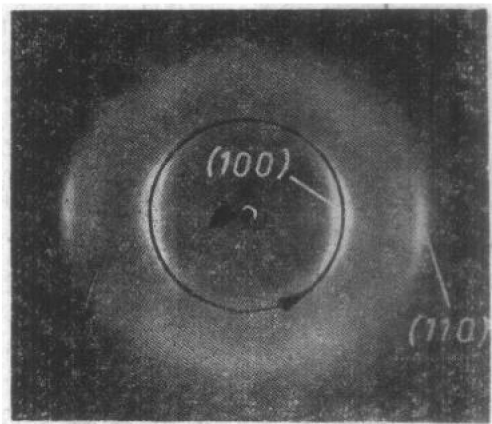


图 1-3 腈纶纤维 X 光衍射图象

根据 X 光衍射方法的研究, 我们知道, 在赤道上有反射点表示纤维内存在有一些晶面(见图1-4), 这些晶面和纤维轴平行, 并沿着垂直于纤维轴的方向等距排列。即沿垂直于大分子链的方向(称为侧向)存在一系列等距排列的原子层或分子层, 这就是说大分子侧向有序。

为什么大分子侧向有序? 可以和大分子的螺旋构象连系起来, 这个“螺旋体”的侧面有极性很强, 相互作用力很大的侧基(CN 基), 侧基间相互作用力的平衡(导致侧向有规则的排列)看来在大分子相互排列中起着主要的作用, 所以造成侧向有序的结构。聚丙烯腈纤维的纵向无序, 侧向有序一般都归因于极性的侧基——CN 基。

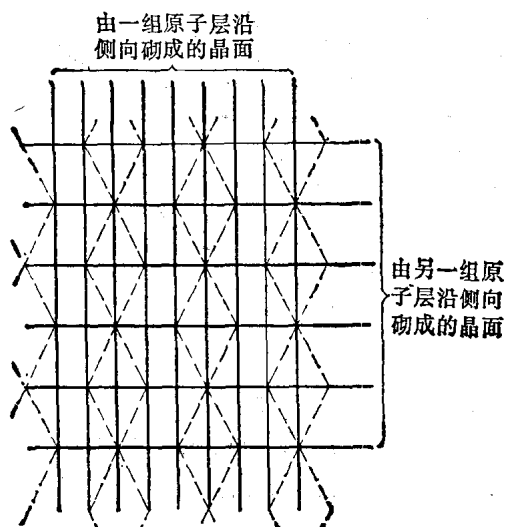


图 1-4 腈纶纤维有序区横截面中侧向堆砌的晶面

从图 1-4 看出: 图面是与纤维轴相垂直的。图中虚线划成的菱形代表单元晶格, 实线表示等距排列的原子层组成的晶面。晶面是平行于纤维轴的。

腈纶纤维由于大分子链结构的特点, 其准晶区的规整程度不很高。但由于高度抽伸, 非晶区的规整程度却又高于一般高聚物的无定形区。它既没有一般概念的无定形部分, 也没有严格说来是结晶的部分。这种聚合物基本是单相, 不存在晶相与非晶相之间的分界面。所以准晶区又称为准晶相高序区, 非晶区则又分为非晶相中序区和非晶相低序区(见后第八章二), 并且高序、中序与低序之间不存在截然的分界面,

而是相互渗透的。对聚丙烯腈纤维讲, 这个“序”是指“侧序”。也可以说, 侧序由高到低, 从原子排列比较整齐到杂乱, 是连续过渡的。侧序程度高低不同的区域在量的方面有一定分布, 称为侧序分布。

现在再回去看图 1-2 中画出的聚丙烯腈单元晶格。晶格的 a 轴、 b 轴的方向都是侧向, 聚丙烯腈是侧向有序的, 这表现在 a 轴 b 轴有一定的长度(都为 6.11 埃)。但是聚丙烯腈是纵向无序的, c 轴的方向是纵向, 为什么 c 轴长度不加以肯定呢? 原来可以得出 c 轴长度的数据来自 X 光衍射图上纬向反射点的位置, 而纬向反射点如前所述是不明显的、模糊的, 它的位置不是那么肯定的。这表明 c 轴的长度实际上可在一定范围内变化, 因而纵向不是有序的。

腈纶纤维具有较高侧序, 但纵向无序, 故称为侧序高聚物(或准晶态高聚物)。这一基本认识对研究纤维的物理机械性能很有价值。由于加工工艺的不同, 引起纤维侧序的高低不同、侧序分布不同以及大分子取向不同……, 将直接在纤维的强力、延伸、屈服点、初始模数等一系列指标上反映出来。此外, 由于准晶态结构不如真正的晶态结构稳定, 这就是腈纶受热表现出热弹性的原因。

二、X 光法测定腈纶纤维结构的基本原理

迄今为止, X 光衍射法(或简称为 X 光法)还是测定纤维结构的最有力的方法之一。它

可提供范围为 0.1~50 埃的有关分子结构的数据; 也可提供有关纤维超分子结构数据, 其范围为 $2\sim 3\times 10^3$ 埃。

(一) 晶面和晶面指数

晶面是指在结晶中按一定规则和方向等距排列的一组分子层或原子层。

由于同一晶体从不同角度可观察到不同的分子层或原子层, 即不同的晶面, 所以不同的晶面就需要有不同的标记。图 1-5 表示了一个结晶的空间点阵被三个平面—— ABC 、 DEF 和 $DE\infty$ 切割, 每一平面可用该点阵的立体坐标轴(X 、 Y 、 Z 轴)被平面切割的截距加以标志。如 ABC 切割三个坐标的截距分别为 $1a$ 、 $2b$ 和 $1c$, DEF 为 $2a$ 、 $4b$ 和 $3c$, $DE\infty$ 则为 $2a$ 、 $4b$ 和 ∞c (见表 1-1)。但是, 在 X 光晶体分析中, 一般不用截距, 而用晶面指数作为标志。什么是晶面指数呢? 以 DEF 组晶面为例, 其截距为 2、4、3, 截距的倒数为 $1/2$ 、 $1/4$ 、 $1/3$, 通分得 $6/12$ 、 $3/12$ 、 $4/12$, 舍去公分母 12, 取分子 6、3、4 并加括号成为 $(6, 3, 4)$, 这就是 DEF 组晶面的晶面指数。依此类推, 则 ABC 和 $DE\infty$ 的晶面指数应为 (212) 和 (210) 。晶面以晶面指数标志有利于测定中的数学运算。

对于平行于 Z 轴的晶面来说, 由于对 Z 轴截距为 ∞ , 相应的指数为 0, 这样的晶面可在 X 、 Y 轴组成的平面坐标上表示出来, 见图 1-6。

图 1-6 表示的是斜方晶格^①在 ab 轴组成的平面上的点阵。聚丙烯腈准晶一般认为是

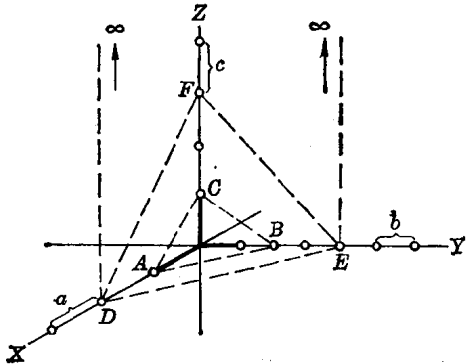


图 1-5 结晶的空间点阵被三个平面切割

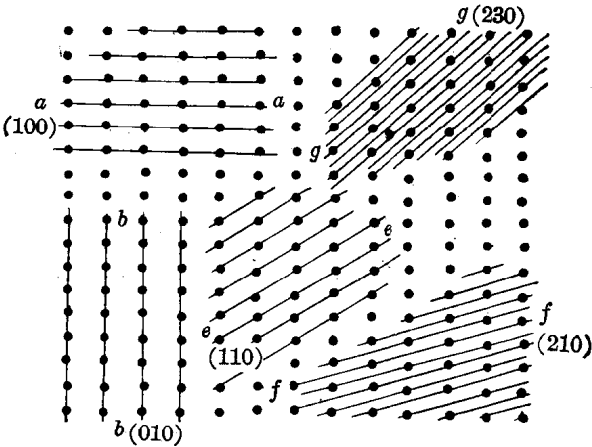


图 1-6 XY 平面坐标上表示的晶面

表 1-1 晶面指数的计算

平 面	截 距	截 距 倒 数	分数通分后 除去公分母	晶 面 指 数
ABC	$1a, 2b, 1c$	$\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{1}$	2、1、2	(212)
DEF	$2a, 4b, 3c$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}$	6、3、4	(634)
$DE\infty$	$2a, 4b, \infty c$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{\infty}$	2、1、0	(210)

① 斜方单元晶格的参量是: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 六方单元晶格的参数是 $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ 。

六方晶格, 在 ab 轴组成的平面上的点阵应如图 1-7 所示, (100) 面和 (110) 面都是和 C 轴即大分子长轴的方向相平行的。对于取向的腈纶纤维讲, (100) 面和 (110) 面则是大体上与纤维轴相平行的。

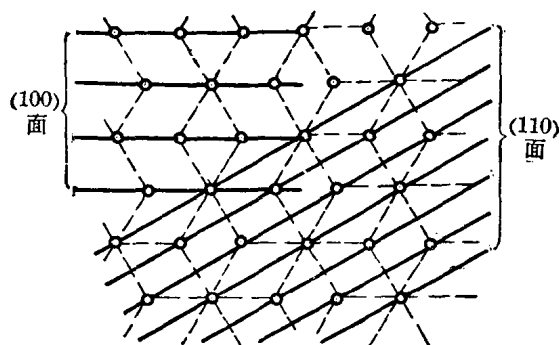


图 1-7 聚丙烯腈准晶中的主要晶面

(二) X 光衍射分析中的“反射”方程式

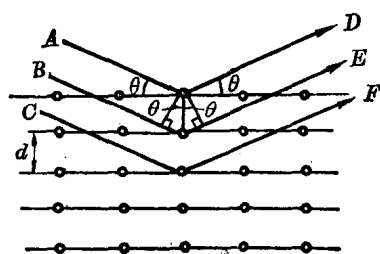


图 1-8 X 光在晶面上的反射

X 光是一种电磁波, 其波长和原子的大小同数量级。这样, 我们就可以把纤维中的结晶区看作是 X 光的衍射光栅。当单色 X 光 A 、 B 、 C 射到纤维结构中微晶的某组晶面上(图 1-8), 它们与该晶面的交角为 θ , 这些射线一部分被第一列质点所“反射”, 一部分则为第二、第三列质点所“反射”……等等。从图中很容易看出, 射线 A 与 B 或 B 与 C 之间光程差都是 $2d \sin \theta$ 。显然, 当光程差为波长的整数倍时, 反射线的强度由于同相位而加强。

此时, 在 DEF 方向便出现一加强的反射点, 其条件由下列“反射”方程式所决定:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

式中: d ——晶面间的距离;

λ ——单色光的波长;

n ——整数。

对一定波长的单色 X 光和一定的某组晶面来说, λ 和 d 都是定值。因此, 反射点只在特定的 θ 角方向发生, 不符合“反射”方程式所要求的其他方向, 便没有反射。测定反射线的 θ 角, 便可以计算 d 值。当然, 晶体中有很多组纵横交错的晶面, 其 d 值也各有不同, 但只要符合“反射”方程式所要求的条件, 都能产生相应的反射点。故晶体的 X 光衍射图象上常呈现出很多有规则排列的点子。图 1-3 便是腈纶的 X 光衍射图象。从这些反射点子的位置和强度, 便可以推算结晶物质的分子构象和晶体结构。

(三) 取向腈纶纤维的 X 光衍射图

对纤维来讲, 所涉及不是单晶, 而是其中含有的大量微晶。纤维经高度取向后, 微晶的 C 轴大致平行于纤维轴。图 1-9(a) 中以小平面 m 和 n 表示微晶中的一组晶面的方向, 它所处的位置与 X 光束正好形成特性入射角 θ , 因而发生了加强的反射。反射的 X 光束和入射的 X 光束的交角为 2θ , 反射光束投向照相底片后, 在上面显现出两个加强的反射点。由

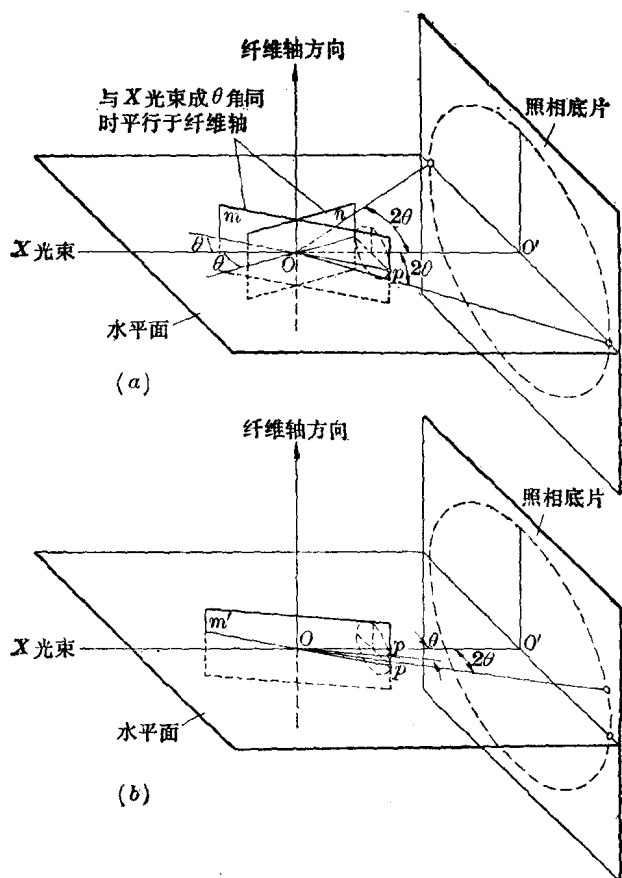


图 1-9 X 光反射的示意图

于入射的 X 光束是水平方向的, 如微晶完全取向, 则这组与 C 轴相平行的晶面是平行于纤维轴的。因此, 反射的 X 光束只能显现在入射 X 光束的同一水平面内, 衍射点只能出现在底片的赤道线(通过中心的水平线)上。

由于聚丙烯腈准晶主要有二组径向晶面^①即(100)面和(110)面能形成较强烈的反射, 它们的晶面间距 d 是不一样的, 因而相应具有二个不相等的特性入射角 θ , 在赤道线上的反射点位置也不同, 故形成四个反射点, 见图 1-3。

图 1-9(a)中, Op 为小平面 m 与水平面的交线。当 Op 和 X 光束维持夹角 θ 不变时, 如以 X 光束 OO' 为轴, 将 Op 旋转一周即成为一个圆锥面, Op 此时成了小平面 m 与圆锥面的切线。若将晶面稍加旋转, 而维持与入射 X 光束的夹角 θ 不变(否则没有反射), 则由图 1-9(b)可见, 代表旋转后的方向的小平面 m' 与圆锥面的切线将偏离水平面, 而相应的晶面反射点也将偏离赤道线。这时该晶面与纤维轴之间的夹角就是以前所说的取向角。事实上, 纤维内含有为数极多的微晶, 这些微晶的径向晶面与纤维轴向的夹角是有一定分布的, 因此取向角应取统计平均值。

我们再来研究没有从优取向的衍射图象。这就是使 X 光束通过粉末晶体所摄得的图象, 即所谓 X 光粉末晶体照相。粉末晶体的晶面方向是随机分布的, 没有从优取向, 相当于

① 径向晶面是平行于微晶体长轴 C 的晶面。

完全不取向纤维中微晶的晶面。已经说过,产生特定反射的条件是晶面和入射 X 光束构成一定的特性入射角 θ 。如果以 θ 为夹角绕入射 X 光束旋转一周,则其轨迹为圆锥面 A (见图 1-10),那么,只要有晶面与这一圆锥面上任一母线平行, X 光就在该晶面上产生加强的反射。由具有特性入射角晶面上所产生的特定反射就组成反射锥面 B。反射 X 光与入射 X 光束面的夹角为 2θ 。反映到接受反射 X 光束的照相底片上,便是一个均匀的圆。

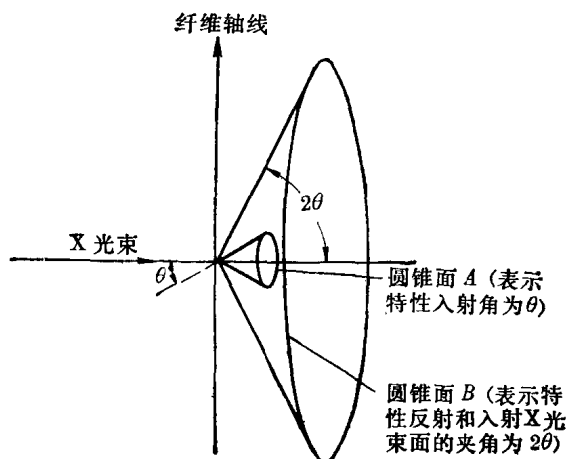


图 1-10 粉末晶体上 X 光的反射

由此可见,可以根据反射点扩大为弧线的弥散程度来判断纤维中微晶的取向度,这也是后面将讲到的计算取向因素 F_x 的基础。

(四) 腈纶纤维高序区含量的测定

图 1-11 为腈纶纤维 X 光衍射图 (图 1-3) 上 (100) 面反射点沿赤道 (径向) 的强度分布曲线 (以微光光度计逐点测定)。相对地表达高序区 (准晶区) 含量的方法大致有三种:

(1) 以径向强度分布曲线的峰值表示
峰值数值越大,则高序区含量越大。因在相同实验条件下,峰值通常决定于试样中高序区在整个试样中的含量。但是这个方法局限性较大,因为峰值的大小显然还和高序区的大小、序态完整程度以及取向度有关。

(2) 以反射点强度 I_R 和背景强度 I_U 表示

在曲线下面画一底线,分别量取 I_R 和 I_U 的高度,比值 $\frac{I_R}{I_U}$ 可以用来比较高序区含量的多少。但和峰值一样, I_R 也受到高序区大小、序态完整程度和取向度的影响。

(3) 以径向强度分布曲线下的面积表示

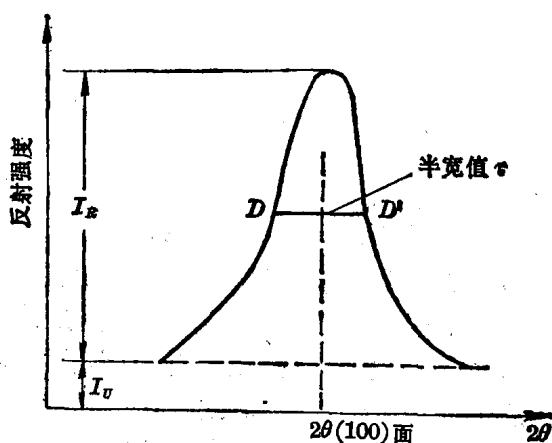


图 1-11 腈纶纤维 X 光衍射的径向强度分布曲线

为了消除上述影响,量取曲线与底线间的面积,即可相对地表示高序区含量;底线以下的面积则表示低序区相对含量。

(五) 腈纶纤维高序区大小的测定

纤维中高序区大小的数据一般地也是通过 X 光衍射径向强度分布曲线而取得的。从图 1-11 上,量取强度峰在 1/2 高度上的峰宽 $D-D'$,这个宽度称之为径向强度分布曲线的半宽值 τ 。该半宽值 τ 越小,则高序区越大。高序区的大小可通过对半宽值 τ 的一系列专门计算而获得。

(六) 腈纶纤维高序区取向度的测定

以图 1-3 X 光衍射照相图上的中心为圆心,并以此点到反射点的距离为半径作圆,沿圆弧各点(即在与赤道线不同的夹角处)测定反射点的光强度,可以得到如图 1-12 所示的位向强度分布曲线。曲线上的强度峰半宽值 ω 可以作为高序区取向度的相对量度。

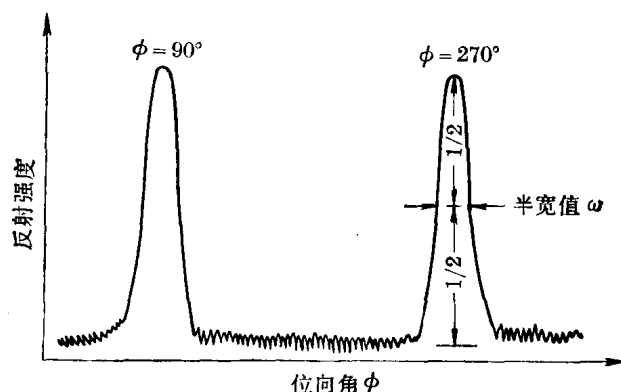


图 1-12 腈纶纤维 X 光衍射位向强度分布曲线

前面说过,为了对比不同方法所测得的取向度,往往引入取向因素 F 这一参数。从腈纶两组径向晶面[例如(100)面和(110)面]的位向强度分布曲线,通过一系列计算,可以正确地计算 X 光法的取向因素 F_x 。为简便计,也可以从半宽值 ω 按下式计算 F_x 的近似值:

$$F_x = 1 - \frac{\omega}{180^\circ}$$

在高序区完全取向时, X 光衍射图上的反射点将变成集中在弧中心的点,这时 $\omega=0$, $F_x=1$; 如果高序区完全不取向,反射点将变成均匀分布的一个圆, $F_x=0$; 对高序区有一定取向的腈纶纤维来说, F_x 值在 0 与 1 之间。

三、腈纶纤维的机械性能

(一) 纤 度

衡量纤维粗细程度的指标称为纤度。和纤维的长度、卷曲度、截面形态等一样,纤度属于纤维几何形状和尺寸的内容,而不属于机械性能的内容。但是,讨论纤维机械性能时需要用到纤度的单位。所以在此先作一介绍。