

化学纤维译丛

合成纤维工艺

第三輯

上海合成纤维研究所編

上海市科学技术編譯館

目 录

超强聚丙烯长絲的制取方法	(1)
含氟纤维	(13)
聚烯烃纤维	(19)
聚氨基甲酸酯弹性纤维	(25)
聚酰胺的稳定剂	(35)
异形截面纤维及其制造法	(39)
醋酯纤维工厂的溶剂回收实例	(45)
論聚酰胺短纤维的卷曲	(49)
合成纤维的差示热分析	(53)
检查喷絲头堵塞的新方法	(60)
纤维成形用的微型设备	(61)
拉伸加拈机及其对化学纤维长絲紗的意义	(63)

超强聚丙烯长絲的制取方法

W. C. Sheehan, T. B. Cole

摘要 本文研究了熔紡的、高等規含量聚丙烯长絲的成形条件对纖維的結構参数及其强力性质的影响,以便确定制取超强聚丙烯长絲的可能性。熔紡的聚丙烯单絲是用5种高等規含量的聚合物(萃取量达94%或以上),在不同的挤出、驟冷、拉伸以及热处理的条件下制得。对試驗纖維的分子量、分子量分布、晶体結構、結晶度、晶子取向及总分子取向(以总拉伸比表示)进行了测定,并对結構参数与纖維强力性质之間的关系进行了討論。所制得的若干試驗纖維,其强力大于12克/袋,其中一种的强力为13克/袋。聚丙烯长絲具有大于13克/袋的强力看来是可以达到的。要制取超强聚丙烯长絲,应采用具有重均分子量約为470000的聚合物,熔紡成次晶結構的未拉伸纖維,而后再將該纖維进行最大的拉伸及热处理。聚丙烯长絲的强力随分子量增加而增加。狹窄的分子量分布是有利的,但对取得高强度來說并非必要,而紡絲后的高倍拉伸却是重要的。纖維能被拉伸的最大量取决于分子量,紡絲过程中所引用的拉伸量,以及拉伸時間和温度(纖維本身的温度)。在适当的挤出及驟冷条件下所得的次晶結構纖維,比具有晶体結構的纖維更易于拉伸,因此在相同的条件下,前者可拉伸得更大。纖維在紡絲过程中拉伸愈大,則其强力愈低。在紡絲过程中进行过拉伸而后再經过拉伸和热处理的纖維,和在紡絲过程中未拉伸而以后再經拉伸及热处理的纖維,其晶子取向与强力性质之間的关系是不相同的。高倍拉伸的纖維具有空腔,但可經适当的热处理而除去,同时也增加了纖維的强力。

引言

聚丙烯纖維的性质取决于其形态結構,而形态結構可用纖維的成形方法及条件来控制。本文系論述熔融紡絲、拉伸以及热处理的各種条件,对試驗聚丙烯单絲的結構参数效应,以及纖維的强力性质与結構参数之間的关系。此外,考虑了影响試驗聚丙烯单絲最大拉伸比的一些因素,以及經受最大拉伸纖維的强力性质,同时也討論了热处理温度对不同拉伸的聚丙烯纖維强力的影响。試驗中所考虑到的結構参数是分子量、分子量分布、結晶度以及取向;所考虑到的强力性质是强力,断裂伸长度以及模数。該試驗单絲是由5种不同分子量的高等規含量聚丙烯,在試驗室熔紡設備及拉伸設備上制得。

原料及方法

聚合物来源

用于研究的5种聚丙烯聚合物,系Pro-fax聚合物,从Hercules Powder公司取得。

聚合物的鉴定

聚合物溶于四氢萘及十氢萘的比粘度(η_{sp})是在135°C,用Cannon-Ubbelohde半微量稀釋粘度計測定,該粘度計的动能校正可以忽略不計,并未进行切变依賴关系的校正。在四氢萘中的特性粘度 $[\eta]_t$,系由 η_{sp}/c 曲线外推至浓度为零时算得,其中 c 是以克/100毫升表示的浓度。溶于十氢萘 $[\eta]_d$ 的特性粘度,系由浓度为0.1克/100毫升时的单点測試以及公式(1)决定,式中 k 的平均值为0.18。

$$\log(\eta_{sp}/c) = \log[\eta]_d + k[\eta]_d c \quad (1)$$

重均分子量 $\bar{M}_w$ 是由Moraglio^[1]及Chiang^[2]所制訂的公式(2)及公式(3)而求得,該式分別为:

$$[\eta]_t = 1.75 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.74} \quad (2)$$

$$[\eta]_d = 1.00 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.98} \quad (3)$$

聚合物中等規聚丙烯的含量,是用萃取法以及两种基于紅外分析的方法进行測定。萃取法^[3]是将聚合物在不发生显著降解的情况下熔紡成单絲,取10克切斷的纖維用350毫升正庚烷在Soxhlet萃取器內萃取48小时,以正庚烷不溶組份作为等規聚合物。

測定等規的紅外方法是根据Luongo^[4]及Brader^[5]的研究,紅外分析的聚丙烯試样經過下列过程而制备,使保証有最大的結晶度。将20克聚合物置

于50×200毫米試管中,在氮气保护下,于270°C油浴中加热3小时,而后再在油浴中緩冷到室温。从試管中取出样品,并用切片機切成30微米厚的試样,試样的紅外分光图是用Perkin-Elmer 21型分光光度計记录,并測定995与974厘米⁻¹以及1160与974厘米⁻¹处的吸收率。按Luongo的方法,以995及974厘米⁻¹处的吸收率,借助已知組成聚合物的等規含量对吸收率所作的比較曲綫,来确定聚合物中的等規聚丙烯百分率,而按Brader的方法,是以1160及974厘米⁻¹处的吸收率来确定。Brader的方法系假定螺旋形的含量 H_1 是等規含量的直接表征,并按公式(4)算得;

$$H_1 = 141.2(A_{1160}/A_{974}) - 49.0 \quad (4)$$

熔体指数值是以熔体指数按ASTM法D1238-57T进行測定,采用温度为230°C,挤出負荷为2160克,以每10分钟挤出的克数作为結果。晶体熔点是用配有偏光裝置的Kofler热台显微鏡測定双折射来确定。

单絲的制备

单絲是借計量泵产生液压,将聚合物通过单絲紡絲头挤出,紡成的纖維用可变速的繞絲盘卷取,經Leesona卷繞裝置繞于筒管上。紡絲后,单絲經過拉伸,在大多数的試例中,拉伸过的絲均受热处理。所采用的挤出、拉伸以及热处理的條件,归納如下。

試驗中采用了两套挤出条件。A法:是将聚合物在280°C加热1.25小时,該温度是Pro-fax聚合物的最高稳定温度^[6]。加热后,聚合物在此温度下,以每分钟0.42毫升的速度,通过10密尔(0.01吋)直径及长径比为2.3的圓孔紡絲头挤出,在挤出或預压加热的过程中,未要求从聚合物中及挤压罐中排除空气。C法:是以轉子油泵将聚合物及挤压罐中的空气抽除,并在真空(5~10毫米汞柱)及235°C的条件下加热0.75小时,这是用作者的試驗設備能挤出該聚合物的最低温度。加热結束时,停止抽吸,将聚合物以每分钟0.14毫升的速度,經過圓孔徑为13.5密尔及长径比为2.3的紡絲头挤出。

上述两种方法所紡出的单絲,在25°C空气中或在10~95°C水浴中驟冷。紡絲孔至水浴面的距离为4吋。驟冷后,用A法挤出的单絲以27.3碼/分的速度卷繞。C法所挤出的单絲,通常是以5.3碼/分的速度卷繞,但为了使在紡絲时聚合物分子鏈取向,有一組試驗采用了10.6、15.9以及90.6碼/分的卷繞速度。

絲紡出后,通常是在2小时內拉伸,拉伸是在實驗室連續拉伸机上进行,經過热甘油浴(50~150°C),浴中浸漬時間为0.6~18.2秒,該時間可通过調節喂入輥速而进行控制。一些試驗纖維是在實驗室連續拉伸机上,于空气中拉伸(冷拉)。其他的一些纖維是在强伸度試驗器(Instron tester)上,以0.5吋/分的拉伸速度进行冷拉。

有一組試驗,纖維是在对流加热箱中进行如下的固定負荷拉伸。將約15根纖維的絲束各端,夹于一只有聚四氟乙烯口的夹子中,一只夹子繫于环架的支杆上,另一只夹子挂有重量,因此每根絲受到的平均张力約为0.17或0.27克/綫。环架放于加热箱中,加热箱的温度,30分钟內升达130~135°C,在此温度下处理1.5小时后,从箱中取出环架,使纖維冷却到室温,并去除重量。

經受冷拉伸或在加热箱中拉伸的纖維不进行热处理;在升温条件下进行机械拉伸的纖維,繞于筒管上,放于加热箱中經受热处理。除了研究热处理效应的試驗外,纖維是在100°C下热处理15分钟。在研究热处理效应的試驗中,纖維是在100°C及160°C处理30分钟。

纖維性质的測定

纖維的紡絲拉伸比、拉伸比、表观拉伸比以及总拉伸比是基于下述定义进行計算的。

紡絲拉伸比是紡絲过程中卷繞速度与挤出速度之比。

拉伸比是拉伸纖維长度与未拉伸纖維长度之比,相当于拉伸纖維綫数与未拉伸纖維綫数之比。

表观拉伸比是拉伸过程中拉伸輥速与喂入輥速之比。

总拉伸比是紡絲拉伸比与拉伸比之乘积。

纖維的重均分子量是由該纖維在十氢萘溶液中的特性粘数算得,与上述用于聚合物試样的方法相同。用于測定的未拉伸絲是在紡絲过程开始(經過預压加热時間后)以及結束时取样,取其平均值。

纖維的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比是以公式(5)計算

$$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 10([\eta]/[\eta]_0)^{1/\alpha} \quad (5)$$

式中 $[\eta]$ 是挤出聚合物在十氢萘中的特性粘数, $[\eta]_0$ 是原来聚合物在十氢萘中的特性粘数,从式(3)得知 α 为0.80。上述公式是根据原来Pro-fax聚合物的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为10^[1],聚合物在挤出前后的数均分子量 $\overline{M}_n$ 相同的假定而导出的。对于数种Pro-fax聚合物的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 近似值,制造厂报道为10,这是根据Davis和Tobias^[8]所报道的,用三乙

基鋁-三氯化鋁作催化劑制成等規聚丙烯的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 平均值, Davis, Tobias 以及 Peterli^[9] 已有報道; 熱降解對等規聚丙烯的 $\overline{M}_n$ 值改變很小。

纖維的紮數, 強力性質是在 70°F, 65% 相對濕度, 分別用 ASTM 法 D1577-60T 及 D204-57T 進行測定。所有的試樣在進行性質測定之前, 均經過至少 24 小時的標準溫度及相對濕度條件下的處理。纖維的紮數用 Vibroscope 振動儀測定, 強力性質是用 TM 型強力試驗器, 調節在 1 吋規定長度, 伸長速率為 5 吋/分, 取 10 次測定的平均值, 作為這些性質的測試值。

聚丙烯纖維的密度用水-甲醇混合液的密度梯度管在 23°C 時測定^[10], 并用密度為 0.8600~0.9500 範圍內的玻璃浮子比較。這些玻璃浮子的密度均為已知, 並在 ±0.0002 克/毫升的精確範圍內。

未拉伸聚丙烯纖維的結晶度是由該纖維的密度利用 Sobue 和 Tabata^[11] 所提出的公式(6)進行計算:

$$1/d = x/d_{cr} + (1-x)/d_{am} \quad (6)$$

式中 d 是纖維的密度, x 是纖維的結晶度, d_{cr} 是 100% 結晶聚合物的密度, 取 0.936^[12], d_{am} 是 100% 無定形聚合物的密度, 取 0.850^[12]。

拉伸及熱處理聚丙烯纖維的相對結晶度是由 E. F. Fullam 公司按照 Weidinger 和 Hermans 的 X 射線衍射法進行測定^[13]。試樣是預制好的, 因而

X 射線能均勻地照射在 3~5 根纖維厚的纖維片上。為要尽可能地減少不必要的背景, 纖維是置於一敞式放樣架上。試驗發現, 試料的數量對試驗結果的影響很小。數種試料經過兩次或兩次以上不同量的試驗, 表現出在結晶度上沒有任何重要的不同。所有試樣中只能測到 110, 040, 及 130 的高峰, 111, 131 及 041 的高峰僅在一種纖維試樣中觀察到。

拉伸聚丙烯纖維的晶子取向, 是以通用電子 XRD 型儀器, 配有銅管、氧化鎳濾器以及 Laue 攝影機所取得的 X 射線衍射圖測得。樣品由 30 根左右的平行纖維集束而成, 其長軸垂直於 X 射線, 與攝影片平行地安放於儀器中, 樣品與攝影機的距離為 5 厘米。X 射線的強度由曝光底片測得, 沿 X 射線圖的最初三個衍射圈強度分布, 是由測微光度計測量, 其底片裝在轉台上, 該分布是以發生高峰最大強度一半時的角寬度表示。X 射線圖的最初三個衍射圈是代表平行於聚丙烯單斜晶 c 軸的面 110, 040, 130。由於纖維經過拉伸, 晶子以 c 軸平行於纖維軸取向, 因此, 最初三個衍射圈的角度愈小, 則衍射圈(或圓弧)愈短, 取向度愈高。

聚合物的性質

供研究用的 5 種聚丙烯聚合物的分子量、等規度、結晶熔點以及熔體指數的數據列於表 1。

表 1 等規聚丙烯的性質

聚合物	分 子 量 $\overline{M}_w$			等 規 含 量 (%)			晶 体 熔 点 范 围 (°C)	熔 体 指 数 (克/10分钟)
	用四氢萘 测定	用十氢萘 测定	提 供 值*	萃取法	紅 外 法			
					Luongo ^[4]	Brader ^[5]		
6323	250000	245000	320000	94	84	74	164~172	9.37
6423	290000	285000	400000	95	81	74	164~171	7.89
6523	305000	305000	450000	96	84	67	164~172	3.58
6623	335000	315000	540000	97	84	71	164~172	2.71
6723	355000	470000	680000	98	77	67	164~171	0.61

* 系製造廠所提供的, 以光散法測得的分子量

表 1 所示, 由聚合物溶於四氫萘的溶液特性粘數算得的聚合物重均分子量是 250000~355000 的範圍, 由聚合物溶於十氫萘的溶液特性粘數計算為 245000~470000 的範圍, 而光散法測得的重均分子量提供值為 320000~680000 的範圍。關於用粘度法及光散法所得到分子量間的不一致原因, 尚不知道。然而用兩種不同粘度的方法所測得的分子量, 除對具有最高分子量的聚合物(聚合物 6723)之外,

都能很好的一致。聚合物 6723 用兩種粘度法所測得平均分子量為 412500, 其偏差約為 14%。

聚合物的熔體指數, 如所預料的, 隨分子量增加而減少, 處於 9.37~0.61 克/10 分鐘的數值範圍。

試驗發現, 用 Luongo 及 Brader 法所測得的聚合物等規含量與用萃取法所測得的不同, 這可從其他研究者的結果預料到。用萃取法所測得數值(94~

98%)中的最高数值,却是用 Brader 法所测得数值(67~74%)中的最低数值。聚合物的熔点大致相同,为164~171°C或172°C。

未对分子量的分布进行测定,但具有高分子量尾端的斜形分子量分布是等规聚丙烯的特征^[9]。如在实验一节中所示,用三乙基铝-三氯化钛催化剂制得的等规聚丙烯聚合物 6323,6423 以及 6523^[7],以 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 求得的分子量分布曲线宽度约为10^[8]。

纤维成形条件对单丝结构的影响

等规聚丙烯单丝的结构取决于其制造过程中的挤出、骤冷、拉伸以及热处理的条件。挤出条件影响到分子量、分子量的分布、结晶度以及取向;骤冷、拉伸以及热处理的条件影响到纤维的结晶度及取向。

Natta、Peraldo 及 Corradini^[15]已描述了一种等规聚丙烯分子组织的三相模型; Wyckoff^[16]证实并引伸了这一发现。该模型系由无定形相、次晶相或拟晶相(quasicrystalline phase)以及结晶相组成。无定形相是不能结晶或取向的,次晶相与结晶相相似,能够取向,但三相序度有些不足以及具有一些与结晶相似的性质。据 Sobue 及 Tabata^[17]报道,认为在次晶结构中,聚合物分子链是平行于纤维轴,呈六角形排列,但能绕自己的轴而旋转。晶相具有很好的不同侧向尺寸以及不同热稳定的有序区。晶胞单元是单斜晶,并如 Natta^[18]报道所示,具有呈螺旋排列的分子类型。

纺丝

用A及C法纺丝,纺丝条件对5种 Pro-fax 聚合物的重均分子量以及分子量分布曲线的宽度($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)影响,如表2所示。该数据表明,当采用挤出法A(280°C非真空)时,聚合物的分子量降低了71~77%;但当采用挤出法C(235°C抽真空)时,只降低了3~16%。每次纺丝过程的开始与结束,所制成纤维的分子量均相同,这表明聚合物的降解是发生在预压加热时期。

热降解使等规聚丙烯的分子量分布狭窄,并且 Davis、Tobias 及 Peterli^[9]已示明,在等规聚丙烯分子量分布曲线中,尾端所代表的高分子量聚合物,在热降解的初阶段即已裂解,并使中等分子量范围的聚合物总量增加。由于挤出法C纺制的 Pro-fax 聚合物,其热降解是轻微的,所以纤维的聚合物分子量分布与原来聚合物近于相同,如 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比值所示,纤维为8.5~9.8,聚合物为10。用A法发生了

表2 挤出条件对聚丙烯分子量及分子量分布宽度的影响

聚合物	挤出法	分子量 $\overline{M}_w$ *		纤维的分子量分布 宽度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ **
		聚合物	纤维	
6323	A	245000	67000	2.5
	C		225000	9.1
6423	A	285000	78000	2.1
6523	A	305000	88000	2.1
6623	A	315000	92000	3.5
	C		305000	9.3
6723	A	470000	110000	2.1
	C		405000	8.5

* 系由聚合物溶于十氢萘的特性粘数算得的分子量,并由单点测试确定

** $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 10 ([\eta]/[\eta]_0)^{1.22}$, 式中 $[\eta]_0$ 是聚合物挤出前的特性粘数; $[\eta]$ 是挤出后的特性粘数

广泛的热降解,每一聚合物的分子量分布均相当大地变狭,如表2所示,用挤出法A制成的纤维,其 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比值介于2.1~3.5,而随遇分布(random distribution)的聚合物,其 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比值为2^[19]。

图1所示为4种代表性的X射线图,该图系对聚合物在不同的挤出及骤冷条件下,所获得未拉伸聚丙烯纤维的观察。根据已经发表的等规聚丙烯X射线图资料,图1中的图A、B、C及D是分别代表完全未取向的次晶结构、部分取向的次晶结构、未取向的晶体结构以及部分取向的晶体结构。图C和D以及大多数晶体结构X射线图,其中相当于111及131/041面的第4、第5衍射圈呈现为一个圈,这是由于二者紧密相靠。晶体结构的第6及第7衍射圈,常常是很微弱的,在未取向的试样中不能观察到。该衍射圈在取向晶体结构的X射线图底片中可以看到,但在正片中表现得微弱。

对取向晶体结构的未拉伸聚丙烯纤维的X射线图查考,总是发觉到晶子的c轴平行于纤维轴。但文献上的报道是^[20,21],在纺丝过程中,假如挤出温度太低以及纤维未能适当的骤冷,就会发生晶子的α轴取向。

试验纤维的X射线图取决于聚合物挤出时的熔体温度和结晶时的骤冷温度,以及纤维的卷绕速度与挤出速度之比(纺丝拉伸比)。例如,当聚合物6723,以280°C纺入50°C水中,纺丝拉伸比为3.1,即得到图A;但若以325°C纺入50°C水中,纺丝拉伸比3.1,就得到图C。然而,当纺丝温度为235°C时,则图A在骤冷处理纤维的水温10°C时得到,而

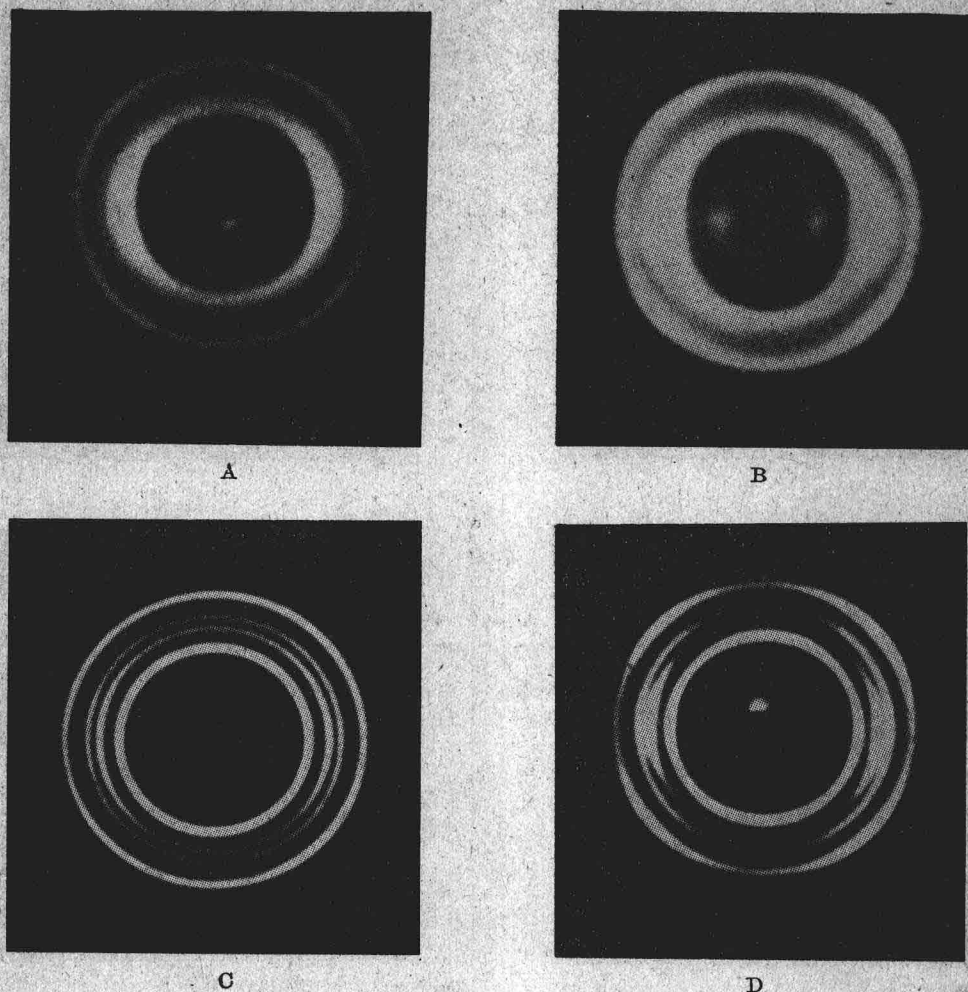


图1 未拉伸聚丙烯纤维的X射线衍射图

A—完全未取向的次晶结构；B—部分取向的次晶结构；C—未取向的晶体结构；D—部分取向的晶体结构

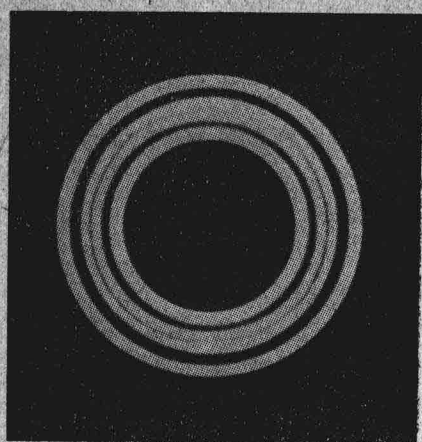
不是在 50°C 时得到。当纤维以纺丝拉伸比3.1纺丝，在空气中骤冷，挤出温度为 280°C 时得到图C，而挤出温度为 235°C 时则得图D。聚合物6723，以 235°C 纺入 90°C 水中，在纺丝拉伸比3.1时，也同样得到图D。以通常取得图A及C的条件所纺得的未拉伸纤维，当纺丝拉伸比大于3时，也可同样得到图B及D。

未拉伸聚丙烯纤维的结晶度，除了与结晶度以及最初的熔融温度有关外，尚取决于聚合物在熔融温度所持续的时间，假如聚合物中的晶区在熔融时未被全部破坏，在冷却时即发生晶核的作用，从而增加了结晶速度。根据文献报道^[20]，聚丙烯聚合物在 220°C 以上加热1小时，即可完全破坏原来的任何晶序，因此上述每种聚合物的原来晶序，可假定在纺丝时完全被破坏。

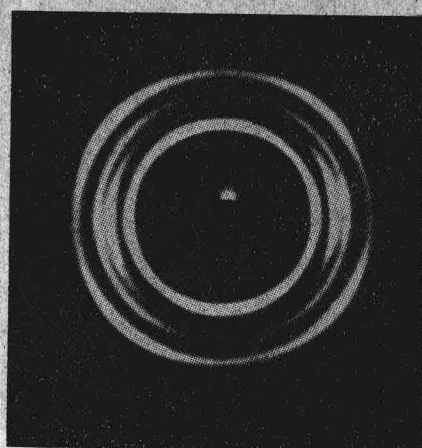
拉伸

拉伸研究包括查考：(1)拉伸时不同晶面的优先取向作用；(2)晶子 c 轴取向程度与总拉伸比之间的关系；(3)拉伸对结晶度的影响。研究用的试验聚丙烯纤维，是由5种Pro-fax聚合物以挤出法A及C，在纺丝拉伸比3.1，水浴骤冷温度 50°C 的条件下制成。未拉伸纤维的结晶度是用密度法测得，其平均值为51%，范围为48~53%。纤维在 135°C 甘油浴中拉伸，喂入辊速为14.8码/分，拉伸后的纤维在 100°C 热处理15分钟。测试是采用热处理过的试样。

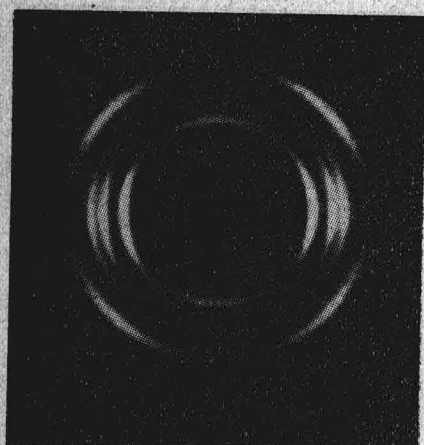
聚合物的分子及晶子，呈纤维轴向的取向因拉伸操作而变。在试验聚丙烯纤维拉伸时，不同侧面晶面的优先取向作用，如图2所示的六幅X射线图，在拉伸初阶段，040面的取向(第2衍射圈)占优势，



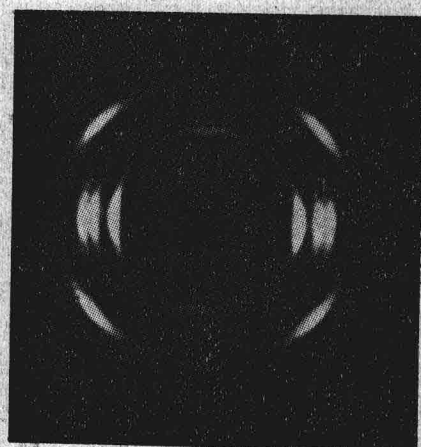
A



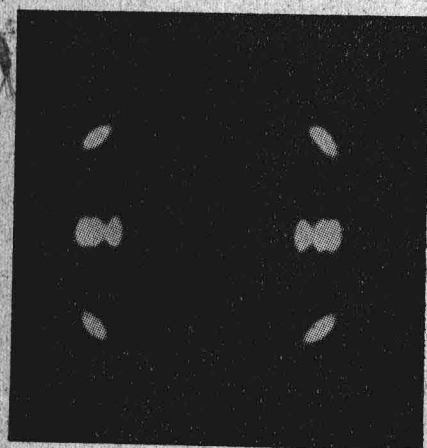
B



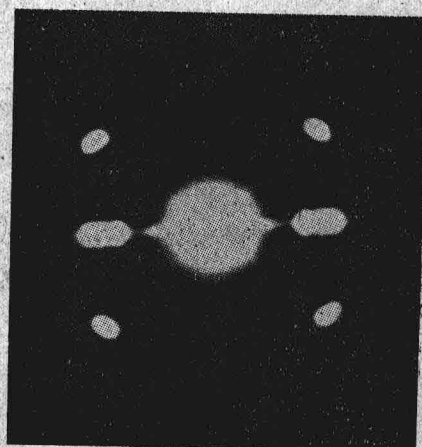
C



D



E



F

图2 不同取向量,经过热处理的聚丙烯纤维X射线衍射图

数字系指近似的总拉伸比:

A—3.1×; B—4.7×; C—5.7×; D—10.4×; E—21.4×; F—24.8×

随后是130面的取向(第3衍射圈),再进一步拉伸时,110及111面(第1及第4衍射圈)开始取向,并立即发生所有面相同地取向。

图3表示不同分子量以及不同起始(拉伸前)晶体结构纤维的晶子 α 轴(110面),沿纤维轴的取向程度与总拉伸比之间的关系。具有部分取向晶体结构的未拉伸纤维拉伸时,晶子的取向速度非常快。次晶结构的纤维较单斜晶体结构的纤维取向更快,这与 Compostella, Coen 及 Bertinotti^[20]的发现一致。图3中的曲线表示,不论未拉伸聚丙烯纤维的晶体结构类型如何(晶体,次晶体),晶子的取向作用如何(未取向或部分取向),以及分子量如何,当总拉伸比约为25时,晶子均能完全取向。

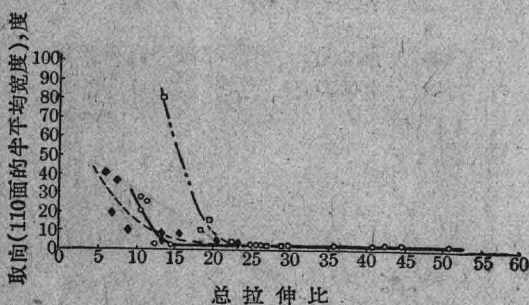


图3 具有不同分子量以及初始晶体结构的聚丙烯纤维,并经过热处理,其晶子取向与拉伸比之间的关系

$\overline{M}_w$ 值范围 (以千表示)	未拉伸纤维的 初始晶体结构
— 67 ~ 110	次晶体,未拉伸
- - - 225 ~ 405	晶体,未拉伸
- · - 225 ~ 405	晶体,部分拉伸

虽然拉伸操作的主要作用是使晶子呈纤维轴向取向,但也使聚丙烯纤维的结晶度降低。如图4所示,经过拉伸及热处理的试验纤维,其结晶度随拉伸

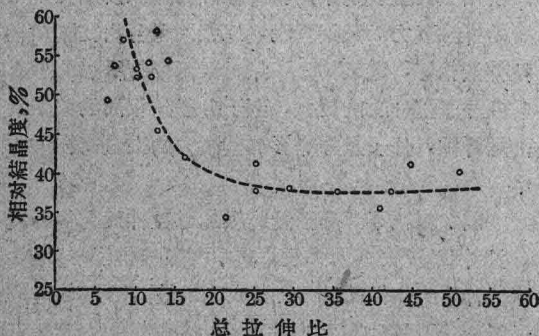


图4 经过热处理的聚丙烯纤维,其相对结晶度与拉伸比之间的关系

增加而减少,直到总拉伸比增至25左右为止,结晶度不再变化。Cappuccio 等^[21]也发现,聚丙烯纤维的结晶度随拉伸量增加而减少,拉伸温度愈高则减少得愈少(65~120°C范围)。但是他们没有研究高拉伸比对聚丙烯纤维结晶度的影响。因此未能观察到结晶度的极限动态。

Sobue 及 Tabata 观察到,在室温到70°C左右的水中拉伸已经完全取向的等规聚丙烯纤维,晶体结构转变成次晶结构。但 Sobue 及 Tabata 未作有关超过70°C拉伸温度时,晶体-次晶的转变说明,而他们研究的拉伸温度已高达150°C,所以认为,他们没有观察到转变。Wyckoff^[16]在等规聚丙烯冷拉伸7到1倍时,也同样地观察到结晶态完全转变成次晶态,此外,他还提及在低拉伸比时,晶体组成部分转变成次晶体组成。热拉等规聚丙烯纤维时所发生的结晶度转变,不仅取决于拉伸的程度,同样取决于能影响次晶体-晶体的转变速度以及结晶速度的拉伸温度及速度。但是即使在热拉伸中,至少在作者进行试验的条件下,拉伸的机械作用,显然是减低结晶度的最重要因素。

热处理

在作者最初的研究中,未经热处理的拉伸纤维发生伸长,因而发生某些结构改变,所以为使拉伸纤维稳定,通常进行100°C热处理15分钟。在热处理过程中无特殊措施防止纤维收缩,仅是施以轻微的张力绕于筒管上。Compostella, Coen 以及 Bertinotti^[20]发现,在热处理拉伸(很好取向的)纤维时,降低了自由高分子链的取向,但是热处理时施予纤维的张力愈高,则其降低得愈少。Wyckoff^[16]报道,在他所研究的各种热处理条件下,热处理高度拉伸的薄膜,不会改变晶子取向,但是,假如晶子取向不完全时,因受等轴的热处理(没有收缩)晶子取向获得显著的改善;而进行原子热处理时(有收缩)并不得到改善。热处理时,可以观察到拉伸纤维的结晶度增加,并且热处理的温度愈高,以及纤维的张力愈低,则增加得愈多^[16,20]。

Wyckoff 并报道,次晶结构变为晶体结构的转变,在70~160°C间循着S形曲线逐步发展,中程点(half-way point)在110°C,大多数的转变发生在100~145°C间。伴随次晶-晶体转变发生晶粒增大,温度愈高,晶粒愈大。小角X射线观察表明,在逐渐升高温度进行热处理时,能使高度拉伸试样中所呈现的空腔逐渐地闭塞,在约145°C时可以看到清晰。

单絲的强力性质与其結構

参数的关系

有关高等规聚丙烯纤维的分子量、分子量分布、总拉伸比(总分子取向)、晶子取向和結晶度对其强力性质的影响表示在图5~10及表3上。以5种Pro-fax 聚合物,用挤出法A和C或两种方法并用来紡制纤维,紡出的纤维在50°C水中驟冷,随后在135°C甘油浴中加以拉伸,喂入軋速率为14.8碼/分。所有的拉伸纤维都在100°C下进行热处理15分钟。

前节表明,聚丙烯試驗纤维用挤出法A紡制,在50°C水中驟冷,其重均分子量在67000~110000間(表2),由于热降解結果,分子量分布較原来的聚合物为窄,并具有未取向的次晶结构。用挤出法C紡制的纤维,在50°C水中驟冷,其重均分子量为225000~405000(表2),基本上具有与原来的聚合物相同的分子量分布,和未取向的晶体結構。由密度測定法所求得的未拉伸纤维的絕對結晶度,其值几乎相等,平均值为51%。所有經拉伸和热处理的纤维具有单斜晶結構,由X射綫分析測得的相对結晶度在34~58%之間变化。拉伸纤维的晶子取向是由高峰最大强度一半时的角宽度值表示之,依赖于纤维的总拉伸比,其值在完全取向(<2°)到很低量(80°)之間变化。

单絲的袋数范围为6.2~185,密度范围为0.8870~0.9092。其强力、断裂伸长和模数范围分别为0.51~9.8克/袋、2015~11%和5~125克/袋。

不同分子量纤维的强力与总拉伸比的关系见图5。每根纤维的强力随总拉伸比的增高而增加,开始增加得較慢,随后变快,最后又变得慢一些。分子量从67000增加到78000时纤维强力随着增高,但对分子量为78000;88000;92000或110000的纤维强力未能看出它們間有显著差异。当它超过110000后,纤维强力又随分子量的增加而增加。

总拉伸比为15的纤维,其强力随分子量而增加,见图6。因为分子量为110000或低于110000的聚丙烯纤维的分子量分布狹窄,其强力可能較相同分子量,而有一般宽分布的等规聚丙烯纤维的强力为高。由于缺乏适当的低分子量聚合物来紡制纤维以进行比較,因此图6上有关沒有热降解挤出法紡制的等规聚丙烯纤维,可能有的强力差异是由强力与分子量間的綫性关系外推至分子量为67000估計而得。

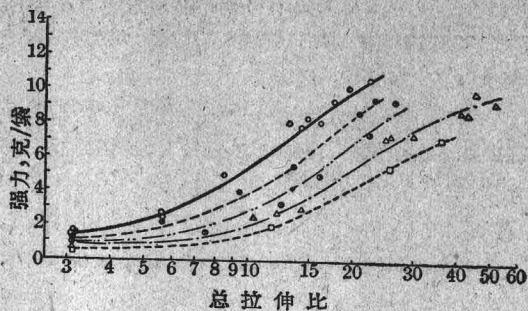


图5 不同分子量聚丙烯纤维强力与拉伸比的关系

	$\overline{M}_w$	挤出法
□	67000	A
△	78000~110000	A
○	225000	C
●	305000	C
○	405000	C

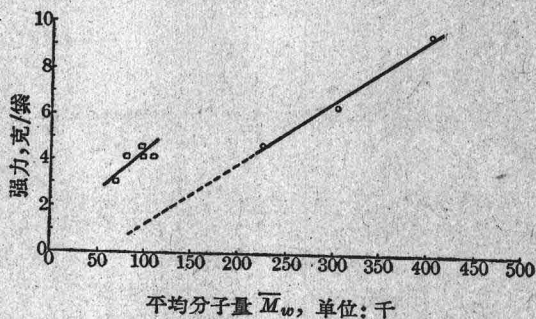


图6 总拉伸比为15的聚丙烯纤维强力与分子量的关系

挤出法	$\overline{M}_w$ 分布
○ C	宽
□ A	窄

在表3中比較了用聚合物6323、6623和6723以挤出法A制成的聚丙烯纤维强力与以挤出法C制成的纤维强力。数据表明,以相同聚合物紡制并且拉伸量相等,則重均分子量对聚丙烯纤维强力的影响較分子量分布的更大,至于分子量相同的等规聚丙烯纤维,分子量分布影响其强力的实验尙在进行中。

图7表明不同分子量纤维的总拉伸比与其断裂伸长、模数及密度的关系。其中明显地指出,纤维在未拉伸前的晶体結構(次晶或单斜晶)与纤维的分子量和分子量分布无关。断裂伸长和模数的对数与总拉伸比的对数間显示有綫性关系,随着总拉伸比的增加,断裂伸长則降低而其模数却增高。几乎所

表3 用相同聚合物以挤出法A和C制成的聚丙烯纤维的强力、分子量和分子量分布

聚 合 物	挤 出 法 A			挤 出 法 C		
	分 子 量 $\overline{M}_w$	分子量分布 $\overline{M}_w / \overline{M}_n^*$	强 力 (克/袋)**	分 子 量 $\overline{M}_w$	分子量分布 $\overline{M}_w / \overline{M}_n^*$	强 力 (克/袋)**
6323	67000	2.5	3.2	225000	9.1	4.8
6623	92000	3.5	3.4	305000	9.3	6.3
6723	110000	2.1	3.5	405000	8.5	8.1

* 见表2注

** 纤维总拉伸为15

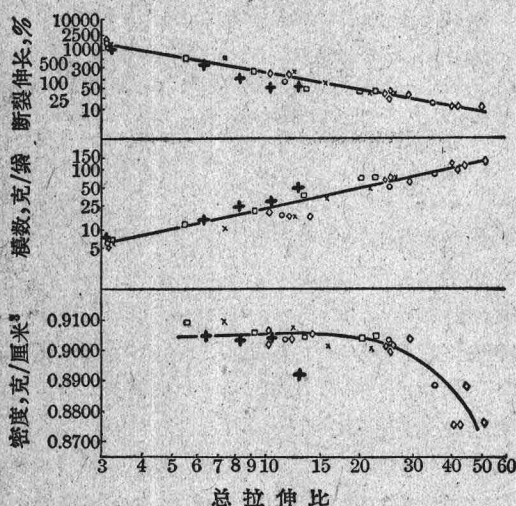


图7 不同分子量的聚丙烯纤维的拉伸比与其断裂伸长、模数及密度的关系

- $\overline{M}_w$
- 67000
 - ◇ 78000~110000
 - × 225000
 - 306000
 - ⊕ 407000

有的合成纤维的密度都随拉伸而增加。但与一般现象相反，作者试验的聚丙烯拉伸纤维的密度在总拉伸高达25倍时仍保持不变，然后即开始急速降低。前已表明(图4)，纤维的拉伸比超过25倍时比低倍时有较低的相对结晶度。此外观察到，纤维在高倍拉伸时有变白现象。Wyckoff^[16]曾经报道过，此变白现象是由于片状空腔在拉伸方向伸长的缘故。因此就将纤维在总拉伸超过25倍时密度降低的原因归之于纤维结晶度的减少，以及空腔的产生。密度随总拉伸比的全部降低量不能仅仅解释为纤维结晶度的降低，因为密度与相对结晶度间无线性关系。

不同分子量的等规聚丙烯纤维强力与模数、断裂伸长的关系见图8。当纤维的强力增加时，它的模

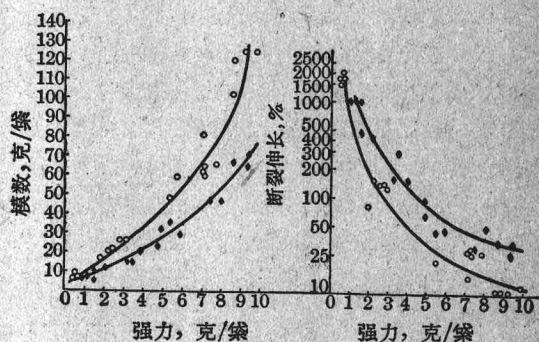


图8 不同分子量的已拉伸、热处理聚丙烯纤维的强力与其模数、断裂伸长的关系

- 分子量为 67000~110000 的纤维
- ◆ 分子量为 225000~405000 的纤维

数也随着增高，而断裂伸长却减低。在一给定强力下，分子量为225000~405000的纤维比分子量为67000~110000的纤维具有较低的模数和较高的断裂伸长。纤维的分子量低于或等于110000时有很高的模数，表示了聚合物的分子量分布愈窄，则聚丙烯纤维的弹性愈好。

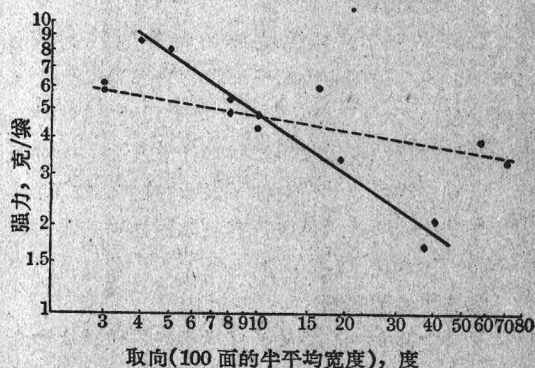


图9 由C法纺制的已拉伸、热处理聚丙烯纤维的强力与其取向的关系

- 未取向的纺出纤维
- - - 取向的纺出纤维

由C法紡制的纖維，其晶子取向的对数与强力的对数間存在綫性关系，其强力随取向而增高的现象，可见图9中的实綫。由A法紡制的纖維强力与取向間的关系，由于沒有足够的数据尙不能建立。如前所述，这些纖維在未拉伸前为未取向次晶結構，而那些用C法紡制的纖維，則为未取向晶体結構。有关图10中已拉伸高等規聚丙烯纖維的强力与相对結晶度的关系表明，相对結晶度从58%左右降至40%左右时强力增加，而当結晶度降至45%左右后，强力就与結晶度无关了。

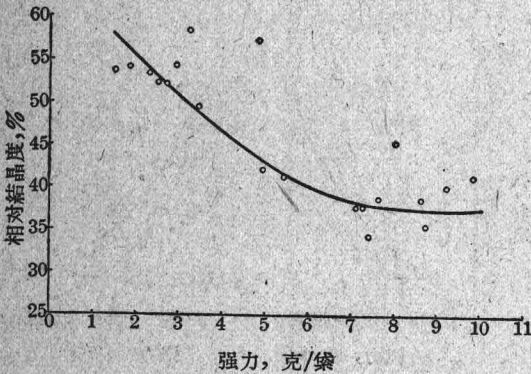


图10 已拉伸、热处理聚丙烯纖維的强力与相对結晶度的关系

最大拉伸比和强力性质

从所得結果看来，很明显，要制得高强力的聚丙烯纖維，需要将纖維拉伸到最高倍数。因此，为了制备高于前述强力（9.8克/袋）的实驗聚丙烯纖維，作了有关纖維的分子量、驟冷条件和拉伸条件对最大拉伸比与拉伸纖維的强力性质影响的研究。

分子量的影响

如图11所示，纖維拉伸所允許的最大倍数（135°C，14.8碼/分）依賴于纖維的分子量以及晶体結構。当纖維的分子量从67000增加到近78000时，最大总拉伸比随着增加，然后当分子量进一步增高时，則开始降低。此外，在所采用的拉伸条件下，具有次晶結構的纖維比那些具有晶体結構的呈现出較大的最大拉伸比。

驟冷条件的影响

为决定具有次晶結構的纖維是否能較晶体結構的纖維多拉伸些（这两种結構的纖維是由聚合物6723以C法挤入10和50°C水中而得），在实驗室的拉伸机上以135°C將纖維（ $\bar{M}_w$ 为405000）拉伸至最高倍数。不管紡出纖維的晶体結構，根据机器速率

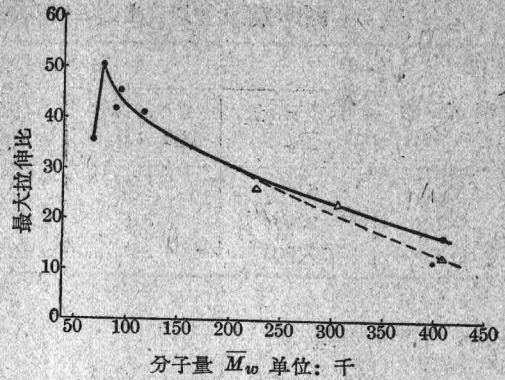


图11 聚丙烯纖維的最大拉伸比与分子量的关系(紡絲拉伸比3.1倍，具有不同的初始晶体結構)

紡出纖維的晶体結構

- 次晶，未取向
- △ 單斜晶，未取向

算得的表观最大拉伸比均为6倍。但根据袋数改变，初始为次晶結構的纖維实际最大拉伸比为6.2，而初始为晶体結構的纖維只有4.8倍。这些結果与早期的发现相符(图11)。然而，在135°C的加热箱內，以不同张力拉伸具有不同結構的紡出纖維，发现它們都能拉伸到相等的最大倍数，但对具有晶体結構的纖維进行拉伸需要作較多的功。例如，为了将晶体結構的纖維拉伸12倍，需力0.27克/袋，而具有次晶結構的纖維拉伸同样倍数只需0.17克/袋。Wyckoff^[16] 根据他的观察也曾报道过，那些经过和未經過預热处理的驟冷薄膜，加以不同量冷拉伸，次晶体的取向較之晶子取向容易些。

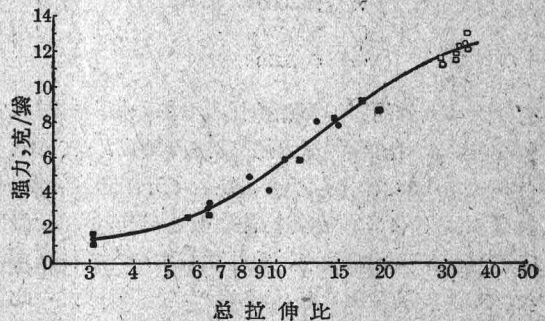


图12 由聚合物6723以C法紡制，在不同温度下驟冷，不同拉伸条件下所得纖維的强力与拉伸比的关系

驟冷温度(°C)		拉伸方法	
■	10	机	械
□	10	加	热箱
●	50	机	械
○	50	加	热箱

由图 12 可见,以上研究制得纤维的强力与未拉伸纤维的晶体结构型式无关。然而,若未拉伸纤维的晶体结构是由纤维在空气中骤冷而得,则此拉伸纤维的强力就不能与初始为次晶结构,拉伸相同倍数的拉伸纤维相比了。纤维在空气中及在 10°C 和 50°C 水中骤冷,拉伸相同时的强力比较示于表 4。在空气中骤冷的拉伸纤维试样测得的强力较低,这是由于纤维在纺丝时有部分取向的缘故。从本文后面所列数据中看来,在纺丝过程中伸长对聚丙烯拉伸纤维的强力是不利的。

表 4 用聚合物 6723, 以挤出法 A 和 C, 在不同的骤冷条件下所制得的聚丙烯纤维的物理性质*

骤冷条件	晶体结构	未拉伸纤维的结晶度(%)	拉伸纤维的强力(克/袋)
挤出法 A			
水浴 50°C	未取向次晶体	44	6.5
空气 20°C	微取向晶体	54	4.8
挤出法 C			
水浴 10°C	未取向次晶体	45	9.5
空气 20°C	微取向晶体	62	5.5

* 由 A 法制得的纤维, 分子量为 110000, 经热拉伸 8 倍, 然后再热处理。由 C 法制得的纤维, 分子量为 405000, 经冷拉伸 5 倍, 未热处理。

拉伸条件的影响

作了有关拉伸温度和时间变化的对具有次晶结构的纺出纤维的最大拉伸比和纤维强力影响的研究。纤维是用聚合物 6723 以 C 法, 在骤冷温度 10°C 和纺丝拉伸比为 3.1 的条件下而制得。在实验室的连续拉伸机上, 纤维在 25°C 空气中或在 50、100 或 135°C 的甘油浴中进行拉伸, 其平均浸渍时间为 0.6~18.2 秒。在以上实验中浸入长度均为 16 吋, 而浸渍时间由变动喂入辊的速率来控制。最大拉伸比是以袋数的减小来求得的, 纤维在不同拉伸条件下拉伸到最大拉伸比时的强力见图 13。

如图 13 所示, 随浸入拉伸浴的时间及浴温的增加, 使纤维温度升高, 纤维的最大总拉伸比也随着增加。纤维温度升高使最大拉伸比增加的原因有两个因素, (1) 纤维温度升高可使纤维在拉伸中增加伸长; (2) 减少了拉伸后的收缩, 这是由于结晶速率的增加稳定了纤维的拉伸状态。图 13 表明, 随着拉伸浴温度以及浴中浸渍时间的增加, 会相当减少未热处理和热处理(100°C, 15 分)试样强力间的差异。所以, 拉伸浴温度或拉伸时间的增加, 显然地发生了

热处理增加的情况。

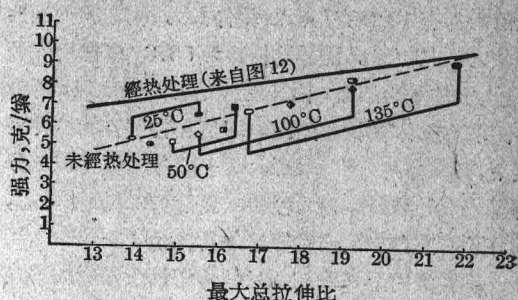


图 13 用聚合物 6723 以 C 法制得的纤维, 其不同拉伸条件对强力的影响 (骤冷温度 10°C)

拉伸温度 (°C)	拉伸时间(秒)		
	0.6	3.7	18.2
25	○	●	●
50	□	■	■
100	◇	◆	◆
135	○	○	○

在以上研究中, 聚丙烯纤维的最高总拉伸比仅为 22。由于观察到纤维的最大拉伸比依赖于拉伸时的温度, 所以设法将纤维束放入加热箱内, 以期获得较高倍数的拉伸。实验结果示于表 5, 其中总拉伸比达到 29~34 倍。强力 and 模数随拉伸比增加而增加, 断裂伸长则降低。在最大总拉伸比为 34 时, 纤维的强力达 13.1 克/袋, 断裂伸长为 18%, 硬挺性模数为 110 克/袋。

表 5 在 130~135°C 加热箱内, 不同拉伸量的聚丙烯纤维的物理性质*

总拉伸比	试样数量**	拉伸纤维的性质			
		袋数	强力(克/袋)	断裂伸长(%)	模数(克/袋)
29	2	20.6	11.5	23	88
32	3	19.1	11.5	24	94
33	2	17.6	12.4	17	106
34	1	18.1	13.1	18	110

* 纤维是用聚合物 6723 以 C 法纺制, 骤冷温度 10°C

** 每个试样有 10 个样品

只要纺丝时将尚处在熔融态的单丝直接拉伸, 看来似乎可能获得比在加热箱更高倍数的拉伸。所以以 C 法挤出的聚合物 6723 在纺丝时拉伸至最大倍数, 纤维的纺丝拉伸比为 56.8。未经热处理的纤维具有低的强力(3.8 克/袋)和硬挺性模数(26 克/袋)及高的断裂伸长(167%), 并考虑到纤维有特别高的拉伸比。例如, 作为比较的纤维, 纺丝后拉伸至

最大程度(图13)其最大拉伸比只有21.7,但是它的强力却有10.2克/縲,断裂伸长为64%和硬挺性模数为64克/縲。紡絲拉伸比为56.8,未热处理的纤维,在紡絲后不久,由X射綫衍射图上发现,纤维有高取向晶体结构。然而,即使在特別高的拉伸倍数下,該晶体并未完全取向;这一现象至少可以部分解释未預計的纤维强力性质。显然,在纤维結晶前,其分子取向会有足够時間来进行松弛。

根据聚丙烯纤维紡絲时拉伸至最大量所获不良性质,测定了不同量紡絲拉伸对拉伸纤维强力的影响。用聚合物6723,以挤出法C,在50°C水中驟冷,以不同卷繞速度,紡得纤维的重均分子量为405000,并具有部分取向晶体结构。表6中給出的数据表示,在总拉伸比为10,15或20时,纤维强力随紡絲时的拉伸(紡絲拉伸)增加而降低。从图9中的直綫可见,与具有取向晶体结构的拉伸纤维比較,未取向晶体结构的拉伸纤维的强力随取向而增加得較快。从这些数据中可指出,紡出纤维的晶态相的差异不仅是它的取向度,有可能如 Compostella^[20] 和 Capuccio^[21] 所观察到的,紡出纤维取向晶体结构的軸向并不是晶子c軸而是α軸平行于纤维軸而取向,虽然由紡出纤维的X射綫衍射图中并不能明显的看出。

表6 在紡絲中不同拉伸量的纤维强力降低率*

紡絲拉伸比	总拉伸比=10		总拉伸比=15		总拉伸比=20	
	强力	强力較控制值降低率	强力	强力較控制值降低率	强力	强力較控制值降低率
	(克/縲)	(%)	(克/縲)	(%)	(克/縲)	(%)
3.1	4.9	控制值	7.7	控制值	9.3	控制值
6.2	2.3	53	3.8	51	4.9	47
9.3	1.9	61	3.0	61	3.9	58

* 纤维是用聚合物6723以挤出法C紡制,在50°C水中驟冷。纤维在135°C甘油浴中拉伸,拉伸纤维經15分钟,100°C热处理。

热处理温度对强力性质的影响

經加热箱內拉伸的由聚合物6723制成的纤维,所以有高强力(表5)是归于它的高拉伸比,因为一些数值点与图11中所示的强力与总拉伸比关系曲綫能很好吻合。然而,因为在加热箱內拉伸的条件,可以增加纤维的結晶度,对增加强度有帮助,故研究

了热处理温度对纤维性质的影响。

由聚合物6723制成的、分子量約为405000,具有未取向次晶结构的纤维,在135°C甘油浴中进行不同程度的拉伸,喂入輥速率为14.8碼/分。并将未拉伸和拉伸纤维在100和160°C加热箱內热处理30分钟,纤维卷繞在管上。有关热处理条件对密度、强力、断裂伸长和模数的影响见图14。用一般的热处理条件(100°C,15分钟),不能使聚丙烯拉伸纤维的性质显著改变。

如图14所示,在100或160°C热处理30分钟,并没有显著改变未拉伸或拉伸纤维的模数。在100°C热处理,未拉伸纤维的密度稍有增加,但拉伸纤维的密度没有改变。然而,在160°C热处理能使未拉伸纤维的密度增加很多,拉伸纤维的密度也有显著增加。不論在100或160°C热处理都能使未拉伸和拉伸纤维的强力增加,断裂伸长降低,且其在两种温度下的改变量都一样。

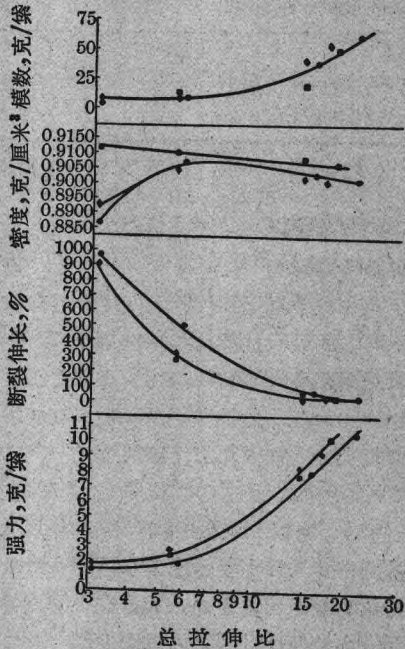


图14 热处理温度对不同量拉伸的聚丙烯纤维物理性质的影响

●未热处理 ◆100°C热处理 ■160°C热处理

根据过去已經討論过的,聚丙烯纤维热处理时,其结构发生变化,試驗纤维經热处理能增加强力,降低伸长,这可能是取向或結晶度的增加或两者兼有的緣故。纤维在160°C热处理时有高密度的事实支持这种論断,但是纤维在100°C热处理下的密度以

(下轉第18页)

含 氟 纤 维

米谷 穰

1. 引 言

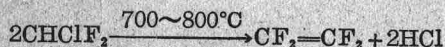
已知氟系树脂制成的纤维有聚四氟乙烯、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、聚三氟氯乙烯、聚偏二氯乙烯等几种。这些纤维各有其特点。本文叙述其中性能最突出、并已广泛使用的聚四氟乙烯纤维(以下简称 PTFE 纤维)。

PTFE 纤维最早由美国杜邦公司在 1954 年制造,其商品名称为“泰氟纶”,因为它有很好的耐腐蚀性、耐热性、电学特性、特异的非粘着性和低的摩擦系数,故最近在各方面开始广泛使用。在日本有大阪金属工业公司以“聚氟纶”纤维出售的产品。

2. 原料的制法

1. 单体的制法

自从 1933 年, Ruff^[1] 将四氟甲烷通过碳弧合成四氟乙烯(以下简称 TFE)以来,到现在已经研究出很多方法。其中在工业上应用最为有利的是以二氟氯甲烷热分解法制取单体。



关于这个反应 Park^[2] 曾进行了某种程度定量的研究。采用白金、银和碳等反应管,以无填充流动方式于 650~800°C 条件下进行热分解而获得了四氟乙烯,并且获得以 C_2F_4 、 C_3F_8 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ 为主的副产品。热分解的实例为:在 700°C 左右和 1 大气压下,当接触时间为 0.3~0.4 秒时,分解率为 25%,TFE 的得率为 90~95%。后来新宫^[3] 发明了一种方法,即在有水蒸汽的共存下进行热分解。此法不但可降低 TFE 的得率,而且将分解率提高至 50% 以上。TFE 的沸点为 -76.3°C,熔点为 -142.5°C,临界温度为 33.3°C,临界压力为 40.2 公斤/厘米²,临界密度为 0.58 克/毫升。是一种无色无臭的气体。

2. 聚合体的制备

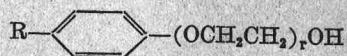
高纯度的 TFE 虽然在低温下也极易聚合,但由于聚合速度大,聚合热亦大(47 千卡/克分子)^[4],所以在大量聚合时必须特别注意聚合热的排除。

自从 1938 年 Plunkett^[5] 发现四氟乙烯在常温下放置后能够聚合以来,关于此种聚合方法曾进行了本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合以及吹入聚合等很多研究。本文仅以 PTFE 纤维的原料——PTFE 分散体的制法作简单的叙述。

四氟乙烯乳液聚合时,由于乙烯系单体在乳化聚合时所用的一般性乳化剂,会显著地抑制或阻碍聚合的进行,所以不能采用,只能用含氟系的乳化剂。

Renfrew^[6] 采用单或双琥珀酸过氧化物作为引发剂,在温度 55~70°C 和压力 3.4~24 磅/吋² 的条件下,使四氟乙烯聚合而得到稀薄的水分散体,但 Benning^[7] 和 Berry^[8,9] 因为采用特殊的含氟乳化剂而得到了高浓度的稳定分散体。

Berry 利用 $\text{B}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{A}$ 型(B 是 H 或 F,而 A 为 COOM , $-\text{OPO}(\text{OM})_2$, $-\text{OSO}_2(\text{OM})$, $-\text{PO}(\text{OM})_2$, $-\text{NR}_2$ 等)的含氟化合物作为乳化剂,又用难溶于水或不溶于水的石蜡作为乳液稳定剂,获得了聚合物浓度为 20~50% 的 PTFE 分散体。即在 93 份水中加入 2 份 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COONH}_4$ 、5 份石蜡(熔点 56~58°C)、0.05 份过硫酸钾,随后放入高压釜中进行振荡,并于温度为 80~85°C、压力为 60 磅/吋² 的条件下使四氟乙烯聚合 3.6 小时,得到的分散体是由直径为 0.05~0.5 微米的微粒组成,长期放置也很稳定。此法得到的分散体用



非离子型活性剂可以将聚合体浓缩到 60%,并能稳定。该分散体粘度为 15~30 厘泊/25°C,聚四氟乙烯分子量约为 300 万。

3. 紡絲法

聚四氟乙烯除熔点高达 327°C 之外,并且熔融

粘度亦非常高,由于缺乏流动性,所以不能采用一般热塑性树脂所适用的熔融纺丝法。又因为没有溶剂,也不能采用溶液法纺丝成形。

因此聚四氟乙烯纤维的制造是采用乳液法^[11,12]、挤压法、切片法(Skiving 法)等特殊的方法。在工业生产上纺细纤维则以乳液纺丝法为佳。

乳液纺丝法在1950~1952年为美国杜邦公司以及Dow化学公司先后发明。杜邦公司在PTFE纺丝时,是将水溶性的基质形成物加入PTFE的分散体中制成纺丝原液,将其从喷丝头压入凝固浴中,在形成丝状之后,经加热拉伸而得到纤维。例如用60%PTFE和含有10%烷基芳香基聚醚醇的水液分散体作为原料,再将含有7%纤维素和6%苛性钠的粘胶溶液,制成含40%PTFE和2.3%纤维素的纺丝原液,将原液过滤后,在20°C的温度下,从孔径为0.005吋和孔数为60孔的喷丝头纺入由10%的硫酸、16%硫酸钠及10%硫酸锌所组成的凝固浴中。纺出的丝通过43吋的凝固浴后,在79°C的循环水浴中进行洗涤。纺丝速度为每分钟20碼。该丝束卷绕到直径为8吋,温度为190°C的滚筒上进行干燥,随后在直径为23吋,温度为389°C的滚筒上绕4圈,这时加热9秒钟,以除去纤维素,使聚四氟乙烯连续起来。拉伸7倍的、由60根单丝所构成的PTFE纱线为375紫,其强度为1.4克/紫。

图1所示为拉伸温度与最高拉伸倍数的关系。

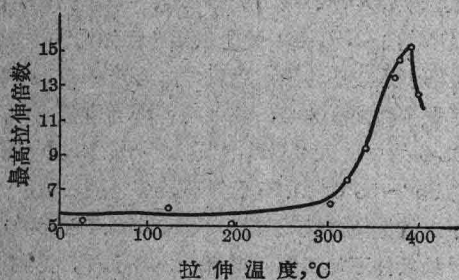


图1 拉伸温度与最高拉伸倍数的关系

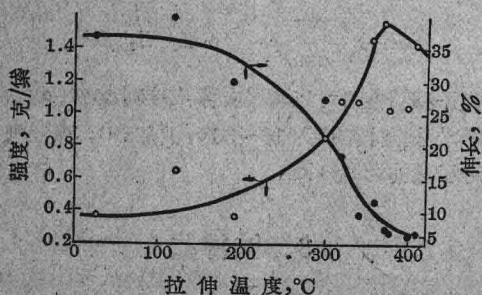


图2 拉伸温度与强伸度的关系

图2是拉伸温度与强度、伸长度之间的关系(采用的试样是低于最高拉伸倍数2倍的拉伸丝)。

由图可知,在PTFE结晶熔点以上进行拉伸时,才能得到强度高且具有商品价值的纤维。

4. 性能

PTFE纤维具有圆形的截面,呈茶色或白色。由于分子结构为 $-(CF_2-CF_2)_n-$ 的缘故,它除了具有PTFE的原有特征之外(即耐热性、耐腐蚀性、非粘着性、摩擦系数低、电气特性优于所有合成树脂),如果在纤维的拉伸过程中,使其分子整列度增大,结晶度也提高,则纤维的机械性能,特别是强度、杨氏模数、耐蠕变性等可超于一般PTFE模塑品数倍。图3为“聚氟纶”纤维的X射线衍射图。

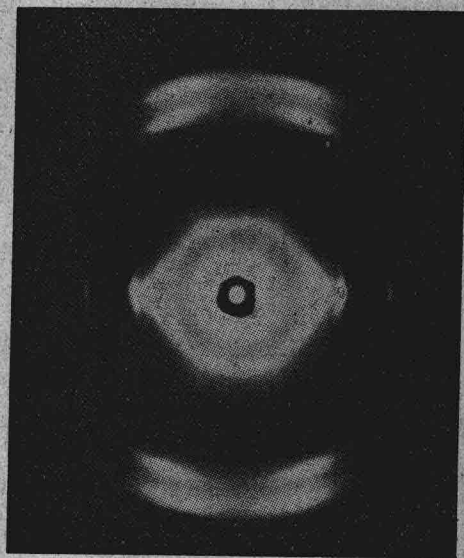


图3

这种纤维在一般设备上很容易织造、编织、洗涤、整理。若采用特殊技术及具有良好热稳定性的分散染料等,能进行染色。

1. 物理性能

PTFE纤维的比重为2.3,比一般PTFE模塑品的比重(2.15~2.20)为大,它几乎百分之百结晶化。

PTFE在327°C、30°C、22°C时有三个一级转变点;在130°C及-100°C时有两个二级转变点。40~128°C时其膨胀系数为 $3.9 \times 10^{-6}/^{\circ}C$,当128~200°C时膨胀系数大至 $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 。但是PTFE的C-F键结合力很强,主链上碳、氟原子间嵌得很

紧密,所以在 $-196\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内連續使用时不发生任何变质。图4所示为因温度变化而引起的强度变化,图5所示为因温度变化而引起的热收缩率变化。

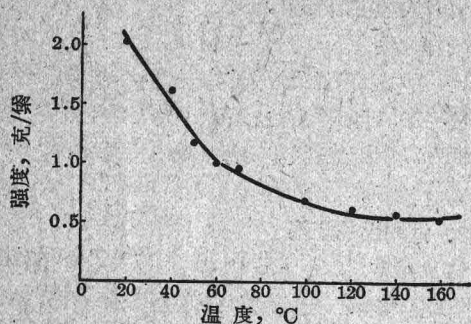


图4 温度引起的强度变化

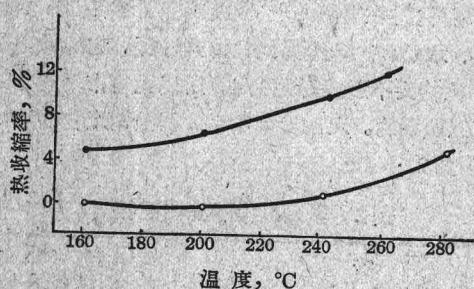


图5 温度引起的热收缩率变化

○ 热处理纤维 ● 未经热处理纤维

因PTFE分子间的力较其他物质分子间的力显著为低,PTFE分子间的相互充实性很好,故具有特殊的非粘着性(后面所叙述的特殊摩擦系数也同样是这个道理)。象丝饼等粘着物也不会粘着,这是PTFE的最大特征。

聚四氟乙烯纤维耐气候性也很优良。在佛罗利达州作户外暴露15年并没有什么变化,而且吸湿性小到0.00%。

2. 机械性能

表1所示为PTFE纤维的强度、伸长度、结节强度、杨氏模数、蠕变极限与一般模塑品性能的比较。

表1表明,PTFE纤维的强度以及杨氏模数比一般模塑品好十几倍,其蠕变极限大约高达30倍,从而证明它有优良的机械性能。一般模塑品具有冷态易流动的缺点,但PTFE纤维在这方面则大大改善。

摩擦性能方面,其特征是在较大的温度及负荷作用的范围内,摩擦系数很低。

图6所示为在采用PTFE纤维的布制成汽车

表1

项目	单位	PTFE纤维	PTFE模塑品
纤度	袋	5	—
强度	公斤/毫米 ²	31.8(2.0)	1.8~2.7
伸长度	%	45	200~300
结节强度	公斤/毫米 ² (克/袋)	30.2(1.9)	—
杨氏模数	公斤/毫米 ²	700	42
蠕变极限	公斤/毫米 ²	42	1.4

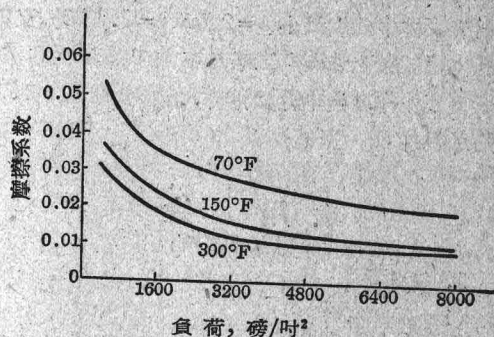


图6 PTFE所制轴承之负荷、温度与摩擦系数的关系

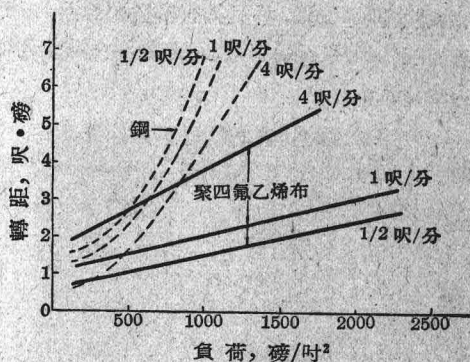


图7 负荷、表面温度和转矩的关系

用悬吊式接头轴承的情况下,其负荷、温度以及摩擦系数之间的关系。在较大的温度及负荷范围内,PTFE纤维的摩擦系数为0.01~0.05(如果表面速度大,摩擦系数将增大)。到目前为止,它是已知纤维中摩擦系数最低的一种。图7所示为充分给油的球窝接头轴承和无润滑的PTFE布轴承的负荷、表面速度与转矩的关系。在低速度、高负荷情况下,聚四氟乙烯的布轴承的摩擦系数比加油的金属轴承显著为低。

3. 化学性能

因为C—F键强力的结合,并且主链碳原子与氟原子嵌得很紧密,所以PTFE在极大的温度范围内,不受一切强酸、强碱以及溶剂的侵蚀。它不能被醋