

阳离子可染涤纶在高速纺条件下的结构与性能

中国纺织大学 穆淑华 杨庆 叶岁生 朱晔

摘 要

本文先从热性能的角度,用DSC以及TGA方法分析比较了阳离子可染涤纶(CDPET)切片的结晶性能以及热稳定性能。然后用密度梯度法、声速法、S-S曲线、DSC、DDV等方法对高速卷绕条件下的CDPET纤维进行了研究,得出了纺速对CDPET卷绕丝的影响规律,并对卷绕丝和DT丝的结构性质作了比较。另外,本文还将CDPET与PET高速纺作了比较,从理论上解释了两者的差异,为CDPET的生产和工艺控制提供了有益的参考。

前 言

阳离子可染涤纶(CDPET)在国内外的研究较为广泛,但是对其在高速纺丝条件下结构性能的研究很少见诸报导。CDPET的高速化可以大大提高生产能力,并能适应于仿毛、仿丝绸等各种差别化纤维的应用开发。本文论述了CDPET的热性能和结晶性能以及在高速卷绕条件下CDPET纤维的结晶、取向、热收缩、力学性能、动态粘弹特性和取向诱导结晶效应等。对CDPET的高速化具有指导意义。

1985/12/17

实 验

一、原料热性能的分析

1. 原料: 阳离子可染涤纶切片(四组分常压可染CDPET);

熔点 $245 \sim 250^{\circ}\text{C}$; 特性粘度: $0.55 \sim 0.60$;

上海石化研究院生产

2 测试方法:

(1) 差示扫描量热法(DSC):

仪器: 美国 DuPont-1092 DSC 分析仪

条件: 先以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 300°C , 再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率等速降温, 得到降温曲线。

(2) 热重分析法(TGA):

仪器: 美国 DuPont-1092 DSC 分析仪

条件: 升温速率分别为 5 、 7.5 、 10 、 $12.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 起始温度 300°C , 终止温度 540°C 。得到热失重曲线再经微机处理后, 得到 $\lg$ 加热速率 $\sim 1/T$ 的关系图。根据公式(1)计算热解活化能。

$$E = -\frac{R}{b} \left\{ \frac{a \lg \beta}{\frac{1}{\alpha(T)}} \right\} \quad (1)$$

二、高速纺丝

1. 样品制备:

将CDPET切片进行干燥后, 在不同纺速下进行纺丝得到不同纺速的卷绕丝。并对 $3000\text{m}/\text{min}$ 的卷绕丝进行后拉伸得到DT丝以作比较。样品编号如下:

样品号	1	2	3	4	5	6*
纺速m/min	2600	2800	3000	3100	3500	3000

* 6号样品为DT丝，拉伸倍数为1.6~1.7倍，热板温度为180°C，热盘温度为80°C。

2 测试方法:

(1) 密度:

仪器: 国产MD-01 密度梯度法密度测定仪

条件: 在30°C±0.1°C的二甲苯——四氯化碳密度梯度管中进行测定。

(2) X 光法测结晶度:

仪器: “Rigaku Geigerflex” X衍射仪

条件: 将样品纤维剪成粉末，反射法测其衍射曲线。电压: 40kV; 电流: 15mA; 扫描速度: 4°/min; 扫描范围: 8~36°。

(3) 声速取向和模量

仪器: 国产SOM-II型声速仪

条件: 测定长度40cm、20cm; 显示时间T40、T20;

延迟时间 $\Delta\tau = 2T20 - T40$ (μs)

$$\text{声速值 } C = \frac{L \times 10^{-6}}{(T_L - \Delta\tau) \times 10^{-6}} \text{ (km/s)}$$

式中L为试样测试长度(cm); T_L 为计数管显示的读数(μs); 声速取向因子 $f_s = 1 - C_u^2 / C^2$ (C_u ——试样无规取向声速值)。

(4) 拉伸性能:

仪器：国产YG-001型单纤维强力仪

条件：满量程20g，下降速度60mm/min

(5) 滞水收缩率：

条件：将测得长度为 L_0 的纤维用纱布包好，放入100℃的沸水中，在沸腾状态下煮30min，平衡24小时后测出其长度为 L 。沸水收缩率为：

$$S = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100\%$$

(6) DSC：

仪器：美国DuPont-1092DSC分析仪

条件：升温速率20℃/min，同时以氮气保护

(7) DDV：

仪器：美国TMI公司的DDV-II-EA型动态粘弹谱仪

条件：升温速率2℃/min，频率为11Hz

结果与讨论

一、原料热性能分析

1. CDPET 切片与 PET 切片 DSC 特征分析比较

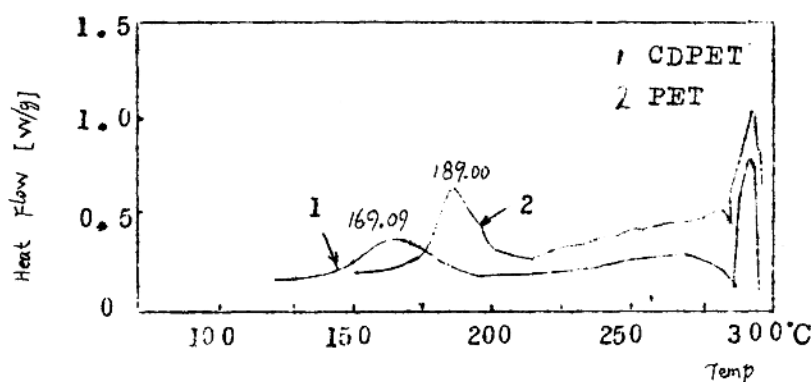
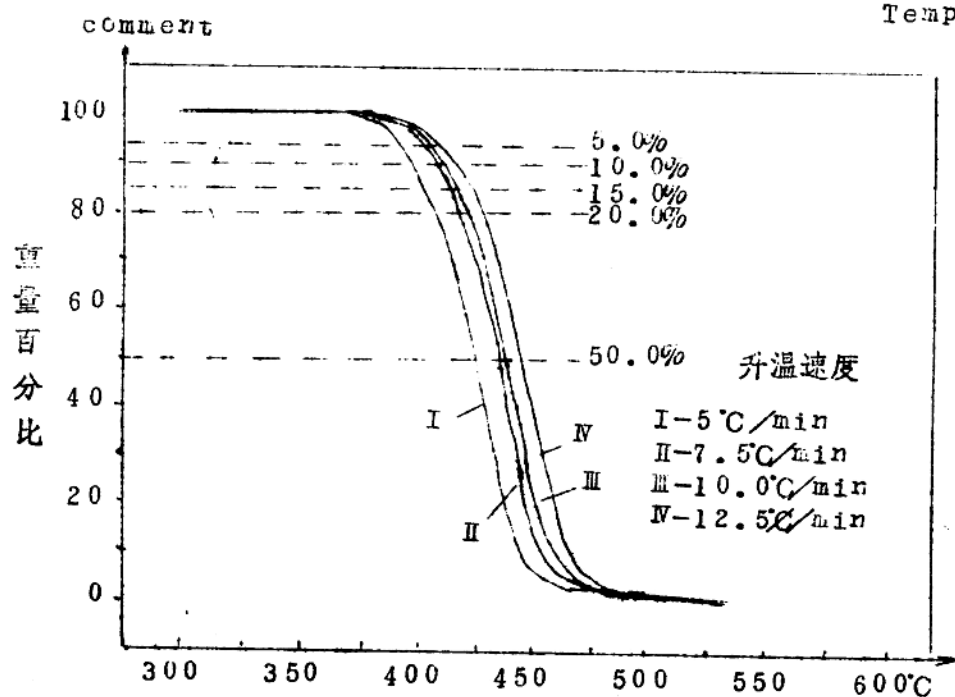
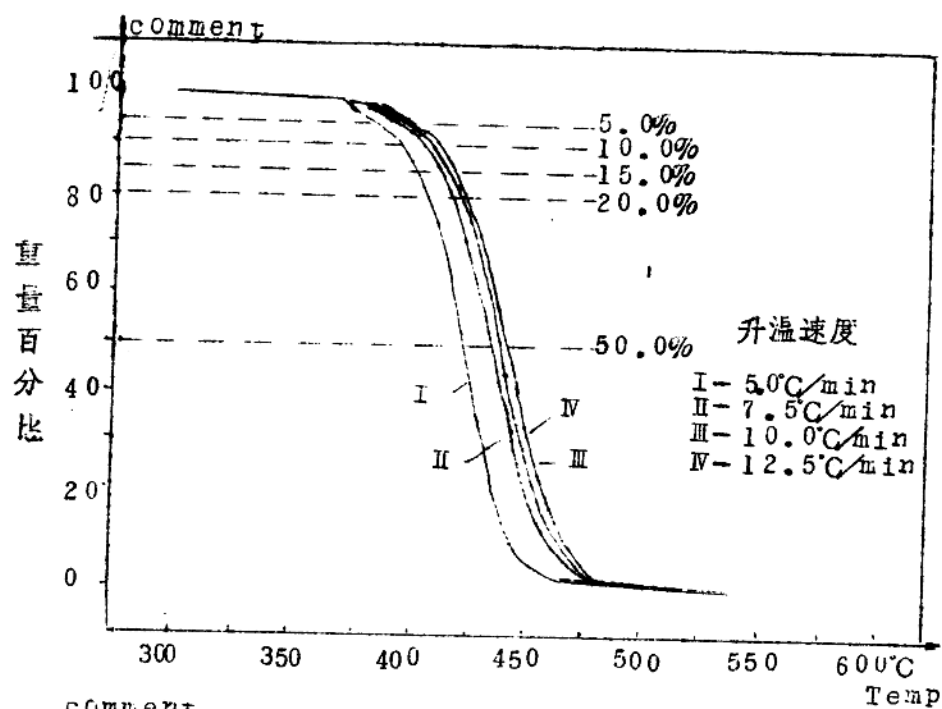


图 1-1 CDPET 和 PET 的等速降温 DSC 曲线

图 1-1 是 CDPET 切片和 PET 切片以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等速降温的 DSC 曲线。从图中可见，CDPET 的结晶温度为 169.09°C ，PET 的结晶温度为 189.00°C 。从峰形上看，CDPET 结晶峰低而平坦而 PET 的结晶峰高而陡。即结晶时 CDPET 的斜率比 PET 小。这个结果表明了虽然 CDPET 的结晶温度比 PET 低，但是由于大分子链中有第三、第四组分致使有序程度降低，因此 CDPET 的结晶速率比 PET 慢，即 CDPET 的动力学结晶能力比 PET 低。

2. CDPET 切片与 PET 切片的 TGA 分析比较

热失重分析 (TGA) 的主要用途是衡量高聚物的热稳定性以及测定热降解反应动力学参数 (如活化能、反应级数等)。这些数据可以帮助我们了解热降解性能。



将TGA数据整理于表1-1和表1-2中。

表1-1 CDPET和PET分解50%时的Td比较

升温速率 (°C/min)	5.0	7.5	10.0	12.5
CDPET Td(°C)	428.78	441.17	444.98	446.59
PET Td(°C)	431.06	443.24	444.81	450.57

表1-2 CDPET和PET在不同转化率下的热解活化能比较

分解率%	10	15	20	50
CDPET $E_{\text{热}}$ (kJ/mol)	249.6	246.5	239.9	221.1
PET $E_{\text{热}}$ (kJ/mol)	206.7	205.3	204.8	203.6

表1-1表明在不同升温速率下，CDPET切片的分解温度与PET相差不大。表1-2表明CDPET的热解活化能明显比PET高。所谓热解活化能是指在高温下聚合物发生分解所需要的能量。因此我们得出如下结论：CDPET的热稳定性比PET好，对温度敏感性小，纺丝时温控范围比PET宽。

综上所述，CDPET完全适合于高速纺，这对CDPET的发展是很有利的。

二、高速纺丝

1. 不同纺速对CDPET卷绕丝密度的影响

密度是纤维的一个重要物理参数，是纤维内在结构的一种表征。

图2-1-a为PET卷绕丝密度随纺速变化曲线^[1]，由图可以看

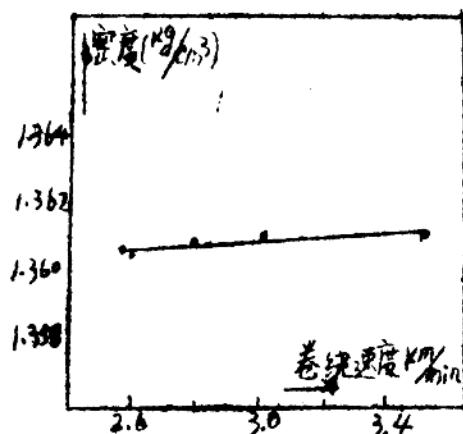
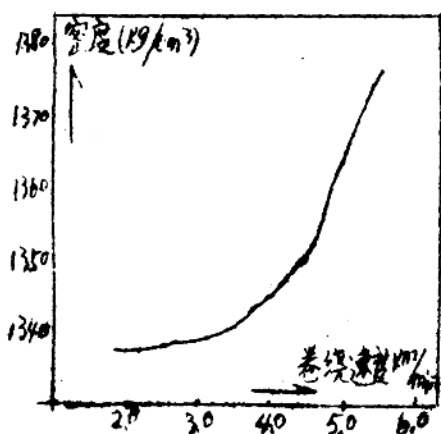


图 2-1-a PET 的密度~卷绕速度关系 图 2-1-b CDPET 的密度~卷绕速度关系

出,在低纺速时纤维的密度随纺速增加很慢。而在 3500m/min 以后,密度开始迅速增加。这种变化的规律是由于纤维在卷绕张力下的结晶取向现象引起的。在低纺速时,密度的增加是由于取向增加所致。而在卷绕速度达到 3500m/min 以后,由于取向进一步提高,诱导了结晶,致使纤维的密度比较明显地增加。图 2-1-b 为 CDPET 卷绕丝密度随纺速的变化曲线。由图可见随纺速增加,CDPET 纤维的密度略有增加。从图 1-1 我们已经知道 CDPET 的结晶动力学能力比 PET 低。对 3500m/min 纺速的 CDPET 纤维的 X 光衍射图分析也表明,样品基本上呈非晶态,也就是说 CDPET 在纺丝中的取向诱导结晶能力比 PET 要弱。因而直到 3500m/min , CDPET 纤维还没有出现明显密度的变化。

这对纤维的后拉伸是有利的。值得注意的是,由表 2-1 给出的 6 号样品的密度明显增高。这是由于该样品经过拉伸在塑化状态下发生取向,显然这种取向比流动取向有效,从而诱导了结晶的发展。

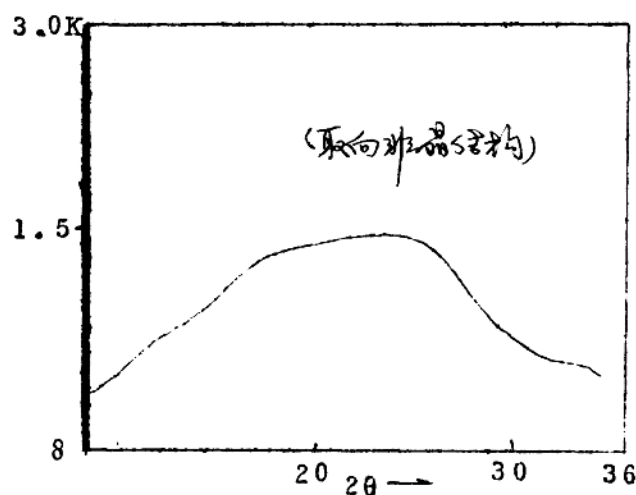


图 2-2 3500m/min 纺速的 CDPET 纤维
X 光衍射图

2 不同纺速对 CDPET 卷绕丝的声速取向因子 f_s 和模量 E_s 的影响

表 2-2 CDPET 纤维的 f_s 和 E_s

样品号	1	2	3	4	5	6
f_s	0.226	0.242	0.280	0.299	0.307	0.722
E_s (g/d)	26.16	27.17	28.60	29.36	29.73	74.17

由图 2-3-a 可以看出随着纺速增加, PET 纤维的 f_s 和 E_s 都是增加的。在高速纺丝条件下, 随纺速增加, 喷丝头拉伸增加, 卷绕张力也增大, 因此取向随纺速而增加。取向提高, 分子有序性增加, 抵抗外力的能力也随之增加, 所以声速模量提高。值得注意的是, 当纺速约

速约达 3500m/min 时, 随纺速增加声速模量变化斜率变大, 这是与图 2-1-a 中所示的密度增加相对应的。

由图 2-3-b 可以看出 CDPET 纤维的声速取向因子和声速模量随纺速增加 CDPET 纤维的声速取向因子增加, 相应的纤维声速模量也增加。但是 f_s 和 E_s 随纺速变化的速率并没有出现转折点。这是由于 CDPET 结晶动力学能力较低, 因而在所研究的纺速范围内还没有出现明显的取向诱导结晶效应的缘故。

从表 2-2 中, 我们发现 6 号样品的 f_s 和 E_s 都大大高于 3 号卷绕丝。这归因于高度的取向诱导结晶。结晶的发展使分子链间的结合力更高, 模量也大大提高了。

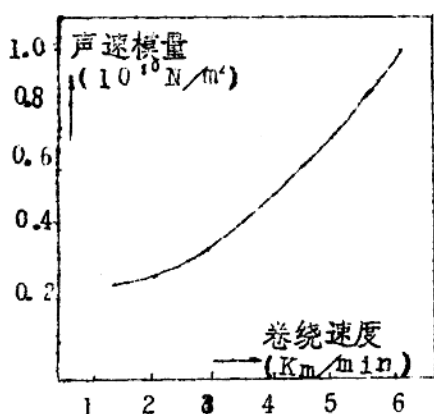


图 2-3-a PET 的声速模量与卷绕速度关系

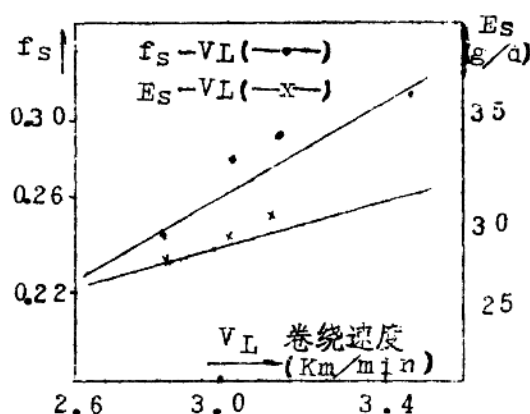


图 2-3-b CDPET 的 f_s - V_L 和 E_s - V_L 关系

3. 不同纺速对纤维的沸水收缩率的影响

表 2-3 CDPET 纤维的沸水收缩率

样品号	1	2	3	4	5	6
S%	50.19	50.52	57.10	53.32	51.52	10.97

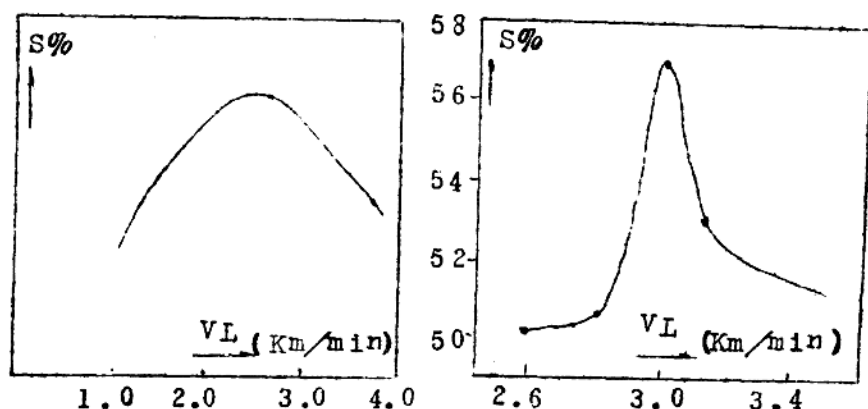


图 2-4-a PET 的 $s\% \sim V_L$ 关系 图 2-4-b CDPET 的 $s\% \sim V_L$ 关系

沸水收缩率是衡量纤维热收缩的一种量度。所谓纤维的热收缩是纤维在成形过程中冻结的内应力受热松弛，使纤维发生解取向而产生的收缩^[2]。纤维的热收缩率主要受纤维结晶取向作用的影响。结晶体内部分子间凝聚力高、结构稳定，因而在纤维中结晶好象网结点，限制了纤维的收缩。结晶度越高，则纤维的收缩率越低；取向越高，则纤维大分子恢复到卷曲平衡状态所表现的收缩值越大^[3]。从图 2-4-b 可以看出 CDPET 纤维的沸水收缩率随纺速增加先呈上升趋势，在纺速达 3000m/min 时出现峰值，随后下降。将此结果与图 2-4-a 中 PET 的沸水收缩率与纺速关系相比较，不难发现两者曲线

是相似的。其差异为PET的峰值出现在 $2500\text{m}/\text{min}$ 左右，即
CDPET出现沸水收缩率极大值的纺速滞后于PET $500\text{m}/\text{min}$ 。这也是由于CDPET的结晶速度较慢，结晶结构的发展滞后于PET的缘故。

另外，6号纤维样品的沸水收缩率仅 10.79% ，这只是纤维在拉伸过程中，结晶结构得到显著发展的标致。

4 纺速对CDPET纤维力学性质的影响

力学性能是纤维重要的性能之一，它与纤维的纺织加工性能以及产品的服用性能均有密切关系。通过S-S曲线分析，我们得出了不同纺速条件下CDPET纤维的断裂强度和断裂伸长率数值。其结果如图2-5所示。

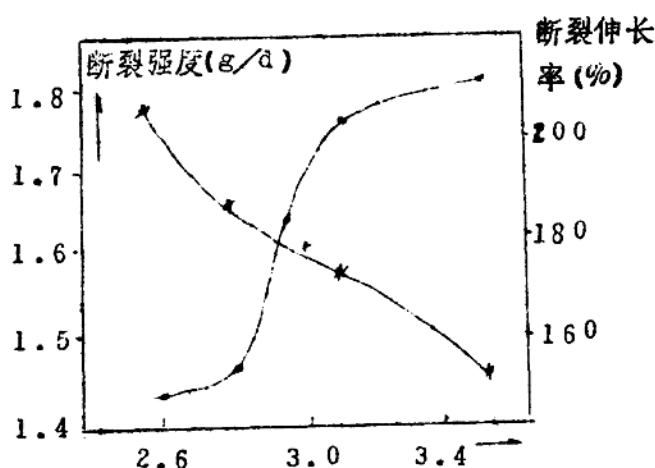


图2-5 CDPET的断裂强度 $\sim V_L$ (— · —) 与
 断裂伸长率 $\sim V_L$ (— * —) 的关系

图2-5表明，随着纺速的增加，断裂强度增大，断裂伸长率下降。这个规律是符合拉伸性能的变化规律的。因为随纺速增加，喷头

拉伸增大，取向提高，纤维在断裂时所能承受的外力也大，断裂强度也就随纺速而增大。同时由于取向的提高，纤维大分子进一步伸展的可能性减小，因而延伸下降。

5. 不同纺速对 CDPET 卷绕丝 DSC 特征的影响

图 2-6 代表了各种纺速下及拉伸后 CDPET 纤维的 DSC 图谱。通过对它的分析，可以得到不同纺速下 CDPET 纤维的热性能。其基

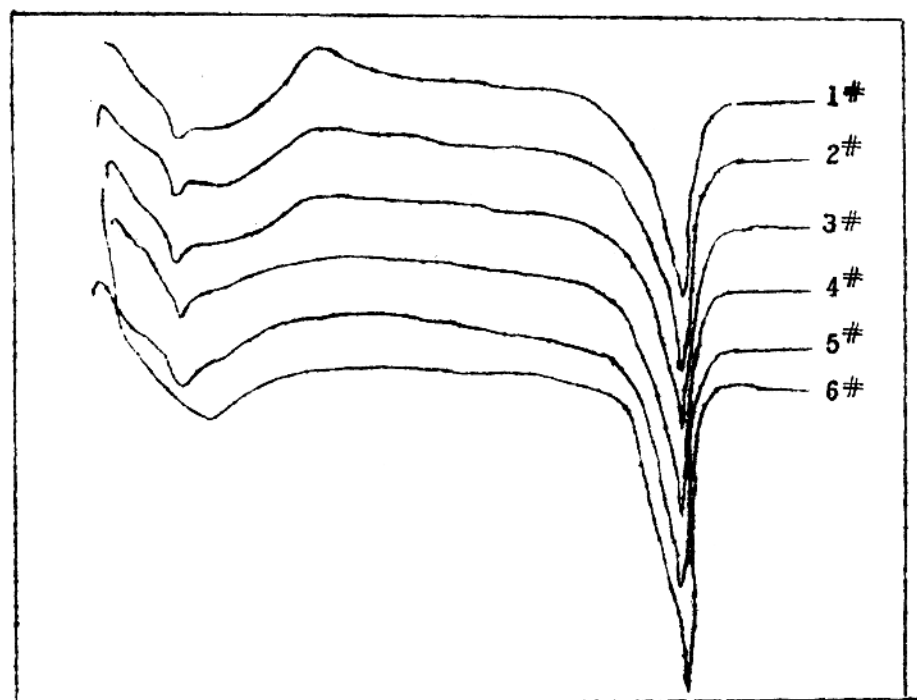


图 2-6 CDPET 纤维的 DSC 图谱

本参数列于表 2-5。图表表明随纺速增加，玻璃化温度 T_g 变化不明显。而 6 号 DT 丝的 T_g 比卷绕丝高出 7 度左右，这种变化归因于结晶和取向引起的分子间作用力的增强。 T_c 为结晶温度，图中表明 T_c 。

表 2-5 CDPET 纤维的 T_g 、 T_c 、 T_m 和 ΔH_m

样品号	1	2	3	4	5	6
T_g (°C)	59.26	59.37	59.86	60.05	60.08	67.09
T_c (°C)	110.05	108.78	108.66	106.89	106.11	104.59
T_m (°C)	242.69	242.42	243.30	242.10	242.71	243.28
ΔH_m (J/g)	42.51	43.16	43.78	44.68	45.12	51.62

有向低温侧移动的趋势，同时结晶热下降（即峰面积下降）。这是因为随纺速增加，取向增加，因此结晶变得越来越容易， T_c 向低温侧移动。 T_m 为熔点， ΔH_m 为熔融热。随纺速增加， T_m 基本上没有变化而 ΔH_m 随之略有增加。 ΔH_m 的提高意味着折散分子间作用力所需能量的提高。从 T_c 分析知道，随纺速增加，结晶越来越容易，因而在热分析过程中形成的结晶越多， ΔH_m 随之增高。

6. 纺速对 CDPET 卷绕丝动态粘弹特性的影响

样品号	1	2	3	4	5
$T_{\alpha}^{\circ} \max$	74.0	74.2	75.3	76.3	95.3
$\lg \delta_{\max}$	1.562	1.472	1.424	1.076	0.302
E^* (dyne/cm ²)	8.58×10^8	9.03×10^8	1.01×10^9	1.78×10^9	1.43×10^{10}
E' (dyne/cm ²)	4.87×10^8	4.92×10^8	5.67×10^8	1.21×10^9	1.37×10^{10}

动态粘弹性是指聚合物在周期外力作用下的力学行为，又称动态力学性质。 $\lg \delta$ 为力学内耗。由于应变滞后于应力，有相位差存在，模量将是一个复数，即复数模量 E^* 。

$E^* = E' + iE''$ 式中 E' 为实数模量, E'' 为虚数部分。实数模量称动态杨氏模量。 E' 表示材料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量。力学内耗值所对应的温度为 α 转变温度 T_α , 即动态条件下大分子链段发生运动的温度。我们将实验测定的 CDPET 各个样品的 T_α , $\tan \delta_{\max}$, E^* 、 E' 列于表 2-6。由表中可见, 随纺速增加, $\tan \delta_{\max}$ 呈下降趋势, 而 T_α 则呈上升趋势。这是由于随纺速增加, 大分子链的有序性增加, 分子间作用力增加, 大分子链段起始运动所需能量也要增大的缘故。

另外, 我们将动态粘弹法测定的动态玻璃化温度 T_α 与用 DSC 法所测定的静态玻璃化温度 T_g 相比, 可见前者要比后者高出十几度。这是因为 T_α 是在周期交变应力下测得的, 大分子运动单元跟不上外力作用, 因此需吸收更多的能量才能使大分子运动单元运动的缘故。从表中还可以发现随纺速增加, E^* 和 E' 都随之增加, 这与静态时模量随纺速增加的原因是一致的。

结 论

1. DSC 的等速降温曲线表明, CDPET 的结晶动力学能力比 PET 低。这是由于共聚体中有第三、第四单体加入, 使大分子的有序性降低的缘故。

2. 从 TGA 分析可知, CDPET 的裂解活化能比 PET 大, 即 CDPET 对热的稳定性比 PET 高, 这有利于纺丝温度的控制和调节。

3. 在高速纺丝范围内 (2600~3500m/min), CDPET 的密度随纺速增加而略有增加, 声速取向因子和声速模量随纺速而增加。但与 PET 相比, 前者没有出现斜率变化的转折点, 说明高速纺 CDPET 的卷绕丝具有一定取向的非晶结构。

4. 纺速为 $2600 \sim 3500 \text{ m/min}$ 时, CDPET 卷绕丝的沸水收缩率在 3000 m/min 左右出现极大值。与 PET 相比, 极大值的出现滞后了约 500 m/min 。这正是 CDPET 结晶速率较小的反映。 参考文献

5. 高速纺 CDPET 纤维的特征表现为随纺速增加, T_c 向低温侧移动, T_m 变化不大, ΔH_m 略有增加。经拉伸后, 拉伸丝的 T_g 比卷绕丝高 7°C 左右, 而 T_m 基本不变。

6. 高速纺 CDPET 纤维的动态力学特征表现为随纺速增加, $\tan \delta_{\min}$ 减小, T_g 增高, E'' 和 E' 增大。这是由于随纺速增加, 大分子有序性增加, 分子间作用力增加的缘故。

参 考 文 献

- [1] R. HUISMAN etc J. A. P. S 1978. 22(8)
- [2] 穆淑华等“合成纤维工业” 1989. no. 6 P1~9
- [3] 穆淑华“纺大学报” 1991 NO1 P24~30