

第五届陈维稷优秀论文奖 论文汇编

中国纺织工程学会 编

A COLLECTION
OF OUTSTANDING ARTICLES
WINNING CHEN WEIJI PRIZE
AT FIFTH SESSION



中国纺织出版社

••••• 编 者 的 话 •••••

第五届陈维稷优秀论文奖的征文主题是“科教兴纺，加快两个根本转变的步伐，推进纺织工业步入健康发展的道路”。

中国纺织工程学会共收到 16 个省、市、区纺织工程学会和丝绸等 4 个专业委员会报来推荐论文 237 篇，除其中 7 篇经形式审查不符合规定要求外，评委会组织专业评审组对 230 篇论文初评后提交陈维稷优秀论文奖评审委员会复评审定的论文共 126 篇。评委会按照“陈维稷优秀论文奖评选条例”和“实施细则”的有关规定，共评出二等奖 1 篇，三等奖 43 篇，表扬奖 71 篇，另有 11 篇缓评。本汇编刊出二等奖 1 篇全文和三等奖 43 篇的压缩稿，并附表扬奖 71 篇论文目录。

参加本汇编编审工作的有梅自强、范翔、蒋文惠、屠仁溥、黄肇培、夏鹤龄、余启武、吕渭贤、林国梁、丁绍俭等，主编梅自强。

中国纺织工程学会学术委员会

1998 年 7 月 16 日

目 录

超细纤维染色理论和工艺	宋心远等(1)
谈谈 APPET-ECDP-PO 共混多元体系的可纺性及仿毛涤纶特性	王琴云等(19)
腈纶生产的回顾与发展建议	任玲子(24)
多仓混棉功效研讨	吕恒正(32)
粗纱悬式锭翼结构及使用故障原因探讨	袁景山(37)
悬锭粗纱机的高速度与紧卷绕	刘国涛等(42)
USC 并条机自调匀整装置的机理分析和运用探讨	吴 敏等(47)
“织物紧密度系数”的确立和应用	黄凯娟(58)
接枝淀粉浆料	周永元等(64)
转杯纺开发非棉产品的论述	张百祥(70)
丽波结的开发生产之我见	何祖华(74)
论山羊绒行业的问题和对策	邱元龙(79)
乌拉圭羊毛理化性能及其可纺性的研究	朱宝瑜等(83)
羊绒和绢丝混纺匹染同浴同色性研讨	武达机(91)
仿真乔其立绒染整工艺研究	孙惠菊等(95)
真丝牛仔服及面料仿石磨风格的蛋白酶洗工艺研究	彭新宏等(101)
桑蚕三眠化与细线密度桑丝纤维新产品	刁人其(108)
真丝纺类织物实际可织区域与计算机辅助设计法	顾 平等(117)
分段整经机纱线包角对纱线张力一致性的影响	林光兴(122)
全球非织造布行业发展战略及我国的发展与对策	钱晓明等(125)
我国纺粘法非织造布现状与发展思路	谢 明(130)
水针缝结合成革基布工艺及性能	靳向煜等(135)
非织造梳理机针布的选择	陈益松(141)
含氟双活性基活性染料在纤维素纤维上的应用研究	谢孔良等(146)
酵素精练理论与效果分析	王宪迎(152)
高浓度牛仔布染色废水处理改造工程的实践	刘济平等(160)
稀土在苧麻织物染色中的应用研究	郑光洪等(165)
用于改善苧麻织物服用性能的纤维素酶的研究	李振华等(170)
涤纶超细纤维的染色行为及色度学特征研究	陈克强等(176)
转移印花油墨新工艺的研制与应用	董朝红(185)
涤纶仿真丝绸产品	吴嘉生(190)

国有印染行业出路的探讨.....	吴嘉生(197)
太空棉的性能特点与产品开发.....	王宝军(202)
低温等离子体在纺织加工中的应用——非水系加工技术的研究.....	陈杰瑤等(210)
“九五”期间染整装备电气系统的技术进步.....	陈立秋(218)
染整设备机电一体化现状及发展方向探讨.....	高孝纲(221)
新型针布高耐磨钢丝材质的分析与研究.....	费青(225)
JZX 型棉精梳锯齿整体锡林的研究和技术设计.....	黄锡畴等(230)
纬纱飞行张力的测量和织造工艺.....	祝章琛(236)
稳定提高球铁铸件质量确保 JAT600A 型喷气织机国产化进程	杨有根(241)
新一代光电式电子清纱器的消化分析与研究应用.....	袁文明(250)
粗纱伸长率在线测试仪的研究.....	成志清等(258)
染整节约热能技术分析.....	吴国钧(264)
山西省产业用纺织品发展前景研究.....	杨冬生等(269)
附录.....	(278)
中国纺织工程学会公告.....	(278)
第五届陈维稷优秀论文表扬奖论文目录.....	(279)

超细纤维染色理论和工艺

中国纺织大学 宋心远 沈煜如

(二等奖)

一、前言

超细纤维是高技术的产品,目前对它还没有严格的定义,通常指线密度小于 0.3 dtex(分特)的纤维,常见的超细纤维的线密度在 0.1~0.3 dtex 范围,也有人将 0.055~0.55 dtex (0.05~0.5 旦)的纤维看成是超细纤维,而国内目前所说的超细纤维,通常指直接纺为 0.55~1.1 dtex(0.5~1 旦),复合法纺超细纤维为 0.55 dtex(0.5 旦)以下的纤维。

超细纤维的起源要回溯到双组分复合纤维,复合纤维的历史已有 45 年之久,第一组商品化复合纤维是在 1960 年左右问世的,在 1965 年左右又开发了多层型复合纤维,将它剥离后便可获得超细纤维,因此超细纤维商品是出现在 70 年代初,最初是用于生产人造麂皮,以后相继用于生产仿真丝织物、超高密织物、第二代人造革以及高性能清洁布等。近 22 年超细纤维生产和应用的几个主要阶段见图 1。

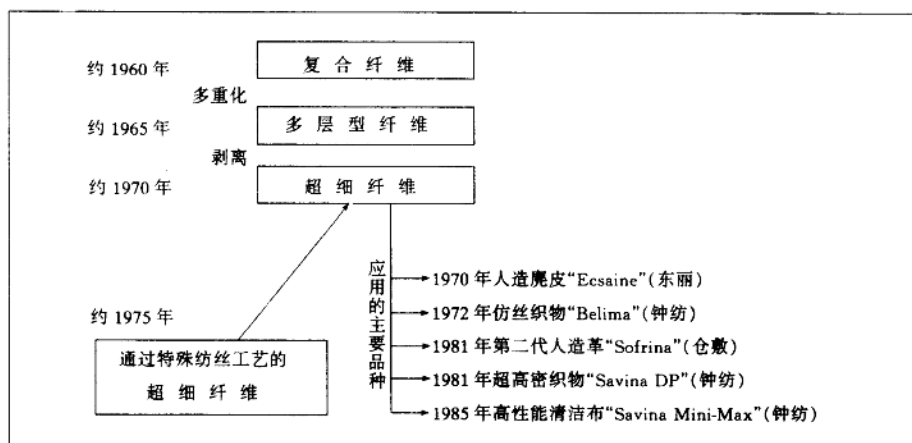


图 1 超细纤维生产和应用简史

超细纤维的开发始于日本,至今它仍处在领先的位置,美国、西欧、东南亚、韩国和台湾省也相继投入开发。我国从 80 年代末开始研制剥离型的复合超细纤维,并用国产设备和技术生

产了复合超细纤维,但由于产品质量距国外先进水平还有一定差距,限制了市场的扩展。近两年一些厂家开始引进国外先进的生产设备和技术,预计产量将达到 3000 t/年左右。我国是纺织品巨大的消费市场,随着人民生活水平的不断提高,预计对超细纤维生产的中高档纺织品的需要量会大幅度增长,并且有可能部分进入国际市场。

超细纤维的生产技术有多种,除了直接纺丝和复合纺丝方法外,还有超拉伸、瞬时纺丝、滞流纺丝和熔喷等方法。复合纺丝又可分剥离法和海岛法两种,目前以前者应用得最多。不过欧美和日本等国也正在扩大试验直接纺丝生产超细纤维,但这一路线对树脂切片质量指标要求高,对纺丝、抽伸和加弹等工艺和设备有特殊要求,一般只能生产线密度大于 0.55 dtex(0.5旦)的纤维。

复合法剥离型超细纤维的结构随纺丝设备的不同各异。超细纤维制造的几种模式见图 2。

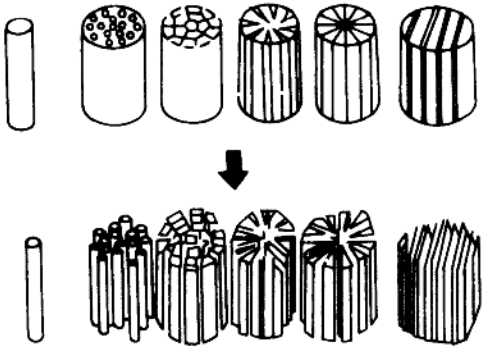
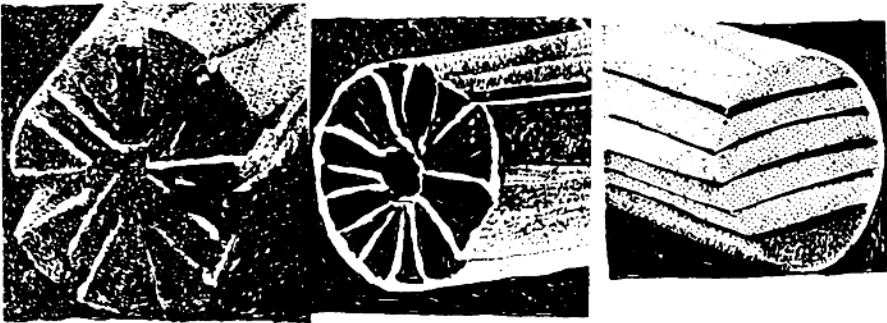


图 2 超细纤维制造的几种模式

由图 2 可看出,直接纺丝法是通过熔融纺丝、湿法纺丝或干法纺丝直接生产出超细纤维。而海岛法是对双组分长丝(一种聚合物作岛,另一种聚合物作海)用适当溶剂将作为海的聚合物溶解掉就得到超细纤维。剥离法则是将两种适当的组分在一个喷丝孔内交替分布,纺成丝后通过化学或机械处理,将两组分剥离,使一根纤维裂成许多瓣纤维,和上面两种方法不同之处,它所含的纤维是由两种组分组成,两种组分的比例、形状和分布随纺丝设备和工艺而变化,它们的形状有放射形、多层形、花瓣形等多种,几种典型的剥离型超细纤维截面图见图 3。

超细纤维由于细度细、形状特殊、表面积大,它具有许多特殊性能,例如手感柔软、高度柔韧性、光泽柔和、高度吸水和吸油性、高度清洁能力、高度绝热性、具有较大表面和容易形成紧



放射形

花瓣形

多层形



十字形

桔瓣形

图3 几种典型的剥离型超细纤维截面图

密的结构等,因此除了上述应用于人造麂皮、仿真丝织物、超高密织物(例如“桃皮绒”、透湿拒水高密织物等)、第二代人造革以及高性能清洁布外,还有其他广阔的应用前景。这包括开发新一代的高质量的各种纺织服装面料,新型的绝热、过滤、吸液、消声材料,新型纸材,离子交换材料以及在生化上的应用等。

二、复合纤维两组分的粘合和剥离

已经指出,剥离型的超细纤维是当前国内外主要生产的品种,它是由两种聚合物通过一个喷丝孔纺成的丝,即纺丝时两种聚合物是不相混溶,保持两相体系,但它们界面之间又保持适当的粘合力,致使在纺丝时不会自行剥离,但界面粘合力又不能太大,以防纺丝后染色前难以剥离,不能分裂成超细纤维和难以进行染整加工,它关系到超细纤维的纺织染整加工的成败。

(一)影响粘合和剥离的因素

影响两组分的粘合和剥离难易的因素很多,主要有以下几个方面。

1. 两种聚合物的性能 两种聚合物的粘合和剥离难易主要决定于它们之间的相容性。相容性是指聚合物形成稳定的共混体系的能力。从热力学上看,两种均聚物共混能否进行决定于体系的混合自由能 ΔG 。

$$\Delta G = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1)$$

式中: ΔG 为混合自由能; ΔH_m 为混合焓; ΔS_m 为混合熵; T 为绝对温度。

只有当 $\Delta G < 0$ 时,混合才可能进行。事实上混合熵增加非常有限,而混合焓总是大于零,即大部分聚合物的共混体系是不相容的。不过 ΔH_m 的大小往往决定了共混体系的相容性,即 ΔH_m 越小,有利于混合或相互粘合,因此,在选择两组分时,应选择适当大小 ΔH_m 的两组分。而 ΔH_m 又和两组分聚合物的溶解度参数差($\delta_1 - \delta_2$)有关,差值越小, ΔH_m 也越小,有利于相混或粘合。

根据上述考虑,通常剥离型的超细纤维两组分选用聚酯和聚酰胺-6 为多,因为这两组分是不能相混的,即纺丝时保持相界面不会相混。另一方面它们的溶解度参数差($\delta_1 - \delta_2$)大小适当,可保持一定的粘合力,纺丝时不会发生剥离。而在染整加工时,经过适当化学或机械处理,可使其剥离。

2. 纺丝条件及截面形状 粘合或剥离难易除了和聚合物的化学结构和性能有关外, 还和纺丝条件及两种聚合物接触状态有关。

大家知道复合法纺丝时, 聚酯和聚酰胺-6 两种高聚物均保持在熔融状态下, 并使熔体受到挤压通过喷丝孔, 即纺丝时要保持一定的剪切速度, 因此两种聚合物间的粘合状态和强度会受到剪切速率的影响。剪切速率高, 熔体流经喷丝孔的时间短, 两种大分子链段相互扩散时间短。另一方面, 两种熔体流经喷丝孔时接触的压力大, 大分子链段相互扩散运动增强, 当相互扩散增强, 一种高聚物的分子链段(特别是分子链末端)容易伸入另一种高聚物熔体中, 成纤后相互粘合强度就高, 将来也就不容易剥离, 反之较易剥离。

同理, 熔体的温度对粘合和剥离难易也有一定的影响, 温度高, 熔体粘度低, 易于流动, 分子链段相互运动也会增强, 成纤后粘合强度也高。

事实上, 两种聚合物的分子量大小和分布, 也会有一定的影响, 特别是含分子量较低的组分高时, 会影响两种聚合物熔体界面流动状态, 造成界面不光洁, 增强粘合, 使剥离困难。

最后, 纺丝时的抽伸和热处理条件对粘合和剥离也有影响, 不同条件下抽伸和热处理, 纤维的超分子结构是不同的, 一般来说取向度和结晶度增高, 两种大分子链间的相互作用将会减弱, 也就是说, 它们间容易剥离。

超细纤维的截面随纺丝设备而异, 复合法纺出的丝, 两种组分间接触面大小相差也大, 一般来说, 接触面越大, 接触面曲径越小, 粘合越强, 反之越弱。也就是说, 接触面大, 接触点不够光滑的较难剥离。

3. 纱线和织物的组织结构 对纺织品来说, 剥离的难易还和纱线和织物的组织结构有关。纱线捻度大, 织物组织结构紧密, 纤维间的挤压力大, 较不易剥离, 反之较易。这个特点表现在染整加工时更为明显, 因为染整加工受到湿、热、各种化学作用, 以及机械力的作用, 容易使纤维剥离, 结构紧密的织物相对较难些。

(二) 剥离途径

复合法纺丝的超细纤维, 在染色前都应经过剥离处理, 使纤维分离成单根的超细纤维, 这样不仅有利于染料上染, 提高匀染性和透染性, 而且可以改善手感、光泽, 提高蓬松性。

聚酯/聚酰胺-6 复合纤维的剥离方法一般可分为以下几种:

1. 机械法 利用起毛、磨绒等的机械力作用, 使纤维中的两组分剥离, 达到开纤的目的。

2. 溶胀法 利用对复合纤维的一种或两种组分可发生溶胀作用的溶剂或溶胀剂处理, 使两组分产生不同的收缩率, 界面产生内应力, 减弱界面上的粘合力, 使之易于剥离, 达到开纤的目的。

3. 水解法 利用复合纤维两种组分均可被碱加速水解的原理, 在碱水溶液中(或再加某些促进剂)处理, 复合纤维两组分的界面发生水解, 减弱粘合力, 使之易于剥离, 达到开纤的目的。

上述各种方法剥离的效果随纤维而异, 复合纤维两组分粘合较弱时, 采用机械法或仅在热水中溶胀就可完成剥离。但这种纤维由于过于容易剥离, 往往会给纺丝加工和染前的织造加工带来困难。所以在设计复合纤维制造工艺时, 从选用树脂原料, 确定复合纤维的粘合状态和纤维截面形状, 到制定纺丝工艺条件, 既要考虑保证适当的粘合强度, 又要使它在染色前适当的处理条件下易于剥离, 达到开纤的目的。

在选用溶胀剂时, 可以选用对复合纤维中的聚酯组分溶胀作用大的; 也可以选用对聚酰胺

组分溶胀作用大的溶胀剂来剥离纤维。其中一种组分被溶胀程度高,收缩程度也就高,两种组分收缩率差异大,内应力也就大,就容易剥离。对聚酯/聚酰胺-6复合纤维来说,两组分的极性、吸湿性、密度、溶解度参数等性能是不同的,它们的某些性能参数见表1。

表 1 聚合物的某些特性参数

聚 合 物	吸湿性 %	溶解度参数 (J/cm ³) ^{1/2}	密度 g/cm ³
聚 酯	0.4	21.86	1.51
聚酰胺-6	4	22.86	1.15

由表1可看出,吸湿性聚酰胺-6比聚酯稍高些,也就是说水对前者溶胀能力稍强些,但总的说来吸湿性都低,单靠水很难使它们剥离。溶解度参数反映聚合物分子间作用力的大小和性质,聚酰胺-6较聚酯高,而且聚酰胺-6的极性力作用较聚酯强,后者色散力作用较强。因此选用溶胀剂时应有不同,聚酰胺-6的溶胀剂溶解度参数应高于聚酯的,而后的溶胀剂色散力作用应较前者强些。从密度看,聚酯较高,溶胀剂较难进入,需要较长的作用时间,处理的温度相应高些。

碱对两种聚合物均可加速水解,而以聚酯较易水解,特别是在界面上。不过由于水溶液较难进入粘合的界面,故温度不能太低,时间不能太短,还应保持一定的碱浓度。

我们曾将多种溶胀剂进行了处理,在显微镜下观察复合纤维剥离情况,并和烧碱溶液处理作了比较,结果见表2。

表 2 不同试剂处理对复合纤维剥离的影响

处理试剂	平平加 O (20 g/L)	NaOH (5 g/L)	NaOH (15 g/L)	Na ₂ CO ₃ (20 g/L)	DMF (1%)	剥离剂 A (1%)
剥离程度	完全未剥离	少量剥离	约半数剥离	完全未剥离	少量剥离	基本上全部剥离

注 处理条件:80℃,浴比100:1,时间1h。剥离程度:显微镜观察纤维截面分裂程度。

从表2可看出,在表面活性剂(平平加O)、一般的有机溶剂(DMF)和弱碱(Na₂CO₃)水溶液中处理,一般很难剥离。在强碱(NaOH)水溶液中,如果碱浓度低(例如5g/L)处理1h(80℃),也很少剥离。如果增加烧碱浓度,剥离程度会增高,但纤维失重也增大,要严格控制。另外,如果选择适当的溶胀剂(可以是多种组分,例如剥离剂A),则可使复合纤维充分剥离。纤维一般不会受到破坏,洗除溶胀剂后,纤维性质基本不变化。

也有人用浓甲酸作溶胀剂,因为85%的甲酸溶液是聚酰胺的溶剂,而不能溶解聚酯。不过这种浓度的甲酸不能作溶胀剂,它会使聚酰胺溶断,故只能用浓度稍低的甲酸水溶液,例如30%的甲酸溶液,即使这样也很难控制,而甲酸溶液的腐蚀性也强,成本也高,也难作为有实用价值的剥离剂。

我们研究发现,复合纤维的剥离难易不仅随生产厂家差异很大,即使是同一批产品,各纤维间剥离性能差别也很大,这可能是如前述那样,纤维成形时各纤维受到的剪切速率、温度、抽伸拉力等不同引起的。如果以织物进行剥离开纤,则由于纱线间的挤压作用,不同部位的纤维剥离难易是不同的。因此,实际剥离开纤只能控制在一定的水平上。

三、超细纤维染色的基本理论

已经指出,超细纤维有多种生产方法,不同方法制造的超细纤维不仅细度不一样,纤维外形、截面以及超分子结构也不同,有的还含有两种组分(聚酯和聚酰胺等),和常规纤维相比,结构和性能差别就更大。其染色性能不仅不同于常规纤维,超细纤维之间差别也很大,而且染色的对象,往往是多种不同性能的纤维制成的纺织品,超细纤维仅是部分组成之一,因此染色就更加困难。

(一)纤维结构特点

从纤维本身来说,影响染色性能的主要因素有以下几方面:

1. 高聚物分子结构及分子量 直接纺的超细纤维只含一种高聚物(例如聚酯),但是随分子量大小及分布不同,特别是低聚物含量变化也会影响染色性能(例如齐聚物含量)。

复合剥离法纺得的超细纤维含有两种高聚物,例如聚酯和聚酰胺-6,这两种聚合物染色性能差别很大。聚酯纤维只能用分散染料染色,而且由于纤维结构紧密和亲水性很低(疏水性强),使用的分散染料极性也应低,结构应较小。聚酰胺纤维分子末端含有氨基,通常在等电点以下用酸性染料染色,染色机理与分散染料不同,不过聚酰胺纤维也可以用分散染料染色,虽然匀染性较好,但是湿牢度差。和聚酯纤维染色相比,适用于聚酰胺纤维的分散染料的极性应强些。基于上述原因,复合剥离法生产的超细纤维染色比纯涤纶超细纤维要复杂得多,主要有两方面的问题,一是分散染料染色聚酰胺组分沾色问题。分散染料上染聚酯组分时,也会上染聚酰胺组分,而且在低温时上染的速度高于聚酯,在较高温度时上染速度又低于聚酯(因为染料对聚酯组分的亲和力高于聚酰胺组分),这就给控制染色过程带来困难。为了达到较好的牢度要求,通常染后需要进行还原清洗(有碱性还原和酸性还原清洗法)。在清洗中可去除聚酰胺沾色,但也不是件容易的事情。二是需要进行两次染色,即分散染料染色后(包括染后还原清洗),还要用酸性染料染聚酰胺组分,才能获得较深的颜色,酸性染料虽然对聚酯组分沾色较少,也易于洗除,但在酸性染料染色时,已上染的分散染料会发生渗色,降低染色牢度,聚酰胺用酸性染料染色温度越高,渗色越严重。

2. 纤维超分子结构 主要反映在纤维的结晶度和结晶大小,无定形区含量和大小,纤维取向度等。不同制造方法得到的超细纤维的超分子结构是不一样的。由于超细纤维问世历史较短,有关它的超分子结构研究得很少。从我们研究它们的吸附性能发现,不同方法制造的超细纤维的超分子结构差别很大;例如直接纺的超细纤维由于喷丝孔细,抽伸比较大,熔体凝固散热较快,所以取向度相对较高。而且和普通纤维类似,纤维表面较光洁,很可能具有皮层结构特征。而剥离法纺丝在剥离前纤维较粗,只是剥离后才形成超细纤维,纤维成形的凝固散热和普通纤维差别较大,剥离后纤维表面光洁度较差,取向度可能较低,无定形区含量较高,皮层结构特征不会很明显。它们的染色性能一定相差很大。在确定染色工艺时应该考虑到这些因素。

3. 形态结构 已经指出,超细纤维形态结构最主要的特点就是细,由于细度细,所以比表面大。同时超细纤维的截面大多数是非圆形,呈不规则的形状,有的剥离型纤维两种组分的纤维形状是不相同的,这也增加了纤维的比表面。再一方面,超细纤维表面光洁度稍差,特别是剥离型的超细纤维。

纤维细,比表面大,无疑使超细纤维染色吸附速度快,匀染性差,染色牢度差,显色性差,颜色也不鲜艳。它是超细纤维染色性能有别于常规纤维的最重要的原因。

假设涤纶纤维的相对密度为 1.35,纤维为圆柱体,则线密度(dtex)与直径(μm)、比表面积(m^2/g)及相对表面积比[以 1.1 dtex(1.0 旦)纤维为准]的关系见表 3。

表 3 纤维线密度与直径、比表面积及相对表面积比的关系

线密度/dtex	0.11	0.55	1.1	5.5
直径/ μm	3.2	7.2	10.2	22.8
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0.91	0.41	0.29	0.13
相对表面积比	3.1	1.4	1.0	0.4

从表 3 可看出,纤维线密度越小,直径越小,比表面积和相对表面积则越大。但不是呈直线比例关系,纤维线密度越小影响越是明显,线密度大于 1.1 dtex 以后变化率较小。

(二)超细纤维的染色性能和理论

1. 染料吸附速度 染料吸附速度除了决定于染料的结构和性能外,还和纤维的结构和性能有关。超细纤维的结构有别于常规纤维,它们之间差别也很大,所以其对染料的吸附速度必然不同。按照 Wilson 和 Crank 的有关染色理论,无限长的圆柱形纤维在有限染浴中的吸附速度与下列参数有关:

$$\frac{c_1}{c_\infty} = f(D \cdot t / r^2 \cdot E) \quad (2)$$

在染色时间不长时,有下列简化的近似关系:

$$\frac{c_1}{c_\infty} = 4 \sqrt{D \cdot t / \pi r^2} \quad (3)$$

式中: c_1 和 c_∞ 分别为 t 时间和吸附平衡时纤维上的染料浓度; D 为染料在纤维中的扩散系数; r 为纤维半径; π 为常数; E 为染料平衡上染百分率。

c_1/c_∞ 比值实际上表示染料的吸附速度,即表示上染趋向平衡的速率,其值越大,表示吸附速度越快。从式(2)和(3)可知,吸附速度与纤维的结构的关系反映在三个参数上,首先是纤维的半径,其次是扩散系数,因为染料的扩散系数在很大程度上决定于纤维的表面和无定形结构。再一方面,染料的平衡上染百分率也和纤维结构有关,即在很大程度上也决定于纤维的表面和无定形结构。因此,要研究超细纤维结构与染料的吸附速度应从这三方面来考虑。

从式(2)和式(3)知,纤维半径越小,吸附速度越快,而且是以纤维半径的平方的关系起影响。

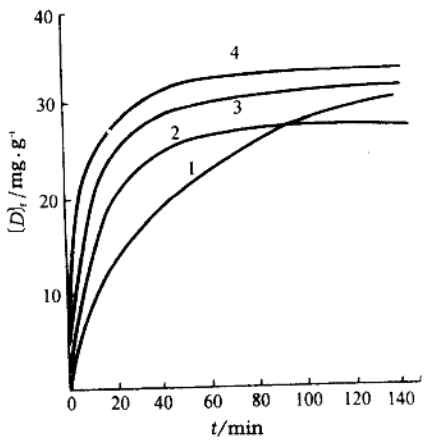


图 4 不同线密度纤维于 130℃ 的上染曲线
 1—常规纤维(聚酯), 3 dtex
 2—聚酯/聚酰胺—6 复合纤维, 0.625 dtex
 3—聚酯微细纤维, 0.52 dtex
 4—聚酯超细纤维, 0.174 dtex
 染色条件: C. I. 分散红 60, $6.024 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
 浓度, pH 值 4.6, 无限染浴

有关纤维粗细对上染速率的影响研究文章已发表不少,但都是以商品染料进行试验。我们则用提纯的分散红 3B(C. I. 分散红 60)进行染色动力学研究,不同线密度纤维于 130℃ 保温染色的上染曲线见图 4。

从图 4 可看出,纤维细度越细,纤维上染料浓度 $[D]_t$ 越高,吸附速度越快,3 号纤维(0.52 dtex)和 4 号纤维(0.174 dtex)约在 40 min 就已接近达到吸附平衡值,而 1 号纤维(常规涤纶)140 min 仍未达到吸附平衡值。2 号纤维是聚酯/聚酰胺-6 复合超细纤维(聚酰胺-6 为十字形的芯,聚酯为四瓣超细纤维),吸附速度也较快,但不如单一的聚酯超细纤维快。从平衡吸附量来看,超细纤维越细,平衡吸附量越高。有趣的是双组分的超细纤维最低,常规聚酯纤维也比它高。

根据上述结果,进行了动力学参数分析,见表 4 所示。

表 4 染色动力学参数分析

纤维	动力学参数 纤维半径, r $\times 10^{-6}\text{m}$	半染时间, $t_{1/2}$ s	扩散系数, D $\times 10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$	比表面, S m^2/g
4 号纤维	2.01	240	1.05	0.72
3 号纤维	3.46	300	2.52	0.42
2 号纤维	3.90	300	3.20	0.39
1 号纤维	8.32	1440	3.04	0.17

注 计算: $r = 5.642 \sqrt{\frac{T_1}{d}}$ 。式中: d ——纤维相对密度,涤纶相对密度取 1.38 g/cm^3 ; T_1 ——纤维线密度(dtex)。

$D = 0.0632 \frac{r^2}{t_{1/2}}$ (假定纤维为圆柱形,复合纤维的比重也以纯涤纶的计)。

$S = \frac{2}{r \cdot d}$ 。

染料吸附速度快慢通常还可以用半染时间 $t_{1/2}$ (上染百分率达到平衡上染百分率一半所需的时间)和扩散系数来表示。从式(2)可看到吸附速度除了和纤维半径有关外,和染料的扩散系数也有关,扩散系数越大,吸附越快。而扩散系数除了决定于染料的结构和性能外,在很大程度上还决定于纤维的表面和无定形区的结构,表面积大,吸附在表面的染料浓度高,向纤维内扩散的速度则快,无定形区含量高,无定形区的微隙大,染料扩散的阻力小,吸附速度也越快。所以超细纤维除了细度细(半径小)使吸附速度增快外,一些纤维表面不光洁,比表面大(有的是不规则的多边形),纤维内部无定形区含量高,取向度低,染料扩散系数大,也使吸附速度加快。最后,平衡吸附量也在一定程度上对吸附速度有影响,平衡吸附量高的,吸附速度较快,这也是一些超细纤维吸附速度快的原因之一。对聚酯/聚酰胺-6 复合超细纤维来说,在初期吸附速度很快,以后吸附速度变慢的原因就在于此,因为分散染料对聚酰胺组分的亲和力较低,故平衡吸附量较低,所以染色后期吸附速度变慢。

需要指出的是,染料对纤维的吸附是一复杂的过程,计算的公式非常复杂。公式(2)本身就作了许多简化的假定,而作为超细纤维应用这个公式就进一步作了简化假定,例如,将超细纤维看成是圆柱形纤维,误差是很大的。有的超细纤维的线密度计算也极不准确,例如双组分的复合超细纤维,剥离后的纤维有的成多边形,而作为芯组分的聚酰胺则是不规则的十字形,把它看成圆形截面是非常不合理的,但要精确计算过于复杂,只能作为近似处理。而且在计算

纤维半径时,纤维的相对密度取的也是代表值,超细纤维微结构不同于常规纤维,故相对密度会有变化。对复合纤维来说,应按它们的组成比,分别取各自的相对密度来计算,这样也很复杂,上表计算时复合纤维的相对密度仍然取聚酯的相对密度计算,所以误差很大,只能作大致比较。不过,总的说来,还是可以看出一些规律,例如,半染时间随半径增大而增长,即吸附速度随半径增大而减慢。表4中的比表面也只是粗略值(受到半径和相对密度的影响),只作相对比较。

我们还将这几种纤维用提纯的染料,采取逐步升温的方法进行染色,结果见图5。

从图5可看出,超细纤维始染温度比常规纤维要低,和我们过去研究结果一致,超细纤维在40~50℃就有较多染料上染,常规纤维要高于90℃后才较快上染。超细纤维达90℃后上染非常迅速,故超细纤维不仅始染温度应比常规纤维低,在90℃以后更应仔细控温,最好在此时保温一段时间,增强染料界面迁移,提高匀染效果。

从图5还可看出,双组分的超细纤维在低温区上染最迅速,但随着温度增高,上染百分率增加的速度比其他纤维慢,这仍然是由于含有聚酰胺组分,分散染料扩散较快,但亲和力则相对较低,高温时上染百分率反而变低,和前面动力学研究结果一致。

2. 显色性、颜色深度和提升性 超细纤维染色另一特点,就是显色性差,不易染深,要获得常规纤维相同深度,需要数倍的染料浓度,而且纤维细度越细,纤维截面形状越不规则,需要的染料浓度越高。

纤维的显色性主要决定于纤维吸附染料的浓度高低、染料在纤维上的分布以及纤维对光的反射、散射程度。颜色深浅是纤维上染料对可见光选择吸收程度的反应,入射到纤维上的可见光被选择吸收程度高,反射或透射出的吸收光的补色光强度就高,颜色就深(更严格说颜色就浓)。染料在纤维外层这种发色效应比内部的要强。当纤维反射和散射能力强,进入纤维的可见光强度低,发色效应就差,这是一种物理效应。

超细纤维细度细,比表面大,纤维截面不规则,这就增强了它对光的反射能力,也就降低了它的显色能力,获得相同浓度的颜色就要有更高的染料浓度(染料浓度高,对光的吸收程度高)。

在假定纤维截面呈圆形、聚合物类型相同、微结构相同的条件下,并假定染料上染量正比于纤维的总面积,则相同颜色深度时,有以下关系:

$$\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{T_{t1}}{T_{t2}}} \quad (4)$$

式中: c_1 、 c_2 分别为纤维线密度为 T_{t1} 、 T_{t2} 的染料浓度。

显然,这也只是一近似关系,因为超细纤维的截面非圆形,而且各种超细纤维截面不同,超细纤维的微结构也不相同,染料在纤维中的分布不会相同,发色效应不会简单地正比于纤维的

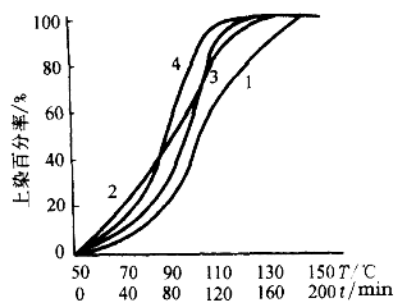


图5 各种纤维升温上染曲线

染色条件:分散红 3B(对纤维重 15%),匀染剂 LB2g/L,浴比 25:1, pH 值 4.5,纤维编号同图 4

总面积。对复合纤维来说,含有两种组分,则更会偏离上述关系。不过上述关系可作粗略的比较,对同类(不同线密度)的超细纤维结果还是较可靠的。如表 5 所示。由表 5 可看出,在线密度小于 1 dtex 后,染料用量迅速随线密度变小而增大,这和前面的比表面积关系是一致的

超细纤维不易染深,要使颜色变深从理论上讲主要有以下几种途径:

(1)选用发色效果好的染料。不同的染料分子具有不同的发色体系,某些体系发色效率高,另一些则较低。故超细纤维应选用发色效率高的染料,有利于染成深色。同时,应选用亲和力高,化学稳定性好,耐后加工性好,而且浴比依存性、温度依存性、pH 值依存性小,扩散性和提升性好的染料。各染料公司在原有染料品种中进行了筛选,并研制专用于超细纤维染色的染料。一般来说,这些染料分散剂含量低,染料浓度高(力份高),有的品种是利用分散染料的染色加和性,混合数种分子吸光度大的染料而成。对黑色染料,为了提高乌黑度,有的还拼混了对可见光长波段吸强或红外线吸收剂等组分。

表 5 不同线密度纤维得到相同颜色深度所需染料量(相对值)

染料量 线密度 / dtex	C.I. 分散红 86	C.I. 分散红 302	C.I. 分散红 82	C.I. 分散蓝 60	平均值
0.47	301	266	348	287	303
0.60	221	242	283	296	261
1.06	210	189	240	193	208
1.40	184	189	206	194	193
5.60	100	100	100	100	100

(2)选用助剂。一些助剂可以加快分散染料上染,提高纤维上的染料浓度,达到染深的目的。不同的助剂染色深度差别很大,这方面我们做了系统的比较(参看后面)。

为了提高超细纤维的染色深度,还专门研制了一类所谓的增深剂。其主要作用不是提高纤维上的染料浓度,而是利用物理光学原理,降低纤维表面的反射率,达到增深作用。纤维对光反射越强,显色效应越差。已经指出,超细纤维表面积大,对光反射和散射强,故显色性差。为此用一些折射率低的化合物覆盖纤维表面,降低纤维对光的表面反射率,达到增深效果,纤维表面低折射率树脂的光反射特性如图 6 所示。

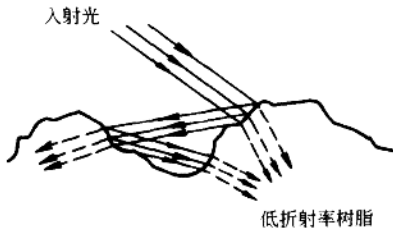


图 6 纤维表面覆盖低折射率树脂时的光反射特性

从图 6 可看出,这些树脂覆盖在纤维表面后,反射光大大减少,加上树脂在纤维表面覆盖后表面变得不光滑,入射光在树脂层多次入射和被纤维内染料吸收,显色效应大大增强。

聚酯纤维显色性本来就较差,原因有两方面,即
①纤维结晶度较高,纤维结构较紧密,染料上染难。

②纤维折射率较高(例如羊毛折射率为 1.56,聚酯纤维为 1.48,聚酯纤维为 1.68)。纤维表面也较平滑,对光的反射较大,故显色性较低。

文献报导,利用低折射率化合物处理方法主要有下面几种:

①折射率在 1.45 以下的低折射性树脂,例如含氟化合物,处理纤维后以膜状粘附在纤维表面。

②折射率在 1.5 以下的聚合物,例如以等离子聚合法或放电接枝法制成的聚四氟乙烯薄膜。

③低折射率疏水性聚合物,例如含氟、硅聚合物的乳液处理纤维,后经焙烘固着。

④自乳化型的聚氨酯乳液(阳荷性或阴荷性)处理纤维,经热焙后形成有微细凹凸的皮膜。

⑤含二氧化硅低折射率微粒子的亲水性乙烯聚合物乳液处理纤维,经热处理使其固着。

⑥含嵌段共聚的多氟烷基聚合物乳液处理纤维,热处理后粘着在纤维上。

(3)对纤维改性:大家知道,纱或织物表面粗糙蓬松其对光的表面反射率较低,也就是说,显色性较好,因此,在纺丝、纺丝后加工以及染整加工各阶段,通过一些特殊手段,使纱或织物表面粗糙,有一定的深色效果。

文献中典型的代表有以下几项:

①在纤维聚合物造粒和切片阶段,加入不活泼的无机微粒子(例如硅胶、磷的碱土金属盐等),并均匀分散在聚合物中进行纺丝,用此丝制得的纤维或织物进行减量加工,利用聚酯纤维和超细粒子对碱溶解腐蚀速度差,在纤维表面形成微细的凹凸微粒。

②对聚酯纤维表面进行辉光放电或低温等离子照射,形成微细的凹凸微粒。

上述这种物理的蚀刻法,随处理的条件可分多种方法,效果也不同。

从染整加工角度来看,主要采用前面两种途径,即选用染料和染色助剂并制定合理的染色工艺;应用增深剂后处理。值得指出的是,应用增深剂完全是物理性质的,这些物质只粘附在纤维表面,牢度也有一些问题,处理后还会对纤维和织物的其他性能带来影响,例如手感、静电性等发生变化,因此这些增深剂最好和其他后整理剂,例如柔软剂结合应用,通常染浅中色时不必用增深剂处理,只要合理选用染料和染色助剂(例如匀染剂),控制好染色条件,增加染料上染即可。而对于难染的深色,例如黑色选用增深剂是有益的。

我们曾对几种线密度的聚酯纤维的染色提升性作了研究,结果见图 7。

从图 7 可看出,线密度越小,提升性越好,也就是说,超细纤维可吸附很多染料,这有利于颜色增深。研究还发现,不同的染料在超细纤维上提升性增高程度是不同的,它们的差距会扩大,这就是说,拼用染料时,色光会变化,较难控制颜色变化。从图 7 还可看到,双组分的纤维提升性并不好,纤维线密度虽然也较小,但提升性提高得不多,这显然是由于聚酰胺组分对分散染料亲和力和力低的关系。

我们曾选用和研制多种匀染剂,发现匀染剂对上染百分率和织物 K/S 值有很大影响[表

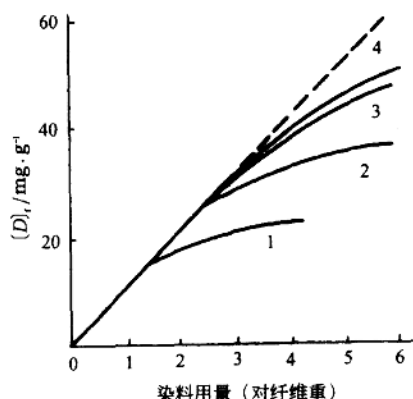


图 7 不同线密度纤维的提升性
染色条件:分散红 3B,浴比 25:1, pH 值 4.5,
匀染剂 LB2 g/L,从 50℃ 起染,
130℃ 保温 20 min,纤维编号同图 4

6, Dianix 蓝 BG —FS 2% (对纤维重)]。

表 6 不同匀染剂 and 不同染色温度与上染百分率及 K/S 值的关系

匀 染 剂 (2 g/L)		未 加	匀染剂 802	Palegal SF	匀染剂 101	匀染剂 102	匀染剂 A	匀染剂 C	强力分散 匀染剂
上染百分率 %	120℃	84.38	75.33	80.43	92.93	92.10	94.90	80.76	88.16
	125℃	85.53	87.07	90.46	96.38	91.78	97.60	83.88	94.08
	130℃	86.84	90.46	90.45	93.59	83.88	94.94	84.05	96.71
K/S 值	120℃	10.67	9.29	8.28	10.89	11.14	10.89	7.78	10.14
	125℃	11.06	9.15	10.33	10.78	11.44	10.86	8.15	9.28
	130℃	9.70	8.74	9.11	9.79	10.36	10.19	7.23	10.51

从表 6 可看出,不同匀染剂所得上染百分率和 K/S 值相差是明显的,我们研制的匀染剂 101、102 和 A 的上染百分率和 K/S 值均较高,所以合理选用匀染剂提高颜色深度和上染百分率是一切实可行的措施。从表 6 中还可看到,上染百分率和 K/S 值并非呈平行关系,例如未加匀染剂的上染百分率并不高,而 K/S 值却较高,这显然是由染料在纤维中的分布状态不同而引起的,透染性好 K/S 值则降低。

3. 匀染性 已经指出,由于超细纤维的结构特别,其匀染性较常规纤维差。匀染性差的主要起因有以下几个方面:

①纤维细,比表面大,对染料吸附速度快。

②纤维截面不规则,表面不光洁,进一步增大了比表面。因为相同线密度的纤维,截面不同,比表面是不同的,圆形截面的比表面较小。

③双组分超细纤维的两种组分对染料的吸附速度和能力均不同。如果剥离不均匀,进一步使匀染性变差。

④某些超细纤维的微结构有别于常规纤维,无定形区含量高,是纤维吸附染料快的另一原因。

⑤超细纤维染前受热、受应力作用以及织造不均匀,也使匀染性变差。此外,退浆、精练不充分,匀染性也差。

为了改善匀染性,一方面要改进纺丝技术,提高纤维的匀染性,特别是双组分纤维,应该严格控制两种组分的比例,要分布均匀,染前剥离要充分。

纺织加工质量对匀染性也有直接关系,纺织加工时纤维受的机械作用力应均匀,织物组织结构也应均匀。上浆工艺合理。对染整后加工来说,染前的退浆、精练、开纤应充分,如果进行减量加工,减量应适当和均匀。染前进行松弛处理可以改善纺织品的手感,对染色均匀性也有影响,松弛处理应较均匀。染色加工时应注意的问题主要有以下几点:

①合理选用染料,选用匀染性好的染料。选用混合染料染色时,应注意染料的配伍性,染料对超细纤维的配伍性不同于常规纤维,这些都要通过试验来确定。

②合理选用匀染剂,如前所述,匀染剂不仅匀染能力不同,而且对产品颜色深度有明显影响。我们根据超细纤维的染色特性,研制了几种匀染剂,发现匀染剂 A 在匀染能力、增深性、低泡性以及防止纤维擦伤等方面效能均较好。目前正在扩大应用和提高改进中。

③合理选用染色设备,选用匀染效果好,生产效率高的设备。

④确定合理的温度控制程度和加料程序,有关此点将在后面讨论。

4. 移染性和透染性 超细纤维的移染性和透染性比常规纤维好。由于纤维细,染料易于扩散进或扩散出纤维,扩散进纤维越充分,透染性越好。易于从纤维内部扩散出来,可提高移染性。Dianix 蓝 BG—FS 及蓝 KRN—FS 对两种超细纤维的移染率曲线,见图 8。从图 8 可看出,两种染料虽然移染性不同,但是纤维线密度越小,移染率越高。

从理论上说,移染有界面移染和全过程移染两种途径,当染料吸附到纤维表面,还未扩散进纤维内部时,可以从纤维表面解吸

下来,再通过溶液重新吸附上纤维,这种方式称为界面移染。由于超细纤维比表面大,表面又不够光洁,所以在较低的温度就可吸附大量染料于表面,如果在此时添加适当的匀染剂,并适当延长停留的时间,将有利于染料解吸下来,发生移染,提高匀染性,这就是有些染色工艺,在 90℃ 左右保温一定时间的道理。因为界面移染所需能量较高温时染料进入纤维内部后移染(全过程移染)来得低。超细纤维较细,染料从纤维内部扩散出来比常规纤维容易,所以全过程移染提高匀染效果也是较有效的。因此染色时在高温保温一定时间是有益的,特别选用那类既可加速界面移染作用,又能提高全过程移染速度的匀染剂,可大大提高匀染效果。染料两种移染过程的示意图见图 9。

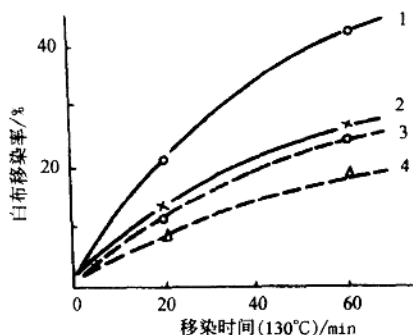


图 8 分散染料染超细纤维的移染率曲线

- 1—Dianix 蓝 BG—FS(对纤维重 1%), 0.11 dtex 纤维
- 2—Dianix 蓝 BG—FS(对纤维重 1%), 0.22 dtex 纤维
- 3—Dianix 蓝 KRN—FS(对纤维重 1%), 0.11 dtex 纤维
- 4—Dianix 蓝 KRN—FS(对纤维重 1%), 0.22 dtex 纤维

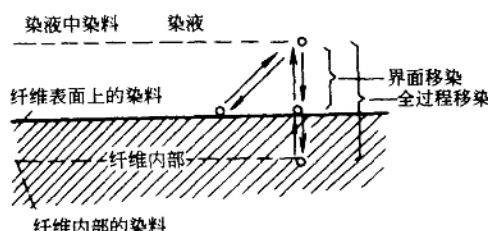


图 9 染料在纤维上的两种移染过程

超细纤维较细、染料扩散路程较短,某些超细纤维无皮层结构特征,再加上无定形区含量较高,所以透染性一般较好,特别是染色在高温停留时间较长时,很容易染透,我们将染色纤维切片在显微镜下观察发现,基本都能染透,环染很少出现。单从透染要求来看,超细纤维在高温的保温时间不需要很长。

5. 温度依存性 已经指出,纤维线密度越小,上染速度越快,故线密度小的纤维在较低的温度就能染透,上染率也可达到很高。我们曾将超细纤维和常规纤维于不同温度染色,所得固