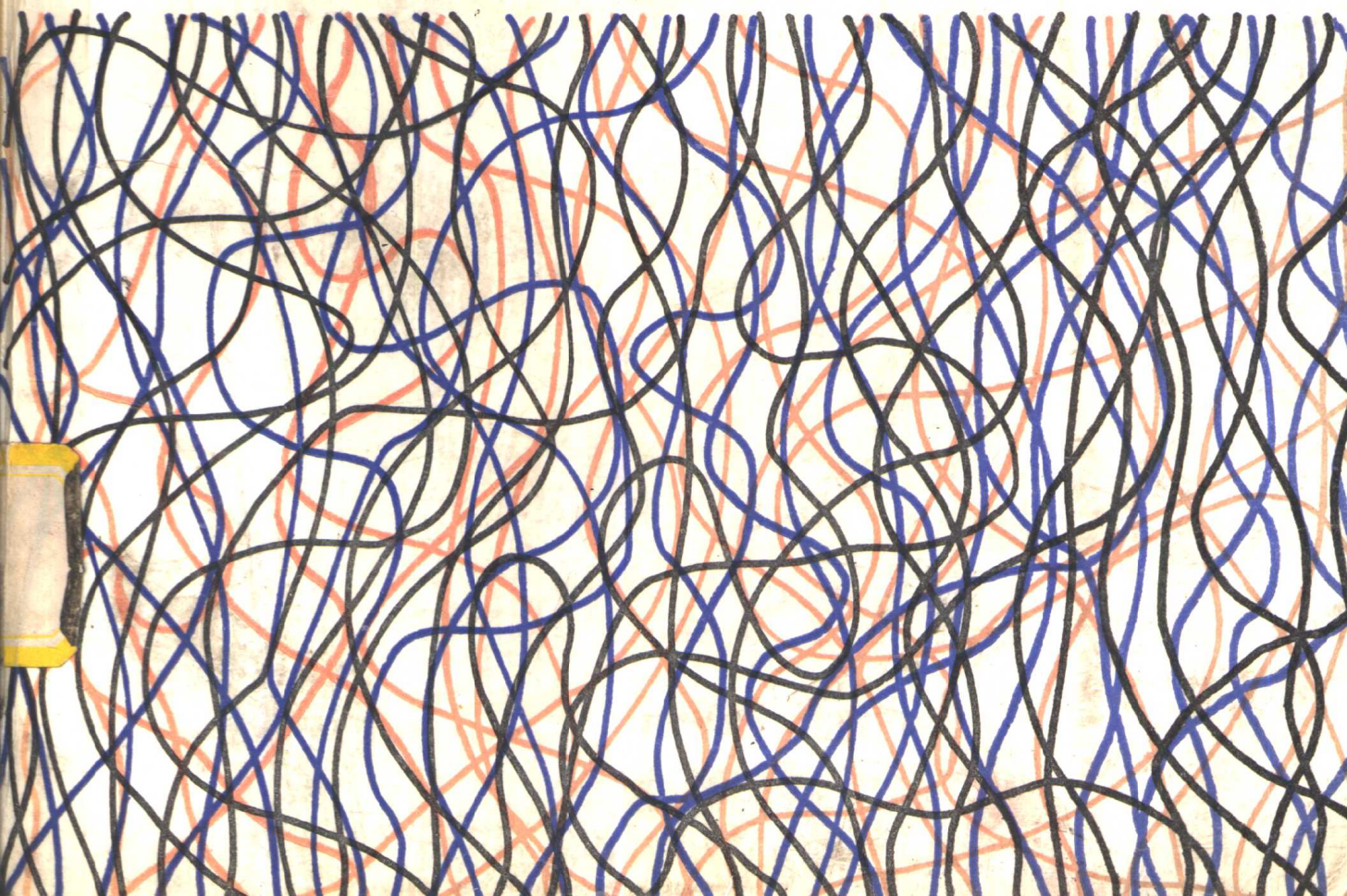


改性纤维与特种纤维

张树钧 等编著

中国石化出版社



改性纤维与特种纤维

张树钧 等编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书结合差别化纤维的现状，系统地介绍了化学纤维改性的原理、方法及主要改性纤维的结构、性能与用途，同时分别介绍了各种特殊功能纤维及高性能纤维的制造方法及其结构、性能和用途。

本书可作为高等院校相关专业的师生参考用书，亦可供高分子材料专业的科技人员参考。

张树钧 等 编 著

张树钧 等 编 著

改性纤维与特种纤维

张树钧 等 编 著

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 1/32开本 257/16印张 659千字 印1—2000

1995年10月北京第1版 1995年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-496-6/TS·001 定价: 25.00元

前 言

进入80年代，世界纤维总产量达到3000万吨以上，其中化学纤维已接近天然纤维的产量，标志着人类开始步入有能力用自己的智慧和力量完成从分子设计到纤维制造的全过程，摆脱完全依附于大自然的新时代。目前，化学纤维工业发展非常迅速，新品种层出不穷，制造技术不断更新。主要表现在两大方面：一是在原有品种的基础上，利用化学的或物理的改性方法，在保持纤维原有特性的前提下，赋予其新的性能；二是运用新原料或新技术制造各种特殊功能及高性能纤维，以满足不同领域的各种需求。鉴于上述情况，我们编写了《化学纤维改性及特种纤维》一书。

本书共分17章，具体分工如下：张树钧编写第一、三、四章；程贞娟编写第二、十四章；肖长发编写第五、十三章；张兴祥编写第六章；安树林编写第七、八、九章；张钧编写第十章一、三节，十一、十五、十六章；付国瑞编写第十章第二节；于俊林编写第十三章；赵家森编写第十七章。

张树钧负责全书的统稿工作。

在编写过程中，我们力求深入浅出，概念准确，实用性强，但由于编者水平有限，难免存在不妥之处，敬请读者指正。

作 者

1993.9

目 录

第一章 总论 1	参考文献 132
第一节 概述..... 1	第七章 异形纤维 133
第二节 化学纤维的差别化与特种纤维..... 2	第一节 概述..... 133
第三节 我国化纤工业的现状和发展趋势..... 4	第二节 异形喷丝板..... 136
参考文献..... 6	第三节 异形纤维的纺丝..... 142
第二章 易染性合成纤维 7	第四节 异形纤维的后加工..... 148
第一节 概述..... 7	第五节 异形纤维的结构、性能和用途..... 148
第二节 易染性聚酯纤维..... 8	参考文献..... 155
第三节 易染性聚丙烯纤维..... 31	第八章 复合纤维 156
参考文献..... 40	第一节 概述..... 156
第三章 抗静电、导电纤维 42	第二节 复合熔体的流变性能..... 157
第一节 概述..... 42	第三节 并列型复合纤维..... 167
第二节 抗静电纤维..... 45	第四节 皮芯型复合纤维..... 171
第三节 导电纤维..... 53	第五节 海岛型复合纤维..... 175
参考文献..... 64	第六节 剥离型复合纤维..... 177
第四章 阻燃纤维 66	参考文献..... 180
第一节 概述..... 66	第九章 变形纱 181
第二节 阻燃剂及阻燃机理..... 69	第一节 概述..... 181
第三节 阻燃加工..... 78	第二节 假捻弹力丝..... 182
参考文献..... 92	第三节 喷气变形丝..... 189
第五章 亲水性纤维 93	第四节 网络丝..... 196
第一节 概述..... 93	第五节 卷曲变形丝..... 198
第二节 纤维的亲水性..... 94	参考文献..... 202
第三节 合成纤维亲水化的实施方法..... 96	第十章 医用功能纤维 203
第四节 亲水性纤维的性质及其应用..... 108	第一节 人工器官功能纤维..... 203
参考文献..... 113	第二节 缝合线..... 210
第六章 高收缩纤维 115	第三节 其它医用纤维..... 228
第一节 概述..... 115	参考文献..... 230
第二节 高收缩聚酯纤维的热收缩机理..... 116	第十一章 中空纤维膜 231
第三节 化学改性法..... 116	第一节 概述..... 231
第四节 物理改性法..... 127	第二节 中空纤维膜原料..... 234
第五节 化学-物理改性法..... 129	第三节 中空纤维膜的纺制..... 235
第六节 高收缩纤维的应用..... 131	第四节 中空纤维膜的性能..... 242
	第五节 各种材料中空纤维膜的纺制实例..... 243
	第六节 中空纤维膜的应用..... 248
	第七节 中空纤维膜发展趋势..... 253

参考文献	254
第十二章 离子交换纤维	255
第一节 概述	255
第二节 用现有的纤维为原料制造 离子交换纤维的方法	257
第三节 纤维内聚合制造离子交 换体	265
第四节 其它制造离子交换纤维 的方法	276
第五节 离子交换纤维的特点与 应用	277
第六节 结论	281
参考文献	281
第十三章 塑料光导纤维	283
第一节 概述	283
第二节 塑料光导纤维的结构特征	284
第三节 塑料光导纤维的制备	289
第四节 光导纤维的传输模式	293
第五节 塑料光导纤维的传输特性	295
第六节 塑料光导纤维的应用	302
参考文献	304
第十四章 耐高温纤维	305
第一节 概述	305
第二节 聚四氟乙烯纤维	307
第三节 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维	313
第四节 聚酰胺-酰亚胺纤维	319
第五节 聚酰亚胺2080纤维	321
第六节 杂环聚合物聚苯并咪唑纤维	324

第七节 酚醛纤维	325
第八节 耐高温聚合物的结构与其 热稳定性的关系	327
参考文献	332
第十五章 弹性纤维	334
第一节 概述	334
第二节 氨纶弹性纤维纺丝液的 制备	334
第三节 弹性纤维的纺丝及成型	335
第四节 氨纶弹性纤维的性能	340
第五节 弹性纤维的用途	345
第六节 弹性丝的纺织加工技术	348
参考文献	350
第十六章 高强度高模量纤维	351
第一节 概述	351
第二节 高强度高模量纤维的纺丝 方法	351
第三节 高强度高模量芳纶纤维	353
第四节 聚芳酯及聚烯烃高强度高 模量纤维	363
参考文献	365
第十七章 碳纤维	367
第一节 概述	367
第二节 碳纤维制取	371
第三节 碳纤维的结构性能及应用 前景	375
参考文献	40

第一章 总 论

第一节 概 述

从本世纪初化学纤维问世，尤其是从40年代开始三大合成纤维——聚酰胺、聚丙烯腈和聚酯——相继工业化以后，由于其优异的性能和丰富的原料资源，随着工业技术的进步，经过短短几十年的发展，世界化学纤维的产量已经接近天然纤维，成为纺织纤维的重要原料。合成纤维，特别是聚酯纤维的发展尤为迅速。从1970年到1980年的10年间，合成纤维的产量增加达两倍以上，聚酯纤维的产量则增加三倍以上。而与此同时，纤维素纤维和天然纤维则增加极少。

表1-1和表1-2分别列出了世界主要纤维和各主要合成纤维的生产量。

表 1-1 世界纺织纤维产量 (kt) ①

年	总 量	化 学 纤 维			棉 花	羊 毛	其 它
		总 量	合成纤维	粘 胶 和 醋 酸 纤 维			
1990	3911	1	0	1	3162	730	17
1937	10379	834	0	834	8457	1034	54
1950	10004	1681	69	1612	6647	1057	619
1955	13931	2545	266	2278	9492	1265	629
1960	15616	3310	702	2608	10113	1463	731
1965	19221	5390	2052	3338	11605	1493	733
1970	22261	8136	4700	3436	11782	1602	741
1975	24353	10311	7353	2959	11757	1538	747
1980	30602	13818	10476	3342	14191	1837	756
1985	34466	15420	12489	2931	16565	1722	759
1990	39159	17715	14869	2846	18714	1964	766

①合纤自1983年起不包括烯烃类纤维，粘胶和醋酸纤维不包括用于香烟过滤嘴的醋酸短纤，棉花和羊毛指棉花当年和羊毛季节所有的棉花和羊毛，其它纤维包括麻和丝。

一方面随着合成纤维产量的迅速增加，世界市场竞争加剧，常规化学纤维的效益急剧下降；另一方面由于工业的发展和科学技术的不断进步，人们不仅对纺织纤维需求的范围越来越广，要求的性能越来越高，而且具有一些特殊功能的新纤维材料也被越来越广泛地应用于各个领域。为此，从70年代开始，世界各大化纤制造厂都全力注重差别化纤维的研究与开发。到70年代后半期，各公司先后开发出大量的各种差别化纤维材料，使差别化纤维在合成纤维中所占的比重迅速增加。日本的生产厂家在这方面十分敏锐，率先进行了这一战略性的转移，从而在80年代确立了它们的领先地位。表1-3列出了1978年至1982年日本三大合成纤维差别化率的增长情况。

目前，日本差别化纤维的比重已经超过了50%。其中，原液着色、异形、复合及中空纤维加工技术早已成熟，在近年开发的高附加价值织物中被大量采用。从各国研究开发的情况

表 1-2 世界化学纤维产量 (kt) ①

年	总 量	聚 酯		聚 酰 胺	聚 丙 烯 腈	粘 胶 和 醋 酸 纤 维	
		长 丝	短 纤	长 丝	短 纤	长 丝	短 纤
1950	1681	—	—	—	—	871	738
1955	2645	—	—	—	—	1042	1238
1960	3310	36	87	359	128	1126	1477
1965	5390	137	319	908	402	1376	1968
1970	8136	638	1007	1682	999	1393	2043
1975	10311	1641	1726	2083	1388	1136	1824
1980	13718	2094	3033	2595	2057	1161	2081
1985	16420	2763	3739	2771	2378	923	2007
1990	17715	3910	4711	3071	2322	905	1945

①总量还包括表中未列出的其它纤维。但自1960年以后不包括烯烃类纤维，粘胶和醋酸不包括用于香烟过滤嘴的醋酸短纤维。

表 1-3 日本三大合成纤维差别化率 (%)

年	聚酯长丝	聚酯短纤维	聚酰胺长丝	聚丙烯腈短纤维
1978	20.9	18.9	7.5	17.7
1980	32.8	26.2	9.9	19.7
1982	48.7	33.8	20.0	27.1

来看，差别化纤维以聚酯纤维所占的比重最大。除了通过对现有化学纤维进行改性开发具有各种不同风格特性的新的化纤品种外，为了满足各个领域的不同需要，特种功能纤维和高性能纤维也获得了较快的发展。

第二节 化学纤维的差别化与特种纤维

一、化学纤维的差别化

(一) 化学纤维差别化的途径

差别化纤维一般泛指对常规化纤品种有所创新或具有某一特性的化学纤维。差别化纤维与特种合成纤维不同，前者以改进服用性能为主，基本用于服装及装饰织物，可提高经济效益、简缩工序、提高效率、节约能源、减少污染以及增加纺织新产品；后者具有耐高温、耐腐蚀、耐辐射、超高强高模、反渗透、导光导电、离子交换等性能，基本用于产业及尖端技术领域。

通常所说的差别化纤维，一般是指在现有化学纤维基础上经过化学改性或物理改性的化学纤维。

1. 化学改性

化学改性是通过分子设计的方法，改变已有成纤高聚物大分子的化学结构，以达到改善纤

纤维的性能,如染色性、吸湿性、抗静电性、防污性、高收缩性、阻燃性等。化学改性的效果具有耐久性。但成纤高聚物化学结构的改变,在一定程度上也会引起聚合物高次结构的某些变化,从而导致纤维一系列性能的变化。化学方法有无规共聚、嵌段共聚、接枝共聚、交联、大分子链侧基官能团反应、表面水解等。

2. 物理改性

物理改性是在不改变成纤高聚物大分子化学结构的情况下,通过改变纤维的形态结构达到改善纤维的性能。例如,通过复合纺丝与共混纺丝,可制得易染色、阻燃、高吸湿、抗静电导电以及类似羊毛的高卷曲性纤维;通过异形纺丝,可以模拟天然纤维,纺制具有各种不同截面形状的异形纤维,改善纤维的蜡状感、透气性、吸湿性、光泽等。

(二) 国外差别化纤维的发展趋势

为了适应人们生活水平的不断提高和满足多种用途的需要,要求纤维应具有如下的一些重要性能:对衣料、床上用品领域为舒适性(包括保健和运动性能)、安全性(难燃性等)、方便性(不易脏及容易洗涤等)、耐久性(保持外观和各种功能)等;室内用品领域为安全性(难燃、绝缘性等)、耐久性、保温和隔热性、隔音和吸音性等;产业领域则主要要求高强度、高模量及高挠曲性、耐高温、耐光、耐气候、保温、隔热、遮热、疏水、防水、耐药品、阻燃等性能。根据这些要求,差别化纤维的主要发展方向为:

1. 仿天然纤维型

其中包括仿丝型、仿短纤纱型(毛型、棉型和麻型)。使纤维具有丝的光泽、良好的手感和悬垂性;羊毛的自然卷曲及弹性、柔软的光泽和良好的缩绒性;麻的爽滑透凉等性能。

2. 仿麂皮型

使纤维具有麂皮制品的绒面丰满,手感柔软等特性。

3. 赋予纤维新的使用性能

如阻燃性、染色性、发色性、抗静电性、导电性、抗起毛起球性、伸缩性、吸水性、隔音性,防震性、保温绝热性以及防菌防霉性等。

4. 赋予纤维优良的物理机械性能

如高强度、高模量、耐高温、耐磨、耐腐蚀等性能。

二、特种纤维

具有特殊的物理化学结构、性能和用途,或具有特殊功能的化学纤维统称特种纤维。特种纤维分别具有不同的特殊性能,如耐强腐蚀、耐磨损、耐高温、耐辐射、阻燃、耐高电压、高强度高模量、高弹性、反渗透、高效过滤、吸附、离子交换、导光、导电以及多种医学功能。这些纤维大都用于工业、国防、医疗、环境保护和尖端科学技术等方面。

特种纤维按其性能可分为耐腐蚀纤维、耐高温纤维、阻燃纤维、高强度高模量纤维、功能纤维和弹性体纤维等。

特种纤维的研究和生产开始于20世纪50年代,最先工业化生产的是含氟纤维。随着航天和国防工业的发展,60年代出现了各种芳杂环类的有机耐高温纤维,如聚间苯二甲酰间苯二胺纤维等,以及碳纤维、硼纤维等无机高强度高模量纤维。随后又研制出有机阻燃纤维酚醛纤维等。到70年代由于环境保护和节能的需要,高强度高模量纤维和各种功能纤维得到较为广泛的应用。

大多数特种纤维都采用湿法纺丝制成。有些特种纤维的制备工艺难度较大,需要先用传统的纺丝技术纺出线型或分子量较低的纤维,然后再分别进行环化、交联、金属整合、高温

热处理、表面物理化学处理或等离子体处理等工序，方能制得成品纤维。还有的需要采用乳液纺丝、反应纺丝、液晶纺丝、干湿法纺丝、相分离纺丝、高压静电纺丝，高速气流熔融喷射和特殊的复合纺丝技术等新型纺丝工艺。还可利用现有的合成纤维，通过功能团反应获得各种离子交换基团或转化为特种纤维。

（一）功能纤维

功能纤维的设计和制备，是为了适用于某种特殊的目的和用途。每种纤维都具有某种特定的化学或物理特性。例如，用于物质分离的中空纤维分离膜、微纤过滤介质、离子交换纤维、高吸水纤维、油吸收纤维；用于传导的光导纤维、导电纤维；用于耐热的防火纤维、耐高温纤维；用于医疗的缝合线，各种人工脏器纤维材料；具有屏蔽效应的防辐射纤维以及热粘合纤维等。

（二）高性能纤维

高性能纤维主要用于工业材料，包括有机超强力纤维和无机纤维。它具有非常优异的物理机械性能，如高强度、高模量、耐高温等性能。综观高性能特种纤维近期的发展，可以看出：纤维品种不断增加，新工艺、新技术和新设备不断出现，几种主要特种纤维的性能不断提高，应用领域迅速扩大，经济和社会效益不断增长，并不断有新的厂家加入研制和开发高性能纤维的行列，使企业间的竞争进一步激化。这些现象在聚对苯二甲酰对苯二胺、碳纤维，聚芳酯、超高强聚乙烯、聚间苯二甲酰间苯二胺以及高强聚乙烯醇和聚丙烯腈等纤维品种上尤为突出。甚至已波及到开发的新品种，如聚苯硫醚、聚醚醚酮和聚苯并双噻唑等纤维。另外，特种合成纤维的研究开发以及应用研究和市场开发都有一定的难度，需要投入较多的资金和人才。因此，越来越多的公司采取了联合开发的方式，相互取长补短，尽快使试制品投入工业生产并占领市场。这种趋势已发展到跨国协作。与此同时，一些主要特种纤维品种的研究和开发，继续向经济实力较强的发展中国家和地区伸展。

在高强度高模量纤维方面，为了充分发挥其潜在性能，不断向理论性能推进。最引人注目的发展动向是朝高分子量化方向发展，并重视新型液晶成纤聚合物的研究与开发。与此同时，相应扩大了干喷-湿纺、凝胶纺丝和区域拉伸技术的应用，使某些特种纤维及普通聚烯烃类纤维（聚乙烯、聚丙烯腈及聚乙烯醇等）在高强度高模量方面取得了突破性的进展，为这些纤维的应用开辟了更加广阔的前景。

第三节 我国化纤工业的现状和发展趋势

我国化纤工业是从1957年开始发展起来的，当时主要是粘胶纤维。随着我国石油化学工业的发展，70年代在引进技术和设备的基础上，建设了上海、辽阳、天津、四川等大型化纤生产基地和一批相关的化纤厂，合成纤维工业有了较快的发展。1976年合纤产量超过粘胶纤维，1980年合纤产量已占化纤总产量的70%。进入80年代以后，由于改革开放，促进了我国化纤工业的迅速发展。1989年化纤产量达到147万吨，九年增产102万吨，年平均增长率为11.3%。其中增长最快的是聚酯纤维，它已成为我国化纤第一大品种。其次是粘胶、聚酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯醇纤维等。我国化学纤维工业的迅速发展，不但解决了全国人民的穿衣问题，而且也使我国纺织产品的结构发生了巨大变化，基本上满足了城乡人民丰富多彩的生活需要。表1-4列出了我国化纤各大类品种和产量的发展情况。

为了适应我国纺织工业发展的需要，在化纤工业迅速发展的同时，最近几年，我国也开

表 1-4 我国化纤产量增长情况 (kt)

品 种	1957	1960	1965	1970	1975	1980	1985	1989
化纤总量	0.2	10.7	50.1	101	155	450	948	1470
粘胶纤维	0.2	10.4	44.9	65	89	136	177	198
合成纤维	—	0.3	5.2	36	65	314	771	1267
合纤比率, %	0	3	10	36	43	70	81	86
聚酯纤维	—	—	0.1	1.3	17.5	118	516	947
聚酰胺纤维	—	0.2	3.1	7.4	15.4	32	71	113
聚丙烯腈纤维	—	0.1	0.2	5.1	10.3	58	73	105
聚乙烯醇纤维	—	—	1.8	19	19.3	97	80	54
其 它 ^①	—	—	—	—	1.6	6	29	51

①主要指聚丙烯纤维。

始重视差别化纤维的研究与开发,使差别化纤维有了较快的发展。1985年差别化纤维产量只有3万吨,仅占化纤总产量的3%;1989年则达到16万吨,占化纤总产量的11%。其中尤以江苏、广东发展最快,差别化纤维的比率已超过30%。表1-5列出了我国近年差别化纤维的增长情况。

表 1-5 我国差别化纤维的增长情况

年	1985	1986	1987	1988	1989
差别化纤维产量, kt/a	30	41	103	128	160
占化纤总量比率, %	3.0	4.0	8.8	9.8	11.0

在已经开发的差别化纤维中,年产量超过万吨的品种有:有色纤维、网络丝、高强低伸缝纫线纤维等。年产量超过千吨的品种有:高收缩纤维、异形纤维、细特丝、阳离子可染改性纤维、空气变形丝(ATY)、中空仿羽绒纤维、抗静电纤维等。已建成工业规模或批量生产的新品种有:高强高模维纶、高吸水涤纶、PBT弹性聚酯纤维、阻燃纤维、超细纤维、螺旋三维卷曲仿羽绒纤维、复合腈纶、导电纤维、水溶性纤维、低熔点纤维、抗起毛起球纤维、反应型抗静电和多功能聚酰胺纤维、PBT/PET及CDP(阳离子改性)/PET复合纤维及共纺丝、混纤纱、仿麻类纤维等。正在研制或小批量生产的高技术纤维品种有:芳腈纶、芳纶、碳纤维等。

90年代是我国经济建设发展的重要阶段,各项建设事业将有更大的发展,人民生活水平将有较大的提高。为了满足12亿人民在服装、装饰及产业方面的巨大需要,在20世纪的最后10年中,我国的化学纤维产量将按5~7%的年平均增长率继续增长,“八五”计划末1995年预计产量将达2100万吨,到2000年产量可达2800万吨左右。其中差别化纤维在化纤总量中所占的比例将从目前的10%左右提高到20%以上,差别化纤维在“八五”计划期间将作为发展的重点。1995年我国差别化纤维的产量将达到320~360kt,约占化纤总量的15~17%。在今后一个时期内,差别化纤维和特种纤维的发展重点应是:

(1) 模仿天然纤维,改善仿真效果,特别是仿毛、仿丝绸产品。

(2) 改善纤维的性能和赋予纤维新的功能。如抗静电、阻燃、阳离子可染、吸湿、透气、抗菌、防臭等。

(3) 积极研究与开发高性能、高技术纤维。如耐高温、耐腐蚀、耐辐射、超高强高模、导光、导电、反渗透等。

参 考 文 献

- (1) 三石, 纖維學會誌, 1984(40): 146.
- (2) 一志道生, 合成纤维, 1992(6): 22.
- (3) 和田, 纖維學會誌, 1984(40): 300.
- (4) 化学纤维 1990 年年鉴(中文特刊), 5, 巴马格.
- (5) 汪维良, 合成纤维工业, 1988, 11(2): 3.
- (6) 罗益峰, 合成纤维工业, 1989, 12(3): 1.
- (7) JIGVOBIAO, Specialty and High Performance Man--Made Fibers BIMFC, 5(1990).
- (8) Zhu Xiangkun, Specialty and High Performance Man--Made Fibers BIMFC, 36(1990).

第二章 易染性合成纤维

第一节 概 述

随着科学技术的发展和人民生活水平的不断提高，人们对合成纤维的品种和性能方面的要求也越来越高。就民用衣着而言，染色性能颇为重要。所谓染色性能好，是指它可用不同染料染色，且在采用同类染料时，具有色泽鲜艳、色谱齐全、色调均匀、着色牢度好、染色条件温和（在常压无载体条件下即可染色）等。

聚酯纤维是一种比较受欢迎的纺织材料，它不仅强度高、模量高、弹性和耐光性好，而且干湿态都有良好的尺寸稳定性，熨烫后褶裥持久，有易洗快干等优点。

由于聚酯大分子中缺少直接与染料、酸性染料结合的官能团，决定了它只能用分散染料染色。又由于聚酯的结晶度高、结构紧密，尽管具有能和分散染料形成氢键的酯基，染料分子仍不易进入纤维内部，而使聚酯纤维染色困难，产品色调、性能和风格受到限制。

聚丙烯纤维（丙纶）是合成纤维中最年轻的品种，它具有原料丰富、价格低廉、导湿性优良、抗酸抗碱、耐磨耐蛀等优良性能。但是丙纶是高结晶性的等规聚合物，其分子结构与石蜡相似，结构紧密，疏水性极大，又无与染料分子亲和的官能团（如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOR$ 等），这样染料分子不能进入晶区，只能扩散或渗入到无定形部分，又不能与纤维形成离子键结合，故丙纶的染色颇为困难。要发展丙纶首先应解决丙纶的染色问题。

聚酯和聚丙烯纤维是合成纤维中染色最为困难而用途广，很受消费者欢迎的纤维。本章主要介绍聚酯纤维的染色改性，简述聚丙烯纤维染色改性的特点。

对于聚酯纤维的染色改性，早在50年代就有不少学者致力于此项研究。如美国的Beaunie公司，它采用间苯二甲酸为第三单体，首先成功地合成了分散染料易染的改性共聚酯纤维，并以“Vycron”商标行销于市场。60年代美国杜邦公司成功地开发了磺化邻苯二酸共聚的共聚酯纤维，它的商标“Dacront-64”及“T-65型”行销于世界，是阳离子可染性共聚酯纤维（CDP）的先驱。70年代美国杜邦公司生产CDP长丝已达18万吨，短纤维2.5万吨。

近十多年来，美日苏等国家以加入不同的第三单体研制分散染料易染的共聚酯纤维。这种纤维可在无载体的情况下常压沸染。日本的东丽、帝人、东洋纺随后又研制成功常压型CDP，并实现了工业化。

聚丙烯纤维的主要用途是地毯领域及其它装饰材料。美国改善聚丙烯纤维染色性能的主要方法是采用原液着色和其它纤维混纺为主。到1982年为止，日本聚丙烯纤维的原液着色纤维占有色纤维的73%。近几年来，国内对聚丙烯染色方法大都也是采用共混法和原液染色法两种。

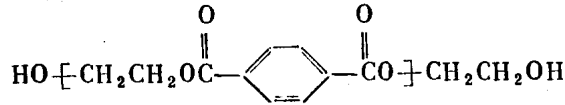
第二节 易染性聚酯纤维

一、聚酯纤维改性的原理和方法

目前工业生产聚酯的方法有酯交换和直接酯化法两种。由此生产的对苯二甲酸乙二醇酯 (BHET) 单体, 经缩聚, 释出乙二醇 (EG), 形成聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

(一) 聚酯的化学结构及其组成:

PET大分子具有下列化学结构:



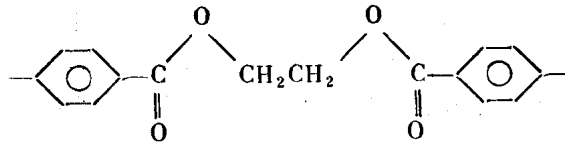
在大分子的两端各有一个羟基 (OH), 中间有一系列苯环 $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]$, 它们通过酯基 $\left[\text{C}-\text{O} \right]$ 与亚甲基 $\left[\text{CH}_2 \right]_2$ 相互连接。PET是具有对称性芳环结构的线型大分子, PET分子

链中的刚性共轭芳环基团 $\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]$ 能作为一个整体而振动, 且不被分子链内邻近

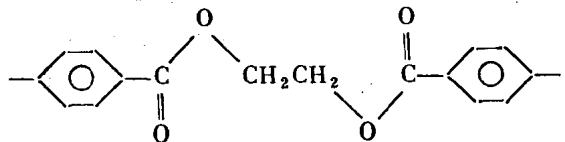
的短脂肪链 $\left[\text{CH}_2 \right]_2$ 的柔性所抵销。就热力学观点而言, 虽然PET分子间作用力较小, 熔融热焓 ΔH 较小, 但由于它的分子链具有刚性和对称性, 其熔融熵 ΔS 也较小, 因此PET的熔点 $T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ 仍达 267°C 。

由于聚酯分子内 C—C 键的内旋转, 可使 $\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]$ 基团对 $\left[\text{CH}_2 \right]_2$ 基在空间

位置上存在不同形式的构象, 聚酯在结晶过程中, 分子链的立体化学结构可发生变化。无定形PET大分子是顺式构象:



当其砌入晶格时, 即转变为反式构象:



PET分子链的结构具有高度的立体规整性, 链结构中的芳香环和羧基的平面几乎都在同一平面上, 所以具有较强的敛集能力与结晶倾向。

(二) 聚酯纤维常规染色的机理与方法

聚酯纤维的组成和结构特点, 决定了聚酯纤维的染色机理不是离子型结合, 只能用分散

染料染色。由对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 或对苯二甲酸 (TPA) 和过量的EG制得的常规PET, 由于高聚物的水解和热分解以及氧化作用而形成羧基末端基。经端基分析表明: 每千克PET约含有25~60个羧基, 尽管数量不少, 但还是不可能采用碱性染料进行染色。

造成聚酯纤维染色困难的原因, 概括起来有以下几点:

(1) 与聚酯大分子的化学组成有关。在PET的大分子链中, 由于缺乏亲水性基团, 纤维吸水性低, 在水中不易膨化, 所以常压染色时, 染料分子难以进入纤维内部;

(2) 分散染料水溶性低, 不具有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等水溶性基团, 而只有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 以及卤素等极性取代基, 故它们在水中的溶解度不高, 这也是导致上染率低的原因之一;

(3) 由于PET的分子链结构具有高度的立体规整性, 能紧密敛集, 使聚酯纤维具有高的结晶度和取向度, 结构紧密, 使染料分子不易进入纤维内部。

由于上述原因, 聚酯纤维不能在常压下用分散染料染色。

1. 常规染色机理

染色过程主要涉及到纤维对染料分子的吸附能力和染料分子在纤维中扩散速度。这两者也同时构成了纤维的染色速度, 而且染料在纤维中的扩散速度是控制染色速度的关键因素。往往用孔洞模型^[1]和自由体积模型^[2]来描述染料分子在纤维中扩散的两个极端情况。纤维的染色过程是这两种模型的结合, 既要考虑孔洞因素为染料分子提供通道, 又要考虑纤维本身的结构因素, 即分子链运动对纤维染色所作的贡献。

聚酯是一种热塑性高分子化合物, 在不同温度下, 分子处于不同的热运动状态, 但当温度较低时, 分子热运动位移的幅度较小。即使在潮湿的条件下, 聚酯纤维也不会象棉花那样能通过剧烈溶胀而使空隙增大, 使染料分子容易进入纤维内部。所以为了对聚酯纤维染色, 就必须改变纤维的热塑性, 加剧分子链段的运动, 在瞬时形成较大的空隙, 并使分子链处于自由活动状态, 促使染料分子渗入纤维内部, 达到染色的目的。

2. 常规染色方法

基于上述机理, 目前印染工业上广泛采用下列方法对聚酯纤维染色:

(1) 高温高压染色法。此法在130℃、0.1~0.2MPa的高温高压染色容器中进行。采用这种方法染色, 可以获得匀染度较好的浅、中、深色产品, 而且适用于高温高压法的染料也很多。这种方法的缺点是不能连续化生产, 生产效率低, 耗能大, 设备费用高等。

(2) 载体染色法。这是在染液中加入酚类、胺类、联苯等化合物, 或在染色前将织物采用这些化合物处理后, 再进行染色。载体的主要作用是增塑, 纤维吸附载体后, 无定形区的分子链活动性增大, 玻璃化转变温度 T_g 下降, 使染料分子容易渗入到纤维内部, 从而达到加速染料上染的目的。但是目前工业上采用的载体往往有毒性, 又会造成污染, 所以此法多数用于小批量的染色。

(3) 热溶连续染色法。此法是先先将织物浸轧染料分散溶液, 并经红外线预烘和热风或烘筒烘干后, 再经高温焙烘固色, 水洗或还原净洗后即得上染织物。焙烘时吸附在纤维表面的染料和纤维内部有一浓度梯度, 染料不断由表及里向纤维中心扩散。此法具有固色速率快、生产效率高优点, 但与高温高压染色法相比, 色泽鲜艳度和织物手感稍差, 染料固色率也稍低。适合大批量加工浅、中色的品种。

3. 分散染料在纤维上的固着形式

(1) 氢键结合。聚酯羰基中的氧原子能和染料的供质子基 ($-OH$, $-NH_2$ 等) 形成氢键, 同时涤纶的苯环还可和染料的供质子基形成 π -氢键, 所以当染料渗入纤维内部后是借助与氢键的结合而固定其中的。

(2) 范德华键结合。聚酯和染料分子间的结合强弱不决定于个别基团, 而是与整个染料分子的作用, 即与内聚能密度的大小有关。内聚能密度是范德华力、极性力 (包括诱导力)、色散力的总贡献。当染料分子的内聚能密度或溶解度参数和纤维的内聚能密度或溶解度参数相等或接近时, 染料的染色饱和值最大。聚酯纤维与分散染料之间的结合, 基本上属于范德华键结合, 故它们之间的结合是很弱的。染料与纤维的结合方式, 对各种色牢度起着决定性的作用。

(三) 聚酯纤维染色改性的方法

聚酯纤维的改性可在制造纤维的各阶段中进行, 改性的方法大致可归纳为两大类:

化学改性——有共聚、共混和改性剂涂于纤维表面等方法;

物理改性——主要改进纺丝加工技术, 变更纤维加工条件, 改变纤维形态以及复合、混纺、交织, 原液着色等。

目前我国普遍采用的方法有以下几种:

1. 原液着色法

这种方法生产工艺路线既合理又经济, 达到了节约能源和减少环境污染的目的。此法又分为全量着色法、母粒着色法、直接注入法。

(1) 全量着色法。首先将颜料均匀地分散在乙二醇中, 配制成着色剂。然后将这种着色剂加入酯交换釜中, 按常规进行酯交换和缩聚反应, 制得切片后, 经螺杆挤压机熔融纺丝, 纺制成着色纤维。

该法的优点是颜料在纤维中分散均匀, 所染纤维的色牢度好, 色泽比较鲜艳, 着色均匀度好, 有色纤维生产工艺不需要特殊装置, 并可减少印染厂的设备投资等。缺点是所染纤维色谱有局限性, 只能生产单一颜色, 改变颜色时, 必须彻底清洗所有装置与管道, 生产灵活性差。

(2) 母粒着色法。此法是先把一部分原液进行浓缩, 制成着色剂即“母粒”, 然后将“母粒”按一定比例混入切片中干燥 (水分要求 0.005% 以下), 熔融纺丝后可制得有色纤维。

该法的优点是生产具有一定程度的连续性, 对设备污染少, 生产效率高, 色谱多, 换色方便。缺点是必须有制备“母粒”、调整及定量加入等专用装置, 加工费用高, 分散性不如全量着色法好。

(3) 直接注入法。此法是在纺丝机的螺杆挤压机上安装染色注射器, 在熔体中注入色浆, 就可制得有色纤维。其优点是: 污染装置少, 改变色谱容易, 具有灵活多变的特点, 可以连续生产, 成本低。缺点是需要定量的注入装置和采取极有效的混合分散措施。

2. 共混法

共混法纺制改性纤维是近年来所采用的新方法, 即使现在用此法生产各类纤维的数量并不多, 但已展示了它的广阔前景。

共混法熔融纺丝是将两种或两种以上的成纤高聚物经混合、熔融而制成纤维的方法。该法大都以切片的形式进行干混、熔融, 再经强烈混合后造粒, 也可将高聚物熔体混合后造粒, 经熔融纺丝, 而获得染色改性纤维。

3. 复合法

以可染的成纤高聚物为皮层，常规PET为芯层复合纺丝，可以改变涤纶的染色性能。据有关专利报道^[3]，以PET (I) 作为芯层，聚对位和间位的苯二甲酸乙二酯共聚物 (II) 作为皮层，其II与I的重量百分比大于20%时，所纺制的复合纤维，在常压无载体的条件下，采用分散染料染色，可获得可染效果。当复合纤维的皮层和芯层的重量比为50:50，并经75℃拉伸、130℃的紧张热处理、140℃的松弛热处理，所获得的纤维在98℃下，用伊斯特曼 (Eastman) 聚酯深色FL染色30min，其上色率最佳。如I与II的重量比为85:15，则纤维的上色率就不能达到预期效果。

4. 共聚法

采用共聚法进行染色改性是行之有效的方法。在对苯二甲酸二甲酯和乙二酯交换或在邻苯二甲酸和乙二醇直接酯化前加入第三单体 (或第四单体)，然后按与常规合成PET相仿的工艺进行酯交换、缩聚，即可制得分散染料、阳离子染料或阴离子染料易染的改性聚酯纤维。

由于本法生产易染性聚酯纤维的优点很多，所以共聚法在染色改性中已获得广泛应用。早在10多年前，美国、西欧、日本等国就已有工业产品，并行銷全世界。

采用此法制备易染聚酯纤维也会存在一系列的不足之处，如机械力学性能、熔点、玻璃化转变温度均有下降趋势。但如果选择好合适的第三单体及其加入量，控制好聚合、纺丝工艺条件，则上述缺点可以减小到最低限度，不会影响纤维的服用性能。

目前采用共聚法改性的聚酯纤维有分散染料易染性聚酯纤维，阳离子染料易染性聚酯纤维，阴离子染料易染性聚酯纤维等。上述前两者颇为重要，国外一些国家已经实现了工业化，阴离子染料的改性效果不显著，纺制纤维困难而且成本高，工业化有困难。

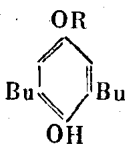
二、分散染料易染性聚酯纤维的制备

(一) 第三单体的选择

作为分散染料改性的第三单体的品种很多。为了获得理想的染色性能和最佳的服用性能的纤维，在采用不同的第三单体时，需要相应地改变其制造工艺条件。

由PET和具有较高分子量 (1000~3000) 的聚乙二醇 (PEG) 的嵌段共聚物，不仅具有较高的熔点，而且具有良好的染色性能。在没有载体的情况下，用分散染料进行常压沸染，可染成深色。但该种共聚物的热稳定性差，当缩聚温度超过270℃时，PEG即开始发生降解，使其熔点降低。因此为了提高产品质量，在缩聚过程中，应尽可能地提高缩聚釜的真空度和降低缩聚反应温度，缩短反应时间。

为了防止或延缓PEG的热降解，有人提出在制备共聚酯过程中添加少量具有下列结构的苯的衍生物^[4]，会有良好的效果。



式中R为H或Bu (丁基)，也可以是十二烷基丙酸酯或其它取代物。

但由此法制备的共聚酯所纺制的纤维，其耐热性、水解、光学性能差，因此未能广泛应用。这一缺陷可能是由于PEG中存在醚键所引起的，所以一定要控制第三单体加入量。

表2-1列举了近几年来专利中所发表的一些用于共聚酯改性的双官能团单体。