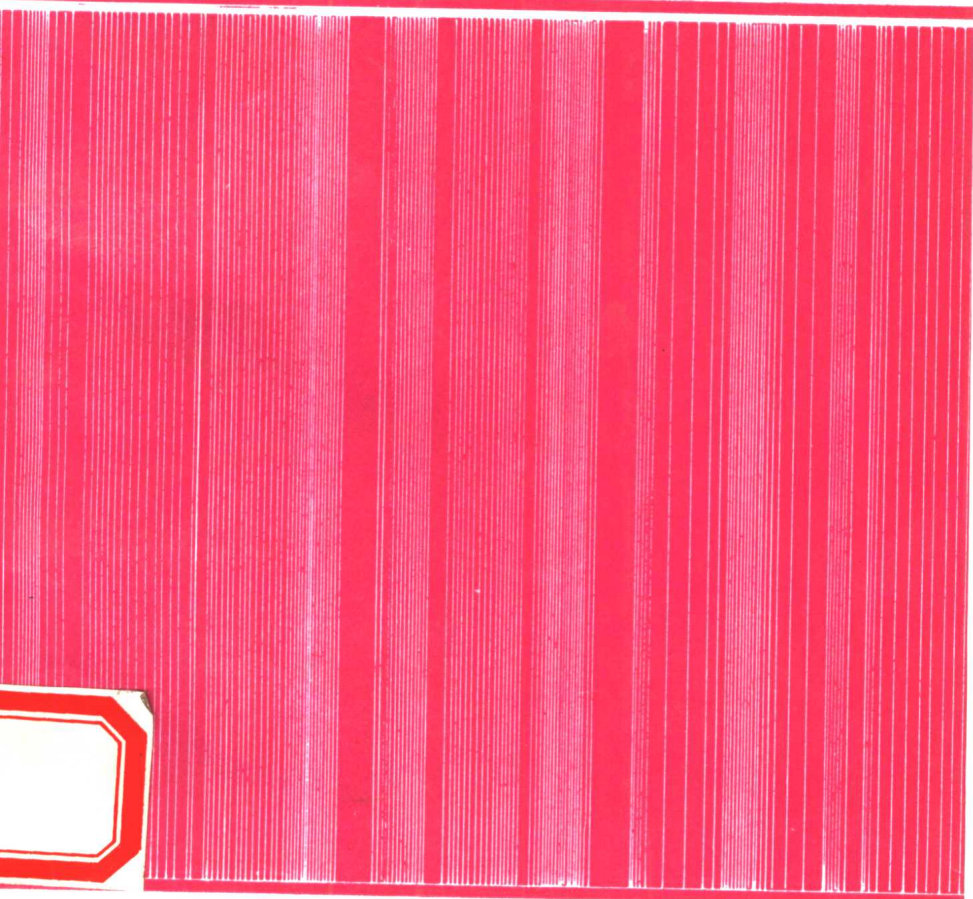


差别化纤维丛书

亲水性纤维

顾利霞 刘兆峰 等编著



中国石化出版社

差别化纤维丛书

亲水性纤维

顾利霞 刘兆峰 等编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了化学纤维亲水性原理、亲水化方法、纤维亲水性与服用舒适性的关系；重点介绍了高吸水和高吸湿聚酯、聚酰胺、聚丙烯纤维的制备工艺和纤维结构与性能；并讨论了亲水性纤维检测方法和应用领域。

本书可供从事化学纤维、高分子材料、纺织工业等方面的技术人员参考，也可作为高等院校相关专业的教师、研究生及高年级学生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

亲水性纤维/顾利霞等编著. - 北京: 中国石化出版社, 1997 (差别化纤维丛书) ISBN 7-80043-639-X

I. 亲… II. 顾… III. 人造纤维, 亲水性 IV. TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 15183 号

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 32 号

邮编: 100013 电话: (010) 64241850

社长: 周培荣

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092 毫米 32 开本 10 印张 219 千字 印 1—1500

1997 年 2 月北京第 1 版 1997 年 2 月北京第 1 次印刷

定价: 13.00 元

序 言

合成纤维自 20 世纪 40 年代工业化以来,发展甚为迅速,1991 年世界化纤产量已达 1930 万吨,其中合成纤维为 1622 万吨;已占世界纤维材料总量 40% 以上。我国化纤产量已超过 200 万吨,占纤维材料总量 11%。预计到 2000 年我国化纤产量将占纤维材料总量的 40% 以上。化学纤维的迅速发展,不单从产量上弥补了天然纤维的不足,而且有的化学纤维具有天然纤维不可替代的优良性能。然而化学纤维也有某些缺陷。随着社会的发展,消费水平的提高,对化学纤维要求具有多种多样的性能。为此,近几十年,尤其 70 年代以来,在世界范围内开展了大量的、有效的工作,以改进化学纤维的性能,提高纤维的质量,改进化纤生产工艺技术,扩大纤维产品的用途,并开发了具有新功能、高附加值的新产品,以满足市场需要。

“差别化纤维”(differential fibre)一词是来自日本的外来语。实际上,它不是一个有严密定义的词,国内化纤行业中泛指不同于一般常规品种的化学纤维,泛指对常规化纤品种进行技术改造而创造出具有某一特性的化学纤维。差别化纤维概念上与一般特种纤维(或功能纤维)亦有区别。前者以改进服用性能为主,基本上用于服装和装饰织物,而后者则突出有耐高温、高强、高模量、耐腐蚀、反渗透等特殊性能,基本上用于产业及尖端科学技术领域。

差别化纤维通常采用化学或物理改性方法,其主要目的

一方面是为了改进不如天然纤维的某些性能，另一方面又要进一步发挥和改善化学纤维某些性能，以制得能满足各种需要的纤维。

差别化纤维的范畴较广，在聚合、纺丝成形及后加工等各生产步骤中均可进行。例如共聚型、共混、复合、异形、有色、易染、异色、高吸湿、防水、高收缩、易收缩、抗静电、抗起毛起球、防菌、防腐、防霉、耐燃、各种变形、仿丝、仿毛、仿麻、细特、超细特、特粗特等，产品日新月异。据统计，国际上差别化纤维已占化纤产量的 30% 以上，我国仅 10%。我国有关领导部门以大力发展差别化纤维作为重要方针，预期差别化纤维在我国化纤产量中的比例将会逐步地、较大幅度地增长。

有关差别化纤维国内外尚无有系统的、完整的专业著作。为了配合我国差别化纤维较快较好地发展，并满足教学、科研、生产、管理、应用等各方面需要，中国石化出版社在国内有关教授和专家们的支持下，组织编写了一套《差别化纤维丛书》。这套丛书以实用生产技术和产品应用开发技术为主，结合对实际有明显指导意义的理论，理论联系实际，以适应广大读者的需要，融知识型、技术型为一体冀希望能起到指导和参考作用。

这套丛书以我国的主要化纤品种为基础，以面广、量大、技术较成熟的差别化纤维生产和加工的重要技术为重点，分期分批组织编写，陆续出版。由于经验不足，错误疏漏之处，恳请读者指正。

乐 嗣 传

目 录

第一章 纤维的亲水性	1
第一节 亲水性纤维和疏水性纤维	2
第二节 纤维吸湿原理	4
第三节 纤维吸水原理	18
第四节 纤维亲水性与纤维性能及服用舒适性	23
参考文献	32
第二章 疏水性化学纤维亲水化的方法	34
第一节 概述	34
第二节 合成纤维亲水化的方法	37
第三节 化学改性方法	45
第四节 物理改性方法	59
参考文献	68
第三章 亲水性涤纶	70
第一节 多孔型吸水涤纶	70
第二节 其他亲水涤纶	93
第三节 亲水性涤纶的最新发展	120
参考文献	125
第四章 亲水性腈纶	127
第一节 腈纶的疏水性质及其结构	127
第二节 多孔吸水腈纶的几种制造工艺比较	130
第三节 高聚物共混法工艺及基本规律的研究	139

第五章 亲水性聚酰胺纤维	206
第一节 聚酰胺大分子主链化学结构改性	206
第二节 共聚法提高聚酰胺纤维吸湿性	213
第三节 共混法提高聚酰胺纤维亲水性	224
第四节 改变纤维宏观结构提高亲水性	225
第五节 后加工整理赋予聚酰胺纤维亲水性	227
参考文献	229
第六章 亲水性纤维的性能及加工应用	231
第一节 亲水性纤维的特性	231
第二节 亲水性纤维的纺织加工	238
第三节 多孔型亲水纤维的染色	239
第四节 亲水性纤维的应用	241
第七章 亲水性纤维的检测方法	247
第一节 微孔性质检测方法	247
第二节 纤维的亲水性测定	264
第三节 纤维的力学性质	278
第四节 纤维的染色性质	283
第五节 服用织物舒适性的检测	294
参考文献	304

第一章 纤维的亲水性

天然纤维与人类生活的关系已有几千年的历史，早在 8000 年前，埃及已经开始使用麻纤维；6000 年前美索不达米亚人利用羊毛做衣服；真丝和棉花则在 5000 年前已分别在中国和印度使用了^[1]。与天然纤维相比，人们发明和应用化学纤维的历史要短暂得多。1884 年第一种化学纤维——硝酸纤维素纤维发明和生产后，经过半个多世纪，直至 1936 年第一个合成纤维——聚酰胺 66 才问世，此后发明了涤纶、丙纶、腈纶等合成纤维，至今已发展到几十种化学结构不同的化学纤维。尽管化学纤维发展历史如此短暂，但是由于化学纤维具有各种优异的特性，而且通过物理或化学方法改性，可以赋予化学纤维新的特殊的功能，因此化学纤维发展速度很快，应用范围也极为广泛。

随着科学技术的发展，纤维材料的应用已渗透到人类社会的千家万户和各工业领域，在服用材料、装饰用材料、产业用结构材料和医药、生物用功能材料等方面起着重要作用。从全纤维消费量的用途来看，近十年来，服用纤维比例从 35% 下降到 30%，产业用纤维比例从 33% 上升到 39%。服用纤维虽然在全纤维耗量中比例下降，但是由于世界技术进步，生活水平的提高，对服用纤维材料的要求不仅仅是为了遮体、实用、耐穿，还要求款式新颖，美观得体，具有穿着舒适性、卫生性和便于运动等全面功能。

服装的款式和尺寸，衣料织物的结构和性能以及纤维材

料的结构和性能是确定服装穿着舒适性的三大要素，而纤维材料的亲水性更是影响服装穿着舒适性和卫生性的重要因素，特别是对于贴身穿着的衣服更是如此。例如纯棉内衣穿着很舒服，而涤纶衣服贴身穿时有刺痒感，出汗时有闷热感；纯棉毛巾擦汗能迅速除去人体表面的汗水，而涤纶布却不能起到除去汗水的作用，其原因在于棉是亲水性纤维，而涤纶是疏水性纤维。

天然纤维棉、毛、麻、丝均属于亲水性纤维，而合成纤维涤纶、腈纶、丙纶均为疏水性纤维。为了改进合成纤维服用材料的舒适性和卫生性，人们将涤纶、腈纶、锦纶（聚酰胺）、丙纶等合成纤维通过化学或物理改性制成亲水性纤维。这种改性大都是在研究了天然纤维优良的亲水性原理基础上实现的。合成纤维的亲水化不仅改善了服用织物的舒适性和卫生性，还提高了它的应用价值。

第一节 亲水性纤维和疏水性纤维

纤维的亲水性包含着吸湿性和吸水性两方面的含义，通常把纤维吸收气相水分的性质称为纤维的吸湿性；吸收液相水分的性质称为纤维的吸水性。

纤维的吸湿性可用其回潮率或含湿率表示。在标准温湿度条件下（20℃，65%相对湿度），纤维吸收气相水分达到平衡后的含水百分率，即为纤维的回潮率或含湿率。

纤维的吸水性用保水率表示。将开松的纤维浸没水中，使纤维充分吸水平衡后，在离心罐中脱水，纤维中所保持的各种水分总量的百分数即为保水率。保持的水分包括附着水、纤维之间的毛细水以及单纤维吸收的水。同种纤维的保

水率必然大于回潮率。

纤维无论是吸收气相水分或是吸收液相水分，水的本质没有变化，只不过气相水是以分子状态存在，而液相水是以分子的集合体状态存在。按照纤维与水相互作用的物理结构不同，可以将纤维吸湿或吸水分成三种情况：第一种是纤维内部吸收的水，包括与纤维中亲水基团化学结合水和弱的结合水；第二种是纤维表面吸着的水，包括纤维中微孔或孔隙吸附水；第三种是纤维之间毛细管凝聚力保持的水。由此可见，纤维的吸湿和吸水能力与纤维中大分子化学结构以及纤维的形态直接有关。

表 1-1 列出了几种天然纤维和合成纤维的吸湿率和保水率。从表中数据可以看到，天然纤维和粘胶纤维的回潮率和保水率都很高，而合成纤维无论是对气相或液相水的吸收率都很低，它们的回潮率与天然纤维相比几乎低 1~2 个数量级，特别是广泛应用的涤纶、腈纶和丙纶，亲水性很差，通常称之为疏水性纤维。称天然纤维和粘胶纤维为亲水性纤维。

表 1-1 各种纤维的亲水性^[2]

纤维种类	相对湿度 65% 时对 气相水的吸收 回潮率/%	对液相水的吸收 保水率/%
羊毛	14~16	42
棉花	6~9	45~48
丝	8~9	—
粘胶纤维	12~14	60~110
聚酰胺 4	7~9	—
聚酰胺 6、聚酰胺 66	4.5~5.5	10~13

续表

纤维种类	相对湿度 65% 时对 气相水的吸收 回潮率/%	对液相水的吸收 保水率/%
腈纶	1.0~1.5	6~9
涤纶	0.4~0.7	3~4
丙纶	0.1~0.7	3~8
维纶	4.5~5	—

第二节 纤维吸湿原理

在非膨润性介质中的吸附，是一个简单的过程，例如木炭吸收气体。一种物质在另一种物质中的溶解，也是比较简单的过程，如盐溶于水。纤维吸湿过程介于两者之间，而且兼具两者的某些特性。纤维的吸湿过程有滞后现象，热效应，吸湿率与环境温湿度有关，纤维吸湿后还引起纤维物理性能的变化，所以纤维吸湿是一个比较复杂的物理化学现象。

一、纤维吸湿的影响因素

纤维的吸湿性是纤维吸收气相水分的性质，主要决定于纤维中大分子的化学结构和结晶状态，也就是说主要受纤维微观结构的影响，此外纤维的吸湿率还受环境温湿度的影响。

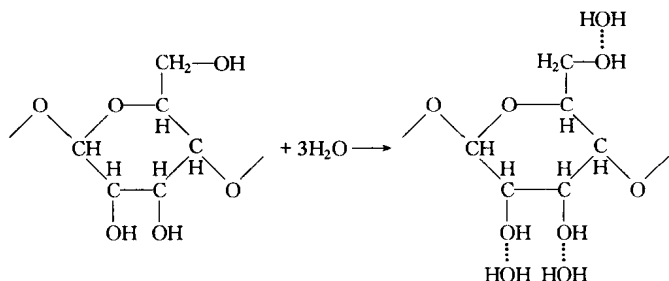
(一) 纤维中亲水基团的作用

如果纤维大分子化学结构中有亲水基团存在，这些亲水基团能与水分子形成水合物，纤维就具有吸湿性，所以纤维大分子存在亲水基团是纤维具有吸湿能力的主要原因。纤维

中亲水基团常见的有羟基 ($-\text{OH}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$)、酰胺

基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$)、羧基 ($-\text{COOH}$) 等, 这些基团对水分子有较强的亲和力, 它们与水蒸气分子缔合形成氢键, 使水蒸气分子失去热运动能力, 而在纤维内依存下来。纤维中游离的亲水基团愈多, 基团的极性愈强, 纤维的吸湿能力愈高。

天然纤维无论是动物纤维或植物纤维, 都含有较多的能够与水蒸气分子缔合的亲水基团, 因为它们都是靠水份而生长的, 因而天然纤维吸湿率都很高。如棉、麻植物纤维内的纤维素大分子, 在每一个葡萄糖残基上有三个羟基, 而水分子与羟基形成如下氢键:



水的分子量为 18, 葡萄糖残基分子量为 162。如果每一个羟基只吸有一个水分子, 回潮率可达 33% 以上。事实上不是所有的羟基都吸有水分子, 只有处在非晶区的羟基能够与水分子相互作用, 而砌入晶格部分的羟基就失去了吸水能力, 因而棉纤维的吸湿率仅为 10% 左右。蛋白质纤维的主链中

含有酰胺基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-$), 能与水形成氢键, 并且在侧链

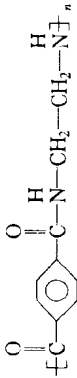
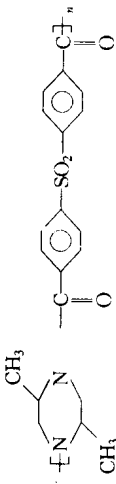
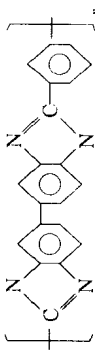
上还有其它吸引水的基团，如羟基（—OH）、羧基（—COO⁻）、酰胺基（—CO·NH₂）等。羊毛纤维中大分子侧链含有许多这样活跃的亲水基团，吸湿能力很强，而蚕丝中所含亲水基团不如羊毛多，所以丝的吸湿能力比羊毛差。

所有合成纤维吸湿率都很低，这是由合成纤维大分子化学结构所决定的。乙纶只有简单的亚甲基（—CH₂—）；丙纶也只多一个与水分子没有亲和力的甲基（—CH₃）；涤纶大分子由苯环、亚甲基和酯基（—COO—）组成，对水分子都没有强的吸引力，只是依靠物质所固有的表面张力使纤维表面或内部微孔、孔隙的表面吸附水汽。因此它们的回潮率都很低。腈纶虽然含有很多极性基团氰基（—CN），但大量氰基已链合，所以回潮率仅比前几种合成纤维略高些。聚酰胺 6 和 66，在其大分子主链上，每隔 6 个碳原子才有一个亚氨基（—NH—），若每一个（—NH—）吸着一个水分子，则其回潮率可达 16%^[3]，也同棉纤维一样，由于结晶因素，使它们的回潮率只有 4% 左右。维纶含有羟基，故而能够吸着较多的水分。

基于上述吸湿原理，研制成功几种新型高吸湿合成纤维^[4,5,6]，列于表 1-2。它们大都基于相同的原理，即提高大分子中亲水基团的比例，或者引入亲水基团。便如锦纶 4，每隔 4 个碳原子有一个酰胺基，它的亲水基团含量明显地高于聚酰胺 6 和聚酰胺 66，因而其吸湿能力可与棉相匹敌。而高吸湿锦纶由于接枝了丙烯酸系支链，其吸湿性甚至高于棉纤维。

纤维中除了亲水基团直接吸着第一批水分子外，已经被吸着的水分子，由于它们也是极性的，因而就有可能再与其他水分子相互作用。这样，后来被吸着的水分子，积聚在第

表 1-2 高吸湿纤维

纤维	化学结构	聚合方法	纺丝方法	吸湿率/% (20℃, 60% ~65% RH)
聚甘氨酸	$\text{[-CH}_2\text{-NHCO]}_n$	NCA	溶液, 湿纺	10
聚酰胺 4	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHCO]}_n$	吡咯烷酮 开环	熔纺	8
聚酰胺 2T		界面缩聚	硫酸溶液, 湿纺	17.7 (90% RH)
吡嗪结构的 聚酰胺		溶液	湿纺	11.6
聚苯并咪唑 PBI		熔融	溶液, 湿纺	13~15

续表

纤维	化学结构	聚合方法	纺丝方法	吸湿率/% (20℃, 60% ~65% RH)
聚乙烯醇 PVA	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$	自由基反应	湿纺	12
高吸湿聚酰胺 ⁽⁴⁾ コットラン	丙烯酸系单体在聚酰胺 大分子上接枝聚合			10
高吸湿聚酰胺 ⁽⁵⁾	$\left[\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}} - (\text{CH}_2)_5 - \underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_m \text{O} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n$	己内酰胺开 环聚合, 再 与聚乙二醇 共缩聚	熔纺	6~8
高吸湿腈纶 ⁽⁶⁾ N-38	丙烯腈系纤维改性		湿纺	41

一批水分子上面，形成多层的分子吸着，称为间接吸着的水分子。如图 1-1 所示。

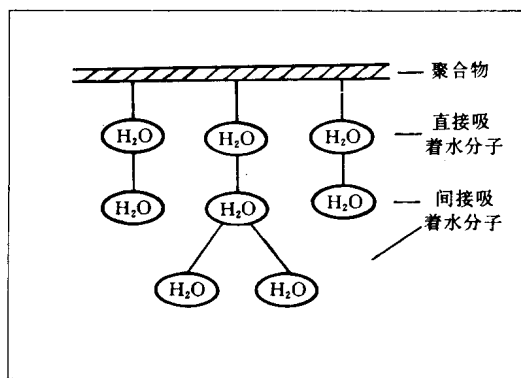


图 1-1 聚合物分子对水分的直接和间接吸着

被亲水基团直接吸着的水分子，它们紧靠在纤维大分子结构上，以氢键为引力使水分子较牢固地吸着，因而它们的运动受到限制。被间接吸收的水分子则是较松地保持着^[3]，它们的排列是不定的，但纤维介电性能表明，这种间接水分子并不像液态水中的分子那样自由，可能和水中水分子所受到的限制程度相仿。

由此可见，纤维直接吸收水分子的多少与纤维大分子上的亲水基团的多少、性质和强弱有关。据测定，几种常见的纤维内部形成水合物的比例为：棉 32%、羊毛 56%，蚕丝 20%、聚酰胺 61.5%。纤维间接吸收的水分，显然是在亲水基团直接吸收水分子的基础上形成的，但是对纤维的物理机械性能的影响却很大。

(二) 结晶区和无定形区的吸湿作用

纤维中的大分子在结晶区中紧密地敛集而形成有规则的排列。在此晶区中，活性基团之间形成交联，如纤维素中的羟基间形成氢键，聚酰胺中的酰胺基间形成氢键，所以水分子不容易渗入结晶区。如果要使晶区分子吸湿，必须破坏这种桥架结构，使活性基团处于游离状态，才能具有吸湿作用。因此纤维的吸湿主要发生在无定形区，所以纤维的结晶度愈低，吸湿能力愈强。棉和粘胶纤维同样是纤维素纤维，大分子结构相同，但是由于棉的结晶度为 70%，而粘胶纤维仅为 30% 左右，所以粘胶纤维的回潮率明显大于棉纤维。

在任何一种相对湿度环境下，纤维的吸湿量与其无定形区含量成比例^[7]。图 1-2 为维纶和聚酰胺 66 不同结晶度的等温吸湿曲线，从图中可以看出，随着结晶度增加纤维吸湿量明显下降。

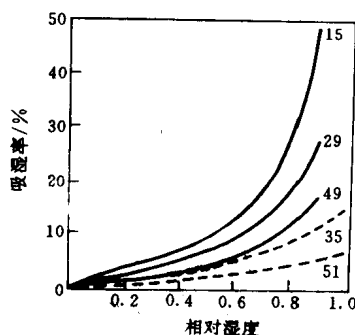


图 1-2 维纶(实线)和聚酰胺 66 (虚线)的结晶度与等温吸湿曲线(23~30℃)

除了结晶度影响纤维的吸湿性以外，在同样结晶度情况下，晶区的大小对吸湿性也有影响。一般来说，晶区小，晶粒表面积大，晶粒表面未键合的亲水基团也多，因而吸湿量也高。

纤维中晶区的亲水基团之间会形成桥架，而在非晶区中，分子互相接近的地方也会有若干交联形成。这种交联造成一种力学上的约束，并减少了游离的亲水基团数，从而降低了吸湿量。但当吸湿量增加时，这种交联就