

中华人民共和国纺织工业部

纺织科学研究院

名称 中国纺织工程学会后整理学术
讨论会论文集之四

总号 _____ 分类号 _____ 密别 _____

文别 _____ 页数 _____ 图张数 _____

收文日期 1963年 月 日

涤纶纤维碱处理机理探讨

单位 纺织工业部印染行业技术开发中心

作者 张济邦

提 要

涤纶纤维碱处理,可使纤维表层溶解,手感柔软具有类似真丝的风格。本文结合碱处理工艺,对涤纶纤维(聚对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)与氢氧化钠的降解或水解作用的机理进行了研究。

主要内容:

1、说明碱处理时加入季铵盐类催化剂后,氢氧化钠浓度可以大量降低,可节约烧碱,而且,避免纤维损伤,质量易于控制。

2、应用红外分光光度计,凝胶色谱仪,和双波长薄层色谱扫描仪等测试数据和图谱,说明了PET纤维的水解作用主要在表面进行,内部无明显化学作用,所以碱处理对纤维的内在质量影响不大。

3 从 X-衍射仪所测结晶度数据,解释碱处理过程中,纤维结构的变化,并说明了采用光热定形后碱处理工艺的特点和依据。

1987年11月

一 前 言

涤纶纤维具有优良的服用性能，但与天然纤维相比，手感和光泽，都比不上真丝。要改善这一缺点，一般采用四个方面的措施〔1〕异形丝和细旦丝 (2)碱处理 (3)酸处理 (4)后整理 作者分析统计了50多只国外样品，有30多只是经过碱处理的，占总数的60%以上，说明碱处理是涤纶仿真丝的主要工艺。涤纶纤维碱处理，使纤维表层溶解，纤维变细变软，织物交织点容易松动，手感柔软，光泽柔和，具有类似真丝的风格。在碱处理工艺上，主要有间歇式(吊炼)和连续式(轧烘或轧蒸以及连续热液处理)二种国外文献也有发表〔1, 2〕。国内在碱处理处方和工艺上进行了大量研究工作，使涤纶仿真丝编的研究工作，取得了较大的进展。六五攻关项目中，上海纺织研究院共同承担，应用各种测试仪器，研究和解释了作用机理，并结合生产，说明了选择工艺的依据。

有关PET纤维和氢氧化钠的作用，文献都介绍水解作用从纤维表面开始，在纤维表层溶解以后碱液再接触内层，继续作用，但这些资料都没有详细的论证。〔7, 8, 9〕Namboori研究涤纶纤维经不同时间碱处理后的性能，发现随着碱处理时间的增加，强度下降，纤维变细，而强度按纤维计算($\frac{g}{d}$)变化不大，均保持在 $4 \frac{g}{d}$ 左右，但他也没有进一步说明作用的机理。应用各种化学药品，对PET高分子化合物进行化学处理的研究，文献曾有报导。〔3, 4〕Duong等发现PET在室温用40%甲酸水溶液处理24小时后，分子量用毛细管粘度法测定，从34,200下降到1,800，同时非晶区部份降解

和溶解，最后可制得96%结晶度的PET（比重法计算）。

Sweet⁽⁶⁾研究了伯胺对PET的腐蚀作用，得到了相似的结论。

本文主要研究在高温和季胺盐类阳荷性表面活性剂存在的条件下，氢氧化钠和PET的化学作用，探讨作用过程中PET分子的降解、水解和结构变化，并结合生产说明选择工艺的依据。

二、试验材料和试验方法

1、试验材料

(1) 涤纶长丝（金山） 68·4d 24根

(2) 60^S/3 纯涤纶线 样品经 2^g/l 纯碱 3^g/l 肥皂

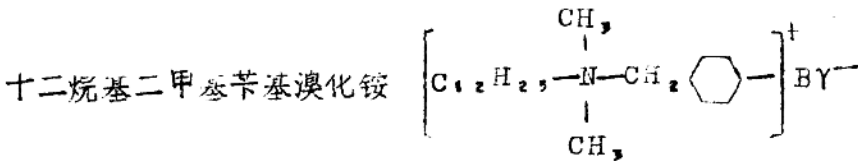
浴比1:50 温度60℃ 预处理20分钟，并用热水及蒸馏水洗清。

2 试验方法

(1) 碱处理条件

氢氧化钠

5^g/l



1^g/l

浴比

1:50

温度

甘油外浴 100±1℃

(2) 涤纶纱线热定型工艺

德国本茨 (Benz) 热容量和小样机上进行。

(3) 结晶度 (X_c)

结晶度 (X_c) 数据测定在日本理学电机制造的 X-衍射仪 2037型上进行。铜靶 CuK α 滤液片: Ni 管压管流: 40KV 35mA。发射狭缝: 1度, 吸收狭缝: 0.15毫米 散射狭缝: 1度

(4) 碱处理溶液中对苯二甲酸钠含量的测定 [12]

仪器: 岛津双波长薄层色谱扫描仪 CS-910

(5) 分子量测定

仪器: 日立 635TG 高压液相凝胶色谱附件

分析柱: Shodex HPC A-802 (内径 8 mm · 长 50^{Cm} 排
出板限 5×10^2)

Shodex GPC A-804 (内径 8 mm、长 50^{Cm} 排
出板限 5×10^3)

淋洗液: 氯仿

检测器: UV, 波长 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 灵敏度 0.64 AUFS

池体积: 17.7 ml

(6) 红外分光光度计

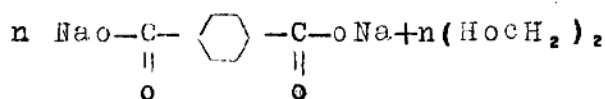
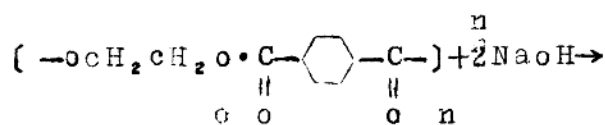
Perkin Elmer 577型分光光度计

(7) 失重 称重法

三、试验结果及讨论

1、涤纶纤维碱处理时加入季铵盐阳离子表面活性剂的作用。

涤纶纤维在低温时与稀氢氧化钠无明显的化学作用，在浓碱或温度较高的条件下，涤纶与氢氧化钠起化学作用中产生对苯二甲酸钠和乙二醇。



如果在溶液中加入季胺盐类阳离子表面活性剂或其他催化剂，可降低碱液的表面张力，增加涤纶的亲水性，并能使羟基易于同酯键作用，加快涤纶水解的作用；根据试验，在碱处理时，加入催化剂后碱液浓度可以大量降低达到理想失重要求。

表1 涤纶碱处理时加入季胺盐催化剂与不加催化剂失重数据比较表

样品碱处理时间(分)	失重(%)	
	NaOH 100g/l 不加催化剂	NaOH 5g/l 加催化剂 1g/e
原样	0.13	0.15
15	8.10	8.14
30	13.05	11.49
60	19.83	17.82
120	36.68	19.91

表1 为涤纶碱处理时加入季胺盐催化剂与不加催化剂失重数据

比较表。浴比均为1:50, 甘油外浴温度为 $100 \pm 1^\circ\text{C}$ 。不加催化剂的氢氧化钠浓度为 100 g/l ; 加催化剂的氢氧化钠浓度为 5 g/l , 十二烷基甲基苄基溴化铵为 1 g/l 。

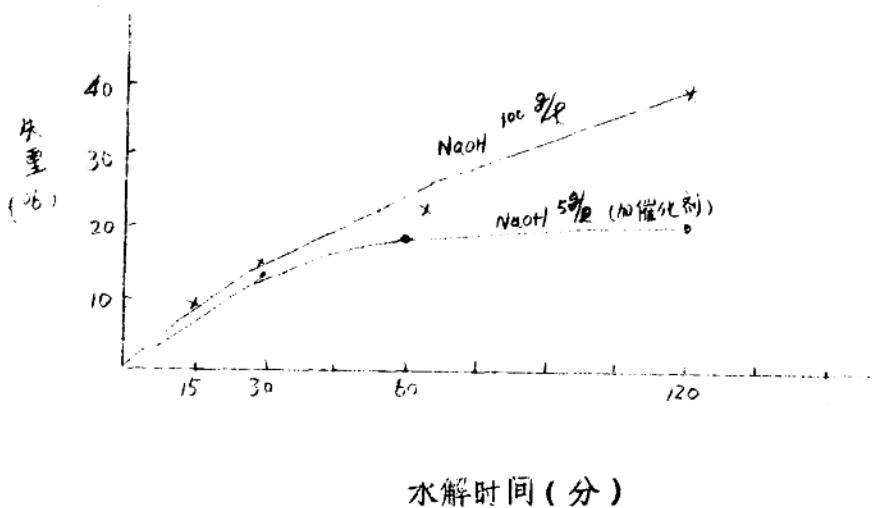


图1 涤纶失重与水解时间关系图

图1为失重与水解时间的关系, 上面一条为不加催化剂的曲线, 由于碱液浓度高(100 g/l), 处理过程中碱量的消耗, 对浓度影响不大, 曲线接近线性。下面一条为加催化剂的曲线, 在加入催化剂后, 即使氢氧化钠浓度从 100 g/l 降至 5 g/l , 开始的水解速度还比较接近, 在15分钟的失重分别为 8.19% 和 8.14% , 无

明显差别；至1小时 失重分别增加至19.83%和17.82% 差别还不小。但由于加入催化剂后，氢氧化钠本身浓度较低 ($\frac{5g}{l}$)，同时PET在溶解时，又要耗用一定量氢氧化钠。根据化学反应式计算，每溶解192g PET就要耗用80克氢氧化钠。从处理1小时后 PET的失重计算，耗碱量可达原氢氧化钠浓度的 $\frac{1}{2}$ ，因此水解速度明显下降，仅从1小时的17.82%增至19.91%。对比加催化剂和不加催化剂二种试验条件，在加入十二烷基二甲基苄溴化铵或其他催化剂后，不仅能节约大量烧碱，而且失重也易于控制，在处理过程中不致会大量失重避免纤维损伤，是一种比较稳妥和合理的碱处理工艺，可用于多品种小批量生产。

2 涤纶纤维在碱处理过程中的降解和水解作用

采用 (1) 红外分光光度计图谱 (2) GPC分子量测定

(3) 溶液中对苯二甲酸钠含量测定数据和(4)扫描电子显微镜照相可以解释和论证碱处理水解作用在纤维表面进行 对内在质量影响不大。

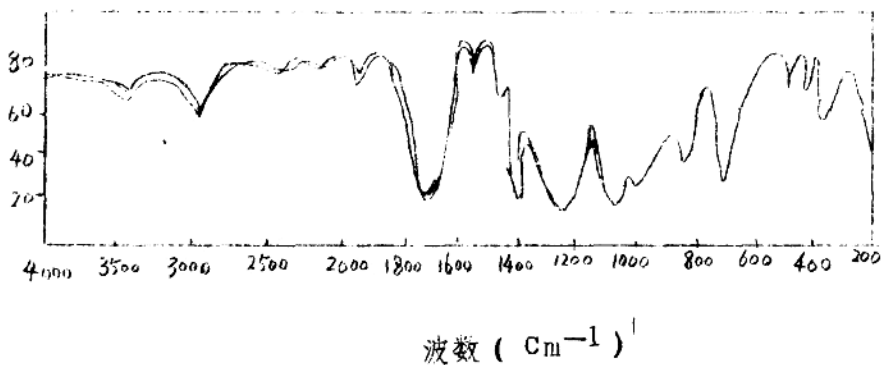


图2 涤纶纤维碱处理后红外吸收光谱图

(1) 红外分光光度计图谱涤纶主要化学成份聚对苯二甲酸乙二醇酯，一般在红外光谱图中无大量羟基峰存在。在碱处理后如果涤纶分子酯键断裂水解成对苯二甲酸钠和乙二醇，红外光谱中的羟基峰将有所增加。图2为涤纶纤维碱处理前后的红外吸收光谱图，对比—OH基的特征吸收峰在 3350Cm^{-1} 附近无明显变化，表示碱处理后羟基无明显增加，涤纶分子链无明显断裂现象化学作用仅在表面进行，未深入到分子内层

(2) GPC 分子量测定

表2 涤纶线样品经不同时间碱处理后分子量变化表

样品碱处理 时间(分钟)	重均分子量 M_w	数均分子量 M_n	分子量分布 M_w/M_n	数均分子量 M_n (GPC)	低分子量含量 相对
原样	17,056	10,949	1.56	16,365	0.578
15	17,005	10,821	1.57	15,845	0.478
30	16,518	10,618	1.56	15,627	0.497
60	16,282	10,530	1.55	15,555	0.509
120	16,542	10,407	1.59	15,412	0.539
240	16,412	10,557	1.55	15,555	0.588

表2为涤纶线样品，经不同碱处理时间后分子量变化表，根据表2数据分析，在碱处理过程中，各阶段的分子量，包括重均分子

量, 平均分子量, 数均分子量以及分子量分布等都变化不大, 表明碱处理对涤纶分子量影响不大, 碱液对涤纶无明显的降解作用。表 2 中低分子化合物相对含量是用色谱专用计算机直接打印, 未与低分子标准样品进行对比, 数据代表相对含量, 可作为参考。从数据分析, 处理 1.5 分钟以后, 低分子物含量略有下降, 可能由于涤纶中原有少量低聚物先行溶解, 以后经 30, 60, 120 和 240 分钟处理后, 低聚物由于热与碱的作用, 又逐步略有增加, 但总的低聚物含量很低, 在碱处理过程中含量的变化, 还不足以单独说明原量的变化。

(3) 双波长薄层色谱扫描仪 CS-910 测溶液中对苯二甲酸钠含量

表 3 涤纶碱处理失重和溶液中对苯二甲酸钠含量比较表

编号	碱处理 时间(分)	涤纶失重 %	溶液中对苯二甲酸钠含量 (g/g)	
			失重计算值 $\frac{\text{失重率} \times 210}{192} \times 20$ *	测定值
1	1.5	8.14	1.78	1.84
2	3.0	11.49	2.51	2.37
3	6.0	17.82	3.90	3.73
4	12.0	19.91	4.36	4.31

210* 为对苯二甲酸钠分子量

192 为对苯二甲酸乙二醇酯分子量

20 为浴比 1:50
的系数。

从表 3 上可以看出溶液中对苯二甲酸钠含量，从样品的失重计算和溶液中直接测定的数据基本相同，表示涤纶和氢氧化钠作用以后，全部生成对苯二甲酸钠，溶液中不存在大量涤纶降解产物或低分子量产物，纤维上也无大量 P E T 长分子键的断裂。

(4) 从扫描电子显微镜拍摄的 P E T 纤维横截面照相也可以观察到纤维经不同时间碱处理后，外形不断缩小，但截面形态始终不变，同样也能说明纤维的碱水解作用在表面进行。

总的来说，以上这些测试数据和图表，都能说明和论证涤纶的水解作用在表面进行不易透入内层。碱处理过程中纤维内部无明显的化学作用，分子键无明显的断裂现象，纤维分子量变化不大，溶液中也不存在大量涤纶降解产物，碱处理仅为表面溶解对纤维的内在质量影响不大。

3 涤纶纤维在碱处理过程中的结构变化

根据 X-衍射仪结晶度测试数据说明，涤纶和氢氧化钠的作用，除了产生化学变化外，结晶度和微结构也产生了变化。涤纶纤维和其他高分子纤维一样，由晶区与非晶区部份组成，晶区部份分子结构比较紧密，也较有规则，非晶区部份结构比较疏松，分子排列也比较杂乱无序。在碱处理时，OH 基透入纤维非晶区部份来得容易，亦即非晶区部份比晶区部份较易溶解。涤纶经碱处理后表面非晶区部份大量溶解，相应的晶区部份比例就高，在仪器上测定的结晶度、数据就高。

表4 涤纶纤维经碱处理和热定形后结晶度和失重变化表

涤纶纤维碱处理条件	结晶度 X_c (%)	碱处理后失重
1、涤纶线原样	32.33 (非晶 $X_a=67.67\%$)	15.62 $\left\{ \begin{array}{l} X_a \text{ 85\%} \\ X_c \text{ 15\%} \end{array} \right.$
2、涤纶线碱处理 (1小时)	35.53	
3、涤纶线热定形处理 (180°C, ½分钟)	33.47 (非晶 X_a) 66.5%	13.64 $\left\{ \begin{array}{l} X_a=73.7\% \\ X_c=26.3\% \end{array} \right.$
4、涤纶线热定形后用碱 处理	34.60	

非晶平衡 $(1-0.3233)-0.1562X=(1-0.1562)(1-0.3553)$

如表4所示,涤纶线原样在未处理时, X 衍射仪上所测结晶度为32.33%,经过碱处理后,纤维表面的非晶区部份比晶区部份溶解较多较快,开始水解和溶解,失重大部份为纤维表面的非晶区部份,相对结晶度有明显提高,从32.33%提高至35.53%。

热定形对纤维的结构也有变化,一般表现为比重增加,结晶度提高,吸湿率降低,染色性能也有所变化(9, 10, 11)。根据上表所示,在180°C经半分钟分钟定形处理后,纤维的结晶度从32.33%提高至33.47%。再将热定形的纤维进行碱处理,纤维的非晶区部份,又先行溶解,相对结晶度又有所提高(从33.47%提高至34.60)。从提高的程度来比较,相对来说比不上未定形的样品。这是由于定形以后,纤维结晶度提高,纤维晶区部份相对增加。在碱处理时晶区部份溶解较慢,失重比未定形的有所降低,结晶度的提高程度也比不上非定形样品。因此通常在碱处理时,采用先热定

形得碱处理的工艺，不仅手感柔软，而且可以适当提高纤维的结晶度，降低纤维失重，达到涤纶纤维仿真丝化的效果。这样从理论上分析，也是一种比较合理的工艺。

四 结 论

1、在碱处理工艺中，加入合适的催化剂以后（主要为季铵盐类催化剂），氢氧化钠浓度可以大量降低失重易于控制。一般处理一小时后，如果失重达15~20%时，氢氧化钠已消耗约 $\frac{1}{3}$ 左右。如果在正常工艺条件下操作，不会严重损伤纤维强度。这说明目前丝绸行业所采用的一套涤纶仿真丝碱处理设备和工艺，条件比较稳妥，质量容易控制适用于多品种小批量生产。

2、应用红外分光光度计，双波长薄层色谱扫描仪和凝胶色谱仪等测试数据和图谱说明了涤纶纤维碱处理过程中的降解和水解作用。涤纶纤维和氢氧化钠作用时，由于涤纶纤维含极性基团少，亲水性低，碱液不易透入纤维内部，水解作用从表面进行，在纤维表层溶解以后，才能与内层接触继续作用。在作用过程中，未溶解的纤维无明显的降解作用，分子量及分子量分布等变化不大，纤维内部无明显的化学作用，碱处理主要为纤维表面溶解，对纤维内在质量影响不大。

3、涤纶纤维由晶区与非晶区组成，在碱处理时氢氧化钠对涤纶纤维的非晶区部份比晶区部份容易溶解。因此结晶度低的涤纶样

品，溶解较快；结晶度高的样品溶解较慢。涤纶纤维经热定型后，结晶度有所提高，溶解速度比定形的为慢，因此通常在碱处理时，采用先热定型后碱处理的方法，可以适当提高纤维结晶度，降低或控制纤维失重，来达到涤纶真丝化的效果。这样从理论上来分析也是一种比较合理的工艺。

五 参考文献

- 1 日本<加工技术> 1979 No 1, 2, 3
 - 2 Melland Textilberichte 1979 60 No.4 350
 - 3 R.E.Meha and J.P.Beele J Polym Sci
PtA-2 111779(1973)
 - 4 G Manow D.A.s. Revens & I.M. Word Polymer
3 17 (1962)
 - 5 D.T.Duong & J.P.Beele J.Polymer.Sci.Polymer
Phys.Ed.13 765~774 (1975)
 - 6 G.E Sweet & J.P.Beele J.Polymer.Sci Polym
PhysEd 16 1935 (1978)
 - 7 Chem.& Industry 74 (1957)
 - 8 J Polymer Sci.57 993 (1962)
 - 9 J Soc.of Dyers & Colorists (1960)609
1970(303)
 - 10 C.G GoVindan Namboori Text Chemist
& Colorist Vol 1 No 2 Jan 15 1969
 - 11 J Soc of Dyers & Colorists (1972)142
 - 12 印染杂志 1981 年第3期 P43
- 涤纶碱处理工艺中对苯二甲酸钠含量测定 张济邦等