

中国纺织工程学会

统一编号论文42

全国整理学术讨论会

热定型对聚酯纤维微结构 和碱减量整理的影响

单位:湖北省沙市印染厂

作者:张 良

提 要

本文论证了聚酯纤维碱水解作用主要发生在纤维表面。阐明在碱减量整理中,由于热定型作用引起聚酯纤维微结构的改变,能提高纤维碱水解速率常数,增进纤维表面碱蚀作用的均匀程度,从而提高了聚酯织物计算断裂强度保持率 δ ,同时改进了聚酯纤维对染料的吸收性能。

一九八七年十月

56-2-3
10-10-87

一、 引 言

聚酯纤维是热塑性合成纤维，在进行热定型时，在张力的作用下，织物中的纤维内会产生一定的内应力，或者织物在定型前各工序中由于机械张力和折皱也会造成内应力。内应力是分子间的作用力，阻碍了分子链段按纤维拉伸方向进行移动而产生的。在加热的情况下，分子链段的运动加剧，以致能克服蠕变时的某些阻力而进行重排，内应力得到松弛，蠕变后的链段在新的位置上和邻近的分子链段建立新的关系，冷却后这种新的状态便固定下来。良好的定型条件将会使织物内应力得到消失而获得稳定的尺寸。定型后纤维中的结晶度，晶粒大小和完整性与定型前有所不同，比较小而不完整的结晶含量会大大降低，所以形态、热稳定性有了提高(1)。

本文根据聚酯纤维在定型过程中发生晶区和非晶区的转变现象，探讨这种纤维形态结构的变化同聚酯纤维水解速率之间的关系，阐明了涤纶织物碱减量整理必须严格控制采用高温定型工艺，使织物内应力得到充分松弛，改变纤维的微观结构，从而才能得到良好的碱减量整理效果。

二、 实验部分

1、 织物

75D×75D涤纶长丝平纹织物

2、 测定方法

(1) 临界溶解时间(CDT)的测定

在 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 100%纯苯酚液中测定加以一定予张力的涤纶丝圈至溶解所需时间(秒)，取10次测定结果的平均值。

(2) 聚酯纤维纤度的测定

将织物拆成单纤维束，切成1厘米长，在显微镜下数其根数，精确称量后，计算出纤维的纤度(dtex)。每一试样测定二次，取二次结果的平均值。

(3) 聚酯纤维在扫描电镜中的纵向表面图

在1600倍扫描电子显微镜中观察纤维的纵向表面，并拍摄成图片。

(4) 聚酯纤维上染率的测定

将织物浸入福隆艳红SGL1%水溶液中，浴比1:50，用醋酸调节染液PH=4~5，在高温高压染色试验机中，于130℃染色60分钟，染毕用还原法清洗。随即在室温下干燥平衡24小时后，精确称取0.1克染色试样，用二甲基甲酰胺剥色，在72型分光光度计上测定剥色液的光密度。

(1) 聚酯纤维分子量的测定

按SNY95591 1963法。

(2) 织物断裂强度的测定

按部颁标准进行。

3. 计算方法

(1) 织物碱减量率%的计算

$$\text{碱减量率}\% = \frac{\text{碱水解前织物重} - \text{碱水解后织物重}}{\text{碱水解前织物重}} \times 100\%$$

(2) 织物计算断裂强度保持率%的计算

织物经碱水解以后，按下列公式计算织物计算断裂强度保持率%。

$$\text{计算断裂强度保持率}\% = \frac{\text{碱水解后织物的断裂强度}}{\text{碱水解前织物的断裂强度} \times \left(\frac{100 - \text{碱减量率}}{100} \right)} \times 100\%$$

(3) 聚酯纤维碱水解反应速率常数的测定

按照Hashimoto方程式计算聚酯纤维碱水解反应速率常数(2)。

Hashimoto方程式:

$$\begin{aligned} \sqrt{R} &= 10 - \frac{10K}{r_0} t \\ \therefore r_0 &= \frac{1}{1000} \sqrt{\frac{\text{Titer}}{\pi r}} \\ \therefore K &= \frac{(10 - \sqrt{R}) \sqrt{\text{Titer}}}{10000 t \sqrt{\pi r}} \end{aligned}$$

式中

r_0 = 反应开始时纤维半径 cm

R = 碱水解后剩余百分重量 %

l = 纤维密度 g/cm^3

Titter = 纤维纤度 dtex

t = 反应时间 分钟

k = 反应速率常数 cm/min

本文采用的纤维密度为 $1.38g/cm^3$ ，纤维纤度为 5.09 分特，水解反应时间为 40 分钟。

4、实验内容

(1) 聚酯织物的热定型试验

将织物在 $140 \sim 240^\circ C$ 共十一档温度下分别进行热定型，每档温度相隔 $10^\circ C$ ，定型时间为 45 秒钟。定型方式采用定长定型和张力定型(拉伸 3%)两种，试验在实验室样机上进行。

(2) 聚酯织物的碱减量试验

配制 $12g/L$ 氢氧化钠溶液，加入阳离子季铵盐促进剂(1227) $2g/L$ ，搅拌均匀，将定型后的织物在室温冷却平衡 24 小时后，精确称重，按浴比 1:40，在 $95^\circ C$ 下于氢氧化钠溶液中处理 40 分钟，每隔 10 分钟搅动一次，处理完毕后用水洗至布面 PH 呈中性，凉子在室温下放置 24 小时后再精确称重，计算织物碱减量率 %。

三、结果与讨论

1、定型温度对聚酯纤维临界溶解时间(CDT)的影响

CDT 值是检验定型程度的一种简便方法，它与纤维结晶和晶粒尺寸的变化有关。

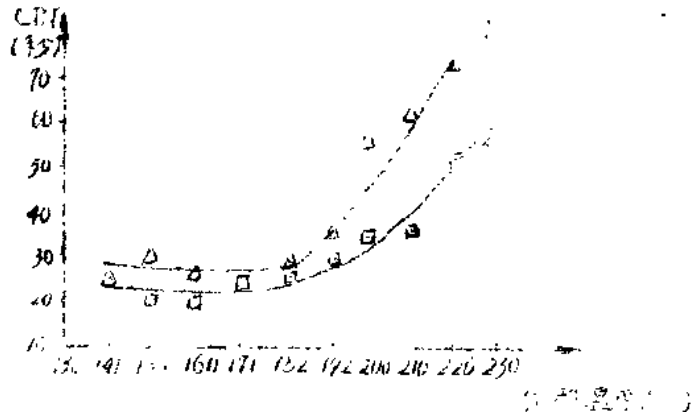


图1 定型温度与CDT值的关系曲线 注,1--张力定型; 2--定长定型。

图1表示定型温度与聚酯纤维CDT值的关系曲线。CDT值是苯酚在一定温度下渗入聚酯纤维的晶区,而使纤维溶断所需的时间。不同的CDT值反映出聚酯纤维超分子结构的差异;结晶度越高,晶粒越完整,晶体尺寸越大,则溶剂向晶体内部扩散越困难,溶解速度便降低,纤维溶断时间越长,CDT值也就越大(3)。由图1可见,CDT值随着定型温度的上升而提高,定型温度上升至180℃左右,CDT值急剧增大,这是热定型引起纤维结晶区和非结晶区重排的结果。可以用下列结构模型图2来表示(4)。

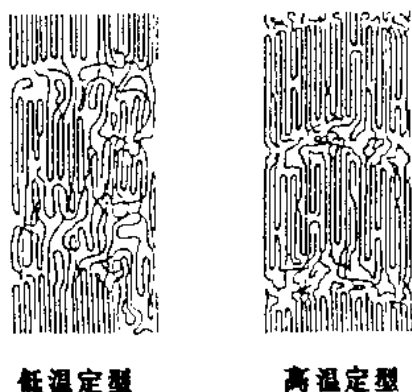


图2聚酯纤维在不同温度定型时结构形态的变化

在高温定型下,纤维结晶度增加,晶区纤维大分子形成规则折叠链的数量也增加,晶粒愈完整,高温张力定型也不会明显妨碍折叠链的形成。

在同一定型温度下,在张力的作用下,纤维结晶度稍低一些,而取向度提高,大分子链间的距离缩小,分子间引力增大(5)。因此同定长定型比较,张力定型的CDT值增长速度要快一些。

2、聚酯纤维碱减量的水解作用方式

聚酯织物经过含有促进剂(1227)的氢氧化钠溶液处理后,各项物理指标的测定结果,见表1

表1 碱水解后聚酯织物物理性质的变化

项目	试样1	试样2	原样(未经碱水解)
定型温度(℃)	148	225	225
碱减量率(%)	24.66	37.05	0.00
断裂强度(公斤)	52	52	89

计算断裂强度保持率(%)	80.13	92	100
纤维纤度(dtex)	—	1.74	2.64
特性粘度(η)	0.642	0.64	0.635
分子量	15820	14855	15563

注:试样纤维为另一批原料

由于聚酯纤维具有较大的疏水性,而且从纤维超分子结构来看,聚酯纤维的结晶度和取向度又都是比较高的,因此在常温常压下水解时,纤维不会发生较大的膨胀,一般只能由表及里地进行。C.G.G Namboori已经阐明(6),聚酯纤维的碱水解反应发生在纤维表面,发生在酯基碳原子上的亲核取代反应,实际上是一种加成消除反应。在碱溶液中加入阳离子促进剂,这种促进剂被吸附到纤维表面,降低了纤维负的 ζ 电位,从而提高了纤维表面吸附的氢氧化钠浓度,促进了纤维表面的碱水解作用(4)。从本文的试验结果来看,在高温定型下,聚酯纤维含有促进剂(1227)的碱溶液在95℃处理后,纤维纤度和重量明显降低,而纤维聚合度保持基本不变,水解后织物计算断裂强度保持率为92%,显示出纤维结构损伤不大,也说明了在本试验条件下碱水解主要发生在纤维表面。

3、定型温度对聚酯织物的碱减量率%的影响

将在不同温度下定型的织物,经同一条件碱处理后,测得织物的碱减量率%,如图3所示。

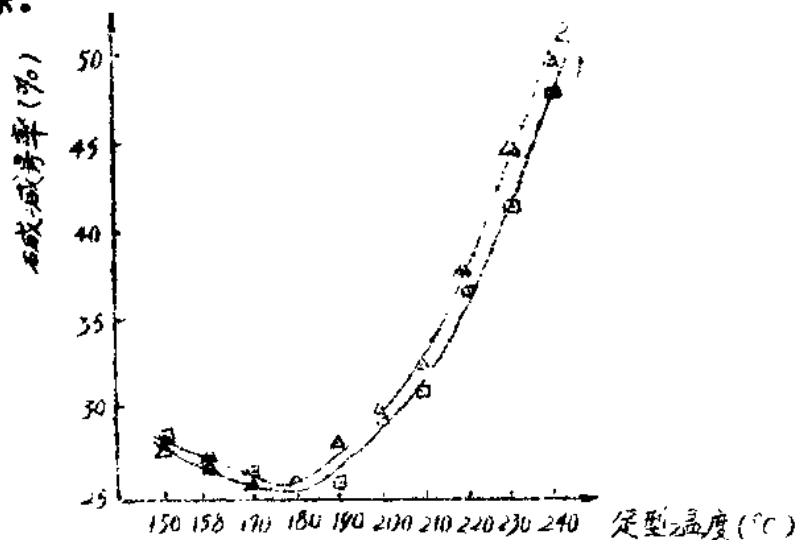


图3 定型温度与聚酯织物碱减量率(%)的关系

注: 1—张力定型 2—定长定型

碱减量率%的变化是典型的下凹曲线，在温度较低区域，随定型温度的提高，碱减量率%逐渐下降，至180℃左右减量率%出现最低点，但以后随着定型温度的上升而又增大。这种表现在碱减量率%的特殊变化规律，可以采用上述CDI值的测定结果来解释。本文认为这一变化规律，对于聚酯织物的碱减量整理是十分重要的，下面将进一步予以讨论。

本文进一步测定了上述不同定型温度碱处理后试样的纤维纤度，根据碱减量率%，按照Hashimoto方程式计算出水解反应速率常数，得图4。

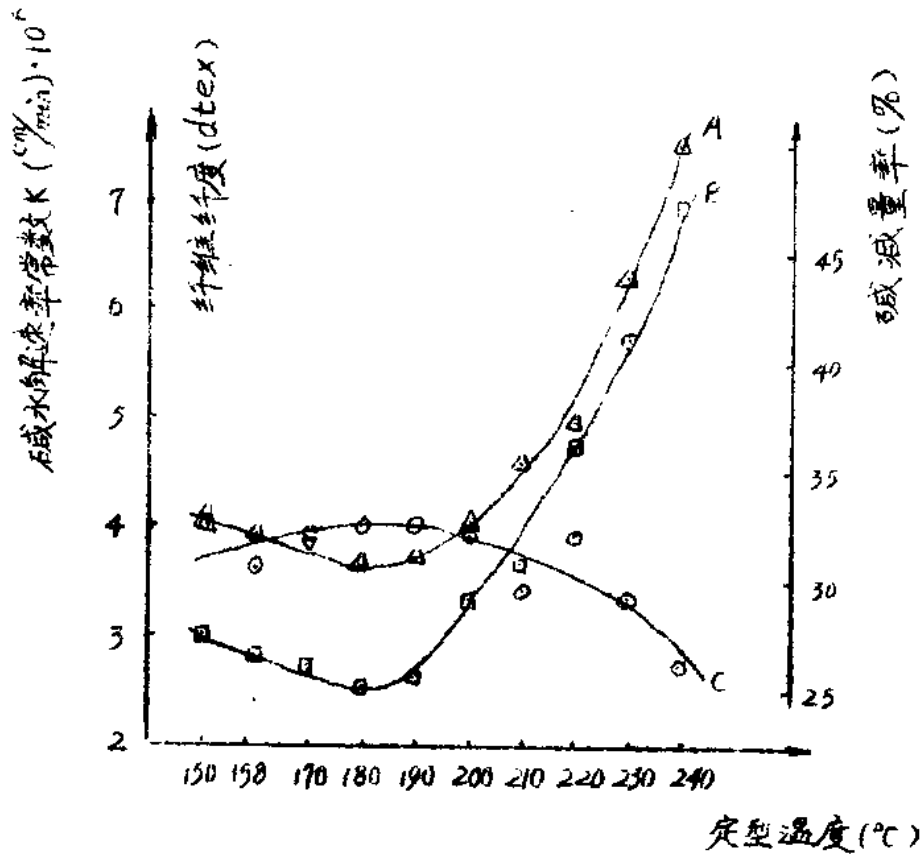


图4、定型温度与聚酯纤维碱水解速率常数和碱减量率以及纤维纤度变化的关系

注：A 碱水解速率常数(K)

B 碱减量率%

C 纤维纤度(dtex)

根据上述测定和计算结果，本文认为随着定型温度的提高，由于纤维结晶度的增加，非结晶区逐渐减少，降低了氢氧化钠的可及度，因而碱减量率%降低；定型温度超过180℃以后，总的非结晶区仍然继续减少，但是单个晶粒周围平均非结晶体积增加③，在高温定型时，聚酯纤维形成折叠链结晶，链的折叠部分微孔增加，同时由于层状再结晶作用，使纤维表面变得粗糙④，从而提高了纤维的比表面，促进了氢氧化钠对纤维的剥蚀作用。

在同一温度下张力定型在一定程度上会影响纤维中折叠链的生成，因而碱减量率比定长定型的略低。

4. 定型温度对碱减量后织物计算断裂强度保持率的影响

将不同温度定型后的试样经碱处理以后，分别测定织物在碱处理后的断裂强度，并根据碱减量率%，计算出经碱处理后织物的计算断裂强度保持率%。由于计算断裂强度保持率%是在原样中扣除了织物碱水灼失重部分的断裂强度，因此能较好地反映出纤维结构本身的损伤情况。将定型后即碱处理前试样的断裂强度和碱处理后试样的计算断裂强度保持率%同定型温度作图，分别得图5和图6。

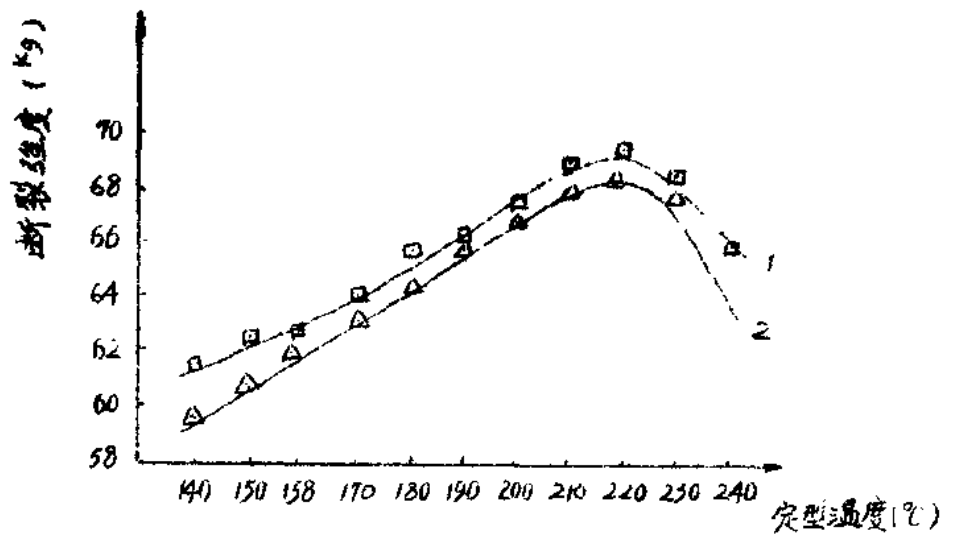


图5、定型温度与聚酯织物断裂强度关系曲线

注, 1—张力定型; 2—定长定型

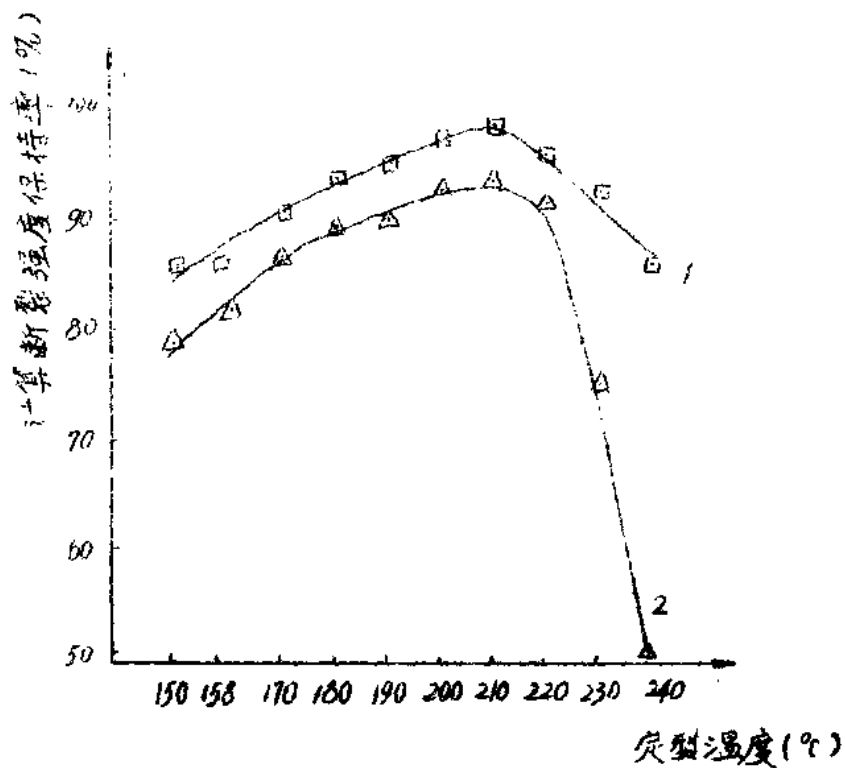


图6、定型温度与碱减量后聚酯织物计算断裂强度保持率的关系曲线

注:1--张力定型; 2、一定长定型

在定型过程中, 由于纤维大分子链的重排, 整列度的提高, 大分子链间的距离缩小, 分子间引力的增加, 从而使定型后的试样, 断裂强度得到提高(4)。由图5~6可见, 试样的断裂强度和计算断裂强度保持率%都是随着定型温度的上升而提高的, 当定型温度接近220°C时, 试样的断裂强度达到最高点, 而计算断裂强度保持率高达95%, 显示出这时碱水解后纤维结构损伤极小。当定型温度高于220°C时, 由于结晶组织构成的网结构的解体(8)和纤维的解取向作用(5), 因而使织物的断裂强度迅速降低, 碱水解后纤维也受到明显损伤, 试样的计算断裂强度保持率%显著下降。

5、碱水解后聚酯纤维在扫描电镜中纵向表面的图象分析

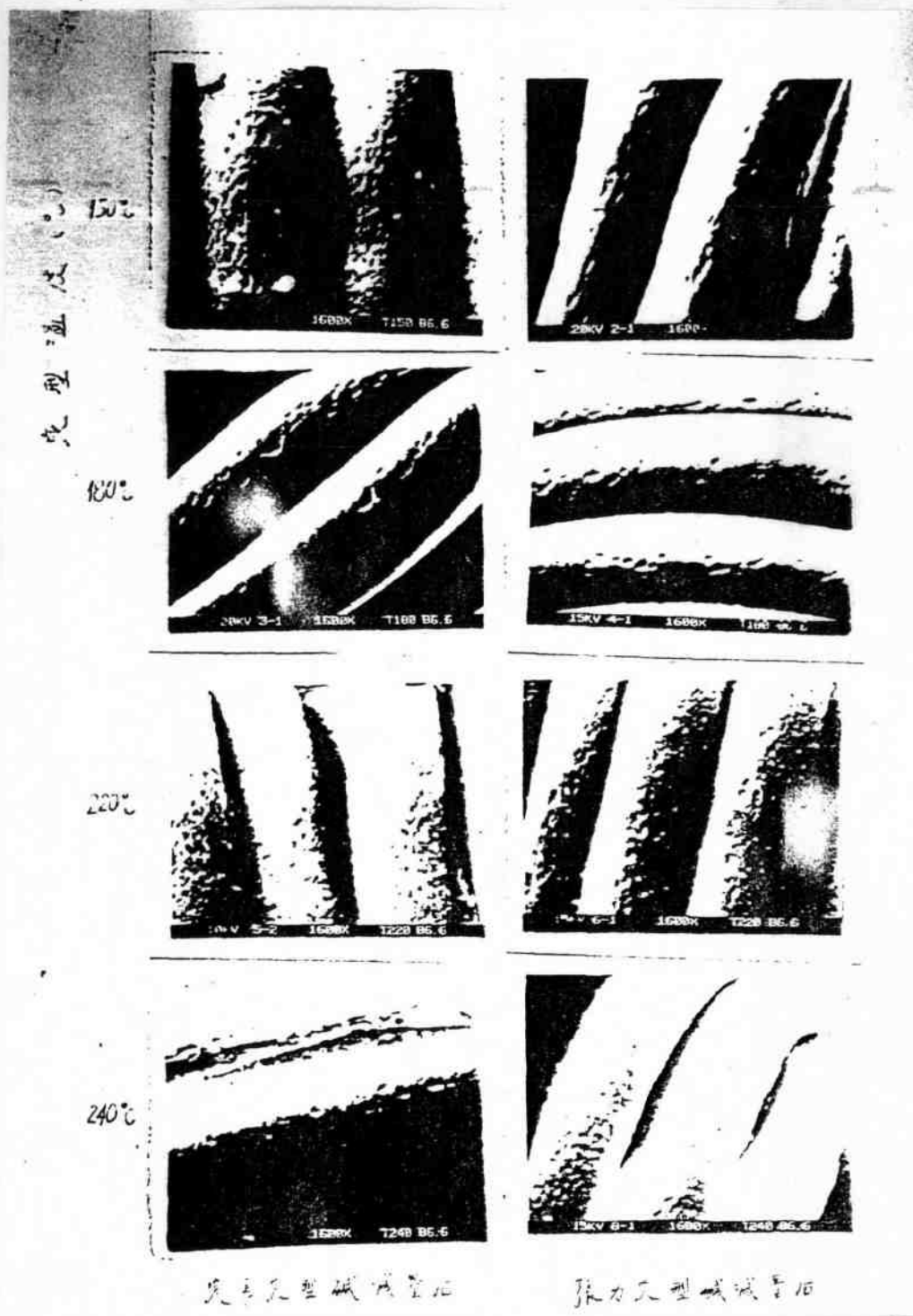


图7、碱水解后的聚酯纤维在扫描电镜中的纵向表面图

本文将上述不同定型条件下碱水解后的织物试样，采用扫描电镜观察纤维纵向表面见图7。

从拍摄的照片看，采用低温定型工艺，碱水解后纤维表面出现明显的大小深浅不一的凹坑，随着定型温度提高到220℃，纤维表面水解作用就比较均匀，经碱水解后的纤维表面呈绒毛状，产生这种碱蚀现象变化的原因，本文认为这是与热定型引起纤维微结构变化有关。

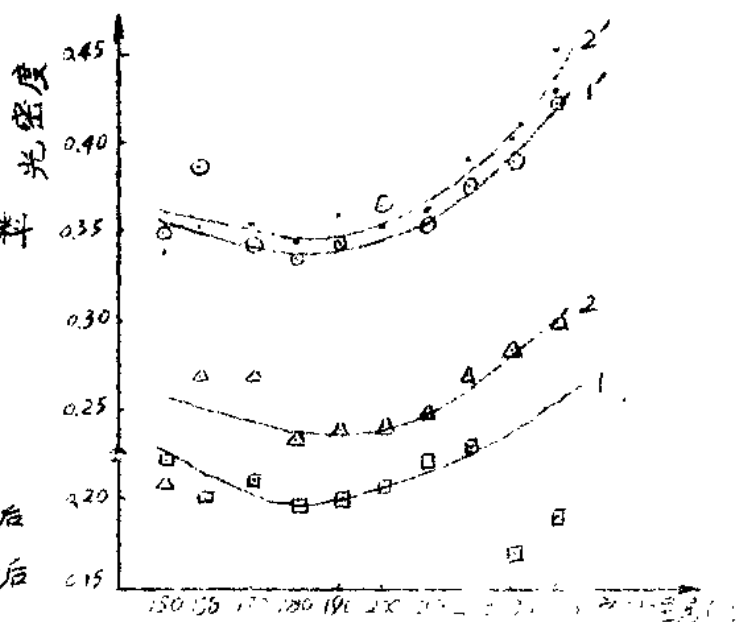
聚酯织物经热定型处理后，由于应力的松弛，提高了织物的尺寸稳定性，一方面固然同纱线和织物的结构有关，可是本质上还是决定于纤维的性能。纤维在成形过程以及在前处理过程中形成的内应力，将影响内能 ΔU 和熵值 ΔS 的变化(7)；在纤维中，无数大分子的各种组合排列，造成稳定度不相同的各种超分子结构单元，聚酯纤维分子链的堆砌方式和暴露在纤维表面的基团能量上的差异，这些都是可能引起纤维表面碱水解不均匀的原因。随着热定型温度的提高，大分子链段的热运动加剧，分子链进行重排，内应力得到松弛，结晶缺陷得到改善，大分子链间的能量趋于一致，因此在纤维表面发生的碱水解作用就比较均匀，同时由于纤维中折叠链含量不断增加，链的折叠部分微孔的增加，同时层状的再结晶作用，增加了纤维的比表面，从而提高了纤维的碱水解速率。因此碱水解后的纤维表面，在扫描电镜中可以观察到纤维表面如绒毛状的碱蚀现象，由于这种均匀剥蚀的结果，从而也相应提高了碱水解后织物的计算断裂强度保持率%。

6、定型温度对碱减量聚酯纤维高温高压染色性能的影响。

将高温高压染色后的织物，精确称取一定量试样，经二甲基甲酰胺萃取后，用72型分光光度计测定萃取液的光密度，以光密度能量上染率的大小，将定型温度和光密度作图得图1。

图 8
定型温度与碱减量
整理后聚酯纤维上染料
上染率变化的关系曲线

注：1—张力定型原样
2—定长定型原样
1'—张力定型碱减量后
2'—定长定型碱减量后



由图8可见,所有试样的上染率曲线均是下凹形曲线,向上述定型温度—碱减量率%曲线得到了相似的结果,即定型温度低于180℃,由于纤维结晶度增加,减少了聚酯纤维对染料的吸收,180℃附近为最低点,在180℃以后,由于晶粒周围平均非晶体积增大,折叠链的增加,在链的折叠部分微孔增加,促进了染料上染率的提高。

在同一定型温度下,定长定型比张力定型的试样上染率要大,这是由于张力的增加,阻碍了折叠的生成,结晶度与微隙减少的综合结果,造成纤维对染料吸收率的降低,这同碱减量率%取得了一致的结果。

经过碱减量的织物试样,不论采用定长定型或者张力定型工艺,在同一定型温度下,经碱减量处理后,同碱减量前比较,试样的上染率均有明显提高。这是由于经过碱水解以后,纤维比表面增加,在高温高压下有利于染料的扩散和渗透,从而提高了染料的上染率。

四、结 论

通过上述一系列的试验工作,本文得到下列几点结论:

1、定型温度与聚酯纤维碱减量率%的关系曲线是典型的下凹曲线,180℃左右碱减量率%出现最低点,以后随着定型温度的提高而又上升。在同一定型温度下,张力定型的碱减量率%比定长定型的略低。定型温度对聚酯纤维碱减量率%有密切关系,其变化规律可按照定型温度—CDT值关系曲线根据纤维微结构变化得到阐明。

2、根据热定型使纤维晶区和非晶区的重排现象,由于纤维结晶度和整列度的提高,分子链间引力增大的结果,热定型后聚酯织物的断裂强度和热定型碱水解后织物计算断裂强度保持率均随着提高定型温度而相应上升,定型温度220℃左右达到了最大值,再继续提高定型温度,由于结晶组织所构成的网结构解体 and 纤维的解取向作用,使织物的断裂强度发生急剧降低,碱水解后纤维也受到明显损伤,试样的计算断裂强度保持率%显著下降。采用张力定型工艺则有利于提高织物的断裂强度和碱水解后织物的计算断裂强度保持率%。

3、低温定型碱水解后由于聚酯纤维发生不匀的腐蚀作用,织物断裂强度明显降低。高温定型由于纤维内应力得到充分松弛和纤维中折叠链的形成,它不仅提高了纤维水解的碱减量率%,同时在扫描电镜中聚酯纤维表面出现呈绒毛状的碱

蚀现象，水解比较均匀，纤维本身结构损伤小，因而明显提高了织物计算断裂强度保持率%。

4、定型温度与高温高压染色染料上染率关系曲线呈下凹形，160℃左右上染率最低，张力定型的试样上染率比定长定型的略低一些，这与定型温度—碱减量曲线曲线取得一致的结果。经过碱水解的织物，由于纤维比表面的增加，提高了染料的可及度，使染料上染率明显提高。

参考文献：

(1)华东纺织工学院编《染整工艺原理》，第七章，热定型。

(2)G. Stein

Diplomarbeit TH Aachen (1976)

(3)穆淑华等 《合成纤维》1983、NO.4 12~17

(4)G. Heidemann und E. Schollmeyer,

Beeinflussung des Pillingverhaltens Von Polyestergeweben durch Alkalibehandlung

DTNW Krefeld (1982)

(5)H. J. Berndt

Diplomarbeit TH Aachen (1971)

(6)C. G. G. Namboori and Malcolm S. Haith

《Journal of Applied Polymer Science》 Vol 12(1968) 1999

(7)J. W. S. Hearle and L. W. C. Mites Ph. D.

《The Setting of Fibres and Fabrics》

(8)钱宝钧

《纺织学报》 (1979) NO.1. 1.

注：本文的试验工作由湖北省纺织职工大学染整专业85届学生张友亮；86届学生刘襄阳等同志参加。