

70342

# 合成纤维的改性与差别化

(上)

王玉忠



山东纺织工学院纺化系

一九八九十月

F. 3674

## 第一章 概 论

### 1.1 引言

自1940年聚酰胺纤维问世以来,到1960年的约20年时间内,聚丙烯腈、聚酯、聚丙烯纤维相继投入工业生产(见表1—1)。世界合纤工业自六十年代以来得到了迅猛地发展。六十年代以前的单品

表1—1 主要合成纤维研制年表

|       |           |
|-------|-----------|
| 1935年 | 发现聚酰胺纤维   |
| 1940年 | 聚酰胺纤维工业化  |
| 1949年 | 聚丙烯腈纤维工业化 |
| 1953年 | 聚酯纤维工业化   |
| 1957年 | 聚丙烯纤维工业化  |

种、小批量、间歇性的生产技术已由七十年代的新工艺、新设备所取代,并形成了单功能、少品种、大流水线的刚性生产体系。但进入八十年代后,西方发达国家又开始转向发展新品种及原有品种的更新换代方面,以提高纤维产品的附加价值和服用功能,并扩大纤维产品的应用领域,增强其国际市场的竞争能力。因此,七十年代的刚性生产体系已逐步变革为多功能、多品种、多特色的柔性生产体系,从而越来越表现出纤维产品的差别化趋势。本章将概要介绍合成纤维的改性方法和差别化纤维的概念、发展趋势、国内外发展现状以及实现纤维

差别化的技术途径。

## 1.2 合成纤维的改性方法

合成纤维的改性是获得差别化纤维的重要方法之一。目前，改性的方法主要有化学方法和物理方法。本节简要对此进行介绍。由于纤维比其它高分子材料具有更大的比表面，其许多物理化学性质与其表面特性和结构有着密切的联系，因此纤维的表面改性方法（包括物理、物理化学和化学方法）显得非常重要，在本节作为独立的一部分进行介绍。

### 1.2.1 化学改性

化学改性是指通过改变纤维高分子的化学结构来改善纤维的性质，是合成纤维改性的主要方法。纤维的一些重要性质如染色性、吸湿性、抗静电、防污性、阻燃性等与纤维的化学结构紧密相关。化学改性的效果具有持久性。有的化学改性方法如共聚合，简单易行，可以同时改善多种性能。当然，化学结构的改变在一定程度上也会引起二次结构的变化，从而导致纤维一系列性能的变化。化学改性可以在纤维高聚物的合成阶段、纤维成形及后加工阶段实施。对于混纺织物通常在后整理过程中进行化学改性。

#### 1.2.1.1 无规共聚

引入适当的共聚单体，可以改善合成纤维的染色性、吸湿性、防污性、阻燃性等。同时也引起其它物理性能如玻璃化转变温度，熔点、熔体粘度等的变化。

一般情况下，共聚物的  $T_g$  介于共聚单体的均聚物的玻璃化温度  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  之间，可以近似地用下列两个关系式来表示：

$$T_g = V_1 T_{g1} + V_2 T_{g2} \quad (1-1)$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \quad (1-2)$$

式中,  $V_1$ 、 $V_2$  和  $\omega_1$ 、 $\omega_2$  分别为两种共聚组分的体积分数和重量分数。

如果  $T_{g1} < T_g < T_{g2}$  共聚物的  $T_g$  与组分均聚物的玻璃化温度  $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$  的较为精确的关系式为:

$$T_g = \frac{\omega_1 \Delta \alpha_1 T_{g1} + \omega_2 \Delta \alpha_2 T_{g2}}{\omega_1 \Delta \alpha_1 + \omega_2 \Delta \alpha_2} \quad (1-3)$$

式中:  $\Delta \alpha$  表示两种组分的均聚体在玻璃化转变前后的膨胀系数之差。

若已知两种组分的均聚物的  $\Delta \alpha$  和  $T_g$ , 则共聚体的  $T_g$  只取决于两种组分的重量分数。当  $\Delta \alpha_1 = \Delta \alpha_2$  时, 式 (1-3) 可简化为

$$T_g = \omega_1 T_{g1} + \omega_2 T_{g2} \quad (1-4)$$

$T_g$  随着组分的重量分数成直线变化。

当共聚组分的性质差别较大时, 共聚物玻璃化温度与组成的关系与线性规律有一定偏差。当两种单体的性质相差很大时, 共聚物的玻璃化温度会低于两种单体均聚物的  $T_g$ 。例如, 图 1-1 所示的丙烯酸与甲基丙烯酸甲酯的共聚物的  $T_g$ 。

$T_g$  与纤维的染色性、透气性有关, 通过共聚合降低  $T_g$  是提高合成纤维染色性的有效方法。

在合成纤维工业中, 常常采用共聚的方法来改进纤维的染色性, 吸湿性, 阻热性等。共聚纤维的  $T_g$  与共聚组分的性质和用量有很大的关系。

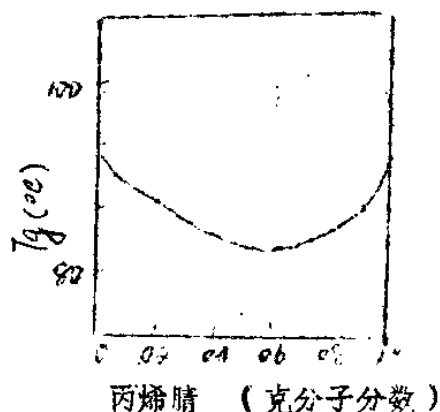


图 1—1 丙烯腈—甲基丙烯酸甲酯无规共聚物  
组成对  $T_g$  的影响

例如，在 PET 中引入脂肪族二元酸，使共聚物的  $T_g$  显著降低，如图 1—2 所示。

由该图和普遍的实践经验表明，脂肪族化合物比芳香族化合物降低玻璃化温度的倾向大。例如，为了使玻璃化温度移动（降低）相同的数值，引入的对苯二甲酸的量（克分子）必须比脂肪族二羧酸多得多。

单纯脂肪族（无支链，无环状结构）聚酯链的柔曲性大，玻璃化温度低，如果在脂肪族聚酯中引入对一苯撑基， $T_g$  与苯撑对于脂肪链中每 100 个原子内对一苯基的数目成线性增加的函数关系，如图 1—3。对 PET 均聚物来说， $T_g$  达到  $70^\circ\text{C}$ ，则每 100 个脂肪族原子中有 16.67 个对一苯基，相当于脂肪链中每六个原子对应于一个苯核。

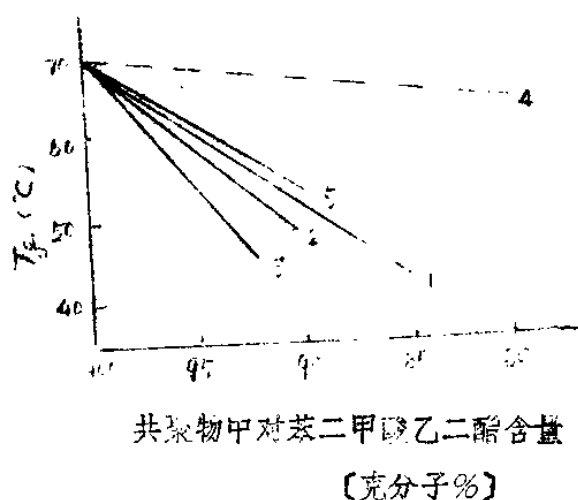
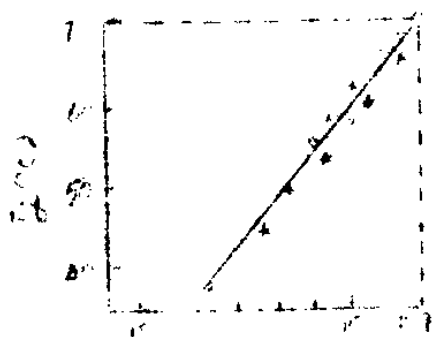


图 1—2 共聚单体对共聚物的  $T_g$  的影响

- 1—PET / 聚己二酸乙二醇酯；
- 2—PET / 聚戊二酸乙二醇酯；
- 3—PET / 聚葵二酸乙二醇酯；
- 4—PET / 聚间苯二甲酸乙二醇酯；
- 5—PET / 聚己内酯。

然而，即使是用刚性的间苯二甲酸代替一部分对苯二甲酸制得的共聚酯纤维，在未拉伸时，用动态力学方法测得的  $\alpha$  转变温度  $T_a$ ，仅比相应的均聚 PET 纤维低  $4^\circ\text{C}$ ，如图 1—4 所示。但是，经拉伸热处理后，这两种纤维的  $T_a$  之差别增大，如图 1—5 及图 1—6 所示。



对苯撑基数目 / 100个脂肪链原子

图 1—3 Tg与对苯撑基数目 / 100个脂肪链原子的关系

○ — PET / 对己二酸乙二醇;

▪ — PET / 聚戊二酸乙二醇;

× — PET / 对己内酯;

□ — PET / 聚葵二酸乙二醇.

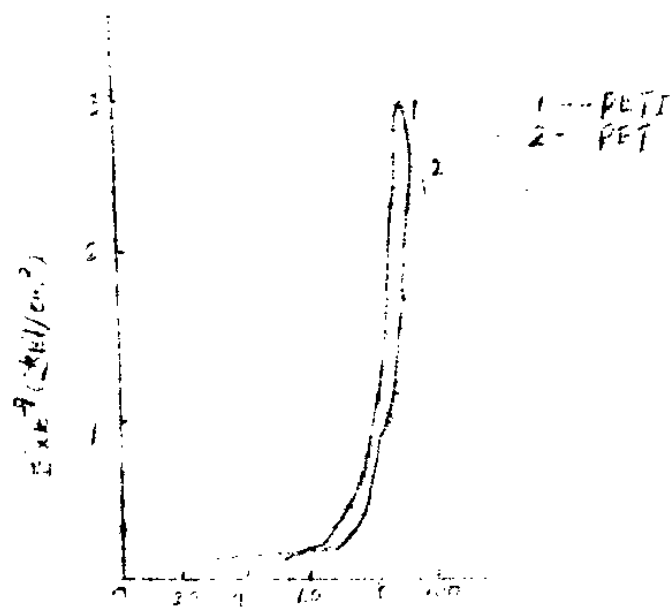


图 1—4 未拉伸PET纤维与含10%间苯二甲酸乙二醇酯

单位的共聚酯 (PETI) 纤维的动态损耗模量  $E''$  与温度的关系。

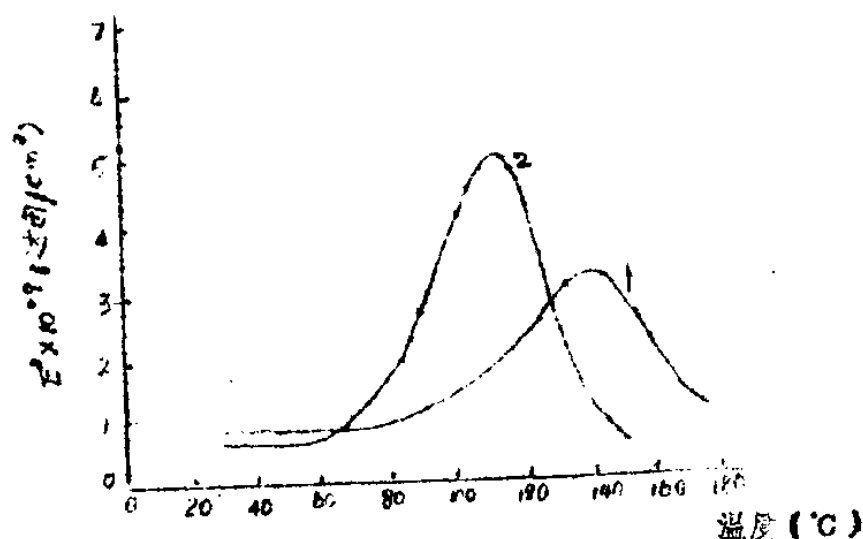


图 1—5 动态损耗模量  $E''$  与温度的关系

1—聚对苯二甲酸乙二醇酯拉伸纤维；

2—聚对苯二甲酸 / 间苯二甲酸乙二醇酯拉伸纤维。

图 1—6 表示热处理 PET 和聚对苯二甲酸 / 间苯二甲酸乙二醇酯 (PETI) 纤维的动态损耗模量  $E''$  与温度的关系。

由图 1—5 及 1—6 可见，含有 10% 间苯二甲酸乙二醇酯单位的 PETI 拉伸纤维的  $T_a$  比拉伸 PET 纤维低 20—30°C，松弛热处理后二者的差别更加明显。共聚酯中，间苯二甲酸酯的含量愈大，其  $T_a$  的差别愈大。

用脂肪族二元酸代替对苯二甲酸使玻璃化温度降低的数值比用二元醇如丁二醇代替乙二醇时要大得多。为了防止纤维的其它机械性能显著恶化，脂肪族二元酸的含量限制在 5—8% (克分子)，间苯二甲酸应限制在 10—15% (克分子)。

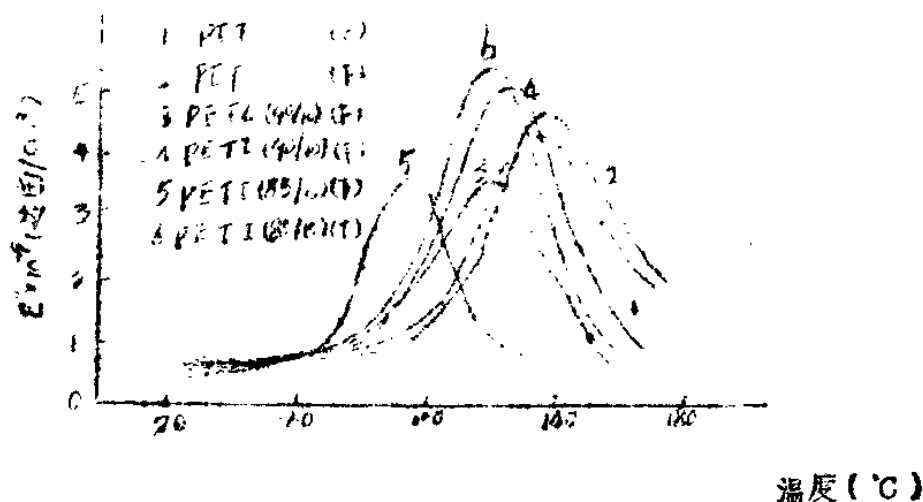


图 1—6 热处理 PET 和 PETI 纤维的动态损耗模量

$E''$  与温度之关系。(热处理: 155°C, 30 分)

(F)、(T) 分别表示松弛和紧张热处理。

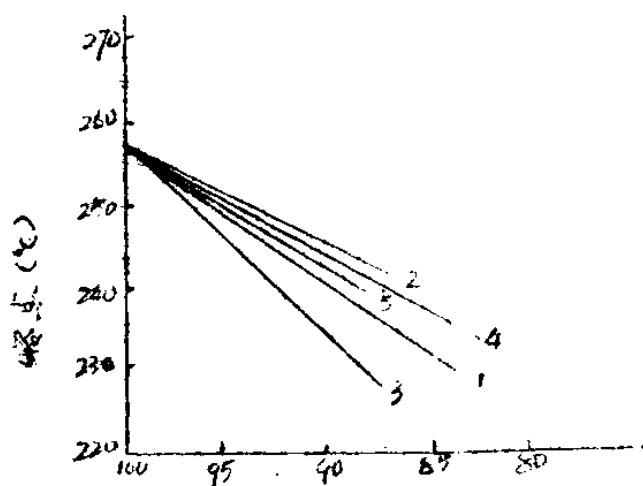
共聚合也使熔点降低(不同种类单体在其晶格中可以互相替换的极少数场合例外)。无规共聚物的熔点  $T_m$  与共聚单体的量用下式表示。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-R}{\Delta H_u} \ln X_A \quad (1-4)$$

式中,  $X_A$  是共聚物中, 可结晶共聚单体 A 的克分子分数,  $T_m^0$  为纯均聚物熔点,  $R$  为气体常数,  $\Delta H_u$  为每克分子结晶聚合物重复单元的熔融热。

共聚合对聚酯纤维熔点的影响, 相对来说没有对玻璃化温度的影响大。图 1—7 表示共聚单体使共聚物熔点下降的情形。然而比较图 1—2 及图 1—7 看出, 刚性的间苯二甲酸单位的引入对未拉伸共聚物的  $T_g$  影响不大, 而对熔点仍有一定的影响。可见,  $T_g$  主要与非

晶区分子的柔曲性有关，熔点主要与结晶的完整性，亦即链的规整性有关。



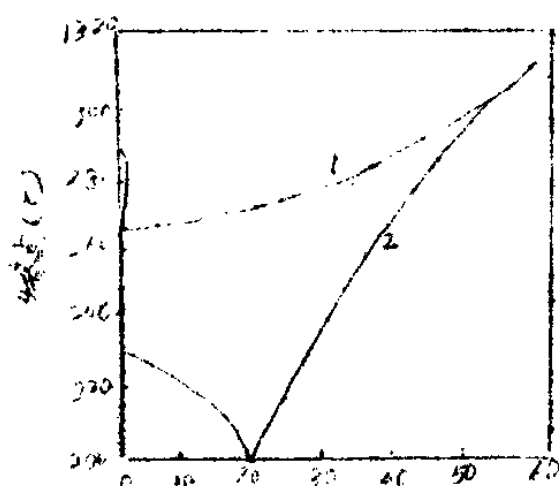
共聚酯中对苯二甲酸乙二醇酯含量 (克分子%)

图 1—7 共聚单体对共聚酯熔点的影响

- 1—PET / 聚己二酸乙二醇酯；
- 2—PET / 聚戊二酸乙二醇酯；
- 3—PET / 聚癸二酸乙二醇酯；
- 4—PET / 聚间苯二甲酸乙二醇酯；
- 5—PET / 聚己内酯。

当共聚物的结晶仅由一种共聚组分组成时，在其熔点组成图上，出现熔点极小值；若共聚组分能形成异质同晶或混晶时，熔点组成图上不出现极小值。前者的例子如聚对苯二甲酰/癸二酰己二胺；后者的例子如聚对苯二甲酰/己二酰己二胺。见图 1—8。

很多实验事实证明，间苯二甲酸，对苯二甲酸与乙二醇形成的共聚酯的结晶，也是一种混晶结构。



对苯二甲酰已二胺含量 (克分子%)

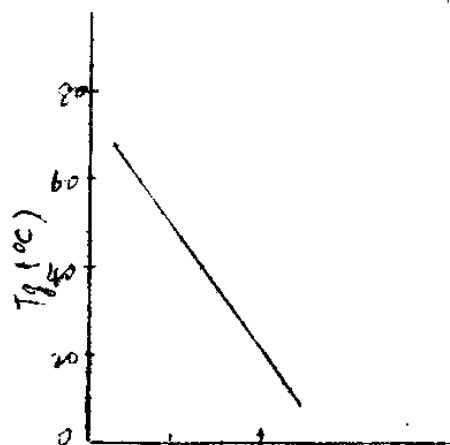
图 1—8 对苯二甲酰已二胺(1)和聚苯二甲酰已二胺(2)的熔点与对苯二甲酰已二胺含量的关系

### 1.2.1.2 嵌段共聚

嵌段共聚物可分为无定形/无定形、无定形/结晶、和结晶/结晶三类。与合成纤维改性有关的是结晶/结晶嵌段共聚物。即两种化学组成不同的嵌段链都是可以结晶的。利用熔点、玻璃化温度、吸湿性等差异较大的两种不同链段组成的嵌段共聚物可以改进合成纤维的染色性吸湿性、耐污性、抗静电性以及纤维的弹性和其它力学性能。在分子设计中，改变相应链段的长度和总的比例可以使嵌段共聚物及纤维的性能在一定范围内变化。

由氧化乙烯或聚乙二醇与聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的嵌段共聚

物保留原始聚酯的高熔点、高强度和高韧度。但由于玻璃化温度的降低，而提高染色性。由于聚醚链段的亲水性，而使吸湿性增加。该嵌段共聚物的玻璃化温度与氧化乙烯含量的关系如图 1—9 所示。也是由于玻璃化温度降低的结果，这种嵌段共聚酯纤维可以在比普通聚酯较低的温度下牵伸。



聚氧化乙烯含量 (wt %)

图 1—9 聚对苯二甲酯乙二醇与聚氧化乙烯嵌段共聚物的  $T_g$  与组成的关系

由玻璃化温度和熔点相差很大的二种成分形成的嵌段共聚物的另一个典型例子是聚氨基甲酸酯类的弹性纤维 (Spandex)。这样的共聚物产生了原来组份所不具备的橡胶状弹性，而且，它没有分子间的化学键交联。此类纤维的聚合物中二种嵌段成分的特征如下：

1、玻璃化温度较低，内旋转自由度较大的易弯曲性高分子链段。多数为脂肪族聚醚或聚酯。

2、分子间作用力强，熔点高的链段。多数是含有苯环的聚氨基甲酸酯。实际上几乎全部是用齐聚物。

前者在室温下处于橡胶状态，后者因强大的分子间力产生物理交联，抑制了纤维变形的分子之间的滑动，保持分子间的相互位置一定。它们开始流动的温度相差  $100^{\circ}\text{C}$  以上。

弹性纤维的模型如图 1—10。

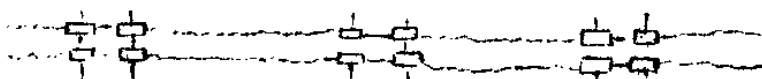


图 1—10 弹性纤维模型

任何改变起始物质二元醇的平均分子量，调节异氰酸酯或低分子二元胺和乙二醇反应的克分子比，改变组份中化学性质的任何方法都能控制两种嵌段成分的大小和排列方式，亦即改变结构单元之间的亲和力，导致弹性纤维性能的变化。

例如，下列三种聚氨酯——聚醚嵌段共聚物中软段 X 对 Tg 有明显的影响，见表 1—1。

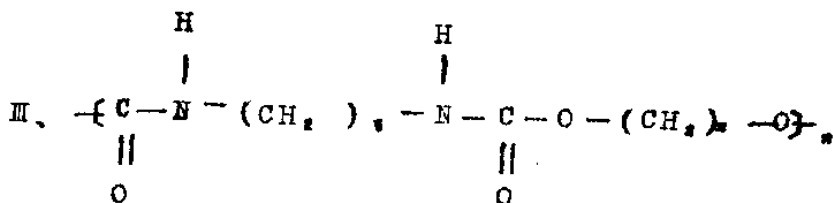
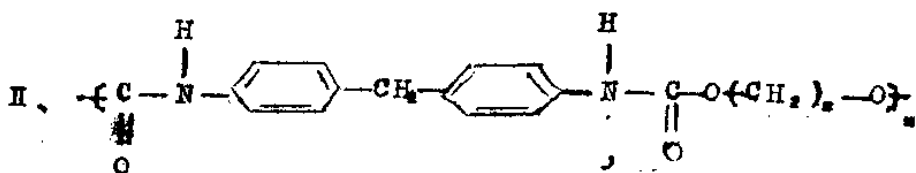
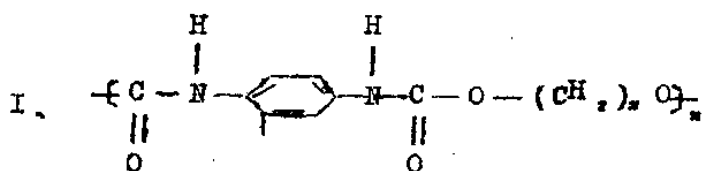


表 1—1 聚氨酯中—(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>对 Tg 的影响

| X  | I  | II  | III |
|----|----|-----|-----|
| 2  | 52 | 139 | 56  |
| 3  | 72 | 119 | 55  |
| 4  | 42 | 109 | 59  |
| 5  | 52 | 95  | 58  |
| 6  | 32 | 91  | 59  |
| 7  | 61 | 84  | 55  |
| 8  | 64 | 79  | 58  |
| 9  | 62 | 72  | 58  |
| 10 | 18 | 72  | 58  |

由表 1—1 可以看出，软段的亚甲基数目 X 增加，Tg 温度下降，特别是 I 型聚氨酯的 Tg，当 X=10 时，可下降到 18°C。然而 III 型的 Tg 变化不明显。研究还指出，硬段聚合度愈小，Tg 愈低。

嵌段共聚物在不同溶剂中，不同的嵌段可能表现不同的性质。如图 1—11 所示，其中 (a) 指所用溶剂对 B 链段属于不良溶剂，因而无法伸展；(b) 指两种嵌段均能溶解于某种溶剂，且整个高分子链呈伸展状态；(c) 指溶剂对两种嵌段均属不良溶剂，因而两种嵌段卷缩在一起。

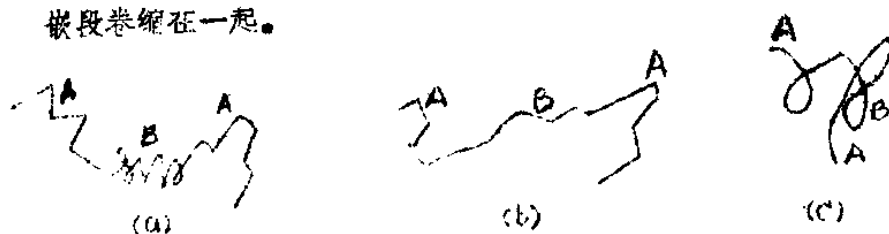


图 1—11 不同溶剂中嵌段共聚物的分子形态示意图

### 1.2.1.3 接枝共聚

接枝共聚物是聚合物混合物的一种独特类型。接枝共聚物保留了主链聚合物的基本性能，同时体现枝链聚合物的性能。它们的综合性能与支链的性质数目，支链的平均链长和分布，支链在主链上的分布等有关。可见，由于接枝共聚物的这些结构参数的测定颇为困难，因而对于接枝聚合物的结构与性能的关系的了解还很不深入，例如，不能理解当接枝率相同或相近时，接枝共聚物的性能差异较大的原因。

接枝聚合物广泛用于高分子材料的改性。例如，橡胶接枝聚甲基丙烯酸甲酯后能提高强度，硬而脆的塑料接枝了橡胶状聚合物能提高抗冲击性，接枝聚合物可以改善主链和支链均聚合物的混合物的相容性，提高粘合力，涂料的附着力等。接枝聚合也是赋予某些高聚物特殊功能的有效方法。

更富有科学意义的是：同种官能团处在接枝聚合物的枝链大分子和均聚物大分子的本链节中，其反应能力有巨大的差异。已经确认，处于枝链中的苯乙烯单元的硝化速率比相同条件下的均聚苯乙烯和从接枝共聚物分离出来的聚苯乙烯枝链的硝化速率快许多倍（图1—12）。

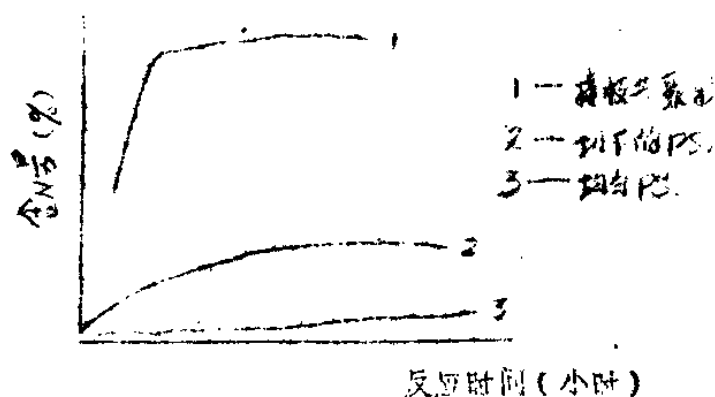


图1—12 聚苯乙烯的硝化速率

把聚苯乙烯分子中的硝基还原为氨基时也有相似的规律性。

接枝共聚广泛地用于天然纤维(棉、毛、丝)和化学纤维的改性。不过大多数工作尚处于实验室研究和中间试验阶段。对成纤高聚物的改性采用接枝聚合的成功例子如丙烯腈在蛋白质分子上的接枝(Chinon)或者氯乙烯在聚乙烯醇大分子上的接枝(难燃纤维)。但是应该指出,接枝共聚的方法更广泛地应用于已经成形的纤维的改性。

例如,聚酯纤维、聚烯烃纤维与合适的单位接枝共聚,可改进其吸湿性、染色性、防污性、防燃性等。

下面简要介绍接枝聚合物的基本性能。

### 1、溶液性质

接枝共聚物的溶解性和溶液性质决定于支链数和支链聚合物的聚合度和它的化学组成。了解接枝共聚物的溶解规律和溶液性质对于探讨接枝共聚成纤高聚物溶液的纺丝性能和接枝共聚产物(溶液、纤维状)的分离,鉴定是十分重要的。

接枝共聚物的主链与支链聚合物的溶解性往往不同。在溶剂中溶解时,其溶解状态是十分复杂的。例如,当某种溶剂对主链聚合物是良溶剂,而对支链聚合物是不良溶剂时,其溶解状态如图1—18。在两种聚合物( $P_1$ ,  $P_2$ )的混合体系中,若已知各自的组成 $a_1$ 、 $a_2$ 和粘度 $[\eta]_1$ 、 $[\eta]_2$ ,则混合体系的 $[\eta]$ 可用下式表示:

$$[\eta] = a_1 [\eta]_1 + a_2 [\eta]_2 \quad (1-5)$$

由于接枝聚合物是不同聚合物的化学结合,因而其 $[\eta]$ 设有加和性。

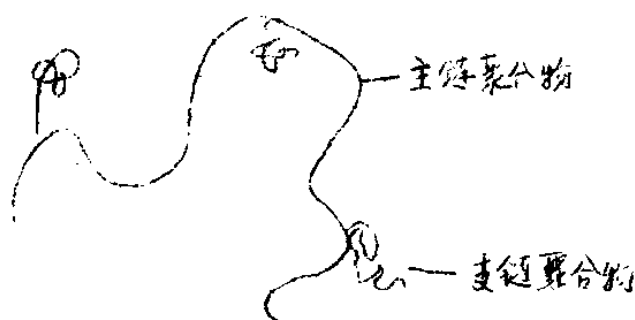


图 1-13 接枝聚合物在溶液中的状态  
(所用溶剂分别对主链聚合物为良溶剂和不良溶剂)

接枝聚合物因有支链，与线型聚合物不一样，其溶液的粘度随剪切速率而变化，呈结构粘性。图 1-14 是其中的一例。而且由剪切速率产生的粘度变化，可能与其它支化聚合物一样，支链越多，粘度变化愈大。

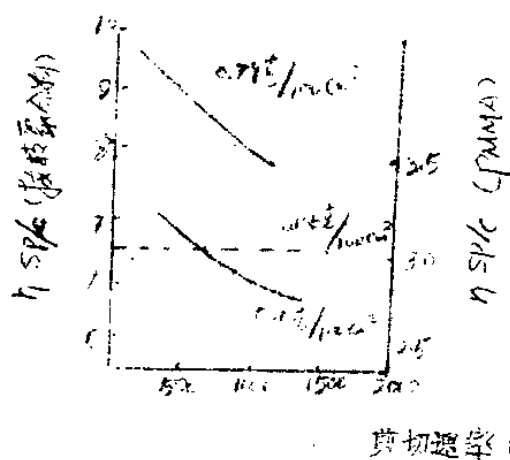


图 1-14 接枝聚合物的  $\eta_{sp}/c$  与剪切速率的关系  
(主链: PS; 枝链: PMMA)