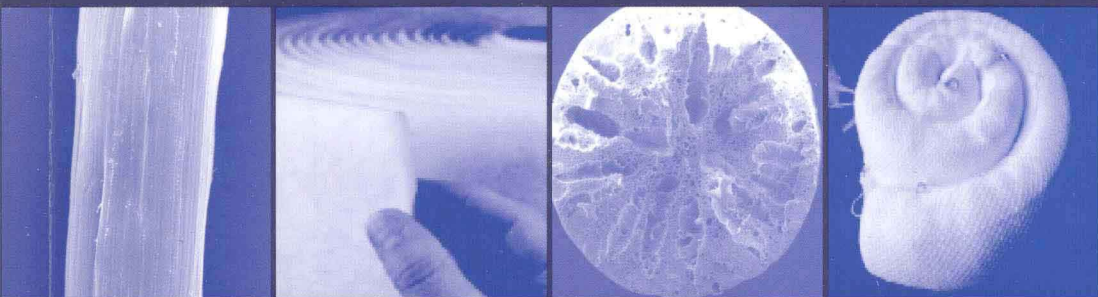




AOXIFU XIANWEI
JIQI YINGYONG

高吸附纤维 及其应用



安树林 主编 徐乃库 副主编



化学工业出版社



高吸附纤维 及其应用

安树林 主编 徐乃库 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

随着科学技术的飞速发展,国民经济各部门对各类新型功能纤维和高性能纤维的要求越来越高。

本书全面阐述了近年来,作为新型功能纤维最重要产品之一的高吸附纤维技术及应用的最新理论和科技成果,对高吸附纤维制备的基础理论、基本方法进行了系统总结,还重点介绍了高吸水纤维、高吸油纤维、金属离子吸附纤维、活性炭吸附纤维、离子交换吸附纤维、中空纤维膜吸附等高吸附纤维的发展概况、制备方法和结构、性能测试及应用领域。

本书适于广大从事高分子材料、高技术化学纤维及新材料研究、生产及应用的工程技术人员及相关人员参考和使用,也可作为相关专业大专院校师生的教学参考书。



图书在版编目(CIP)数据

高吸附纤维及其应用/吴树林主编. —北京:化学工业出版社, 2013.11
ISBN 978-7-122-18536-5

I. ①高… II. ①安… III. ①功能性纤维-研究
IV. ①TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 231244 号

责任编辑:朱彤

文字编辑:王琪

责任校对:陶燕华

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张15 字数303千字 2014年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

多年来,我国化学纤维产量一直稳居世界第一,并且遥遥领先。如何使我国从化学纤维生产大国向化学纤维生产强国转化,得到国家和相关行业的高度重视,很多企业、高等院校、科研院所纷纷投入力量研究开发高技术纤维,以满足人民生活,特别是化工、环境、生物、国防等产业用纤维的需求,已有一大批具有自主知识产权的新产品投向市场。但是还必须看到,我国在高技术纤维领域的研究与技术开发方面与世界先进水平还有一定差距。随着科学技术的进步,化工产业、环保产业、军工产业以及高附加值纺织产业等均对高技术纤维提出了更高要求,这些是高技术纤维材料不断发展的推动力。

本书综合了近年来功能纤维研究领域中高吸附纤维及应用的最新理论和科技成果,对高吸附纤维制备的基础理论、基本方法进行了系统阐述,重点介绍高吸水纤维、高吸油纤维、金属离子吸附纤维、活性炭吸附纤维、离子交换吸附纤维、中空纤维膜吸附等高吸附纤维的发展概况、制备方法、结构、性能测试及应用领域。本书可供广大化工及纤维新材料领域的科研人员、技术人员阅读和参考,也可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。

全书共分6章,第1章第1、第2、第5节及第2章第3节由安树林编写;第1章第3节由胡晓宇、陈英波编写;第1章第4节由黄庆林编写;第2章第1、第2节及第5章由徐乃库编写;第3章由陈英波、胡晓宇编写;第4章由徐乃库、王文一编写;第6章由林立刚编写。

全书由安树林、徐乃库统稿。

由于编者水平所限,书中不足及不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者
2013年11月

目 录

第 1 章 高吸水纤维	1	1.5 水溶性纤维	49
1.1 概述	1	1.5.1 PVA 水溶性纤维的发展概况	49
1.1.1 高吸水纤维的发展概况	1	1.5.2 PVA 水溶性纤维的原料	50
1.1.2 高吸水纤维的分类	3	1.5.3 PVA 的溶解	51
1.1.3 高吸水纤维的主要指标及测定	4	1.5.4 PVA 水溶性纤维的纺丝	52
1.1.4 高吸水纤维的制备方法	6	1.5.5 PVA 水溶性纤维的结构与性能	56
1.1.5 高吸水纤维的吸水原理	9	1.5.6 PVA 水溶性纤维的应用	57
1.1.6 高吸水纤维的应用	9	参考文献	59
1.2 腈纶的水解-酯化纤维	11	第 2 章 高吸油纤维	61
1.2.1 腈纶的水解反应	11	2.1 概述	61
1.2.2 聚丙烯腈纤维原料	12	2.1.1 高吸油纤维的发展概况	61
1.2.3 纤维在水解过程中的变化	13	2.1.2 高吸油纤维的主要品质指标	65
1.2.4 水解条件对纤维吸水性的影响	15	2.1.3 高吸油纤维的应用	67
1.2.5 水解纤维的酯化	17	2.2 聚甲基丙烯酸烷基酯纤维	68
1.3 丙烯腈共聚-水解高吸水纤维	18	2.2.1 纺丝-后交联法	68
1.3.1 纺丝原液的制备	18	2.2.2 增塑纺丝法	79
1.3.2 纺丝及后处理	19	2.2.3 共混纺丝法	92
1.3.3 纤维后交联	20	2.2.4 针刺与熔喷法	111
1.3.4 水解	24	2.3 改性聚丙烯纤维	120
1.3.5 中和	29	2.3.1 改性聚丙烯母粒的制备	120
1.3.6 纤维吸水吸湿性能	29	2.3.2 共混切片的纺丝及后加工	124
1.3.7 高吸水非织造布	30	2.3.3 改性聚丙烯纤维的刻蚀	125
1.4 聚丙烯酸系纤维	33	2.3.4 改性聚丙烯纤维的吸油性	126
1.4.1 聚丙烯酸系纤维的发展概况	33	2.3.5 刻蚀工艺对纤维吸油性的影响	127
1.4.2 聚丙烯酸系纤维的原料	34	2.3.6 改性纤维的重复吸附性能	129
1.4.3 聚丙烯酸系纤维的制备方法	35	2.3.7 改性纤维的断裂强度	129
1.4.4 聚丙烯酸系纤维的吸水机理	39	参考文献	131
1.4.5 聚丙烯酸系纤维的吸水性	41		
1.4.6 聚丙烯酸系纤维的可纺性	47		

第3章 金属离子吸附纤维 135

3.1 概述 135

3.1.1 金属离子的危害 135

3.1.2 金属离子的去除方法 136

3.1.3 金属离子吸附纤维发展概况 136

3.2 金属离子吸附纤维的制备 137

3.2.1 离子交换型金属离子吸附纤维 137

3.2.2 螯合型金属离子吸附纤维 140

3.3 金属离子吸附纤维结构 143

3.3.1 主链结构 143

3.3.2 侧链结构 144

3.4 金属离子吸附纤维的性能 147

3.4.1 基本特点 147

3.4.2 主要性能指标 148

3.5 金属离子吸附纤维的应用 150

3.5.1 铜离子的吸附 150

3.5.2 银离子的吸附 153

3.5.3 铅离子的吸附 153

3.5.4 钡离子的吸附 154

3.5.5 金离子的吸附 155

3.5.6 铀离子的吸附 155

3.5.7 汞离子的吸附 156

3.5.8 铁离子、钴离子、镍离子的吸附 157

3.5.9 其它 158

参考文献 158

第4章 活性炭吸附纤维 164

4.1 概述 164

4.1.1 世界活性炭纤维的发展概况 164

4.1.2 我国活性炭纤维的发展概况 167

4.1.3 活性炭纤维的主要结构、性能及指标 168

4.2 活性炭纤维的制备 170

4.2.1 预处理 170

4.2.2 炭化 171

4.2.3 活化 171

4.3 气体吸附型活性炭纤维 172

4.3.1 酸性气体吸附型活性炭纤维 172

4.3.2 碱性气体吸附型活性炭纤维 178

4.4 活性炭纤维的应用 181

4.4.1 在气体吸附领域中的应用 181

4.4.2 在水处理等领域中的应用 183

参考文献 185

第5章 离子交换吸附纤维 189

5.1 概述 189

5.1.1 离子交换吸附纤维的发展概况 189

5.1.2 离子交换纤维的主要指标 191

5.2 离子交换纤维的制备 192

5.2.1 直接功能化法 192

5.2.2 接枝共聚功能化法 193

5.2.3 共混或共聚物成纤维功能化法 193

5.2.4 其它方法 194

5.3 离子交换纤维的吸附性能 194

5.3.1 酸性气体吸附型离子交换纤维 194

5.3.2 碱性气体吸附型离子交换纤维 198

5.4 气体吸附型离子交换纤维的应用 201

5.4.1 废气净化与分离 201

5.4.2 空气净化与分离 202

参考文献 202

第6章 中空纤维膜吸附 206

6.1 概述 206

6.1.1 中空纤维膜 206

6.1.2 中空纤维膜吸附 207

6.1.3 中空纤维膜吸附剂构建方法	208	6.4.1 溶液纺丝法	223
6.2 亲和膜方式的构建	208	6.4.2 熔融纺丝-拉伸法	224
6.2.1 基本原理	209	6.4.3 热致相分离法	225
6.2.2 亲和膜的制备	210	6.5 中空纤维膜吸附的应用	227
6.3 MMMs 膜方式的构建	218	6.5.1 生物产品的分离纯化	227
6.3.1 基本原理	218	6.5.2 医疗医学	229
6.3.2 基膜材料	219	6.5.3 气体分离	230
6.3.3 MMMs 的功能性颗粒	221	6.5.4 有机物分离	231
6.4 基膜的构建方法	223	参考文献	233

第 1 章 高吸水纤维

1.1 概述

1.1.1 高吸水纤维的发展概况

随着国民经济的高速发展和人民生活质量的提高以及环保意识的增强,吸水性的应用范围不断扩大,市场需求日益提高。通常高吸水树脂是粉末状的,用其制作吸水制品时,往往遇到加工方面的困难。一般粉末状高吸水树脂应用时,需将其均匀地分散在基材上,生产过程中由于粉末不固定,易移动,铺展不均匀,影响吸水后的强度和完整性。继高吸水树脂之后发展起来的高吸水功能纤维在克服了以上缺点的同时,其优越性更加突出:①可使用一般纤维加工机械与其它纤维混纺,易于通过纺纱、织造或非织造加工,制成纺织品或其它吸液制品;②具有毛细现象,在提高吸水性的同时,比表面积大,吸水速率快;③保水性好,吸水后凝胶不流动,能保持高吸水纤维原有的强度和完整性;④在空气中湿度较大时,干态的高吸水纤维可吸收空气中的水分,直到与大气湿度相平衡;反之,空气湿度较低时,吸饱水的纤维可向环境放湿;⑤不溶于水及大部分溶剂,对光、热稳定,无毒,同时简化了卫生用品的制作工艺。高吸水纤维是能够吸收自重几十倍甚至上百倍水分的特殊功能性纤维,与传统吸水材料如脱脂棉、纤维素纤维相比,它不但拥有极高的吸水量,而且保水性强,进一步拓宽了其应用领域。

高吸水纤维自 20 世纪 80 年代中期开始研制,1996 年投放市场。加拿大和日本钟纺公司,通过改变纤维结构,比如纤维截面的中空化和异形化来实现纤维的高吸水性,主要用于无纺布、高密度织物、卫生材料、电缆止水材料、建材、农林园艺材料等。加拿大年生产能力已达 14000t,日本钟纺公司的年生产能力也达到 3500t。日本东洋纺公司已研制出吸水能力达到棉的 300 倍以上、商品名称为“Lanseal-F”的高吸水纤维。该纤维是以聚丙烯腈系纤维为原料,碱性水解占纤维 30% 的表层部分,使其成为含有羧基的水溶性高分子的交联体,赋予高吸水性能,聚丙烯腈系纤维 70% 的芯部是没有发生变化的,从而保留了纤维的性能;表层部分和芯部的层间结构是连续的化学变化,通过化学方式进行结合,该纤维吸水时,表面水溶性的高聚物分子间进入水分后,纤维会径向膨胀,直至吸水后凝胶化,即使承受一定的压力,也不会散失掉所吸收的水分。日本大阪工业技术研究所等开发的聚丙烯腈纤维 Swift 和 Colax,具有优良的吸水吸汗性。日本钟纺公司开发出一种食品包装用高吸水纤维,商品名称为“BELUANS”,已正式用于食品包装材料,

并且取得了美国食品与药物管理局 (FDA) 的认可, 用这种高吸水高吸湿的纤维制成的非织造布片材, 每克可吸收 50mL 的水, 比原来使用的纸浆片材的吸水能力高约 5 倍, 可耐 150℃ 高温, 即使高压也能保持其水分。日本 Unitika 公司成功开发出一种新型皮芯结构高吸水高放湿纤维, 商品名称为 “HYGRA”, 它是一种同心复合皮芯型的复合纤维, 皮层为尼龙, 芯层为该公司独自开发的具有特殊网状结构的高吸放湿聚合物, 其吸水能力为自重的 3.5 倍, 它是将有特殊网络构造的吸水聚合物包覆锦纶而制成皮芯型复合纤维, 该纤维兼有吸水性和放水性、抗静电性较好等特点, “HYGRA” 可纯纺或与其它纤维混纺, 用于内衣、妇女衣料、运动衣及室内装饰物和工业用织物。

英国考陶尔纤维公司与英国联合胶体公司合作研发了一种可以吸收自重 70 倍以上水的高吸水纤维, 该纤维是基于聚丙烯酸盐技术生产的。另外, 美国 Arco 公司研制了可吸收自重 200~300 倍水的 “Fibersorb” 纤维。该纤维是在聚羧酸中添加适量的多元醇作为交联剂制成纺丝液, 然后纺成纤维, 也可与其它纤维共混制成性能优良的针刺非织造布、热定型非织造布、复合非织造布等。美国杜邦公司研制的名为 “Coohnax” 的纤维表面有四道凹槽, 产品线密度规格为 1.54dtex, 而且该纤维具有吸湿、可呼吸、速干等功能。

国内高吸水纤维的研究也取得了一定的进展。天津石化公司化纤厂研制的高吸水涤纶短纤维是用具有一定载体的高浓度成孔剂的 PET 母粒, 通过一定方式与 PET 共混, 利用特殊方法设计的中空喷丝板进行熔融纺丝, 所得的中空纤维经碱处理后, 成孔剂被溶出, 在纤维表面形成内外贯通的微孔, 具有优良的吸水、透气、吸湿性能, 抗静电效果好, 可与棉、麻等天然纤维混纺, 其棉型、中长型纤维可用于制作高级运动服、毛巾等; 山西榆次市化学纤维厂开发的高吸水 PAN 纤维, 在纺丝时向 PAN 溶液中添加吸水剂使纤维的形态结构多微孔化, 所制得的纤维表面和截面上存在直径为几十纳米至上百纳米的微孔; 南通江潮纤维制品有限公司与中国纺织科学研究院共同研制、开发了具有世界先进水平的高吸水纤维, 吸水倍率达 100~150 倍, 2006 年, 在南通建成一条 50t/a 生产线, 现已扩大至 1000t/a, 商品名称为 “白兰”。另外, 基于化学改性方面的研究也有了一定进展, 如徐国栋研制出使用四种丙烯酸类聚合物制备高吸水纤维。该纤维最高吸水倍率达 246 倍, 最高吸生理盐水倍率达 58 倍, 由于采用了水溶液分散共聚的方法制备高吸水纤维, 所以有效克服了自动加速现象和纺丝液不稳定性的缺点, 提高了纺丝液的可纺性, 此外, 以过硫酸钾为引发剂与有机物共混制备高吸水材料, 大幅度提高了吸水倍率。国内对可生物降解的高吸水材料也有了进一步的研究, 如刘建树等以来源广泛、价格低廉的淀粉为原料, 采用反相悬浮聚合法, 通过交联反应制备出了一系列可完全生物降解的高吸水材料。

由于高吸水纤维吸水面积大、吸水速率快、力学性能优异、用途广泛, 对高吸水材料的需求逐年增大, 对其质量要求也日益提高。高吸水材料领域的主要发展方

向集中在以下几个方面。

① 进一步改善产品性能,在保证其优良的吸水性能、保水性能的基础上,提高其吸水速率及吸收电解质溶液的能力,以满足实际应用的要求;改进合成工艺和成品加工工艺,简化生产设备,进一步降低生产成本。

② 拓宽原材料范围,丰富产品种类。如开发与无机材料混合的复合材料,或从纤维的吸水、吸湿、保水、耐盐、吸香、吸放药剂等专项功能方面开发新产品。

③ 创新纤维成形技术。大多数的高吸水聚合物都是交联物,现有的纺丝技术远远不能满足需求,如能进一步在纺丝技术上创新,必将为开发出更多的高吸水纤维开辟一条广阔道路。

④ 加强应用开发的研究。高吸水纤维的用途广泛,但目前的主要用途还是在医疗卫生方面,进一步拓宽用途,将给高吸水纤维的发展注入活力。

⑤ 可降解高吸水材料的开发。随着人们环保意识的增强,高吸水纤维作为一种高分子材料,对其可生物降解性能的要求也逐渐被提上日程,在提高其吸水性能的同时,进一步增强它的可降解性,将大大提高它的社会效益。

1.1.2 高吸水纤维的分类

根据亲水纤维原料来源不同,可将其分为以下几大类。

(1) 纤维素类 纤维素是来源广泛、种类多、价格较低的可再生天然高分子,含有大量羟基,比表面积大,具有较强的吸水性能和较快的吸水速率。为了进一步提高纤维的吸水性能,可通过物理改性来增加纤维素纤维的内、外表面积,目前已开发出多种结构的产品,如充气型、中空型等;对纤维素进行化学改性,将羧基引入纤维素大分子,可使纤维吸收自重 20 倍以上的液体。

(2) 聚羧酸类 羧酸类聚合物含有大量亲水基团,是制备亲水性吸水树脂的重要原料之一。在聚羧酸和羧酸的共聚物中加入其它可纺性较好的聚合物共混纺丝,从而制得高吸水纤维。对所制备的高吸水纤维可进行热交联,也可加入适量的多元醇进行交联。常用的不饱和羧酸单体主要包括丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸等。日本钟纺公司制得聚丙烯酸类亲水性吸水纤维,它是将含羧基、羟基和酰氨基的乙烯基单体与丙烯酸进行共聚,然后纺丝成形。该纤维具有优良的吸水性能和吸盐水性,纤维基本不着色。

(3) 聚丙烯腈类 经交联处理的聚丙烯腈纤维表层水解后,可得到皮芯型聚丙烯腈类亲水性吸水纤维,如日本东洋纺公司将聚丙烯腈纤维表面 30% 的官能团水解、交联后制成一种具有皮芯结构的高吸水纤维 Lanseal-F,其吸水倍率可达 150g/g,吸盐水倍率可达 50g/g。

(4) 聚乙烯醇类 聚乙烯醇是一种含多羟基的亲水性聚合物。聚乙烯醇纤维经接枝共聚丙烯酸后可制成吸水倍率较高的改性聚乙烯醇纤维。

此外, Kin 等以戊二醛为交联剂、盐酸水溶液为凝固剂进行湿法纺丝,将海藻酸钠纺制成高吸水纤维。德国 Stockhausen 公司开发的高吸水性 Lyocell 纤维,吸

水后可保持纤维形状且加压不失水。Lim 等为改善 Lyocell 纤维的吸水性能, 在 Lyocell 纺丝溶液中添加淀粉接枝高吸水树脂 (粒径小于 $100\mu\text{m}$), 采用干湿法纺丝, 纺制出新型 Lyocell 纤维, 其吸水性能较原纤维提高 7~8 倍。

1.1.3 高吸水纤维的主要指标及测定

1.1.3.1 线密度

在法定计量单位中, 表示纤维粗细程度的量称为“线密度”, 在我国化学纤维

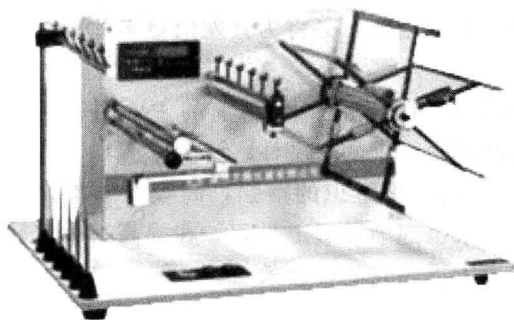


图 1-1 框架式测长仪

工业中, 旧称“纤度”。线密度的单位为特 [克斯](tex), 其 1/10 为分特 [克斯](dtex)。1000m 长纤维质量的克数即为该纤维的特数。

过去使用的线密度单位旦尼尔 (den, 简称旦) 和公制支数 (简称公支) 为非法定计量单位, 已不再单独使用。旦尼尔数为 9000m 长纤维质量的克数。公支为单位质量纤维的长度, 即 1 公支 = 1m/g。

它们与特数之间的换算, 按式(1-1)、式(1-2)计算。

$$\text{特克斯数} = \frac{1000}{\text{公支数}} \quad (1-1)$$

$$\text{特克斯数} \approx 0.11 \times \text{旦尼尔数} \quad (1-2)$$

纤维线密度测试要确定试样的长度、质量。当测试样品为长丝或纱线时, 应采用国家标准 GB/T 4743、ISO 2060.2 《纺织品 卷装纱 纱线线密度的测定 绞纱法》的方法, 其中长度测定采用框架式测长仪 (也称缕纱测长仪、摇纱机), 如图 1-1 所示; 质量测定采用等臂天平或电子天平。当测试样品为短纤维时, 首先将短纤维样品手扯整理几次使之成为一端平齐、伸直的纤维束, 用切断器从经整理的纤维束的中部切下 20mm 或 30mm 长度的纤维束中段, 用镊子夹取一小束中段纤维, 平行排列在玻璃片上, 盖上玻璃片, 用橡皮筋扎紧, 在投影仪上逐根计数, 再经调湿平衡后称重, 按式(1-3)计算结果。

$$N_{\text{dtex}} = \frac{10000 \times M}{NL} \quad (1-3)$$

式中 N_{dtex} ——线密度, dtex;

M ——所数根数纤维的质量, mg;

N ——纤维根数;

L ——切断长度, mm。

1.1.3.2 断裂强度

常用相对强度表示化学纤维的断裂强度, 即纤维在连续增加负荷的作用下, 直

至断裂所能承受的最大负荷与纤维的线密度之比。单位为牛[顿]/特[克斯](N/tex)、厘牛[顿]/特[克斯](cN/tex)、厘牛[顿]/分特[克斯](cN/dtex)。

断裂强度是反映纤维质量的一项重要指标。断裂强度高,纤维在加工过程中不易断头、缠辊,最终制成的纱线和织物的牢度也高;但断裂强度太高,纤维刚性增加,手感变硬。

1.1.3.3 断裂伸长率

纤维的断裂伸长率一般用断裂时的相对伸长率,即纤维在伸长至断裂时的长度比原来长度增加的百分数表示,按式(1-4)计算结果。

$$Y = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中 Y——断裂伸长率,%;

L——纤维拉伸至断裂时的长度,mm;

L_0 ——纤维的原长,mm。

纤维的断裂伸长率是决定纤维加工条件及其制品使用性能的重要指标之一。断裂伸长率大的纤维手感比较柔软,在纺织加工时,可以缓冲所受到的力,毛丝、断头较少;但断裂伸长率也不宜过大,否则织物易变形。普通纺织纤维的断裂伸长率为10%~30%。

1.1.3.4 吸水倍率和吸盐倍率

吸水(吸盐水)倍率可定义为1g试样所能吸收的饱和液体量[蒸馏水或0.9%(质量分数)的NaCl水溶液],单位为g/g或者mL/g。一般采用茶袋法测定纤维的吸水/盐倍率。称取一定量纤维放入自制丙纶无纺布袋中,置于装有足量蒸馏水或0.9%的NaCl水溶液中浸泡30min,使其充分吸水。取出丙纶无纺布袋悬垂滴水30min,并且用滤纸吸去表面浮水后称重记录,按式(1-5)计算结果。

$$Q = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (1-5)$$

式中 Q——吸水倍率或吸盐倍率,g/g;

W_0 ——吸水前试样质量,g;

W_1 ——吸水后试样质量,g。

1.1.3.5 保水率

一般采用离心失水法测定纤维的保水率。在室温下称取一定质量充分吸水后的纤维,在离心机中以转速1000r/min离心脱水5min后称重,按式(1-6)计算结果。

$$R = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1-6)$$

式中 R——保水率,%;

M_0 ——离心脱水前纤维质量,g;

M_1 ——离心脱水后纤维质量,g。

1.1.3.6 吸湿性

纤维的吸湿性是指在标准温湿度（20℃、65%相对湿度）条件下纤维的吸水率。一般采用回潮率或含湿率两种指标来表示，回潮率和含湿率分别按式(1-7)、式(1-8)计算。

$$\text{回潮率} = \frac{\text{试样所含水分质量}}{\text{干燥试样质量}} \times 100\% \quad (1-7)$$

$$\text{含湿率} = \frac{\text{试样所含水分质量}}{\text{未干燥试样质量}} \times 100\% \quad (1-8)$$

不同纤维的吸湿性有很大差异，同一种纤维的吸湿性也因环境温湿度的不同而有很大变化。为了计重和核价的需要，必须对各种纺织材料的回潮率做出统一规定，称为公定回潮率。表 1-1 是各种纤维在温度为 20℃、相对湿度为 65% 下的回潮率。

表 1-1 各种纤维的回潮率（质量分数）

单位：%

纤维	回潮率	纤维	回潮率
蚕丝	9	聚乙烯醇	3.5~5.0
棉	7	聚丙烯腈	1.2~2.0
羊毛	16	聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.4~0.5
亚麻	7~10	聚氯乙烯	0
苧麻	7~10	聚乙烯	0
纤维素	12~14	聚丙烯	0

1.1.4 高吸水纤维的制备方法

目前纤维状高吸水材料的制备方法主要有三种，即亲水性聚合物纺丝法、纤维的亲水化改性、高吸水树脂纺丝法，分别介绍如下。

1.1.4.1 亲水性聚合物纺丝法

该法主要是针对含有亲水基团的烯类单体。将含有一个或两个羧基（或可转变为羧基的官能团）的 α, β -不饱和单体（如丙烯酸、马来酸酐等）聚合，并且用碱中和部分聚合物上的羧基后，与具有两个以上羧基等活性基团的交联剂混合纺制纤维，经热交联后可得到高吸水纤维。纺丝方法包括混纺和复合纺等，以下是这种方法在国内外的应用实例。

日本 Unitika 公司成功开发出一种新型皮芯结构高吸水高放湿纤维，商品名称为“HYGRA”，是一种同心复合皮芯型的复合纤维，皮层为尼龙，芯层为该公司独自开发的具有特殊网状结构的高吸放湿聚合物，其吸水能力为自重的 3.5 倍，它是将有特殊网络结构的吸水聚合物包覆锦纶制成的皮芯型复合纤维。英国 Technical Absorbents 公司研制并与日本钟纺公司合作生产的高吸水纤维“Bell Oasis”，就是以丙烯酸类不饱和单体为原料进行水溶液聚合，中和部分羧基后，经干法纺丝成形并交联后制成的。该纤维具有吸水速率高（40g/15s）、耐热性好（150℃）等优良性能，可与其它纤维混合制成非织造布，还可纺成粗支纱。美国 Arco 公司用

NaOH 中和（中和度 55%）马来酸-异丁烯共聚物水溶液，经干法纺丝成形得到纤维度为 2~3den 的初生纤维，在 180℃交联处理 10min 后得到高吸水纤维，其商品名称为“Fibersorb”。Yoshilatsu 等制备了一种具有良好可纺性的共聚丙烯酸纤维，该纤维吸水性能和吸盐水性能均较好。

中国纺织科学研究所的孙玉山等以丙烯酸、丙烯酸钠、丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟丙酯为共聚单体，经聚合引发剂引发，在水溶液中聚合得到共聚物水溶液，以聚乙烯醇水溶液为芯层或皮层，经皮芯型复合喷丝板挤出、干法纺丝和热交联得到超吸水纤维。其具有吸水倍率高、物理机械性能良好、工艺简单以及生产成本低等特点。

1.1.4.2 纤维的亲水化改性

纤维的亲水化改性是目前制造高吸水纤维最常用的方法。它是将一般纤维（如棉纤维、黏胶纤维）或合成纤维（如聚乙烯醇纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维）等通过物理或化学方法处理来提高其吸水性能。

物理改性的基本原理是在纤维表面形成微孔或形成表面微孔与内部中空的结构，以达到吸水目的。它可将一般纤维与吸水性纤维混纺或加入成孔剂制备高吸水纤维，如日本帝人公司开发的“维罗凯”，是一种含有许多从纤维表面到中空部分连通的微孔的中空纤维，在制造过程中混入特殊的微孔形成剂进行熔体纺丝而形成的，该纤维具有较高的吸水速率和含水率，有优良的吸汗快干性能。另外，也可在一般纤维中加入吸水性粉末，或者将高吸水树脂的分散溶液涂覆在一般纤维或纤维制品上，以提高纤维的吸水倍率，如章悦庭、胡绍华将丙烯酸接枝淀粉后用 NaOH 处理，然后涂覆在非织造布上进行交联反应，从而得到高吸水非织造布，每平方米可吸收几十千克的水，而且吸水速率比颗粒状吸水树脂快，非常适用于制备那些既要吸水多又要吸水快的制品。另外，还有采用物理方法生产高吸水黏胶纤维，主要研究如何增大黏胶纤维的内表面积和外表面积，如美国的 UK 和 Courcel 公司生产的 Viloft。

化学处理则是用一般纤维与反应性物质反应制取高吸水纤维。如将聚乙烯醇纤维加至顺丁烯二酸酐的有机溶剂中，加热使聚乙烯醇分子的侧链一部分酯化，引入羧基，同时使分子间形成交联结构，从而制得高吸水聚乙烯醇纤维。日本理上义治、小仓真人等用类似方法制得吸水倍率为 110 倍的水凝胶，用 NaOH 溶液处理后的聚丙烯腈纤维，经盐酸中和，再用甲醛处理也可得到高吸水性的纤维。此外，纤维素的醚化及纤维素纤维、黏胶纤维接枝丙烯酸、涤纶纤维上接枝聚丙烯酸酯皆属于纤维的化学方法亲水化改性，从而提高了纤维的吸水性和吸湿性。日本开发的改性纤维素高吸水纤维生产技术，主要是将羧甲基纤维素（CMC）的碱金属盐用各种交联剂交联，形成交联的接枝 CMC 衍生物。将此类衍生物吸水饱和后（吸水倍率为 80~1500g/g）冷冻干燥，得到多孔质的海绵状纤维固体，质感柔软，对盐水的吸收能力比一般的吸水树脂强，而且吸水速率快，制造成本低。另外，国内也

有采用接枝共聚的方法制备高吸水纤维的研究,如在高岭土的存在下,以亚甲基双丙烯酸胺作为交联剂,以硝酸铈铵为引发剂引发微晶纤维素与丙烯酸胺进行接枝共聚反应,合成接枝纤维素/高岭土高吸水复合材料。高岭土的加入,有助于提高吸水复合材料的吸水凝胶强度,该材料吸水倍率可达 1166g/g,吸盐水倍率也达 85g/g。此外,也有人采用甘蔗渣粗纤维纸浆与丙烯腈、丙烯酸酯、醋酸乙烯酯等单体进行接枝聚合反应,经水解制备高吸水材料,所制得的高吸水材料具有吸水倍率高、吸水速率快、吸水后形成的凝胶强度大、易降解等优点。

1.1.4.3 高吸水树脂纺丝法

该法须先制得可纺性高吸水树脂,然后再经纺丝成形制成纤维。目前,可纺性高吸水树脂主要采用吸水性单体与非亲水性(或亲水性较小)物质共聚的方法制取。共聚使用的单体主要是含氰基、酰氨基、酯基、羧基、磺酸钠基等乙烯基的不饱和单体,如丙烯腈、丙烯酸胺、丙烯酸钠、甲基丙烯酸甲酯、亚甲基双丙烯酸胺、对苯乙烯磺酸钠等。聚合多采用乳液聚合(或反向乳液聚合)、悬浮聚合(或反向悬浮聚合),有时亦采用溶液聚合。纺丝方法可分为溶液纺丝与熔融纺丝两种。溶液纺丝是将上述聚合物溶解到有机溶剂中配成均匀的分散溶液,再经干法或湿法纺丝制成高吸水纤维。选用的溶剂主要有硫氰酸钠水溶液、二甲基甲酰胺、丙酮等。Westerink 等用纤维素、磷酸(酐)等制成纺丝原液,采用湿法纺丝将其挤入含有丙酮的凝固浴中,制得高吸水纤维素纤维。熔融纺丝则是将高聚物熔融成黏流态后挤出成丝。例如,在尼龙-6 中加入微量的聚丙烯酸钠吸水剂,经熔融纺丝制得的改性尼龙-6 纤维的吸水性及保水性都比纯尼龙-6 纤维有较大提高。

1.1.4.4 高吸水非织造布的制造方法

由于非织造布工艺具有原材料使用范围广、产品品种多、生产工艺过程简单、劳动生产率高、生产速度快、产量高、工艺变化多、产品用途广等特点,所以将高吸水纤维制备成高吸水非织造布成为拓展高吸水材料应用的一种行之有效的途径。通常有两种方法:一种是先制得高吸水纤维,再将其通过不同的手段加工成非织造布;另一种是在成纤过程中直接成网得到非织造布。

对于第一种方法,高吸水纤维可单独制成非织造布,也可与其它天然纤维或合成纤维混合,采用针刺、热黏合、化学黏合等方法制成非织造布。如 Zeng 将聚丙烯酸吸水纤维与丙纶混纺制成非织造布。美国 Arco 公司将 Fibersorb 与低熔点纤维共混成网,通过热处理使低熔点纤维彼此黏合得到一种热熔非织造布,放入过量水中后,吸水纤维变成凝胶并在非织造布中形成缺陷,在轻微搅动下即可破碎分解成各不相连的纤维团,能够在普通的排污系统中冲掉而不会造成堵塞。

对于第二种方法, Messner 等采用湿法成网制备了具有高保水性能的高吸水非织造布。Ritrievi 等开发出一种柔性高吸水非织造布的制备技术,它是由一种 α, β -不饱和羧酸单体(如马来酸等)与至少一种共聚单体(如乙烯、丙烯酸酯等)形成共聚物,并且与多羟基或杂环碳酸酯化合物(如聚乙二醇、季戊四醇、碳酸亚乙酯

等)混合制成水溶液纺制成单丝,用一股高速气流使其拉伸、干燥,再用第二股高速气流将其进一步拉伸、干燥并切断成短纤维后成网,在成网工序收集短纤维并进行熟化,调节气流温度和速率可以控制成纤和成网过程中纤维的湿度,防止纤维粘连,熟化工序可增加非织造布的柔韧性和完整性。Bix Fiberfilm 公司 Gupta 等将含有亲水基团的丙烯酸类聚合物与交联剂混合制成黏稠溶液,垂直从热熔吹塑口挤出,在热空气作用下拉伸、干燥,在适当的位置与另一高速热熔吹塑纤维流(如聚乙烯、聚丙烯等)相遇,热塑性纤维的高温使高吸水纤维中的溶剂进一步蒸发并使其交联,最终使高吸水纤维与热塑性纤维缠绕在一起并成网后制得具有较高物理强度的高吸水非织造布。Masashi 等将热塑性合成纤维的聚合体、纤维素类纤维、高吸水聚合物等进行复合得到蜂窝状高吸水复合材料,类似于非织造布。

1.1.5 高吸水纤维的吸水原理

纤维的吸水性是纤维吸收液相水分的性质,它主要取决于羟基($-\text{OH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、酰氨基($-\text{CONH}$)、羧基($-\text{COOH}$)等亲水基团的数量和种类,通过它们建立氢键与水分子的缔合,使水分子失去热运动能力,暂时存留在纤维上,当纤维中大分子的化学结构中有亲水基团存在时,这些亲水基团能与水分子形成水合物;另外,还取决于纤维内部微孔、缝隙和纤维之间的毛细孔隙,微孔结构的形成既可成倍地增加比表面积,通过表面效应依靠范德华力吸附水分子,又可通过毛细管效应吸收和传递水分。

纤维的表面具有凹槽或截面异形化,不仅增加了比表面积,使纤维表面吸附水分增加,还使纤维间毛细孔隙保持的水分增加,因此异形纤维和表面凹凸化的纤维其吸水倍率高于同组分的表面光滑、圆形截面的纤维。

纤维中除了亲水基团直接吸收水分外,已被吸着的水分子,由于它们也是极性的,因而有可能再与其它水分子相互作用。这样,后来被吸着的水分子,积聚在第一批水分子上面,形成多层分子吸着,称为间接吸着的水分子,如图 1-2 所示。

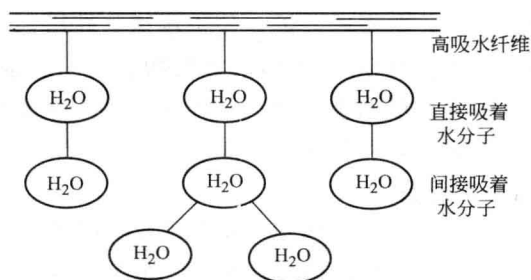


图 1-2 高吸水纤维对水分子的直接和间接的吸着

1.1.6 高吸水纤维的应用

纤维状高吸水材料吸水表面积大,吸水速率快,手感柔软,大大拓宽了高吸水

材料的应用范围,尤其适合制造高吸水纺织品。其用途主要分为以下几个方面。

1.1.6.1 医疗卫生保健用品

据报道,个人卫生护理用品每年约用去 95% 的吸水树脂,采用高吸水纤维制造的婴儿尿片、成人失禁垫等不但吸收速率高、吸收量大,而且更加舒适、贴肤;餐巾、抹布、手纸中加入高吸水纤维也可大大提高其使用性能。表 1-2 对几种衣料的吸水性能做了一个比较;从中可见添加了高吸水纤维的贴身衣物能更有效地保持皮肤干爽,使人体舒适感大大增加。

表 1-2 吸水衣料性能比较

吸水衣料	32℃,相对湿度 75%, 穿 2h 后的闷热感	22~24℃,相对湿度 58%~64%,穿着进行 网球运动 2h 后感觉
聚丙烯腈与吸水树脂共混纤维织物	不闷热	光滑感
常规聚丙烯腈纤维织物	闷热	明显粗糙,闷热感
木棉(100%)织物	不闷热	粗糙感稍大,稍闷热

在医用方面,将高吸水纤维用于手术垫、手术手套、手术上衣、手术棉等,可以迅速吸收血液、体液,保持医疗环境的干爽、洁净。将高吸水纤维用于病床褥垫还可避免患者生褥疮。用人造纤维接枝制成的止血栓现已大量用于临床医疗。

1.1.6.2 工农业

用磺酸基等代替高吸水纤维上的部分羧基,制得耐盐、耐热的高吸水纤维,可用于光纤通信电缆中的阻水材料;高吸水纤维织物浸渍碱性电解质后,可制成耐用性碱性电池;高吸水纤维用于混凝土的模型框架,可防止老化,并且可反复使用多次,节省资源,保护环境;吸收了大量水而成为凝胶状的高吸水纤维也可用来制作防火材料,如与易燃纤维混纺,能改善其阻燃性,是制造消防服的良好材料。另外,在工业上还可用于防结露材料、油水分离材料,以及吸热、阻火材料等。

高吸水纤维在农业方面也具有潜在的应用前景,如日本用高吸水纤维与其它合成纤维制成保水材料,用于盆景、苗木用保水材料,可使土壤水分不易丢失,同时高吸水纤维吸水时产生膨润,放湿时收缩,使土壤透气性增加。Levy 等将淀粉-丙烯酸盐接枝共聚物或交联的丙烯酸盐-丙烯酸共聚物制成的纤维铺到纤维片状基材上制成吸水性片材,而后在此吸水性片材(或若干层叠合的此种材料)上喷上营养溶液并烘干制成培植业用材料,可用来辨别微生物菌株的品系。

1.1.6.3 食品及日常生活用品

高吸水纤维在食品加工中的应用为现代食品工业开创了一片新天地。用于食品中的高吸水纤维一般是天然的食物纤维,如果胶、蛋白质等。用大豆蛋白与少量的高吸水剂——聚丙烯酸钠共混,采用湿纺制得改性蛋白质纤维,添加到人造肉中,可以增加蛋白质的黏附力,大大改善人造肉的风味和口感,而且确保无毒。

高吸水纤维用于日用品主要是利用其优良的吸水吸湿功能,如挥汗纤维是由日本大阪工业技术研究所开发的。其导湿原理是在纤维表面涂有电离子体,并且混入