

改性聚酯异形中空微孔纤维性能研究*

马晓光^{1,2} 刘 越^{2**} 崔 河² 朱玉鸯¹ 肖 茹¹ 顾利霞¹

(¹ 东华大学材料科学与工程学院 上海 200051) (² 山东省化学纤维研究所 潍坊 261031)

摘 要 利用不同的异形喷丝板,将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与不同间苯二甲酸-5-磺酸基团摩尔含量的共聚酯(HCDP)共混纺丝,制得一系列改性聚酯纤维.改性纤维的断裂强度随共混 HCDP 中磺酸基团摩尔含量的增加呈现下降趋势,但该趋势在磺酸基团含量达到一定数量后出现回升.纤维对阳离子染料的吸收率随磺酸基团摩尔含量的增加而增加,但对分散染料而言此差异较小,并且不论何种染料,纤维横截面的变化对上染率的影响均不明显.碱处理对纤维上染率影响巨大.纤维保水率与纤维碱处理后形成的具有毛细效应的微孔结构以及异型纤维本身形成的毛细结构有密切关系,而且纤维对水分的传输性能在很大程度上取决于纤维的横截面形状,纤维碱处理后形成的微孔特别是透孔结构有助于输水性能的改善.

关键词 异形中空纤维, 改性聚酯, 力学性能, 染色性能, 保水性能, 输水性能

在聚酯纤维纺丝时共混以含间苯二甲酸-5-磺酸钠成份的共聚酯(HCDP),同时采用异型喷丝板纺制出异形中空聚酯纤维.由于强极性磺酸基团的引入,不仅改变了聚酯纤维原先紧密的大分子链结构形态,而且赋予纤维优良的碱水解性能^[1,2].

在纤维纺丝时由于加入磺酸基团摩尔比例不等,因而形成纤维的微观结构亦将有较大的差别,加之所纺制的纤维为异型横截面,这些都使得纤维具有不同于普通 CDP 的性能.本文将对改性聚酯纤维的一些力学性能,染色性能特别是水解前后染色性能的变化以及对水分的传输性能方面进行探讨.

1 实验

1.1 纤维样品制备

1.1.1 切片干燥 共混组分(共混组分系指不同磺酸基团摩尔含量的 HCDP,本研究中所用代号系指 HCDP 加所含间苯二甲酸-5-磺酸钠(SIP)的摩尔含量,如摩尔含量为 6%,则标示为 HCDP6)室温装料,缓慢升温至 75℃,同时抽真空,保温 1 h,升温至 105℃,保温 10 h,在真空条件下缓慢冷却至室温;PET 按常规方式干燥.

1.1.2 纤维纺制 采用圆形、五叶形、四叶中空、三叶中空、圆形中空等特殊设计的喷丝板在 ϕ 25 mm 小型试验纺丝机上按照不同的配比(表

1),不同的纺丝工艺参数纺制一系列纤维,之后再经上油、卷绕及牵伸等工艺制备而成,碱水解试验前后样品都经充分洗涤并烘干.

Table 1 The compositions of polymer blends (wt%)

Sample	Composition
PET/HCDP6	100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50
PET/HCDP9	100/0, 90/10, 80/20
HCDP3/HCDP9	100/0, 90/10, 80/20

1.2 扫描电镜分析(SEM)

碱处理后的纤维样品经真空镀金后,在扫描电子显微镜(JSM-5600LV 型,JEOL 日本电子株式会社)上对纤维处理进行观测.

1.3 纤维力学性能测试

采用日本岛津株式会社(Shimadzu) AGS-500ND 型材料试验机测试不同纤维的力学性能.

1.4 染色实验

1.4.1 分散染料染色 染色时用移液管吸取一定体积的分散兰 2BLN(C. I. 分散兰 56, 2% o. w. f, 加入适量分散剂二萘甲烷二磺酸钠盐, NNO)染液,放入编号的染杯中,用 HAc 调整染液 pH 4.5 ~ 5.0, 加蒸馏水到规定体积(浴比 1:40),然后将已处理的纤维放入其中(其中一个不加试样,作比较用)盖紧染杯盖子,放入已升温至 50℃ 的染色机中,启动染色程序,于 30 min 内升温至 100℃,保温染色 60 min,染毕取出试样用水洗净

* 2004-03-22 收稿, 2004-05-11 修稿; ** 通讯联系人

并晾干,染色残液留待测试上染率。

1.4.2 阳离子染料染色 染色时用移液管分别将阳离子翠兰 GB(C.I.碱性兰 3,1% o.w.f)、醋酸钠(1.0% o.w.f)以及醋酸(2.0% o.w.f)分别移入已编号的染杯中,调节染浴 PH4.5,加蒸馏水到规定体积(浴比 1:40),然后放入待染纤维样品(其中一个不加纤维样品,留作测试上染率使用),盖紧杯子,放入已升温至 70℃的染色机中.启动染色运行程序,先在 70℃运转 10 min,然后在 10 min 内升温至 90℃,在 20 min 内升温至 100℃,在此温度下运行 45 min,染毕取出试样用水洗净并晾干,染液留待测上染率。

1.4.3 纤维相对上染率测定 量取未加纤维试样的一定体积的染液于容量瓶中,加蒸馏水至一定体积.在山东高密分析仪器厂 722 型光栅分光光度计上分别测试不同波长下的吸光度值,取最大吸光度值时的波长作为测试波长 λ_{max} ,此时的吸光度值定为 A_0 。

按相同的方式分别移取不同纤维试样的染色残液于相同规格容量瓶中,稀释后测试 λ_{max} 波长下的吸光度值 A_i .最好保证吸光度值位于 0.1 ~ 0.7 区间内以减少测试误差。

那么,纤维的相对上染率(Dye-Uptake, $DU\%$)可按(1)式计算。

$$DU(\%) = (A_0 - A_i) \times 100 / A_0 \\ = (1 - A_i / A_0) \times 100 \quad (1)$$

1.5 纤维的保水性能

将碱处理后的干燥纤维样品(干重 W_1)置于去离子水中浸泡 4 h,使之充分吸收水分,挤干后在 80-2 型离心机上以 3500 r/min 的速率脱水 10 min,取出迅速称重(W_2),根据(2)式计算纤维保水率(Water retention, $WR\%$)。

$$WR(\%) = (W_2 - W_1) \times 100 / W_1 \quad (2)$$

1.6 纤维对水分的传输性能

碱处理后纤维样品(干重 W_1)经去离子水浸泡 4 h,使之充分吸收水分,挤干后在 80-2 型离心机上以 3500 r/min 速率脱水 10 min,取出迅速称重(W_2)后随即放入(37±1)℃的恒温烘箱中,烘燥 5 min 后称重(W_3),按(3)式计算每克纤维 5 min 水分挥发效率(Water transmissibility, $WT\%$),以此表征纤维对水分的传输性能。

$$WT(\%) = (W_2 - W_3) \times 100 / W_1 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 纤维的力学性能

表 2 为在同一纺丝条件下 PET/HCDP9 系列圆形纤维的断裂伸长以及断裂强度指标.可以看出,虽然个别指标有些出入,但总体而言随 HCDP9 含量的增加,纤维强度有下降趋势.这是由于间位 SIP 的体积效应,导致共混纤维大分子链间的排列规整性有所降低,纤维结晶度降低(这点在对不同 HCDP6 含量的四叶中空共混聚酯纤维所作的 DSC 热性能测试数据中有所体现,如表 3 所示),其最终结果是分子间作用力下降^[1],反应在纤维强度上有降低的趋势。

Table 2 Tensile properties of fibers with different HCDP9 contents

PET/HCDP9	100/0	90/10	80/20	73/30
Breaking elongation(%)	55.30	35.56	19.87	3.23
Breaking strength (CN/dtex)	2.867	3.374	1.053	0.832

Note: Circular spinneret, pump delivery 60 g/min; Spinning temperature 285 ~ 300℃; Draw godet temperature 80℃; Draw pan temperature 160℃; Drawing ratio 3.5; CN:centi-newton;Dtex: decitex

Table 3 DSC test of different HCDP6 content four-lobed hollow fiber (14tex/18f)

HCDP6 content(wt%)	Melting peak(℃)	Melting heat(Jg ⁻¹)
0	260.26	-47.15
10	258.04	-55.28
20	256.17	-59.63
30	254.35	-60.27
40	250.61	-63.70

对于 HCDP3/HCDP9 系列纤维,实际的测试也表现出了相似的变化趋势.图 1 为与表 2 纤维基本相似纺丝条件下所纺制的不同截面纤维力学性能.可以看出,不论圆中空纤维还是四叶中空纤维,随 HCDP9 含量的增加,纤维的强度都呈现下降趋势,与表 2 所示 PET/HCDP9 纤维力学性能不同的是,HCDP3/HCDP9 纤维断强降幅要低许多.这可能是由于后者相混纺的两组分在结构上具有一定的相似性,从而保证了共混纤维中大分子链具有较好的嵌合性所致。

同时,试验中还发现,随共混组分比例的增大,当达到一定含量时,共混纤维的断强反而会出现一上升趋势.图 2 为不同横截面 PET/HCDP6 共混纤维的力学性能,可以看出,对于圆形纤维(C),在 HCDP6 含量达到 30%以后,纤维的断强转而呈现一上升趋势(对五叶形纤维(F)而言,

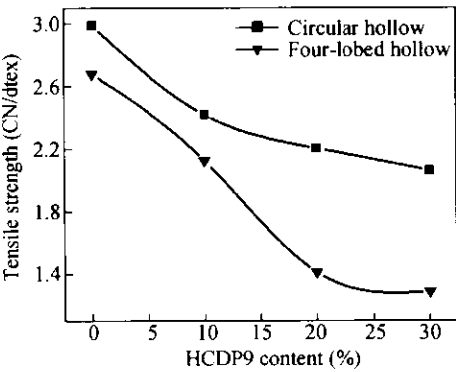


Fig. 1 Dependence of tensile strength on HCDP9 content for HCDP3/HHCDP9 fibers of different cross section shape

HCDP6 则为 40%),这是由于随磺酸基团含量的增加,分子间力随之增加,同时共混两组分间可能逐渐趋向于形成一较少具有大分子链应力集中的分散体系,由此导致随 HCDP6 含量的进一步增加,HCDP6 对纤维强度的贡献率开始占据主要的部分.

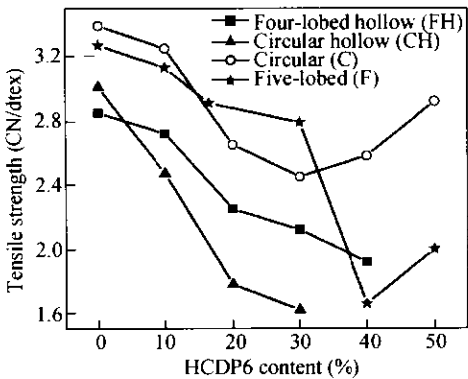


Fig. 2 Dependence of tensile strength on HCDP6 content for PET/HCDP6 fibers of different cross section shape

2.2 纤维染色性能

从磺酸基团数量角度来说,高的 SIP 含量无疑更有利于染色^[3,4].这点在表 4 不同 HCDP6 含量的共混改性聚酯纤维相同染色条件下得到的相对上染率值可以很明显地观察到.

Table 4 Dye-uptake (%) of profiled blendde polyester fiber with Basic Blue GB at 100℃,60 min

HCDP6 content (%)	0	10	16.5	20	30	40	50
Circular fiber	2.29	5.83		12.21	34.61	76.14	76.56
Five-lobed fiber	2.22	5.90	11.65		34.47	76.08	76.56
Four-lobed fiber	2.77	7.77		17.27	61.17	77.25	

Fiber before alkaline hydrolysis

随 HCDP6 数量的增加,纤维的相对上染率有明显的增加(此时磺酸基团对上染率提高的贡献占主导地位),在 HCDP 含量为 20%~40%之间,上染率增幅巨大,而在 40%之后,增幅趋缓,主要原因在于常压沸染条件下,随纤维内部磺酸基团数量的增加,纤维结合阳离子染料的数量会同步增加,但是染料在纤维内的可及度是有限制的,此时即使再增加磺酸基团的含量,由于 100℃染色条件所造成的纤维大分子链活动程度有一限制范围,因此,阳离子染料是不可能继续随其含量的增加而同步提高.当然如果在更高染色条件(如在 120~130℃高温染色情况)下,纤维的上染量还会随 HCDP6 数量增加而有增大的趋向.

从表 4 中数据还可以看出,阳离子染料对于不同横截面改性纤维的上染率差别并不明显,原因在于纤维横截面的变化对纤维碱减量及上染率的影响不同.在染色初期,纤维上染速率可能会与纤维横截面积大小有一定的关系,但随着染色达到一定时间后,在染料可及范围内纤维上的染座基本上是处于饱和状态的,而纤维的碱量率在很大程度上受到纤维横截面因素的影响.

纤维经碱处理后,由于纤维微观结构发生了较大的变化,对阳离子染料的染色性能也有较大影响.表 5 是不同碱处理时间(碱量率也不同)情况下 PET/HCDP6=70/30 圆形改性纤维的相对上染率数据.

Table 5 Dye-uptake (%) of blended polyester fiber at different alkaline hydrolysis treatment time

Treatment time(min)	15	30	45	60	75	90
WL (%)	2.45	6.58	9.43	10.97	12.87	19.86
DU (%)	40.15	42.16	55.48	53.36	54.30	47.23

Dyeing condition: T=100℃; t=45 min with Basic Blue GB; WL: Weight loss

与表 4 中 PET/HCDP6=70/30 圆形改性纤维上染率(34.16%)相比,经过碱处理后,纤维的上染率都有明显增加.这是因为纤维经碱水解后,尽管 SIP 含量高的纤维水解程度高,但实际上如前所述,并不是只有 HCDP 部分被水解掉,水解过程中亦有相当一部分的聚酯成分发生了水解.而且由于水解时—OH⁻ 体积较小,较少受到限制,使其更容易侵入到纤维内部深处与纤维发生反应,从而在纤维表面及内部形成为数众多且相互贯通的微隙及孔道,增大了纤维内部染料可及度,使染料分子易于进入纤维内部(此时纤维结构对上染率

的提高起到一定的作用),从而提高了上染率。

而对于用分散染料上染共混改性纤维而言,与阳离子染料上染情况有较大差别。图 3 为在 100℃、60 min 条件下,分散染料 2BLN(C.I.分散 56)对 HCDP6 共混改性聚酯纤维的上染情况。可以看出,在相同染色条件下,随 HCDP6 的增加,纤维对分散染料的上染量有明显增加,而且在 HCDP 数量达 50% 后仍有增加的趋势(这点与阳离子染料上染情况不同),其原因当然在于添加剂的加入对纤维微结构的改善上。另外还可以看到,同阳离子染料上染情况相似的是,纤维的横截面的变化对其上染率的影响也是不明显的。

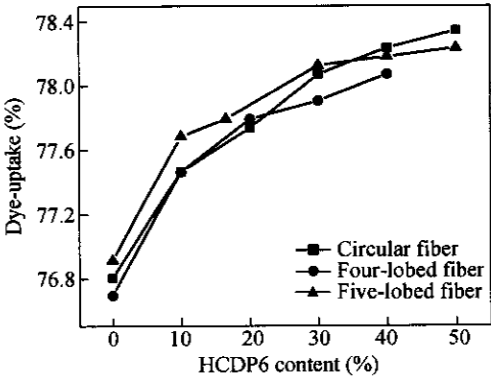


Fig. 3 Dependence of disperse dye(2BLN) absorbance on HCDP6 content for PET/HCDP6 fibers of different cross section shape
Dyeing temperature and time are 100℃ and 60 min, respectively.

2.3 纤维的保水性能

2.3.1 磺酸基团含量对保水率的影响 不同类型的纤维无论其构成以及纤维横截面的形式如何,在碱处理前其保水率都不是太高。经碱处理后,纤维由于所含磺酸基团数量以及微观结构等方面的差异,在保水率方面具有较大差异。图 4

为不同 HCDP9 含量的 PET/HCDP9 圆形纤维碱处理后的保水性能。可以看出,纤维的保水性能基本上随 HCDP9 含量的提高而呈现单一的增加趋势,而且这种增加在如 0.25 mol/L NaOH 这样较低碱水解条件下会随反应条件的提高而增大,但随碱浓度的增加,水解反应程度加剧,纤维保水性能反而会出现下降趋势,如 HCDP9 含量为 25% 以前,0.50 mol/L NaOH 碱处理条件的纤维保水率要高于 0.25 mol/L NaOH 碱处理条件下纤维的保水率。

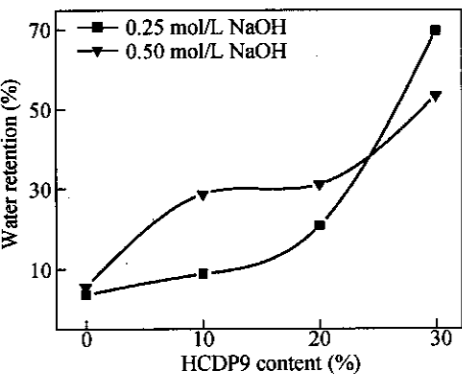


Fig. 4 Dependence of water retention on HCDP9 content of PET/HCDP9 fiber at different NaOH concentration

传统聚酯纤维本身缺乏吸湿性基团,因此纤维结合水分子的能力较弱,表现为保水率数值不高。而对于 PET/HCDP9 共混纤维而言,由于强极性磺酸基团的加入,纤维结合水分子的能力肯定会随着磺酸基团数量的提高而增大。同时随碱水解程度的增大,纤维上形成较多具有芯吸效应的二级微孔隙(异型截面纤维之间以及碱处理后形成的微孔)结构,如图 5 所示。可以看出,在纤维上形成了尺寸不等的微孔结构,甚至部分微孔是贯穿纤维中空部分的。

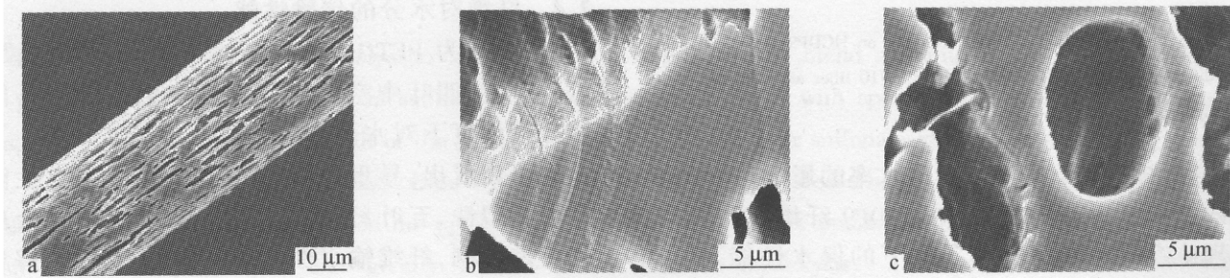


Fig. 5 SEM of profiled modified polyester fiber at different alkaline hydrolysis condition
a)Circular hollow fiber;b)Three-lobed hollow fiber;c)Four-lobed hollow fiber

这些结构的形成,由于前述原因具有各异的毛细芯吸能力,都会赋予纤维越来越高的保水性

能.然而,一旦纤维碱处理过量,导致纤维磷酸基团含量大量减少,同时破坏具有芯吸效应的微孔结构,如出现图 6 所示过量碱水解导致纤维不完整的微孔结构,那么就会出现一纤维保水率与减量率相反的结果.如本例 PET/HCDP9 = 70/30 纤维 0.5 mol/L NaOH 浓度处理条件是纤维的保水率 (53.33%, 此时的减量率为 92.52%) 反而低于 0.25 mol/L NaOH 碱处理浓度的情况 (保水率 69.52%, 此时纤维的减量率为 49.95%).

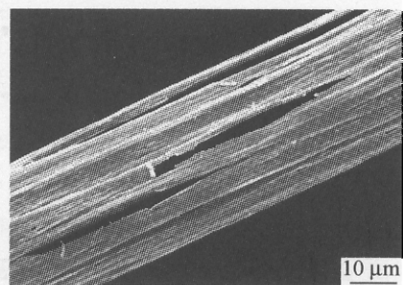


Fig. 6 SEM of excessive alkaline hydrolysis profiled modified polyester fiber

图 7 为 HCDP3/HCDP9 圆形中空(a)和四叶中空(b)纤维碱处理后的保水率情况.与 PET/HCDP9 共混纤维相比,由于前者总体磷酸基团含量较高,因此纤维的保水率整体处于一较高的水平,并且纤维保水性能变化与 PET/HCDP9 有相似的趋势.

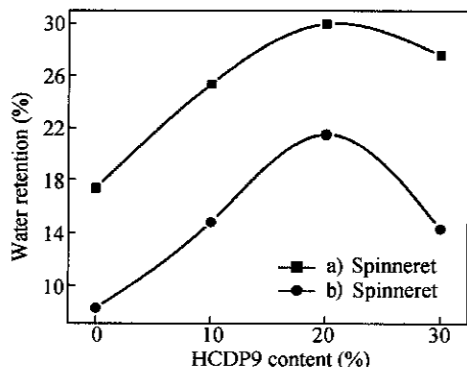


Fig. 7 Dependence of water retention on HCDP9 content of different spinneret HCDP3/HCDP9 = 90/10 fiber after alkaline hydrolysis

2.3.2 碱处理条件对纤维保水率的影响 图 8 和图 9 分别为改性 HCDP3/HCDP9 纤维在不同碱处理浓度以及处理时间条件下的保水性能.可以看出,随碱处理浓度的增加或处理时间的延长,纤维的保水率是先增大后减小,原因一如前述碱处理后使纤维表面形成许多微孔所致.

2.3.3 纤维截面和纤度对纤维保水率的影响

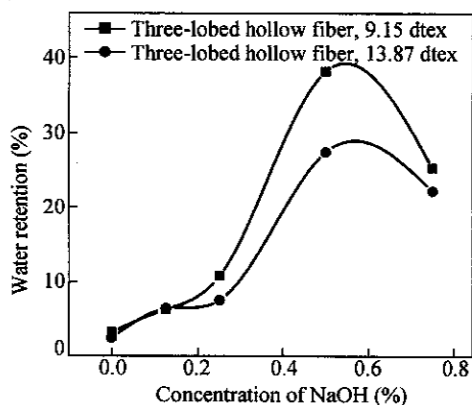


Fig. 8 Dependence of water retention on NaOH concentration for different denier HCDP3/HCDP9 = 90/10 fiber

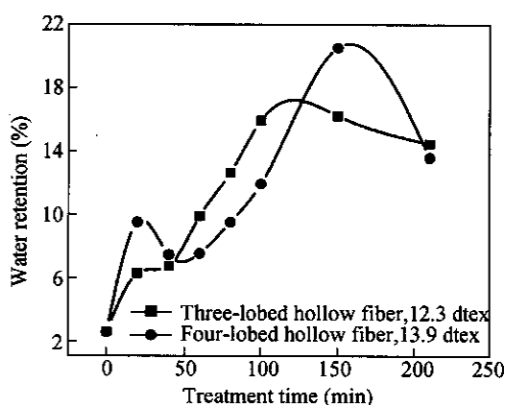


Fig. 9 Dependence of water retention on different treatment time for different cross-section HCDP3/HCDP9 = 90/10 fiber

从图 8 还可以明显看出, 9.15 dtex 纤维保水性能优于 13.87 dtex 纤维. 产生此种差别的原因是由于两种纤维的纤度不同所致, 纤维细, 其比表面积大, 碱处理效果好, 同时纤维间更易形成具有毛细效应的微孔, 从而赋予纤维高的保水率.

另外, 试验结果还表明, 无论是 PET 纤维还是共混纤维, 异形中空纤维的保水率大于圆形纤维.

2.4 纤维对水分的传输性能

图 10 为 PET/HCDP6 = 70/30 的实心圆纤维、五叶纤维、四叶中空纤维以及圆中空纤维在不同碱处理浓度下对水分的传输效率情况.

可以看出, 异形纤维与圆形纤维的输水性能各有相似性, 五叶纤维和四叶中空纤维随碱处理程度的加剧, 纤维输水性能逐渐增强, 纤维水解到一定程度后, 由于毛细微孔结构的破坏, 输水效率呈下降趋势, 并且五叶纤维输水性能明显好于四叶中空纤维. 对于圆形纤维, 输水性能总体较差. 随碱处理程度的加大, 纤维上开始形成微孔结构,

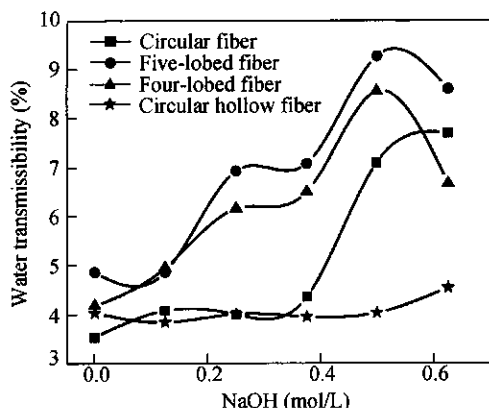


Fig. 10 Dependence of water transmissibility on concentration of sodium hydroxide solution at 100°C and 60 min for modified cross-section PET/HCDP6 = 73/30 fiber

使得纤维输水性能加强.从纤维 SEM 照片来看,圆形中空纤维碱处理并没有形成透孔结构(纤维中空壁较厚),因此纤维输水性能的提高仅依靠纤维外层上形成的毛细微孔结构来提供,因而并没有出现圆形中空纤维输水效率要好于圆形纤维的情况.

综上所述,共混纤维由于受到所加入的磺酸

基团的影响,纤维断裂强度降低,但这种降低在 HCDP 添加含量达到一定程度后出现上升的趋势;共混改性纤维对阳离子染料的吸收率在较大程度上取决于纤维中磺酸基团含量的高低,但对分散染料的吸收性相对而言差异较小,并且不论何种染料,纤维横截面变化对上染率的影响均不明显.碱处理后,纤维对染料的吸收量都有明显的增加,但随减量率的增加,上染率会出现一下降趋势;共混纤维的保水率随所加入的磺酸基团含量的增加而增大,与纤维碱处理后所形成的具有毛细效应的微孔隙结构以及异形纤维本身或者纤维与纤维间形成的毛细结构都有密切关系,因此碱处理后纤维保水性能显著提高.一旦破坏这种结构或者说碱处理过度,那么纤维保水率反而成下降趋势.异形纤维保水率总体优于圆形纤维;纤维对水分的传输性能在很大程度上取决于纤维的横截面形状,纤维碱处理后在纤维表面形成的具有毛细效应的微孔结构有助于输水性能的改善.这点为开发具有吸湿排汗等性能的舒适性纤维(织物)将提供一种潜在选择.

REFERENCES

- 1 Liang Zhimei(梁志梅), Tan Chibing(谭赤兵), Qian Yiqin(钱毅勤). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, (3): 346 ~ 350
- 2 Li Guang, Gu Lixia, Sun Tong. *Journal of China Textile University* (Eng ed.), 1993, 10(2): 34 ~ 40
- 3 Dave J, Kumar R, Srivastava H C. *J Appl Polym Sci*, 1987, 33: 455 ~ 457
- 4 Timm D A, Hsieh Y L. *J Polym Sci Polym Phys*, 1993, 31: 1873 ~ 1883

STUDY ON PROPERTIES OF MODIFIED-POLYESTER HOLLOW FIBERS WITH DIFFERENT CROSS SECTION SHAPE

MA Xiaoguang^{1,2}, LIU Yue², CUI He², ZHU Yuyang¹, XIAO Ru¹, Gu Lixia¹

(¹ Materials Science and Engineering College, Donghua University, Shanghai 200051)

(² Shandong Chemical Fiber Research Institute, Weifang 261031)

Abstract A series of modified-polyester hollow fibers were prepared by blend spinning of PET and a PET-based co-polyester with different content of sodium 5-sulfonate-isophthalic acid with spinnerets for different cross section shape of biers. The tensile strength of the fibers first decreased with their sulfonate group content and then leveled off. The dye-uptake of fibers to Basic Blue GB was improved with the increase of the sulfonate group content, and it did not show obvious influence on the uptake of disperse dyes. The dye-uptake of the fibers was not affected by their cross section shape, but greatly influenced by alkaline hydrolysis. The water retention and water transmissibility of the modified fibers were closely related with the microcellular structure of fibers formed after alkaline hydrolysis and the capillary effect among profiled fibers.

Key words Profiled hollow fiber, Modified polyester fiber, Tensile property, Dyeing property, Water retention, Water transmissibility