

阳离子染料可染涤纶(CDP-T)性能的探讨

孙淑娟 陈雅萍 张儒庆

(大连市合成纤维研究所)

【提要】 阳离子染料可染涤纶(CDP-T) 具备可用阳离子染料、分散染料染色的特性, 从而为纺织品生产开发了一条增加花色品种的新途径。本文介绍了CDP-T801(适用于高压120℃染色)及CDP-T802(适用于常压沸染)熔体的流变性能、纤维的物理性能等。

一、前 言

涤纶织物具备挺括美观、易洗快干等特性, 因而受到人们的普遍欢迎。但涤纶分子间排列紧密、结晶度高、不含亲染料离子基团, 使染色困难, 因而只能用分散染料在高温高压下染色。阳离子染料可染涤纶, 除了保留普通涤纶(PET)可用分散染料染色及其

它优良的物理性能以外, 还具备可用阳离子染料染色的特性, 从而能获得鲜艳的色泽。它和其它纤维混纺、交捻、交织后染色能获得异色、多色效果, 从而在纺织品生产上, 开发了一条增加花色品种的新途径。

阳离子染料可染涤纶在国外也是近年来发展的新品种, 美国、日本、西德及加拿大等国均有生产, 且占有一定的比例。国内辽

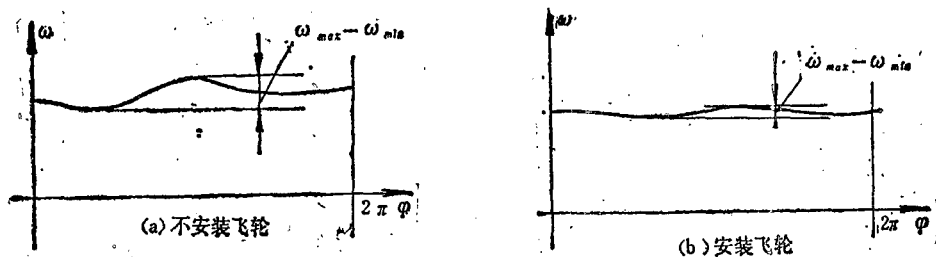


图5 主轴角速度变化曲线

值, 并将它作为估计值代入方程(5)。容易看到, 给定一个飞轮转动惯量值, 用差分法求解运动微分方程(5), 即可得到一个循环中主轴角速度的最大值 ω_{max} 和最小值 ω_{min} , 从而求得机器实际的不均匀系数 δ' :

$$\delta' = 2(\omega_{max} - \omega_{min}) / (\omega_{max} + \omega_{min}) \quad (15)$$

若 δ' 满足下式:

$$\delta_1 \leq \delta' \leq \delta$$

说明该转动惯量值已满足设计要求。若 $\delta' > \delta$, 说明该转动惯量值偏小, 需要增大重新计算。若 $\delta' < \delta_1$, 说明该转动惯量值太大, 需要减小重新计算。

图5-(b)给出飞轮转动惯量取0.6千克·

米²时, 主轴角速度随 φ 变化曲线。可以清楚地看到, 安装飞轮后的主轴角速度要平稳得多。

上海市纺织机械研究所杨舒庆同志为本文的数值计算提供了具体参数, 谨此致谢。

参 考 资 料

- [1] 北京工业学院:《机械设计学》,1961。
- [2] 沈官秋:《直流电机》,陕西科学技术出版社,1978
- [3] 黄锡恺 郑文伟:《机械原理》,人民教育出版社,1981。
- [4] 唐锡宽 金德闻:《机械动力学》,高等教育出版社,1983。
- [5] 《纺织学报》,1986, No.4, P.27。

宁、天津、上海、苏州等地区都开展了研究工作，并已取得成效^[1]。目前，阳离子染料可染涤纶的制备基本上采取两条技术路线，即以对苯二甲酸二甲酯磺酸盐(简称 STPM)或间苯二甲酸二甲酯磺酸盐(简称 SIPM)和对苯二甲酸二甲酯一起与乙二醇进行酯交换、共缩聚反应后制得。由于 STPM 的原料易得、价廉，且在常压沸染时上染率高，本所选用了 STPM 作为改性剂，制得阳离子染料可染涤纶(简称 CDP-T)。

由于涤纶分子中引入了 $-SO_3Na$ 基团，因而具有染料吸附位置，可吸附阳离子染料而着色。同时， $-SO_3Na$ 基团的存在，使涤纶性能发生一系列变化。本文拟对 STPM 为改性剂，制得的 CDP-T801 (适用于高压 120°C 染色)、CDP-T802 (适用于常压沸染) 作为研究对象，针对 CDP-T 熔体的流变性能、纤维物理性能的变化及影响因素进行探讨，从而为 CDP-T 纤维的生产及推广应用提供参考依据。

二、熔体的流变性能

1. 切片的质量指标与热稳定性(见表1)

由于熔点 $T_m = \Delta H / \Delta S$ ，热焓 ΔH 与分子间的作用力有关，CDP-T 中引入的磺酸基团是极性基团，从而增加了分子间的作用力，但由于 CDP-T 切片中二甘醇含量较高，又减弱了分子间的作用力，因而 ΔH 值的变化由两种因素的综合效应而定。磺酸基团的引入及

表 1 切片质量指标与热性能

项 目	CDP-T801	CDP-T802
特性粘度(η)	0.60~0.63	0.63~0.66
熔点(°C)	>250	>235
玻璃化温度(°C)	74	69
羧基含量(克当量/10 ⁶ 克)	<45	<45
二甘醇含量(%)	<3	6.5~8.5
结晶温度(°C)	164	129

注：切片由本所改性组研制。

二甘醇的存在，破坏了涤纶原有分子结构的规整性，增加了大分子在熔融时构象的变化，使熵值 ΔS 增加，所以 CDP-T 切片的熔点下降，并随着 STPM 加入量的增加及切片中二甘醇含量的增加，熔点逐渐下降。

CDP-T 切片的玻璃化温度降低，与切片中二甘醇含量的增加密切相关，因为涤纶原有分子的规整性受到破坏，大分子链段的柔性有所增加，因而玻璃化温度也随之下降。

CDP-T 切片的羧基含量及二甘醇含量较 PET 高。

CDP-T 分子中磺酸基的存在，破坏了涤纶原有分子的规整性，空间位阻大，分子难以砌入晶格，结晶较为困难，因而 CDP-T 的结晶温度较 PET 高。

由图 1 可以看出，由于 CDP-T 切片中羧基含量及二甘醇含量均较 PET 高，因而其热稳定性较 PET 差，纺丝粘度降随着切片含水率的增加而加剧。为了减少纺丝粘度降，应严格控制切片干燥后的含水，并采取措施，防止切片在纺丝过程中吸水 and 选择合理的纺丝温度极为重要。

2. 熔体的粘流活化能

CDP-T 分子中引入磺酸基，使分子间的作用力增大；同时由于侧基的存在，增加了空间位阻，流动性能明显地下降。随着温度的升高，高分子链段活动能力增加，分子间的作用力随之减小，因而熔体粘度下降。高聚物的熔体粘度与温度的关系，在温度变化

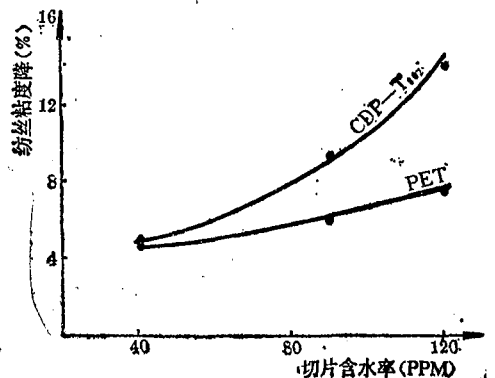


图 1 切片含水率与纺丝粘度降的关系

范围不大的情况下,符合阿累尼乌斯方程:

$$\eta = Ae^{E\eta/RT} \quad (1)$$

式中: η 为熔体粘度; $E\eta$ 为粘流活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度; A 为常数。

由(1)式可得 $\ln\eta = \ln A + E\eta/RT$ (2)

以 $\ln\eta$ 对 $1/T$ 作图, 其斜率为 $E\eta/R$, 由此即可求得 $E\eta$ 。经流变仪测试, 当温度为 $270 \sim 300^\circ\text{C}$, 剪切应力 $\tau_w = 7.35 \times 10^5$ 达因/厘米² 时, 测得PET的粘流活化能为 15.24 千卡/克分子; CDP-T801 粘流活化能为 20.84 千卡/克分子; CDP-T802 粘流活化能为 16.60 千卡/克分子。

粘流活化能 $E\eta$ 值的大小取决于高分子链的结构, 柔性链链段易于活动, 粘流活化能低, 刚性链则高。CDP-T 由于磺酸基的影响, 链段活动困难, 粘流活化能较普通涤纶高, 因而熔体粘度高。

粘流活化能 $E\eta$ 值的大小, 表示熔体粘度对温度的依赖关系, $E\eta$ 愈大说明熔体粘度随温度的变化率愈大。实践证明, 纺丝温度的波动对 CDP-T 的影响比对 PET 敏感。这是由于温度波动而引起熔体粘度波动, 从而直接影响初生纤维的质量。因此, CDP-T 在纺丝过程中, 纺丝温度的控制应力求稳定。

3. 表观粘度与剪切速率的关系

当熔体温度为 280°C , 测得熔体的表观粘度与剪切速率的关系如图2所示。在低剪切速率 $\dot{\gamma}_w < 100 \text{ 秒}^{-1}$ 时, CDP-T801 为 4000 泊,

CDP-T802 为 3300 泊, PET 为 2200 泊。当剪切速率增至 3500 秒^{-1} 时, CDP-T801 的表观粘度降为 760 泊, CDP-T802 的表观粘度降为 900 泊, PET 的表观粘度降为 910 泊。由此可见, 在低剪切速率时, CDP-T 熔体的表观粘度较 PET 高, 随着剪切速率的增大, 其表观粘度下降程度较 PET 大, 呈现更明显的切力变稀行为。

高聚物熔体切力变稀的原因在于大分子链间存在缠结点的缘故^[2]。缠结点可分两种, 一是长链分子间的几何缠结, 一是大分子间作用力引起的键合缠结。对于分子量相似的 CDP-T 和 PET 而言, CDP-T 大分子链上磺酸钠基团的存在, 增加了分子间的几何缠结点浓度。同时磺酸钠基团是极性基团, 大分子间的作用力增加, 使大分子间的键合缠结点浓度提高。因此在低剪切速率时, CDP-T 熔体的表观粘度较 PET 高。随着剪切速率增大 (剪切应力增大), CDP-T 大分子间缠结点的浓度下降程度较 PET 大, 因此表观粘度降低较大。

根据 CDP-T 流动性能较差的特点, 在保证纤维物理性能满足纺织加工及服用要求的前提下, 控制 CDP-T 切片的特性粘度 η 为 $0.60 \sim 0.63$ 左右。

CDP-T 流动性能发生明显变化还可从下列现象中得到论证。纺制 CDP-T802 纤维时, 采用与纺制 PET 纤维相同结构尺寸的纺丝组

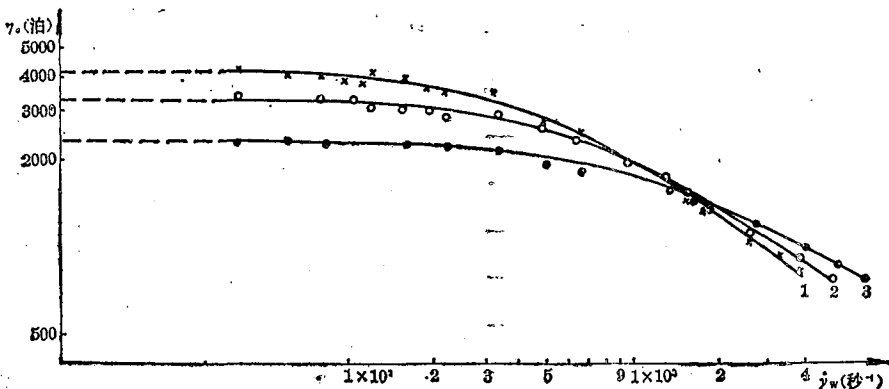


图2 表观粘度与剪切速率的关系
1-CDP-T801; 2-CDP-T802; 3-PET。

件, 则组件的起始压力降明显提高。纺制 PET 时, 组件的起始压力降为 100 千克/厘米², 而纺制 CDP-T802 时, 在相同的纺丝温度下, 组件的起始压力降增加为 190 千克/厘米²。此现象系由于 CDP-T 的熔体粘度大, 通过砂滤层、纺丝板及其它组件时的压力降随之增加的缘故。

三、纤维的物理性能

CDP-T 分子结构的变化而导致纤维的性能也相应地发生变化。

CDP-T801 及 CDP-T802 与 PET 初生纤维的性能基本接近, 但 105°C 干热收缩率有较大的差异。由于 CDP-T 熔体偏离牛顿流体的程度比 PET 大, 当熔体流经纺丝板孔时, 贮存的弹性能较大, 卷绕丝中内应力大; 同时由于磺酸钠基团的存在, 使分子链段活动变得困难, 熔体细流流出纺丝孔后, 在与普通涤纶相同的冷却条件下, CDP-T 分子的预取向度增加, 因此 CDP-T 纤维的干热收缩率偏大, 在后处理加工时, 牵伸倍数较 PET 低 10~15%。

CDP-T801 及 CDP-T802 长丝和短纤维的质量指标也接近 PET, 长丝强度达 0.317~0.361 牛/特, 短纤维强度达 0.37~0.475 牛/特。CDP-T802 由于二甘醇含量较高, 减弱了分子间的作用力, 所以强度低于 CDP-T801, 但可以满足织造和服用要求。

CDP-T 的沸水收缩率较大, CDP-T801 长丝沸水收缩率为 11~12%, CDP-T802 长丝沸水收缩率为 14~16%, PET 长丝沸水收缩率为 8~9%。影响沸水收缩率的因素较多, 切片中二甘醇含量的高低对沸水收缩率影响很大, 随着二甘醇含量的增加, 沸水收缩率提高; 牵伸温度是影响沸水收缩率的主要因素之一。在 CDP-T 长丝的加工过程中, 采用 VC443A 型牵伸加捻机, 当牵伸倍数不变时, 分别改变热盘和热板温度, 发现热盘温度的变化对沸水收缩率的影响较大。随着热盘温

度的提高, 沸水收缩率下降, 而改变热板温度, 对沸水收缩率的影响不明显。在短纤维的加工过程中, 当牵伸倍数不变时, 改变一级与二级牵伸温度, 则沸水收缩率相应地发生变化; 热定形工艺条件也对纤维的沸水收缩率有影响, 长丝如经低弹加工, 由于结晶度有所提高, 沸水收缩率可降至 3% 左右, 短纤维通过改变热定形温度, 可控制沸水收缩率在工艺要求的范围内。

CDP-T 纤维保留了 PET 纤维主要的物理性能, 但由于分子结构的变化, 导致其它一些性能, 如杨氏模量、结晶度、回潮率也相应地发生变化, 列于表 2。

由表 2 可见, CDP-T 纤维的杨氏模量降

表 2 CDP-T 纤维性能

品 种	杨氏模量(牛/特)		结晶度 (%)	回潮率 (%)
	5.5特/32根长丝	0.275特短纤维		
CDP-T801	7.269	2.464	38.6	0.7
CDP-T802	6.547	2.006	26.4	0.7
PET	9.275	2.966	48.0	0.4

低, 说明其分子链的柔性大, 纤维易变形, 利用此特性, 宜于制作仿毛、仿丝产品, 其光泽、弹性、毛型感均有提高。CDP-T 纤维的结晶度有所降低, 对染料分子的扩散是有利的, 可以提高上染率。

研制 CDP-T, 主要目的在于改善纤维染色性能。因此纤维的物理性能在满足纺织加工及服用要求的前提下, 使纤维提高上染率, 达到常压沸染, 这对节约能耗、改善织物的手感及扩大应用面均有利。根据不同织物的需要, 本所研制的 CDP-T801 用于高压 120°C 染色, CDP-T802 用于常压沸染。

四、结论

1. 利用 STPM 作为改性剂制得的 CDP-T801 及 CDP-T802, 可分别用于高压 120°C 染色及常压沸染。其长丝强度达 0.317~0.361 牛/特, 短纤维强度达 0.37~0.475 牛/特, 染

色性能及物理性能均满足加工及服用要求。

2. CDP-T熔体流动性能较PET差,粘流活化能CDP-T801为20.96千卡/克分子,CDP-T802为16.6千卡/克分子。在低剪切速率时,CDP-T熔体表观粘度较PET大,随着剪切速率增加,CDP-T表观粘度降低较大。为使纤维成形稳定,应控制纺丝温度稳定,避免熔体粘度波动而影响成纤的均匀性。

3. 当STPM的加入量不变时,二甘醇的含量对切片性能、熔体的流变性能、纤维物理性能及染色性能均有显著影响。为使纤维的沸水收缩率及上染率保持均匀,必须控制

CDP-T中二甘醇含量的稳定。

4. CDP-T纤维由于具有可用阳离子染料、分散染料染色,且纤维的沸水收缩率可在较大范围内变化的特性,可广泛应用于毛纺、棉纺、色织、针织、丝绸等领域,为增加涤纶织物的花色品种,开辟了一条新途径。

参加本试验工作的还有滕革清、滕庆华、李慈等同志;流变性能试验得到本所可纺性组协助,谨致谢意。

参 考 资 料

- [1] 《合成纤维》,1980, No.2.
- [2] 《Journal of Chemical Education》, 1981, Vol.58, No.11, P. 883.