



SIP 改性异形聚酯纤维的碱水解性能

刘越¹, 朱平^{1,2}, 李旦¹

(1. 绍兴文理学院, 浙江 绍兴 312000; 2. 青岛大学, 山东 青岛 261031)

摘要 对含有间苯二甲酸-5-磺酸基团(SIP)的异形聚酯纤维碱水解性能进行了研究。结果表明,在恒温及碱浓度较低时,纤维减量率与时间呈较好的线性关系,减量程度随共混 HC DP 中磺酸基团摩尔分数的增加而增加。纤维的减量率除受处理温度、碱浓度以及时间等因素的影响外,较大程度上还受到纤维横截面形状的影响。由于 HC DP 与 PET 碱水解效率的差异,共混纤维上会形成较多尺寸不等的微隙结构。说明纤维经过适当的氢氧化钠处理后具有较好的水分传输性能。

关键词 异形中空纤维; 聚酯纤维; 共混纺丝; 间苯二甲酸-5-磺酸钠; 碱水解性能

中图分类号: TS 102.6 文献标志码: A

Alkaline hydrolysis properties of modified profiled hollow polyester fiber

LIU Yue¹, ZHU Ping^{1,2}, LI Dan¹

(1. Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000, China; 2. Qingdao University, Qingdao, Shandong 261031, China)

Abstract Alkaline hydrolysis properties of modified polyester fiber containing sodium-5-sulfo-iso-phthalate (SIP) is studied. Experiments indicate that weight loss of the fiber has good linear relationship with treatment time at constant temperature and lower NaOH concentration, and the degree of fiber weight loss increases with the increase of SIP in the HC DP fiber. Besides treatment temperature, alkaline concentration, and treatment time, weight loss of the fibers is affected by profiled cross-section of fibers considerably. Owing to the different hydrolytic degree between HC DP and PET, after treatment, more microcellular structures on the surface of HC DP, indicating that the fiber has better water transportation ability.

Key words profiled hollow fiber; polyester fiber; blend spinning; SIP; alkaline hydrolysis

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维已在全球范围内得到了广泛的应用,与棉花等天然纤维相比,聚酯纤维穿着舒适性如吸湿排汗等方面存在着明显的不足。为了改善聚酯织物的服用性能,人们做过许多尝试。如通过化学改性、亲水接枝等方法以减少其憎水性、静电荷积累性^[1]。用碱液对聚酯纤维进行碱处理是目前普遍采用的方法,对这一问题的理论研究以及实践应用已有许多报道^[2-3]。从实际效果看,普通聚酯纤维的碱处理仍有许多不足之处,处理后纤维并未真正达到服用舒适性的效果。美国 Dupont 公司为聚酯织物的难染色问题开发了含有间苯二甲酸-5-磺酸钠成分(SIP)的离子化共聚酯,在研

究中人们发现,加有 SIP 或其酯类(SIPE)成分的聚酯纤维不仅具有较好的分散染料及阳离子染料深染性能,而且由于 SIP 成分中磺酸基团对羟基的敏感性,使得纤维对碱处理更加敏感,使改性后的共聚酯纤维水解速率大为加快^[4]。

对异形中空聚酯纤维进行碱减量处理有可能在其表面形成大小不等的隙结构,同时还可形成与中空部分贯通的微孔,这样就可能赋予纤维吸汗、贮汗及排汗功能,提高穿着舒适性。本文就各种不同磺酸基团摩尔分数的共混纺丝异形中空聚酯纤维的碱水解机制及其性能进行分析研究,为开发舒适性优异的聚酯纤维作一探讨。

1 实验部分

1.1 纤维样品制备

将普通聚酯切片以及不同摩尔分数的 SIP 共混组分(共混组分系指不同磺酸基团摩尔分数的共聚酯,以 HCDP 表示, HCDP 加所含 SIP 摩尔分数,如 SIP 摩尔分数为 6%, 则用 HCDP6 表示, 以下同)按文献[4]的方式分别干燥后混合, 然后用圆形、四叶中空、三叶中空、圆形中空、圆形四孔中空等特殊设计的喷丝板在 $\phi 25$ mm 小型实验纺丝机上按照不同的质量比(见表 1)、不同的纺丝工艺参数纺制成一系列纤维。

表 1 共混组分的质量比
Tab.1 Blending mass ratio

样品	质量比
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 实验仪器及药品

ZK-82B 真空干燥箱, 上海实验仪器总厂; JSM-5600LV 扫描电子显微镜, JEOL 日本电子株式会社; 双列六孔精密恒温水浴锅, 黄骅市综合电器厂; JA2003 分析天平, 上海天平仪器厂; 80-2G 型离心机, 上海手术器械厂; NaOH, 分析纯, 济南试剂总厂。

1.3 纤维碱水解实验

碱处理时, 先将配制好的处理液置于恒温水浴锅中平衡 15 min, 待处理液达到设定的温度时, 再将准确称取的 1 g 纤维放入处理液中处理一定时间。取出样品后先用去离子水冲洗, 以去除残存的 NaOH, 然后用 0.1% 盐酸溶液中和 2 min, 最后用去离子水洗涤直到洗涤干净。碱水解实验前后纤维样品都经过洗涤, 105 °C 烘干 4 h, 然后置于室温下的干燥容器中平衡 24 h 称量。

测试每组样品碱水解前的质量(W_0)和碱水解后的质量(W_1), 计算纤维碱减量率, 以表征纤维的碱水解程度。用下式计算

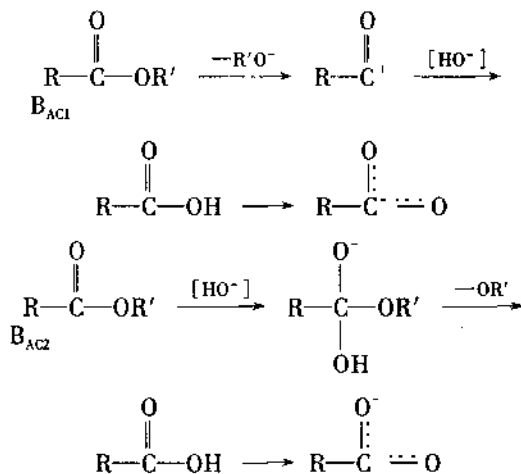
$$\text{纤维碱减量率} = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 碱处理对纤维减量率的影响

按照 Ingold 的分类规则^[5], 酯类碱水解催化的

过程一般属于不可逆的 B_{AC1} 或 B_{AC2} 机制(酰氧键水解断裂以 AC 表示, 1、2 表示反应分子数), 而且只有在较为剧烈的反应条件和较高的能量下, 形成的 $[C^+]$ 中间体能有足够的稳定性时, 才有可能发生 B_{AC1} 机制(R 及 R' 代表聚酯纤维大分子上的某一段链节)。



对于由乙基酯相连接的改性聚酯纤维的碱水解反应机制亦为双分子反应的 B_{AC2} 机制, 或者说是羟基的亲核加成反应。

已经证实, 普通聚酯纤维碱水解反应在恒定的处理温度及碱浓度条件下, 纤维碱减量率与处理时间呈线性关系, 而且其影响程度与反应初期碱浓度有关, 即碱浓度越高, 减量率越大^[4,6-8]。这种线性关系在不同 SIP 摩尔分数的共混纤维碱水解中也可以观测到。表 2 示出在 100 °C、NaOH 浓度为 0.187 5 mol/L 的条件下, 不同 HCDP6 质量分数的系列共混圆形纤维样品碱减量率与处理时间的线性显著性分析数据。可以看出, 减量率与处理时间呈现较好的线性关系, 对于共混改性圆形纤维, $N = 7$, $R_{Y10-Y50} > r_{0.001} = 0.950 8$, 属于线性关系高度显著。从 $R_{PET} = 0.888 9$ 可以看出, 普通聚酯纤维的线性关系比改性圆形纤维要差, 但由于 $R_{PET} > r_{0.01} = 0.874 5$, 亦属线性高度显著, 换言之, 在恒温及较低碱浓度条件下, 纤维的碱减量率随处理时间的变化呈线性变化。这与普通聚酯纤维的碱处理情况类似。

对于同一 HCDP6 质量分数的圆形改性纤维而言, 如 30% HCDP6 圆形纤维(Y30), 其在 100 °C 以及不同碱浓度条件下的减量率与处理时间之间也具有较好的线性依赖关系, 见表 3。可以看出, 虽然实验值($a \neq 0$)与理论值($a = 0$)间尚存在一定差距, 但并

表 2 改性纤维碱减量率与处理时间的线性显著性检验

Tab.2 Linear significance examination between weight loss and alkaline process time for modified fiber

纤维类型	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>N</i> -2	<i>SD</i>	<i>R</i>	显著性检验 <i>R</i>
PET	0.175 5	0.013 1	5	0.293 9	0.888 9	> $r_{0.01}$
Y10	$2.786 9 \times 10^{-6}$	0.024 7	5	0.102 2	0.994 6	> $r_{0.001}$
Y20	$-3.278 7 \times 10^{-7}$	0.040 9	5	0.238 2	0.989 3	> $r_{0.001}$
Y30	$-3.770 5 \times 10^{-6}$	0.088 2	5	0.455 2	0.991 6	> $r_{0.001}$
Y40	0.004 0	0.152 6	5	0.698 7	0.993 4	> $r_{0.001}$
Y50	0.003 2	0.214 7	5	0.949 6	0.993 8	> $r_{0.001}$

注:①线性关系式碱减量率 = $a + bt$, a 为直线的截距, b 为直线的斜率; ②表中 N 为试验次数或数据点数; ③ SD 为拟合变量的标准差; ④ R 为相关系数, 其中置信概率 $r_{0.01} = 0.874 5$, $r_{0.001} = 0.950 8$ 。

表 3 Y30 纤维碱减量率与处理时间的线性显著性检验

Tab.3 Linear significance examination between weight loss and alkaline process time of Y30 modified fiber

$C_{NaOH}/(mol \cdot L^{-1})$	普通聚酯纤维(8.4 tex/18 f, 圆形)			改性聚酯纤维(8.4 tex/18 f, 圆形)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>R'</i>
0.062 5	0.002	0.005 7	0.929 2(N_6)	-0.128 3	0.024 1	0.973 4(N_6)
0.187 5	$-4.426 2 \times 10^{-6}$	0.015 1	0.886 9(N_7)	$2.131 2 \times 10^{-6}$	0.075 1	0.980 5(N_7)
0.312 5	$2.220 5 \times 10^{-16}$	0.037 6	0.967 9(N_6)	0	0.204 7	0.971 9(N_6)

注:当 $N - 2 = 5$ 时, $r_{0.01} = 0.874 5$, $r_{0.001} = 0.950 8$ 。

造成两者碱减量率显著差异的主要原因有二:首先间苯二甲酸-5-磺酸钠组分中磺酸基团具有强吸电子性,使得苯环上电子云密度明显降低,从而使羟基碳原子正电性增强,导致酯基碱水解的亲核反应速度显著加快。其次 SIP 组分的加入,使得共混聚酯纤维大分子链中存在不对称结构,进而影响到纤维大分子链排列的规整性^[9-10],换句话说,间位结构的引入使得共混纤维的大分子链排列松弛,柔顺性提高,最终导致纤维结晶速度下降,结晶度降低,增大了自由体积空间,使 $-OH^-$ 有条件渗入到纤维结构内部,从而加快了反应速度。而这些都是有利于羟基攻击的结构因素。对于 2 种不同磺酸基团摩尔分数(HCDP3, HCDP9)的共混纤维,如 HCDP3/HCDP9 为 90/10 的情况,其减量率与时间的线性关系从三叶中空(TH)及四叶中空(FH)改性纤维碱处理拟合数据可知, $R_{TH} = 0.987 44 > r_{0.001} = 0.950 75$; $R_{FH} = 0.992 24 > r_{0.001} = 0.950 75$ 。也都属于线性高度显著,因而在较低碱浓度下,纤维的碱水解性能与普通聚酯纤维的碱水解性能相似,前者水解速率要更高些。

2.2 纤维中磺酸基团摩尔分数的影响

已知普通聚酯纤维的碱水解反应是大分子链受到 $-OH^-$ 攻击后使酯键断裂,水解的最初产物是短

没有掩盖其线性关系以及普通聚酯纤维与改性聚酯纤维品种的差异在减量率数值上的表现。将同一碱处理浓度下的 HCDP6 共混改性纤维与普通聚酯纤维的线性斜率 b 值按照式(2)进行比较。

$$\delta_{NaOH浓度} = b_{共混改性聚酯纤维} / b_{普通聚酯纤维} \quad (2)$$

从式(2)得到 $\delta_{0.0625} = 4.230 0$; $\delta_{0.1875} = 4.971 5$; $\delta_{0.3125} = 5.449 6$ 。这说明,共混改性聚酯纤维随时间变化的减量程度约为普通聚酯纤维的 4 倍,这种变化随着 NaOH 浓度的增加有加大的趋势,这说明除了纤维改性因素外,碱处理浓度的变化在其中也起了巨大的作用,即体系中羟基含量增大,羟基与羰基碳原子间有效碰撞几率增加,提高了反应机会,加快了水解反应速率。

分子链,后者继续被水解成链节并发生链段的脱落。共混聚酯纤维由于强吸电子性间位磺酸基团的引入,其碱水解情况更复杂。图 1 示出不同 HCDP9 摩尔分数下 HCDP3/HCDP9、PET/HCDP9 系列圆形中空纤维在 $100\text{ }^\circ\text{C} \times 60\text{ min}$, 0.25 mol/L 碱浓度条件下的碱水解情况。可以看出,随 HCDP9 摩尔分数的增大,纤维减量程度增幅巨大,相对而言 HCDP3/HCDP9 表现更为明显。以表 2 PET/HCDP6 实验数据为例推算

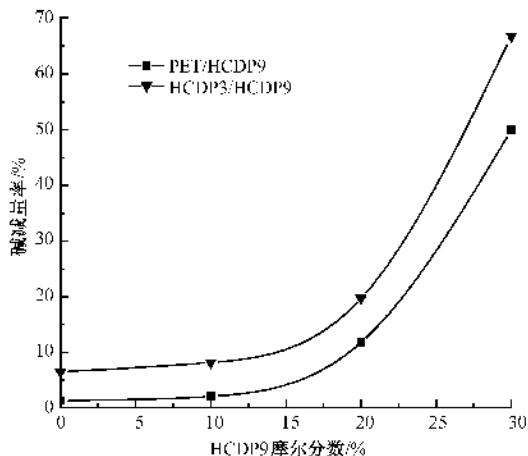


图 1 改性纤维碱减量率与 HCDP9 摩尔分数的关系

Fig.1 Relationship between HCDP9 mass ratio of modified fiber and weight loss

得知^[4],共混聚酯纤维的碱水解与其说是 2 种共混组分各自水解贡献的加和,更确切地说应该是“协同增效”。

图 2 示出 100 °C × 60 min,不同 NaOH 浓度碱处理条件下圆形纤维碱减量率与 HCDP6 摩尔分数的关系。可以看出,在碱浓度较低以及低共混比例情况下,减量率与摩尔分数间的关系基本上呈线性变化,随着摩尔分数的增加,由于 HCDP6 摩尔分数的“增效”影响,二者之间已逐渐脱离线性关系,并呈现二次函数曲线关系,且这种关系随着碱浓度增加有加剧的趋势。

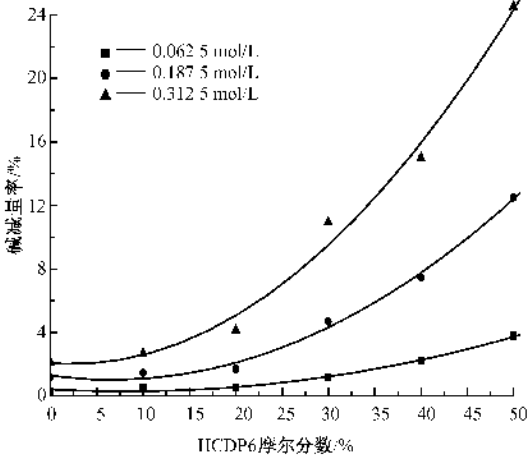


图 2 圆形纤维碱减量率与 HCDP6 摩尔分数的关系
Fig.2 Relationship between HCDP6 mass ratio and weight loss on different alkaline process condition for blending circle fiber

2.3 纤维横截面对碱减量率的影响

由于纤维的碱水解是发生在其外表面,纤维表面积越大,受 OH⁻ 攻击的几率也就越大,相同条件下的碱水解程度也就越大。表 4 示出四叶中空形喷丝板纺制不同线密度的 HCDP3/HCDP9(90/10)纤维

碱水解性能。可以看出,在碱浓度较低条件下,线密度为 7.125 dtex 的纤维碱减量率要高于线密度为 13.88 dtex 的纤维,但此差异随碱浓度的提高而趋缓。

表 4 不同线密度的四叶中空纤维碱水解性能

Tab.4 Alkali hydrolysis performance of different four sides hollow fiber

$C_{NaOH}/(mol \cdot L^{-1})$	碱减量率/%	
	7.125 dtex	13.88 dtex
0.125	7.68	6.912
0.250	21.04	18.350
0.500	78.04	69.040
0.750	97.14	97.510

对比组成相同横截面不同的纤维碱减量率数据可见(见表 5),三叶中空(TH)和四叶中空(FH)截面纤维碱减量率要明显好于圆中空(CHA)和圆形四孔中空(CHB)纤维,这在一定程度上亦反映出纤维横截面变化所产生的影响。可以看出,在纤维组成以及碱处理条件相同时,纤维横截面对其减量率的影响有如下顺序:三叶中空 > 四叶中空 > 圆形四孔中空 > 圆形中空。

表 5 不同横截面形状的纤维碱水解性能

Tab.5 Alkali hydrolysis performance of different lateral section shape fiber

$C_{NaOH}/(mol \cdot L^{-1})$	碱减量率/%			
	CHA (11.24 dtex)	CHB (9.59 dtex)	TH (10.78 dtex)	FH (10.50 dtex)
0.125			8.06	7.30
0.250	8.17	19.92	20.92	19.70
0.500	33.83	60.64	76.64	73.51

注:圆中空(CHA)及圆形四孔中空(CHB)纤维用环形喷丝板;三叶中空(TH)纤维用三角(边)形喷丝板;四叶中空(FH)纤维用双丁字形喷丝板。

2.4 纤维碱水解后的表面形态

图 3 为不同碱处理条件下 HCDP9 共混改性圆

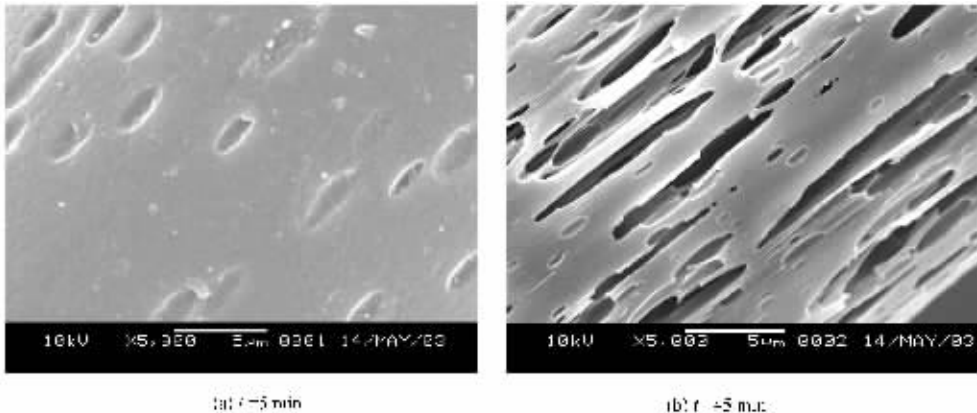


图 3 HCDP9 纤维在不同碱处理条件下的 SEM 照片 (× 5 000)

Fig.3 SEM images of HCDP9 fiber on different alkaline process condition (× 5 000)

形中空纤维的电镜照片。

从反应初期的 SEM 照片(处理时间 5 min)看,纤维上形成的微孔结构并不明显,只是在含有 HCDP9 部位首先发生水解反应并以微块状脱落,由此形成较小的凹坑结构。但是当碱处理达到一定程度(处理时间 45 min)后,由于 2 种组分混合的不均匀性,导致含 HCDP9 较多的部分反应加剧形成较为明显的长而深的狭隙微孔,而 HCDP9 较少部位依旧是一些小的凹坑,这对于由于毛细效应而获得对水分的传递、挥发无疑是有益的。

3 结 论

1) 共混改性聚酯纤维的碱水解行为与普通聚酯纤维有一定的相似性。在一定温度及碱浓度条件下,其碱减量率与时间呈现较好的线性关系。受含有磺酸基团的 SIP 组分的影响,其碱水解速率更高。

2) 随磺酸基团摩尔分数的提高以及共混 HCDP 质量分数的增大,纤维碱水解性能与普通聚酯纤维碱水解行为存在一定的差异。在一定温度及碱浓度条件下,线性显著性有所降低,由于加和效应的存在,纤维碱水解反应速率呈现加速的趋向。

3) 纤维的碱减量程度除受到共混 HCDP 所含磺酸基团摩尔分数的影响,同时还受到处理温度、碱浓度以及处理时间等因素的影响。在纤维组成成分及碱处理条件相同的情况下,纤维横截面形状对其碱减量率亦有一定的影响。

4) 碱处理后纤维表面因处理条件不同形成的微孔结构亦不同,这些微孔对水分的传输产生积极的影响。

FZXB

参考文献:

[1] 刘越,徐润香. 聚酯纤维的舒适性研究[J]. 纺织导报,2004(1):38-40.

LIU Yue, XU Runxiang. The comfort property of polyester

fiber[J]. China Textile Leader, 2004(1):38-40.

[2] MITTAL F M, BHATT V R. Process for improving comfort and aesthetic properties of polyester[J]. Am Dyest Rep, 1985,74:26-44.

[3] NARDY D, THAKKER J H, SENGUPTA K. Effect of hydrolytic action of NaOH in presence of methard on aesthetic and comfort properties of polyester fabric[J]. Indian Journal of Fibre & Textile Reseach, 1999, 24:279-283.

[4] 刘越,马晓光,崔河. 舒适性聚酯纤维研究 I: 添加剂含量对共混纤维碱水解性能的影响[J]. 合成技术及应用,2004,19(1):1-5.

LIU Yue, MA Xiaoguang, CUI He. Study on comfort polyester fiber, part I: effect of additive content on alkaline hydrolysis properties of blend polyester fiber [J]. Synthetic Technology and Application, 2004, 19(1):1-5.

[5] INGOLD C K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry [M]. 2nd Edition. London: [s. n.], 1969: 104, 141, 175, 265.

[6] NAMBOORI C G G. Some aspects of alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) [J]. Textile Chem Color, 1969, 1:24-25.

[7] DAVE J, KUMAR R, SRIVASTAVA H C. Studies of modification of polyester fabrics I: alkaline hydrolysis[J]. J Appl Polym Sci, 1987,33:455-457.

[8] LI Guang, GU Lixia, SUN Tong. Kinetics and mechanism relating alkaline hydrolysis of polyester blend fiber[J]. Journal of China Textile University: Eng Ed, 1993, 10(2):34-40.

[9] 梁志梅,谭赤兵,钱毅勤. 易降解聚酯的合成及性能研究[J]. 高分子学报,1999(3):346-350.

LIANG Zhimei, TAN Chibing, QIAN Yiqin, et al. Study on synthesis and properties of easy hydrolytic degradation polyester [J]. Acta Polymerica Sinica, 1999 (3):346-350.

[10] NAMBOORI C G G, HAITH M S. Steric effects in the basic hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) [J]. J Appl Polym Sci, 1968,12:1999.