

# 含涤纶织物热定形温度和 热溶染色性能的关系

王慧娟 徐承杰 魏嘉仁

庄梅芳

梅基邦

(华东纺织工学院)

(上海新光内衣染织厂)

(上海市纺织科学研究所)

**【提要】** 本文对含涤纶织物热定形工艺和热溶染色性能的关系进行了研究。得到的结论是：涤纶纤维的超分子结构随热处理温度的提高而变化，织物两次受热后的结构变化，主要决定于温度较高的一次热处理过程。热溶固色法的上染量，主要决定于纤维无定形区的总的含量，随着热定形温度的提高，上染量将递减。

含涤纶织物(指纯涤纶及涤纶混纺织物)，其染色一般采用连续的高温(190~210°C)热溶法。为了消除织物在染色前结构上的不匀性，维持染色时织物的尺寸稳定性，往往要在染色前进行一次热定形加工。含涤纶织物热溶染色后产生的色差、条影等疵病，除了由浸轧焙烘过程或纺织厂织造弊病等引起外，热定形工艺的控制也起了重要作用，不同热定形温度的影响是本文研究的主要问题。

## 一、热定形温度与超分子结构的关系

涤纶纤维是一种部分结晶的热塑性纤维，在不同温度的作用下，由于分子热运动状态不同，其结构和性能会发生相应的变化。结晶度、晶粒尺寸以及无定形区的总含量等，是表征纤维超分子结构的重要参数，它们与纤维的化学及物理机械性能密切相关。

热定形加工，是在控制张力的条件下，在纤维玻璃化温度和熔点之间选择一个适当的温度对织物进行的一次热处理，其过程可分三个阶段：第一阶段是纤维分子受热温度超过玻璃化温度时，分子间作用力减弱，由于大分子的热运动增强而导致内应力松弛，使一些尺寸较小和完整性较差的晶粒熔融或部分熔融。第二阶段是新的结构形成。随着大分子热运动的进一步加剧，使原来较大而

完整的结晶继续增大，分子链变成有规则的折叠状态，使纤维的结晶度提高，无定形区的含量和密度降低，形成新的稳定的网状结构。第三阶段是结构的稳定阶段。随着降温冷却，使第一、二两阶段形成的结构固定。

含涤纶织物经过热定形后，尺寸热稳定性获得提高。研究涤纶纤维在定形过程中超分子结构发生的变化规律，以及定形后再经高温热溶法染色，涤纶纤维的超分子结构又将发生怎样的变化，是本部分的主要目的。

### 1. 测试项目与方法

实验材料用纯涤纶长丝织物，分别以190、200、210、220、230、240°C六档温度进行热定形，处理时间为30秒，纬向伸幅5%。试验是在QiaUp(日本)热定形小样机上进行的。定形后的试样再经热溶法染色，温度200°C，时间90秒。试验是在Benz(西德)小轧车热溶样机上进行的。

#### (1) 热定形有效温度( $T_e$ )<sup>[1]</sup>

热定形后涤纶纤维的差热分析(DTA)热谱图上，在高于玻璃化转变温度和低于主熔融峰温度之间，呈现一个低温吸热小峰，该小峰的位置与试样经受的热处理温度有关。小峰峰顶的温度称为热定形有效温度( $T_e$ )，它直接反映出涤纶纤维在受热过程中所经受的影响，当受热温度提高时，会引起吸热小峰熔

融温度增高,即有效温度有规律地上升。

(2) 临界溶解时间(CDT)

将纯涤纶或经过除棉处理的涤/棉混纺纱,结成直径20毫米(涤长丝)或5毫米(涤短纤)的纱圈,吊在一个钩子上,圈下端挂一弯曲的大头针作负荷。纱圈全部浸没在60±0.5°C、100%的纯苯酚溶剂中,从浸入瞬间开始,用秒表测定纱圈溶断所需的时间(秒),就得CDT值。

(3) 结晶度( $x_c$ )

结晶度是用密度梯度法测定的。这种方法是将密度不同而能互溶的四氯化碳和二甲苯液体,以适当的比例混合,置于一定直径与高度的玻璃管中,经四小时平衡后,形成一个自上而下密度连续变大的混合液。根据悬浮原理,测定试样在混合液中稳定不动位置的液体密度,即该试样的密度。纤维密度和结晶度的关系可由下式算出:

$$x_c = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)}$$

$$\text{无定形区含量 } x_a = (1 - x_c)$$

式中:  $x_c$  为结晶度;  $d$  为试样密度;  $d_c$  为结晶区密度(1.455克/厘米<sup>3</sup>);  $d_a$  为无定形区密度(1.335克/厘米<sup>3</sup>)。

(4) 晶粒尺寸( $D$ )

对于涤纶纤维,晶粒尺寸一般指垂直于(010)晶面和(100)晶面方向上的平均尺寸。晶粒尺寸可根据X-射线衍射强度曲线,按谢乐(Scherrer)公式算出。

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

式中:  $D$  为垂直于衍射面的长度;  $K$  (常数) = 0.98;  $\theta$  为半衍射角;  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\lambda$  为所用X射线波长(1.54 Å)。

2. 测试结果分析

(1) 热定形有效温度( $T_e$ )

热定形仪表温度指热定形机箱体的温度,一般与织物所经受的实际温度有显著差异,为了较全面表征试样受热情况,以下所列的各图表均以DTA热谱上所测得的有效温度表示。两种温度的差异对比于表1。

表1 定形仪表温度与 $T_e$ 对比

定形仪表温度(°C)	190	200	210	220	230	240
DTA测得 $T_e$	—	181.5	190.9	201.6	212.9	219.0

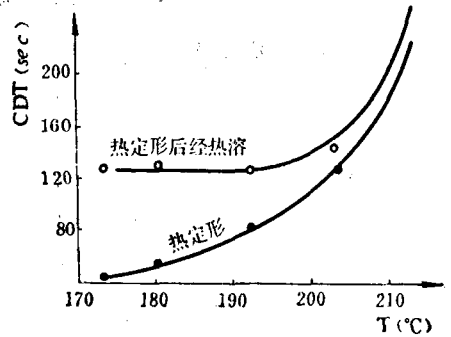


图1 热处理温度对CDT的影响

(2) 临界溶解时间(CDT)

图1表明涤纶纤维热处理温度与CDT值的关系。CDT值,是在一定温度下苯酚渗入涤纶纤维的晶区而使纤维溶断所需的时间,不同的CDT值反映出涤纶纤维超分子结构的差异。结晶度越高,晶粒越完整,晶粒尺寸越大,则溶剂向晶体内部扩散越困难,溶解速率便越低,纤维溶断时间越长,CDT值也就越大。当结晶度与晶粒尺寸大到一定程度时,CDT值就趋向无穷大。从图1可见,热处理温度与试样CDT值有以下关系:

① CDT值随着定形温度的提高而递增。

② 在200°C以下定形再经热溶染色的试样,虽然定形温度不断提高,而CDT值变化不大。定形温度超过200°C再经热溶染色的试样,CDT值随定形温度的提高上升较快。定形温度越高,CDT值就越大,甚至趋向无穷大。

(3) 结晶度( $x_c$ )

从图2可看出,结晶度随着定形温度的提高而增大,在200°C以下热定形的试样,再经热溶染色,其结晶度基本相近,在200°C以上定形再经热溶染色的试样,其结晶度随定形温度的提高略有上升。

(4) 晶粒尺寸( $D$ )

从图3可看出,晶粒尺寸随着定形温度

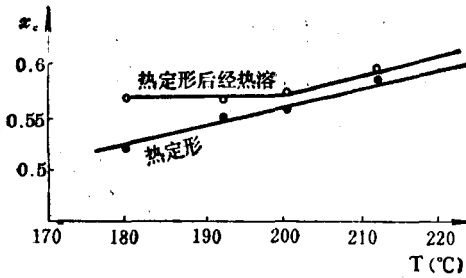


图2 热定形温度对结晶度的影响

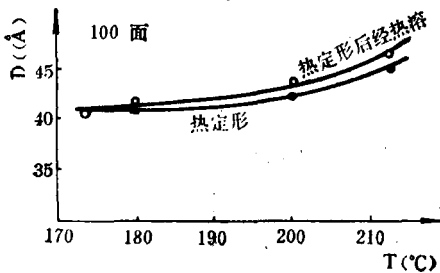


图3 热定形温度对晶粒尺寸的影响

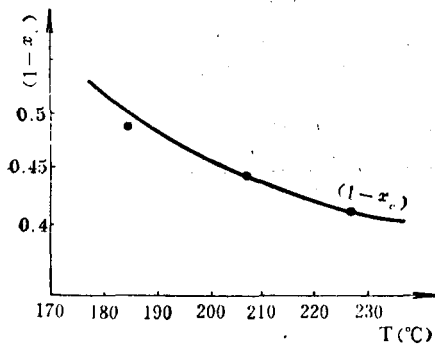


图4 热定形温度对无定形区含量的影响

的提高而增大。经定形后再经热溶染色的试样，晶粒尺寸也随定形温度的提高而增大。晶粒尺寸的变化规律与结晶度和 CDT 值的变化规律相似。

(5) 无定形区总含量(1-x<sub>c</sub>)

从图 4 可看出，随着定形温度的提高，纤维的结晶度不断提高，无定形区总含量逐渐减少，但是单个晶粒周围的无定形区体积反而增大<sup>[2]</sup>，染料分子是通过无定形区进行扩散的，它与染色性能密切相关。

二、不同热定形温度与热溶染色性能的关系

热溶染色过程包括浸轧染液、中间干燥、高温热溶固色、还原清洗及水洗等几个阶段。织物经浸轧染液中间烘干后，绝大部分染料晶粒停留在纤维表面，通过高温热溶，纤维表面的染料才能扩散进纤维内部而固色。<sup>[1]</sup>

热溶固色温度一般为 190~210°C，在此较高的温度下，纤维无定形区分子链段激烈运动，产生大量的瞬时孔隙，同时染料分子热运动速率也加快，因此促进染料分子向纤维内部扩散而达到固色的目的。

不同的热定形温度对热溶染色上染率产生怎样的影响？定形温度在超过 200°C 的高温条件下，上染率是上升还是下降？这些是大家所关心的问题。我们将正在车间加工的纬长丝涤棉织物进行局部遮布试验，并用纯涤纶短纤维织物和涤棉混纺织物作小样与大样试验，来研究不同热定形温度与热溶染色性能的关系。

1. 测试项目与方法

(1) 纤维上染料量

将经过大气平衡 24 小时并正确称重的染色试样，放在 20×200 毫米大试管中，加入 DMF(二甲基甲酰胺)8~10 毫升，然后在甘油浴中加热到 120°C，剥色两次，每次 5~10 分钟。两次剥色液均倾入 50 毫升容量瓶，稀释至刻度，用 72 型分光光度计测定光密度，对照标准工作曲线，查出比色液浓度(克/升)，算出剥下的染料重量，然后按下式算出每克纤维上染料量。

$$\text{纤维上染料量} = \frac{\text{染料重量}}{(\text{试样重量} - \text{染料重量})} (\text{克/克纤维})$$

(2) 织物上染料强度(K/S)

在美国 Diano 公司的测色扫描仪上测定，直接读取 K/S 值。

2. 测试结果与分析

(1) 遮与不遮各项指标比较(见表 2)

表2 遮与不遮各项指标比较

指标	有效温度T.(°C)	CDT值(秒)	上染料量 (克/克纤维)
遮	179.9	39.6	0.001339
不遮	195.5	83.6	0.001229

注: 试验所用的染料为分散蓝 2BLN。

遮与不遮, 是在相同的定形温度、时间、部位等条件下, 布面加遮一块布, 使遮与不遮的布面上具有一定的温度差。试验结果(见表2)说明, 遮比不遮的织物受热处理的温度低, CDT值也低, 而上染料量多。从表2估算, 定形温度相差 15°C, 上染料量相差约 9%。

(2) 小样与大样测试结果

试验表明, 织物经热溶染色后, 织物上染料强度随定形温度提高而逐渐降低, 无论是涤/棉混纺织物或纯涤纶短纤维织物, 用S型分散黄棕 H-2RL 或SE型分散蓝 2BLN 染色, 都呈现出类似规律, 如图5、图6所示。

由前面试验可看出, 随着定形温度的提高, 纤维的结晶度不断提高, 无定形区总的含量逐渐减少。在定形温度高于 200°C条件下,

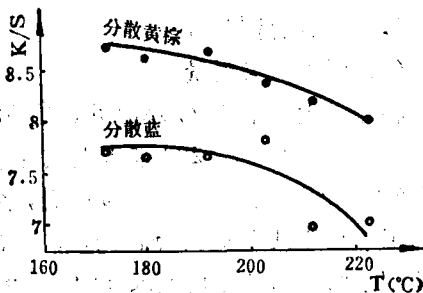


图5 纯涤纶短纤维织物(小样)上染料强度与热定形温度关系

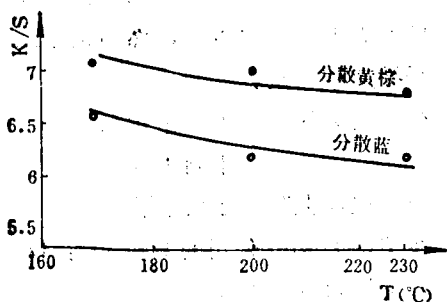


图6 涤棉织物(大样)上染料强度与热定形温度关系

试样的结晶度和晶粒尺寸比较明显增大, 定形后再经热溶染色的试样也呈现相似的变化规律。涤纶纤维在高温下定形, 晶粒尺寸以及晶粒周围的无定形区体积(晶区间孔隙)虽随定形温度的增高而变大; 对染料的吸附和扩散有利, 但因无定形区总的含量降低和热溶固色的实际有效受热时间非常短(几秒钟), 染料分子没有足够时间进行扩散, 结果造成热溶染色时上染率的降低。

(3) 高温高压染色与热定形温度关系

从图7可见, 高温高压染色时, 不同定形温度的上染率变化呈下凹形曲线。当定形温度低于 190°C时, 由于结晶度提高, 减少了涤纶纤维对染料的吸收, 190°C附近为最低点。190°C以后, 虽然纤维结晶度提高, 晶粒尺寸增大, 但单个晶粒周围的无定形体积增大, 晶粒之间的孔隙增大, 促进了纤维的上染率上升。特别是高温高压染色是在较长时间以水为介质下进行的。因此, 它的染色曲线后半部分(190°C以后)随定形温度提高而上升, 是无定形区可及性的增加占优势而造成的。由此可见, 无定形区的含量和可及性的大小, 对纤维上染率有着重要的影响。

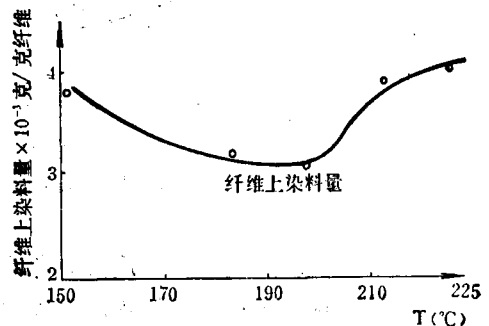


图7 高温高压染色时纤维上染料量与热定形温度关系

三、结论

1. 涤纶纤维在热定形过程中, 由于大分子受热运动而导致内应力松弛, 结晶度提高, 晶粒尺寸以及结晶完整程度增大, 同时相应的无定形区数量和密度(即无定形区总含量)

降低,这些变化都随热定形温度提高而加剧。

2. 热溶染色温度高于热定形温度时,分子结构按热溶染色时的温度发生变化,热溶染色温度低于热定形温度时,则原来结构基本不变。试样两次受热的结构变化,主要决定于温度高的热处理过程。

3. 无定形区总的含量和晶粒间孔隙的大小(即单个晶粒周围无定形区的体积),与纤维的染色性能有密切关系。

4. 热溶染色法的上染率,随着定形温度的提高,有逐渐下降的趋势,这是由于无定形区总的含量减少的结果。

5. 高温高压染色法上染率与定形温度的关系曲线呈下凹形,190°C以上随定形温度

提高,上染率上升,是单个晶粒周围无定形区增大(染料可及性增加)占优势所致。

6. 在本试验条件下,热定形温度相差15~20°C,上染率相差约5~10%。制订工艺条件时,在确保织物不起皱和足够的尺寸热稳定性的前提下,酌情降低热定形温度,既能降低能耗,又能充分利用染料。

参加本研究工作的还有华纺陈杰、邵寺光、陆金珠同学,并承蒙穆淑华、黄象安老师,上海纺研院龙天用、黄锦星同志,上海印染公司王祥兴同志支持和帮助,特此致谢。

### 参 考 资 料

- [1] «Polymer», 1976, Vol.17, P.241.
- [2] «J. A. P. S» 1978, Vol.22, No.4, P.934.
- [3] 华东纺织工学院编,«染整工艺原理»,第十五章,分散染料的染色。