

文章编号:0253-9721(2010)07-0011-05

## 亲水性多孔聚丙烯腈纤维及其制品的舒适性

刁彩虹, 肖长发, 胡晓宇, 马艳霞

(天津工业大学 改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160)

**摘要** 为改进常规聚丙烯腈(PAN)织物的穿着舒适性,将PAN与聚氧化乙烯(PEO)共混后湿法纺丝,经水洗后处理,制成具有微孔结构的改性PAN纤维(M-PAN),然后对用其制成的非织造布进行水解处理,得到HM-PAN非织造布。通过与常规PAN、未经水解的M-PAN及棉非织造布的对比实验研究HM-PAN非织造布的穿着舒适性。结果表明, HM-PAN织物的吸湿、透湿、吸水性能较PAN、M-PAN织物有显著提高,但其吸湿、吸水性能略差于棉织物,透湿性能较棉织物好,透气性能优于PAN及棉织物,略差于M-PAN织物。

**关键词** 聚丙烯腈; 聚氧化乙烯; 多孔纤维; 水解; 舒适性

中图分类号:TQ 342.31 文献标志码:A

### Hydrophilic multi-porous polyacrylonitrile fiber and comfortability of its product

DIAO Caihong, XIAO Changfa, HU Xiaoyu, MA Yanxia

(Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification & Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract** In order to improve the wear-comfort of conventional polyacrylonitrile (PAN) fabrics, the modified PAN fibers (M-PAN) with micropore structure were prepared by blending PAN and polyoxyethylene (PEO) via wet-spinning process and water bath post-treatment. Then HM-PAN nonwoven fabrics were obtained by weaving M-PAN into nonwoven fabrics and post-treatment of alkaline hydrolysis. The wear-comfort of the HM-PAN nonwoven fabric was studied through comparing with the PAN, nonhydrolyzed M-PAN and cotton nonwoven fabrics under the same experimental conditions. The results show that, in comparison with PAN and M-PAN fabrics, the moisture absorbency, water absorbency, water vapor transmission of HM-PAN fabric improve significantly. The moisture and water absorbency of HM-PAN fabric are poorer than those of cotton fabric, while the water vapor transmission is better than that of cotton fabric. The air permeability of HM-PAN fabric is better than that of PAN and cotton fabrics, but poorer than that of M-PAN fabric.

**Key words** polyacrylonitrile; polyoxyethylene; multi-porous fiber; hydrolysis; comfortability

天然纤维由于吸湿、吸水性好,人体在潜汗或显汗时,穿着用其制成的织物能够将汗气、汗液迅速吸收、转移,给人以舒适感觉。常规聚丙烯腈(PAN)纤维作为一种合成纤维其较差的吸湿、吸水、导水性能造成其织物舒适性差,使其在服用领域的商业价值下降。特别是当人体大量出汗时,穿着常规PAN纤维制成的织物如内衣、衬衫、运动衣及袜子时,由

于织物不具备对水分的吸附、转移功能,而使人体产生的汗液黏贴于皮肤表面,给人以闷热、滑腻的不舒适感。目前人们对提高PAN纤维的亲水性能进行了大量的研究,使其具备天然纤维的穿着舒适性<sup>[1-4]</sup>。其中,使PAN纤维形态结构多孔化的方法是提高其亲水性能的一种有效途径。常用的多孔化方法有孔洞固定法、高聚物共混法、孔洞稳定剂添加

收稿日期:2009-08-30 修回日期:2009-11-28

作者简介:刁彩虹(1984—),女,硕士生。主要研究方向为功能纤维及其结构性能。肖长发,通讯作者,E-mail: xiaocf@yahoo.cn。

法<sup>[5]</sup>。3种方法中孔洞稳定剂添加法因所得纤维成分单一,热稳定性、力学性能好而具有很好的市场应用前景,但是在以往的研究中,因添加的孔洞稳定剂分子量小,纤维中形成的微孔孔径小,微孔间不易相互连接、贯通,所得纤维对水分的吸附、转移能力提高幅度有限<sup>[6-8]</sup>。本文将 PAN 与相对较高分子量的聚氧化乙烯共混后湿法纺丝,经水洗后处理制成具有较强吸水、导水功能的多孔 PAN 纤维,然后对用其制成的非织造布进行水解处理,在纤维表面及微孔内表面引入亲水基团,进一步提高非织造布的吸湿、吸水功能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

聚丙烯腈(PAN)粉末,工业级,齐鲁石化腈纶厂;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),聚氧化乙烯(PEO), $\bar{M}_n = 50\ 000$ ,氢氧化钠,分析纯,天津博迪化工有限公司;棉纤维,天津工业大学纺织学院提供。

### 1.2 试样制备

将 PAN、PEO 粉末烘干后,按质量比为 PAN/PEO = 90/10 溶于 DMAC 中,在 65 °C 溶解 3 h,得到质量分数为 20%、具有良好可纺性的成纤 PAN/PEO 纺丝溶液,将纺丝溶液于 50 °C 脱泡后湿法纺丝,凝固浴为 40% 的 DMAC 水溶液,纺丝成形后在 95 ~ 97 °C 热水浴中拉伸 3 倍,并将其置于 50 °C 的温水中浸泡 7 d,制成具有微孔结构的改性 PAN 纤维(M-PAN),另制得一种常规 PAN 纤维。将前述工艺制得的 M-PAN 及 PAN,再加 1 种棉纤维(作对比用),采用相同的织造工艺制得薄厚均匀,面积相等的 3 种非织造布,然后将其中一部分 M-PAN 非织造布进行水解处理,水解所用浴比为 1:50,水解温度为 90 °C,碱质量分数为 10%,时间为 8 min(用该工艺水解纤维后,所得纤维吸湿、吸水性最好),所得织物用 HM-PAN 表示,共制得 4 种非织造布。图中标注的 P、MP、HMP、COT 分别表示 PAN、M-PAN、HM-PAN 及棉非织造布。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 红外光谱测试

用德国 BRUKER 公司 TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪测定纤维试样的 FT-IR 谱图。

#### 1.3.2 扫描电镜观察

将纤维试样在液氮中深度冷冻后切断,用荷兰 FEI 公司 QUANTA200 型扫描电子显微镜观察喷金

后纤维表面及横截面形貌。

#### 1.3.3 织物吸湿性能测试

将织物试样在真空烘箱中于 105 °C 烘干至恒重,将其置于相对湿度为 65%,温度为 20 °C 的恒温恒湿环境中,每隔 15 min 称量 1 次,求得试样各吸湿阶段的回潮率。

#### 1.3.4 织物透湿性能测试

将织物试样覆盖在盛有 150 mL 水的 250 mL 烧杯上称量记作  $G_0$ ,然后将其置于烘箱中,温度分别控制在 20、45 °C,加热放置 10 h 后称量记作  $G$ , $G_0 - G$  即为透湿量。

#### 1.3.5 织物吸水性能测试

将 10  $\mu\text{L}$  有色水滴从距离织物 1 cm 高处滴下,记录水滴被织物试样完全吸收所需时间,并观察完全吸收后各织物试样正、反面润湿情况。

#### 1.3.6 织物透气性能测试

将织物试样置于相同温度,不同相对湿度的环境下分别放置 24 h,取出后迅速采用 YG461-B 型织物中低压透气量仪测试织物的透气量。测试条件:织物两侧压差为 100 Pa,圆形试样直径为 70 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维化学结构

图 1 为 M-PAN 及 HM-PAN 纤维的红外谱图。可以看出,对 M-PAN 而言,在波数为 2 242、1 450、2 935、1 733  $\text{cm}^{-1}$  处分别是 M-PAN 的—CN、—CH<sub>2</sub>、—CH 以及第二单体中酯基的吸收峰,水解后的纤维在对应 M-PAN 各吸收峰处峰强均减弱,而在波数为 1 633、3 440  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了一NH<sub>2</sub> 以及—COOH 的吸收峰。红外分析结果表明水解后的 HM-PAN 纤维大分子链上已带有亲水性基团—COOH 以及—CONH<sub>2</sub>。

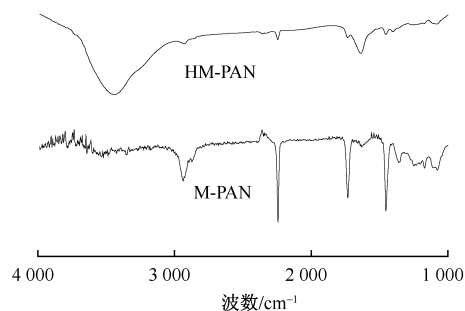


图 1 红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra

### 2.2 纤维形貌

图 2、3 分别为常规及改性 PAN 纤维的表面和截面 SEM 照片。可见:常规 PAN 纤维表面光滑,内部结构致密;而 M-PAN 在制备过程中,因 PAN/PEO 共混溶液中分散均匀的 PEO 分散相经喷丝孔毛细流动、热水浴中拉伸及水洗后处理中被拉长并溶于水,纤维表面形成了许多沿纤维轴向分布的沟槽和缝隙,在纤维内部形成了大量尺寸不等的孔洞;HM-PAN 因在 M-PAN 水解过程中,部分碱液沿着纤维中内外贯通的孔隙进入纤维内部发生反应,部分碱液进攻纤维表层的薄弱区域,其中纤维表面的凸起部分因与碱液接触面积较大,易被刻蚀掉,所以水解后原 M-PAN 表面沿纤维轴向分布的沟槽不复存在,取而代之出现了许多尺寸不等的孔穴,同时刻蚀作用也导致 HM-PAN 内部孔洞孔径增大。

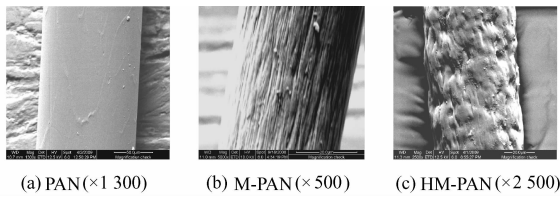


图 2 纤维表面 SEM 照片

Fig. 2 Surface SEM micrographs of fibers

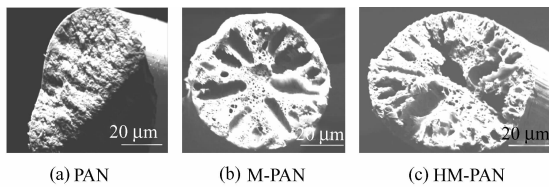


图 3 纤维截面 SEM 照片

Fig. 3 Cross-sectional SEM micrographs of fibers

### 2.3 织物性能

#### 2.3.1 吸湿性能

图 4 示出织物的吸湿曲线。由图可知,在开始阶段,各种织物吸湿速率均较快,以后逐渐减慢。这是因为,当被烘干的织物与含有水分的空气接触时,空气中的水分首先与纤维表面接触。对 HM-PAN 及棉纤维而言,二者表面均含有亲水性基团,能够通过化学键与水分子很快缔合,结合力较强,同时每个被吸附的水分子由于其自身存在极性变成次级吸附中心,还能继续吸收水分子,因此,HM-PAN 及棉织物开始吸湿速率较快,吸湿量较大。PAN 与 M-PAN 表面均不含亲水基团,纤维通过表面自由能吸附水气,其作用力弱,吸附量少,但是 M-PAN 表面的沟槽结构增大了纤维的比表面积,相同时间内,M-PAN

吸湿量较 PAN 织物多。随着时间的推移,当纤维表层水分吸附达到饱和后,水气分子就会向纤维内部扩散,而扩散需要一个过程,所以各织物吸湿速率开始变慢。HM-PAN 与棉纤维相比,二者内部均含有亲水基团及缝隙、孔洞,但是可能由于棉纤维内部孔隙孔径相对较小,所含亲水基团较多,棉织物达到吸湿平衡时间较 HM-PAN 织物长。

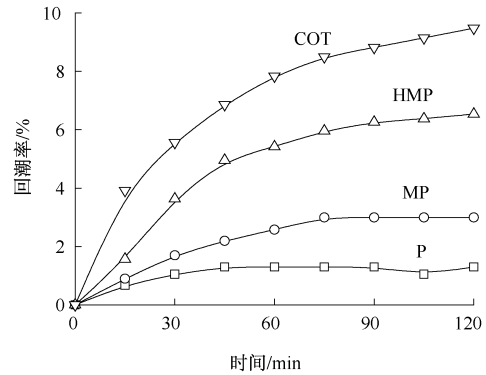


图 4 织物的吸湿曲线

Fig. 4 Moisture absorbing curves of fabrics

#### 2.3.2 透湿性能

对于非织造布而言,水气通过织物传递主要包括水气通过纤维间孔隙扩散及纤维自身吸湿,并向水气压较低一侧蒸发 2 种途径,且纤维间孔隙扩散对透湿量起主要作用<sup>[9]</sup>。图 5 示出几种织物在不同温度下的透湿量。可见,在较高温度下,由于水分子布朗运动加剧,扩散速度加快,各织物透湿量均增大。对 PAN 织物而言,因 PAN 纤维表面光滑,内部结构致密,且无有效亲水基团,其截面为圆形,相同工艺条件下,所得织物孔隙率低,且纤维自身吸收、传递水气能力弱,表现为织物的透湿量最小。M-PAN 纤维独特的表面沟槽及内部孔洞结构为织物

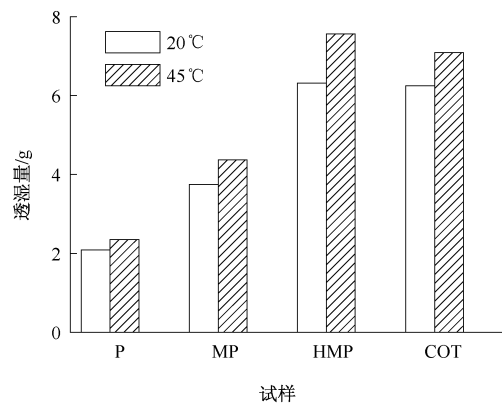


图 5 不同温度下织物的透湿量

Fig. 5 Water vapor transmission of fabrics at different temperatures

中水气的传递提供了较多通道,其透湿量有所提高。HM-PAN 织物在水解过程中尽管由于纤维热收缩使织物紧密度有所增加,但是水解作用在纤维表面及微孔内表面引入了亲水性基团,而且刻蚀作用使纤维中孔洞孔径增大,其综合作用结果使水分子在纤维间及纤维内部扩散速度加快,水气传递量增大。天然棉纤维中含有大量的亲水性基团及缝隙、孔洞,其透湿量也较高,但是略低于 HM-PAN 织物,这与天然棉纤维在吸湿膨胀后堵塞织物的透湿通道有关。

### 2.3.3 吸水性能

织物对液态水的吸收速度可以用一定体积的水滴被织物完全吸收所需时间来评价,时间越短,速度越快<sup>[10]</sup>。图 6(a)示出了 10 μL 有色水滴从距离织物 1 cm 高处滴下后被各织物完全吸收所需时间。其中 PAN 织物表面的水滴在观察 2 h 后,发现和初始状态相同,没有进一步润湿织物并被吸收的趋势,将其吸收时间定为无穷大。经改性后的 M-PAN、HM-PAN 织物较 PAN 织物吸水速度显著提高,且 HM-PAN 较 M-PAN 提高幅度大,但同棉织物相比略差。

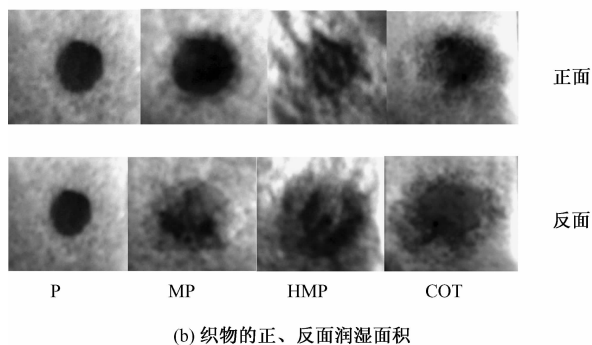
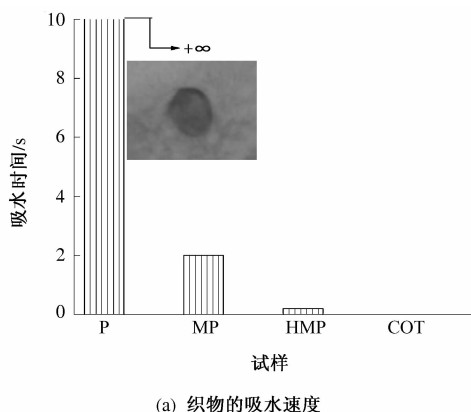


图 6 织物的吸水性能

Fig. 6 Water absorbent property of fabrics . (a) Water absorbing speeds of fabrics; (b) Top and bottom wetted areas of fabrics

这是因为,织物是由若干纤维组成的,纤维间存在缝隙,所以织物可被看作具有微孔结构的三维高分子复合体。当水滴与织物接触时,若水分子与纤维大分子间黏附力大于水分子间内聚力时,则织物被水滴润湿,与此同时,水滴在织物中微孔(包括纤维间及纤维内部微孔)的附压作用下被吸收并进一步转移、扩散。PAN 纤维无有效的亲水性基团及缝隙、孔洞,纤维表面张力小,且织物中由纤维间形成的微孔孔径较大,附压小,所以水滴在 PAN 织物表面很难发生润湿、扩散并进一步渗透到织物内部。M-PAN 中同样不含亲水基团,织物表面张力小,但纤维自身含有的大量微孔可以被看作毛细管,其管径较小,通过较强的芯吸作用将水分吸收、转移。HM-PAN 中不仅含有大量微孔,而且引入了亲水性基团,提高了织物表面及织物中微孔内表面的表面张力,降低了液态水对各表面的接触角,增强了织物的芯吸效应。但是由于 HM-PAN 中引入的亲水基团及缝隙、孔洞有限,其吸水性能略差于棉织物。图 6(b)所示为各织物将有水滴完全吸收后正、反 2 面的润湿情况,其中 PAN 织物的润湿照片是水滴在施加一定外压作用下吸获得得的。可见,吸水速度越快的织物对水滴的扩散、转移能力越强。但是棉纤维吸水后膨胀的特性会直接影响到棉织物对液态水的进一步吸收、转移,而 HM-PAN 纤维吸水后液态水保存在纤维内部的微孔中,纤维径向膨胀小,织物具有持久的吸水、导水功能。

### 2.3.4 透气性能

如图 7 所示,各织物随含湿量增大,其透气量均有下降,其中棉织物下降幅度最大。同一相对湿度下 4 种织物的透气性大小顺序为 M-PAN > HM-PAN > PAN > 棉。因为 M-PAN 及 HM-PAN 凹凸不平的表面结构使其较其他 2 种纤维赋予织物更多的

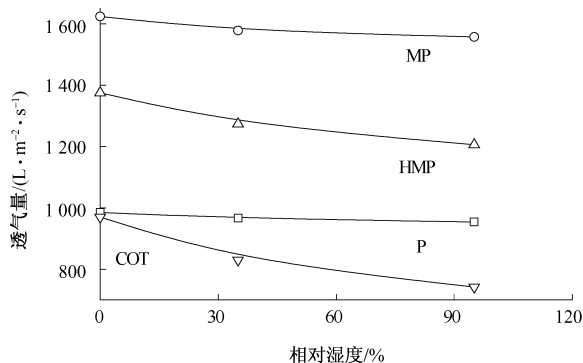


图 7 相对湿度对织物透气性能的影响  
Fig. 7 Effect of relative humidity on air permeability of fabrics

透气通道,但是 HM-PAN 在水解过程中,一方面水解的刻蚀作用使纤维中微孔孔径增大,织物孔隙率提高;另一方面,纤维在湿、热作用下会发生热收缩,使织物紧密度增加,2 方面综合作用结果使 HM-PAN 织物的透气性较 M-PAN 降低。棉纤维较细,纤维间孔隙小,织物孔隙率低,同时纤维吸湿后会膨胀,其透气性最差。

### 3 结 论

1) 通过选用水溶性聚合物 PEO 与 PAN 共混,经湿法纺丝,水洗及水解后处理,可制备出具有亲水性能的多孔 PAN 纤维。

2) HM-PAN 织物较 PAN 及 M-PAN 织物的吸湿、透湿、吸水性能有显著的提高,但其吸湿、吸水性能仍差于棉织物,透湿性能较棉织物好,透气性能优于 PAN 及棉织物,略差于 M-PAN 织物。 **FZXB**

#### 参考文献:

- [ 1 ] GUPTA B C. Hydrophilic modification of acrylic fiber influence of reaction conditions [ J ]. Indian J Fiber Technol, 2005, 30 ( 1 ): 13 - 18.
- [ 2 ] WANG Ning, XU Yin, LU Danian. Enzymatic surface modification of acrylic fiber [ J ]. AATCC Review, 2004, 4 ( 9 ): 28 - 30.
- [ 3 ] BYUNG Kyu Kim. Modified polyacrylonitrile blends with cellulose acetate: blend properties [ J ]. Polym, 2000, 41: 385 - 390.
- [ 4 ] 肖长发,胡晓宇,安树林,等. 亲水性共聚聚丙烯腈纤维 [ J ]. 纺织学报, 2007, 28 ( 2 ): 12 - 14.  
XIAO Changfa, HU Xiaoyu, AN Shulin, et al. Hydrophilic copolyacrylonitrile fibers [ J ]. Journal of Textile Research, 2007, 28 ( 2 ): 12 - 14.
- [ 5 ] REINEHR U, TÜRCK G, KÜNZEL E. Process for the production of hydrophilic acrylic fibers: USA, 5028369 [ P ]. 1991 - 07 - 02.
- [ 6 ] BOGUŃ, MACIE J. Analysis of the influence of the kind and amount of two ferromagnetic nanoadditives on the structural properties of precursor polyacrylonitrile fibres [ J ]. Fiber Textile East Eur, 2008, 16 ( 5 ): 48 - 53.
- [ 7 ] CZAPNIK A. Effect of the porous structure of gelatine-polyacrylonitrile graft copolymer fibres on their absorption and strength properties [ J ]. Fiber Textile East Eur, 2001, 9 ( 1 ): 36 - 40.
- [ 8 ] MIKOLAJCZYK T. Effect of the porous structure of polyacrylonitrile fibers on their hygroscopic properties [ J ]. Fiber Textile East Eur, 1998, 6 ( 1 ): 49 - 55.
- [ 9 ] 金江昌. 羽绒服面料的透湿性与其结构之间关系的探讨 [ J ]. 纺织学报, 1999, 20 ( 2 ): 46 - 49.  
JIN Jiangchang. Study on relationship between water vapour transmission of down jacket fabrics and their structure [ J ]. Journal of Textile Research, 1999, 20 ( 2 ): 46 - 49.
- [ 10 ] SUSIE J Meade, JONATHAN P Caldwell, ANITA J Hancock, et al. Covalent modification of the wool fiber surface the attachment and durability of model surface treatment [ J ]. Textile Res J, 2008, 78 ( 2 ): 1087 - 1097.