PTT纤维现状与发展趋势

端小平 王锐 靳高岭

**1、引言**

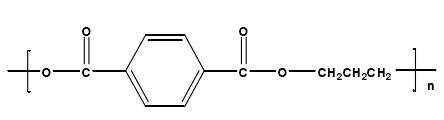
以聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）纤维为代表的新型聚酯纤维已经被国外列为重要的高性能聚酯纤维之一。

我国在“十二五”期间，已在PTT纤维的纺丝、织造、印染等方面形成了一定的工业及生产基础，同时也对PTT纤维进行了一系列的高附加值深度开发，其面料已在市场上逐步替代了氨纶、锦纶等部分传统纤维面料，并拥有了一定的市场规模。“十三五”期间，PTT纤维等新型聚酯纤维原料的技术突破，纤维的功能化、差别化以及与其他纤维的复合纺丝生产将是我国聚酯长丝工业的重要发展方向。

在国家对以PTT为代表的新型聚酯纤维产业的大力扶持下，我国聚酯纤维产业将迎来更为广阔的发展机遇，PTT纤维作为传统石油基纤维的最佳替代品，发展前景广阔。

**2. PTT及其纤维**

PTT由对苯二甲酸(PTA)与1,3-丙二醇（1,3-PDO）经缩聚反应而得，是一种具有独特的力学性能和热学性能的聚酯材料。其分子结构为：



与PET相比，PTT化学结构的最大特点在于三个亚甲基链段的空间结构很容易在应力下发生应变。研究表明，PTT的结晶单元在C轴上的长度是分子链完全展开时的75%，而PET聚合物为98%，PBT聚合物为88%。通过X射线和电子衍射测试发现PTT大分子链呈现“Z”字型构象，这种构象使得PTT大分子链能够如弹簧一样弹性变形，且其构象转变具有可逆性，当外力消失后会恢复原状。因此，PTT保持了聚酯纤维的基本性能即尺寸稳定性、电绝缘性和耐化学药品性等，同时也具备了尼龙的柔软性、腈纶的蓬松性以及自身优良的回弹性、染色性等性能。PTT纤维把各种纤维的优良性能集于一身，成为当前国际上的热门高分子新材料之一，PTT纤维的特点具体如下：

**2.1良好的拉伸回弹性**

PTT纤维表面形态结构与涤纶相近，其3个亚甲基链段产生 “奇碳效应”形成的螺旋状类似弹簧般的排列赋予了PTT良好的内在回复性，因此，PTT纤维俗称“弹性涤纶”。

与PET、PBT、PA6等纤维相比，PTT纤维具有优异的拉伸回弹性，其弹性回复率显著高于PBT和PET。实验证明，PTT纤维即使经过多次20%的最大拉伸，仍然能够完全回复；而且由于PTT大分子构象和聚合物链晶格构象的特点，其纤维的断裂伸长率(48%)仅次于氨纶。此外，PTT纤维的初始拉伸模量较低，易于拉伸，且随着拉伸比的增大，初始模量的变化较小。

**2.2 织物柔软、舒适**

与PET纤维和织物突出的刚性相比，PTT纤维和织物的手感更接近于PA织物的柔软和舒适，这是由于PTT的杨氏模量低于PET而与PA相仿。

**2.3 低温常压染色性**

工业化生产中多使用分散染料对PTT单组分纤维染色，染色时温度必须达到PTT玻璃化温度以上。PTT纤维的玻璃化温度为45-65℃，而PET纤维的玻璃化温度为69-81℃，故在低温常压下PTT纤维也能染成深色，其染色性能优于PET纤维。

由于PTT纤维具有分散染料低温常压可染性，因此它在与羊毛、蚕丝、棉、尼龙等纤维混纺或交织方面具有较大的优势，可使染色工艺简化。PTT纤维与其它易染纤维的混纺或交织，将更有利于多种纤维相互取长补短，从而开发出穿着舒适、弹性好、色彩丰富、组织变化多样的个性化时装面料。

**3. PTT及其纤维的发展历史**

PTT于1941年由Whinfield 和Dickson在实验室首次合成。1948年壳牌化学公司取得了PTT生产中的关键性原料1,3-PDO的丙烯醛合成法专利，但因工业化生产成本过高而屡次搁浅。直至1990年，壳牌化学公司成功研发环氧乙烷羰基化合成1,3-PDO工艺路线，1,3-PDO的生产成本才得到有效控制。杜邦公司紧随其后，和杰能科合作开发了基因工程菌并实现工业化生产。1998 年, 壳牌 公司实现CORTERRA( PTT) 的商业化。杜邦公司紧随其后通过生物法制备出原料1，3-PDO，同时通过代加工工厂制造PTT纤维，推出了纤维产品品牌SORONA。壳牌化学目前已经退出PPT市场。

20 世纪90 年代后期, 我国也开展了1,3-PDO 和PTT 的研发工作：就 PTT纤维的加工、应用等下游领域而言，我国已位于世界前列，并形成了一定的市场容量；就1,3-PDO生产而言，最早于1998 年，中国科学院兰州化学物理所率先在国内开展了环氧乙烷羰基化法合成1,3-PDO 的探索，但目前仅清华大学的双菌种两步发酵生产1,3-PDO技术与华东理工大学的生物法生产1,3-PDO技术实现了工业化生产。

**4. 我国PTT纤维的供需格局**

**4.1 1,3-PDO的生产及供应情况**

合成PTT的关键原料是1,3-PDO，就目前来说，1,3-PDO的生产成本及工艺是影响PTT纤维生产供应情况的主要因素。

1,3-PDO的生产方法有环氧乙烷法、丙醛法、生物发酵法等多种方法。因生物发酵法具有原料可再生、生产成本低、绿色环保等优点，正逐步取代化学法成为1,3-PDO的主要生产方法，产能不断扩大。

生物发酵法目前分为甘油发酵法及葡萄糖转化法两种：美国杜邦公司采用廉价的葡萄糖为底物通过基因工程菌为发酵微生物制备1,3-PDO，原料易得、价格便宜且反应条件温和，相关技术已经形成了专利技术；同时，世界上有近乎百所大学、研究机构等开展1,3-PDO的甘油发酵法研究，包括清华大学等在内的我国多所科研院等也开展了1,3-PDO的生物炼制研究工作，但技术大多处于实验室阶段，仅清华大学等个别机构的相关技术形成了工业化装置，但产品质量与杜邦公司聚合级1,3-PDO相比仍有差距。

就国内1,3-PDO的供应而言，美国杜邦公司出口到国内的产品主要进入珠海裕华聚酯有限公司，并由其代工加工生产PTT，并最终由杜邦公司销售。国内自产的1,3-PDO主要来自盛虹集团及华美生物。

**4.2 PTT纤维的生产及供应情况**

我国于20世纪90年代后期开始开展对1,3-PDO及PTT的研究开发工作，并取得一定的成果，特别是PTT纤维加工、应用等下游领域的工程化水平已居于世界前列，并形成了一定的市场容量，呈稳步发展态势。

根据调研统计，目前我国PTT纤维主要包括PTT单组分纤维以及PTT/PET双组份纤维，合计市场规模达到约9万吨，并呈快速发展态势。PTT纤维的主要供应厂商包括苏州龙杰、佳力高纤、中鲈科技（盛虹集团）、美景荣以及外资厂商晓星化纤、英威达等等生产企业。

根据中国化学纤维工业协会的统计数据，2017年，我国各类化学纤维市场总量约为49.19Mt，其中主要品种PET 39.34Mt，PA6/66 3.33Mt。随着PTT纤维及其关键原材料1,3-PDO生产技术的进一步成熟、成本进一步降低，PTT在合理价差下有可能逐步替代5-10%的传统聚酯纤维，市场前景十分广阔。

**5. PTT纤维的用途**

**5.1 服装领域**

PTT纤维在回弹性、柔软性、蓬松性和染色性方面表现优异，适合应用于服装领域，可用于睡衣、无缝内衣、女式紧身衣，也可应用于便装、工作装、泳衣、运动装、外套针织套衫、袜类等，尤其在弹力游泳衣和运动服装等方面可完全代替或部分替代PA纤维。

PTT纤维与其他纤维以适当的比例混纺，再配以捻度组合，可以达到不同的面料效果。与棉混纺，可实现织物柔软性、适宜的伸长度和尺寸稳定性；与醋酯纤维混纺，可实现织物伸长性和优异的染色均匀性；与毛混纺，可避免织物泛黄，并实现织物的柔软性；与真丝、变形纱交织，可提高面料的服用价值和手感特点。

**5.2 家纺领域**

制备地毯是PTT纤维在家纺领域的主要应用，其蓬松性、抗污性以及抗静电性均优于PA地毯，且低温常压可染性适用于地毯生产中的连续染色和印花工序，可在生产过程中减少后整理工序从而降低生产成本。其使用的分散染料可有效替代PA纤维使用的酸性染料，在降低成本的同时减少对环境的污染。

**6. PTT纤维的发展趋势**

**6.1 记忆性能的研究开发**

大多数聚合物都有记忆行为，高聚物的记忆行为一般与其玻璃化转化温度以及其他机械行为有关。PTT形状记忆面料的记忆特性来源于其分子结构，但其记忆功能不只与纤维的玻璃化转化温度、分子模量和取向度等有关，还与纺织工艺等因素密切相关。

不同于传统记忆材料，PTT纤维恢复到原始状态的诱因是力，而不是热、光、电或化学刺激等因素。且PTT纤维具有记忆赋予形状和回复赋予形状双重功能。由于PTT纤维本身的玻璃化转化温度略比环境温度高，故可以加强对PTT结构的研究，适当调整其超分子结构，使PTT的形状记忆功能在普通环境温度下实现，同时提高PTT纤维的记忆度，降低PTT纤维回复所需的力。PTT纤维的发展需从多方面同时加强，不断开发其记忆功能，并降低生产成本。

**6.2 PTT纤维改性与混纺**

PTT的优秀性能以及广阔应用领域已使其成为下游服装领域的热门材料，目前对PTT面料的改进主要集中在PTT纤维改性与多纤维混纺上。

PTT纤维改性是指在PTT纺丝的过程中加入改性粉体，以达到为PTT纤维添加特殊功能的目的。目前已有的改性成果为抗菌PTT纤维与电磁屏蔽PTT纤维，通过将5%抗菌母粒与PTT切片熔融共混纺丝法制的抗菌PTT纤维有较好的抗菌效果，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别为95.5%、94.2%。通过使用苯胺将PTT/毛混纺纤维可得到纤维表面几乎完全被聚苯胺覆盖的抗辐射复合PTT纤维。

PTT纤维与其他纤维各有优缺点，通过混纺的形式将PTT纤维与其他纤维结合，可得到集两种纤维优势于一身的新型织物。如PTT与大豆纤维混纺的复合纤维，织物阻燃性能和柔软性能优良，防静电效果显著。将PTT与PET纤维混纺可得到类似于羊毛纤维的三维螺旋卷曲结构，也被称为“自卷曲丝”，具有很好的延展性和回弹性。将PET、PTT与腈纶纤维进行混纺，可制成手感柔软、绒面丰满、保暖性好、质地优良的仿貂绒织物。

**6.3 1,3-PDO原料生产的研究开发**

PTT的单体原料之一1,3-PDO的生产成本一直是制约PTT产量与价格的主要因素。生物发酵法生产1,3-PDO因其反应条件温和、环境友好而成为目前公认的最具前景的生产方式。目前发酵法的发展方向主要分为菌种改良、流程优化与提纯方法优化三个方面。

传统菌种的筛选方法主要为诱导变异，将现代基因工程手段融入到传统诱变育种方法中去是学者目前的研究方向。筛选出的菌种需要对底物甘油保持良好的耐受性，同时产量、转化率以及副产物也是衡量菌种生产效率的三个重要指标。

引入新技术、新手段对发酵流程进行优化，使得过程更加精准且易于控制，能够使菌种的特性达到最大限度的发挥。例如工程策略的深入研究，包括批次发酵、连续发酵（细胞固定、细胞悬浮）、多级发酵等。除此之外，数学模型设计对1,3-PDO生产过程中的底物、产品和生物量等各种限制因素的研究，亦会促进发酵过程的优化控制。

1,3-PDO产品的精制提纯应该根据不同的原料、培养基组成、发酵料液性质和产品要求将电渗析脱盐技术，并通过絮凝、浓缩和精馏等工序等灵活调整，集成有效分离手段的优点进行耦合处理，兼顾收率并尽量简化工艺流程。