

图 7 复配物 No7 差热扫描图

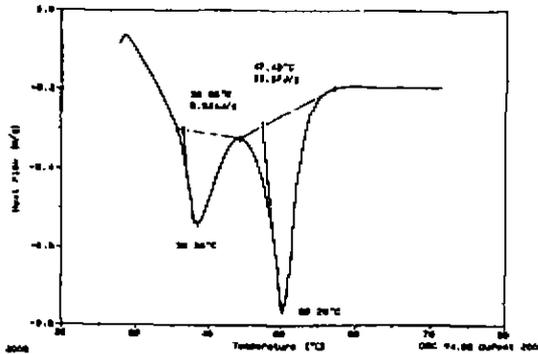


图 8 复配物 No8 差热扫描图

注：样品 No8 的 DSC 谱中出现双吸收峰

表 2 复配物 No5~No8 的 DSC 谱图及熔点测定数据 (°C)

样品	$t_{1,0}$	t_1	$t_{2,0}$	$t_{2,1}$	t_2
No5	52.84	56.93	51.0	54.5	55.5
No6	50.88	55.32	49.0	53.0	53.5
No7	47.72	54.46	45.0	52.0	53.0
No8	36.56 47.43	38.38 50.26	35.5	47.5	48.5

表中：No5~No7 分别为结晶紫内酯、双酚 A、十八醇重量比 1:2:40, 1:2:20, 1:1:10;

No8 为结晶紫内酯、双酚 A、十六醇、十八醇重量比 1:2:20:20;

$t_{1,0}$; t_1 分别代表 DSC 谱中初熔点和熔点;
 $t_{2,0}$; $t_{2,1}$; t_2 分别代表利用熔点测定仪观察到的复配物颜色初始变浅温度、无色温度、完全熔化温度。

对比表 1、表 2 看出，以十八醇作溶剂比以十六醇作溶剂热变色温度明显提高。说明溶剂种类对热变色温度影响很大，随着溶剂熔点的提高，热变色温度也提高。同使用十六醇作溶剂的现象一样，随着溶剂含量提高，DSC 熔点也提高，熔程变短，热变色敏锐度提高（变色温度范围由 7°C 缩短到 3.5~4.0°C）。

样品 No8 的 DSC 谱出现双吸收峰且变色温度

范围较宽 (12°C)。说明当将十六醇、十八醇混合使用时，由于熔点的差别 (10°C) 及对结晶紫内酯、双酚 A 溶解性的差别，复配物出现先后熔化和溶解现象，未能同时熔化和溶解。这也导致了热变色温度变宽，热变色敏锐度下降。由此可以说明单一种类不同品种溶剂会使敏锐度降低。

四、结论

由以上 DSC 数据及熔点观察结果表明：复配物中溶剂的种类与用量不仅对变色范围有影响，而且对变色敏锐度以及发色浓度有重大影响。在复配物中随着所选用的溶剂的熔点的提高，热变色温度也提高。随着溶剂浓度增大，热变色敏锐度提高，但同时热变色物的发色浓度降低。单一种类不同品种溶剂会使敏锐度降低。

参 考 文 献

- [1] 程绍柏, 化工百科全书, 化学工业出版社, (1994) 6, 28~31.
- [2] 中筋亮一, 工业材料, 31 (13), 85~90 (1983).
- [3] Чунаев, Ю. М., Ж. орган. х., 22 (10), 2240~2241 (1986).
- [4] 薄井耕一等, 日本化学会志, (1), 34~41 (1983).
- [5] 武内敏, 色材, (1978) 51 (6), 34~36.
- [6] Nishida, K., Amer. Dyestuff Rep., (5), 30~31, 46 (1983). (收稿日期: 1998 年 1 月)

(上接第 45 页)

- [14] 三菱石油化学, JPK86-162, 042 (1986).
- [15] CN 1, 103, 440 (1995).
- [16] 大和纺织, JPK92-209, 824 (1992).
- [17] 高桥哲也, 近田淳雄, 清水义雄, 纤维学会志 (日), 50 (7) 248~255 (1994).
- [18] 杨庆, 戚慰先, 中国纺织大学学报, 18 (4), 37~43 (1992).

- [19] Sung II Hong; Sung Tae Kin; Taek Seung Lee. JSDC, 110 (1), 19~23 (1994).
- [20] Akman J; Kaplanova M. JSDC, 111 (5), 159~163 (1995).
- [21] Akman J; Prkryl J. J Appl Polymer Sci., 62 (1), 235~245 (1996).
- [22] Akman J; Prkryl J. J Appl Polymer Sci., 66 (3), 543~550 (1997).

(收稿日期: 1998 年 1 月)

(14)

聚丙烯纤维, 染色技术, 进展, 刘俊龙

改性聚丙烯纤维染色技术进展

42-0513

TS 193.845
TQ 342.62

刘俊龙 张淑芬 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116021)

摘要 本文对聚丙烯纤维的改性及染色技术近期进展作了综述, 并对其发展前景进行了预测。

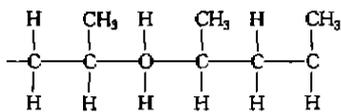
Technology Progress of Modified and Dyeing of Polypropylene Fiber

Liu Junlong Zhang Shufen Yang Jinzong

(Dalian University of Technology, State Key Lab. of Fine Chemicals, Dalian 116012)

Abstract In this paper, the recent developments of modified and dyeing of polypropylene fibers were reviewed, and its forecast have been discussed.

聚丙烯纤维(丙纶)是五十年代末发展起来的一种新型高分子合成纤维。由于其原料来源广泛、价格低廉, 并且具有优良的性能, 因此, 发展速度很快。已成为四大合成纤维品种之一。



聚丙烯结晶度很高, 结构紧密, 疏水性强, 在其分子中没有极性基团或反应性基团存在, 缺乏染色位置。因此, 聚丙烯纤维染色困难, 是合成纤维中最难染色的品种之一。目前主要采用色母粒法生产有色纤维。色母粒法生产有色聚丙烯纤维具有成本低、环境污染小等优点, 但只适宜大批量生产, 存在色泽不鲜艳、换色麻烦等缺点, 难以适应服装等色彩变化需求迅速的行业。

为了改进聚丙烯纤维的染色性能, 更好地满足印染要求, 各国都大力开展了聚丙烯纤维的改性工作及其染色研究, 有的品种已见诸于工业化生产。本文对国内外聚丙烯纤维的改性方法及染色技术的进展作一综述, 以供生产和研究时参考。

一、表面改性处理

聚丙烯纤维的表面形态与染料的扩散性以及纤维的染色性能之间关系密切^[1]。因此, 采用适当的方法对聚丙烯纤维进行表面处理, 可改变其表面

性质, 提高它对染料的吸附能力, 改善其染色性能。

聚丙烯纤维表面处理可分为物理方法和化学方法两大类。对聚丙烯纤维用等离子体、电晕放电、溶剂浸渍涂层等物理方法进行处理。可消除聚丙烯纤维表面的弱边界层, 赋予其可染基团, 改善其染色性能。例如 Szilvova^[2]等在空气中采用低温等离子体对聚丙烯纤维进行处理, 再用 Ostalan 棕 BL Supra 和 Alizarine Chrome 红 G 染色, 不但可染性高, 而且具有高的耐机械摩擦牢度和水洗牢度。浸渍法是通过浸渍, 使化学试剂渗透到聚丙烯纤维中, 作为染料接收体。用环氧氯丙烷与长碳链脂肪烷基或烯烃基的胺化物反应得到的阳离子季铵盐对聚丙烯纤维进行处理后, 可用活性染料染色, 着色强度有明显提高, 着色量也比未改性聚丙烯纤维大大提高^[3]。

聚丙烯纤维化学改性是通过化学反应, 在聚丙烯大分子主链或侧链上引入可染基团。主要是通过卤化^[4-5](氧化、溴化、碘化)、磺化、氯磺化、硝化、磷化、胺化、磺胺化等, 使聚丙烯获得可染着基团。方柏容等^[6]于酸性条件下在光的作用下用次氯酸钠对聚丙烯纤维进行氯化处理 5~10 分钟, 改善了纤维的染色性, 得到常压下阳离子染料和部分分散染料可染的改性聚丙烯纤维。

表面处理法简单易行,但存在许多缺点,如使纤维物性降低。增加了加工工序,所需时间长,成本提高,污染问题大,且染色牢度不好,所以国内外极少使用这一方法,工业化价值不大。

二、嵌段共聚及接枝聚合

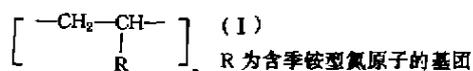
嵌段共聚是将含可染性基团的分子链段交替地嵌入聚丙烯大分子主链中;接枝聚合是将含有可染性基团的分子链段作为支链接在聚丙烯大分子的叔碳原子上。二者都是通过化学反应引入可染性基团。

嵌段共聚聚丙烯制成的纤维易上染,但嵌段共聚物的制备存在很多困难。主要是共聚单体会使齐格勒-纳塔催化剂的催化效率大幅度降低,而且共聚会使聚丙烯的结晶度下降,降低了熔点,对聚丙烯纤维的物性产生不良影响,因此,这种方法难以工业化生产。

采用接枝方法可改善聚丙烯纤维的染色性,所用的单体主要有如下几类:

- (1) 乙烯类单体: 苯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯吡啶;
- (2) 丙烯酸酯类: 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯类;
- (3) 酰胺类化合物;
- (4) 含磺酸基团的乙烯类单体;
- (5) 不饱和的过氧化物。

莫斯科纺织学院曾用 4.5~5% 的高分子季铵盐(结构通式如 I)对聚丙烯进行接枝聚合,经熔融纺丝制取聚丙烯纤维。该纤维具有较好的可染性,可用酸性染料和分散染料染色^[7]。Montcatini 公司曾进行过接枝聚丙烯纤维的试生产。



Mukherjee 等^[8]用甲基丙烯酸对聚丙烯进行接枝,然后用分散染料(分散红 11)染色。结果表明:随着接枝水平的提高,染色速度提高,吸附量增大(如图 1 和图 2 所示)。

Mehta 等^[9]采用 γ -射线辐射诱导接枝聚合法将丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)单体接枝到聚丙烯纤维上,讨论了各种反应参数对接枝效果的影响。并用下述的初步机理解释了结晶紫对接枝聚合物的染色行为(图 3)。

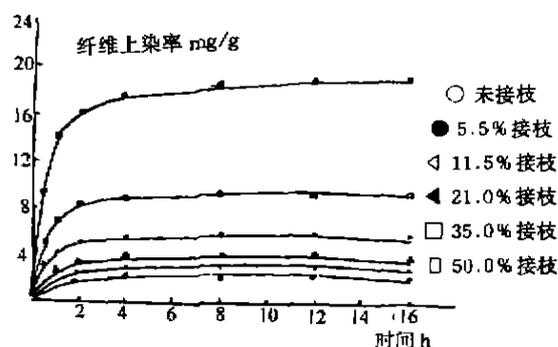


图 1 未接枝和接枝聚丙烯纤维的染色行为

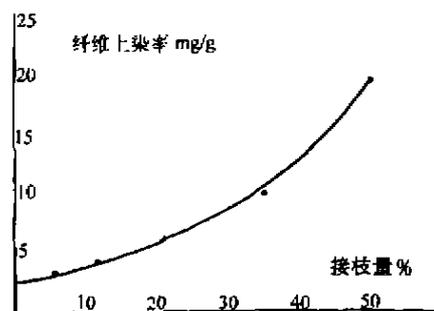
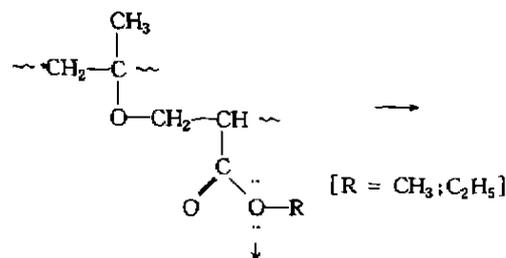


图 2 接枝率对平衡上染率的影响

尽管接枝聚合法比嵌段共聚法具有吸引力,但同样由于存在成本高、对纤维物性有所损伤等缺点,至今未能大规模生产应用。聚合染料(即高分子染料)是接枝聚合改性的一个变种,近年来国内外研究得非常活跃^[10],有希望在聚丙烯纤维的着色中起一定作用。

三、添加剂法

添加剂法是在纺前将低分子添加剂或高聚合物等与聚丙烯树脂物理混合,然后经挤出机熔融纺丝得到可染聚丙烯纤维。从国内外文献可以看出,所添加的添加剂主要有三类:(1)低分子有机物和无机物;(2)金属化合物;(3)高聚合物。低分子无机物对纤维的物性影响较大;低分子有机物可以赋予聚丙烯纤维以染色性,但在织物后处理及使用、洗涤过程中会向外析出,颜色容易脱落,实际使用意义不大。后两种方法被广泛采用。



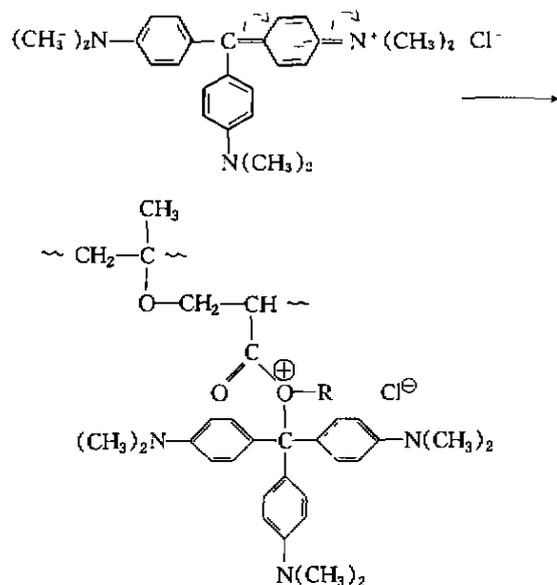
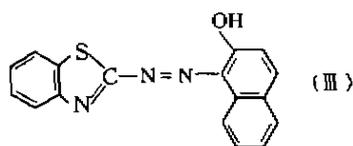


图3 结晶聚丙烯纤维的染色机理

1. 添加金属化合物作为助染剂

该法是将聚丙烯纤维获得可染性最早实现工业化的方法。是将能接收染料的某些金属化合物加入到聚丙烯树脂中，然后经混合、造粒、熔融纺丝生产可染聚丙烯纤维。所添加的金属化合物主要是多价金属盐，最为常用的有铝、镍、锌等的有机盐，如硬脂酸镍、硬脂酸锌等，添加量一般为1~5%。捷克染色工作者用2-氨基苯并噻唑作为重氮组分，2-萘酚为偶合组分制成的单偶氮染料(Ⅲ)染镍改性聚丙烯纤维为蓝色^[12]。



该法有两个较大的缺点，一是染料与聚丙烯纤维内的金属形成金属螯合染料，通常色光较暗，难以得到鲜艳色泽；其次，染料-金属的螯合物一旦形成就无法迁移，因此，难于实现均匀染色。同时，成本高也是限制其广泛应用的因素之一。尽管如此，由于此法制得的纤维可用分散媒介染料或分散染料进行染色，染色速度快，各项色牢度较好，可以满足一般使用要求。因此，美国的 Hercules、Vectra、Phillips、Escon 公司及日本的一些公司仍在进行工业化生产。

2. 高聚物共混

此法是将异相高聚物均匀混合于聚丙烯树脂

中，经挤出纺丝制成可染聚丙烯纤维。制得的聚丙烯纤维由于异相高聚物与聚丙烯之间相容性的差别而使原本紧密的结构变得疏松，从而为染料提供扩散渗透的孔道或吸收染料的可染基团，可用分散染料或酸性染料染色。

此法添加的高聚物主要有两大类：

(1) 聚酯类和聚烯烃类

主要有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯、聚乙烯、聚碳酸酯等。Suminoe 纺织^[12]采用100份PP、15份PET共混熔融纺丝，制成的聚丙烯纤维用 Resolin 蓝于100℃染25分钟，各项牢度良好。三菱石油化学公司^[14]将PP和20%的丙烯共聚物混合熔融纺丝，制成物用3%（对纤维重）的 Xylene 坚牢红P于90℃染1小时，得色量、耐晒、水洗牢度、干洗牢度均为5级，而与此相比，未改性聚丙烯纤维则均为1级。北京服装学院^[15]用PS、EVA、PET等分别与PP共混制成分散染料可染聚丙烯纤维。山东合纤所、吉林化纤所、岳阳石油化纤总厂研究院等也都开发出了这类可染聚丙烯纤维。

(2) 含氮聚合物

主要有聚酰胺类(PA6、PA66等)、聚乙烯吡啶、乙烯吡啶-苯乙烯共聚物等。大和纺织添加PA6得到性能优良的聚丙烯纤维^[16]。美国橡胶公司等研制的分散染料可染聚丙烯纤维达到了半工业化生产规模。日本旭化成公司也开发了性能优异的分散染料可染聚丙烯纤维。中科院化学所用PA6、PA66、PA1010等与聚丙烯共混，也制出了分散染料可染聚丙烯纤维。

共混法制得的可染聚丙烯纤维可以用已有的普通染料进行染色，色谱齐全，色牢度也比较令人满意，因此，国外多家公司生产这类可染聚丙烯纤维，我国也达到半工业化生产规模。但由于两相混溶性差，对聚丙烯纤维的物性影响较大。添加量大时，纺丝困难，甚至无法正常生产。为了克服这个缺点，高桥哲也^[17]等采用第三组分，即采用相溶剂的方法，用马来酸酐改性聚丙烯（马来酸酐含量为0.3wt%）作为PP/PA的相溶剂，得到机械性能优良、加工性能良好的酸性染料可染的改性聚丙烯纤维。杨庆等^[18]采用5%的与聚丙烯树脂相容性好的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)熔融纺丝

后,再经过皂化处理制得阳离子染料染色性能较好的改性聚丙烯纤维,皂化对共混纤维上染率的影响如图 4 所示。

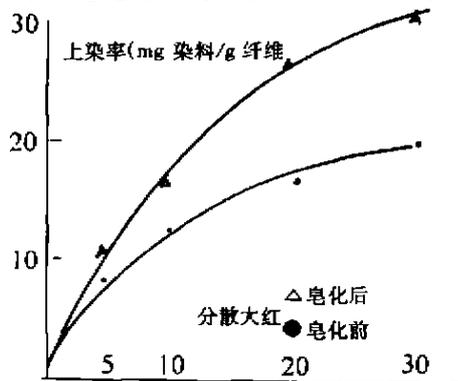


图 4 皂化对纤维分散染料上染率的影响 EVA %

韩国学者制备了如图 5 所示的三种含氮共聚物,研究了添加量为 1.5~3.0% 范围的共混物的染色行为,得到分散及酸性染料可染聚丙烯纤维^[19]。

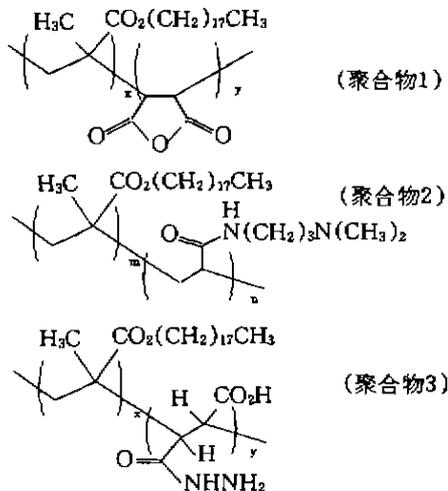


图 5 3 种含氮共聚物的结构

Akramn 等^[20-22]将苯乙烯-马来酸酐共聚物用 3-二甲基氨基丙胺及十八胺进行亚胺化,得到碱性聚合物(图 6 所示)。然后与聚丙烯共混纺丝,得到酸性染料可染聚丙烯纤维。染料分子的扩散系数达 $10^{-11}m^2/s$,染料附着量在碱性共聚物的玻璃化温度以上的 70℃ 时急剧增大。他们还详细研究了染色动力学和热力学参数,并提出了离子交换机理。

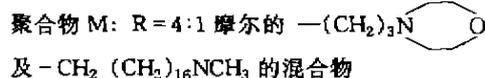
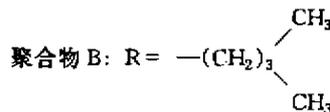
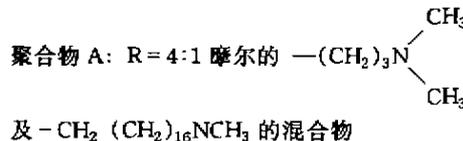
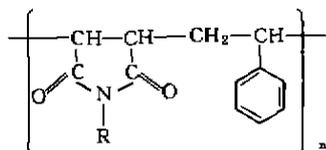


图 6 添加的碱性聚合物的结构

随着科学技术的发展和人民生活水平的不断提高,各领域对聚丙烯纤维的数量和质量的要求将越来越高,聚丙烯纤维不易上染的缺点已成为阻碍其进一步发展、限制其在更多方面应用的主要原因,克服各种染色改性方法的不足将是推动聚丙烯纤维在更高档次上应用的动力。从实际效果、经济效益和环境保护等各方面来分析,今后较长一段时间里色母粒法仍将占据一定地位,聚合物共混法在不断解决物性下降和成本高的缺陷的过程中将逐渐占有越来越大的比例,高分子染料将具有较好的应用前景。与聚丙烯具有良好相容性的聚丙烯纤维专用染料及聚丙烯纤维色母粒专用染料的研究开发将实现产品高档化,具有重大的理论意义和实际应用价值。

参 考 文 献

- Gardner K L, JSDC, 93 (1) 4-7 (1977).
- Szilvova, V. Text Chem, 15 (2) 22-48 (1985).
- WO 9, 007, 026 (1987).
- 日本合成化学 Japan 80-45882 (1980).
- Samanfa A K, Sharma D N. Indian J. Fudre Text, Res., 20 (4), 206-210 (1995).
- 方柏容, 戚慰先, 江建明, 合成纤维工业, (1988) 11 (1), 25-28.
- 李合银, 卢建钦, 合成纤维工业, (1986) (6), 42-48.
- Muknerjee A. K; Gupta, B. D. JSDC, 104 (3), 130-133 (1988).
- Mehta I. K; Misra B. N; Chauhan G. S. J Appl Polymer Sci., 54 (8), 1171-1178 (1994).
- 吴致宁, 赵德丰, 杨锦宗, 化工进展, (1993) (2), 5-13.
- 张淑芬, 崔秀兰, 杨锦宗, 高分子通报, (1996) (1), 8-17.
- Navratilova, H; et al. Czech 154, 976 (1971).
- Suminoe 纺织, JPK94-25, 912 (1994).

(下转第 13 页)