

# 聚丙烯纤维可染改性进展

④

18-22

黄欣 朱美芳 张瑜 陈彦模 (中国纺织大学 上海 200051)

T 342.62

## 摘 要

聚丙烯纤维染色改性作为丙纶改性的热点,受到纤维工作者的广泛重视,尤其对高聚物共混改性丙纶的探索为获得性能优良的可染纤维积累了经验。添加剂性质、共混体系性能、上染机理及纺丝、上染的工艺都对染色效果有不同程度影响。

**关键词:** 聚丙烯纤维 可染 共混 上染机理 改性

## 1 聚丙烯染色改性纤维的发展

聚丙烯纤维因其成本低、性能优良、用途广泛,日益受到人们重视。自六十年代实现工业化后发展迅速。尤其近十年来,随着丙纶细旦化和各种改性技术的发展,其应用领域不断扩大<sup>[1]</sup>。目前,国内外纤维工作者已针对丙纶的增强、阻燃、抗光老化、抗油污、抗静电、抗菌<sup>[2]</sup>、抗起毛起球、染色等进行了许多改性研究,为这一潜力纤维的发展不断注入活力。现在,丙纶不仅广泛应用于室内纺织品(如地毯、蚊帐等)、工作服、土工布、缆绳、渔具、香烟过滤嘴、填料、卫生用品等方面,而且成为新兴的服用纤维,用于制作高档运动衫、时装<sup>[3]</sup>。

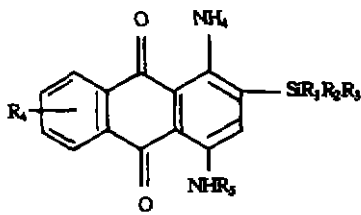


图1 化合物A结构式

式中  $R_1, R_2, R_3$  为(未)取代烷基或芳基,  $R_4$  为 H, OH,  $NH_2$ , 卤素, (未)取代烷基,  $R_5$  同  $R_1$ 。

由于服装和室内用品对纤维手感、织物风格和色彩的特殊要求。研制细旦、超细旦丙纶,并解决其染色问题已成为目前丙纶产

品开发的热点。然而聚丙烯大分子中不含极性基团,加上等规立构使大分子规整度高、纺成纤维结构紧密,难以上色。染整工作者曾为直接上染丙纶做了许多工作。汽巴-嘉基公司<sup>[4]</sup>提出如化合物A结构的一类染料,由取代蒽醌与一种硅烷反应得到。其结构如图1所示。

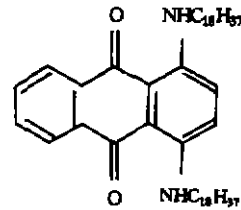


图2 1,4-双十八烷基胺基蒽醌染料

据称,该类染料对未改性和镍改性丙纶染色性较好,染色牢度高。S.J.Managan等人<sup>[4]</sup>根据在分子结构中引入长碳链烷基可以增加染料的烃溶性、有利于染料在聚丙烯纤维上吸附的原理,提出以十八烷基胺和1,4-二羟基蒽醌合成1,4-双十八烷基胺基蒽醌染料,其分子结构如图2所示。该染料对结晶度较低的丙纶上染率较高,可达90%,但对高结晶度的丙纶最高只能达到50%。乔治亚大学的Etter,J.N与合作者<sup>[5]</sup>开发出的一种酸性还原隐色染料可用于丙纶针织物的直接上染,并已开发出一个饱和染料系列。但至今,直接上染丙纶的专用染料品种仍有限,不能满足丙纶产品发展的需要。要解决

丙纶表面可染问题,丙纶专用染料的开发尚待进一步深入。

三十多年来,开发可染丙纶一直是纤维工作者们致力攻关的热点。并用多种方式对丙纶进行了改性。其主要途径可以用下图表示:

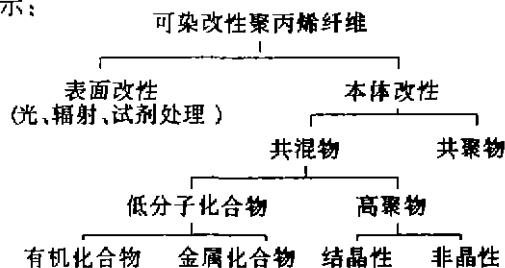


图 3 聚丙烯纤维可染改性方法

表面改性方法基本是通过光、辐射或化学处理,在聚合物表面接以活性基团。常用的有卤化和氯磺化,也有用能部分扩散入纤维并固着于纤维中的多官能团化合物对纤维进行表面处理,使之在上染时与染料分子结合,从而使纤维上染,这类化合物多为有机磷酸或多官能团氨基化合物。由于经济性、环保性和色彩品质的缺陷,这类方法尚无大规模应用的例子<sup>[6]</sup>。

共聚物类丙纶染色改性在八十年代中后期报道较多。通过改性单体与丙烯单体共聚,向聚合物中或引入极性基团,为染料提供染座;或引入能产生空间位阻效应的基团,降低聚丙烯的结构规整度,使纤维结构疏松,为染料进入打开通道。可以采用的单体有杂环乙烯衍生物、乙烯吡啶、乙烯吡咯烷酮及一氧化碳、脂肪酸、丙烯酸、磺酸盐取代物、苯乙烯等。但是,由于等规聚丙烯对聚合催化剂的特殊要求,共聚物单体的加入往往带来催化剂中毒效应,为这一途径的实施带来了阻力<sup>[7]</sup>。目前尚未见此类技术的工业化报道。近年来,随着催化剂工业的发展,在一些体系中解决了聚丙烯聚合催化剂中毒的问题。我们期待着这些进展能为用共聚方法改善丙纶染色性带来推动力。

用低分子化合物作为添加剂进行丙纶染

色改性时,通常用有机小分子或金属化合物作为添加剂。六十年代前期出现了大量专利文献,指出添加金属盐,如丙酸镍、癸酸镍、2-乙基戊酸镍等小分子有机盐的聚丙烯纤维可用特选染料上染。染得的纤维色彩耐日晒牢度好、耐洗牢度好、颜色较广泛<sup>[8]</sup>。当时出现了一些工业化产品,如美国 Hercules Power 公司出品的可染 Herculon、Vectra 公司的 Polyol,日本窒素 Hinory 公司的可染 Chisso 等。但是,由于这些纤维对染色方法要求相当高,固色困难,有难以克服的剥色效应和不易匀染的缺点,给生产带来许多困难。现在市售的可染丙纶多为这类改性产品,用作地毯丝居多,或用于制作仿毛织物的短纤维。

在各种改性方法中,高聚物共混改性方法因其简便有效和不可否认的经济性,成为采用最多的实验方法。

## 2 高聚物共混改性可染丙纶的进展

受到塑料、橡胶工业中广泛采用的高分子合金的启示,共混改性已为人们带来了许多性能优良的纤维品种。在丙纶染色改性研究中同样发挥了积极的作用。一般对这类共混添加剂的要求是:①必须有足够的成键位置或特定的分子结构;②与聚丙烯部分相容;③为热塑性,且热稳定性良好;④添加剂含量在相当范围内时兼顾共混体系的可染性与可纺性;⑤添加剂不易洗出;⑥添加剂无毒;⑦经济合理,易于得到<sup>[9]</sup>。

### 2.1 用共聚物共混改性的可染丙纶

八十年代中期,人们合成了许多与染料具有亲和性的可染共聚物,将之用于与聚丙烯共混纺丝。当均匀分布于纤维中的可染共聚物构成的细微结构上染时,视觉上就象是整根纤维上染了。表 1 中列出了部分被采用的共聚物及适用的染料类型。

以上的成果中,或需专门合成添加剂,或需专门试剂、专门染料上染改性纤维,技术

成本较高,给推广应用带来一定困难。但这些研究为进一步寻找经济合理的新改性剂提供了有益的参考。

表1 丙纶染色改性用共聚物添加剂

共聚物添加剂	适用染料类型	文献
含氮(未)取代丙烯酸酯/乙烯共聚物	酸性染料	[10]
丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物	分散染料	[10]
2-乙烯基吡啶/苯乙烯共聚物	分散染料	[11]
聚乙烯/醋酸乙烯酯共聚物	酸性染料、分散染料	[12]
(未)取代酰胺/己二酰胺共聚物	酸性染料	[13]
脂肪族丙烯酰胺/乙烯共聚物	酸性染料	[14]
聚乙烯/丙烯酸酯共聚物	酸性染料	[15]
环氧乙烷基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物	载体染色	[16]

## 2.2 用成纤聚合物共混改性的可染细旦丙纶

近年来,研究工作者从实用技术的角度,进一步对细旦可染丙纶进行了深入的研究,致力于找到一个可纺性良好、上染容易、色谱广泛、色牢度高、经济合理的改性丙纶品种。在改善其可染性的同时,最小限度地牺牲丙烯纤维原有的良好机械性能,并力求实现细旦化。

八十年代中期,斯洛伐克的纤维工作者<sup>[17]</sup>就提出用改性聚氨基三唑作为改性剂添加到聚丙烯中,与聚丙烯共混纺丝,所得纤维机械性能损失不大,而染色性改善。高压聚乙烯共聚物也被住友公司的研究者<sup>[18]</sup>用作染色改性添加剂,研究者采用了甲基丙烯酸酯类相容剂,以减少纤维机械性能的损失。李合银等<sup>[19]</sup>在对PET共混改性可染丙纶的摸索中,发现只有在适当比例,即8~16%时,添加剂分散效果较好。对所得纤维进行的分散染料常压沸染实验证实纤维可染成中色,加压可染成深色。单丝纤度为3.6dtex。

在碱性含氮添加剂的启发下,PA6共混改性酸性可染丙纶研究也一度成为热点。PP/PA6体系BCF的试制表明,PP与PA6不相容。用不同比例(PP占60~85%)的共混体系在260℃下纺丝,并于265℃下拉伸三倍得到的纤维用多分散Ostacet染料在0.5、1、2、3、4、5%浓度下染色60分钟,控制浴温

100℃、pH~5,上染深度可满足工业需要,色牢度优于用碱性含氮物质改性的纤维<sup>[19]</sup>,此外,PP/PBT共混改性的报道也表明共混纤维上染性能可以得到改善。

## 3 聚合物共混改性可染丙纶的上染机理

不同的改性体系上染机理各有不同。但只有符合纤维上染的一般要求才能获得满意的染色效果。首先,要求染料易于扩散到纤维表面,并吸附于之;其次,染料能够渗透到纤维中去;再次,纤维内部有适当染座,使纤维上染并获得良好的染色牢度<sup>[20]</sup>。

未改性的丙纶是聚烯烃类聚合物,只能被亲油性的染料渗透,而欲使亲油性较小的一般染料也能扩散到纤维中去,就必须改变聚丙烯的碳氢结构,或在纤维内部形成一些具有高界面能的亚微观不连续点。

带有碱性基团的共混物改性剂一般有两类。一类是脂肪族聚酰胺或聚亚酰胺化合物;另一类是氮原子连接在杂环单元中的共聚物,如聚乙烯吡啶等类似的共聚物。一般认为这两类添加剂都为纤维添加了染座。并且不相容改性剂的加入必然导致纤维内部存在大量相界面,为染料进入提供了通道、为染料上染提供了吸附面及成键点,使纤维可采用酸性染料上染。然而也有研究者认为,在聚酰胺共混改性丙纶中,PA6的叔氨基在相间已键接,因而不能用酸性染料,而宜用分散染料上染<sup>[19]</sup>。

李合银等<sup>[18]</sup>认为PP/PET共混体系属于基体-微纤型两相结构。微量聚酯以无定型状态精细均匀地分散在聚丙烯之中。由于聚丙烯和聚酯热性能、界面性能的差异,共混纤维内部两相之间存在大量相界面,界面间存在大量微型纹孔隙。这种孔隙作为染料扩散渗透的孔道,使染料极容易从纤维表面扩散到纤维内部。借助于范德华力、聚酯中酯基的极性力、苯环 $\pi$ 电子共轭作用,将染料吸

附固着,达到上染目的。该工作将易染丙纶与常压沸染涤纶做比较。从前者上染性能更优说明其染色性并非仅由 PET 提供。因而指出染料从纤维外表面扩散到内表面,即进入分散相的原纤中去,可能通过下述一种或两种机理完成:(1) 纤维表面的染料分子,通过聚丙烯无定形区或纤维表面的亚微观孔隙扩散,逐渐浓集在表面上或原纤体内形成固相溶液。(2) 染料分子的扩散按毛细管导入机理进行,即原纤的尾端位于纤维表面而起到毛细管导入作用。染料沿添加剂的原纤渗透到纤维体内,此时聚丙烯基质的作用可忽略不计<sup>[21]</sup>。测试表明,可染丙纶的相同孔隙率占总体积的 1.4% 左右,因而 PET 的加入使纤维结构松散了<sup>[18]</sup>。

## 4 共混染色改性丙纶的影响因素

### 4.1 添加剂与聚丙烯相容性差异的影响

添加剂与聚丙烯相容性的差异直接影响体系的流变行为和纤维的形态结构。从而决定了体系的可纺性与上染机理。

一般的聚合物添加剂与聚丙烯都是热力学上不相容的。然而,由于共混挤出过程中螺杆的剪切、搅拌、均化,添加剂一般能够分散在聚丙烯本体中。如 PP/PET 体系中,有研究认为,PET 相以微纤状分布于 PP 基体中,形成基体-微纤两相结构,微量聚酯以无定形态精细均匀地分散在聚丙烯中<sup>[18]</sup>,也有报道<sup>[9]</sup>认为添加剂在纤维中的形态是介于网络-基体型和粒子-基质型之间的过渡态,表明聚合物与 PP 为部分相容体系。

总之,无论是结晶性还是非晶性添加剂的加入,目的都在于打松聚丙烯纤维紧密的结晶结构,为染料的进入、吸附创造条件。因此添加剂分散相均匀精细,染色效果就较好,上染率高,色差少;分散相粗糙,会产生严重色花,条干不匀。同时,为了改善体系相容性,人们已开始研究反应型增容剂(一般是丙

烯酸、甲基丙烯酸类、马来酸酐接枝 PP,或共聚型增容剂)。并通过反应挤出技术,将增容剂、聚丙烯和改性剂一起由单螺杆或双螺杆挤出成纤。这类相容剂的采用维护了纤维的机械性能,但其对纤维上染能力的影响尚待研究。此类改性体系的实验室成果已有报道,但更常见于塑料工业。

### 4.2 添加剂含量与上色量

由于添加剂为可染组份或有利于构成可染结构,在一定范围内,添加剂用量大、分散好,上色量越高。如在 PP/PET 体系的研究中,分别用 PET 含量为 6%、8%、10%、12%、18%、20% 的共混体系纺得的纤维及织物经分散蓝 2BLN、分散红 3B 等染料上色,发现在一定上染条件下,上色率随 PET 含量增加至 12% 时,发展趋于平缓,因而认为 12% 为最佳添加量<sup>[18]</sup>。表 2 给出了 PP/PA6 改性体系中,PA6 含量对上染率的影响<sup>[19]</sup>。

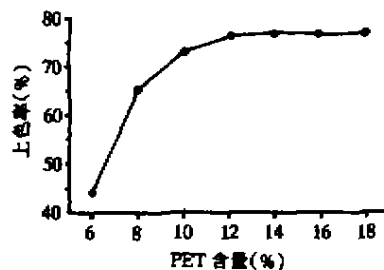


图 4 PET 添加量与改性纤维上色率关系

表 2 PP/PA6 体系在 Ostacet Yellow E-1.5R 染料中的上染率

染料浓度 (%)	PA6 在 PP/PA6 体系中的含量 (%)		
	15	20	25
0.5	94	96	95
1	93	94	94
2	73	83	92
3	58	58	60
4	49	44	49
5	39	42	47

### 4.3 添加剂流动性能的影响

在共混改性纤维可纺性的研究中,一些研究者发现体系组分粘度比与可纺性有明显的依赖关系。有研究指出,只有使 PP 原料在其成纤温度下的粘度与 PET 成纤粘度相

近,即 $\eta_{PET}/\eta_{PP}$ 小于等于1时,纤维的质量指标和染色性能才稳定<sup>[18]</sup>。也有研究指出,在PP/PA6 熔融共混体系中, $\eta_{PP}/\eta_{PA6}$ 小于等于1时,聚丙烯相结晶取向,比纯PP在相同条件下的结晶取向明显得多。可见,体系的粘度比是衡量体系流动性能的一个有效参数。由于不同聚合物流动性能对温度、剪切力的依赖关系不同,亦即粘流活化能不同,给选择适当的温度、剪切速率等纺丝工艺参数带来了一定困难<sup>[21]</sup>。

#### 4.4 热处理条件对纤维结构的影响

热处理可促进PP及结晶性聚合物添加剂的结晶,还能使非晶区解取向,影响纤维力学性能和染色性能。因此要掌握适当的热处理条件,如温度、时间、张力等,严格控制纤维的结晶度和取向度,以提高织物的染色性能。

#### 4.5 染色温度和染色时间的影响

提高染色温度和延长染色时间都能提高上色率,两者相比,提高温度远较延长时间效果显著。

#### 4.6 染浴酸度 pH 值的影响

在高温下,由于酸度控制不当会引起相当一部分染料发生化学变化而遭破坏,从而导致上色率下降及变色。酸度对上染率也有影响。有研究者还指出,某些改性剂在高温酸性条件下容易被洗出。因此对于不同的染料,要选择适宜的酸碱度。

## 5 结论

聚丙烯纤维的改性为其发展开辟了广泛的应用领域。细旦丙纶作为一种新兴的纺织

纤维,已经给人们带来了柔软、滑爽、挺刮、丰满的高品质织物,并具有不起皱、夏着不闷、不粘身,冬着保暖不冷湿的优异特性。可染细旦丙纶将在这些特点之外,为织物带来更加绚丽多姿的动人色彩。不仅填补国内纤维生产品种空缺,而且为人们带来一个优良的服用纤维品种。

### 参 考 文 献

- [1] Ford J. Text Magazine. 1995, (3):11~15
- [2] 江建明等.合成纤维. 1997, 4:1~8
- [3] Paul R. et al. Synthetic Fiber. 1997, (1/3):27~33
- [4] Mangan S J. Int Conf Exhib, AATCC, 1989, 36~39
- [5] Ethers J N et al. Am Dyestuff Repr. 1997, 86(3):15~18
- [6] 董纪震等.合成纤维生产工艺学.纺织工业出版社
- [7] 方柏容等.华东纺织工学院学报(英文版). 1985, (2) 1~9
- [8] USP. 3410799
- [9] Jin Akman et al. JAPS. 1996, 62:235~245
- [10] Mansek Z et al. Acta Polymerica. 1989, 40(10):672~677
- [11] Dayioglu H. JAPS. 1992, 46(9):1539~1545
- [12] 杨庆.中国纺织大学学报. 1992, 18(4):37~43
- [13] 郭静等.合成纤维工业. 1994, 17(5):12~15
- [14] DuPont. EP. 0468519
- [15] 奎素. EP. 0309253
- [16] 住友 USP. 4411666
- [17] Borsig E et al. Chemické Vlakna. 1985, 35(4):246~254
- [18] 李合银等.合成纤维. 1985, (3):9~13
- [19] Stefanik P et al. Chemiefasern/Textilindustrie. 1991, 41/93(10):E145~146
- [20] 王菊生主编.染整工艺原理.纺织工业出版社
- [21] 吴培熙等.聚合物共混改性.中国轻工业出版社

## TRENDS IN DYEABLE MODIFICATION OF POLYPROPYLENE FIBRES

Huang Xin Zhu Meifang Zhang Yu Chen Yanmo  
(China Textile University, Shanghai China)

### Abstract

The dyeable modification is one of the most attractive points in polypropylene fibres' development. Different methods have been used to attain this aim. Polymer blends were given special attention for its extraordinary superiority. The improving comprehension of the related aspects will help the research workers in this field to get more achievements.