

丙纶  
可染性



添加剂

TS193.845

TQ342.62

## 聚丙烯纤维可染性的突破(一)

在过去的10年中,聚丙烯纤维是最为成功的合成纺织材料。在欧洲,聚丙烯纤维和长丝纱线的产量在最近7年之中增长了80%,这与其他合成纤维呈停滞甚至下降趋势截然相反。聚丙烯纤维产量增长之大与其特有的优点有关——易加工、低密度、低吸水性、耐化学稳定性和抗静电性、易得性及其价格。

聚丙烯(PP)纤维的最大缺陷是染色问题,该纤维的高疏水性使其对染料或其他化学品几乎无亲和性,因此,不能采用传统的染色或印花方法。一个用途广泛而大受欢迎的纺织材料,由于其着色不得不在纤维生产阶段中进行,这在当前要求染色高度灵活的背景下,几乎无优势而言。

纤维着色是指纤维在喷丝工艺中在PP热熔原液中加入适当的有机或无机染料(也称纺前染色、纺丝原液染色或本体染色)。该方法不失为一种比较简单且价廉的生产方法,其纤维通常具有优良的色牢度性能。

然而,在喷丝过程中,这种着色方法也存在一些严重的缺点。由于更换颜色耗时耗料,因此,只有大量生产同一颜色纤维时才经济合算,致使生产某一纱线和纤维时,颜色的数量常常受到限制,因而也就限制了创作设计的灵活性和可行性。另外,其不足之处还有:庞大的贮存染料设备;由于着色是在最初的生产工艺中进行,很难做到最终产品的快速响应;无法在PP纤维织物上印花。

基于上述原因,PP纤维织物主要限于无色或本体染色的应用——地毯和工业用途,而在对着色要求高度灵活的服装面料上的应用,仅属罕见。

聚酰胺(PA)和聚酯(PES)与PP纤维恰恰相反,它们可容易地进行小批量染色和印花,并已在服装和家用装饰布上获得广泛应用。就地毯而言,可染性和可印性也很重要,聚酰胺由于在其最后生产阶段可进行染色和印花,因此在地毯行业保持有相当大的市场份额。

生产商在PP纤维问世不久就意识到该纤维因其不可染性所受到的限制,并为此进行可染性和可印性多方面的研究探索,但大多数未获得商业成功。

首先是在染料方面的探索,开发专用于聚丙烯的染料。聚丙烯纤维由于其强疏水性,普通染料甚至分散染料对聚合物几乎无直接性,因此染料的提升力、固色

率非常低。为提高染料直接性,可在染料的发色基团上引入长脂肪侧链。该方法虽可提高染料固色率,但其价格昂贵,且可染性仍有限,因此并不成功。

探索之二是直接在纤维表面进行局部化学反应,引入离子基团,通过氧化或是通过能接受染料的单体接枝,在纤维表面产生离子性基团。然而该技术不但代价昂贵,而且能获得的表面可染性(环染)有限,且牢度性能差,尤其是摩擦牢度差。

为避免产生环染问题,人们又尝试直接在聚合物结构内引入离子性基团。但由于酸性基团对催化剂有抑制作用,因此,聚丙烯与酸性单体的共聚往往不成功。另一种可行性是在聚丙烯聚合之后喷丝之前,在聚合物分子链上进行单体接枝。在以往基于接枝的各种探索未获商业成功之时,近期又开始对这一接枝方法的研究。

第四条途径是在聚合物中混入能与染料反应的添加剂,以在PP母体中引进染座。根据这一原理对大量配方进行试验,大多数的试验是混入极性聚合物,在PP母体中含有酸性或碱性基团,可获得对阳离子染料或酸性染料的可染性。一些被推荐使用的聚合物添加剂有:聚乙烯吡啶、磺化酰胺共聚物、叔胺聚合物。

迄今为止,这些方法还未获工业应用。这些方法相互之间缺乏兼容性,导致在喷丝时的加工问题或纤维的机械性能低劣。

在PP母体中,不但可以加入聚合物,也可以加入低分子量的化合物,即称之为“Ni-改性PP”。该方法是在聚合物熔融液中加入有机物Ni(镍)的络合物,而特制的染料可以泳移进入聚合物体内,与添加剂Ni形成螯合物后而固色。

这种方法是目前仅有的一种具有重大工业应用的方法,但它仍存在种种不足,诸如喷丝问题,染料的限制,浅色难染,深色或明亮色难获,无法修色,重现性及匀染性差等。此外,由于生态的原因,大量Ni添加剂不再为人们接受使用。

Ni-改性PP主要用于间隔染色地毯纱线的生产。在此生产中,对色彩重现性及均匀性要求不高,但也由于生态的原因,已很少看到这一产品新的发展。

比利时纺织工业研究中心CENTEXBEL,致力于在聚丙烯母体中加入添加剂,且能被生态接受的可染性技术的开发。由于可继续沿用过去的PP商品,因此,该研究为化纤生产厂提供了最大的便利。因生态之故,重金属被排斥弃用。

此研究中心专攻聚合物添加剂,以期在PP母体中引进染座。与大多数以往的添加剂不同,高含量离子性

基团的聚合物因与疏水性 PP 的相容性太低,而不予选择,而缺少了离子性基团的 PP,就不能使用酸性或阳离子染料染色。

根据这一出发点,试验了大量聚合物添加剂。事实上,所要求的这些性能是相互矛盾的。一方面,为与 PP 基质有良好相容性,聚合物添加剂必须也呈疏水性;而另一方面,添加剂又必须具有足够的极性,以与染料相互作用,为寻求两者之间的平衡,需要有一个特殊的共聚物添加剂。为此,对聚合物添加剂,不仅是单一组分的,尤其是复合组分进行试验,以取得相容性和可染性的协同效果。

聚合物添加剂之间的相容性,系通过分析在 PP 基质中聚合物分散的细度而加以评定。添加剂分布越细,加工性能越好,对纤维机械性能的影响越小。

用一初步筛选的分散染料及标准浸染工艺对可染性能进行评定。随所选择的添加剂及添加剂浓度而变的得色量,为评定染座的有效性提供了充分的依据,随固色温度而变的染色试验,表示出染料在聚合物基质结构中泳移的可能性。

一旦确定了合适的聚合物添加剂,就开始对工艺尤其是染料进一步优化,而最终产品的牢度性能最受关注。大多数的分散染料,当用于可染聚丙烯染色时,其耐光牢度往往不好,甚至在 PES 上有良好耐光牢度的染料,它们在可染 PP 上的耐光牢度有时也不好。这表明,染料分子与基质之间的相互作用对耐光牢度性能影响很大。由于染料的性能与聚合物的基质体感相关,染料在某一合成纤维上的性能并不能推断到其他纤维上,因此,用于可染性 PP 的各个染料在使用之前必须经过试验。

摩擦牢度也非常重要。由于可染性添加剂仅占很少比例,因而限制了染料的吸收,该比例随各个染料分子的不同而不同。如果其比例超过了饱和值,那末由于染料分子驻留在纤维表面,而使得色量降低,摩擦牢度性能也随之下降。

在确定合适的分散染料之后,对平纹织物和地毯的专门染色工艺,如浸染、连续染色及印花进行了实验室规模的试验,进而扩展到工业性的开发。其中,染色工艺中的固色温度,特别是固色时间对该工艺获得工业应用非常重要。

根据对几种类型聚合物的试验,作出可染性 PP 纤维染色方法的最终选择。该获专利并正在研究中的方法含有几种特殊的共聚物,它们具有双重的性能,在 PP 母体中引入染座,并具有对聚合物混合组分之间的相容性及对染色性能(得色量和染料上染速率)两者的协

同效果。

以 PP 和添加剂的流变性能,对该方法的加工性能进行研究。结果显示:熔体流动指数(MFI)在 12~35 之间的 PP 产品,添加剂的某些流变性并不影响加工性能和染色性能。对于采用不同的喷丝设备,生产各种纤维及长丝纱线而言,采用一种流变性的添加剂就已足够。目前所采用的方法已由比利时 Elf-Atochem 公司以“Chromatex”注册。

在大多数的应用中,建议加入重量为 8% 的添加剂,就能获得足够的染料亲和力及染色深度。根据各种应用的不同要求,减少或增加添加剂的比例,以提高或降低染料的吸收。本文中所有结果,添加剂的浓度均为 8%,改变添加剂浓度不但会影响染料上染率,而且可能会影响到其他的性能,如色牢度。

喷丝试验最初在 CENTEXBEL 的 Thermoalfa 喷丝线上中试。该喷丝线可生产规格为 900~2400 dtex/120 膨化变形长丝 BCF(地毯纱)及规格为 150~600 dtex/72 长丝 CF 纱。在试验时,使用 MFI 为 12~35 之间的标准 PP 原料。

由于中试生产线上未配置计量加料设施,因此,在用可染性方法的喷丝试验中,使用混合物或者干燥的混合物。

通过喷丝试验,可以断定,添加可染性添加剂不会影响聚丙烯的加工效果,因而普通的聚丙烯生产可以采用相同的生产工艺。同时,人们还注意到,添加剂甚至可以用作为一种挤压喷丝加工时的助剂,降低高速剪切下的聚合物熔体的粘度,从而使喷丝容易,并可喷出更细的长丝。结果还显示,使用添加剂,使超细纤维(<1 dtex/fil.)的喷丝生产成为可能,并表明 PP 与所用可染性添加剂之间有相容性,而机械性能——强度和延伸性几乎无变化。

在工业喷丝工艺中,用不同喷丝设备生产的 CF(连续长丝)纱、BCF(膨化长丝)纱和短纤维,可获得相似的结果。

加工助剂、功能性添加剂(稳定剂)及纺丝油剂可以用作为基本的工艺。根据进一步的加工及所要进行的染色工艺进行纺丝油剂的选择,应避免选用水洗不能去除的纺丝油剂,并必须对染色工艺及牢度性能加以检验。

大多数情况,加有可染性添加剂无需改变喷丝工艺,含否添加剂的产品,其机械性能(强力、伸长、E-模量)没有或仅有微小的差异,与纯的材料相比,添加剂对 UV 稳定性有一定的效果。

(未完待续)