

未改性丙纶纤维染色的新发展*

刘毅 张淑芬 杨锦宗 何亮

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要: 综述了染料与染色化学家致力于未改性丙纶纤维染色所进行的研究工作, 介绍了传统染料染丙纶的研究, 专用染料的分子设计合成和染色工艺的研究, 指出专用染料的设计合成与新型染色工艺的结合将是未改性丙纶纤维染色技术发展的方向。有23篇参考文献。

关键词: 未改性丙纶纤维; 染料; 染色技术; 分子设计合成

中图分类号: TQ617 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1179(2004)03-0125-3

丙纶, 聚丙烯纤维, 自50年代问世以来曾迅猛发展, 但其难以染色的性能限制了它的应用。细旦丙纶纤维的问世使其具备了良好的服用性, 因而使它再次迅速发展, 至21世纪初, 其产量已占世界合成纤维产量的15%, 与涤纶、锦纶和腈纶一起成为当代世界四大合成纤维^[1]。丙纶纤维能有今日这种地位, 除了它原材料价格低廉外, 还有一般纤维难以比拟的优越性能。它具有蓬松性、良好的抗污性、耐磨性和回弹性以及低静电聚集性等优点, 可以用于制作地毯和装饰织物; 重量轻、隔热性好、耐洗不起毡, 适用于制作毯子和悬挂织物; 具有高强度、高韧性、良好的耐化学性, 又使其工业应用领域宽广; 在服用领域, 因其良好的耐磨性、尺寸稳定性、低回潮率、易于干燥和质轻, 以及良好的导湿芯吸效应等特性, 已被用于制作内衣、运动服、劳动服、睡衣、外套等服装的面料。而丙纶所具有的高耐化学性和易洗性, 尤为适合做化学工业用的防护服。此外, 丙纶还具有良好的吸收能量的性能, 可用作军用反冲击护身铠甲, 并被美国军方广泛使用。同时上述优点又赋予了丙纶难以染色的特性, 限制了它的进一步发展。

印染工作者致力于解决丙纶染色的问题。1983年, Shan和Jain试图将丙纶纤维改性, 经过氯化、溴化后用阳离子法染色; 另外, 有人将与丙烯酸系列衍生物辐射共聚, 后用碱性、酸性、分散和其它反应性染料染色; 最近, Akman在聚丙烯纺丝过程中加入极性添加剂, 制成了酸性可染纤维; Seves和Akman还尝试用未全氢化环戊二烯或羊毛与丙纶纤维混纺, 并研究了相关性能, 他们的研究成果能在一定程度上增加丙纶纤维的可染性。然而, 经过以上处理的纤维, 对光敏感、机械性能有所降低, 更增加了加工成本, 不适用于大规模商业化应用。所以人们已将注意力逐步转到未改性丙纶纤维的染色上面来。

针对未改性丙纶纤维的着色问题, 主要从三方面进行研究: (1)传统染料染色方法; (2)专用染料的分子设计合成; (3)开发特殊的染色工艺。

1 传统染料染色方法

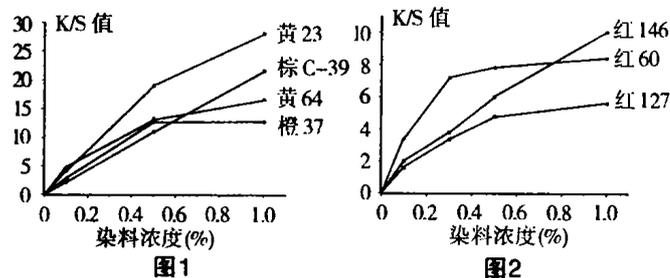
在50年代后期和60年代初期, 人们试图用现有的染

料对丙纶纤维进行染色^[2-3], 并相应进行了工艺改进, 其中包括: (1)还原染料染色, 一般采用隐色体染色法, 由于还原染料比普通分散染料分子量大, 所获得的色谱有限, 色泽不深, 且重现性差, 各项牢度亦不令人满意; (2)冰染染料染色, 先制备吸附色酚的被染物, 随后进行重氮化以得色, 但耐光牢度差; (3)硫化染料染色, 丙纶纤维先经隐色体上染, 然后氧化发色。由于硫化染料仅在纤维表面产生相当程度的深色, 并未进入纤维内部, 因此, 摩擦牢度差, 色谱范围和耐光牢度亦不能适应多方面的需求; (4)溶剂染料染色, 油性染料很难制成稳定的形式, 其染色虽然有比较全的色谱, 色泽也较深, 但干洗牢度非常差, 大多数情况耐光牢度和耐升华牢度也很差; (5)分散染料染色, 在中性或微酸性的水溶液中上染丙纶纤维。仅有一些精选的分散染料能够上染。一般来说, 色谱较窄, 色泽较浅, 存放时染料分子会向表面迁移。分散染料的晶型也对丙纶纤维的染色性能有影响^[4], 同一种染料经转晶得到稳定的晶型, 其熔点得到较大的提高, 加工后的粒度更细、更均匀, 能显著提高染料后加工性能。

据报道, 用KromaLon技术制得用分散染料染色的增强丙纶具有良好的匀染性和色牢度。David R.Kelly^[5]报道, 应用两种不同结构的同色分散染料, 采用先后染色, 应用二甘醇、N-辛基-2-吡咯烷酮等作促染剂, 甲酸、乙酸作pH调节剂, 瓜尔胶作增稠剂, 配成印花浆, 短时间高温149℃~155℃干固色, 能够染得深色, 并且摩擦牢度较好。

Geoffrey E.Boyes等人^[6]研究应用分散染料复配后染丙纶纤维, 摩擦牢度能达到4~5级, 取得了较好的结果。具体方法为: 选择比较合适的分散染料品种, 针对黄色选用C.I.分散黄23、C.I.分散棕C-39、C.I.分散黄64、C.I.分散橙37复配, 各只染料应用不同浓度分别上染丙纶纤维, 所染布样测试摩擦牢度, 取摩擦牢度达到4~5级的染料浓度作为基准100%浓度, 取大于75%的染料浓度复配, 因为不同的染料结构不同, 染色的作用位置、染色深度不同, 起到了互补的作用, 所以染色后的摩擦牢度能达到4~5, 更为方便的是, 复配后的三原色还能进一步复配成其它颜色, 用途更广泛, 并且染色过程为常压, 避免了应用高压

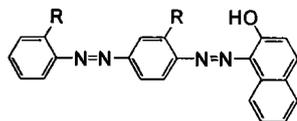
设备。图 1、2 给出了红色、黄色染料相应浓度下的 K/S 值。



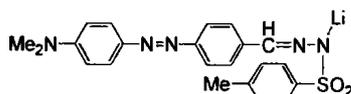
2 专用染料的分子设计合成

尽管染料与染色化学工作者进行了大量的传统染料在丙纶纤维上的染色方法试验,其中也有个别染料具有一定的染色性能,但终因染料色谱不全,各项染色牢度和耐迁移性不理想等因素而使其无法工业化应用。为此,国内外染料化学工作者根据丙纶纤维分子结构特点,进行了大量专用染料分子结构的设计合成。

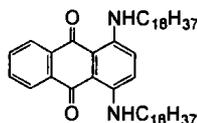
日本化药公司用如下结构的双偶氮染料染丙纶纤维为红色,具有卓越的耐晒、耐洗和耐摩牢度,并指出 R 为乙基时在这些方面和干洗牢度都比 R 为甲基优越。



朝鲜学者将对氨基苯甲醛重氮化,与 N,N-二甲基苯胺偶合,用对甲苯磺酰肼处理,然后用 LiBu 处理得到丙纶纤维用活性染料(式 II),染丙纶纤维呈坚牢红光橙色。



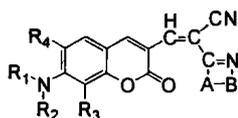
Susan J M 等^[7]用 1,4-双十八烷基氨基蒽醌染料染丙纶纤维为艳蓝色。



张淑芬、杨锦宗等^[8-14]合成了一系列丙纶纤维用染料并进行了相应的染色研究,染色性能见表 1。

由于这类染料在分子中引入了长碳链烷基等,增加了染料的油性,与丙纶纤维的亲合力增强,因而可以上染未改性丙纶纤维。

德国人 Horst Harnisch 等^[15]合成了一系列氧杂萘结构的含羟基染料,染丙纶纤维得到艳红色。



- A=O, S, N-芳基, N-芳烷基
- B=似芳香杂环
- R1=烷基, 环烷基, 芳烷基, 芳基
- R2=烷基, 环烷基, 芳烷基
- R3=H, Cl, CH3
- R4=H, Cl, CH3

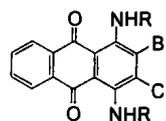
表 1 含长链烷基结构的丙纶专用染料染色性能

染料结构	R	λ_{max} (nm)	上染率(%)	日晒牢度
	C ₄ H ₉ ~C ₁₈ H ₃₇	504.4~505.6	42.1~76.6	4~6级
	C ₄ H ₉ ~C ₁₈ H ₃₇	649.2~649.6	51.2~71.5	5~6级
	C ₈ H ₁₇ ~C ₁₈ H ₃₇	594.6~597.6	68.0~72.0	5~6级
	C ₈ H ₁₇ ~C ₁₆ H ₃₃	589.4~628.8	65.0~72.0	5~6级
	H, C ₄ H ₉	514.3~516.0	20.7~51.0	6级*
	C ₄ H ₉ ~C ₁₈ H ₃₇	430.2~430.6	52.1~60.5	5级*
	C ₄ H ₉ ~C ₁₈ H ₃₇	480.2~481.0	51.1~57.9	3~4级
	C ₄ H ₉ ~C ₁₈ H ₃₇	513.6~516.8	37.6~44.7	3~6级

(*: 同一母体结构,不同碳链长度的染料染色纤维日晒牢度相同)

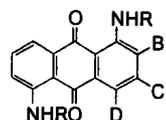
Frank Galogero^[16]合成了一系列新型蒽醌类染料品种,将之溶于邻氯甲苯,并与水形成乳状液,然后染色。干摩擦、湿摩擦、耐晒牢度都能达到 4~5 级,效果很好。

系列一



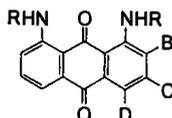
- B=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- C=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- R=-C₄H₉, -C₁₈H₃₇

系列二



- B=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- C=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- D=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- R=-C₄H₉, -C₁₈H₃₇

系列三

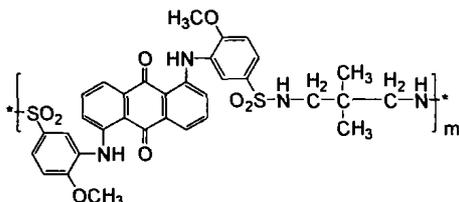


- B=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- C=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- D=-H, -OH, -NH₂, 卤素, -NO₂, -SO₃⁺M, -NHR
- R=-C₄H₉, -C₁₈H₃₇

系列四



Max Allen Weaver^[17]报道,用双磺酰氯和二胺聚合,得到的高聚物与聚丙烯共混挤出,得到的纤维耐升华、耐萃取。



Zhengguo liu等也有类似报道^[18]。

从上面可以看出,基于蒽醌母体开发的丙纶染料品种很多,染料分子结构中引入长碳链烷基是一个很明显的发展趋势并具有较好的染色性能。

3 特殊的染色工艺—超临界二氧化碳染色

在20世纪90年代,德国科学家率先研究超临界二氧化碳染色工艺,并且成功地在超临界二氧化碳中对聚酯等合成纤维进行了染色^[19]。超临界流体的粘度与气体的粘度相近,它的扩散系数也比传统的液体溶剂大一个数量级,其优良的传质性能大大缩短了染色时间、提高了织物颜色的均匀性。在1998年,Bach等人宣布用蒽系分散偶氮染料在超临界二氧化碳中染得比其它分散染料更深的颜色^[20,21]并进行了一些理论探索,研究了染料的结构在染色过程中对染色性能和各项牢度的影响及二氧化碳染色对纤维热力学性能的影响。

Cho Sung Mi等人^[22]用蒽醌系分散染料染丙纶纤维,确定了超临界二氧化碳的压力和温度对最后染色结果的影响。台湾学者S.K.Liao^[23]应用C.I.分散红60、C.I.分散橙76,进一步比较了在超临界二氧化碳中与在水溶液中分散染料染色的差别,确认超临界条件下,分散染料能够进入到丙纶纤维的内部。

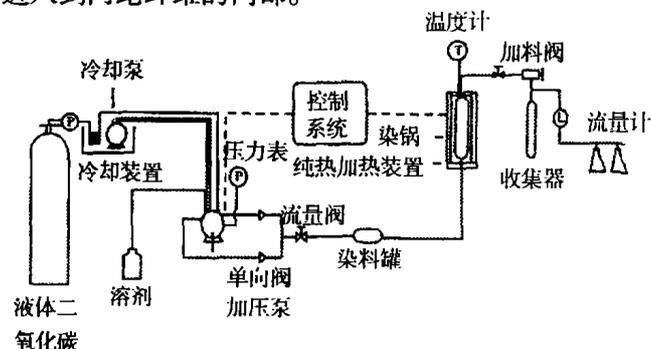
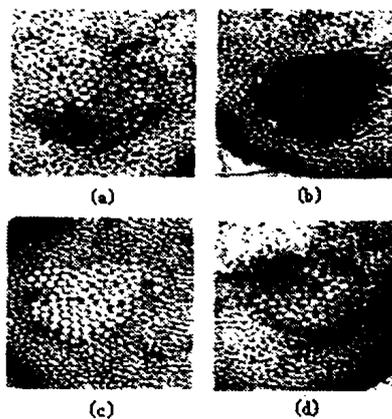


图3 染色装置示意图



(a)C.I.分散红60在水相中的染色结果;
 (b)C.I.分散红60在二氧化碳相中的染色结果;
 (c)C.I.分散橙76在水相中的染色结果;
 (d)C.I.分散橙76在二氧化碳相中的染色结果

图4 光学显微镜分析聚丙烯纤维染色后的横截面

染料在超临界二氧化碳中呈单分子溶解状态,染浴中的染料分子运动活跃,快速到达纤维表面,容易渗透到纤维内部。这种染色技术具有许多优点,特别是无废水、无污染,誉称为划时代的染色法。

迄今为止,未改性丙纶纤维染色的众多研究均没有实现工业化应用。丙纶纤维本身就具有很高的等规度,细旦化后等规度甚至达到了99%,非结晶区在总体积中所占的比例很小,应用传统染料、染色工艺只能取得中、浅色,大多数现有的传统染料与未改性丙纶纤维相容性不好,染色牢度低,升华牢度和摩擦牢度更值得重视。

开发未改性丙纶纤维专用染料和新的染色工艺仍是目前解决未改性丙纶纤维染色的重要研究工作,一方面,改变染料母体上连接的辅助基团,增加与丙纶纤维的分子相容性;另一方面,改进染色工艺,在染色过程中尽量溶胀丙纶纤维,以提供更多的可染区,使之能扩散到纤维束中,形成牢固结合,实现未改性丙纶纤维的染色,并具有各项良好的染色性能。

参考文献

- [1] Anton Marcincin.Modification of fiberforming polymer s by additives[J].Prog Polym Sci.2002, 27: 853~913
- [2] Keshav V datye AA.Vaidya,John Wiley&Sons, Inc Chemical Progressing of Synthetic Fibers and blends.1984
- [3] 马克塔·欧麦德编,吴宏仁,赵华山等译.聚丙烯纤维的科学与工艺(下册)[M].北京,纺织工业出版社.
- [4] 罗先金,冯莱,程佰柏.分散染料的晶型对超细旦纤维染色的影响[J].染料工业.1998, 35(4): 1~4
- [5] David R Kelly etc.Method of Dyeing Polypropylene Fiber with More Than One Color[P].USP 5447539
- [6] Geoffrey E Boyes etc.Blended Dyes and Process For Dyeing Polypropylene Fibers[P].USP 6039767
- [7] Susan J M.University of Tennessee.Dyeing Polypropylene with Anthraquinone Derivative Disperse[J].Dye Textile chemist and colorist.1989, 21

- (2): 38-40
- [8] 祁欣,杨锦宗.丙纶用染料的研究.II.4-双邻甲基对正烷基苯胺基蒽醌的合成[J].染料工业.1996, 33(2): 8-11,26
- [9] 祁欣,杨锦宗.丙纶用染料的研究.III.1,4-双邻甲基对正烷基苯胺基蒽醌的合成及染色性能[J].染料工业.1996, 33(5): 16-18
- [10] 张淑芬,刘俊龙,杨锦宗.对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料的合成及应用[J].染料工业.2002, 39(2): 10-13
- [11] 张淑芬,刘俊龙,杨锦宗.对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系聚丙烯纤维用橙色染料的合成及应用[J].染料工业.2002, 39(3): 17-19
- [12] 张淑芬,刘俊龙,杨锦宗.对硝基苯偶氮-2-羟基萘-3-甲酰烷基胺系聚丙烯纤维用红色染料的合成及应用[J].染料工业.2002, 39(5): 11-15
- [13] 张淑芬,刘俊龙,杨锦宗.1,4-二正烷基氨基蒽醌系聚丙烯用蓝色染料的合成及应用[J].染料工业.2002, 39(6): 1-3, 20
- [14] 张淑芬,刘俊龙,杨锦宗.含长碳链蒽醌型聚丙烯用红色染料的合成及应用[J].染料工业.2003, 40(1): 1-3
- [15] Horst Harnisch etc. Dimethine Compounds of the Coumarin Series, A process for Their Preparation and Their Use As Luminous Dyestuffs [P]. USP 4384973
- [16] Frank Calogero. Method of Dyeing Polyolefin Fibers [P]. US-P 6126701
- [17] Weaver, Max Allen etc. Thermoplastic Compositions Containing Anthraquinone Polysulfonamide Colorants [P]. USP 6121351
- [18] Zhengguo Liu etc. Synthesis of Polycondensable Anthraquinone Dyes and Coloured Nylon Fibres: I [J]. Polymer International. 1996, 41: 391-394
- [19] Knittel D, Saus W, Schollmeyer E. Nonaqueous Dyeing of Synthetic-fibers in Compressed Carbon Dioxide [J]. Chem ind Tech [J]. 1994, 66(5): 683-686
- [20] E Bach, E Cleve, E Schollmeyer. The dyeing of polyolefin fibers in supercritical carbon dioxide. Part 1. Thermomechanical properties of polyolefin fibers after treatment in CO₂ under dyeing conditions [J]. J Text Inst. 1998, 89(4): 647-656
- [21] E Bach, E Cleve, E Schollmeyer. The dyeing of polyolefin fibers in supercritical carbon dioxide. Part 2. The influence of dye structure on the dyeing of fabrics and on fastness properties [J]. J Text Inst. 1998, 89(4): 657-668
- [22] Cho Sung Mi, Choi Suk Chul, Lyu Jin Ha, Hori Tetsuo. Dyeing of polypropylene fibers in supercritical carbon dioxide [J]. Journal of the Korean Fiber Society. 2001, 38(11): 564-576
- [23] Liao S K, Chang P S, Lin Y C. Analysis on the dyeing of polypropylene fibers in supercritical carbon dioxide [J]. J Polym Res. 2000, 7(3): 155-159

Developments of Dyeing Unmodified Polypropylene Fibers

LIU Yi ZHANG Shu-fen YANG Jin-zong HE Liang

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

Abstract: A study on dyeing of unmodified polypropylene fiber by conventional dyes, the design of dye constitutions and synthesis of specific dyes as well as on the developments of new dyeing technology for PP are reviewed. It is proposed that a dual exploitation of new dyes and new technology would provide a significant potentiality on dyeing of PP.

Key words: unmodified polypropylene fiber; new dyeing technology; dye synthesis

(收稿日期: 2004年4月)

上接第(130)页

秀的牢度性能并实现环境友好的交联染色体系。

参考文献

- [1] 杨锦宗. 活性染料与反应性染色. 大连理工大学学报. 1999, 39(2): 235-242
- [2] YANG J Z, ZOLLINGER H. Dye fiber bond stabilities of some reactive dyes on silk. JSDC, 1986, 102(1): 6-9
- [3] LEWIS D M. New possibilities to improve cellulosic fibre dyeing process. JSDC, 1993, 109(11): 357-364
- [4] LEWIS D M, SEN I. Coloration in 2000 A D. Gakaish, 1997, 53(7): 213
- [5] LEWIS D M. New methods for improving the dyeability of cellulose fibres with reactive dyes. JSDC, 1991, 107(3): 102
- [6] LEWIS D M. Crosslinking dyeing. AATCC International Conference and Exhibition. Atlanta: Book of Papers, 1992, 259
- [7] Lutz G. Dye fixation by means of polyfunctional crosslinking agents. JSDC, 1966, 82(8): 293-299
- [8] HENSEL H R, LUTZEL G. New cotton dye. Angew. Chem., Int. Ed. Eng., 1965, 4(4): 312-321
- [9] Egger W. B. Kissling B. Robinson T. ADR, 1982, 71(9): 55
- [10] 董志芳, 陆琼. 新型交联染色体系的研究. 染料工业, 1987, (2): 37-44
- [11] LEWIS D M, WANG Y N, LEI X P. Level fast dyeing of wool with nucleophilic aminalkyl dyes and crosslinking agents. Part I—using a trifunctional crosslinking agent. JSDC, 1995, 111(1/2): 12-18
- [12] LEI X P, LEWIS D M, WANG Y N. The production of level fast dyeings on wool with nucleophilic dyes and a crosslinking agent. JSDC, 1992, 108(9): 383-387
- [13] LEI X P, et al. Crosslinking nucleophilic dyes on wool. Dyes & Pigments, 1996, 30(4): 271-281

Progress on Crosslinking Dyes

HOU Wen-jie JIANG Song ZHANG Shu-fen YANG Jin-zong

(The State Key Lab. of Fine chemicals, Dalian Univ. of technology, Dalian 116012)

Abstract: Progress on crosslinking dyes, including Basazol dyes, Indosol dyes and aminoalkyl dyes; their structure characteristics and the crosslinking agents were discussed. The existing defects of these dyes were outlined and the trend of development of crosslinking dyes also prospected.

Key words: crosslinking dyes; crosslinking agents

(收稿日期: 2004年4月)