

等规聚丙烯纤维的化学改性(II)

—氯化聚丙烯纤维的染色性及阻燃性

江建明 戚慰先 仲蕾兰 方柏容

(中国纺织大学, 上海)

研究了氯化聚丙烯纤维的可染性, 讨论了染料种类、染浴pH值、染色时间、纤维含氯量等几个主要影响因素。同时, 对染色牢度、染色机理及氯化聚丙烯纤维的阻燃性作了探讨。实验结果表明, 等规聚丙烯纤维氯化后, 可用阳离子染料进行常规染色, 且能够匀染和透染, 具有良好的染色牢度; 纤维的吸湿率随含氯量的增加而线性增加, 纤维的阻燃性随含氯量的增加有显著的提高; 纤维的含氯量达到2%时即可满足染色要求, 但从应用的角度看, 控制纤维的含氯量还要考虑其阻燃性、吸湿性及力学性能等因素。

前文报道了等规聚丙烯纤维的光氯化^[1]。由于等规聚丙烯大分子链上没有极性基团及可反应性基团, 对一般的染料分子没有亲和力。未经改性的聚丙烯纤维, 不能用常规的方法染色。为了改善聚丙烯纤维的染色性, 已报道过各种改性方法^[2-9]。但到目前为止, 改善聚丙烯纤维染色性与改善其它性能(如阻燃性、吸湿性等)的研究大多是分开进行的。从经济及应用前景看, 开发具有多功能的纤维新产品, 是合成纤维改性的主要方向。本文的研究正是从这一角度出发, 详细地探讨了氯化聚丙烯纤维的染色性及阻燃性。

实 验

(一) 染色

染色采用国产高温高压小样染色试验机。染浴温度为98℃, 浴比为1:100, 染浴浓度为染料/纤维=4%, 用乙酸-乙酸钠或硼酸-氯化钠-硼砂或碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液调节染浴的pH值。染浴浓度用72-Ⅱ型分光光度计测定, 纤维上染料的吸附值由下式计算:

$$\text{染料吸附值} = \frac{(c_0 - c) \cdot v}{W}$$

式中 c_0 、 c ——分别为染色前后, 染浴的浓度(g/mL);

W ——纤维的重量(g);

v ——染浴的体积(mL)。

(二) 染色牢度的测定

各种染色牢度的测试条件及评级均按部颁标准。日晒牢度的测定用日本碳弧灯FA-2D日晒试验机; 摩擦牢度的测定用国产Y-571型摩擦试验机。测试样品为氯化聚丙烯纤维的针织物, 含氯量为7.2%。

(三) 纤维中微量羧基的测定

称取4g纤维样品, 在85℃下溶解于40mL二甲苯中, 以1%的酚酞-乙醇溶液作指示剂, 用0.1016mol的氢氧化钾-乙醇溶液滴定至红色, 羧基含量按下式计算:

$$\text{纤维中羧基含量}(\%) = \frac{N \cdot V \cdot M}{W \times 1000} \times 100$$

式中 N ——氢氧化钾-乙醇溶液的mol浓度;

V ——氢氧化钾-乙醇溶液的用量(mL);

本文于1989年9月8日收到。

M ——羧基的原子量;

W ——纤维样品的重量 (g)。

(四) 极限氧指数的测定

用天津市合成材料工业研究所与南京万山分析仪器配件厂研制的氧指数测定仪,按国家标准2406-8D测定,样品为氯化聚丙烯纤维的针织物。

(五) 纤维吸湿率的测定

在干燥器的下方放置饱和硝酸钾水溶液(30℃时相对湿度为68.6%),纤维样品在平衡吸湿48h后称重(W_2),再在105℃下烘至恒重(W_1)。纤维的吸湿率按下式计算:

$$\text{吸湿率}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

结果与讨论

(一) 氯化聚丙烯纤维的染色性能

1. 阳离子染料和分散染料的染色条件

经过氯化的等规聚丙烯纤维,可在常压下用阳离子染料及部分分散染料染色。氯化聚丙烯纤维的染色条件与腈纶基本相似,所不同的是氯化聚丙烯纤维必须在弱碱性介质中染色。除极少数在弱碱性介质中要发生分解的染料外,大部分阳离子染料对氯化聚丙烯纤维都是可染的,而且,上染速度快,色泽鲜艳,可以拼色和印花。

与阳离子染料的染色一样,氯化聚丙烯纤维用分散染料染色也必须在弱碱性介质中进行,但其染色深度不及阳离子染料,获得深色比较困难。氯化聚丙烯纤维对分散染料具有选择性,并不是在弱碱性介质中不分解的染料都能上染,能用的染料数量有限。因此,本文将主要讨论阳离子染料的染色。

2. 影响染料吸附值的主要因素

(1) 染浴pH值的影响

从图1中可看出,在酸性介质中,染料

的吸附值极低,随着染浴pH值的升高,吸附值不断增大。尽管不同染料的吸附值有所差别,但随pH值变化的规律基本上相同。当染浴pH值达到某一临界点时,染料发生分解。染料的结构不同,发生分解时的pH值不一样。阳离子金黄X-GL发生分解时的pH值是10.10,而阳离子3R红为9.77。

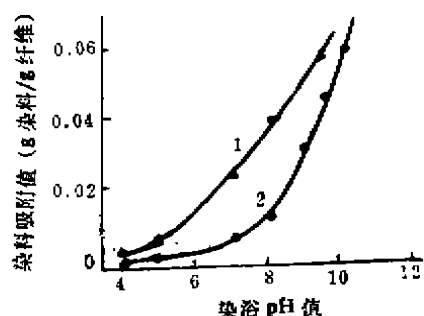


图1 纤维上染料吸附值与染浴pH值的关系

1—阳离子3R红, 2—阳离子金黄X-GL(下同)

(2) 染色时间的影响

染色时间对染料吸附值的影响如图2。随着染色时间的增加,染料吸附值上升很快,2h后趋于饱和,不同染料的变化规律基本相同。

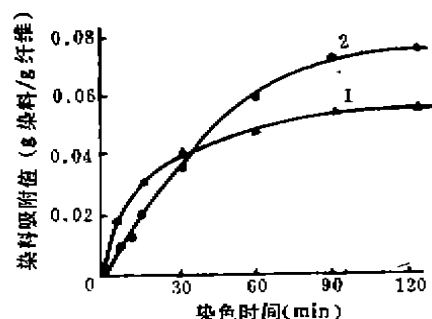


图2 纤维上染料吸附值与染色时间的关系

(3) 纤维含氯量的影响

图3为氯化聚丙烯纤维中氯的含量对染料吸附值的影响。随着纤维含氯量的增加,起始时,染料吸附值成线性增加,当纤维含氯量超过2%时,染料吸附值达到饱和。对于不同的染料,趋于饱和的含氯量基本上相同。用次氯酸钠对等规聚丙烯纤维进行氯化

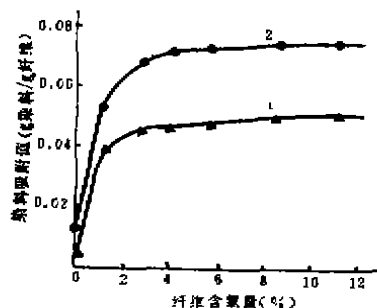


图3 纤维上染料吸附值与含氯量的关系

表1

阳离子染料的染色牢度

单位: (级)

染料名称	摩擦牢度		熨烫牢度		水浸牢度		汗渍牢度		日晒牢度
	干摩	湿摩	原样	白布沾色	原样	羊毛织物沾色	原样	白布沾色	
Astrozon Blue FRR	4-5	4-5	3-4	4-5	4	4-5	4	3-4	8
亚甲基蓝	4-5	4-5	3	4-5	4	4-5	4	4-5	5-6
阳离子M-2G蓝	4-5	4-5	2-3	4-5	4	4-5	3	4-5	5-6
阳离子红 2GL	4-5	4-5	3-4	4-5	3-4	4-5	4	4-5	3
阳离子金黄X-GL	4-5	4-5	4	4-5	4	4	4	4	2-3

要保证纤维具有良好的染色牢度, 一个重要的因素是染料必须在纤维上匀染和透染。从氯化聚丙烯纤维染色后的横截面看, 染色不但发生在纤维的表面, 而且染料分子都已渗入纤维内部, 形成了均匀分布。

4. 氯化聚丙烯纤维的染色机理

由上面的讨论可知, 氯化聚丙烯纤维具有很好的染色性能。但其染色的机理却是一个相当复杂的问题。等规聚丙烯纤维的氯化是在次氯酸钠溶液中进行的, 次氯酸钠在酸性介质中是一种强氧化剂, 而纤维的氯化必须在酸性介质中进行。实验结果表明, 在氯化过程中, 等规聚丙烯大分子链上的某些基团被氧化, 生成了羧基 (见表2)。

表2 氯化聚丙烯纤维上的羧基含量

纤维的含氯量 (%)	0	0.41	2.37	3.98	7.01	11.45
纤维上羧基含量 (%)	0	0.029	0.043	0.048	0.036	0.045

羧基含量对染色是有影响的, 特别是在弱碱性介质中, $-\text{COOH}$ 可电离成 $-\text{COO}^-$, 从

处理时, 纤维的含氯量可在 0%—10% 范围内任意变化。单就染色而言, 控制含氯量在 2% 就足以达到改善纤维染色性的目的。

3. 氯化聚丙烯纤维的染色牢度

从表 1 可看出, 摩擦牢度、熨烫牢度、水浸牢度、汗渍牢度都很好, 大多都有 4-5 级 (3 级为合格标准), 日晒牢度主要和染料本身的结构有关, 除个别染料为 3 级外, 其它的均在 5 级或 5 级以上。

而可与阳离子染料分子中的正离子结合。但是, 从表 2 的结果可看出, 羧基的含量极微, 羧基含量与纤维上染料的吸附值也没有对应关系, 因此, 这种影响可以忽略。由此可以得出结论, 对染色起关键作用的是大分子链中的氯原子。

氯原子在染色过程中不能电离, 不可能像磺酸基团那样与阳离子染料分子结合, 最有可能的一种结合方式是在弱碱性介质中, 氯原子与染料分子中的某个基团发生了化学反应, 在聚丙烯大分子链与染料分子间形成了共价键。这一推测还有待于实验的进一步证实。

(二) 氯化聚丙烯纤维的阻燃性

我们用极限氧指数 (LOI) 来衡量氯化聚丙烯纤维针织物的阻燃性。从图 4 可以看出, 随着纤维含氯量的增加, 其 LOI 值线性增加。由于实验所用样品为氯化聚丙烯纤维的针织物, 纤维间空隙较大, 引起 LOI 值的普遍升高, 但纤维经氯化处理后, 其阻燃性

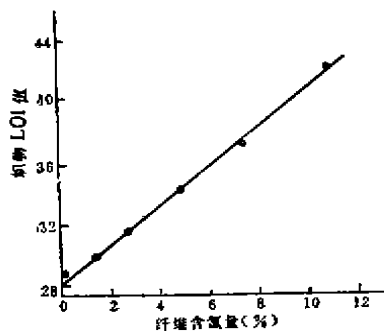


图4 氯化聚丙烯纤维针织物的 LOI 值与含氯量的关系

的提高是极为明显的。

(三) 氯化聚丙烯纤维的吸湿性

从图5可看出,随着纤维含氯量的增加,吸湿率成线性增加。纤维的吸湿率通常与纤维大分子链上的极性基团和纤维的结晶度有关。氯原子的进入增强了聚丙烯大分子链的极性,使吸湿率提高。另外,在氯化过程中,随着纤维含氯量的增加,其结晶度成线性下降,能保持水分的无定形区相应增大,这也引起吸湿率的提高。

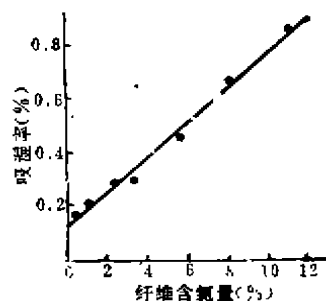


图5 氯化聚丙烯纤维的吸湿率与含氯量的关系

结 论

(1) 等规聚丙烯纤维氯化后,可用阳离子染料和部分分散染料在弱碱性介质中进行常压染色,阳离子染料的染色效果更好,可以匀染和透染,具有良好的色牢度。

(2) 不同的阳离子染料分解时的 pH 值不同,染色必须在临界值以下进行。

(3) 等规聚丙烯纤维氯化后,其阻燃性明显提高。

(4) 氯化聚丙烯纤维的吸湿率随含氯量的增加成线性增加。

(5) 纤维的含氯量达到 2% 时,就可满足染色的要求,但从应用的角度看,控制纤维的含氯量还必须考虑阻燃性、吸湿性等其它因素。

参 考 文 献

- (1) 方柏容等,《合成纤维工业》,1988,11(1),25
- (2) JP, 82-56 518
- (3) US, 3 997 629
- (4) Weimer L. M., *Text. Chem. Color.*, 1970, 2(15), 2 671-2 672
- (5) Hhmed M., *Polypropylene Fiber Science and Technology*, Elsevier, New York, 1982, 462-503
- (6) JP, 75-07 674
- (7) Calgari S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27(2), 527-533
- (8) US, 4 014 645
- (9) Ger. Offen, 2 360 845

CHEMICAL MODIFICATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE FIBER (II)

-DYEABILITY AND FLAME RETARDENCE OF CHLORINATED IPP FIBERS

Jian Jiangmin, Qi Weixian, Zhong Leilan and Fang Borong

(China Textile University, Shanghai)

ABSTRACT

Some important factors for dyeing of chlorinated IPP fiber such as types of dyes.

278dtex/48f特种工业用锦纶 生产工艺探讨

刘文英

(山西锦纶厂, 榆次)

阐述了用技术改造后的VC404纺丝机研制高强力低延伸的特种工业用锦纶的过程, 探讨了低熔体温度纺丝新工艺。要求熔体温度为254—258℃; 丝室温度为34—38℃; 卷绕丝含水3.5%—4.5%。该项新产品线密度275.8—283.4dtex/48f, CV%为1.60—1.76; 相对强度6.0—6.2cN/dtex; 伸长率19.2%—20.4%; 捻度114—117捻/m; 沸水收缩率4.4%—4.8%。

本厂在经技术改造后的VC404纺丝机上进行278dtex/48f特种工业用锦纶的试制。该项新产品要求高强力、低延伸、沸水收缩率稳定。目前, 该项新产品已经通过省级技术鉴定, 并已批量生产供应市场。

(一) 纺丝设备

聚合	VC064型	φ500mm,
纺丝机	VC404型	8部位,
牵伸机	VC442A型	144锭,
加捻机	VC461A型	160锭,
压洗机	VC501A型	120只,
定型机	VC521B型	8辆,
络筒机	VC601型	50锭。

(二) 生产工艺

1. 生产流程

聚合→萃取→干燥→纺丝→卷绕→热拉伸→加捻→压洗→定型→平衡→络筒→包装

2. 主要指标与工艺参数

(1) 干切片质量要求

分子量	15700 ± 300,
单体含量	≤2%,
含水	≤0.07%,
白度	高于3级。

(2) 纺丝工艺

熔体温度	254—258℃,
丝室温度	34—38℃,
油剂	"824",
卷绕丝含油	1%—1.5%,
卷绕丝含水	3.5%—4.5%。

(3) 拉伸工艺

拉伸倍数	4.555倍,
拉伸盘速度	170m/min,
热板温度	120℃。

(4) 加捻

本文于1990年1月22日收到。

PH value of dyeing bath, dyeing time and content of chlorine in chlorinated IPP fiber were tested. Meanwhile the dye fastness, dyeing mechanism and flame retardance of chlorinated IPP fibers were studied. The results show, the chlorinated IPP fiber can be dyed in grain with excellent dye fastness by using cationic dyes, the moisture absorption and flame retardance of the fiber increase linearly with increase of the content of chlorine in chlorinated IPP fibers. Low content of chlorine, about 2%, can be adequate and sufficient for dyeing, but from the points of application and other properties, such as flame retardance, hygroscopicity and mechanical properties etc., should be taken into account in the process of controlling chlorine content.