

# 丙纶可染性技术进展

王雪亮 许海育

(东华大学化学与化工学院, 上海 200051)

**摘要:** 综述了丙纶的本体着色、未改性染色及改性后染色技术的各自进展情况。色母粒法、共混改性法和氟化表面改性法仍然具有较大优势, 丙纶未改性染色及专用染料、共混改性丙纶染色技术将有更好的发展前景。有14篇参考文献。

**关键词:** 丙纶; 可染性; 染料; 染色

**中图分类号:** TS190.645

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-1179(2005)04-0034-3

丙纶, 即聚丙烯纤维, 它是由意大利蒙特卡蒂尼公司在1957年首先工业化生产的合成纤维品种, 是zieglar-Natta催化剂应用于丙烯的定向聚合而获得的第一个具有全同立构的聚合物。丙纶生产工艺流程短、纺丝技术简单、耗能低、污染少、原料丰富价廉、纤维价格低。它具有良好的化学稳定性、比重小、保暖性好、高强度、高韧性等优点。特别是细旦丙纶具有优良的疏水导湿性能和柔软的手感, 从而使其具有一定的服用价值。丙纶可用于服饰、室内装饰品、产业用制品等, 是一种用途广泛而独特的材料。结构上, 丙纶是纯粹的碳氢高聚物, 大分子上既无极性基团, 又不含化学活性基, 具有高度的化学稳定性。较高的等规度使丙纶结构紧密, 疏水性极强, 这不但使丙纶分子上难以提供与染料作用的染座, 而且大大降低了染料扩散到纤维内部的几率, 故丙纶的染色效果难以令人满意, 各项色牢度较差。依据大量文献, 近年来国内外大量的染化工作者对提高丙纶染色性作了广泛而深入的研究, 并取得了很大的进展。本文就有关丙纶染色技术的一些进展加以综述。

## 1 本体染色

本体染色是将着色剂与丙纶混合纺丝而使丙纶着色而广泛采用的方法。其中染料和颜料均为着色剂。

染料耐热性低, 有迁移和升华现象, 限制了它在丙纶本体染色中的应用。

颜料用着色剂的主要方法有全色粒子法、传统粒子法及色母粒子法。而色母粒子法是目前广泛使用的方法, 即在纺丝前将色母粒子与聚丙烯树脂以一定比例混合经熔融纺丝制成有色纤维。

色母粒是由一定比例载体树脂、添加剂及大量高度分散颜料组成的聚合物颗粒, 与聚丙烯树脂有良好

的相容性。近几年来色母粒及其着色技术取得了很大的进展。有关专利中指出, 将一定量的苯磺酸钠聚对苯二甲酸双羟酯类化合物与马来酸酐和乙烯类共聚树脂混合制得色母粒子, 并与一定量的聚丙烯树脂或聚丙烯共混纺丝, 制得的纤维用分散染料常压沸染, 可染得深色, 且获得较高的色牢度。另外, 纺丝过程中, 在聚丙烯主链上引入极性基团, 然后将色母粒中的着色成份与极性基团原位发生反应制得丙纶色丝, 具有优良的耐洗色牢度, 且可直接用于工业化生产<sup>[1-2]</sup>。

本体染色颜色预期性效果好、颜料浪费少、劳动强度低及无环境污染, 在近几年取得了一定的进展。但其成本较高, 对染料的要求严格, 在颜色品种和选择上受到了一定的限制, 并且也只适合大批量生产, 在色谱上远远跟不上消费市场多方面的和不断更新的要求。

## 2 未改性丙纶的染色

为了不改变丙纶的各种优良的物化性能及大规模商业化应用之需要, 人们将注意力转移到未改性丙纶的染色上来, 主要从以下几个方面进行研究。

### 2.1 传统染料染色

自50年代后期以来, 人们就尝试着用常规染料上染丙纶<sup>[3]</sup>, 其中包括: 还原染料、冰染料、硫化染料、溶剂染料及分散染料。但这些染料大都存在色谱有限、色泽不深、各项色牢度较差等缺点。即使用与丙纶结构相似的分散染料上染, 虽某些染料染色后耐摩擦色牢度较好, 但大都存在着竭染率低、耐晒色牢度差、颜色较浅等不足, 且分散染料的晶型对丙纶的染色性能也有一定的影响。

### 2.2 涂料着色

涂料对丙纶没有亲和力, 完全依靠机械作用将涂

料均匀地分布在纤维上,再靠粘合剂的作用使涂料与纤维牢固地结合。涂料着色可以适当地解决丙纶染色难题,但其着色效果具有色牢度差、手感硬等问题。

### 2.3 专用染料染色

国内外染化工作者根据丙纶分子结构特点,进行了丙纶专用染料的研究。

丙纶专用染料的主要是在染料分子的发色基团上引入脂肪链等,增加染料的烃溶性,从而提高染料的固色率。但由于纤维结构未发生变化,所以染料上染的扩散性、匀染性存在不少问题。另外,上染的染料与丙纶的结合也只是范德华力,有待于增强两者之间的结合力。

目前开发的丙纶专用染料有特殊结构的双偶氮和蒽醌类,国外也开发了氧杂萘结构的含烃基染料和二磺酰氯和二胺聚合而得到的丙纶专用染料<sup>[4]</sup>。

### 2.4 特殊工艺染色

超临界CO<sub>2</sub>染色是目前最流行的未改性丙纶用特殊染色工艺。自取代传统的以水或有机溶剂为染色介质以来,只有仅十多年历史的超临界CO<sub>2</sub>染色工艺显示了它强大的生命力。

超临界CO<sub>2</sub>具有近似液体的密度(0.3g/cm<sup>3</sup>~1.0g/cm<sup>3</sup>),有较强的溶解渗透能力,对丙纶具有一定的溶解能力,同时又具有气体的低粘度,容易扩散和收缩,再加上CO<sub>2</sub>分子较强的非极性,这使得在超临界状态下,CO<sub>2</sub>分子能携带溶解于其中的非极性或者弱极性的染料分子快速到达纤维表面,并迅速扩散到纤维内部,且不需要任何上染助剂。

超临界CO<sub>2</sub>染色工艺一般采用分散染料染色。研究表明,利用萘系分散偶氮染料和蒽醌系分散染料染丙纶均取得了一定的成果<sup>[5]</sup>。

采用超临界CO<sub>2</sub>染色工艺具有上染快、透染性好、重现性好、流程短、无污染等优点,其主要问题是生产设备成本高,而且是高压系统,一次性投资大。另外,相适应的染料品种不够齐全,有关染色工艺有待进一步研究。

## 3 改性丙纶的染色

为进一步改进丙纶的染色性能,可对丙纶进行改性,即通过物理或化学的方法改变丙纶分子链上的原子或原子团的种类或组合方式。国内外主要通过改变其紧密结构(扩大染料分子的可及区)和在纤维机体中引入一定量的对染料具有足够大亲和力的极性

基团而达到改性效果。

### 3.1 接枝共聚改性法

接枝共聚改性是将能接受染料的聚合物链段嫁接到丙纶分子主链中的叔碳原子上,使纤维具有与染料分子结合的染座。近几年在接枝聚合中,一般采用乙烯基吡啶、丙烯腈、丙烯酰胺等作为聚合单体,得到的接枝聚合物不但易于多种染料染色,同时改善了丙纶的热稳定性、光稳定性和物理机械等性能。

接枝共聚改性采用的方法有:化学引发聚合、光化学引发聚合和高能辐射接枝聚合。

高能辐射接枝聚合是近年来研究较多的接枝共聚改性法,可用来制备各种所需的接枝共聚物。一般采用三种高能辐射的方法进行接枝,即在隔绝氧气下的直接辐射接枝、在空气中的辐射-过氧化辐射接枝和无氧情况下的用截留基引发接枝。

接枝共聚不影响丙纶分子主链的形成,提高了丙纶的可染性,在技术上已基本成熟,且其很多研究已达到工业化生产水平。但接枝共聚成本高,经济上不合理,对纤维有一定的损伤,使其难以实现工业化。

### 3.2 表面改性法

染前对丙纶织物进行表面处理,在其表面分子中引入可染染座。

#### 3.2.1 表面物理改性

目前普遍采用低温等离子体表面改性。该方法通过电晕放电或辉光放电产生等离子体在丙纶表面进行刻蚀或引入极性基团来改善丙纶的可染性。蔡谨等<sup>[6]</sup>通过C.I.酸性橙7与膜表面氨基的等摩尔吸附,测定出C.I.酸性橙7随着氨气等离子体改性膜中氨基密度增加有吸附量增加的趋势。

等离子体改性丙纶越来越受到重视,但由于其改性只是发生在丙纶表面,对改善丙纶的染色性能受到了一定的限制,且目前也只是在探讨中。

#### 3.2.2 表面化学改性

通过化学试剂作用在丙纶表面引入可染染座。常用的方法有卤化、磺化、氯磺化、硝化等。其中,由于氯化方法较为方便,成本较低,且能有效地提高丙纶的可染性,被广泛采用。一般是选择合适的染色工艺,氯化后的丙纶可在碱性条件下与阳离子染料结合或用具有碱性基的偶氮型分散染料染色,能得到深色和良好的色牢度<sup>[5-7]</sup>。

经氯化处理后,虽然对丙纶的染色性能有一定的改善,但氯化方法不符合绿色纺织品的要求,有待于解决处理时大量氯气逸出的环保问题。

### 3.3 改性添加剂法

#### 3.3.1 掺混金属化合物

该法是最早实现工业化生产可染丙纶的方法。在聚丙烯中掺混少量的金属化合物共混熔融纺丝制成可染性丙纶。常用的金属主要有镍、铝、锌三种,但以镍改性效果最佳。染色时,分散媒染染料经扩散并渗透至改性纤维内部的同时,染料和金属离子络合而达到染色的目的。该方法色光微暗,难以匀染,造成丙纶可纺性差及容易引起污染,但可染得深色且色牢度较高,故在相关工业生产中仍有广泛的应用。

#### 3.3.2 异相高聚物共混

选择合适的高聚物均匀混合于聚丙烯熔体中而制成可染性丙纶。异相高聚物的存在不仅疏松了丙纶的结构,而且在纤维内部形成大量的具有较高能量的相界面,从而利于染料扩散渗透到纤维内部而着色,并大大改善纤维的着色性能。

分散染料可染丙纶:将无定型的或结晶度很低的聚合物或是弱极性聚合物掺混到聚丙烯熔体中纺制纤维。上染时,分散染料分子通过丙纶的无定形区或纤维表面的亚微观孔隙,同时依靠高聚物微纤的芯吸作用扩散渗透到纤维体内而着色。

分散染料可染丙纶改性添加剂以聚烯烃类、聚酯类等研究较多。研究表明,改性剂加入可明显改善丙纶的染色性能,易染成深色,且主要色牢度较好<sup>[8]</sup>。

较新资料表明<sup>[9-10]</sup>,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,在细旦丙纶中引入羧基、羟基等极性基团,可使其染色性能得到改善。

酸性染料可染丙纶:将含氮的碱性基团引入到聚丙烯中。酸性染料可能通过三种途径扩散到纤维内部:疏松纤维结构的微孔和通道、高聚物微纤的芯吸作用和染料分子直接扩散到纤维内部。然后染料分子与高聚物中的碱性基团通过离子交换反应并以离子键结合。染料分子也可能通过配价键和其它方式与碱性基团结合。常用到的高聚物有:聚酰胺类、聚酰亚胺、乙烯吡啶类等。

阳离子染料可染丙纶:将具有阴离子基团的聚合物添加到聚丙烯熔体中。高聚物微纤的存在使纤维中形成较多的微孔和裂隙,染料通过微孔和裂隙扩散到纤维内部并全部染透。磺酸类聚合物是常用的添加剂。该方法制成的可染性丙纶可用阳离子染料常压沸染,且具有较高的上染率<sup>[11]</sup>。

另外,通过在丙纶原料中加入含有阳离子基的可

染剂,所得改性丙纶可采用阳离子染料在常规常压下沸染,得到鲜艳坚固的中深色,同时也可用分散染料高温高压或常压沸染得均匀中色<sup>[12]</sup>;Qinguo Fan等<sup>[13]</sup>借助于超声均化器将适量的纳米粘土分散到熔融的丙纶中,制成纳米复合丙纶(nanoPP),可用酸性染料和偶氮类分散染料染色。

大量文献表明,异相高聚物共混法改性尽管在着色性、匀染性及影响丙纶物理机械性能等方面存在一定的问题,但由于其制造过程相对比较简单,使用的改性剂也较多,染色方法适应工业化的需求,是目前国内外研究最多,效果较好,并被认为是最有希望突破丙纶上染难关的途径之一<sup>[5]</sup>。

#### 3.4 复合丝改性法

改性的复合丝是由可染高聚物与丙纶复合纺丝制成的可染丙纶。该方法一般采用皮芯型,即以聚丙烯作为芯层,以可染高聚物作为皮层。目前常用于皮层的高聚物有:PA、PET、PVA、PBT等。英国聚烯烃公司和日本帝人公司都已经成功生产出复合改性丙纶,并且具有分散染料可染性能;Richard Kotek等<sup>[14]</sup>将尼龙66与经马来酸酐接枝的丙纶复合纺制成可染丙纶,可用分散染料染色。

## 4 结语

丙纶染色技术有了广泛和深入的进展。但到目前为止,丙纶的染整加工仍然有较大的难度:色母粒技术已有了快速的发展,但仍未改变本体着色的色谱不全、难以适应市场变化之需求的缺点;对丙纶改性后进行染色的技术有些已基本成熟,特别是改性添加剂法是目前研究的热点,但改性成本高、经济上不合理,在色泽鲜艳度、匀染性等方面也存在一定的问题,并且改性剂的加入影响了丙纶的基本性能;未改性丙纶染色,虽然能充分发挥丙纶本身的优良性能,但色谱单调,有待于丙纶专用染料的研究;复合丝改性后,丙纶的一些优良性能一定程度上受到了皮层的影响,一些新型的染色技术,比如超临界CO<sub>2</sub>染色、低温等离子体表面改性越来越受到人们的青睐,但这些方法目前也只是在探索之中。

从实际效果、经济效益和环保等方面看,在今后一段时间内色母粒法仍将有一定的优势;由于氯化方法较为方便,成本较低,且能有效的提高丙纶的可染性,该方法须在改进环保问题的过程中继续被应用;同时,目前国内外研究最多,效果较好的高聚物共混

下转第(23)页

得到颜料分散率与沉降时间的关系,见图3。

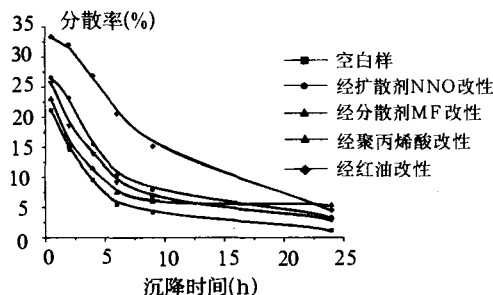


图3 经阴离子表面活性剂改性的颜料在二甲苯介质中的分散稳定性

由图3可见,添加阴离子表面活性剂,提高了颜料在二甲苯中的分散性。颜料分散性的提高,是由于阴离子表面活性剂分子的极性部分吸附于颜料的极性表面,芳香族(或脂肪族)碳链与非极性二甲苯具有一定的相容性,能在其中舒展,产生空间障碍和熵斥力,使互相靠近的细小粒子有进一步分开的趋势。由图中可见同一沉降时间,经红油改性的颜料在二甲苯中的分散率高于扩散剂NNO、分散剂MF和聚丙烯酸。此外静置达24小时时,分散剂MF在二甲苯中的分散率高于其它样品。

### 3 结论

(1) 添加分散剂MF、扩散剂NNO、聚丙烯酸及红油后颜料的鲜艳度随添加量的增加而提高。添加分散剂MF、聚丙烯酸后颜料色光偏蓝,添加扩散剂NNO、十二烷基磺酸钠后颜料色光微蓝,添加红油后颜料色光偏黄。

(2) 添加阴离子表面活性剂后着色力、透明度均有所提高。添加分散剂MF、扩散剂NNO及聚丙烯酸后流动性提高,添加红油、十二烷基磺酸钠后流动性下降。

(3) 添加阴离子表面活性剂,提高了颜料在二甲苯中的分散性。

### 参 考 文 献

- [1] 周春隆,穆振义.有机颜料化学及工艺学.北京:中国石化出版社,1997
- [2] 沈永嘉.有机颜料-品种与应用.北京:化学工业出版社,2001
- [3] 温卫东,吴铭.喷墨打印和喷墨印花用染料和有机颜料的进展.染料工业,2001,38(2):24-25
- [4] Toner for the development of electrostatic image and method for producing the same.EP1109069,2001-06-20
- [5] HOSHI,HISAO. Color filter. JP2003227917,2003-08-15

## A Study on the Modification of C.I.Pigment Red 48:2

Lü Dong-jun WANG Shi-rong

(School of Chemical Engineering,Tianjin University, Tianjin 300072,China)

**Abstract:** 2B acid was diazotised and coupled with 2,3-acid, an anionic surfactant was added after 30 min., then laked with CaCl<sub>2</sub> to give the title pigment. The brightness and color strength and transparency of the pigment were improved by adding dispersant MF, NNO, polyacrylic acid and Red Oil, and a slightly change in hue was observed; the flowability of the pigment was improved by adding dispersant MF, NNO and polyacrylic acid, but decreased by adding Red Oil and sodium dodecane sulfate; the dispersibility of the pigment in xylene was improved by adding anionic surfactant.

**Key words:** C.I. Pigment Red 48:2; surface modification; anionic surfactant

(收稿日期:2004年11月)

上接第(36)页

法也将在不断解决丙纶物性下降的同时有着很好的发展前景;对未改性丙纶进行有效染色的优点是不言而喻的,而大量丙纶专用染料的出现,将会极大地促进丙纶染色技术的进展。

## Development of Dyeing Technology on Polypropylene Fiber

WANG Xue-liang XU Hai-yu

(Chemistry and Chemical Engineering College, Donghua University, Shanghai 200051)

**Abstract:** The developments of dyeing technology of noumenon, unmodified and modified polypropylene fibers were reviewed with 14 references. Processes of Masterbatch, polyblend and chlorination surface modification are still predominant. Good prospects for the dyeing technology of unmodified and polyblend polypropylene as well as the specified dyes for these fibers expected.

**Key words:** polypropylene(PP); dyeability; dyeing

(收稿日期:2005年3月)