

钢铁表面的油污清洗。CCAL 的技术指标如下:

组 成 表面活性剂、缓蚀剂及各种助剂
复配

性 状 白色或微黄色粉末, 易溶于水

规 格 3%水溶液, pH值9~10; 游离
碱度 5~7 滴; 除油率大于 90%

腐蚀性 硬铝 0 级、黄铜 0 级

上海飞机制造厂按航天部 HB5227-82 技术标准测试 CCAL 后, 认为其各项指标均达到航天部标准, 可用于航空铝件制品的清洗。浙江铝业股份有限公司兰江铝型材联营厂、上海仪表弹性元件厂等单位分别将 CCAL 用于铝型材的表面脱脂和锡磷青铜管坯及其半制品波纹管的生产中, 进行表面处理, 脱脂除油。经试用证明, CCAL 具有高效、节能、易清

洗、不腐蚀制品、使用温度低、配制简单、易于控制等优点。

四、结束语

铝金属及其有色金属的制品种类繁多, 因而铝清洗剂系列的产品也很多。随着我国铝及其有色金属工业的发展, 需要我们开发出更高层次的清洗剂品种, 如铝制品行业中急需的“洗白”清洗剂、无硅清洗剂、无腐蚀酸性清洗剂以及其他各种特殊要求的清洗剂等。然而目前我国在这方面的开发研究工作仅限于较小范围, 且一些应用单位对清洗工艺仍较守旧, 因此, 我们希望通过本文引起各有关方面的重视, 共同搞好清洗剂的开发工作。

聚丙烯纤维的共混染色法

杨庆 戚慰先

(中国纺织大学)

摘要: 采用少量乙烯/醋酸乙烯共聚物与等规聚丙烯树脂共混, 可使聚丙烯纤维的分散染料上染率大大提高。本文就聚丙烯共混纤维染色率得以改善的原理及影响因素进行了讨论。

Blending Dyeing Method for PP Fiber

Yan Qing Qi Weixian

Abstract: The dyeing rate of disperse dyes on PP fiber will be greatly increased by using small amounts of ethylene/vinyl acetate copolymer blending with isotactic PP resins. The author discussed the factors and principles which can improve the dyeing rate of PP blend fiber.

一、前 言

聚丙烯纤维(简称 PP 纤维)不仅具有质轻、强度高、耐酸碱、弹性好、耐磨性佳等特点, 而且兼备成本低廉、纺丝方便和能耗低等优点, 故其自实现工业化生产以后就迅速成为合纤家族中的一个重要成员。但是聚丙烯纤维

大分子中不含极性基团或可反应的官能团, 纤维结构又相当紧密, 缺乏容纳染料分子的空隙, 故其染色相当困难。为了解决 PP 纤维的染色问题, 人们做了大量工作并取得了一定成就。据报道, 目前开发成功的 PP 纤维染色法主要有以下几种: 色母粒染色法、添加助剂法、共聚与接枝共聚、高聚物共混、复合纤维法、部分氧化降解、制备特殊染料和表面化学

处理法等。这些方法各有所长,其中还没有一种方法能成为取代其他方法的,为人们所普遍接受的染色途径。目前用得较多的是色母粒染色法,即在纺丝前加色母粒进行熔体染色,此法的缺点是色谱有限,染色鲜艳度低以及不能进行传统的染色、印花后加工。本文采用共混方法来改善 PP 纤维的染色性,取得了较好的效果。我们以乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA)为共混物,通过与聚丙烯树脂共混纺丝制得共混纤维,再用分散染料进行染色,可将共混纤维染成深色。现就共混染色条件对上染率的影响以及共混对 PP 结构产物的影响等问题讨论于下。

二、共混纤维的制备及染色试验

1. 纺制 PP/EVA 共混纤维

将 EVA 切粒按 2%、5%、8%、10%、15%、20%、30% 的比例同 PP 进行熔融共混纺丝,再将卷绕丝在 120℃ 下拉伸 4 倍制得共混拉伸纤维。

2. 纤维染色试验

将准确称量的干纤维于回流状态下进行所设定时间、染浴浓度、染浴温度、染浴 pH 值的染色试验。浴比为 1:20,染浴 pH 值用 HCl、HAc、NaHCO₃、NaOH 水溶液来调节。染色完毕后测残液浓度并计算上染率。

三、结果与讨论

1. 共混纤维的结构

PP 与 EVA 共混后,相应减弱了 PP 的结晶能力。原先结构紧密的 PP 内部结构必然有所变化。由于聚醋酸乙烯酯是非结晶高聚物,它的存在必定增加共混体系的无定形比例。所以共混后结构变化应趋向于结构松散,这对改善纤维染色是有利的。EVA[$(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2-\text{CH})_m$]_n中的乙酰基团起两个作用:—
 OCOCH_3

是基团体积庞大,增加了链间的距离,降低了 PP 的结晶能力;二是 $>\text{C}=\text{O}$ 与染色分子的作用增强了大分子与染料的亲和力。EVA 中的聚乙烯嵌段因与聚丙烯相容性尚好,从而起桥梁作用,引进了能改善 PP 染色性能的聚醋酸乙烯酯链段。

(1) 结晶结构

X 光衍射图(图 1)显示出各衍射峰的位置基本上不随 EVA 含量的变化而变化。这表明共混过程中 PP 的结晶结构没有发生根本变化。EVA 混入 PP 中主要破坏了 PP 的结晶能力,使其结构松化。显然此举对染料分子的渗透有利。

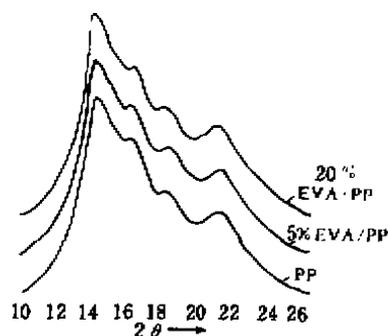


图 1 共混纤维的 X 光衍射图

(2) 结晶度变化

PP 与 EVA 共混后,其结晶能力受到影响,结晶度也有所下降。由于共混体系结晶区密度 ρ_c 和无定形区密度 ρ_a 难以得到,所以不能用密度梯度法求取结晶度。但我们可以从红外光谱图来获得结晶度的变化情况。

结晶高聚物的红外光谱图具有特定的结晶敏感吸收带,而且其强度与结晶度有关。如结晶度降低则晶带强度减弱而无定形吸收带增强。否则反之。从图 2 我们可以定性地看到共混对结晶度的影响。PP 混入 EVA 后其晶带($1304, 1167, 997, 894, 842\text{cm}^{-1}$)强度有下降,而非晶带($1158, 790\text{cm}^{-1}$)强度却有所上升。因此可以判定共混使得纤维结晶度下降。

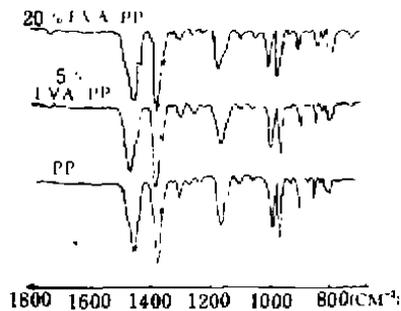


图 2 共混纤维和 PP 的红外光谱图

(3) 相态结构

图 3 的 DSC (微分扫描式量热法) 图谱表明 EVA 的加入并没有改变 PP 的熔化温度, 同时 EVA 也还保持原来的熔化峰。据此可推断 EVA 和 PP 虽有一定的相容性, 但两者仍为两相结构, 各自保持自己独立的熔点和超分子结构。

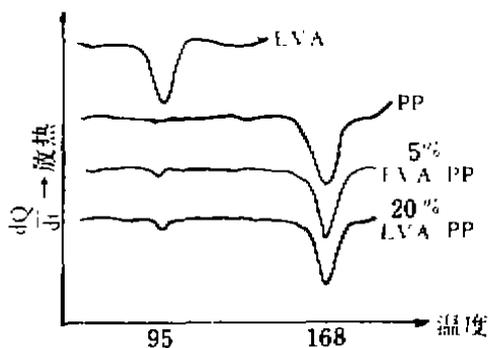


图 3 DSC 图谱

(4) 密度

本试验的 PP 纤维密度为 0.8925, 而 EVA 密度为 0.94。共混后密度变化有两种趋势: 一方面比重稍大的 EVA 使密度有上升趋势; 另一方面共混使 PP 结构疏松, 密度有下降势头。测试结果是随 EVA 含量增加密度稍稍增加。

(5) 取向结构

结晶高聚物拉伸取向的过程实质上是半结晶高聚物的变形过程, 形变中片晶之间发生倾

斜、滑移和转动, 形成新的结晶结构。从前面的论述可知, EVA 的加入使体系结晶能力减弱, 同时它也给晶区结构带来一些缺陷, 这些缺陷在拉伸取向过程中必然阻碍大分子的正常取向重排, 从而导致取向度的降低。

2. 共混纤维染色性能

共混纤维无定形区的增加给分子结构细微的分散染料提供了良好的渗透条件。酯基团的引进则使染料与纤维相结合成为可能。分散染料本身不带电离的极性基团, 因此不能与纤维产生离子键或化学键的结合。它们的主要应用范围是聚酯纤维和醋酯纤维。这是因为聚酯和醋酯纤维具有能与染料分子生成氢键的氧原子。EVA 中醋酸乙烯酯的乙酰氧基也具有这种氧原子, 因此 PP 对分散染料的亲和力由于 EVA 的加入而大大提高。下面具体讨论不同染色条件对共混纤维上染率的影响。除非另加说明, 否则使用的都是 5%EVP-PP 纤维, 染料为分散大红, pH 值为 6.5。

(1) 染色温度对上染率的影响

随着温度的升高, 纤维的上染率显著提高。其原因是在低温时分子活动性较小, 纤维吸附的染料分子少, 故上染率低; 温度升高后, 分散在染浴中细小的染料颗粒受分子热运动的作用释放出染料分子并随即被纤维表面吸附, 同时高温时纤维内大分子链段之间逐渐松动, 纤维内部出现许多可容纳染料分子的“空隙”, 为染料分子的渗透扩散提供了有利的条件。但温度升到一定值时 ($>90^{\circ}\text{C}$), 渗透扩散趋于平衡, 上染率趋向饱和。

(2) 染色时间对上染率的影响

从图 4 可知, 在 100°C 时染料分子具有足够的活性使渗透扩散在几分钟内达到平衡。当然如考虑纤维的匀染性应适当延长染色时间。

(3) 染浴 pH 值对上染率的影响

pH 值过大或太小都使上染率降低, 故共混纤维不宜在强酸碱条件下染色。特别要注意的是不宜在强碱性下染色, 因为许多染料易在碱性条件下水解, 影响正常的色光并使上染率

降低。

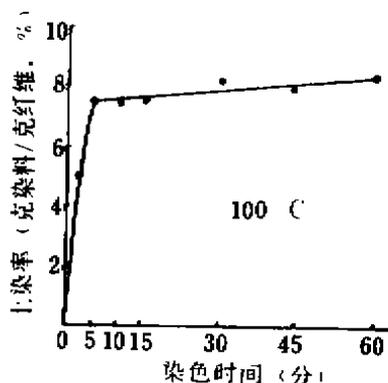


图4 共混纤维染色时间与上染率的关系

(4) 染浴浓度对上染率的影响

染浴浓度在一定范围内增加可提高上染率。是因为染料分子密度增加对其吸附到纤维表面及渗透到纤维内部有益,但有一定限度。

(5) EVA含量对上染率的影响

EVA含量的增加进一步降低了纤维结晶度,无定形部分增加,使分散染料的渗透能力得以增强,故在一定范围内上染率随EVA含量增加而上升。

3. 共混纤维的物理机械性能变化

(1) 强力和伸长

通过对共混纤维的结构分析后得知,共混体系结晶度下降,取向度降低,这些变化必然导致强力下降。但EVA的含量对纤维的伸长影响不大。

(2) 初始模量

▲上海工程塑料应用开发中心成立

为发展我国工程塑料,加速工程塑料新型材料和合金材料的研究、开发、生产、加工,并强化推广应用工作,上海工程塑料应用开发中心于6月20日正式成立。

化工部规划院季琏元院长代表顾秀莲部长和谭竹洲副部长表示祝贺并讲话。上海市科委、市计委、市经委有关领导及化工局奚翔云副局长,沈培达副书记出席了成立大会并作了讲话。

初始模量是纤维对小延伸的抵抗能力的度量,它取决于高聚物的化学结构及分子间相互作用力的大小。一般来说分子间作用力愈大,取向度及结晶度愈高,则初始模量愈大,否则反之。故共混体系的初始模量随结晶度和取向度的下降而降低。

(3) 吸湿性能

纤维的吸湿率通常与下列因素有关:纤维大分子上的极性基团与纤维的结晶度。EVA中的羰基是极性基团,对水分子有吸引作用,可形成氢键;另外,共混又引起纤维无定形区增加,从而使水分子有空可钻。因此,共混纤维的吸湿性随EVA比例的增加而上升。

四、结 论

1. 共混纤维可以用分散染料在中性或接近中性的条件下染成中深色。

2. PP/EVA共混体系有一定的相容性,在不加任何分散剂的情况下,EVA含量达30%时仍能正常纺丝。

3. 共混体系中,EVA和PP是两相结构,各自保持自己独立的超分子结构,各自的熔融温度不变。

4. 共混使得体系结晶度稍有下降,取向度下降,纤维的强力和初始模量都有所下降。

5. 共混纤维的吸湿性有较大改善。

上海工程塑料应用开发中心得到联合国开发计划署(UNDP)和联合国工业发展组织(UNIDO)的资助,通过引进国际先进设备和仪器,邀请各国著名专家来“中心”指导工作和派遣技术人员出国培训的方法,提高我国工程塑料新型材料的科研、生产、加工、应用开发的水平。“中心”还面向全国塑料行业,组织、协调工程塑料新型材料和工程塑料合金材料的科技开发、成果转让、推广应用及技术情况交流等。(群)