



聚丙烯纤维的染色加工现状

张敏 董振礼

(天津工业大学 天津 300160)

摘要 聚丙烯是一种用途广泛而独特的材料。文中概述了目前国内外针对聚丙烯纤维染色加工的研究现状,对可染丙纶的发展历史和最新发展作了介绍和评述,并预测可染丙纶及特种化、功能化丙纶是未来纺织用纤维的一个重要发展方向。

叙词 聚丙烯纤维 染色 整理 现状

中图法分类号 TS190.655

1 前言

聚丙烯(Polypropylene)是一种用途广泛而独特的材料,其发展速度远远快于其他任何聚合物材料,因此聚丙烯(pp)为生产者及用户进一步改进和开发提供多种可能性。

世界聚丙烯纤维自 1952 年工业化生产以来,随着纤维级聚丙烯的开发,聚丙烯纤维纺丝技术得到了很快的发展,特别是在美国和西欧。但在初期阶段聚丙烯纤维一直被看作是无任何价值的纤维,因此聚丙烯长短丝市场都以地毯、装饰产品和卫生用品为主。虽然 1980 年以来在服装方面的应用有了很大的提高,但 1993 年仍仅占聚丙烯总产量的 1 %左右,1995 年比例增为 5 %左右,聚丙烯纤维在国际服装业中所占的比例还不如其他纤维。尽管如此,从 20 世纪 90 年代以来,世界化纤生产商、织造商对细旦聚丙烯不断增长的兴趣、热情来看,细旦聚丙烯纤维确实是一种近乎完美的纺织纤维,是近年来世界开发的热点^[7,8]。

目前,聚丙烯纤维在服用市场的地位不断提高,并具有广阔的发展前景,其原因在于纤维的

固有特性:

a. 服用舒适性问题。水分的传导是关键,细旦聚丙烯纤维芯吸效应好,不吸湿或被浸湿,不吸收水(小于 0.005%),而只吸收水蒸气并将其由织物内部传向外部,这就防止了水分被封在织物和皮肤之间,从而有优良的导汗、透气、不闷、不臭性能。

b. 在一般的服用纤维中,它的热传导率是最低的,甚至低于羊毛,作为保暖材料是最好不过的了。

c. 其抗磨能力可以与锦纶媲美,这样使其强度得以保证并延长服装的使用寿命。

d. 聚丙烯纤维比重也是衣用纤维中最低的,0.45 kg 聚丙烯的覆盖能力相当于 0.75 kg 粘胶丝、0.7 kg 涤纶、0.66 kg 羊毛、0.59 kg 聚丙烯腈。对成衣而言,这一点再加上其低热传导率,意味着这种纤维又轻又保暖,与其它衣用的高技术绝热材料相比有很强的成本和性能上的竞争力。

e. 聚丙烯纤维还有很强的防污、防臭能力,S-S 曲线似棉,起球少,不贴身,由于其疏水的特性导致它还能抗菌、无毒、不霉、抗微生物。

f. 耐化学性(耐碱性)好,可作工作服、职业装^[1,2,5,6]。

因为以上的特性,当纤维传统的根据地——保暖舒适内衣发展到国际化、多样化的选择时,聚丙烯纤维渐渐被人们认识和接受。

除了上述优点外,与其它纤维相比,聚丙烯的优势还在于它是由单体制备的,并且原料丰富、价格便宜,其聚合过程成本也很低廉,而且其降解容易,降解产物以及纤维生产过程对环境的影响很小。

尽管具有上述优点,聚丙烯纤维也有如下缺点:低热抗、凝固/软化温度低,熔点低,易燃,LOI 值低,易塑性形变,达到最大拉伸强力所带来的加工处理问题,易原纤化,抗回弹/抗皱性不足(相对于 PA6 和 PA66 而言),无持久变形效果,对紫外光(UV)稳定性差,染色性差^[5,6,7]。特别是染色性差已成为制约聚丙烯纤维在服装和室内装饰方面应用的瓶颈,急待解决。

然而,毕竟其优势压倒其劣势,抵消其劣势后,聚丙烯纤维将可以完全为纺织工业所接受,也即在纺织应用领域有很高的潜在价值,在不断开发新产品过程中,它比其他任何聚合物都更具潜

力。

聚丙烯纤维的进一步开发要求复合物、技术和整理三者取得最佳协调。

2 聚丙烯纤维的染色

2.1 未改性丙纶的染色

未经改性的丙纶分子结晶结构紧密,是高等规度、高结晶度的聚合物,纤维中不存在极性 or 离子性基团,缺少可以染色的染座,同时大分子结构中缺乏适当容纳染料分子的位置,在纤维与染料之间唯一有可能存在的分子间力是较弱的范德华力,故未经改性的丙纶纤维染色相当困难。到目前为止尚未有合适的染料采用常用工艺来染制深浓的坚牢色泽。以下是一些未对丙纶的结构进行改性的染色方法及尝试。

2.1.1 原液染色(整体染色)

丙纶的传统染色方法是原液着色,即将颜料混入聚丙烯切片中在 200℃~280℃高温条件下共混纺丝,使纤维具有各种颜色。目前运用该方法生产的品种在世界丙纶总量中占有相当大的比例,也是最早、最常用的有色丙纶的染色方法。但原液着色只适合于大批量生产,在色谱方面远跟不上服装消费市场的要求。鉴于此,人们期望着手通过其它途径来改善聚丙烯纤维的染色性能^[1,2]。

2.1.2 改变染料结构及改变聚丙烯形态

改变染料结构,例如,在分散染料分子中引入较长的烷烃链。虽然可以增强染料对纤维的结合力,但由于纤维结构未变化,所以染料上染的扩散性、匀染性、染深性等也存在不少问题,它最好配合纤维改性一起来增强纤维的染色性。改变聚丙烯纤维的纺丝形

态,可采用各种异形喷丝孔以得到各种异形纤维,这种异形纤维可以降低纤维对光的反射率,增加得色,但同样不能改善纤维内在结构,也只能配合其他改性方法来改善聚丙烯的染色性能^[12]。

2.1.3 采用新的染色介质

染色介质在染色过程中具有重要的作用,传统的染色是以水为介质,但是随着地球上水的污染越来越严重,水作为染色介质的地位受到动摇。近年来虽然曾尝试用有机溶剂作为染色介质,但存在生态问题,加上成本也高,很难工业化应用。自 20 世纪末开始尝试和发展起来的超临界二氧化碳的无水染色法,用分散染料上染丙纶、涤纶等,是一个新的发展方向。其染色机理是,染料在超临界二氧化碳流体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,而且可以迅速扩散进入纤维内部。

采用此工艺,上染速度快、透染性好、染色重现性好、染色工艺流程短,而且无污水,可重复利用染料及解决某些合成纤维难上染的问题,如丙纶、芳纶的染色。

但目前的主要问题是生产设备成本高,染料不全,匀染性、染深性、色牢度仍有欠缺,工艺待进一步研究,推广应用还有许多工作要做,但不失为一个重要的发展方向^[3]。

2.1.4 复合纤维染色

采用皮芯复合纤维纺丝也是丙纶染色的方法之一。其方法是以 10%~40%可染高聚物作皮层,90%~60%聚丙烯为芯层,纤维的染色性能及染色工艺与皮层的染色性相同。目前常用于皮层的高聚物有 PA、PET、PVA、PBT 等。英国聚烯烃公司曾工业化生

产双组分可染丙纶 Novatron,用分散染料染色,纤维用于工作服、运动衣、地毯等^[6,7,8]。

虽然复合纤维工艺能赋予丙纶的可染性,但其纺丝的工艺控制、丙纶的一些优良性能受皮芯结构的影响,也限制了这种方法的应用,有待进一步的改进。

2.2 改性丙纶的染色

丙纶可染性差的原因是其为非极性结构,缺乏上染位置。为了解决丙纶可染性差的问题,人们一直在尝试采用各种物理和化学方法对丙纶进行改性,以期解决其难染色性。下面是几种可能达到目的的方法。

2.2.1 共聚改性

共聚改性是使丙纶产生结构性改性的工艺。这种改性方法旨在纤维中引入染座。可以有两种方式,一种是在聚合物分子链中引进能接受染料的基团,另一种是将一种具有反应性聚合物的链段嫁接到聚丙烯分子的主链上去。前者称为共聚,后者称为接枝聚合。

共聚技术已成功地用于改进聚丙烯腈和其他纤维的染色性能,但极性基团与烯烃共聚有一定困难,因为用于聚烯烃生产的 Ziegler-Natta 催化剂,会被极性物质钝化。根据专利文献报道,可用作与丙烯共聚的单体有乙烯基吡啶、苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯、磺酸化衍生物、一氧化碳、苯酚等,但它们都未取得预期的效果而实现商业化。因为:

其一,丙烯与极性化合物的共聚,即使可能,效率也相当低。

其二,共聚强烈地削弱了聚丙烯的结晶能力,并使它的熔点降低。这种对聚丙烯物理——机械性能的不良影响,使得共聚改

性方法不适合于纤维制造的要求。

而接枝聚合改性,其原理是将具有接受染料能力的单体或分子链段以主价键嫁接于聚合物的主链上,使纤维具有与染料分子结合的染座,从而改善染色性。通常聚丙烯可用辐射(γ 射线辐射)或光接枝技术接枝。常用接枝单体有:乙烯基类单体(苯乙烯、取代苯乙烯、乙烯基吡啶、乙烯酯类等)、丙烯酸类单体、磺酸化合物、环氧化合物、不饱和的含氮化合物、聚酰胺类等。

接枝聚合改性目前存在的主要问题是成本而不是技术,在国外甚至已达到试生产的规模,如 Montecatini 就曾报道过这种类型的可染纤维的试生产。随着熔融接枝技术的不断改进,作为丙纶可染改性的途径之一,正在进行深入探讨。

2.2.2 添加剂共混改性

这种改性机理就是把有接受染料能力的添加剂掺合到聚合物的熔体里去,然后再进行纺丝,目前研究较多。此法要求染料接受体能在纤维内均匀地分布,以便在宏观上形成貌似整体染色的效果。这种方法在技术上比共聚、接枝聚合或用化学方式处理纤维要容易的多,且经济上更可行,而且对纤维物理——机械性能的影响也远比共聚或接枝聚合要小。能接受染料的添加剂可分为:金属化合物、聚合物、低分子量的有机物或无机物。

第三类添加剂至今尚未被实际应用,故仅对第一、第二类作一下说明。

金属化合物主要是铝、镍、锌、铬等有机多价金属盐,它们在纤维中能与极性有机化合物形成

螯合物或配价络合物,这种方法在 20 世纪的 50、60 年代曾作了广泛的研究。缺点是金属络合染料的色光萎暗、难以匀染,而且有成本较高和环境污染问题。

第二类就是将聚合物添加剂,采用一定方式按一定量均匀地混合在聚丙烯树脂中,然后直接纺丝制成可染丙纶。其中聚合物添加剂包括聚氨基甲酸酯、乙烯——丙烯酸乙酯共聚物,含吡啶基聚合物、聚酯、聚苯乙烯以及多胺聚合物等,因共混的添加剂类型不同,制得的可染丙纶有不同的染色性能,应选用不同的染料进行染色。

从最终产物的类型看,添加剂的研究主要集中在三个领域里:

- a. 发展应用螯合型分散染料可媒染的聚丙烯纤维;
- b. 发展应用普通分散染料、还原染料和不溶性偶氮染料可染的聚丙烯纤维;
- c. 发展应用阳离子染料可染的聚丙烯纤维^[17]。

而用于共混改性的添加剂的使用标准如下:

- 要与聚丙烯能相容;
- 不存在对聚丙烯纤维物理性质产生负作用的因素;
- 在纤维中要分散均匀;
- 在染色过程中不存在被萃取的可能;
- 价格低廉,添加剂及其降解产物无毒、无臭。

通常的共混改性丙纶主要分为:可媒染的丙纶、分散染料可染丙纶、酸性染料可染丙纶和阳离子染料可染丙纶。不过许多改性往往在着色性、固色率、匀染性、耐光牢度和其它纤维以及颜色鲜艳度方面存在不少问题。尽管如

此,共混改性是目前国内外研究最多、效果较好、最有希望成功的突破途径之一,已有很多处于半商品化阶段^[10,12,13,14,18]。

2.2.3 低温等离子体改性

丙纶的低温等离子体改性,就是利用一些气体(如四氟化碳、氧、氩等)的低温等离子体对纤维的高能辐射作用,一方面纤维表面分子链受到等离子体活性粒子的轰击后,会发生氧化、裂解等作用,形成一定数量的极性基团,增强对染料极性基团的结合,改善对纤维的上染;另一方面,等离子体还会对纤维发生刻蚀作用,在纤维表面形成很多微小的坑斑,增加纤维表面积和减少对光的反射,表面积增大会加快对染料的吸附速度,对光的反射有增深作用。

但是这种作用是有限的,一方面高能体对聚丙烯作用仅局限在纤维表面,不能深入纤维内部,很难整体改性;其次是表面粗糙化的增深作用也是有限的。因此也只能是作为一种改善聚丙烯染色的辅助手段^[3,4]。

2.2.4 对聚丙烯的化学表面改性

这种改性方法是建立在化学卤化和浸渍整理的基础上,在纤维中制造和引入染座及接受位的方法,就是用强氧化剂、卤化剂、氯磺化剂、磺化剂等对聚丙烯表面化学作用,在纤维表面产生可染染座,从而使纤维表面染上颜色。这种方法国内外都曾有过大量研究和报道,例如用次氯酸盐溶液处理纤维,然后用阳离子染料染色,可得到浓艳均匀的颜色,这种染色机理并不象通常的阳离子染料那样生成离子键,而是反应性染色,即染料与纤维间形成

了共价键^[2,8,9,15,16]。

然而用于该工艺过程的试剂具有毒性和腐蚀性,因此虽然有一定的效果,但腐蚀性、环境公害以及处理的均匀和重现性都存在问题,很难工业化加工。

3 结论

毫无疑问,本文所述及的关于可染聚丙烯纤维商品化生产的一些试验终将成功,但由于整体染色的聚丙烯纤维的染色牢度优良,看来以可染聚丙烯纤维完全替代是不可能的,总有部分聚丙烯纤维采用纺前着色而不需要进行染色。可染聚丙烯纤维主要用在服装和室内装饰用品方面。

目前国内外的许多研究单位正在研究聚丙烯纤维的多种染色方法,同时也在开发各种特种化、功能化的可染丙纶,如超细纤维、高强度纤维和抗菌、抗静电、抗起球、阻燃纤维等。随着聚丙烯纤维的需求量日益增加、染色性的

改善、特殊功能纤维的开发,必将扩大聚丙烯纤维的应用范围,同时向人们展示了聚丙烯纤维巨大的成长动力及其在世界范围内增长的巨大的工业化前景。

参考文献

- 1 吴宏仁,赵华山等译.聚丙烯纤维的科学工艺.北京:中国纺织工业出版社,1987,4
- 2 肖长发,伊翠玉等编.化学纤维概论.北京:中国纺织出版社,1997,5
- 3 宋心远,沈煜如编著.新型染整技术.北京:中国纺织出版社,1999,11
- 4 张瑞峰,刘学恕等.等离子体改性聚丙烯纤维表面的 XPS 研究.功能高分子研究,1994(5):13~17
- 5 汪涌,何元.国内外聚丙烯纤维综述.合成技术及应用,1997(2):39~41
- 6 杨志云,郑利民.聚丙烯纤维发展趋势浅析.合成纤维工业
- 7 M. Wan parys 著.陈文波译.聚丙烯纤维技术的最新发展.国外纺织技术,1999(7):1~8
- 8 王雪良.可染丙纶技术的发展现状.合成纤维工业,2001,12(6):32~35
- 9 邓沁兰,董明君.可染聚丙烯纤维的研究

与开发.广东化纤,2000,6(2):30~34

- 10 黄佳梅.分散染料可染丙纶的染色工艺.合成纤维工业,2001(2):56~57
- 11 张健飞,侯丛等.还原染料隐色酸对未改性丙纶织物染色的探讨.印染,1999(12):8~9
- 12 汤俊宏,宋安泰等.可染型聚丙烯纤维的研究.合成纤维工业
- 13 刑立华,刘越.共混改性聚丙烯纤维的研究进展.合成技术及应用
- 14 马敬红,梁伯润等.酸性可染聚丙烯纤维性能研究 3.合成纤维工业,2000(2):30~32
- 15 步怀天,朱谱新等.氯化超细聚丙烯纤维的染色性能研究.合成纤维工业,1999,22(1):12~24
- 16 张瑜,江建明等.聚丙烯纤维的抗菌改性.合成技术及应用,1995,10(2):21~23
- 17 Sung II Hong, Sung Tae Kim and Taek Seung Lee. Dyeing polypropylene fibres by means of copolymer additives. Journal of the society of Dyers and colourists, 1994(1):19~23
- 18 Jiri Akman and Marie Kaplanova. The coloration Of polypropylene fibres with acid dyes. Journal of the society of Dyers and colourists, 1995(5):159~163

收稿日期 2002 年 4 月 15 日

针织、染整设备转让信息

因我市产业结构调整,有如下设备廉价转让:

1. 韩国产:双面机、绒布机、毛圈机、弹力罗纹机、单面彩条机。
2. 国产:缩碱机、平洗机、煮练罐、Q113 染色机、O 型染色机、脱水机、烘干机、呢毯定型机。
3. 上海产:蒸汽熨烫设备。

地 址:吉林省敦化市

联系人:肖益民

电 话:0433-6222812

0433-6292812

招 聘 启 事

上海东美化工有限公司是一家外商企业,专业从事印染用活性染料的生产与销售工作。公司在上海设立了实验中心,同时在江苏、广东、山东、辽宁等设立了办事机构与成品仓库。因业务需要,诚聘以下若干人员:

1. 销售工程师:(浸染、轧染、印花)

男/女,染整专业,有在印染或针织厂工作经验十年以上,熟悉活性染料应用及(染色 & 印花)工艺流程,有独立现场操作及处理问题的能力。

2. 销售代表:

男/女,35 岁以下,染整专业,有开拓市场与较强的沟通能力,并有从事染料助剂的销售经验,肯吃苦,能经常在国内出差。

有意者,请将个人简历、身份证、学历证明复印件寄至我司:

单位:上海东美化工有限公司钱小姐收

地址:上海市常德路 1436 号 16 楼 D 座

邮编:200060

合则约见,谢绝来人来电!