

聚丙烯纤维, 染料, 助剂, 远亨,

## 丙纶染料和助剂的发展和展望

俞成丙 陈彦模

(东华大学材料学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海, 200051)

**摘要** 丙纶染色极其困难。自 50 年代以来, 人们一直在寻求其各种可染的途径。其中, 开发丙纶适用的染料是最重要的途径之一。本文综述了丙纶适用染料和其配套的助剂, 并对这些染料和助剂的结构进行了剖析。

## Progress and Forecast of dyestuffs and Auxiliaries for Polypropylene

Yu Chengbing Chen Yanmo

**Abstract** All kinds of methods to improve polypropylene dyeability have been investigated since 1950s due to its difficulty to dye. The development of suitable dyestuffs for polypropylene is one of the most important ways. In the paper, dyestuffs and auxiliaries for polypropylene are summarized and their structures are analyzed.

### 1 前言

丙纶自五十年代问世以来, 已得到了迅猛的发展。近年来, 由于细旦丙纶的开发成功, 使其进一步扩大了用途, 成为近年来开发的热点<sup>[1]</sup>。至 90 年代初, 丙纶产量已占世界合成纤维产量的 12.77%, 成为当今世界上的四大合成纤维之一<sup>[2]</sup>。目前, 丙纶的用量约为 150 万吨, 预计到 2000 年, 其用量将达到 200 万吨, 到 2050 年, 达到 987 万吨, 占纤维总量的 8.3%<sup>[3]</sup>。丙纶之所以有这样的成绩, 是因为其具有一般纤维无可比拟的性能, 如重量轻、隔热性好, 洗涤时不起毡, 较强的膨松性, 较好的抗污、耐磨性和回弹性, 回潮率低, 易于干燥, 耐化学性好等优点, 所以丙纶得到了广泛的应用。在民用方面, 丙纶可用于制造无纺布、被面、服装、蚊帐、床罩、地毯、装饰用布、袜子、带子和婴儿尿布等; 工业及其它领域, 可以应用于过滤、造纸毛毯、吸油毡、提包料和汽车工业用料等<sup>[4]</sup>。此外, 丙纶原料价格十分低廉, 生产和加工时, 能耗值、能量利用率和废料回收等方面有着明显的优势。因而, 在日益重视生态的今天, 进一步发展丙纶, 更加具有重大的意义<sup>[5]</sup>。

### 2 丙纶的结构和染色性能<sup>[6,7,8]</sup>

尽管丙纶有许多优点, 但它有一个严重的缺陷, 即难于染色, 正是由于这个缺陷, 限制了丙纶的更大发展, 如果一旦成功的克服了染色的问题, 那么丙纶必定会有突破性的发展。从丙纶结构上看, 因为只是简单的碳氢链结构, 不含有任何极性基团, 所以它具有高度的疏水性, 不含任何与染料作用的染座。此外, 丙纶是由丙烯分子等规聚合而成, 等规指数一般是 0.95 或更大, 因而结构十分紧凑, 具有很高的结晶度, 染料难以进入纤维内部, 染色极为困难。为了使丙纶获得满意的染色效果, 满足广大消费者的需要, 四十年来, 可染丙纶的开发, 一直是染色和化纤科技人员研究的课题。在未改性丙纶的染整课题方面, 主要致力于开发一些适用的染料及其配套的助剂。

### 3 丙纶染料和助剂的发展

为了改善丙纶的染色性能, 人们进行了各种探索和研究, 目的在于寻找合适的染料和其配套的助剂。其中包括:

#### 3.1 冰染染料染色<sup>[17]</sup>

用稳定的重氮盐, 与萘酚化合物在纤维

③

14-17

T Sipa2  
收

中热偶合,产生分子较大的色淀,能固着在纤维的基质中。据称这种方法已经成功,但由于染色后织物的磨擦牢度存在问题,因而这种方法已经失去了进一步开发的意义。

### 3.2 硫化染料染色<sup>[2]</sup>

硫化染料一般采用隐色体染色。染色时,染料没有进入纤维内部,因而磨擦牢度很差。此外,色谱和耐光牢度也不能令人满意。

### 3.3 还原染料染色<sup>[2,10]</sup>

一些特殊的还原染料,含有三嗪基、磺酰基、羟基或芳基叠氨基,采用 Griffiths、Fagbule 和 Mc Darmaicl 的染色方法<sup>[9,10]</sup>,利用其具有较高活性瞬变态类型的母体,可和丙纶中的 C-H 键进行反应。用酸性还原过程,可获得较高耐光牢度的浅色泽。但这些染料色谱有限,染后织物色泽不深,重现性差,且绝大多数牢度不能令人满意,因而限制了其进一步开发。

### 3.4 溶剂染料染色<sup>[2]</sup>

在现有的溶剂染料中,筛选出部分染料,虽可染成中浅色,而且色谱较全,但染后织物干洗牢度很差,耐光牢度也不理想。

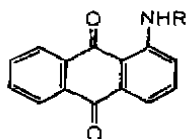
### 3.5 分散染料染色

通过不断的开发研究后,人们认为,开发适于丙纶染色的分散染料,是解决丙纶染料的最重要的途径。

#### 3.5.1 丙纶适染的分散染料

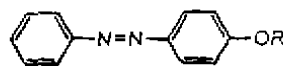
由于未变性丙纶具有极强的疏水性,大分子链中无任何极性基团,所以不能使用离子性的或强极性的染料进行染色<sup>[11]</sup>。只有一些特殊的分散染料,主要指那些具有线性长链烷基的染料,才能使聚丙烯纤维上染。从母体结构上看,主要是单偶氮型染料和蒽醌型染料。这些染料的典型结构如图 1 所示<sup>[12]</sup>:

1-烷基氨基蒽醌



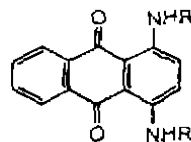
红色染料

4-烷基偶氮苯



黄色染料

1,4-二烷基氨基蒽醌



蓝色染料

图 1 丙纶适染的分散染料结构

(R 代表不同链长的线性烷基链)

染料分子中烷基链的长度,极大地影响染料的性能(见图 2)。早在 1961 年,R. Tanaka 等就对之进行了研究<sup>[13]</sup>。Borodkin 等对一系列不同链长的烷基链的单偶氮染料进行比较研究后,结果发现偶氮染料结构中若有较长的烷基链,则可促进丙纶的染色<sup>[14]</sup>。有人曾研制的一系列丙纶适染的分散染料,这些染料的偶氮结构上至少含有 7 个碳原子的脂肪链<sup>[16,17]</sup>。W. Opperann 等在比较不同烷基链长的丙纶染料后<sup>[12]</sup>,发现水洗牢度和磨擦牢度起初会随着染料分子链上取代基链长的递增而提高,但链长增加到一定长度后,牢度保持在 4-5 级;相反地,烷基侧链较短的染料,匀染性很好。链长增长,匀染性下降。在平衡了匀染性、水洗牢度和磨擦牢度后,认为烷基侧链至少要达到辛基,才具有商业价值。

研究还发现,这些染料母体中的取代基团也直接影响其染色性能。如果染料分子中存在氨基、酚基或羟基等极性基团,对其染色性能有不利的影晌<sup>[11,14]</sup>。

#### 3.5.2 助剂

采用这些特殊的分散染料,采用常规工艺染色时,发现其吸尽率可达到 80%~100%,而固色率只有 20%~60%<sup>[12]</sup>。为了进一步提高固色率,人们进行了各种探索<sup>[17,18]</sup>。表面活性剂由于其具有特殊的两性结构,具有分散、匀染和扩散等多种性能,染色中添少量合适的表面活性剂是十分重要

的。有人<sup>[10]</sup>分别用阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂进行染色,对染料的固色率和匀染性等性能进行了比较后,认为采用非离子型表面活性剂,效果最好。

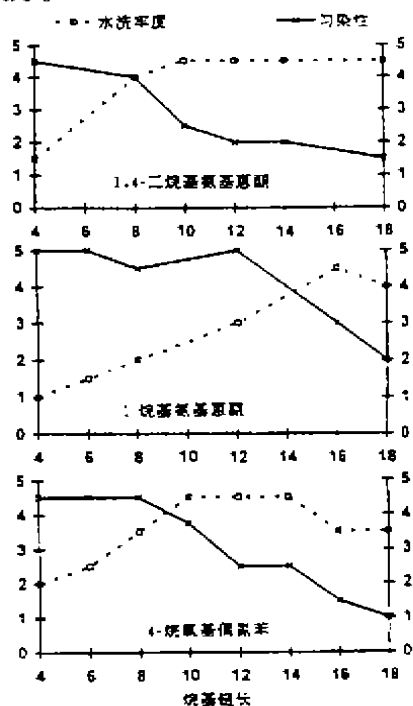


图 2 染色性能与烷基取代基链长的关系

表 1  $C_{18}EO_{30}$  对  $C_6$  染料和  $C_{18}$  染料染色性能的影响

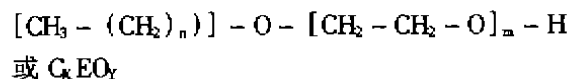
染色条件	均染性	皂洗牢度(60℃)			摩擦牢度	
		原样变色	PP沾色	PA沾色	干	湿
$C_6$ 染料(无 $C_{18}EO_{30}$ )	3	3-4	3	3-4	4	4
$C_6$ 染料(有 $C_{18}EO_{30}$ )	5	3-4	3-4	3-4	4-5	4-5
$C_{18}$ 染料(无 $C_{18}EO_{30}$ )	1	3-4	4	4-5	4-5	4-5
$C_{18}$ 染料(有 $C_{18}EO_{30}$ )	5	4	5	5	4-5	4-5

#### 4 丙纶染料和助剂的发展和展望

近年来,随着细旦丙纶的开发成功,丙纶越来越多地被用到服装行业中。由于丙纶有许多优点为其它纤维所不及,其作用也越来越明显。现在纺织市场的特点是大批量,多品种,着色纺丝已不能满足人们的要求。如何在染色问题上寻求重大的突破,这是摆在我们染色工作者面前迫切需要解决的问题。

到目前为止,丙纶染色仍是一大难题。

D. Fiebig 等人<sup>[11]</sup>用不同碳链和乙氧基长度的烷基乙氧基非离子型表面活性剂进行试验,如下式所示:



(这里  $X = n + 1; Y = m$ )

结果发现随着碳链和乙氧基长度的增加,固色率也相应地增加。其中,  $C_{18}EO_{30}$  最佳的效果;同时,加入了  $C_{18}EO_{30}$  后,不管是  $C_8$  染料,还是  $C_{18}$  染料,均染性、皂洗牢度和摩擦牢度均大大地提高(见表 1)。

载体能吸附于纤维,开松丙纶结构并使之具有可塑性,使染料迅速进入纤维内部。有人用载体对丙纶进行染色,发现染料的固色率虽然有所提高,但提高幅度很小,没有实际应用价值。此外,载体法染色存在如毒性和环境污染等等问题,因而近年来,该种染色方法已经逐渐被淘汰。

改变染浴的离子属性,也可以提高丙纶对染料的吸收。有人将盐加入到染浴中<sup>[12]</sup>,发现可使染料的上染率有所增加,说明少量的盐可优化染色条件。

人们已尝试了各种途经,有人利用等离子体加工技术来提高纤维的染色性能,有人对纤维进行共混改性,有人对纤维进行接枝或共聚等等。但这些方法都存在一些致命的问题,等离子技术和接枝法虽可在技术上解决染色问题,但因成本上的原因,离实际生产差距很大;用含酸性或碱性基团的单体共聚,因这些极性基团会钝化聚烯烃生产时所用的催化剂,从而使共聚效率不高,极大地降低了聚丙烯的结晶能力,使纤维的物理-机械性能

恶化;用卤化、溴化、硝化和氯磺化等方法,虽可使内纶表面产生羧基,但染色牢度差,往往存在“环染”现象;共混法虽有一定的效果,但在一定程度上会恶化纤维的力学性能。从各种方法来看,开发一些丙纶适用的染料和助剂,是一条切实可行的途径, $C_{18}$ 是一只十分成功的染料,用其染色的织物不但水洗牢度和摩擦牢度都很好,而且固色率较高。 $C_{18}EO_{30}$ 是一只十分成功的  $C_{18}$  配套助剂。今后只要成功地开发出更多其它光谱的染料,那么丙纶就会在纺织业中必然有突破性的发展,这是摆在我们染色工作者面前的重大课题。

#### 参考文献

- [1] 黄敏,超棉纶—细旦丙纶短纤维服用产品开发初探,国外纺织技术,1997,8:1
- [2] 姚敏,许海育,丙纶染色的发展与展望,印染,1997,23(12):35-37
- [3] Johnson T. F. N., Textile Asia, 1996, (8): 72-76
- [4] 杨志云,郑利民,聚丙烯纤维发展浅析,合成纤维工业,1998,21(3):41-43
- [5] Rus L., Chemical Fiber International, 1997, vol. 47, 376-384
- [6] 马克塔阿迈德主编,吴宏乍、赵华山译,聚丙烯纤维的科学与工艺,北京:纺织工业出版社,1987;1
- [7] 赵广达,聚丙烯纤维的染色性能研究,中国纺织大学硕士论文,290050
- [8] 孙友德,吴立峰编,方柏容校,丙纶,广东:广东科技出版社,1987.8
- [9] Nunn D M., Dyeing of Synthetic Polymer & Acetate Fiber, S. D. C. Publication, 1979, p399
- [10] Samanta A. K., The Indian Textileile, Journal, 1988, Vol. 99, No. 3, p208
- [11] Chianakwala E. E., Journal Of Applied Polymer Science, 1970, Vol 14, p837-846
- [12] ppermann W., Herlinger H., Fiebig D., Staudenmayer O., Melland - Textilberichte, 1 996, 77/9(588-592 + E137-E138)
- [13] CA57, 748(1962)
- [14] Keramura, Shirosé and Tanaka, Sen - I - Gakkashi, 1962, 18, p436, 518, 522
- [15] University of Tennessee, Dyeing PP with Anthraquinone Derivative Dye, Textile Chemist 1989, 21(2), p38-40
- [16] U. S. P., 2, 989, 358
- [17] 黄立译,唐志翔校,可染丙纶综述,印染译丛,1990,第四期, p76-90
- [18] Fiebig D., Frick S. et al., Melland - Textilberichte, 1997. 9, E128-E129