

- B. 0.67% Terasil艳蓝3RL
 C. 2克/升Albatex OR 0.33% Cibacron蓝2RA
 D. 60克/升硫酸钠
 E. 10克/升纯碱
 A→1分, B→10分 60℃→100℃ 60分 C, D, E→100
 ~145分/70℃

浴比 1:20

二浴二步

- A. 2克/升硫酸铵 0.5克/升Albatex PON
 9% Levegal PT
 B. 0.67% Terasil艳蓝3RL 0.3毫升/升醋酸pH6
 C. 3毫升/升38°Be烧碱 5克/升过硫酸钠
 D. 0.33% Cibacron艳橙PK 5.5毫升/升38°Be烧碱
 2克/升过硫酸钠 1克/升Albatex OR
 E. 18克/升硫酸钠
 浴比 1:20

表4 各种整理处理对CCA织物的影响
 ①为100克/升, 3~5为130克/升,
 ② 催化剂: ①3克/升 ②6克/升
 ③25克/升 ④20克/升 润滑剂1克/升
 Tinovetin JU)

整 理 剂	断裂强力		伸长率		撕破强力	
	经	纬	经	纬	经	纬
0 参照	160	150	13.6	15.6	407	377
水洗	108		14.3		250	273
1 DMU+NH ₄ Cl	184	136	10.4	14.2	448	490
水洗	144	119	10.4	13.4	578	435
2 DMDHEU+NH ₄ Cl	168	132	9	11.6	465	465
水洗	125	97	10.5	12.7	406	395
3 变性DMDHEN+ Condensol F8	168	135	7.8	10.4	414	424
水洗	144	121	11.3	15.5	316	386
4 变性DMDHEU+NH ₄ Cl	158	107	10.5	9.4	403	388
水洗	145	104	11.5	12.8	377	343
5 变性DMDHEU+NH ₄ Cl	159	109	12.8	13.0	420	420
水洗	141	121	10.2	12.7	489	365
6 变形DMDHEU+硅酮	192	138	13.6	16.7	783	815
水洗	179	153	12.9	18.1	793	836
7 防燃	94	101	14.3	18.3	439	393

《Textile Asia》, 1989年12月, P.65

尹钟民译, 邓耀慈校

聚丙烯纤维染色

聚丙烯具有优良的拉伸强力、低的松密度(重量轻)、优异的耐化学品性和良好的防腐性。聚丙烯单体的价格较低。聚丙烯在紫外线光照射下产生降解且软化点较低, 并且与染料几乎没有亲和性。聚丙烯纤维具有最大的疏水性, 高结晶度, 在其等规结构中具有立构规整性。由于聚丙烯纤维具有完整的非极性脂肪族结构, 对染料化学工作者和染色工作者来说, 就难以使染料分子、甚至是分散染料进入有限的纤维内部空间。

虽然涤纶也具有良好的结晶度和非常低的回潮率, 但是这种纤维的酯基和芳核有助于形成偶极, 并与分散染料产生范德华相互作用力。

三种不同的措施

在某些方面, 已经采用了许多方法试图克服聚丙烯纤维染色的困难。

三种不同的改进方面:

- (1) 在丙纶纺丝熔融液中添加颜料的纺前染色;
- (2) 采用新型染料染色或通过预处理;
- (3) 对变性聚丙烯纤维进行染色。

聚丙烯纤维纺前染色的颜料

通常聚丙烯纤维的纺前染色在纺丝熔融液中添加的无机颜料, 有二氧化钛、炭黑、镍钛黄、铬橙、氧化铁、锆宝石红等。添加的有机颜料: 酞菁蓝、喹吖啶紫、Pyreline红、联苯胺黄、葱酮黄等。

纺前染色

对聚丙烯纤维进行纺前染色的方法是:

- (1) 干着色: 在熔融纺丝前将聚丙烯切片和颜料混合;

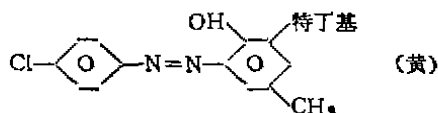
(2) 熔融分散: 在最后挤出之前, 使颜料和聚合物在熔融浆滚筒上或在特殊设计的挤压机里混合;

(3) 涂料浓缩物: 制备颜料浓缩物与熔融的聚合物混合后作最后挤压。

最后的一种方法性能最好而优先应用。所选择的颜料能经受挤压时温度在650°F以上的高温。

聚丙烯纤维的一般染色法

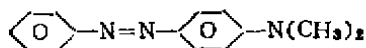
未变性聚丙烯纤维(丙纶)的疏水性, 不能使用离子染料染色。一些特殊染料, 主要是指那些具有线性长链烷基的染料, 才有可能使聚丙烯纤维上染。但是, 尽管通过这些努力, 也不能取得全彩色范围的色泽。因为尚没有具有极性基团和具有长链烷基的染料分子的染料, 以利于对聚丙烯纤维的染色。下面是这种染料的一个例子。



分散染料通常对聚丙烯纤维的上染率较差。但在现有的分散染料和溶剂可溶性染料中所选择一些染料, 也可染成浅中色, 不过其耐光和干洗牢度较差。

扩散系数

用二甲基对氨基偶氮苯(CI, 溶解黄-2)和苯胺蒽醌(CI, 分散红22)在80℃时对聚丙烯纤维染色, 和用同一染料在相同温度下对醋酸纤维染色相比, 其扩散系数较高。



CI: 溶解黄-2

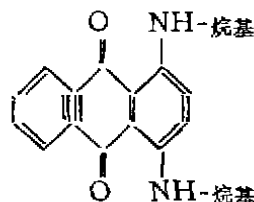
Bird和Patel的研究表明, 用Resolin黄5R, 对氨基偶氮苯-邻甲酚(CI, 分散黄-7)以及Serisol坚牢妃RGL(CI, 分散红-22)和(CI, 溶解黄-2(4-氨基-4'-二甲

基氨基偶氮苯)对丙纶染色时都具有高的扩散系数和低的饱和值。

有限的重现性

烷基、氨基等基团, 尤其是丁基衍生物或长链烷基, 被广泛地用于增加与偶氮和蒽醌染料的亲和力。一般地讲, 线性结构的非偶氮染料, 例如: 未取代的芳基偶氮衍生物比类似的单偶氮染料, 显示有较高的亲和力。

不溶性偶氮染料组分具有有限的重现性和较差的耐光和耐摩擦牢度, 如纳夫妥不溶性偶氮染料就不能取得上面的效果, 红色是极限。对染中色, 可适用的蓝色染料基本上是用有长链(至少是丁基)烷基的氨基蒽醌染料。如下式:



非常规染色方法

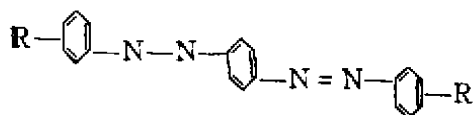
一些特殊的还原染料, 通常应用酸性隐色体(酸性还原)过程, 可以获得具有较高耐光牢度的浅色色泽。按照Griffiths, Fagbule和McDarmaicl的非常规染色方法, 对未变性聚丙烯纤维非常规染色方法, 因已合成了含有三嗪基、磺酰基、羰基或芳基叠氮基的染料, 作为具有较高活性瞬变态类型的母体, 可和含C-H键的聚合物进行反应。

瞬变态类型(D-N)的氮认为是一个双自由基, 能和聚丙烯反应, 形成C-NH-D键, 大概位于聚合物键的第三个碳原子上。利用光化学或热作处理, 都可以引发使叠氮化物母体的分解, 使氮烯染料在纤维上键合。

日本的新工艺

在日本发明的一种工艺，它是通过将未变性的聚丙烯进行氯化或溴化作用，来改善聚丙烯纤维的可染性，从而取得对阳离子染料的良好亲和性。并详细介绍了对氯化或溴化聚丙烯纤维上碱性染料光降解的研究工作。

对二偶氮苯衍生物，式中R是一个或二个对位丁基取代基，在分散水溶液中它非常适合对聚丙烯直接染色得到黄和橙色。双三乙苯胺蒽醌分散染料因其核中含有乙基（甲基也可以）或长链烷基，所以这个染料被认为对聚丙烯纤维牢度好的染料，但是，如无二苯胺取代的化合物，其牢度是不好的。



蒸汽处理

英国专利1029745述及，用有机异氰酸盐的蒸汽在100~130℃温度下对聚丙烯纤维进行处理，再放置在惰性气体中可增加对染料的亲和性。再有英国专利886,701述及，聚丙烯纤维用二氧化氮气体处理，则可对碱性染料获得可染性。

据比利时专利600176介绍，聚丙烯纤维通过加热处理，用含有羟基或氨基的染料和二异氰酸盐可使聚丙烯纤维染色。

其他专利介绍

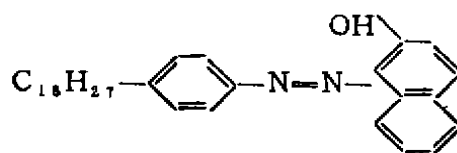
另一个英国专利897795述及，聚丙烯纤维用铬酰卤进行处理，可使其获得用氧化染料的可染性。德国专利133696论述，聚丙烯纤维可用含氟的蒽醌染料染色。日本专利11867/63里，聚丙烯纤维在25℃时在三氯甲烷和四氯化碳存在下用氯磺酸处理5分钟，再经水洗，可使聚丙烯纤维得到磺化。这种磺化聚丙烯纤维能够用碱性染料染色。在另

一个日本专利13877/62里，聚丙烯纤维可用含氧的二氧化硫气进行磺化。

脂肪链

美国专利3039840提出对聚丙烯用磷酸盐，如氯化磷(PCl_3)、磷酰氯(POCl_3)处理，从而获得聚丙烯纤维对碱性染料的可染性。如果再用胶作后处理，则聚丙烯纤维能获得酸性染料可染性。

美国专利2989358，中，揭示了一系列染料的发明。这些染料在偶氮结构上至少含有7个碳原子的脂肪链，这种染料可用水分散液或悬浮液染色。这个染料是：



变性聚丙烯纤维的染色

选择变性聚丙烯纤维染色的染料，取决于纤维变性的特性。但是，对于特殊型的聚丙烯纤维的个别染料的选择，在研究工作中通过试验和实验已经出现，在这一领域中研究正在继续加速进行中。

在聚丙烯纤维的各种变性方法中，为了增加可染性，有以下几个方面：

(1) 在聚丙烯纤维上添加有机金属化合物（铝、镍、钴、铬等化合物），使金属络合染料对聚丙烯纤维产生可染性（加入二羟基联苯硫化物的镍或单硬脂酸铝能耐紫外线对纤维的降解作用，即原纤维化。

(2) 混合适当的高聚物添加剂（如纤维素酯、聚酯、聚碳酸酯、聚乙基醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯等），在挤压前将其加从熔融的聚合物中，制得的聚丙烯纤维易于用分散染料染色，也可以使用马来酞、酚或芳基磺酰胺来改善聚丙烯纤维对分散染料的可染

性。

(3) 含有丙烯酸或者不饱和有机磷酸盐和烷基磷酸盐等的聚丙烯是碱性染料可染型聚丙烯纤维。

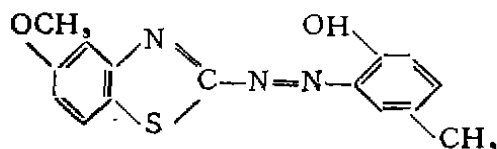
(4) 聚丙烯中含有烷基胺、烷基酰胺或在纺丝挤压前熔融态时加入相应这类化合物，成为还原染料的可染型聚丙烯纤维。

(5) 酸性染料可染型聚丙烯纤维，是在高聚物上通过共聚接上碱性基团，或是在高聚物上用乙烯吡啶、N-乙烯吡啶（氮杂环已烷）、乙烯咪唑、乙烯乙酰胺等。

新型媒染染料

在聚合物熔融时，添加一些活性添加剂，如烯化二卤、卤化磷腈以及含氧酸的酯、甲醛、乙二醛等。如Meraklon-D是一种阴离子可染型聚丙烯纤维，几乎所有的阴离子染料都可染成深色。

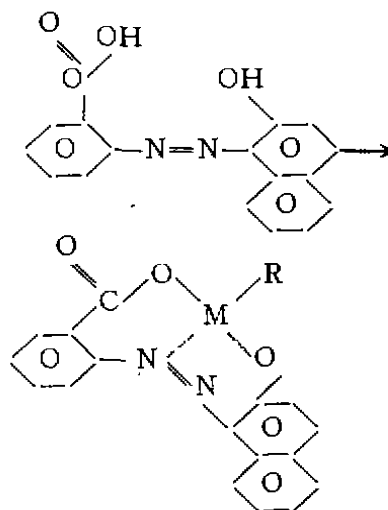
普通媒染或金属铬合染料易溶于水，但这种作用不利于染料向聚丙烯纤维中扩散，所以，已经合成了新的媒染染料。它具有金属配位特性，能象分散染料那样向纤维内部扩散。因此，为了聚丙烯纤维的染色，开发了分散-媒染染料或金属铬合-分散染料。更受欢迎的有用于聚丙烯染色的PP染料，例如：PP绿BM，其分子式：



官能团：

一般地讲媒染染料缺乏强的水溶性基团，所有这种媒染染料必须含有可以提供电子进入存在于纤维内的金属原子杂轨道的官能团。

Allied化学公司苯胺分部声称，已首先获得了对聚丙烯纤维染色的“新一代”的新染料：



式中：M—金属，R—与金属络合的有机基团

聚丙烯纤维染色的特殊染料

已经开发的对聚丙烯纤维染色的其它染料有：

PP黄GM

PP蓝2BM

Petramin黄FRL 特别适用于镍变性的聚丙烯纤维

Petramin红BL

PP棕WR 特别适用于铝变性的聚丙烯纤维

据文献报导，一些非磺化金属铬合染料，如CI酸性黄151(1:2金属铬合染料)；CI酸性红191(1:1金属铬合染料)；CI酸性黄118、桔76、红182、紫266、黑60、蓝168等，也都可以用于金属变性的聚丙烯纤维染色。

较小的亲和性

单羟基偶氮染料比二羟基偶氮或类似的基团显示出更小的亲和性，亚胺基偶氮结构(-N=C-N=N-)是可螯合型染料，当固着于镍变性聚丙烯上时具有优良的干洗牢度。

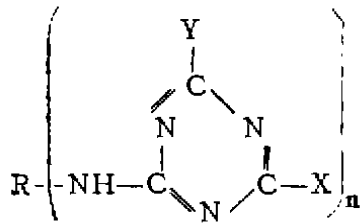
由硝基噻唑和苯并噻唑衍生的染料比单噻唑型染料显示出更好的牢度。二羟基蒽醌蓝的芳基烷基胺衍生物用于铝变性聚丙烯纤

纤维的染色时具有高的耐光、耐洗和升华牢度。

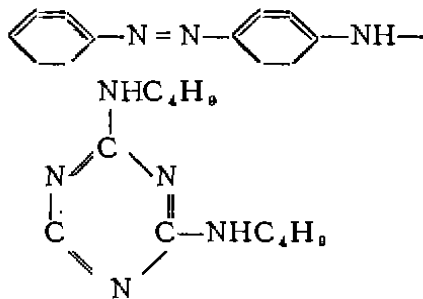
塑溶性

分散染料可染型聚丙烯纤维染色的染料主要是单偶氮型 (CI分散黄-3, 32, 红-1等) 和蒽醌型 (CI分散蓝-7或5b)。

英国专利1045431论述了一些水不溶性分散染料, 这些被称为“塑溶性”染料, 特别适合于聚丙烯纤维的染色。染料分子式为:



式中 n 为 1, 或 2, X、Y 为烷氧基或者烷氨基或相类似的基团, R 是无水溶性的染料基团, 它们的通式为:



用于酸性染料可染的 Meraklon 纤维 (一种变性聚丙烯纤维) 染料类别如下:

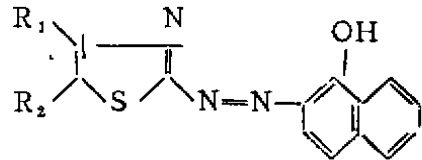
- (1) Procilan 金属-铬合染料;
- (2) 染黑色的铬媒染料;
- (3) 活性染料, 尤其是用于染鲜艳的单色

优良的结果

Nylomine 系列的酸性 (阳离子型) 染料染聚丙烯纤维可得到非常优良的结果, 这些染料的耐光牢度优于 Procion 活性染料。使用 dispergal SCL-G (Montecatini 产品, 尚未透露技巧的分散剂), 用上

述染料在间歇式染色时可以得到优良的牢度。

由镍-铬合的聚丙烯纤维能够用偶氮-分散染料染色 (形成配位体)、邻氨基苯甲酸-纳夫妥、对氨基乙酰替苯胺-甲酚来进行染色。一些专利还论述了一些含有杂环联氮和醌或杂环重氮化合物的染料。



染聚丙烯的坚牢蓝

光保护作用

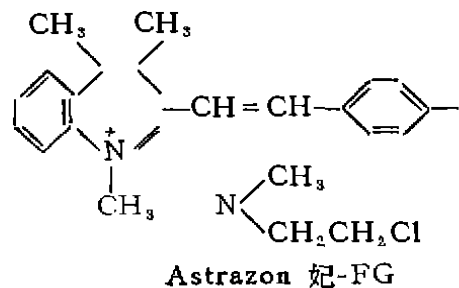
据报导亚甲基蓝染料 (CI 碱性蓝-9) 对氯化聚丙烯纤维 (氯化聚丙烯纤维是常规聚丙烯, 为使其获得碱性染料可染性而在染色前进行的前处理) 具有优良的耐光牢度和其它牢度, 并且也具有光保护作用。



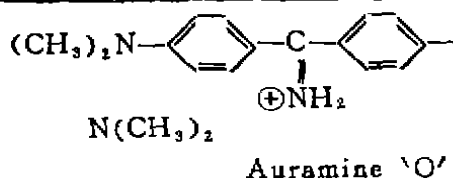
亚甲基蓝 (CI: 碱性蓝-9)

其它的一些碱性染料 (Astrazon 妃 FG; 碱性红 13, auramine 'O', CI 碱性黄-2, rhodamine-B, CI 碱性紫-10 等) 用于氯化聚丙烯纤维染色时, 当用碘进行后处理后, 能得到优良的耐光牢度。而对于亚甲基蓝染色, 其耐光牢度已经属于优良, 再经后处理, 其耐光牢度不再增加。

CI 碱性蓝 69 (Astrazon 蓝 FRR) 甚至曝光 100 小时仍具有光保护作用。



Astrazon 妃-FG



还原染料

还原染料可染型聚丙烯纤维可用经选择的还原染料进行染色。如CI还原黄-2, 红-1, 紫-1, 绿-1, 蓝-5, 它们染浅色均可取得高的耐光牢度。

耐晒的染料

对于酸性染料可染型的聚丙烯纤维, 其商品名为Meraklon-D, 用于染色的一些耐晒染料的商品名如下:

金属络合染料

Isolan黄GGL高液
Isolan酒红BRLS
Levaen海军蓝RL
Neolan桔GRE

酸性染料

Benzyl 坚牢桔G
Tectilon 黄2R
Alizamine 坚牢紫FRG

络媒染料

Telan 络媒黄T
Diamond黑, PVT

有吸引力的色泽

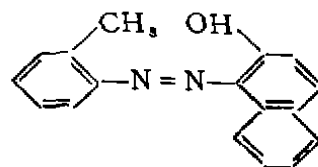
对含金属的聚丙烯纤维染色的“第二代”染料, 其染料名称中均含有一个M, 如Brilliant黄GM, 大红RBM, 暗蓝2BM等。这些染料施加于'Herculon'(一种变性聚丙烯纤维)染色时, 能获得很好的深色和有非常好的牢度。

文献还报导了对变性聚丙烯纤维用另一系列的Koprolene染料可以获得颇有吸引力

的色泽和出色的牢度。当聚丙烯用高分子量(10万—100万)的聚乙二醇进行变性, 能渗入到纤维的非晶区, 这就为吸收大的染料分子打开纤维结构。

新型染料系列

苯胺公司介绍了他们对含金属聚丙烯纤维染色的新系列染料, 这种染料要求染料具有羟基偶氮结构, 以便与镍相螯合。但是, 这以后发现一些羟基偶氮染料(如CI红-22, CI桔-2等), 当它们施加于含镍的聚丙烯纤维染色时, 几乎没有成功。



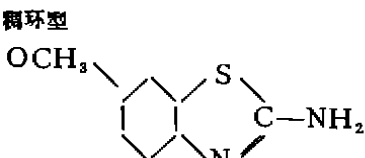
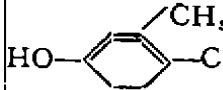
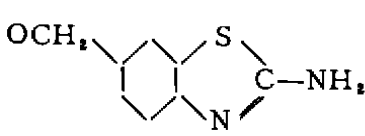
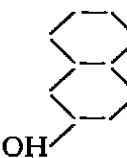
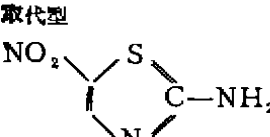
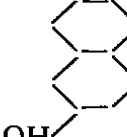
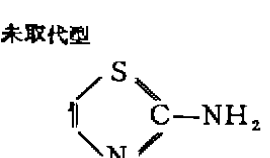
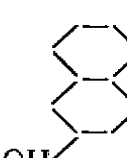
CI: 桔 2

水溶性的邻二羟基偶氮染料或邻羟基-邻羰基偶氮染料也没有染色成功。只有一些不溶于水的苯并噻唑-偶氮-酚染料是令人满意的, 但那些染料不易合成也就无法使用。最终, 由A.F.Turbak作了详细研究, 提出聚丙烯纤维染色可用含有亚胺偶氮结构—N=C—N=N—的染料与过渡金属元素添加剂才具有一定价值。这种过渡金属能和亚胺中的氮和偶氮中的氮原子形成牢固的螯合络合物, 同时, 邻-羟基基团的第二个作用在于耐光牢度。但作为充分的螯合并非是必要因素。

优良的干洗性

在所有的场合, 当施加一种无取代基的噻唑时, 其干洗牢度很差。用稠环噻唑和极性取代基可以获得优良的干洗牢度(见表一), 这是因为在用干洗溶剂除去时, 它能和螯合的镍结合。

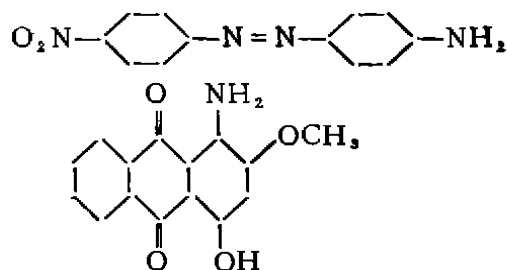
表一

使用的噻唑染料	酚的偶合组分	染料色泽	在涤纶纤维上的色泽	耐全氯乙烯(46℃ 30分钟)	在日晒牢度试验仪中色泽破坏时间(小时)
<p>稠环型</p> 		桔棕	绿	好	36
		红棕	蓝	好	250
<p>取代型</p> 		桔	深 色 海军蓝	好	250
<p>未取代型</p> 		红	带棕色的青莲	不耐(冷)	—

Novatron聚丙烯

Novatron聚丙烯是一种双组分纤维，在熔融纺丝挤压时加入的染料受体，在纤维中组成染料进入螺管。Novatron聚丙烯可以用Serisol、Seriline分散染料进行染色。而且，这种Novatron和羊毛以50/50进行混纺，其染色也已成功。

Sen、Sengupta和Mukhopahya报导，在挤压前熔融混合物可使结晶度降低、可增加弯曲变形能力以及改善了分散染料的可染性。它们研究了四种混合物：聚丙烯/聚对苯二甲酸乙二酯(98:2)，聚丙烯/聚对苯二甲酸乙二酯(95:5)，聚丙烯/聚苯乙烯(98:2)，聚丙烯/聚苯乙烯(95:5)，采用一只线型染料(CI分散桔-3，和一只非线型染料(CI分散红-4)进行染色。



其染色条件是：pH为4.5，浴比为1:100，温度为110℃，在高温高压烧杯染色机中染色24小时。

熔融混合

熔融混合结果表明，虽然以上熔融混合物能改进染料吸收，但染料吸收量并不随着结晶度的变化而作相应的变化。

聚丙烯/聚对苯二甲酸乙二酯(丙/涤)熔融混合物比聚丙烯/聚苯乙烯有较高的染

料吸收量, 当在混合物中增加涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)百分比时, 染料吸收量也增加, 但在聚丙烯/聚苯乙烯熔融混合物中增加聚苯乙烯时, 染料吸收降低, 但当添加少量的二甲苯(1.5%以上)或二甲苯/甲醇混合

物时, 过通载体的作用, 从而提高了染料的吸收。

印度《The Indian Textile Journal》,
1988年12月, P208

郭 鸣译, 尹钟民校

合成纤维染色的发展

重要的合成聚合物纤维中有五大类, 它们是由熔融物或有机溶剂溶液经纺丝制得。通常, 制成后要经过冷拉伸工序, 拉伸能给与纤维较大的强力。这五类纤维是: (a) 醋酸酯纤维素, 包括二醋酸纤维素(CA)和三醋酸酯纤维素(CTA); (b) 聚酯纤维或称涤纶纤维(主要是聚对苯二甲酸乙二醇酯, PET); (c) 聚丙烯纤维或称丙纶(PP); (d) 聚酰胺纤维或称耐纶纤维(N), 包括耐纶66, 耐纶6和最近制成的不同染色性质的耐纶, 其聚合物上的有变性的取代基, 可以得到对酸性(阴离子)染料有“深染性”和“超深染性”的纤维, 或是对碱性(阳离子)染料能“碱性染色”的纤维。还有“奎阿纳”纤维也是聚酰胺纤维, 它兼有耐纶和丝绸两者的最好染色性质; (e) 聚丙烯腈纤维(PAN)或称腈纶纤维。

所有这些合成纤维, 都可以不同程度地用非离子性染料染色, 有些含有离子化基团的纤维, 也可以用离子化染料染色。此外, 耐纶纤维也可用某些活性染料染色, 活性染料能与耐纶形成共价键结合。

分散染料

这是主要的非离子染料。该染料早在20年代就研制出来了, 是用于新发明的二醋酸酯纤维的第一种分散染料, 在以后近三十年中, 随着新型合成纤维的发明, 分散染料的重要性也日益增加。这些染料的水溶性很

小。随其分子结构不同而异, 实际上, 分散染料在水中是以微小的分散体来染色的, (染料粒子的大小为毫微米级), 其中含有分散剂。

对100份重的纤维, 常用的染浴由5000份水组成, 其中含有2份染料和10份特殊的非离子型分散剂, 染1小时。染色温度可以达到沸点(二醋酸酯纤维例外, 因为该纤维加热超过85℃时, 会失去光泽)。对于任何分散染料, 在无定形区多的和容易渗透的二醋酸酯纤维上染色, 其染色速率要比染结晶度高的聚酯纤维高得多。这表明, 染料分子向纤维分子间扩散的难易, 在很大程度上取决于物理因素。

促进染料渗透

从技术上看, 聚酯纤维的染色速率是太低了, 除非采用特殊方法使纤维结构疏松, 从而促进染料的渗透。通常可以用两种方法: 第一种方法是, 在密闭染色容器中将染色温度提高到100℃以上, 由于压力增加, 染液的沸点可以升到100℃以上; 或者用干热方法, 使染料在很高温条件下气化(升华)。第二种方法是, 在常压沸点条件下加入一种无色的芳香族化合物(一种载体)进行染色, 这种载体能促进染色。聚酯织物染深色后, 要经过一次的碱性溶液含有表面活性剂的碱性溶液净洗(“还原清洗”)以除去表面未固着的染料。