

⑩  
40-44

## 聚丙烯纤维染色的现状与展望

祁欣 杨锦宗  
(大连理工大学 大连 116012)

TS193.845

**摘要** 本文对近年来聚丙烯 (PP) 纤维染色方法的发展加以综述, 并提出在分子结构设计及应用上适于聚丙烯纤维染色用的染料品种将有良好的发展前景。

*Development of Dyeing of Polypropylene Fibre*

Qi Xin, Yang Jinzong

(Dalian University of Technology, Dalian 110612)

**Abstract** The methods of dyeing of polypropylene (PP) fibre during recent years were reviewed and the good application future of this kind of dyestuffs, which is specific designed in molecular for the dyeing of PP fibre, was pointed out.

聚丙烯纤维, 即丙纶 (PP), 具有良好的光化学稳定性、比重小、价格低等优点, 自五十年代问世以来得到较快发展, 目前已成为第四大合纤品种, 预计 1995 年全世界产量可达 150~160 万吨。我国丙纶工业近十年来发展迅速, 预计 2000 年产量将达 20 万吨。

长期以来, 聚丙烯一直被认为是很有潜力的纺织原料。丙纶轻、织物效应高、保暖性能好, 特别是细旦丝 (单丝纤度 < 2.2dtex) 手感好、有蕊吸效应、导湿 (汗) 透气性好, 且不吸水, 加上原料来源于石油化工, 丰富价廉, 在服装工业上应用前景非常好。但丙纶纤维染色困难, 未改性的丙纶用现有染料几乎不可染。通过纺前原液着色法虽然也能得到牢度很好的有色纤维织物, 但这种方法不可能在织造时调色、换色、上染和印花, 只适用于大批量生产, 在色谱上远远满足不了服装消费市场需求的不断变化, 从而限制了其在服装领域的应用。以美国、日本为例, 在全部丙纶织物中, 装饰用 (包括地毯) 占 72.85%, 产业用占 10~22.4%, 服装用仅占 5~10%。西欧 1989 年丙纶总产量 75.1 万吨, 服装用占 1.1 万吨。因此, 研究开发丙纶染色方法, 一直是染色领域的一个重要课题。

聚丙烯是一种碳氢键高聚物, 既不含有极性基因, 也没有化学活性基因, 与其他物质化学结合相当困难; 同时, 聚丙烯纤维结晶度很高, 结构紧密, 疏水性很强。这种化学惰性和极大的疏水性使用一般染料染色难以获得满意的渗透性和染料在纤维内部的持久性, 各项牢度较差。为改变这种状况及原液着色的不足, 各国都在研究聚丙烯染色的多种方法。归纳来看有两种: 研制适于聚丙烯用的专用染料和对聚丙烯纤维改性。近年来, 这两方面都有一些成果报道, 本文对近期研究工作的一些进展加以评述。

## 一、聚丙烯纤维的改性及染色

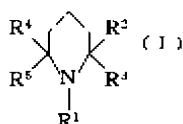
聚丙烯纤维改性的目的是使其结构中产生可染位置, 便于常规染料上染。目前采用的方法仍以接枝改性、表面处理和添加可染物为主, 但应用了一些新的化合物和方法。

## 1. 混入可染添加物

这是一种重要的改性方法, 研究报道较多, 且有工业化品种<sup>[1]</sup>。通过在聚丙烯中掺入可染色的聚合物, 混合、熔融、抽丝, 使得丙纶具有可染性。

捷克染色工业者指出,<sup>[2~3]</sup>含有如 (I) 式哌啶基因的 (甲基) 丙烯酸酯聚合物的丙纶具

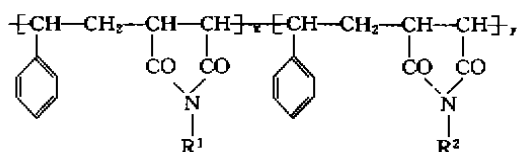
有良好的性能,使用分散染料染色,所得纤维可染性、光稳定性好,且具有适宜的熔点以免粉末聚集。



$R^1$ :  $\text{CH}_3$  或  $\text{H}$ ;

$R^{2-5}$ :  $\text{CH}_3$ 。

含有长碳链基因和哌啶基因的酰亚胺聚合物既改善了丙纶纤维的着色能力,又提高了其耐洗牢度<sup>(4)</sup>,如化合物 (I):



(I)

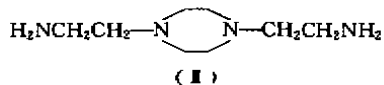
$R^1$ :  $\text{C}_{12-25}$ 线性烷基;

$R^2$ : 4-(2,2,6,6-四甲基哌啶

$x+y$ : 分子量 1,000~15,000。

将 I 4~8%、硬脂酸钠和 90~96% 的等规丙纶于 220℃ 造粒, 200℃ 抽丝, 所得丙纶纤维按下述方法染色: 60℃ 下 10g 纤维加到由 500ml 水、0.2g C. I. 酸性红 73、1 ml 甲酸、0.5g 月桂醇聚氧乙烯醚组成的染浴中, 15 分钟内加热到沸腾, 保持 45 分钟, 60℃ 下用浓度为 2g/L 的月桂醇硫酸钠洗涤 20 分钟, 上染率 95%, 耐光牢度可达 4 级。

专利<sup>(5)</sup>中报道了另一类杂环化合物哌嗪衍生物 (II) 的应用, II 与二酸得到聚酰胺加入到丙纶中可以用 Midlon Blue 染色。



(II)

据报道, 在丙纶中掺入 2~12% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯, 熔融抽丝, 可用分散染料染色<sup>(6)</sup>。由于聚对苯二甲酸丁二醇酯自身具有优良的分散染料可染性和卷曲弹性, 且有较接近聚丙烯的熔点、粘度, 两者共熔后可在微纤结构中疏松聚丙烯大分子链结构, 使分散染料分子易于进入并吸附在酯分子上, 纤维手感、可

染性及卷曲弹性均有提高。如果加入 0.5~1.0% 的分散助剂则效果更好, 上色率最高可达 80%。使用分散染料常压下沸染可得浅、中色纤维, 在 0.1~0.2MPa、100~130℃ 下则可染成深色。

## 2. 表面处理

通过物理或化学方法可使聚丙烯表面可染。对丙纶纤维用电晕放电或氩等离子刻蚀, 使得丙纶纤维对媒介染料、酸性染料有较好的亲和力<sup>(7)</sup>。如丙纶在 6KV 下电晕处理 10 分钟, 在 0.2~0.8mm Hg 柱和 300W 下用二氨基己烷处理 5 分钟, 所得纤维在 50℃、pH4.5 染浴中, 用 Nylomine Blue B-3GH 染 10 分钟, 色度 0.01% (对织物重), 上染率较高。

用含有长碳链脂肪烷基或烯基的氯化物与环氧氯丙烷反应, 可以得到阳离子季铵盐, 用这种盐对丙纶按下法进行预处理后可用活性染料染色<sup>(8)</sup>。用缓冲液将季铵盐水溶液 pH 值调到 7, 利用竭染法工艺将丙纶在 95℃ 下处理 20 分钟, 用量 2% (对织物重), 漂洗后室温下晾干, 用 Drimarene Brilliant Blue K-BL 进行染色, 利用分光光度法测其着色强度, 结果如表 1。

表 1 处理后丙纶着色情况

序号	胺	胺/环氧氯丙烷(摩尔比)	着色 <sup>a</sup> 强度	固色率
1	n-octadecylamine	1:2	2.47	88
2	N-tallow-1,3-diamino-propane	1:2	1090	90
3	N-coco-1,3-diamino-propane	1:2	490	78
4	N-oleyl-1,3-diamino-propane	1:3	305	80
5	di(hydrogenated tallow)amine	1:2	170	77
6	Control <sup>a</sup>	—	100	79

注: a: 对比样, 未处理丙纶。

b: 以对比样为 100 计算而得, 色度 2% (O. W. I.)。

从结果看出, 丙纶经处理后, 着色强度均有较大提高, 且以化合物 2 效果最好。表 2 中列出使用这种季铵盐处理丙纶后用各种染料染色的结果, 表明处理后着色量较大。

当使用某些分散染料染丙纶时, 在染浴中使用甲苯和二甲苯可以提高染料对纤维的亲合力<sup>(9)</sup>。具有该性能的染料有双偶氮染料、1, 4-位被长碳链烷烃取代的氨基蒽醌染料, 单偶氮染料效果较差。

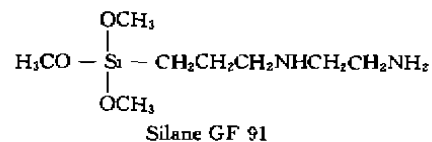
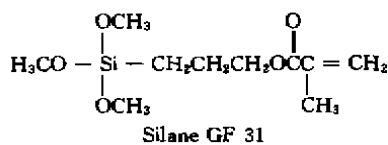
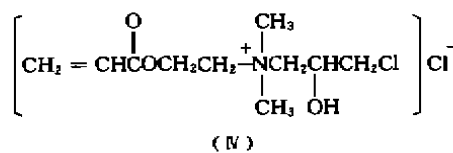
表 2 丙纶用化合物 2 处理后染色情况

染料 <sup>a</sup>	固色 <sup>b</sup> 色度	固色率
Cibacron Yellow F3R	4544	92
Cibacron Red FB	5362	73
Cibacron Blue FR	4624	85
Drimarene Orange K-GL	2403	86
Drimarene Orange K-3R	742	90
Drimarene Violet K-2RL	4246	86
Drimarene Brilliant Blue K-BL	1838	75
Drimarene Turquoise K-2B	341	90
Drimarene Brilliant Green K-5BL	522	84
Drimarene Navy K-2B	5083	93
Drimarene Black K-3B	4037	81
Drimarene Golden Yellow X-2LR	3576	65
Drimarene Scarlet X-2GN	5277	91
Drimarene Rubinoles X-3LR	10299	61
Drimarene Blue X-3LR	14314	71
Procion Red HE-3D	3779	90
Procion Yellow MX-3R	2726	86
Procion Red MX-5B	1616	75
Procion Blue MX-2GN	3837	100
Remazol Brilliant Yellow GL	10552	93
Remazol Brilliant Red BB	10050	93
Remazol Brilliant Blue BB	11086	93

注: a, 色度 2% (O. W. I);

b, 以对比样为 100 计算。

使用化学涂层法可以使丙纶染色。使用化合物 (IV)<sup>(10)</sup> 的聚合物为粘合剂, 使用 SilaneGF31 或 SilaneGF91 为改性剂对丙纶预处理后, 用 Resoline Orange 5R 染色, 得色量较高, 且耐摩擦牢度较好。



### 3. 接枝改性

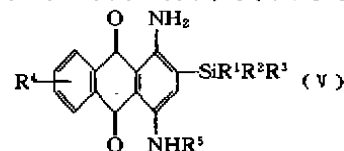
德国专利提出<sup>(11)</sup>, 在氮气中 95℃ 下, 丙纶纤维在 7.5% 的 N-乙炔吡咯烷酮溶液中使用电子束处理, 沸水萃取 (接枝率 24%), 95℃ 下继续用 18% 盐酸加热 1 小时, 所得纤维可用 C. I. 活性蓝 19 染色, 上染量 14.78mg/g 纤维, 水洗牢度可达 5 级, 该法同样适用于阴离子染料。

有文献报道<sup>(12)</sup>, 使用电子辐射法, 在 100℃ 下将甲基丙烯酸-2-N-吗啡乙酯与丙纶纤维聚合, 可以提高纤维染色性能, 但同时也使丙纶纤维结晶度和韧性降低。

## 二、丙纶用染料

丙纶改性可以解决丙纶染色问题, 但其缺点很明显, 既降低了丙纶原有优良的物理性能, 又增加了成本, 尽管研究报道较多, 但真正工业化的不多。因此, 要解决丙纶染色问题, 应从研究适合于未改性丙纶染色的染料出发。近来国际上提出两类蒽醌型染料适宜丙纶染色。

1. 汽巴-嘉基公司提出如化合物 (V) 结构的一类染料, 该染料由取代蒽醌与一种硅烷

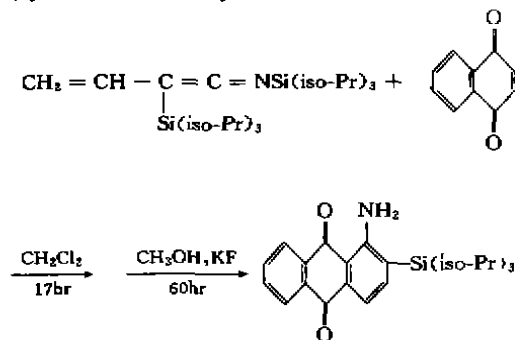


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: (未) 取代烷基或芳基;

R<sup>4</sup>: H, OH, NO<sub>2</sub>, 卤素, (未) 取代烷基;

R<sup>5</sup>: 同 R<sup>1</sup>, ZR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, Z=烷基烯。

反应得到。当 (V) 中 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 为 iso-Pr, R<sup>4</sup> 为 H, R<sup>5</sup> 为 Butyl 时, 其合成如下:



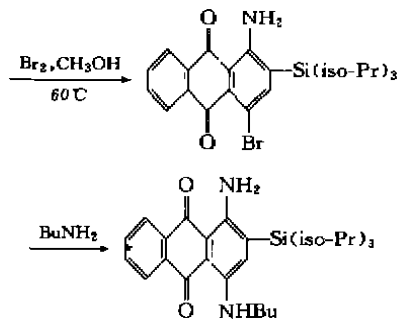
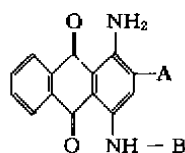


表 3 具有 (VI) 结构的染料及在丙纶上染色情况

序号	A	B	颜色
1	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	蓝
2	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
3	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
4	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
5	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
6	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
7	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
8	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
9	-Si (i-prop) <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{matrix}$	蓝
10	-Si (i-prop) <sub>3</sub>		绿光蓝
11	-Si (i-prop) <sub>3</sub>		绿光蓝
12	-Si (i-prop) <sub>3</sub>		绿光蓝
13	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{Si}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{matrix}$	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	蓝
14	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{Si}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{matrix}$		绿光蓝



据称, 用该类染料对未改性丙纶或镍改性丙纶染色牢度较高, 其染色过程如下: 1g 染料、2g 分散剂和 17ml 水配成分散液, 按色度 1% 配成染液, 用甲酸调 pH3.5~4 或用碳酸钠

液调 pH10~11, 100°C 将丙纶沸染 1 小时, 漂洗后干燥。表 3 中列出一些具有 (VI) 结构的染料及染色情况。

2. Susan J. Mangan 等人<sup>[4]</sup>根据在染料分子结构中引入长碳链烷基可以增加染料的羟溶性、有利于染料在聚丙烯纤维上吸附的原理, 提出以十八烷基胺和 1,4-二羟基蒽醌合成 1,4-双十八烷基胺基蒽醌染料, 合成如下:

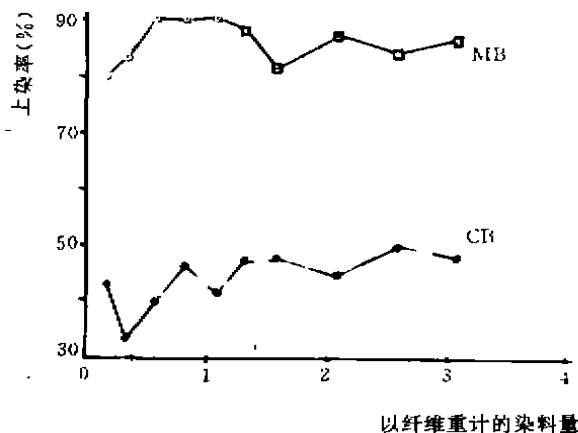
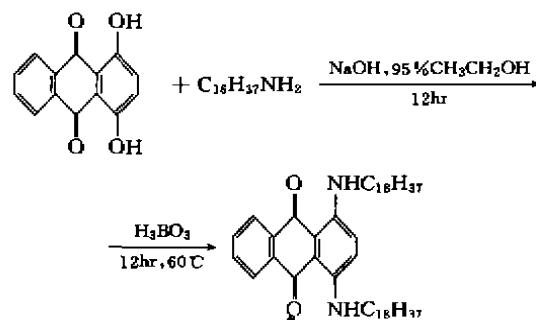


图 1 染料上染率

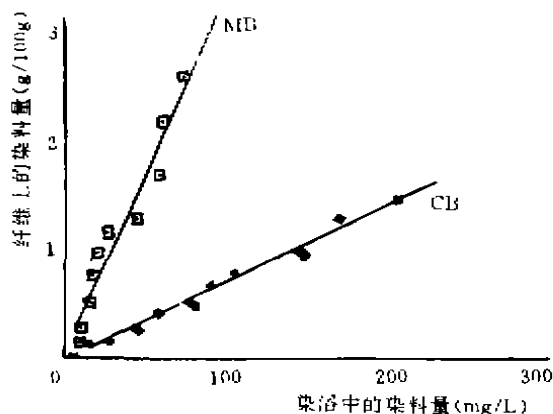


图 2 等温吸附线

图 1~2 中染色条件: 色度 2%, 温度 95°C, 时间 1 小时, 浴比 80:1; CB, 高结晶丙纶纤维, MB, 低结晶丙纶纤维

反应液经水洗、丙酮洗,得艳蓝色高度结晶的染料,并对两种结晶不同的丙纶纤维进行了染色研究,如图1、2。该染料对结晶度较低的丙纶纤维(MB)上染率较高,最高可达90%,但对高结晶度的丙纶纤维最高只能达到50%。

3. 德国公司生产一类取名为 Sanylene F 的商品染料<sup>[15]</sup>,该类染料在聚丙烯原液着色时,在熔体中有很好的溶解能力,着色强度高,光泽极好,既使用于微细纤维着色也不会损坏滤器,且耐晒牢度均在7~8级,并认为用该类染料染后丙纶可用于服装工业。

### 三、结论与展望

1. 由于丙纶纤维在服装工业上的良好前景,染色界对其染色方法的研究仍将进行下去。目前改性丙纶尽管能解决染色的部分问题,但这种方法导致丙纶原有优良性能降低、增加生产工艺、提高成本的缺点是无法避免的。而且由于改性程度有严格控制,改性后纤维上染位置有限,纤维得色量不高,不易染成深色,因此商业上用途受到很大限制。

2. 目前研究重点仍在丙纶改性上,研究报道较多,主要对着色牢度有了更高要求。引入含有杂环的基团,尤其是含氮杂环的化合物,利用杂环的特性使改性纤维更易染,染色牢度更高,尤其是耐晒牢度有很大提高。丙纶改性后用活性染料染色,提高了染色后织物的耐洗牢度。

3. 未改性丙纶用染料的出现,将会极大地促进丙纶染色技术的进步。这种染料的优点是不言而喻的。原液着色法不适宜服装工业中小批量、多品种的色彩需求和迅速变化,因此,解

决未改性丙纶染色困难、发挥丙纶作为服装织物的潜力的根本出路在于未改性丙纶用染料的研究与应用。从染料分子结构上考虑,染料分子中含有羟溶性基团在聚丙烯纤维中有较好的溶解性,在水溶液中染色时染料能均匀分布于纤维结构中,有利于染色的进行,各项牢度也可提高。1,4-双十八烷基胺基蒽醌具备这种性能。如能在该类染料分子结构与性能关系、合成工艺等方面加强研究,首先使部分色谱实现常规法染未改性丙纶,必将推动丙纶用染料的研制开发工作,以最终实现真正意义的丙纶可染。

### 参考文献

- [1] 杨新玮,张澍声,《分散染料》,p486,化学工业出版社(1989)。
- [2] Z. Manasek, Chem. vlakna, 37, (3), 189~200(1987); CA, 108, 188339(1988)。
- [3] Z. Manasek et al. Acta Polym. 40, (10), 672~7(1989); CA, 112, 58093(1990)。
- [4] CS 245,097(1988); CA, 109, 130697(1988)。
- [5] CS 235,361(1987); CA, 108, 77064(1988)。
- [6] CN 1,053,456(1990); CA, 116, 85742(1992)。
- [7] GB 2,188,947(1987); CA, 108, 39585(1988)。
- [8] WO 9007,026(1987); CA, 113, 117021(1990)。
- [9] CA, 118, 126377(1993)。
- [10] CA, 116, 257257(1992)。
- [11] DE, 4,030,358(1990); CA, 117, 92196(1992)。
- [12] S. M. Gawish et al. Am. Dyest. Rep., 79, (4), 22~4(1990); CA, 114, 83729(1991)。
- [13] EP 455,595(1991); CA, 116, 216348(1992)。
- [14] S. J. Mangan, Int. Conf. Exhib., AATCC-36~9(1989); CA, 111, 176016(1989)。
- [15] 柴雅凌译,《染料工业》,31, (1), 41~3(1994)。

(收稿日期:1994年10月)