

综述与专论

聚丙烯纤维染色改性进展

顾丹凤 马正升 董红霞

(上海石化股份有限公司腈纶部,200540)

阐述了聚丙烯纤维染色改性的进展,重点介绍了高聚物共混改性、增容技术在聚合物共混改性中应用的进展。

关键词: 聚丙烯纤维 染色 改性

聚丙烯纤维是世界五大合成纤维之一。由于原料来源丰富,制造简单、价格低廉,因而发展相当迅速,具有很多优良特性,在工业和日常生活中得到了广泛的应用。由于细旦聚丙烯纤维的研制成功,人们发现细旦聚丙烯纤维具有独特的疏水导湿作用,制成的内衣穿着滑爽、舒适。

但是,由于聚丙烯纤维的非极性结构,其分子中没有可与任何染料分子相结合的极性基团,而且聚丙烯纤维的结晶度很高,结构紧密,内部缺乏染料扩散必需的孔隙,由界面电荷所引起的排斥效应较为强烈,疏水性较为显著,因而染料分子只能扩散或渗透到纤维分子的无定型区,而不能进入晶区。因此,目前一般常用的染料,甚至分散染料也几乎不能使聚丙烯纤维染色。

作为服用纺织材料,聚丙烯纤维的染色问题是聚丙烯纤维纤维进一步发展中急需解决的问题。许多年来,人们围绕如何解决聚丙烯纤维纤维的染色进行了大量的研究工作,期间也有许多新的突破,为我们提供了许多可借鉴的依据。

1 未改性聚丙烯纤维的染色

聚丙烯纤维是完全非极性的聚合物。应该认为,聚丙烯的无机性为零,所以它的无机性/有机性也必然为零。那么,能用于聚丙烯纤维的染料

其无机性/有机性也应该为零或尽可能地接近零。事实上,只有分散染料、油溶性染料或有机颜料等疏水性染料才对聚丙烯纤维有亲和性。染料的疏水程度越高,其染色性也越好。但是,能用于聚丙烯纤维染色的染料与聚丙烯纤维之间的结合,只有非极性的范德华力,而这种力是很弱的,所以聚丙烯纤维很难染成深色,而且染色后色牢度也很差。

对未改性的聚丙烯纤维进行表面处理,是改善它的染色性的一条途径。聚丙烯纤维的表面处理可分为物理方法和化学方法两大类。物理方法有等离子体法、电晕放电法、浸渍法等,通过物理处理法可消除聚丙烯纤维表面的弱边界层,赋予其可染基团,改善其染色性。化学方法是通过化学反应在聚丙烯纤维大分子主链或侧链上引入可染基团,主要通过卤化、磺化、氧化、磷化、氯磺化等,使聚丙烯获得可染基团。其中对氯化法的研究最多。但是纤维经过表面处理,往往导致力学性能下降、手感僵硬、色谱不全、污染严重且染色牢度不高,所以这一方法工业化价值不大,难以在市场上得到推广应用。

收稿日期:2001-08-02。

作者简介:顾丹凤,女,1968年出生,1990年7月毕业于中国纺织大学化纤系化纤专业,从事腈纶新产品开发工作,已发表论文2篇。

此外,聚丙烯纤维染色时,聚合物和染料间的亲和力是至关重要的,而且与熵的变化也很有关系;染料的疏水性越强,熵的贡献也越大。有专利介绍,通过采用具有长链烷基的蒽醌染料对未改性的聚丙烯纤维染色,其依据是通过增加染料中烷基的长度来增加染料对聚丙烯纤维的亲和力。据报道,其染料的烷基中含有的碳数为 8~18,染色织物的各项牢度都能满足要求,同时染色均匀性和质量都获得较大的提高。但是,该方法也有缺点,即染料的合成较复杂,且得到的染料色谱不全。

所以,为了要得到实用化的可染聚丙烯纤维,就必须对聚丙烯纤维进行改性。现有的改性技术包括结构改性和共混改性等。结构改性包括嵌段共聚改性和接枝共聚改性,共混改性主要包括低分子化合物共混改性和高聚物共混改性。下面就对聚丙烯纤维的各种改性方法的进展进行综述。

2 嵌段共聚和接枝共聚改性聚丙烯纤维

嵌段共聚是在聚丙烯链段中交替地嵌入能接受染料的基团链段。采用此法制备的纤维易上染,但是制备存在许多困难。原因是纤维分子中存在极性链段,从而大大降低了结晶性能,导致熔点降低,使聚丙烯纤维失去很多优良特性,甚至失去成纤性能。其次是丙烯与极性化合物嵌段共聚时,会使聚合用的齐格勒-纳塔催化剂钝化,共聚效率相当低。所以这种方法难以实行工业化生产。

接枝共聚是由于聚丙烯分子结构中存在有叔碳原子,它上面的氢原子在光和热的作用下容易被分解,这样就在它的分子链上产生一个空位,形成自由基。这个自由基可以和加入的另一种单体结合,形成一个新的聚合链。如果加入的是染料的接受体,得到的接枝聚丙烯不仅易于染色,同时改进了聚丙烯的热稳定性、光稳定性和物理机械性能。接枝方法所用的单体主要有乙烯类单体、丙烯酸酯类、酰胺类化合物、含磺酸基团的乙烯类单体和不饱和过氧化物等。

尽管接枝聚合法比嵌段共聚法颇具吸引力,并且其中有许多研究已达到工业化生产水平,在技术上已基本成熟,但是接枝共聚法的成本高,经济上不合理,对纤维的物性有所损伤等均是影响

到其工业化的主要因素。所以着手开始研究经济上可行的改性方法。其中最具吸引力的是共混改性法,包括低分子化合物和高聚物共混改性。

3 低分子化合物(金属化合物)改性聚丙烯纤维

该法最早实现工业化,将能接收染料的某些金属化合物掺加到聚丙烯中,然后经过共混、造粒、熔融纺丝生产出可染聚丙烯纤维,是使聚丙烯纤维获得可染的方法之一。其机理是这样的:纤维中的金属能与极性的有机化合物形成配价络合物。染色时,染料与金属改性聚丙烯纤维发生化学反应,形成的络合物的离解常数很小,所以很稳定地存在于纤维中,很难脱掉,故色牢度很高;同时这种方法得到的聚丙烯纤维可以染成深色。这里所用的染料一般为分散媒染染料,也称金属络合染料。所添加的金属化合物主要是多价金属盐,最常用的有铝、镍、锌等的有机盐,如硬脂酸镍、硬脂酸锌等,添加量一般为 1%~5%。

但是此法有如下的缺点:染料与纤维内的金属形成金属螯合染料,通常色光较暗,难以得到鲜艳的色泽,染料与金属的螯合物一旦形成就无法迁移,故难以实现匀染,所以此法生产的聚丙烯纤维的用途受到限制;金属化合物与聚丙烯的相容性比较差,相间分离明显,这些添加物以粒状分散状态存在于聚丙烯中,导致可纺性不好;此外,由于采用的都是重金属,还容易引起环境污染的问题。所以人们将研究的重点放到了高聚物共混改性上面,并取得了极大的进展。

4 高聚物共混改性聚丙烯纤维

在最近几年,对聚丙烯纤维进行高聚物共混改性的研究非常活跃,得到了极大的发展。所谓的高聚物共混改性就是在聚丙烯纺丝前,添加少量的异相高聚物作为分散相组分,经过机械混合后直接进入螺杆挤压机纺丝,即可制成共混改性可染聚丙烯纤维。异相高聚物在纤维中呈粒子或微纤状,疏松了纤维的结构,增加了纤维的松散无序程度,共混高聚物的密度低于理论值的加合值,这使纤维内部形成大量的相界面,这些内表面有较高的能量。染料在异相高聚物中除了形成固溶区外,还将优先富集在这些高能表面上,使聚合物

染色所能达到的染色饱和值大大提高。异相高聚物在纤维中所形成的微纤之间是否相互贯通,对染色具有十分重要的意义。添加的高聚物种类繁多,大致有如下几种方法。

4.1 分散染料可染聚丙烯纤维

一般使用弱极性或非极性的聚合物,但也有使用较强极性的聚合物的。

4.1.1 聚酯类共混添加剂

通过添加聚对苯二甲醇乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)及其它聚酯作为共混物,来改善聚丙烯的分散染料可染性。由于该共混体系是非相容体系,所以聚酯类添加剂与聚丙烯的相容性不好,且熔点相差较大,因而纺丝和拉伸难以控制,且高温下的纺丝容易导致聚丙烯降解。此外还需要对适用于纺丝体系的油剂进行调整。

采用低熔点酯类聚合物,使改性组分的熔点降低到聚丙烯(PP)熔点附近或稍低些,且增长酯类聚合物大分子链中的碳链长度,改善与PP的相容性,提高分散精细程度,应是此类方法的研究方向。得到的改性聚丙烯纤维与未改性聚丙烯纤维相比,结晶度下降,染料达到的区域及相界面增多,使得聚丙烯纤维的染色性能大大改善。

4.1.2 聚烯烃类共混物

这类聚合物有醋酸乙烯酯(EVA)、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯等,与聚丙烯相容性好,可纺性较好,容易加工。但是没有足够的极性使纤维具有足够的上染率,此外各项染色牢度等难以达到要求。

4.1.3 其它共混物

如用氢化的石油树脂与聚丙烯纤维共混,取得了较好的效果。比较有价值的是含氮聚合物,这些添加剂中有的已经工业化,如采用聚乙烯吡啶或烯基吡啶与苯乙烯的共聚物作为添加剂与聚丙烯共混制成的分散染料可染聚丙烯纤维,在 20 世纪 60 年代已形成产品。

4.2 阴离子染料可染聚丙烯纤维

为了使所添加的聚酰胺组份能制备出可染成较深颜色的酸性染料,可染聚丙烯纤维,人们就通过采用碱性聚酰胺,如二元羧酸和二乙烯三胺、三乙烯四胺等的缩聚物对聚丙烯进行改性,来获得可染深色的酸性染料,可染聚丙烯纤维。此外其它聚合物也有应用。这种方法制备的可染聚丙烯

纤维的成本较高。采用乙烯吡啶与丙烯酸酯的共聚物作添加剂与聚丙烯共混的可染聚丙烯纤维,能染成中、浅色,但是不能染成深色。碱性基座少。采用乙烯-氨烷基丙烯酸酯共聚物为添加剂与聚丙烯共混制备的酸性染料可染聚丙烯纤维,由于此类共聚物与聚丙烯有较大的相容性,且成本较低,但染色效果不理想,通过添加有机酸的金属盐来改进染色效果时要注意控制添加剂的量。采用乙烯-氨烷基丙烯酰胺共聚物为添加剂时,由于此高聚物分子链段中有两个碱性基团,可为阴离子染料提供较多的染座。此外,分子中含有非极性的链段,与聚丙烯有一定的相容性。

4.3 阳离子染料可染聚丙烯纤维

采用低分子的酸性添加剂时,大多易溶于水,容易在染浴中渗出;热稳定性差,在纺丝时容易分解;常与聚丙烯中的各种添加剂反应,导致纤维降解、可纺性不好。近年来,人们对配方进行了调整,如:1) 烷基乙烯醚-无水马来酸酐嵌段共聚物作为添加剂时,与聚丙烯有很好的相容性。但是必须控制烷基的碳原子数;2) 不饱和羧酸磺内酯作为添加剂时,利用磺内酯向聚丙烯中引入磺基。得到的聚丙烯纤维对阳离子染料的亲和力不够强,效果不好。

人们通过用带磺酸基团的单体与对苯二甲酸二甲酯(DMT)或对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)进行共聚反应,来制备可与聚丙烯共混的阳离子可染改性剂,制备出的可染聚丙烯纤维短纤维的上染率较高,色牢度较高。

上述的高聚物在共混时,由于参与共混的各聚合物之间在化学结构、极性、表面张力、分子量上的巨大差异,极易造成聚合物共混物的严重相分离,从而导致纤维的物理机械性能很差,甚至不能纺丝。这种情况下,分散相的相畴粗大,两相之间的界面作用薄弱,界面清晰。要得到不相容共混物的稳定的形态,且具有足够的界面粘合性,就必须借助于增容剂来增加共混物组分之间的相容性及强化聚合物之间的界面粘结。下面就介绍增容剂技术在聚合物共混改性中的应用。

5 增容剂技术在聚合物共混改性中的应用

增容剂可分为非反应型和反应型两类。聚丙

烯的嵌段或接枝共聚物是聚丙烯良好的相容剂。非反应型依靠在其大分子结构中同时含有与共混组分相同的聚合物链,因而可在共混物的两相界面处起到“乳化作用”,使两者的相容性得以改善。其增容作用可以概括为:1)降低两相之间的界面能;2)在聚合物共混过程中促进相的分散;3)阻止分散相的凝聚;4)强化相间粘结。这种增容作用大多是依靠与共混组分之间形成氢键、离子键或质子授受体而实现的。

反应型增容剂则通过自身官能团与共混的聚合物组分之间形成新的化学键,为化学增容,是一种强迫性增容。特别适用于那些相容性很差且带有易反应官能团的聚合物之间的增容,如苯乙烯接枝的聚丙烯可作为反应型相容剂用于聚丙烯与聚苯乙烯的共混物中。

已经证明,反应型增容剂是聚合物最有效的增容剂之一。反应型增容剂可以用于聚丙烯的共混改性,目前已得到的聚丙烯改性用增容剂的品种还不多,但是在塑料、涂料的生产中已发挥了突出的作用。

最近,人们已将研究方向转向不相容高聚物的反应性挤出共混,取消合成相容剂这一步,通过在所选择的带官能团的高聚物之间的界面反应,在纺丝挤出的过程中同时生成相容剂并且发挥作

用。如将马来酸二丁酯(DBM)添加到聚丙烯与尼龙-6(PA6)的共混体系中一起进行熔融共混,通过反应挤出技术实现就地增容。但是,这种方法存在的问题是反应后残留的小分子去除较困难,以及反应时可能出现交联体。尽管如此,反应性挤出共混仍将是今后聚丙烯改性的重要的研究方向。

如果共混体系的相容性改善到使得改性聚丙烯纤维的结构致密化,那么此时就反而会对提高聚丙烯纤维的可染性有不利的影响。

6 关于聚丙烯染色改性的展望

综上所述,高聚物共混改性应该是提高聚丙烯纤维可染性能的有效途径。为了提高改进效果,必须使用复配的共混体系,但同时这样也给聚丙烯细旦纤维的高速纺丝造成了一定的困难。加之不同共混相间的粘度、熔融指数等的差异都会对纺丝产生不利的影响,所以在对聚丙烯改性的同时必须提高共混体系之间的相容性。在可预见的将来,反应性增容技术将会在聚丙烯纤维可染改性方面得到较大的发展。在设法提高共混体系相容性的同时,需同时兼顾共混体系的相容性与染色性能。

Development of dyeability modification on polypropylene fibre

Gu Danfeng Ma Zhengsheng Dong Hongxia

(Synthetic Fiber National Engineering Research Center, Shanghai, 200540)

Abstract

Development of dyeability modification on polypropylene fibre is discussed in this paper, especially the blending with other polymers, application of compatibility technique in blending with other polymers.

Keywords: polypropylene fibre, dyeability, modification

道化学乙烯裂解装置恢复开车

道化学公司在荷兰 Terneuzen 的两套乙烯裂解装置由于受聚乙烯市场价格影响,前段时期停车,5月13日该装置已经恢复开车,这两套装置总的生产能力为1100kt/a,第三套600kt/a的装置则一直维持正常生产。

道化学公司表示能够应对聚乙烯市场价格的变化。在2002年第二季度,欧洲的聚乙烯现货价为610~630欧元/吨,而且合同价也开始强劲上升。供应商对聚乙烯第三季度的价格也持乐观态度。

摘译自《化学周刊》2002年5月29日