

表5列出了染色温度对标准亲和力、染色热、和熵变的影响。由于在染色未处理和氨处理纤维之间的热力学参数没有太大的不同,看来这两类纤维的染色性能基本相同。虽然氨处理会引起内部体积和染色速率二者较大的增长,但热力学参数的变化是非常小的。

#### 四、结 论

经氨处理和氢氧化钠/氨一起处理的棉纤维用C.I.直接红2和C.I.直接蓝1进行染

色。纤维的染色性能是以表观染色速率、半染时间和标准亲和力为基础进行研究的。与未处理的棉相比,经氨处理后,表观染色速率稍有增加。半染时间比未处理棉和丝光棉的为较长。回潮率和吸水率的测定证明,经氨处理后,纤维的内部体积增加,这样导致了染料平衡吸附量增加。这种情况,是与对染色纤维横截面的显微镜观察相互关联的。

英国《J.S.D.C.》,1996年,5月,154~158页

刘昌龄 译 王秀玲 校

⑨

40-45

聚丙烯纤维, 酸性染料, 染色

Ts 1/3.82

聚丙烯纤维用酸性染料着色

王秀玲

#### 一、前 言

聚丙烯有一个基本的缺点:它不能由常规的工艺染色或印花。这个缺乏可染性是由于没有染色席位,即聚丙烯的大分子链并不含有任何极性基或芳族系统。因此努力提高可染性,已趋向于集中在将染色席位引入纤维的主体中。一种可能的实际方法是物理上的改性纤维,通过在挤压前引入一染料固着添加剂、与聚合物一起挤压。

这个改性方法,需要使染色的添加剂颗粒是显微地分散在纤维的主体中,这样使整个纤维给出了被着色的外观。此添加剂颗粒本身必须是可染色的,以典型地被施加的染料的浓度为0.2~4.0%(对织物重)。这只有在染色席位和染料分子之间的结合力较强时,和有一个较强的化学键时,才是可能的。

含有碱性氮原子的聚合物,可以用作聚丙烯纤维的染色添加剂,以便使它们适合于用酸性染料着色。即使如此,这个方法有其局限性,因为被离子化的酸性染料分子本身不能无助地扩散通过一个疏水性的聚合物,如聚丙烯。在制造时期只混合染料接受体到纤维中去。这是不足够的。还必须寻找一种方法,以保证染料渗透到纤维主体中的渗透度。染料分子的均匀渗透通过纤维的横截面、和易接近的染色席位,是获得良好给色量、和满意的湿的和干的染色牢度的先决条件。染料分子需要从纤维表面扩散到纤维的中央,通过在纺丝和拉伸期间形成的空隙或微断面。另一个可能的扩散机理,是沿着由分散的添加剂本身形成的微沟槽(图1)。

一种真正相容的添加剂应当与聚丙烯形成一种固溶体。在实际上这并不发生,因为聚丙烯较强的结晶趋向。以外,染料接受体

必须含有极性基,这是提供充分的染料结合所必须的。添加剂颗粒应当互相连接,形成在图1中所示的、在聚合物基体中的网络类型。在纤维中某些最低浓度的添加剂是必须的,以便在特定的制造条件下形成这样的一种网络,这种特定的制造条件又与纤维/添加剂相容性、添加剂和聚丙烯二者的分子质量、弯曲切变速率、温度和其他作用有关。

在本研究中,已制备了改性的聚丙烯纤维。用反射率和光声分光镜研究了染色席位易接近性和产生的色泽效果之间的关系。

## 二、实 验

### 1. 聚丙烯纤维

苯乙烯-胺树脂Propimid是用于制备改性纤维的添加剂。这是一只SYNPO的产品, Pardubice,每公斤含有2.1摩尔的基本基团。这基本基团的含量是由用高氯酸/醋酸溶液电位滴定测定的。

聚丙烯粉末(熔体指数25克/10分钟)与研磨的添加剂混和,这混合物在220°C熔融和

成粒状。制备了未改性的颗粒和含有2、4、6和8%(重量比)添加剂的颗粒。在实验室设备上进行纺丝,纺丝头温度为260°C,挤压速率为1.8公斤/小时。从冲模(33孔,0.5毫米直径)出来,纤维以600米/分的速度卷取。然后,将纺丝后得到的长丝在110°C以牵伸比3.6:1拉伸。所有的试样具有的细度为120分特。将拉伸的纤维针织成圆筒形针织物,随后测试可染性。

### 2. 染色

简单的酸性染料C.I.酸性橙7用于染色实验。将它从热水中重结晶4次,以便从商品染料中去除中性电解质。在100°C染色继续12小时,染料浓度为5克/升,浴比为100:1。染浴的pH通过加入甲酸调节到2.5。染色后,用水洗涤纤维,并在40°C干燥。由试样吸着的染料量用分光光度法测定。将已知重量的染色纤维在已知体积的吡啶中萃取。在最大吸收波长(490纳米)处测量萃取物的吸光度。用Lambert-Beer定律计算试样的染料含量。染料吸收的量与由添加剂提供的碱性氮的基团的浓度有关。记录在表1中的结果表

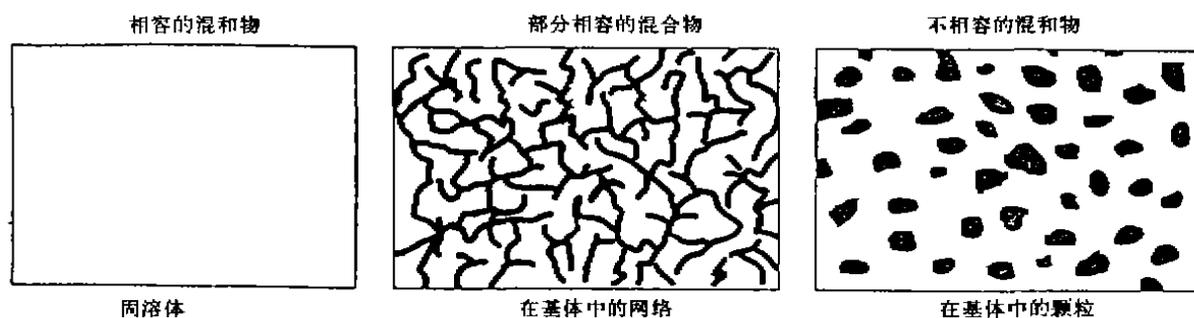


图1 添加剂可以加入到聚丙烯纤维中的三种方法

表1 易接近的染色席位和目测评定色泽

Propimid 浓度(%)	染色席位 (毫摩尔/公斤)	在纤维上的染料 (毫摩尔/公斤)	易接近的染色席位 (%)	灰卡差异
0	0	0	0	1
2	42	10	24	2~3
4	84	43	51	标准
6	127	84	67	4
8	168	97	58	4

明了易接近的染色席位的数目。

### 3. 光学和电子显微镜研究

染色纤维横截面的光学显微镜研究证实了,只有分散的添加剂颗粒才是着色的,而聚丙烯基体则仍保持着未着色的(图2)。通过结合6%和8%添加剂改性的纤维,在整个横截面上是均匀着色的。在较低浓度时,纤维是环染的。分散的添加剂颗粒的大小约为0.6微米,虽然这是难以估计的,因为颗粒趋向于形成不规则的形状,它们相互联接并和纤维表面联接。形成的结构能被表征为在图1中所示的网络类型,并是添加剂与聚丙烯的部分相容性的证明。

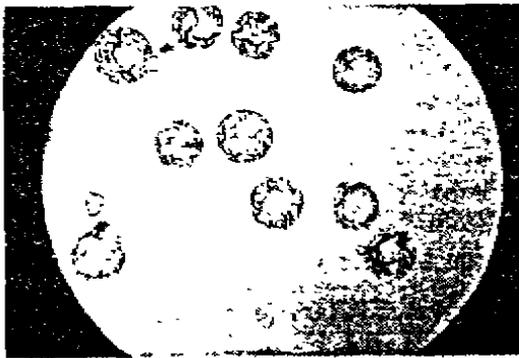


图2 染色聚丙烯纤维横截面的光学显微照片  
6%添加剂

明显的微沟槽结构由纤维的超薄横截面的透射电子显微技术而显示出来(图3)。在观察样品前,将它浸没在冷的二甲苯中,以便浸出添加剂。

### 4. 反射率测量

织物的反射率测量是用Datacolor RF16分光光度仪、以硫酸钡作为标准而进行的,每只试样取6只读数的平均值。反射率数据按照 $1-R$ 对波长作图,如在图4中所示,因此其结果能与光声数据(图5)较容易地比较。色泽强度中的变化取决于添加剂浓度(图6),色泽强度取自在可见光谱范围内的加权 $K/S$ 值的总和,在每个波长处用 $10^\circ$ 观察器。用在 $\lambda_{最大}$ (490纳米)处的反射率计算 $K/S$ 值。在基质上的染料浓度 $C$ 与 $R$ 的关系按照公式

1:

$$ac = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

其中 $a$ 是反射吸收率系数。在基质上的给色量和染料浓度之间的关系表示在图7中。

也测量了CIELAB色泽坐标,以便能计算总色差 $\Delta E$ 。

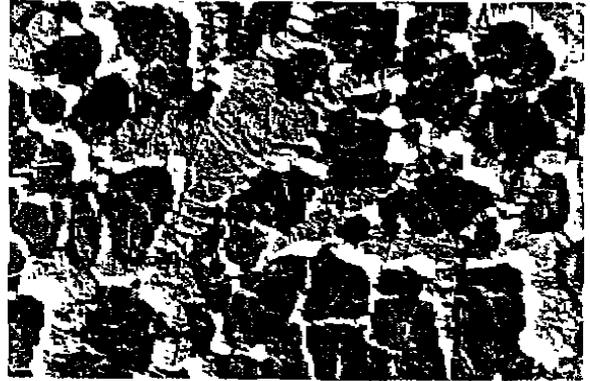


图3 改性聚丙烯纤维的微沟槽结构的透射  
电子显微照片,6%添加剂, $\times 11200$

### 5. 光声光谱学

光声光谱学(PAS)提供了一种方法以监控按照由光子吸收激发分子的非放射衰变工艺。它比由绘制反射率值对波长的曲线所得到的、能给出较好的分辨率。将要研究的试样放在一只含有空气的、密封的测定池中,测定池的一壁是石英窗,而另一壁是一只灵敏的扩音器。来自适当光源的光通过一单色仪,它在被集中通过测定池的窗进入试样以前,由一旋转的分段斩波器切割。如果在任何特定的波长处,入射光由试样吸收,则此吸收的能将被转换成热量。这个热能向试样的边缘传送,在那里产生了温度的变化。通过调制入射的辐射,可以控制在试样中间热能的产生,因而这产生的热波将具有如同调制的辐射相同的频率。在试样表面周期性的变化温度,导致在直接靠近它的气体中产生一种声波,此声波通过气体传送到扩音器。测量的光声信号取决于试样的光和热的两个性

能。在完全不透光的材料上可能得到吸收光谱,通过在足够高的切割频率操作,以保证热扩散长度小于试样的厚度。热扩散长度 $\mu$ 是在试样中热波被传送的距离,并由公式2确定:

$$\mu = (2\alpha/\omega)^{0.5} = (2K/\rho C\omega)^{0.5} \quad (2)$$

其中 $\alpha$ 是热扩散性; $\omega$ 是切割频率; $k$ 是热传导性; $\rho$ 是密度,和 $c$ 是比热。热扩散长度因而取决于调制频率,当它比试样厚度较小时,只有在第一个热扩散长度中吸收的光才起到声信号的作用。因此,甚至这固体是不透光的,光声信号与光吸收系数 $\beta$ 成正比。因此,光声信号 $S_{PA}$ 取决于试样的热性能(公式3):

$$S_{PA} \approx \beta \mu^2 / k \quad (3)$$

光声光谱是在我们自己制造的单光束光声分光计上测定的,具有连接的微型计算机。光源是100瓦氙弧灯;初始切割频率 $f$ 是15赫兹,它逐步提高到100赫兹。光声光谱由未染色的聚丙烯纤维和炭墨来规范和校正。

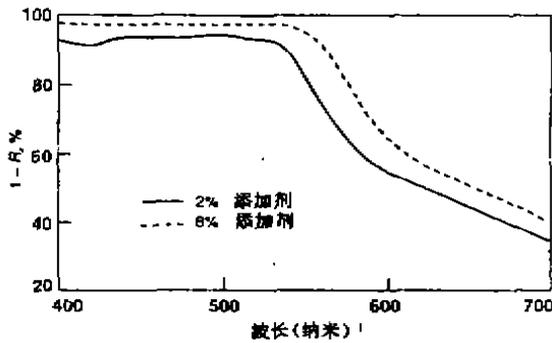


图4 C.I.酸性橙7在染色的聚丙烯织物上的1-R对波长的曲线图

### 三、结果和讨论

染料吸附并不随着在聚合混合物中存在的染料添加剂的量而成比例地提高。当添加剂的量从2%到8%变化4倍时,染料含量提高近10倍。具有2%或4%Propimid的纤维吸附较少的染料,因为只有存在少量的改性组

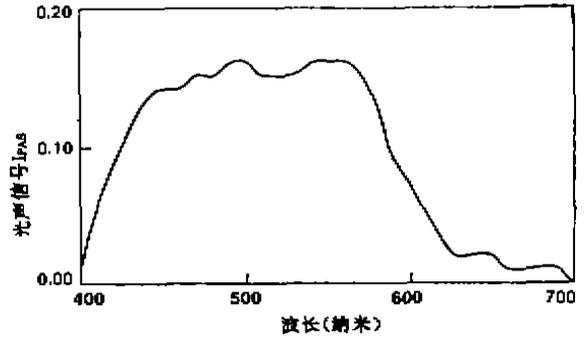


图5 C.I.酸性橙7在染色的织物上的光声光谱, 8%添加剂

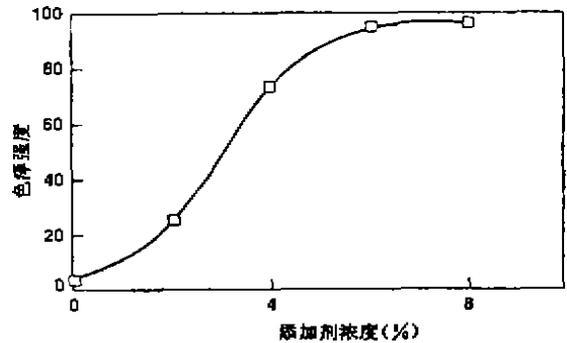


图6 色泽强度对添加剂浓度的依赖关系

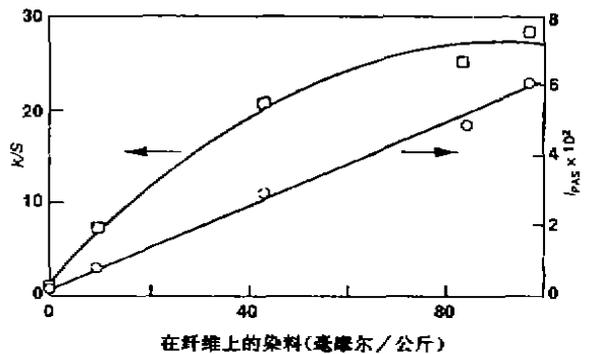


图7 K/S和 $I_{PAS}$ 值对纤维中染料浓度的依赖关系, 在490纳米处测量,  $f = 15$ 赫兹

分。

在含有2%添加剂的纤维中,有限的染色席位的易接近性是由观察确证的,即在纤维中央的某些添加剂颗粒,仍保持着未染色,尽

管延长染色时间。另一方面,具有6%或8%添加剂的纤维,则在整个横截面上均匀地染色。这点支持了添加剂颗粒的微沟槽形成的假说,通过它染料能扩散,此结果提出了,在聚丙烯中Propimid浓度低至6%时,能形成这种网络。

色泽强度也并不随着添加剂浓度而线性地提高(图6)。开始在色泽强度到达最高值以前,有明显的阶跃变化。加入超过6%的添加剂,对于纯粹是为了增大色泽强度,这是不推荐的,例如,当添加剂浓度从6%增加到8%时,则染料固着的比例从84提高到97毫摩尔/公斤,色泽强度只有从94.6上升到96。

染色聚丙烯的目测检查表明了,未改性的纤维只是表面上着色,而在较低程度的改性时获得较深的色泽(表1)。添加剂沿着纤维的不均匀分布可能在实际上导致不均匀的染色。这个差别,可以按照灰卡评定。取4%改性的织物作为控制样,在2%和6%添加剂水平之间的差异分别为2~3级和4级。色泽强度对添加剂浓度的S形曲线,可以由在较低添加剂浓度时纤维的环染,以及在添加剂浓度为约8%时发生的光饱和而得到解释。当使用的染料量提高时,色泽趋向于红光,也较暗(表2)。

反射率饱和可能是给色量对染料浓度的非线性依赖关系的原因(图7)。

### 光声光谱

光声光谱比由反射率测量所得到的、给

出较好的分辨率。光声信号 $I_{PAS}$ 在染料浓度上的线性依赖关系,可以作为测定纤维中存在的染料含量的校正。

规范化的光声信号 $I_{PAS}$ 表明了与C.I.酸性橙7溶液的吸收光谱、和染色织物的1—R对波长的曲线(图5),有着相似的趋向。与染料溶液的吸收光谱比较,主要的光声吸收峰略微偏移到长波长的范围。在固定调制频率(15赫兹)和波长(490纳米)测量的光声信号,取决于在纤维上的染料量、和结果取决于试样的吸收系数。规范化光声信号与染料浓度成正比(图7)。使用这些数据的最小二乘方配合,以测定经验关系的线性回归常数,由公式4表明:

$$I_{PAS} = 0.0298 + 2.94c \times 10^{-4} \quad (4)$$

发现在不同切割频率下测量的、染色聚丙烯试样的光声信号 $I_{PAS}$ 与切割频率无关,除非热扩散长度变成比试样厚度较大时。当染料在整个纤维横截面的分布均匀时,应当观察到在超过临界频率 $f_c$ (在此频率时,热扩散长度与纤维直径相等,在此的情况下51.7赫兹)的频率下, $I_{PAS}$ 显著地降低,由于降低了产生光声信号的深度的结果。然而,我们观察到,对所有试验的试样,在比 $f_c$ 较高的频率下, $I_{PAS}$ 有提高,它可能归因于在表面上的染料浓度比纤维主体中的比较高得多所致(环染)。

测定织物的结构是一种较复杂的工艺。在低的切割频率下,当热扩散长度较高于各个纤维的厚度时,和比针织物的厚度(约0.7毫米)较低得多时,则光声信号取决于针织试样的热扩散性,它是较大于纤维的(对改性的聚丙烯试样约为 $14.3 \times 10^{-8} \text{米}^2/\text{秒}$ ,对未改性的试样为 $17.1 \times 10^{-8} \text{米}^2/\text{秒}$ )。在切割频率低于49赫兹时,规范化的光声信号仅取决于试样的光吸收系数。我们采用了由Fesquet确定的对光声方面透明试样的关系( $\beta\mu \ll 1$ )以评价从规范的光声信号的 $\beta\mu$ 值,在不同的切割频率下、和在激励光的恒定波长(490

表2 全面的色差及亮度、色相和鲜明度的差异

添加剂浓度 (%)	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta H$	$\Delta R$
0	46.66	26.20	4.97较黄	46.39较亮
2	16.17	7.92	0.13较黄	16.17较亮
4	标准	标准	标准	标准
6	3.40	-2.30	1.68较红	3.01较暗
8	3.40	-3.64	1.67较红	3.01较暗

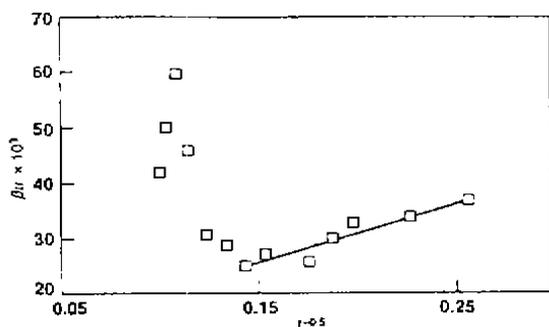


图8 在用2%添加剂的染色织物上的 $\beta\mu$ 与 $f^{-0.5}$ 之间的关系(490纳米)

纳米)下测量(公式5):

$$\beta\mu = \frac{I_{\text{PAS}} + I_{\text{PAS}} \times (2 - I_{\text{PAS}})^{0.5}}{1 - I_{\text{PAS}}} \quad (5)$$

在恒定的光吸收系数 $\beta$ 下; $\beta\mu$ 值必须与 $f^{-0.5}$ 成正比(公式6):

$$\beta\mu = (\beta^2\alpha/\pi)^{0.5} \times f^{-0.5} \quad (6)$$

我们观察到,对于所有研究的试样,只有当切割频率 $f$ 比临界的频率较低时, $\beta\mu$ 才随着 $f^{-0.5}$ 线性地提高,如在图8和9中所示。我们计算了光系数,并对用8%Propimid改性的聚丙烯,得到 $\beta = 19.6$ 厘米<sup>-1</sup>的值,它是比只用2%Propimid改性的聚丙烯所计算的光吸收系数高4倍以上。图8和9表明,在较高频率下, $\beta\mu$ 值显著增加,这在用2%添加剂改性的聚丙烯的情况下更为显著。这点并不特别惊奇,因为我们发现,在添加剂浓度较低时,在表面和主体之间的添加剂浓度的差异是显著地较高的。采用切割频率50赫兹,热扩散长度(22.5微米)与纤维直径(39微米)是类似的。在频率范围50—100赫兹内, $\beta\mu$ 的性能提供了关于在纤维内部染料浓度梯度的资

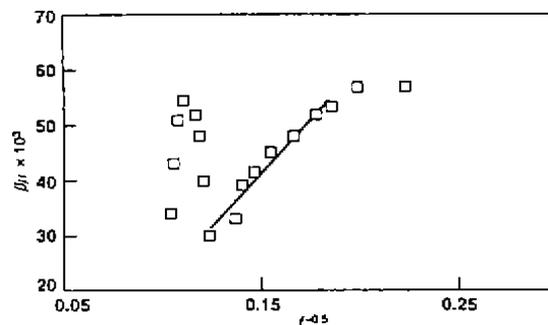


图9 在用8%添加剂的染色织物上的 $\beta\mu$ 与 $f^{-0.5}$ 之间的关系(490纳米)

料。

#### 四、结 论

已制备了改性的聚丙烯纤维,这是通过将苯乙烯—胺树脂Propimid与熔融的聚丙烯混和,接着通过分散体的纺丝而成的。不管形成纤维聚合物的疏水性质,此改性的纤维可用极性的酸性染料染色。

从实际的观点来看,需要使用尽可能少的添加剂,以达到给定的色泽强度。本研究表明,6%添加剂是最佳的程度;在这个程度上可以获得较深的色泽。这种改性的纤维的吸着能力在84毫摩尔/公斤,是比许多普通的聚酰胺或聚丙烯腈的都较大。这意味着,60克碱性聚合物分散在1公斤纤维结合体中,能结合29克染料。这个值是本研究中所应用的碱性聚合物相当大的吸着能力的证明。

英国《J.S.D.C.》,1995年,5月,159~163页

王秀玲 译 唐志翔 校