

⑨

37-41, 45 聚丙烯纤维着色技术进展

刘俊龙 张淑芬^V 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连, 116012)

TS193.845
TQ342.62

提 要 本文对改性聚丙烯纤维及未改性聚丙烯纤维染色技术及色母粒着色技术近期进展作了综述, 并对其发展前景进行了预测、讨论。

关键词 聚丙烯纤维, 着色, 分散剂, 色母粒, 改性, 染色

聚丙烯纤维具有相对密度低、化学稳定性好、强力高、耐磨等突出优点。同时, 其原料来源丰富、价格低廉, 生产过程简单, 能耗少。因此自问世以来, 发展速度很快, 在工业和民用方面得到了广泛的应用, 已成为四大合成纤维品种之一。

聚丙烯是一种饱和的碳氢高聚物, 分子中不含极性基团和反应性基团, 疏水性很强, 对一般的染料缺乏亲和力; 同时, 由于聚丙烯纤维结晶度很高, 结构相当紧密, 致使染料分子难以扩散到其内部。聚丙烯纤维极大的疏水性能和化学稳定性使其难以用一般染料或常规的方法进行染色, 是目前合成纤维中最难染色的一种。

为了改善聚丙烯纤维的着色性, 国内外进行了大量的研究工作, 提出了各种各样的聚丙烯纤维的着色方法。主要采取下述方法, 一是改性聚丙烯纤维的染色; 二是未改性聚丙烯纤维的染色; 三是聚丙烯纤维的纺前着色。另外, 近年来发展起来的高分子染料也将在聚丙烯纤维的着色中占有一定地位。

本文对国内外聚丙烯纤维着色技术的研究进展作一简要评述。

1 聚丙烯纤维的改性及染色

为了改进聚丙烯纤维的染色性能, 可对聚丙烯纤维进行改性。改性方法有表面处理、接枝共聚及嵌段共聚、加入添加物等方法。

1.1 表面改性处理

聚丙烯纤维的表面形态与染料的扩散性能以及纤维的染色性能之间关系密切。因此, 采用适当的方法对聚丙烯纤维及其织物进行染前表面处理, 可

改变其表面性质, 提高它对染料的吸附能力, 有助于改进其染色性能。

在聚丙烯纤维染色前, 用适当的有机溶剂进行膨化处理, 可以除去表面的油污、表面层的齐聚物, 消除弱边界层, 并且可作为染料接受体改进染色性能。对聚丙烯纤维用等离子体、电晕放电及涂层等物理方法进行处理, 可消除聚丙烯纤维表面的弱边界层, 赋予其可染基团, 改善染色性能。Szilvova 等人^[1]在空气中采用低温等离子体对聚丙烯纤维进行处理, 再用 Ostalan 棕 BL Supra 和 Alizarine Chrome 红 G 染色, 不但可染性高, 而且具有高的耐机械摩擦牢度和水洗牢度, 对聚丙烯纤维进行电晕放电处理后还可以用酸性染料、媒介染料染色。

表面处理法主要是通过强化学试剂作用于聚丙烯纤维, 如通过卤化、磺化、氯磺化、硝化、磷化、胺化、磺胺化等方法在聚丙烯大分子主链或侧链上引入可染基团, 得到可染聚丙烯纤维。

表面处理法使纤维的物性降低, 增加了加工工序, 成本提高, 污染环境, 且染色牢度不好。因此, 尽管该法早已研究, 迄今仍无工业化。

1.2 嵌段共聚及接枝共聚

嵌段共聚是将含可染性基团的分子链段交替地嵌入聚丙烯大分子主链中; 接枝聚合是将含有可染性基团的分子链段作为支链接在聚丙烯大分子的叔碳原子上。二者都是通过化学反应引入可染性基团。

嵌段共聚物制备困难, 共聚单体会大大降低齐格勒-纳塔催化剂的催化效率, 而且共聚会使聚丙烯的结晶度下降, 降低了熔点, 对聚丙烯纤维的物性产生不良影响, 因此这种方法难以工业化生产。

在聚丙烯分子侧其上通过接枝共聚引入可染性基团,可赋予纤维对染料的亲和力,改善纤维的上染性。接枝的方法主要有加热、辐射、氧化等,用来接枝的单体为含不饱和和双键的化合物。

莫斯科纺织学院曾用 4.5%~5% 的高分子季铵盐对聚丙烯进行接枝聚合,经熔融纺丝制取聚丙烯纤维。该纤维具有较好的可染性,可用酸性染料和分散染料染色,已达到半工业化规模。

Mukherjee 等人^[2]用甲基丙烯酸对聚丙烯进行接枝,然后用分散红 11 进行染色。结果表明,随着接枝水平的提高,染色速度提高,吸附量增大。

Mehta 等人^[3]采用 γ -射线辐射诱导接枝聚合法将丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)单体接枝到聚丙烯纤维上,讨论了各种反应参数对接枝效果的影响,并解释了结晶紫对接枝聚合物的染色机理。

尽管接枝聚合法比嵌段共聚法具有吸引力,但同样由于存在成本高、对纤维物性有所损伤等缺点,至今未能大规模生产应用。

1.3 添加剂法

添加剂法是在纺前将添加剂与聚丙烯树脂进行物理混合,然后经挤出机熔融纺丝得到可染聚丙烯纤维,所添加的添加剂主要有低分子化合物、金属化合物和高聚物。低分子无机物对纤维的物性影响较大;低分子有机物可以赋予聚丙烯纤维以染色性,但在织物后处理及使用、洗涤过程中会向外析出,颜色容易脱落,实际使用意义不大。后两种方法被广泛采用。

1.3.1 添加金属化合物作为助染剂 该法是最早实现工业化生产可染聚丙烯纤维的方法。是将能接收染料的某些金属化合物加入到聚丙烯树脂中,然后经混合、造粒、熔融纺丝生产可染聚丙烯纤维。所添加的金属化合物主要是多价金属盐,最为常用的有铝、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%。

用有机金属化合物改性的聚丙烯纤维织成的地毯,能用金属络合染料染色或印花,得到特别耐磨、耐晒和耐洗非常好的织物^[4]。

该法有两个较大的缺点,一是染料与聚丙烯纤维内的金属形成金属螯合染料,通常色光较暗,难以得到鲜艳色泽;其次,染料-金属的螯合物一旦形成就无法迁移,因此难于实现均匀染色,同时,

成本高。尽管如此,由于此法制得的纤维可用媒介染料或分散染料进行染色,染色速度快,各项色牢度较好,可以满足一般使用要求。因此,至今仍在工业上广泛应用。

1.3.2 高聚物共混 此法是将异相高聚物均匀混合于聚丙烯树脂中,经挤出纺丝制成可染聚丙烯纤维。制得的聚丙烯纤维由于异相高聚物与聚丙烯之间相容性的差别而使原本紧密的结构变得疏松,从而为染料提供扩散渗透的孔道或吸收染料的可染基团,可用分散染料或酸怀染料染色。

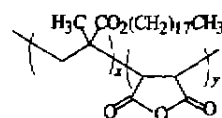
此法添加的高聚物主要有两大类:

(1) 聚酯类和聚烯烃类。主要有聚酯(PET、PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯、聚碳酸酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)等。将 PP 和 20% 的丙烯共聚物混合熔融纺丝,制成物用 3% (对纤维重) 的 Xylene 坚牢红 P 于 90℃ 染 1h, 得色量、耐晒、水洗牢度、干洗牢度均为 5 级,而与此相比,未改性聚丙烯纤维则均为 1 级^[5]。此外,用 F、EVA、PET 等分别与 PP 共混制成分散染料可染聚丙烯纤维。

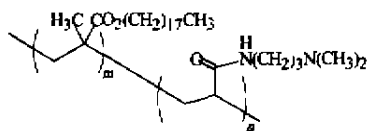
(2) 含氮聚合物。主要有聚酰胺类、聚乙烯吡啶、乙烯吡啶-苯乙烯共聚物等。美国橡胶公司等研制的分散染料可染聚丙烯纤维达到了半工业化生产规模,日本旭化成公司也开发了性能优良的分散染料可染聚丙烯纤维。我国用 PA6、PA66、PA1010 等与聚丙烯共混,也制出了分散染料可染聚丙烯纤维。

共混法制得的可染聚丙烯纤维可用已有的染料进行染色,色谱齐全,色牢度好。但由于混溶性差,对聚丙烯纤维的物性影响较大;添加量大时,纺丝困难。为克服这个缺点,高桥哲也等人^[6]采用添加第三组分即相容剂的方法,用马来酸酐改性聚丙烯(马来酸酐含量为 0.30%,质量分数)作为 PP/PA 的相容剂,得到机械性能与加工性能良好的酸性染料可染的改性聚丙烯纤维。

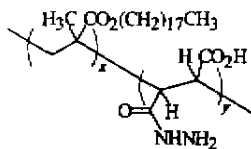
此外还报道如图 1 所示的 3 种含氮共聚物,研究了添加量为 1.5%~3.0% 范围的共混物的染色行为,得到分散及酸性染料可染聚丙烯纤维^[7]。



共聚物 1



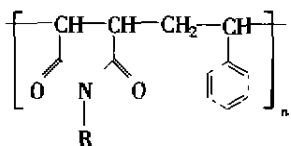
共聚物 2



共聚物 3

图 1 3种含氮共聚物的结构

Akrann 等人^[8]将苯乙烯-马来酸酐共聚物用 3-二甲氨基丙胺及十八胺进行亚胺化, 得到碱性聚合物(图 2 所示)。然后与聚丙烯共混纺丝, 得到酸性染料可染聚丙烯纤维。



聚合物 A—R=4:1 摩尔的 $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ 及 $-CH_2(CH_2)_{16}NCH_3$ 的混合物

聚合物 B—R= $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$

聚合物 M—R=4:1 摩尔的 $-(CH_2)_3N$ O 及 $-CH_2(CH_2)_{16}NCH_3$ 的混合物

图 2 添加的碱性聚合物的结构

2 未改性聚丙烯纤维的染色

2.1 常规染料对未改性聚丙烯纤维的染色

直接染料、金属络合染料、酸性染料、还原染料等难以直接对未改性聚丙烯纤维进行染色。用分散染料对聚丙烯织物进行了直接染色试验, 竭染率很低, 耐晒牢度较差, 甚至在染浴中加入大量的染料, 也不能染成深色制品, 仅有 5~6 个品种可在聚丙烯纤维上得到中色。

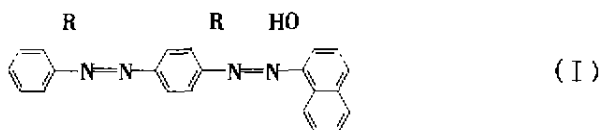
美国专利^[9]报道了染浴中用 $30g \cdot L^{-1}$ 的 N-辛基-2-吡咯烷酮作为促染剂, 分别以 $12.0g \cdot L^{-1}$ 的分散红 FT 及 $6g \cdot L^{-1}$ 的分散蓝 56 进行印染, 经热处理固色后得到带有亮蓝斑点的亮红色。将还原染料、酸性染料或颜料溶于硫酸中, 可对聚丙烯纤维进行染色^[10]。

2.2 未改性聚丙烯纤维专用染料的研究

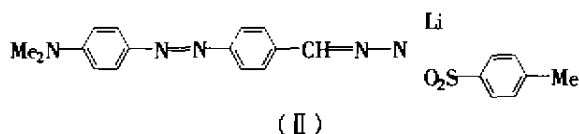
未改性聚丙烯纤维用常规染料染色得不到理想的色谱和牢度, 因此国内外许多染化工作者进行了聚丙烯纤维专用染料的研究。

聚丙烯纤维专用染料主要是采用在染料分子中引入长碳链烷基等, 增加了染料的烃溶性, 从而增加染色效率。

日本化药公司^[11]用如下结构(I)的双偶氮染料染聚丙烯纤维为红色, 具有卓越的耐晒、耐洗和耐磨牢度, 并指出 R 为乙基时在这些方面和干洗牢度都比 R 为甲基优越。



用下面染料染聚丙烯纤维呈坚牢红光橙色^[12]。



用 1,4-双十八烷基氨基蒽醌染料^[13]、1,4-双对正烷基苯胺基蒽醌系列染料^[14]染聚丙烯纤维为艳蓝色。1-烷氨基蒽醌也被用于未改性聚丙烯纤维的染色^[15]。

对于非极性的聚丙烯来说, 这类染料对其具有亲和性, 有一定的上染率。但上染的染料与聚丙烯间的结合力只能是范德华力, 耐干洗等牢度通常达不到要求, 因此增加染料与聚丙烯之间的结合力是这类染料能否实现工业化的关键。Bellobono 等人^[16]采用光接枝的方法将丙烯酸酯偶氮染料接枝到聚丙烯纤维上, 使染料与聚丙烯之间形成化学键, 大大增加了纤维与染料之间的结合力, 得到各项牢度均好的有色聚丙烯纤维。

3 聚丙烯纤维的纺前着色

色母粒法是目前广泛使用的聚丙烯纤维的着色方法, 是在抽丝前将色母粒与聚丙烯树脂以一定比例混合, 经熔融抽丝制成有色纤维。

3.1 色母粒的组成及作用

色母粒是把颜料、载体树脂、分散剂和添加剂等经熔融挤出制成的含 20%~60% 颜料的粒状或片状物。

颜料是色母粒中的主要成分, 包括无机颜料和

有机颜料两大类。常用的无机颜料有钛白、碳黑、锌白、镉红等，有机颜料主要有酞菁、偶氮、还原等系列颜料。

载体树脂是色母粒的基体，在色母粒中占30%~50%。通常采用低相对分子质量的聚乙烯或聚丙烯，如相对分子质量为 $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ 的聚乙烯或 $MFV = 20g/10min$ 的聚丙烯树脂。

颜料大多具有极性，与非极性的聚丙烯树脂缺乏亲和力。另外，由于颜料粒子小，比表面积大，具有较大的表面自由能，因此颜料有自动聚集成微粒团团的趋势。这些原因使得颜料很难均匀分散在聚丙烯树脂之中。分散剂能够包覆于颜料颗粒表面减小颜料的表面自由能，将颜料分散成细微、稳定的颗粒而均匀分布在塑料中，并在加工过程中不发生团聚，它与树脂的相容性良好，不影响产品质量。常用的分散剂有低分子聚乙烯蜡、杂环叔胺、十二烷基磺酸钠及液体石蜡等。

3.2 色母粒着色法的研究进展

色母粒着色法具有许多优良特点并被广泛应用，但该法同样存在一定的缺点。

颜料的品种和自身性能对纤维的着色能力和色相等有很大影响，其化学结构和晶体结构是决定其着色特性的最根本因素；颜料粒度的大小及分布对聚丙烯的加工性能和纤维物理性能影响很大。颜料颗粒过大或分散不均，会堵塞过滤板，使纤维在拉丝时断头机会增多，甚至会使树脂或助剂由于停留时间过长造成分解，严重影响纤维的物理性能。

聚丙烯纤维用色母粒中的载体树脂通常为流动性好的聚丙烯或聚乙烯。可提高体系的流动性，对纤维物理性能有一定的影响，主要是使强力有所下降。

色母粒中添加了相对分子质量较低的分散剂，它会对纤维的物理性能有一定的影响。国内常用的分散剂为聚乙烯蜡，由于其相对分子质量分布宽、杂质多，开始分解温度低，对纺丝工艺造成一定的影响。聚丙烯蜡的性能优于聚乙烯蜡，因此最好采用聚丙烯蜡。

聚丙烯纤维色母粒着色技术近期有研究工作报道，例如，PP与0.25%紫外吸收剂、1.0% C.I.P.红176、1.0%熔点为65℃的聚己内酯混合，挤出抽丝，得到色泽鲜艳、透明度好的纤维，比不含己内酯的纤维色泽逼真^[17]。日本专利提出溶剂挤出法可得到着色高强度聚烯烃纤维^[18]。

4 高分子染料

聚丙烯纤维的染色法是染料与聚丙烯纤维通过范德华力而实现的物理吸附，色母粒着色法是颜料（或染料）与聚丙烯树脂的物理混合，而高分子染料使色素分子与高分子聚合物实现了分子水平上的结合。

高分子染料也称聚合染料或聚合色素，它是通过化学反应在聚合物化合物的主链或侧链上引入染料分子而形成的有色高分子聚合物，是一类新型的有色功能高分子，本身兼具染料和高聚物的双重特性，即高分子的高强度、易加工性、耐热性、耐溶剂性等以及染料的多彩性和对光的强吸收性。

自1963年BASF公司采用丙烯酰胺葱醌与乙烯单体共聚合成出有色高分子材料以来，由于高分子染料的优异性能，对高分子染料的研究发展十分迅速，现已成为功能高分子和染料化学的一个新领域，在许多领域得到应用^[19]。

高分子染料在聚合物材料加工方面的应用可以有两种方式：一种形式是高分子材料的自身着色，可以看作是染料在聚合物材料上的接枝聚合；另外一种形式是将小分子色素制成高浓度的高分子染料，将它代替目前传统使用的色母粒与无色的合成树脂一起经混合、熔融及相应的加工得到有色聚合物制品。

高分子染料具有许多优点，但其合成与应用中同样存在一些不足之处。如在加聚法合成中，由于染料单体的反应活性较低，同时染料单体中存在的阻聚性基团会降低反应的活性，往往得到相对分子质量较低的共聚物；缩聚法得到的缩聚物相对分子质量也存在一个极大值；接枝聚合存在高分子自身反应活性、染料接枝量及均匀程度的差别。高分子染料合成均比较复杂，成本较高，因此尽管人们对高分子染料非常重视，但是可应用于实际的成果还为数不多，还有待于进一步的研究。

随着科学技术的发展和人民生活水平的不断提高，各领域对聚丙烯纤维的数量和质量的要求将越来越高，聚丙烯纤维不易上染的缺点已成为阻碍其进一步发展、限制其在更多方面应用的主要原因，克服各种染色改性方法的不足将是推动聚丙烯纤维在更高档次上应用的动力。从实际效果、经济效益和环境保护等各方面来分析，今后较长一段时间里色母粒法仍将占据一定地位，聚合物共混法在不断

解决物性下降和成本高的缺陷的过程中将逐渐占有越来越大的比例,高分子染料将具有较好的应用前景。与聚丙烯具有良好相容性的聚丙烯纤维专用染料及聚丙烯纤维色母粒专用染料的研究开发将实现产品高档化,具有重大的理论意义和实际应用价值。

参考文献

- 1 Szilova V. Text Chem, 1985, 15 (2): 22~48
- 2 李合银,卢建钦.合成纤维工业,1986,(6):42~48
- 3 Mukherjee A K, Gupta B D. JSDC, 1988, 104 (3): 130~133
- 4 Mark D, et al. Am. Dyest Rep, 1975, 64 (6): 23, 26
- 5 日本公开特许公报 86-162042, 1986
- 6 高桥哲也,近田淳雄,清水义雄.纤维学会志,1994,50 (7): 248~255
- 7 Sung II H Sung T K, Taek S L. JSDC, 1994, 110 (1): 19~23
- 8 Akman J, et al. J Appl Polymer Sci, 1996, 62 (1): 235~245
- 9 US 5447539, 1995

- 10 宫坂 和雄.纤维加工,1979,31 (3): 135~140
- 11 特许公报 74-35807, 1963
- 12 Lum Y. J, et al. Texhan Hwahakhoe Chu, 1979, 23 (6): 412~416
- 13 University of Tennessee. Textile chemist and colorist, 1989, 21 (2): 38~40
- 14 祁欣,杨锦宗.染料工业,1996,33 (2): 8~11
- 15 Lord W M, Peters A T. J Appl Chem Biotechnol, 1977 (27): 362~368
- 16 Bellobono I R, Tolusso F, Selh E, et al. J Appl Polym Sci, 1981, (26): 619~628
- 17 EP 194147, 1985
- 18 日本公开特许公报 92-289212~289215, 1992
- 19 吴致宁,赵德丰,杨锦宗.化工进展,1993,(2): 5~13

刘俊龙 男,37岁,博士,大连轻工业学院材料系副教授。

收稿日期:1999-11-10

中图分类号:TQ31.6;TQ342

(上接第36页)

续表

名称	主要内容	时间	会期	地点	联系人	电话	主办单位
DCS、PLC 先进控制、仪表装置应用研讨班	智能控制仪表及其应用技巧;现场总线技术及其应用;先进控制算法及其在 DCS、PLC 上的实现	8 月		威海或温州	刘爱伦	021-64253390	化工自动化及仪表专业委员会 中国仪器仪表学会过程检测控制仪表分会
新型控制、软测量技术研讨班	神经网络、统计数据分析;化工过程统计数据的误差侦破;软测量技术及应用;新型控制系统及其工业实现	9 月		上海	刘爱伦	021-64253390	化工自动化及仪表专业委员会 中国仪器仪表学会过程检测控制仪表分会
超细粉碎及超细粉碎颗粒制备技术高级研修班	超细粉碎原理、分级技术及相关设备技术;超细颗粒合成原理及相关技术;工业应用	4 月	7 天	上海	章卫星	021-62596690 021-62733056	中国化工学会培训中心 华东理工大学
复混肥与专用肥技术高级培训班	复混肥与专用肥生产工艺、农化服务及实验室认证	5 月 10 月	各 5 天	上海	章卫星	021-62596690 021-62733056	中国化工学会培训中心

三、国际学术活动

名称	主要内容	时间	会期	地点	联系人	电话	主办单位
中日化工学术交流	围绕环保、节能、新材料、教育等方面进行交流	9 月 23~24 日	2 天	北京	于卉	010-64410497	中国化工学会

(下转第 45 页)

大大拓宽其应用领域与应用方式,这不仅将大大丰富我们的日常生活用品,还将对科学技术的发展起到重大的促进作用,产生显著的社会效益和经济效益。

5 参考文献

- 1 Taylor R. Handbook of Chemical and Biological Sensors, Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 1996
- 2 Fendler J H. Membrane Mimetic Chemistry, New York: Wiley-Interscience, 1982
- 3 Pan J. Langmuir, 1997 (13): 1365
- 4 Marinkovic M, et al. Sol Energy Mater, Sol Cells, 1998, 51 (3-4): 401
- 5 DE 19 630560, 1998
- 6 JP 10 16412, 1998

- 7 US 5 695834, 1997
- 8 US 5 723178, 1998
- 9 Anken D. Rev Prog Color Relat, 1996 (26): 1
- 10 Kubo S, Natsu B 1997, 11 (2): 39
- 11 CA 2 166847, 1997
- 12 GB 2 307298, 1997
- 13 DE 19 643995, 1998
- 14 Miller D, Michl J. Chem Rev, 1989 (89): 1359
- 15 Kaminori O, et al. Chem Commun, 1998 (12): 1309
- 16 Yuan CH Chem Commun, 1997 (19): 1825
- 17 Mitsutshu O, et al. Electrochem Acta, 1998 (44): 659
- 18 Dilesari N Chem Phys Lett, 1998, 291 (5, 6): 487

王旭东 男, 24岁, 硕士生。

收稿日期: 1999-11-29

中图法分类号: TQ31

~~~~~

(上接第 41 页)

续表

| 名称                     | 主要内容                                                                 | 时间        | 会期 | 地点    | 联系人 | 电话                | 主办单位      |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|----|-------|-----|-------------------|-----------|
| 中美化学工程双边会议             | 主题: 化学反应工程、分离、环保、计算机、材料、生物化工                                         | 9月 25-28日 | 4天 | 北京    | 于卉  | 010-64410497      | 中国化工学会    |
| AOTS 研修班               | 日本专家讲授干燥技术                                                           | 10月       | 5天 | 待定    | 于卉  | 010-64410497      | 中国化工学会    |
| 组织参加澳大利亚 2000IRC       | 组织国内橡胶界参加澳大利亚 2000IRC, 为再次举办北京 2004IRC 建立筹备领导小组及工作小组, 并向 2000IRCO 报告 | 10月       |    |       | 曹振纲 | 010-68182211-2337 | 橡胶专业委员会   |
| 组团参加美国化学品制造商会光气安全专家组会议 |                                                                      | 5月 2-3日   |    | 弗吉尼亚州 | 朱澄雯 | 010-62050733      | 化工安全专业委员会 |

### 四、科技展览

| 名称                   | 主要内容                                              | 时间      | 会期 | 地点          | 联系人 | 电话           | 主办单位                            |
|----------------------|---------------------------------------------------|---------|----|-------------|-----|--------------|---------------------------------|
| 2000年中国水处理技术与装备国际展览会 | 展示国内外水处理技术、药剂、仪器与设备, 扩大行业内国际交流与合作, 促进相关技术与产品的经贸往来 | 7月 6-9日 | 4天 | 北京, 中国建筑展览馆 | 杨玉琦 | 022-26512113 | 科技部, 国家环保局, 建设部 工业水处理专业委员会 (承办) |
| 2000年上海化工科技展览会       | 1. 环保技术及设备; 2. 精细化工产品; 3. 橡塑原料及加工设备               | 9月 4-9日 |    | 上海展览中心      |     |              | 中国化工学会 上海市化学化工学会 广东省化工学会        |

(下期待续)