

③
9-12

共混纺丝丙纶的染色性能研究*

俞成丙 厉雷^V 陈彦模

(东华大学材料学院, 上海, 200051)

TQ342.62
TQ101.921

摘 要: 用等规聚丙烯与少量烯烃类高聚物共混, 纺制成分散染料染色性能较好的共混纤维。讨论了采用不同的拉伸和染色条件对纤维染色效果的影响。研究表明, 烯烃类高聚物的添加量、拉伸倍数、热板温度、热辊温度都会影响纤维的结晶度和取向度, 染色时间、浴比、pH 值、助剂, 尤其是染色温度对染色效果均有一定影响。

主题词: 共混 拉伸 分散染料 聚丙烯纤维 染色 纺丝

由于聚丙烯纤维的大分子链上没有任何极性的基团, 疏水性大, 结构紧密, 致使染料分子难以扩散到纤维内部, 上染困难, 欲使其具有可染性, 必须进行改性^[1~3]。共混改性一直是人们开发可染丙纶的热点。中国科学院广州化学所^[4], 山东合纤所^[5], 吉林化纤所^[6], 先后利用纺前直接加入聚酯的方法, 开发出分散染料可染丙纶, 达到了半工业化的规模。岳阳石油化工总厂研究院利用纺前直接加入聚对苯二甲酸丁二醇酯进行共混改性, 制成了分散染料可染丙纶, 并已取得了中国专利^[7]。本文采用烯烃类高聚物和聚丙烯共混纺丝的方法, 制成了分散染料可染丙纶。

1 实验

1.1 纺丝和拉伸

将烯烃类高聚物分别按 0.2%, 4%, 6%, 8% 的比例与聚丙烯专用切片混合均匀, 分别在 SHL-35 双螺杆挤出机上造粒后, 用日本进口的 MST C-400 熔融纺丝机纺丝。然后将卷绕丝分别在规定的条件下, 用 FP-01 拉伸机上拉伸, 得到单丝纤度为 1.3 dtex 的拉伸丝。

1.2 共混纤维的染色

共混纤维用 Silvatol (Ciba) 1%, 浴比 1:100, 80℃ 下煮炼 0.5 h, 然后将纤维洗净, 干燥, 待染。

将准确称量的纤维分别用分散金黄 E-3RL (C. I. 分散黄 23, 上海染化八厂产) 和分散红 E-4B (C. I. 分散红 60, 上海染化八厂产), 按所规定

的染色条件进行染色。纤维染色后用 2% 皂精(台湾信守化工有限公司产), 浴比为 1:100, 90℃ 下皂煮 20 min, 皂煮后将纤维洗净烘干, 待测。若要求测量平衡上染率, 染色后直接用蒸馏水洗净, 烘干, 待测。

纤维中的染料用 DMF 在 110℃ 下萃取^[8], 用 7520 型分光光度计测量。

1.3 结晶度和取向度的测定

结晶度的测定采用密度法, 用 MD-01 型密度测定仪测定, 分别以异丙醇和水为轻重液。取向度的测定采用声速法, 在 SOM-II 型密度测定仪上测试, 振动频率为 10 kHz。

2 结果与讨论

2.1 染色机理

用烯烃类高聚物共混法研制的可染丙纶属于基体-微纤两相结构^[9], 少量的烯烃类高聚物以无定形态均匀地分散在聚丙烯中。由于这两种材料热性能、界面性质的差异, 共混纤维的内部两相之间存在大量的相界面。相界面之间存在大量的微型孔隙。这些孔隙的存在, 使染料以之为扩散渗透的孔道, 较容易地从纤维表面扩散到纤维内部。因为烯烃类高聚物中含有大量的苯环, 这样使得扩散进入的分散染料, 借助于范德华力和苯环(电子共轭作用, 将染料吸附固着在纤维上, 达到染色的

收稿日期: 1999-09-14; 修改稿收到日期: 2000-04-25。

* 国家产学研联合工程项目。

作者简介: 俞成丙, 男, 32 岁, 博士。已发表论文 10 篇。

目的。

结晶度和取向度是影响染料上染的两个重要的因素^[10]。结晶度越高,则无定形区越小,染料上染率降低;取向度也是影响染色性能的重要因素,取向度越高,即晶区和无定形区的大分子链取向程度越高,染料扩散进入纤维的路径会变得更加曲折复杂,同样会影响染色效果。

2.2 影响染色性能的主要因素

2.2.1 烯烃类高聚物添加量对染色的影响

从图 1 可以看出,其它条件不变时,随着烯烃类高聚物添加量的增加,纤维的染色性能逐步变好。尤其是烯烃类高聚物添加量达到 6% 时,纤维的平衡上染率急剧上升,之后增加缓慢。有人在研究苯乙烯-胺树脂 Propimid 和聚丙烯的共混纤维的染色性能时,发现当添加剂用量为 6% 时,共混纤维的平衡上染率急剧上升,之后增加缓慢。用高倍电镜对之分析后,证实当第二组分为 6% 时,添加剂开始相互贯通^[11]。考虑到纺丝性能和力学性能,认为加入 8% 的烯烃类高聚物较为合理。

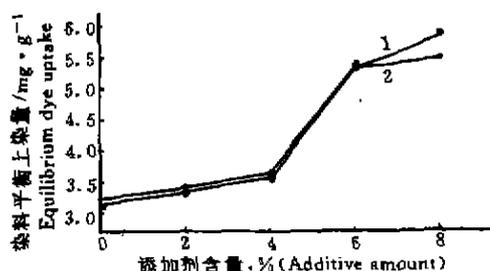


图 1 烯烃类高聚物含量对染色的影响

Fig. 1 Influence of the amount of olefin polymer additive on dye uptake

1. 分散红 (Disperse red) E-4B; 2. 分散金黄 (Disperse golden yellow) E-3RL (下同 (The same below.))

关于平衡上染率的这种变化,也可以从结晶度和取向度的角度得到解释。从表 1 可知,烯烃类高聚物含量越高,纤维的结晶度和取向度变小。尤其

表 1 添加剂含量对 PP 取向度和结晶度的影响

Tab. 1 Influence of the content of additive on degree of crystallinity and orientation of the blend fibers

添加剂, % Additive	结晶度, % Crystallinity	取向度, % Orientation
PP	58.83	90.11
2	50.37	88.19
4	44.33	87.01
6	40.24	85.12
8	38.11	85.56

其是结晶度,由纯丙纶的 58.83% 下降到含 8% 烯烃类高聚物时的 38.11%,下降了近 1/3。

2.2.2 拉伸倍数对染色的影响

拉伸倍数对取向度和结晶度的影响很大,从表 2 中可以看到,在纺丝温度 200~250℃,纺丝速度 400 m/min,无侧吹风,热辊温度 50℃,热板温度 100℃ 的条件下随着拉伸倍数的增加,取向度和结晶度也增加。其中,取向度的增加尤为明显。

表 2 拉伸倍数对结晶度和取向度的影响

Tab. 2 Influence of draw ratio on degree of crystallinity and orientation of the blend fibers

拉伸倍数 Draw ratio	结晶度, % Crystallinity	取向度, % Orientation
2.5	89.21	80.56
3	89.64	83.85
3.5	90.09	87.19
4	90.55	90.12

从图 2 中可以看到,在其它条件不变时,增加拉伸倍数,染料的平衡上染率降低。其中线形的分散金黄 E-3RL 影响较小,而非线形的分散红 E-4B 影响很大。Koichiro Yonetare 等人^[12]曾用线型的 C. I. 分散黄 7,对不同拉伸倍数的丙纶薄膜进行染色。发现当拉伸倍数增加时,C. I. 分散黄 7 的平衡上染率不但没有下降,而且略有上升。马赛克模型认为,高结晶性的纤维(如丙纶)的无定形区可以分为两个部分,一部分是末端区域,由折叠链、纤毛和缠绕的分子链组成,另一部分是边侧区域,是由晶格中错位的直链组成的。其中,较长线型的染料对边侧区域显示出很强的亲和力。当拉伸倍数增加时,尽管总的无定形区减少了,但边侧区域却是增加的。因而,分散金黄 E-3RL 对拉伸倍数的变化不敏感。

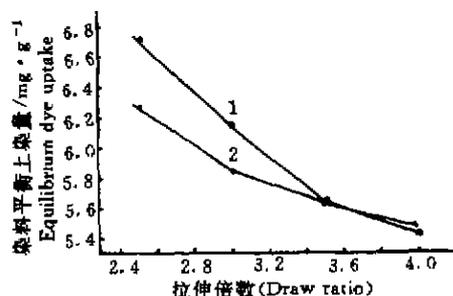


图 2 拉伸倍数对染色的影响

Fig. 2 Influence of draw ratio on dye uptake

2.2.3 热辊温度和热板温度对染色的影响

由表3和表4可以看出,提高热板温度或热辊温度,都可使共混纤维的取向度下降,结晶度上升。这是由于升高热辊温度或热板温度后,会使高聚物的大分子链运动加剧,导致无序度的增加;同时不完善的晶体被拆散,组成更大更完善的晶体,最终结晶度增加。如果纤维过早地形成大而完善的晶体,不利于进一步拉伸,所以生产加工时,热辊温度不宜过高,一般应低于70℃。通过实验可知,增加热板温度或热辊温度,染料的平衡上染率都下降,但下降幅度很小。

表3 热板温度对结晶度和取向度的影响

Tab. 3 Influence of the heat plate temperature on degree of crystallinity and orientation of the blend fibers

$T_{\text{热板}}/^{\circ}\text{C}$ Heat plate temp.	取向度, % Orientation	结晶度, % Crystallinity
60	87.54	26.41
70	86.61	30.50
80	85.56	38.11
90	84.51	45.50
100	83.56	53.37

表4 热辊温度对结晶度和取向度的影响

Tab. 4 Influence of heat roller temperature on degree of crystallinity and orientation of the blend fibers

$T_{\text{热辊}}/^{\circ}\text{C}$ Heat roller temp.	取向度, % Orientation	结晶度, % Crystallinity
40	85.74	35.58
50	85.56	38.11
60	85.35	44.80
70	85.24	48.87
80	85.05	51.53

2.2.4 染色温度对染色效果的影响

由图3可以看出,染色温度对共混丙纶的染色效果影响很大。在100℃以下,提高染色温度,平衡上染率明显增加,而且提高温度比延长染色时间更加有效。在超过了100℃以后,尽管上染量

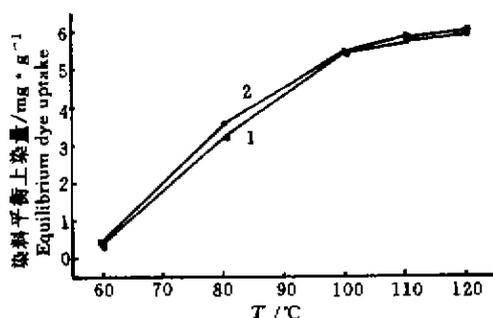


图3 染色温度对染色的影响

Fig. 3 Influence of dyeing temperature on dye uptake

仍有增加,但增加速度明显减慢。因而,笔者认为,染中、浅色,染色温度100℃较为合理;染深色,120℃较为合理。

2.2.5 染色时间对染色的影响

在其它条件不变的情况下,延长染色时间也有利于提高染料的上染率。染色结果表明,染色温度越高,半染时间越短。用分散E-4B染色,80℃染色时半染时间为832 s,100℃染色时仅需417 s;分散金黄E-3RL的染色试验结果也是如此,80℃染色时为630 s,100℃时仅需343 s。

2.2.6 染色浴比对染色的影响

浴比的大小对染色效果影响较大。增大浴比,则降低了染液中染料的浓度,有利于匀染,但染料的上染率降低。实际染色时,考虑到染色条件和经济性,一般控制在1:10~1:30。

2.2.7 染浴pH值对染色的影响

在高温条件下,由于pH值控制不当常会引起很多染料发生化学变化而被破坏,从而导致上染率的降低、色光不正等现象。同时,不同类型的染料对pH值的变化敏感性各异,偶氮型的染料较蒽醌型染料更易还原分解变质。通过实验可以看到,100℃染色时,尽管pH值变化对上染率没有影响,但增大pH值(尤其是大于7时),用分散红E-4B染的试样明显变暗泛蓝,分散金黄E-3RL染的试样则明显泛红。

2.2.8 助剂对染色的影响

通过实验可以看到,非离子型的分散匀染剂(平平加O)和阴离子型的分散匀染剂(Univadine DIF,由Ciba公司提供)都有较好的匀染效果,但它们的添加量不宜过多,否则会导致得色率降低。实际制订工艺时,必须根据具体的染色条件,在保证染色质量的前提下,尽量减少分散匀染剂的用量。元明粉的加入对染色效果影响不大,因而改变染浴的电性不会影响染色效果。

3 结论

a. 增加烯烃类高聚物的含量,结晶度和取向度都下降,纤维内部的孔隙增大,平衡上染率增加,尤其是添加量为6%时,平衡上染率急剧上升。

b. 增大拉伸倍数,结晶度和取向度都增大,平衡上染率下降。但线形的分散金黄E-3RL影响不大,马赛克模型可以很好地解释。

c. 增加热辊温度或热板温度, 结晶度增加, 取向度下降, 平衡上染率下降, 但影响不大。

d. 染色温度、时间、浴比、pH 值、助剂对染色均有影响。其中, 染色温度对染色影响很大, 染中、浅色时, 宜在 100℃ 染色; 染深色时, 宜在 120℃ 下染色。

参 考 文 献

- 1 可染丙纶综述, 黄立译. 印染译丛, 1990, (4): 76~90
- 2 Samanta A K. Dyeing of PP Fiber. The Indian Textile Journal, 1988, 99(3): 208
- 3 马克塔·阿迈德. 聚丙烯纤维的科学与工艺. 吴宏仁, 赵华山译. 北京: 纺织工业出版社, 1987
- 4 孙友德. 丙纶共混纤维简述. 合成纤维工业, 1986, (2): 48, 43
- 5 李台银, 郑植艺. 可染丙纶研究. 合成纤维, 1985, (4): 9~13
- 6 刘汗汉, 兰兴文. 丙纶共混长丝结构和性能研究. 合成纤维, 1985, (4): 6~11
- 7 可染聚丙烯纤维的制造方法. 中国, CN 1 053 456 A. 1990
- 8 金威德. 染整工艺原理实验. 北京: 纺织工业出版社, 1993
- 9 黄欣. PP/PS 共混改性细旦、超细旦聚丙烯纤维研究. 上海: 中国纺织大学, 1998
- 10 Radhakrishnan J, Kanitkar U P, Gupta V B. Dependent of Disperse Dye Diffusion on the Structure and Morphology of Oriented Heat-set Polyester Fibers. JSDC, 1997, 113: 59~63
- 11 Jiri Akrman, Marie Kaplanova. The Coloration of PP Fibers with Acid Dyes. JSDC, 1995, 111: 159~163
- 12 Koichiro Yonetake, Kotoku Nagamatsuya, et al. Equilibrium Disperse Dye Sorption by Drawn PP Films. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30: 3 409~3 422
- 13 Koichiro Yonetake, Kotoku Nagamatsuya, et al. Equilibrium Disperse Dye Sorption by Isotactic PP. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28: 3 049~3 062

STUDY ON THE DYEING PERFORMANCE OF BLENDED POLYPROPYLENE FIBER

Yu Chengbing, Li Lei and Chen Yanmo

(College of Material Science & Engineering, Dong Hua University)

Abstract: By the way of isotactic polypropylene blending with a little olefin polymer additive, the disperse dyeable polypropylene fiber was manufactured. The influence of different drawing and dyeing conditions on the dyeability of blended fiber was discussed. It is shown that the crystallinity and degree of orientation are affected by the content of olefin polymer additive, draw ratio and the temperatures of heat plate and heat roller, and the dyeability is especially affected by dyeing temperature, time, ratio, pH value and auxiliary agent.

Subject Terms: blend; drawing; disperse dye; polypropylene fiber; dyeing

◀ 国外消息 ▶

FIT 公司扩大生产能力

美国田纳西州 Johnson 市 FIT (纤维革新技术) 公司公布了 2 项主要扩建计划, 新增计划中的 纺丝 和 后加工生产线 投入使用后, 新生产的特种双组分短纤维每年可增产约 9 t。新增的生产能力有助于满足热粘非织造布和特种服装市场对短纤维日益增长的需要。除短纤维扩建外, 公司还将在 Johnson 市安装占地约 170 km² 的长丝新生产线, 可生产皮芯结构双组分纤维以及扇形、海岛型

超细旦长丝。

(青岛中达化纤有限公司 李菲菲 供稿)

巴斯夫公司在韩国增设氨纶原料

日本《海外速报》No. 507 报道, 德国巴斯夫公司将韩国蔚山的 PolyTHF (聚四氢呋喃) 工厂从 2 万 t/a 增设到 3 万 t/a, 预定 2000 年 4 月完成。PolyTHF 也叫 PTMEG (聚四亚甲基醚二醇), 作为氨纶弹性纤维和聚氨酯的原料使用。

该公司除韩国外, 还在日本的四日市、德国的 Ludwigshafen、美国的 Geismar LA 生产 Poly-THF。由于这次增设, 其世界生产能力扩大到 8.4 万 t/a。

(编委 王德诚 供稿)

2000.23(4) - 12

606.143

2

606.143