

可染丙纶技术的发展现状

王雪良

(上海石油化工股份有限公司塑料事业部, 上海 200540)

摘 要: 综述丙纶的染色性研究的近期进展, 讨论了可染改性、接枝共聚、共混、复合纺丝等纺丝的技术。根据不同的工艺和添加剂, 可采用分散染料、酸性染料、阳离子染料染色。预测可染兼多功能丙纶是未来的发展方向。

关键词: 丙纶 染色方法 接枝 共混 复合

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2001)06-0032-05

近 20 年来, 纤维业界对丙纶的开发给予了极大的关注, 不断开发的丙纶新品种为丙纶的发展注入新的内涵和活力。由于丙纶难以染色, 极大地阻碍了丙纶在服用和装饰用品方面的应用。因此, 丙纶染色是其进一步扩大应用的关键技术之一, 也是多年来各国竞相研究的课题和开发热点。

目前市场上统称的可染丙纶, 实际上包含着许多不同改性技术和加工条件的丙纶品种; 根据改性纤维的结构性能采用不同类型的染料和染色工艺。例如有分别用分散染料、酸性染料、阳离子染料等染色的丙纶, 有可分别与涤纶、腈纶、纤维素纤维、毛、丝等进行混纺、交织, 采用同浴或异浴染色的丙纶。我国对可染丙纶的研究历时 20 多年, 也取得了很大的进步, 本文介绍近年来在丙纶可染性方面的主要研究进展。

1 未改性丙纶的染色

未经改性的丙纶分子结晶结构紧密, 结晶度很高, 纤维中不存在极性 or 离子性基团, 缺少可以染色的染座, 在纤维与染料之间唯一有可能存在的分子间力是较弱的范氏力。迄今为止尚未能找到合适的染料, 染制深浓的坚牢色泽^[1~3]。

祈欣等^[4~6]以 1,4 二羟基蒽醌为母体和以邻甲基对正烷基苯胺为原料, 合成蒽醌染料, 用于丙纶染色得到良好的染色效果, 上色率可达 70%, 耐晒牢度较好。

近有报道^[7], 细旦, 超细旦丙纶可用分散染料和涂料染色。采用常温常压及高温高压工艺, 或选

用低温型交联剂、粘合剂用涂料轧染, 染得中浅色。

对未改性丙纶直接染色可能有一定的效果, 但适用的染料不多, 且必须使用合适的载体、膨化剂、润湿剂等, 但色泽浅, 色牢度欠佳, 因此在实用中有很大的局限性。

在 20 世纪 90 年代, 由德国发明的染色新工艺——超临界二氧化碳的无水染色法, 可用分散染料上染丙纶、涤纶等^[8]。其染色机理是, 染料在超临界二氧化碳中呈单分子溶解状态, 染浴中的染料分子运动活跃, 快速到达纤维表面, 容易渗透到纤维内部。采用该工艺, 可使聚丙烯及混纺织物在短时间内染色, 色泽十分均匀。这种染色技术具有许多优点, 特别是无废水、无污染, 誉称为是划时代的染色法。但目前尚属初试阶段。

2 改性丙纶的染色

2.1 用化学助剂的表面改性

丙纶改性后, 在表面产生可染染座, 从而使纤维表面染上颜色。所用的药剂有强氧化剂、磺化剂、氯磺化剂、卤化剂等。特别是用卤化剂的卤化反应, 能有效地提高丙纶的染色性。国外在 20 世纪 70 年代曾对丙纶氯化进行大量研究。例如, 用次氯酸盐溶液, 氯的水溶液等处理纤维, 使纤维对阳离子染料的亲和力大大增加。研究认为^[9], 丙纶

收稿日期: 2001-01-22; 修订日期: 2001-08-07。

作者简介: 王雪良(1942-), 男, 上海人, 硕士, 高级工程师, 从事化纤产品开发应用工作。已发表论文 3 篇。

氯化后可用少数碱性的偶氮型分散染料染色,得到深色和良好的牢度。

国内也有报道^[10~12],丙纶在酸性介质中用次氯酸钠处理,得到含氯量1.85%的氯化丙纶。当氯化纤维投入到碱性染液中时,纤维即强烈吸附染料,形成共价键结合,染得均匀的浓艳色、皂洗牢度3级。

2.2 接枝共聚改性

接枝改性是使丙纶产生结构改性的工艺。其原理是,把某些单体或含有可染性基团的分子链段连接在聚丙烯主结构的叔碳原子上,使纤维具有与染料分子结合的染座,从而改善染色性。常用的聚丙烯接枝改性单体见表1。

表1 聚丙烯接枝改性单体

Tab. 1 Polypropylene grafted monomers

单体类型	名称	适用的染料
烯烃类	苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯吡咯烷酮、乙烯吡啶、杂环乙烯衍生物等	分散染料
丙烯酸及酯类	丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酸酯及异丁烯酸、醋酸乙烯酯等。	分散染料 阳离子染料
胺和酰胺类	丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、高分子季胺盐等。	酸性染料 分散染料
含磺酸基类	苯二甲酸磺酸钠、萘甲酸磺酸钠等	阳离子染料 分散染料

接枝改性可采用高能辐射、光敏剂的光接枝、过氧化物的化学引发等技术^[13~14]。

高能辐射法是将丙纶暴露在钴60源的 γ 射线,由辐照产生的自由基形成稳定的过氧化物,再将过氧化的纤维与接枝单体发生聚合作用。接枝的纤维可用阳离子染料染色,色泽均匀,牢度良好。

光敏接枝系利用被吸附在纤维表面上的光敏剂,在紫外线照射下,使丙烯酰胺、甲基丙烯酸等单体与纤维发生接枝。光接枝工艺能改进丙纶对酸性染料或碱性染料的可染性。

化学引发接枝通常利用氧化剂作为催化剂,产生的过氧化物使单体在丙纶上产生接枝作用。为提高氧化接枝的百分率和均匀性,可采用螺杆挤出机的熔融接枝工艺。在高温高压下,过氧化物受热分解,引发聚丙烯大分子活化产生自由基,该自由基与活性单体在聚丙烯主链上形成接枝物。经过接枝的聚丙烯制成可染改性母粒,再与聚丙烯切片共混纺丝制得可染丙纶。

接枝技术国外曾达到半商业化的规模。特别是随着熔融接枝技术的不断改进,作为丙纶可染改性的途径之一,正在进行深入探讨。

2.3 共混改性

可染丙纶的共混改性的添加剂有金属化合物和高聚合物两类。

金属化合物主要是铝、镍、锌等的有机多价金属盐。缺点是金属络合染料的色光萎暗,难以匀染。而且成本较高和有环境污染问题。

高聚物法是将异相高聚物均匀地混合在聚丙烯树脂中,直接纺丝制成可染丙纶。共混法中常用的高聚物主要有3类:①聚酯聚烯烃类,包括聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙烯-醋酸乙烯(EVA)等,适用的染料有分散染料或阳离子染料;②含氮化合物,包括聚酰胺类、聚酰亚胺、乙炔吡啶聚合物等。适用酸性染料,分散染料;③磺酸类聚合物,包括苯二甲酸磺酸钠、萘甲酸磺酸钠等。适用阳离子染料和分散染料。

因共混的添加剂类型不同,制得的可染丙纶有不同的染色性能,应选用不同的染料进行染色。目前开发的共混改性可染丙纶主要可分为分散染料可染丙纶、酸性染料可染丙纶和阳离子染料可染丙纶三大类。

2.3.1 分散染料可染丙纶

分散染料可染丙纶是研究最早,应用开发最多的品种。其原理是,将改性添加剂掺合到聚丙烯熔体中纺制纤维,由添加剂形成的微纤分散在聚丙烯基质中,使纤维内部形成大量的相界面或固熔区,构成基体-微纤型共混纤维,破坏原有的大分子规整结构,结构疏松,无定形区扩大。由于微纤的内表面有较高的能量,对分散染料具有一定的分子间作用力,有助于吸附染料。染料浓集于这些高能量的内表面上,在宏观上形成纤维基体染色的效果。

分散染料可染型的改性添加剂品种类型非常多,可以说凡是能改变聚丙烯大分子结构,增加纤维内无定形区的都有可染效果。其它可染改性的纤维多半也能用分散染料染色。从文献来看,其中以聚酯类、共聚酯类和聚烯烃类应用较多,其次是胺基和酰胺基类。

有专利介绍^[14~17],以阴离子活性剂为主要改性剂原料,进行酯交换,合成共聚酯,与聚丙烯共

混纺丝,制得的可染丙纶长丝,用分散染料常压沸染,色泽鲜艳,染色牢度在4级以上。研究表明,改性剂用量6%,即有良好的可染性,分散染料均匀地分布在纤维截面上。含酯键的聚酯类改性剂与聚丙烯共混,纺丝温度可降低5~10℃^[17]

用EVA作为改性剂,与聚丙烯共混熔融纺丝,纤维可用分散染料90℃染浴染色。当EVA用量大于7%时,分散染料有3级以上的皂洗牢度^[18]。

纺丝工艺和染色条件影响纤维的染色效果^[19]。随着高聚物含量的增加,结晶度和取向度都下降,纤维内部空隙增大,提高染料上染率。当添加量达6%以上时,平衡上染率急剧上升。纤维在100℃可染得中浅色。

据报道^[20~22],用KromaLon技术制得可用分散染料染色的增强丙纶,具有良好的匀染性和色牢度。该纤维已用于航天工业的地毯材料。

8%Chromatex聚合物添加剂与聚丙烯母体有良好的相容性,得到的长丝和短纤维可用分散染料染色。由于不含重金属,因此提供与镍改性可染丙纶不同的方法。用10%乙烯-丙烯酸甲酯共聚物与聚丙烯共混纺丝,可制成具有优良断裂强度和用分散染料染色的纤维。

聚酯类改性剂的改性效果优于乙烯类改性,但在纺丝中特别要注意,共混纺丝温度应接近或略小于常规丙纶纺丝温度。若纺丝温度过高,则改性剂熔体与聚丙烯熔体的相容性差,相间界面张力较大,易产生液滴和漫流现象。

分散染料可染型丙纶的制造过程相对比较简单,适用的改性剂比较多,能用常压沸染染得均匀的中浅色。其可染母粒和可染纤维已能工业化生产。

2.3.2 酸性染料可染丙纶

酸性染料可染丙纶是将含氮的碱性基团引入聚丙烯中,使丙纶获得酸性染料可染的一种方法。在分子中含有胺或酰胺高聚物,碱性聚酰胺及含氮的聚合物,例如聚酰胺、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚酰亚胺、聚氨酯、聚丙烯酰胺或聚乙烯吡啶、乙烯吡啶-苯乙烯共聚物,以及二元胺、二元酸、酰胺、环氧丙烯等,都可用作酸性染料可染的添加剂。研究认为^[23~26],为了获得热稳定性好,价格适中的添加剂,可以采用以二乙烯三胺,己二胺,己二酸等为主要原料合成的碱性聚酰胺;以马来酸酐改

性聚丙烯作为增容剂,与聚丙烯共混纺丝,可纺性良好,纤维机械性能优良,常压沸染的上染率大于85%,染色牢度4级以上。该改性纤维的熔点与纯丙纶变化不大,说明添加剂的加入对丙纶的热性能无太大的影响。而且改性丙纶的吸湿性有较大提高,为0.8%~1.4%。高吸湿性能提高了丙纶的抗静电性,有利于纤维的后加工和改善织物手感。用共聚酰胺改性的酸性染料可染丙纶,具有较好的膨松性。

用苯乙烯-胺树脂作为改性剂^[27],与聚丙烯粉末混和,制成切片纺丝,可用酸性染料沸染。经测定分析认为,当添加剂量从2%增加到8%时,染料吸附量提高近10倍。当添加量少于2%时,仅在染料易接近的染座上染,而纤维中间未上染;将添加剂增加到6%~8%时,纤维整个截面呈均匀上染。这说明添加剂的加入形成了微沟槽,有利于染料向纤维内部的扩散。所以,6%添加剂是最佳用量,纤维可染得较深的色泽。

2.3.3 阳离子染料可染丙纶

有关阳离子染料可染改性的文献报道,多为聚酯纤维、聚酰胺纤维、纤维素纤维等研究,对阳离子染料可染丙纶的改性报道非常少。以前曾有人试用在聚丙烯中加入阴离子型或酸性改性剂的方法,如用烷基乙烯醚-马来酸酐共聚物;烷基醚和有机酸共聚物;磷酸基共聚物;长链的磺酸酯等,但大部分改性添加剂可溶于水,不耐高温处理,在熔融纺丝时发生剧烈分解,纤维成形非常困难,染色牢度很差。

随着丙纶多功能化的发展和应用领域的开拓,以及分散染料可染、酸性染料可染等可染纤维的相继问世,对色泽鲜艳、色谱齐全、各项牢度良好、价格低廉的阳离子染料可染丙纶提出了市场需求。

大连轻工业学院等^[28~30]从破坏丙纶结构规整性和引入与染料有亲和力的基团入手,通过加入带有磺酸基共聚物的第二组分,与等规聚丙烯树脂共混纺丝,制取具有分散染料和阳离子染料可染的丙纶,使阳离子染料染色变为可能。但在常压染色时的染色实测值低于理论计算值,必须在染浴中加入某些渗透剂,提高染料的可及性,增加上染速率和上染量。

上海石化公司等^[31~33]以磺酸聚酯缩聚物等为改性剂,与聚丙烯切片共混纺丝,制得可用阳离

子染料常压沸染的可染丙纶,上染率在90%以上。纤维的物理性能符合质量指标(见表2)。

表2 阳离子染料可染丙纶的物理性能

Tab. 2 The physical properties of cationic-dyeable PP fiber

纤维	纤度/ dtex	σ / $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	ϵ , %	上染率, %
未改性纤维	2.56	3.2	60.0	—
未改性纤维	5.56	3.2	69.9	—
可染丙纶	2.78	3.1	83.1	98.20
可染丙纶	5.76	3.1	97.6	98.45

对阳离子可染丙纶进行染色研究表明,用阳离子黄 8GL,红 5GN、GRL 和蓝 RL、FRRL 等,进行常压沸染时,可染丙纶上染率高达95%以上,而且染色均匀,牢度良好。在染色温度较低时,上染速率较慢,随着染色温度的升高,上染率几乎呈线性增加。70℃时的上染率为24.03%;95℃时为94.39%;100℃时达到染色平衡,上染率最高为98.88%。因此染色时应注意,在90℃以上时宜缓慢升温及保持足够的沸染时间。该可染丙纶也可用分散染料常压沸染,达到均匀的中等色泽,上染率在60%以上。

对于纺丝工艺与可染丙纶染色性能的探讨表明,未经热定型的纤维在结构上是不稳定的,在染色时,染料上染率较低,得色浅,随纤维热定型温度的升高上染率增加,纤维色泽也逐渐加深。在100~120℃热处理5~10 min,上染率为98%,趋于染色平衡,染得浓艳的色泽。阳离子染料可染丙纶,已投入工业化试生产。它可与腈纶、毛等混纺,制成毛毯、毛织物、绒线、服装等产品。

3 复合纤维改性

采用皮芯复合纤维纺丝是生产可染丙纶的有效方法^[34]。以10%~40%可染高聚物或可染改性的聚丙烯作皮层,60%~90%聚丙烯为芯层,纤维的染色性能及染色工艺与皮层的染色性相同,染色效果也与共混可染丙纶相同。目前已较成功地用于皮层的高聚物有PA、PET、PVA、PBT等。例如,皮层中加入碱性聚酰胺类添加剂,纤维可用酸性染料染色;以磺酸聚酯缩合物为皮层改性剂,纤维可用阳离子染料染色。

英国聚烯烃公司早就工业化生产双组分可染丙纶 Novatron,用分散染料染色,纤维用于地毯、工作服、运动衣等。日本帝人公司以聚酰胺或PVA作为紧层组分之一,与聚丙烯制成复合纤维,

具有可染色性能。

由于复合纤维工艺能赋予丙纶的可染性,及多功能的优良物理性能,因而是具有较好工业化前景的可染丙纶生产方法之一。

4 结语

可染丙纶及改性技术倍受国内外的关注。目前已开发有分散染料可染、酸性染料可染、阳离子染料可染等品种,同时也正在开发高分子染料和研究复合纺丝工艺等技术。

此外,为了获得多功能性的可染丙纶,也可将阻燃剂、抗静电剂、吸湿剂、抗菌剂、芳香剂等作为芯层添加剂进行复合纺丝,或与改性可染剂一起制成母粒进行共混纺丝,制得多功能性的可染丙纶。随着丙纶可染化兼多功能化的开拓,预计在聚丙烯的开发应用中将会有更大的工业化前景。

参 考 文 献

- 1 唐志翔译. 未改性丙纶纤维服装的染色—还原染料偶氮酸可以解决吗? 印染译丛,1997,(5),17~20
- 2 王雪良译. 关于聚丙烯氯化的一些研究. 印染译丛,1991,(2),95~100
- 3 陈颖译. 聚丙烯纤维染色用染料. 国际纺织导报,1997,(1):27~29
- 4 折欣,杨锦宗. 丙纶用染料的研究(I). 染料工业,1996,33(2):8~11,26
- 5 折欣,杨锦宗,丁龙福. 丙纶用染料的研究(1). 染料工业,1996,33(4):42~45
- 6 折欣,杨锦宗,丁龙福. 丙纶用染料的研究(II). 染料工业,1996,33(5):16~18
- 7 金建平,姜惠娣. 细旦,超细旦丙纶织物染色工艺. 丝绸,2000,(1):23~24,28
- 8 何中琴译. 用超临界二氧化碳的无水染色法. 印染译丛,2000,(3):51~57
- 9 唐志翔译. 丙纶通过氯化方法用某些碱性的偶氮型分散染料染色. 印染译丛,1996,(2):7~12
- 10 步怀天,朱潜新,吴大诚. 氯化超细聚丙烯纤维的染色性能研究. 合成纤维工业,1999,22(1):12~14
- 11 张建飞. 丙纶织物的氯化改性及阳离子染料染色研究. 染料工业,1998,(5):41~42
- 12 陈林. 聚丙烯纤维的氯化改性及其阳离子染色工艺的探讨. 印染助剂,1999,16(4):23~24
- 13 谭绍早,刘明友,陈中豪. 辐射接枝聚丙烯纤维的晶态结构研究. 合成纤维,2000,29(1):10~12
- 14 梁伯润,曹可芳,潘利华. 可染细旦聚丙烯纤维的制造方法[P]. CN1164594(1997.11)
- 15 林福海,汤俊宏,徐得增. 可染型聚丙烯树脂[P]. 中国, CN1141967(1997.2)