

可染丙纶细旦化研究动向

张洪涛 潘利华 梁伯河

(中国纺织大学材料学院, 上海, 200051)

摘要: 总结了各种有关聚丙烯纤维可染改性的方法, 在分析比较的基础上, 结合将改性后的聚丙烯纤维细旦化的要求, 提出了以共混的方法得到分散染料可染的细旦改性聚丙烯纤维。

关键词: 聚丙烯纤维 可染 细旦化 共混

50年代, 菲利浦石油公司的研究者们首次制成聚丙烯产品, 聚丙烯纤维就以其成本低、质量轻而引人注目。聚丙烯纤维具有低热传导性, 在需要良好保暖性的服用纤维领域里胜过羊毛。但是, 粗旦聚丙烯纤维手感呈蜡状, 透气性差, 加上纯丙纶难以染色, 使得长期以来, 其使用只限于装饰、缆绳、烟滤嘴、土工布和填料等方面, 而在服用方面无大的发展。

近十几年来, 随着人们对聚丙烯认识的加深和纺丝技术的提高, 聚丙烯纤维已由粗旦向细旦化发展, 其应用也进入了较高的层次。细旦聚丙烯纤维具有独特疏水导湿作用, 其导湿能力随纤维线密度下降而上升, 所以广泛用于内衣及运动服装。但染色仍是一个亟待解决的问题。目前市场上的聚丙烯纤维大多是通过纺前着色而获得的颜色, 但纺制细旦或超细旦有色丝对色母粒的要求较高。因此研究可染细旦或超细旦聚丙烯纤维是发展服用聚丙烯纤维的必然趋势。本文总结了聚丙烯纤维可染改性的方法, 提出用共混方法制备可染细旦聚丙烯纤维的设计。

1 未改性聚丙烯纤维染色方法的研究

纤维要具有可染性, 必须使染料能够渗透到纤

维中, 而且内部应具有适当的染座, 使纤维上染并获得良好的牢度。聚丙烯纤维由于结晶度高, 结构致密, 又不具有可与染料分子相结合的极性基团, 所以未改性聚丙烯染色十分困难。国外曾采用合成适于聚丙烯纤维染色的新型染料, 加促染剂及携染剂的方法, 效果都不太理想。对未改性聚丙烯纤维进行表面处理, 是改善它的染色性的另一途径^[1~4]。处理方法包括将聚丙烯纤维进行磺化或氯化, 引入磺酸基团或卤元素, 用碱性染料染色, 或者将聚丙烯纤维等离子处理, 在纤维表面引入含氧含氮基团, 用活性染料染色。但是, 经表面处理的纤维, 物理机械性能往往会受到影晌, 并且染色只能是环染, 即只能在纤维表面染色。所以, 这种方法实际并不可行。

2 改性聚丙烯纤维染色方法的研究

目前, 改善聚丙烯纤维染色性的重点放在对纤维的改性上, 方法可分为两类:

2.1 共聚法

2.1.1 无规共聚

这一技术曾成功地用于聚丙烯腈的染色和其它纤维的染色。通过共聚反应, 在聚丙烯分子链中引入能接受染料的基团。能与丙烯进行共聚的单体有苯乙烯、丙烯酸等。但是, 用于聚丙烯生产的齐格勒-纳塔催化剂极易被极性物质钝化, 所以, 与丙烯共聚有一定的困难, 效率相当低。另外, 共聚强烈削弱了聚丙烯的结晶能力, 使它的熔点降低, 对聚丙烯的物理机械性能产生不良影响。

作者简介:

张洪涛, 中国纺织大学高分子材料系 96 级硕士研究生。



2.1.2 接枝共聚

利用这种方法可以在聚丙烯中引入极性基团,为染料提供染座,并且在获得所需特性的同时,不影响聚合物的骨架结构。这样既可以保持聚丙烯原有的优点,又可以增加新的特性。通常用来与聚丙烯接枝的是乙烯基分子,文献报道的有苯乙烯,甲基丙烯酸-2-羟乙基酯,马来酸酐等^[5~10]。这种方法的缺点在于接枝的效率不高,反应后许多低分子物质残留在聚合物中,对后面的纺丝造成不利的影响。

2.2 共混法

2.2.1 小分子添加剂

在聚合物中加入有机或无机金属特别是镍的化合物^[11],如氢氧化镍、镍的亚磷酸有机化合物等,可以用与金属形成络合物的染料进行染色。有机镍的化合物的加入,不仅可以提高染色的抗光性,同时也作为紫外线稳定剂存在。但这种方法会带入金属离子固有的颜色,并且成本较高。

2.2.2 聚合物共混

这是目前改进聚丙烯染色性的最为有效的方法。通常的做法是将添加剂加入聚丙烯熔体中混合,将其共混物挤出纺丝,操作比较简单。共混破坏了聚丙烯结构的规整性,使它的结晶度降低,使染料能够渗入纤维内部。另一方面使带有染座的添加剂在聚丙烯中均匀分布,上染后达到整体染色的效果。由于共混法突出的优势,使得这方面的研究文献很多^[12~16]。与聚丙烯共混的高聚物包括:聚酯,聚苯乙烯,聚乙烯胺树脂等。也有报道将部分改性聚丙烯与聚丙烯共混。例如,将聚丙烯先氯化,再用 Na_2CO_3 和 $\text{N,N}'$ -二甲基(1,3-二胺基乙烯)处理,然后与聚丙烯共混^[17]。共混的方法所要考虑的问题主要是添加剂的热稳定性以及与聚丙烯的相容性问题。

我们知道,聚丙烯是非极性结构,因此与大部分添加剂的共混相容性很差。这就导致纤维的物理机械性能的恶化,甚至不能纺丝。高聚物共混物的机械特性直接与不同相间界面粘合性和形态相关。并且要达到细旦化的目的,对共混体系的要求更高。要得到不相容共混物的稳定的相态,且具有足够的界面粘合性,我们将使用适合的相容剂。所选择的相容剂要与共混物的两相均可相容,它们存在于相界面上,降低界面张力,增加相间的粘合性,使主体聚合物中的不连续相更均匀的分布而改进共混物的形态。聚丙烯的嵌段或接枝共聚物是很好的相容剂。例如,将聚丙烯与聚己内酰胺共混纺丝,纤维的结构性能受到很大破坏,加入马来酸酐接枝的聚丙烯后可以明

显改善两相的相容性,不仅可以得到能够染色的改性聚丙烯纤维,而且使纤维的物理机械性能提高^[18]。苯乙烯接枝的聚丙烯则作为相容剂用于聚丙烯/聚苯乙烯的共混物中。

2.2.3 反应性挤出共混

相容剂固然在聚丙烯共混物相容性的改善上起着十分主要的作用,但是,随之而来的问题是,如果每一对不相容的高聚物都需要合成一种特殊的相容剂,那么“聚合物共混”就只能具有学术意义了。主要是因为工业范围内设计这些特殊分子比较困难。因此,近期的研究方向已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高聚物之间的界面反应,在纺丝挤出的同时生成相容剂并起作用。例如,加入苯乙烯-二丁基苯混合物,丙烯腈-异丁烯-甲代烯丙基磺酸钠混合物等^[19]。文献也有报道通过这种方法得到的共混体系分散相以很小的尺寸存在,相容性也相应提高^[20]。但是,这种方法存在的问题是反应后残留小分子去除比较困难,以及反应时可能形成交联体。尽管如此,反应性挤出共混仍将是今后聚丙烯改性的研究方法。

3 总结

粗旦丙纶的蜡状手感和纯丙纶的染色一直是丙纶服用纤维的两大问题。近些年,虽然丙纶细旦化工工艺已比较成熟,但改性聚丙烯的研究还只限于染色性的提高。通过对聚丙烯改性方法的总结,我们认为共混改性应该是同时达到可染和细旦的最为有效的方法。共混体系多为二元或三元组分,多相的存在给细旦化造成了一定的困难。不同相间的粘度、熔融指数等的差异都会对纺丝产生不利影响。所以,在对纤维进行可染改性时,结合细旦化,关键问题是增进多元体系的相容性。

4 参考文献

- 1 Metha I. K., J. Appl. Polym. Sci., 1990, 41(5~6), 1171~1180
- 2 唐志翔. 印染译丛, 1996, 2: 7~12
- 3 Ramby B., Polymer Preprints, 1990, 31(2), 446~447
- 4 Metha I. K., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1989, 27(1)
- 5 李乔均等, 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3), 40~43
- 6 B. D. Gvpta, J. Macromol. Sci-Chem., 1990, A 27(7), 831~841

PP, (42) -32

- 7 Yuji-Minoura, J. Appl. Polym. Sci., 1996, 13, 1023~1040
- 8 Ramesh. R., J. Appl. Polym. Sci., 1990, 39, 1783~1791
- 9 Sachinn. S., J. Appl. Polym. Sci., 1994, 53, 239~245
- 10 S. Taska, Polymer Bull 24, 283~289
- 11 F. Vohwinhel, Chemiefasern/ textil-industrie, January 1978 E10
- 12 H. Dayidga, A. Appl. Polym. Sci., 1992, 46, 1539~1545
- 13 R. F. Liang, Pure Appl. Chem., 1995, 67, 2047~2056
- 14 A. K. Senguptam, Textile Research Journal, 1986, 3, 511~515
- 15 王秀玲, 印染译丛, 1996, 5, 40~45
- 16 Chisso, EP 309253, (89.3.25)
- 17 Ger offen 2,456, 419
- 18 M. J. Sain, J. Appl. Polym. Sci., 1997, 63, 133~135
- 19 M. J. Miller, Polymer, 1997, 38(7), 1565~1568.
- 20 J. Appl. Polym. Sci., 1997, 63, 133~135

TREND OF FINE DENIER AND DYEABLE POLYPROPYLENE FIBRE STUDY

Zhang Hongtao Pan Lihua Liang Borun

(China Textile University)

ABSTRACT

In this paper, some methods of dyeability modification of polypropylene have been discussed with considering the requirement of fine denier. Blending method preferentially used to get modified fine denier polypropylene fibre which can be dyed with disperse dyes.

Keywords: fine denier polypropylene polymer blend dyeable polypropylene fibre

国内外消息

仪化产品开发中心建成 圆盘反应器热模试验装置

TQO-X

国家九五攻关项目—“年产 10 万吨聚酯成套国产化之圆盘反应器热模试验装置”于 4 月 9 日在仪化产品开发中心建成并投料开车成功。

该项目是 10 万吨/年聚酯成套设备国产化的一个重点子项目,该中心利用现有的一套半连续中试装置,通过适当改造,使这套中试装置的手段更趋完善,功能更加齐备,更好地满足各种聚酯工业试验,特别是连续流程的科研开发和试验要求。

该项目以仪化为主体,华东理工大学、中国纺织工业设计院和南京化学公司化工机械厂等单位协作承担。仪化产品开发中心主要负责装置工程的建设 and 提供试验服务。目前,经过 5 批料的试验,该装置已趋于基本稳定状态。

上海石化投资 100 亿元扩建改造

上海石化股份公司在 2001 年前将陆续投资 100 亿元对主要生产装置进行扩建改造,迅速扩展炼油、乙烯和塑料等重点项目的生产能力。

据介绍,通过扩建改造,该公司的炼油能力将从目前的 530 万吨提高到 1 000 万吨,乙烯生产能力将从目前的 55 万吨提高到 85 万吨。

目前,国内石化企业的产量只能满足国内市场总需求的 60%~70%,其余则依赖进口,因此我国石化企业仍有较大的发展空间,关键在于产品质量、生产成本、产品价格是否有竞争力。

据介绍,中国石化总公司去年分别以上海石化和燕山石化两家优势企业为核心组建了 4 家专业集团公司。上海石化以控股 75%的方式兼并了浙江腈纶厂,使上海石化的腈纶年生产能力从原来的 10 万吨增至 13 万吨,约占全国总产量的 42%。

广东开平新建聚酯长丝厂

瑞士伊文达集团所属的伊文达工程公司已在中国获得了一项工程合同。该合同涵盖了提供完整的聚酯长丝生产厂的全套工程,该厂产能为 3 万吨/年,业主为广东省开平中惠长丝有限公司。伊文达工程公司将完整地提供技术及相关的机械设备,进而由其专家负责工厂的安装调试及试运行等整套工程业务,按计划该厂将于 2000 年中期投入运行。该项合同价值逾 2 600 万瑞士法郎。

瑞士伊文达公司先前已为中国客户提供了 39 套合纤生产装置。

(摘自《仪征化纤报》)