

方案。在各级人员集体的努力下,将来如果需要是可以做到的。有效的内部控制、好的车间管理、尽量采取可能的代用品和工艺改进,除了减少污水处理的量外,还能使加工经济。退浆中使用无机酸,对混合污水的pH调整有很大的帮助,这样就可能将调节池作为生物曝气池使用,省去pH调整过程和调整pH所需的装置。否则除了要单独建立曝气池结构以外,还需要调节pH。实行分段管理,提供了最大限度的灵活性,可以逐步地提高处理设备的效力,以满足经常提高的标

准。希望以最小的改进,现有的污水处理工场能够达到处理后污水的BOD低于150ppm,悬乳固体低于100ppm,这是最近颁布的环境保护法规提出的要求。

从达到长期无故障,保持最低的操作和维修成本,使污水处理工作经济实惠等各点着眼,就要承担较高的建设投资,通过对污泥脱水用的倾析器的装置,也可减少面积要求。

印度《Colourage》,1989年10月,P.15

傅继树译 黄立校

## 可染性丙纶综述

### 一、引 论

在所有的合成聚合物中,聚丙烯(PP)由于其用途日益广泛,其地位已日趋重要。这种聚合物早已在模塑工业、制膜工业及纺织工业中大量应用。它可以单独或与其他纤维混纺,制成各种船用绳索、地毯衬里、织毯用线、过滤布、运动服装、流行针织品以及各种非织造织物等<sup>[1]</sup>。丙纶纤维纺织品受人欢迎的性质,有高抗弯性、高耐磨损性、高强度和重量轻等。用丙纶纱织造不必熨烫的针织物,制造套衫、袜子、紧身衫裤、新式包和制鞋面料。丙纶织制的运动服,没有羊毛衫那样容易起球。丙纶还可与其他高熔点纤维混合而织制耐烫织物。它有优良的隔热性,适宜于制造干拖把、汽车坐垫和睡袋用纤维毡。甚至因为它在反复洗、漂后仍保持强力,可作洗衣袋之用。

丙纶除了上述的各种优良性质外,还有一个比其他任何纤维价格低廉的最大优点。因为它用单一的单体聚合制成的,原料供应充沛,制造成本很低。但是,它也有一个

很大的缺点,就是对染料的可染性很低,不容易染色。如果要在纺织工业方面扩大应用,一定要有较好的可染性<sup>[2]</sup>。它是属于脂蜡类物体,吸湿性很差,回潮率约0.1%,抗热性与熔点都较低,限制了丙纶在纺织工业中若干方面的应用。为了提高丙纶的可染性,许多学者做了不少研究工作,或是改进单体的性质,或是改良染色的条件<sup>[3-7]</sup>。本文主要是综述近年来丙纶染色方面的研究成就和以后的发展,同时还对Shore的综合报导加以修正<sup>[7,8]</sup>。

### 二、丙纶的染色

#### 2.1 未改性丙纶的染色

未经改性的丙纶,由于它具有脂蜡属性,分子结晶度很高,又缺少可以与染料分子静电结合的极性席位,所以染色十分困难。有一种将染料固着在丙纶上的方法,就是用稳定重氮盐与紫酚化合物在纤维上热偶合,产生分子较大的色淀,能固着在纤维基质中<sup>[8]</sup>,但这样并没有解决缺乏染料直接性的问题。即使用分散染料染色,吸色率也很低,

而且染得色泽的耐光、耐洗牢度都很差。因此,仍然需要设法改进丙纶的形态和物理结构,因为染料对纤维基质的渗透,主要决定于纤维结构中晶体与非晶体体积之比,和晶体球粒的大小。

Gardner等人<sup>[9]</sup>对丙纶薄膜的形态结构对染料扩散的影响做过深入的研究。他们发现,如提高丙纶熔体纺丝时的挤压温度,可以使制成的长丝中球粒的直径增大而不会增加其结晶度。球粒增大后可使染料的扩散系数大大提高(见表1)。染料的扩散系数也受纤维的牵伸作用的影响,因为牵伸会改变无定形部分的取向度。球粒发生变形,会使染料扩散中途易于受阻,使扩散性降低<sup>[9]</sup>。Mishchenko<sup>[10]</sup>曾报导,丙纶用还原染料浸轧后,如再将纤维经过140℃处理5分钟,可以得到较好的色泽,物理性能也有所改善,扩散系数可以提高4倍。有趣的是,Gardner等人<sup>[9]</sup>却发现,在经过140℃热处理使约50%染料分子固着后,C.I.分散黄16染料从丙纶薄膜(挤压温度为250℃)的反扩散速度将减低2.6倍。但这一试验并未得到实际验证。有一项日本专利<sup>[11]</sup>指出,将丙纶纤维在室温或高温中焙烘(后热处理)纺丝,然后再经过牵伸,纤维表面可以产生可染色的席位。

表1 丙纶挤压温度对扩散系数、活化能与球粒半径的影响<sup>[9]</sup>

挤压温度 (℃)	结晶度 (重量%)	球粒半径 (× 10 <sup>2</sup> 米)	扩散系数 (10 <sup>-8</sup> 厘米 <sup>2</sup> ·秒 <sup>-1</sup> )				活化能 (大卡· 摩尔 <sup>-1</sup> )
			56℃	72℃	80℃	90℃	
210—240	32	2.56			1.21	1.68	10.2
230—260	31	3.25	0.47	1.15	1.54	3.61	12.3
250—280	31	5.06	0.40	2.09	1.94	3.88	14.5
260—290	29	6.31	0.55	2.36	2.79	4.57	15.3

Belova等人<sup>[12]</sup>曾研究染料在丙纶上用于热固着的最佳条件。用浓度10—12克/升的染液在80℃染色后,再经过80℃干热处理1—3分钟。如在染浴中加一些甘油、二

甲基甲酰胺(DMF)、三乙醇胺,可以增加聚合物对染料的吸收。又有人报导,丙纶纤维如用发烟硫酸、PCl<sub>3</sub>、或SiCl<sub>4</sub>前处理<sup>[13]</sup>,则对氧化染料的直接性可以有所提高。

最近Cop及其同事们<sup>[14]</sup>曾试用等离子体处理丙纶,也是增加其对染料直接性的有效方法。此法是将丙纶纤维放在空气电晕放电场中几秒钟,就可能使纤维表面受到氧化,因而能吸收如C.I.酸性蓝40等染料。Szilvova<sup>[15]</sup>也试过将丙纶织物经过低温等离子体处理,可以增加对C.I.酸性棕19及C.I.酸性红97等染料的可染性,并可提高色泽的摩擦和水洗牢度。不过这种染色物经过洗涤或汗渍后,会改变色光。

有一种后处理可以提高丙纶色泽的鲜明度。有一项德国专利<sup>[16]</sup>说明丙纶纤维用C.I.碱性蓝69在碱性浴中染色,再在含8毫升/升的醋酸液中40℃处理5分钟,可以得到较深而鲜艳的色泽。

Bird和Patel<sup>[17]</sup>做了一次在丙纶薄膜、丙纶纤维和醋酸酯纤维上分别用C.I.溶剂黄2、C.I.分散黄7及C.I.分散红22等染料染色结果的比较。染料在丙纶上的饱和值比在二醋酸酯纤维上要低得多,但是在丙纶中的扩散速率却比在醋酸酯纤维中高,这表明丙纶纤维有较开放的接收染料的结构。

Ahmed与Mallet<sup>[18]</sup>曾研究过一系列的用苯胺衍生物与二苯酚偶合的分散染料染在丙纶上的日光牢度。

当前的研究工作,主要是寻找一些染料能对未改性丙纶染色。如能找到,那就可以不必进行改性而保持纤维原有内在的、有价值的特性了。偶氮型分散染料的化学结构,对其在丙纶上的吸收性有重要关系,同时染料中替代基团的极性也对吸收性很有影响<sup>[19]</sup>。曾做过一系列偶氮结构中有七个以上碳原子长脂肪链染料的试验,这些染料都可用水分散液对丙纶染色。

Tonaka和Teramura<sup>[20]</sup>曾研究过染料

中烷基的链长对丙纶直接性的影响。Baumann<sup>[21]</sup>曾综述了能在水分散液中对未改性丙纶染色方面的问题,以及一套高染色牢度新型染料的发展。Teramura等人<sup>[22]</sup>曾指出:染料中如有氨基、酚基及羟烷基等基团存在,对其染色性能有不利影响。Borodkin等人<sup>[23]</sup>曾讨论过丙纶纤维对单偶氮染料的疏水性及吸收性。他指出,如偶氮染料结构中有较长的烷基链,则可以促进对丙纶的染色。

Vonetake等人<sup>[24]</sup>曾试验过丙纶薄膜经热处理后对染料的亲和性,他认为在热处理的丙纶中丙纶与分散染料的各向异性相互作用力有重要作用。

## 2.2 用金属化合物及颜料的原液着色

用无机的或有机的颜料对合成纤维进行原液着色(即本体着色或称纺前染色),是一种替代染色工程的有效方法<sup>[25,26]</sup>。制造丙纶的纺丝熔体温度约为200—240℃,有许多颜料或金属盐都可以在纺丝前加入聚合物熔体。

丙纶纤维的原液着色问题,曾由Ondrejmiska<sup>[27]</sup>进行研究,主要是试验颜料与聚合体的混和不够均匀,丙纶抽丝的不匀、牵伸、卷绕不匀等对着色的质量的影响。颜料及添加剂与丙纶熔体的结合,不但与颜料的可织造性和吸收层厚度有关,并且与混和物的扩散性和混和时剪切力有关。最近,Necas等人<sup>[28]</sup>研究发现,红色和黄色偶氮类颜料在丙纶熔体中的扩散性,与所用颜料的颗粒大小、粒度分布、颗粒的比表面,及zeta电势等因素有关。

### (a) 颜料的加入

在丙纶熔体中加入有色的颜料,是生产有色丙纶纤维最方便的方法<sup>[29]</sup>。有多种颜料可以选用,如表2所列。这些颜料一般都有很高的染色牢度。作为颜料的必要条件之一,是要求有足够的热稳定性,能耐丙纶抽

丝时的高温,而且加入颜料后要能不影响纤维的强力。虽然看起来在熔体中加入颜料然后抽丝是一件很简单的事,但是要混和得很均匀,也很不容易。

表2 适用为丙纶原液着色的各色颜料<sup>[28,40]</sup>

色 泽	适 用 的 颜 料
白色	二氧化钛(金红石)、氧化锌、氧化锡
蓝色和绿色	酞菁
黑色	炭黑(细粒度的槽法炭黑(Channe! black))
紫色与红色	汞镉橙红、镉红、氧化铁
黄色与橙色	镍钛黄、铬酸锌、钼黄

Geleji等人<sup>[30]</sup>曾对丙纶用炭黑(C.I. 颜料黑7)着色做过试验,发现如炭黑的粒度增大,可使黑色加深。但炭黑用量如果超过22%,则所制成丙纶的拉伸性等纤维特性将严重下降。炭黑的粒径如在1微米以下,制品有较好的光幅射后的强力保持性。用颜料原液着色法比用其他方法染色,有丙纶光降解性较小的优点。Marcinciss等人<sup>[31]</sup>发现,在丙纶熔体中加一些 $\alpha$ -氨基 $\beta$ -羟基聚氧乙烯类分散剂和A06抗氧化剂的混合物,可以改善颜料的分散性。Ondrejmiska<sup>[32]</sup>等人发现,如在熔体中加入单硬脂酸甘油酯,可以增加黄色颜料PV-95的扩散性,而且所得色泽深度可比不加甘油酯的提高近似一倍。

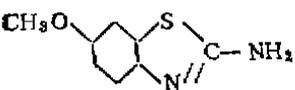
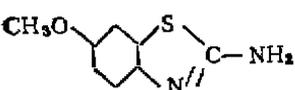
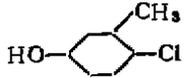
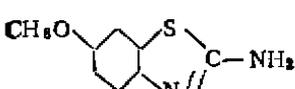
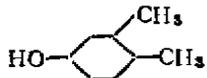
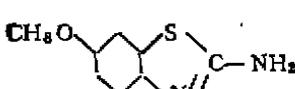
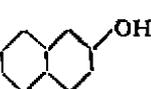
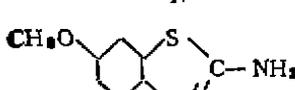
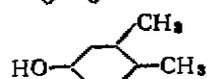
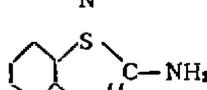
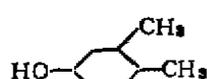
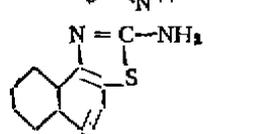
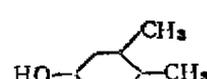
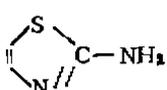
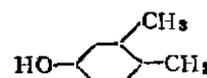
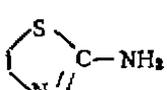
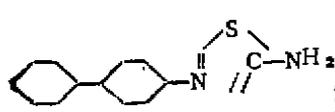
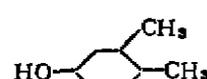
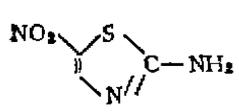
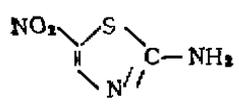
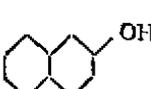
最近该作者提出一项专利<sup>[33]</sup>,提出在丙纶纺丝时螺杆挤压机第一部分加入定量颜料,而在第二部分加入聚合体,并且在挤出喷嘴中装置传感器来控制计量装置。一般用无机性颜料进行原液染色的丙纶,其耐气候性都很好。有一些颜料如炭黑等,可能由于其遮蔽作用使制品有较高的耐光性,但其耐氧化性则因炭黑的加入而降低。这可能是由于炭黑与酚类抗氧化剂化合成为醌类,如同槽法炭黑那样<sup>[34]</sup>。

### (b) 加入金属及金属化合物

多价的过渡金属元素能与一些染料结合



表3 含有亚氨基氨基噻唑类染料的性质

噻唑类	酚类偶合剂	染料色泽	染在含镍门 纶上色泽	对全氯乙烯的 抵抗力 (46℃, 30分)	在日晒褪色仪 中褪色时间 (小时)
<b>A、稠环噻唑类:</b> 		红棕	蓝—黑	好	36
		橙—棕	绿	好	36
		橙—棕	深绿	好	123
		红—棕	蓝	好	250
		红—棕	深蓝—绿	好	56
		红—棕	深蓝—绿	好	
		橙色	绿	好	
<b>B、未取代噻唑类</b>					
		红—棕	深绿	差(冷)	
		红色	棕紫	差(冷)	
<b>C、已取代噻唑</b>					
		橙	绿	差(冷)	
		红—棕	很深绿	好	56
		橙	深海军蓝	好	250

碱性染料用常规方法染色。有各种聚合物可以加入聚丙烯进行纺丝，它们中间有乙烯吡啶聚合物、聚酰胺、聚氨基三唑、聚脲、聚氨酯及氨基丙烯酸酯等，它们与聚丙烯混和后制成的丙纶都具有很好的分散染料可染性。Yamamoto等人<sup>[95]</sup>曾指出聚丙烯与部分皂化的聚醋酸乙烯酯混合，经过240℃抽丝后，可制得能用分散染料染色而有很高染色牢度的丙纶纤维。Katsure<sup>[96]</sup>发现将聚甲基 $\alpha$ -氯丙烯酸酯与聚丙烯以5:95的比例混合，可制得可染性很高的纤维，吸尽率可达到65—70%。Omae等人<sup>[97]</sup>试制成一种能耐高热抽丝的丙纶熔体，他是用乙烯-缩水甘油与甲基丙烯酸酯85:15的共聚体用二乙基胺在高压锅中，在90℃进行胺化，再与含有0.5%*p*-叔丁苯甲酸铝的聚丙烯混合，在260℃抽纺出表面积较大的丙纶纤维，它具有均匀的截面和较好的可染性。其他含有酰胺基的三元共聚物，也可用来改进丙纶的可染性<sup>[98]</sup>。将聚丙烯与乙烯、*N,N*-二甲基丙烯酰胺与醋酸乙烯酯的共聚体混合抽丝后，在95℃热水中牵伸，再经过120℃热处理30分钟，所制得纤维的强力可达到5.2克/旦，用Celliton黄3G染料可染得很深的黄色。

将聚丙烯与经过皂化的乙烯与丙烯酸酯60:40混合比的共聚物<sup>[99]</sup>混合，所制得的丙纶纤维对分散染料与碱性染料有较好的可染性。同样，混入如聚(乙烯-甲基丙烯酸)的离子交联聚合物，也可改善对碱性染料的亲和性。Boocock<sup>[100]</sup>曾试验用20%上述共聚物的离子交联聚合物与聚丙烯混合，制成的纤维可用碱性染料在pH5.0和温度 $\geq 45^\circ\text{C}$ 条件下接触20秒钟就可以染色。

有一项专利指出<sup>[101]</sup>，将聚丙烯与3—7%的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的共聚物及苯甲酸钠或钾等金属盐混合后纺丝，所得纤维有较好的可染性，而且不影响其物理性能。另外一项专利<sup>[102]</sup>指出在单体中加入一种交联剂，如苯乙烯与二乙烯苯的混合

物，以控制其聚合时的流动性，可以得到有优良可染性的纤维。Tatsukami等人<sup>[103]</sup>曾在聚丙烯中加入胺化的乙烯-缩水甘油共聚体10%，所制得的纤维可以用酸性染料Suminol耐缩绒大红R(C.I.酸性大红117)染色。Coover等人<sup>[104]</sup>将聚丙烯与甲苯中的5-乙基-2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯共聚物10%混合，可以在265℃熔融抽丝，所制针织物能用分散、酸性及直接染料染色，而其纤维性质不变。用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物溶于二甲苯加入聚丙烯中制得的丙纶，可用分散染料染色<sup>[105]</sup>。另外的研究资料<sup>[106]</sup>说明，聚丙烯与乙缩醛聚合物混合制成的丙纶，对碱性染料与分散染料有可染性。另外有几种含有哌啶或二羟基氨基的甲基丙烯酸酯共聚物，可作为改性剂，也可使丙纶薄膜及纤维具有可染性<sup>[107,108]</sup>。甚至洗涤牢度以及对光稳定性都有改善。

最近，Sengupta等人<sup>[109]</sup>指出，聚丙烯与聚酯或聚苯乙烯混和，可以显著提高丙纶纤维的吸色力(见表4)。丙纶的各种染色性质都因所加入聚合物添加物的性质而异，和它们的化学性质以及纤维结构的变化都有关系。他们发现<sup>[100]</sup>，这些添加物的加入会减少制成纤维的总的结晶度，因而提高了对分散染料的可染性。但是单靠结晶度的变化，并不能解说吸色力提高的现象。因为混入聚酯(PET)的丙纶，其结晶度比混入含有聚苯乙烯组份的丙纶高，但是其吸色力却也常比它高。因此，可以认为添加物的性质对制成纤维的染色性有较大的作用。

经过变形处理的丙纶，由于热处理对丙纶的结构发生了变化，对其染色性也有影响。试验发现<sup>[109]</sup>，聚丙烯聚酯的混合丙纶纤维，经变形后其结晶度会降低。如热处理的时间增加，则结晶度还要进一步降低，从而使吸色力增高。但是聚丙烯-聚苯乙烯混合的丙纶，经变形加工及延长热处理时间后，结晶度相反会提高，从而使吸色率降低

表4 变形丙纶丝的结晶度与平衡吸色力(用C.I.分散橙3染料染色)

染色时间 (秒)	聚丙烯 (100%)		聚丙烯/聚酯 (98:2)		聚丙烯/聚酯 (95:5)		聚丙烯/聚苯乙烯 (98:2)		聚丙烯/聚苯乙烯 (95:5)	
	结晶度 (%)	吸色力 (克/100 纤维)	结晶度 (%)	吸色力 (克/100 纤维)	结晶度 (%)	吸色力 (克/100 纤维)	结晶度 (%)	吸色力 (克/100 纤维)	结晶度 (%)	吸色力 (克/100 纤维)
1.0	60.36	1.75	46.82	1.80	46.12	2.50	—	2.09	—	2.00
1.5	58.16	1.95	44.70	2.28	43.75	2.58	51.96	1.88	54.59	1.90
2.0	56.34	2.15	44.56	2.35	42.91	2.74	60.01	1.88	59.60	1.68
3.0	52.31	2.08	42.65	2.30	42.30	2.75	72.33	1.75	61.91	1.26
对照(未变形)	69.98	1.45	55.48	2.10	52.81	2.56	44.94	1.95	33.73	1.80

(表4)。研究者又曾研究过结晶粒子大小、无定形区体积和吸色力的关系,发现纤维吸色力是随着无定形区体积的增加而增加的。Tesoro<sup>[110]</sup>曾将丙纶织物用 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 在丙铜的5%溶液中处理,然后在140—150°F转筒烘干1小时。处理后的纤维对酸性、直接及活性染料有很好的染色性,因为纤维内有硅烷聚合,可能产生少量的接枝产物。

#### 2-4 丙纶的结构改性

纤维染色性质的总的动力学说明是很复杂的。任何使纤维改性的方法,不论是化学性的,还是物理性的,都要有一定的控制,以避免纤维性质发生不规则的变化。一般纤维的染色过程,都可分为三个阶段:(1)染料从染液中转移到纤维表面;(2)染料通过纤维中的可及区而渗入纤维;(3)在纤维中与其染色席位结合。染料扩散进每一根纤维的程度,主要决定于纤维改性后分子链的化学结构与物理排列。Farber<sup>[78]</sup>曾报导聚丙烯的共聚与化学改性是改进其染色性能的有效方法。不过丙纶纤维经过适当的后处理,也能改进其染色性能。

因此聚丙烯纤维的改性可以利用化学反应,或与有亲水性的单体在本体结构上接枝共聚。

##### (a) 聚丙烯的化学反应

丙纶纤维的改性,也可用各种化学用剂处理,使纤维产生可染性席位<sup>[111,114]</sup>,特别是各种卤化反应,是提高丙纶染色性很有效的方法<sup>[115,116]</sup>。最近的研究<sup>[117]</sup>表明,丙纶用溴化物处理,可得到可用分散染料染色的改性丙纶。Ferrini等人<sup>[118]</sup>研究了将丙纶纤维用光催化法进行溴化,再经过胺化。他们解释了这样处理的丙纶可以用酸性染料染色的机理。Fumoto<sup>[119]</sup>将丙纶在氯气、氯的水溶液或用HCl活化的次氯酸钙溶液中进行氯化、曝光或不曝光都可。他发现纤维对阳离子染料的亲和力大大增加,即使含氯量达到5%,纤维的强力也没有损失。但另外也有几个相反的报导,说氯化反应对纤维强力有一定的影响。Rusznak等人<sup>[120]</sup>报导,用次氯酸钠氯化丙纶,有较好的染色性,但对纤维有降解的作用。Ag-sler<sup>[121]</sup>则发现,用 $SO_2Cl_2$ 等进行氯化,能使纤维产生化学活性的氯基团,而对纤维并无损伤。甲醇形式的碱性染料可以与丙纶分子链上的氯结合,此时的染色反应就不单是成盐反应了。Shah等人<sup>[111]</sup>用次氯酸钠对丙纶进行氯化,也得到同样的结果。但他试验的氯化程度很低,在1.75—1.85%的范围内,不足以使纤维结构造成损伤,因而也不会影响其物理性质。氯化后不但对阳离子染料的亲和力有显著提高,而且丙纶纤维的吸湿性也有所改善。他们认为其染色机理是

纤维与所用的八种染料(即具有反应性的)都产生了共价键。其中甲基蓝(CI碱性蓝9)的耐光牢度最好,对水洗、氯漂、海水及碱煮的牢度也很好(见表5)。Fumoto<sup>[122]</sup>发现,聚丙烯薄膜在曝光或不曝光的条件下进行溴化,通过X光衍射法观察,可以看到在纤维的无定形区和半结晶区都已发生溴化,纤维的吸色力都能增加,即使溴化率达到4%,强力也毫无损失。

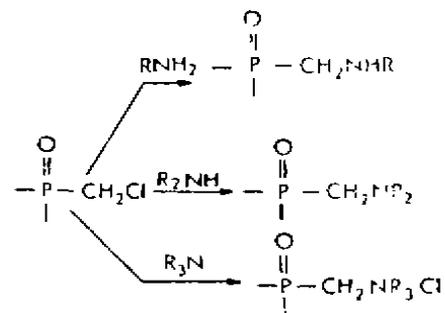
表5 氯化丙纶用阳离子染料染色后对氯漂、海水、碱煮的坚牢度(评级)

染料	对氯漂牢度	对海水牢度	对碱煮牢度
CI碱性黄2	4	5	5
CI碱性紫3	5	5	4-5
CI碱性蓝9	5	5	5
CI碱性紫10	4	3	4
CI碱性蓝69	5	5	5
CI碱性黄28	5	5	5
CI碱性黄13	4-5	4	4
CI碱性红13	5	5	4

Morimoto等人<sup>[123]</sup>用氯的饱和水溶液对丙纶进行氯化,氯化后再用40份液氨与0.05份钠在-33℃时处理,结果丙纶就很容易用酸性染料染色。同样将丙纶用丁胺、辛胺、十二胺或其混合物在油醇及氧乙烯缩合物稳定剂存在下进行处理,然后用盐酸水溶液洗涤,结果丙纶可以用碱性染料或分散染料按常规方法染色<sup>[124]</sup>。Nakegowa等人<sup>[125]</sup>发现在丙纶氯化时加入聚碳酸酯树脂,所得的丙纶很容易用分散染料染色。

有人曾用<sup>[123]</sup>氯磺化反应以提高丙纶的可染性。Pickler等人<sup>[127]</sup>发现用ClSO<sub>2</sub>-OH处理丙纶,可得较好的可染性、吸湿性、熔融指数和热稳定性。用铬酰氯的CCl<sub>4</sub>溶液氧化丙纶,也可使纤维改性,对分散染料有较高的可染性<sup>[128]</sup>。Morimoto等人<sup>[129]</sup>又指出,在用5%过醋酸的醋酸液处理前,在真空中经伽马射线辐照,然后再用乙二胺溶

液在80℃处理30分钟,可使丙纶对酸性染料有可染性。又有人发现用过氧化氢在染色前处理,可提高丙纶对还原染料的可染性<sup>[130]</sup>。Gargliadi<sup>[131]</sup>卓越地研究了在丙纶上成功地引进各种功能性基团,如羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、氯甲基、二氨基和两性基团等,改性后的丙纶,可以用染腈纶的各种阳离子染料染色。用氯甲基磷酸处理的丙纶,可以用伯胺、仲胺或叔胺进行氯化,其反应式如下:



用羧基、磺酸、膦酸或磷酸改性的丙纶,可使丙纶的耐热和耐光性显著提高。

一项日本专利<sup>[132]</sup>提出,将丙纶用双异丙氧基与煤油于100℃加热2小时,待煤油挥发后,抽制成纤维,可以在50:1的浴比中用媒染蓝13染料染色。

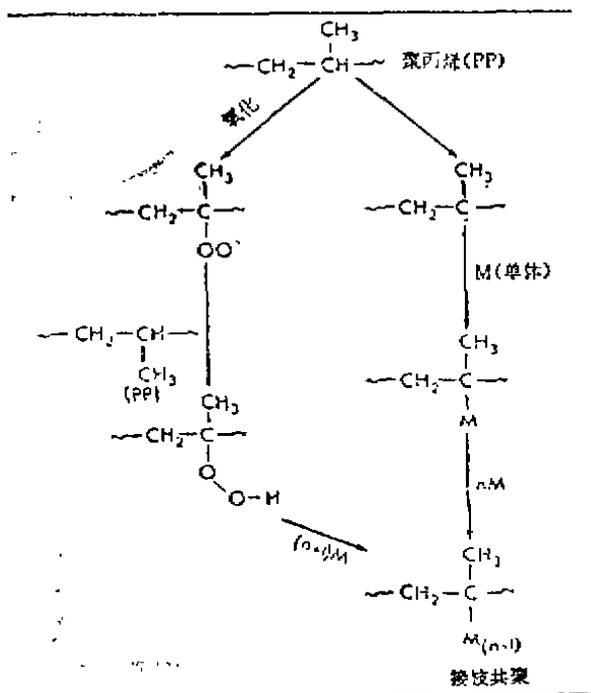
#### (b) 接枝共聚

将聚丙烯用乙烯单体进行接枝共聚,是一项最普遍的丙纶改性方法。接枝的原理是把一种单体连接在一种预制的聚合物的主结构上<sup>[133]</sup>,这一反应的步骤为表6所示。

当亲水性单体接枝于丙纶纤维表面后,会构成能与染料结合的极性席位而改进了染色性。有许多人研究过用接枝共聚法使丙纶能用现有各种染料染色<sup>[133-140]</sup>。Stamm等人<sup>[147]</sup>曾报导将丙纶纤维与氯甲基苯乙烯用伽马射线进行接枝,氯甲基是活性很强的基团,可以成为能与染料结合的席位。接枝后的丙纶纤维可以在直接染料或酸性染料的二甲基甲酰胺(DMF)溶液中于115-130℃处理一小时进行非水溶液的染色。染液的成

份是1克丙纶、0.4克染料及500毫升DMF。

表6 接枝共聚反应的图解

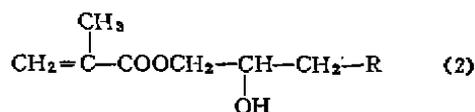


它也可用一种亲核性试剂如吡啶的水溶液染色, 可以染得很深浓的色泽。从电子显微镜中可看出, 在非水溶液中染色时, 需要较高的接枝程度。非水溶液染色的丙纶, 其透染与水洗牢度都比水溶液染色的试样要好得多, 这可能是由于化学性与物理性结合作用所致。

用辐照技术的接枝共聚是一步法工艺, 比大多数常规的化学处理工艺操作方便得多, 而且接枝时只要选择适当的用剂量与剂量率, 就可控制穿过厚层聚合物的接枝侧链的数量与长度。

有资料说明, 用甲基丙烯酸及丙烯酰胺对丙纶薄膜板接枝时, 用二苯甲酮为光敏剂在气相中进行交接枝作用<sup>[148]</sup>。用“分析化学用电子分光镜”(ESCA)检查, 发现接枝作用仅仅发生在薄板的表面。这样接枝的丙纶薄板, 对水溶性染料如结晶紫或碱性桃红B等, 有很强的亲和力。Tazuka等人<sup>[149]</sup>曾试过用丙烯酰胺以二苯甲酮为光敏剂在紫

外光辐射下进行接枝。接枝后纤维浸在刚果红饱和水溶液中12小时, 可得到红色纤维。光接枝工艺也能改进丙纶对酸性染料的可染性<sup>[150]</sup>。有一项日本专利<sup>[151]</sup>说明丙纶纤维先用苯乙酮的醇溶液处理, 再将醇溶剂蒸发, 则光敏剂可以吸附在纤维表面。然后用紫外线在缩水甘油甲基丙烯酸酯存在下辐照接枝。再在甲酰胺与二乙醇胺水溶液中加热至沸, 就可有很好的可染性。Bellobono等人<sup>[152]</sup>用光化学法在丙纶纤维上用丙烯酸化的偶氮染料[如4-(N-乙基-N-2-丙烯酰氧乙基)氨基-4'-硝基苯]接枝, 并进行了详细的动力学研究。Uno等人<sup>[134]</sup>曾通过形成氢过氧化物将如下结构的可聚染料接枝:



(式中R代表-NHPh及-NHNaPh单元)

将纤维与过氧化苯酰在气相中加热, 成为聚氢过氧化物, 再用乙烯单体在75—95℃处理, 得到接枝共聚体。此纤维再与重氮盐偶合得到有色纤维。另外, 也可将丙烯酰化的偶氮染料用同样方法接枝于丙纶, 可得到从黄到紫的各种色泽。另一种研究报导<sup>[153]</sup>, 是将丙纶用可聚染料 [4-Ph-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NHCH<sub>2</sub>CH(OH)-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCMe=CH<sub>2</sub>] 的乳化液在氮大气中进行接枝, 可得到深黄色的改性纤维。对丙纶纤维的改性接枝, 通常在高能辐射下进行<sup>[145, 154]</sup>。

Sundardi<sup>[155]</sup>发表了一项关于用乙烯吡咯烷酮(VP)、丙烯酸(AA)、丙烯腈(AN)、丙烯酰胺(AM)等单体对丙纶接枝共聚, 以改进其可染性的卓越研究成果。他发现接枝后的丙纶纤维差不多能用直接、冰染、分散、活性、碱性、酸性及还原等所有各种染料染色, 结果如表7所示。可以看出, 各种乙烯单体中以用乙烯吡咯烷酮接枝后, 对碱性、酸性、分散及冰染等染料的可染性最好, 染色的水洗牢度也很好。

表7 接枝丙纶纤维对各种染料的染色性

染料	PP	PPAA	PPVP	PPAN	PPAM
还原染料: 1.士林艳粉红	C	A	A	C	C
	2.M.N.士林灰	C	C	A	C
	3.M.N.士林橄榄	C	A	A	C
	4.印地素红IFBB (C.I.可溶性还原红10)	C	B	A	C
酸性染料: 1.Neonyl橙	C	A	A	C	C
	2.Neonyl红2B	B	A	A	C
	3.Neonyl金黄	C	B	A	C
碱性染料: 1.Astra新品红 (C.I.碱性紫2)	B	A	A	C	A
	2.孔雀石绿 (C.I.碱性绿4)	C	A	A	C
	3.碱性桃红B (C.I.碱性紫10)	B	A	A	C
	4.靛青	C	A	A	C
	5.甲基紫 (C.I.碱性紫1)	C	A	A	C
直接染料: 1.Durazol橙RS	C	B	A	C	
	2.Durazol棕R300	C	B	A	C
	3.Durazol黄4GS	C	A	A	C
分散染料: 1.Palanil红5L	B	A	A	A	
	2.Palanil黄R	C	A	A	A
	3.Palanil蓝RT (C.I.分散蓝81)	B	A	A	A
	4.Palanil红紫FR	B	A	A	A
活性染料: 1.pnocion黄MR	B	B	A	C	C
	2.Pnocion黑MB	C	C	A	C
冰染色盐: 1.α-萘胺	B	A	A	B	A
	2.β-萘胺	B	A	A	B
	3.β-硝基萘胺	B	A	A	B

注: A=染得深色; B=染得浅色; C=不能染色。

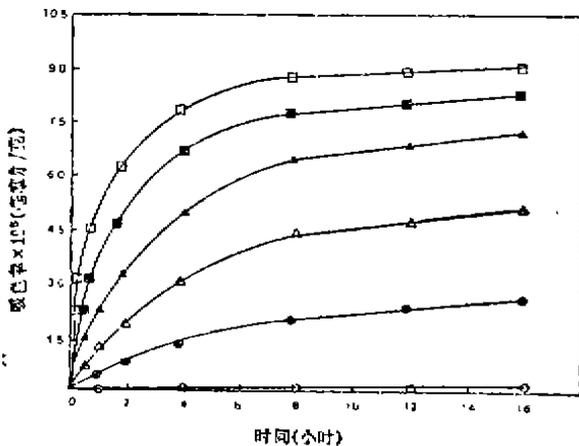
丙纶纤维接枝后的纤维部分不但能提高纤维的可染性,同时也能改进其吸湿性<sup>[150-151]</sup>。用极性单体接枝后,可以使纤维的回潮率增加,其增加的程度除依靠单体的亲水性程度外,还与接枝有关<sup>[152]</sup>。乙烯吡咯烷酮和丙烯酸是提高丙纶吸湿性的最佳接枝单体。Geleji等人<sup>[153]</sup>也试验过,丙纶纤维用甲基异丁烯酸、乙烯吡啶、乙烯乙酸盐和丙烯酸等单体接枝后,都有较好的回潮率

与可染性,并且不影响其物理性质。用异丁烯酸接枝的丙纶,如果接枝程度达到50%,其回潮率就可达到3.2%<sup>[153]</sup>。还有人试验用丙烯酸接枝,如果接枝率达到75%,则丙纶的回潮率可达到6.5%。

另外,Ito等人<sup>[154]</sup>曾发现丙纶薄膜用二甲基丙烯酰胺接枝后,在25℃和65%RH的条件下,吸湿率可以达到12%。Lokhande等人<sup>[155]</sup>也报导过用丙烯酸和异丁烯酸单

体接枝的丙纶能提高亲水性，他发现用丙烯酸接枝的回潮率比用异丁烯酸接枝的高。

Sundardi<sup>[167]</sup>又报导了一份关于用乙炔吡咯烷酮接枝的一份资料，认为对染料的吸色率是好的，但水洗牢度却不能令人满意。又有资料报导，用其他单体如异丁烯酸接枝以提高丙纶可染性时<sup>[168,169]</sup>，所用的辐射剂量、剂量率、单体的浓度和水浴比都对接枝率有很大影响。用碱性染料桃红B在pH5及100℃染色的吸色率与接枝率的关系曲线如图1所示，表明单体接枝率提高时吸色率有显著的增加，可能是由于引进的羧基增加之故。Fournier<sup>[170]</sup>也做过用异丁烯酸接枝以提高其可染性并研究其对丙纶纤维性质的影响。



注：○=未接枝丙纶。以下为PMAA接枝的丙纶：  
●=5.5%PMAA；△=11.5%PMAA；  
▲=21.0%PMAA；■=35.0%PMAA；  
□=50.9%PMAA[163]。

图1 丙纶及用聚甲基丙烯酸接枝丙纶，用碱性桃红B染色的吸色率

图2为接枝丙纶用分散红B3B(C.I.分散红11)染色后吸色率与接枝率的关系曲线，它在接枝率较高时呈显著上升而不是呈线性关系，这可能是因为接枝率较高时纤维直径增大了。高接枝率丙纶在染色达到平衡时，染料与纤维上羧基结合前，要扩散通过纤维本体，这种扩散现象是吸色率提高的原因，而接枝率对扩散有影响。可接受染料的空间

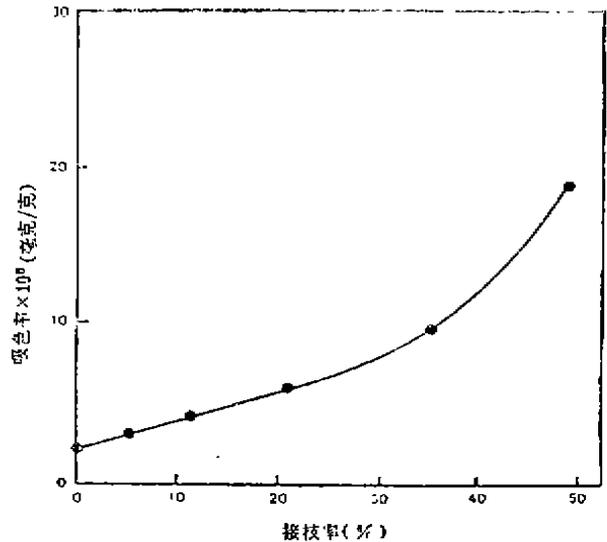


图2 甲基丙烯酸接枝丙纶纤维用分散红B3B染料染色的吸色率

或区域的容量分数、大小和构型，与有序区的分布，将决定纤维的可染性<sup>[171]</sup>。可染性又决定于染料在纤维中扩散的难易，因而又决定于聚合物中结晶区与无定形区的比例，如比例数减小，则扩散性与可染性都能提高。由于通过接枝能减小这一比例<sup>[172]</sup>，因而通常能提高纤维的吸色率。

用甲基丙烯酸接枝的丙纶，其扩散系数将随接枝率的增加而提高（见表8），主要

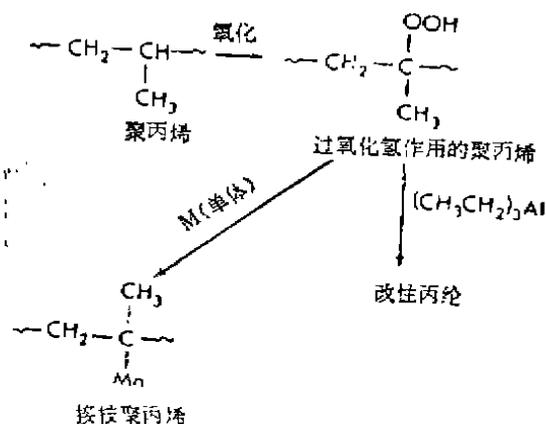
表8 聚甲基丙烯酸接枝丙纶的扩散系数<sup>[173]</sup>

接枝率(%)	扩散系数 ( $D \times 10^9$ 厘米 <sup>2</sup> /秒)		表观结晶度 (%)
	碱性桃红B	甲基蓝	
0.0	1.13	1.20	52.10
5.5	2.00	3.44	48.50
11.5	4.41	5.04	47.98
21.0	7.34	8.51	45.55
35.0	12.67	14.53	41.50
50.0	24.69	25.75	36.90

因为其结晶度有了改变<sup>[173]</sup>。由于染料分子穿过纤维无定形区的难易，要受扩散系数的影响，因此纤维中分子整列度的降低，

可使染色容易进行。如果纤维的结晶度显著降低<sup>[174]</sup>,染料分子将容易接近纤维分子无序区域的可接受染料席位,因而使纤维的扩散系数增加。

Dasgupta<sup>[175]</sup>用甲基丙烯酸、丙烯酰胺或两者的混合物加苯乙烯对丙纶进行接枝,先将丙纶浸在其醇溶液中,再用离子化辐照,使之产生接枝共聚物,改进了可染性。另外又有资料报导,用同样方法,先用乙烯单体浸渍,然后用离子化辐照以进行接枝<sup>[176]</sup>。也有通过过氧化氢作用进行乙烯单体接枝的<sup>[177-180]</sup>,但使用这些方法时,纤维分子链将受到氧化降解,纤维的物理性质要受损伤<sup>[187]</sup>。而且这种方法要经过两步手续,先要氧化成过氧化氢物,然后再用乙烯单体接枝。Noh等人<sup>[188]</sup>曾用丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸甲酯等对丙纶纤维接枝,结果不但对分散染料有可染性,而且对碱性染料也有可染性。Minsker等人<sup>[178]</sup>指出,经过过氧化氢作用的丙纶用甲基丙烯酸甲酯接枝,也可用三乙基铝处理,其他人则采用了类似的方法<sup>[189]</sup>,其反应式如下:



Wu等人<sup>[190]</sup>曾将聚丙烯在空气中氧化,研究了过氧化氢物基团的数目,反应的温度与时间对接枝率的影响,接枝后丙纶容易用碱性染料染色,并有较高的吸湿性。

Lokhande等人<sup>[191,192]</sup>用亲水性单体,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯

酰胺及醋酸乙烯酯等与丙纶接枝,接枝后丙纶有较好的可染性及回潮率,但其强力却略有降低。Ma等人曾报导丙纶纤维的非织造织物用丙烯酸接枝后强力有所损伤<sup>[193]</sup>。与上述资料相反,用甲基丙烯酸接枝的丙纶,其强力反而有所提高<sup>[194]</sup>。这可能是由于PMAA分子链作为填充剂而具有加强作用,因而使无定形区的自由体积及移动性减少之故。Bharcdwaj等人<sup>[195]</sup>也报导了用电子束辐照法,将丙纶用丙烯酸及乙烯吡咯酮接枝,纤维的强力可以有所提高。不过,接枝改性对于纤维物理性质的影响,可以通过细心选择单体的性质及接枝的条件而减至最轻程度。

另外还有几种其他用接枝共聚提高丙纶可染性的方法。一项英国专利<sup>[196]</sup>提出用苯乙烯对丙纶接枝,可得到较高的可染性。方法是用90份单体在丙纶熔点以上的温度下与聚丙烯混合,单体可以聚合而产生接枝共聚体,但得不到100%单一的共聚体,有一部分单体没有接枝,成为均聚体,留在丙纶本体中。Fujisaka等人<sup>[197]</sup>将丙纶用甲基丙烯酸丁酯及二苯甲酰基氧化锡在250°研磨,然后用二甲苯种丙酮处理,将未接枝单体及均聚体除去。有一项资料报导了在接枝侧链上造成亲水基团的方法<sup>[198]</sup>,先将聚丙烯用甲基或二甲基苯乙烯在伽马射线下接枝,所制成的共聚体在硝酸-硫酸混合液中进行硝化,再用丁醇中的SnCl<sub>4</sub>还原,使接枝链上产生NH<sub>2</sub>基,然后可以用Fast Red A在水溶液中100℃,1小时进行染色<sup>[198]</sup>。也有资料报导,用甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的丙纶纤维,再用氨基化合物处理,可得到优良的可染性<sup>[199]</sup>。用丙烯腈接枝的丙纶可得类似结果,胺化后提高了酸性染料可染性,物理性质并无任何改变。最近,Macoveanu等人<sup>[200]</sup>曾指出丙纶纤维可以用联苯胺在冷等离子体下进行表面接枝,再经过重氮化后各种芳香胺或酚类偶合,染出色泽的水洗

和汗渍牢度都很好。Simionescu 等人<sup>[20]</sup>也进行了同样的研究,在醇介质中和等质子体反应内用联苯胺接枝的丙纶(含氮16—27),用NaNO<sub>2</sub>及HCl在0℃处理,再与铬变酸及β-萘酚偶合,可以得到很深的黄、棕、紫、红等各种色泽。

### 三、总 结

丙纶纤维由于其价格低、重量轻与强力高等优点,正广泛应用于纺织工业和其他领域。但有一个主要缺点便是其吸湿率接近于零,而且染色困难。这些缺点是因为聚丙烯分子是纯粹碳氢化合物结构,没有可以与染料分子结合的极性基团。人们用了许多方法使丙纶纤维能够结合染料。开始时是想改变抽丝方法或牵伸条件,以改变丙纶纤维的结构形态,但没有取得成功。

其次是用金属及金属化合物进行原液着色,再用有螯合性的染料结合成复合物,以达到染色目的。含有过渡金属的丙纶纤维能储存较长时期,能用可螯合染料染成各种色泽,可以解决储藏问题。但这种方法有一个主要缺点,就是要处理和贮存大批不同色泽的纤维,而且施行前要对特定色泽的颜料进行仔细检查。

另外的方法就是化学改性。比较成功的方法就是用亲水性的单体进行接枝共聚,可以显著提高纤维的吸湿性和可染性。根据接枝部分的性质,几乎可以用所有的碱性、酸性或分散染料染色。这个方法操作很方便,如果是用直接辐照接枝法,只要经过一步工程,辐射能可以从核反应取得。不过,接枝改性法虽有这些优点,但要成熟为工业性的加工,还需要经过进一步的改进。

混和各种单体后抽丝,也是一个解决问题的方法。现在已有许多可以与聚丙烯混和的单体,混合后可制成能用大部分酸性、碱性及分散染料染色的改性丙纶。但加入单体

后丙纶的结晶度将受到影响,纤维的强力将要降低,选用单体的配伍性能对强力性能进一步产生影响。但这种物理性质的变差,可以用适当的混合比例与接枝条件而加以控制。

### 参 考 资 料

- 1 G S Hooper, *Textile Research J.*, 32 (1962) 509
- 2 E M Edington, *Amer Dyestuff Rep.*, 52 (Jan 21, 1963) 31
- 3 B Gieblo and E Lenczowska, *Przeegl Wlok.*, 31 (1977) 145
- 4 P Arnaud, *Rev. Belge. Matiers Plast.*, 9 (1968) 515
- 5 K Ondrejmska and J Capulak, *Text. Chem.*, 15 (1985) 23
- 6 J Ocadlik, V Demanova, L Lapcik, J Rapak, M Havmannova and V Pichal, *Czech P*, 245 314 (1987), CA, 109 111 562 (1988)
- 7 K Antos, G Cik, P Hodul, V Pichal, A Blazek, M Morzak and R Smrz, *Czech P*, 241 569 (1987), CA, 108, 206 219 (1988)
- 7a J Shore, *Rev. Prog. Coloration*, 6 (1975) 7
- 8 P I Mikhašenko, G N Vinyukova, E S Stanovich and V P Androsov, *Vestn. Knark. Politekhn. Inst.*, 92 (1974) 31
- 9 K L Gardner and G M McNally, *J. S. D. C.*, 93 (1977) 4
- 10 A V Mischenko and M I Codess, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Tekst. Prom.*, 4 (1970) 89
- 11 *Toyo Spinning Co. Ltd., Japanese P.* 1621 (1965), CA, 63 5 820 (1965)
- 12 G I Belova and B I H. P. Iulak, *Izv. Tekst. Legk. Prom.*, 13 (1971) 311
- 13 H Munakata, K Watanabe, A Oyoku, R Iwakabe and M Tanaka, *Japanese P.* 70 21 269 (1970), CA, 74, 65 446 (1971)
- 14 L Copp, J Jordan, H P Schreiber, M R Weinheimer, *BP* 2 188 947 (1987)
- 15 V Szabova, *Text. Chem.*, 15 (1985) 22
- 16 M O Fegbule, *German P.* 2 422 117 (1975)
- 17 C L Bird and A M Palel, *J. S. D. C.*, 84 (1968) 560
- 18 M Ahmed and V Mallet, *J. S. D. C.*, 64 (1968) 313
- 19 L A Bederdina and V F Borodkin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 19 (1976) 1754
- 20 R Tanaka and K Kimura, *Mem. Fac. Ind. Arts., Kyoto Tech. Univ. Ser. Technol.*, 10 (1961) 73, CA, 57 7 481 (1962)
- 21 H P Baumann, *Amer. Dyestuff Rep.*, 52 (July 8, 1963) 37
- 22 K Yamamura, S Hirose and R Tanaka, *Sen. I Gakkaishi*, 18 (1962) 436 518 522
- 23 V F Borodkin, L A Bederdina and E P Baškova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 18 (1975) 948
- 24 K Venetake, T Jin, T Masuko and M Karasawa, *Sen. I Gakkaishi*, 28 (3, 1982) T142
- 25 O Rozavi, *French P.* 2 046 419 (1977), CA, 89, 7 543 (1978)
- 26 H J Sohn, *Chemiefasern & Textilindustrie*, 32 (1982) 712, 715
- 27 K Ondrejmska, *Chem. Vlakna*, 34 (1984) 189
- 28 M Necas, A Novek and O Svoboda, *Chem. Prum.*, 35 (1985) 204
- 29 M Ahmed in 'Coloring of Plastics' (Lifton Educational Publishing Inc., 1979) 209
- 30 F Gelaj, M I Barakat Salem and K Szabo, *Faserforsch. Textiltech.*, 16 (1965) 395
- 31 A Marcincin, J Repka, E Zemanova, K Ondrejmska and P Franko, *Chem. Vlakna*, 24 (1978) 121
- 32 K Ondrejmska, A Marcincin, N Szentvany, E Zemanova, M Mazurak, P Franko, J Benedikty and J Samuhel, *Czech. P. (CS)* 220 957 (1980), CA, 105, 116 578 (1986)
- 33 K Ondrejmska, S Cuba, P Gimo and J Skok, *Czech. P.*, 244 968 (1987), CA, 109, 7 957 (1988)
- 34 CWUzelmer, *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, (Tech. Pap. 28), (1970) 29
- 35 H Broody, *Text. Research J.*, 35 (1965) 895
- 36 N L Anderson, H Dawson, F L Sevenpaper and P Stmg't, *Amer. Dyestuff Rep.*, 52 (1963) 48
- 37 H V Runzheimer, G Wolfrum, H Heidenreich, P Berghaller and G Schenk, *EP* 54 230 (1982)
- 38 H Sugiyama, H Ohisuka and K Senkan, *Japanese P.* 70 32 394 (1970), CA, 75, 22 408 (1971)
- 39 F Vyskocil, H Navrátilova, J Vsiánský and J Šerilová, *Czech. P.*, 159 398 (1975), CA, 84, 166 147 (1976)
- 40 *Annual International Technical Paper Competition*, New York 11944, *Amer. Dyestuff Rep.*, (Feb. 15, 1965) 31

41. K. Hori, S. Ueda and S. Yamamoto, Japanese P. 69 10 000 (1969), CA, 71, 125 921 (1969)
42. N. Kimura, Japanese P. 67 07 123 (1969), CA, 71, 114 124 (1969)
43. K. Teramura, M. Daimon, Oku and S. Ito, Japanese P. 70 01 317 (1970), CA, 73, 16 182 (1970)
44. N. Kimura and H. Ishida, Japanese P. 69 02 090 (1969), CA, 71, 925 76 (1969)
45. Imp. Chem. Ind. Ltd., Belgian P. 625 430, (1963), CA, 60, 13 385 (1964)
46. Mitsuka, Nikari and S. Maeda, Japanese P. 69 21 196 (1969), CA, 72, 36 635 (1970)
47. A. Iwakawa, T. Otsuki, M. Yamamoto, M. Otani, K. Senda and K. Hirose, Japanese P. 13 246 (1957), CA 59, 3 863 (1968)
48. H. Lohmst and H. Mueller, Papier-Mechanik, Simp. Khim. Volokna, 2nd. 5 (1977) 207
49. M. Tobe and G. Ishizuka, Japanese P. 69 11 810 (1969), CA, 72, 712 701 (1970)
50. A. Seves, L. Vicini, M. Caneftland R. Gabi, Tintoria 75 (1978) 145
51. S. Ito, K. Sugano and R. Nakagana, Japanese P. 69 04 618 (1969), CA, 71, 114 310 (1969)
52. H. Sugiyama, H. Otsuka, T. Senkan, Japanese P. 69 04 619 (1969), CA, 71, 125 924 (1969)
53. R. N. Murray, US P. 989 005 (1979), CA, 92, 192 501 (1980)
54. F. Vohwinkel and W. Langhaver, Chemiefasern & Textilindustrie, 28 (1978) E10, 42, 44
55. Y. Hosoda and H. Yamoto, Japanese P. 69 10 035 (1969), CA, 72, 112 715 (1970)
56. Y. Hosoda, Japanese P. 70 13 189 (1970), CA, 73, 89 072 (1970)
57. L. Alexandru, I. Agachi, T. Rzescu, C. Calin, V. Sandulescu and S. Rosenbergl, Mater. Plast. 6 (1969) 278
58. F. Turbak, Text. Research J., 37 (1967) 360
59. P. L. Slight, Amer. Dyestuff Rep., (Apr. 1964) 51
60. N. L. Anderson, R. Dawson, F. L. Stevenpiper and P. Slight, Amer. Dyestuff Rep., 52 (Jan. 1964) 32
61. D. G. Brady, H. R. Cook, F. B. Jones, J. H. Underwood, US P. 3 943 164 (1976)
62. A. J. Smith and L. C. Jennings, German P. 1 815 551 (1970)
63. F. Ide and S. Kawakami, Japanese P. 70 14 131 (1970), CA, 73, 89 073 (1970)
64. T. Yasumura, T. Ono, M. Fuji Sawa, K. Yamane and K. Onizera, Japanese P. 70 05 005 (1970), CA, 73, 36 481 (1970)
65. M. Sasaki, K. Kimura and K. Kakawa, Japanese P. 70 33 850 (1970), CA, 75, 37 825 (1971)
66. T. Yasumura, T. Matsuo, M. Fujizawa, M. Ichichi and M. Tomoka, Japanese P. 70 31 704 (1970), CA, 72 270 (1971)
67. K. Sazuo and G. Altan, Kolor. Ent. 13 (1975) (1971) 88
68. T. Laus, W. Posenzold, L. Rentsmann and E. Schuelde, German P. 2 251 062 (1972)
69. K. Matsui, T. Nakanishi, I. Ajima, Japanese P. 70 07 054 (1970), CA, 82, 4 112751
70. Y. Funahashi et al., Japanese P. 70 30 036 (1970), CA, 75, 72 927 (1971)
71. M. Farber and R. W. Guest, US P. 3 625 734 (1972)
72. A. Bonvicini, G. Canliore and F. Dalala, German P. 2 127 081 (1971)
73. T. Abeba and Y. Momoi, Japanese P. 74 14 861 (1974), CA, 81, 171 231 (1975)
74. A. G. Hince, R. P. Roggeveen and A. Meninberg, EP. 18 049 (1980)
75. J. G. Beck, Rev. Quim. Text. 42 (1977) 57
76. D. Peermatin and D. G. Swan, US P. 4 049 598 (1977)
77. R. W. Guest, US P. 3 925 553 (1975)
78. M. Feilber, Amer. Dyestuff Rep., 55 (1966) 536
79. M. Kristolic, A. Plicker, M. Jambrecht, Legert. Czech P. 236 152 (1967), CA, 109, 39 341 (1968)
80. T. Yasumura, T. Matsuo, M. Fujizawa, M. Itoji and M. Tomoka, Japanese P. 70 21 246 (1970), CA, 74, 77 347 (1971)
81. K. Sataheda, K. Itoh, M. Sasaki, Y. Nakamura, M. Mitsuho and K. Kurinobu, Japanese P. 70 19 782 (1970), CA, 74, 14 129 (1971)
82. H. N. Cooper, Jr. and F. B. Joyner, German P. 1 254 287 (1967)
83. K. Ito, N. Fukahori, K. Kimura and S. Kawakami, Japanese P. 70 23 851 (1970), CA, 75, 37 822 (1971)
84. C. Kanino and G. Fukumoto, Japanese P. 3 184 (1967), CA, 68, 14 022 (1968)
85. K. Senda, B. Nakashima and S. Masunaka, Japanese P. 69 02 057 (1969), CA, 71, 103 088 (1969)
86. T. Mondo, S. Matsumura, E. Takahashi and E. Terada, Japanese P. 73 10 517 (1973), CA, 80, 72 021 (1974)
87. K. Ito, N. Fukahori, K. Kimura and S. Kawakami, Japanese P. 70 33 849 (1970), CA, 75, 37 826 (1971)
88. H. Terada, A. Iwakawa, T. Kawano, K. Kagawa and M. Kawajima, Japanese P. 70 29 106 (1970), CA, 75, 7 333 (1971)
89. T. Yasumura, T. Matsuo, M. Fujizawa, M. Itoji and M. Tomoka, Japanese P. 70 21 247 (1970), CA, 74, 77 351 (1971)
90. H. Sadahana, N. Itoh, M. Sasaki, Y. Nakamura and S. Mimi, Japanese P. 70 19 780 (1970), CA, 74, 14 128 (1971)
91. T. Kondo, T. Masukawa, H. Terada and E. Takahashi, Japanese P. 71 40 495 (1971), CA, 77, 76 535 (1972)
92. C. Caldo and C. Canliore, US P. 3 661 521 (1972)
93. C. F. Hammer, German P. 2 061 153 (1971)
94. T. Yasumura, A. Ono, M. Fujizawa, K. Yamane and K. Onda, Japanese P. 69 30 028 (1969), CA, 72, 112 707 (1970)
95. R. Yamamoto, D. Ono and M. Sasaki, Japanese P. 70 01 747 (1970), CA, 73, 16 166 (1970)
96. M. Katsura, Japanese P. 13 245 (1967), CA, 68, 3 661 (1968)
97. M. T. Omae, M. Murakami, H. Nishihara and H. Shinonaga, Japanese P. 79 159 455 (1979), CA, 92, 148 410 (1980)
98. Toyo Spinning Co. Ltd and Sumitomo Chemical Co. Ltd., French P. 1 486 144 (1967)
99. K. Miyamichi, A. Suzuki and M. Kalayame, Japanese P. 71 23 028 (1971), CA, 77 7 149 (1972)
100. J. R. B. Boocock, EP. 270 307 (1985)
101. C. W. Uzelmeier and C. W. Schroeder, US P. 3 772 441 (1974)
102. Y. Mizutani and S. Matsuoka, Japanese P. 74 39 688 (1974), CA, 82, 12 (1975)
103. Y. Tatasukami, H. Nishihara and Y. Kobayashi, German P. 2 800 201 (1978)
104. H. W. Coover Jr., E. B. Joyner, German P. 1 254 286 (1967)
105. Kurashiki Rayon Co. Ltd., B. P. 980 971 (1965)
106. Toyo Rayon, B. P. 975 918 (1964)
107. J. Manasek, A. Romanov, E. Borsig, P. Slama and J. Capulak, Chem. Vlakna, 37 (1987) 189
108. J. Manasek, E. Borsig, A. Romanov, P. Slama and J. Capulak, Chem. Vlakna, 38 (1988) 1
109. A. K. Sengupta, K. Sen and A. Mukhopadhyay, Text. Research J., 56 (1986) 511
110. G. C. Tesoro, US P. 3 779 703 (1973)
111. C. D. Shah and D. K. Jain, Text. Research J., 53 (1983) 274
112. T. O. Song, S. I. Mah and S. J. Lee, Kungnip Yunguso Pogyo, 16 (1961) 125
113. J. Dammicci, (IS P. 3 179 486 (1965)
114. D. D. Gagliardi, Text. Ind., 12 (1957) 152
115. I. Fumio, Sen-i Gakkaishi, 21 (1965) 591
116. I. Fumio, Sen-i Gakkaishi, 22 (1966) 184
117. C. D. Shah and D. K. Jain, Text. Research J., 53 (1983) 583
118. Ferrini and Bollinger, Helv. Chim. Acta 50 (1967) 807
119. I. Fumio, Sen-i Gakkaishi, 23 (1967) 291
120. I. Ruzmak and J. Morgos, Period. Polytech. Chem. Eng., 15 (1971) 65
121. A. Agiler, Methan. Textilber., 54 (1975) 470
122. A. Tsumoto, Sen-i Gakkaishi, 26 (1970) 382
123. H. Munekata, K. Watanabe, A. Otsuka, R. Uchikubo, M. Tanaka, Japanese P. 69 24 711 (1969), CA, 73, 46 564 (1970)
124. C. Fuortes, E. Ferren and A. Valdermut, USSR P. 155 459 (1963), CA, 60, 716 (1964)
125. M. Nakagawa and R. Funakoshi, Japanese P. 26 563 (1963), CA, 60, 8 200 (1964)
126. A. Dickler and S. Sula, Chem. Vlakna 28 (1978) 102
127. A. Plicker, D. Lodesova and A. Marciniak, Chem. Vlakna 27 (1977) 50
128. Mitsubishi Chemical Industries Ltd, Japanese P. 11 031 (1965), CA, 64 (1965) 465
129. S. Morimoto, K. Inohata, S. Yoshimura and Y. Hayashibe, Japanese P. 24 591 (1963), CA, 64, 5 697 (1964)
130. L. N. Morozova and V. T. Androsov, Sb. Nauch. Tr. Leningrad. Inst. Tekst. Legk. Prom., 10 (1969) 91, CA, 74, 54 987 (1971)
131. D. D. Gagliardi, Amer. Dyestuff Rep., June 21, 1965) 41
132. Dalwa Spinning Co. Ltd, Japanese P. 289 (1965), CA, 63, 5 819 (1965)
133. A. K. Mukherjee, and B. D. Gupta, J. Macromol. Sci., Chem., A19 (1983) 1069
134. K. Uno, Y. Iwakura, M. Makita and T. Nimomiya, J. Polym. Sci., A-1, 5 (1967) 2311
135. G. W. Stanton and T. G. Traylor, US P. 3 049 507 (1962), CA, 57, 15 388 (1962)
136. W. Kawai and S. Tsutsumi, Kobunshi Kagaku, 18 (1961) 68
137. F. Gelegi and G. Odor, Hungarian P. 151 335 (1966), CA, 61, 5 849 (1964)
138. I. G. Kibna, V. Ya. Barenov and G. M. Pancherikov, Plast. Massy, 1 (1981) 21
139. K. Hiada, H. Kobayashi and K. Abe, Japanese P. 77 98 064 (1977), CA, 88, 38 510 (1978)
140. Toyo Inc. Mfg. Co., Japanese P. 81 93 780 (1981), CA, 95, 189 323 (1981)
141. K. Nakatsuka, F. Ide and K. Itoh, Japanese P. 8 027 (1967), CA, 68, 40 945 (1968)
142. F. Gelegi, F. Szabo, Z. Holly and L. Odor, Abhandl. Deut. Acad. Wiss. Berlin Kl. Chem., Geol. Bot. 3 (1965) 29
143. S. Kawai, Y. Gashi, N. Kashi and T. Matsumoto, Japanese P. 71 01 422 (1971), CA, 74, 126 739 (1971)

144. S. Torika, M. Kubo and M. Miyokawa, *Kobunshi Kagaku*, **21** (1964) 132.
145. Y. Atarashi, *US P.*, 3 205 156 (1965)
146. T. Okawa and T. Eguchi, *Japanese P.*, 68 28 461 (1968), *CA*, **70**, 79 085 (1969)
147. R. F. Stamm, E. F. Hosterman, C. D. Felton and C. S. H. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7** (1963) 753
148. Z. Gao, Y. Yang, S. Fenz and S. Wu, *Ganguang Kexue Yu Kuang Huaxue*, **4** (1984) 54; *CA*, **103**, 54 542 (1985)
149. S. Tazuke, H. Kimura and H. Nakayama, *Japanese P.*, 79 77 777 (1979), *CA*, **91**, 142 053 (1979)
150. K. Sadakata, K. Ito, M. Sasaki, Y. Nakamura, M. Mori and K. Kimura, *Japanese P.*, 70 00 992 (1970), *CA*, **73**, 15 167 (1970)
151. S. Kawa-aki, *Japanese P.*, 28 810 (1961), *CA*, **59**, 7 703 (1963)
152. I. R. Bellohono, F. Tubusso, E. Sella, S. Caigan and A. Berlui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26** (1981) 619
153. Asahi Chem. Ind. Co. Ltd. *B.P.*, 1 097 363 (1968)
154. M. Umezawa and K. Hirota, *Nippon Hochasen Kobunshi Kenkyu Kyokai Nempo*, **4** (1962) 251
155. F. Sundardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22** (1978) 3163
156. J. Pruzinec, A. Manova, M. Jambrieh and J. Kadlecik, *Chem. Vlakna*, **35** (1985) 75
157. H. Tamano, *Japanese P.*, 60 202 141 (1985), *CA*, **104**, 150 706 (1986)
158. G. Odor and F. Gelej, *Magy. Textiltech.*, **17** (1965) 121
159. F. Gelej, G. Druszbaczky and E. Benko, *Chem. Vlakna*, **22** (1972) 103
160. P. Malak and J. Petrovsky, *Czech. P.*, CS 186 829 (1978), *CA*, **96**, 53 774 (1982)
161. S. Tazuke and H. Kimura, *Macromol. Chem.*, **179** (11) (1978) 2 603
162. C. I. Simonescu, M. M. Macoveanu and G. Cozatu, *Acta Polymerica*, **32** (1981) 15
163. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 4445
164. J. Pruzinec, M. Jambrieh and J. Kadlecik, *Jad. Energ.*, **31** (1985) 393
165. S. Ito, T. Mizutani, S. Ohnishi and Y. Shimura, *Japanese P.*, 76 74 083 (1976), *CA*, **85**, 124 970 (1976)
166. H. T. Lokhande, V. S. Thakar and S. R. Sukla, *J. Polym. Mater.*, **2** (1985) 211
167. F. Sundardt and B. Silalahi, *Maj. BAHAN*, **10** (1977) 40
168. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 2643
169. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 2655
170. A. Fourmer, *Bull. Inst. Text.*, **Fr.**, **24** (151) (1970) 921, *CA*, **74**, 77 282 (1971)
171. R. McGregor and R. H. Peters, *J. S. D. C.*, **84** (1968) 267
172. K. Kawase and K. Hayakawa, *Nippon Kagaku Kaishi*, **8** (1973) 1432
173. B. D. Gupta, *Ph.D. Thesis*, IIT Delhi, New Delhi, India (1984)
174. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 2253
175. S. Dasgupta, *German P.*, 2 008 006 (1970)
176. US Atomic Energy Commission, *B.P.*, 960 191 (1964)
177. Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria Chimica, Italian P., 512 366 (1960), *CA*, **57**, 11 397 (1963)
178. K. S. Minsher, I. S. Shapiro and G. A. Razuvaev, *Vysokomol. Soed.*, **4** (1962) 351
179. S. Morimoto, O. Tshiwari, T. Yasumuta and S. Ucheda, *Japanese P.*, 18 584 (1963), *CA*, **60**, 3 154 (1964)
180. J. Pevlinc, M. Lazar, Z. Manasek and M. Micko, *Czech. P.*, 108 675 (1963), *CA*, **60**, 10 864 (1964)
181. Mitsubishi Rayon Co. Ltd., *French P.*, 1 517 851 (1968)
182. K. Sadakata, K. Ito, K. Kimura, K. Kuninobu, T. Kishino and Y. Nakamura, *Japanese P.*, 69 20 250 (1969), *CA*, **72**, 22 545 (1970)
183. J. Pevlinc, M. Lazar, M. Micko, Z. Manasek and D. Berek, *Czech. P.*, 106 405 (1963), *CA*, **60**, 10 863 (1964)
184. Z. Manasek, D. Berek, M. Micko, J. Pevlinc and M. Lazar, *Czech. P.*, 108 657 (1963), *CA*, **60**, 10 863 (1964)
185. A. Brnvincic, A. Monaci and V. Cappuccin, *US P.*, 3 131 990 (1964)
186. Pneumatics Casareloue Manufacture et Plastiques Klobet, *Colombes Dutch P.*, 277 834 (1965)
187. J. Markky and J. Jurak, *Prepr. Wrok.*, **21** (1967) 74
188. I. Noh, C. H. Veer and J. J. Hwang, *Nonmuniop Sanop Kwahak Kistul Yonguso India Teekakhyu*, **7** (1980) 99
189. K. Nakatsuka, F. Ito and K. Ito, *Japanese P.*, 70 14 565 (1970), *CA*, **73**, 89 174 (1971)
190. Jung-Jui Wu, Z. A. Rojovni and A. A. Konkin, *Khim. Volokna*, **5** (1961) 18
191. H. T. Lokhande, K. N. Rao and M. H. Rao, *Ind. Polym. Radiat. Proc. Sump.*, (1979) 287
192. M. H. Rao, K. N. Rao, H. T. Lokhande and P. D. Kale, *Ind. Sump. Isot. Appl. Ind. (Proc.)*, (1977) 271, *CA*, **91**, 124 735 (1979)
193. Y. Ma Yang and L. Zhang, *Fushie Yanjiu Yu Fushie Gongye Xuebao*, *CA*, **104**, 150 693 (1986)
194. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 3365
195. S. Bhardway and H. Hensinger, *Colloid Polym. Sci.*, **256** (7) (1978) 663
196. Montecatini Societa Generale Per l'Industria Mineraria Chimica, *BP*, 875 758 (1958), *CA*, **56**, 4 971 (1962)
197. Y. Tsubaki, T. Ajima, H. Sakurai, J. Kitaoka, H. Kawasaki and Oshima, *Japanese P.*, 71 06 425 (1971), *CA*, **75**, 49 958 (1971)
198. M. Murakoshi, *Japanese P.*, 9 846 (1965), *CA*, **63**, 16 558 (1965)
199. Y. Iwakura, T. Kurosaki, N. Kuniharu, K. Takeda and M. Mura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38** (8) (1965) 1349, *CA*, **64**, 2 212 (1966)
200. M. M. Macoveanu, G. Cazacu and A. Loand, *Cell. Chem. Tech.*, **19** (1985) 627
201. C. Simonescu, F. Denes and M. Macoveanu, *Rumanian P.*, 72 534 (1980), *CA*, **96**, 201 084 (1982)

英国《Rev. Prog. Coloration》，1989年 P. 7

黄立译 唐志翔校

## 三嗪基氨基二苯乙烯荧光增白剂 在棉上吸尽率、光稳定性和光敏性

### 一、前言

在织物上施加荧光增白剂(FBA)可以降低泛黄和提高织物的白度。其功能是吸收

光源中的紫外线辐射,从而重新发射可见的蓝光。当它首先导入纺织工业时,荧光增白剂主要用于纤维素纤维。现今已时常地施加于含有各种纤维的织物,包括纤维素纤维的加工,以及结合在洗涤剂中应用。