

832-35

TS193.845

TQ342.62

酸性可染丙纶的研究*

许赤峰 郑利民**

摘要 采用共混改性方法研制出酸性可染丙纶. 讨论了二乙烯三胺含量对添加剂 BCPA 的聚合性能的影响, 以及共混纤维的纺丝性能和染色性能. 研究表明: BCPA 改性丙纶具有良好的纺丝性能和染色性能, 而其物理机械性能变化不大.

关键词 丙纶 酸性染料 可染性

中图分类号 TS 193.845

改性 染色

丙纶是五大合成纤维之一, 其原料来源丰富、制造简单、价格低廉, 自问世以来发展相当迅速. 但是, 由于丙纶分子上没有任何可与染料分子相结合的极性基团, 且分子结构高度有规, 所以丙纶染色困难. 目前市售丙纶大多是通过纺前着色而获得颜色的, 在色谱方面远跟不上消费市场多方面的以及不断更新的要求^[1,2].

本文作者采用共混改性法, 首先聚合成含氮的碱性聚酰胺添加剂 BCPA, 然后与丙纶切片共混纺丝. 这种方法使染料接受体在纤维内均匀分布, 在宏观上达到整体染色的效果.

1 实验

1.1 主要原料

丙纶切片(金山石油化工厂生产)、二乙烯三胺(CP)、己二酸(CP)、尼龙 66 盐(上海第九化纤厂生产)、抗氧化剂 YLB(自制)、增容剂 MGP(自制)等.

1.2 添加剂 BCPA 的合成

按表 1 的物料配比称量反应物, 并投入不锈钢反应釜中, 加数滴抗氧化剂 YLB, 充氮气, 于 160℃ 左右反应 30 min, 然后在 60 min 内升温至 175℃ 左右. 反应至蒸出的水接近理论值时开始抽真空, 并同时升温至 190℃ 左右, 真空度维持在 40 Pa 以下 30 min, 即可停止反应. 产品经水槽冷却拉成细条.

以间甲酚为溶剂, 在 30℃ 的恒温条件下用乌氏粘度计测定产品特性粘度.

1.3 共混纺丝

选择 2# 添加剂进行纺丝. 首先让 BCPA 在 100~110℃ 下的真空干燥箱中烘 24 h, 然后

* 中国石油化工总公司资助项目.

** 中国纺织大学纺织化学工程系, 200051, 上海市延安西路 1882 号, 许赤峰, 女, 25 岁, 96 级硕士生.

收稿日期: 1998-06-01

在日本 FUJI-FILTER 公司生产的 MSTC-400 型熔融纺丝机上按表 2 中的条件纺丝。

表 1 BCPA 的合成

编号	投料比(按 mol 浓度计)/%			始初反应温度	中间反应温度	最终反应温度
	己二酸	尼龙 66 盐	二乙烯三胺	/°C	/°C	/°C
1 [#]	24.9	48.2	26.9	160	180	200
2 [#]	27.6	42.9	29.5	160	175	190
3 [#]	30.0	37.9	32.1	160	175	190
4 [#]	32.5	33.1	34.4	160	170	180

表 2 共混物的纺丝条件

共混物各组分含量(wt)/%			纺丝条件				
BCPA	MGP	PP	各区温度/°C			泵供量 /r·min ⁻¹	卷绕速度 /m·min ⁻¹
			一区	二区	三区		
0	0	100	190	235	245	40	400
4	0	96	190	235	245	40	400
6	2	92	190	235	245	40	400
8	2	90	190	235	245	40	400

1.4 共混纤维上染率的测定

1.4.1 药品和仪器 药品:冰醋酸(CP)、无水硫酸钠(CP)、浓硫酸(CP)、平平加 O、柴林湖蓝 5GM、卡普纶红 BS、酸性大红 G、酸性蓝 BGA(均为商品染料);仪器:电热恒温水浴锅、分析天平、pHS-2 型精密酸度计、72G 型分光光度计、温度计、染杯、容量瓶、移液管等。

1.4.2 染色工艺^[3,4] 染色处方:染料:4% owf;平平加 O:0.1% owf;元明粉:5%~15% owf;醋酸^{*}:pH 值为 4~5. 浴比为 1:50.

共混纤维于 40~60°C 起染,升温速率为 1°C/min,升至 95°C 左右.在此温度下保温染色 90~100 min,然后自然冷却、水洗、皂煮、水洗、烘干。

2 结果和讨论

2.1 二乙烯三胺含量对 BCPA 的影响

在 BCPA 的合成中,发现单体二乙烯三胺的含量对聚合过程有着很大的影响.随着二乙烯三胺含量的增大,产物的粘度显著降低,1[#] 添加剂最终产物在釜内凝成一块,难以出料;而 4[#] 添加剂的粘度很小,出料时难以成条,不能满足加工要求.而 1[#] 与 4[#] 添加剂二乙烯三胺的含量相差仅为 7.5%,可见聚合对其非常敏感.若按 2[#] 配比聚合,成功率高,所得产物为透明、浅黄色固体,有一定的韧性,其特性粘度在 0.4~0.5 之间,故选择 2[#] 添加剂纺丝。

2.2 共混物纺丝性能的研究

由于 BCPA 与丙纶的相容性不太好,虽然当 BCPA 含量较低时(4%)纺丝情况正常,但

* 强酸性染料用硫酸调节至 pH 值 2~3.

随着BCPA含量的增加,纺丝越来越困难,出现较多的注头丝,为此,通过加入增容剂MGP来改善纺丝性能,在BCPA含量为6%和8%的共混物中,各加入2%的MGP,发现纺丝情况明显好转,可能是MGP与BCPA之间能形成某种化学键(如氢键),而MGP与丙纶的相容性又很好,这使得当BCPA含量达到8%时还能正常纺丝。

2.3 共混纤维力学性能的测试

表3为BCPA共混改性丙纶的物理机械性能的测试结果,从表中可以看出,相对于未改性丙纶,改性丙纶的拉伸强力有所下降,但不明显,说明BCPA改性丙纶的物理机械性能变化不大。

表3 单丝的物理机械性能

纤维类别	纤度/d	强力/cN·d ⁻¹	伸长度/%	纤维类别	纤度/d	强力/cN·d ⁻¹	伸长度/%
0	2.35	4.88	146.9	6	2.13	4.51	71.0
4	2.56	4.58	134.4	8	2.08	4.39	40.7

注:纤维类别以BCPA的含量(%)表示。

2.4 BCPA改性纤维的染色性能

添加剂BCPA在共混纤维中呈粒子或微纤态,当酸性染料扩散到纤维内部后,染料与碱性基团通过离子交换反应而接合,它们之间存在离子键,因此可使纤维染成深色,此外,碱性基团有较强的氢键与范德华力吸引染料,与染料分子形成配位键和其它形式的键。

表4 不同BCPA含量上染率的比较

BCPA含量(wt)/%	上染率/%		BCPA含量(wt)/%	上染率/%	
	柴林湖蓝5GM	卡普纶红BS		柴林湖蓝5GM	卡普纶红BS
0	4.98	4.01	6	82.12	69.87
4	60.05	55.74	8	91.79	82.21

表4列出了柴林湖蓝5GM和卡普纶红BS对4种不同BCAP含量的改性纤维的上染率,显然,比较起来未改性的丙纶几乎不能染色,随着BCPA含量的增加,染料在纤维上的上染率也显著升高,考虑到产品成本、纺丝性能等因素,我们认为共混纤维中BCPA的含量为8%比较合理。

图1为4种酸性染料对8%BCPA改性丙纶的升温上染速率曲线,从图中可以看出,弱酸性染料柴林湖蓝5GM、卡普纶红BS明显比强酸性染料酸性蓝BGA、酸性大红G的上染率高,说明共混纤维更适宜于弱酸性染料染色。

3 结论

(1)在添加剂BCPA的合成中,单体二乙烯三胺含量的选取是至关重要的,我们认为mol浓度为29.5%较为理想;

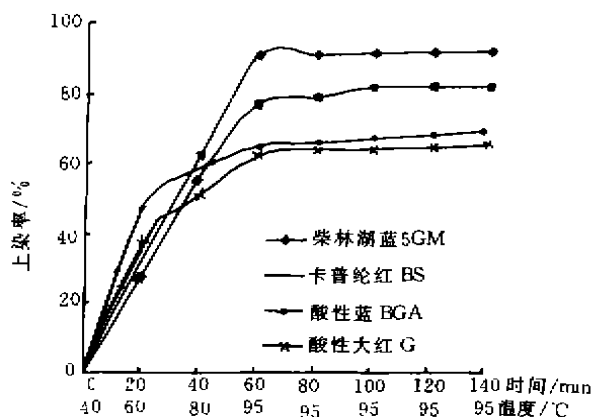


图1 4种染料的升温上染速率曲线

- (2) 为改进 BCPA 与丙纶的相容性,可在纺丝前加入适量的增容剂;
 (3) 当 BCPA 质量百分比含量为 8%,采用弱酸性染料染色,能满足染色要求.

参考文献

- 1 吴立峰.合成纤维着色技术.北京:中国石化出版社,1996.138~196
- 2 Amed M 著.聚丙烯纤维的科学与工艺(下册).吴宏仁,赵华山等译.北京:纺织工业出版社,1987.98~149
- 3 上海市纺织工业局《染料应用手册》编写组.染料应用手册(第三分册).北京:纺织工业出版社,1986.179~181
- 4 王菊生主编.染整工艺原理(第三册).北京:纺织工业出版社,1990.185~218

A Study on the Acid Dyeable Polypropylene Fiber

Xu Chifeng Zheng Limin

(Dept. of Textile Chemistry Eng., China Textile University, Shanghai 200051, PRC)

Abstract In this paper, the acid dyeable polypropylene fiber is prepared by blending method. How the amount of diethylenetriamine effects the synthesis of BCPA and the spinnability and dyeability of blending fiber are discussed. The results shown that the modified fiber fully meets the requirements for spinning property and dyeability while the physical-mechanical property reduces little.

Keywords polypropylene fiber, acid dye, dyeable

(上接第 31 页)

- 2 张锦炎.常微分方程几何理论与分支问题.北京:北京大学出版社,1981.64
- 3 尤秉礼.常微分方程补充教程.北京:高等教育出版社,1986.34
- 4 马知恩.一类三次系统极限环的存在唯一性.数学年刊,1986;7A(1):1~6

The Nonexistence of Limit Cycles for Some Odd Power Differential Systems

Li Jianqun

(Dept. of Basic Sci., Air Force Telecommunication Engineering Institute, Xi'an 710077, PRC)

Abstract In this paper, the sufficient condition of the nonexistence of limit cycles for odd power differential systems

$$\dot{x} = -y + \delta x + axy + by^2 + cy^{2n+1}, \dot{y} = x$$

was obtained by means of the comparing theorem, analyzing divergence and change of variable.

Keywords differential systems, limit cycles, nonexistence