

阳离子染料可染丙纶的干热定型与上染率的关系

王雪良 闵丽华

(上海石油化工股份有限公司塑料事业部, 上海 200540)

摘 要: 通过广角X射线衍射(WAXD)和上染率测定, 探讨阳离子染料可染丙纶的热定型温度和时间对染料上染率的影响。结果表明: 纤维在100~120℃热定型5~10 min, 可用阳离子染料沸染, 上染率在90%以上。

关键词: 丙纶 热定型 阳离子染料 上染率

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2001)03-0058-03

由于丙纶染色困难。目前市场上的有色丙纶几乎都是用色母粒法生产。但这种方法只适合于大批量生产, 在色谱方面远不能满足。上海石油化工股份有限公司(简称上海石化)采用共混改性法, 在丙纶中引入含磺酸盐基团等单体, 研制出有较高可染性, 与聚丙烯相容性、稳定性良好的可染母粒。以一定的比例与聚丙烯粒子混合, 制得的丙纶可用阳离子染料沸染, 上染率高达90%以上, 染色牢度大于4级。阳离子染料可染丙纶可以采用常规的散纤维染色、毛条染色, 织物匹染, 与其它混纺织物进行同色、异色染色和套染。用阳离子染料的印花也初见成效。

影响阳离子染料可染丙纶染色性的因素较多。丙纶纺丝中热定型条件对可染丙纶的染料上染率影响很大。以(5~6) dtex、102 mm的可染丙纶短纤维为例, 探讨热定型条件对纤维结构和阳离子染料上染性的影响。

1 实验

1.1 原料

聚丙烯(PP)切片 Y1600, 上海石化塑料事业部产, $M_I = 16$, 相对分子质量 2.0×10^5 ; 自制的阳离子染料可染丙纶母粒。

1.2 纺丝

可染母粒与聚丙烯切片按30:70比例混合干燥, 然后用意大利Fare公司的丙纶短程纺丝机进行熔融纺丝, 纺丝温度220~280℃, 拉伸3.5~4倍。

1.3 上染率

纤维用高温高压染样机RJ-1180(上海染料化工厂产)100℃沸染, 然后用721分光光度计测定光密度。

上染率 = $(1 - \text{染色残液光密度值} / \text{原始染液光密度值}) \times 100\%$

1.4 纤维性能

按丙纶常规测试法测试纤维物理性能, 用D/MAX-3AX射线衍射仪, 铜靶, 镍滤光片, 测定纤维的结晶度和结晶大小。

2 结果和讨论

2.1 热定型对可染丙纶物理性能的影响

在原料配比和其它纺丝工艺基本相同的情况下制得试样A(110℃定型7 min)和试样B(未热定型)。物理性能测定值列于表1。

从表1可见, A、B两种纤维的各项物理指标值接近, 但试样A的干热收缩率为1.4%, 试样B的干热收缩率为5.6%。在上染率方面的差异较大, 试样A上染率达98.41%, 纤维色泽浓艳。试样B上染率为50.0%, 仅能染得中浅色。为了探索热定型条件对纤维结构的影响和造成上染性能差异的原因, 用X射线衍射法, 对纤维结构进行表征, 试图从结构上探讨热定型的影响; 然后将未经热定型的纤维以不同的温度进行干热处理, 用

收稿日期: 2000-09-26; 修订日期: 2001-01-17。

作者简介: 王雪良(1942-), 男, 上海人, 高级工程师, 主要从事化纤产品开发应用工作。

阳离子染料染色比较上染率,探讨热处理与上染率的关系。

表 1 可染丙纶的物理性能比较

Tab. 1 Mechanical properties of cationic-dyeable PP fiber

项 目	参 数		项 目	参 数	
	A	B		A	B
纤度/dtex	5.76	6.67	卷曲数 (25 mm)/个	7.8	7.4
长度/mm	102	102	卷曲率,%	9.4	10.8
断裂强度/ cN·dtex ⁻¹	3.1	3.6	卷曲弹性 回复率,%	92.6	83.9
CV,%	7.2	9.1	干热收缩 率,%	1.4	5.6
断裂伸长,%	97.4	125.7	比电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$5.5 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^8$
CV,%	43.8	22.2	上染率,%	98.54	50.00

2.2 纤维结晶度和结晶尺寸与上染率的关系

用 X 射线衍射仪测定 A、B 两试样的结晶度和晶粒尺寸,结果试样 A 结晶度为 41.29%,晶粒尺寸(L110)12.7 nm,试样 B 结晶度 33.4%。试样 A 有明显、清晰的衍射峰,测出的结晶度较高,结晶尺寸也较大。表明试样 A 有较好的结晶状态,纤维内部的自由空间较大,试样 B 在衍射图谱上的几个峰相互交缠在一起,非晶散射峰很强。由于热拉伸后未经充分热定型,纤维内部大分子链段运动迟缓,结晶很不完善,结晶度仅为 33.4%,而且由于晶粒太小,无法测出晶粒尺寸。这也使纤维内部的自由空间减少。所以,推测试样 A 有较高的染料上染率,而试样 B 的上染率较低。

2.3 纤维干热定型温度对上染率的影响

将试样 B 放在烘箱中,在一定的温度下加热 10 min,然后用阳离子染料按常规沸染法染色。上染率测定结果示于表 2。

表 2 干热定型温度对上染率的影响

Tab. 2 The effect of heat setting temperature on dye-uptake

T/°C	上染率,%	T/°C	上染率,%
室温	25.22	95	91.74
40	31.99	100	96.88
50	35.79	105	98.21
60	40.40	110	98.52
70	51.34	120	98.09
80	60.62	125	97.84
85	74.16	130	98.88
90	79.65		

从表 2 可见,当纤维处理温度在 60°C 以下时,染料的上染率仅为 40%,温度高于 60°C,上染率才开始有明显增加。在 70~100°C,染料上染率几乎随着处理温度的升高而呈线性增加,经

100°C 处理 10 min 后,上染率能达到 96.88%。再增加热处理温度,上染率达到最高值 98% 左右,并趋向饱和平衡。

因此适当的热定型温度能缓和丙纶经热拉伸后积蓄在纤维内部的潜在应力,使纤维内因拉伸作用而被撕裂成折叠链小块的片晶重新聚集起来,形成原纤维,而且使原纤结构发展得比较充分,纤维内的无定形结构变得较为松弛,在染色过程中,有利于染液中的染料分子以较低的能量状态吸附在纤维表面。在沸煮的染液中,纤维大分子受热而加剧蠕动,染料分子也获得足够的运动能量。依赖于静电引力、范德华力或色散力,使染料分子从高浓度梯度的纤维表面逐渐渗透和扩散进入纤维内部,上染在纤维内的染座上,从而提高染料上染率,使纤维外观色泽浓艳。

如果纤维未经充分热定型,则不能有效地消除纤维的内应力,使纤维内的无定形区减少,结构紧密,不仅抑制了染料在纤维上的吸附,而且还抑制已吸附的染料向纤维内部的渗透、扩散,降低了上染率,使纤维外观色泽浅,不能染得深浓的色泽。

2.4 热处理时间对上染率的影响

一般认为,在高于玻璃化温度时,大分子链段才能自由移动,以及有可能改变纤维的结构。尽管丙纶的玻璃化温度在 0°C 以下,但初生纤维是半结晶纤维,只有高于准晶转化温度 70°C 时,才起到定型作用,而且定型时间比较长,当定型温度升高时,才能加速纤维的结构化过程。

从表 3 可以看到,在 90°C 定型 10 min,可使上染率达到 79.65%,而 90°C 定型 5 min,上染率也仅为 40.04%;在 100°C 热处理 5 min 时的上染率则迅速增加到 93.30%,与热处理 10 min 的效果相似。这说明纤维分子随着温度升高吸收能量,产生分子链段的运动,但存在滞后现象,即能量有一个积累的过程,当达到一定的量值时,大分子才有可能产生较为剧烈的运动。所以在热处理温度不很高、时间又较短时的上染率较低。当温度足够高则大分子很快吸收能量,能在较短时间内即产生剧烈的运动,解散积聚于纤维内的某些不稳定缠结并释放内应力,迅速建立新的稳定的聚集态结构。在 120°C 时,纤维分子间新键的形成和大分子相互作用的能量增长随温度的提高而强化,可在短时间内使结构单元及大分子内的不稳定状态

得到充分舒解,纤维的内应力也很快减少或消除。这也表明如果提高定型温度则可缩短定型时间;反之,如定型温度较低,则必须保证有充分的定型松弛时间,才有可能逐步消除内应力。但其效果较之高温时的相差甚远。

表 3 干热处理温度和时间对上染率的影响

Tab. 3 The effect of heat setting temperature and time on dye-uptake

热处理时间/min	上染率, %		
	90 C	100 C	120 C
5	42.04	93.30	98.30
10	79.65	96.88	98.09

3 结语

a. 经正常热处理(定型温度 110℃ 左右,时间 10 min)的纤维,有较高的结晶度和较大的晶粒尺

寸,晶体结构较完善,自由空间较大;否则,结晶度低,晶粒尺寸无法测量。

b. 纤维在 100℃ 以下热处理,上染率随温度升高而增加;在 100℃ 以上热处理时,上染率趋向饱和平衡,最高可达到 96.88%。

c. 纤维热处理中纤维分子吸收能量,产生分子链段运动,即纤维内部应力松弛,存在滞后现象。当热处理温度小于 100℃,时间较短时,纤维上染率较低。为获得满意的上染率,热定型温度是非常重要的工艺条件之一。

参 考 文 献

- 1 孙友德,吴立峰. 丙纶[M]. 广州:广东科技出版社,1988. 174~186
- 2 中国石油化工总公司生产部质量处. 化验工必读—仪器分析基础(下)[M]. 北京:中国石化出版社,1993. 78~125

THE RELATIONSHIP BETWEEN HEAT SETTING AND DYE-UP TAKE OF CATIONIC-DYEABLE PP FIBER

Wang Xueliang, Min Lihua

(Plastic Department, Shanghai Petrochemical Co., Ltd., Shanghai 200540)

Abstract: The effect of temperature and time of heat setting on dye-uptake of cationic-dyeable PP was investigated by means of WAXD and dye-uptake determination. The experimental results showed that the fiber subjected to heat setting in 100~120℃ for 5~10 min could be boil-dyed with cationic dyes and the resulted dye-uptake was above 90%.

Key words: polypropylene fiber; heat setting; cationic dye; dye-uptake

CLC number: TQ342.62 **Document code:** A **Article ID:** 1001-0041(2001)03-0058-03

(上接第 35 页)

THE PREPARATION OF THE PITCH-BASED CARBON FIBER FROM FCC HEAVY AROMATICS

Li Dan¹, Zhang Qingyu²

(1. Shaoxing College of Arts & Science, Shaoxing 312000; 2. RII of Luoyang Petrochemical Engineering Co., Luoyang 471003)

Abstract: The feasibility of pitch-based carbon fiber production from FCC heavy aromatics was discussed. The results showed FCC heavy aromatics was an excellent material for mesophase pitch carbon fiber owing to its high aromaticity content and homogeneous relative molecular mass and cyclized structure. The resulted mesophase pitch carbon fiber exhibited the tensile modulus in the range of 80~100 GPa. Decreasing the impurity content of mesophase pitch could increase the mechanical properties of pitch-based carbon fiber.

Key words: carbon fiber; heavy aromatics; mesophase pitch; fluidized catalytic cracking; preparation

CLC number: TQ342.742 **Document code:** A **Article ID:** 1001-0041(2001)03-0033-03