

枝型高聚物对涤纶纤维染色性能的影响

唐人成 译

1 前言

聚丙烯 (PP) 是一种用途广、并被大量使用的高聚物, 它可应用于包装材料、管道、家庭用品、纺织品、汽车内装饰材料和薄膜等领域。该高聚物的成功之处在于其本身固有的优良性能, 即易于加工性、比重小、吸水率几乎为零、较好的耐化学药品性和抗静电性, 而且其用途广和成本低。另外, 它的成功与采用稳定剂改进了其热稳定性和耐光性也有关。

通常只有全同立构的聚丙烯被用于纺制纺织纤维, 全同立构的聚丙烯可形成由结晶区和非晶区组成的两相结构, 结晶度大约为 50 - 65%, 聚丙烯可纺制单丝和复丝, 亦可切断成短纤维, 并纺成纱线和用于制造无纺布。聚丙烯纤维应用广泛, 例如可用于医用织物、工业缝纫线、绳索、人工草皮、地毯、土工布, 但很少用于服装。

聚丙烯纤维的可染性极差。因为其分子由非极性的脂肪链构成。且其结晶度高、立体规整性又强 (尽管这可保证材料具有良好的物理性能), 因此会严重影响染料分子的可及度。几十年来, 人们一直在试图通过各种途径去解决这一问题:

(1) 通过添加促进剂、载体或纤维膨化剂, 并采用疏水性染料对未改性纤维进行染色;

(2) 通过共聚或接枝的方法将易于接受染

料的单体或功能性基团连接到高聚物分子链上, 以此实现对高聚物的改性;

(3) 在纺丝前将易于接受染料的添加剂加入至高聚物中。

尽管市场上已有改性的可染聚丙烯纤维供应, 但大部分聚丙烯纤维还是主要用颜料进行原液着色。

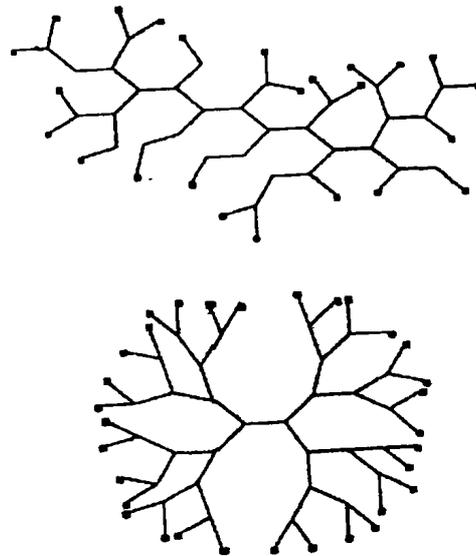


图 1 (a) 枝型高聚物

(b) 超枝型高聚物

本研究的目的是想了解通过枝型高聚物与聚丙烯共混纺丝的方法是否能提高聚丙烯纤维的可染性。枝型高聚物和超枝型高聚物统称为枝曼高聚物, 它具有高度分枝的结构、紧凑的

形状、大量的(活性)末端基团(图1)。由于它的结构的特殊性,使得其在流变性以及通过大分子内的特殊作用吸收客体分子的可能性等性能方面与常规的线型高聚物有很大的差别。目前,大量有关枝曼高聚物的研究正在进行之中,最近的一些研究表明可将染料与枝型和超枝型高聚物一起使用。

枝型高聚物可通过缩聚反应制得,典型的例子是采用环酐和二异丙醇胺合成枝型聚酯酰胺(DSM New Business Development公司的Hybrane系列产品)。通过酸酐的合理选用和对末端基团进行改性,可在很大的范围内改变枝型聚酯酰胺诸如可溶性、相容性、表面相互作用、主/客体性质等性能,而且这也使得该产品具有更广泛的应用。例如,Hybrane PS 2250由邻苯二甲酸酐和二异丙醇胺合成而得,它有50%的末端羟基为硬脂酸所酯化(图2)。由于该高聚物中存在脂肪酸烷基长链,故它与聚丙烯的相容性好,而且由于存在极性基团和芳香环,故它能与合适的染料分子发生相互作用。

本文的主要工作是研究用3%浓度(wt/wt)的枝型聚酯酰胺改性的丙纶纤维的可染性,另外,对添加Hybrane对丙纶纤维物理机械性能产生的影响也进行了评价。

本文的主要工作是研究用3%浓度(wt/wt)的枝型聚酯酰胺改性的丙纶纤维的可染性,另外,对添加Hybrane对丙纶纤维物理机械性能产生的影响也进行了评价。

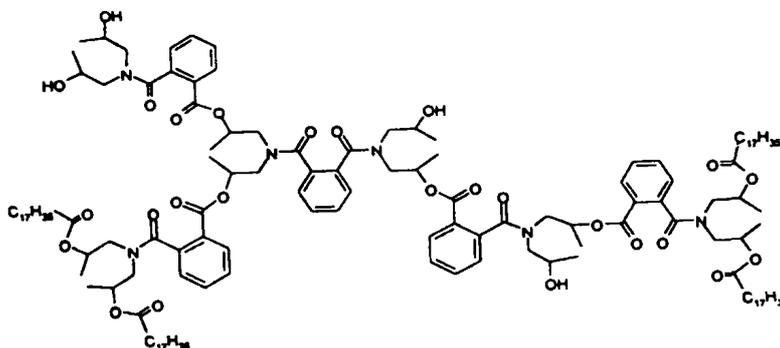


图2 Hybrane PS 2250(硬脂酸部分酯化, $M_n = 2500$)

2 试验方法

2.1 共混

聚丙烯混合物的组成如下:

- (1) 聚丙烯粉末: Stamylan P 110E30SF (DSM New Business Development);
- (2) 枝型高聚物: Hybrane PS 2250 (DSM), 含量 3% wt;
- (3) 紫外线稳定剂: Chimassorb 944 (Ciba - Geigy), 含量 0.1% wt;
- (4) 热稳定剂: Irgafos 168 (Ciba - Geigy), 含量 0.05% wt。

以上高聚物和添加剂在MP2030(APV)双螺杆挤出机中混合,螺杆直径19mm,长度/

直径比40/1,高聚物在230℃和21.6N下的熔体流动指数为26dg/min。

2.2 熔纺

由双螺杆挤出机准备的熔体在Fourne - Bonn纺丝机中进行纺丝,喷丝板12孔,上油装置与喷丝板面的距离为500mm,纺丝油剂采用Vystat PF38(Vickers)。所得丝条规格:3% Hybrane PS 2250改性的纤维378.2dtex,未改性纤维485.3dtex。

2.3 牵伸

纤维在Dienes拉伸机上拉伸,上罗拉温度100℃,热板温度125℃,牵伸比55:1,牵伸速度52m/min。所得丝条细度如下:3%枝型

高聚物改性的纤维 78.5dtex (13.08dpf), 未改性纤维 78.4dtex (13.06dpf)。

2.4 针织

采用 TMW 试样机针织, 针筒直径 17cm, 共 168 针 (5.5 针/cm)。

2.5 精练

针织物在染色前先用 2g/L 的 Ultravon El (Ciba-Geigy) 和 2g/L 的纯碱混合溶液进行精练, 充分水洗后晾干。

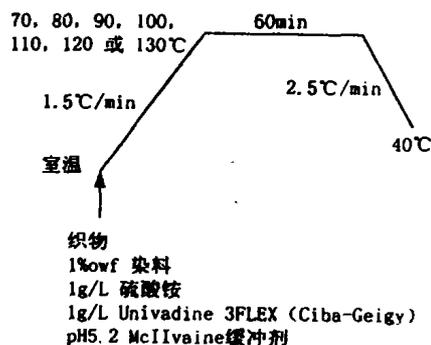


图3 染色方法

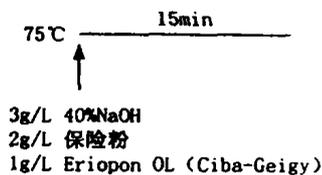


图4 还原清洗

2.6 染色

改性 PP 纤维的可染性用 DyStar 英国公司提供的 C.I. 分散蓝 56 检测。染色在红外线加热的 Roaches Pyrotec S 小样染色机中进行, 不锈钢杯容积为 300cm³, 染色方法如图 3 所示。染色结束后水洗, 并用图 4 的方法还原清洗, 再经充分水洗后晾干。

2.7 测色

染色试样颜色的测定在 X-Rite 测色仪上进行, 采用 D65 光源, 10° 视角。颜色强度 $f(k)$ 用以下公式表示, 其中 $\bar{x}_{10\lambda}$ 、 $\bar{y}_{10\lambda}$ 、 $\bar{z}_{10\lambda}$ 为每个波长下的配色函数。

$$f(k) = \sum_{400}^{700} (K/S)_{\lambda} [\bar{x}_{10\lambda} + \bar{y}_{10\lambda} + \bar{z}_{10\lambda}]$$

2.8 上染百分率的测定

染色残液用丙酮稀释, 染液吸光度在 Perkin-Elmer Lambda 9 紫外-可见分光光度计上测定, 采用 1cm 宽的比色皿, 染料的上染百分率根据标准工作曲线计算。

2.9 染色牢度的测定

染色试样的水洗和耐光牢度根据 ISO C06C03 水洗牢度试验法和 ISO B02/1 耐光牢度试验法测定。另外, 未改性 PP 纤维的未染色织物和改性 PP 纤维的未染色织物也用 ISO B02/1 耐光牢度试验法测定了耐光牢度。

2.10 拉伸强力的测定

改性和未改性 PP 纤维的拉伸性能在 Statimat M (Textechno) 强力仪上测定。

3 结果和讨论

在聚丙烯中添加 3% 枝型聚酯酰胺的思路源于 DSM 公司用 Hybrane 对聚丙烯进行改性加工的初步研究。就改性对 PP 纤维物理机械性能的影响而言, 由图 5 可知, PP 纤维的拉伸性能基本未受添加枝型聚酯酰胺的影响, 在针织时出现的一些问题是因该纤维的弹性较低而引起的, 纱线容易断裂是由于该纤维本身发脆引起的, 即使针织速度较慢亦是如此。针织时纤维断裂的问题可通过降低喂料罗拉的张力来解决。

图 6 反映了用 1% owf 染料染色的未改性 PP 纤维针织物在还原清洗前后的颜色强度 $f(k)$ 与染色温度的关系, 未改性 PP 纤维只能染成淡色, 经还原清洗后颜色变得更淡, 这实际上与分散染料对未改性 PP 纤维的亲合力较低有关。图 7 反映了用 3% 枝型高聚物改性的 PP 纤维在还原清洗前后的颜色强度 $f(k)$ 与染色温度的关系, 由试验结果可知, 还原清洗去除了很多已吸附的分散染料, 这一现象与未改性 PP 纤维相同。比较图 6 和 7 可知, 分散染料对改性 PP 纤维具有更高的亲合力。染料

对未改性和改性 PP 纤维上染量的差别如图 8 所示, 在纺丝前将枝型高聚物添加到聚丙烯中能显著增加染料的上染量, 染料上染量的增加与硬脂酸改性的枝型高聚物提供了极性基团有关。

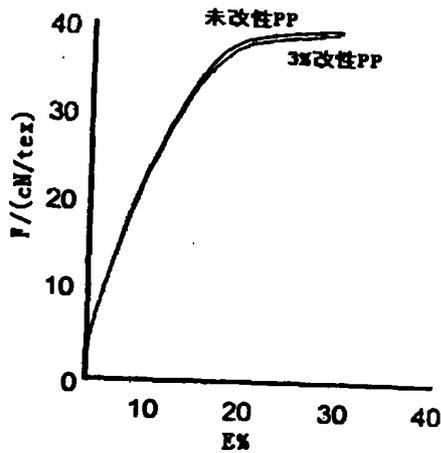


图 5 拉伸曲线

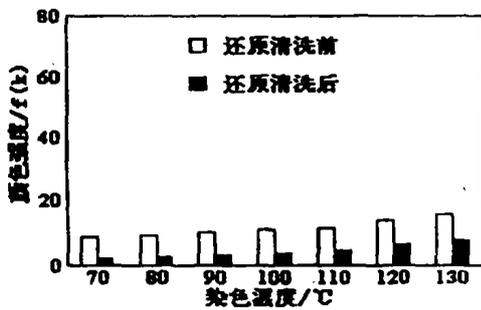


图 6 未改性 PP 纤维还原清洗前后的颜色强度与染色温度的关系 (染料 1% owf)

进一步比较图 6 和图 7 可知, 改性和未改性 PP 纤维在染色温度对染料上染量的影响方面是不同的。对于未改性 PP 纤维, 在 70 ~ 130℃ 的染色温度范围内, 染料的上染量均随着温度的升高而增加, 这与温度的升高增加了按自由体积模型扩散的染料的可及度有关。然而, 对于改性 PP 纤维, 染料上染量在 120℃ 达到最大, 还原清洗后 110℃ 染色试样的染料上染量为最大。后者说明, 上染在改性纤维上

的染料已占有了所有的数量有限的极性基团染座, 即染料上染量达到了饱和值。图 6 说明, 对于未改性 PP 纤维, 因其缺乏极性基团, 染料在给定温度下的上染量并未达到较高的数值。

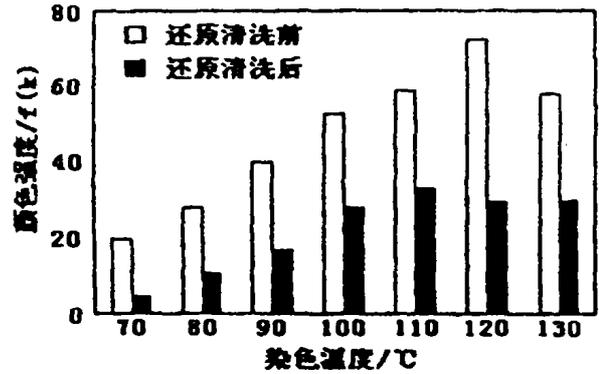


图 7 改性 PP 纤维还原清洗前后的颜色强度与染色温度的关系 (染料 1% owf)

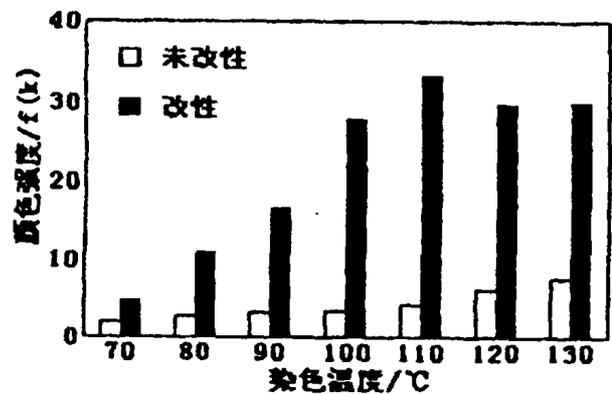


图 8 改性和未改性 PP 纤维还原清洗后的颜色强度与染色温度的关系 (染料 1% owf)

图 9 表明, 对于改性和未改性 PP 纤维, 染料的上染百分率随着染色温度的升高而增加。它们之间的差别是, 染料对改性纤维的上染百分率在 120℃ 时为最大, 而对未改性纤维的上染百分率在 130℃ 时达到最大, 两种纤维在最大染料上染百分率方面存在差别的原因与前面讨论的原因相同。在 70 ~ 130℃ 温度范

围内，染料对未改性纤维上染百分率随染色温度的升高而增加，这是因为纤维内的自由体积是随着温度的升高而增加的；染料对改性纤维的上染百分率在 120℃ 时达到最大，这说明此时改性纤维内可及的极性的染座已被饱和。

对改性和未改性 PP 纤维染色针织物进行五次重复水洗的水洗牢度 (60℃) 测试，结果见表 1。即使在第五次水洗时，改性和未改性 PP 纤维的色变程度都较小；改性 PP 纤维的沾色牢度明显高于未改性 PP 纤维。

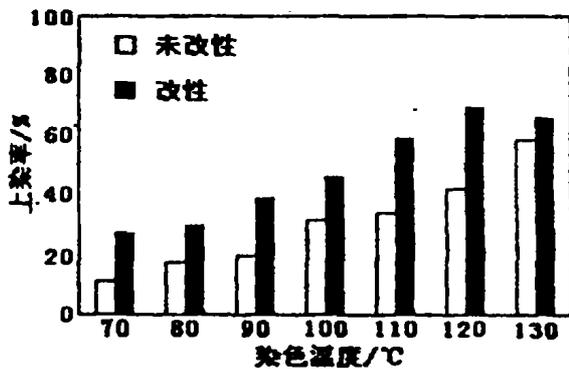


图 9 染料对改性和未改性 PP 纤维的上染百分率与染色温度的关系 (染料 1% owf)

在耐光牢度方面，改性 PP 纤维染色试样只有 2~2/3 级，低于常规分散染料在 PET 纤维上的耐光牢度。

由于改性 PP 纤维染色织物耐光牢度较低，因此我们认为有必要研究枝型高聚物的光降解行为。对改性和未改性 PP 纤维的未染色织物耐光牢度的测试表明，这两种织物并不存在褪色现象，说明聚丙烯中添加的枝型聚酯酰胺未对聚丙烯本身的耐光牢度造成影响，枝型聚酯酰胺本身并未发生光降解。改性 PP 纤维染色织物耐光牢度较低的原因有待进一步研究。

4 结论

在聚丙烯中添加 3% 的硬脂酸改性枝型高聚物对丙纶纤维的物理机械性能几乎没有影响，但可显著提高 C.I. 分散蓝 56 对丙纶纤维的可染性。尽管在还原清洗过程中很多已吸附的染料被去除，但是分散染料表现出了对改性丙纶纤维具有比未改性丙纶更高的亲和力。硬脂酸改性的枝型高聚物在丙纶纤维中引入较多的极性基团，因此增加了分散染料对丙纶纤维的上染百分率。还原清洗后 110℃ 染色试样的颜色强度最大，说明此时染料对改性丙纶纤维的上染量已达到饱和值，可能的原因是吸附的染料已占有了数量有限的所有的极性基团染座。在五次 60℃ 重复水洗牢度测试时，3% 枝型高聚物改性的丙纶纤维染色织物表现出了较好的水洗牢度，但是其耐光牢度较差。

水洗次数	色 变		二酯酯沾色		沾 色			
	未改性 PP	改性 PP	未改性 PP	改性 PP	尼龙 6, 6		涤纶 (Courtele)	
					未改性 PP	改性 PP	未改性 PP	改性 PP
1	—	—	4/5	4	4/5	2	5	4/5
2	—	—	5	4	4/5	2	5	5
3	—	—	5	4/5	4/5	2/3	5	3
4	—	—	5	5	4/5	2/3	5	5
5	4	4	5	5	4/5	3	5	5

参考资料: 《Dyes and Pigments》53 卷 2002 年第 3 期