

上海印染新技术交流研讨会 暨上海印染 2003 年论文集

上海市纺织工程学会染整专业委员会
上海印染工业行业协会
全国染整新技术推广应用协作网
中大科技发展有限公司
二〇〇三年九月

目 录

1、调整中发展的上海印染行业

..... 上海印染行业协会副理事长兼秘书长 钱孝玲(1)

2、现代活性染料的技术发展

上海染料有限公司总工程师 章 杰(3)

3、新纤维面料的产品开发

香港华润纺织品有限公司 董家瑞(8)

4、新型纤维及其染色

东华大学 宋心远教授(13)

5、染整清洁生产的发展趋势

..... 国家染整工程技术研究中心主任 戴瑾瑜教授(20)

6、一浴法连续前处理工艺与清洁生产

..... 上海纺研院院长助理,纺织化学工程中心主任 张 庆博士(24)

7、湿短蒸工艺在印染加工中的应用

..... 上海第二印染厂副总工程师 费浩鑫高工(31)

8、印花工艺与感光胶耐印率的探讨

..... 上海中大科技发展有限公司 杨成友 沈仁忠(34)

9、SL500 喷蜡蜡的研制及应用

..... 上海中大科技发展有限公司 潘跃进 张时翔(36)

10、复合蛋白酶在羊毛针织绒及成衣减量工艺中的应用

..... 上海丽雷纺织制品有限公司 褚克松(38)

调整中发展的上海印染行业

(发言提纲)

钱孝玲

上海印染工业行业协会

一、全国印染行业情况:

继续保持良好的发展势头,2002年印染布年生产总量突破200亿米,今年上半年印染布生产继续保持稳定增长,经济效益稳步攀升,出口增长明显,生产呈现上扬趋势。

(一)经济运行情况

1、印染企业已形成多种所有制共存,以丰国有经济为主,国企的数量规模,从业人员已不占主导地位了,外商及港、澳、台、民营企业及集体经济企业在印染行业中起着举足轻重的地位。

2、产品结构有较大的调整,染色比重占50%以上。

漂白:染色:印花=17.15%:58.44%:24.41%

棉印染:棉混纺:纯化纤=36.31%:35.51%:

27.18%

3、主要生产地区产量分布

2002年底统计数,总量210.87亿米,同比上升18.34%,其中:浙江省100.19亿米占总量48%;江苏省29.20亿米占总量13.85%;广东省23.48亿米占总量11.13%;山东省13.35亿米占总量6.33%;福建省12.03亿米占总量5.70%;其它地区31.62亿米占总量15.0%。

4、生产销售收入保持了快速增长,达到690.42亿元,同比+17.05%

5、经济效益好转。年利润完成18.87亿元,同比+18.2%,人均创利6290元。

全行业亏损企业 亏损面下降6.17%。

亏损额下降4.2%。

(二)出口贸易2002年首次出现顺差。

(三)进口大量面料,数量为33.98亿米

(四)出口保持良好势头。

二、上海印染行业情况

(一)调整中的上海印染行业

上海纺织工业的定位:从原来的上海市支柱产业位置上退下转为都市型工业。

(二)调整、重组、发展三个历程(纺织控股集团公司下属企业)

战略性退却阶段(1992~1997年):实现生产能力得到压缩。主体精下、人员分流、转变观念、三大突破。

战略性相持阶段(1997~1999年):行业从调整走向建设,以资产管理、优势扩张、技术进步为目标,实现优势企业、发展项目、建设资金三大集聚。

战略性进攻阶段(1999~2005年):在“十五”规划制定的基础上提出以发展为主旋律,增强企业的综合竞争力,继续深化改革,推进技术创新、管理创新,实现产品结构升级树立都市工业新形象。

(三)上海印染行业目前状况

1、形成多种经济成份共存,以非国有经济为主,民营企业已占主要地位;

2、生产总量、销售收入、外销出口创汇等主要经济技术指标完成情况;

3、产品结构,以棉及棉混纺织物为主,极少量化学纤维织物。

4、技术创新、新技术应用状况(计算机应用、新染料、新助剂、新化纤、新产品功能性整理等)

5、行业装备状态基本情况。

(四)存在问题

1、产品结构仍以中低档为主,新化纤、新纤维产品有开发,但未形成规模生产;

2、类同产品的价格存在各自压价竞争;

3、加工成本高于周边地区,使大量货单流落到外省市;

4、装备尚未配套,特别松式柔性加工体系尚未形成,应加快投资力度。

(五)发展中的上海印染工业

1、迎接世博会与上海新一轮发展中印染行业将有二印、司麦脱、华纶三个厂涉及市政建设和世博会规划,都有搬迁建厂的计划。行业将面临新一轮的高速发展机遇,我们必须紧紧抓住。

2、在实施过程中需突出五个重点、五个发展。

五个重点:

1、坚持企业的产权制度改革和劳动用工制度改革,全面形成具有国内外竞争力的集团公司,逐步形成几个产业链的大集团。

2、推进技术创新和管理创新,促进现代化企业进程。

3、加大投资力度、加快技术改造、增加品种、提高质量、促进产品结构优化、提高产品档次,提高附加值,增强国内外市场竞争力。

4、依靠科技进步,提高行业整体水平和竞争力,加快信息化建设,运用信息化技术,提高印染加工经济运行质量,产品技术含量和附加值。

5、积极推广清洁生产,开发绿色纺织品,走一条

资源消耗低、环境污染少、产品附加值高、经济发展和环境协调统一的新工业化道路。

五个发展:

1、中低档产品向中高档和多种纤维混纺、交织产品发展;

2、常规工艺向优质、高效、节能、短流程工艺发展;

3、印染设备向机电一体化,工艺条件控制向电脑化发展;

4、生产管理向 ERP 管理、营销管理向电子商务传递发展;

5、人事管理由宝塔型向扁平型发展。

三、展望:

通过世博会新一轮的发展中,上海印染行业将有比较完善的适应社会主义市场经济的体制,作为都市型工业面料生产行业,要以科技兴业的精神,不断提高产品档次,促进产品结构调整,保持良好的经济效益,为实现现代化企业而努力。

现代活性染料的技术发展

章 杰

上海染料有限公司

【提 要】活性染料是一类有发展前途的重要染料,在各种纤维的染色中越来越为人们所注目。通过在不同纤维上新结构染料及其新应用技术的开发阐述了现代活性染料的技术发展。

【关键词】现代活性染料;纤维素纤维;羊毛和聚酰胺纤维;技术发展

Technical Developments in Modern Reactive Dyestuff

Abstract The reactive dyestuff is an important kind of dyestuff, which has a developing future. It is more and more attracted attention for dyeing a variety of fibres. The technical developments in the modern reactive dyestuff were reviewed through the medium of the developments being made in new structural reactive dyestuffs and new techniques for their application on different fibres.

Keywords modern reactive dyestuff cellulosic fibre wool and polyamide fibre technical development

1 前 言

活性染料作为现代染料工业的代表近五十年来获得了快速发展,目前世界上纤维素纤维用活性染料的年产量已占世界染料总年产量的约 20%,由于活性染料是取代禁用染料以及其它类型纤维素纤维用染料,如冰染染料、硫化染料和还原染料等的最佳选择之一^[1],同时新开发的纤维素纤维产品如 Lyocell 纤维等产量的增加,再加上纤维素纤维主要是棉的稳定增长,预计纤维素纤维用活性染料年产量的增长速度要比棉更快。现代活性染料所以发展得那么快的原因是因为这类染料的色相基本上与市场对纤维和衣料的要求相适应,且能用简单的染色操作确保高水平的各项牢牢性特别是湿牢度。当然,活性染料的历史与其它染料相比毕竟不长,纤维素纤维用活性染料还存在着一些难度高的技术问题,首先是染色时为了获得高的染料吸尽率,要耗用大量食盐或硫酸钠等电解质,这样染色后会产生高盐浓度和高色度的难处理有色含盐污水;另外,由于环境和人体对重金属残留量的严格要求,在羊毛和聚酰胺纤维上用活性染料取代含金属染料的呼声日益高涨,它们都推动了现代活性染料的技术发展。

2 纤维素纤维用新型活性染料

现有活性染料在纤维素纤维上的利用率(按吸尽法计算)平均在 60%~70%,所剩的 30%~40%染料进入废水中产生有色含盐废水的污染问题。为了提高纤维素纤维用活性染料的利用率,国内外染料界围绕着重提高吸尽率和固着率两个方面展开研究,研究最多或者说目前最有效的手段是在活性染料分子中引入两个异种或同种的活性基,特别是前者即染料分子中引入两个异种活性基:二氯均三嗪基和乙烯砜基,这种新活性染料在世界上早在上世纪六十年代末就由上海首先产业化成功,二十多年来发展很快,已成为现代活性染料的重点,这除了由于它们具有各个组成活性基的特性如低的酸性水解率、高的酸性水解断键稳定性、优良的可洗溶性、好的各项牢度和较小的吸尽率与固着率之差外,还具有两个不同活性基之间增效作用而产生的新特性,如更好的耐酸性水解和过氧化物洗涤的能力、高的固着率、宽的染色温度范围及好的染色重现性(图 1)等,表一是一新型含两个异种活性基的染料结构通式和商品名称:

表一 新型含两个异种活性基的染料结构通式

商品名称	新型活性染料结构通式
Sumifix Supra	$\left[\text{染料母体} \right] - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
Diamara SN	$\text{HO}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{S} - \left[\text{染料母体} \right] - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{NHLR}$
Remazol RR	$\left[\text{染料母体} \right] - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
Cibacron C	$\left[\text{染料母体} \right] - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{NH} - \text{烷基链} - \text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
Remazol SN	$\left[\text{染料母体} \right] - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$
Drimarene HF 中 的部分品种	$\left[\text{染料母体} \right] - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{NH} - \text{未封闭直链基} - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \\ \\ \text{F} \end{array}$

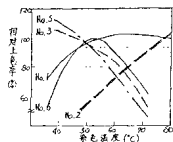


图1 不同活性基的相对上色率与染色温度的关系

新开发的含有两个异种活性基染料的用途也在不断被开拓, 不仅能用于棉的各种混纺织物的一浴染色, 还能用于羊毛和丝等蛋白质纤维的染色, 是铬媒染料的最佳取代品之一。目前这类新型染料的结构进展突出地表现在下列三个方面:

(1) 改变乙烯酮和 1-氯均二嗪两个活性基的连接方式

I. 用杂环连结或脂肪族直接连接, 改进了染料的溶解度和提升力, 提高了固着率和各项牢度。

II. 两个活性基分布在母体染料两侧, 提高了染料的反应性和固着率, 改进了可洗溶性。

(2) 提高染料的亲和性

由于乙烯砷基, 乙基砷硫酸酯基和羟乙基砷基的亲性存在着明显的不同, 同时根据直接染料的高吸尽性与其结构的关系增大活性染料的分子量, 提高了活性染料的亲和性。

(3) 合理平衡染料的直接性、扩散性、固着行为和可洗溶性, 使新染料既能在较低温度 (如 50 ~ 60℃) 染色又具有高的吸尽率和固着率。

除了双活性基染料外, 也研究多于两个活性基的染料, 虽然从理论上分析它们应当获得更高的固着率, 但由于多个活性基染料的移染性和扩散能力较差, 不仅影响了染料的固着, 而且染料的提升力也会降低。可以说目前市场上含有三个及其以上活性基的染料品种和数量很少, 主要集中发展含双活性基的染料, 尤其是含两个异种活性基的染料, 这类新型染料的数量已占到吸尽染色用活性染料总量的三分之二左右。

作为发展双活性基染料的一个重要分支是近年开发成功含两个季铵化均三嗪活性基的染料。众所周知, 纤维素纤维的 6 位上的羟基的 pKa 值在 25℃ 约 13, 即作为弱酸起作用, 因此纤维素纤维的葡萄糖单位形成图 2 所示的平衡状态:



图 2 纤维素纤维的 6 位上的羟基的解离平衡

纤维素纤维阴离子的生成成为活性染料反应性的关键点, 它没有引起染浴 pH 值的上升, 且随染浴温度的上升而增加, 如果设计的活性染料结构在其活性基上配置阳离子, 那么就有可能产生此阳离子与纤维素纤维阴离子的相互静电作用, 这样即使不在强碱性范围, 染料仍具有高的反应性, 这就是开发含有两个季铵化均三嗪活性基的染料的原因, 如图 3 所示:

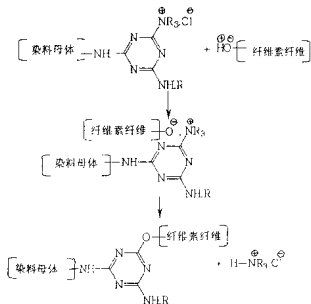
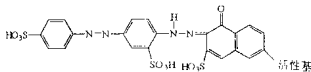


图 3 含季铵化均三嗪活性基染料的固着

另外, 在发展具有高直接性的活性染料发色体方面, 最近比较突出的是多偶氮发色体, 特别是双偶氮类型发色体, 例如: 以丁酸为基础的双偶氮发色体制成的活性染料有好多品种已商业化, 下面的结构是一例:

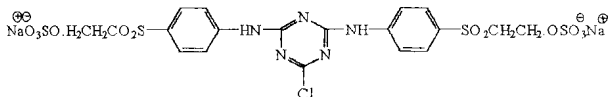


它是一个很鲜艳的橙光红色、具有 $\epsilon_{\max}$ 约 5 万 $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 的很强的发色体, 对纤维素纤维有高级吸尽率, 在上述表一中新含两个异种活性基的染料内均包含这种双偶氮发色体。

上述含有两个活性基的新型染料不仅具有高的吸尽率和固着率, 适于中温染色, 而且有好些品种具有减少活性染色中盐用量的功能即能适于低盐染色, 如 Sunafix HF 染料、Remazol EF 染料等^⑤。它们还具有合适的 RFT 值 (即合适的第一次吸尽率), 这对控制染色、提高染色加工的成功率、减少染色加工的时间、减轻染色废水的处理和对环境的负荷是很重要的^⑥。RFT 值是纺织行业对现代活性染料很重要的要求之一, 通常可用中性盐存在下的四要素即染料直接性 (S)、表示一次吸尽阶段活性染料移行性的染料移行性指数 (MI)、表示添加碱后二次吸尽对染料吸着效果的匀染性因素 ($< LDF$) 和表示碱存在下染料反应性对最终固着率的一半固着时间的半染时间 (T_{50}) 来表示, 它们的理想值为: $S = 70\% -$

80%、MI- > 90%、LDF- > 70%、T₉₀-10 分钟,上述新型活性染料中不少品种的四要素均在上述范围内。此外,含有两个活性基的新型染料也是一些能缩短染色时间的染料,如 Sumifix HF 染料染色后的洗涤时间只有通常活性染料染色后洗涤时间的二分之一到三分之一⁽³⁾。

现代活性染料除了结构改变,品种增加外,对纤维素纤维提高固着率的活性染色技术的发展也是一



使用这种染色方法又为人们所注目。

(2) 采用纤维阳离子化的方法

与纤维素纤维相比,羊毛对活性染料显示出极高的染料吸尽率,羊毛是纤维基上含有氨基的物质,因此若对纤维素纤维进行修饰使其具有阳离子性也能获得高的染料吸尽率,不过染色物的鲜艳性和牢度将会受到一定的影响。目前从染色的发色性、牢牢性和加工剂的安全性等出发,已开发出多种纤维素纤维的阳离子化剂,利用这些新的阳离子化剂在不添加电介质下可以达到接近 100% 的染料吸尽率,且能实现完全固着。

项重要的内容,表现在:

(1) 采用含有多活性基的架桥剂的方法

它是把含有多活性基的架桥剂、非反应性的染料与纤维素纤维放在一起经过架桥固着的方法。这种方法在以前已被研究过,当时由于架桥剂对纤维的亲性和差以及架桥剂本身的毒性等因素,发展受到影响。最近的研究针对这两个问题开发出新型固着架桥剂,如下所示:

(3) 采用电子光线的照射与纤维固着的方法

(4) 用于活性染料固着的聚合技术

3 羊毛和聚酰胺纤维用新型活性染料

目前羊毛和聚酰胺纤维用活性染料的产量虽然无法与纤维素纤维用活性染料相比拟,但在全部染料量中也占有 0.5%~0.8% 的比例,而且由于取代铬媒染料和部分金属络合酸性染料的需要,新型活性染料的品种和产量在不断增长中⁽¹⁾,比较典型的新型羊毛和聚酰胺纤维用活性染料如表 2 所示:

表 2 新型羊毛和聚酰胺纤维用活性染料结构通式

商品名称	新型活性染料结构通式
Lanasol	$[\text{染料母体}] - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}(\text{Br}) = \text{CH}_2$
Lanasol CE	$[\text{染料母体}] = (\text{NH} - \text{CO} - \underset{\text{Br}}{\text{C}} = \text{CH}_2)_2$
Drimalan F	$[\text{染料母体}] - \text{NH} - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{F})_2$
Realan	$\text{F} - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{F})_2 - \text{NH} - [\text{染料母体}] - \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$

但是迄今的新型毛用活性染料要全面取代铬媒染料还有好些技术问题亟待解决,如获得深浓颜色和在相同浓度下得到同等程度的坚牢性问题,特别是使用新型染料染色时为了获得高坚牢度需进行多次反复的碱洗除,结果使羊毛受损,因此需开发优异的羊毛保护剂。至于用新型染料对尼龙 66 染色,由于尼龙的末端氨基少,活性染料的固着率比较低,为了获得浓色,最好能对聚酰胺纤维的末端氨基进行二次加成反应,如图 4 所示:

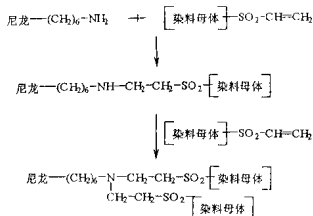


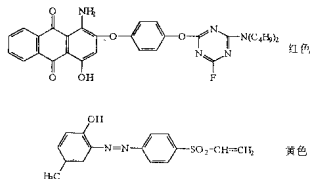
图 4 乙烯酮型活性染料与尼龙的反应

当然,由于染料之间存在静电作用,要简单地发生上述二次加成反应是困难的,因此正在开发含有乙烯酮基的活性分散染料或活性阳离子染料。另外,为了解决尼龙末端氨基少的问题,也在研究于纤维制造时或染色前处理阶段导入氨基或反应染座的技术。

4 混纺织物用新型活性染料

对于纤维素纤维和合成纤维组成的混纺织物的染色,以往人们采用的技术是用不同的染料在两个染浴中或同一染浴的不同阶段使不同纤维分别染色,俗称两浴法或一浴两步法染色。在上世纪八十年代又发展了一浴一步法的染色技术即用不同的染料在同一染浴中分阶段对不同的纤维染色。最近纺织行业正在开发用超临界二氧化碳流体作染色

介质的新染色工艺,研究和开发新型活性分散染料以及使用一种新染料同时染多种纤维的技术受人注目,比较典型的新型活性分散染料有:



5 结语

在过去的近五十年里人们研究和开发活性染料的主要推动力是基于市场需要更大经济性、更好环境特性和更优技术性能的产品,这些要求可采用多种方法来达到,例如使用更先进的染料制造技术、开发高固着率染料、提高印染企业合适 RFT 值的生产百分率等,而且这些要求常常是复合的,例如更高的固着率能够产生更大的经济性和更好的环境质量。显然,这些要求仍将是现代活性染料结构、性能、品种及其应用发展的主要推动力。

6 参考文献

- ①章杰,《禁用染料和环保型染料》,北京:化学工业出版社,2001,141~155。
- ②John A Taylor, Recent developments in reactive dyes, Rev. Prog. Coloration, 2000, 30, 94~100。
- ③邬博,染色用活性染料近年进展,上海染料,1999, 27(1), 1~4。
- ④章杰,我国羊毛和聚酰胺纤维用染料的市场现状和发展趋势,中国毛纺工业协会,第八次全国毛染整技术应用经验交流研讨会论文集,北京,中国毛纺工业协会,2003, 6~10。

新纤维面料的新品开发

董家瑞

华润纺织品有限公司

众所周知,纺织品种由五个要素组成:纺织纤维、纱线结构、织物组织结构、色彩图案及印染后整理。在这五个要素中,我认为纺织纤维是起最关键作用,越来越多的企业意识到新产品的开发对纺织新纤维的应用依赖性最大。关于纤维的应用谈三个方面:

(一)当前纺织新纤维的发展趋向是什么

我认为,纺织新纤维发展的方向应遵循和顺应纺织服装布料及其它产业的需求方向,当前纺织品的发展方向可以用八个字概括:“健康、舒适、安全、环保”。纺织新纤维也应遵循这“八字”原则,大至可以归纳:

1、化纤仿真:从外观和性能上仿天然纤维,做到“貌似天然,胜似天然”。

2、发展“健康、舒适、安全”的纤维。如弹性纤维、空调纤维、吸湿排汗纤维、抗菌纤维、防污、防静电纤维、防辐射纤维、抗紫外线纤维、阻燃纤维等。

3、发展环保、绿色生态纤维,如天然(Lycell)溶剂型纤维素纤维、宝特瓶回收再生纤维、甲壳素纤维、玉米纤维、天然彩色棉、竹纤维等。

4、发展特种纤维。随着航天航空、海洋开发、生物医学、电子通讯事业的发展,需要发展特种高科技的纤维如高强、耐高温、阻燃、耐腐蚀、高导等纤维。相反,随着科技发展对特种纤维需要将会有更大发展。

二、对几种新纤维应用前景的探讨

我公司新型纺织品部经营多种国内外新纤维有:天丝、Coolplus 吸湿排汗纤维、Outlast 空调纤维,各种差别化尼龙条及其它化纤条,如天丝毛条、超有光粘胶条、velfa 扁平粘胶条、超细腈纶、阻燃涤纶条、抗起球腈纶和涤纶条、Amico 抗菌纤维、变性麻、甲壳素纤维、竹纤维及毛条、玉米纤维(PLA)等等,我司的主力品种为天丝、Coolplus 吸湿排汗、Outlast 空调纤维和差别化各类化纤条。现分别介绍于下:

1、天丝(Tencel)——绿色环保纤维。

天丝可以说是各种纺织纤维中最典型的环保

纤维,其环保特性:

A)、天丝是由欧洲及 Acort 公司开发的纤维素纤维,原料来自木材,可不断自然再生。

B)、采用溶剂纺丝工艺,即将木浆溶解在氧化铵溶剂,直接纺丝,完全在物理作用下完成,氧化铵溶液循环使用,回收率达 99% 以上,无毒、无污染。

C)、穿着柔软舒适、透气性好、悬垂性好、不易变形,耐穿、耐用。

D)、产品使用后的废品可生物降解,不会对环境造成二次污染。

由于上述特性符合国际环保产品定义,故称为二十一世纪绿色纤维,并获得国际绿色环保证书。

①天丝原料规格:

细度:1.4dtex、1.7dtex、2.4dtex、3.3dtex

平均长度:38mm、51mm(适合短纤纺纱系统) 60mm、80mm(适合毛纺系统)

②天丝的物理化学性能

外观:白色纤维,水中溶解性:不溶,纤维截面:

圆形

比重:	1.5
弹力(CN/tex):	干 32~42; 湿 28~38
回潮率:	11%
熔点:	无
着火点:	约 400 度

毒害性测试:按照欧洲 67/584/EEC 及其它相关规定,天丝纤维不属于有害物品,其中天丝 A100 纤维,特别依据日本家用纺织品有害物质含量规定,测试结果均为低甲醛,在规定范围以内。

③天丝纤维的服用性能

A)、具有较强的干态、湿态强力,干湿强比达 85%,有利于加工和穿着。

B)、较高的溶胀性能,上色鲜艳,稳定性好,有极佳的悬垂流动性。

C)、独特的原纤化特性。纤维在湿态中经机械应力作用,会沿纤维轴向分裂出原纤,通过处理后

可获得独特的美感及桃皮绒风格。

D、良好的可纺性,可纯纺,可与棉、毛、丝、麻、化纤、羊绒等纤维混纺或交织,普通型和 A100 型兼顾梭织、针织服装特性,应用范围广。

④天丝的应用

天丝产品日前向多样化发展,如平纹、斜纹、贡缎、绣花、烂花、大/小提花、印花、弹力节、灯芯绒、牛仔布等品种。天丝在羊绒、毛针织行业中应用也很理想,令毛型散纤、天丝毛条需求量大增,天丝毛条适合针织和梭织面料,产品不起球,有真丝光泽、柔软、顺滑、强力高、上色率好,颜色鲜艳,适合春夏超薄针织毛衫和面料。

外销市场:出口以美国、日本市场为最大,棉纺方面,纯天丝及混纺坯布,半漂布及染色布、提花布、染色成衣、牛仔布/牛仔成衣、各种针织纱、布、针织成衣等,毛纺品、天丝/毛针织纱、针织布、天丝与各种动物纤维混纺纱、布、成衣。天丝/羊绒围巾、披肩等。

内销市场,去年以来也渐步入高潮,国内已有许多大的品牌。如雅戈尔、春竹、汤尼威尔、第五街等都大量采用天丝面料。

2. Coolplus——吸湿排汗纤维

吸湿排汗纤维 Coolplus 是台湾厂商开发一种模仿自然生态,并赋予纤维表面无数细微长孔的新型高科技聚酯纤维,是科技与完美的结合。

①Coolplus 的性能

吸湿排汗原理

Coolplus 纤维截面为“十”型,使得纤维表面形成细微沟槽,同时添加特殊的聚合体利用该材料溶解性的差异,赋予纤维无数细微空洞。通过这些细微沟槽和空洞所产生的毛细现象,将肌肤表层排出的湿气与汗水经由芯吸扩散、传输等作用,瞬间排离体外,从而使肌肤保持干爽与凉快。

②浓染效果

Coolplus 表面之凹凸狭缝构造使光产生乱反射而大部分被纤维内部吸收,结果使得颜色之染色性大增,提高鲜明度而具有浓染效果,同时在节约染料、降低染色成本方面有良好作用。

③抗起球性

Coolplus 精练后,损失部分重量,织物强力随重量损失率增加而下降,使织物在精练加工后,具有抗起毛球性。

Coolplus 纤维分类与规格

①Coolplus 纤维系列品种:

- A、吸湿排汗纤维;
- B、吸湿排汗抗起毛球;
- C、吸湿排汗抗紫外线;
- D、吸湿排汗抗菌除臭;
- E、吸湿排汗超白;
- F、吸湿排汗细旦;
- G、吸湿排汗双色调;
- H、吸湿排汗黑色;
- I、吸湿排汗异型截面。

②Coolplus 纤维规格:

- A、短纤 1.4dtex $\times$ 38mm
- B、聚酯加工丝:75D/48F、75D/72F、150D/96F
- C、聚酯半伸丝:150D/48F、230D/96F

Coolplus 纤维应用范围及前景

Coolplus 纤维应用广泛,能纯纺,也能与棉毛丝、麻及各类化纤混纺或交织,可梭织、也可针织,现大量应用于运动服装、衬衣、内衣、袜子、手套等产品中。

由于 Coolplus 具有优良的吸湿排汗功能,现已广泛地被美国、欧洲、日本的名牌服饰所采用,例如美国“NIKE”、欧洲“PUMA”、日本的“UNIQLO”、“DAIWARO”等等,受到消费者的瞩目与喜爱, Coolplus 与美国杜邦公司生产的 Coolmax 功能相同,但二者价格相差几乎 1-2 倍, Coolplus 有成本优势。世界各大权威纺织机构研究表明,吸湿排汗及相关功能性纺织品将成为未来消费市场的一大趋势,该类产品 2000-2005 年全球市场可达 50-100 亿美元,因此 Coolplus 纤维具有广阔的发展前景。

3. Outlast 空调纤维

Outlast 纤维技术是美国太空总署为登月计划而研发的,目的是为宇航员制作登月服装,包括手套、袜子、内衣等,后来发展到用于普通服装,特别是户外服装,包括滑雪衫、裤、毛衣等。

目前 Outlast 纤维技术主要应用于腈纶纤维,细度 2.2、3.3 和 5dtex,长度为 60-110mm 不等长。可供散纤和毛条。

目前 Outlast 纤维是特许经营,即生产的 Outlast 纱或布,要全部交美国 Outlast 公司,由美国 Outlast 公司负责销售,主要市场在欧美地区,目前有 150 家服装商,使用 Outlast 纤维,包括美国的 NIKE 名牌运动装。

Outlast 技术主要有二种:

①面料涂层,即将含有 Outlast 技术的 PCMS 微胶囊涂于织物表面上。(图一)



图一 Outlast 技术用于面料涂层

②用 Outlast 技术直接将 pcms 微胶囊植入腈纶纤维内,这样可以利用经植入的 pcms 微胶囊的纤维(可散纤或毛条)纺纱了。(图二)



图二 Outlast 技术植入 PCMS 微胶囊于腈纶纤维



图三 Outlast 纤维温度调节原理

Outlast 纤维技术关键是使用一种微胶囊包裹的相变材料。这种相变材料具有能以“潜热”的形式吸收储存,释放大量的能量,有固定的温度变化范围($1^{\circ}\text{F} \sim 20^{\circ}\text{F}$),固液态能相互转化。在 Outlast 纤维中微胶囊的相变材料为碳氢蜡(HYDROCARBON-WAX),能对外界环境温度的变化在皮肤上作出相应的反应,对温度变化有缓冲作用。

美国 Outlast 公司极想在中国纺 Outlast 纱,然后由他们销往欧美市场,已同意华润公司作为其代理,前阶段通过我们工厂试纺,质量已获确认,下一步是进一步扩大合作。

4. 新型差别化毛条

华润公司独家代理的新型差别化毛条产品,原产欧洲,包括尼龙、腈纶、涤纶和新型纤维素纤维。

采用新型差别化毛条产品,可以提供给毛纺产品另类的选择,特别在当前羊毛、羊绒原料价格持续

上涨的情况下,采用差别化原料,可以丰富毛纺产品的外观效果,强化产品舒适度、提高强力,创造产品特有的风格,以满足用户对创新产品的需求。差别化毛条广泛应用于毛纺梭织、针织行业,涵盖精纺、粗纺及花式线、纱等领域。

差别化毛条有近 20 种规格,主要分三大类:

①独特效果的尼龙差异型毛条——尼龙 6-6、6 型;规格 2, 2dtex, 3, 3dtex。分无光、有光、彩色,超有光几类。品种如:仿星光、仿冰光、仿马海毛、仿安哥拉毛、仿羊绒、仿羊驼毛效果等。其中还有适合粗纺花式纱线的特种尼龙条。尼龙与羊毛性质接近,在纺纱、染色等方面均有亲和性。加入尼龙成份,既可以增加面料强力和改善手感;又可以创造出独特的效果和外观,加之价格比羊绒、安哥拉毛便宜 30-50%,所以羊毛与尼龙混纺产品在欧洲国家被广泛使用,很受欢迎,特别在针织纱/线方面,更是应用普遍。近年差别化毛条进入中国市场后,像仿羊绒、仿安哥拉毛效果等适合中国特色的产品受到欢迎,有较好的发展潜力。

②功能性的化纤条——抗起球涤纶、抗起球腈纶条、抗菌涤纶条,以及超细粘胶、超细腈纶毛条产品等,大量用于梭织和针织面料。其中抗起球毛条,特别适用于对面料的抗起球效果要求严格的出口产品,如对本国出口的;毛/涤、毛/腈面料,要求通过日本专门的磨擦测试,而使用上述化纤毛条产品可以确保面料的抗起球效果,保证出口单位的产品质量,建立客户信心。

③新型纤维素化纤条——MODAL 毛条、天丝 A100 毛条、超有光粘胶条,规格:3, 3dtex/60-90mm。这些新的纤维原料将逐渐成为粘胶替代产品。它们具备强度高,不起球,光泽好,垂坠性佳,适合高档毛/粘织面料和针织产品。

上述四类新纤维,我公司均为国外供应商指定的中国代理,其它还经营天然彩色棉、变性麻条 Amicor 抗菌除臭纤维、牛奶纤维、甲壳素纤维、麦饭石纤维、大豆纤维、竹纤维等,华润公司均和供应商联合经营。

随着时代进步和科技的发展,各种新纤维不断涌现无疑推动纺织新面料层出不穷,我公司愿意与各位同行一起努力,为推动中国纺织产品更新换代,提高产品档次而努力。

表1 新型纺织纤维产品表

	规格	一般用途	特点	备注	货源情况
1	COOLPLUS吸湿排汗纤维(中国代理) 长丝:PTY75D-48F, PLY150D/96F 短纤:1.4DX38MM	运动服装、内衣、床上用品、袜子、帽子等。	吸湿排汗、易洗快干、容易护理。	主动申请许可证	现货
2	彩色棉花 颜色:棕色、绿色 规格:127A 埃	针织、梭织服装,特别适合作为服装、毛巾、床上用品、袜子、帽子等。	环保产品,无偶染色,色泽自然。	中国专利产品	现货
3	MIKAS FIBER-牛奶纤维 2dtex/70mm 散纤	内衣、毛巾、围巾等	高级美容产品,产品轻柔、透气、润肤、梭织、针织均可。	不需进口许可证	30 天交货期
4	AMICOR-除臭抗菌纤维 AB型(抗菌型):1.7dtex×37mm AF型(抗菌型):1.7dtex×37mm	运动服装、内衣、床上用品、袜子、帽子、婴儿用品、医院、宾馆用品等。	具有永久抗菌效果、无毒、无副作用,针对有害细菌和真菌给予杀伤,保留有益菌群。	主动申请许可证	60 天交货期
5	变性麻条 1.0D×90MM	衬衫、内衣、针织品	凉爽、透气、吸汗、不粘身。	中国专利产品	50 天交货期
6	OUTLASC FIBER 空调纤维(腈纶型) 2.2dtex-毛型长度	毛针织、运动服装、帽子、袜子等	专为太空署研制的专利产品,透气性高,能根据外界环境自动调节温度、湿度,使穿着者处于空调调节的环境中。	主动申请许可证	60 天交货期

表2 新型差别化毛条产品表

	规格	一般用途	特点	备注	货源情况
尼龙差别化毛条:					
1	多色特种尼龙毛条 100% Polyamide Tapes 13+8dtex/100~120mm	时装高级女装面料	精梳、多色、三角超有光	不需许可证	40 天交货期
2	特种尼龙毛条 50% Polyamide 62 2.22dtex dull 50% Polyamide 6, 6, 3dtex semidull	仿安哥拉毛效果 (ANGORA LOOK)	精梳、本白、无光	不需许可证	30 天交货期
3	特种尼龙毛条 50% Polyamide 6, 22dtex/70~100mm des/shift 50% Polyamide 6, 6, 3, 3dtex/75~125mm semidull	仿安哥拉毛效果 (ANGORA KEMP)	精梳、本白、无光	不需许可证	30 天交货期
4	特种尼龙毛条 50% Polyamide 6 alliconised, 2 2dtex dull 50% Polyamide 6, 6, 3dtex semidull	仿羊绒效果 (CASHMERE LOOK)	精梳、本白、无光	不需许可证	现货
5	特种尼龙毛条 70% Polyamide 6, 17dtex deep/dull, crisp/loss 30% Polyamide 6, 6, 3, 3dtex semidull	仿马海毛效果 (MEXHAIR LOOK)	精梳、本白、深无光 (DEEP DULL)	不需许可证	30 天交货期
6	特种尼龙毛条 100% Polyamide 6, 8~9dtex/100~120mm, row/dt, tr-lk, sl, superbright	仿星效果 (KE LOOK)	精梳、本白、有光	不需许可证	30 天交货期
7	特种尼龙毛条 100% Polyamide 6, 15+9dtex/105~120mm	仿冰效果 (ICE LOOK)	精梳、本白、有光	不需许可证	30 天交货期
8	特种尼龙毛条 100% Polyamide 6	仿闪光效果 (FLASH LOOK)	精梳、本白、超有光	不需许可证	30 天交货期
功能性毛条系列:					
9	特种尼龙毛条 100% Polyester	仿马海毛效果 (MEXHAIR TYPE)	精梳、本白、有光	主动申请许可证	30 天交货期
10	抗起球涤纶毛条 2.7dtex Polyester, ANTI-PILLING TOWS	混纺高档面料	精梳、本白、半光	主动申请许可证	30 天交货期
11	抗菌涤纶毛条 2 4dtex/88mm	混纺高档面料	精梳、本白、半光	主动申请许可证	30 天交货期
12	超细、抗起球腈纶毛条 2dtex 100% ACRYLIC FIBERS, low pilling type, relaxed	混纺高档面料	超细或止捻条, 超细、抗起球处理	需许可证	30 天交货期
新型纤维素毛条系列:					
13	Modal 毛条 3.3dtex Modal tops	混纺高档面料	精梳、本白、有光	不需许可证	30 天交货期
14	天丝毛条 100% TENCEL A100 3D/62~65H&M	高档面料	可机洗	不需许可证	现货
15	特种尼龙 VISCOSE 毛条 3.3dtex/88mm	混纺高档梭、针织面料、毛衫	精梳、本白、超有光	不需许可证	30 天交货期
其它纤维毛条:					
15	仿羊驼毛, MIMA LOOK 100% Polyamide	混纺高档面料	精梳、本白、有光	不需许可证	50 天交货期

表3 天丝原料系列表

规格	一般用途	特点	货源情况
TENCEL 普通型散纤 1.25d × 38mm	纯纺或与其他纤维如棉、化纤交织、混纺。	桃皮绒风格面料	现货供应
TENCEL 普通型散纤 1.5d × 38mm	纯纺或与其他纤维如棉、化纤或麻纤维交织、混纺。	桃皮绒风格面料。	现货供应
TENCEL A100 型散纤 1.25d × 51mm, 38mm	纯纺或与其他纤维如棉、化纤、羊绒混纺。	纤维经特殊处理用于光面面料, 特别适合针织面料, 产品可机洗。	现货供应
TENCEL 3dex A100 型 3D 毛条 平均长度: 60 及 80mm (丝束成条或梳条)	纯纺或羊毛、丝、麻类混纺。	面料有风骨、手感柔软、穿着舒适, 成本降低。产品不起毛, 可供洗	现货供应

新型纤维及其染色

宋心远

东华大学

【摘要】本文较系统地介绍了目前出现的一些新型合成纤维(海鸟型超细、PIA、PTT和聚氨酯纤维)、新型天然和再生纤维(竹纤维、Lycocell、Carbacell、大豆蛋白和蚕蛹蛋白纤维),以及转基因纤维(蜘蛛丝)的结构和染色性能,分析了它们染色时存在的困难,并指出了染料和助剂的配伍性,文章最后还简要分析了新型纤维、染料、助剂与染色工艺的相关性。

【关键词】海鸟型超细纤维;竹纤维;聚氨酯纤维;大豆蛋白纤维;蚕蛹蛋白纤维;染色性能

21世纪的纺织品是高科技、功能和智能,以及环保型的产品,开发这些产品是一个系统的工程,包括新纤维生产,新型纺织和染整加工,乃至服装设计及加工的一体化的开发,其中重要的一个环节就是新纤维的染色。

新纤维的开发途径包括化学、物理和生物技术多种方法,特别是应用这些技术的复合方法。从设计和合成的高分子材料开始,到控制纤维的高次结构(超分子和形态结构),或者通过现代化学、物理和生物技术手段对现有的纤维进行改性或修饰,以得到高高性能、功能和智能性,以及环保性的新纤维。和传统纤维相比,新纤维的染色性能有很大差别,而且染色困难较大,这就要求染色技术有相应的发展。

新纤维仍然可分天然、化学和改性纤维三大类。其中发展最快的是化学纤维,有再生和合成纤维两大类。本文仅对当前出现的几种较重要的新纤维染色作简要介绍和讨论。

1 新合成纤维染色

新合成纤维大致可分四个阶段,第一阶段是以新高聚物,例如,聚酰胺和聚酯为原料仿制蚕丝等天然纤维;第二阶段是模仿天然纤维的形态结构(截面和外表);第三阶段则是模仿天然产品,例如桃皮绒和麂皮绒;第四阶段是将所有的技术进行结合,以获得最好性能,甚至超天然产品的纺织品。

新合成纤维发展很快,种类很多,目前最重要或正大力开发的主要有超细纤维、聚乳酸(PLA)纤维、聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)纤维、聚氨酯纤维和异形纤维等。

1.1 超细纤维染色

超细纤维虽然没有明确的定义,但它的服用性能和染色性和普通纤维有明显不同。它有多种纺丝方法,目前应用最多的是复合裂片法和海岛溶离法,前者适合生产单丝线密度(dp)为 $0.33 \sim 0.55 \text{ dtex}$ 的长丝,后者适合生产更细的纤维($0.001 \text{ dtex} \leq \text{dp} \leq 0.11 \text{ dtex}$)。前者是由两种不同性能的高聚物复合纺丝后,通过适当处理,发生分裂成含两种高聚物的超细纤维,后者则是由两种不同溶解性能的高聚物分别作为“岛”和“海”组分,纺得的这种海岛纤维再通过适当方法溶离去“海”组分,得到极细的“岛”纤维。裂片法生产的超细纤维主要是聚酯超细纤维,同时还含有少量的聚酰胺,海岛法生产的超细纤维,长丝型的多半都是聚酯超细纤维。目前纤维中的岛数以37为多,最高可达1000以上的岛数^[2]。由海岛超细纤维制成的仿鹿皮绒织物和天然麂皮非常相似,不仅有相同的细密绒毛,具有所谓“书写效应”,而且内部结构和天然鹿皮的束状胶原纤维结构非常相近,形成开放式的三维微孔网络结构,透气透湿,柔软有弹性,还具有天然皮革的绒毛根梢效果。

据报道国外已通过海岛法纺制出的纳米级的纤维,直径在100nm以下,由这种纳米纤维纺制的纺织品特别柔软,悬垂性好,光泽柔和,比表面特别大,有很强的毛细芯吸作用,保暖性、防水性均很好。和常规纤维相比,海岛型超细纤维的超分子和形态结构有很大差异,如果它的直径细到几百纳米,甚至在100nm以下,其径向仅由几十个聚酯分子链组成,虽然染料容易扩散进去,但容纳染料是不多的,吸附在纤维表面的染料分子数就占有相当高的比例。所以这种纤维染色时,染料的上染速度,上染量,染料的显色性和牢度将有很大的变化。而且纤维的超分子

和形态结构还和纺丝工艺有关,例如 POY-DTY 两步法纺丝与 FOY,FDY 一步法纺丝的就有很大不同,因此控制染色非常困难。

目前海岛型超细纤维是聚酯类的,主要用分散染料通过高温高压法染色,它上染速度快,匀染性、显色性、色牢度均差,但移染性、提升性则较好。这些都主要是由于它特别细、比表面积大引起的。匀染性和染色牢度差还和它染色时低聚物容易析出,使染色产生困难有关。海岛型超细纤维多半和其它不同规格的聚酯纤维混纺或交织,由于不同纤维的上染速度及与温度的依存性不同,这也使这类织物染色匀染性和重现性变差,例如它和较粗纤维混纺或交织后,在低温区,染料在超细纤维上吸附多,颜色也深,而在高温区则相反,较粗纤维上染料量较多,颜色较超细纤维深,甚至超细纤维上的染料会移染至较粗纤维上只有在某一段时间两种纤维上的染料量或颜色深度才接近,而且这两种变量接近的时间是不同的,所以这种织物染色的匀染性和牢度非常难控制。^[3,4]

超细纤维染色用的分散染料应该是提升性好,显色性强,匀染性和重现性好,颜色鲜艳,各项色牢度好以及分散稳定性好的染料。需要选用专用染料染色,目前大多数品种均不够理想,是今后开发的重点之一。为了改善染色性能,还要配套开发染色助剂,特别是具有匀染、分散、润滑、增溶和减少低聚物的高效多功能染色助剂,它多半是一些非离子和阴离子表面活性剂,再与多种有机添加剂的复配物,^[5]我们研究发现,不同助剂复配对助剂的性能影响很大。超细纤维染色温度控制最为重要,我们研究证明,这类纤维染色起始温度应低,一般低到 40~50℃,特别是高速纺丝工艺(POY,FDY)的纤维在低温下就有很快的上染速度;其次升温速度应慢,在接近玻璃化温度(T_g)即 90℃ 附近宜保温一定时间,对一些上染速度特别快的染料在 110℃ 附近也宜保温一定时间,即分二段或三段升温;最后,最高染色温度较普通纤维低,约降低 5~10℃,即视纤维线密度和纺丝工艺不同,可控制在 120~125℃。染色降温速度也宜低,它对纺织品的手感及平整性影响也很大。降温到 70℃ 以后才能排废。

锦纶超细纤维,特别是海岛型短纤维近年来发展也很快,主要用于生产第四代合成革基布。这种基布加工上工艺复杂,其纤维染色难度也很大,主要选用中性和酸性染料染色,所用染料和染色工艺均有特殊要求,我们研究表明主要困难在匀、透和牢几方

面,合成革基布不仅是由海岛超细聚酯纤维组成,往往还含有其它组成,一些基布多半要经树脂等处理,同时基布较厚和较紧密,所以在染色匀、透和坚牢方面难度很大。

1.2 聚乳酸(PLA)纤维染色

纤维的生物降解性是重要的生态指标,常用合成纤维的原料是石油,不仅不利于生态平衡,而且生物降解性差。PLA 纤维的原料是淀粉。日本钟纺公司利用美国 CTP 公司生产的聚乳酸树脂,于 1994 年开发出商品名为 Lactan 的纤维,1998 年又开发出此纤维的系列产品。它是由玉米淀粉发酵制得的乳酸经过聚合,得到聚乳酸后,再经熔融纺丝生产的聚乳酸纤维,也有人称为玉米纤维。由于它原料为淀粉,纤维又可生物降解,最终分解物是 CO₂ 和 H₂O,在光合作用下又可生成淀粉,所以它不会影响地球的生态平衡,是一名符其实的环保纤维。

这种纤维的制造关键技术是由玉米制取葡萄糖和乳酸。聚乳酸制取途径有两种,即高温、高真空的溶剂法,除去水分靠溶剂,主要生产中小分子量的聚乳酸。另一途径是在较温和的条件下采用非溶剂方法去除水分,先制取中间产物环状的丙内酯(二聚物),真空蒸馏提纯后,再开环聚合成聚乳酸,此法可生产分子量范围比较宽的聚乳酸。

乳酸的一个重要特征是它存在两种旋光异构形态,发酵法提取的乳酸含有 99.5% 的 L 型异构体,即左旋异构体,其它方法可制得 D 型即右旋异构体。因此,环状丙内酯有三种潜在的旋光异构状态,开环聚合得到的是一个聚合物“族”,它含有不同比例的旋光异构体,所制得的聚合物性能有所不同,如果 L 型的聚合物比例较高(≥15%),则可制取非晶态,不同比例的同分异构体比例的聚合物的其它性能也不同,例如软化点,非晶型的为 60℃ 左右,晶型的则高达 175℃,纺制纤维的聚乳酸主要由 L-乳酸制得,厚结晶型的,软化点较高,约为 175℃。其纤维原料不同,熔点为 130~175℃,玻璃化温度较低,约为 57℃,所以它对温度比较敏感。

聚乳酸纤维的基本化学组成是

$$\left[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C} \right]_n$$

分子链中没有强极性基,存在较多的酯基,碳链上还存在等距排列的甲基,所以这种纤维当主要由 L 型乳酸聚合时,容易结晶(分子链规整性强,侧链短),但分子间作用力不强,所以熔点和 T_g 较低,对温度敏感。适用的染料是分散染料,但常用于染涤纶的染料不完全适合于它染色。^[6-8]

