

文章编号 : 0253-9721(2007)02-0067-05

聚羧酸盐在纯棉织物活性染料轧染工艺中的应用

管宇^{1,2}, 郑庆康², 罗丽容², 单巨川², 李远慧³

(1. 江苏工业学院, 江苏 常州 213164; 2. 四川大学 轻纺与食品学院, 四川 成都 610065;

3. 成都纺织高等专科学校, 四川 成都 610023)

摘要 为了降低无机盐在活性染料染色过程中对环境的影响, 将聚丙烯酸盐和聚马来酸盐代替 Na_2SO_4 作促染剂, 用于纯棉织物活性染料轧染。通过测试比较染色织物的表观色深(K/S 值)、各项牢度和强力指标, 探讨了聚羧酸盐作为代盐剂在纯棉织物活性染料轧染工艺中应用的可行性, 并就聚羧酸盐在轧染工艺中的促染机制进行了初步探讨。结果表明, 当聚羧酸盐用量为 50 g/L 时, 纯棉染色织物的 K/S 值、各项牢度指标和织物强力均与 Na_2SO_4 作促染剂时相当, 基本能够满足染色要求。

关键词 聚羧酸盐; 活性染料; 棉织物; 轧染

中图分类号: TS193.632 文献标识码: A

Reactive pad dyeing of pure cotton fabric with polycarboxylates as promoter

GUAN Yu^{1,2}, ZHENG Qingkang², LUO Lirong², SHAN Juchuan², LI Yuanhui³

(1. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213164, China;

2. College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China;

3. Chengdu Textile College, Chengdu, Sichuan 610023, China)

Abstract The paper was aimed at investigating the possibility of using polyacrylate and polymaleate in the pad dyeing of cotton fabrics with reactive dyes in place of Na_2SO_4 as dyeing promoter. For this purpose, K/S values, color fastness and strength of the dyed cotton samples were measured and contrasted. The feasibility and dyeing promotion mechanism of polycarboxylates in the pad dyeing were also discussed. The results showed that when dosage of polycarboxylate is 50 g/L, the K/S value, fastness properties and strength of the dyed fabric are comparable to those with Na_2SO_4 as dyeing promoter.

Key words polycarboxylate; reactive dye; cotton fabric; pad dyeing

为使传统的染整行业实现清洁化生产, 减少环境污染, 近年来, 对降低活性染料染色用盐量的研究取得了很大的进展。从织物表面改性的角度出发, 可用阳离子表面活性剂先对棉织物进行表面改性^[1-4], 再用一般活性染料进行染色, 但易造成染色不匀, 且难以弥补; 从改进染料结构的角度出发, 可用含氟双活性基或阳离子型活性染料进行低盐低碱染色^[5-7], 但是染料成本较高。此外, 还有人提出用 EDTA 四钠盐或柠檬酸钠作促染剂进行染色^[8-9], 虽然染色效果较好, 但是原料成本较高, 且前者染色工艺难于控制。聚羧酸盐具有毒副作用小, 原料充足、价廉, 有一定生物降解性能等优点, 现已用于无醛抗

皱整理以及染色、印花后的无泡皂洗。文献[10]将聚羧酸盐用于活性染料浸染工艺, 但得色较浅。为了进一步提高聚羧酸盐的应用效果, 本文将聚丙烯酸钠(PA)和聚马来酸钠(PM)用于纯棉织物活性染料的轧染工艺, 以期得到更好的染色效果, 扩大其工艺应用范围。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

织物: 纯棉布 19.7 tex × 19.7 tex, 268 根/10 cm × 268 根/10 cm, 经退浆、煮练、漂白、丝光(成都市武侯

织染厂)。

药品:氢氧化钠、氯化钠、碳酸钠(均为分析纯)、活性嫩黄 K-4G、活性艳红 K-2G、活性艳蓝 K-3R(江苏泰兴染化厂)、去离子水、聚丙烯酸钠(自制,含固率 70.3%)、聚马来酸钠(自制,含固率 47.9%)、定性滤纸(中速)。

仪器:恒温水浴锅、SCT 电子测色配色仪(Spectra Flash SF450, Data Color 公司)、乌氏黏度计、织物强力仪、摩擦牢度仪。

1.2 测试方法

K/S 值用 SCT 电子测色配色仪,在 D_{65} 光源条件下进行测定;PA 溶液黏度采用乌氏黏度计进行测定^[11];染料的渗透性能采用渗圈法测定 0.25 mL(5 滴)染液的扩散速率和渗圈大小^[12];染色织物摩擦色牢度和耐洗色牢度分别参见 GB/T 3920—1997 和 GB/T 3951.2—1997 进行测试,等级评定采用沾色用灰色样卡(GB 251—1995)和变色用灰色样卡(GB

250—1995)。

1.3 染色工艺

染液配方:活性染料质量浓度为 20 g/L;聚羧酸盐质量浓度分别为 30、40、50、60、70 g/L;碱剂质量浓度为 25 g/L。

一浴法工艺流程:二浸二轧(轧余率 80%)→热风预烘(80℃)→焙烘(160℃)→冷水洗→皂煮(无泡皂洗剂 3 g/L,浴比 1:25,100℃,10 min)→热水洗→冷水洗。

2 结果与讨论

2.1 聚羧酸盐用量对织物 K/S 值的影响

采用 1.3 的染色工艺,通过改变促染剂 PA 和 PM 的用量,对棉织物进行染色,并测定染色布样的 K/S 值,与用 Na_2SO_4 (48.5 g/L) 作促染剂染后的布样作对比,结果见图 1。

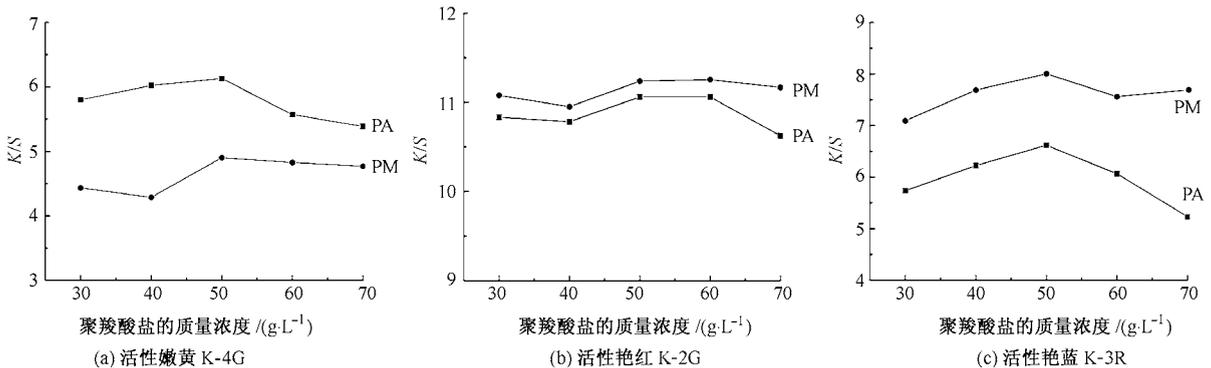


图 1 聚羧酸盐用量对织物 K/S 值的影响

Fig.1 Effect of concentration of polyelectrolyte on the K/S value of the dyed sample with Reactive Yellow K-4G (a), Reactive Red K-2G (b) and Reactive Blue K-3R (c)

从图 1 中可以得到,随着聚羧酸盐用量的增加,染色织物的 K/S 值呈先上升后下降的趋势,PA 和 PM 均在 50 g/L 处出现 K/S 的最大值,此时,钠离子理论浓度分别为 0.531 9 mol/L 和 0.625 0 mol/L。同时,用传统工艺以 Na_2SO_4 (48.5 g/L, $[\text{Na}^+] = 0.683 1 \text{ mol/L}$) 作促染剂染色的黄、红和蓝色织物的 K/S 值分别为 3.912、10.519 和 5.033。经比较发现,用聚羧酸盐作促染剂染色布样的 K/S 值均高于以 Na_2SO_4 作促染剂的染色布样,结果表明,在聚羧酸盐作促染剂时除了 Na^+ 对织物表面负电荷的屏蔽作用外,可能还存在着其他影响因素。

表 1 为不同质量浓度 PA 溶液的黏度数据。可以看出,随 PA 质量浓度的增加,其黏度呈直线关系上升,染液的流动性下降。

表 1 不同质量浓度 PA 溶液的黏度

Tab.1 Viscosity of different concentration of PA

PA 溶液质量 浓度/(g·L ⁻¹)	流过时间/s			
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均值
纯水	112.0	111.9	112.2	112.0
30	220.0	218.6	219.2	219.3
40	235.8	235.4	234.6	235.3
50	262.2	263.8	263.4	263.1
60	280.4	280.2	280.8	280.5
70	307.1	306.6	307.3	307.0

对于浸染工艺来说,黏度的升高不利于染料在染液中的扩散,可能会降低染色速率;但是,对于轧染工艺来说,黏度的升高有利于染液在织物表面的黏着,在浸轧染液过程中,可以使染液更多的附着在织物表面上与纤维的羟基反应。不过,如果聚羧酸

盐浓度过高,染料在染液中的相对浓度下降,在相同轧余率的情况下,经过浸轧留在织物表面的染料量减少,因此,图 1 中的 K/S 值呈现先升后降的趋势。此外,高黏度的 PA 溶液又起到抗泳移剂的作用,使染色更加均匀。

表 2 为采用渗圈法测定染料在滤纸上的扩散情况,以此模拟染料在织物上的扩散。数据表明在染液中加入盐后,其渗圈变小,长短径之比升高,这说明由于盐的加入使染料在基质上的扩散能力下降,

且各方向的扩散均一性也降低。比较含 3 种促染剂的染液其渗圈形状非常接近,但是扩散时间却相差很大。一方面,含高黏度 PA 的染液中染料在织物上的扩散速率降低,不利于染料在织物中的扩散。另一方面,由于 PA 溶液黏度的提高,在浸轧染液的过程中,使织物表面带上更多染料,提高纤维表面与内部的染料浓度差,有利于染料向纤维内部扩散。介于 PA 溶液黏度的正反 2 个方面的作用,PA 用量有一最佳值。

表 2 聚羧酸盐对活性染料扩散性能的影响

Tab. 2 Effect of polyelectrolyte on the diffusion of reactive dyes

染料名称	促染剂	渗圈长径 $2a/mm$	渗圈短径 $2b/mm$	长短径比	扩散时间/s
活性嫩黄 K-4G		44	33	1.33	201.57
	Na ₂ SO ₄	35	22	1.59	296.04
	PA	33	21	1.57	582.93
	PM	34	22	1.54	287.27
活性艳红 K-2G		57	49	1.16	208.15
	Na ₂ SO ₄	40	31	1.29	262.53
	PA	44	31	1.42	542.66
	PM	42	31	1.35	322.93
活性艳蓝 K-3R		46	38	1.21	194.37
	Na ₂ SO ₄	31	21	1.48	259.70
	PA	32	21	1.52	477.11
	PM	33	22	1.50	230.15

注:染色所用促染剂的用量均为 2.1 中选定的浓度。

将染液中纤维表面近似的看作一个半透膜,根据唐能膜平衡原理,(未加入盐剂)纤维半透膜渗透压表达式^[13]为

$$P = RT(-2x' + \sqrt{C_1^2 + 4x'^2})$$

式中: x' 为纤维膜外 Na⁺浓度; C_1 为纤维素与碱作用形成的 Cell-O⁻的浓度。当 C_1 越小, x' 越大时, P 就越小。若在碱性染液中加入无机盐时, C_1 不变, x' 迅速变大,其渗透压迅速下降,纤维溶胀降低,不利于染料向纤维内部扩散。当 Na⁺ 浓度相同时,由于聚羧酸盐是弱电解质,在溶液中电离出的 Na⁺ 较少,相对于无机盐溶液产生的渗透压就较大,纤维溶胀更显著,有利于染料的进入。在以 Na₂SO₄ 做促染剂的染液中,当纤维半透膜的渗透压相等时,Na₂SO₄ 电离出 SO₄²⁻ 与染料负离子相比,其体积更小,容易向纤维内部扩散。而在以聚羧酸盐作促染剂的染液中,聚羧酸根的面积很大,较染料负离子而言更难通过纤维半透膜向纤维内部移动,此时染料负离子向纤维内部扩散的趋势更大。此外,从膜内保持电中性的角度看,加入促染剂以后,有大量的 Na⁺ 进入半透膜,势必要有大量带负电荷的离子进

入纤维内部中和多余的正电荷。由于染料负离子较 SO₄²⁻ 离子大,比聚羧酸根负离子小,而相对小的离子就易于进入纤维半透膜;因此,在含聚羧酸盐染液中的染料离子就比在无机盐染液中更容易进入纤维半透膜。但是,如果聚羧酸盐浓度过大,升高的黏度阻碍了这种染料离子的迁移,染色效果会降低;因此,聚羧酸盐作促染剂用量存在一个最佳值。

2.2 聚羧酸盐对染色织物色牢度的影响

表 3 为采用聚羧酸盐作促染剂进行活性染料轧染后织物色牢度的变化。可以看出,用这 2 种聚羧酸盐染色,除了织物湿摩擦牢度略有下降以外,其余各项牢度均较好,能达到 Na₂SO₄ 作促染剂染色的色牢度要求。湿摩擦牢度下降可能是聚羧酸盐在织物表面有残留,湿摩擦时起到皂洗涤剂的作用,但具体原因有待进一步确定。

2.3 聚羧酸盐对染色织物强力的影响

表 4 为用聚羧酸盐作促染剂进行活性染料轧染后织物力学性能的变化。表中数据表明,轧染后织物的各项强力均有少许下降,但用聚羧酸盐作促染剂的染色织物强力下降的更多。这可能是在高

表 3 聚羧酸盐对活性染料色牢度的影响

Tab.3 Effect of the different electrolyte on the dyeing fastness of the dyed sample

染料名称	电解质	皂洗牢度/级		摩擦牢度/级			
		变色	沾色	经向		纬向	
				干摩	湿摩	干摩	湿摩
活性嫩黄 K-4G	Na ₂ SO ₄	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5
	PA	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	4
	PM	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	3~4
活性艳红 K-2G	Na ₂ SO ₄	4~5	4~5	4~5	3~4	4	4
	PA	4~5	4~5	4~5	4	4~5	4
	PM	4~5	4	4~5	3~4	4~5	3~4
活性艳蓝 K-3R	Na ₂ SO ₄	4	4~5	4~5	4	4~5	4
	PA	4~5	4~5	4	4	4	3~4
	PM	4~5	4~5	4~5	4	4~5	4

注:染色所用促染剂的用量均为 2.1 中选定的浓度。

表 4 聚羧酸盐对染色织物力学性能的影响

Tab.4 Effect of the different electrolyte on the mechanical properties of the dyed sample

染料名称	电解质	断裂强力/N		断裂伸长率/%		强力损失率/%	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
活性嫩黄 K-4G	Na ₂ SO ₄	426	301	10.6	30.1	1.16	4.75
	PA	419	355	8.9	26.3	2.78	-12.34
	PM	374	316	9.6	24.5	13.23	0.00
活性艳红 K-2G	Na ₂ SO ₄	411	313	11.0	28.8	4.64	0.95
	PA	408	350	8.8	24.3	5.34	-10.76
	PM	378	311	10.0	25.6	12.30	1.58
活性艳蓝 K-3R	Na ₂ SO ₄	422	304	9.9	28.1	2.09	3.80
	PA	389	327	9.1	27.7	9.74	-3.48
	PM	358	303	8.3	29.1	16.94	4.11

注:染色所用促染剂的用量均为 2.1 中选定的浓度。未染色织物的经、纬向断裂强力分别为 431、316 N,经纬向断裂伸长率分别为 9.9%、27.60%。

温焙烘过程中,聚羧酸盐上的羧基与纤维表面的羟基发生交联,致使强力损失。这一反应需要经过形成酸酐的中间过程,而聚马来酸钠更容易形成,因此其交联程度更高,强力下降就更大^[14],不过强力损失率都在 17%以内,不影响正常服用,但 PA 作促染剂时染色织物的纬向强力还有所增加,其具体原因还有待进一步研究。

3 结 论

用聚羧酸盐代替 Na₂SO₄ 作活性染料轧染的促染剂,其染色效果和织物强力均能达到用 Na₂SO₄ 作促染剂的水平,而且染色效果受其浓度变化的影响不大,保证了产品质量的稳定性。这种即得的染色效果和聚羧酸盐的黏度以及纤维表面渗透压的变化有直接关系。充分考虑染色效果和生产成本等因素后,确定聚丙烯酸钠与聚马来酸钠较为理想的质量浓度均为 50 g/L。

FZXB

参考文献:

- [1] Burkinshaw S M, Mignanelli M, Froehling PE, et al. The use of dendrimers to modify the dyeing behavior of reactive dyes on cotton [J]. *Dyes and Pigments*, 2000, 47: 259 - 267.
- [2] Hauser Peter J, Tabba Adam H. Dyeing cationic cotton with fiber reactive dyes: effect of reactive chemistries [J]. *AATCC Review*, 2002, 2 (5): 36 ~ 39.
- [3] 张永金,张波兰. 棉纤维活性染料无盐染色理论研究进展[J]. *印染*, 2001, 27(8): 47 - 49.
- [4] 孙燕,谢孔良. 多活性基阳离子交联剂改性棉的无盐染色[J]. *印染*, 2006, 32(8): 1 - 3.
- [5] 宋心远,沈煜如. 活性染料及其染色的近年进展(四)[J]. *印染*, 2002, 28(5): 43 - 46.
- [6] Kawee Srikulkit, Pornchai Santifuengkul. Salt-free dyeing of cotton cellulose with a model cationic reactive dye [J]. *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 2000, 116: 398.
- [7] David Hinks, Burkinshaw S M, Lewis David M, et al.

(下转第 75 页)