

文章编号 : 0253-9721(2006)02-0009-04

纤维素纤维网状交联改性及其染色性能

孙燕¹, 侯爱芹², 谢孔良¹

(1. 东华大学 现代纺织研究院, 上海 200051; 2. 东华大学 国家染整工程技术研究中心, 上海 200051)

摘要 通过使用以环氧基为反应性基团的多活性基阳离子化合物为交联剂, 研究了纤维素纤维网状交联改性及其染色性能。结果表明, 通过采用多活性基阳离子化合物对纤维素纤维进行交联修饰, 用活性染料进行染色, 染色后的织物得色量高, 染色牢度好, 染料上染率、固色率均高于常规染色, 染料利用率得到较大提高。

关键词 季铵盐; 改性; 无盐染色; 合成

中图分类号: TS193.8 文献标识码: A

Cross-linking modification of cellulose fibers and its dyeing property

SUN Yan¹, HOU Ai-qin², XIE Kong-liang¹

(1. Modern Textile Institute, Donghua University, Shanghai 200051, China; 2. National Engineering Research Center for Dyeing and Finishing of Textile, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract Modification of cellulose fibers were undertaken with cationic compounds containing epoxy based multi-reactive groups as the cross-linking agent, and the dyeing properties of the modified fibers were investigated. The results show that the modified fibers can be dyed with reactive dyes with zero salt. The dyed fibers have better color yield and fastness, higher dye uptake and fixation rate than the unmodified fibers. Thus, the efficiency of the dye is improved significantly.

Key words quaternary ammonium salt; modification; zero salt dyeing; synthesis

活性染料以色泽鲜艳、色谱齐全、应用简便、成本低廉、牢度优良而著称。在传统的染色工艺中, 活性染料染棉时必须加入大量的盐(氯化钠或硫酸钠), 通过电解质的作用来降低纤维表面的 Zeta 电位, 从而降低染料与纤维间的静电斥力, 提高染料的上染率。但是, 电解质促染带来的负面影响是不容忽视的, 使用大量的盐, 将会造成高含盐量的印染废水排放, 破坏了生态环境; 另外盐分的高渗透性将导致江湖及印染厂周围的土质盐碱化, 降低了农作物的产量。因此, 如何提高活性染料的利用率和降低染色时的盐用量一直是人们关心的问题^[1,2]。

棉纤维阳离子化是有效地解决活性染料染色问题的途径之一, 通过化学结合或物理吸附使阳离子化合物固着在纤维上, 提高染料的竭染率和固色率, 染色过程可以减少无机盐的用量^[3,4]。早期研究普遍使用的是环氧丙基季铵盐, 但是这类阳离子化合

物存在分子量小、直接性差、处理周期长、用量大等缺点。目前, 阳离子化合物与棉纤维的结合方式主要以反应型为主, 分子结构也由早期开发的小分子试剂逐步向大分子和聚合物方向发展^[5,6]。

本文研究了由三嗪为母体结构的带有 3 个季铵盐正离子的阳离子性交联剂, 并用其对棉织物进行网状交联改性, 接枝处理后, 使棉纤维改性成为带有阳离子基团的新型纤维素纤维, 提高了活性染料的上染率和固色率。

1 实验部分

1.1 材料

试样: 14.6 tex × 14.6 tex, 133 根/10 cm × 100 根/10 cm 的全棉漂白府绸布(石家庄第二棉纺织厂)。

药品: 三聚氰氨、N,N-二甲基丙二胺。

收稿日期: 2005-06-27 修回日期: 2005-09-06

作者简介: 孙燕(1981-), 女, 硕士生。主要研究方向为纺织化学品的结构与性能。

染料:雅格素红 BF-3B、雅格素黄 BF-RR、雅格素藏青 BF-RRN(上海雅运染料实业有限公司)。

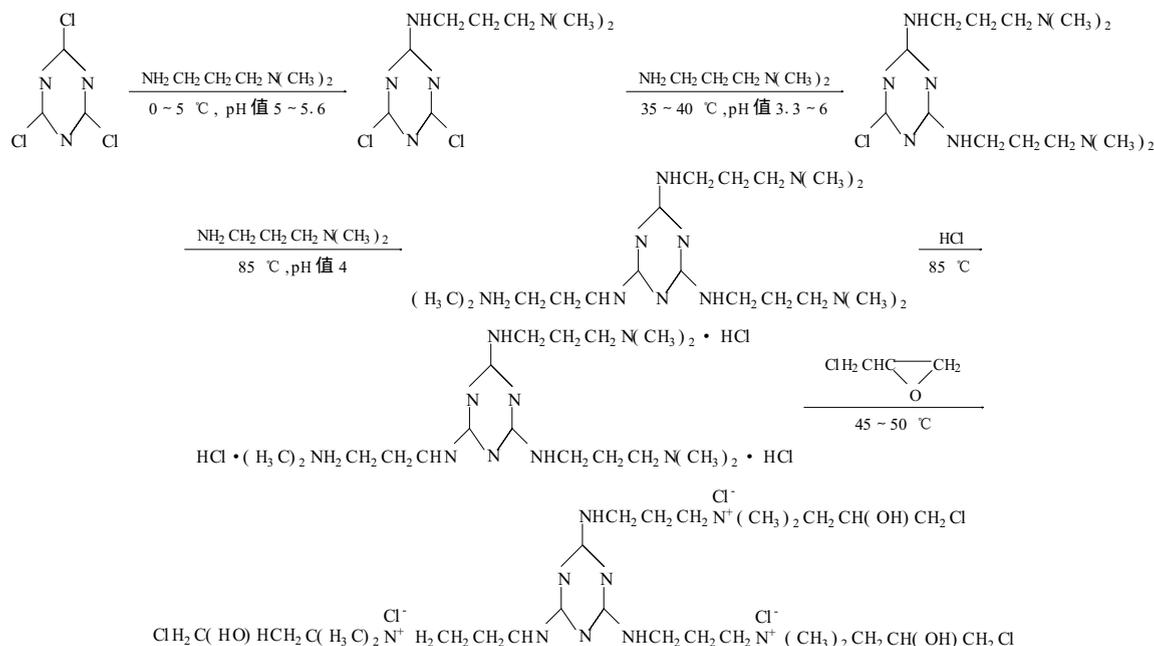
仪器:PCL-1000A 振荡染色机(中山市永鸣机械厂), Color Eye 7000A 电脑测色配色仪(American Gretag Macbeth Ltd.), 721 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), YB571-II 型预置式摩擦色牢度仪

(温州市大荣纺织仪器有限公司), NICOLET 20 DXB FTIR 光谱仪。

1.2 多活性基阳离子交联剂的合成

1.2.1 合成机理

合成机理如下:



1.2.2 合成方法

在装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中加入三聚氰氨的水溶液,在 $0 \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌加入 N,N -二甲基丙二胺的盐酸盐溶液(pH 值为 5.5),用 Na_2CO_3 调节控制 pH 值为 5.5~6,搅拌 2 h 直到反应溶液的 pH 值保持 5.5~6 不变为止。升温至 $35 \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌状态下加入 N,N -二甲基丙二胺的盐酸盐溶液(pH 值为 5.5),用 Na_2CO_3 调节控制 pH 值为 5.5~6,搅拌 1.5 h 直到反应结束。继续升温至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌状态下加入 N,N -二甲基丙二胺的盐酸盐溶液(pH 值为 5.5),用 HAc 调节控制 pH 值为 4.0,反应 2 h 后滴加 35% 的盐酸溶液,在此温度下反应 2 h,降温至 $45 \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,缓缓滴加浓度为 98% 的环氧氯丙烷,加完后保温反应 4 h,即得到多活性基阳离子交联剂。反应过程采用纸色谱控制终点,展开剂丁醇与水的体积比为 4:1,以高锰酸钾显色。产物经 DMF 重结晶,进行红外光谱分析,红外光谱的特征峰为 $3\ 372\ \text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{N-H}}$), $2\ 976\ \text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{-CH}_2-}$), $2\ 732\ \text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{-C-CH}_2-}$), $1\ 716\ (\nu_{\text{-C=N-}})$, $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{-N-H}} + \nu_{\text{-C=N}}$), $1\ 361\ \text{cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{S-C-H}}$)。

1.3 多活性基阳离子交联剂改性处理工艺

织物在室温条件下浸轧处理液(不同量的阳离子化试剂(1%~15%) and 一定量 30% NaOH 溶液的混合液),轧余率 100%,室温堆置 0.5~12 h,处理后的织物经水洗至布面的 pH 值为 7。

1.4 染色

1.4.1 染色处方

雅格素红 BF-3B、雅格素黄 BF-RR、雅格素藏青 BF-RRN 用量为 2% (o. w. f), Na_2SO_4 50 g/L, Na_2CO_3 10 g/L,浴比 1:15。

1.4.2 染色方法

未处理织物常规加盐染色:织物室温入染,分 2 次加元明粉,保温 10 min;再以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入 Na_2CO_3 ,保温 50 min,染色结束后用冷水冲洗至残液无色为止,在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下皂煮(标准皂片 2 g/L) 15 min,水洗,烘干。

未处理织物常规不加盐染色:染色方法同上,但不加元明粉促染。网状交联改性后织物染色:染色

方法同上,但不加元明粉促染。染料上染率和固色率按下式计算:

$$E = (1 - A_1 / A_0) \times 100 \%$$

$$F = (1 - A_1 / A_0 - A_2 / A_0) \times 100 \%$$

式中, E 为上染率, F 为固色率, A_0 、 A_1 、 A_2 分别是 λ_{\max} 下染色前后和皂洗后的染液吸光度。

1.5 测试

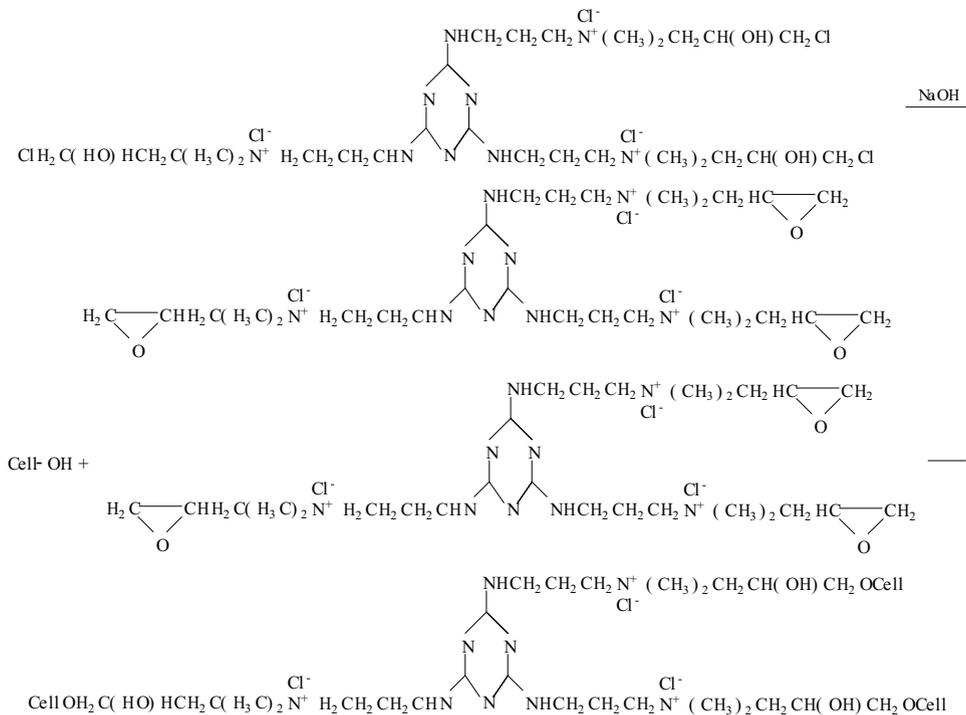
染色织物的 K/S 值测试采用 Color Eye 7000 A 电脑测色配色仪。染色织物的色牢度测试按照 GB 3920—1997 纺织品耐摩擦色牢度试验方法和

GB/T 3921.3—1997 纺织品耐洗色牢度试验 3 方法进行。

2 结果与讨论

2.1 纤维素纤维网状交联改性原理

多环氧基三嗪衍生物具有 3 个相同可进行交联反应的活性基,在碱性条件下,形成可常温反应的环氧化合物,与纤维素纤维进行交联反应,从而形成网状交联的带有多个阳离子基团的改性纤维素纤维。反应方程式如下:



2.2 交联时间对接枝效果的影响

在阳离子交联剂用量为 10% 的情况下,改变常温处理的堆置时间,选择活性雅格素红 BF-3B 对改性后的棉纤维进行染色,比较不同改性条件下棉纤维的上染率和固色率以确定阳离子交联剂改性的最佳处理时间。处理时间对上染率和固色率的影响见表 1。

由表 1 可以看出,随着处理时间的延长,上染率和固色率逐渐提高。在刚开始 1 h 内由于环氧化反应的影响,棉纤维表面阳离子化程度不充分,上染率和固色率相对较小;堆置 3 h 以后,纤维阳离子化反应已达到一定程度,上染率和固色率都已达很高,继续延长对时间对上染率和固色率没有很大的影响,说

明阳离子交联剂与棉纤维已充分反应。综合考虑选择处理时间为 3~5 h 为宜。

表 1 处理时间对上染率及固色率的影响

处理时间/ h	上染率/ %	固色率/ %	处理时间/ h	上染率/ %	固色率/ %
0.5	75.51	65.75	4	91.60	84.00
1	88.27	81.12	5	91.84	83.67
2	91.33	84.70	8	91.00	82.00
3	91.84	85.20	12	89.00	80.00

注:染料用量为 2% (o.w.f)。

2.3 交联剂用量对接枝改性效果的影响

多活性基阳离子交联剂改性棉的处理时间为 5 h,改变多活性基阳离子交联剂的用量,比较改性后染色时染料的上染率和固色率,结果见表 2。

表 2 多活性基阳离子交联剂用量的影响 %

用量	上染率	固色率	用量	上染率	固色率
1	70.41	57.14	4	90.00	80.87
2	80.61	70.00	10	91.84	83.67

由表 2 看出,同样的处理时间,上染率和固色率随着阳离子交联剂用量的增加而提高,但当阳离子用量为 10% 时,上染率和固色率已达到较好效果。综合考虑各种因素,多活性基阳离子交联剂用量选择 10% 为宜。

表 3 改性前后织物对不同活性染料的染色性能 %

项目	雅格素红 BF-3B			雅格素黄 BF-RR			雅格素藏青 BF-RRN		
	常规不加盐	常规加盐	改性后	常规不加盐	常规加盐	改性后	常规不加盐	常规加盐	改性后
上染率	53.57	85.2	91.84	52.27	87.5	94.32	57.14	87.86	93.21
固色率	37.76	70.4	83.67	40.53	74.24	85.6	43.93	77.86	85.36

从表 3 看出,改性后的织物用不同颜色的活性染料染色,其上染率和固色率均比不改性的纤维素高得多。这说明改性后纤维素纤维上的阳离子对活性染料的染色起到了促染作用,纤维上所带有的正电荷有利于染料和纤维的结合,大大提高了染料的上染率和固色率。

2.5 改性前后染色织物的 K/S 值和色牢度

为了研究改性后织物染色性能,将改性后的织物进行染色,与未改性织物加盐常规染色进行对比,染色织物的 K/S 值、摩擦牢度、水洗牢度见表 4。从表 4 看出,改性后样品的湿摩擦牢度比未改性的好。这是因为染料磺酸基与季铵盐氮原子间的静电和纤维染料间的共价键的共同作用,更为有效地封闭了染料阴离子基团,强化了染料和纤维结合的稳定性。改性后的织物染色牢度明显提高,纤维改性后表面色深度也明显提高。

表 4 改性前后染色织物的 K/S 值和色牢度

整理	染料	K/S 值	摩擦牢度/级		水洗牢度/级	
			干	湿	棉沾	毛沾
改性后	雅格素红 BF-3B	13.59	4~5	4	4	4
	雅格素黄 BF-RR	13.58	4~5	4	4	4
	雅格素藏青 BF-RRN	17.02	4~5	4	4	4
未改性	雅格素红 BF-3B	10.29	4~5	3~4	3	3
	雅格素黄 BF-RR	11.90	4~5	3~4	3	3
	雅格素藏青 BF-RRN	16.21	4~5	3~4	3	3~4

注:染料用量为 2%(o.w.f)。

2.4 改性前后织物的染色性能

在多活性基阳离子交联剂用量为 10%,反应交联时间为 5 h 的条件下,选择 3 种不同颜色的活性染料(雅格素红 BF-3B、雅格素黄 BF-RR、雅格素藏青 BF-RRN)对织物进行染色,并与不改性的织物在不加盐染色、常规元明粉存在下染色进行比较,染色结果见表 3。

3 结 论

1) 多活性基阳离子交联剂以三嗪为母体,整个分子结构比较大,直接性好,对纤维的亲合力高,反应时间短。棉纤维处理工艺:常温浸轧 10% 交联剂和 30% 的 NaOH 溶液,堆置时间 3~5 h。

2) 用多活性基阳离子交联剂处理棉织物,可用活性染料进行无盐染色。 K/S 值、湿摩擦牢度有明显的提高。采用多活性基阳离子交联剂改性纤维素纤维提高了染料的利用率,解决了盐污染的问题。

FZXB

参考文献:

- [1] 武素丽,张淑芬,杨锦宗.棉纤维改性与无盐染色[J].印染,1999,25(3):40-43.
- [2] Lim Sang-Hoon, Samuel M Hudson. Application of a fibre-reactive chitosan derivative to cotton fabric as a zero salt dyeing auxiliary[J]. Coloration Technology, 2004,120:108-113.
- [3] Chaiyapat Pisuntornsug, Namtaya Yanumet, Edgar A O' Rear. Surface modification to improve dyeing of cotton fabric with a cationic dye[J]. Coloration Technology, 2002, 118:64-68.
- [4] 王建晨,王翔,马琳.纤维素纤维的阳离子化改性及其染色性能的研究[J].天津纺织工学院学报,1994,13(1):6-12.
- [5] Wang Huitu, Lewis D M. Chemical modification of cotton to improve fibre dyeability[J]. Coloration Technology, 2002, 118:159-168.
- [6] 马威,张淑芬,杨锦宗.棉纤维阳离子化与活性染料无盐染色[J].染料与染色,2004,41(6):340-345.