

文章编号 :0253-9721(2006)04-0039-05

环氧交联剂 EH 对苏木植物染料的固色作用

周家伟¹,程万里²

(1. 苏州经贸职业技术学院,江苏 苏州 215008;2. 苏州大学 材料工程学院,江苏 苏州 215021)

摘要 通过 K/S 值、红外光谱、X 射线衍射、DSC-TGA 及酸溶解率等测试,并用苏木精作为苏木色素的模拟物进行反应动力学实验,分析环氧交联剂 EH 对苏木染料直接染棉织物时的交联固色作用。结果表明,在实验条件下,氧化苏木精与环氧交联剂的反应为假一级反应。环氧交联剂在碱性条件下同时与氧化苏木精分子中的酚羟基和纤维素分子中的羟基发生了醚化交联反应,与纤维素分子的交联反应主要发生在棉纤维的无定形区。

关键词 环氧交联剂;苏木;植物染料;固色

中图分类号:TS193.62 文献标识码:A

Epoxy crosslinking agent EH aided fixation of brazil wood vegetable dye

ZHOU Jia-wei¹, CHENG Wan-li²

(1. Suzhou Institute of Trade & Commerce, Suzhou, Jiangsu 215008, China;

2. College of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract The effect of epoxy crosslinking agent EH on the color fixation of cotton directly dyed with natural brazilwood dye was analyzed by K/S value, FT-IR, X-ray, DSC-TGA and acid-dissolving rate testing, and reaction kinetics experiment was performed using hematein as a substitution for brazilwood dye. The results showed that under experiment conditions the reaction between hematein and epoxy crosslinking agent follows pseudo-first-order kinetics, and under alkaline condition epoxy crosslinking agent reacts simultaneously with both the hydroxy groups of hematein and cellulose. The cross linking reaction with cellulose mostly occurs in the amorphous region.

Key words epoxy crosslinking agent; brazilwood; vegetable dye; fixation

苏木是一种常用的木质植物染料,其主要色素成分是苏木素和苏木精氧化生成的苏木红素和氧化苏木精^[1],因含有多个酚羟基,可溶于水,直接性较低,而且在不同的 pH 值条件下有变色行为,湿牢度和耐酸碱牢度较差,一般用媒染处理提高染色牢度^[2-5]。经实验,苏木直接染色的棉织物采用环氧交联剂 EH 固色后,表面色深、耐洗牢度、摩擦牢度和耐碱牢度可明显提高^[6]。

本文主要从交联反应的机理方面分析环氧交联剂对苏木染料直接染棉织物时的交联固色作用,为苏木及其它植物染料的应用提供一条可供借鉴的途径。

1 实验部分

1.1 材料

漂白纯棉布(121.8 g/m²),苏木(市售药材,产地云南),苏木精(Hematoxylin,进口分装),交联剂 EH(市售工业品,含固率 33%),NaOH、Na₂CO₃、盐酸、冰醋酸(均为分析纯)等。

1.2 仪器

Avatar 360 型红外光谱仪,DT MAX-3C 型 X 射线衍射仪,2960 SDT V3.0F 型热分析仪,Ultrascan XE

收稿日期:2005-06-01 修回日期:2005-08-30

作者简介:周家伟(1958-),男,汉族,副教授,硕士。主要从事纺织染整工艺和染料助剂应用研究。

型测色仪,723PC 型可见分光光度计,PHS-3 型酸度计,YG(B)026D-250 型织物强力机,LFY-210B 型织物折痕回复性测定仪。

1.3 实验方法

1.3.1 染色

取苏木80 g/L,用 NaOH 20 g/L水溶液于80 ℃萃取30 min,冷却后中和至 pH 值为4,制成苏木染液。织物用苏木染液直接染色,浴比1:30,95 ℃染30 min,70~80 ℃续染30 min。

1.3.2 固色

浸渍法:20 g/L交联剂 EH 和5 g/L纯碱,70 ℃处理30 min。

焙烘法和汽蒸法:用含80 g/L交联剂和3 g/L纯碱的固色液二浸二轧,轧余率80%,50 ℃预烘3 min,130 ℃焙烘2 min 或110 ℃汽蒸20 min。

1.3.3 可见吸收光谱测定

由于苏木植物染料的化学组成比较复杂,与交联剂反应过程的结构变化难以表征,所以采用苏木的主要成分苏木精作为苏木染料的模拟物用于对苏木染料与环氧交联剂反应机理的研究。取1 g/L苏木精,溶于20 g/L NaOH 的水溶液,70 ℃保温30 min,使其自然氧化,然后加入20 g/L交联剂 EH 开始反应,每间隔5 min吸取1 mL试样移入50 mL冷NH₄Ac 缓冲溶液,终止反应并处于相同的中性 pH 值,测定不同反应时间试样的吸收光谱,并用空白试样校正。

1.3.4 氧化苏木精与交联剂反应产物制备

取50 g/L苏木精溶于25 g/L的 NaOH 溶液,80 ℃保温30 min,冷却后中和至 pH 值为4,析出沉淀,过滤,50 ℃烘干,研磨,得氧化苏木精样品。另取1 g/L苏木精溶于10 g/L的 NaOH 溶液,80 ℃保温60 min,加20 mL/L环氧交联剂 EH 反应60 min,冷却静置48 h后过滤,50 ℃烘干,研磨,得氧化苏木精与交联剂反应产物样品。

1.3.5 织物的酸溶解率测定

试样用2 mol/L的 H₂SO₄ 溶液80 ℃处理60 min,根据处理前后织物的失重计算酸溶解率,

$$\text{酸溶解率} = \frac{\text{酸溶前质量} - \text{酸溶后质量}}{\text{酸溶前质量}} \times 100\%$$

1.3.6 织物性能测试

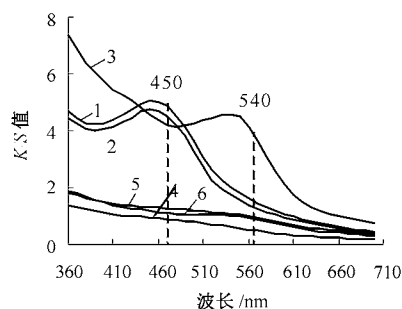
耐酸耐碱色牢度测试:按 GB/T 5715—97 耐酸斑实验和 GB/T 5716—97 耐碱斑实验,用玻璃棒分别沾取30%醋酸溶液和10%纯碱溶液,在织物上磨

出直径2~3 cm的圆斑,晾干后测定 K/S 值与原样比较。断裂强力按 GB/T 3923.1—1997 测试,折皱回复角按 GB/T 3819—1997(水平法)测试。

2 结果与讨论

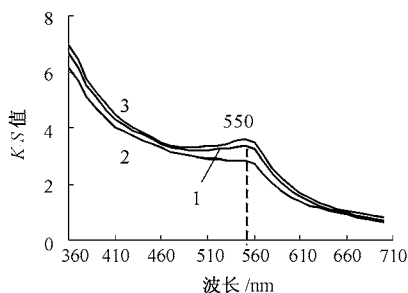
2.1 交联剂对苏木染色织物的固色作用

图1为未经交联固色的苏木染色织物 K/S 值曲线。从图1看出,皂煮前(pH 值为4染色)的原样和酸斑的 K/S 值曲线基本一致,吸收峰位于450 nm 处。遇碱后因酚羟基电离引起显著的深色效应,耐碱性很差,吸收峰移至540 nm。而且未固色织物耐洗牢度很差,皂煮后苏木染料几乎全部脱落, K/S 值大幅下降。图2为交联固色皂煮后织物的 K/S 值曲线,固色后能保持较高的表观色深,而且在酸性和碱性条件下变化很小,说明织物耐酸碱变色能力明显提高。由图2可见,经固色处理后的 K/S 值曲线在550 nm 处出现一个稳定的吸收峰,这应是苏木染料与交联剂反应产物的特征吸收峰。因苏木染料的来源不同,配制染液时的氧化程度不同对色深影响较大,在实际应用时,应通过调节染液浓度和严格控制工艺条件来提高染色重现性。



注:曲线1~3依次为皂煮前的原样、酸斑、碱斑;
曲线4~6依次为皂煮后的原样、酸斑、碱斑

图1 未经交联固色的苏木染色织物 K/S 值曲线



注:1—固色后原样;2—酸斑;3—碱斑

图2 浸渍交联固色皂煮后织物的 K/S 值曲线

2.2 氧化苏木精与交联剂 EH 的交联反应

苏木精(Hematoxylin, C₁₆H₁₄O₆)是苏木色素的主要成分,本文用其作为苏木染料的模拟物进行交联固色反应研究。苏木精在碱性水溶液中易氧化成氧化苏木精(Hematein, C₁₆H₁₂O₆),其分子中存在一个贯穿整个分子的奇数交替共轭发色体系,结构随溶液酸碱性不同而发生变化(见图3)。结构 I 中酚羟基发生电离转变为具有分子内氢键缔合的结构 II,使星标氧原子上电子云密度增加,引起显著的深色效应。在中性条件下结构 I 和结构 II 处于平衡状态,经可见光谱测定,结构 I 的特征吸收峰位于 442 nm 处,结构 II 的特征吸收峰位于 553 nm 处。与交联剂反应后,由于结构 II 中的羟基负离子醚化为酯键(见图4),使星标位置氧原子电子云密度下降而发生浅色效应,吸收峰从 553 nm 处蓝移至 550 nm。

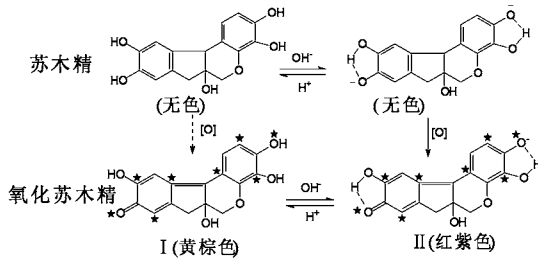


图3 苏木精和氧化苏木精的结构变化

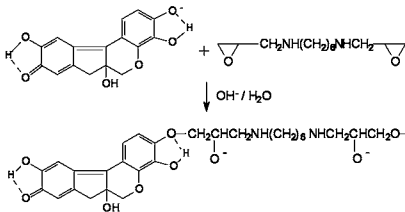
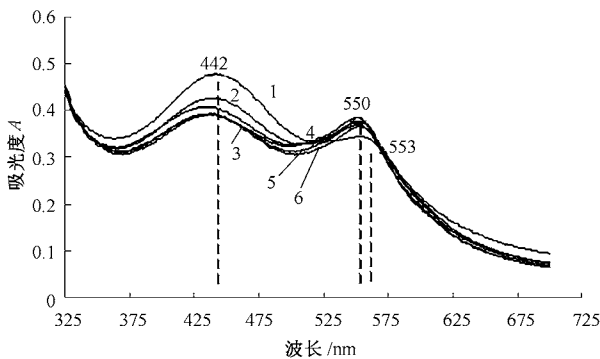


图4 氧化苏木精与环氧交联剂的交联反应

交联反应过程中吸收光谱变化如图5所示。随



注:温度 70 °C, 1~6 时间依次为 0 5 10 15 25 50 min

图5 环氧交联剂与氧化苏木精反应过程吸收光谱变化

着氧化苏木精浓度的下降,442 nm 处吸收峰逐渐下降,而在 550 nm 处出现交联反应产物的吸收峰不断上升,这一新吸收峰与经交联固色的苏木染色织物特征吸收峰(见图2)波长相同,表明交联剂与氧化苏木精发生了交联反应。

2.3 氧化苏木精与 EH 的反应动力学

氧化苏木精与环氧交联剂 EH 在碱性条件下的反应属于酚氧负离子对环氧基的亲核开环加成反应,在反应物苏木精与交联剂 EH 物质的量比为 1:11.8 时,由于交联剂大大过量,可以假设其浓度为常数,且经空白试样校正,消除苏木精深度氧化等平行副反应影响,所以可看成为假一级反应,反应速率可由下式表示, k_1 为速率常数。

$$r = - d[\text{Hematein}]/dt = k_1[\text{Hematein}] \quad (1)$$

设反应开始 ($t = 0$) 时氧化苏木精浓度为 $[\text{Hematein}]_0$, 当 $t = t$ 时氧化苏木精浓度为 $[\text{Hematein}]$ 。根据 2.2 中的分析,可认为在 442 nm 处的吸光度值 A 与反应物氧化苏木精的浓度有对应关系,测定不同浓度氧化苏木精溶液在 442 nm 处的吸光度,在实验浓度范围内符合 Lambert-beer 定律,可得到:

$$\ln([\text{Hematein}]_0/[\text{Hematein}]) = \ln(A_0/A) = k_1 t \quad (2)$$

式中, A_0 为反应开始 ($t = 0$) 时溶液吸光度; A 为某一时刻 ($t = t$) 时溶液吸光度。

反应过程中 442 nm 处吸光度与时间的关系见图6,相应的 $\ln(A_0/A)$ 与 t 的回归线见图7,可见 $\ln(A_0/A)$ 与 t 呈近似直线关系,证实此反应为假一级反应,速率常数 k_1 的平均值为 $1.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($2.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)。

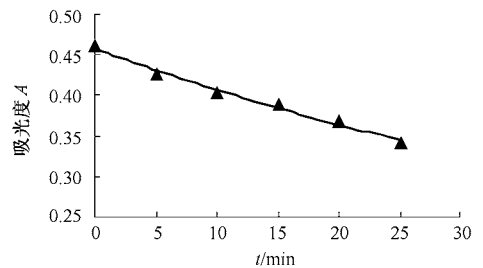


图6 442 nm 处吸光度与时间的关系

2.4 交联反应前后的红外光谱

将氧化苏木精与交联剂交联反应前后的红外光谱(见图8.9)进行对比分析可以发现,由于交联反

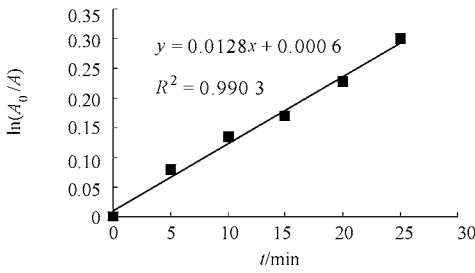


图 7 反应速率常数回归线

应使酚羟基醚化,造成以氢键缔合的酚羟基数减少,所以 $3\ 382.33 \sim 3\ 250.00\ \text{cm}^{-1}$ 处较宽而强的分子间氢键缔合酚羟基及叔醇羟基 O—H 伸缩振动吸收峰减弱变狭,且 $2\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 附近分子内氢键缔合引起的较宽的肩峰减弱。同时 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 附近的酚羟基 C—O 伸缩振动吸收峰和 $1\ 382.78\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 O—H 弯曲振动吸收峰减弱。由于交联反应形成醚键使 C—O—C 伸缩振动加强,所以在 $1\ 100 \sim 1\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现较宽较强的吸收峰^[7]。由此可以证实交联剂上的环氧基与氧化苏木精中的酚羟基发生了交联反应而互相结合。

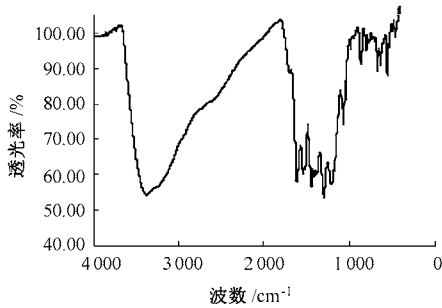


图 8 氧化苏木精 FT-IR 谱图

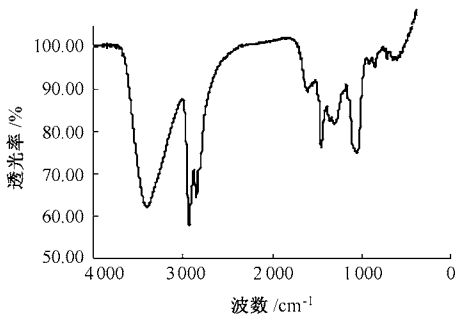


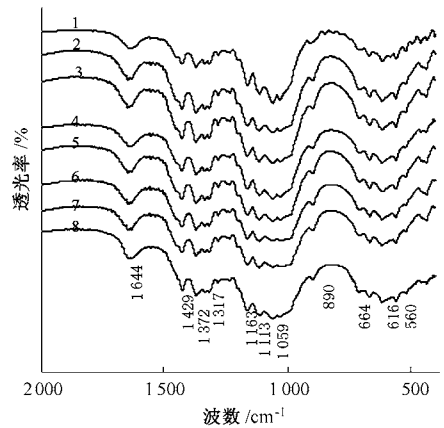
图 9 氧化苏木精与交联剂反应产物 FT-IR 谱图

2.5 环氧交联剂对棉纤维的交联作用

2.5.1 棉织物红外光谱分析

交联固色前后织物的 FT-IR 谱图见图 10。由图 10 可看出,浸轧交联剂预烘后(谱线 1)在 $848\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现环氧基三元环醚特征吸收峰,焙

烘或汽蒸后消失,说明环氧交联剂在纤维内部发生开环交联反应。交联固色后,由于部分纤维素羟基与交联剂反应转化为醚键,在 $1\ 113 \sim 1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 处纤维素羟基 C—O 伸缩振动吸收峰明显减弱(谱线 2~4)。而未经苏木染色,仅用交联剂处理的空白对照试样(谱线 5~7)在对应范围内的吸收峰减弱程度更明显,表明交联剂与苏木染料反应后,与棉纤维之间的交联程度有所下降,这说明交联剂 EH 同时与苏木和纤维素发生了交联反应,从而使苏木染料与纤维牢固结合。



1—浸轧预烘后;2—浸渍固色后;3—焙烘固色后;
4—汽蒸固色后;5—浸渍空白对照;6—焙烘空白对照;
7—汽蒸空白对照;8—未处理

图 10 交联固色前后织物的 FT-IR 谱图

2.5.2 棉织物的酸溶解率与其它指标

在固色过程中交联剂与纤维素纤维形成一定程度的交联后,阻止了纤维分子链的水解和滑移,使酸溶解率降低,而且引起应力集中使强力下降,测试值见表 1。由于纤维素羟基需要较高的反应温度,焙烘固色对纤维的交联作用更大,使折皱回复角明显增大,有一定的抗皱效果。

表 1 交联固色织物的酸溶解率、断裂强力和折皱回复角

试样	酸溶解率/%	断裂强力/N	折皱回复角/(°)
未固色织物	6.51	550	105
浸渍固色后织物	2.31	459	105
焙烘固色后织物	3.06	438	158
汽蒸固色后织物	3.41	408	105

2.5.3 棉织物 X 射线衍射分析

经交联处理后织物的 X 射线衍射曲线基本没有变化,经计算机分峰处理后结果见图 11。101 面的 2θ 角位于 $14.70^\circ \sim 15.19^\circ$,10 $\bar{1}$ 面的 2θ 角位于 $16.53^\circ \sim 17.03^\circ$,002 面的 2θ 角位于 $22.63^\circ \sim 23.13^\circ$,

吸收峰位置符合纤维素 I 的基本特征^[8],表明交联反应主要发生在纤维素无定形区,对晶区结构基本没有影响。

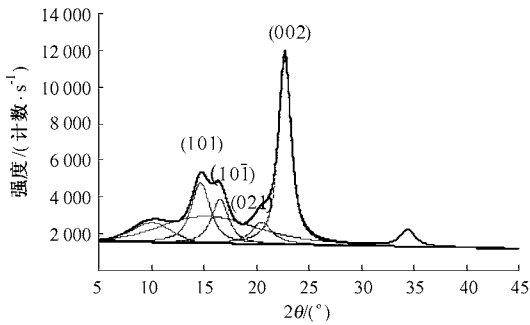


图 11 X射线衍射强度曲线(经计算机分峰处理)

2.5.4 棉织物 DSC-TGA 分析

交联固色后棉织物的 DSC-TGA 曲线形状如图 12 所示。热分解主要发生在 350 ~ 400 °C 附近,说明经固色处理后,棉纤维的基本成分无变化,因此热性能无明显变化。

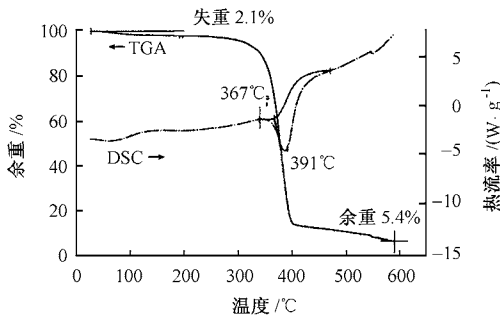


图 12 交联固色棉织物的 DSC-TGA 曲线

3 结论

1) 用苏木染色的棉织物经交联固色后,表观色深显著提高, K/S 值曲线在 550 nm 处出现苏木与交

联剂反应产物的特征吸收峰,且在酸性和碱性条件下变化很小,说明耐洗和耐酸碱性明显提高。

2) 在苏木精质量浓度为 1 g/L (0.002 8 mol/L), 苏木精与交联剂 EH 物质的量比为 1:11.8 的条件下,氧化苏木精与环氧交联剂反应的动力学数据符合假一级反应,70 °C 时的平均速率常数为 $1.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($2.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)。

3) 红外光谱分析表明,环氧交联剂在碱性条件下同时与氧化苏木精分子中的酚羟基和纤维素分子中的羟基发生醚化交联反应,使染料与纤维牢固结合。

4) 环氧交联剂与纤维素分子的交联反应主要发生在棉纤维的无定形区,固色后织物强力略有下降,酸溶解率降低。焙烘法固色对纤维的交联作用更强,折皱回复角明显增大,从而使织物具有一定的抗皱效果。

FZXB

参考文献:

- [1] 榕嘉. 常见植物染料的化学成分及医疗保健功能[J]. 江苏丝绸, 2002, (1): 38 - 40.
- [2] 王潮霞. 天然染料的研究应用进展[J]. 染料与染色, 2002, 24(6): 15 - 18.
- [3] 四川丝绸工业研究所. 苏木植物染料对真丝绸的研究[J]. 四川丝绸, 1995, (1): 31 - 35.
- [4] 程万里. 天然染料苏木在真丝绸上的应用[J]. 丝绸, 2000, (10): 21 - 23.
- [5] 林杰, 张波, 路艳华. 天然苏木植物染料在大豆蛋白纤维染色中的应用[J]. 辽宁丝绸, 2004, (2): 14 - 16.
- [6] 周家伟. 天然染料苏木采用环氧交联剂固色工艺的研究[J]. 国外丝绸, 2004, (6): 14 - 18.
- [7] 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱法[M]. 第2版. 北京: 石油工业出版社, 1990. 233.
- [8] 杨之礼, 蒋昕培, 王庆瑞, 等. 纤维素与粘胶纤维(上册)[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1985. 91.