

反应性固色剂的合成和应用

陈 荣 圻

(上海第一纺织印染职大)

【提要】 反应性固色剂系列产品是一类阳离子叔胺型化合物和各种交联剂的混合物。活性染料染色物经交联固着后,可以免除或缩短染色后的皂洗过程,从而提高了固色率。各项染色牢度可以提高到较为满意的水平,色泽鲜艳度和日晒牢度没有降低,耐久性较好。现有高温和低温两种类型可供不同用途的应用。

一、前 言

活性染料问世三十年来已获广泛应用,但也存在一些问题,主要是:固色率低,造成染料浪费,印染废水色度高;易洗涤性差,浮色洗净困难;某些染色牢度差。针对这些问题,近年来,除开发一批新的染料品种以外,最有效的方法是通过交联固色剂进行固色处理,其中大部分是阳离子型的,本文所介绍的反应性固色剂部分系列产品即属于这种类型。它们与活性染料的磺酸基反应使之受到封闭,与染料分子内具有活泼氢原子的亲核基团(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 等)作用而交联。这些反应不局限于活性染料已与纤维素共价结合的,同时包括已上染而未固着的以及水解染料,因此使固色率和染色牢度相应得以提高。同时,反应性固色剂与纤维素羟基的交联,耐

久性也可以增加。

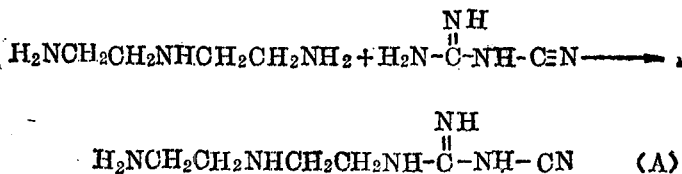
二、反应性固色剂的合成

1. 阳离子叔胺缩聚物的合成^{[1][2]}

阳离子叔胺缩聚物(以下简称缩聚物)是反应性固色剂系列产品的主体,它的合成过程和机理如下:

(1) 亲核取代反应

由于双氰胺的氰基和脲亚氨基的吸电子性,形成了一个正电荷集中的反应中心碳原子。作为亲核试剂的二乙烯三胺含有两个伯氨基和一个仲氨基,均具有孤电子对,呈碱性,其三级电离常数分别为 $pK_{b1}=3.98$, $pK_{b2}=4.79$, $pK_{b3}=9.58$ 。第一电离常数大于 NH_3 的电离常数 ($pK_b=4.75$), $-\text{NH}_2$ 作为离子基而消除1摩尔 NH_3 , 生成了二乙烯三胺与双氰胺的亲核取代产物(A), 其反应式如下。因为二乙烯三胺的第二个氨基的电离常数略



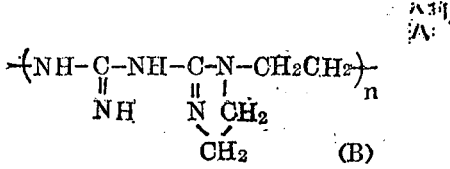
大于氨, (A) 又受到氰基和脲亚氨基的影响, 它的碱性更小于原有水平, (A) 的端氨基不会再与另1摩尔双氰胺作用。上述亲核取代反应是放热反应, 应在较低温度下进行。其他的多乙烯多胺如三乙烯四胺和四乙烯五胺的第一电离常数分别为4.08和4.46, 略大于

氨的电离常数, 且受到长链柔顺性的空间位阻影响, 很难与双氰胺发生亲核取代反应。

(2) 氰基亲核加成、环构化和缩聚反应

化合物(A) 的一端为吸电子性的氰基, 另一端为具有供电子性的氨基, 整个分子处于极性状态。如若提高温度, 将发生分子间

首尾亲核加成反应，继而环构化^[3]和缩聚反应。最后生成一个含有胍、2-咪唑啉和乙撑基为基本链段的缩聚产物，聚合度经实测为6~11。其结构式如下：



(3) 成盐

缩聚物(B)有很强的碱性，其中2-咪唑啉的碱性很弱， $pK_b=6.97$ ；胍是有机强碱，尤其是胍结构内的脒亚氨基，电子云较为集中，与酸作用后，质子在此结合而成盐，溶解度增加。因成盐后的缩聚物为链状、多氮(含氮理论量为45.75%)化合物，呈阳荷性；与纤维素纤维有很高的亲和力，可通过范德华力、氢键和库仑引力而吸附并扩散到纤维素的无定形区。

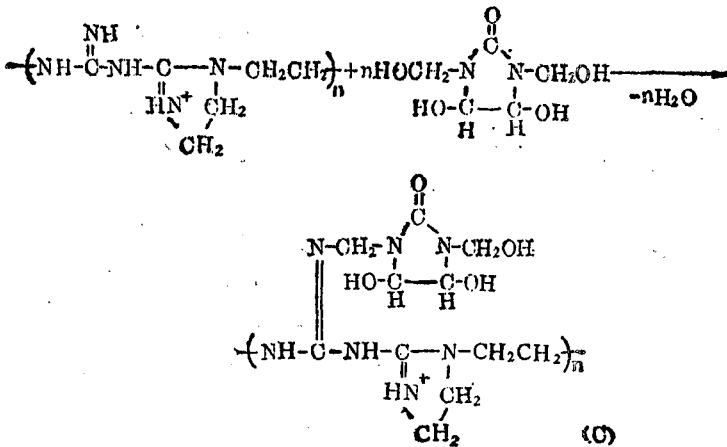
2. 交联活性基的连接

缩聚物(B)成盐后虽与纤维素有很高的

亲和力，但必须通过交联活性基的连接，使之与染色物的染料和基质具有反应性而牢固结合。成盐后的缩聚物之胍链段中脒亚氨基的亲核性最强且无空间位阻，是良好的亲核试剂。虽已质子化，似乎已丧失亲核性，考虑到氮正离子的稳定性，质子最终将转移到最为稳定的咪唑啉环上2-位叔氮原子上。作为交联活性基的试剂必须是能接受亲核试剂的缺电子体，而且分子内至少含有两个这样的基团。缩聚物与其中一个作用后，尚有另一个与染色物的染料和纤维素的亲核基团交联。与不同交联剂反应可得到性能不同的反应性固色剂，本文仅介绍两种已形成产品的品种。

(1) 反应性固色剂IFI-841^[3]

反应性固色剂IFI-841所用交联剂为DM DHEU，其中一个N-羟甲基与缩聚物的脒亚氨基脱水缩合，另一个N-羟甲基作为固色剂的反应性基团，以便与染料及纤维素分子内的亲核基团脱水缩合。以上两反应都要在高温和路易斯酸或有机质子酸作用下完成。



反应性固色剂IFI-841是(c)与过量DMDHEU和路易斯酸的混合物。经高温焙烘后，除具有交联固色效能外，还赋予织物防皱整理效果^{[3] [4] [5]}。

(2) 反应性固色剂IFI-861和862

如何选择一种活性较大的交联剂，使它的用量减少到最低限度，且能在较低温度下

完成交联剂与缩聚物的结合，随后与染料及纤维素交联固色。这将给节能带来好处，因为是低温固色且不附带树脂整理，可由染色匹布的固色推广应用于绞纱染后固色；也可由活性染料和直接染料染后固色推广应用于羊毛纤维酸性染料染后固色。反应性固色剂IFI-861是缩聚物与DMEU的脱水缩合产物，

可在低温($90^{\circ}\sim 105^{\circ}\text{C}$)固色。DMEU和DMDHEU结构上的明显区别是环乙烯脲分子内相差两个羟基。DMDHEU由于存在两个吸电子性的羟基,在路易丝酸作用下不易形成碳脲正离子,脱水缩合反应速度很慢。在同样反应条件下,DMEU由于不存在羟基,它的脱水缩合反应速度常数比DMDHEU约大20~30倍^[6]。因此,在 $90^{\circ}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 即能交联固色。但因DMEU的反应性太高,与缩聚物混合在一起,贮存稳定性不好,盛夏期间将自交联而固化,本身且存在其他缺点,实际意义不大。

反应性固色剂IFI-862是选择一种交联反应速度介于DMEU和DMDHEU之间的双官能团交联剂,如丙烯脲类树脂初缩体。交联温度可维持在 100°C 左右,产品贮藏稳定性良好,不加任何添加剂的情况下,较高温度下也不会自交联而固化。

三、反应性固色剂的应用

1. 固色工艺

(1) 反应性固色剂IFI-841

浸轧(轧液率70~80%) \rightarrow 烘干(100°C) \rightarrow 焙烘(160°C 3分钟或 170°C 2分钟、 180°C 1分钟)。浸轧液固色剂80~130克/升,用量根据染色深度,醋酸调节pH值4~4.5,渗透剂JFC 1克/升。

(2) 反应性固色剂IFI-861,862

浸轧(轧液率70~80%) \rightarrow 烘干($100^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$, 30~50秒)。浸轧液内固色剂用量10~20克/升, JFC1克/升, MgCl_2 2克/升, 醋酸调节pH值为4~4.5。

固色工艺也适用于浸渍法,用量相应改变。

2. 固色率^[4]

反应性固色剂对活性染料固色率的提高程度取决于该活性染料的上染率与固色率的差值,共价固着的占已上染的比例愈低,说明未固着的和水解染料愈多,它们同时被交

联固色后则固色率的提高愈明显,例如活性翠蓝M-GB、K-GL和KN-G,共价固着的只占已上染的50~60%,交联固色后固色率可提高45~50%。这类活性染料染后只需冷水清洗至水清为止,未上染的染料洗净后即可浸轧固色剂,不需进行皂洗。而有些活性染料的上染率与固色率之间差值很小,共价固着的占已上染部分很多,如Drimira Brill Red BB的上染率87%,固色率78.6%,共价固着的占已上染部分的达90.3%,未固着和水解染料很少,交联固色后,固色率仅提高3.10%。此外,还取决于活性染料分子内磺酸基的数量,亲核基团的活泼性、数量和位置。

3. 染色牢度

活性染料染色物如经彻底皂洗去尽浮色,一般是具有较好的湿处理牢度,但在储存和使用期间,发生褪色或色变。这一现象的出现,主要由于在酸、碱、氧化剂和热的作用下,使染料-纤维键断裂,以及染料母体受到氧化剂、汗渍、光等作用而使发色系统受到破坏。反应性固色剂有效地阻滞了上述现象的产生,通过百余种各种类型和各种色谱的活性染料交联固色前后牢度对比试验,不同程度地提高到较为满意的水平(一般都可以达到四级左右)^{[4][7]}。

(1) X型活性染料经交联固色后由于染料分子内作为酸断键催化剂的磺酸基被封闭,以及活性基上游离氯原子被取代,使酸性断键牢度有较大幅度提高,尤其是对于艳红X-3B可由1~2级提高到4级。

(2) KN型活性染料固色后,通过复杂的交联,由于空间效应等因素,染料-纤维键在碱性条件下的 β -消除过程比较困难,皂洗牢度可提高1级左右。

(3) F型活性染料染色物中氟原子被固色剂取代后,可避免过氧化而使嘧啶环破坏导致褪色,固色后的F型活性染料更理想。

(4) 湿烫(渗化)牢度一般认为是在高温下,染料分子内磺酸基水解而释酸,造成键

的热分解。如将磺酸基封闭则杜绝后患，阳离子型固色剂均有此功能，反应性固色剂尤为特出，固色后湿烫牢度可提高到4~5级。

(5) 活性染料的某些染料母体如吡唑啉酮类的嫩黄，溴氨酸类的艳蓝，由于结构上的特殊性，易受次氯酸钠的作用，使发色体系破坏而褪色。固色剂本身的吸氯(亚氨基)并可与染料交联，削弱了上述反应的进行，氯浸牢度有较大幅度的提高，一般都达到3~4级。

(6) 其他牢度——耐光牢度和摩擦牢度没有降低，有别于其他阳离子型固色剂使这些牢度下降，汗渍-光牢度有一定提高。

4. 其他性能

(1) 色变

大部分阳离子固色剂对活性染料固色后，都有程度不同的色变，因而影响其鲜艳性。根据固色前后染色织物所测试的两者相近反射率之刺激值，由此而得出的Lab值(LD、RG、YB)，以未固色的为基准，得到差值 ΔL 、 Δa 、 Δb ，再由Hunter公式计算色差值，都在4~5级，个别 Δa 和 Δb 有超过 ± 1 者，说明色调变化微小，色光有所偏差。但是这正证明了染料分子内作为助色团的亲核基团被固色剂交联后，使助色作用得到加强，导致色光略偏深。对于某些金属络合活性染料，如果金属离子的配位数本来不足，或由碱性较弱的配位体络合，固色后将由碱性较强的固色剂所取代，引起电子重新分配而造成严重色变，这类染料不能使用上述反应性固色剂^[6]。配位数足够的金属络合染料(如铜酞菁)不在此列。

(2) 织物断裂强度

由于固色剂与纤维素的交联，使纤维长链间的移动受到限制，导致不同程度的断裂

强度下降，使用IFI-841时，经纬向都下降达20%。这是因为固色同时伴随树脂整理，交联愈多，强力降低自然也大，但低于DMDHEU树脂整理所下降的水平。IFI-861和862固色后其断裂强度降低都没有超过5%。

(3) 耐久性

反应性固色剂不同于一般阳离子型固色剂(如固色剂Y)，由于它与纤维素和染料多重交联，耐洗性优良，皂煮10次，牢度没有降低，皂煮15次后降低甚少。

四、结 论

1. 反应性固色剂IFI-841和862在提高活性染料固色率和染色牢度方面优于一般阳离子型固色剂。

2. IFI-841为高温型固色剂兼有树脂整理效果，用量较多；IFI-862为低温型固色剂，不具有树脂整理效果，用量较少，可用于匹布或绞纱染色后固色。两种固色剂储存稳定性均高。

3. 鉴于固色机理对染料的结构要求，除可用于活性染料，也可用于直接染料固色，湿处理牢度可获提高。

4. 由于湿烫渗化牢度的提高显著，也可适用于满地印花的固色。

参 考 资 料

- [1] S. FP. 2475670.
- [2] 《染料工业》，1982，4，p.16~21.
- [3] 《印染》，1986，Vol.12，No.3，p.133~140.
- [4] MTB，1981，12，p.62.
- [5] TCC，1983，Vol. 15，No.10，p.13~16.
- [6] 王菊生等：《染整工艺原理(二)》，纺织出版社出版，p.261，1984.
- [7] 陈荣折：全国染整助剂学术讨论会论文，1986.
- [8] 《印染》，1985，4，p.20~22.