

单宁酸对酸性染料固色研究和织物印花新工艺

印鸣峪 童隆坝 尹长青 张传庆 宋心远

(大连轻工业学院) (大连印染厂) (大连经编厂) (中国纺织大学)

【摘要】 本文从单宁酸的固色机理研究着手, 结合生产实践, 提出了锦纶、锦/氨交织物印花新工艺, 其色湿牢度比常规工艺高 0.5~1 级, 还解决了用单宁酸固色后处理所引起的印花织物白底泛黄变色等弊病。

锦纶织物、锦/氨交织物染色、印花主要用酸性染料, 但其色牢度较差, 匀染性越好的酸性染料其湿牢度越低, 根据生产的需要, 一般都要进行固色后处理。就提高色牢度而言, 单宁酸是国内外公认的最好的一个固色剂, 但易产生变色现象。为了既能得到较高的色牢度又能保持尽可能高的底色白度、消除变色现象, 对此进行如下研究。

一、单宁酸固色机理探讨

1. 单宁酸的性质

单宁酸是从五倍子中提取出来的分子式为 $C_{14}H_{10}O_6$ 的粉末状化合物, 含有酚羟基和羧基结构。根据 shore 假定的单宁酸分子的立体结构来看, 8 个没食子酸剩基在葡萄糖剩基周围形成 Ψ 型结构, 其中两个没食子酸剩基垂直于该平面。所有没食子酸剩基上的酚羟基都在单宁酸分子的外侧^[1]。在水溶液中, 酚羟基电离形成负电荷, 其电离程度与水溶液的 pH 值有关。

粉末状的单宁酸为淡灰黄色, 曝露于空气中或受日光照射, 随时间的增加, 它的颜色加深, 呈棕色直至黑色。此现象与酚羟基易被氧化和发生缩合反应有关, 遇到水中铁质生成黑色沉淀。用单宁酸固色后处理的织物, 在服用过程中不同程度地会出现变色现象, 在印花织物的留白处尤为敏感。

2. 单宁酸对酸性染料上染的影响

用单宁酸处理(单宁酸 1%、醋酸 1% 对纤

维重; 浴比 1:50; 温度 70℃; 时间 30 分钟) 和未经处理的相同锦纶丝, 分别在相同浓度的酸性染料中作常规染色。其结果是, 用单宁酸处理过的锦纶纤维的上染率低于未经处理的纤维, 其透染性也较差。可以认为这是单宁酸对染料阴离子产生静电斥力而抑制了染料的吸附和扩散。这种抑制效果的强弱与染料结构中的磺酸基团数, 溶液的 pH 值有关, 它们直接关系到单宁酸的电离程度。

3. 单宁酸后处理对纤维中染料分布状态的影响

锦纶纤维先用酸性染料染色, 然后用 1% 单宁酸, 1% 醋酸, 70~75℃ 处理 30 分钟, 作纤维横断面切片观察, 与原来的色纤维相比, 染料的分布较趋向于纤维中央, 单宁酸则分布在纤维表层。这是由于上染在纤维上的阴离子染料在单宁酸溶液中处理时, 受到纤维表面吸附的单宁酸的静电荷的斥力作用促使阴离子染料向纤维内部扩散, 同时单宁酸本身也受到染料分子的斥力, 不能进入纤维的内部。这种新的分布状态提高了纤维中的染料在外界条件作用下保持其原来状态的能力。

4. 单宁酸的固色机理

综上所述, 纤维上的单宁酸在酸性染料上染锦纶过程中只有排斥、抑制作用而无媒染作用; 色纤维用单宁酸后处理时, 由于其静电荷斥力作用而驱使阴离子染料趋于纤维内部, 由于染料的反作用单宁酸分布在纤维的表层, 正

是这种新的分布状态和形成的电荷斥力抑制了纤维内部染料的解吸达到固色之目的。所以不成立单宁酸与染料结合固色之说。

6. 用单宁酸后处理的印花织物 常见弊病 及其分析

通常织物在印花、蒸化、水洗之后进行固色处理，常用单宁酸-吐酒石法。处理时，单宁酸能与织物印花部分中的染料作用而起固色作用。但与此同时，单宁酸也在织物没有花纹图案的留白处发生吸附，并能与锦纶纤维上的末端氨基结合。存在于织物留白处的单宁酸，因它固有的特性使白底泛黄，变棕色。这种变色是国内外尚未解决的一个棘手问题。既要固色又要解决上述变色问题，就必须革新传统的固色方法而让单宁酸只存在于印花织物的图案花纹处。

二、 织物印花新工艺

利用上述单宁酸的性质及其行为和固色机理，将固色后处理时单宁酸直接加入并均匀地分布在印花色浆中，通过印花随色浆一起粘附于织物表面，在蒸化过程中，单宁酸促使阴离子染料向纤维内部扩散，有利于色牢度的提高。由于织物留白处不存在单宁酸而消除了白底不白及泛黄、变色等弊病。

1. 工艺流程及工艺条件

常规工艺流程：印花色浆制备→印花→蒸化→水洗→单宁酸后处理→吐酒石后处理。

新工艺流程：印花色浆制备→印花→蒸化→水洗→吐酒石处理。

用平网直接印花，织物为 4.4×4.4(特)锦纶平布和 4.4×4.4(特)锦/氨交织布。

蒸化工艺：对锦纶平布表压 7.84×10^4 帕；锦/氨交织布，表压 $4.9 \sim 6.86 \times 10^4$ 帕，时间均为 30 分钟。

水洗工艺：先用米西吐尔 2.5%(对布重)，浴比 1:50，常温水洗 10 分钟，60℃热水洗 20 分钟，再用清水洗二次，每次 10 分钟。

单宁酸处理工艺：单宁酸 2%，醋酸 1%，

浴比 1:50，65~70℃处理 20 分钟。

吐酒石处理工艺：吐酒石 1%，浴比 1:50，65℃处理 20 分钟。新工艺去除了单宁酸后处理工序，将适量单宁酸先加入印花色浆中，其余条件均与常规工艺相同。

2. 新工艺印花色浆处方(以 A 色号为例)

→	6% 海藻酸钠糊	400 克
→	阿克拉帮 A 浆	100 克
→	弱酸性红 GRS	7.2 克
→	普拉艳红 B	3 克
→	尿 素	15 克
→	水	适量
→	单 宁 酸	4 克
→	水	适量
→	醋酸(98%)	2 毫升

三、 结果和讨论

新工艺与常规工艺印制的印花织物的色牢度和底色(留白处)比较见表 1、2(织物相同，A 色号)。

表 1 新工艺与常规工艺印制的印花织物的色牢度比较

试验号	皂洗牢度		汗渍牢度		摩擦牢度	
	褪色	沾色	褪色	沾色	干摩	湿摩
1	4	3	4-5	3-4	4-5	4-5
2	2	3	3	2-3	4-5	4-5
3	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
4	3-4	4	3-4	4	4-5	4-5

注：1号为新工艺印花→蒸化→水洗后取样；
2号为常规工艺印花→蒸化→水洗后取样；
3号为新工艺印花→蒸化→水洗→吐酒石处理后取样；
4号为常规工艺印花→蒸化→水洗→单宁酸处理→吐酒石处理后取样。

由表 1 所示，新工艺与常规工艺相比，织物经印花、蒸化、水洗后，皂洗褪色牢度提高 2 级，汗渍褪色牢度提高 1.5 级，汗渍沾色牢度提高 1 级。如此牢度被认可的话，则可省去

表 2 新工艺与常规工艺印制的印花织物底色(留白处)比较

试验号	(X)	(Y)	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE	HW	YI	ΔYI
0	0.3139	0.3248	91.77	-2.25	3.73					79.23	5.86	
1	0.3184	0.3266	90.76	-1.83	5.74	-1.00	0.41	2.01	2.29	74.83	10.21	4.35
2	0.3332	0.3456	77.02	-2.23	11.50	-14.74	0.01	7.77	16.56	46.61	24.96	19.10
0*	0.3130	0.3259	90.47	-3.25	3.92					76.69	5.51	
1*	0.3165	0.3257	89.60	-1.34	4.37	-0.86	1.90	0.45	2.13	74.60	7.99	2.47
2*	0.3231	0.3343	85.65	-2.13	7.94	-4.81	1.11	4.02	6.37	63.55	15.14	9.63

注：0号为锦纶平布未经印花的空白试样；1号为新工艺印制的锦纶平布；2号为常规工艺印制的锦纶平布(带*为锦/氨交织布)。测试采用TC-P II型全自动测色色差仪，测色准确度 ≤ 0.01 ，重复性 ≤ 0.01 ，采用CIE推荐的表色系统。

后续工序。从3号和4号测试数据中可看到，常规工艺经过单宁酸、吐酒石处理后，色牢度有所提高，但某些指标仍较新工艺差1级。

从表2可见，不论是锦纶平布还是锦/氨交织布，采用新工艺其底色(留白处)与未开印的空白试样相比，明度L值仅下降0.87~1%，总色差值 ΔE 为2.13~2.29；而常规工艺的明度L值下降达4.82~14.75%，总色差值 ΔE 为6.37~16.66。除此之外，由于新工艺印制的织物底处不含有单宁酸，因此在服用过程中不会产生因单宁酸而引起的变色等现象。大样试验结果与小样相符，无论是色牢度还是底色白度，新工艺都优于常规工艺。

四、结 论

1. 锦纶、锦/氨交织物印花新工艺是单宁酸固色机理的应用，实验结果验证了所述的机理。
2. 新工艺具有色牢度高、底色白度和底色白度的持久性好的特点；它根除了由单宁酸所引起的白底泛黄，变色等弊病。
3. 新工艺工序少，具有实用性和明显的经济效益。

参 考 资 料

[1] 《染料与药品》，1984，Vol. 29, No. 1, P5~14.
 [2] 《染化药剂》上册。

《纺织学报》合订本

第九卷(1988年1~12期)

精装每卷 12元 邮费 1元
 平装每卷 10元 邮费 1元

第八卷(1987年1~12)

精装每卷 10元 邮费 1元
 平装每卷 8元 邮费 1元

第七卷(1986年1~12期)

精装每卷 9元 邮费 1元

平装每卷 7元 邮费 1元

第六卷(1985年1~12期)

精装每卷 6.50元 邮费 1元
 平装每卷 5元 邮费 1元

第五卷(1984年1~12期)

精装每卷 6.50元 邮费 1元
 平装每卷 5元 邮费 1元