



# 棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线同浴染色技术

袁 近

(浙江纺织服装职业技术学院, 浙江 宁波 315211)

**摘 要** 针对棉和牛奶蛋白纤维的染色性能差异, 讨论染料、防染剂、pH 值、染色温度和保温时间等工艺因素对棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线同浴染色的影响。通过正交试验分析确定棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线活性染料同浴染色的最佳工艺。结果表明: 选择 Red CN-7B、Blue CN-BL 和 Yellow CN-603 三原色染料, 在染色温度为 70 ℃、保温时间为 40 min、pH 值为 8、防染剂质量浓度为 0.8 g/L 的工艺条件下对棉/牛奶蛋白纤维纱线进行同浴染色, 能得到良好的同色性及较高的上染率。

**关键词** 棉; 牛奶蛋白纤维; 混纺纱线; 同浴染色; 活性染料; 同色性

中图分类号: TS 193.2 文献标志码: A

## One-bath dyeing of cotton/milk protein fiber blended yarn

YUAN Jin

(Zhejiang Textile & Fashion College, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract** Aiming at the poor dyeing property of the cotton/milk protein fiber blended yarn, the effects of process factors such as dyestuff, resist agent, pH value, dyeing temperature and time on its homochromatism were discussed. The optimum process of one-bath dyeing of cotton/milk protein fiber blended yarn with reactive dyes was determined through orthogonal experiments. The results indicate that the blended yarns have obtained good homochromatism and high dye-uptake when one-bath dyeing of the yarns was performed with pH value 8, resist agent 0.8 g/L and trichromatic reactive dyes such as Red CN-7B, Blue CN-BL and Yellow CN-603 at 70 ℃ for 40 min.

**Key words** cotton; milk protein fiber; blended yarn; one-bath dyeing; reactive dye; homochromatism

牛奶蛋白纤维是将液态牛奶去水、脱脂, 利用接枝技术将蛋白质分子与丙烯腈分子或聚乙烯醇共聚制成浆液, 再经湿纺加工而成的一种纤维<sup>[1-2]</sup>。因为该纤维含有大量动物蛋白氨基酸, 所以具有良好的亲肤特性。它细而柔软, 富有弹性, 具有较好的吸湿性和光泽。由于牛奶蛋白纤维的干、湿热性和耐化学稳定性差, 应用时多与其他天然植物纤维、再生纤维素纤维或羊毛纤维进行混纺<sup>[2]</sup>, 但牛奶蛋白纤维与其他纤维的染色性能存在差异, 给染整工艺带来了诸多技术问题。本文以棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线为研究对象, 探讨了染料类型、染色温度、pH 值、染色时间和防染剂等工艺因素对棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线同色性的影响, 并通过正交试验分析确定了棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线的最佳染色工艺。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

纯棉精梳纱 (19.7 tex)、纯牛奶蛋白纱 (18.5 tex)、棉/牛奶蛋白纤维 (70/30) 混纺纱线 (18.5 tex), 均由上海正家牛奶丝有限公司提供。

活性染料 Red CN-7B、Yellow CN-603、Blue CN-BL、Red CN-3B、Scarlet CN-GL、Navy CN-R、Blue-CN-MG、Yellow-CN-SL、Yellow-CN-4G (日本化药), 匀染剂 YZ (宁波润禾助剂有限公司), 防染剂 S-FR (广东诚德化学品有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

HH-S 型恒温水浴锅; GYROWASH415 型水洗干

洗色牢度仪; WB-80 自动测色色差仪; CARY100Conc 型紫外分光光度仪。

### 1.3 试验和测试方法

#### 1.3.1 染色工艺

采用中性条件染色的 CN 型活性染料, 染料用量 1% (o. w. f), pH 值为 6.5、7、7.5、8、8.5 (用醋酸和醋酸钠调节 pH 值分别为 6.5; 用磷酸氢二钾和磷酸二氢钾调节 pH 值为 7.5、8 和 8.5), 按 70:30 的比例将棉纱、牛奶蛋白纤维纱在 40 °C 同时入染, 升温至 50、60、70、80 °C 后保温一定时间, 再进行后处理。

#### 1.3.2 上染率测定

用 CARY100Conc 型紫外分光光度计分别测定染色原液和残液在相应染料最大吸收波长处的吸光度值, 求得

$$\text{上染率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中:  $A_0$  为染色原液在最大吸收波长处的吸光度;  $A_t$  为染色残液在最大吸收波长处的吸光度。

#### 1.3.3 色差测试

用 WB-80 自动测色色差仪测定 2 种纱线染色后的色差  $\Delta E$ 。

#### 1.3.4 正交试验

正交试验因素水平见表 1。

表 1  $L_9(3^4)$  正交试验因素水平表

Tab.1 Factors and levels used in orthogonal experiment

水平	A 染色温度/°C	B 保温时间/min	C pH 值	D 防染剂用量/(g·L <sup>-1</sup> )
1	60	20	7.5	0.6
2	70	30	8	0.7
3	80	40	8.5	0.8

#### 1.3.5 染色牢度测定

皂洗牢度按照 GB/T 3921.1—1997《纺织品色牢度试验 耐洗色牢度: 试验 1》测定; 摩擦牢度按照 GB/T 3920—1997《纺织品色牢度试验 耐摩擦牢度》测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 染料选择

在棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线的染整加工全过程中须避免高温强碱作用, 以保持牛奶蛋白纤维的优良特性<sup>[3]</sup>。在前处理工艺设计时, 采用不经煮练直接漂白工艺, 在染色时选用能在中性或弱碱性条件下染色的活性染料<sup>[4]</sup>。本文选用日本化药公司的

Kayacelon React CN 型染料, 是双 3-羧基吡啶基季铵盐均三嗪活性基, 染色时游离基 3-羧基吡啶(菸酸)对环境无害, 且由于反应性高, 具有高吸附率和较高的固着率, 可以在中性或弱碱性条件下使用<sup>[5-6]</sup>。但在染色时发现牛奶蛋白纤维得色较棉深, 难以获得同色性。色差产生原因是: 活性染料的染色有赖于分子结构中活性基团与纤维分子上亲核基团之间的反应, 棉纤维只含有一OH反应基团, 而牛奶蛋白纤维中含有较多的一OH、—NH<sub>2</sub>、—SH基团, 在中性或弱碱性条件下, 一OH因电离不足而反应性较弱, 一NH<sub>2</sub>、—SH则具有足够的活性, 因此在所述染色条件下, 牛奶蛋白纤维更易上染、得色更深<sup>[7-8]</sup>。为了既不影响牛奶蛋白纤维的优良性能, 又保证 2 种纤维染色的同色性, 须通过工艺优化尽量缩小 2 种纤维在同浴染色中的色差。

染料种类是影响同浴染色色差的重要工艺因素, 应尽可能选择对 2 种纤维染色均衡的染料。本文用 9 只在中性条件下染色和固色的 CN 型活性染料, 按 1.3.1 所述方法对纯棉纱和纯牛奶蛋白纤维纱进行同浴染色, 测定染色后 2 种纱线的色差, 结果如表 2 所示。

表 2 染色棉纱和牛奶蛋白纤维纱的色差

Tab.2 Color-difference between cotton and milk protein fiber dyed yarns

试验编号	染料	色差 $\Delta E$
1	活性 Red CN-3B	25.34
2	活性 Red CN-7B	10.71
3	活性 Scarlet CN-GL	14.32
4	活性 Navy CN-R	26.58
5	活性 Blue CN-MG	18.87
6	活性 Blue CN-BL	11.90
7	活性 Yellow CN-SL	15.23
8	活性 Yellow CN-4G	16.45
9	活性 Yellow CN-603	8.95

用色差  $\Delta E$  衡量棉纱与牛奶蛋白纤维纱线的同色性问题, 即色差值越小则同色性越好。表 2 数据显示, 活性 Red CN-7B、Blue CN-BL 和 Yellow CN-603 分别在红色组、蓝色组及黄色组染料中具有最小的  $\Delta E$  值, 因此, 本文选择这 3 只染料作为三原色进行染色试验。

### 2.2 防染剂用量

由于牛奶蛋白纤维得色比棉纤维深, 本文选用弱酸性防染剂 S-FR 进行染前处理, 再采用活性 Yellow CN-603、活性 Red CN-7B、活性 Blue CN-BL 三

原色染料对牛奶蛋白纤维纱、棉纱进行同浴染色试验,以减小牛奶蛋白纤维与棉纤维的色差。测定不同质量浓度的防染剂对试样上染率及色差的影响,结果分别见图 1、2。

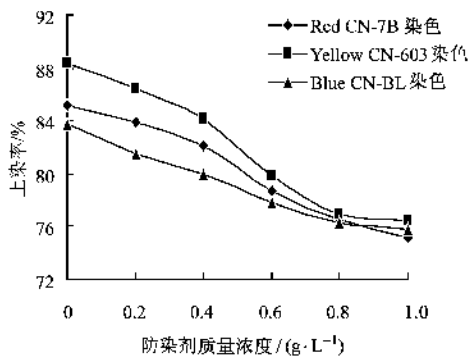


图 1 防染剂质量浓度对上染率的影响

Fig.1 Effect of concentration of dyeing resistant agents on dye-uptake

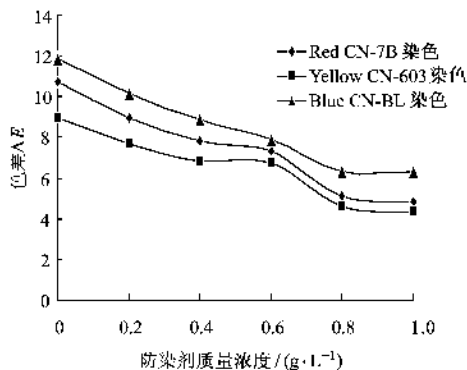


图 2 防染剂质量浓度对色差的影响

Fig.2 Effect of concentration of dyeing resistant agents on color-difference of dyed yarns

由图 1 可知,随着防染剂 S-FR 质量浓度的增加,染料上染率不断下降,当防染剂质量浓度为 0.6~1.0 g/L 范围时,其阻染效果逐渐达到平衡值,曲线比较平缓。酸性防染剂 S-FR 的防染作用是由于其阴离子能首先与牛奶蛋白纤维大分子上的氨基发生离子键结合,延缓了染料与氨基的反应所致<sup>[9-10]</sup>,因此试验中上染率的下降,主要是牛奶蛋白纤维上染率的变化所致,对棉纤维影响很小;所以使用防染剂可以减少 2 种纤维的上染率差异。图 2 中的曲线走势也证明了这点:随着防染剂 S-FR 的加入,色差明显下降,2 种纤维的得色逐渐接近。当防染剂的质量浓度达到 0.8 g/L 后,色差的变化趋于平缓,如图 1 所示,此时防染剂的作用已经达到平衡值,减少色差的作用也达到了平衡值,因此,实际应用时,防染剂的质量浓度选择 0.8 g/L,这时 2 种纤维

的色差最小,染色的稳定性也最好。

## 2.3 染色温度

用优选的三原色对已经过防染剂 S-FR 处理的牛奶蛋白纤维纱和棉纱进行不同温度下的同浴染色试验,取样测定不同的上染率以及 2 种纤维之间的色差,结果见图 3、4。

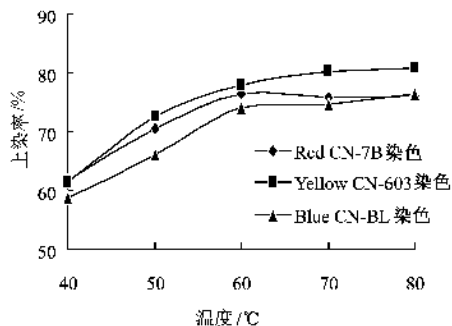


图 3 染色温度对上染率的影响

Fig.3 Effect of dyeing temperature on dye-uptake

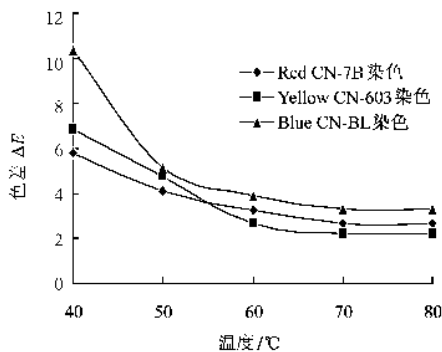


图 4 染色温度对色差的影响

Fig.4 Effect of dyeing temperature on color-difference of dyed yarns

图 3 表明:染色温度较高,有利于提高染料对纱线的上染率;当染色温度达到 70 °C 后,上染率接近平衡;继续升高温度,上染率增加甚微。从图 4 中可以看出,棉纤维和牛奶蛋白纤维的染色色差值随染色温度的增高而减小,70 °C 后的曲线明显趋缓,说明 2 种纤维的染色色差已经达到稳定。由于 CN 型活性染料属中温型染料,过高的染色温度并不利于提高染料的上染和固着,控制在 70 °C 不仅可以获得较好的上染率,2 种纤维的色差也能得到有效控制。

## 2.4 保温时间

用优选的三原色对牛奶蛋白纤维和棉纤维纱线进行同浴染色,测定保温期间各时间点的上染率和色差,绘制关系曲线,结果如图 5、6 所示。

由图 5 可知,上染率随着保温时间的延长而提高,但 40 min 后提高的程度并不大。由图 6 可以看

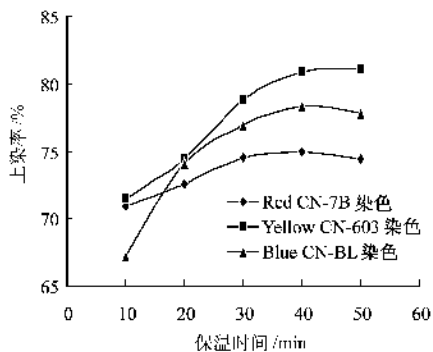


图 5 保温时间对上染率的影响

Fig.5 Effect of dyeing time on dye-uptake

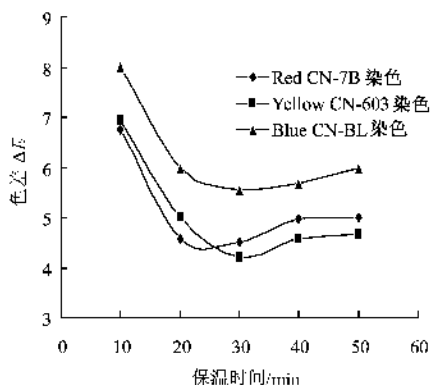


图 6 保温时间对色差的影响

Fig.6 Effect of dyeing time on color-difference of dyed yarns

出, 色差值从 10 min 到 20 min 下降显著, 之后随着保温时间的继续延长, 色差值的变化不大。综合考虑对上染率和色差的影响, 保温时间宜选在 40 min。

### 2.5 pH 值的影响

用优选的三原色对牛奶蛋白纤维和棉纤维纱线在不同 pH 值条件下进行同浴染色, 测定样品的最终上染率和色差, 绘制关系曲线, 结果见图 7、8。

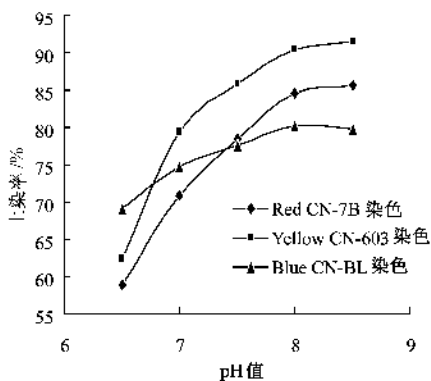


图 7 pH 值对上染率的影响

Fig.7 Effect of pH value on dye-uptake

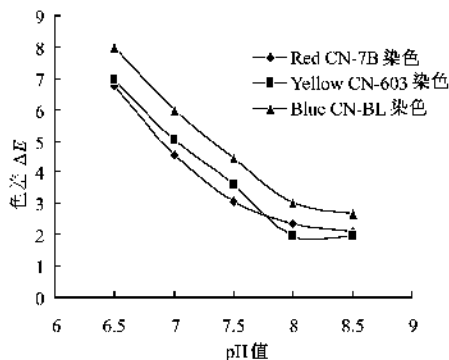


图 8 pH 值对色差的影响

Fig.8 Effect of pH value on color-difference of dyed yarns

由图 7、8 可以看出, 随着 pH 值增高, 上染率逐渐增大, 色差值逐渐减小。这是因为在弱碱性条件下有利于棉纤维的上染, 从而减少了牛奶蛋白纤维和棉纤维之间的色差。但 pH 值过高, 会影响牛奶蛋白纤维的性能, 损伤其中的蛋白质。图 7、8 表明, 当 pH 值超过 7.5 后, 上染率及色差变化的曲线都较平缓, 说明在邻近这一 pH 值的范围内, 上染率及色差值的变化量都趋于稳定。试验表明, 当染浴 pH 值在 7.5~8 之间时, 纱线的手感及光泽均没有明显的恶化现象, 故应用时选择染浴 pH 值为 8 比较合理。

### 2.6 染色工艺参数的优化

牛奶蛋白纤维与棉纤维混纺纱线染色, 一方面要求 2 种纤维的染色色差较小, 即同色性较好, 另一方面还要求在染色时达到较高的上染率, 降低染色成本, 使混纺纱线染深色成为可能。

为此, 进行了染色温度、保温时间、pH 值和防染剂用量 4 因素 3 水平的正交试验, 测定各试样的上染率和色差, 并进行单指标计算, 采用综合平衡法进行分析, 结果列于表 3。可以看出, 对于平均色差  $\Delta E$ , 4 个因素的主次影响顺序为  $C > A > D > B$ ; 对于平均上染率, 顺序为  $C > D > A > B$ ; 对色差, 各指标的最佳试验条件为  $A_2 B_3 C_2 D_1$  (数值小者为优), 对平均上染率为  $A_2 B_3 C_2 D_2$  (数值大者为优)。

由于因素 D 在色差指标中不占主要地位, 综合考虑取  $D_2$ , 因此, 最佳工艺为  $A_2 B_3 C_2 D_2$ , 即染色温度 70 °C、保温时间 40 min、pH 值 8、防染剂用量 0.8 g/L。

### 2.7 最佳工艺验证

采用最佳工艺对棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线进行染色, 结果如表 4 所示。

表3 单指标计算结果  
Tab.3 Results of single index

指标	色差 $\Delta E$				上染率/%			
	A	B	C	D	A	B	C	D
$K_{1j}$	12.94	12.17	17.21	9.30	244.10	252.63	226.90	249.31
$K_{2j}$	9.08	11.11	7.33	12.95	261.92	246.35	271.33	266.24
$K_{3j}$	11.96	10.70	9.44	11.73	256.95	263.99	264.74	247.42
$\bar{K}_{1j}$	4.31	4.06	5.74	3.10	81.37	84.21	75.63	83.10
$\bar{K}_{2j}$	3.03	3.70	2.44	4.32	87.31	82.11	90.44	88.75
$\bar{K}_{3j}$	3.99	3.57	3.15	3.91	85.65	88.00	88.25	82.47
$R_j$	1.28	0.49	3.30	1.22	5.94	5.89	14.81	6.28

表4 最佳工艺验证结果

Tab.4 Validating results of optimum process

试样采用的染料种类	上染率/%	色差 $\Delta E$	皂洗牢度/级		摩擦牢度/级	
			褪色	沾色	干摩	湿摩
活性 Yellow CN-603	92.12	1.98	4~5	4~5	4~5	4~5
活性 Red CN-7B	90.54	2.74	4	4~5	4~5	4
活性 Blue CN-BL	88.60	3.30	4	4~5	4	3~4

从表4可以看出,采用上述最佳工艺进行染色,可以得到较好的上染率及较小的色差,同时具有较高的皂洗牢度和干、湿摩擦牢度。

### 3 结 论

1)CN型活性染料适用于棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线同浴染色,其中活性 Red CN-7B、活性 Blue CN-BL和活性 Yellow CN-603是同色性较好的三原色染料。

2)以上染率和色差为主要测试指标,确定棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线活性染料同浴染色最佳工艺为:染色温度70℃、保温时间40min、染浴pH值8和防染剂质量浓度0.8g/L。

3)用最佳工艺对棉/牛奶蛋白纤维混纺纱线进行活性染料染色,可得到较小的色差、较高的上染率和染色牢度。

FZXB

#### 参考文献:

- [1] 董勤霞,潘玉明,柯华.牛奶蛋白纤维的性能及其染整加工[J].印染,2006(1):30-33.  
DONG Qinxia, PAN Yuming, KE Hua. Properties of milk protein fiber and its dyeing and finishing process [J]. Dyeing and Finishing, 2006(1):30-33.
- [2] 常红美,唐婷,张小蔓.牛奶蛋白纤维及其混纺筒子纱染色工艺[J].印染,2006(2):14-16.  
CHANG Hongmei, TANG Ting, ZHANG Xiaoman. Cheese dyeing of milk protein fiber and its blended yarn [J].

Dyeing and Finishing, 2006(2):14-16.

- [3] 张建,祝来燕,章继恩.牛奶蛋白纤维加工过程中的若干问题及其解决措施[J].纺织导报,2006(9):51-52.  
ZHANG Jian, ZHU Laiyan, ZHANG Jien. Some problems and solving measurements during the process of milk protein fiber [J]. China Textile Leader, 2006(9):51-52.
- [4] 赵爱国,刘成林,李晶元,等.牛奶蛋白纤维织物的染整工艺探讨[J].印染,2006(1):25-27.  
ZHAO Aiguo, LIU Chenglin, LI Jingyuan, et al. Dyeing and finishing of milk protein fabric [J]. Dyeing and Finishing, 2006(1):25-27.
- [5] 袁近,陈亮.棉/牛奶蛋白纤维拉舍尔毯的染整加工[J].印染,2008(6):18-20.  
YUAN Jin, CHEN Liang. Dyeing and finishing of Raschel blanket from cotton-milk protein fibers [J]. Dyeing and Finishing, 2008(6):18-20.
- [6] 赵爱国,刘成林,李晶元,等.牛奶蛋白纤维织物的特性及染整加工实践[J].染整技术,2006(2):11-13.  
ZHAO Aiguo, LIU Chenglin, LI Jingyuan, et al. Properties of milk casein fibre and its dyeing and finishing [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2006(2):11-13.
- [7] 沈志平.染整技术[M].北京:中国纺织出版社,2005:59-65.  
SHEN Zhiping. Dyeing and Finishing Technology [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2005:59-65.
- [8] SAWADA K, UEDA M. Chemical fixation of disperse dyes on protein fibers[J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(3):580-584.
- [9] 杨旭红.牛奶纤维 Chinon 的性能与特征[J].丝绸,1999(11):39-41.  
YANG Xuhong. The property and feature of milk fibre Chinon [J]. Silk Monthly, 1999(11):39-41.
- [10] 张春娟,张建飞.牛奶蛋白纤维的活性染料染色研究[J].印染,2006(11):18-19.  
ZHANG Chunjuan, ZHANG Jianfei. Milk protein fiber dyeing with reactive dyestuffs [J]. Dyeing and Finishing, 2006(11):18-19.