

# 真丝织物活性染料低盐无碱染色工艺研究

查金英<sup>1a</sup>, 蒋小云<sup>1b</sup>, 余志成<sup>1b</sup>, 吴 岚<sup>2</sup>, 翁艳芳<sup>2</sup>, 王明亮<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018

2. 达利(中国)有限公司, 杭州 311231)

**摘要:**采用色媒体对真丝织物进行改性,然后用活性染料进行低盐无碱染色。研究了色媒体用量、改性液 pH 值、改性温度和时间对改性织物染色  $K/S$  值的影响;测定了真丝织物改性前后在不同 pH 值下的 Zeta 电位;探究了改性真丝染色工艺中元明粉和纯碱用量对织物  $K/S$  值的影响。结果表明,色媒体改性真丝织物的较佳工艺为色媒体用量 4g/L,改性处理液 pH 值 7~8,温度 70℃,改性时间 40min;改性真丝纤维的 Zeta 电位负值有所降低,有利于活性染料上染;改性后的染色真丝织物可以降低常规盐用量的 25%,实现低盐染色。

**关键词:**色媒体;改性;染色;真丝织物

中图分类号:TS193 文献标志码:A 文章编号:1009-265X(2013)02-0012-05

## Research on Low-Salt and Alkali-Free Reactive Dyes Process for Silk Fabrics

ZHA Jinying<sup>1a</sup>, JIANG Xiaoyun<sup>1b</sup>, YU Zhicheng<sup>1b</sup>, WU Lan<sup>2</sup>,  
WENG Yanfang<sup>2</sup>, WANG Mingliang<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Sci-Tech University a. College of Materials and Textiles; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China;

2. High Fashion(China)Co., Ltd, Xiaoshan, Hangzhou 311231, China)

**Abstract:** Color media are used to modify the silk fabric and then reactive dyes are adopted to carry out low-salt and alkali-free dye. This paper studies the influences of color media usage, pH value of modified liquid, modified temperature and time on  $K/S$  value of modified fabric dyeing; determines Zeta potential of silk fibers in different pH values before and after modification; explores the effect of anhydrous sodium sulphate and soda dosage on  $K/S$  value of the fabric in the dyeing process of the modified fabric. The results show that the optimal process conditions of silk fabric modified by color media are as follows: color media dosage 4g/L, pH value of modified liquid 7~8, temperature 70℃, time 40 min. The negative value of Zeta potential of modified silk fibers reduces, beneficial to reactive dyeing. Modified silk fibers can reduce 25% of conventional salt dosage during dyeing and realize low-salt dyeing.

**Key words:** color media; modification; dyeing; silk fabric

## 0 引言

活性染料因其色泽鲜艳,色牢度优异等性能而广泛应用于蛋白质及纤维素纤维的染色<sup>[1]</sup>,但是,活性染料的结构简单,直接性低,染色过程必须加入大量的电解质以降低染料与纤维间的静电斥力,提高染料上染率。而大量电解质的使用会造成高含盐量的印

染废水排放,破坏生态环境,造成土质盐碱化<sup>[2]</sup>。且活性染料碱性条件下易水解,染料利用率较低,导致污水处理负担增加,生产成本提高。因此,研究开发低盐无碱染色工艺具有十分重要的意义<sup>[3-4]</sup>。

色媒体是一种含活泼氢及反应型功能团的阳离子预聚体型染色助剂,它可以渗透到纤维内部后发生聚合反应,也可与纤维上的活性基团发生共价键结合固着在纤维材料上。反应后的纤维上含有大量阳离子基团及反应型功能团,对阴离子型活性染料的吸附效果显著,对活性染料有优异的反应能力<sup>[5]</sup>。可在无盐、无碱的条件下染色,节省大量的染色助剂,既降低生产成本,又减轻了对环境的污染<sup>[6]</sup>。

本文对色媒体真丝织物改性及其活性染料染色

收稿日期:2012-11-13

基金项目:2011年萧山区重点科研项目(2011234);杭州市产学研合作项目(20122331E65)

作者简介:查金英(1988-),女,河南周口人,轻化工程08级本科生,主要从事新型染整化学品与绿色合成技术的研究。

通信作者:余志成, E-mail: yuzhicheng8@yahoo.com.cn

工艺及机理进行了研究,分析了色媒体用量、pH值、温度和时间对真丝改性织物  $K/S$  值的影响,测试了真丝织物改性前后在不同 pH 值下的 Zeta 电位,研究了真丝改性织物活性红 L-S 染色工艺中盐、碱用量对织物  $K/S$  值的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

织物:11206 电力纺(达利(中国)有限公司提供)。

药品:色媒体(广东德美精细化工股份有限公司),活性红 L-S(上海安诺其纺织化工股份有限公司),元明粉(工业级),纯碱(分析级),冰醋酸(分析级),氯化钾(分析级)。

仪器:SF600X 电脑测色配色仪(美国 Data Color 公司),SHA-B 恒温振荡水浴锅(国华企业),Y571A 摩擦牢度测试仪(山东莱州市电子仪器有限公司),ARA520 电子天平(奥豪斯公司),Surpass 固体表面 Zeta 电位分析仪(奥地利 Anton Paar 公司),PHS-2F 精密酸度计(上海雷磁仪器厂)。

### 1.2 实验及方法

#### 1.2.1 真丝织物改性

a) 改性工艺处方

色媒体/(g/L), 2~6;

温度/ $^{\circ}\text{C}$ , 40~80;

时间/min, 10~50;

pH 值, 3~10;

浴比, 1:50。

b) 工艺流程

织物浸渍→预处理改性→热水洗→冷水洗→晾干。

#### 1.2.2 改性真丝织物活性染料染色

a) 染色处方

活性红 L-S/%(owf), 2;

元明粉/(g/L), 0~40;

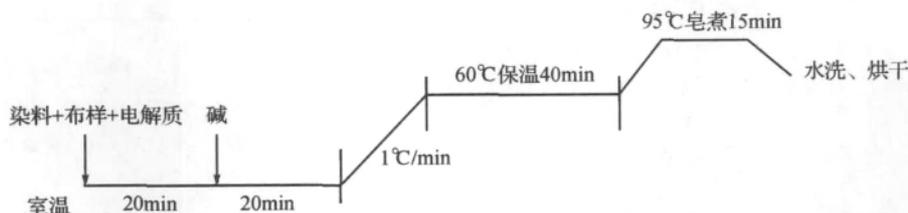
纯碱/(g/L), 0~2;

温度/ $^{\circ}\text{C}$ , 60;

时间/min, 40;

浴比, 1:50。

b) 升温曲线



注:a.皂煮工艺配方为净洗剂 209 2g/L,温度 95 $^{\circ}\text{C}$ ,时间 15 min,浴比 1:50

### 1.3 测试方法

1.3.1  $K/S$  值 采用 SF600X 型 Data Color 测色配色仪测定真丝改性织物活性染料染色后的  $K/S$  值。

1.3.2 Zeta 电位测定 用 Surpass 固体表面 Zeta 电位分析仪测定改性真丝纤维在不同 pH 值下的 Zeta 电位。

1.3.3 皂洗牢度 参照 GB/T 3921.1—1997 纺织品色牢度试验,用灰色样卡评定试样的变色和贴衬织物的沾色牢度。

1.3.4 耐摩擦牢度 参照 GB/T 3920—1997 纺织品色牢度试验,耐摩擦牢度在 Y571L 型摩擦牢度仪上测定后评级。

## 2 结果与讨论

### 2.1 真丝织物的色媒体改性

2.1.1 色媒体用量对真丝染色织物  $K/S$  值的影响 改变色媒体用量(2、3、4、5、6g/L)在 pH 值

为 7,改性温度 70 $^{\circ}\text{C}$ ,浴比 1:50 条件下对真丝织物改性 40min,然后用活性红 L-S 染色,探究色媒体用量对真丝织物  $K/S$  值的影响,结果如图 1 所示。

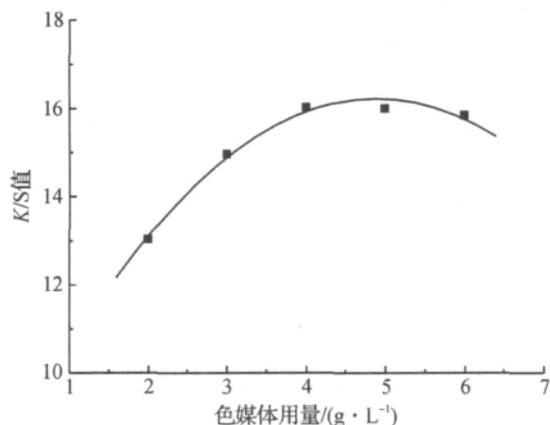


图 1 色媒体用量对染色织物  $K/S$  值的影响

注:染色配方为活性红 L-S 2%(owf),60 $^{\circ}\text{C}$  染色 40min,浴比 1:50

从图1可知,真丝织物  $K/S$  值随色媒体用量增加而增加。这是因为增加色媒体用量可增大其与真丝纤维反应的量,降低真丝纤维 Zeta 电位负值,有利于染料在真丝纤维表面的吸附与反应,使真丝织物  $K/S$  值增大。当色媒体用量为  $4\sim 5\text{g/L}$  时  $K/S$  值达到最大,继续提高色媒体用量,织物  $K/S$  值反而下降。这是由于色媒体与真丝纤维的反应有一定的饱和值,过量的色媒体预聚物由于分子间会发生聚合反应,形成色媒体大分子吸附在纤维表面不易洗去,在染色过程中影响染料上染。因此,色媒体用量以  $4\text{g/L}$  为佳。

### 2.1.2 改性液 pH 值对真丝染色织物 $K/S$ 值的影响

改变溶液的 pH 值(3、6、7、9、10),在色媒体用量  $4\text{g/L}$ ,温度  $70^\circ\text{C}$ ,浴比  $1:50$  的条件下对真丝织物改性处理  $40\text{min}$ ,然后用活性红 L-S 染色,研究改性液 pH 值对染色织物  $K/S$  值的影响,结果如图2所示。

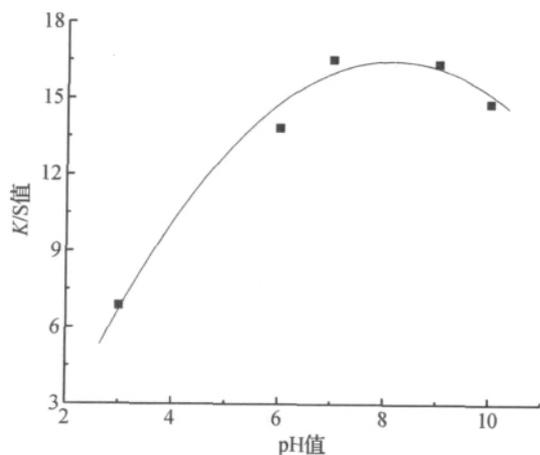


图2 改性液 pH 值对染色织物  $K/S$  值的影响

注:染色配方为活性红 L-S 2%(owf), $60^\circ\text{C}$  染色  $40\text{min}$ ,浴比  $1:50$

从图2和图5可知,pH 值为  $3\sim 7$  时,随着 pH 值增大, $K/S$  值随着溶液 pH 值的增大而增大,在 pH 值为 7 左右时达到最大值。这是因为 pH 值小于 3 左右时,改性真丝和色媒体均带正电荷,静电斥力的作用使色媒体不易吸附到真丝纤维表面上,从而真丝表面改性程度较低,不利于活性染料上染;当 pH 值为  $3\sim 7$  时,真丝表面与色媒体分子带异种电荷,静电引力促使色媒体比较容易吸附到纤维上,并与真丝纤维上的氨基和羟基反应,提高真丝的改性程度,有利于活性染料与真丝吸附和反应。而当 pH 值大于 8 左右时,真丝织物的  $K/S$  值随着溶液

pH 值的增大而减小。这可能是因为 pH 值较大时,色媒体分子活性基团发生水解,失去了与纤维的结合能力所致。故改性溶液 pH 值选择  $7\sim 8$  左右为宜。

### 2.1.3 改性温度对真丝染色织物 $K/S$ 值的影响

改变改性温度( $40$ 、 $50$ 、 $60$ 、 $70$ 、 $80^\circ\text{C}$ ) 在色媒体用量  $4\text{g/L}$ ,pH 值为 7,浴比  $1:50$  的条件下对织物改性  $40\text{min}$ ,然后用活性红 L-S 染色,探究改性温度对真丝织物  $K/S$  值的影响,结果如图3所示。

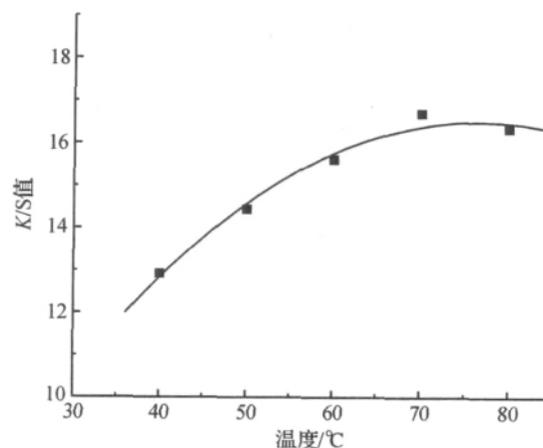


图3 改性温度对染色织物  $K/S$  值的影响

注:染色配方为活性红 L-S 2%(owf), $60^\circ\text{C}$  染色  $40\text{min}$ ,浴比  $1:50$

由图3可知,随着改性温度的提高,真丝织物的  $K/S$  值随之增大。这可能是因为改性温度的升高有利于色媒体分子扩散进入真丝纤维内部,并与真丝纤维上的氨基、羟基等反应性基团发生共价键结合,增加真丝纤维的改性程度,有利于染料与纤维反应。但当改性温度达到  $70^\circ\text{C}$  以上时, $K/S$  值趋于平衡。这是因为温度升高,色媒体分子的热运动加剧,色媒体分子在纤维上的吸附和解析达到平衡状态,真丝纤维改性程度趋于恒定,改性织物  $K/S$  值趋于恒定。因此,取改性温度为  $70^\circ\text{C}$ 。

### 2.1.4 改性时间对真丝染色织物 $K/S$ 值的影响

改变改性时间( $10$ 、 $20$ 、 $30$ 、 $40$ 、 $50\text{min}$ ) 在色媒体用量  $4\text{g/L}$ ,pH 值为 7,改性温度  $70^\circ\text{C}$ ,浴比  $1:50$  的条件下对真丝织物改性,然后用活性红 L-S 染色,探究改性时间对真丝织物  $K/S$  值的影响,结果如图4所示。

由图4知,在改性温度  $70^\circ\text{C}$  的条件下,随着改性时间的增加,色媒体分子在真丝纤维上的吸附

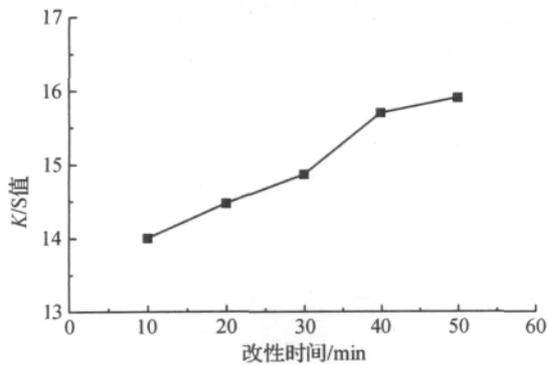


图4 改性时间对染色织物 K/S 值的影响

注:染色配方为活性红 L-S 2%(owf), 60℃染色 40min, 浴比 1:50

扩散逐渐增多,真丝纤维改性程度增加,改性织物染色后的 K/S 值不断增大。但当改性处理时间超过 40min 后, K/S 值随改性时间的增加变化趋势减缓,这是由于此时色媒体在真丝织物上的吸附已经基本平衡,随着时间的继续延长,对改性效果提高不明显。故取合适的改性时间为 40min。

综上所述,真丝织物较佳的色媒体改性工艺为:色媒体用量 4g/L,改性处理液 pH 值 7~8,改性温度 70℃,改性时间 40min。

#### 2.1.5 改性前后真丝织物的 Zeta 电位比较

将真丝织物在色媒体用量 4g/L, pH 值 7, 改性温度 70℃的条件下改性 40min 后水洗晾干,然后用固体表面 Zeta 电位分析仪测定改性前后真丝纤维在不同 pH 值的 Zeta 电位,结果如图 5 所示。

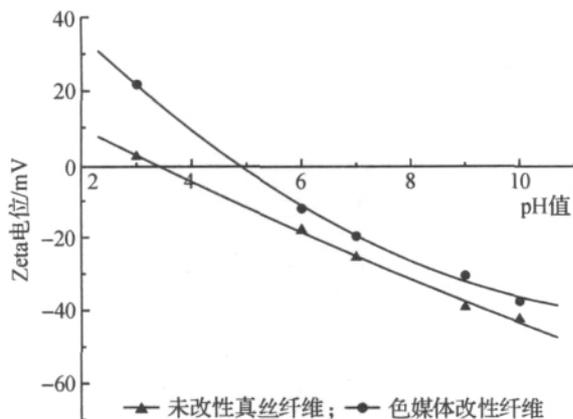


图5 pH 值对真丝纤维 Zeta 电位的影响

由图 5 可知,真丝改性前, pH 值在 3~4 时处于等电点;真丝色媒体改性后,等电点变为 5mV 左

右。这是由于真丝色媒体改性后增加了纤维的碱性基团,使改性纤维的等电点提高。pH 值小于 3 时,改性真丝纤维和未改性纤维均带有正电荷,改性真丝纤维因与色媒体反应后带有较多的正电荷而有较高的 Zeta 电位。pH 值大于 6 时,真丝改性纤维和未改性纤维均带有负电荷,改性真丝纤维的 Zeta 电位负值有所降低,但改性纤维总的净电荷仍然是负值。

#### 2.2 色媒体改性真丝织物的活性染料染色

##### 2.2.1 元明粉用量对改性真丝织物 K/S 值的影响

将改性后真丝织物用活性红 L-S 在不加入纯碱, 70℃浴比 1:50 条件下染色 40min, 改变元明粉用量(0、10、20、30、40g/L), 探究元明粉用量对改性染色织物 K/S 值的影响, 实验结果见图 6。

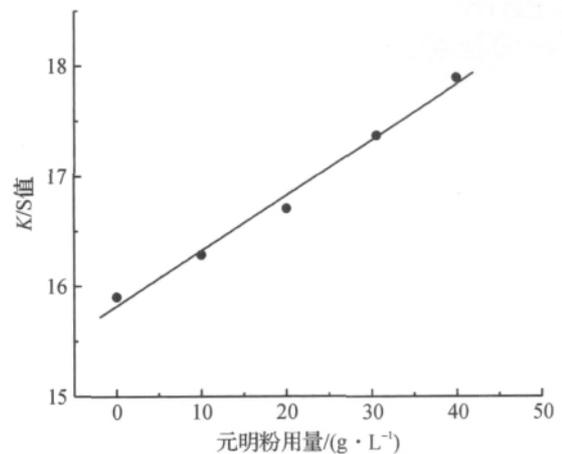


图6 元明粉用量对改性染色品 K/S 值的影响

由图 6 知,改性真丝染色织物的 K/S 值随着元明粉用量的增加而增加,结合图 5 可知,当不加纯碱即 pH 值为 7 时,改性真丝纤维带有负电荷,与阴离子染料带有同种电荷,纤维与染料间存在静电斥力,元明粉的加入对真丝的染色起促染作用。

##### 2.2.2 纯碱用量对改性真丝织物 K/S 值的影响

将改性后真丝织物在元明粉用量 30g/L, 改变纯碱用量(0、0.5、1.0、1.5、2.0g/L), 浴比 1:50, 60℃, 染色 40min, 探究纯碱用量对改性染色织物的 K/S 值影响, 实验结果见图 7。

由图 7 知,改性染色织物的 K/S 值随着纯碱用量的增加而减小。这可能是由于纯碱用量的增加使染液的 pH 值增大,改性纤维的 Zeta 电位负值增加,纤维与染料分子间的静电斥力增大,不利于染料

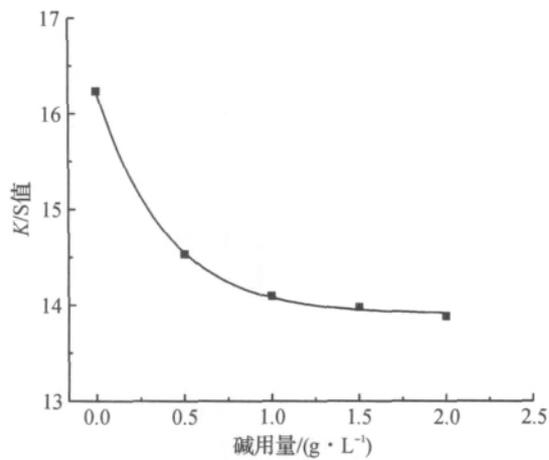


图7 纯碱用量对改性染色织物 K/S 值的影响

上染。且 pH 值的提高,使改性纤维上的色媒体分子活性基团易发生水解失活,与染料的结合能力下降。故改性真丝织物活性染料染色可以在无碱的条件下进行。

### 2.3 改性真丝织物的染色性能分析

将改性后真丝织物在活性红 L-S 2% (owf), 温度 60℃, 元明粉 30g/L, 浴比 1:50 无碱条件下染色 40min 后皂煮、水洗、烘干, 测得色牢度及 K/S 值如表 1 所示。

表1 真丝织物改性前后的染色牢度及 K/S 值

工艺	摩擦牢度/级		皂洗色牢度/级			K/S 值
	干摩	湿摩	原样变色	丝沾	棉沾	
新工艺	3~4	3~4	4~5	4~5	4~5	17.6
常规工艺	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	17.4

注:真丝活性染料染色常规工艺为活性红 L-S 2% (owf), 60℃ 染色 40min, 元明粉用量为 40 g/L, 纯碱用量 1g/L, 浴比 1:50, 升温曲线同 1.2.2(b)。

由表 1 知,与常规工艺相比,采用新工艺染色的真丝织物的摩擦牢度较低,但皂洗牢度二者相当。新工艺元明粉用量为 30g/L 时染色织物的 K/S 值与常规工艺元明粉 40g/L 时的 K/S 值相近,新工艺可以降低常规盐用量的 25%,实现无碱低盐染色。

### 3 结 语

a) 用色媒体对真丝织物进行改性可以提高纤维对活性染料的吸附性和反应性。

b) 色媒体对真丝织物改性的较佳工艺为:色媒体用量 4g/L, 改性处理液 pH 值 7~8, 温度 70℃, 改性时间 40min。

c) 真丝纤维色媒体改性前后的 Zeta 电位测定表明,改性真丝纤维的 Zeta 电位负值有所降低,利于活性染料上染。

d) 新工艺的摩擦牢度不及常规工艺,但皂洗牢度相当。且新工艺可实现无碱低盐染色,节约元明粉用量。

### 参考文献:

- [1] 高晓红, 贾雪平. 真丝绸活性染料无盐染色[J]. 丝绸, 2011, 48(1): 5-8.
- [2] 孙 燕, 侯爱芹, 谢孔良. 纤维素纤维网状交联改性及其染色性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(2): 9-12.
- [3] 王洪海, 张淑云. 棉织物色媒体浸渍法改性工艺[J]. 印染, 2010, 36(12): 23-25.
- [4] 宋慧君, 吕英智, 陈水林. 棉织物改性及其染色工艺研究[J]. 纺织科学研究, 2004, 4(2): 18-22.
- [5] 顾学平, 周光勇, 杨澄宇. 一种无盐无碱的多色彩水流染色工艺: 中国, 101644006A[P]. 2010-02-10.
- [6] 周光勇, 刘金华, 杨澄宇, 等. 色媒体改性棉针织布无盐碱活性染色[J]. 印染, 2009, 35(18): 23-25.

(责任编辑:许惠儿)