

阳离子改性棉织物的靛蓝染色

吕青华¹, 王齐兵^{1,2}, 余志成^{1,2}(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院轻化工程系, 浙江 杭州 310018;
2. 生态染整技术教育部工程研究中心, 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要: 为提高靛蓝染料对纯棉织物的染色深度, 采用自制阳离子改性剂 ZS 对棉织物进行改性, 讨论了改性剂和氢氧化钠用量、改性温度、改性时间等因素对保险粉或二氧化硫脲还原体系中靛蓝染色性能的影响。试验得到棉织物改性工艺参数为改性剂 ZS 4 g/L, NaOH 1.0 g/L, 改性温度 70 °C, 改性时间 40 min。棉织物改性后靛蓝染色 K/S 值最高可达到 19.3, 而未改性棉织物的染色 K/S 值仅为 12.2, 且改性后染色织物的耐洗色牢度、耐摩擦色牢度良好。棉织物经改性后靛蓝染色只需浸染-氧化 3 次就能达到常规 6 次浸染-氧化的染色深度。

关键词: 靛蓝染色; 阳离子改性; 棉织物

中图分类号: TS193.639.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-4017(2012)20-0005-04

Indigo dyeing of cationic modified cotton fabric

LV Qing-hua¹, WANG Qi-bing^{1,2}, YU Zhi-cheng^{1,2}

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Cotton fabric is modified with the self-made cationic modifier ZS and then dyed with indigo dyes to improve dye depth. The influences of dosage of modifier and sodium hydroxide, modifying temperature and time on dyeing properties in sodium hydrosulfite and thiourea dioxide reduction system separately are discussed. The results indicate that modification process parameters for cotton fabric is cationic modifier ZS 4 g/L, NaOH 1.0 g/L, treating at 70 °C for 40 min. The K/S value of the modified cotton dyeings can reach 19.3, while the unmodified one is only 12.2, and the color fastness to soaping and rubbing are also good. The indigo dyeing of the modified cotton fabrics with 3 times dip dyeing-oxidation will be able to achieve the dyeing depth of the conventional 6 times dip dyeing-oxidation.

Key words: indigo dyeing; cationic modification; cotton fabric

0 前言

牛仔布靛蓝染料染色上染率低, 需要反复多次染色-氧化才能染得目标色泽, 工艺复杂, 流程长, 生产效率低。由于所用还原剂保险粉稳定性差, 易分解产生硫化物的混合物, 污染大气, 分解出的硫化盐又会污染水源, 因此, 用环保型还原剂二氧化硫脲取代保险粉还原靛蓝的研究已成为靛蓝染色的热点^[1-2]。对棉纤维进行阳离子改性, 可有效提高阴离子染料对纤维的上染率, 目前的研究主要集中在活性染料的无盐或低盐染色^[3-6], 而应用于靛蓝染色的阳离子改性剂及其应用研究很少。

本试验以自制阳离子季铵盐高分子化合物 ZS 对棉织物进行改性, 以增强棉纤维对靛蓝隐色体的亲和力, 提高靛蓝染料的上染率。

1 试验部分

1.1 试验材料、药品和仪器

织物 纯棉漂白粗斜纹布(2 g/块)

染料 靛蓝染料(粒状, 工业级)

药品 阳离子改性剂 ZS(自制)、保险粉、二氧化硫脲、太古油、环氧氯丙烷、33% 二甲胺溶液、氢氧化钠、甲苯、乙二醇、三氟化硼乙醚、丙酮、乙醇(均为分析纯)

仪器 SF600X 型测色配色仪(Datacolor 公司), AR2130/C 型电子分析天平(奥豪斯仪器上海有限公司), SHA-B 型数显恒温振荡器(常州国华电器有限公司), DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), SW-42A 型耐洗色牢度试验机(宁波纺织仪器厂), Y571L 型染色摩擦色牢度仪(莱州市电子仪器有限公司)

1.2 阳离子改性剂 ZS 的制备

在装有电动搅拌器、温度计和滴液漏斗的 500 mL 四口烧瓶中加入 226.2 g 环氧氯丙烷、10 g 乙二醇, 在 N₂ 保护下滴加 15 g 质量分数为 5% 的 BF₃·Et₂O 甲苯溶液, 水浴控制反应温度在 50 ~ 70 °C 之间(直至体系

收稿日期: 2012-06-28

作者简介: 吕青华(1988-), 女, 2008 级轻化工程本科生。

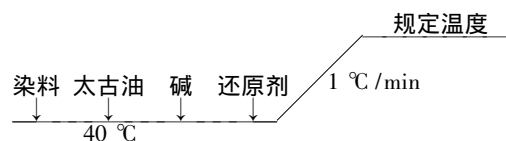
通讯作者: 余志成, E-mail: yuzhicheng8@yahoo.com.cn。

不再放热为止),反应结束后用丙酮-乙醇(85:15)反复提纯,将沉淀产物置于旋转蒸发仪 60 ℃ 真空干燥,得到产物聚环氧氯丙烷(PECH)。将合成的 PECH 与二甲胺按质量比 1:2 进行胺化。先于 95 ℃ 滴加二甲胺水溶液 1 h,然后继续反应 8 h。反应结束将产物置于旋转蒸发仪 80 ℃ 分离未反应的胺,最后得到目标产物阳离子改性剂 ZS^[7]。

1.3 靛蓝隐体染色

1.3.1 靛蓝还原

采用 1% (omf) 靛蓝染料,其隐体制备工艺升温曲线如下:



靛蓝染料采用干缸法还原,准确称取染料 1% (omf),用数滴太古油润湿调匀,再加少量温水调匀,然后向染浴中加入 2/3 规定量的氢氧化钠和还原剂(保险粉/二氧化硫脲),并使染浴量为全浴量的 1/3,起始温度为 40 ℃;缓慢升温,在规定温度下,干缸还原 10 min,然后往染杯中加入剩下的 1/3 氢氧化钠、还原剂及 2/3 的水,即成透明黄绿色染浴。

1.3.2 靛蓝染色

在 1% (omf) 的靛蓝隐体染浴中投入 2.0 g 棉织物,浸染 90 s 取出,充分氧化 2 min,重复浸染-氧化 6 次,皂洗,晾干,测 K/S 值。靛蓝染料在不同还原剂作用下的染色工艺见表 1。

表 1 染色工艺条件与处方

Table 1 Dyeing conditions and parameters

工艺配方及条件 1		工艺配方及条件 2	
保险粉/(g·L ⁻¹)	0.8	二氧化硫脲/(g·L ⁻¹)	0.6
氢氧化钠/(g·L ⁻¹)	0.6	氢氧化钠/(g·L ⁻¹)	0.8
还原温度/℃	60	还原温度/℃	75
还原时间/min	10	还原时间/min	10
染色温度/℃	30	染色温度/℃	30
染色时间/s	90	染色时间/s	90
氧化时间/min	2	氧化时间/min	2

皂洗工艺条件为:净洗剂 209 1 g/L,NaOH 1 g/L,在 95 ℃ 皂煮 10 min。

1.4 测试

1.4.1 织物表面颜色深度 K/S 值

采用 SF600X 电子测色配色仪测定染色织物的表面颜色深度,每块织物需在不同部位保持经纬方向一致,正反面各测 3 次,取平均值。

1.4.2 染色牢度

(1) 耐洗色牢度 参照《GB/T 3921—2008 纺织品

色牢度试验 耐皂洗色牢度》测定。

(2) 耐摩擦色牢度 参照《GB/T 3920—2008 纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定。

1.4.3 改性棉织物扫描电镜 (SEM) 分析

采用 JSM-5610LV 扫描电镜观察棉纤维形貌,放大倍数 1 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 阳离子改性剂改性工艺优选

2.1.1 改性剂质量浓度

分别设定阳离子改性剂 ZS 质量浓度为 1、2、3、4 和 5 g/L,氢氧化钠质量浓度为 1 g/L,改性温度 70 ℃,改性时间为 40 min,浴比为 1:50。将改性后的棉织物用 1% (omf) 靛蓝隐体染色、皂煮、水洗和晾干,测染色织物 K/S 值,如图 1 所示。

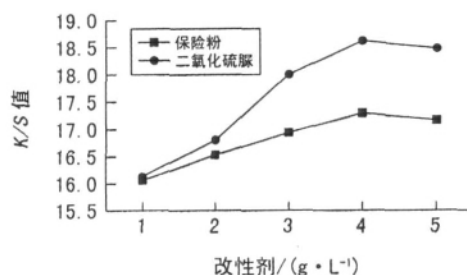


图 1 改性剂质量浓度对靛蓝染色织物 K/S 值的影响

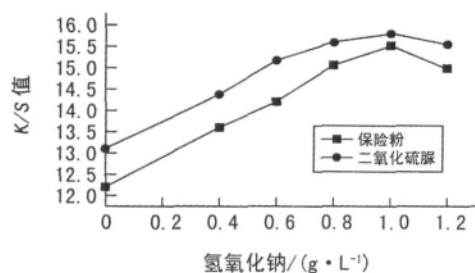
Fig. 1 Effect of modification agent concentration on K/S value

由图 1 可看出,随着阳离子改性剂 ZS 质量浓度增加,改性棉织物靛蓝染色 K/S 值也随之增大。这是因为改性剂中的氯甲基和环氧基可与棉纤维发生共价交联反应,同时使棉纤维表面带有一定的正电荷,使靛蓝隐体上染纤维变得更容易,因此染色 K/S 值增加。当改性剂质量浓度达到 4 g/L 时,染色织物 K/S 值变化趋缓,并最终趋于一个平衡值。这是因为在纤维素纤维中能与改性剂反应的氯甲基和环氧基的数量是一定的,当改性达到饱和后,继续增加改性剂 ZS 的质量浓度,棉织物染色 K/S 值不再明显变化。

2.1.2 氢氧化钠用量

选择阳离子改性剂 ZS 4 g/L,改性时间 40 min,改性温度 70 ℃,氢氧化钠质量浓度分别为 0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 g/L,其它工艺条件同 2.1.1 节,染后棉织物的 K/S 值如图 2 所示。

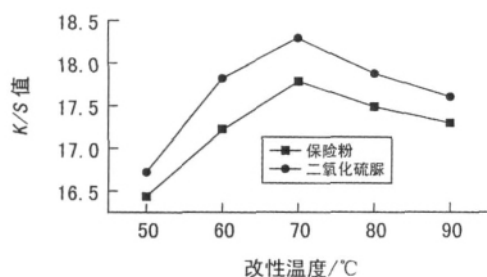
由图 2 可以看出,不加氢氧化钠时,靛蓝染色织物 K/S 值相对较低。这是因为棉纤维羟基的电离需要在碱性条件下进行,而此时改性液呈中性,改性剂与纤维素纤维不发生反应, K/S 值较低。随着氢氧化钠质量浓度升高,靛蓝染色织物 K/S 值明显提高。这是因为

图2 氢氧化钠质量浓度对靛蓝染色织物 K/S 值的影响Fig.2 Effect of sodium hydroxide concentration on K/S value

在碱性条件下,棉纤维分子上的羟基电离成氧负离子的数量增加,改性剂中的氯甲基和环氧基可与纤维素纤维负氧离子发生亲核取代反应。当氢氧化钠质量浓度达到 1.0 g/L 时,靛蓝染色织物 K/S 值达最高。这是因为此时棉纤维分子上的羟基电离最充分,与改性剂充分发生反应;当氢氧化钠浓度超过 1.0 g/L 时,改性剂 ZS 的环氧基易水解,失去与棉纤维发生反应的能力,因此 K/S 值反而下降。故改性时氢氧化钠的质量浓度应选择 1.0 g/L。

2.1.3 改性温度

改性剂 ZS 4 g/L, 氢氧化钠 1 g/L, 改性时间 40 min, 改性温度分别为 50、60、70、80、90 °C, 织物染后的 K/S 值如图 3 所示。

图3 改性温度对靛蓝染色织物 K/S 值影响Fig.3 Effect of modification temperature on K/S value

由图 3 可以看出,随着改性温度升高,染色棉织物的 K/S 值提升幅度明显。这是因为改性温度升高,有利于改性剂 ZS 分子吸附在棉织物上,并发生反应,染色 K/S 值提高;当改性温度为 70 °C 时,染色棉织物的 K/S 值达到最大值,继续提高温度, K/S 值反而下降,这是因为温度过高,改性剂分子中的环氧基易水解,失去与纤维素反应能力,导致染色 K/S 值反而有所下降。因此改性温度选 70 °C。

2.1.4 改性时间

取改性剂 ZS 4 g/L, 氢氧化钠 1.0 g/L, 改性温度为 70 °C, 改性时间分别为 20、30、40、50、60 min, 织物染后的 K/S 值如图 4 所示。

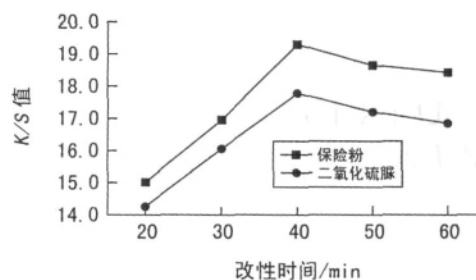
图4 改性时间对靛蓝染色织物 K/S 值的影响Fig.4 Effect of modification time on K/S value

图 4 中,随着改性时间延长,染色棉织物 K/S 值不断增加。这是因为延长改性时间有利于更多的改性剂 ZS 分子较好地扩散进入棉纤维内部,与纤维发生反应,使得染色 K/S 值增加。当改性时间为 40 min 时,染色 K/S 值达到最大值;继续延长改性时间,染色 K/S 值反而下降。这是因为改性时间过长,容易使改性剂 ZS 的环氧基水解,失去与纤维素反应能力,降低染色棉织物 K/S 值。因此,改性时间选 40 min。

综上,棉织物优化的改性工艺条件为阳离子改性剂 ZS 4 g/L, 氢氧化钠 1.0 g/L, 浴比 1:50, 温度 70 °C, 时间 40 min。与保险粉相比,选择二硫化硫脲作为还原剂的还原靛蓝,其染色 K/S 值相对较高。

2.2 改性棉织物的染色效果

2.2.1 改性棉织物的染色 K/S 值

将改性处理前后的棉织物在不同还原剂(保险粉、二硫化硫脲)作用下进行靛蓝染料浸染-氧化 1~6 次,染色工艺条件同表 1,染色 K/S 值如表 2 所示。

表2 改性棉织物的染色 K/S 值Table 2 K/S value of modified cotton fabric

浸染-氧化 (次数)	保险粉作还原剂时 K/S 值		二硫化硫脲作还原剂时 K/S 值	
	未改性	改性	未改性	改性
1	2.67	4.84	2.57	5.29
2	4.31	8.34	4.81	10.10
3	6.19	12.40	7.20	14.00
4	9.16	15.80	9.93	16.50
5	10.30	16.50	11.30	18.20
6	12.20	17.80	13.10	19.30

由表 2 可知,棉织物经阳离子改性剂 ZS 改性后,染色 K/S 值较常规棉织物有很大提高。只要连续浸染-氧化 3 次,便可达到常规棉织物连续浸染-氧化 6 次的染色 K/S 值。

2.2.2 改性棉织物的染色牢度

将改性处理前后的棉织物在不同还原剂(保险粉、二硫化硫脲)作用下进行染色,染色工艺条件见表 1,织物染色牢度如表 3 所示。

表3 改性棉织物的染色牢度

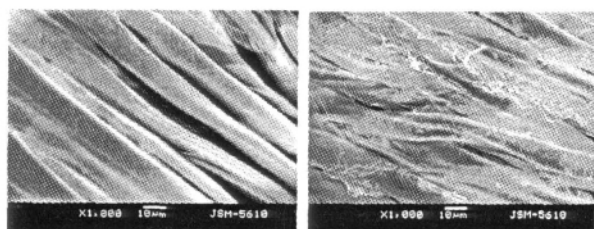
Table 3 Color fastness of modified cotton fabrics

织物	保险粉				二氧化硫脲			
	皂洗牢度/级		摩擦牢度/级		皂洗牢度/级		摩擦牢度/级	
	原样 褪色	白布 沾色	干	湿	原样 褪色	白布 沾色	干	湿
未改性	4	3~4	4	3	4	3~4	4	3~4
改性	4	3~4	4	3	4	3~4	4	3~4

从表3可以看出,改性前后织物的染色牢度基本一致。二氧化硫脲还原染色后,织物的匀染性相对较好,耐摩擦牢度优于保险粉还原的染色织物。

2.2.3 改性棉纤维 SEM 分析

改性与未改性棉织物的扫描电镜(SEM)见图5。



(a) 未改性棉织物

(b) 改性棉织物

图4 改性与未改性棉织物的扫描电镜(SEM)

Fig.4 SEM images of modified and unmodified cotton fabrics

由图5可知,未改性处理的棉纤维表面相对平整、光滑,而经ZS改性处理的棉纤维表面则呈明显的改性反应痕迹,光滑程度下降。这是由于改性剂ZS表面含有丰富的阳离子基团,可与带负电的纤维素纤维发生物理吸附和化学反应,附着于棉纤维表面,并部分渗透

到纤维内部。

3 结论

(1) 棉织物优化的改性工艺为:改性剂ZS 4 g/L, NaOH 1.0 g/L, 温度70℃, 时间40 min。

(2) 改性棉织物只需浸染-氧化3次即可达到传统未改性棉织物浸染-氧化6次的染色K/S值,可明显节约染化料的用量,减少废水排放。

(3) 织物改性前后的染色牢度基本不变;织物经二氧化硫脲还原和靛蓝染色后,其摩擦牢度优于保险粉还原工艺。

参考文献:

- [1] 关超,王柏华. 环境友好的还原剂在硫化染料染色中的应用[J]. 染整技术, 2006, 28(3): 4-10.
- [2] 闫丽君,姚继明. 靛蓝染料染棉织物时还原剂的应用研究[J]. 轻纺工业与技术, 2010, 39(6): 12-13.
- [3] Wu T S, Chen K M. New cationic agents for improving the dyeability of cellulose fibres. Part 2-pretreating cotton with polyepichlorohydrin-amine polymers for improving dyeability with reactive dyes[J]. JSDC, 1993(109): 153-158.
- [4] Chatlerjee S M. The dye capability of modified ramie [J]. Textile Industry of India, 1986(7): 14-16.
- [5] 王华清. SBL-YGX 改性棉织物与活性染料无盐碱染色[J]. 印染助剂, 2011, 28(6): 46-48.
- [6] 卢焕敏,孙伟,王雪燕子,等. 阳离子改性剂WLS 改性棉织物活性染料无盐染色[J]. 印染助剂, 2010, 27(5): 35-38.
- [7] 郎咸鑫,于良民,李昌诚. 端环氧基聚环氧氯丙烷的合成及性能研究[J]. 印染助剂, 2009, 5(18): 8-9.



SOLOD®

久星导热油 导热永长久



2011年推荐应用产品



2011年品牌供应商



2011年二星诚信创建企业

上海久星化工有限公司
 地址: 上海茂兴路96号6楼
 电话: 021-58708588 网址: www.9xchem.com
 热线: 4008-810-018 电邮: bq@9xchem.com

启东久星化工有限公司
 地址: 启东滨江精细化工园区上海路8号
 电话: 0513-83201308