

两性聚电解质在棉织物直接染料固色方面的应用*

周天池, 陆大年

(东华大学 化工学院, 上海 200051)

摘要:对两性聚电解质在棉织物直接染料固色方面的应用进行了研究,介绍了一种新型两性固色剂的合成与应用。通过改变浓度、温度、时间、pH 值、特性粘度、单体配比等影响因素来考察它的固色性能,结果证明该两性水溶性高分子固色剂能有效提高色织物的各项牢度特别是湿摩擦牢度。

关键词:丙烯酰胺;丙烯酸;直接染料;两性;固色剂

中图分类号:TS193.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2005)03-0053-05

直接染料由于色泽鲜艳、色谱齐全、成本相对低廉,使用方便,曾在棉织物的染色中得到了广泛的应用。不过,由于直接染料化学结构中,多具有亲水性磺酸基和羧酸基,亲水性较强,且仅通过氢键和范德华力与纤维结合,故湿处理牢度较低,褪色、沾色现象也很严重,因此有必要使用固色剂。直接染料染棉织物先前大都用树脂类的固色剂 Y,但随着双氰胺价格的持续上涨,生产成本大幅度提升,而且在固色处理上又存在缺陷,因此有必要研制经济实用的新型固色剂进行替代。近年来,已开发了许多新产品,然而这些固色剂或是对于牢度的提高常常具有一定的局限性,或是对染色织物的色光造成一定的影响,或是价格偏高,不能得到广泛应用。

丙烯酰胺(AM)与丙烯酸(AA)的共聚物作为絮凝剂、分散剂、交联剂、悬浮剂已被广泛应用^[1],生产工艺已十分成熟。P(AM-AA)可以通过 Mannich 反应引入阳离子,从而制得两性聚电解质,这种聚合物分子量大,水溶液中具有阳离子基团,还具有一定的活性基团如羧基、羟甲基等,因此可以尝试用于棉织物的固色。

1 实验部分

1.1 实验器材

织物摩擦色牢度测试仪(美国 ATLAS 公司)
 电脑测色配色仪 SF 600(美国 ATLAS 公司)
 ATLAS 硬挺度测试仪(美国 ATLAS 公司)
 722s 可见分光光度计(尤民柯仪器有限公司)
 501 型超级恒温器(上海仪器总厂)
 电子衡速搅拌器(上海机械专机厂)
 RY-25012 毛细管粘度计(上海化学试剂公司)
 FA2004 型电子天平(上海精科天平厂)
 台湾 Rapid 连续式定型烘干机(台湾 Rapid 公司)
 台湾 Rapid 染色试验机 H-12F 5598(台湾 Rapid 公司)
 台湾 Rapid 电动均匀轧车 Model P-BU, NO. 769(台湾 Rapid 公司)
 台湾 Rapid 染色(巨无霸型)试验机(台湾 Rapid 公司)
 ROACHES 皂洗牢度测试仪(Roaches International 公司)
 NEXUS-670 傅立叶红外-拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司)
 YG631 型汗渍色牢度仪(南通宏大实验仪器

* 收稿日期:2005-07-09

作者简介:周天池(1976-),男,江苏盐城人,盐城工学院助教,东华大学硕士研究生。

有限公司)

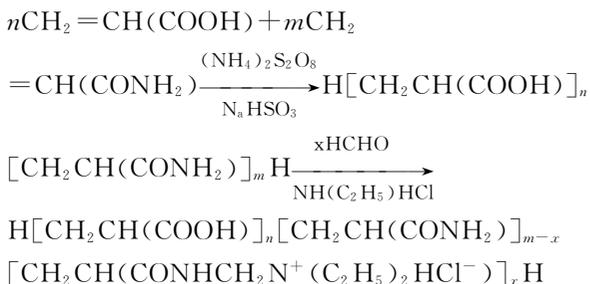
Y902N 型汗渍色牢度烘箱(南通宏大实验仪器有限公司)

1. 2 实验步骤

1. 2. 1 两性聚丙烯酰胺类水溶性高分子的合成:

①聚合:丙烯酸(需精制)和丙烯酰胺单体按需要的比例混合成水溶液,在氮气保护下于 60℃ 下以过硫酸-亚硫酸氢钠(单体质量的 8%)氧化还原型引发剂引发共聚 3h,得阴离子型高聚物。

②改性:在 pH=8 和温度为 65℃ 的条件下,将该共聚物用甲醛和二乙胺盐酸盐进行 Mannich 反应,改性 3h,可得两性聚电解质[2]。合成产物的组成依据原始反应物的比例,为书写方便将丙烯酸:丙烯酰胺(未被甲醛改性的部分);阳离子(被甲醛改性的部分)记为 A:N:C。



A 丙烯酸 N 丙烯酰胺 C 阳离子(阴离子部分)(未被甲醛改性的部分)(被甲醛改性的部分)

1. 2. 2 粘度的测定:

将未改性前的聚合物进行纯化和分离,并配

表 1 固色液浓度与织物色牢度之间的关系

Table 1 The relationship between concentrations of fixing agent solution and fastnesses of cotton fabrics

实验样品	原布		1%		2%		3%		4%	
	12B	4BS								
干摩擦牢度	4(3.95)	4-5(4.49)	4-5(4.53)	4-5(4.75)	5(4.78)	5(4.82)	5(4.94)	5(4.89)	5(4.82)	5(4.81)
湿摩擦牢度	2-3(2.68)	2(2.19)	4(4.02)	2-3(2.68)	4-5(4.25)	3(3.11)	4-5(4.48)	3-4(3.37)	4-5(4.39)	3(3.18)
皂洗 沾色牢度	2(2.04)	1(1.15)	3(3.16)	1-2(1.69)	3-4(3.39)	2(1.98)	3-4(3.62)	2(2.10)	3-4(3.65)	2(2.03)
褪色牢度	2(2.03)	2-3(2.72)	2-3(2.68)	3(2.98)	3(3.18)	3-4(3.34)	3-4(3.58)	3-4(3.58)	3-4(3.44)	3-4(3.37)

注:室温 20℃、10min、pH=6、170℃ 焙烘、特性粘度 149.59ml/g、聚合物的组成为 1:1:8(A:N:C)

2. 1. 2 浸轧时间对固色性能的影响

由表 2 看浸渍时间对固色效果影响不大,随时间增长,渗透比较充分,略微呈上升趋势。

2. 1. 3 固色液 pH 值对固色性能的影响

在酸性介质中,阳荷性基团与染料阴离子进行离子键结合,在纤维内生成色淀,或使染料分子增大而难溶于水,由此提高染料的湿牢度。因此 pH 值越高,静电引力作用下降,纤维内不溶性色淀产生的机率减小,所以牢度降低。直接耐酸大红 4BS 内有酰胺键,酸性过强会水解,影响染料

成溶液,在 30±0.5℃、0.1mol/L 的 NaCl 水溶液中用一点法测定它的特性粘度。

1. 2. 3 固色并测试其应用性能:

根据要求配制不同的固色液,采用不同固色工艺对棉织物进行固色,测干、湿摩擦牢度(GB/T 3920-1997)、皂洗牢度(GB/T3921.1-1997)[3]。探讨最佳合成路线以及最佳固色工艺,并与固色剂 Y 进行性能比较。

1. 2. 4 用乙酰丙酮法测织物上的游离甲醛的含量;

1. 2. 5 用丙酮沉淀提纯,制膜后对固色剂分子进行红外光谱检测。

2 结果与讨论

2. 1 单因素测试结果与分析

实验采用浸轧法进行固色处理,二浸二轧,浴比为 1:20,预烘温度为 105℃。为求得聚合物最好的固色效果,对固色工艺的各个环节以及聚合物自身的性质进行了单因素分析,讨论各个因素的影响程度。

2. 1. 1 固色液浓度对固色性能的影响

由表 1 可以看出随着固色剂浓度的增大,固色效果有上升趋势,但是如果浓度过高,则易引起染料分子的过度聚集,染料分子过大而不易渗透纤维,牢度会下降,此外浓度增大也会导致织物硬挺度增大,当硬挺度过大时,牢度会有所下降。

分子结构,从而降低固色牢度。而且酸性过强也会影响高分子聚合物与染料分子及纤维之间形成的共价键,导致固色牢度降低。此外 pH 值过低还会引起织物其他方面性能的下降,比如断裂强度的下降。

2. 1. 4 浸轧温度对固色性能的影响

浸轧温度高一些,增大了溶液中分子的活动能力,有利于固色剂分子及染料分子在纤维内部的渗透,从而提高固色牢度。室温情况下,染料及固色剂分子运动较慢,与纤维、染料的反应速率降

低,固色剂不能较好地发挥其功效,故效果不好,料络合物的溶解度也增加,这对固色效果也是不利,同时也加大了生产成本。

表 2 浸轧固色液的时间与织物色牢度之间的关系

Table 2 The relationship between steeping time and fastnesses of cotton fabrics

浸渍时间 (min)	10		20		30		40	
	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS
干摩牢度	5(4.92)	4-5(4.87)	5(4.93)	5(4.82)	5(4.95)	5(4.89)	5(4.94)	5(4.81)
湿摩牢度	4-5(4.47)	3-4(3.39)	4-5(4.52)	3-4(3.41)	4-5(4.53)	3-4(3.42)	4-5(4.53)	3-4(3.44)
皂洗 沾色	3-4(3.60)	2(2.12)	3-4(3.68)	2(2.13)	3-4(3.73)	2(2.13)	3-4(3.73)	2(2.15)
牢度 褪色	3-4(3.54)	3-4(3.58)	3-4(3.60)	3-4(3.60)	3-4(3.65)	3-4(3.61)	3-4(3.64)	3-4(3.61)

注:室温 20℃、特性粘度 149.59ml/g、3%浓度、pH=6、170℃焙烘、聚合物的组成为 1:1:8(A:N:C)

表 3 固色液 pH 值与织物色牢度之间的关系

Table 3. The relationship between pH values of fixing agent solution and fastnesses of cotton fabrics

固色液 pH 值	4		5		6		7		8	
	12B	4BS								
干摩牢度	5(4.93)	4-5(4.73)	5(4.92)	5(4.86)	5(4.92)	5(4.88)	5(4.84)	4-5(4.72)	4-5(4.57)	4-5(4.53)
湿摩牢度	4-5(4.53)	3(3.13)	4-5(4.47)	3-4(3.40)	4-5(4.45)	3-4(3.38)	4-5(4.25)	3(3.15)	4(3.81)	3(2.79)
皂洗 沾色	4(3.81)	1-2(1.76)	3-4(3.68)	2(2.12)	3-4(3.62)	2(2.11)	3-4(3.50)	2(1.98)	3(3.25)	1-2(1.68)
牢度 褪色	3-4(3.72)	3(3.13)	3-4(3.64)	3-4(3.56)	3(3.53)	3-4(3.58)	3(3.18)	3(3.19)	3(2.96)	3(3.04)

注:室温 20℃、特性粘度 149.59ml/g、3%浓度、10min、170℃焙烘、聚合物的组成为 1:1:8(A:N:C)

表 4 浸轧固色液的温度与织物色牢度之间的关系

Table 4 The relationship between steeping temperatures and fastnesses of cotton fabrics

浸轧温度 (℃)	20		40		50		60	
	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS
干摩牢度	5(4.90)	5(4.87)	5(4.92)	5(4.86)	5(4.92)	5(4.89)	5(4.94)	5(4.92)
湿摩牢度	4-5(4.45)	3-4(3.36)	4-5(4.67)	3-4(3.43)	4-5(4.67)	3-4(3.50)	5(4.73)	3-4(3.53)
皂洗 沾色	3-4(3.64)	2(2.12)	4(3.78)	2(2.15)	4(3.81)	2(2.18)	4(3.83)	2(2.24)
牢度 褪色	3-4(3.52)	3-4(3.58)	3-4(3.72)	3-4(3.62)	3-4(3.75)	3-4(3.65)	4(3.82)	3-4(3.72)

注:3%浓度、10min、170℃焙烘、pH=6、特性粘度 149.59ml/g、聚合物的组成为 1:1:8(A:N:C)

2. 1.5 焙烘温度对固色性能的影响

一定的焙烘温度,能使固色剂分子自行交联,在织物和纤维表面形成一定强度的保护膜,从而提高各项牢度。一般而言,焙烘温度越高,这种效

果越好,但随着温度的升高,效果增加渐缓,而且温度过高会影响织物的其他性能,比如织物色光会发生变化。

表 5 焙烘温度与织物色牢度之间的关系

Table 5 The relationship between drying temperatures and fastnesses of cotton fabrics

焙烘温度 (℃)	150		160		170		180	
	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS
干摩牢度	5(4.84)	5(4.80)	5(4.87)	5(4.83)	5(4.92)	5(4.87)	5(4.93)	5(4.90)
湿摩牢度	4-5(4.37)	3(3.17)	4-5(4.37)	3(3.22)	4-5(4.47)	3-4(3.36)	4-5(4.49)	3-4(3.38)
皂洗 沾色	3(3.18)	2(1.86)	3-4(3.42)	2(2.03)	3-4(3.62)	2(2.12)	3-4(3.63)	2(2.15)
牢度 褪色	3(3.06)	3(3.19)	3(3.22)	3-4(3.43)	3-4(3.54)	3-4(3.58)	3-4(3.53)	3-4(3.62)

注:3%浓度、10min、室温 20℃、pH=6、特性粘度 149.59ml/g、聚合物的组成为 1:1:8(A:N:C)

2. 1. 6 特性粘度对固色性能的影响

这里的特性粘度指的是未改性前的聚合物。一般而言,特性粘度大一些,成膜性要好一些,而且分子增大,分子间引力也增大了,这些因素都会提高固色性能。但特性粘度过大,染料分子过度会增大而难渗透入纤维内部,而不利于固色,而且导致固色后的织物硬挺度增加,摩擦牢度大幅度下降。

2. 1. 7 聚合物组成对固色性能的影响

固色剂持有正电荷越多,可能中和染料上的负电荷并降低染料的溶解度越为有效。但是固色剂所带有的正电荷太多,其自身的水溶解,以及整理后染料固色剂络合物的水溶解度将会较高,这样,会反而降低了固色剂的效果。而且固色剂分子有限的尺寸,不管它带有多少电荷,只能遮挡掉一定数量的染料分子。因此,固色剂所带电荷多于固色后它可能遮盖的染料分子的电荷就会产

生多余的正电荷(净正电荷),反而增加了染料—固色剂络合物的溶解度。

表 6 特性粘度与色织物牢度之间的关系

Table 6 The relationship between intrinsic viscosities and fastnesses of cotton fabrics

特性粘度 ml/g	49.48		120.59		149.59		193.06		302.98		358.91	
	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS
干摩牢度	4-5(4.45)	4-5(4.61)	5(4.76)	5(4.83)	5(4.92)	5(4.87)	5(4.95)	5(4.87)	5(4.94)	5(4.92)	4(3.88)	3-4(3.65)
湿摩牢度	3(3.25)	2-3(2.55)	4(4.07)	3(2.98)	4-5(4.48)	3-4(3.36)	5(4.81)	4(3.78)	5(4.85)	4(3.95)	2-3(3.06)	3(2.78)
皂洗 沾色	3(2.78)	1-2(1.52)	3(3.16)	2(1.89)	3-4(3.60)	2(2.12)	4(4.08)	2-3(2.32)	4(4.24)	2-3(2.58)	3(3.57)	1-2(1.67)
牢度 褪色	2-3(2.53)	3(2.84)	3(2.98)	3(3.12)	3-4(3.54)	3-4(3.58)	4(3.79)	4(3.78)	4(3.89)	4(3.81)	3(3.44)	3(2.98)

注: 3%浓度,10min,pH=6、室温 20℃、170℃焙烘、聚合物的组成为 1:1:8(A:N:C)

表 7 聚合物组成与织物色牢度之间的关系

Table 7 The relationship between comonomer compositions to copolymerization and fastnesses of cotton fabrics

聚合物组成 (A:N:C)	1:5:4		1:3:6		1:2:7		1:1:8		1:0:9	
	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS
干摩牢度	4-5(4.45)	4-5(4.61)	5(4.72)	5(4.78)	5(4.85)	5(4.83)	5(4.91)	5(4.86)	4-5(4.54)	5(4.82)
湿摩牢度	2-3(2.84)	2-3(2.64)	3(3.27)	3(3.04)	4(4.02)	3(3.19)	4-5(4.48)	3-4(3.36)	4-5(4.25)	3(3.13)
皂洗 沾色	2-3(2.48)	1-2(1.49)	3(2.85)	2(1.75)	3(3.19)	2(2.03)	3-4(3.60)	2(2.10)	3(3.05)	2(1.84)
牢度 褪色	2-3(2.27)	3(2.83)	2-3(2.46)	3(3.05)	3(2.85)	3-4(3.42)	3-4(3.53)	3-4(3.58)	3-4(3.25)	3(2.86)

注: 3%浓度,10min,pH=6、室温 20℃、170℃焙烘、特性粘度 149.59ml/g

2.2 与传统固色剂 Y 的固色性能比较

从表 8 数据来看,合成的两性固色剂总体而言效果与固色剂 Y 相近,在提高湿摩上要优于固色剂 Y,而它的成本则更为低廉(试样采用结论 2 的工艺)。

表 8 聚合物与固色剂 Y 的效果比较

Table 8 Comparing effects of the amphoteric electrolyte with that of colourfix Y

实验样品	原布		两性固色剂		固色剂 Y	
	12B	4BS	12B	4BS	12B	4BS
干摩牢度	4(3.95)	4-5(4.45)	5(4.95)	5(4.87)	5(4.80)	5(4.76)
湿摩牢度	2-3(2.68)	2(2.12)	5(4.81)	4(3.78)	4(4.02)	2-3(2.52)
皂洗牢度	沾色	2(2.10)	1(1.17)	4(4.08)	2-3(2.32)	4(4.25)
	褪色	2(2.07)	2-3(2.72)	4(3.79)	4(3.78)	4(4.03)
汗渍牢度	酸	3(3.21)	2-3(2.34)	4(4.14)	3(2.76)	5(4.78)
	碱	3(2.84)	3(2.86)	4(4.18)	3-4(3.56)	5(4.83)
硬挺度	2cm	2.35cm	2.60cm	2.80cm	2.50cm	2.60cm

2.3 测织物上的游离甲醛的含量

通过实验绘制游离甲醛测定标准工作曲线,测吸光度得织物上游离甲醛的含量为 56.27mg/kg,按照生态纺织品标准 100(Oeko-Tex Standard 100)有害物质限量表直接与皮肤接触的织物甲醛量要少于 75mg/kg,试验结果小于该标准,故达到要求。

2.4 对合成产物进行红外光谱检测^[4~5]。

3 336 cm⁻¹, 3 193 cm⁻¹为酰胺类基团的特征吸收峰; 1 654 cm⁻¹, 1 546 cm⁻¹, 1 317 cm⁻¹为仲酰胺基团 RCONHR; 2 502 cm⁻¹为表示叔胺盐的峰; 1 610 cm⁻¹为伯酰胺中 NH₂ 剪式振动吸收峰; 1 176 cm⁻¹为 C-N 伸缩振动吸收峰; 1 610 cm⁻¹, 1 399 cm⁻¹为羧基伸缩震动吸收峰; 2 926 cm⁻¹, 2 854 cm⁻¹为饱和 CH 的伸缩振动吸收峰; 1 449 cm⁻¹, 1 348 cm⁻¹为甲基弯曲振动吸收峰(图 1)。由此可以确认制得的产物与理论反应所得的产物相符合。

3 结论

(1)这种聚合物分子量大,成膜性好,与染料及纤维可以形成氢键和范德华力结合,具有阳离子基团,可通过离子键和范德华引力与染料阴离子相结合,使染料分子增大而难溶于水,与纤维与染料结成不溶性盐,在纤维内生成色淀,提高染料的湿牢度,还具有一定的活性基团如羧基、羟甲基等,可与染料分子上的反应性基团、纤维素分子上的活性基团起共价键结合,形成坚牢键合,此外还具有一定的表面活性,可以洗去部分浮色,因此可以用于棉织物的固色。

(2)这种两性固色剂的固色工艺可以归结为:染色布样(浸渍固色液(室温 10min、浓度 3%、浴比 1:20、pH=6、高聚物组成 1:1:8、特性粘度 149.59ml/g~302.98 ml/g)→轧车(二浸二轧,调轧余率 90%左右)→预烘(105℃3min)→焙烘

(170℃3min) → 水洗 → 烘干。

Y 相若, 经济实用, 可用来取代固色剂 Y。

(3) 该固色剂在提高织物牢度方面与固色剂

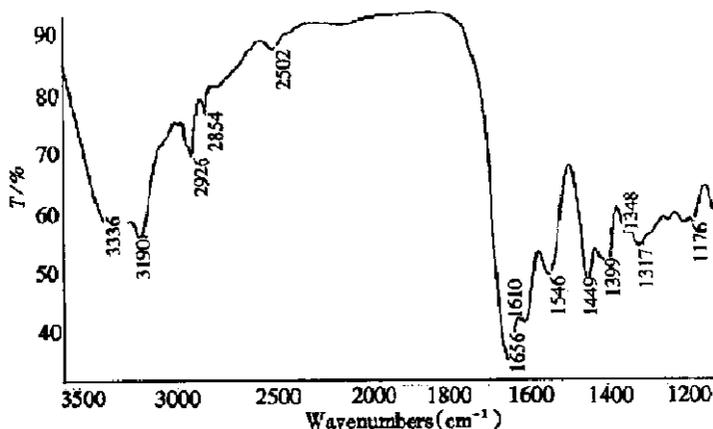


图 1 两性聚电解质的红外光谱谱图

Fig. 1 The infrared spectroscopy of the amphoteric electrolyte

参考文献:

- [1] 严瑞喧. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] 孙宾. 两性聚丙烯酰胺类水溶性高分子的合成及其助洗性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2001.
- [3] 吴卫刚. 纺织品标准应用[M]. 中国纺织出版社, 2003.
- [4] 中西香而, P. H. 索罗曼. 红外光谱分析 100 例[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [5] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.

The Application of an Amphoteric Electrolyte in Cotton Fabrics with Direct Dyes

ZHOU Tian-chi, LU Da-nian

(Chemistry School, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: The application of an amphoteric electrolyte in cotton fabrics with direct dyes is innovatively researched, and the synthesizing method of an amphoteric colour fixing agent is recommended. The effects of concentration, temperature, time, intrinsic viscosity, PH value, and co-monomer composition to copolymerization are examined. The results show that it can effectively improve the color fastness, especially wet friction fastness.

Keywords: acrylamide; acrylic acid; direct dye; amphoteric; colour fixing agent