

羊毛的化学改性及其阳离子染料染色性能研究*

袁淑军

(盐城工学院 纺织服装学院, 江苏 盐城 224003)

摘 要:合成了一种阴离子型羊毛改性剂,测定了羊毛纤维经改性剂处理后的白度、碱溶解度、断裂强度及伸长率等性能,讨论了改性羊毛对阳离子染料上染率的影响因素,测定了改性羊毛染色后的皂洗牢度和摩擦牢度。实验结果表明,羊毛经阴离子改性剂处理后机械性能基本不变,在100℃、pH=5、染色60 min后阳离子染料的上染率达到80%以上,并且具有较高的染色牢度。

关键词:羊毛;改性剂;上染率;染色牢度

中图分类号:TS193.2

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2006)02-0001-04

羊毛及其织物通常采用强酸性染料的沸染工艺进行染色,但在沸腾的强酸性染液中,羊毛纤维会受到不同程度的损伤,使其强度下降,颜色发黄,品质降低^[1]。因此近年来,为了得到高品质的羊毛染制品,研究和开发新的染色方法和工艺成为国内外都很重视的课题。

阳离子染料色彩鲜艳、着色力高,通常用于腈纶的染色。但羊毛纤维由于其结构的特殊性,在酸性或中性溶液中呈正电性,因此不能用阳离子染料染色。若将羊毛进行变性,使其纤维带有阴离子,则类似于腈纶,可以使用阳离子染料进行染色^[2]。本文合成了一种能与羊毛纤维中胺基、羧基、巯基等基团反应的阴离子改性剂,研究了羊毛改性后对阳离子染料的染色性能。

1 实验

1.1 改性剂的合成

称取三聚氰氰18 g,加到50 mL冰水中搅拌成糊状,外用冰保持在8~10℃。另外将对氨基苯磺酸17.3 g加到100 mL含5.3 g碳酸钠的水溶液中,制成钠盐。将对氨基苯磺酸钠溶液分两批加入到放在三颈瓶中的三聚氰氰糊内,充分搅拌,温度控制在8~10℃,并用10%的碳酸钠溶

液中和因反应放出HCl而产生的酸性,使溶液pH值保持7~8,当pH值不再降低时反应完成,得到改性剂溶液。

1.2 羊毛的改性处理

取合成的改性剂溶液10 mL,加入到烧杯中再加入水90 mL,用10%的碳酸钠溶液调节pH=8~9,加入2 g纯羊毛粗纺织物浸泡,并用水浴加热至70℃,稍微搅动织物,保持60 min,取出羊毛织物放在剥除液(1% OP-10、50%尿素和49%磷酸缓冲液)中浸泡30 min,以除去未与纤维形成共价键的改性剂。再用水清洗3次,然后取出凉干,得到改性羊毛。

1.3 改性羊毛的阳离子染料染色

改性羊毛织物在下列工艺条件下用阳离子染料进行染色:阳离子红X-GRL染料1% (o, w, f),平平加O 0.5% (o, w, f),浴比1:50,用HAc调节pH=5,100℃染色60 min。未改性羊毛的染色工艺与此相同。

1.4 羊毛的物理性能测试

(1)白度:在国产DSBD-1数字白度仪上测试改性羊毛和未改性羊毛的白度并进行对比。

(2)碱溶解度:改性羊毛和未改性羊毛的碱溶解度按文献[3]的方法测试。

* 收稿日期:2006-03-20

作者简介:袁淑军(1964-),男,江苏盐城市人,博士,教授,主要研究方向为纺织品用染整助剂。

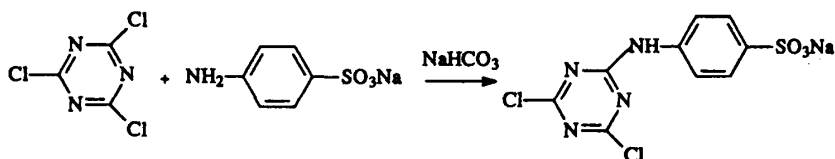
(3)伸长率:在待测的粗纺羊毛织物中,随机抽取改性和未改性羊毛纤维 30 根,用 YG-1001 单纤维电子强力仪测定断裂强度和断裂伸长率,计算其平均值。

1.5 染色性能测试

(1)上染百分率

采用残液吸光度法测定羊毛上染百分率^[4],即分别取 5 mL 染色前后染液于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水补充至刻度,再用 722 型分光光度计测量最大吸收波长处染色前后染液的吸光度 A_1 , A_2 ,上染百分率 $E = (1 - A_2/A_1) \times 100\%$ 。

(2)染色牢度



羊毛在改性时,通过羊毛纤维中 NH_2 、 OH 、 SH 等基团与阴离子改性剂中活性基团二氯三嗪发生亲核取代反应,形成共价键,从而使改性剂牢

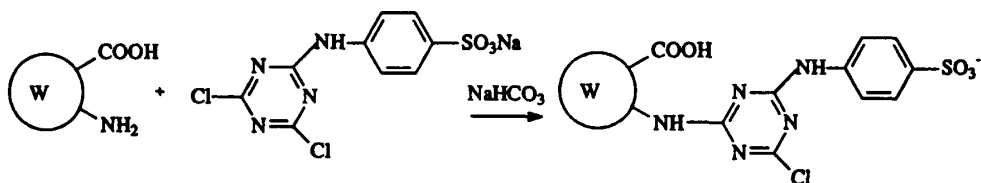
分别在 571-II 型色牢度摩擦仪上测定干湿摩擦牢度;在 12A 型耐洗色牢度试验机上测定皂洗牢度。在 Color-eye3100 测色仪上测定评级。

2 结果与讨论

2.1 羊毛改性剂合成及羊毛改性原理

阴离子羊毛改性剂的合成按下列反应原理进行,合成出的试剂中既含有与羊毛纤维中 NH_2 、 OH 、 SH 等基团反应的二氯三嗪活性基团(类似于三嗪类活性染料),又含有 SO_3Na 阴离子基团,符合设计要求。

固地结合在羊毛纤维上,使羊毛纤维增加了阴离子基团。反应的原理如下反应式所示:



改性后的羊毛具有大量的阴离子,用阳离子染料进行染色时,可与阳离子染料中的阳离子(如季胺盐)通过阴阳离子形成离子键(盐键),从而提高改性羊毛对阳离子染料的上染率,这种染色机理与腈纶纤维的阳离子染色机理很相似。

2.2 改性羊毛的物理性能

2.2.1 断裂强度和断裂伸长率

改性和未改性羊毛纤维电子的断裂强度和断裂伸长率平均值,列于表 1。

表 1 羊毛纤维的断裂强度和断裂伸长力

Table1 The breaking strength and extensibility of wool fiber

项目	未改性羊毛	改性羊毛
断裂强度/CN	7.24	6.93
断裂伸长率/%	33.62	30.54

从表 1 可以说明羊毛经三聚氯氰、对氨基苯磺酸合成的改性剂处理后它的断裂物强度和断裂伸长率能基本不变,说明经该改性剂处理后羊毛

机械性能影响不大。

2.2.2 改性羊毛的碱溶解度

表 2 羊毛纤维的碱溶解度

Table2 Alkali dissolvability of wool fiber

样 品	未改性羊毛	改性羊毛
碱溶解度/%	11.10	7.13

表 2 说明羊毛经改性剂处理后,它的碱溶解度变小了。这可能是处理液的 pH 值接近羊毛的等电点,且改性剂与羊毛纤维形成共价键结合,分子量增加,大分子链间的范德华力上升,导致碱溶解度下降,说明改性羊毛纤维的强力没有受到影响,证明了改性剂的可行。

2.2.3 改性羊毛织物的白度

表 3 羊毛改性前后的白度对比

Table3 Comparison of whiteness between modified wool and crude wool

样 品	未改性羊毛	改性羊毛
反射率/%	48.5	47.7

表3说明改性后的羊毛与未改性羊毛比较其白度基本不变。改性后断裂强度、伸长率、碱溶解度、白度等结果都说明:用阴离子改性剂处理后,对它们的物理性能影响很小,也应不会触及织物的服用性能。

2.3 羊毛的上染率及其影响因素

2.3.1 羊毛上染率比较

采用分光光度法测定了染色前后染液的吸光度(A_1 、 A_2),通过计算得出相应的上染率,数据列于表4。

表4 羊毛织物的上染率
Table4 Dye uptake of wool fabric

项 目	未改性羊毛	改性羊毛
染色前的吸光度 A_1	0.583	0.583
染色后的吸光度 A_2	0.364	0.106
上染率 / %	27.6	81.8

从表4可以看出改性后的羊毛的上染率比未改性羊毛的上染率高得多,说明改性羊毛能进行阳离子染料的染色,也证明了改性剂的合成和对羊毛的改性是可行的。

2.3.2 温度对上染百分率的影响

不同温度下改性羊毛的阳离子染料的上染百分率如图1所示。从图中可看出,在80℃以下时染料不易上染,而且上染慢,因为染料仅仅吸附,上染量很少。当温度上升超过纤维的玻璃化温度时,纤维大分子链自由运动,纤维的物理结构产生许多微隙,纤维的自由容积增加,染料易于进入纤维内部,因此上染率高。但纤维结构的不均匀及染液温度分布的不匀,会使纤维吸附染料不匀而染花,因此必须严格控制温度。图1说明,随着温度的升高,羊毛的上染率逐渐增大,但是超过100℃后上染率增加很小。为了减小羊毛的损伤,染色温度在100℃左右最为适宜。

2.3.3 pH值对上染率的影响

改性羊毛用阳离子染料染色时,染浴的pH值对染料的上染率也有较大的影响,如图2所示。

图2中染浴的pH值与染料的上染率关系说明,当pH较低时(2~4)上染率较低,这是因为此时羊毛纤维上酸性基团(羧酸基、磺酸基)离解成酸根阴离子的少,减少了阳离子染料的上染量,所以加酸时会引起缓染作用且上染率低。经过实验证明,当pH=5时最适宜,上染率可达到

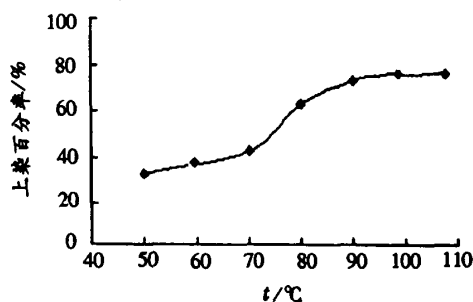


图1 温度对阳离子染料上染率的影响

Fig.1 Influence of temperature on dye uptake of the cationic dye

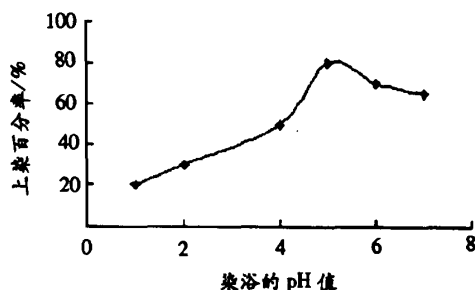


图2 改性羊毛染色速度与染浴 pH 的关系

Fig.2 The relation between dyeing speed of modified wool and pH of dye bath

80%以上。

2.4 染色牢度

改性羊毛与未改性羊毛织物经阳离子染料在最佳条件下(pH=5, 100℃, 60 min)染色后,其皂洗牢度和磨擦牢度列于表5。

从表5数据可知,改性羊毛的磨擦牢度和皂洗牢度都明显比未改性羊毛的高并且达到较高的牢度,说明改性羊毛纤维能够用阳离子染料染色,并获得较好的染色性能。

3 结论

(1) 阴离子改性剂的合成和对羊毛改性的工艺方便可行,改性羊毛的机械性能与原毛相比基本保持不变。

(2) 羊毛的改性是通过羊毛与改性剂之间的亲核取代反应,形成共价键结合。

(3) 改性羊毛织物对阳离子红X-GRL染色的上染率受染色温度和染浴pH等因素影响,在100℃、pH=5、染色60 min后上染率达到80%以上。

(4) 改性羊毛织物经阳离子红X-GRL染色后,染色牢度较高。

表 5 羊毛织物的染色牢度
Table5 Color fastness of wool fabric

羊毛种类	磨擦牢度		皂洗牢度		
	干摩	湿摩	原样褪色	白布沾色	毛布沾色
改性羊毛	4~5	3~4	4	4~5	3~4
未改性羊毛	3	2~3	2	2~3	2

参考文献:

- [1] 张永久,魏玉娟,冯爱芬.羊毛低温染色助剂的研究[J].毛纺科技,2003(3):31-33.
- [2] 李质和,樊增录.羊毛染色性能与变性剂结构的关系[J].毛纺科技,1994(5):33-37.
- [3] 金威祺.染整工艺实验[M].北京:中国纺织出版社,1987:61-62.
- [4] 高晓红,宋心远.水解活性染料对羊毛染色的研究[J].印染,2004(5):6-9.

Study on Dyeing Performance of Cationic Dye with Chemical Modification Wool

YUAN Shu - Jun

(School of Textile and Clothing Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: A anionic modifier for wool was synthesized. The properties of modified wool such as whiteness, alkaline solubility, breaking strength and extensibility were determined. The influence factors on dye - uptake of cationic dye for modified wool were investigated. The friction fastness, soaping fastness of modified wool after dyeing were also tested. The experiment result showed that the mechanical properties of wool were not changed after modification with the anionic agent, the dye - uptake of cationic dye was above 80% in the condition of 100℃, pH=5 and 60min, and the dyeing fastness was high.

Keywords: wool; modifier; dye - uptake; dyeing fastness