活性染料无醛固色剂的合成及应用

周天池
(盐城工学院 纺织服装学院,江苏 盐城 224051)

摘要:采用甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯酸(AC)和丙烯酰胺(AM)作为反应单体进行水相共聚,合成了一种新型无甲醛两性固色剂,以三乙醇胺作为添加剂,探索其在活性染料染色的棉织物上的固色效果,通过改变单体配比、特性粘度、浓度、pH值、焙烘温度等因素来考察它的固色性能,结果证明该固色剂能有效提高染色织物的多项牢度指标。

关键词:无醛;两性;活性染料;固色剂
中图分类号:TS193.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1671-5322(2011)01-0062-04

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯酸(AC)和丙烯酰胺(AM)是合成聚丙烯酰胺类电解质的常用单体,其产物作为絮凝剂、分散剂、悬浮剂已被广泛采用,生产工艺成熟。常用固色剂固色原理是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,生成不溶性盐,从而在纤维内生成色淀,提高染色牢度,所以与絮凝工作原理存在共通之处,而且聚丙烯酰胺类电解质合成步骤简单,产物分子量较大,可灵活的加入各种反应性官能团,在交联成膜方面具备优势,故可以作为固色整理剂加以应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:活性大红染纯棉平纹机织物

药品:丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、盐酸、纯碱、氢氧化钠、三乙醇胺(均为分析纯);甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯酸(AC)、固色剂Y(均为工业品)。

仪器:精密电子天平,恒温水浴锅,电动搅拌器,均匀小轧车,乌氏粘度计,三口烧瓶,酒精温度计,恒温鼓风烘箱,热定型机,织物摩擦牢度测试仪,耐洗牢度测试仪,电脑测色配色仪。

1.2 固色整理剂的合成

将DMC、AM、AC(需精制)按一定摩尔比投入带有搅拌器的三口烧瓶中,加入蒸馏水,搅拌待体系均匀后,调节pH值为6,通入氮气,升温至35 ℃,滴加引发剂过硫酸铵与亚硫酸氢钠(引发剂用量为单体质量分数0.4%),氮气保护下保温搅拌继续反应3小时,出料,放置冷却后,用丙酮和乙醇沉淀,45 ℃下真空干燥至恒重,得白色粉末状产物。合成反应方程式如图1所示。

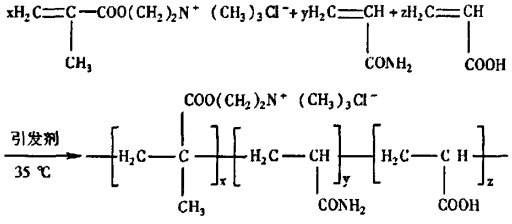

图1 固色剂合成反应方程式

Fig. 1 The reaction equation of the fixing agent

1.3 整理工艺流程

二浸二轧整理液→预烘→焙烘→冷却、水洗→烘干

1.4 性能测试

1.4.1 耐摩擦色牢度:按GB/T3920-1997《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》方法处理试样。

1.4.2 耐洗色牢度:按GB/T3921.1-1997《纺织品 色牢度试验 耐洗色牢度:试验1》方法处理试样。

1.4.3 色差ΔE用电脑测配色仪测试样L^*、a^*、b^*值,按CIE1976$L^*a^*b^*$色差式计算ΔE。据

收稿日期:2010-10-19

作者简介:周天池(1976-),男,江苏盐城人,讲师,硕士,主要研究方向为染整工艺。

万方数据

ΔE 查表评变色级数、沾色级数[1]。

1.4.4　特性粘度[η]用乌式粘度计在 25 ± 0.1 ℃的恒温水浴中用一点法测定[2]。

2　结果与讨论

2.1　单因素测试结果与分析

2.1.1　单体配比对固色性能的影响

调节单体反应配比,改变聚合物组成,其它条件为 pH = 8,焙烘温度为 150 ℃,固色剂浓度为 15 g/L,单体配比为 7∶1∶2。固色效果见表 1。从表 1 可以看出聚合物对各项牢度有显著提高,而且阳离子比例适当增大,固色效果较好,适量加入阴离子组分可以进一步提高处理效果。固色剂的阳离子基团对染料阴离子有静电吸引,结合生成色淀,对纤维素阴离子的静电吸引则使固色剂分子容易上染纤维,所以阳离子比例适当增大,固色效果比较好,但随着阳离子比例的增大,由于其空间位阻大,共聚反应活性降低,所得产物的特性粘度降低,成膜性下降,固色效果有所降低。加入少量三乙醇胺可以与聚合物阴离子组分的羧基及纤维素羟基发生共价交联,形成网状结构,同时增加氢键作用,提高固色效果,但如果聚合物阴离子部分过多,与纤维素羟基离子相斥,反而会阻止固色剂上染纤维,并削弱固色剂阳离子与染料阴离子的静电引力,使得固色效果明显下降。

表 1　单体配比与染色牢度之间的关系

Table 1　The relationship between comonome compositions and fastnesses

单体配比	耐摩牢度/级		皂洗牢度/级	
DMC∶AC∶AM	干摩	湿摩	沾色	变色
未处理	4	2-3	2-3	3
5∶0∶5	4	3	3	3-4
5∶1∶4	4	3-4	3	4
6∶1∶3	4-5	3-4	3-4	4
7∶1∶2	4-5	4	3-4	4
8∶1∶1	4-5	4	3	4
9∶0∶1	4	3	3	4
6∶2∶2	4	3	3	3-4

2.1.2　特性粘度对固色性能的影响

通过改变合成反应反应物浓度以改变产物的特性粘度,其它条件为 pH = 8,焙烘温度为 150 ℃,固色剂浓度为 15 g/L,单体配比为 7∶1∶2,固色效果如表 2 所示。合成单体浓度增大,自由基聚合速率快,产物分子量高,然而浓度太高,反应过快易导致副反应增加,共聚物易产生交联,使水溶性下降,影响使用。从表中的数据可以看出,分子特性粘度适当增大效果较好,但若过大则效果下降。由于添加剂三乙醇胺对纤维素纤维有一定膨润作用,使得高聚物能充分的渗透到纤维内部,经过焙烘,高分子与染料、纤维素纤维、三乙醇胺的各类基团及自身发生反应,相互交联生成三维网状结构,在织物表面成膜,有效地提高了各项染色牢度,分子特性粘度增大,成膜性相对较好,而且分子量增大,可以提高分子间引力,因而能提高固色性能,但特性粘度过大,水溶性下降,且固色剂分子难渗透入纤维内部,并且会导致固色后的织物硬挺度增加。

表 2　特性粘度与染色牢度之间的关系

Table 2　The relationship between intrinsic viscosities and fastnesses

反应物	特性粘	耐摩牢度/级		皂洗牢度/级	
浓度%	度 mL/g	干摩	湿摩	沾色	变色
15	73.41	4	3	3	3-4
20	168.72	4	3-4	3	3-4
25	235.16	4-5	3-4	3-4	4
30	302.38	4-5	4	3-4	4
35	332.53	4	3-4	3	3-4

2.1.3　固色剂浓度对固色性能的影响

改变固色剂浓度,其它条件为 pH = 8,焙烘温度为 150 ℃,特性粘度 302.38 mL/g,单体配比为 7∶1∶2,固色效果如表 3。从表中数据可以看出,随固色剂用量的增加,染色织物的各项色牢度均逐步提高,但用量过大效果下降。这是因为固色剂的阳离子能与染料阴离子之间结合,形成不溶性的高分子色淀,封闭染料分子的水溶性基团,染料水溶性下降,同时大分子吸附了许多松散聚集的染料颗料,使得其难以在焙烘及烘燥过程中泳移到织物表面形成浮色,所以可改善染色织物的色牢度。当织物上浮色染料的亲水阴离子基团与固色剂的阳离子都发生了结合,染料的水溶性降低到最小值,固色剂用量达到最佳的使用范围,再增加用量,所带电荷多于固色后它可能遮盖的染料分子的电荷,产生多余的正电荷,反而增加了染料 - 固色剂络合物在水相中的稳定性,不利于凝聚,阻碍色淀的形成,反而降低了固色效果,而且过量的大分子聚集在纤维外部,在织物上结膜过厚,染料的吸附和扩散发生困难,色淀与纤维之间的结合力有所降低[3]。另外浓度过高还会造成

万方数据

织物硬挺度增大,手感粗糙,色泽也会有一定程度的改变。

表3 固色液浓度与染色牢度之间的关系

Table 3 The relationship between concentrations of fixing agent solution and fastnesses

固色液浓度	耐摩牢度/级		皂洗牢度/级	
g/L	湿摩	干摩	沾色	变色
5	4	3	3	3-4
10	4	3-4	3	3-4
15	4-5	4	3-4	4
20	4-5	3-4	3-4	3-4
25	4	3-4	3	3

2.1.4 焙烘温度对固色性能的影响

改变焙烘温度,其它条件为pH=8,固色剂浓度为15 g/L,特性粘度302.38 mL/g,单体配比为7:1:2,固色效果如表4,适当提高焙烘温度,可以加大交联,改善成膜,使染料不易掉落,并可以增加织物表面平滑性,降低机械摩擦作用。湿摩时因摩擦系数大,染色的有色纤维粒被转移到湿试验布上[4],故湿摩布的色泽除了浮色原因外,还可能是染色物的有色纤维在被摩擦时纠缠成粒,然后再转移到试验布上,所以成膜有利于提高牢度级数。温度低,会降低高分子在织物上的成膜性及膜的强度,影响固色效果,但随着温度的升高,效果增加渐缓。温度过高则会使形成的膜发生脆化,导致固色效果下降,还会影响织物的其他性能,比如织物色泽变黄,织物强力下降。

2.1.5 pH值对固色性能的影响

改变固色液pH值,其它条件为焙烘温度为150 ℃,固色剂浓度为15 g/L,特性粘度302.38 mL/g,单体配比为7:1:2,固色效果如表5。碱性条件能使纤维素纤维上的羟基更易形成纤维素阴离子,也利于染料阴离子的形成,为阳离子的吸附及色淀的生成提供条件,还能促使一部分纤维与未水解的染料继续键合成共价键,但是碱性过强,水解速率较快,生成不能上染的染料水解物,故处理时须保持微碱性条件。

表4 焙烘温度与染色牢度之间的关系

Table 4 The relationship between baking temperatures and fastnesses

焙烘温度℃	耐摩牢度/级		皂洗牢度/级	
	湿摩	干摩	沾色	变色
140	4	3-4	3-4	3-4
150	4-5	4	3-4	4
160	4-5	4	3-4	4
170	4-5	3-4	3-4	4
180	4	3-4	3	3-4

表5 固色液pH值与染色牢度之间的关系

Table 5 The relationship between pH values of fixing agent solution and fastnesses

pH值	耐摩牢度/级		皂洗牢度/级	
	湿摩	干摩	沾色	变色
6	4	3	3	3-4
7	4-5	3-4	3-4	4
8	4-5	4	3-4	4
9	4-5	3-4	3-4	4
10	4	3	3	3-4

2.2 与常用固色剂的固色性能比较

利用最佳处理工艺进行固色整理,与固色剂Y处理效果对比见表6。从表中数据可以看出合成的两性无醛固色剂各项牢度指标较优,且其无醛,环保性能更佳。

表6 两性固色剂与常用固色剂的效果比较

Table 6 Comparing effects of the amphoteric fixing agent with that of a common fixing agent

实验样品	耐摩牢度/级		皂洗牢度/级	
	湿摩	干摩	沾色	变色
原布	4	2-3	2-3	3
两性固色剂	4-5	4	3-4	4
固色剂Y	4	3	3	4

2.3 合成高分子结构表征

聚合物的红外光谱图如图2所示。图中表明,3 436.44 cm^{-1}说明有O-H伸缩振动,而

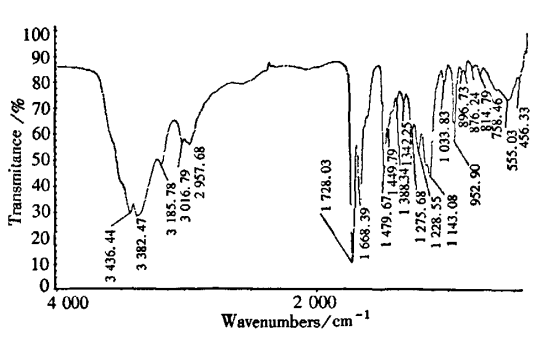

图2 两性固色剂的红外吸收光谱图

Fig. 2 The infrared spectroscopy of the amphoteric fixing agent

万方数据

3 382.47 cm^{-1}出现宽而强的吸收峰说明有缔合 -OH,结合明显的羰基峰,说明羧基存在,3 185.78 cm^{-1}为酰胺的 N - H 振动峰,与 N 相连的 - CH_3 伸缩吸收峰为 2 957.68 cm^{-1},1 728.03 为羰基的特征吸收峰,1 666.39 cm^{-1}为 - $CONH_2$ 的特征吸收峰,1 479.67 cm^{-1}为 - CH_2 的变形振动吸收峰,952.90 cm^{-1}是季胺盐的特征吸收峰[5]。由此可确认制得的产物与理论反应所得产物相符合。

3　结论

(1)棉用固色整理剂利用静电引力与染料阴离子及纤维素阴离子相结合,形成色淀并具备架桥作用,又具有活性交联基团,并含有与染料及纤维具有亲和力、可形成氢键的结构单位,且分子量大到足以形成保护膜,从而利用多种因素共同作用来提高色牢度。

(2)最佳固色工艺可以归结为:配制固色液(固色剂 15 g/L,三乙醇胺 1 g/L,聚合物组成 7:1:2,特性粘度 300 mL/g 左右)→染色布样浸轧固色液(二浸二轧,轧余率 70% -80%)→预烘(90 ℃ 3 min)→焙烘(150 ℃ 3 min)→水洗→烘干。

(3)两性无醛固色剂能显著提高染色棉织物的各项牢度,特别是湿摩牢度,并且生态环保、合成方便、成本低廉。

参考文献:

[1] 董振礼,郑宝海,轸桂芬,等.测色与计算机配色[M].2 版.北京:中国纺织出版社,2007:68 -69.

[2] 邵毓芳,嵇根定.高分子物理实验[M].南京:南京大学出版社,1998:5 -12.

[3] Burkinshaw S M. An attempt to enhance the aftertreatment of direct dyeing with cationic fixing agents[J]. Journal of the society of dyers and colourists,1998(1):12 -15.

[4] Frank Strauβ. Grundlegende Aspekte der Reibechtheit von reaktivgefärbten Cellulose - materialien[D]. Fakultät Chemie: Universität Stuttgart,2000:68 -71.

[5] 朱明华.仪器分析[M].北京:高等教育出版社,2007:286 -310.

Synthesis and Application Fixing Agent of Amphoteric Formaldehyde - free for Reactive Dyes

ZHOU Tian-chi

(College of Textile and Apparel, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Using methacrylatoethyl trimethyl ammonium chloride(DMC) acrylic(AC), and acrylamide(AM) as reactants, a new type of formaldehyde - free fixing agent was prepared in water phase. With the help of triethanolamine, its application to cotton fabric dyed with reactive dyes was researched. The effects of comonomer compositions to copolymerization, instrinsic viscosities, pH values, concentrations of fixing agent solution and baking temperatures were examined. The results showed that it could effectively improve fastness on cotton fabric.

Keywords: formaldehyde - free fixing agent; high polymer; synthesis; colour fastness

(责任编辑:沈建新;校对:张英健)

万方数据