

聚乳酸纤维及其混纺织物的染色技术

傅忠君, 宋建芳, 孙云飞, 王招军

(山东理工大学 纺织化学品与染整技术中心, 山东 淄博 255049)

摘要:介绍了聚乳酸纤维(PLA), 总结概括了国内外聚乳酸纤维及其与棉混纺织物的染色技术。通过分析涤棉混纺织物的染色技术进展, 包括两浴法、一浴两步法以及一浴一步法, 指出PLA与棉混纺织物的染色可以借鉴涤棉混纺织物的染色方法; 探讨了PLA与棉混纺织物一浴一步法染色存在的技术问题以及染色时的注意事项, 表明染料和助剂品种的不断开发会为PLA与棉混纺织物一浴一步法染色新技术的产业化提供支持, 值得进一步深入研究。

关键词:聚乳酸纤维; 混纺织物; 涤棉; 两浴法; 一浴一步法; 染色; 分散染料; 活性染料

中图分类号:TS 193.5

文献标志码:C

文章编号:1000-4033(2012)12-0036-04

聚乳酸纤维(PLA)是由美国嘉吉(Gargill)与杜邦(DuPont)公司联合研制并产业化的新型脂肪族聚酯纤维, 是一种原料可循环再生、终端产品可生物降解的环保型纤维, 降解产物为二氧化碳和水, 且其燃烧时不会释放有害气体污染环境。随着矿物石油资源的紧缺, 人们对使用生物资源的认识提高, PLA纤维作为可替代矿物石油资源的新型纤维受到人们重视。

PLA纤维具有较高的强度、断裂伸长率和回弹性, 是一种高弹低模量、可纺性较好的服装纤维。在其作为服装面料用纤维推广初期, 德司达公司对其进行了系列的染色应用研究; 近年来, 通过分析染料结构对PLA纤维的染色性能也有了较多的研究^[1-8]。

1 PLA 纤维的染色工艺

PLA纤维属于脂肪族聚酯纤维, 在选用分散染料染色时需注意, 由于PLA纤维玻璃化温度及熔融温度远低于芳香族聚酯纤维, 因此其对染色温度比较敏感。

杨栋梁^[9]用12只偶氮染料和13只蒽醌染料染成1:1标准浓度的PLA纤维织物, 其光褪色机理及影响因素与涤纶聚酯纤维的近似, 但褪色速度比涤纶的较快, 耐日晒牢度亦相差1~2级, 因此建议染PLA纤维时, 选用高浓度、高耐日晒牢度的中温型分散染料。杨文芳等人^[10]用4种类型的分散染料对PLA纤维进行染色, 通过对染色速率和色牢度的分析表明, 选用S型分散染料得色浅, E型、SE型分散染料和醋酸纤维专用染料染PLA

纤维能够获得深色, 并指出还原清洗对提高皂洗色牢度和干熨烫色牢度有利。胡玲玲等人^[11]在不同pH值、温度和时间条件下, 选用不同分散染料对PLA纤维进行染色, 研究表明, 当pH值为5、浴比为1:20时, 在110℃染色30~40min后, PLA纤维可以获得稳定的染色效果; 另外, 为了保证皂洗沾色牢度, 需小心控制还原清洗条件, 否则会造成明显的色相和色深变化。薛丽^[12]研究了分散染料分子结构与PLA纤维之间的染色性能关系, 发现分散染料结构与PLA纤维染色温度之间没有直接关系; 偶氮苯系分散染料的上染速度快于蒽醌系分散染料, 多数染料分子在80~105℃下可以完成初期吸附过程; 偶氮苯系染料的染色提升性明显

作者简介:傅忠君(1959—), 男, 教授, 博士生导师。主要从事纺织染整及应用化学的研究工作。

好于蒽醌系染料的,但色深效应差;与相同染色深度条件下涤纶纤维的上染率及色度相比,偶氮苯染料在 PLA 纤维上呈明显的浅色效应。

为了获得高上染率和较好染色牢度,综合众多染整科技工作者研究的 PLA 纤维染色技术得出,选用高温高压染色法染 PLA 纤维,染色过程为:使用醋酸、醋酸钠缓冲溶液调节染浴 pH 值为 4~5,40 ℃ 时加入染色助剂、染料及试样;控制高温高压染色机以 2~3 ℃/min 的升温速率升温至 70 ℃,然后再以 1~2 ℃/min 的升温速率升温至 100~115 ℃,保温染色 20~30 min;保温结束后,以 1~2 ℃/min 的降温速率降温至 50 ℃、排液;对已染色的 PLA 纤维进行还原清洗,清洗时,保险粉一般用量为 2 g/L,温度 60~65 ℃^[13]。

推荐的 PLA 纤维染色工艺曲线如图 1 所示。

2 涤棉混纺织物的染色技术

2.1 两浴法

传统涤棉混纺织物染色采用两浴法染色,分散染料在弱酸性、高温高压条件下首先上染混纺面料中的涤纶纤维,清洗后在第二染浴中、碱性条件下,活性染料上染混纺面料中的棉纤维。两浴法染色工艺流程如图 2 所示。

虽然两浴法染色工艺是成熟的,很多企业现在仍在采用这种工艺,但是其存在耗水耗能大、加工时间长、经济效益低、对环境排放废水量高等缺点。随着国家在节能减排、环境保护方面的强制性推广,使涤纶混纺染色研究向着小浴比、低污染、低能耗的方向发展,向着免保险粉及还原清洗的方向发展,先后开发了一浴两步法和一浴一步法染色新工艺^[14]。

2.2 一浴两步法

80 年代后期开发了一浴两步法染色工艺^[15],工艺流程如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,一浴两步法比两浴法少了还原清洗一步,这就对分散染料提出了要求,其在活性染料固化的热碱性条件下浮色应该容易被洗掉,且对盐的稳定性好,在染色过程中不会发生凝聚、沉淀现象,对棉的沾污少^[15];另外,活性染料在高温高压下或热熔条件下稳定性要好,与分散染料及染色助剂应具有良好的相容性。因此,虽然一浴两步法工艺比两浴法工艺缩短了工时,并且节水节能,但其对染料有局限性,该工艺一般条件下只能染中浅色织物,不适宜染深色织物。

2.3 一步一浴法

Sumitomo 化学公司在上世纪

90 年代提出了一浴两步法的派生方法,即在初始碱性染液中加入某些可以水解的酯,由于酯水解作用会引起温度的略微升高并使 pH 值下降,染浴在碱性条件以及温度 80~90 ℃ 时,活性染料能够对棉纤维上染;随着温度的进一步升高,到 130 ℃ 高温条件下加快酯水解使 pH 值进一步下降,染浴变成弱酸性,从而使分散染料可以在高温弱酸性条件下对聚酯纤维进行染色^[16]。由此,分散、活性一浴一步法染色有了发展,主要出现了 Bayer 公司的 pH 值滑动法和汽巴-嘉基公司的 Teracron EN 法,还有日本大和化学的 Triden 法以及日本化药的 Kayacelon E、Kayacelon React 法^[17]。有高校科技研究人员对上述 4 种染色方法进行实验对比,研究认为,效果最好的是日本化药的 Kayacelon React 法。近年来,该工

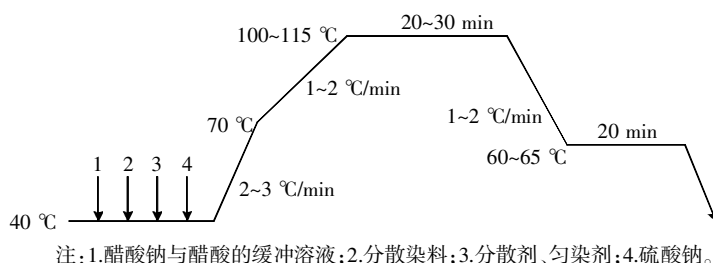


图 1 PLA 纤维的染色工艺曲线

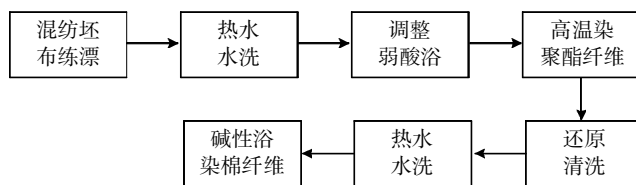


图 2 两浴法染色工艺流程

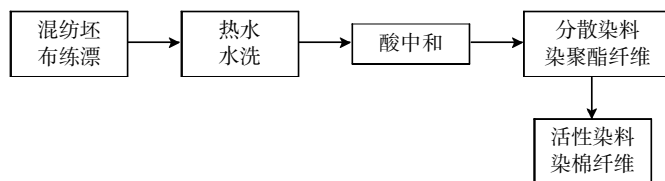


图 3 一浴两步法染色工艺流程

艺被借鉴引入 PLA 与棉混纺织物的染色中,并获得了良好的效果。该工艺所使用的 Kayacelon React CN 型活性染料与我国研发的 R 型活性染料染色母体相同,离去基为 3-羧基吡啶啉离子,由于此染料分子结构中吡啶阳离子具有强吸电子性,使均三嗪环上的电子云密度大大降低,染料的反应性增强,可在中性条件下与纤维素纤维发生反应,因此这类活性染料可以与分散染料同浴,实现涤棉混纺织物一浴一步法染色。

随着新型染料和助剂品种的不断开发及应用,国内出现了较多对涤棉织物一浴一步法染色技术的研究文献,对 PLA 与棉混纺织物一浴一步法染色技术也有报导,但仅限于中浅色的染色中,PLA 与棉混纺织物染深色还是一个具有挑战性的技术问题。

3 PLA 与棉混纺织物一浴一步法染色技术

宋新远^[14]研究提出,含有 PLA 纤维多组分纺织品一浴染色时,需特别注意湿热处理条件,pH 值越高,湿热处理后纤维机械性下降越严重,在 130 ℃染色 60 min 后,虽然得色很深,但纤维机械强力几乎完全损失,在 110 ℃处理 60 min 后,纤维机械强力损失也达 30% 左右,通常染色温度不应高于 110 ℃;PLA 纤维在 pH 值为 5 左右时最稳定,由于耐碱性很差,所以含 PLA 纤维的多组分纺织品一浴法染色适合在中性条件下进行,不适合在通常的碱性高温条件下进行;染色后的水洗温度不能过高,不适合用碱性皂洗液水洗;另外,许多染料用于 PLA 纤维上染色无论是湿色牢度还是耐日晒色牢度均较差,而且染得的色光差别比较大,这应该和 PLA 纤维的透射性及折

射率有关

Kayacelon React CN 染料或者国产 R 型活性染料在与分散染料同浴染色时^[15],染液中有活性染料、分散染料、pH 值缓冲试剂、无机盐等,染液 pH 值在 7 左右。染色时,始染温度为 40 ℃,染色 10 min 后,将染液逐渐升温至 100 ℃,保温染色 30 min,这样可以解决 PLA 纤维在中性条件不耐碱的染色问题。染浓色时,为提高染色产品的湿处理牢度,可采用聚酰胺类或季胺盐类固色剂进行固色处理。另外,国产 F 型活性染料如二氟一氯嘧啶型活性染料在双氰胺催化作用下,可在高温、中性条件下对棉纤维染色,因此,这类活性染料也可与分散染料同浴对 PLA 纤维与棉混纺织物进行一浴一步法染色。英国 ICI 公司的 Procion T 型活性染料以及国产 P 型活性染料属于磷酸基型活性染料,在氰胺或双氰胺催化作用下,这些染料可在高温、弱酸性条件下与纤维素纤维发生反应,固着在纤维上,由于磷酸基型活性染料的染色条件与分散染料的热熔染色相近,因此这些活性染料也可与分散染料进行一浴一步法染色。也有研究发现^[16],一氯均三嗪型活性染料(国产 K 型染料)能在受热条件下与烟酸钠迅速发生反应,若在染浴中加入烟酸钠,

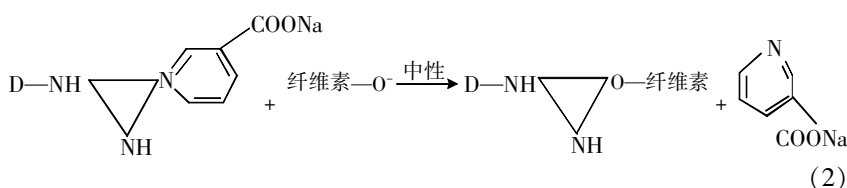
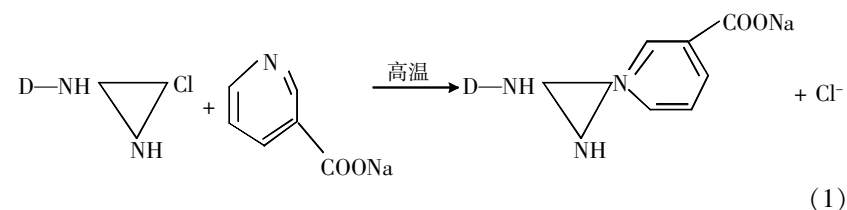
然后经高温可使之成为一羧基吡啶基活性染料,达到中性固色的目的,反应如式(1)、(2)所示。

从反应式(1)、(2)中可以看出,在染色的过程中,烟酸钠并没有参加反应,只是起到催化的作用,由于 K 型活性染料品种很多,所以根据以上反应原理染料的选择比较方便。在加烟酸钠的基础上还可向染液中加入双氰胺以提高固色率。这种方法可以使活性染料获得与碱性工艺相当的固色率,且在中性条件下染色,可以基本解决棉织物碱性高温条件下的泛黄问题,鲜艳度明显改善。但是此种染料还只是小型实验应用,在大规模批量一浴法染色中未见国内报导。另外,烟酸钠成本比较高,其循环使用有待进一步研究。

赵武斌^[18]用含有新型活性基团季铵型吡啶甲酸的活性染料在中性高温条件下对 PLA 与棉混纺织物的染色进行了研究,发现该染料反应性高,在染色过程中只需提高染色温度就可以实现固着,且在该反应中加入匀染性能好的阴、非离子复合型匀染剂,可以解决分散染料稳定性差的缺点。

4 一浴一步法染色注意事项

由于分散染料和活性染料的染色性能与染色工艺条件都不相同,且他们之间可能会互相影响,



因此需注意:

a. 染料颜色与其周围高分子纤维结构的影响有关,涤纶纤维与棉纤维分子的极性是不同的,因此同一分散染料在两种纤维上的颜色有可能不同,这会降低染色的鲜艳度和染色牢度,影响成品的质量^[19];

b. 中性电解质对分散染料具有一定的影响,活性染料浸染时为了提高上染率,常需加入一定量的中性电解质,特别是在染色温度高和浴比大时,加入量更大。分散染料靠分散剂使之成为悬浮体从而分散在染液中,分散稳定性随着染液中电解质浓度的增加而降低,大量电解质不仅会使分散染料颗粒增大,甚至产生沉淀,从而降低染料的上染率和匀染效果^[20];

c. 分散染料在聚酯纤维中的扩散速率比较低,染色温度比较高,一般在120~130℃,远高于活性染料的染色温度,温度太高不仅使活性染料易水解、固色率降低,且染深色比较困难;另外,许多分散染料和分散剂在温度较高的条件下会与活性染料发生反应,染料与染料助剂之间也会相互作用;

d. 分散染料在弱酸性条件下染色,活性染料在强碱性条件下固色,而很多分散染料中含有氨基和羧基,这些基团在碱性条件下会发生水解反应;活性染料的反应性很强,分散染料在有亲核基团存在时可能会与活性染料反应或形成共价键,从而导致染色深度降低、染料凝集和沉淀^[21];分散染料要进行还原清洗以去除浮色及沾在棉纤维上的分散染料,但是还原清洗需要加的还原剂可能会破坏已经上染的活性染料。

5 结论

5.1 PLA与棉混纺织物一浴一步法染色可借鉴涤棉混纺织物染色技术,具有工艺简便、耗能低、污染排放少等优点,是亟待开发研究的新型纤维及面料加工工艺新技术。

5.2 新型纤维、染料和助剂品种的不断开发,为PLA与棉混纺织物一浴一步法染色新技术实现产业化提供了支持,但目前基础研究较少,应引起纺织企业与染化助剂业高度重视,加强科技研发投入和应用研究。

5.3 随着国家节能减排和环保政策的要求,开发适合一浴一步法的新型染料和助剂,支持新型纤维面料产业化发展,需要高等院校、科研院所和纺织染整科技工作者的联合协作攻关。

参考文献

- [1]赵武斌.聚乳酸/棉混纺织物的染整工艺[J].现代纺织技术,2008(1):32-33.
- [2]DUGAN J S. Novel properties of PLA fibers[J]. International Nonwovens Journal, 2001, 10(3): 29-33.
- [3]GUPTA B, REVAGADE N, HILBORN J. Poly(lactic acid) fiber: an overview[J]. Progress in Polymer Science, 2007(32): 455-482.
- [4]YAMANAKA K. Lactron—a biodegradable fiber: its development and applications[J]. Chemical Fibers International, 1999, 49(12): 501-503.
- [5]XU X Y, YANG Q B, WANG Y Z, et al. Biodegradable electrospun poly (L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles [J]. European Polymer Journal, 2006(42): 2081-2087.
- [6]KARST D, NAMA D V, YANG Y Q. Effect of disperse dye structure on dye sorption onto PLA fiber [J]. Colloid and Interface Science, 2007, 310: 106-111.
- [7]RICHARD S B, ZHAO X F, DAVID

W, et al. Bffect of D-isomer concentration on the coloration properties of poly (lactic acid) [J]. Dyes and Pigments, 2006, 70: 251-258.

[8]韩丽,刘江波,孙永祥,等. PLA/竹纤维织物染整加工[J]. 印染, 2006, 32(21): 21-25.

[9]杨栋梁. 聚乳酸纤维的染色性能[J]. 染料与染色, 2003, 40(3): 143-148.

[10]杨文芳,赵越. PLA纤维染色性能的探讨[J]. 天津工业大学学报, 2006, 25(3): 51-54.

[11]胡玲玲,王树根. 聚乳酸(PLA)纤维的染色性能[J]. 印染, 2004, 30(22): 1-4.

[12]薛丽. 分散染料结构与聚乳酸纤维染色性能的关系[J]. 印染, 2007, 33(10): 1-5.

[13]赵如亮,王绍斌,杨敏鸽,等. 纺丝用聚乳酸的合成及聚乳酸纤维性能[J]. 纺织科技进展, 2006(6): 15-16.

[14]宋新远. 分散/活性染料一浴法染色近年进展[C]//涂料染料行业协会年会暨涂料染料颜料信息发布. 上海: 涂料染料行业协会年会暨涂料染料颜料信息发布会, 2009.

[15]范雪荣. 纺织染整工艺学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001.

[16]刘昌龄. 变性棉织物用活性染料染色动力学研究[J]. 印染译丛, 1998(4): 17-20.

[17]严菊珍. 涤棉针织物一浴一步法染色[J]. 印染, 1996, 22(2): 15-19.

[18]赵武斌. 浅析聚乳酸/棉混纺织物的染整工艺[J]. 染整技术, 2007(2): 22-24.

[19]唐人成,梅士英,程万里. 双组分纤维纺织品的染色[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2003.

[20]马海涛,袁琴华,张翠芳. 涤棉混纺织物分散/活性一浴一步法染色的发展[J]. 纺织导报, 2000(2): 44-46.

[21]刘昌龄. 分散/活性一浴一步法扎染涤棉织物工艺的探讨[J]. 印染, 1993, 19(2): 13-18.

收稿日期 2012年4月15日