

棉针织物CGPA改性及活性染料染色效果的研究

尧神梦,王雪燕

(西安工程大学 纺织与材料学院,陕西 西安 710048)

摘要:采用自制的阳离子明胶蛋白助剂(CGPA)对棉针织物进行改性,并采用活性染料无盐或低盐染色。对改性工艺进行了优化,探讨了染色时盐的用量对上染率和固色率的影响,测试并对比了改性织物及未改性织物的染色效果。结果表明,棉针织物CGPA改性的最佳工艺为:在浴比1:20条件下,CGPA为12%~16%,改性温度50℃,预处理10 min,加入2~3 g/L的NaOH,保温处理30 min;采用活性染料染色时,在不影响匀染性的前提下改性棉针织物获得了更高的上染率及固色率,可实现活性染料低盐甚至无盐染色;耐摩擦色牢度、耐洗色牢度有所降低,但手感基本不变。

关键词:棉针织物;CGPA改性;活性染料;低盐染色;染色效果

中图分类号:TS 193.63+2

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2015)10-0054-05

Modification of Cotton Knitted Fabric by CGPA and Study of Its Dyeing Effects by Reactive Dyes

Yao Shenmeng, Wang Xueyan

(School of Textile and Material, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: Cotton knitted fabric was modified by homemade cationic glutin auxiliaries (CGPA), and it was dyed by reactive dyes with low salt or salt free. The modified technology was optimized, and the effects of dosage of salt on dye-uptake and fixation rate when dyeing were discussed, and dyeing effects of modified and unmodified fabric were tested and compared. The results show that the optimal process of cotton knitted fabric modified by CGPA is that the dosage of CGPA is 12%~16%, modifying temperature is 50℃, processing time is 10 minutes at first, then the dosage of sodium hydroxide is 2~3 g/L, and holding time is 30 minutes under the condition of 1:20 bath ration; when dyed by reactive dyes, modified cotton knitted fabric can obtain higher dye-uptake and fixation rate on the premise but without impact on dye levelness and it can realize dyeing with low salt or salt free by reactive dyes; the color fastness to rubbing and washing reduces, but hand feeling remains the same.

Key words: Cotton Knitted Fabric; Modification by CGPA; Reactive Dyes; Dyeing with Low Salt; Dyeing Effects

活性染料是棉针织物染色最常用的一类染料,具有色谱齐全、色泽鲜艳度好、色牢度好等优良特性。然而,其存在上染率低、染色过程需加入大量盐进行促染、染色残液中染料和盐含量高、染色水污染

大以及污水处理难度和负荷大的问题,这不符合当今社会人们对环境保护的要求。

CGPA 是本课题组最近新合成的一种环保型阳离子明胶蛋白助剂,该助剂结构上含有环氧乙烷活

性基团和氮正离子,反应性环氧乙烷基团能与纤维素分子中的羟基发生反应,从而将氮正离子以及蛋白结构的基团引入棉纤维结构中,屏蔽棉纤维表面的负电荷,减小棉纤维分子与阴离子活性染料之间

基金项目:陕西省科技厅工业攻关项目(2014K08-08);陕西省功能性服装面料重点试验室(14JS037);陕西省科技厅工业攻关项目(2010K07-05)。

作者简介:尧神梦(1992—),女,硕士研究生。主要从事毛纺织品染整加工技术的研究与应用。

通讯作者:王雪燕(1963—),女,教授。E-mail:wangxueyan815@126.com。

的电荷斥力,增大了染料与纤维之间的静电引力、范德华力以及氢键作用力,进而显著提高染料的吸附上染性能,降低染色时盐的用量。

本试验将 CGPA 应用于棉针织物的改性,研究了 CGPA 改性对活性染料染色性能的影响,其目的是改善棉针织物染色性能,降低活性染料染色时盐的用量,降低染色污染。

1 试验

1.1 材料和仪器

织物:纯棉针织物。

染化料:活性红 M-3B、150% 活性红 3BSN、活性嫩黄 4GL、活性藏青 GG(工业级,浙江龙盛染料有限公司);CGPA(自制)、氢氧化钠(分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)、氯化钠(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司)、无水碳酸钠(分析纯,天津市红岩化学试剂有限公司)、净洗剂。

仪器:X-Rite Colori7 爱色丽分光测色仪(上海嘉恩科技有限公司),722 型可见分光光度计(天津市普瑞斯仪器有限公司),BS110S 电子天平(北京多利斯天平有限公司),HS 高温电脑程控染色机(江苏南通宏大仪器厂),X571B 摩擦牢度测试仪(温州纺织仪器厂),SW-12 耐洗色牢度试验机(无锡纺织仪器厂),LLY-01B 电子硬挺度仪(莱州市电子仪器有限公司)。

1.2 棉针织物的改性

将棉针织物投入一定浓度的 CGPA 溶液中,一定温度下处理一段时间,然后加入一定量的 NaOH,保温一定时间,取出织物水洗并烘干。

改性工艺处方及条件:

CGPA	16%
氢氧化钠	4 g/L
温度	60 ℃
预处理时间	10 min

保温时间	50 min
浴比	1:20

1.3 活性染料染色

染色工艺处方及条件:

活性红 M-3B	2%
NaCl	0~60 g/L
Na ₂ CO ₃	15 g/L
浴比	1:30

染色工艺曲线如图 1 所示。

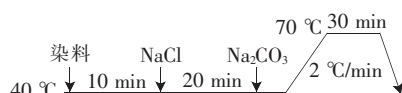


图 1 棉针织物染色工艺曲线

皂煮工艺处方及条件:

净洗剂	2 g/L
纯碱	2 g/L
浴比	1:30
温度	95 ℃
时间	10 min

1.4 测试方法

1.4.1 上染率测定

分别测定染色前、后染液在最大吸收波长下的吸光度值,按式(1)计算上染率。

$$\text{上染率} = \left(1 - \frac{nA_i}{mA_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_i 为染色残液稀释 n 倍后的吸光度; A_0 为染色原液稀释 m 倍后的吸光度。

1.4.2 固色率测定

将空白皂煮液(不加染色织物,直接将染色时所用的染料量加入到皂液中)稀释至 200 mL 容量瓶中,另将染色织物的皂煮液与洗涤织物的溶液合并定容至 200 mL 容量瓶中。然后,用 722 型可见分光光度计分别测定空白稀释液和染色织物洗涤稀释液在最大吸收波长下的吸光度,然后按式(2)、式(3)计算固色率(F)^[1]。

$$F = E - Y \quad (2)$$

$$Y = \frac{D}{C \times n} \times 100\% \quad (3)$$

式中: E 为上染率; Y 为皂煮、洗涤

下来的染料占投入染料的百分率; C 为空白稀释液的吸光度; D 为染色织物皂煮、洗涤稀释液的吸光度; n 为空白稀释液和染色织物皂煮、洗涤稀释液测试时稀释倍数比。

1.4.3 表观深度测定

采用 X-Rite Colori7 爱色丽分光测色仪,用 D_{65} 光源,在 10° 视场下测定织物 K/S 值,试样折叠 3 层,测定 3 次,取其平均值。

1.4.4 染料提升性测定

采用优化后的染色工艺对改性及未改性织物进行染色。晾干后,采用 X-Rite Colori7 爱色丽分光测色仪分别测定织物的表观色深度,并绘制相应的提升力曲线。

1.4.5 耐摩擦色牢度测定

按照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试,然后依据 GB 251—2008《评定沾色用灰色样卡》评定织物的耐干、湿摩擦色牢度等级。

1.4.6 耐洗色牢度测定

按照 GB/T 3921.3—2008《纺织品色牢度试验 耐洗色牢度:方法 3》进行测试,然后分别采用 GB/T 250—2008《评定变色用灰色样卡》和 GB/T 251—2008《评定沾色用灰色样卡》评定。

1.4.7 匀染性测定

测试染色织物在最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 下任意 10 个点的 K/S 值,见式(4);然后计算其标准偏差 S_r ,见式(5),式中 n 为测量点数^[2]。

$$\overline{K/S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (K/S)_i \quad (4)$$

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(K/S)_i - \overline{K/S}}{\overline{K/S}} \right]^2}{n-1}} \quad (5)$$

1.4.8 刚柔性测定

取改性和未改性棉针织物试条(2 cm×15 cm)在 LLY-01B 电子硬挺度仪上进行测定,得到试条的

滑出长度 l , 按式(6)计算织物的弯曲长度 C , 弯曲长度数值越大, 表示织物越硬挺而不易弯曲^[3]。

$$C = l \left(\frac{\cos \frac{1}{2} \theta}{8 \tan \theta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

当 $\theta = 45^\circ$ 时, $C = 0.487 l$ 。

2 结果与讨论

2.1 棉针织物改性工艺的优化

2.1.1 CGPA 用量的优选

按照 1.2 改性工艺, 改变 CGPA 用量, 进行改性。对改性后织物进行活性染料无盐染色, 工艺见 1.3, 不加 NaCl, 并测定上染率和固色率, 结果见图 2。

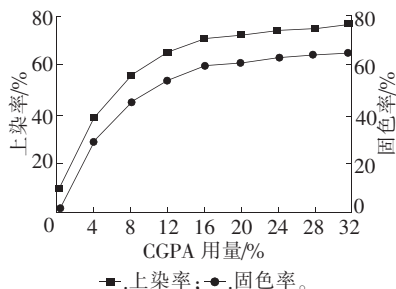


图 2 CGPA 用量对上染率及固色率的影响

由图 2 可知, 随着 CGPA 用量的增加, 上染率和固色率先迅速增加, 当 CGPA 用量为 12%~16%, 增加速率变缓, 随后再增加助剂用量, 上染率和固色率基本保持不变。这是因为在对棉针织物进行 CGPA 的改性过程中, 助剂结构中所含的环氧基团与纤维素结构中的羟基会以共价键结合在一起, 但由于纤维素纤维结晶区的存在, 其改性只能深入到纤维的无定形区^[4]。在 CGPA 用量小于 12% 时, 上染率及固色率随着助剂用量的增加而显著提高, 但由于纤维素纤维可及区中羟基数目一定, 当可及区的羟基全部发生反应后, 继续增加助剂用量, 并不能进一步与纤维素纤维反应起到改性效果, 只能溶解在改性液中。最后, 确定 CGPA 用量为

12%~16%。

2.1.2 氢氧化钠用量的优选

按照 1.2 改性工艺, 加入不同用量的 NaOH, 改性后对织物进行活性染料无盐染色, 工艺见 1.3, 不加 NaCl, 并测定上染率和固色率, 结果见图 3。

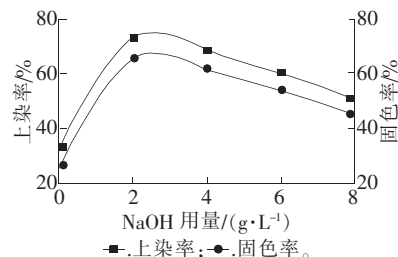


图 3 NaOH 用量对上染率及固色率的影响

由图 3 可知, 当 NaOH 用量低于 3 g/L 时, 随着碱剂用量的增加, 上染率和固色率增加, 而继续增加 NaOH 用量, 上染率和固色率反而有所下降。说明改性过程中 NaOH 起着非常重要的作用, 加入适量 NaOH, 有利于 CGPA 吸附到阴离子棉纤维上, 并有利于催化 CGPA 上的环氧乙烷活性基团与棉纤维上的羟基发生化学反应, 形成共价键, 提高织物的阳离子化程度, 从而显著改善改性织物的染色效果。但碱用量过大, 会导致 CGPA 水解速率加剧, 同时也可能使已经接枝到棉纤维上的部分 CGPA 发生水解断键^[5-6], 致使与棉纤维结合的 CGPA 减少, 阳离子化程度下降, 染料吸附上染性能降低。因此, 确定 NaOH 用量为 2~3 g/L。

2.1.3 改性保温时间的优选

按照 1.2 改性工艺, 在氢氧化钠用量为 2 g/L 的条件下, 保温处理不同时间进行改性。对改性后织物进行活性染料无盐染色, 工艺见 1.3, 不加 NaCl, 并测定上染率和固色率, 结果见图 4。

由图 4 可知, 加碱后的最初 30 min 内上染率和固色率提高显著,

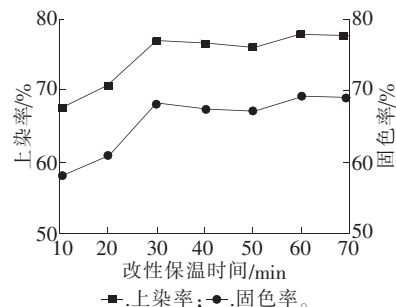


图 4 改性保温时间对上染率及固色率的影响

之后随改性保温时间的延长, 上染率和固色率变化不大, 并逐渐趋于平衡。因此, 确定加入 NaOH 后的改性保温时间为 30 min。

2.1.4 改性温度的优选

按照 1.2 改性工艺, 改变改性温度, 在氢氧化钠用量为 2 g/L, 保温处理 30 min 的条件下进行改性。对改性后织物进行活性染料无盐染色, 工艺见 1.3, 不加 NaCl, 并测定上染率和固色率, 结果见图 5。

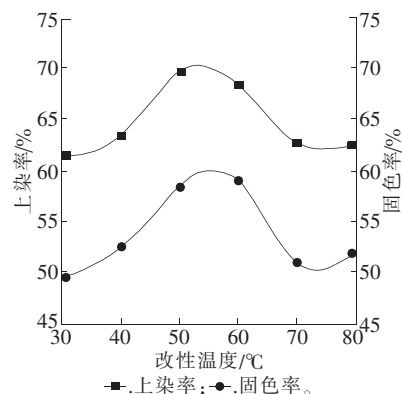


图 5 改性温度对上染率及固色率的影响

由图 5 可知, 温度低于 50 °C 时, 随改性温度的升高, 上染率和固色率增加。若改性温度太低, 达不到 CGPA 与纤维反应所需的活化能, 且纤维的膨胀系数较低, CGPA 对纤维的吸附、扩散、反应速度慢^[7], 因此, CGPA 难以进入纤维内部达到更好的改性效果。改性温度升高, 纤维溶胀更加剧烈, 其内部孔道增加, 同时 CGPA 的活化分子数增多, 棉针织物的阳离子化程

度增加;但改性温度过高,CGPA 的水解速率也会提高,同时由于 CGPA 分子的热运动加快,使部分已吸附于棉纤维上的 CGPA 重新解吸下来,从而降低织物的改性效果,影响染色性能^[8-9]。因此,确定改性温度为 50 ℃。

综上所述,确定出棉针织物 CGPA 改性的最佳工艺为:浴比 1:20,CGPA 用量为 12%~16%,50 ℃预处理 10 min 后,再加入 2~3 g/L NaOH,继续保温处理 30 min。

2.2 盐用量对改性织物染色性能的影响

按照 1.3 工艺,改变盐用量,对经最佳改性工艺改性,其中 CGPA 用量为 16%,NaOH 用量为 2 g/L 和未改性棉针织物进行活性染料染色,测定上染率和固色率,结果见图 6。

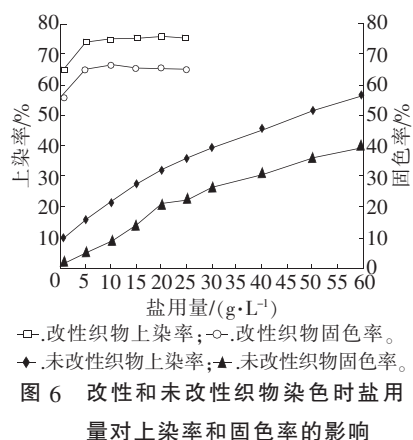


图 6 改性和未改性织物染色时盐用量对上染率和固色率的影响

由图 6 看出,随着 NaCl 用量增加,未改性棉针织物的上染率和固色率迅速增大,而改性棉针织物则呈现先增加后略有降低的趋势。说明棉针织物经 CGPA 改性后,织物表面仍然存在少量负电荷,加入少量的 NaCl,其电离出的 Na⁺可以首先吸附到纤维表面负电荷位置,降低阴离子活性染料和棉纤维之间的静电斥力,进而提高上染率;继续增大 NaCl 用量,棉针织物表面的负电荷已经被完全中和,此时

溶液中电离出的 Cl⁻会与染料阴离子发生竞染,从而降低了染料对棉的吸附上染速率,起到缓染作用。试验结果看出,改性织物在 NaCl 用量为 10 g/L 时上染率和固色率基本达到最大,因此改性棉针织物 NaCl 用量可以确定为 10 g/L。此时,上染率和固色率比未改性棉针织物盐用量 60 g/L 时的相应指标高出很多;而且改性棉针织物不加盐时比未改性棉针织物加盐 60 g/L 时的上染率和固色率还高,因此经 CGPA 改性的棉针织物可以实现活性染料低盐(甚至无盐)染色。

2.3 改性效果的评定

织物改性工艺为 2.1 确定的最佳工艺,其中 CGPA 用量 16%,NaOH 用量 2 g/L。

2.3.1 改性对染料提升性的影响

按照 1.3 工艺,改变染料用量,对改性与未改性织物进行染料提升性测试(改性织物盐用量为 10 g/L,而未改性织物染色盐用量按传统用量 50 g/L),结果见图 7。

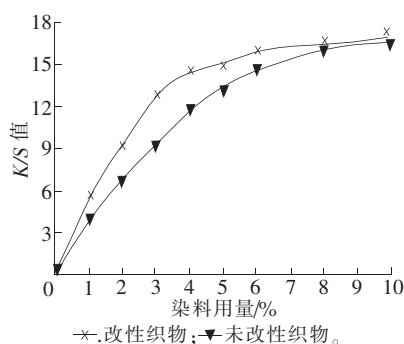


图 7 染料用量对织物的 K/S 值的影响

由图 7 可知,随着染料用量增加,改性与未改性织物 K/S 值增大,颜色加深,最终趋于不变。因为染料用量较低时,纤维对染料的吸附并未达到饱和,随着染料用量的增加,吸附到纤维上的染料增多,织物的染色深度增大,直至纤维对染料的吸附达到饱和,此时染色深度达到最大。相同染料用量下,虽然

改性织物染色时加盐量显著少于未改性织物,但其染色深度值均大于未改性织物。染料用量超过 8% 后,活性染料上染基本达到饱和,改性织物和未改性织物的 K/S 值接近。改性织物染料用量为 3% 的 K/S 值与未改性织物染料用量为 5% 时的 K/S 值相近,可知要达到同一染色深度时,改性织物不仅能减少盐用量,而且能显著减少染料用量。

2.3.2 改性对不同种类染料染色性能的影响

使用不同种类染料(染料用量为 2%) 对改性及未改性棉针织物进行染色,其中未改性织物染色时盐用量为 50 g/L,改性织物染色时盐用量为 10 g/L,并测定织物的性能指标,结果见表 1、表 2 及图 8。

由表 1 可知,不同种类活性染料的染色性能虽然有所差别,但是改性织物较未改性织物的上染率和固色率均有大幅度的提高。表明经 CGPA 改性的棉针织物染色性能显著提高,能够实现活性染料低盐染色。

由表 2 可知,与未改性棉针织物相比,改性棉针织物的耐洗色牢度和耐摩擦色牢度有所下降,下降程度与染料种类有关。原因为:一方面可能是因为部分水解或者没有与纤维发生固着的染料与 CGPA 发生了离子键吸附,使后处理进行得不充分,处理后仍有较多的浮色没有被洗净;另一方面是因为改性织物的表观深度较未改性织物深得多,染料上染较多,深色织物的色牢度通常低于浅色织物。

由图 8 可知,采用活性红 M-3B 及活性嫩黄 4GL 染料染色时,改性织物的匀染性比未改性织物的匀染性好,另外两种染料则相反,这是由于不同种类活性染料的

表 1 改性及未改性织物不同种类染料染色时上染率和固色率测试

染料种类	上染率/%		固色率/%	
	改性织物	未改性织物	改性织物	未改性织物
活性红 M-3B	78.42	57.30	56.36	35.30
活性红 3BSN	91.17	71.40	89.14	47.98
活性嫩黄 4GL	96.01	75.51	95.58	39.65
活性藏青 GG	94.40	77.41	90.61	52.78

表 2 改性及未改性织物不同种类染料染色后 K/S 值及色牢度测试

染料种类	K/S 值		耐摩擦色牢度等级/级				耐洗色牢度等级/级					
	改性织物	未改性织物	改性织物		未改性织物		改性织物			未改性织物		
			干摩	湿摩	干摩	湿摩	棉沾	黏胶沾	变色	棉沾	黏胶沾	变色
活性红 M-3B	9.406	6.842	3~4	2~3	4~5	4	3	4~5	4~5	4	4~5	4~5
活性红 3BSN	11.069	8.202	4	2~3	4~5	3~4	3~4	5	4~5	4	4~5	4~5
活性嫩黄 4GL	9.462	7.015	4	2~3	4~5	3~4	4~5	5	4~5	4~5	5	4~5
活性藏青 GG	12.450	11.297	3~4	2	4	3~4	3~4	4~5	4~5	4	5	4~5

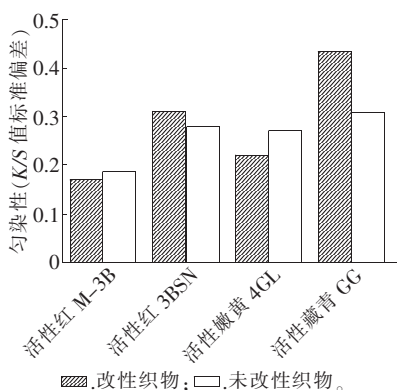


图 8 改性及未改性织物不同种类染料染色后匀染性测试

分子结构不同,对纤维的直接性和移染性有所差异。改性织物采用活性藏青 GG 染色时的匀染性最差,可能是由于活性藏青 GG 染料本身与棉针织物的作用力较大,吸附能力较强,棉针织物经过 CGPA 改性后,纤维表面引入了阳离子基团,使得其在染色过程中上染速率更快,从而导致染色不匀。但总体来看,改性的染色棉针织物的标准偏差与未改性织物相近,匀染性并没有发生显著下降。

2.3.3 改性对棉针织物手感的影响
织物的手感刚柔性能测试,结果见表 3。

表 3 改性及未改性棉针织物的刚柔性测试结果

指标	改性织物		未改性织物	
	纵向	横向	纵向	横向
滑出长度/cm	1.96	1.82	1.81	1.63
弯曲长度/cm	0.95	0.89	0.88	0.79

由表 3 看出,CGPA 改性棉针织物较未改性棉针织物的滑出长度和弯曲长度略有增大,表明 CGPA 改性棉针织物的刚度有小幅增加,柔软度稍有下降,但从试验数据看,刚度值增加不大。因此,改性棉针织物的手感基本未发生破坏,服用性能不受影响。

3 结论

3.1 棉针织物 CGPA 改性的最佳工艺为:在浴比 1:20 条件下,CGPA 用量为 12%~16%,改性温度 50℃,预处理 10 min,加入 2~3 g/L 的

NaOH,继续保温处理 30 min。

3.2 经 CGPA 改性的棉针织物染色性能显著提高,采用活性染料低盐染色时,其上染率和固色率显著高于未改性织物传统染色的效果,可实现活性染料低盐甚至无盐染色,提高染料的利用率,大大降低染色废水的污染,减轻了污水处理负荷,有利于环境保护。

3.3 改性棉针织物染色匀染性与未改性织物的匀染性相近;改性棉针织物耐摩擦色牢度、耐洗色牢度较未改性棉针织物常规染色有所降低,但改性棉针织物染色深度明显大于未改性棉针织物;且手感基本不变。

参考文献

- [1]林细姣.染整试验[M].中国纺织出版社,2005:229-235.
- [2]刘元军,王雪燕.WLS 助剂改性的棉针织物活性染料无盐染色效果评价[J].染整技术,2012,32(2):25-27.
- [3]赵书经.纺织材料试验教程[M].中国纺织出版社,1989:405-415.
- [4]PRABU H G, SUNDRARAJAN M. Effect of the bio-salt trisodium citrate in the dyeing of cotton[J].Coloration Technology, 2002(118):131-132.
- [5]周岚,邵建中,柴丽琴.阳离子改性剂在棉纤维天然染料染色中的应用[J].纺织学报,2009,30(10):95-100,105.
- [6]金鹏,管永华,王海峰.棉针织物的阳离子改性及活性染料无盐染色[J].印染助剂,2013,30(11):30-34.
- [7]贾瑞静,王潮霞.阳离子改性及其对织物应用性能的影响[J].染整技术,2008,30(6):10-14.
- [8]张伟,谢永信.棉针织物活性染料无盐、无碱染色工艺研究[J].染料与染色,2012,49(1):28-30.
- [9]卢焕敏,孙伟,王雪燕.阳离子改性剂 WLS 改性棉针织物活性染料无盐染色[J].印染助剂,2010,27(5):34-38.

收稿日期 2015 年 2 月 1 日