

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017040310204

# 三乙烯四胺改性腈纶活性染料染色工艺研究

孟春丽<sup>1,2</sup>, 许译元<sup>1</sup>, 张德山<sup>1</sup>, 李武龙<sup>1</sup>, 何亚蒙<sup>1</sup>, 曹机良<sup>1,2</sup>

(1. 河南工程学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007; 2. 河南工程学院 纺织新产品开发河南省工程实验室, 河南 郑州 450007)

**摘要:** 为提高腈纶活性染料的染色性能, 采用三乙烯四胺对腈纶纤维进行接枝改性, 探究了氯化钠、染料和碳酸钠用量、染色 pH 值、温度和时间对改性腈纶活性红 B-3BF 染色性能的影响, 测试了染色腈纶的上染百分率和表观色深  $K/S$  值。研究结果表明, 活性红 B-3BF 对改性腈纶的上染百分率和  $K/S$  值随染色 pH 值的降低而增加, 随染色温度的升高或时间的延长而增加, 氯化钠对染料的染色影响不大, 染料用量超过 2% (owf) 后提升性能较差; 当染料活性红 B-3BF 为 2% (owf) 时, 最佳染色工艺为: pH 值 5, 升温至 100 °C 加入碳酸钠 0~2 g/L, 保温染色 40 min, 该工艺条件下改性腈纶活性红 B-3BF 染色的上染百分率可达到 80% 以上。

**关键词:** 改性; 腈纶纤维; 活性染料; 染色

中图分类号: TS 193 文献标志码: A

## Dyeing of modified acrylic fiber with reactive dye

MENG Chunli<sup>1,2</sup>, XU Yiyuan<sup>1</sup>, ZHANG Deshan<sup>1</sup>, LI Wulong<sup>1</sup>, HE Yameng<sup>1</sup>, CAO Jiliang<sup>1,2</sup>

(1. Department of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou Henan 450007, China; 2. Henan Engineering Laboratory of New Textiles Development, Henan University of Engineering, Zhengzhou, Henan 450007, China)

**Abstract:** In order to improve the dyeing performance with active dyes, acrylic fiber was modified by triethyleneteramine. By studying the effects of the dosage of NaCl, dyes and sodium carbonate, pH value, dyeing temperature, dyeing time and sodium dodecyl sulfate on dyeing properties of modified acrylic with active dyes, the dye-uptake and  $K/S$  value were tested. The results showed that the dye-uptake of acrylic fiber dyeing with reactive red B-3BF increased with the decreasing of pH value, and increased with the increasing of dyeing temperature and time, sodium chloride had little effect on dye-uptake and  $K/S$  value, the max dye dosage no more than 2% (owf). When the dosage of reactive red B-3BF 2% (owf), the optimal dyeing process was pH value 5, then the dyeing temperature rise to 100 °C added 0~2 g/L sodium carbonate, and dyeing at 100 °C for 40 min, the dye-uptake above of 80%.

**Keywords:** modification; acrylic fiber; reactive dyes; dyeing

腈纶具有质轻、蓬松、柔软、保暖和优良的耐光性等优点而深受人们喜爱, 但其结晶度高, 所含极性基团少, 导致其吸湿性差, 亲水性差, 易产生静电, 吸附灰尘等缺点, 且适用的染料种类少<sup>[1]</sup>, 毛/腈混纺织物具有染色疵点等染色性能不足的缺点<sup>[2-3]</sup>。近

几年专家学者发现对腈纶纤维进行阳离子改性可以有效地改善腈纶纤维染色的弊病<sup>[4]</sup>。常用的改性试剂有盐酸羟胺<sup>[5]</sup>、丙烯酰胺<sup>[6]</sup>和胶原蛋白<sup>[7]</sup>等氨基试剂, 腈纶纤维经接枝改性后分子结构中出现了大量的氨基, 而氨基亲水性强且带有正电荷, 使得阳离子改性的腈纶可提高其阴离子染料染色性能<sup>[8]</sup>。活性染料具有优良的湿处理牢度、匀染性能色谱齐全, 其分子结构中含有可与纤维反应以共价键结合的活性基, 主要用于纤维素纤维染色<sup>[9]</sup>, 而活性染料染色改性腈纶不仅以共价键结合, 而且还存在着离子键的作用<sup>[10]</sup>。本文通过活性红B-3BF对改性腈纶进行染色, 并对其影响因素条件进行研究, 以此寻求活

收稿日期: 2017-04-24

基金项目: 2015年度河南省纺织新产品开发河南省工程实验室开放基金项目(GCSYS201502)

第一作者简介: 孟春丽, 教授, 主要从事纺织品清洁染整加工方面的研究。通信作者: 曹机良, E-mail: caojiliang301@163.com。

性红 B-3BF 染色改性腈纶纤维适宜的工艺条件及提高腈纶活性染料的染色性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

纤维: Dralon 超细腈纶散纤维(0.9 dtex)。

试剂: 活性红 B-3BF(市售), 三乙烯四胺、氯化钠、碳酸钠、十二烷基磺酸钠(均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

仪器: 红外线高温染色机 IR-24S(上海一派印染技术有限公司), Color-Eye7000 A 测色仪(美国爱色丽公司), 紫外-可见分光光度计 TU-4800(北京普析通用仪器有限责任公司)。

### 1.2 改性方法

将 2 g 腈纶纤维在 30 °C 条件下投入 30 mL 三乙烯四胺和 15 mL 水的改性溶液中,以 2 °C/min 升温至 120 °C,保温 2 h,以 3 °C/min 降温至 60 °C,水洗,酸中和洗至中性,烘干。

### 1.3 染色方法

活性红 B-3BF 2% (owf), 改性腈纶 2 g, 浴比 1:50, 30 °C 入染,以 2 °C/min 升温至所需温度,保温一定时间,染色结束后,水洗,烘干。

### 1.4 测试方法

#### 1.4.1 上染百分率的测定

采用残液比色法,利用 TU-4800 型紫外-可见分光光度计进行上染百分率的测定,在最大吸收波长下,测定各染色残液及染色原液的 Abs 值,上染百分率计算如下式所示:

$$E = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

式中:  $E$  为染料的上染百分率;  $A_0$  为染色原液 Abs 值;  $A_1$  为染色残液 Abs 值。

#### 1.4.2 表面色深值 $K/S$ 值的测定

试样的表观色深  $K/S$  值在 Color-Eye7000A 测色仪上测定,采用 D65 光源和 10° 观察角,每个试样测量 4 次取平均值。

## 2 结果讨论

### 2.1 pH 值的影响

染料用量 2% (owf), 浴比 1:50, 100 °C 条件下,保温染色 40 min 时 pH 值对改性腈纶活性红 B-3BF 染色的上染百分率和  $K/S$  值的影响如图 1 所示。在缓冲溶液的 pH 值小于 6 时,活性红 B-3BF 的上染百分率和  $K/S$  值没有明显变化,且上染百分率和染色织物的  $K/S$  值较高。但在趋于中性或者碱性

的条件下,活性红 B-3BF 的上染百分率和染色织物的  $K/S$  值都逐渐减小。这是因为在实验中活性红 B-3BF 与改性腈纶上的氨基正离子以离子键结合为主,而以共价键结合得较少。在酸性条件下,改性腈纶上的氨基离子化增强,正离子含量增多,与活性红 B-3BF 中的磺酸基负离子以离子键结合的量增多,使颜色变深,故  $K/S$  值较大。而在碱性条件下,活性红 B-3BF 中的磺酸基不稳定,改性腈纶上的氨基离子化减少,正离子含量较少,所以活性红 B-3BF 上染改性腈纶量较少,上染百分率随着碱性的增大而逐渐减小,染色织物的  $K/S$  值也逐渐降低,但碱性可以促进活性红 B-3BF 与改性腈纶上的氨基和羟基形成共价键,起到固色效果,因此活性红 B-3BF 染色改性腈纶在弱酸性,即 pH 值为 5 时可得到满意的染色效果。

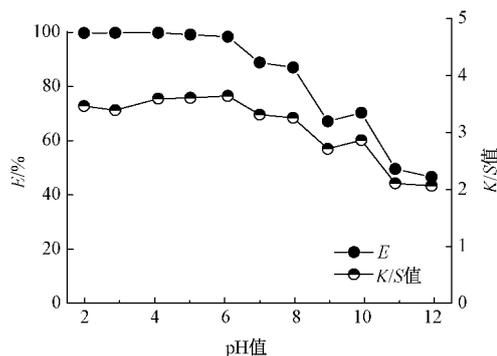


图 1 pH 值对改性腈纶活性染料染色性能的影响

### 2.2 染色温度的影响

染料用量 2% (owf), 浴比 1:50, pH 值为 5, 保温染色 40 min 时染色温度对改性腈纶活性红 B-3BF 染色的上染百分率和  $K/S$  值的影响如图 2 所示。可以看出,活性红 B-3BF 的上染百分率和染色织物的  $K/S$  值随染色温度升高逐渐增大;当染色温度低于 80 °C 时,上染百分率和  $K/S$  值增加缓慢,活性红 B-3BF 的上染百分率最高只达到 25% 左右,对应的染色织物的  $K/S$  值也较低,但染色温度达到 80 °C 时,上染百分率和  $K/S$  值都逐渐增大且迅速增加,特别是在 90 °C 时增加更快,当温度达到 100 °C 时,活性红 B-3BF 上染到改性腈纶上的染料量接近 100%,该条件下所对应的改性腈纶染色纤维的  $K/S$  值也有大幅度的增加,这与改性腈纶的玻璃化温度有关。因为当染色温度低于 80 °C 时,未达到改性腈纶纤维的玻璃化温度,膨化度小,大分子链较稳定,自由运动较小,所以改性腈纶吸附活性红 B-3BF 量小,而改性腈纶纤维的玻璃化温度在 80 ~ 95 °C 之间,所以当染色温度高于 80 °C 时,改性腈纶的膨化度加大,分子链运动加剧,空隙增大,使得活性红

B-3BF 更容易进入到纤维内部与纤维结合上染,使反应更加充分,因此活性红 B-3BF 染色改性腈纶纤维的温度需达到 95 °C 以上,可获得较高的上染百分率和 K/S 值。

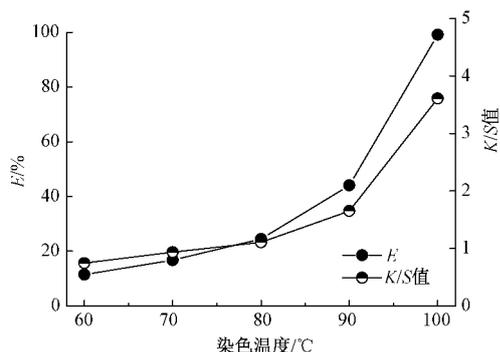


图2 染色温度对改性腈纶活性染料染色性能的影响

### 2.3 氯化钠质量浓度的影响

染料用量 2% (owf), 浴比 1:50, pH 值为 5, 100 °C 条件下, 保温染色 40 min 时氯化钠质量浓度对改性腈纶活性红 B-3BF 染色的上染百分率和 K/S 值的影响如图 3 所示。加入氯化钠与未加氯化钠实验样品活性红 B-3BF 的上染百分率基本不变, 染色 K/S 值也相差不大, 且活性红 B-3BF 的上染百分率和染色 K/S 值不随氯化钠用量的增加而变化, 说明氯化钠对活性红 B-3BF 染改性腈纶的缓染能力很弱; 氯化钠的加入在一定程度上降低了染料的负电性, 理论上会使得纤维和染料之间的电荷引力减小, 使染料上染改性腈纶纤维的量降低, 但氯化钠的加入对于活性红 B-3BF 上染改性腈纶的影响较小。这是因为活性红 B-3BF 不仅以磺酸基团所带有得负电荷与改性腈纶上的氨基正离子以离子键结合, 而且活性红 B-3BF 还以共价键的形式与改性腈纶反应上染, 虽然活性红 B-3BF 与改性腈纶纤维的离子键结合量减小, 但以共价键结合的量增多, 所以总体而言氯化钠对改性腈纶活性红 B-3BF 的上百分染和染色 K/S 值几乎没有影响。

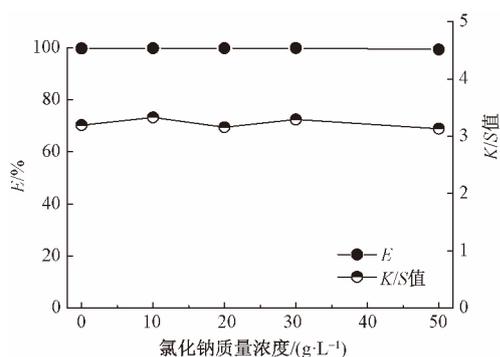


图3 氯化钠质量浓度对改性腈纶活性染料染色性能的影响

### 2.4 染料用量的影响

浴比 1:50, pH 值为 5, 100 °C 条件下, 保温染色 40 min 时染料用量对改性腈纶活性红 B-3BF 染色的上染百分率和 K/S 值的影响如图 4 所示。在染料用量低于 2% (owf) 时, 活性红 B-3BF 的 K/S 值逐渐增加, 而上染百分率基本不变, 且较高基本达到 100%, 当活性红 B-3BF 用量达到 2% (owf) 时, 继续增加染料用量, 此时改性腈纶纤维的染色 K/S 值缓慢增加直至达到平衡不再变化, 而上染百分率逐渐下降。这说明当活性红 B-3BF 用量小于 2% (owf) 时, 染液中的染料几乎全被改性腈纶纤维吸附上染, 所以上染百分率较高, K/S 值增加, 而当活性红 B-3BF 达到 2% (owf) 时, 改性腈纶对活性红 B-3BF 的吸附已接近饱和, 所以当活性红 B-3BF 用量大于 2% (owf) 时, 活性红 B-3BF 上染百分率逐渐减小, 且染色织物的 K/S 值增加逐渐缓慢直至达到吸附平衡不再变化。这是因为改性腈纶纤维上的氨基含量是有限的, 当活性红 B-3BF 用量达到一定量时, 改性腈纶上的氨基正离子已全部被活性红 B-3BF 占据, 达到吸附饱和值, 所以染料浓度达到一定程度后, 染色织物的表观色深值将不再增加, 因此当改性腈纶活性红 B-3BF 染色时染料用量为 2% (owf) 时达到了吸附饱和值, 不再增加染料用量也可避免不必要的染料浪费。

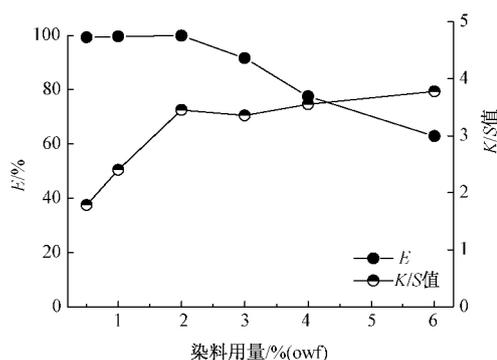


图4 染料用量对改性腈纶活性染料染色性能的影响

### 2.5 染色时间的影响

在染料用量 2% (owf), 浴比 1:100, pH 值为 5, 100 °C 条件下对改性腈纶活性红 B-3BF 染色, 染色时间对上染百分率和 K/S 值的影响如图 5 所示。随着染色时间的延长, 活性红 B-3BF 的上染百分率和染色织物的 K/S 值逐渐增大, 之后达到平衡不再变化。从实验开始到随染色时间逐步增加, 开始阶段处于温度升高的状态, 当温度升到 80 ~ 90 °C 之间时, 逐渐接近或已达到改性腈纶的玻璃化温度, 使纤维膨胀度逐渐增大, 分子链运动加剧, 所以在染色 30 min 以内染料吸附上染较快, 吸附量增加较快。

当温度不变时,活性红 B-3BF 的上染百分率仍在增大,直到染色 40 min 左右时,达到吸附饱和值,此时上染百分率和染色改性腈纶的  $K/S$  值基本不再发生变化。因此,当活性红 B-3BF 对改性腈纶纤维的染色时间为 40 min 左右时即可满足染色要求,可适当延长染色时间以利于活性红 B-3BF 对改性腈纶的匀染和透染性。

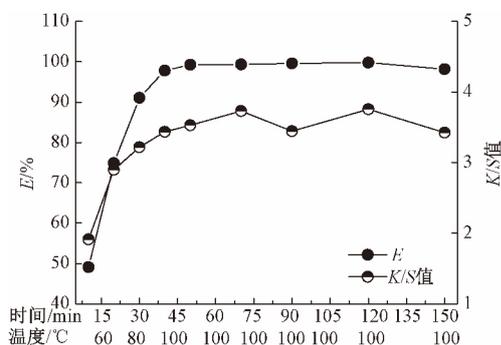


图5 染色时间对改性腈纶活性染料染色性能的影响

## 2.6 碳酸钠质量浓度的影响

染料用量 2% (owf), 浴比 1:50, pH 值为 5, 升温至 100 °C 时加入碳酸钠, 保温染色 40 min, 碳酸钠质量浓度对改性腈纶活性红 B-3BF 染色的上染百分率和  $K/S$  值的影响如图 6 所示。

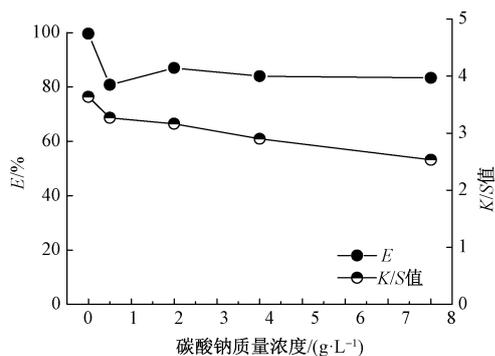


图6 碳酸钠质量浓度对改性腈纶活性染料染色性能的影响

当染液中加入碳酸钠后,活性红 B-3BF 的上染百分率有所减小,染色织物的  $K/S$  值也有所减小。但碳酸钠的用量对活性红 B-3BF 的上染百分率几乎没用影响而染色织物的  $K/S$  值略微减小,但影响较小。这是因为碳酸钠在染色中作为碱剂固色用,碳酸钠加入使得染液的 pH 值有所增加显碱性,使改性腈纶上的氨基正离子含量减少,活性红 B-3BF 与改性腈纶离子键结合量减少,所以活性红 B-3BF

的上染到改性腈纶上的染料量和织物的  $K/S$  值才会出现下降的趋势,但 pH 值的增加使活性红 B-3BF 与改性腈纶纤维之间共价键结合能力提高,活性红 B-3BF 的上染百分率和染色改性腈纶纤维的  $K/S$  值虽有所下降但下降得不明显。因此当染色体系中加入一定量碳酸钠用量时可促进活性红 B-3BF 与改性腈纶共价键结合,但用量过多会影响染料上染和固着。

## 3 结论

①改性腈纶活性红 B-3BF 优化染色工艺为:染料用量为 2% (owf) 缓冲溶液的 pH 值为 5, 染色温度升温至 100 °C 时加入碳酸钠 0.5 ~ 2.0 g/L, 保温染色 40 min 左右。

②染色体系酸性越强、温度越高越有利于染料的吸附,碳酸钠的加入使上染百分率和  $K/S$  值略微下降但起到了固色作用,中性电解质氯化钠对活性红 B-3BF 染色改性腈纶影响较弱。

## 参考文献:

- [1] 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 265 - 272.
- [2] 吴宗其. 毛腈混纺纱线的染色[J]. 毛纺科技, 2008, 36(11): 25 - 27.
- [3] 张世侠. 助剂及工艺条件对毛腈混纺织物一浴法染色的影响[J]. 毛纺科技, 1988, 16(1): 46 - 48, 22.
- [4] 曹机良, 孟春丽, 王柯钦, 等. 改性腈纶黄连素媒染染色[J]. 印染, 2013, 39(15): 7 - 9.
- [5] 朱锐钿, 严玉蓉, 詹怀宇, 等. 聚丙烯腈纤维的化学改性[J]. 化纤与纺织技术, 2007, 36(1): 16 - 20.
- [6] 陈志军, 黄年华, 柳浩. 聚丙烯腈纤维接枝丙烯酰胺亲水改性的研究[J]. 武汉纺织大学学报, 2013, 26(6): 32 - 36.
- [7] 罗晓菊, 刘伟, 沈加加. 牛奶蛋白改性聚丙烯腈针织物的染色性能研究[J]. 针织工业, 2014(6): 45 - 48.
- [8] 郝凤岭, 丁斌, 刘群, 等. 酸性染料对壳聚糖改性腈纶染色[J]. 毛纺科技, 2015, 43(6): 56 - 60.
- [9] 何瑾馨. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004: 187 - 210.
- [10] 曹机良, 孟春丽, 赵军岑. 改性腈纶针织物活性染料染色工艺研究[J]. 针织工业, 2015(8): 43 - 46.