

# 改性棉织物的一浴无盐染色和抗紫外性能的研究

曹毅<sup>1,2</sup>, 陈艺佳<sup>1</sup>, 李峻<sup>3</sup>, 孟春丽<sup>1</sup>, 李武龙<sup>1</sup>, 胡会娜<sup>1</sup>, 李田田<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 河南省服用纺织品工程技术研究中心, 河南 郑州 450007)

(3.新乡市新科防护科技有限公司, 河南 新乡 453003)

**摘要:** 采用改性剂 PECH-amine 对棉织物进行阳离子改性, 然后用活性荧光黄 FL 和反应型紫外线吸收剂 LIQ 对棉织物进行一浴无盐染色和抗紫外线整理, 探讨了改性剂和氢氧化钠用量、改性温度和时间对棉织物改性后染色和抗紫外线性能的影响, 测试了改性整理织物的  $K/S$  值、UPF 指数、紫外线透过率、耐洗性能和染色牢度。结果表明: 采用 1% (omf) 的活性荧光黄 FL 和 3% (omf) 的 LIQ, 棉织物改性一浴无盐荧光染色和抗紫外线整理的优化工艺为改性剂 PECH-amine 10 g/L, 氢氧化钠 10 g/L, 改性温度 90℃, 保温时间 60 min。改性后棉织物染色和抗紫外一浴无盐整理的 UPF 指数可达到 55 左右, 经过 30 次标准水洗之后, 其 UPF 指数仍保持在 50 以上, 耐洗和耐摩擦色牢度达到 4 级以上。

**关键词:** 棉织物; 改性; 紫外线吸收剂; 染色; 一浴

中图分类号: TS190.641

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)03-0017-04

## Salt-free fluorescent dyeing and anti-UV finish of modified cotton fabric in one bath

CAO Yi<sup>1,2</sup>, CHEN Yijia<sup>1</sup>, LI Jun<sup>3</sup>, MENG Chunli<sup>1</sup>, LI Wulong<sup>1</sup>, HU huina<sup>1</sup>, LI Tiantian<sup>1</sup>, CAO Jiliang<sup>1,2</sup>

(1.Henan University of Engineering, Department of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou 450007, China)

(2.Henan University of Engineering, Henan Clothing Textile Engineering Research Center, Zhengzhou, 450007, China)

(3. Xinxiang City Xinke Protective Science Co., Ltd., Xinxiang, 453003, China)

**Abstract:** Cationic modification is carried out on cotton fabric with PECH-amine and followed by salt-free dyeing and anti-UV finish in one bath with reactive fluorescent yellow FL and reactive ultraviolet absorber LIQ. The influences of modification agent, sodium hydroxide dosage, modification temperature and time on dyeing and anti-UV performance of cotton fabric are researched. The  $K/S$  value, UPF index, UV transmittance, dyeing and washing fastness of the treated fabric are tested. The results show that when the dosage of reactive fluorescent yellow FL is 1% (omf) and reactive ultraviolet absorber LIQ is 3% (omf), the optimal process of salt-free dyeing and anti-UV finish in one bath is as follows: PECH-amine 10 g/L, sodium hydroxide 10 g/L, and treating at 90℃ for 60 min. The UPF index of the cotton fabric can reach 55 after treatment and remain above 50 even after 30 times' standard washing respectively, and the washing and rubbing color fastness are both above level 4.

**Key words:** cotton fabric; modification; Ultra-violet absorber; dyeing; one bath

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.03.006

近年来,由于空气污染加剧,臭氧层出现空洞,导致紫外线辐射增强,皮肤病的患病率增高,因此织物的抗紫外线整理成为研究热点<sup>[1-3]</sup>。反应型紫外线吸收剂(LIQ)可与羟基或氨基发生共价键结合,使整理后的棉织物获得较好的耐洗色牢度<sup>[4-5]</sup>。由于反应型紫外线吸收剂与活性染料结构相似,两者与棉纤维的反应机理类似,因此可以实现活性荧光染料和 LIQ 的一浴加工。由于在加工过程中需要加入大量的无机盐进行促染和吸附,而盐会对染整废水后处理造成困难,因此对棉织物进行改性成为提高活性染料染色和 LIQ 抗紫外线整理效果的方式之一<sup>[6-8]</sup>,其中阳离子改性是一种比较有效的途径。经过阳离子改性后,棉织物上接枝了大量的阳离子基团,此时染料和 LIQ 与纤维间

的静电斥力转变为引力,增强了纤维对染料和 LIQ 的吸附能力,提高了染料的上染速率和利用率,从而实现棉织物一浴无盐染色和抗紫外线整理。

本文以 PECH-amine 为改性剂,对棉织物进行阳离子改性,探究各因素对改性棉织物一浴无盐染色和抗紫外线整理性能的影响,从而优化棉织物改性工艺,提高其一浴无盐染色  $K/S$  值和抗紫外线整理性能。

## 1 试验

### 1.1 试验材料与仪器

织物:棉针织物,经纬纱细度均为 15.34 tex。

化学试剂:改性剂 PECH-amine,反应型紫外线吸收剂 UV-SUN CEL LIQ(亨斯迈纺织染化公司),FL 活性荧光黄[德司达(上海)贸易有限公司],氢氧化钠和碳酸钠(天津市德恩化学试剂有限公司)。

仪器:IR-24S 型红外线高温染色机、RC-Z2400 型振荡水浴锅和 PC-9X 型定型烘干机(上海一派印染技术有限公司),UV-2000F 型纺织物防晒指数分析

收稿日期:2017-08-14

基金项目:河南省服用纺织品工程技术研究中心 2016 年度开放基金项目(CTERC201602)

作者简介:曹毅(1964—),男,河南镇平人,副教授,主要从事纺织品染整工艺与理论及纺织品功能整理研究。

仪(美国 Labsphere 公司), Color-Eye7000A 型测色仪(美国爱色丽公司)。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 改性方法

采用改性剂 PECH-amine 的质量浓度为  $x$  g/L, 氢氧化钠的质量浓度为  $y$  g/L, 浴比为 1 : 40, 将织物置于 IR-24 型红外线高温染色机内于 30℃ 入染, 以 1 K/min 的速率升温至所需温度, 保温一定时间, 充分水洗后用弱酸中和, 水洗, 烘干。

### 1.2.2 染色和抗紫外—浴法

FL 改性织物在活性荧光黄 1% (omf), 反应型紫外线吸收剂 3% (omf), 浴比 1 : 50, 30℃ 的条件下入染, 以 1 K/min 的速率升温至 65℃, 此时加入 10 g/L 的碳酸钠, 保温 40 min, 然后充分水洗、皂洗、水洗后烘干。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 表观色深值 $K/S$ 的测定

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

### 1.3.2 织物 UPF 指数、UVA 和 UVB 透过率的测定

使用 UV-2000F 型纺织物防晒指数分析仪测定整理后棉织物在 AS/NZS 4399 : 1996《紫外线防护织物评价和分级》下的 UPF 指数、UVA 和 UVB 透过率, 每个样品测试 8 次, 取其平均值。UPF 指数越大, UVA 和 UVB 透过率越小, 表示织物抗紫外线性能越好。

### 1.3.3 耐洗性测试

标准合成洗涤剂 4 g/L, 浴比 1 : 50, 40℃ 洗涤 10 min, 然后将织物取出用冷水冲洗、晾干。重复洗涤织物数次, 然后测试洗涤后织物的紫外线防护性能。

### 1.3.4 染色牢度测试

染色试样的耐洗和耐摩擦色牢度分别按照 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》和 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢氧化钠质量浓度对棉织物抗紫外性能和 $K/S$ 值的影响

采用 10 g/L 的改性剂, 浴比 1 : 40, 在室温下投入织物, 以 1 K/min 速率升温至 90℃ 对织物进行改性, 氢氧化钠质量浓度对棉织物抗紫外线性能和  $K/S$  值的影响见表 1。

表 1 氢氧化钠质量浓度对棉织物抗紫外线性能和  $K/S$  值的影响

| NaOH/(g · L <sup>-1</sup> ) | UPF   | T[UVA]/% | T[UVB]/% | $K/S$ |
|-----------------------------|-------|----------|----------|-------|
| 0                           | 23.38 | 4.21     | 4.12     | 0.265 |
| 2.5                         | 33.23 | 3.24     | 2.86     | 0.937 |
| 5                           | 37.06 | 2.94     | 2.60     | 1.255 |
| 7.5                         | 42.87 | 2.60     | 2.22     | 1.801 |
| 10                          | 46.94 | 2.29     | 2.03     | 1.638 |
| 15                          | 46.56 | 2.32     | 2.05     | 1.511 |

由表 1 可知, 加入 NaOH 后棉织物的 UPF 值和 UVA、UVB 透过率变化明显, 说明 PECH-amine 改性棉织物需要在碱性条件下进行, 且随着 NaOH 质量浓度的增加, UPF 指数逐渐增加, UVA、UVB 透过率逐渐减小, 最后均趋于平衡, 这说明经 LIQ 整理后棉织物的抗紫外线性能逐渐增强后趋于稳定。随着 NaOH 质量浓度的增加, 染色织物的  $K/S$  值先增加后减小, 在质量浓度为 7.5 g/L 时达到最大值, 说明此时染色性能最好。这是因为 NaOH 的加入使溶液呈碱性, NaOH 在棉织物改性中起到了催化作用, 可以促进改性剂与棉纤维发生反应, 提高改性效果。由于 LIQ 和活性染料结构类似, 与棉纤维发生反应的机理一致, 所以整理后棉织物的  $K/S$  值和抗紫外线性能逐渐增强。综合考虑后, 确定 NaOH 质量浓度为 8~10 g/L。

### 2.2 改性剂用量对棉织物抗紫外性能和染色 $K/S$ 值的影响

取 10 g/L 的 NaOH, 浴比 1 : 40, 在室温下投入棉织物进行改性, 以 1 K/min 升温至 90℃, 保温 60 min, 改性剂质量浓度对棉织物抗紫外线性能和染色  $K/S$  值的影响见表 2。

表 2 改性剂质量浓度对棉织物抗紫外线性能和  $K/S$  值的影响

| 改性剂/(g · L <sup>-1</sup> ) | UPF   | T[UVA]/% | T[UVB]/% | $K/S$ |
|----------------------------|-------|----------|----------|-------|
| 0                          | 18.75 | 3.96     | 5.18     | 0.082 |
| 2.5                        | 35.17 | 2.98     | 2.72     | 1.312 |
| 5.0                        | 43.07 | 2.58     | 2.22     | 1.662 |
| 7.5                        | 44.58 | 2.53     | 2.14     | 1.832 |
| 10.0                       | 46.84 | 2.40     | 2.04     | 1.534 |
| 15.0                       | 38.53 | 2.89     | 2.51     | 1.565 |
| 20.0                       | 35.41 | 3.16     | 2.68     | 1.512 |

由表 2 可知, 当改性剂质量浓度小于 10 g/L 时, 随着改性剂用量的增加, UPF 指数逐渐增加, UVA 和 UVB 透过率逐渐下降, 这说明棉织物的抗紫外线性能逐渐增强; 在改性剂质量浓度为 10 g/L 时 UPF 指数达到最大值, 之后逐渐下降, UVA 和 UVB 透过率达到最

小值,之后逐渐上升,这说明棉织物的抗紫外线性能在改性剂质量浓度为 10 g/L 时达到最大,之后逐渐减弱。随着改性剂质量浓度的增加,棉织物的  $K/S$  值先增加后减小并趋于平衡,在改性剂质量浓度为 8 g/L 时达到最大值,说明此时染色性能最好,且与未加改性剂的织物相比,染色  $K/S$  值增加非常明显。这是因为经过阳离子改性之后,棉织物带有了正电荷,此时 LIQ 和活性染料都可与改性后的棉织物以离子键和共价键结合,且随改性剂质量浓度的增加,织物上生成的正电荷基团变多,反应结合 LIQ 的量增多,染料的上染量就越多,所以棉织物的 UPF 指数逐渐增大,UVA 和 UVB 透过率逐渐减少,染色  $K/S$  值逐渐增大;当改性剂达到一定质量浓度时,织物吸附结合改性剂的量达到饱和,继续增加其质量浓度,则改性剂的浓度变大,粘度增加,流动性减小,不利于改性剂向纤维内部扩散、吸附和结合,因此改性后棉织物结合 LIQ 和染料的量降低,使织物的 UPF 指数减小,UVA 和 UVB 透过率增加,染色  $K/S$  值减小,导致织物抗紫外线和染色性能下降,因此改性剂质量浓度不易过高,可选择 8~10 g/L。

### 2.3 改性温度对棉织物抗紫外性能和染色 $K/S$ 值的影响

取 10 g/L 的 NaOH 和 10 g/L 的改性剂,浴比 1:40,在室温下投入棉织物进行改性,以 1 K/min 的速率升温至所需温度,保温 60 min,改性温度对棉织物抗紫外线性能和染色  $K/S$  值的影响见表 3。

表 3 改性温度对棉织物抗紫外性能和  $K/S$  值的影响

| 温度/℃ | UPF   | T[UVA]/% | T[UVB]/% | $K/S$ |
|------|-------|----------|----------|-------|
| 70   | 46.70 | 2.34     | 2.02     | 1.274 |
| 80   | 50.11 | 2.27     | 1.91     | 1.496 |
| 90   | 49.09 | 2.32     | 1.92     | 1.534 |
| 100  | 42.08 | 2.67     | 2.29     | 1.764 |

由表 3 可知,随着改性温度的升高,织物的 UPF 指数先增大后减小,UVA 和 UVB 透过率先减小后增大,在 80℃~90℃ 时 UPF 指数达到最大值,UVA 和 UVB 透过率达到最小值,说明此条件下织物的抗紫外线性能最好。这是因为当改性温度较低时,棉纤维的膨化程度较低,未达到改性剂和棉纤维反应结合的活化能,与纤维反应的改性剂较少,所以织物的抗紫外线性能较差。随着改性温度升高,棉纤维的膨化程度增大,空隙增大,改性剂的运动动能增大,其更容易进入棉纤维内部与纤维吸附和结合,则可与 LIQ 反应结合的阳离子基团增多,因此棉织物的抗紫外线性能增加;

当改性温度过高时,改性剂和纤维之间结合键的稳定性降低,由于碱的存在,改性剂反应速率过快,不利于改性的均匀性,且高温会加快改性剂的水解反应,使阳离子改性效果降低,因此改性棉织物能够结合的 LIQ 量减小,抗紫外线性能减弱,所以温度过高或过低都不利于棉织物阳离子改性。活性染料和 LIQ 与改性棉纤维反应的机理一致,随着改性温度的升高,染色织物的  $K/S$  值逐渐增大,说明活性染料用量较少,能够被改性棉织物全部吸收,且随改性温度的升高,染料可进入纤维内部与生成的氨基发生共价键结合,所以染色  $K/S$  值逐渐增加。综合考虑,选择棉织物的改性温度为 90℃。

### 2.4 改性时间对棉织物抗紫外性能和染色 $K/S$ 值的影响

取 10 g/L 的 NaOH 和 10 g/L 的改性剂,浴比 1:40,在室温下投入棉织物进行改性,以 1 K/min 的速率升温至 90℃,保温一定时间,改性时间对棉织物抗紫外线性能和染色  $K/S$  值的影响见表 4。

表 4 改性时间对棉织物抗紫外性能和  $K/S$  值的影响

| 时间/min | UPF   | T[UVA]/% | T[UVB]/% | $K/S$ |
|--------|-------|----------|----------|-------|
| 10     | 40.54 | 2.71     | 2.35     | 1.667 |
| 20     | 42.66 | 2.70     | 2.27     | 1.741 |
| 30     | 48.92 | 2.33     | 1.99     | 1.890 |
| 45     | 49.09 | 2.32     | 1.92     | 2.053 |
| 60     | 50.11 | 2.24     | 1.88     | 1.745 |

由表 4 可知,随着改性时间的延长,织物的 UPF 指数逐渐增大,UVA 和 UVB 透过率逐渐减小,说明织物的抗紫外线性能随改性时间的延长而增强。随着改性时间的延长,染色织物的  $K/S$  值先增大后减小。这是因为在初始反应阶段,虽然改性剂与棉织物的反应性较高,反应速率较快,但反应不够充分,改性不均匀,织物变得疏松,所以棉织物上吸附、结合改性剂的量少,则与 LIQ 发生共价结合的量少,因此抗紫外线性能较弱;随着改性时间的延长,改性剂逐步进入纤维内部,与棉纤维发生了充分的反应,所以棉织物上可与活性染料和 LIQ 发生共价结合的基团增多,染色和抗紫外线性能增强;改性一定时间后,织物改性完全,纤维吸附、结合的改性剂达到饱和,不再随改性剂用量的增加而增加。综合考虑棉织物改性的充分性和均匀性,确定改性时间为 60 min。

### 2.5 染色牢度和紫外线防护整理的耐洗性

取 10 g/L 的改性剂和 10 g/L 的氢氧化钠,改性温

度 90℃,保温时间 60 min,对 1%(omf)的改性棉织物活性荧光黄 FL,3%(omf)的反应型紫外吸收剂 LIQ 进行一浴无盐染色和抗紫外整理。整理后的织物进行多次标准洗涤,抗紫外效果随洗涤次数的变化见表 5。

表 5 洗涤次数对棉织物抗紫外线性能的影响

| 洗涤次数/次 | UPF   | T[UVA]/% | T[UVB]/% |
|--------|-------|----------|----------|
| 0      | 55.61 | 2.03     | 1.69     |
| 10     | 55.44 | 1.98     | 1.71     |
| 20     | 53.65 | 2.15     | 1.83     |
| 30     | 53.81 | 2.06     | 1.77     |

由表 5 可知,随洗涤次数的增加,织物的 UPF 指数逐渐减小;洗涤超过 20 次之后,基本不再变化,说明织物的抗紫外性能逐渐减弱,且减弱幅度越来越小;织物洗涤 30 次之后,UPF 指数仍保持在 50 以上,且 UVA 和 UVB 透过率增加都不到 0.5%,说明织物在抗紫外线方面具有较好的耐洗性能。

对未经过洗涤的织物进行色牢度测试,得到耐洗和耐摩擦色牢度为:棉沾皂洗色牢度 5 级,毛沾皂洗色牢度 4 级,褪色皂洗色牢度 4~5 级,干摩擦色牢度 4~5 级,湿摩擦色牢度 4~5 级。可知,阳离子改性后的棉织物经活性荧光黄 FL 和 LIQ 抗紫外一浴无盐染色整理后,试样的耐摩擦和耐皂洗色牢度均在 4 级以上,具有较高的染色牢度,可满足服用性能的要求。

(上接第 16 页)

### 3 结 语

(1)不锈钢长丝针织物的抗静电性能优良,静电半衰期均在 1 s 以内,且赛络菲尔纱织物的抗静电性更好一些。

(2)织物纵向的抗弯刚度较大,总抗弯刚度排序为 1+1 罗纹<满针罗纹<提花<集圈式双层,此外由于纬平针具有卷边性,所以其总抗弯刚度也较大,刚性较强。

(3)随着织物未充满系数的增加,织物透气性有所提高,相比于单层织物,提花和集圈式双层织物的透气性较低。

(4)随着织物厚度的增加,其顶破强力有所增加;由于赛络包芯纱的强力更高,使得相同组织的织物中,赛络包芯纱织物具有更高的顶破强力。

#### 参考文献:

[1] 王建忠,奚正平,汤慧萍,等.不锈钢纤维织物电磁屏蔽效能的研

### 3 结 语

(1)改性工艺对棉织物一浴无盐荧光染色和抗紫外线性能的优化工艺为:改性剂 PECH-amine 10 g/L,氢氧化钠 10 g/L,改性温度 90℃,保温时间 60 min。

(2)改性整理后的棉织物具有很好的抗紫外线效果,UPF 指数可达到 55 左右;经 30 次标准洗涤后,其 UPF 指数仍保持在 50 以上。且整理后棉织物的耐皂洗和耐摩擦色牢度均在 4 级以上,满足服用性能的要求。

#### 参考文献:

- [1] 张振,钱永芳,郑来久,等.静电纺丝法制备 PVP/芦丁抗紫外纳米纤维膜[J].上海纺织科技,2016,44(4):31-32,60.
- [2] 冯爱芬,张永久.棉织物抗紫外线整理剂 UV-R 的研制[J].纺织学报,2004,25(1):95-96.
- [3] 何叶丽.抗紫外线辐射的纺织品[J].印染,2002,28(12):45-48.
- [4] 张晓峰,曹机良,孟春丽.棉织物防紫外线整理及整理后黄连素染色工艺[J].针织工业,2014(10):37-41.
- [5] 楼陈钰.纳米 CeO<sub>2</sub> 溶胶的制备及其在棉织物抗紫外整理中的应用[J].上海纺织科技,2015,43(12):74-77.
- [6] 盛杰侦,张海霞,王振杰,等.改性棉织物的无盐抗紫外线整理[J].印染,2016,42(12):34-36.
- [7] 丁长明,刘慎,乔志勇.β 射线辐照涤纶纤维的表面形态和抗紫外性能[J].上海纺织科技,2014,42(5):43-44,53.
- [8] 金鹏,管永华,王海峰,等.棉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.

究现状[J].材料导报,2012,26(10):33-35.

- [2] HAN E G, KIM E A, OH K W. Electromagnetic interference shielding effectiveness of electrons Cu-plated pet fabrics[J]. Synthetic Metals, 2001, 123(3):469-476.
- [3] KIM H K, KIM M S, SONG K, et al. EMI shielding intrinsically conducting polymer/pet textile composites[J]. Synthetic Metals, 2003, 135(1):105-106.
- [4] 荣幸,刘哲,孙瑞丽,等.电磁屏蔽织物的热湿舒适性研究[J].棉纺织技术,2015,43(8):35-38.
- [5] 朱正锋,董新蕾.不锈钢纤维混纺织物的抗静电功能与风格[J].上海纺织科技,2007,35(11):24-26.
- [6] 陈玉娜,刘哲,张永恒.未充满系数对电磁屏蔽毛针织物屏蔽效能的影响[J].毛纺科技,2015,43(7):22-27.
- [7] 刘正芹,陈国华,谢莉青,等.不锈钢织物的抗静电性能[J].丝绸,2006(8):40-41.
- [8] 韩建,陈维国,沈一峰,等.纳米溶胶在纺织品抗静电多功能整理中的作用[J].稀有金属材料与工程,2008,37(z2):648-651.
- [9] 朱静,杜赵群,于伟东.织物刺破与顶破测试方法对比研究[J].东华大学学报(自然科学版),2013,39(6):726-730.