

文章编号: 1673-3851 (2011) 06-0836-05

阳离子染料在 D5 反相微乳体系中的染色性能研究

鲁凤鸣^{a,b}, 缪华丽^a, 李深正^a, 刘今强^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 分析阳离子染料在 D5 反相微乳体系中染色的可行性, 确立阳离子染料在 D5 反相微乳体系中上染腈纶织物的工艺, 并探讨入染前织物带液率、反相微乳液含水量对染色性能的影响。实验结果表明: 腈纶织物在温度为 60℃、pH 值为 4.5~5 的水中进行预处理后, 以一定带液率入染反相微乳体系的方法可行; 优化的阳离子染料在 D5 反相微乳体系中的染色工艺为: 染色温度 85℃、染色时间 20 min、浴比 1:10; 研究中还发现入染前织物带液率的高低对织物得色深度有较大影响, 随着带液率的增加, 染色 K/S 值先增加后减少; 反相微乳体系的含水量对织物的得色深度无明显影响。

关键词: D5; 反相微乳液; 腈纶; 阳离子染料

中图分类号: TS193.5 **文献标识码:** A

0 引言

据不完全统计, 我国纺织印染行业年耗水量达 17 亿 t, 污水排放量达 16 亿 t; 而且印染废水有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大, 属难处理的工业废水。近年来, 随着我国纺织印染业的高速发展, 人们对环境保护的呼声也越来越高。生态纺织染整加工技术成为纺织业可持续发展的重要途径^[1]。因此, 各种无水或少水的新型染色方法应运而生。虽然早在 1908 年已经出现了溶剂染色法^[2], 染色溶剂可回收重复利用。但它仅适用于分散染料对合成纤维的染色中, 且难以获得较高的染色深度。到 20 世纪 80 年代后期, 又出现了超临界 CO₂ 流体染色技术。超临界 CO₂ 流体可溶解分散染料, 对疏水性纤维如涤纶具有较好的染色效果。在应用于对天然纤维染色时, 必须对分散染料进行适当的改性, 将活性基团引入染料中, 但是会对纤维强力造成一定损伤^[3-4], 并且设备成本较高、安全性及连续性较差, 在实际的推广中还有一定的局限性。近年来又出现了一种新型的反相微乳染色法, 该方法是利用反胶束的增溶特性, 将高浓度的染液均匀分散在有机介质中形成均一、透明、稳定的分散体系, 为上染提供一个反应微环境, 从而实现水溶性染料的非水介质的染色。日本学者对该方法进行相关研究^[5-7], 结果显示, 这种染色方法具有较高的可行性和应用价值, 值得进一步深入探索和开发。但目前相关报道的反相微乳体系, 其连续相大多是烃类溶剂, 如正己烷、正辛烷、异辛烷等, 不仅污染环境, 而且对人类的健康也存在危害, 严重限制了该方法的应用。

在笔者前期工作研究中, 通过大量的筛选和分析对比, 选择了一种生态品质优良的化合物: 十甲基环五硅氧烷(简称 D5)作为反相微乳体系的介质^[8]。以该化合物为介质的染色试验研究显示, 该介质中的反相微乳体系在水溶性染料无水染色应用中具有良好前景。

D5 作为一种生态型非水介质, 已显示了其应用于纺织染整领域、开发无水/少水加工技术的巨大潜力。然而, 作为染色介质这方面的研究刚刚起步, 许多重要的问题尚未探明, 因此, 有必要对其进行深入的研究。本文选择水溶性优良的阳离子染料对大分子上有明确染座的腈纶纤维的染色为研究对象, 通过一系列实验, 分析探讨了亲水性染料在 D5 介质中染色的一些基本问题。

收稿日期: 2010-12-17

作者简介: 鲁凤鸣(1984-), 女, 湖北宜城人, 硕士研究生, 主要从事生态纺织品与绿色染整新技术研究。

通讯作者: 刘今强, 电子邮箱: jqliu@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料:针织腈纶织物,阳离子红 X-GRL,正辛醇(分析纯),D5(纯度:99.4%),邻苯二甲酸氢钾(分析纯),HCl(化学纯)。

实验仪器:RY-25016III 红外染色机(杭州三锦科技有限公司),DHG-9410A 电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司),PHS-3C 数显酸度计(杭州雷磁分析仪器厂),SF600X 计算机测色配色仪(美国 Datacolor 公司),分析天平。

1.2 实验方法

1.2.1 染色方法

反相微乳体系染色方法与常规水浴染色不同,本文采取如下实验方案:

腈纶织物在 60℃、pH 值为 4.5~5 的循环水中处理 10 min 后,以一定带液率入染配置好的反相微乳体系。

1.2.2 染色用反相微乳液的制备

配制 0.35 mol/L TX-10/正辛醇/D5($w(\text{TX-10}) : w(\text{正辛醇}) = 1 : 1.5$)的反胶束做为染色介质,并向其中注入一定浓度染料的水溶液,并确保染液量不超过反胶束体系的最大增溶水量,磁力搅拌后形成稳定、均一、透明的反相微乳染色体系。

1.2.3 染色工艺的优选

a) 染色温度的优选

阳离子染料上染腈纶时,对染色温度非常敏感,染色温度低于纤维玻璃化温度时,纤维上吸附的染料较少,染料在纤维内部的扩散也较为缓慢,当温度超过其玻璃化转变温度时,则上染率发生突变;在反相微乳体系中加入有表面活性剂和助表面活性剂,在较高的温度和助剂的共同作用下可能对腈纶纤维进行增塑,降低了其玻璃化温度,从而使染色温度发生改变。因此在 80、85、90、95℃ 条件下对腈纶织物染色,以染色后织物的 K/S 值作为评价指标,选择合适染色温度。

b) 染色时间的优选

由于 D5 反相微乳体系染色染料上染速率比较快,达到平衡上染的时间也比较短,每隔 5 min 取一次样并依次测试织物经后处理后的 K/S 值,比较后确定最佳染色时间。

c) 浴比的优选

在反相微乳体系中,浴比的大小决定了染色体系染料浓度的高低,实验在浴比为 1 : 10、1 : 20~1 : 60 之间进行染色实验,以匀染性和染色后织物的 K/S 值作为评价指标,选择适当的浴比。

1.2.4 K/S 值的测定

染色织物表面深度值的大小常用 K/S 值来表示。本实验用 Datacolor SF 600X 计算机测色配色仪测试织物的 K/S 值。使用测配色仪时,采用 D65 光源,10° 视角,使用前必须校正仪器,将被测织物对折成四层,每块试样至少测 3 次求平均值。

2 结果与讨论

2.1 反相微乳体系中染色工艺因素对上染的影响

a) 染色温度的影响

腈纶纤维染色受温度影响较为明显,由于整个染色体系的改变及体系中含有一定量的表面活性剂和醇,织物染色温度可能发生改变。为了探讨在此体系下的染色温度对色深影响,实验在 80、85、90、95℃,染色时间 15 min,浴比 1 : 10,带液率 130% 的条件下对腈纶织物染色,染色试样 K/S 值曲线图如图 1 所示(染料浓度为 0.5%owf)。

由图 1 可知,随着温度的升高,染色织物的 K/S 值也随之增加,当温度从 80℃ 上升到 85℃ 时, K/S 值由 12 增加到 20 左右,继续升高温度, K/S 值变化不明显。这可能是由于在 D5 反相微乳体系中含有一定量的

表面活性剂 TX-10 和助表面活性剂正辛醇,在两种助剂的共同作用下,对腈纶纤维起到了的增塑作用,改变了其在染色过程中的微观结构,提高染液对纤维的溶胀性,降低纤维的玻璃化转变温度 T_g ,从而促进阳离子染料向纤维内部的扩散,在 85°C 左右能使织物达到一定的染色深度。

b) 染色时间的影响

D5 反相微乳体系染色过程仅有极少量的水,染液浓度远远高于普通水浴中的染液浓度,而且处在非极性介质的包围中,此时的反相胶束中染料水溶液对纤维的亲合力比传统水浴要高,上染的速度很快,因此可以预期 D5 反相微乳液的染色时间相比传统水浴染色要短。实验用阳离子红 X-GRL 进行了不同染色时间的实验研究,在染色温度 80°C ,浴比 1:10,带液率 130% 的条件下,以织物 K/S 值为染色的评价指标,实验结果如图 2 所示(染料浓度为 0.5%owf)。

由图 2 可知,随着时间的延长染色织物的 K/S 值逐渐增大,当染色时间为 20 min 时基本达到染色平衡,这时织物的 K/S 值已经达到了 14,整个染色过程基本结束,随着时间的继续延长织物的 K/S 值不再提高,并且织物的匀染性较好。而常规染色一般染色时间为 60~90 min,主要是由于在染色温度为腈纶的玻璃化转变温度时,染料上染速率易发生突变,容易集中上染,使其移染性较差,因此在常规染色过程中需要在加入大量匀染剂的同时严格控制染色升温速率来改善阳离子的匀染性能。而在此体系中,无需加入匀染剂,在较短时间内完成上染过程也能保证染色织物的匀染性。

c) 染色浴比的影响

在染料浓度(0.5%owf)一定的情况下,浴比的大小直接影响了染浴的浓度,对织物的色深有着直接的影响,因此在本实验中在浴比为 1:10~1:60,染色温度 85°C ,染色时间 15 min,带液率 130% 的条件下进行染色,以染色后织物的 K/S 值作为评价指标,选择适当的浴比,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着浴比的增加染色织物的 K/S 值减小,浴比从 1:10 增加到 1:40 时,K/S 值逐渐降低至 15 时继续增加浴比,K/S 值基本保持不变。这主要是由于增加浴比后染液的相对浓度也降低了,在染色的过程中与纤维接触后,染料与纤维之间的浓度差减小,向纤维内部的扩散速率也随之减慢,在相同的染色时间内的色深相对较浅。在染色结束后观察发现,小浴比染色后染液的吸尽率较高,染液几乎接近透明;而浴比较大时,染浴中剩余的染料较多,不利于 D5 的回收再利用。

综上所述,以染色后织物的 K/S 值作为评价指标,同时提高染浴原料 D5 的利用率,经过对各因素的实验研究和分析比较,确定染料阳离子红 X-GRL 在 D5 反相微乳体系中的染色工艺在染色温度 85°C 、染色时间 20 min、浴比 1:10。

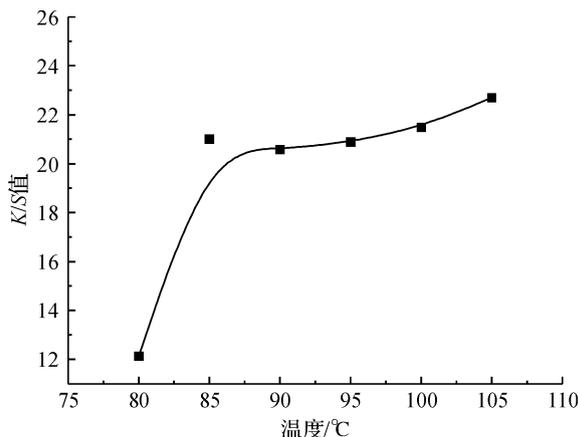


图 1 染色温度对织物染色后 K/S 的影响

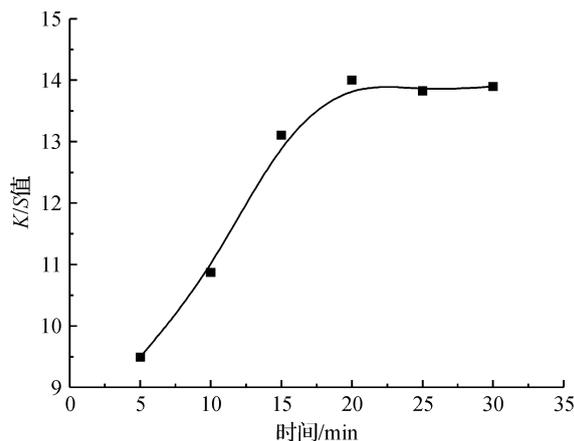


图 2 染色时间对织物染色后 K/S 的影响

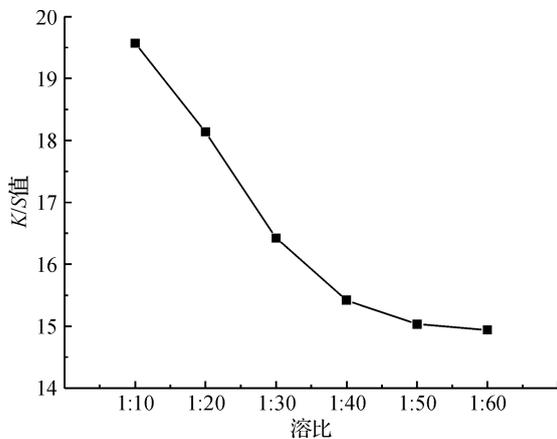


图 3 浴比对织物染色后 K/S 的影响

2.2 入染前织物带液率对染色性能的影响

反相微乳体系染色前对织物进行了一定的预处理,织物在处理过程中腈纶纤维已经经过了充分的膨胀,因此织物的带液率可能影响反相微乳体系中的染料水溶液向纤维上的吸附。图 4 是不同带液率的织物在染色温度 80°C , 染色时间 10 min, 浴比 1:10 的条件下的染色情况(染料浓度为 0.5%owf)。

由图 4 可知,未经预处理的织物入染时 K/S 值最小,随着带液率的增加织物色深逐渐加深,当带液率为 130%时织物 K/S 值最大,达到 9.0;继续增加织物带液率至 150%以后,织物 K/S 值呈下降趋势。这可能是因为干布入染时染料的转移速率较慢,纤维处于干态染液与染液相互接触时不能很好地向纤维上转移并向内部扩散, K/S 值较小;随着带液率的逐渐增加 K/S 值迅速增加,主要是因为织物经过预处理,织物处在 pH 相对稳定的水膜之中,在与染液接触时,高浓度的染液能很快吸附在纤维外的水膜之中,并向纤维内部扩散,在 pH、温度的共同作用下上染纤维;随着带液率的继续增加织物 K/S 值又呈下降趋势,这是由于随着带液率的增加,在织物表面流动的自由水增多,染液与纤维接触后同时也溶解在这些自由水中,并在织物的表面流动而不能快速向纤维内部渗透,另一方面,一定量的染液与大量的自由水相结合,大大降低了染液的浓度,从而降低了对纤维的可染性,织物的 K/S 值随带液率的增加而有所下降。

2.3 反相微乳液溶水量对织物染色性能的影响

反相微乳体系中的含水量 W_0 ($W_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactant}]$) 直接影响增溶染液的浓度,当反相微乳体系溶水量较少时,体系中的水主要与表面活性剂形成结合水,自由水的含量较少^[2],体系中的染液对纤维的亲合力可能会有所降低。图 5 是同浓度阳离子红(0.5%owf)在不同含水量的 TX-10/正辛醇/D5/染液反相微乳中的染色结果(染色工艺条件为染色温度 80°C 、时间 15 min、浴比 1:10)。

由图 5 可知,随着含水量的增加染色织物的 K/S 值基本保持不变,说明含水量大小并不能明显影响织物的染色深度。这可能是由于含水量虽然不同,但在染色的过程中,高浓度染液与织物表面的自由水的亲和力远高于表面活性剂,当高浓度的染液与纤维中的自由水结合后,由于增溶的染液的量相对于织物的带液率相对较小,因此不能根本改变织物表面水膜中的染液浓度。所以含水量的不同对染色织物的色深影响不明显。

2.4 D5 介质对腈纶织物色光稳定性的影响

在 D5 介质中染色时,织物始终与 D5 相互接触,染料在 D5 浴中可能发生色光的变化,此外,水和 D5 的折光率不同,如果织物在经后处理后,布面上若仍有 D5 的存在,那么就会影响染色织物的颜色。通过对水浴和 D5 浴中的染色织物颜色的最大吸收波长进行测定比较,可以反映染料的色光变化情况以及判定染色织物上是否有 D5 残留。实验结果见图 6。

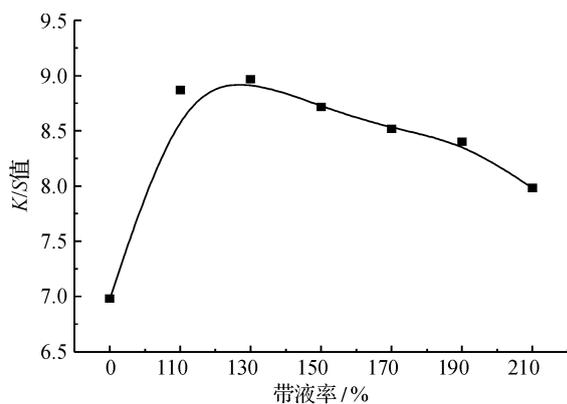


图 4 织物带液率对织物染色后 K/S 的影响

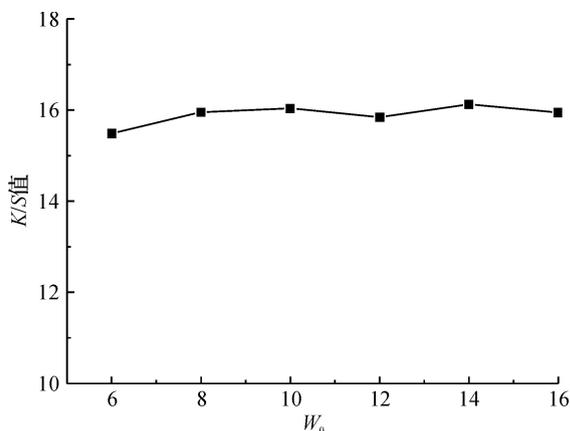
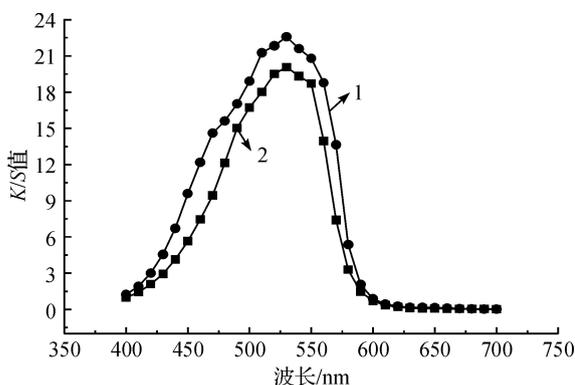


图 5 不同含水量对织物染色后 K/S 的影响



1. 常规水浴, 2. D5 体系

图 6 织物在 D5 反相微乳体系染色后的色光稳定性

由图6可知,D5介质中染色和常规水浴中染色的染色织物的最大吸收波长基本不变,说明D5介质中的染色对织物的色光基本没有影响,经过常规后处理可以将织物表面的D5完全去除。

3 结 论

a) 优选出的D5反相微乳的染色方法为:腈纶织物在pH值为4.5~5的水浴中进行预处理后,以一定带液率入染,染色工艺为:染色时间20 min,温度85℃,浴比1:10;

b) 织物带液率影响TX-10/正辛醇/D5/水的染色性能,染色织物的K/S值随织物带液率先增加后下降;

c) TX-10/正辛醇/D5/水反相微乳体系的含水量对染色织物的色深基本无明显影响;

d) TX-10/正辛醇/D5/水反相微乳体系不会影响织物的色光,具有替代水作为染色介质的潜力。

参考文献:

- [1] 王 亮. 反胶束的制备及其在真丝纤维染色中应用[D]. 江苏: 苏州大学, 2006.
- [2] 彭正中. 染料与染色[M]. 台北: 台湾中华书局, 1978: 904-929.
- [3] Schmidt, 刘玉莉. 在超临界CO₂活性分散染料对天然纤维的染色[J]. 国外纺织技术, 2003, 8(9): 21-27.
- [4] 陈 颖. 天然纤维的超临界CO₂染色[J]. 印染, 2003, 58(4): 236-269.
- [5] Sawada K, Tokino S, Ueda M. Bioscouring of cotton with pedinase enzyme in a non-aqueous system[J]. JSDC, 1991, 148(12): 355-358.
- [6] Sawada K, Ueda M. Enzyme processing of wool fabrics in a non-ionic surfactant reverse micellar system[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(13): 376-380.
- [7] Sawada K, Ueda M. Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media[J]. Dyes and Pigments, 2003, 58(5): 37-40.
- [8] 万 伟. D5反胶束体系的制备及在活性染料染色中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010.

Study on the Cationic Dyeing in D5 Reverse Microemulsion System

LU Feng-ming^{a,b}, MIAO Hua-li^a, LI Shen-zheng^a, LIU Jin-qiang^{a,b}

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Material and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Friendly Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The feasibility of the process for dyeing acrylic fiber with cationic dyes in the D5 reverse microemulsion system is analyzed and evaluated. The dyeing process is optimized and the impacts of fabric liquid pick-up and W_0 value (mole ratio of H₂O dissolve in organic phase) on dyeing result are discussed. The results show that the method of pretreating fiber in water with pH value of 4.5~5 and squeezed to a certain liquid pick up rate before dyeing is feasible. The optimal process conditions are as follows: dyeing temperature 85℃, process duration 30 min and bath ratio 1:10. The result also shows that with the increasing of liquid pick-up, the K/S value increased first and then decreases. The value of W_0 affect little on the K/S value.

Key words: D5; reverse microemulsion system; pretreating fiber; cationic dyeing

(责任编辑: 许惠儿)