



# 芳伯胺酸性染料光稳定固色剂的合成与应用

张志恒<sup>1</sup>, 崔志华<sup>1,2</sup>, 肖刚<sup>3</sup>, 陈维国<sup>1</sup>, 程羽君<sup>4</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018;  
2. 浙江理工大学上虞工业技术研究院有限公司, 浙江绍兴 312300; 3. 金华双宏化工有限公司, 浙江金华 321000;  
4. 绍兴市质量技术监督检测院, 浙江绍兴 312000)

**摘要:** 酸性染料上染锦纶时存在染色不深、湿处理牢度低、耐光稳定性差等问题, 利用固色剂固色是解决上述问题的有效途径。在水相中, 以三聚氯氰、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶和对位酯为原料, 合成分子内同时具有光稳定化片段和一氯均三嗪、乙烯砷硫酸酯双活性基的新型反应性固色剂 M1。选用带有芳伯胺基团的商业染料 C.I. 酸性绿 20 对锦纶织物进行染色与固色, 对比研究常规酸性染料染色、M 型活性染料染色(60 °C 或 98 °C 固色)这两种染色工艺中, C.I. 酸性绿 20 对锦纶织物的染色固色性能的影响。结果表明: 与 M 型活性染料染色(60 °C 或 98 °C 固色)工艺相比, 常规酸性染料染色工艺获得的染色与固色效果最佳。当染料 C.I. 酸性绿 20 用量为 2% o.w.f, 固色剂 M1 用量为 3% o.w.f, 染浴 pH 为 4.5, 同浴染色温度为 98 °C, 时间为 60 min 条件下, C.I. 酸性绿 20 对锦纶的上染率为 98.8%, 固色率达到 73.5%, 远优于 M 型活性染料染色固色工艺。在此工艺下, 染色锦纶织物的耐皂洗牢度、耐摩擦牢度、耐日晒牢度均达到 4 或 5 级, 优于未加固色剂 M1 整理的 C.I. 酸性绿 20 锦纶染色织物。固色剂 M1 的合成简单, 固色效果优异, 该研究结果可为以均三嗪结构为桥基的固色剂的工业化生产提供参考。

**关键词:** 锦纶; 三聚氯氰; 固色剂; 染色工艺; 耐晒牢度

中图分类号: TS190.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)01-0031-09

## Synthesis and application of photo-stability fixing agent for the acid dyes with aromatic primary amine group

ZHANG Zhiheng<sup>1</sup>, CUI Zhihua<sup>1,2</sup>, XIAO Gang<sup>3</sup>, CHEN Weiguo<sup>1</sup>, CHENG Yujun<sup>4</sup>

(1a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Shangyu Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Zhejiang Sci-Tech University, Shaoxing 312300, China; 3. Jinhua Shuanghong Chemical Co., Ltd., Jinhua 321000, China; 4. Shaoxing Quality and Technical Supervision and Inspection Institute, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** There are some problems in nylon dyeing with acid dyes such as not deep dyeing, low wet treatment fastness and poor light fastness stability. The use of fixing agents to fix the color is an effective way to solve the above problems. A new reactive color fixing agent M1 was synthesized from cyanuric chloride, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine and para ester in aqueous phase, which contained photo-stabilized fragment and double active groups of mono-chlorotriazine and vinyl sulfone sulfate. The commercial dye C.I. Acid Green 20 with primary aromatic amine groups was utilized to dye and fix nylon fabric. In the two dyeing processes of conventional acid dyeing and M-type reactive dyeing (fixing at 60 °C

收稿日期: 2020-09-15 网络出版日期: 2020-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673176, 21808210); 金华市科技计划项目(2019-1-034)

作者简介: 张志恒(1992-), 男, 安徽宿州人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品合成方面的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhchui@zstu.edu.cn

or 98 °C), the influence of C.I. Acid Green 20 on the dyeing and fixing performance of nylon fabrics was compared and studied. The results demonstrated that the conventional acid dyeing process had the better dyeing and fixation effect compared with M-type reactive dyeing (fixing at 60 °C or 98 °C). The dye uptake of C.I. on nylon was 98.8%, and the fixation rate was 73.5%, much better than those of M-type reactive dyes under the following conditions: dosage of C.I. Acid Green 20 2% o.w.f, dosage of fixing agent M1 3% o.w.f, bath pH 4.5, dyeing temperature 98 °C and time 60 min. Under this process, the soaping fastness, rubbing fastness, and light fastness of dyed nylon fabric all reached Level 4 or 5, better than that of the C.I. Acid Green 20 nylon dyed fabric finished without color agent M1. The color fixing agent M1 is simple to synthesize and has excellent color fixation effect. The research provides a reference for the industrial production of color fixing agents with a s-triazine structure as the bridge base.

**Key words:** nylon; cyanuric chloride; fixing agent; dyeing process; light fastness

## 0 引言

锦纶(PA)纤维强度高,耐磨性和回弹性好,化学稳定性优异,被广泛应用于生产生活的各个领域。中性染料和弱酸性染料是实现锦纶纤维染色常用的两类染料。因为中性染料染锦纶时存在色光萎暗、匀染性差等问题,故在实际生产中,多采用弱酸性染料对锦纶上染<sup>[1-2]</sup>。但是酸性染料是依靠离子键、氢键、范德华力与锦纶纤维亲和,因而染后织物的湿处理牢度差<sup>[3]</sup>。

为了解决锦纶织物在染色过程中得色率低和固色牢度不佳的问题,可以对锦纶进行处理,如加不同种类的链调节剂,或者对锦纶织物进行表面改性;也有学者对锦纶进行等离子体处理<sup>[4-6]</sup>,取得了预期效果。但处理锦纶会增加成本,同时可能会对锦纶纤维其他性能产生不良影响,为了避免该问题,可以在染色过程中加入固色剂,来提高染后锦纶的湿处理牢度。酸性染料固色剂从早期的单宁酸类,发展到现在的水性聚氨酯类、无醛类等,但是其中有的应用工艺繁琐,有的会造成水污染问题,也有的会带来固色斑等问题<sup>[7-8]</sup>。随着反应性固色剂的研究深入,有研究者合成出此类固色剂,并应用到蚕丝织物上,提高了染色蚕丝的湿处理牢度<sup>[9]</sup>。

锦纶和染料同为有机化合物,均存在耐光稳定性问题,光稳定剂是一类能够有效抑制有机物光化学反应的助剂,可以用来提高有机物的耐晒牢度,其中,受阻胺类光稳定剂具有的无色、高效等特点备受关注且被成熟应用<sup>[10-12]</sup>。光稳定剂用到染色过程中,可以提高织物的耐光稳定性,但会降低染料对织物的上染率、固色率<sup>[13-14]</sup>,所以如何在改善染色锦纶织物的耐光稳定性的同时,而不影响染料对织物的其他性能指标,是一个需要考虑的问题。三聚氯氰

因其特殊的分子结构,其三个氯原子在不同的温度下具有不同的反应活性<sup>[15]</sup>,据此特性,其被选用为多种精细化学品合成的原料,而以均三嗪为母体进行固色剂合成与应用的研究有限。

本文依据反应性染色原理(一种物质作为连接基,利用芳伯胺染料分子中所含氨基与纤维上相应基团的相互反应,从而使染料母体与纤维共价结合)<sup>[16-19]</sup>,以三聚氯氰、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶和对位酯作为原料,合成具有水溶性的双活性基固色剂 M1,并探讨了其应用工艺与效果,以期在染色过程中能通过固色剂 M1 使染料与锦纶纤维之间形成稳定牢固的共价键,在改善染色织物固色效果的同时,也可提高染后织物的耐晒牢度。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

实验材料:锦纶针织物(230 g/m<sup>2</sup>),购自金华双宏化工有限公司;三聚氯氰、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(均为分析纯),由上海阿拉丁试剂有限公司提供;对位酯、C.I.酸性绿 20(均为工业级),由金华双宏化工有限公司提供,C.I.酸性绿 20 的化学结构如图 1 所示;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠、无水碳酸钠(均为分析纯),购自杭州高晶精细化工有限公司;纺织品试验专用皂片(分析纯),购自上海制皂厂。

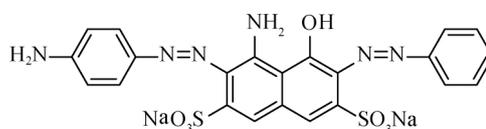


图 1 C.I.酸性绿 20 的分子结构

试验仪器:精密增力电动搅拌器(JJ-1,常州普天仪器制造有限公司)、紫外-可见分光光度计(UV-

2501, 日本岛津公司)、液相色谱/质谱联用仪 (HP1100, 美国 Thermo 公司)、傅立叶红外光谱仪 (Nicolet 5700, 美国 Thermo 公司)、数显恒温水浴锅 (HH-1, 金坛市晶玻实验仪器厂)、可调向式打色机 (DYE-24, 上海千立自动化设备有限公司)、测色配色仪 (SF600X, 美国 Datacolor 公司)、摩擦色牢度测试仪 (Y571 L, 温州方圆仪器有限公司)、耐洗色牢度试验

机 (SW-24AII, 温州大荣纺织仪器有限公司)、日晒气候色牢度仪 (YG611 M, 温州方圆仪器有限公司)。

## 1.2 固色剂 M1 的合成

固色剂 M1 合成路线如图 2 所示。以三聚氯氰为原料进行合成时, 常选用丙酮、甲苯等作为溶剂, 本实验用碎冰代替有机溶剂, 在冰浴下对三聚氯氰进行打浆处理, 然后进行缩合反应。

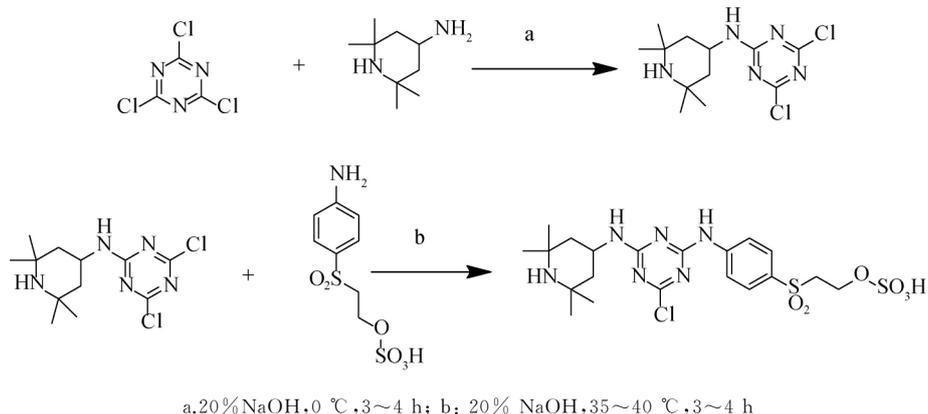


图 2 固色剂 M1 的合成路线

具体合成步骤如下: 冰浴下向三口烧瓶中加入适量碎冰, 加入 4.61 g 三聚氯氰, 续冰, 在磁力搅拌器下进行搅拌, 约 45~60 min; 缓慢滴加 3.91 g 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 继续搅拌, 并用氢氧化钠溶液调节反应体系的 pH 在 5~6, 直至不变, 约 3~4 h 后一缩反应停止; 升温至 15 °C 左右, 加入 7.00 g 对位酯, 逐渐升温至 37 °C 左右, 继续搅拌, 用氢氧化钠溶液调节反应体系的 pH 值在 6~7, 直至不变, 约 3~4 h 后反应停止; 抽滤、真空干燥, 得到灰白色固体产物, 收率为 83%。

## 1.3 固色剂 M1 的性能表征

### 1.3.1 质谱法

用乙腈作为流动相, 采用美国 LCQ Fleet 质谱仪, 离子源: ESI; 离子化模式: 正、负离子, 质荷比  $m/z$  在 100~2000 内分别测试 M1 合成过程中的一缩产物和二缩产物。

### 1.3.2 红外光谱

利用傅里叶红外光谱仪对目标产物 M1 进行表征 (波长的扫描范围为  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次, 取平均值)。

## 1.4 锦纶纤维的染色

常规酸性染料染色工艺 (简称工艺 1): 染料用量 2.0% o.w.f; 固色剂 3.0% o.w.f; pH 4.5; 染色温度 98 °C; 浴比 1:50。38 °C 湿坯入染, 以 2 °C/min 升温至 98 °C, 保温 60 min 后, 以 2 °C/min 降温至 30 °C。取出试样后水洗, 皂洗, 烘干, 待测。染色工

艺流程图如图 3(a) 所示。

M 型活性染料染色低温固色工艺 (60 °C 固色, 简称工艺 2): 由于固色剂 M1 具有双活性基团, 于是模拟了 M 型活性染料染色工艺 (60 °C 固色), 即染料用量 2.0% o.w.f; 固色剂 3.0% o.w.f; 纯碱 10 g/L; pH 4.5; 染色温度, 98 °C; 浴比 1:50。38 °C 湿坯入染, 以 2 °C/min 升温至 98 °C, 保温 30 min 后, 以 2 °C/min 降温至 60 °C, 加碱, 保温 30 min 后以 2 °C/min 降温至 30 °C。取出试样后水洗, 皂洗, 烘干, 待测。染色工艺流程图如图 3(b) 所示。

M 型活性染料染色高温固色工艺 (98 °C 固色, 简称工艺 3): 与工艺 1 和工艺 2 对比, 将工艺 2 中的固色温度改成 98 °C, 其他保持相同, 即染料用量 2.0% o.w.f; 固色剂 3.0% o.w.f; 纯碱 10 g/L; pH 4.5; 染色温度, 98 °C; 浴比 1:50。38 °C 湿坯入染, 以 2 °C/min 升温至 98 °C, 保温 30 min 后, 加碱, 继续保温 30 min 后, 以 2 °C/min 降温至 30 °C。取出试样后水洗, 皂洗, 烘干, 待测。染色工艺流程图如图 3(c) 所示。

## 1.5 染色后织物的皂洗

染色后的织物按照下述工艺进行皂洗: 纯碱 2 g/L; 皂片 2 g/L; 浴比 1:30; 温度 95 °C, 时间 10 min。取出试样后水洗, 烘干。

## 1.6 染色后织物的剥色

皂洗后的织物, 选用 DMF 进行剥色: 浴比 1:50; 温度 105 °C; 时间 35 min。取出试样后水洗, 烘干。

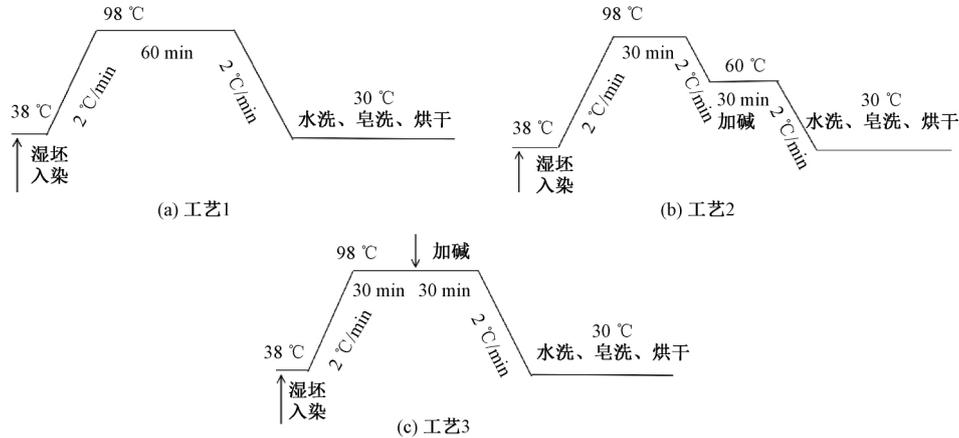


图3 酸性绿20对锦纶织物的染色工艺曲线

## 1.7 染色性能测试

### 1.7.1 上染率测定

根据残液法测定织物的上染率,利用紫外-可见分光光度计在染料的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 处,分别测出染前染液的吸光度和染色残液的吸光度,由式(1)计算染料上染率:

$$E/\% = \left(1 - \frac{nA_i}{mA_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

其中: $E$ 为上染率; $A_0$ 为染液染前稀释的吸光度; $A_i$ 为染液染后稀释的吸光度; $m$ 为染色原液稀释倍数; $n$ 为染色残液稀释倍数。

### 1.7.2 表面得色深度( $K/S$ )测试和固色率的测定

采用计算机测色配色仪在D65光源下,在染料的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 处,分别测得织物染色后的 $K/S$ 值、织物皂洗后的 $K/S$ 值和用DMF剥色后织物的 $K/S$ 值。由织物染色后的 $K/S$ 值和用DMF剥色后织物的 $K/S$ 值及染料的上染率,可以由式(2)计算测得织物的固色率:

$$T = \frac{W_i}{W_0} \times E \quad (2)$$

其中: $T$ 为固色率; $E$ 为上染率; $W_0$ 为织物染色后的 $K/S$ 值; $W_i$ 为剥色后织物的 $K/S$ 值。

### 1.7.3 色牢度测试

耐摩擦牢度:按《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》(GB/T 3920-2008)方法测定;耐皂洗牢度:按《纺织品色牢度试验耐皂洗色牢度》(GB/T 3921-2008)方法测定,试验条件选择“试验方法编号C(3)”;耐日晒牢度:按《纺织品色牢度测试耐日晒牢度》(GB/T 8427-2008)方法测定。

评定等级采用:《纺织品色牢度试验评定变色用灰色样卡》(GB/T 250-2008);《纺织品色牢度试验评定沾色用灰色样卡》(GB/T 251-2008)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固色剂M1的性能表征

#### 2.1.1 质谱分析

按照1.3.1的方法对固色剂M1进行测试,谱图如图4和图5所示。

从图4可知,在质谱ESI正模式下,有较强的 $[M-H]^+$ 分子离子峰 $m/z$  304.257,与M1的一缩产物的相对分子质量吻合。由图5可知,在质谱ESI负模式下,存在非常强 $[M-H]^-$ 分子离子峰 $m/z$  547.196,和理论推测的M1的相对分子质量相同,另外549.268与含有一个氯原子的同位素峰相符。

#### 2.1.2 红外光谱分析

按照1.3.2的方法对固色剂M1进行测试,其谱图如图6所示。

由图6可知,在 $3439.60\text{ cm}^{-1}$ 位置,有强而尖的振动峰,该处的氨基的N—H伸缩振动特征吸收峰;在 $2965.51\text{ cm}^{-1}$ 的强峰是甲基中的C—H的振动引起的;在 $2840.13\text{ cm}^{-1}$ 的强峰是亚甲基中的C—H的振动引起的;在 $1590.33$ 、 $1510.36$ 、 $1392.05\text{ cm}^{-1}$ 为三嗪环上C=N伸缩振动引起的; $1243.31\text{ cm}^{-1}$ 处是C—O键的伸缩振动引起的;在 $1136.01$ 、 $1050.03\text{ cm}^{-1}$ 位置处是 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中的硫氧键振动吸收产生的; $840.93\text{ cm}^{-1}$ 为苯环上的对位双取代振动引起的; $748.75\text{ cm}^{-1}$ 为C—Cl振动吸收引起的。以上结果与目标产物特征峰基本吻合<sup>[20-21]</sup>。

### 2.2 染色工艺对C.I.酸性绿20染色性能的影响

表1是三种染固色工艺在有无固色剂的情况下,C.I.酸性绿20对锦纶织物的上染与固色情况,以及染色织物和皂洗后织物在最大吸收波长下的得色深度。从表1中可以看出,工艺1下,有无固色剂

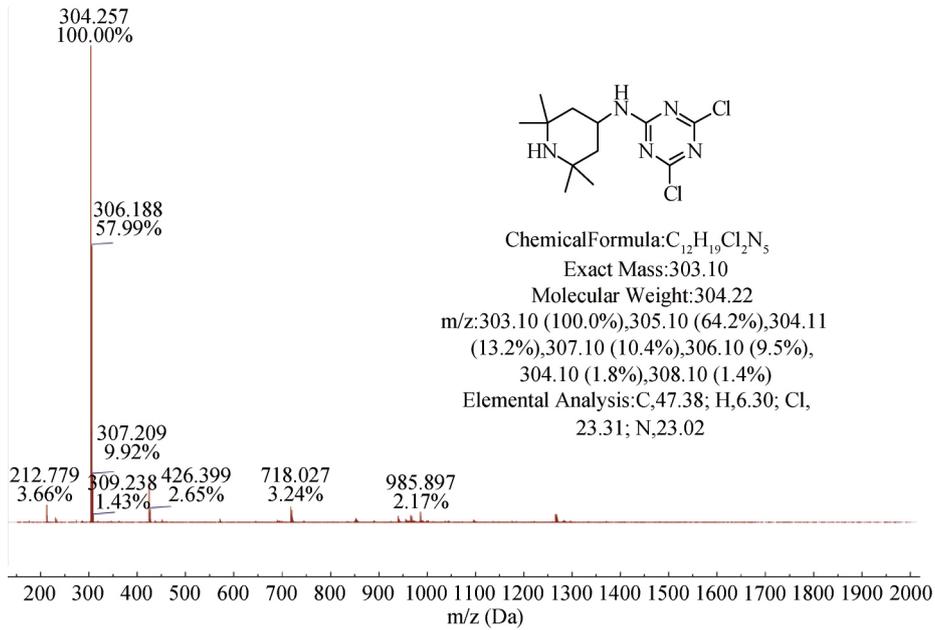


图 4 固色剂 M1 合成中的一缩产物质谱图

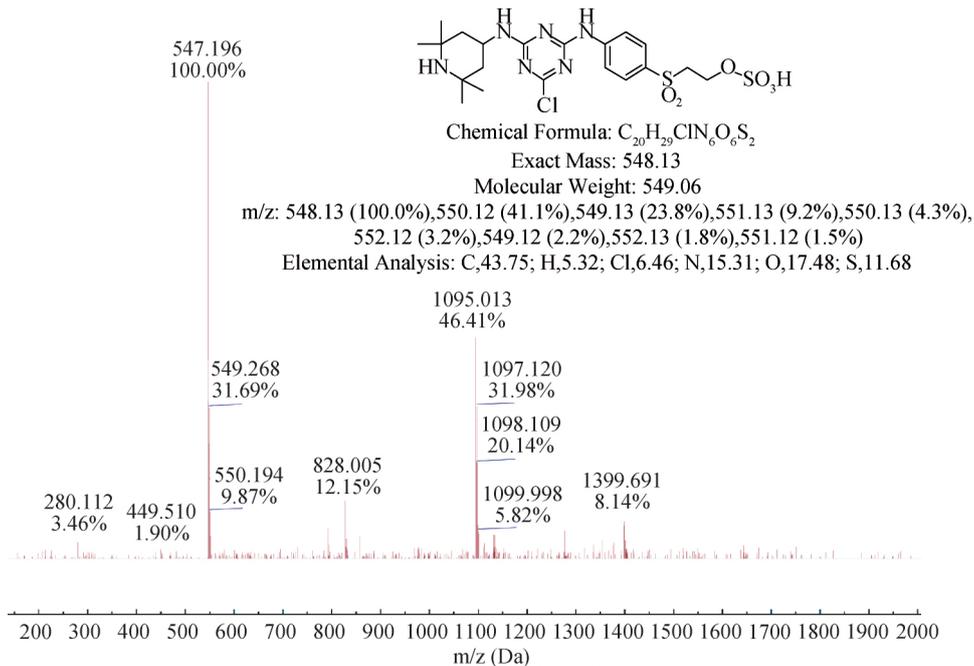


图 5 固色剂 M1 的质谱图

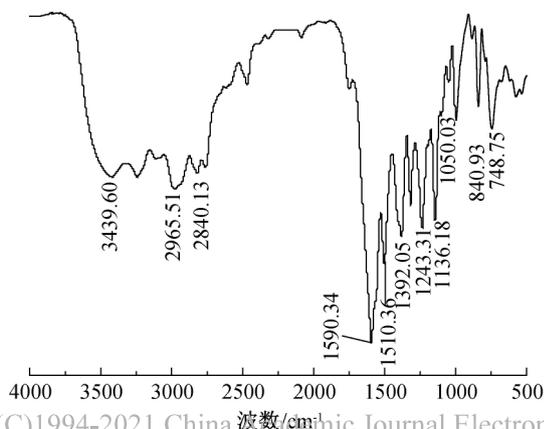


图 6 M1 的红外谱图

的参与,对染料的上染率影响不大,都达到了 98% 以上;工艺 2 下,无固色剂的条件,上染率为 85.7%,加入 M1 后上染率提高了 2.1%;而对于工艺 3,加入 M1 后上染率比无固色剂时的上染率高了 19.7%,即 34.9%。综合比较而言,固色剂对染料在锦纶上的上染率影响较小。

三种染色工艺下,染后织物最大吸收波长略有差异,无固色剂的  $\lambda_{\max}$  为 620 nm, M1 下的  $\lambda_{\max}$  为 610 nm,这可能是染料、锦纶与固色剂之间形成了共价键,影响了染料的发色体系,颜色发生略微蓝移,但对织物的颜色影响不大。从单一因素分析,无

固色剂加入时,工艺 1、2、3 染色织物的  $K/S$  值分别为 28.10、26.70、3.35,其各自皂洗后织物的  $K/S$  值分别为 12.39、8.53、1.78,可以看出工艺 1 锦纶织物的得色最深,经皂洗后,织物的  $K/S$  值大幅下降,说明染料分子主要还是通过离子键或者范德华力作用于锦纶纤维;M1 的加入,工艺 1、2、3 染色织物的  $K/S$  值分别为 30.62、28.33、14.65,其各自皂洗后织物的  $K/S$  值分别为 26.36、19.05、12.61,得色规律和无固色剂下的情况相同,但是皂洗后,染色织物色深明显更高。由此可见,固色剂 M1 的加入能够明显提高织物皂洗前后的得色深度,说明染料和锦纶纤维之间的亲和力得以提升。综合三种染色工艺结果来看,工艺 1 下 C.I.酸性绿 20 对锦纶织物上染的效果最佳。

表 1 三种工艺下酸性绿 20 对锦纶的上染情况

工艺	固色剂	上染率/%	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$K/S$ 值		
				染色	皂洗	剥色
1	无	98.4	620	28.10	12.39	4.80
	M1	98.8	610	30.62	26.36	22.79
2	无	85.7	620	26.70	8.53	4.28
	M1	87.8	610	28.33	19.05	15.70
3	无	15.2	620	3.35	1.78	1.72
	M1	34.9	610	14.65	12.61	10.73

### 2.3 剥色实验结果分析

DMF 作为一种非质子极性溶剂,是各类低分子量有机物的良溶剂。范德华力、氢键及离子键等锦纶上的非共价键合作用均可被 DMF 解离,故而以 DMF 为溶剂的剥色实验可用于间接验证共价键的存在<sup>[22]</sup>。按照文中 1.6 所述方法对皂洗后的织物进行剥色处理,获得每种工艺下剥色前后锦纶织物的  $K/S$  曲线,结果如图 7(a)–(c)所示。由图 7 可知,工艺 1 下加入固色剂 M1 后,染色织物的  $K/S$  值仅从 30.62 降到 22.79,而作为对照组,无固色剂加入时,染色织物的  $K/S$  值从 28.10 大幅下降到 4.80;工艺 2 和工艺 3 的变化与对应工艺 1 的规律相同,工艺 3 无固色剂加入时,经剥色后,织物颜色接近原布颜色白色。

为了更加直观地对固色率进行分析,将其汇总在图 8 中。从图 8 中可以看出,每种染色工艺下,加入固色剂 M1 都比未加固色剂的固色率高,其中工艺 1 下,M1 下的固色率远高于无固色剂下的固色率,因此固色剂 M1 能够显著提高 C.I.酸性绿 20 对锦纶上染的固色率。综上所述,工艺 1 下,染色织物的色深和固色率是最优的。

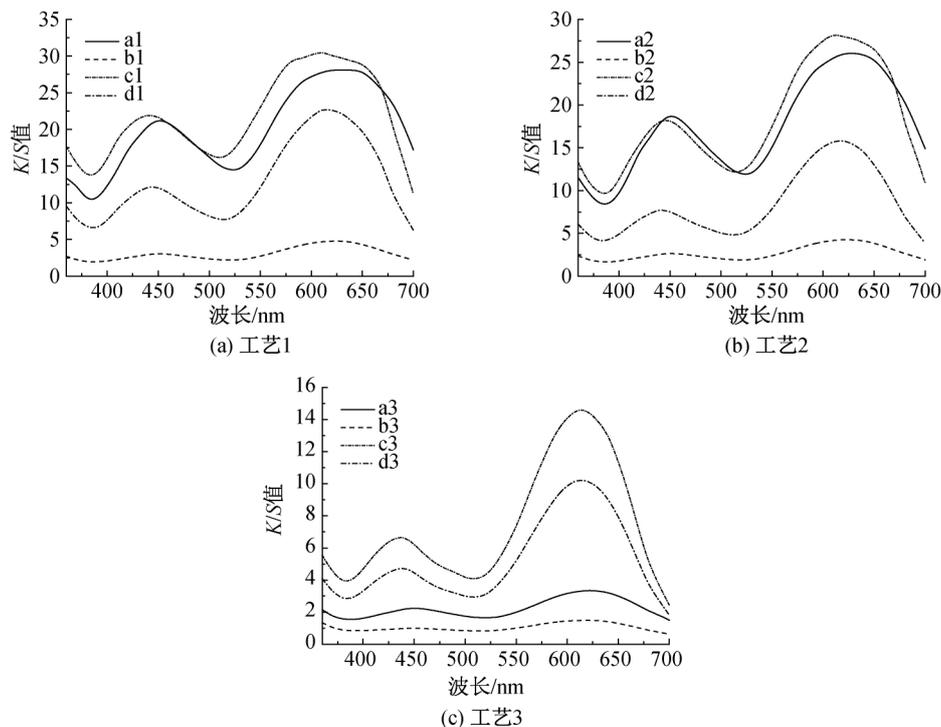


图 7 三种工艺下锦纶染色织物剥色前后的  $K/S$  曲线

注:图中序号 1、2、3 代表三种工艺;a、b、c、d 分别代表各工艺下无固色剂下的染色布、无固色剂下的剥色布、固色剂 M1 下的染色布、固色剂 M1 下的剥色布的  $K/S$  曲线。

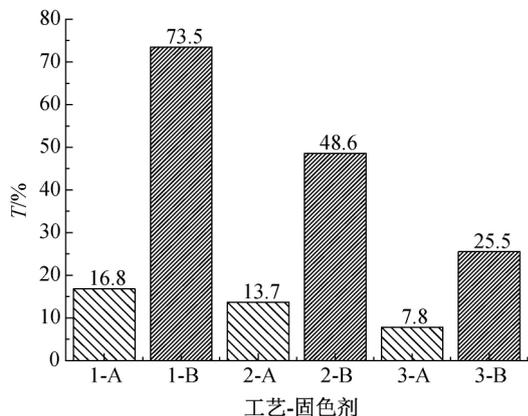


图 8 各种工艺下的固色率

注：图中 1、2、3 为三种染色工艺，A、B 分别为无固色剂和固色剂 M1。

该实验间接证明：a)染料、锦纶大分子以及固色剂之间形成了更为牢固的共价键结合，其反应原理示意图如图 9 所示；b)另外，也有可能是固色剂 M1 起到架桥作用，使得染料分子之间发生了交联，分子量增大，在一定程度上也能提高染后织物的固色效果，其反应原理如图 10 所示。

为了验证图 10 中的反应是否发生，取两个染杯，将一定量的酸性绿 20 加入一个染杯，另一个加入等量的酸性绿 20，再加入固色剂 M1（酸性绿 20 与固色剂 M1 的摩尔比为 2:1），向两个染杯中加入等量的 pH=4.5 的缓冲液，不放入锦纶织物，按照工艺 1 要求，放入染色机中，完毕后取液进行质谱测

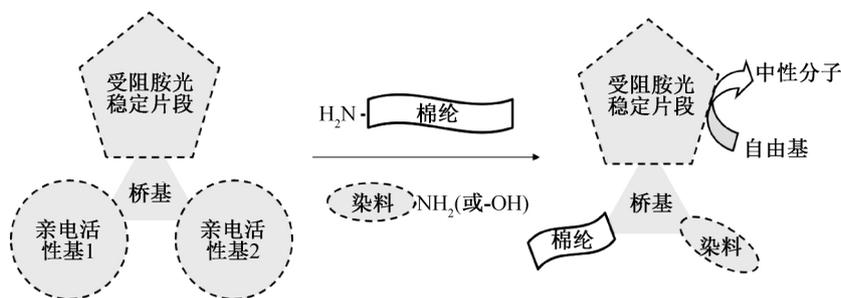


图 9 固色剂对 C.I.酸性绿 20 与锦纶的固色机理示意图

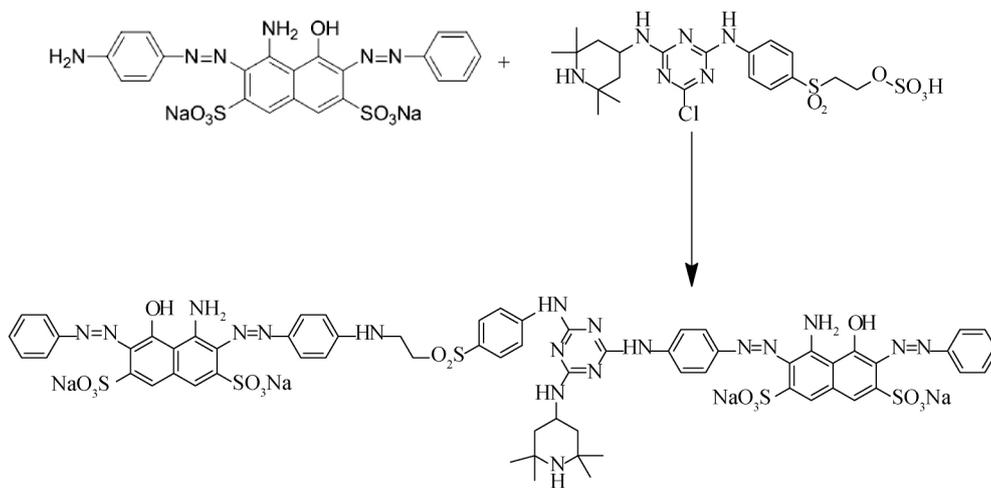


图 10 固色剂 M1 对 C.I.酸性绿 20 与酸性绿 20 的交联反应

试，测试结果如图 11 所示。酸性绿 20 在 ESI 负模式下分子离子峰  $m/z$  为 541.18（酸性条件下脱落两个钠离子），若图 10 的反应发生，应该会有  $m/z$  为 1585.25、1563.27（脱落一个钠离子），1541.28（脱落两个钠离子），1519.30（脱落三个钠离子），1497.32（脱落四个钠离子）的分子离子

峰，而从图 11 中可以发现两个谱图数据基本一样，并无图 10 的产物峰；在对液体过滤中，并无固体生成。因此，没有因为均三嗪的“架桥”作用而使得染料与染料之间发生交联，间接证明染料、锦纶大分子以及固色剂之间形成了更为牢固的共价键。

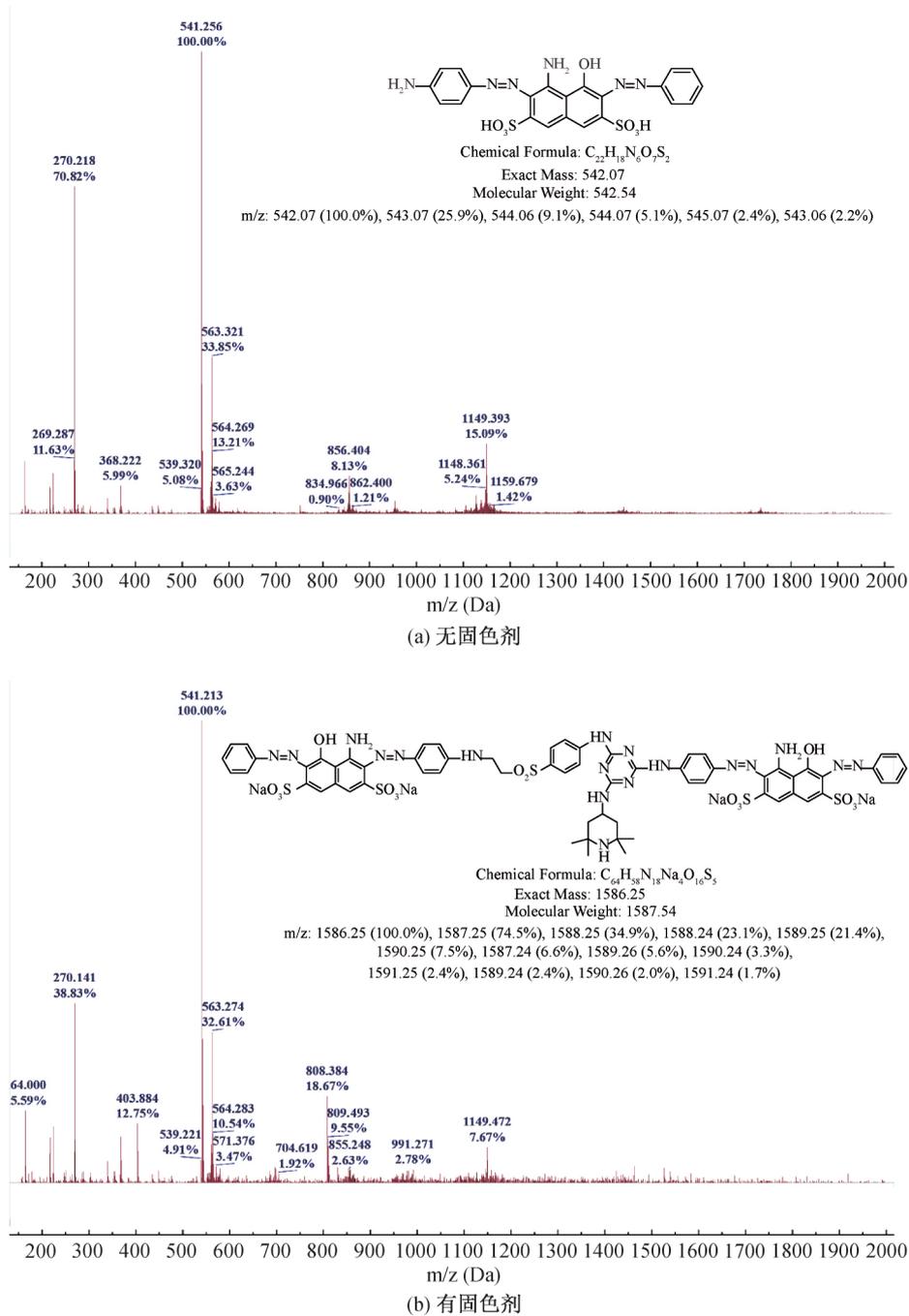


图 11 有无固色剂 M1 下酸性绿 20 经工艺 1 后的质谱图

## 2.4 染色织物的色牢度表征

选择较优的染色工艺 1, 用 C.I. 酸性绿 20 对锦纶织物进行染色, 染后各项色牢度测试结果如表 2 所示。由表 2 可知, 染后锦纶织物的耐皂洗和耐摩擦色牢度都在 4 级以上, 对于棉沾色和湿摩擦牢度来说, 固色剂 M1 的加入, 使得其提升了半级, 这可能是由于染料-纤维、染料-染料之间形成共价键的作用, 使得染料难以从织物上脱落下来的缘故。最为明显的是, 在未加入固色剂时, 染后织物的耐日晒

牢度只有 3 级, 而固色剂 M1 使得其提高了 1.5 级, 提升效果较为显著。C.I. 酸性绿 20 染料结构中含有较多的氨基与羟基, 在光氧条件下, 容易被氧化, 因此耐晒牢度偏低; 而加入 M1 同浴整理后, C.I. 酸性绿 20 锦纶染色织物的耐晒牢度明显提高, 其原因可能有三点: a) M1 的加入使得染后锦纶织物的色深提高, 造成其耐晒能力增强; b) 由于三聚氯氰中均三嗪环的吸电性, 致使其连接的氨基电子云密度降低, 抗氧能力提升; c) 固色剂 M1 中存在光稳定片

段(四甲基吡啶胺),它能够清除光化学反应过程中的活性自由基、猝灭高能单线态氧<sup>[20]</sup>,抑制了染料的光降解行为,也能够提高染色纤维的耐晒牢度。

表 2 C.I.酸性绿 20 染色锦纶织物的色牢度

固色剂	耐皂洗牢度/级		耐摩擦牢度/级		耐日晒牢度/级	
	变色	沾色 锦 棉	干	湿		
无	4~5	4~5	4	4~5	4	3
M1	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5

### 3 结 论

本文合成了结构中同时存在双活性基与光稳定片段的具有光稳定化功能的新型水溶性固色剂 M1,并选用带有芳伯胺基的 C.I.酸性绿 20 染料对锦纶织物进行染色,所得主要结论如下:

a)通过优化染色工艺,获得优异的染色效果,也获得了高色深。具体染色工艺为:C.I.酸性绿 20 用量为 2% o.w.f,固色剂用量为 3% o.w.f,pH 4.5,温度为 98 °C,时间为 60 min 时,C.I.酸性绿 20 上染锦纶织物的  $K/S$  值可以达到 30.62,皂洗后  $K/S$  值为 26.36,上染率为 98.8%。

b)在最佳染色工艺下,对固色剂 M1 同浴整理后的染色织物进行剥色处理后  $K/S$  值为 22.79,固色率为 73.5%,固色效果优异。

c)测定了应用固色剂 M1 的锦纶染色织物的耐皂洗、耐摩擦与耐晒牢度,均有不同程度的提高。其中,耐晒牢度提升了 1.5 级,效果显著。

综上所述,固色剂 M1 能够显著改善芳伯胺酸性染料 C.I.酸性绿 20 的染色深度与染色牢度,具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

[1] 朱牧野,童淑华. 锦纶弱酸性染料的染色牢度及改进[J]. 染整技术,2019,41(9): 35-38.

[2] 董建勋,何泽涵,杨光杰,等. 我国尼龙 6 和尼龙 66 发展研究[J]. 能源与环保,2018,40(6):162-164.

[3] Cui J H, Zhang S F. Synthesis and application of a novel, triphendioxazine-based, phosphorus-containing acid dye for wool[J]. Coloration Technology, 2018, 134(5): 381-389.

[4] 宋明,冯志华. 锦纶 6 聚合物氨基含量影响因素的分析[J]. 广东化纤,2000(3): 13-16.

[5] Sadeghi-Kiakhani M, Safapour S. Improvement of dyeing and antimicrobial properties of nylon fabrics modified using chitosan-poly(propylene imine) dendreimer hybrid[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 33:170-177.

[6] Fan F, Wu Y Z, Wu X X. Energy-efficient dyeing of nylon 6 using indigo powder dyestuff after atmospheric plasma treatment at ambient pressure[J]. Coloration Technology, 2019, 135(4):322-332.

[7] 彭志忠. 新型固色剂在锦纶染色织物上的应用[J]. 染整技术,2019,41(3):45-47.

[8] 朱秋昱,周晓钰,赵芝莹,等. 固色剂及其固色机理的研究[J]. 轻纺工业与技术,2020,49(9):24-26.

[9] 许磊,张睿. 固色剂 SE 对真丝织物抗皱性能的影响[J]. 丝绸,2014,51(4):27-30.

[10] 卢祉巡,于海佳,董薇. 受阻胺光稳定剂作用机制及其适用性研究综述[J]. 塑料科技,2019,47(4): 98-102.

[11] 范佩琳,陈佳美,唐族平,等. 光稳定剂对涤纶超细纤维织物耐光色牢度的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版),2016,35(5):648-654.

[12] 王梓,范小鹏,孙春光. 国内受阻胺类光稳定剂合成研究新进展[J]. 塑料助剂,2020(3):10-16.

[13] 黄海连,刘鹏,吕国华,等. 多功能性二元受阻胺类光稳定剂的合成与性能[J]. 精细化工,2015,32(3): 318-321,332.

[14] 唐金波,陈维国,崔志华. 毛用反应性紫外线吸收剂的应用性能[J]. 浙江理工大学学报,2012,29(4):474-479.

[15] Sharma A, El-Faham A, Torre B, et al. Exploring the orthogonal chemoselectivity of 2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-triazine (TCT) as a trifunctional linker with different nucleophiles: rules of the game [J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6:516.

[16] Murphy A R, John P S, Kaplan D L. Modification of silk fibroin using diazonium coupling chemistry and the effects on hMSC proliferation and differentiation[J]. Biomaterials, 2008, 29(19): 2829-2838.

[17] Zhao X J, Cui Z H, Wang R L, et al. Synthesis of an electron-rich aniline-containing dye and its dyeing behaviors on silk through a three-component Mannich-type reaction[J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(2): 259-262.

[18] 范素菊,欧其,汪仁良,等. 基于 Mannich 反应的水溶性芳伯胺染料对蚕丝染色及性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版),2016,35(1):1-8.

[19] 胡倩,蔡金芳,江华,等. 芳伯胺染料对棉织物反应性染色工艺及机理[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版),2018,39(5):533-538.

[20] 牛瑞霞,王超,宋华,等. 均三嗪类磷酸盐两性表面活性剂的合成与性能研究[J]. 能源化工,2015,36(4):42-47.

[21] 闵玉勤,张兴宏,赵晖,等. 2,4,6-三(羟基苯甲基氨基)-均三嗪的合成及其与双酚 A 型环氧树脂的固化行为研究[J]. 高分子学报,2006(7):855-859.

[22] 江华,张志恒,蔡金芳,等. 芳伯胺染料对蚕丝织物的重氮化-偶合染色及工艺调控[J]. 纺织学报,2019,40(11):100-105.