

腈纶低温染色促进剂对纱线结构和性能的影响

杜旭宜^a, 郑今欢^{a, b}, 申屠艳艳^a

(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: 针对 3 种自制腈纶低温染色促进剂,通过测定阳离子染料对腈纶的上染速率曲线及经染色促进剂处理的纱线的断裂强力、纤维膨胀率、纤维热稳定性等,研究低温染色促进剂对腈纶染色性能及其它理化性能的影响。此外,通过 X-射线衍射法和傅立叶红外光谱法分析低温染色促进剂对腈纶准结晶度的影响,结合纤维的膨胀率,探讨了腈纶低温染色的机理。结果表明:在腈纶 85℃ 染色过程中,3 种染色促进剂均可在一定程度上降低腈纶准结晶区的比重,但对腈纶的断裂强力及染色温度下的热稳定性没有明显影响。染色促进剂Ⅲ基本能实现腈纶纱线的 85℃ 染色,并减少高温染色对腈纶纱线的损伤。

关键词: 低温染色; 腈纶纱线; 染色促进剂; 准结晶度

中图分类号: TS193.2 **文献标识码:** A

0 前 言

随着人们环保意识的日益提高,节能减排已经成为当今世界的共识,得到越来越多人的重视。在追求低能耗、少污染、高品质的理念下,纺织印染行业都在积极开展节能减排的技术研究,因此,研究腈纶低温染色有其重要意义。

苯甲醇作为腈纶或其它纤维的低温染色促进剂已有文献报道^[1-4],苯甲醇是一种低毒化学品,主要通过降低腈纶的玻璃化转变温度(T_g)实现腈纶 80℃ 或 85℃ 低温染色,但苯甲醇(染色促进剂Ⅰ)由于较难生物降解而无法得到广泛的应用。课题组已研究了一系列不同结构的有机醇类和酯类化合物在各种染色条件下对腈纶纤维结构和染色性能的影响^[5],发现乙酸丁酯(微毒化学品)对腈纶纤维阳离子染料染色也具有较好的促进作用,但促染效果较苯甲醇略差,且乙酸丁酯(染色促进剂Ⅱ)气味较重,因此,考虑将两者复配乳化制成染色促进剂Ⅲ,以减少苯甲醇和乙酸丁酯的用量。

本文比较了 3 种染色促进剂对腈纶纤维染色过程纤维的溶胀程度、结构及相关性能的影响,探讨了染色促进剂对腈纶结构及性能的影响,解决了阳离子染料在 85℃ 下对腈纶纤维上染率低的问题,并对促进剂的低温染色机理进行了分析探讨。

1 实验部分

1.1 材料

腈纶纱线:21.473 tex(西鲁化纤有限公司);

商品染料:阳离子红 X-GRL、阳离子黄 X-8GLN、阳离子翠蓝 X-GB、阳离子金黄 X-GL、阳离子蓝 X-BL、阳离子蓝 X-GRRL(均由浙江厚源纺织有限公司提供)。

其它化学品:净洗剂 209、优力乳(工业品,浙江华晟化学制品有限公司)、醋酸、醋酸钠、苯甲醇、乙酸丁酯(均为分析纯)。

1.2 实验及测试方法

1.2.1 腈纶低温染色促进剂的制备

促进剂Ⅲ的制备:在室温条件下准确吸取促进剂有效成分 10 mL(其中染色促进剂Ⅲ——苯甲醇:乙酸丁酯=2:3),以及 0.8 mL 优力乳于 100 mL 的烧杯中,加水至 50 mL。将上述液体在高剪切乳化机(上海威宇公司)下剧烈搅拌,转速 10 000 r/min,乳化时间 10 min,配置成稳定性较好的乳液。

1.2.2 腈纶纱线的染色

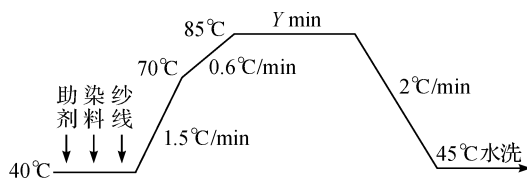
a)前处理方法

净洗剂 209 2 g/L,浴比 1:50,在 50~60℃的条件下处理腈纶纱线 30 min,洗净晾干备用。

b)腈纶 85℃低温染色配方及工艺流程:

阳离子染料/%(owf)	1;
促进剂/mL/L	X;
醋酸/醋酸钠调节染液 pH	4~5;
浴比	1:20;
保温/min	Y。

促进剂 I、II、III 的用量分别为 10、75、63 mL/L,促进剂 I 在染色前直接加入染液中。染色工艺曲线为:



c)染后清洗方法:

净洗剂 209 2 g/L,浴比 1:50,在 45℃下将腈纶纱线清洗 20 min,再用温水冲洗 3 遍,晾干。

1.2.3 腈纶纱线的增塑处理

腈纶纱线的增塑处理,配方和工艺流程与腈纶纱线染色基本一致,可参考本文 1.2.2 节。

1.2.4 测试方法

a)上染率的测定

用可见分光光度计测定染色前后染液的吸光度,按式(1)计算上染百分率。

$$E = (1 - A_i / m A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: E —上染百分率; A_i —染色残液稀释 n 倍后的吸光度值; A_0 —染色空白液稀释 m 倍后的吸光度值。

b)上染速率曲线

腈纶 85℃染色是在 HH-6 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司)中进行,将染液预先加热至 40℃,快速各投入 1 g 的腈纶纱线。在不同的时间间隔后取出试样,测定不同染色时间的上染率,然后绘制染色升温上染曲线。

c)增塑升温速率曲线

将 1 g 腈纶纱线分别投入到处理液中,在不同的时间间隔后取出的试样,洗净,晾干,然后进行断裂强力、纤维细度的测量,绘制相应的增塑升温速率曲线。

d)纱线断裂强力测试

采用 GB/T 3916—1997《纺织品 卷装纱 单根纱线断裂强力和断裂伸长率的测定》标准测试。

强力测试参数:试验长度 250 mm,拉伸速度 250 mm/min,预加张力 9 cN。

e)红外测试

采用 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)分析腈纶的准结晶度变化。

f)热重分析

采用 Pyris 1 型热重分析仪分析(美国 PE 公司)分析腈纶纤维热性能的变化,测试条件为温度范围 50~

750℃,升温速率 20℃/min,气氛为氮气。

g)纤维直径的测量

测试处理后湿态腈纶纤维直径,在 XSP-8C 显微摄像分析仪下用标尺测定,每个样品测 50 次,取平均值。

h)X-射线衍射分析(XRD)

采用 ARL X-射线多晶粉末衍射仪(美国热点 ARL 公司)分析腈纶纤维准结晶度的变化。测试条件:管压 40 kV,电流 35 mA,扫描区间为 5~50°,扫描速率为 3°/min,步宽为 0.02°。通过计算机分峰,用式(2)计算纤维结晶度。

$$\text{结晶度} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

(2)

式中: A_c —晶峰面积; A_a —非晶峰面积。

2 结果与讨论

2.1 促进剂对腈纶染色性能的影响

2.1.1 腈纶 85℃不加促进剂染色

在 85℃不加促进剂的条件下,分别选用阳离子红 X-GRL、阳离子黄 X-8GLN、阳离子翠蓝 X-GB、阳离子金黄 X-GL、阳离子蓝 X-BL、阳离子蓝 X-GRRL 等 6 种染料对腈纶进行染色,保温 60 min,结果如表 1 所示。

表 1 几只阳离子染料染腈纶的上染率

染料	阳离子红 X-GRL	阳离子黄 X-8GLN	阳离子翠蓝 X-GB	阳离子金黄 X-GL	阳离子蓝 X-BL	阳离子蓝 X-GRRL
上染率/%	93.33	60.76	67.99	66.44	73.68	74.50

由表 1 可知,85℃不加促进剂染色时,除了阳离子红 X-GRL 外,其它 5 只染料对腈纶纱线的上染率都比较低。

2.1.2 促进剂对染色纱线色光的影响

为了考察 3 种染色促进剂对染色腈纶纱线色光的影响,在 85℃下对腈纶纱线染色,保温 60 min。用 SF600X 计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司)测定染色腈纶纱线的最大吸收波长及色相角 H,采用 D65 光源和 10°视场,结果如表 2 所示。

表 2 促进剂对染色腈纶纱线色光的影响

染色条件	阳离子翠蓝 X-GB		阳离子黄 X-8GLN		阳离子红 X-GRL	
	λ_{\max}	色相角 H	λ_{\max}	色相角 H	λ_{\max}	色相角 H
不加促进剂染色	650	228.59	420	95.16	530	9.42
加促进剂 I 染色	650	229.03	420	93.19	530	9.79
加促进剂 II 染色	650	230.10	420	94.30	530	10.62
加促进剂 III 染色	650	230.22	420	93.87	530	9.98

从表 2 可得,同种颜色的腈纶纱线其最大吸收波长 λ_{\max} 不变,色相角 H 也很接近,说明 3 种促进剂对染色腈纶纱线的色光基本没有影响。

2.1.3 促进剂对阳离子染料上染速率曲线的影响

为了考察染色促进剂对腈纶纱线染色过程的影响,本文选用上染率较低的阳离子黄 X-8GLN 和阳离子翠蓝 X-GB 研究阳离子染料对腈纶纱线的上染速率曲线。在染色开始后的不同时间间隔取出试样,测其上染率,绘制如图 1 所示的上染速率曲线。由图 1 可知,在升温阶段 4 种染色条件下的上染速率比较接近;而在保温阶段,加促进剂 I 和 III 的上染速率比较接近,在染色 120 min 后基本达到平衡,而加促进剂 II 的上染速率则比前两者低,在染色 180 min 后才基本达到平衡,不加染色促进剂染色的上染速率比加促进剂的都低,在染色 240 min 后其上染率才接近加促进剂的。这是因为在升温过程中,染液的温度还不足以使腈纶上的孔穴很好地打开,故 4 种染色条件下的上染速率比较接近,当温度达到 85℃并保温一定时间后,由于促进剂对腈纶的溶胀作用使得上染速率明显提高,尤其是促进剂 I 和 III。

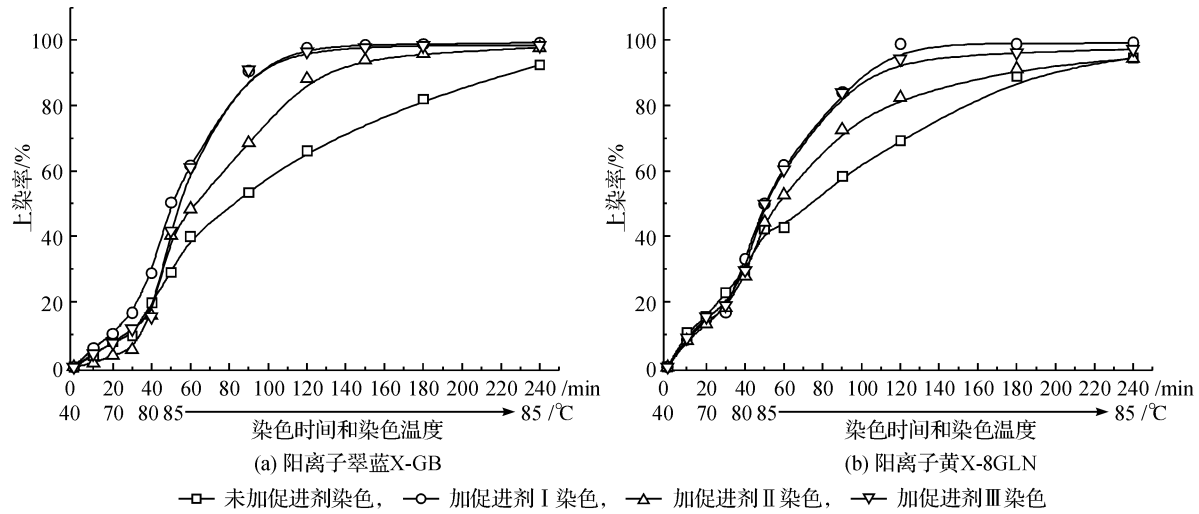


图1 阳离子染料对腈纶纱线的上染速率曲线

2.2 促进剂对腈纶纱线溶胀性能的影响

促进剂对腈纶纤维的溶胀作用主要表现为纤维的横向膨胀,可通过纤维细度的增大进行表征,结果如图2所示。

由图2可知,在相同处理时间下,经染色促进剂处理的腈纶纤维截面积较之空白处理的腈纶纤维大,而经3种染色促进剂处理后腈纶纤维截面积的变化曲线比较接近,其中,促进剂Ⅰ的溶胀效果最显著,Ⅲ次之,Ⅱ略低。选取处理2 h(包括升温时间)的腈纶溶胀参数进行分析,具体数据见表3所示。

表3 促进剂处理前后腈纶纤维的膨胀参数

膨胀参数	未处理的腈纶	空白处理	加促进剂Ⅰ	加促进剂Ⅱ	加促进剂Ⅲ
半径/ μm	13.026	13.369	15.856	15.442	15.581
截面积/ μm^2	133.196	140.303	197.359	187.187	190.573
截面积膨胀率/%		5.34	48.17	40.54	43.08

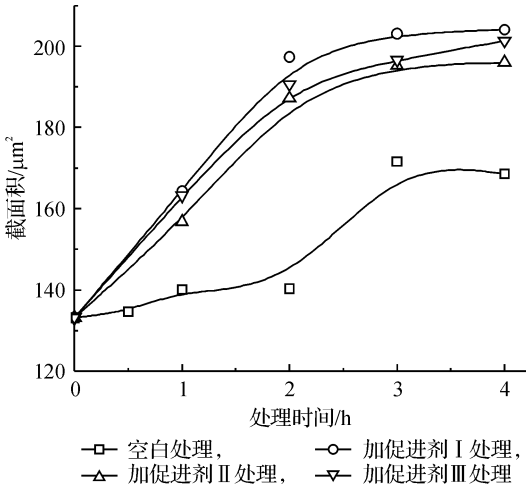


图2 85℃处理后腈纶纤维横向膨胀率

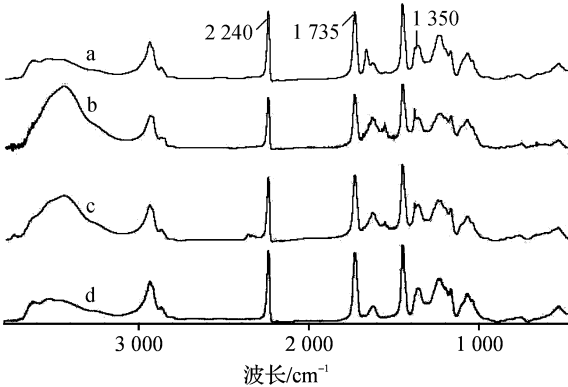
由表3可知,经染色促进剂处理2 h的腈纶其截面膨胀率远大于水对腈纶的空白处理,其中促进剂Ⅰ的溶胀效果最好,Ⅲ次之,Ⅱ较之前两者略低。根据相关文献^[6]的计算方法可得,腈纶、苯甲醇、乙酸丁酯的溶解参数分别为29.5、24.2、17.6,因为苯甲醇的溶解参数和腈纶比较接近,所以对腈纶的溶胀作用最好,这也是苯甲醇的促染作用比乙酸丁酯大的原因。

2.3 染色促进剂对腈纶纤维准结晶度的影响

分别将未处理的腈纶纱线及经促进剂Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ处理的腈纶纱线进行切片,分别采用红外KBr法和XRD法进行测试,进而计算纤维的准结晶度。

2.3.1 红外KBr分析法

图3为促进剂处理前后腈纶纤维的红外光谱曲线。通过比较各光谱曲线,发现各特征吸收峰峰形十分相似,说明腈纶经过上述处理后化学组成几乎没有发生变化。但通过谱图分析可知,各特征吸收峰的吸收强度有一定程度的变化,表明经过不同促进剂处理后腈纶的准结晶度发生了变化。图3中 $2\,240\text{ cm}^{-1}$ 处是氰基的特征吸收峰, $1\,735\text{ cm}^{-1}$



a-空白处理, b-加促进剂Ⅰ, c-加促进剂Ⅱ, d-加促进剂Ⅲ

图3 腈纶纤维的红外光谱曲线

是羰基的伸缩振动峰,而 $1\,365\text{ cm}^{-1}$ 则是 C—H 的弯曲振动峰。羰基信号来源于大分子上含羰基单体或其它添加物,反映了无定形区的信息,而氰基吸收峰与腈纶第一单体有关,C—H 吸收峰是大分子主链上的 C—H 的弯曲振动形成的,它们的信息反映了准结晶区的信息。随着第一单体信号比重的降低,腈纶准结晶度也随着降低^[7-9]。

若以 $2\,240\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,365\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰峰面积 (A_{2240} 、 A_{1365}) 来表征结晶区含量,而以 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰峰面积 (A_{1735}) 表征无定形区含量,则 A_{1735}/A_{2240} 可表示准晶区中氰基的相对含量,相对准结晶度 X 可用公式^[9] $X = (A_{2240} + A_{1365}) / (A_{2240} + A_{1735} + A_{1365}) \times 100\%$ 计算得出,结果见表 4。

由表 4 可知, A_{1735}/A_{2240} 值越大,准结晶度越低。经促进剂处理后,腈纶的准结晶度都有所降低,其中以经促进剂 II 处理的腈纶其准结晶度降低的幅度最大,促进剂 III 处理的次之,促进剂 I 处理的降幅最小。

2.3.2 XRD 分析法

采用 XRD 衍射法,分析腈纶纤维准结晶结构的变化。通过对比图 4 中各促进剂处理前后腈纶的 XRD 曲线可知,4 种腈纶纤维的 XRD 曲线比较相似,均在 $2\theta = 17^\circ$ 处出现明显的尖锐的强衍射峰,在 $2\theta = 29^\circ$ 附近有相对较弱的尖锐衍射峰,说明经促进剂处理后的腈纶纤维的晶型基本没有发生变化。

使用计算机分峰法对腈纶纤维的 XRD 曲线进行进一步分析,计算腈纶纤维的准结晶度,结果如表 5 所示。

由表 5 可知,XRD 法计算得到的准结晶度与红外 KBr 法得到的比较接近,趋势一致。这可能是腈纶大分子链上—CN 之间存在较大的斥力,腈纶准晶区分子链间存在一定的空隙,而苯甲醇进入准晶区后,它的一OH 与腈纶上的一CN 产生氢键作用,在一定程度上增大了分子链间的空隙,但对腈纶大分子间的规整性和准结晶度的影响不大,所以,苯甲醇对腈纶纤维主要起溶胀作用,使腈纶上的孔道在 85°C 时就能较好地打开,有利于染料扩散到纤维内部;而乙酸丁酯的作用于腈纶第二单体类似,在一定程度上降低了腈纶大分子间的规整性,且其对腈纶纤维也有一定的溶胀作用,但不及苯甲醇显著。促进剂对腈纶的促染作用是由促进剂对纤维的溶胀作用及其对纤维准结晶区的破坏两方面共同作用导致的,苯甲醇对腈纶的溶胀作用显著,并使腈纶的准结晶度有所下降,两方面的共同作用大于乙酸丁酯,故苯甲醇对腈纶纱线的促染作用比乙酸丁酯大。

2.4 促进剂对腈纶纱线其它性能的影响

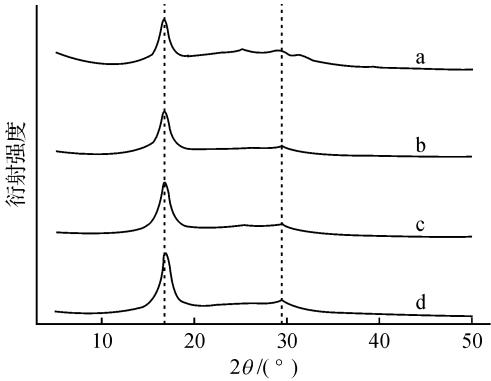
2.4.1 促进剂对断裂强力的影响

图 5 是腈纶纱线的断裂强力—处理时间的变化曲线。

由图 5 可知,随着处理时间的延长,腈纶的断裂强力均呈先上升、后下降的趋势。尽管纤维的结晶度下降会导致纤维断裂强度的下降,但是纱线本身具有一定的捻度,纤维的横向膨化使得纤维相互挤压,纤维之间的粘合力增大,进而使断裂强力增大。由上述的分析可知,促进剂和水对腈纶纤维均具有膨化作用,但也在一定程度上降低腈纶纤维的准结晶度,在处理的前期,纤维溶胀起主导作用,故曲线呈上升趋势,当处理一定时间后,部分蕴晶高序态结构转变成为中、低

表 4 促进剂处理前后腈纶的准结晶度

	未处理 的腈纶	85℃处理 2 h 的腈纶		
		加促进剂 I	加促进剂 II	加促进剂 III
A_{1735}/A_{2240}	1.154	1.275	1.607	1.394
准结晶度/%	63.45	60.48	56.37	59.09



a-空白处理, b-加促进剂 I, c-加促进剂 II, d-加促进剂 III

图 4 促进剂处理前后腈纶纤维的 XRD 曲线

表 5 促进剂处理前后腈纶的准结晶度

	未处理 的腈纶	85℃处理 2 h 的腈纶		
		加促进剂 I	加促进剂 II	加促进剂 III
准结晶度/%	64.17	62.04	55.98	57.06

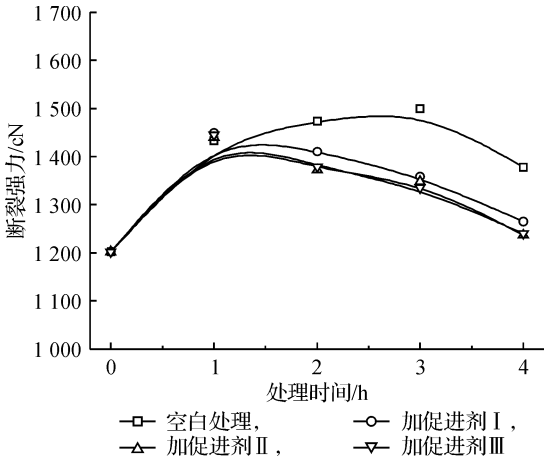


图 5 腈纶纱线的断裂强力—处理时间变化曲线

序态结构而使纤维的准结晶度下降,从而降低了腈纶纱线的断裂强力,曲线呈下降趋势。

2.4.2 促进剂对腈纶纱线热稳定性的影响

分别将促进剂处理前后的腈纶纱线进行热失重实验,结果见图6。

腈纶的热失重曲线上均出现了3个裂解平台,分别对应着腈纶的无定形区的低序态结构、中序态结构和蕴晶高序态结构^[10]。在本文涉及的染色温度85℃和常规染色温度100℃下,经过促进剂处理的腈纶其失重率与未处理的腈纶相差很小,说明染色促进剂虽然对腈纶的准晶区都有一定程度的破坏作用,但这并不足以影响其染色性能,具体数据见表6。

表6 促进剂处理前后的腈纶在染色温度下的失重率

染色温度 /℃	腈纶纱线失重率/%			
	未处理	加促进剂Ⅰ	加促进剂Ⅱ	加促进剂Ⅲ
85	0.61	0	0.43	0.68
100	0.67	0	0.48	0.74

3 结 论

a)3种腈纶低温染色促进剂对腈纶85℃染色均具有促染作用;由于苯甲醇对腈纶的溶胀效果最好,故其促染作用最显著,促进剂Ⅲ次之,促进剂Ⅱ较前两者略低。

b)3种腈纶低温染色促进剂均能在一定程度上降低腈纶准结晶度,苯甲醇对腈纶主要起溶胀作用,而乙酸丁酯则能在一定程度上降低腈纶的准结晶度,但3种促进剂对腈纶的断裂强力及染色温度下的热稳定性没有明显的影响。

c)低温染色促进剂Ⅲ的促染效果可以媲美苯甲醇,降低了使用促进剂Ⅰ时苯甲醇的用量,具有较好的生态环保意义。

参考文献:

[1] Aitken D, Burkinshaw S M, Price D M. The effect of benzyl alcohol on the glass-transition temperature and dyeing behaviour of wet courtelle S by means of DMA[J]. Dyes and Pigments, 1992, 18(1): 23-33.

[2] 杨建国, 郑今欢, 杜旭宜. 苯甲醇对腈纶染色性能的影响研究[J]. 浙江理工大学学报, 2010, 27(3): 373-376.

[3] Queirós Domingues M S, Rocha Gomes J I N, Martins J A. Dyeing of PA 6.6 fibers; effect of solvent and temperature on thermal properties[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 74(3): 749-759.

[4] Muralidharan B, Shylaia V. Studies on benzy lalcohol assisted dyeing of wool with acid dyes[J]. Manmade Textiles in India, 1998, 41(10): 429-434.

[5] 杨建国. 毛/腈混纺制品低温染色的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学纺织化学与染整系, 2010.

[6] Karst David, Yang Yiqi. Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(2): 416-422.

[7] 熊磊, 于伟东. 红外光谱法测定纤维的结晶度与取向度[J]. 上海纺织科技, 2003, 31(6): 55-56, 62.

[8] Causin Valerio, Carla Marega, Schiavone Sergio, et al. A quantitative differentiation method for acrylic fibers by infrared spectroscopy[J]. Forensic Science International, 2005, 151(2-3): 125-131.

[9] 孔祥明, 何书刚, 汪昆华, 等. FTIR 原位研究 PCL 薄膜的结晶过程[J]. 光谱学和光谱分析, 2004, 24(7): 806-809.

[10] 戴海平, 吴总铨, 钱宝钧. 溶胀热重分析法研究腈纶纤维的侧序结构[J]. 天津纺织工学院学报, 1990, 9(2): 45-49.

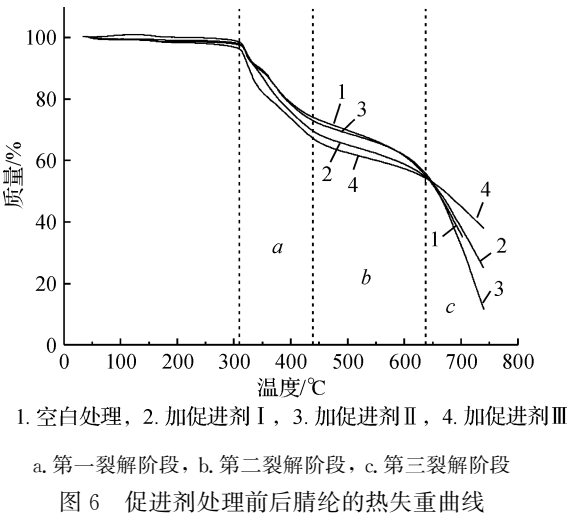


图6 促进剂处理前后腈纶的热失重曲线

The Effect of Low Temperature Dyeing Accelerants on Structure and Properties of Acrylic Fiber

DU Xu-yi^a, ZHENG Jin-huan^{a,b}, SHEN-TU Yan-yan^a

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

Abstract: The breaking strength, expansion ratio and thermal stability of acrylic fiber, the dyeing rate curves dyed with cationic dyes are investigated to study the dyeability and other physical chemical properties of acrylic fibers, which are treated by three kinds of low temperature dyeing accelerants made by ourselves. Furthermore, the quasi crystallinity of the acrylic fiber that is researched by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy and expansion ratio of acrylic fiber are also considered to study the mechanism of low temperature dyeing of acrylic fiber. The results show that all the three accelerants can reduce the proportion of quasi crystalline area of acrylic fiber in different extent when dyeing process is at 85°C, but both the breaking strength and the thermal stability at the dyeing temperature have little effect by the accelerants. In summary, the accelerant III can be used to maintain the low temperature dyeing of acrylic fiber, which also can reduce the damage of the fiber when compared with the high temperature dyeing.

Key words: low temperature dyeing; acrylic yarn; dyeing accelerants; quasi crystallinity

(责任编辑: 许惠儿)