

PECH-amine 的合成及其在棉织物靛蓝染色中的应用

王齐兵^a, 刘 健^a, 王成龙^a, 余志成^{ab}

(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: 为提高棉织物靛蓝染料的上染率, 缩短染色工艺流程, 对阳离子改性剂聚环氧氯丙烷胺化物(PECH-amine)的制备工艺进行了研究。采用 FTIR、¹H NMR 对 PECH-amine 的结构进行了表征, GPC 测定其分子量分布, 并对经 PECH-amine 改性棉织物的染色深度 K/S 值和色牢度进行测试。实验结果表明: 合成 PECH-amine 的最佳反应条件为: $m(\text{聚环氧氯丙烷}) : m(\text{二甲胺}) = 1 : 2$, 温度 90℃, 时间 8 h。PECH-amine 改性棉织物 K/S 值高达 25.06, 而相同染色条件下未改性棉织物的 K/S 值仅为 16.60。染色织物的耐洗牢度、干摩擦牢度和湿摩擦牢度良好。

关键词: 改性; PECH-amine; 靛蓝染色; 棉织物

中图分类号: TS193.6

文献标志码: A

0 引 言

靛蓝染色存在着上染率低, 染色工序复杂, 生产效率低下等问题^[1]。已有通过对纤维素纤维进行阳离子改性, 有效提高直接染料、活性染料的吸附能力, 减轻污水处理负担的研究报道^[2], 但应用于靛蓝染色的阳离子改性剂及其应用研究很少。本文以四氯化碳(CCl₄)为溶剂, 环氧氯丙烷(ECH)为单体, 在催化剂三氟化硼乙醚(BF₃O(C₂H₅)₂)和起始剂乙二醇(EG)的作用下, 预先聚合生成聚环氧氯丙烷(PECH), 然后再用二甲胺胺化制得一种阳离子改性剂 PECH-amine, 并对棉纤维进行阳离子改性, 有效提高靛蓝隐色体与棉纤维的亲合力, 提高靛蓝染料对棉纤维的上染率, 缩短染色工序, 减少染色废水排放, 对牛仔布靛蓝染色节能减排降耗具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 实验材料与药品

纯棉平纹织物, 靛蓝染料(粒状, 工业级), 环氧氯丙烷(ECH)、四氯化碳(CCl₄)、乙二醇(EG)、氢氧化

钠、保险粉、乙醇、丙酮为分析纯, 太古油, 33%二甲胺水溶液、三氟化硼乙醚(BF₃O(C₂H₅)₂)为化学纯。

1.2 主要仪器与设备

SF600X 型计算机测色配色仪(美国 Datacolor 公司), VERTEX 70 型红外光谱仪(布鲁克光谱仪器亚太有限公司), Bruker300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), WATERS 515 型凝胶色谱仪(美国 waters 公司), SW-12A 型耐洗色牢度试验机(宁波纺织仪器厂), Y571L 型染色摩擦色牢度仪(莱州市电子仪器有限公司), RE52CS 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), P-A0/A1 型均匀轧车(杭州三锦科技有限公司), SHA-B 型数显恒温振荡器(常州国华电器有限公司), DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

1.3 PECH-amine 的合成

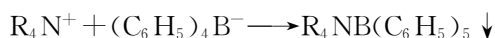
1.3.1 PECH-amine 的合成

将装有恒压漏斗、氮气入口、温度计、搅拌装置的四口烧瓶置于 0~5℃ 的冰浴中, 按先后顺序依次加入规定量的 CCl₄、BF₃O(C₂H₅)₂ 和 EG。向恒压漏斗里加入 0.5 mol 的 ECH, 控制滴加速度, 滴加完成后控制温度为 32℃, 反应 8 h。反应结束后用

丙酮-乙醇(85:15)混合溶液反复提纯,最后在旋转蒸发仪上 60℃除去未反应的单体和溶剂,得到产品 PECH^[3-4]。称取一定质量比的 PECH 和二甲胺进行胺化,先于 90℃滴加二甲胺水溶液 1 h,然后继续反应 8 h。完成后将产物置于旋转蒸发仪 80℃除去未反应的单体,最后得到产品 PECH-amine。

1.3.2 PECH-amine 阳离子度的测定

选用四苯硼钠反滴定法测定 PECH-amine 的阳离子度,测定原理及方法如下:季胺盐可与四苯硼钠溶液反应生成沉淀:



准确地向 1 g/L 的聚环氧氯丙烷溶液中加入过量的 0.2 g/L 四苯硼钠溶液,调节 pH 值为 11,以达旦黄为指示剂,用十六烷基三甲基溴化铵标准溶液(0.2 g/L)反滴定,从而计算季胺盐含量,即阳离子度(mmol/g)。

$$\text{阳离子度} = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_0S} \quad (1)$$

式中: S —PECH-amine 溶液浓度, g/L; C_1 —四苯硼钠标准溶液浓度, mol/L; C_2 —十六烷基三甲基溴化铵标准溶液浓度, mol/L; V_0 —PECH-amine 溶液体积, mL; V_1 —四苯硼钠标准溶液体积, mL; V_2 —十六烷基三甲基溴化铵标准溶液, mL。

1.4 棉织物 PECH-amine 改性

棉织物改性工艺配方: PECH-amine 10% (owf), NaOH 2 g/L, 浴比 1:50。

升温曲线如图 1 所示。

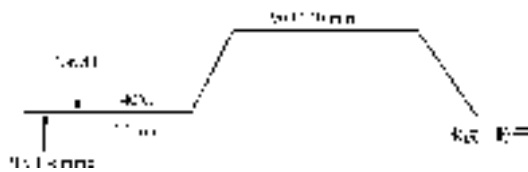


图1 棉织物改性工艺

1.5 靛蓝染色

靛蓝隐色体制备:采用干缸还原法^[5],染料用量 2% (owf),氢氧化钠 1.2 g/L,保险粉 1.6 g/L,浴比 1:50,60℃下还原 10 min。还原后的靛蓝隐色体呈透明黄绿色。

隐色体染色及皂煮:织物 2 g,染色温度 30℃,采用多次浸轧染色,每次浸轧 1 min(带液率 100%),氧化 2 min,重复 6 次后,热水洗,皂洗后处理。

皂煮工艺条件:净洗剂 209 1 g/L,氢氧化钠 1 g/L,95℃皂洗 10 min,皂煮后水洗烘干,以备染色性能的测试。

升温曲线及加料顺序如图 2 所示。

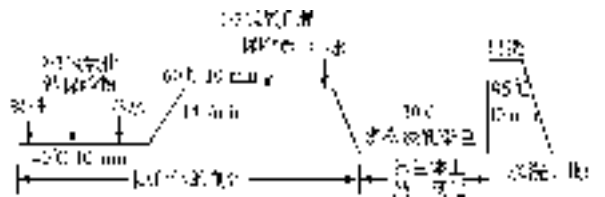


图2 靛蓝染色工艺流程

1.6 测试分析

1.6.1 PECH-amine 分子结构表征

在 VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪上采用衰减全反射(ATR)法对 PECH-amine 的结构进行表征,波数范围为 600~4 000 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,分辨率 2 cm^{-1} 。

在 Bruker300 型核磁共振仪上测定 PECH-amine 的 ^1H NMR 谱图,以氘代氯仿为溶剂,以四甲基硅烷(TMS)为内标,溶液浓度为 25 mg/mL。

1.6.2 PECH-amine 分子量

在 WATERS 515 型凝胶色谱仪上测定 PECH-amine 的分子量,以 THF 为流动相,聚苯乙烯为标样(Waters 公司)作校正曲线。

1.6.3 表观颜色深度 K/S 值

在 SF600-PLUS 型计算机测色仪上测定染色织物的表观颜色深度,测试条件: D_{65} 光源,10°视野,试样折叠 4 层,测定染色织物的表观颜色深度,正反面各测 3 次,取其平均值。

1.6.4 色牢度

耐洗色牢度参照《GB/T 3921—2008 纺织品色牢度试验耐皂洗色牢度》方法三进行测试;用灰色样卡评定试样的变色和贴衬织物的沾色。在 Y571L 型摩擦牢度测试仪上测定待测染色织物的干摩擦牢度和湿摩擦牢度,参照《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 PECH-amine 的合成

2.1.1 质量比对 PECH-amine 阳离子度及染色 K/S 值的影响

分别称取质量比为 2:1、1:1、1:2、1:3、1:4 的聚环氧氯丙烷与二甲胺,90℃下反应 8 h。PECH 和二甲胺两者的质量比对 PECH-amine 阳离子度和染色 K/S 值的影响结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着聚环氧氯丙烷和二甲胺质量比的增加,阳离子度和染色 K/S 值都增加,这是因为聚环氧氯丙烷与二甲胺的反应是季胺化反应,属于亲核取代反应,反应开始时,二甲胺的含量增加可加速反应的进行,合成产物中季胺盐的含量

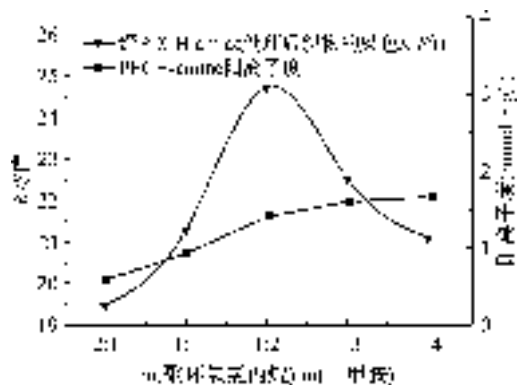


图3 质量比对 PECH-amine 阳离子度和染色 K/S 值的影响

不断增加,从而使阳离子度不断增加,织物改性后使得纤维带正电的能力也不断增强,染色 K/S 值增加;当聚环氧氯丙烷和二甲胺质量比为 1:2 时,染色 K/S 值达到最大,这是因为此时亲核取代反应进行较完全,合成产物中季胺盐的含量较高,使得纤维带正电的能力达到较大值;继续增加聚环氧氯丙烷和二甲胺质量比,阳离子度继续增加,但染色 K/S 值反而下降,这是由于季胺化反应继续进行,阳离子度继续增加;合成产物 PECH-amine 中的氯甲基能与纤维素负氧离子发生亲核取代反应,氯甲基的数量减少,使得改性剂与纤维的结合能力降低,靛蓝染色 K/S 值降低。同时,聚环氧氯丙烷在反应体系中舒展有限,存在空间位阻效应,二甲胺的过量也会阻碍了季胺化反应的进行,进而导致阳离子度的增加减慢。故选取 $m(\text{聚环氧氯丙烷}):m(\text{二甲胺})=1:2$ 。

2.1.2 反应温度对 PECH-amine 阳离子度及染色 K/S 值的影响

取聚环氧氯丙烷、二甲胺质量比为 1:2,在 60、70、80、90、100℃ 温度下分别反应 8 h,测定反应温度对 PECH-amine 阳离子度和染色 K/S 值的影响,结果如图 4。

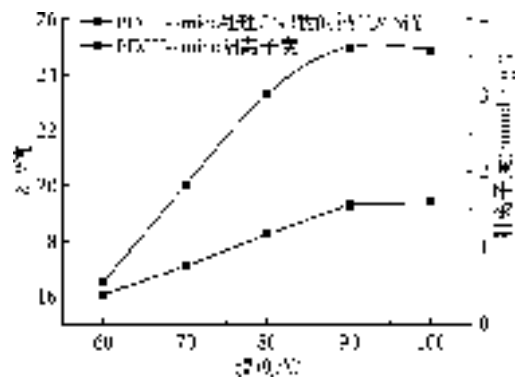


图4 反应温度对 PECH-amine 阳离子度和染色 K/S 值的影响

由图 4 可以看出,随着反应温度的升高,阳离子度和染色 K/S 值增加,这是因为温度升高有利于聚环氧氯丙烷的蜷缩结构得到充分的舒展^[6],有利于季胺化反应的进行;当反应温度达到 90℃ 后,阳离子度和染色 K/S 值都达到最大值,继续提高温度,阳离子度和染色 K/S 值变化不明显,这是因为 PECH 与二甲胺的反应是聚合反应,温度的升高可提高聚合速率;同时整个聚合反应过程放出大量热,可知 $\Delta H < 0$;由吉布斯方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 知,升高温度,最终会使 ΔG 接近零,最后反应终止。故反应温度选择为 90℃。

2.1.3 反应时间对 PECH-amine 阳离子度及染色 K/S 值的影响

选择聚环氧氯丙烷、二甲胺质量比为 1:2,在 90℃ 分别反应 5、6、7、8、9 h,测定反应时间对 PECH-amine 阳离子度和染色 K/S 值的影响,结果如图 5。

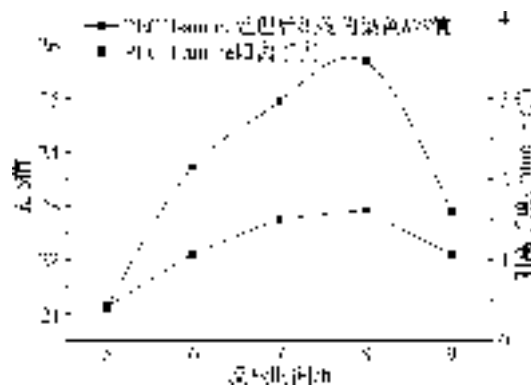


图5 反应时间对 PECH-amine 阳离子度和染色 K/S 值的影响

由图 5 可以看出,随着反应时间的延长,阳离子度和染色 K/S 值增加,这是因为反应时间的延长有利于季胺化反应的进行;当反应时间达到 8 h 时,阳离子度和染色 K/S 值达到最大值,继续延长反应时间,阳离子度和染色 K/S 值反而下降,这是因为随着反应的不断进行,体系的黏度不断增大,阻碍了二甲胺和聚环氧氯丙烷侧链氯甲基的充分接触,局部过热可能使得部分产物分解。故反应时间选用 8 h。

2.2 PECH-amine 化学结构分析

2.2.1 PECH-amine 红外光谱

PECH-amine 的红外光谱图如图 6 所示。

由图 6 可知,1 250 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 附近是 ECH 的三元环氧特征峰,PECH-amine 分子中 ECH 的三元环氧特征峰已经消失了;ECH 中并没

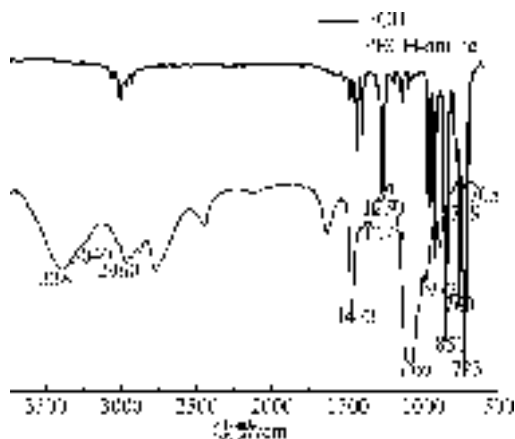


图6 PECH-amine 的红外光谱图

有羟基,而 PECH-amine 的红外谱图在 3381 cm^{-1} 出现羟基峰,可推断此峰为 ECH 均聚所得的端羟基峰^[7]; 1094 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动峰,而 ECH 红外谱图中并没有此峰,这表明此峰为环氧氯丙烷的环氧键断裂后产生的; 749 cm^{-1} 、 705 cm^{-1} 出现的峰,可知其为 C—Cl 的伸缩振动峰; $2700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 出现的锐峰是甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂)的伸缩振动峰。 1472 cm^{-1} 是(CH₂)₂ 的弯曲振动吸收峰, 1276 cm^{-1} 处是 C—N 的伸缩吸收峰, 972 cm^{-1} 附近是季铵盐的特征吸收峰。 3040 cm^{-1} 处新出现的是铵盐 C—N 的伸缩吸收峰,代表胺化成功。由此可知,已经成功制得目标产物^[8]。

2.2.2 PECH-amine 核磁共振氢谱

PECH-amine 的¹H NMR 如图 7 所示。

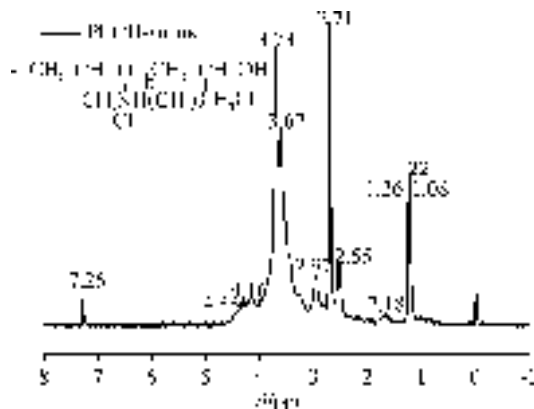


图7 PECH-amine 核磁共振氢谱

由图 7 可知, δ_{H} (7.26) 为溶剂氘代氯仿的化学位移, δ_{H} (2.18) 为 PECH-amine 端—OH 上氢的化学位移; δ_{H} (3.73~4.16) 为—O—CH₂—CH(CH₂Cl)—氢的化学位移。PECH-amine 分子结构中的伯、仲、叔三类碳上的氢由于相互耦合作用发生化学位移,从而在 δ_{H} (2.97~4.16) 出现各类氢的化学位移值。PECH-amine 中—CH₃ 的质子化学位移

出现在 δ_{H} (1.08, 1.22 和 1.26); 同时由于季铵基的接入,—O—CH₂—CH(CH₂N⁺)—的质子化学位移 δ_{H} (3.73) 发生了裂分。

2.2.3 PECH-amine 分子量的测定

采用 GPC 测量了 PECH-amine 的平均分子量和分子量分布,如图 8 所示。

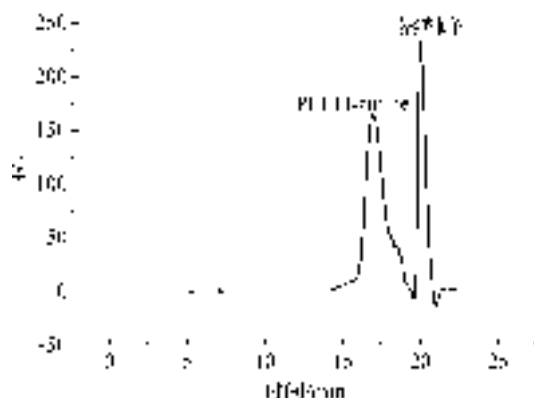


图8 PECH-amine 的 GPC 谱图

由图 8 可知,PECH-amine 的分子量主要集中在 $1.458\times 10^3\sim 1.968\times 10^3\text{ g/mol}$ 之间,重均分子量 M_w 为 $1.640\times 10^3\text{ g/mol}$,数均分子量 M_n 为 $1.458\times 10^3\text{ g/mol}$,分散系数 PDI 为 1.12,与文献的研究结果一致^[9-10]。

2.3 改性棉织物染色效果

将改性处理的棉织物进行靛蓝浸轧、氧化共 6 次,其染色效果如表 1 所示。

表1 改性棉织物染色效果

织物	K/S 值	皂洗牢度/级		摩擦牢度/级	
		变色	沾色	干摩	湿摩
未改性	16.60	4~5	4~5	4	3~4
改性	25.06	4~5	4~5	3~4	3

由表 1 可以看出,PECH-amine 改性后棉织物染色 K/S 值明显提高,K/S 值最高可达 25.06,而相同染色条件下,未改性棉织物的染色 K/S 值仅为 16.60。经 PECH-amine 改性棉织物的染色深度大大提高,而其变色和沾色牢度保持不变,干摩擦牢度和湿摩擦牢度有一定程度的下降。

3 结 论

本文以 CCl₄ 为溶剂,ECH 为合成单体,在引发剂 BF₃O(C₂H₅)₂ 和起始剂 EG 的作用下,预先聚合成 PECH,然后再用二甲胺胺化制得 PECH-amine,优化合成工艺,并对其分子结构进行研究,最后对改性后棉织物用靛蓝染色,大大提高了靛蓝染料在棉纤维上的得色量,主要结论如下:

a) 当温度为 90℃, $m(\text{PECH}) : m(\text{二甲胺}) = 1 : 2$, 时间为 8 h 时得到的 PECH-amine 的阳离子度较高。

b) 由 FTIR 和 ^1H NMR 证明了目标产物 PECH-amine 含有氯甲基和季胺基, 表明已成功制得反应型阳离子改性剂。由 GPC 谱图可知, PECH-amine 的分子量主要集中分布在 $(1.458 \sim 1.968) \times 10^3 \text{ g/mol}$ 之间。

c) 改性后棉织物的染色 K/S 值明显提高, K/S 值最高可达 25.06, 而相同染色条件下, 未改性棉织物的染色 K/S 值仅为 16.60。染色织物的耐洗牢度良好, 干摩擦牢度和湿摩擦牢度有一定程度的下降。

参考文献:

- [1] 赵涛. 染整工艺学教程: 第2分册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 106-124.
- [2] Hyde K, Dong H, Hinestroza J P. Effect of surface cationization on the conformational deposition of polyelectrolytes over cotton fibers [J]. Cellulose 2007(14): 615-623.
- [3] 李再峰, 冯增国, 候竹林, 等. 端羟基聚环氧氯丙烷醚的合成过程中齐聚物的生成及除去[J]. 青岛化工学院报, 1997, 18(1): 40-44.
- [4] Pruckmayr G, Roblinson I M. Method for reducing oligomeric cyclic ether content of a polymerizate [P]. EP: 0006107, 1980-11-19.
- [5] 林细姣. 染整试化验[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 281-287.
- [6] 李明勇, 陈正国. 聚环氧氯丙烷—三乙胺季铵盐的合成与表征[J]. 日用化学工业, 2011, 41(4): 247-249.
- [7] Simon H. Characterization of hydroxyl-terminated liquid polymers of epichlorohydrin[J]. American Chemical Society, 1985, 2829(24): 199-208.
- [8] 岳钦艳. 阳离子型有机高分子水处理剂-聚环氧氯丙烷胺的研究[D]. 济南: 山东大学, 2007: 40-44.
- [9] Wu T S, Chen K M. New cationic agents for improving the dyeability of cellulose fibres[J]. JSDC, 1993, 109(4): 153-158.
- [10] 余逸男, 陈水林. 纤维素纤维阳离子化改性剂 PECH-amine 的研制[J]. 纺织学报, 2001, 12(3): 138-140.

Synthesis and Application of PECH-amine in Indigo Dyeing of Cotton Fabrics

WANG Qi-bing^a, LIU Jian^a, WANG Cheng-long^a, YU Zhi-cheng^{a,b}

(a. 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, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the dye-uptake of indigo dye of cotton fabrics and shorten the technological process of dyeing, this paper studies the preparation technology of cation modifying agent PECH-amine, characterizes the structure of PECH-amine with FTIR and ^1H NMR, measures its molecular weight distribution with GPC and tests dyeing depth K/S value and color fastness of cotton fabrics modified by PECH-amine. The experimental result shows that the optimal reaction conditions of PECH-amine synthesis are $m(\text{PECH}) : m(\text{dimethylamine}) = 1 : 2$, temperature 90℃ and time 8 h. K/S value of cotton fabrics modified by PECH-amine reaches 25.06, while that of unmodified cotton fabrics under the same dyeing condition is only 16.60. The dyed fabric has a good fastness to washing, fastness to dry rubbing and fastness to wet rubbing.

Key words: modification; PECH-amine; indigo dyeing; cotton fabric

(责任编辑: 许惠儿)