

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017030180105

紫羊绒脱色工艺及其染色性能

黄亚飞, 朱平, 隋淑英, 卞雪艳, 张晓云

(青岛大学 纺织服装学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 在确定紫羊绒的脱色工艺, 探究紫羊绒脱色前后的结构变化及纤维上基团变化的基础上, 测定了脱色前后羊绒的 SEM、红外性能, 以及脱色后羊绒白度以表征脱色效果; 测定脱色前后羊绒的克重损失, 并对羊绒脱色前后使用活性染料 XBR 和活性染料 K-NG 进行染色实验。研究结果表明: 羊绒脱色后具有较好的白度, 白度值达到 70.01%, 脱色后羊绒本身基团没有改变, 对于纤维中的肽键破坏较小, 羊绒纤维纵向和横向均无较大变化, 对纤维损伤较小, 克重损失为 4% 左右。脱色后羊绒的染色性能优异, 对于活性染料 XBR 和活性染料 K-NG 上染百分率分别达到 95.05% 和 75.14%, 表观染色深度分别为 1.24 和 4.05。

关键词: 紫羊绒; 脱色; 白度; 克重损失; 染色

中图分类号: TS 134.2 文献标志码: A

Research of decolorization process and dyeing property of purple cashmere

HUANG Yafei, ZHU Ping, SUI Shuying, BIAN Xueyan, ZHANG Xiaoyun

(College of Textile & Colthing, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: The purpose of this paper is to determine the process of purple cashmere decolorization of purple cashmere decolorization and structure of cashmere fibers before and after bleaching. The cashmere group changes, SEM and infrared properties were measured. The weight loss after bleaching was determined. The cashmere was dyed with reactive dye XBR and reactive dye-K-NG. The results showed that: after decolorization the cashmere had better whiteness, brightness value reached 70.01; after decolorization the cashmere itself groups did not change, for the destruction of small peptide fiber, cashmere fibers in longitudinal and transverse direction were no major changes, the fiber damage was small, the weight loss was only about 4%. After decolorization, the dyeing properties of cashmere was excellent for reactive dye XBR and reactive dye K-NG, the dyeing percentage reached 95.05% and 75.14% respectively, the apparent depth of dyeing were 1.24 and 4.05 respectively.

Keywords: purple cashmere; bleaching; whiteness; weight loss; dyeing

羊绒织物具有穿着舒适、保暖性强、绒面丰满、手感柔软、光泽柔和、独特风格等诸多优点, 深受消费者的青睐^[1]。羊绒产量很低, 一般每只山羊年产绒量 150 ~ 250 g, 其质地柔软、细腻、滑爽, 有光泽, 织成的面料羊绒含量越高, 价格越昂贵。羊绒纤维以其柔、轻、软、滑的特性, 享有“纤维宝石”的盛名^[2]。紫绒是紫褐色的羊绒, 由于只可做深色产品, 应用受到限制, 售价较低, 仅为白绒的 1/3 左右^[3], 但是其产量较白绒高很多。对紫绒进行一定

的脱色处理, 扩宽其应用领域, 具有重要的意义。

本文通过脱色工艺处理紫色羊绒, 并从实验工艺不同方面对脱色效果进行评价。实验证明, 以较低的纤维损伤对紫绒进行脱色, 脱色后羊绒具有优异的白度和较好的染色性能。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料: 紫羊绒(市售)、活性染料 XBR、活性染料 K-NG(天津富林莱茵有限公司), 十二烷基苯磺酸钠(AR, 青岛世纪星化学试剂有限公司), 硫酸亚铁(AR, 天津市北辰方正试剂厂), 柠檬酸(AR, 天津博迪化工股份有限公司), 硅酸钠(AR, 上海埃彼化学

收稿日期: 2017-03-10

第一作者简介: 黄亚飞, 硕士生, 研究方向为功能纤维及纺织品。通信作者: 朱平, E-mail: pzhuh99@163.com。

试剂有限公司) 磷酸三钠(AR,天津市瑞金特化学品有限公司) 30% H₂O₂(AR,天津市富宇精细化工有限公司) 保险粉(AR,天津市永大化学试剂有限公司) 冰醋酸(AR,天津博迪化工股份有限公司) 溴化钾(AR,天津市瑞金特化学品有限公司)。

仪器:BS110S型塞多利斯电子天平(北京纺织机械研究所) ,HH-6型数显恒温水浴锅(江苏省金坛市宏华仪器厂) ,Nicolet 5700傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司) ,JSM-6700F型扫描电子显微镜(日本JEOL公司) ,SP60系列积分球式分光光度计(X-rite) ,数码相机(iphone 6,自带) ,RPB10型笔式pH计(上海锦幻仪器仪表有限公司) 、HHS-6S电子恒温不锈钢水浴锅(上海宜昌仪器纱筛厂) 、WHY-2数显水浴恒温震荡器(常州普天仪器制造有限公司) 、TU-4810紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.2 紫绒脱色

1.2.1 脱色工艺

浴比1:50(实验室小样,工业需要可调整) ,30% H₂O₂占羊绒质量比10%(owf)(1g羊绒使用0.1g 30% H₂O₂)(下同)。

1.2.2 净洗处理

使用十二烷基苯磺酸钠10%(owf) ,55℃水浴20min,水洗2次,主要为了洗去羊绒本身的杂质以及油脂,利于后续工艺中溶液的渗透。净洗处理对羊绒纤维色素影响较小,紫羊绒颜色没有变化。

1.2.3 亚铁络合

硫酸亚铁5%(owf) ,柠檬酸2%(owf) ,保险粉2%(owf) ,硅酸钠2%(owf) ,55℃水浴1h后水洗3次。

紫羊绒中色素可以与二价铁离子络合形成螯合物,在后续氧化脱色工艺中,可使双氧水有针对性的氧化,从而降低羊绒纤维的损伤。硫酸亚铁处理后,羊绒紫色基本无变化,微发黄^[4]。

1.2.4 氧化脱色

硅酸钠1.5%(owf) ,磷酸三钠2% ,30% H₂O₂分2次加入,第1次加入5%(owf)(所需一半) ,1.5h后加入另外5%(owf) ,55℃水浴2.5h,最后水洗2次,此工艺中需要使用一定量的弱酸控制,pH值为7。氧化脱色后,纤维颜色逐渐变浅发白,直至颜色不再变浅。

1.2.5 还原处理

柠檬酸3%(owf) ,保险粉1%(owf) ,30~35℃时间40min,漂洗2次,第1次使用2%(owf) H₂O₂洗,第2次清水洗。处理后,紫羊绒总体呈白色,纤维有个别呈褐色^[5]。

1.3 脱色后质量损失

以5g羊绒为例,在温度21℃,相对湿度65%条件下放置24h后测量脱色前后质量,脱色前质量为 m_1 ,脱色后质量为 m_2 ,质量损失率计算公式为:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

1.4 脱色后白度测试

1.4.1 数码相机拍摄照片对比

在同样的光照环境下,使用数码相机对脱色前后羊绒进行拍照,直观对比脱色效果。

1.4.2 白度测试

采用SP60系列积分球式分光光度计测试脱色前原样及脱色后羊绒的白度值。测量时将羊绒纤维样品整理成厚度均匀且基本压实的表面,在白度仪上检测反射光强。每个试样测10个不同位置白度,取平均值。测量参数 L^* 表示羊绒的明度值, a^* 表示红/绿值, b^* 表示黄/蓝值, c^* 表示饱和度, h 表示色相角, R 表示反射率。

白度采用亨特(Hunter)白度公式计算:

$$W(L^*, a^*, b^*) =$$

$$100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + K_1 [(a_p^* - a_p^*)^2 + (b_p^* - b_p^*)^2]}$$

式中将完全反射漫射体的白度定义为100,把样品的白度与完全反射漫射体的白度进行对比,以计算色差的方式来评价样品的白度。式中: L^* 、 a^* 、 b^* 是样品在Lab系统中的明度指数和色度指数; k_1 是常数,一般情况取值为1; a_p^* 、 b_p^* 是理想白度在Lab系统中的白度指数, $a_p^* = 0.0$ 、 $b_p^* = 0.0$ 。

1.5 脱色前后羊绒的红外性能测试

通过Nicolet 5700型傅里叶红外变换光谱仪,测定紫羊绒脱色前后的红外吸收谱图,并进行比较,设定扫描32次,分辨率为 2 cm^{-1} 。

1.6 表面形态

采用日本JEOL公司JSM-6700F型扫描电镜,测试羊绒的表面形态。

1.7 上染百分率测试

分别用活性XBR和活性KN-G 2种染料按下述染色工艺对未脱色羊绒和脱色羊绒进行染色,用数码相机拍摄染色后样品;并计算上染百分率和表观染色深度 K/S 值。

染色工艺^[6]:浴比1:50,元明粉5%(owf) ,染料2%(owf);醋酸调节pH值为4.5~5.0。染色工艺曲线如图1所示。

用紫外分光光度计测染液的吸光度,上染百分率为:

$$E = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

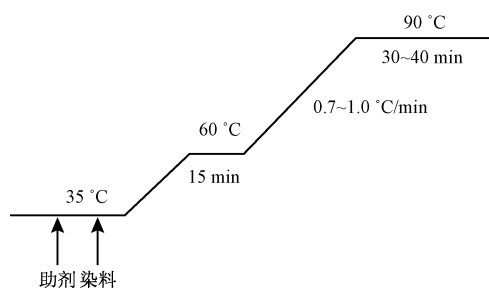


图1 染色工艺流程

式中: E 为上染百分率, %; A_0 为染色开始染液的吸光度; A_1 为染色结束染液的吸光度。

染色结束并烘干后使用 SP60 系列积分球式分光光度仪测试染色后的表观染色深度。

$$\text{Kubelka-munk}(K/S) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

式中: K 为被测物体的吸收系数; S 为被测物体的散射系数; R 为被测物体的反射率因数。

2 结果与讨论

2.1 脱色后质量损失情况

羊绒脱色后的质量损失如表 1 所示。

表1 羊绒的质量损失

脱色前质量 m_1/g	脱色后质量 m_2/g	质量损失率 $W/\%$
1.625	1.562	3.9
2.041	1.957	4.1
0.839	0.806	3.9

可以看出,羊绒脱色前后质量损失在 4% 左右,相比于其他工艺损失 4.8%^[1]而言,羊绒纤维损伤较少,对于羊绒结构强力等性能的影响也较小,并且质量损失小降低了经济损失。

2.2 脱色前后白度对比

2.2.1 数码照片对比

脱色前后羊绒表现形态对比如图 2 所示。由图 2 发现,脱色后相对于脱色之前,羊绒明显白晰,且几乎没有未脱色的单根羊绒存在,脱色效果显著。

2.2.2 白度对比

脱色前后羊绒的白度如表 2 所示。

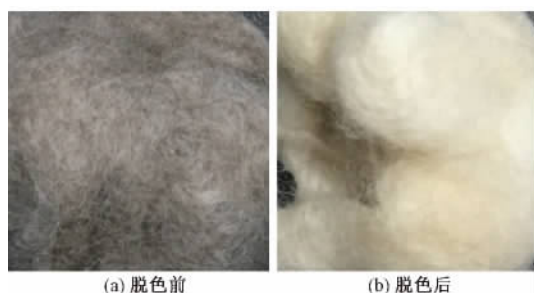


图2 脱色前后羊绒表现形态对比

表2 脱色前后羊绒白度

样品	L^*	a^*	b^*	c^*	$R/\%$	h	白度/ $\%$
未脱色	50.78	2.57	11.30	11.59	12.6	77.1	49.43
脱色后	77.23	1.67	19.44	19.51	29.1	85.0	70.01

由表 2 可知,脱色后羊绒白度提高了 41.6%,但 a^* 值(红/绿)明显减小, b^* 值(黄/蓝)有较为明显的增大,故脱色后羊绒稍微发黄,是由于脱色过程中 H_2O_2 的氧化所致。

2.3 脱色前后红外性能

紫羊绒脱色前后的红外性能测试结果如图 3 所示。

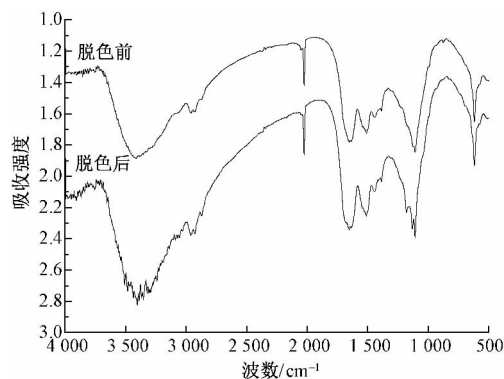


图3 羊绒脱色前后的红外性能

由图 3 可知 2020 cm^{-1} 处为使用的溴化钾导致弱峰, $1660\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 为 $C=O$ 伸缩振动, 1515 cm^{-1} 处为 $N-H$ 变形振动和 $C-N$ 伸缩振动的耦合^[7]。

蛋白质纤维的主要特点是都含有酰胺键 ($-CO-NH$), 红外光谱在 3290 cm^{-1} 附近为酰胺 A 带, 即 $-NH$ 伸缩震动与酰胺 II 第一倍频伸缩振动的耦合, 其中羊绒脱色后由于色素剥离过程中对于羊绒中部分酰胺键有一定程度的破坏导致在 $3400\sim 3290\text{ cm}^{-1}$ 处出现 3 个分裂的峰, 推测紫羊绒中部分色素是以酰胺键形式与羊绒纤维主体连接。 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 处为 $C-H$ 振动区, 这一吸收带显现了氨基酸主链侧基 $-CH_3$ 和 $-CH_2$ 键的吸收情况, 其中 2959 cm^{-1} 处是 $-CH_3$ 的反对称伸缩振动, 2921 cm^{-1} 处为 $-CH_2$ 不对成伸缩振动。在 2920 cm^{-1} 附近由于脱色过程中对蛋白质中的二硫键 ($-CH_2-S-S-CH_2$) 有一定程度的破坏, 导致 $C-H$ 中 C 的电子云密度发生变化, 脱色后红外光谱峰变尖锐^[8]。

2.4 脱色前后形貌表征

脱色前后 SEM 照片如图 4 所示。从图 4 可以看出, 脱色前后羊绒纵向无明显区别, 脱色后羊绒损伤不明显; 从横向截面可以看到, 有部分羊绒由于色素的剥离和 H_2O_2 等化学药剂对于羊绒的破坏, 导

致其截面有圆形变得轻微不规则。

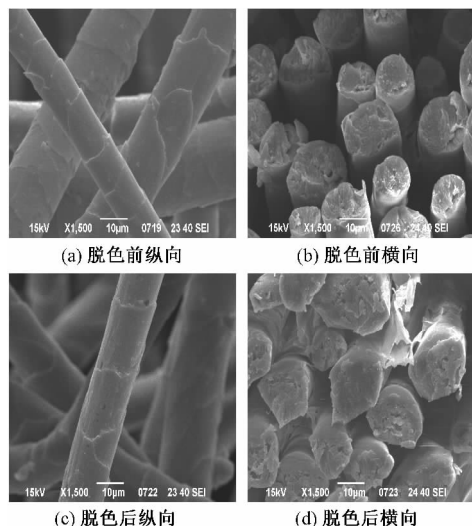


图4 脱色前后羊绒 SEM 照片

2.5 染色后羊绒的数码照片

选用活性染料 XBR 和活性染料 K-NG 对脱色羊绒进行染色,染色前后纤维照片如图5所示。

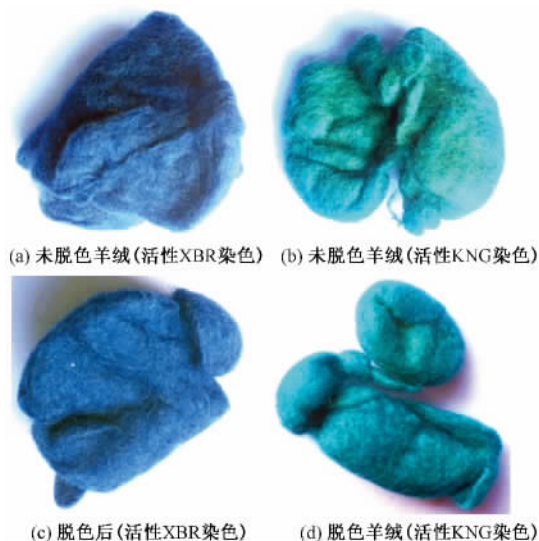


图5 脱色前后染色纤维照片

从图5看出,相比于原紫羊绒脱色后所染羊绒,色泽鲜艳、均匀,色光纯正,染色后由于本身颜色导致色差较小,颜色重现性好。

2.6 上染百分率和表观染色深度

羊绒脱色前后活性染料 XBR 和活性染料 K-NG 染色的上染百分率^[9]和表观染色深度如表3所示。

表3 脱色前后羊绒染色性能

工艺及染料	上染百分率/%	K/S 值
原绒活性 XBR 染色	95.05	1.24
原绒活性 K-NG 染色	69.40	3.13
脱色羊绒活性 XBR 染色	97.52	1.47
脱色羊绒活性 K-NG 染色	75.14	4.05

由表3可以看出,对于活性染料 XBR,脱色后羊绒由于原有色素脱离以及纤维破坏导致的上染位置增多,羊绒的上染百分率和表观染色深度均有明显增大;对于活性染料 K-NG,脱色后羊绒由于原有色素脱离以及纤维破坏导致的上染位置增多,羊绒的上染百分率和表观染色深度也有明显增大,其中脱色后表观染色深度达到了4.05。

3 结 论

①采用脱色工艺脱色后紫羊绒白度有明显提高,提高了41.6%。

②对比脱色前后羊绒的红外数据发现,脱色后对于羊绒纤维的酰胺键和二硫键有一定的破坏,推测色素和羊绒主要以这2种方式结合。

③对比脱色前后羊绒的 SEM 照片发现,脱色后羊绒表观有轻微的刻蚀,会对羊绒手感和光泽有一定的影响,但可以提高染料的上染百分率。

④对比脱色前后羊绒的染色性能发现,脱色后羊绒上染百分率和 K/S 值均明显高于原紫羊绒。其中经过活性 K-NG 染料染色之后,上染百分率提高了8.27%,K/S 值提高了29.40%。

参考文献:

- [1] 李美真,李建福. 紫羊绒脱色工艺的实验研究及染色性能分析[J]. 内蒙古工业大学学报,2002,21(1):77-80.
- [2] 李晓曦,徐恒雨,邢建伟,等. 紫山羊绒新型脱色工艺研究[J]. 西安工程大学学报,2013(6):719-723.
- [3] 魏玉娟,王俊杰. 脱色工艺对紫羊绒染色性能的影响[J]. 纺织学报,2007,28(11):85-88.
- [4] PETER Ney,王慧娟. 纤维素纤维过氧化氢碱性漂白的化学(上)[J]. 国外纺织技术(化纤、染整、环境保护分册),1984(6):34-37.
- [5] 徐江涛,朱平,张林,等. 人发角蛋白提取工艺研究[J]. 毛纺科技,2015,43(5):38-42.
- [6] 王利平,董亦滨,石大为,等. 活性染料及酸性染料羊绒染色工艺[J]. 毛纺科技,2009,37(3):17-20.
- [7] 茅明华,李伟松. 近红外光谱法检测纺织品中羊绒和羊毛含量[J]. 毛纺科技,2014,42(7):41-43.
- [8] 庄琳,徐燕红,宋小娇. 羊毛羊绒红外光谱特征及鉴别方法探讨[J]. 安徽农学通报,2015,13:111-113.
- [9] 赵传军,刘杰,朱平,等. 天然染料商陆浆果色素对羊毛织物染色性能的研究[J]. 毛纺科技,2014,42(7):12-16.