

腈纶改性及染色工艺研究

孟春丽^{1,2}, 张德山¹, 许译元¹, 李武龙¹, 何亚蒙¹, 曹机良^{1,2}

(1.河南工程学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007; 2.河南工程学院 纺织新产品开发河南省工程实验室, 河南 郑州 450007)

摘要: 采用三乙烯四胺水溶液对腈纶进行阳离子接枝改性, 以适应腈纶活性和酸性染料染色。研究了改性时间、改性温度和三乙烯四胺用量对腈纶白度、增重率、回潮率的影响, 探索了活性红 B-3BF 和酸性深蓝 5R 对改性腈纶的染色性能, 确定了腈纶三乙烯四胺的最佳改性工艺。结果表明: 三乙烯四胺与水的体积比为 6:3, 改性温度为 120℃, 改性时间为 2 h (活性红 B-3BF) 或 1 h (酸性深蓝 5R) 时, 染色腈纶可得到较高的表观色深值和上染百分率。

关键词: 腈纶; 改性; 三乙烯四胺; 活性染料; 酸性染料; 染色工艺

中图分类号: TS193.6

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)01-0024-04

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.01.008

Modification and dyeing process of acrylic fiber

MENG Chunli^{1,2}, ZHANG Deshan¹, XU Yiyuan¹, LI Wulong¹, HE Yameng¹, CAO Jiliang^{1,2}

(1.Henan University of Engineering, Department of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou 450007, China)

(2.Henan University of Engineering, Henan Engineering Laboratory of New Textiles Development, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Cationic modification is carried out on acrylic fiber with triethylenetetramine for reactive and acid dyeing of acrylic. The effects of modification time, temperature and dosage of triethylenetetramine on the whiteness, weight gain, moisture regain and dyeing performance of modified acrylic with reactive red B-3BF and acid cyanine 5 respectively are studied, and the optimum modification process is determined. The results show that the higher K/S value and dye-uptake can be achieved when acrylic fiber is modified at 120℃ for 2 h for reactive red B-3BF and 1 h for acid cyanine 5R with triethylenetetramine to water of 6:3.

Key words: acrylic; modification; triethylenetetramine; reactive dyes; acid dyes; dyeing process

腈纶具有柔软、蓬松、耐光、抗菌和保暖等优点, 被称为“人造羊毛”, 而且其价格低廉, 因而广受人们的喜爱, 但腈纶是合成纤维, 其结构紧密, 极性基团含量少, 吸湿性能差, 易产生静电^[1]。活性染料含有水溶性基团, 分子结构简单, 色泽鲜艳, 色谱较全, 一般常用于染纤维素纤维, 适当条件下也可染蛋白质纤维和聚酰胺纤维; 酸性染料结构简单, 多为单偶氮结构, 少数为双偶氮结构, 主要应用于羊毛、蚕丝等蛋白质纤维以及聚酰胺纤维的染色和印花^[2]。腈纶多与羊毛纤维混纺, 但在毛腈混纺织物染色过程中, 羊毛所用的活性或酸性染料与腈纶所用的阳离子染料结合容易产生沉淀造成染色疵病^[3-4]。华南理工大学的朱锐铤等^[5]人研究了腈纶的化学结构, 通过接枝共聚等方法, 使得腈纶的物理和化学性能都发生很大变化, 改善了腈纶的亲水性、阻燃性等性能, 提高了其染色性能^[6-7], 并在天然染料、活性染料和酸性染料上成功应用^[8-9]。本文将腈纶在三乙烯四胺水溶液中进行阳离子接枝改性, 以适应活性和酸性染料的染色, 提高染色性

能^[10-11]。

1 试验部分

1.1 纤维、试剂及仪器

纤维: 0.9 dtex Dralon 超细腈纶散纤维。

试剂: 活性红 B-3BF、酸性深蓝 5R, 市售; 三乙烯四胺, 分析纯, 由天津市科密欧化学试剂有限公司提供。

仪器: IR-24S 型红外线高温染色机 (上海一派印染技术有限公司), Color-Eye7000A 型测色仪 (美国爱色丽公司), TU-1800 型紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司), 烘干机 (上海一派印染技术有限公司)。

1.2 改性方法

在浴比 1:20 的三乙烯四胺水溶液中投入 10 g 腈纶散纤维, 从 30℃ 开始以 2℃/min 的速率升温至所需温度, 保温一段时间后进行水洗, 酸中和洗至中性, 80℃ 下烘干。

1.3 染色方法

使用 2 g 改性腈纶, 染色 pH 为 5, 染料 2.0% (omf), 在浴比 1:50 的条件下室温入染, 以 2℃/min 的速率升温至 100℃, 保温 40 min, 以 3℃/min 的速率降温至 60℃, 水洗, 80℃ 下烘干。

收稿日期: 2017-04-24

基金项目: 2015 年度河南省纺织新产品开发河南省工程实验室开放基金项目 (GCSYS201502)

作者简介: 孟春丽 (1963-), 女, 河南郑州人, 教授, 主要从事纺织品清洁染整加工方面的研究。

通信作者: 曹机良。E-mail: caojiliang301@163.com。

1.4 测试方法

1.4.1 增重率、回潮率的测试

增重率计算公式见式(1):

$$\text{增重率} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 ——改性后纤维的绝对干重, g;

W_0 ——改性前纤维的绝对干重, g

回潮率计算公式见式(2):

$$\text{回潮率} = \frac{W_2 - W_3}{W_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_3 ——改性后纤维的绝对干重, g;

W_2 ——改性纤维在温度 25℃、相对湿度 65% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h 后的质量, g

1.4.2 上染百分率的测定

采用残液比色法, 利用 TU-1800 型紫外-可见分光光度计进行上染百分率的测定, 计算公式见式(3):

$$E = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: E ——染料对改性腈纶的上染百分率, %;

A_0 ——染色原液的吸光度值;

A_1 ——染色残液的吸光度值

1.4.3 表观色深值 K/S 和白度的测定

试样的表观色深 K/S 值、 Lab 值 (Hunter 表色系) 在 Color-Eye7000A 型测色仪上测定, 采用 D65 光源和 10° 观察角, 每个试样测量 4 次, 取平均值。白度 (WI) 计算公式见式(4):

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (4)$$

2 测试结果及分析

2.1 改性温度和时间的影响

2.1.1 腈纶白度和增重率

在三乙烯四胺与水的比例为 6:3 的条件下对腈纶进行改性, 改性温度和时间对腈纶白度和增重率的影响见表 1。可知, 当改性温度为 90℃ 时, 腈纶的白度随着时间延长而逐渐下降, 增重率逐渐增加。这是因为在 90℃ 的条件下, 三乙烯四胺对腈纶发生化学反应, 有醚键等新的官能团生成, 且醚键泛黄, 所以导致腈纶织物的白度下降; 三乙烯四胺与腈纶发生接枝反应, 使增重率有所增加。当改性温度为 100℃、110℃ 和 120℃ 时, 腈纶的白度也同样随着时间的延长逐渐降低, 增重率提高。在相同条件下, 改性温度越高, 改性时间越长, 纤维的白度降低越多, 增重率增加越多。这

是因为随着温度的升高, 腈纶大分子链段运动变得剧烈, 使三乙烯四胺能以接枝的方式与腈纶发生接枝反应, 且随着时间的延长也会促进接枝反应。当温度为 120℃、改性时间为 4 h 时, 腈纶的增重率达到 84%。综上所述, 改性温度越高, 时间越长, 三乙烯四胺改性腈纶效果越明显, 但白度降低, 手感变硬, 因此腈纶改性温度不宜过高、时间不宜过长。

表 1 改性温度和时间对改性腈纶白度和增重率的影响

改性温度/℃	改性时间/h	白度	增重率/%
90	0.5	90.80	0.13
	1	90.27	0.23
	2	89.04	0.30
	4	86.77	0.60
100	0.5	86.06	0.63
	1	85.12	0.80
	2	83.86	1.87
	4	80.38	3.50
110	0.5	83.21	1.40
	1	82.26	2.41
	2	81.67	6.23
	4	81.64	13.13
120	0.5	76.01	3.56
	1	74.99	6.43
	2	71.82	21.47
	4	71.66	84.13

2.1.2 腈纶回潮率

在三乙烯四胺与水的比例为 2:1 的条件下对腈纶进行改性, 改性温度和时间对腈纶回潮率的影响见图 1。

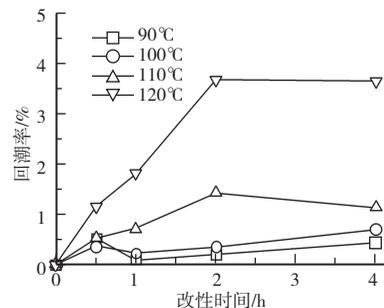


图 1 改性温度和时间对改性腈纶回潮率的影响

由图 1 可知, 随着改性时间的延长, 改性腈纶的回潮率总体呈上升趋势。改性温度为 90℃、100℃ 和 110℃ 时, 回潮率在改性时间为 0.5~1 h 时有小幅下降, 随后又缓慢上升, 增加幅度在 1.5% 以下, 效果不明显; 改性温度为 120℃ 时, 回潮率明显增加。改性温度越高, 改性腈纶的回潮率越大, 这说明腈纶经三乙烯四

胺改性后,其亲水性有了很大的提高,这大大改善了腈纶织物的抗静电性能。这是因为改性时三乙烯四胺与腈纶上的氰基发生偕胺肟反应,生成了亲水性较强的氨基,从而增强了腈纶的亲水性能,使回潮率明显增加。但在温度 120℃、改性时间 2 h 时,回潮率上升平缓。这是因为腈纶与三乙烯四胺发生接枝反应的官能团数量有限。所以,当改性温度为 120℃,改性时间不超过 2 h 时,可获得较高的回潮率。

2.1.3 腈纶活性染料染色性能

在三乙烯四胺与水的比例为 6:3 的条件下对腈纶进行改性,改性温度和时间对腈纶活性染料染色性能的影响见图 2。

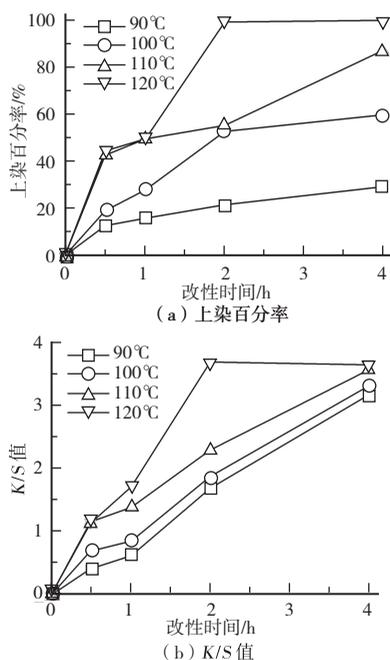


图 2 改性温度和时间对改性腈纶活性染料染色上染百分率和 K/S 值的影响

由图 2 可知,改性腈纶活性红 B-3BF 染色时,在相同温度条件下,改性腈纶的上染百分率和染色改性腈纶的 K/S 值都随时间的增加而不断升高。在相同改性时间的条件下,改性腈纶的上染百分率和染色改性腈纶的 K/S 值随着温度的升高而不断增大。这是因为改性温度越高、改性时间越长,改性过程中三乙烯四胺与腈纶上的氰基发生偕胺肟反应和接枝反应的程度越大,生成的氨基含量逐渐增加,使活性红 B-3BF 与腈纶不但以离子键反应,而且还以共价键结合共同作用。当温度为 120℃ 时,改性后的腈纶上染百分率在改性 2 h 和 4 h 时相差不大,这说明在温度 120℃、改性时间 2 h 时,活性红 B-3BF 对改性腈纶已达到吸

附饱和值,上染百分率和染色改性腈纶的 K/S 值不再随改性时间的延长而增加。因为改性后腈纶上的官能团数量是一定的,所以活性红 B-3BF 对改性腈纶的上染百分率和 K/S 值趋于平衡,不再变化。因此,当腈纶改性温度为 120℃、改性时间为 2 h 时,活性红 B-3BF 染色改性腈纶可获得较好的染色效果。

2.1.4 腈纶酸性染料染色性能

在三乙烯四胺与水的比例为 6:3 的条件下对腈纶进行改性,改性温度和时间对腈纶酸性染料染色性能的影响见图 3。

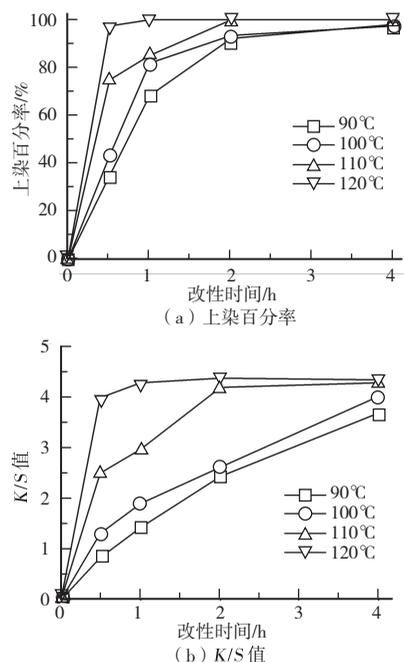


图 3 改性温度和时间对改性腈纶酸性染料染色上染百分率和 K/S 值的影响

由图 3 可知,酸性深蓝 5R 对不同条件下改性腈纶进行染色时,在改性时间相同的条件下,改性腈纶的上染百分率和染色改性腈纶的 K/S 值随着温度的升高逐渐增大,且温度越高增加越大。这是因为随着改性温度的升高,腈纶的膨化度变大,空隙增大,三乙烯四胺更容易与腈纶发生反应生成氨基,同时接枝反应更加迅速,使腈纶上的氨基含量急剧增大。当改性温度相同时,改性腈纶的上染百分率和染色改性腈纶的 K/S 值随着时间的延长而不断升高。这是因为随改性时间的延长,腈纶上的氰基与三乙烯四胺的偕胺肟反应和接枝反应更加充分,使氨基含量不断增大,酸性染料的磺酸基负离子与改性腈纶所含的氨基正离子结合的量增多,从而使酸性染料染色腈纶的上染百分率和 K/S 值逐渐增大。从图 3 可以看出,酸性深蓝 5R 的上

染百分率可以达到很高的数值,当改性时间为4 h时,其上染百分率几乎可达到100%。这说明在不同温度下,改性时间足够长,酸性深蓝5R的上染百分率都可以很高。由于酸性染料结构较复杂,对改性腈纶的亲合力大,易于上染,而活性染料的结构较为简单,亲合力不如酸性染料大,所以在温度120℃下改性1 h时,酸性深蓝5R染色改性腈纶即可获得较高的上染百分率和染色K/S值。综合考虑,酸性深蓝5R染色改性腈纶的改性条件为温度120℃、改性时间1 h。

2.2 三乙烯四胺用量的影响

2.2.1 腈纶白度和增重率

在改性温度120℃、改性时间1 h和2 h的条件下,三乙烯四胺用量对改性腈纶白度和增重率的影响见表2。

表2 三乙烯四胺用量对腈纶白度和增重率的影响

改性时间/h	三乙烯四胺:水	白度	增重率/%
1	0:10	93.33	0
	1:9	83.65	1.73
	2:8	78.08	2.86
	3:6	73.21	3.26
	6:3	71.17	7.12
	10:0	63.96	5.72
2	0:10	91.95	0
	1:9	81.48	3.13
	2:8	76.96	5.13
	3:6	71.57	8.99
	6:3	69.46	18.88
	10:0	61.64	13.92

由表2可知,随着三乙烯四胺用量的增加,织物的白度逐渐减小,增重率逐渐增大。在三乙烯四胺用量较少的情况下,三乙烯四胺可与腈纶完全反应生成氨基,或接枝在腈纶表面,所以增重率逐渐增加;但腈纶上的官能团数量有限,所以能与腈纶发生反应的三乙烯四胺的量也有限,当三乙烯四胺用量达到一定值时,增重率不再增加。当三乙烯四胺用量为100%时,改性液粘度增大,不利于改性剂与腈纶反应,虽然纤维白度降低到最小值,但纤维明显收缩变硬,增重率有所降低。由表2可知,三乙烯四胺用量为6:3时反应充分,增重率达到最大。

2.2.2 腈纶活性染料染色性能

在改性温度120℃、时间1 h的条件下,三乙烯四胺用量对活性红B-3BF染色改性腈纶的上染百分率和K/S值的影响见表3。

表3 三乙烯四胺用量对改性腈纶活性染料

染色上染百分率和K/S值的影响

三乙烯四胺:水	上染百分率/%	K/S值
0:10	11.64	0.02
1:9	60.05	2.05
2:8	76.48	2.67
3:6	78.77	2.88
6:3	100.00	3.70
10:0	81.74	2.92

由表3可知,随着三乙烯四胺用量逐渐增大,活性红B-3BF的上染百分率和染色改性腈纶的K/S值都逐渐升高,在三乙烯四胺用量为6:3时达到最大值,随后呈现下降趋势。这是因为三乙烯四胺用量越多,与腈纶发生反应的量越多,反应越充分,腈纶上生成的氨基越多,与活性红B-3BF发生共价结合的机会越多,上染的量越多,所以其上染百分率和K/S值随三乙烯四胺用量的增加而逐渐增大。但当用量过大时,三乙烯四胺含量大,粘度大、阻力大,不利于向纤维内部移动,因此不利于改性,并会使腈纶变硬且形态不稳定,使接枝改性腈纶的增重率有所下降,氨基含量减小,所以其上染百分率和染色改性腈纶的K/S值会降低。因此,当改性腈纶用活性红B-3BF染色时,其改性工艺中三乙烯四胺与水的体积比为6:3时可获得较高的上染百分率和染色K/S值。

2.2.3 腈纶酸性染料染色性能

在改性温度120℃、时间2 h的条件下,三乙烯四胺用量对酸性深蓝5R染色改性腈纶的上染百分率和K/S值的影响见表4。

表4 三乙烯四胺用量对改性腈纶酸性染料

染色上染百分率和K/S值的影响

三乙烯四胺:水	上染百分率/%	K/S值
0:10	0	0.17
1:9	88.98	3.56
2:8	86.18	4.13
3:6	95.50	4.17
6:3	100.00	4.12
10:0	100.00	4.10

由表4可知,经三乙烯四胺改性后的腈纶用酸性深蓝5R染色时的上染百分率和染色腈纶的K/S值迅速增大,且随三乙烯四胺用量的增大而逐渐增大,直至趋于平缓达到平衡状态。与活性红B-3BF上染不同之处在于,酸性深蓝5R在三乙烯四胺与水比例为1:4

☞(下转第54页)

的强力都略高于相应的喷气涡流纺产品,但是两种缝纫线的强力差别不大,都符合国家标准优等品的质量要求。同时,喷气涡流纺缝纫线的强力较其单纱强力增加的百分率要大于环锭纺缝纫线。

(2)在纱疵方面,喷气涡流纺单纱的千米纱疵数大于环锭纺单纱,相应缝纫线的纱疵远远少于单纱,且喷气涡流纺缝纫线的千米纱疵数跟环锭纺缝纫线基本相同,两种缝纫线的纱疵数均符合缝纫线的质量要求。

(3)在毛羽方面,喷气涡流纺无论是单纱还是缝纫线的毛羽指数都远远小于环锭纺,能够大大减少因为毛羽问题对缝制过程造成的危害。

(4)在断裂伸长率方面,喷气涡流纺单纱以及缝纫线均低于环锭纺,但喷气涡流纺缝纫线的断裂伸长率与环锭纺缝纫线相差不多,都符合缝纫线对断裂伸长率的质量要求。

喷气涡流纺和环锭纺缝纫线均达到了国家标准一等品甚至是优等品的质量要求,相比之下,喷气涡流纺可以减少70%的用工、30%的能源以及30%的用地,生产成本更低,效率更高。因此,喷气涡流纺缝纫线在满足缝纫线性能要求的同时,具有更高的经济价值与社会效益。



参考文献:

[1] 刘志美,刘瑛璐.缝纫线的研究现状及分类应用特点[J].内江科技,2015(7):54-55.

- [2] 刘德驹,吴焕岭,王一群,等.染整加工对喷气涡流纺棉纱强力的影响[J].纺织学报,2010,31(5):86-90.
- [3] 卢艺鑫,朱北娜,刘蕴莹,等.喷气涡流纺与环锭纺生产成本对比[J].上海纺织科技,2014,42(2):59-61.
- [4] 张陈渔,蒙冉菊,高慧英,等.环锭纺与气流纺粗纺花呢产品性能比较[J].毛纺科技,2015,43(7):18-21.
- [5] 田茂,耿静,戴泽桦,等.喷气涡流纱与环锭纱及其织物的性能比较[J].现代纺织技术,2010,18(5):22-24.
- [6] 田光祥.喷气涡流纺与环锭纺、转杯纺方法综合对比分析[J].现代纺织技术,2011,19(6):26-29.
- [7] 尚珊珊,郁崇文.喷气涡流纺涡流管喷孔工艺的实验研究[J].纺织学报,2013,34(6):34-39.
- [8] 徐锦辉,景会有,王平稳.在国产“A”系列棉纺设备上纺制T29.5×2缝纫线的生产实践[J].河北纺织,2011(3):22-26.
- [9] 姚穆.纺织材料学[M].3版.北京:中国纺织出版社,2009.
- [10] 郑少明.喷气涡流纺与环锭纺纱线结构和性能对比[J].上海纺织科技,2014,42(2):51-52.
- [11] 胡俊琼,贾丽霞,胡红玉,等.T9.4 tex 纯涤缝纫线的生产实践[J].山东纺织科技,2010(4):20-22.
- [12] 张冶,穆征,熊伟,等.十万元纱疵的分析与控制[J].棉纺织技术,2004,32(4):20-23.
- [13] 肖国兰.浅析纱线毛羽的成因及预防措施[J].上海纺织科技,2014(1):42-43.
- [14] 孙喜英.机织工序中纱线毛羽的再生与控制[J].上海纺织科技,2012,40(1):46-47,57.
- [15] 李楠,何小东,罗俊,等.纱线内部纠缠纤维受力及伸长率模型的建立与分析[J].东华大学学报(自然科学版),2013,39(6):744-747,753.

(上接第27页)

时即达到吸附平衡。这是因为酸性深蓝5R结构比较复杂,对腈纶的亲合力大于活性红B-3BF,其可以以离子键与改性腈纶上的氨基正离子结合,同时还存在着较多的氢键和范德华力结合。

3 结语

腈纶用活性和酸性染料染色时最佳改性工艺为:三乙烯四胺与水的比例6:3,温度120℃,改性时间1~2h。腈纶经三乙烯四胺改性后,在保持其原有形态的基础上,提高了其亲水性能,酸性染料和活性染料的上染百分率和K/S值也得到了很大的提高。



参考文献:

[1] 蔡再生.纤维化学与物理[M].北京:中国纺织出版社,2009.

[2] 何瑾馨.染料化学[M].北京:中国纺织出版社,2004.

[3] 包科俊,申恒亮,程隆棣.干法腈纶纺纱工艺研究[J].上海纺织科

- 技,2013,41(9):23-24.
- [4] 张艺谚,张永久.Dralon异形腈纶纤维染色动力学研究[J].上海纺织科技,2015,43(5):5-7.
- [5] 朱锐钊,严玉蓉,詹怀宇,等.聚丙烯腈纤维的化学改性[J].化纤与纺织技术,2007,36(1):16-20.
- [6] 吴智磊,马晓光.腈纶纤维改性及其染色性能的探讨[J].针织工业,2009(9):29-32.
- [7] 廉志军.酸性染料可染腈纶的染色性能[J].印染,2007,31(18):16-18.
- [8] 曹机良,孟春丽,王柯钦,等.改性腈纶黄连素媒染染色[J].印染,2013,37(15):7-9.
- [9] 郝凤岭,丁斌,刘群,等.酸性染料对壳聚糖改性腈纶染色[J].毛纺科技,2015,43(6):56-60.
- [10] 申恒亮,程隆棣,包科俊,等.Dralon细特异形腈纶的结构特点及加工工艺[J].上海纺织科技,2013,41(6):25-27.
- [11] 曹成辉,曹机良,王珂钦,等.改性腈纶酸性染料的染色性能[J].印染,2012,38(8):14-17.