

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171205906

聚乳酸织物载体染色性能

武奇奇^{1,2}, 李敏^{1,2}, 刘怡宁³, 王乐军³, 张丽平^{1,2}, 付少海^{1,2}

(1. 江苏省纺织品数字喷墨印花工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122; 2. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122; 3. 恒天纤维集团有限公司, 北京 100020)

摘要 针对分散染料在常压下染色聚乳酸(PLA)织物得色浅,而高温高压染色织物强力损伤大的问题,采用载体染色法,研究了载体种类、载体用量、染色温度和时间等因素对PLA织物染色性能的影响。借助扫描电子显微镜和X射线衍射仪对染色纤维进行了表征,并分析了最佳工艺下分散染料在PLA织物上的染色性能。结果表明:在载体90BHC质量分数为0.25%、染料分散红SE-3B用量为2%(o.w.f)、温度为90℃、保温时间40min的条件下,PLA织物外观色深值(K/S值)可超过高温高压染色的效果(K/S值为23.21),PLA织物顶破强力损伤较小(下降2.7%);纤维表面没有受到损伤,同时染色过程对纤维晶体形态没有影响;该染色方法获得的PLA织物透染性较好,耐日晒色牢度和耐皂洗色牢度优良。

关键词 聚乳酸织物; 分散染料; 载体染色; 顶破强力; 染色性能

中图分类号: TS 193.5 文献标志码: A

Dyeing properties of polylactic acid fabric by carrier dyeing method

WU Qiqi^{1,2}, LI Min^{1,2}, LIU Yining³, WANG Lejun³, ZHANG Liping^{1,2}, FU Shaohai^{1,2}

(1. Jiangsu Engineering Research Center for Digital Textile Inkjet Printing, Wuxi, Jiangsu 214122, China;
2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China;
3. Hengtian Fiber Group Co., Ltd., Beijing 100020, China)

Abstract In order to solve the shallow coloration of polylactic acid(PLA) dyed fabrics under normal pressure and the damage of fabrics dyed under high temperature and pressure, the influence of dyeing factors such as carrier type and dosage and dyeing temperature on dyeing properties of PLA fabrics were investigated by carrier dyeing method. By analyzing the scanning electro microscopy and X-ray diffraction of the dyed fabric, the dyeing properties of disperse dyes on PLA fabrics under optimum conditions were studied. It is found that the apparent color depth value (K/S value) of PLA fabric can reach the same effect as high temperature and pressure dyeing (K/S value is 23.21) under the conditions of the carrier (90BHC, 0.25%), disperse red SE-3B (2% o.w.f) and temperature of 90℃ and holding for 40 min, while the burst strength loss of fabric is lower (decreased 2.7%). The fiber surface is not damaged, and the dyeing process has no effect on the crystal morphology of the fiber. The dyeing properties of disperse dyes on PLA fabrics were studied. The fiber-stripping test shows that the PLA fabrics obtained by this dyeing method is better in dye penetration. The fastness to sunlight and color fastness to soaping shows that the fastness of disperse dyes on PLA fabrics is excellent.

Keywords polylactic acid fabric; disperse dye; carrier dyeing; burst strength; dyeing property

聚乳酸(PLA)纤维是以玉米、甜菜等天然植物中提取的乳酸为原料,经过聚合纺丝等工艺制得的一种可完全生物降解的纤维^[1]。该纤维废弃后可被微生物完全分解为二氧化碳和水,对环境无污染,

收稿日期: 2017-12-29 修回日期: 2018-08-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0309300)

第一作者: 武奇奇(1995—),女,硕士生。主要研究方向为聚乳酸织物的载体染色性能。

通信作者: 付少海(1972—),男,教授,博士。主要研究方向为生态环保的纺织品染色和印花技术。E-mail: shaohai@hotmail.com。

而且可被进一步吸收利用。由于聚乳酸纤维超分子结构的结晶度和取向度较高,其纤维强度、伸长性和耐热性等物理力学性能较好(介于涤纶和锦纶之间)。此外,聚乳酸纤维织物还具有吸湿性好、回弹性好、手感柔软和强度高优点,目前在食品包装材料、手术缝合线、缓释类药物包装剂和纺织品等领域^[2]被广泛应用。

纺织用 PLA 纤维偏重结晶型,在水中不易溶胀,所以常压下 PLA 纤维上色较浅^[3],且易染色不匀。与涤纶相比 PLA 纤维熔点较低,在 130 ~ 175 °C^[4]之间,纤维本身的耐高温能力较差,温度对其染色结果有很大影响。PLA 纤维分子结构中含有疏水性基团,因此适用于具有疏水性的分散染料进行染色。仇兆波等^[1]尝试通过分散染料的拼染来解决 PLA 织物染色得色浅的问题,但其染色过程复杂,且拼色后效果仍达不到涤纶染色效果。杨文芳等^[5-6]研究了液体石蜡和超临界 CO₂ 作为介质的非水溶剂染色,解决了 PLA 纤维在水溶液中染色易水解的问题,但是后处理较复杂,常压条件下无法实现。目前大多数 PLA 纤维染色研究多采用高温高压染色,部分染料能达到较高的上染率和染色深度,但是对织物强力损伤较大^[7]。

基于目前 PLA 纤维染色中存在的问题,本文研究了载体种类和用量、染色温度和时间等条件下分散红 SE-3B 对 PLA 织物进行染色的过程,并将染色织物与高温高压(110 °C)条件下染色织物的染色效果(染色深度、顶破强力、染料提升力等)进行对比,以期筛选出适于 PLA 织物染色的载体,优化出较佳染色条件。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚乳酸(PLA)织物:面密度为 166 g/m²(双罗纹结构),线圈长度为 169 mm/(50 个),原布顶破强力为 588.5 N。

试剂:分散红 SE-3B(C.I.分散红 343,上海安诺其集团股份有限公司);载体 90BHC(主要成分酯胺类)(上海康顿精细化工有限公司);N-羟基琥珀酰亚胺(上海思域化工科技有限公司);1-烷基-2-吡咯烷酮(AR,国药集团化学试剂有限公司);马来酰亚胺(上海思域化工科技有限公司);匀染剂 TBW951(无锡德美化工有限公司);乙酸(AR,国药集团化学试剂有限公司);乳酸乙酯(AR,国药集团化学试剂有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:LA2002-A 型红外线试色机(瑞比染色试色机有限公司);UV-2600 型紫外分光光度计(日本岛津企业管理中国有限公司);HD026 N 型多功能电子织物强力仪(南通宏大实验仪器有限公司);CI7800 型电脑测配色仪(美国爱色丽);Y172 型纤维切片器(常州第二纺织机械有限公司);ATLAS-150S 型日晒牢度仪(德国 ATLAS 有限公司);SW-24E 型耐洗牢度仪(温州大荣纺织仪器厂);CU-6 型纤维细度仪(北京和众视野科技有限公司)。

1.2 染色实验方法

1.2.1 载体染色

载体染色工艺曲线如图 1 所示。

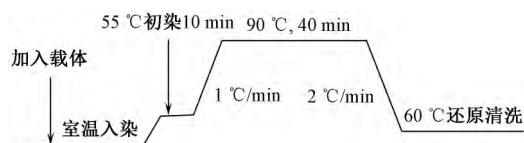


图 1 载体染色工艺曲线

Fig.1 Process of carrier dyeing

载体染色处方:载体 X%(相对染液),染料 2%(o.w.f),匀染剂 2 g/L, pH 值 5~6,浴比 1:40;还原清洗处方:碳酸钠 2 g/L,保险粉 1 g/L,浴比 1:50,温度 60 °C,时间 15 min。

1.2.2 高温高压染色

高温高压染色工艺曲线如图 2 所示。

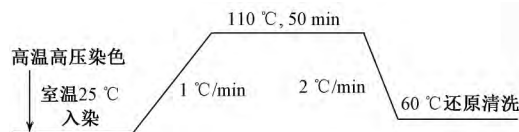


图 2 高温高压染色工艺曲线

Fig.2 Process of high temperature and high pressure

高温高压染色处方:不加载体,其他条件同载体染色处方及条件。

1.2.3 常规染色

常规染色工艺曲线如图 3 所示。

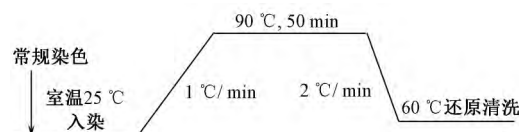


图 3 常规染色工艺曲线

Fig.3 Process of normal temperature and normal pressure

常规染色处方:不加载体,其他条件同载体染色处方及条件。

1.3 测试方法

1.3.1 表观色深值测定

将织物折 4 层,采用 Macbeth Color-eye7000 A

电脑测色配色系统测试染色深度 (K/S 值) 测试 3 次, 结果取平均值。

1.3.2 顶破强力

参照 GB/T 19976—2005 《纺织品 织物顶破强力的测定 钢球法》测定顶破强力。

1.3.3 色牢度测定

参照 GB/T 8427—2008 《纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度: 氙弧》测定耐晒牢度。

参照 GB/T 3921—2008 《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》测定耐皂洗牢度。

1.3.4 上染百分率

用移液管取染色前溶液 0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加 DMF 稀释至刻度, 用 UV-2600 紫外可见分光光度计测其吸光度, 读数为 A_0 ; 再取染色后溶液 0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加 DMF 稀释至刻度, 用 UV-2600 紫外可见分光光度计测其吸光度, 读数为 A_1 , 上染率按照下面公式计算得到。

$$E = \left(1 - \frac{n_1 A_1}{n_0 A_0} \right) \times 100\%$$

式中: A_0 为染料原液的吸光度; n_0 为染料原液稀释的倍数; A_1 为染料残液的吸光度; n_1 为染料残液稀释的倍数。

表 2 不同染色方法的染色效果对比

Tab.2 Comparison of dyeing effects of different dyeing methods

染色方法	K/S 值	L^*	a^*	b^*	C^*	ΔE	顶破强力/N	强力下降率/%
载体染色法	23.21	37.36	56.68	14.34	58.87	0.14	961.1	2.7
高温高压染色	19.28	43.75	59.68	19.98	63.78	0.20	880.8	10.8

由表 2 可看出, 载体 90BHC 的染色深度和均匀性比高温高压 (110 °C) 下染色的效果更好^[2], 且载体染色织物的强力受损更小, 与原布顶破强力相比几乎没有变化。这是因为载体对聚乳酸纤维有增塑作用, 增加了纤维大分子链间的运动, 降低了聚乳酸纤维的玻璃化转变温度, 有利于更多的染料分子向纤维内部扩散^[9], 提高了染色织物的 K/S 值, 因此选择载体 90BHC 作为最佳载体。

不同载体用量、染色温度和时间对 K/S 值的影响如图 4 所示。从图 4(a) 看出, 随着 90BHC 质量分数的增加, 染色织物 K/S 值增大, 当载体质量分数达到 0.25% 时, 织物的染色深度达到最高, 超过 0.25% 后略有下降。当载体用量较少时, 载体对聚乳酸纤维起到增塑作用, 削弱了纤维内分子链间的结合力, 促进染料上染纤维, 当载体质量分数达到 0.25% 后, 载体在染浴中达到饱和形成第三相, 较多的染料残留在染浴中, 降低了染料的上染率^[9-10], 故染色织物 K/S 值略有下降。如图 4(b) 所示, 在 60~100 °C, 载体 90BHC 质量分数为 0.25% 条件下对聚

2 结果与讨论

2.1 聚乳酸织物载体染色工艺

织物分别以 1-烷基-2-吡咯烷酮 (载体 1)、N-羟甲基琥珀酰亚胺 (载体 2)、90BHC (载体 3) 和马来酰亚胺 (载体 4) 和乳酸乙酯 (载体 5) 为载体, 在载体质量分数为 0.25%, pH 值 5~6, 浴比 1:40, 90 °C 保温 50 min 的条件下研究载体种类对聚乳酸织物染色效果的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 载体种类对 K/S 值的影响

Tab.1 Influence of carrier type on K/S value

载体种类	K/S 值	载体种类	K/S 值
1-烷基-2-吡咯烷酮	6.54	马来酰亚胺	8.92
N-羟甲基琥珀酰亚胺	7.54	乳酸乙酯	10.03
90BHC	23.52		

由表 1 可以看出, 载体结构对聚乳酸织物染色得色量的影响很大, 其中以 90BHC 为载体所得染色织物的 K/S 值最高 (23.21)。当聚乳酸织物选用 90BHC (90 °C) 为载体进行染色, 其染色效果如表 2 所示。

乳酸织物进行染色, 随着染色温度的升高, 所染织物颜色逐渐加深, 这是因为升高温度有利于纤维分子链段运动, 使纤维中产生瞬间空隙的概率增大, 有利于染料分子进入纤维内部; 当温度达到 90 °C 后, 染色织物 K/S 值趋于稳定, 从纤维高温下易水解考虑, 选择载体染色温度为 90 °C。如图 4(c) 所示, 随着染色时间延长, 染得织物颜色增深, 在 40 min 后趋于平缓, 到 50 min 染料在织物上的吸附达到平衡, 染色织物 K/S 值几乎无变化。综上所述, 分散红 SE-3B 对 PLA 织物载体染色优化工艺为: 使用 90BHC 为载体 (质量分数为 0.25%), 室温入染, 55 °C 初染 15 min, 升温至 90 °C 保温 40 min。

2.2 载体染色对织物性能的影响

2.2.1 载体染色后织物性能

表 3 示出不同染色方法染色织物的性能对比。可以看出: 在最佳工艺条件下使用载体 90BHC 染色, 分散红 SE-3B 可获得较好的染色深度, 并且顶破强力几乎没有下降; 牢度方面, 染色后织物具有良好的耐洗及耐晒牢度, 可达到 5 级。这是由于载体

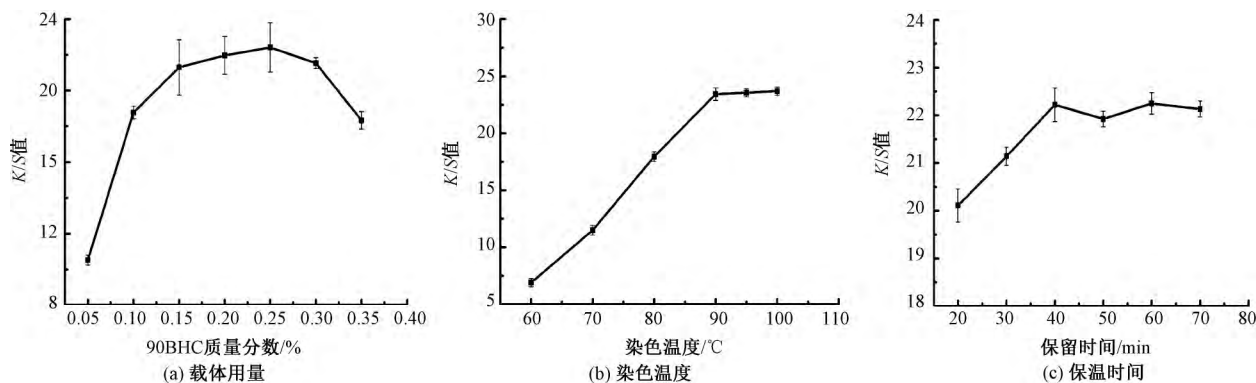


图 4 不同因素对 K/S 值的影响

Fig.4 Influence of different factors on K/S value. (a) Carrier dosage; (b) Dyeing temperature; (c) Temperature maintaining time

90BHC 的加入促进了染料扩散进入纤维,使织物达到较高的染色深度,且染色牢度较好。

表 3 不同染色方法染色织物的性能对比

Tab.3 Comparison of properties of dyed fabrics by different dyeing methods

染色方法	染料	K/S 值	上染百分率/%	顶破强力/N	耐皂洗牢度/级		耐晒牢度/级
					变色	沾色	
载体染色	分散红 SE-3B	23.27	50.1	960.02	5	5	5
常规染色	分散红 SE-3B	4.34	12.6	961.31	5	5	4

注: 白布顶破强力为 987.78 N。

2.2.2 织物外观形貌观察

最佳工艺下载体染色前后聚乳酸纤维的扫描电镜照片如图 5 所示。由图 5(a) 可看出聚乳酸织物染色前纤维表面平整光滑; 从图 5(b) 可看出, 染色后纤维表面仍很平整, 说明染色过程对纤维本身没有损伤。

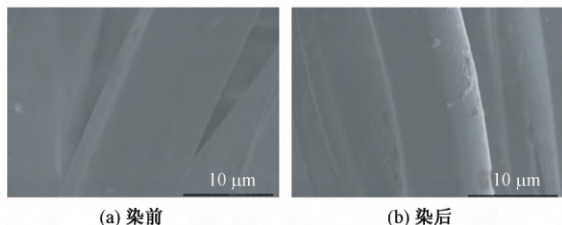


图 5 载体染色前后纤维 SEM 照片

Fig.5 SEM images of fibers before (a) and after (b) dyeing

2.2.3 晶体结构

最佳工艺下载体染色前后聚乳酸织物的 X 射线衍射(XRD) 结果如图 6 所示。可以看出, 未染色聚乳酸纤维在 16.23° 有结晶衍射峰, 计算出其结晶度是 45.3%; 染色后织物在同一位置出现衍射峰, 其结晶度为 39.7% 说明染色后聚乳酸织物的结晶度略微降低, 而 PLA 纤维晶体形态并没有受到影响。结晶度的降低是由于在较高温度下, 纤维分子链段发生运动, 纤维的超分子结构产生部分变化所致。

2.3 分散染料上染速率

图 7 示出 90 °C 加载体染色, 90 °C 常规染色以

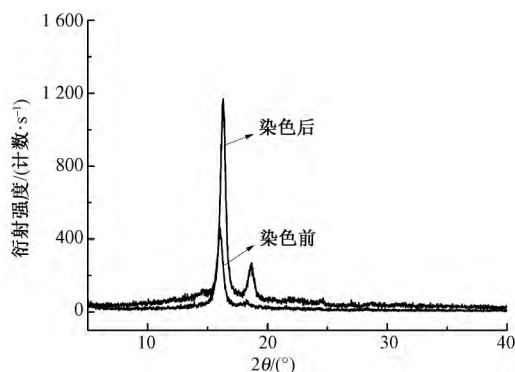


图 6 染色前后织物 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of fabric before and after dyeing

及高温高压染色 3 种染色方法下分散染料上染聚乳酸织物的升温上染速率曲线。可以看出, 染色时间少于 30 min 时上染速率较慢, 3 种染色方法的上染过程相差不大; 在 30 ~ 60 min 范围内(温度大于 60 °C), 载体染色和高温高压染色相比未加载体染色的上染率及染色速率提高明显, 这是因为载体和染料在同一浴比中时, 载体先于染料扩散进入纤维内部, 然后在纤维表面形成一层浓度很高的染液层, 因此提高了染料在纤维内外的浓度差, 加快了染料在 PLA 上的上染速率。而当染色时间达到 100 min 后, 染料在纤维上的吸附达到饱和, 故上染率不再发生变化。

2.4 分散染料提升力

图 8 示出 90 °C 加载体染色、90 °C 常规染色和

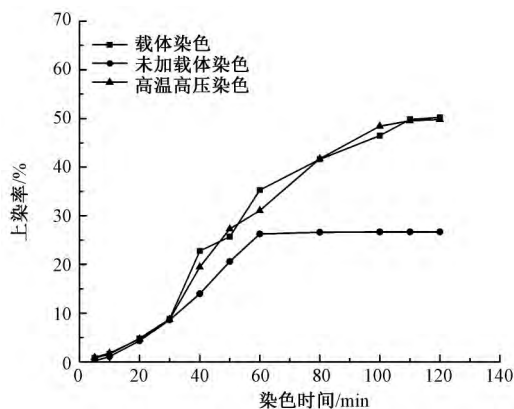


图 7 染料上染速率曲线

Fig.7 Curve of dye uptake rate

高温高压染色 3 种染色方法下分散染料上染聚乳酸织物的提升力曲线^[11]。可以看出,未加载体染色时随着染料用量增加,染色织物 K/S 值虽然有所增大,但增大趋势不明显,提升力较差;而使用载体染色时在染料用量为 0.5%~6% (o.w.f) 范围内,随着染料用量的增加,织物的 K/S 值明显增大,当用量达到 6% (o.w.f) 后吸附达到饱和,染得织物颜色较深,与高温高压染色过程相比,载体的加入可对 PLA 纤维起到增塑作用,提高了染料对 PLA 纤维的上染率,当染料用量增加时,纤维上的染料量增加,因此织物得色加深;根据这些数据可在后染色过程中控制染料用量达到想要的色深,以避免染料浪费,节约成本控制污染。

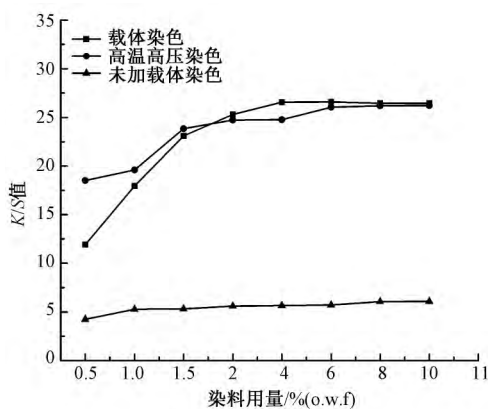


图 8 染料提升力曲线

Fig.8 Lifting force curve of dye

2.5 透染性

在最佳工艺下,载体染色后的聚乳酸纤维的切片如图 9 所示。由图 9(a) 可看出,加入载体后聚乳酸织物匀染性较好,切片整个横切面均呈均匀红色;由图 9(b) 可看出,单根纤维切面也呈现出均匀红色。由此可知分散红 SE-3B 在载体 90BHC 作用下可很好扩散进入纤维内部,并附着在纤维上,因此织

物透染性较好。

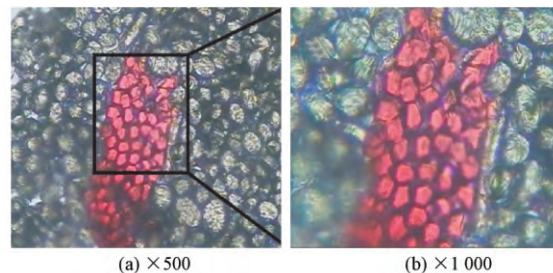


图 9 载体染色后纤维切片

Fig.9 Fiber slice for carrier dyeing

3 结 论

1) 载体 90BHC 的加入促进了染料对纤维的上染,可使织物在常压 90 °C 条件下获得高温高压 110 °C 条件下的染色效果。

2) 聚乳酸纤维载体染色的最佳工艺为: 使用 90BHC 载体 (质量分数为 0.25%) , pH 值 5~6 , 浴比 1:40 , 90 °C 下保温 40 min。

3) 通过对染色前后织物性能测试发现: 载体染色后织物水洗牢度、日晒牢度都较高且其强力几乎无损伤; 研究表明: 载体 90BHC 的加入可提高染料上染百分率, 使染料在 PLA 上的提升力变好, 在 PLA 织物的染色中有良好的应用前景。 FZXB

参考文献:

- [1] 仇兆波. PLA 和 PET 纤维染色同色性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 1-5.
QIU Zhaobo. Study on the chromaticity of PLA and PET fibers [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013: 1-5.
- [2] 邵燕军. 聚乳酸(PLA)纤维织物深色染色研究[D]. 上海: 东华大学, 2006: 7-10.
SHAO Yanjun. Study on dark color dyeing of polylactic acid (PLA) fabric [D]. Shanghai: Donghua University, 2006: 7-10.
- [3] FU Z J, HUANG H F, YU L S, et al. Research on dyeing and finishing technology of polylactic acid fiber[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 364: 660-663.
- [4] 钱红飞. 聚乳酸纤维的结构及其对分散染料的吸附性能[J]. 纺织学报, 2012, 33(3): 63-66.
QIAN Hongfei. Structure of polylactic acid fiber and adsorption properties of disperse dyes [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(3): 63-66.
- [5] 杨文芳, 王雷. 超临界 CO₂ 在 PLA 纤维染色中的应用[J]. 纺织学报, 2007, 28(10): 59-63.
YANG Wenfang, WANG Lei. Application of supercritical CO₂ in dyeing polylactic acid fiber [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(10): 59-63.

(下转第 90 页)

