

棉冷轧堆阳离子化改性及活性染料染色工艺研究

陈娟,渠少波,文卓

(东莞德永佳纺织制衣有限公司,广东 东莞 523133)

摘要:采用自制阳离子改性剂 XR 对纯棉针织坯布进行冷堆阳离子改性前处理,然后在缸内进行少盐活性染料深色染色。研究了冷堆时间、阳离子改性剂用量、烧碱用量对染色性能的影响,评价了改性棉织物深色染色的染色性能,研究了配套的高效皂洗工艺。结果表明:采用浸轧 30~40 g/L 阳离子改性剂 XR,打卷堆置 6 h,染色盐用量较常规活性染料染色降低 40%~50%左右,改性棉织物活性染料深色染色的匀染性好,不会降低耐摩擦色牢度及耐皂洗色牢度,且渗化牢度较未改性棉织物常规染色提高 1 级左右,配合高效皂洗工艺可缩短后处理耗时 50%以上,节约后处理用水 45%左右。

关键词:阳离子改性剂 XR; 前处理; 活性染料; 深色染色

中图分类号:TS190.6

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2019)06-0001-06

棉纤维是一种天然纤维素纤维,具有优异的吸湿性和亲肤性,易染色^[1]。活性染料具有色泽鲜艳、色谱齐全、染色简单的特点,与纤维素纤维通过共价键结合,水洗牢度好^[2]。但活性染料的上染率和固色率低,染色废水色度高,在染深色时这些问题更加突出^[3]。在活性染料传统浸染染色工艺中,为了促进染料从染液向纤维上的吸附,需加入大量无机盐 Na_2SO_4 或 NaCl (30~100 g/L),以提高上染率。大量无机盐的排放易破坏水体系生态环境,造成土地盐渍化^[4]。因此,活性染料无盐或低盐染色已成为一个重要的课题,为此,各国染整工作者进行了大量的研究^[5]。环保压力下的印染行业,染料成本日益提高,企业要想降低染化料成本,提升染料利用率明显是一个重要的手段。研究表明,棉纤维阳离子改性是实现活性染料无盐或少盐染色的有效途径,同时,可提高染料固色率和色牢度,降低染色残液的 COD,使之具有广阔的应用前景^[6-7]。反应型阳离子改性剂能够有效地解决这些问题,但采用缸内改性需要较大的浴比才能保证后续染色的相对均匀性,同时,需要一定的温度环境,一方面能保证改性剂的活性,另一方面也会加速改性剂的水解,导致大量改性剂水解浪费,利用率低^[8-9]。

本文采用浸轧阳离子改性剂 XR,然后利用冷堆的方法对纯棉针织物进行阳离子改性前处理,降低改性浴比,同时减少改性剂与烧碱单独接触的时间,以降低

水解程度,提高改性剂 XR 的利用率。

1 试验部分

1.1 织物、试剂与仪器

织物 17.15 tex 精棉针织双面布(100%精棉,东莞德永佳纺织制衣有限公司)。

试剂 阳离子改性剂 XR(自制);NaOH;渗透剂(自制);消泡剂 PHD(非离子型,昂高化工有限公司); H_2O_2 ;HAc;NaCl; Na_2CO_3 ;活性染料蓝 BF(昂高化工有限公司);活性染料黑 HSP(亨斯迈化工贸易有限公司);T-980 弱阳离子型软油(自制)。

仪器 EL-400 立式小轧车(顺德精瑞实验设备有限公司);M-TENTER 连续式平幅烘干机(福瑞斯环保设备有限公司);红外线染色缸(香港立信);Ultrascan-XE 电脑测色配色仪(美国 Hunter Lab 公司);Y571B 型摩擦牢度仪(英国 James H. Heal 有限公司);SW-12A 型水洗牢度仪(上海泛标纺织品检测技术有限公司)。

1.2 棉织物的阳离子改性

1.2.1 改性工艺处方

阳离子改性剂 XR/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	X
NaOH/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Y
渗透剂/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1
消泡剂 PHD/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.005

1.2.2 阳离子改性工艺

棉针织坯布阳离子改性处理(一浸一轧,带液率 60%~70%)→将处理的棉布打卷→盖上塑料薄膜→

收稿日期:2019-04-29;修回日期:2019-05-05

作者简介:陈娟(1989-),女,湖北襄阳人,硕士,主要研究方向:针织产品染整工艺及功能研究,E-mail:dg_chenjuan@texwinca.com。

旋转堆置。

1.3 染色工艺

1.3.1 棉织物染色处方

活性染料(owf)	Z
NaCl/g · L ⁻¹	x
Na ₂ CO ₃ /g · L ⁻¹	y
浴比	1 : 10

1.3.2 染色工艺流程

坯布落缸除油→煮布→过酸(HAc 1.0 g/L)→除氧→染色→皂洗→烘干。

1.3.3 皂洗工艺

(1)常规皂洗工艺:常温冷行水洗2次→过酸(50℃, 10 min, HAc 1.0 g/L)→皂洗(95℃, 15 min, 皂片4 g/L)→洗热水(95℃, 10 min)→常温冷行水洗3次。

(2)高效皂洗工艺:

(a)热水洗水2次(65℃, 5 min)→过酸(50℃, 10 min, HAc 1.0 g/L)→常温冷行洗水→柔软整理(50℃, 20 min, T-980 3.75 g/L)。

(b)热水洗水2次(65℃, 5 min)→过酸(50℃, 10 min, HAc 1.0 g/L)→常温冷行洗水。

(c)热水洗水2次(65℃, 5 min)→过酸(50℃, 10 min, HAc 1.0 g/L)→热水洗水3次(95℃, 5 min)→常温冷行洗水。

1.4 染色性能

(1)上染率和固色率

用紫外-可见分光亮度计分别在最大吸收波长处测定染色前后染液及皂洗后的皂洗液吸亮度,按照式(1)和式(2)计算上染率 E 和固色率 F 。

$$E(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$$F(\%) = \frac{A_0 - A_1 - A_2}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

式中 A_0 为染色前染液吸亮度; A_1 为染色残液吸亮度; A_2 为皂洗残液吸亮度。

(2) K/S 值及色差

用电脑测色配色仪测定, 10°视野, D65光源, 试样折叠8层, 每个试样在不同位置测8次, 取平均值。

1.5 牢度性能

耐摩擦色牢度按 AATCC 116—2005《耐摩擦色牢度: 旋转垂直摩擦仪法》测定;

耐皂洗色牢度按 AATCC 61—2013《纺织品色牢度试验耐水洗色牢度》测定;

耐水色牢度按照 AATCC 107—2009《纺织品色牢度试验耐水色牢度》测定;

渗化色牢度按照 Daimaru 测试。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 用量与 XR 用量对上染率和 K/S 值的影响

设置 NaOH 用量为 4~32 g/L, 阳离子改性剂 XR 用量为 5~50 g/L, 探究两者用量对上染率和 K/S 值的影响; 设置染色用活性染料 Blue BF 质量分数为 4.0%, NaCl 用量为 60 g/L, Na₂CO₃ 用量为 20 g/L, 试验结果如图 1 和图 2 所示。

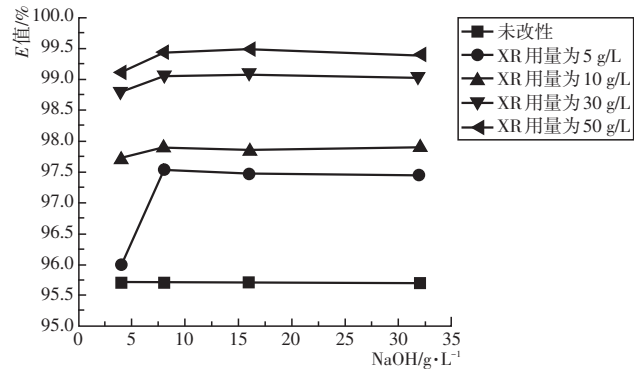


图 1 不同 XR 用量下 NaOH 用量对上染率 E 值的影响

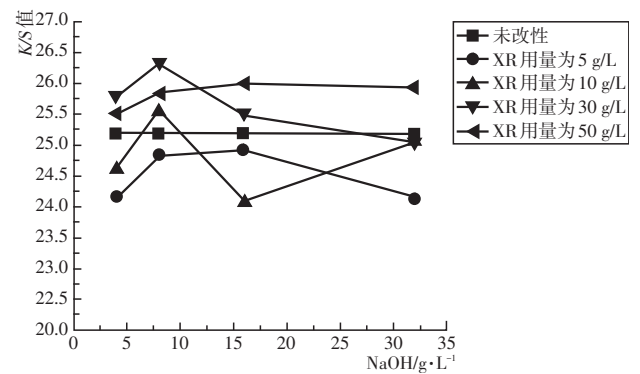


图 2 不同 XR 用量下 NaOH 用量对染色 K/S 值的影响

由图 1 可知, 随着改性剂 XR 用量的增加, 上染率 E 值呈现增加的趋势, 当改性剂 XR 用量为 10~50 g/L 时, E 值达到 98%~99%; 由图 2 可知, 布面 K/S 值呈现先增加后降低的趋势, 不论 XR 用量为多少, 当 NaOH 用量达到 8 g/L 左右时, K/S 值均达到一个较好的水平。

2.2 改性条件对改性效果的影响

2.2.1 改性条件初步判定

设置改性剂用量 5~50 g/L, NaOH 用量 4~32 g/L, 冷堆时间设置 6~24 h, 渗透剂用量 1 g/L, 活性

染料蓝 BF 质量分数 4.0%，NaCl 用量 60 g/L，Na₂CO₃用量 20 g/L。根据改性工艺条件采用正交表 L₁₆(4³)进行正交试验，见表 1，测试染色上染率 *E* 值，得到上染率 *E* 值直观分析表，见表 2。通过表中的极差比较发现，3 个因素中极差最大的是改性剂 XR 用量，其次是 NaOH 用量，最小的是冷堆时间，极差越大，所对应的因素影响越重要。由此得出：试验范围内，改性剂 XR 用量是影响改性织物上染率 *E* 值最重要的因素，NaOH 用量次之，而冷堆时间影响较小。

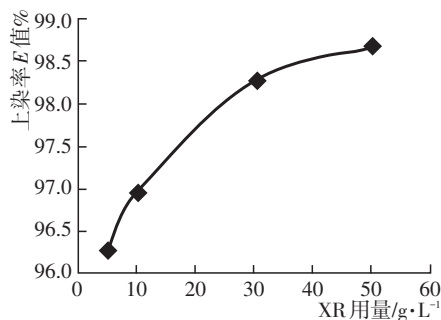
表 1 改性条件正交试验表

水平	XR/g·L ⁻¹	NaOH/g·L ⁻¹	冷堆时间/h
1	5	4	6
2	10	8	12
3	30	16	18
4	50	32	24

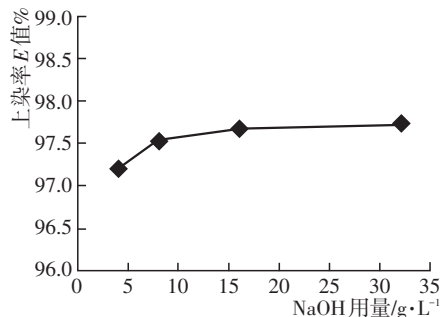
表 2 不同改性条件下上染率直观分析表

项目	XR/g·L ⁻¹	NaOH/g·L ⁻¹	冷堆时间/h	上染率 <i>E</i> 值/%
未改性	0	0	0	95.37
试验 1	1	1	1	96.08
试验 2	1	2	2	96.09
试验 3	1	3	3	96.30
试验 4	1	4	4	96.68
试验 5	2	1	2	96.48
试验 6	2	2	1	97.03
试验 7	2	3	4	97.29
试验 8	2	4	3	97.03
试验 9	3	1	3	97.82
试验 10	3	2	4	98.42
试验 11	3	3	1	98.40
试验 12	3	4	2	98.45
试验 13	4	1	4	98.52
试验 14	4	2	3	98.65
试验 15	4	3	2	98.74
试验 16	4	4	1	98.73
均值 1	96.288	97.225	97.560	
均值 2	96.958	97.548	97.440	
均值 3	98.272	97.683	97.450	
均值 4	98.660	97.723	97.728	
极差	2.372	0.498	0.288	

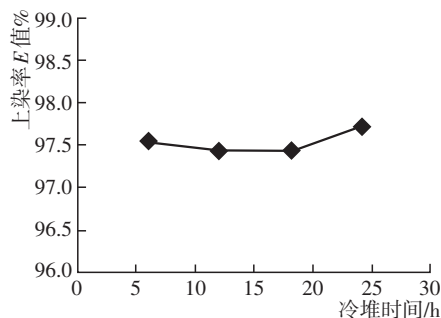
根据各影响因素水平和不同改性条件下上染率 *E* 值，得到如图 3 所示的因素效应曲线。从图 3 可以看出，随着各影响因素值的增大，染色上染率 *E* 值均呈现一定程度的增加，但基本达到一定数值后，增值逐渐趋于平缓，上染率 *E* 值越大表示染色得色越高，染料利用率也越高，由此次试验可以得出改性最佳工艺参数为 XR 用量为 30~40 g/L，NaOH 用量为 12 g/L，冷堆时间为 6 h 左右。



(a)



(b)



(c)

图 3 不同改性条件下上染率效应曲线

2.2.2 改性剂 XR 用量优化

在 2.2.1 试验结论基础上优化阳离子改性剂 XR 用量，分别控制 NaOH 用量为 12 g/L，冷堆时间为 6 h，设置 XR 用量为 0~50 g/L，渗透剂用量为 1 g/L，染色用活性染料活性蓝 BF 质量分数为 4.0%，NaCl 用量为 60 g/L，Na₂CO₃ 用量为 20 g/L，试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知，当改性冷堆时间控制在 6 h，NaOH 用量为 12 g/L 时，随着 XR 用量的增加，上染率呈现增加的趋势，当用量增至 30 g/L 时，*E* 值增加的趋势变慢，但用量增加至 40 g/L 时上染率 *E* 值达至 98%，再增加 XR 的用量，*E* 值不再明显增加。此时 XR 的最佳改性用量为 30~40 g/L。

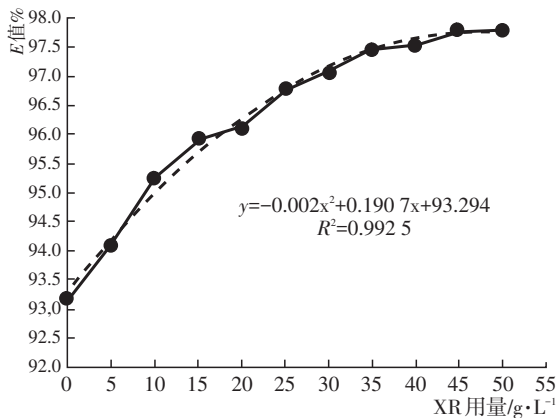


图4 改性剂XR的用量与上染率E值的关系

2.3 改性棉染色条件探究

2.3.1 染色温度和pH值对XR改性棉染色效果的影响

控制改性剂XR用量为30~40 g/L,冷堆时间为6 h,渗透剂用量为1 g/L,染色用活性染料蓝BF质量分数为4.0%,NaCl用量为60 g/L,Na₂CO₃用量为20 g/L,考察染色温度(60、80、100℃)的影响。以未改性织物为标准样,考察染色pH值对染色织物的K/S值、力份及颜色特征值的影响,见表3。

表3 染色pH值对染色织物的K/S值、力份及颜色特征值的影响

项目	未改	1#	2#	3#	4#	5#
HAc/g·L ⁻¹	0	0	0	0	0.05	0.1
染色条件/℃×min	60×60	60×60	80×60	100×60	60×60	60×60
pH值	6.87	6.87	6.87	6.87	5.74	4.64
K/S值	24.842	26.124	26.380	24.119	27.080	27.166
力份	标准	105.2	106.2	97.1	109.0	109.4
DL	标准	-1.04	-1.14	0.38	-1.49	-1.47
Da	标准	0.58	0.52	-0.43	0.67	0.66
Db	标准	0.58	0.59	0.00	0.67	0.64
色差	标准	1.10	1.13	0.56	1.45	1.43

由表3可知,中性条件下对于活性蓝BF染料在80℃染色条件下,染色织物的表观得色最深,降低或升高温度得色都会有一定程度的降低。此外,pH值保持在5~6时得色程度相对较高。但pH值的影响较染色温度的影响小。

2.3.2 不同XR用量下染色盐碱对染色效果的影响

控制改性剂NaOH用量为12 g/L,冷堆时间为6 h,润湿剂用量为1 g/L,染色用活性染料黑HSP质量分数为4.0%~12.0%时,考察0~50 g/L XR用量范围下,不同NaCl用量(0~80 g/L)和Na₂CO₃用量(5~25 g/L)对织物染色效果的影响。根据改性剂用量及染色用盐碱工艺,按正交表L₂₅(5⁶)进行试验,见表

4,测量染色K/S值,得到K/S值直观分析表,见表5。通过表中的极差比较,发现4个因素中极差最大的是染料用量,其次依次是NaCl用量、改性剂XR用量、Na₂CO₃用量,极差越大,所对应的因素影响越大。由此得出:试验范围内,染料用量依然是影响K/S值最重要的因素,NaCl和改性剂XR次之,而Na₂CO₃影响较小。

表4 不同XR用量下染色盐碱对染色效果的影响正交试验表

水平	XR/g·L ⁻¹	染料/%	NaCl/g·L ⁻¹	Na ₂ CO ₃ /g·L ⁻¹
1	0	4	0	5
2	5	6	20	10
3	10	8	40	15
4	30	10	60	20
5	50	12	80	25

表5 不同试验条件下染色K/S值的直观分析表

项目	XR/g·L ⁻¹	染料/%	NaCl/g·L ⁻¹	Na ₂ CO ₃ /g·L ⁻¹	K/S值
试验1	1	1	1	1	9.923
试验2	1	2	2	2	23.969
试验3	1	3	3	3	29.758
试验4	1	4	4	4	33.850
试验5	1	5	5	5	34.939
试验6	2	1	2	3	21.679
试验7	2	2	3	4	28.563
试验8	2	3	4	5	32.558
试验9	2	4	5	1	33.365
试验10	2	5	1	2	24.743
试验11	3	1	3	5	24.862
试验12	3	2	4	1	30.199
试验13	3	3	5	2	33.460
试验14	3	4	1	3	28.057
试验15	3	5	2	4	32.581
试验16	4	1	4	2	26.039
试验17	4	2	5	3	31.229
试验18	4	3	1	4	28.594
试验19	4	4	2	5	32.474
试验20	4	5	3	1	32.385
试验21	5	1	5	4	26.914
试验22	5	2	1	5	28.291
试验23	5	3	2	1	30.784
试验24	5	4	3	2	33.454
试验25	5	5	4	3	35.941
均值1	26.488	21.883	23.922	27.331	
均值2	28.182	28.450	28.297	28.333	
均值3	29.832	31.031	29.804	29.333	
均值4	30.144	32.240	31.717	30.100	
均值5	31.077	32.118	31.981	30.625	
极差	4.589	10.357	8.059	3.294	

根据各影响因素水平和不同改性剂用量及染色盐碱用量下染色的K/S值,得到如图5所示的因素效应

曲线。从图5可以看出,随着各影响因素值的增大,染色K/S值均呈现一定程度的增加,但基本达到一定数值后,增加逐渐趋于平缓,染色K/S值越大表示染色得色越深,由此次试验可以得出改性最佳工艺参数为XR用量为30~40 g/L,染料用量为10%左右;对染料活性黑HSP在10.0%用量下,最大仅需40~60 g/L的NaCl,即可获得优异的染色效果,较传统染色盐量可减少40%~50%左右,Na₂CO₃用量20~25 g/L,基本维持原有状态。

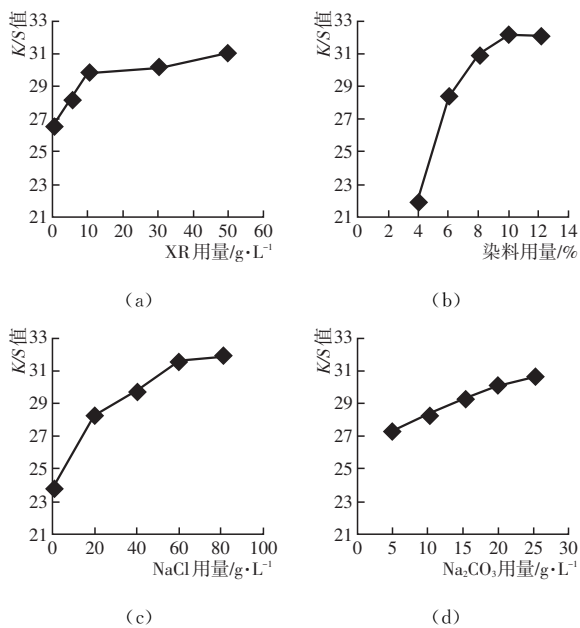


图5 不同试验条件下染色K/S值的效应曲线图

2.4 改性棉皂洗工艺研究

控制改性剂XR用量为30~40 g/L,冷堆时间为6 h,渗透剂用量为1 g/L,染色用活性染料蓝BF质量分数为4.0%,NaCl用量为60 g/L,Na₂CO₃用量为20 g/L,考察不同皂洗工艺(具体皂洗工艺及条件见1.3.3)对染色性能的影响,以未改性织物为标准样,染色织物的K/S值、力份及颜色特征值见表6,牢度性能测试结果见表7。

由表6和表7可知,改性后能够在一定程度上提升渗化牢度1级左右,且提升得色后仍然不会降低摩擦牢度,尤其是湿摩擦牢度;改进后处理方式后仍然可以达到常规后处理的牢度效果,但改性后织物色光仍然偏红,不同后处理方式对色光影响不大;对比常规皂洗工艺及高效皂洗工艺2种方式,选择工艺a,在该染料用量下,能够明显减少皂洗水量45%左右,节约处理时间50%以上。

表6 不同皂洗方式染色K/S值和颜色特征值

项目	未改性	1#	2#	3#	4#
后处理	常规	常规	a	b	c
K/S值	23.649	26.675	27.773	26.327	25.978
力份	100.00	112.50	117.61	110.95	109.69
DL	标准	-1.96	-2.16	-1.80	-1.72
Da	标准	0.74	0.56	0.55	0.67
Db	标准	0.80	0.63	0.89	0.87
色差	标准	2.24	2.32	2.08	2.04

表7 不同皂洗方式牢度性能对比

单位:级

项目	未改性	1#	2#	3#	4#	
水洗色牢度	变色	4.5	4.5	4.5	4.5	
AATCC61	沾色	醋酯	4.5	4.5	4.5	4.5
		棉	4.0	4.0	4.5	4.0
		锦纶	4.5	4.5	4.5	4.0
		涤纶	4.5	4.5	4.5	4.0
		腈纶	4.5	4.5	4.5	4.0
		羊毛	4.5	4.5	4.5	4.0
耐水色牢度	变色	4.5	4.5	4.5	4.5	
AATCC107	沾色	醋酯	4.5	4.5	4.5	4.5
		棉	4.5	4.5	4.5	4.5
		锦纶	4.5	4.5	4.5	4.5
		涤纶	4.5	4.5	4.5	4.5
		腈纶	4.5	4.5	4.5	4.5
		羊毛	4.5	4.5	4.5	4.5
摩擦牢度	摩擦	4-5	4-5	4-5	4-5	
JIS L0849	湿摩擦	2	2	2	2	
渗化牢度	渗化	3	4	4-5	3-4	

3 结论

(1)冷堆时间对改性效果影响较小,为保证运转,控制冷堆时间为6 h,NaOH用量为12 g/L,XR的最佳用量为30~40 g/L时,改性后的上染率能够达到98%,较未改性织物约提升5%。

(2)在试验条件下,适当升高染色温度至80℃可以提高染色得色率;此外,染色pH值控制在5~6时,染色效果较中性条件所得染色得色率更高。对于染深色,仅需40~60 g/L的NaCl,较传统染色盐量可减少40%~50%左右。

(3)改性后能够在一定程度上提升渗化牢度1级左右,并不会降低其他牢度,但改性后织物色光整体偏红,不同皂洗方式对色光影响不大。对比多个后处理方式,在该染料用量下,能够明显减少后处理次数,节约后处理时间,节水量达到45%,同时缩短皂洗时间至少50%。

(4)在试验过程中,虽然匀染性无很大问题,针对

敏感色和非敏感色都进行了中试研究,但改性剂碱性水解问题一直得不到根本解决,改性剂利用率的提升仍然需要进一步深入研究,以降低生产成本。

(5)本试验虽然已进行大货验证,但不同的染料及染料组合,助剂等的节约量会有一定的差异性,通过改性处理能够在一定程度上有效提升染色表现得色深度,节省染料用量。

参考文献:

- [1] FANG L, ZHANG X, MA J. Eco-friendly cationic modification of cotton fabrics for improving utilization of reactive dyes[J]. RSC Advance, 2015, 5:45 654-45 661.
- [2] 夏伟,高月,顾海,等. CHPTAC 改性棉的活性染料无盐深色染色[J]. 印染,2018, 27(5): 27-31.

- [3] 范雪荣,何婷蓉. 提高棉针织物活性染料深色染色的染料利用率探讨[J]. 纺织学报,1993, (4): 31-35.
- [4] 姚蒙正,程倡柏,王家儒. 精细化工产品合成原理[M]. 第二版. 北京:中国石化出版社,2000: 519-520.
- [5] 李花,马威,闫淑敏,等. GTA 阳离子化改性棉织物的活性染料无盐拼染研究[J]. 染料与染色, 2015,(3):27-31.
- [6] 刘周恩. 连续绝热硝化合成 2,4 二硝基氯苯工艺研究[D]. 郑州:郑州大学,2006.
- [7] 肖刚,王景国.染料工业技术[M]. 第一版. 北京:化学工业出版社,2004: 506-509.
- [8] 袁红萍,HAUSER P J. 棉纤维阳离子改性研究现状及趋势[J]. 棉纺织技术, 2014, 42(7): 92-95.
- [9] 袁红萍,朱月琴,张迪,等. 双活性阳离子改性棉织物的活性无盐染色[J]. 印染, 2015, 17(5): 17-21.

Cold Pad-batch Cationization Modification and Reactive Dyeing of Cotton

CHEN Juan, QU Shao-bo, WEN Zhuo

(Dongguan Texwinca Textile & Garment Co., Ltd., Dongguan 523133, China)

Abstract: The cotton knitted fabrics were pretreated by cold batch cationic modification with self-made cationic modifier XR. Reactive dyes were used to dye deep color in dyeing tank with less salt. The effects of cold batch time, the amount of cationic modifier XR and the amount of caustic soda on dyeing performance were studied. The dyeing properties of modified cotton fabrics were evaluated. The high-efficiency soaping process was also studied. The results showed that by using 30~40 g/L cationic modifier XR and stacking for 6 h, dyeing salt was reduced by 40%~50% compared with the conventional reactive dye dyeing. Dark dyeing of modified cotton fabric with reactive dyes had good leveling property. The color fastness to rubbing and soaping would not be reduced. Compared with the conventional dyeing process without modification, the penetration fastness was improved by 1 grade. Cooperating with high efficiency soaping process, post-treatment time could be shortened by more than 50% and water consumption could be saved by about 45%.

Key words: cationic modifier XR; pretreatment; reactive dye; dark dyeing

“高品质汉麻纺织品技术与应用”通过鉴定

4月16日,中国纺织工业联合会在宁波组织专家,对武汉汉麻生物科技有限公司、军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所、雅戈尔集团股份有限公司等共同完成的“高品质汉麻纺织品全生产链关键技术与应用”项目进行了技术成果鉴定。

专家组一致认为该项成果具有完全自主知识产权。该项目针对汉麻纤维加工和应用中存在的污染重、能耗大、效率低以及品质差等世界技术难题,十余年来坚持进行联合技术攻关。从生产加工清洁化、高效化、精细化和节能减排等核心技术突破,开发了系列汉麻高端功能性产品,满足了军队和民用市场需求。项目建成了年产5 000 t汉麻纤维及纱线规模化生产线,形成汉麻纤维制造、纺织、印染、服装加工及纺织品

开发全产业链示范基地,经济效益显著,市场应用前景广阔。

“高品质汉麻纺织品全生产链关键技术与应用”项目成果鉴定具有重要意义,标志着我国汉麻科研和加工应用技术水平又迈向新的里程碑,形成了从原料到成品、从技术到设备、从产品到标准、核心发明到全产业链产业化创新体系。

此外,产业化生产带动了汉麻种植的发展,对富民强边和解决“三农”问题发挥了重要作用,实现社会可持续发展和资源环境保护的双赢;清洁化生产技术突破了传统麻纺高污染的瓶颈,有利于麻纺产业发展和生态保护,促进了纺织行业转型升级。

(来源:中国证券网)