

60%醋酸(pH5) X%

采用此方法往往能获得比 LEVEGAL PTN 更好的效果,但是处理的时间必须延长到 60 分钟。处理后必须充分水洗,改染必须采用新染浴。

仅对毛的匀染处理、或色泽减浅,用下面的方法最适合。

AVOLAN UL 75 1.0~2.0%或

AVOLAN 1W 1.0~2.0%

无水芒硝 5.0~10.0%

60%醋酸(约 pH5) X%

98℃×45 分钟,接着充分热水洗,水洗。

上述的 LEVEGAL PTN、PEW、DTE 01 和 HTN 的添加量(克/升),是按浴比 1:20 的用量,浴比变化,必须调整用量。

八、和毛混纺的改性聚酯纤维(不用促染载体染色的聚酯纤维)的染色性

以和毛混纺为主而开发的改性聚酯纤维,剥皮倾向小,分散染料在沸腾温度下,不用促染载体就能进行染色。

不用促染载体染色的聚酯纤维,因染色速度系数 V 高(平均 V 值=6~8),为了使浅—中色染色获得均匀的浸透,必需使用 LEVEGAL HTN 型匀染剂。此点已在试验

室和现场试样中得到了确认。在浴比 1:20 时,通过 5.0 克/升的 LEVEGAL HTN 和 RESOLIN/毛用染料并用,能获得匀染的染色物。在染深色时可以省去匀染剂。

1. 染色方法

染色开始温度:40—50℃

染浴加入:60%醋酸(pH5—5.5) X%

LEVEGAL HTN 0.5 克/升

深色染色:AVOLAN 2%

RESOLIN/毛用染料* Y%

*:用 ISOLAN S 染料染色时,可用 AVOLAN UL 75,不需用 AVOLAN S。

升温工艺:升温速度 0.5~1℃/分,在染特浅色时,对吸附范围(60~90℃)的升温要非常慎重。

最高温度:98~105℃。

染色时间:根据染色的深度和温度,30~90 分钟。

推荐的 RESOLIN 染料的主要牢度,与需促染载体并用的聚酯纤维相比不相上下(一部分日晒牢度稍差些)。

上述的数值是经验数据,在产业界随着这种纤维的增加,需要补充必要的相对应的数据。

日本《加工技术》,Vol 29, No 9 (1994), 578~584 页

万九龙译 余贤廷校

(2)

TS 193.845

7-12 丙纶织物,过氯化,偶氮型,分散染料,染色

丙纶通过氯化方法用某些碱性的偶氮型

分散染料染色

唐志翔

一、前言

除了纺前染色染成有限的色泽外,丙纶

的染色即使在改性后,数十年来一直成为问题。分散染料对未改性丙纶纤维只能看成极浅色,已报导了在未改性的丙纶纤维上、各种结构和性能的分散染料的应用情况。然而,在多数情况下,发现在未改性丙纶上,饱和值极

低。还已报导了改性丙纶染色的许多研究工作。1975年 Agster 报导了丙纶的氯化作用对于碱性染料和少数分散染料的亲和性。这种改性作用也在日本专利中有所报导。在我们以前的研究中,我们已将氯化工艺加以标准化,并研究了在氯化丙纶上少数不同结构的碱性染料应用的效果。Abmed 和 Mallet 研究了分散染料取代基对其在丙纶上退色性能的影响。Shah 和 Jain 已研究了不同染料在改性丙纶上的退色性能。在现在的研究中,已发现了丙纶在氯化作用后,用少数碱性的偶氮型分散染料染色的可能性;而且研究了染料结构和取代基对上染率和牢度性能的影响。根据这些染料的诱导作用、静电相互作用、空间效应等,对上染率和牢度性能的结果作了解释。

二、材料和方法

1. 织物

100%丙纶织物(3/1斜纹;1.1克/厘米²;1.15毫米厚;经向2/14支,纬向7支;纬纱28根/英寸和经纱40根/英寸),由印度 M/s Neomer 公司供应,通过用1克/升非离子净洗剂(Lissapol-NX)水溶液煮沸充分煮练30分钟,接着洗涤和干燥后应用。

2. 化学品和染料

应用20克/升实验室试剂级 NaOCl 和 HCl 的储备液。所有偶氮型分散染料列出如下,除了染料 No. 2 外,都是在实验室中制备成纯净形式(通过溶剂萃取),并在坩锅中研磨(磨碎)成细粒子,以备应用。

- (1)4-氨基偶氮苯;
- (2)4-(二甲基氨基)偶氮苯;
- (3)4-甲基-4'-(二甲基氨基)偶氮苯;
- (4)4-氨基-4'-甲基偶氮苯;
- (5)4-氨基-4'-硝基偶氮苯;
- (6)8-羟基-5-(4-甲基苯基)-喹

啉;

(7)8-羟基-5-(4-硝基苯基)-喹

啉;

(8)4-氨基-3'-氨基偶氮苯;

(9)4-氨基-2'-羟甲基-5'-硝基偶氮苯;

(10)8-羟基-5-苯基偶氮喹啉;

(11)4,4'-双(4-氨基苯基偶氮)联苯;

(12)4'-氨基-3"-氨基-1,4-双(苯基偶氮)苯。

3. 氯化作用

丙纶织物的氯化作用是在最优化的条件下,按实验室规模进行的。将织物布块浸入淡 NaOCl 溶液(有效氯10克/升)中,保持浴比1:40,45分钟,pH4.5(用HCl调节),于是将处理的织物充分洗涤,并在室温下干燥。

丙纶的氯化作用程度用 Stepnows 方法测定(见《Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics》,1977,42)。

4. 分散染料染色

未改性丙纶和氯化丙纶织物两者的分散染料染色是在酸性介质中,100℃和110℃下,按照通常方法,在实验室型 HT-HP 烧杯式染色机中进行的。同时还在碱性介质中,按照对氯化丙纶施加碱性染料所用的方法,进行了同样织物的染色,以便观察氯化丙纶是否能同碱性的分散染料,像同碱性染料那样产生反应。在酸性和碱性介质中的染色条件如下:

酸性水浴

(HT-HP 烧杯式染色机)

染料 4%(对织物重)

Setamol WS 1克/升(分散剂)

醋酸 1~0.5%

(以调 pH 到 4~4.5)

浴比 1:40

温度 100℃和110℃

碱性水浴:

(开口浴烧杯式染色机)

染料	4% (对织物重)
Setamol WS	1 克/升 (分散剂)
Na ₂ CO ₃	45 分钟后才加入 (以调节 pH 到 10~11)
浴比	1 : 40
温度	沸点 (100℃)

染色后,将染色织物试样洗涤,皂洗 (Lux 皂粉) 15 分钟, 65~70℃, 淋洗, 洗涤后干燥。

5. 色深测定

色深,即上染率,是在染色试样上,通过采用 Beckman DK-2A 反射率分光光度仪,在最大吸收率处测量反射率,再用 Kubelka Munk 公式计算 K/S 值来测定的。

6. 牢度试验

应用 SDL 微型 (microscal) 日光牢度测试仪,用了 MBTF 标准退色灯泡来进行耐光牢度试验。在 Atlas 洗涤牢度仪中,按照 ISO - IV 介绍的方法进行洗涤牢度试验。应用 Shirley 电子摩擦牢度仪,按照 IS 766-1956 方法进行干摩擦牢度试验。

三、结果和讨论

1. 未改性和氯化丙纶织物在酸性介质中的分散染料染色

未改性和氯化丙纶织物在酸性和碱性介质中分散染料染色的 K/S 值提供在表 1 中。可以观察到,未改性和氯化丙纶用染料 5~9 和 11,在酸性介质中,100℃,分散染料染色的 K/S 值,几乎没有显著的差别。因此,我们可以假定丙纶的氯化作用,对于上述染料的上染率几乎没有什么相关性。而在染料 1~4、10 和 12 的情况下,在氯化丙纶上,K/S 值增加显著。观察染料结构,可以注意到染料 5 和 7~9 都具有一个吸电子基 (-NO₂、-Cl 和 -OCH₃ 基,具有正性诱导作用),而染料 1~4 具有一个供电子基 (-CH₃、-NH₂ 和 -N< $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 基,具有负性诱导作用)。染料 6

可能在扩散到等规立构的丙纶纤维中时产生有空间位阻现象。同时,由于 -CH₃ 基和羟基喹啉结构两者较高的碱度,可能导致较高的溶解度,限制了染料为丙纶所吸收。但染料 10,和染料 6 只不同于一个 -CH₃ 基,当丙纶织物氯化作用后染色,表现 K/S 值有了增加。这点可推断为:在这里,诱导作用和碱度比空间作用的原因较为显著得很多。

有趣的是,染料具有 2 个相反诱导作用的基团,当丙纶在氯化作用后染色时,表现 K/S 值可有较多有增加。

同时,染色温度增加,从 100℃到 110℃,表现在氯化丙纶上的上染率有一些改善,但染料 7 除外。在 110℃以上,丙纶的分散染料染色并未研究,因为丙纶的软化温度是 125~130℃。

2. 未改性和氯化丙纶织物在碱性介质中的分散染料染色,以及在酸性介质中的相比较

在以前的研究中报导:当在碱性介质中染色时,碱性染料同氯化丙纶,像活性染料那样,形成共价键。因此,将具有不同取代基的碱性的分散染料也在碱性介质中,施加于未改性和氯化丙纶织物上,其结果以 K/S 值来表示,提供于表 1 中。在碱性染色中,染料 5~9 和 12 对氯化丙纶比对未改性丙纶得出较低的 K/S 值。而染料 1~4、7 和 10 对于氯化丙纶,表现 K/S 值可有显著的增加。在此 6 只染料中,染料 1 和染料 10 两者具有未取代的苯环(较小的分子量、小尺寸、和较少或并无取代作用),染料 1 具有碱性,由于其 -NH₂ 基;而染料 10 具有碱性,由于其喹啉结构,另外它还具有一个 -OH 基。染料 7 和染料 10 之间,前者具有一个外加的 -NO₂ 基(吸电子基),它降低了染料 7 中的喹啉的碱性。

在染料 2~4 中,或在氮原子上或在苯环上,具有甲基取代作用,这种甲基取代作用,通过甲基的供电子诱导作用(正性的),增加了氮上孤对电子的碱性。所以,由于氮的孤对

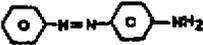
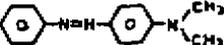
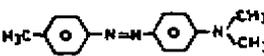
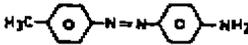
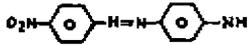
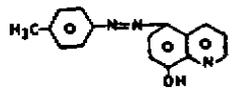
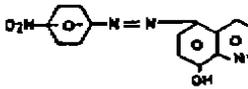
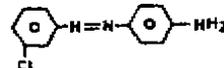
电子的碱性增加,预期这些染料对氯化丙纶具有较大的吸引作用。

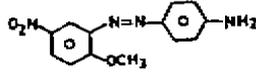
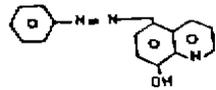
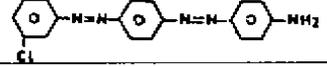
对于双偶氮染料 11 和 12 方面,染料 11 是线型无取代基的,而染料 12 是被氯取代的,同时和染料 11 相比,少了一个苯环和一个 $-NH_2$ 基,即染料 12 具有较小的分子量。染料 12 对于氯化作用后的丙纶,表现在染色色深上并无改进,而分子量较大,但线型的双偶氮染料 11 提供有稍许,但并不显著的色深方面的改进。只氯化的丙纶,以及在碱性介质中染色的氯化丙纶(用碱性的分散染料,C.I. 溶剂黄-2 染色)的红外光谱,不像对氯化丙纶施加碱性染料的情况,并不表现有任何形成键的迹象。然而,表 1 表明了大多数分散染

料,尤其是那些具有供电子基(负性诱导作用),以及并无像空间位阻、由于较高碱度的较高的水溶性等别的影响,当丙纶氯化作用后染色时,在酸性和碱性浴两者之中,都具有较高的上染率。然而,染料 7 和 12 对于在酸性和碱性介质中染色,表现具有相反的结果。这点可能是由于某些与 pH 有关的未知作用,以及/或者在碱性介质中的结构特性所致。

氯化丙纶和一只碱性的分散染料(C.I. 溶剂黄-2),通过静电吸引作用以及负性诱导作用,对氯化丙纶产生较高的亲和力,其间相互作用的可能机理表示在图 1 中。

表 1 在不同浴中分散染料染色的未改性和氯化丙纶织物的 K/S 值

染料编号	染料结构	K/S 值				
		未改性(对照丙纶织物)		氯化丙纶织物		
		酸浴 (100℃)	碱浴 (100℃)	碱浴 (100℃)	酸浴 (100℃)	酸浴 (110℃)
1		7.82	6.18	11.52	11.04	11.84
2		12.21	11.52	15.58	15.1	17.53
3		3.12	3.33	5.92	4.24	5.88
4		11.88	11.52	14.64	14.30	15.68
5		2.14	2.92	2.30	2.01	3.81
6		3.19	4.20	3.23	2.92	4.92
7		3.94	3.29	5.29	4.02	4.05
8		2.89	3.23	2.91	2.71	4.05

染料编号	染料结构	K/S 值				
		未改性(对照丙纶织物)		氯化丙纶织物		
		酸浴 (100℃)	碱浴 (100℃)	碱浴 (100℃)	酸浴 (100℃)	酸浴 (110℃)
9		2.84	3.00	2.91	2.82	3.60
10		7.89	4.79	7.36	9.10	11.52
11		2.96	1.49	3.12	3.05	3.81
12		3.17	3.81	2.77	4.51	6.72

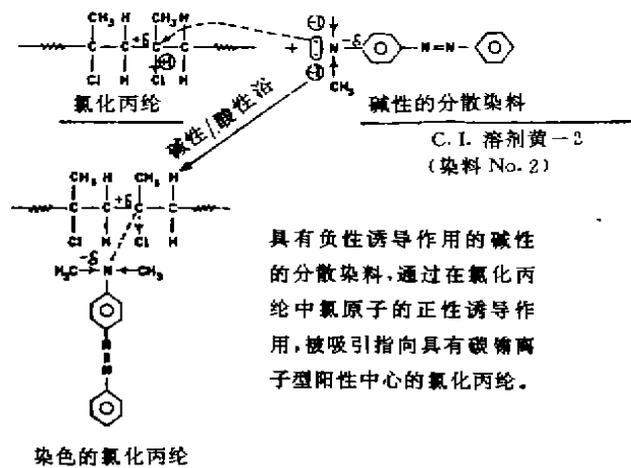


图 1 氯化丙纶和分散染料间相互作用的机理

3. 牢度性能

表 2 表示染料 1、3、6 和 10 具有全面良好的牢度性能。然而, 染料 6, 其上染率是不能接受的。染料 1、3、4 和 6 表现有良好的耐光牢度(6~7)。染料 7 和 10 在氯化丙纶上得出增加的色深, 但具有中等的耐光牢度(4-5)。染料 4 对干洗和干摩擦牢度较差, 而染料 7 具有较差的摩擦牢度。这些研究结果同染料的结构组成的关系, 需要作进一步深入的研究。然而, Abmed 和 Mallet 发现, 某些偶氮型染料和颜料在丙纶上的退色作用, 通常是通过在丙纶中的光还原作用而不是光氧化作用, 通过一种引起提取丙纶分子的叔氢的

机理而产生的。按照此研究结果, 相结退色速率随着取代基的 Hammet 常数的增加而增加(在偶氮键合处电子密度降低的测量)。

这些染料在氯化丙纶上的耐光牢度的结果表明: 吸电子基像 $-NO_2$ 、 $-Cl$ 和 $-OCH_3$, 具有正性诱导作用和较高的 Hammet 常数值, 促使较迅速的日光退色作用。已发现双偶氮型染料(染料 11 和 12)的耐光牢度在这种情况下较差。所有染料的洗涤牢度是中等到良好, 且是可接受的。这些染料在氯化丙纶上的干洗牢度也是中等到良好。所有染料在氯化丙纶上的摩擦牢度, 除了染料 4 和 7, 也是良好的。

表2 在氯化丙纶上分散染料的牢度

染料 编号	耐洗牢度	洗涤牢度		干洗牢度		干摩擦牢度	
		退色	丙纶上 沾色	退色	丙纶上 沾色	丙纶上 沾色	棕上 沾色
1	6	3-4	3-4	2-3	4	3	3
2	3	3	3	2-3	3	4	4
3	6	3-4	3-4	3-4	3-4	4	3-4
4	7	3	2	2-3	2-3	2-3	2-3
5	4.5	3	4	5	4-5	4	4
6	6	3	4	3	4	4	4
7	4.5	3	4	5	4	2-3	2-3
8	3	3	3	4	4	5	4
9	2-3	4	5	5	5	5	4
10	4-5	3-4	3-4	4	4	3	3
11	2	3-4	3	5	5	5	5
12	2-3	3-4	4	5	4	5	5

四、结 论

1. 有些碱性的偶氮型分散染料在氯化丙纶上表现有增加的色深和良好的牢度,但并无共价键的形成,不像如以前研究所报导的,碱性染料通过共价键的形成而固着在氯化丙纶上。

2. 所研究的分散染料对氯化丙纶,比未改性丙纶,表现有较大的亲和力,染料亲和力增加的程度,根据着染料中取代基的性质,以及还有应用的介质(酸性或碱性)。吸电子基如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{Cl}$ (正性诱导作用)并不有利于较高的上染率,而且同时表现有较低的耐光牢度;而碱性的分散染料具有供

电子基作为取代基(具有负性诱导作用),在酸性介质中施加,提供良好的结果,表现为增加的上染率和改进的牢度性能,但有少数例外,由于其他的结构相互作用、空间位阻原因等。在酸性介质中在稍微较高的温度(110°C)下,施加这些染料于氯化丙纶上,得到了进一步改进的结果。

3. 染料1(4-氨基偶氮苯)、染料3[4-甲基-4'-(二甲基氨基)偶氮苯]、和染料10(8-羟基-5-苯基偶氮唑啉)在氯化丙纶上表现有可接受的色深、具有全面良好的牢度。

印度《Indian Journal of Fibre & Textile Research》,1995年,12月,206~210页

唐志翔译 施予长校

TS13.632

12-15

纤维素织物, 活性染料, 染色, 超声波, 应用
在纤维素织物活性染料染色中

超声波能量的应用

王香玲

一、前 言

超声是一种频率在人们听觉的限值以上的声音。人们听觉的正常范围在16赫和16