

海岛型锦纶超细纤维 PU合成革的染色

郭生伟^{1,2}, 袁继新¹, 兰云军¹, 宋心远³

1. 温州大学化学与材料科学学院, 浙江省皮革工程重点实验室, 浙江 温州 325027;
2. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081; 3. 东华大学化学与化工学院, 上海 200051

摘要: 海岛型锦纶超细纤维 PU合成革采用酸性染料染色。试验结果表明, 最佳染色工艺为染料用量 2% ~ 4% (浅色) 和 4% ~ 6% (深色), 匀染剂用量 0.5 g/L, 浴比 1:15 ~ 1:20; 在 pH 值 4 ~ 5 和 98 °C 条件下染色 60 min, 可获得较好的各项染色性能。

关键词: 染色; 酸性染料; 染色牢度; 超细纤维; 海岛型; 聚酰胺纤维

中图分类号: TS193.636 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4017(2006)16-0017-04

Dyeing of sea-island superfine nylon fiber PU synthetic leather

GUO Sheng-wei^{1,2}, YUAN Ji-xin¹, LAN Yun-jun¹, SONG Xin-yuan³

1. Wenzhou University, Leather Engineering Key Lab of Zhejiang Province, Wenzhou 325027, China;
2. Chemistry & Chemical Engineering College, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 712081, China;
3. Chemistry & Chemical Engineering College, Donghua University, Shanghai 200251, China

Abstract: Several important factors affecting the acid dyeing of sea-island composite fiber PU synthetic leather was studied. The best dyeing process is dyestuff 2% ~ 4% (light shade) or 4% ~ 6% (dark shade), leveling agent 0.5g/L, liquor ratio 1:15 ~ 1:20, pH value 4 ~ 5, temperature 98 °C, time 60 min.

Key words: dyeing; acid dyes; color fastness; superfine fiber; sea-island; polyamide fiber

海岛型超细纤维合成革以海岛型超细纤维基布, 通过浸渍聚氨酯树脂加之一系列染整工艺加工而成。聚氨酯海绵体既能将超细纤维束套起来, 又能浸入其内, 最终形成由束状超细纤维与具有开式微孔结构的聚氨酯海绵体网络成一体片状材料。合成革在结构与性能上酷似真皮, 柔软、丰满、透气透湿, 在某些性能上甚至优于天然皮革, 因而在制鞋、箱包、家具、服装以及运动器材等行业得到广泛的应用^[1]。

但是海岛型超细纤维合成革的染色大大异于常规纤维, 其主要表现在: 纤维细度过小, 比表面积大, 微结构中无定形区含量高, 染料吸附速度快; 而纤维截面不规则, 表面不光洁, 又进一步加大了比表面; 双组分超细纤维的两种纤维对染料的吸附能力差异很大, 染料的初染率、上染率、移染率, 甚至与纤维的结合形式都不同, 因而对染料、工艺要求很高。其中, 染色不匀、不深、不透以及牢度较低是这类纤维染色最为常见也最难解决的问题。为此, 我们对超细纤维染色中染化料及其助剂的选择、各项工艺参数的控制等影响因素进行探讨研究。

收稿日期: 2005-10-24

基金项目: 浙江省科技计划项目资助 (2005C31023)

作者简介: 郭生伟 (1978-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 功能染料与纺织化学。

1 试验部分

1.1 试验药品及材料

织物 海岛型锦纶超细纤维 PU合成革 (黄河超纤公司制造, PA50%, PU50%, 厚度 1.4 mm,)

染料 酸性黄 2G (120%), 酸性红 2B (100%), 酸性匀染黄 GR (200%), 酸性蓝 2RW (200%), 中性黑 BR (140%) (工业品)。

助剂 匀染剂 O (非离子型), 匀染剂 PR-C (阴离子型, 朗盛公司), PF 固色剂 (阳离子型, BASF 公司), 增深增艳剂 APA 系列 (1208、1823 和 1220, 两性, 自制), 碳酸钠、醋酸 (均为分析纯, 其余试剂均为工业品)。

1.2 试验仪器

DY-12 常温振荡染样机 (江苏省靖江市东园试验设备厂), BS 300 S 精密电子天平 (北京赛多利斯天平有限公司), 550A pH 计 (昆明肯特科技有限公司), HT8037 染色耐水洗牢度机 (台湾弘达仪器股份有限公司), Y(B) 571- 型预置式色摩擦牢度仪 (温州大荣纺织仪器有限公司), HT-8045A 恒温恒湿机 (台湾弘达仪器股份有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 染整工艺路线

退浆精练 碱减量 染色 水洗 干燥

1.3.2 退浆精练工艺

Na ₂ CO ₃ / (g/L)	2.0
精练剂 / (g/L)	1.0
浴比	1 : 30
温度 /	98
处理时间 /min	60
自然干燥。	

1.3.3 碱减量工艺

碱减量是海岛型超细纤维复合织物染整工艺中的难点,既要完全溶解“海”部分,又要保留好“岛”部分,并保持织物良好的强力。工厂常用的碱减量方法中,促进剂对强力影响较大^[2],需特别注意。本试验中的试样为已开纤产品,故工艺略去。

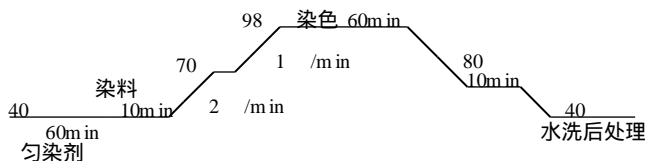
1.3.4 染色工艺

影响超细纤维染色性能的因素包括纤维结构、染料、助剂和工艺条件等诸多方面^[3]。研究中,首先进行单因素多水平试验(平行试验),依次对温度、pH值、染色时间等三个重点影响因素进行试验。然后,恒定三者的最佳工艺水平,考察其它影响因素(浴比、染料用量、助剂用量、固色剂类型等),从而确定最佳染色方案。在实际染色中,通常考察红、蓝、黄、黑等四种颜色的染料。初步试验结果显示,加入匀染剂可以明显改善染料的渗透性和染色的均匀性;固色剂对单一的酸性染料染色影响不大。

染色处方及条件

酸性染料 / (% , owf)	2
匀染剂 / (g/L)	0.5
浴比	1 : 50
染色时间 /min	60
pH值	5.0

染色工艺曲线如下:



2 染色性能指标的测定

2.1 上染率的测定

纤维上染百分率可通过测定染色前染液的吸光度 A₀ 和染色后染液的吸光度 A_i, 按下式计算:

$$\text{上染率} / \% = (1 - \frac{A_i}{A_0}) \times 100$$

2.2 干湿摩擦牢度的测定

按照 GB/T 3920—1997《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行测试,并用 GB/T 251—1995 染色牢度

沾色样卡评级。

2.3 皂洗牢度的测定

按照 GB/T 3921.1—1997《纺织品 色牢度试验 耐洗允牢度:试验 1》测定,并用 GB/T 251(250)—1995 染色牢度沾变色样卡评级。

3 结果与讨论

3.1 温度对染色性能的影响

表 1 温度对 PU 合成革染色性能的影响

温度 /	上染率 / %	透染性	干摩牢度 / 级	湿摩牢度 / 级	皂洗牢度 / 级	
					沾色	变色
60	86.7	白芯	4~5	3~4	3	2
70	85.4	白芯	4~5	3~4	3	2
80	88.6	白芯	4~5	3~4	3	2
90	88.9	少量	4~5	3~4	3	2
98	89.9	均匀	4~5	3~4	3	2

由表 1 知,在干摩、湿摩和皂洗牢度上,温度的影响并不明显。但是升高温度却有利于将超细纤维染匀、染深、染透。染色温度为 60 时,综合染色效果最差,98 时最好。因为超细纤维玻璃化温度在 50 左右^[4],只有染色温度高于玻璃化温度,纤维处于高弹态时,大分子的排列形态才能改变重组,染料才能进入非结晶区与纤维进行结合;然后降低温度,使其回复到玻璃态,大分子间的排列就在新确定的位置上互相结合固定,建立起一个新的平衡。

3.2 pH 值对 PU 合成革染色性能的影响

表 2 pH 值对染色性能的影响

pH 值	上染率 / %	透染性	干摩牢度 / 级	湿摩牢度 / 级	皂洗牢度 / 级	
					沾色	变色
3	80.3	白芯	4~5	3~4	3	2~3
4	87.4	少量	4~5	3~4	3	2
5	92.0	均匀	4~5	3~4	3~4	2~3
6	90.5	均匀	4~5	3	2~3	2~3
7	89.7	均匀	4~5	3~4	3	2

由表 2 知,各项染色牢度在 pH 值 5.0 时均为最佳。pH 值的变化对上染率、匀染性和透染性有很大的影响。pH 值越低,纤维上的氨基离子化程度越大,氨基正离子越多,纤维与染料间的亲和力越高,染料的上染速度会越快,也更容易上染到基布表面,以致影响后续染料的进入。因而,随着染浴 pH 值的降低,基布表观色深有一定程度的增加,但匀染性和透染性变差。当基布较厚时,较差的匀染性和透染性会使基布形成白芯或厚度方向上的色差。同时,pH 值过低,锦纶超细纤维的水解程度加剧,基布的强力下降。染色结果显示,pH 值为 3.0 时,基布截面有明显白芯,但若 pH

值过高,纤维虽然可以透染,但表面得色不深。综合考察染色效果,pH值应在 4.0~5.0 为宜。

3.3 时间对染色性能的影响

表 3 时间对 PU合成革染色性能的影响

时间 / min	上染率 / %	透染性	干摩牢度 / 级	湿摩牢度 / 级	皂洗牢度 / 级	
					沾色	变色
30	88.4	白芯	4~5	3~4	3	2
45	92.0	少量	4~5	3~4	3	2
60	95.1	均匀	4~5	3~4	3	2
90	96.6	均匀	4~5	3~4	3	2
120	97.0	均匀	4~5	3~4	3	2

由表 3 知,染色时间对染色的干湿摩擦牢度和皂洗牢度几乎没有影响。但时间太短,染料上染率低,不能完全进入基布内部,影响透染性;时间太长,上染率和透染性变化不大,染色成本增加。综合考察各项染色指标,染色时间以 60 min 左右为宜。

3.4 浴比对染色性能的影响

表 4 浴比对 PU合成革染色性能的影响

浴比	上染率 / %	透染性	干摩牢度 / 级	湿摩牢度 / 级	皂洗牢度 / 级	
					沾色	变色
1:10	97.4	均匀	2~3	2	2~3	3~4
1:20	96.9	均匀	3	2	2~3	3
1:30	95.1	少量	3~4	2~3	3~4	3
1:40	94.1	少量	3~4	2~3	3~4	2~3
1:50	94.0	白芯	3~4	2~3	3~4	2~3

由表 4 知,染料用量相同时,染色浴比对超细纤维的染色牢度有较大的影响。其中,沾色牢度随着浴比的增大而上升,变色牢度随着浴比的增大而下降。这是由于浴比越小,染料浓度越高,纤维表面染料吸附量越大,因而降低了沾色牢度。同时,由于超细纤维基布具有一定的厚度和硬挺度(不同于普通的机织布和针织布),浴比太小则染液不易将其均匀浸没,影响匀染性,可能产生色花。而皂洗时,大浴比的染色样品去除的大多为饱和吸附量以上的染料,因而对变色牢度几乎没有影响。染色结果显示,浴比为 1:30 时,各项染色牢度最理想。但考虑到浴比增大会导致基布表面得色率下降,颜色变浅,同时在厚度方向上出现色差,故对各项指标进行综合考察,染色浴比以取 1:15~1:20 为宜。

3.5 匀染剂用量对染色性能的影响

表 5 匀染剂用量对 PU合成革染色性能的影响

用量 / (g/L)	上染率 / %	透染性	干摩牢度 / 级	湿摩牢度 / 级	皂洗牢度 / 级	
					沾色	变色
0.5	96.1	均匀	4~5	3~4	3	2~3
1.0	93.0	均匀	4~5	3~4	3~4	2~3
2.0	88.4	均匀	4~5	3~4	3~4	2~3

由表 5 知,匀染剂用量对染色牢度影响不大,但它对超纤维基布的外观色泽和染料的透染性却影响显著。本试验采用的匀染剂为非离子型表面活性剂,它具有很多独特的优点,对硬水稳定性良好、耐酸碱和各种金属离子,同时与其它表面活性剂有良好的协同效应。加入匀染剂,染料透染性变好,厚度方向的色深趋于一致。另一方面,基布表面得色率却降低,颜色浅淡,这是由于染座被较多的匀染剂分子占据而不能解吸所致。综合考察染色效果,匀染剂用量以 0.5 g/L 为宜。

3.6 染料用量对染色性能的影响

表 6 染料用量对 PU合成革染色性能的影响

用量 / (% owf)	上染率 / %	透染性	干摩牢度 / 级	湿摩牢度 / 级	皂洗牢度 / 级	
					沾色	变色
3	89.9	均匀	2~3	2	1~2	3~4
4	92.4	均匀	2~3	2	2	4
5	95.4	均匀	2	1~2	1~2	4
6	96.5	均匀	2	1	1~2	4
8	96.0	均匀	2	1	1~2	3~4
10	97.2	均匀	1~2	1	1~2	3~4

由表 6 知,干湿摩擦牢度随着染料用量的增大而呈规律性下降,这与浴比对沾色牢度的影响一致。而皂洗牢度在染料用量达到 6% (owf) 以后亦呈低值,这是因为此时的染料用量已严重饱和,染料只是附着于纤维表面而已。同时,在染料用量达到 6% (owf) 以后,超细纤维基布的表现色深基本不再增加,继续加大用量则增加生产成本,废水排放量也相应增加。综合以上因素,最终确定,染深色时,染料用量以 4%~6% (owf) 为宜;染浅色时用量则为 2%~4% (owf)。

3.7 时间、温度和浴比对上染率的综合影响

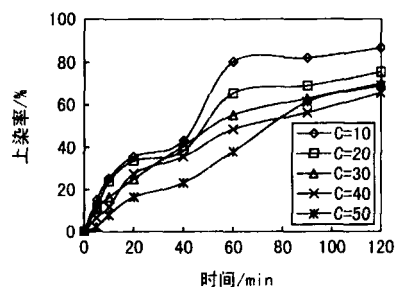


图 1

由图 1 知,染色初期纤维着色很快,上染率高。这是由于此时染液中的染料浓度最高,纤维上的染料浓度最低,纤维对染料的吸附速率远远大于其解吸速率,且浴比越低(如图中浴比为 1:10 的情况),染料浓度越大,吸附速率越快,这种现象越明显。染色 20 min 以后,温度已升高到 80 左右,此时染液浓度已经降低,而纤维中的染料浓度越来越高,吸附和解吸速率开始接近,上染率趋于平稳。继续升温 40 min 左右,开

始沸染,温度成为染色主导因素,染液中染料分子能量增大,扩散上染能力增强,同时,已经上染在纤维上的染料分子进一步渗透至纤维内部或进行移染;沸染30 min后,染液和纤维上的染料浓度均不再发生变化,染色达到动态平衡,上染率基本恒定。

对于大浴比染色(如图1中浴比为1:50的情况),由于染液中染料浓度相对较低,上染率会继续随着时间的延长而上升,沸染60 min后基本不再变化,且最终平衡上染率较小浴比的染色低。

3.8 固色剂的影响

试验中同时考察了PF阳离子固色剂和增深增艳剂APA系列对染色效果的影响。由于酸性染料一般为阴离子型染料,因而使用PF时宜在染色后期加入,以避免出现染色不匀的现象。使用PF固色剂不易控制,偶尔会出现轻微色花,尤其是使用阴离子型匀染剂PR-C时,这种现象更为明显。而使用APA系列增深增艳剂固色时,匀染性很好,表面色深也比较理想。

4 结论

(1)对单一类型的酸性染料而言,海岛型氨锦复合超细纤维合成革最佳染色处方如下:

染料 /% (owf) 2 ~ 4 (浅色)

4 ~ 6 (深色)
匀染剂 /g · L⁻¹ 0.5 (非离子型)
固色剂 /g · L⁻¹ 2.0 (两性)
浴比 1:15 ~ 1:20
染色温度 / 98
染色时间 /min 60
pH值 4.0 ~ 5.0

(2)超细纤维染色中,因基布厚度较大且纤维编织紧密,为保证色牢度一定要加强水洗,以充分除去基布表面和内部的浮色(游离染料分子)。

(3)海岛型超细纤维开纤以后有两种组分(PA和PU),故单一类型的染料很难将色牢度、匀染性、透染性和表观色深均做到理想状态,试验中一定要考虑用不同类型的染料进行拼混染色,以期取得最佳效果。



参考文献:

- [1] 马占峰,廖正品. 蓬勃发展的中国合成革工业[J]. 科技情报开发与经济, 2003, 13(3): 123 - 125.
- [2] 马新成,潘艳艳. 海岛型超细纤维产品的染整工艺初探[J]. 丝绸, 2002, (9): 52.
- [3] 宋心远. 海岛型超细纤维的开发及其纺织品染整[J]. 印染, 2005, 31(7): 43 - 46.
- [4] 陆先权. 锦纶染色工艺[J]. 印染, 2001, 27(8): 20 - 22.

(上接第16页)

弧度大的刀有利于减少渗银。同时,又可增加涂覆在面料上的涂布量。

2.5.4 阻燃剂的选择

阻燃剂的选择,要兼顾阻燃效果及剥离强度。DJ-508具有很好的阻燃效果,但它偏油性,用量过多会影响织物表面的剥离强度。所以最好选用粉状阻燃剂与DJ-508混用,既提高阻燃效果,又不影响织物的内在性能。

2.5.5 溶剂选择

因采用了粉状阻燃剂,所以最好采用溶解度较好的丁酮(MEK)来溶解和浸泡阻燃剂,并可结合价格较便宜的甲苯(TOL)。焙烘时温度要达到160℃,使溶剂充分挥发,织物上无残留。

2.5.6 涂布表面的质量控制

为了防止织物在涂覆过程中产生银粉掉粒,可在面涂PU料中适当加入聚丙烯酸酯等富有粘弹性的物质。它们能增大刀口方向银粉浆的回弹性,使之反粘附在刀口上,从而避免银粉浆颗粒掉落在布面上。

3 结论

(1)涤纶牛津布防紫外、阻燃、银粉复合整理工艺,不仅是几种整理工艺的简单组合,还要综合考虑各种因素的影响,兼顾各种性能,在色牢度、耐晒牢度、水洗牢度、阻燃效果、防紫外线效果、沾水度、抗渗水性上均得到最优的效果。

(2)选择阻燃剂DJ-508和磷氮类的阻燃剂共同作用,能兼顾阻燃效果和剥离强度。

(3)UV-531防紫外线整理剂的用量为25%,既经济又能达到预期效果。

(4)为改善银粉涂层的效果,需从溶剂的选择、银粉颗粒大小、刀口厚度和调节剂等方面综合考虑。

参考文献:

- [1] 陶乃杰. 染整工程(第四册). 中国纺织出版社, 2003.