

稀土在苧麻及其混纺织物活性染料染色 加工中的应用研究

严宁才 杨文驰
(涪陵纺织印染厂)

郑光洪 冯西宁
(成都纺织工业专科学校)

【摘要】 本文论述了稀土在苧麻及其混纺织物活性染料染色中的应用机理。在大量试验的基础上得出了适用于大生产的基本工艺,对稀土应用的有关影响因素也进行了粗浅的讨论。经生产应用表明:稀土对提高染色效果有明显作用。

一、试验材料与方法

(一) 织物: 纯苧麻平布 28tex×28tex;
麻/棉(55/45)53tex×53tex 515cm 平布。

(二) 药品: 卤化稀土, 活性嫩黄 X-6G、
艳红 X-3B、黑 K-BR、嫩黄 K-4G、黄 K-
6G、蓝 K-GR、紫-2R、蓝 X-BR、红 KD-
8B、电解质、碱、有机酸等。

(三) 仪器: 721 分光光度仪、SSD-II A
电导仪、72 型 pH 仪 PC-P II D 自动测色色差
仪、IR-408 红外光谱仪、SW-12 耐洗色牢度
试验机、Y571-13 摩擦牢度仪、日本 X650 波
谱分析仪、日本 X650 扫描电镜仪、YG541A
弹性折皱仪、Y631 断裂强力试验机。

(四) 测试指标:

1. 上染率: 分别测定染色前后染浴的光
密度, 按上染率 = $(C_0 - C) / C_0 \times 100\% = [1 - E/E_0] \times 100\%$ 计算。

2. pH: 用 72 型 pH 仪分别测定各类溶
液 pH 值。

3. 电导率: 用 SSD-II A 电导仪测定溶
液在不同条件下的电导率。

4. 皂洗牢度: 用 SW-12 耐洗色牢度仪按
GB3921-83 测定。

5. 摩擦牢度: 用 Y571-13 摩擦牢度仪按
GB3819-83 测定。

6. 织物上稀土元素测定: 用日本 X-650

波谱仪测定加入稀土前后织物上的稀土元
素。

7. 染色织物表面形态: 用日本 X-650 扫
描电镜观察织物表面形态。

8. 织物弹性: 用 YG541-A 弹性折皱仪
按 GB-3819-83 测定。

9. 染色织物强力: 用 Y631 断裂强力试
验机按 GB-3819-83 测定。

二、试验结果与讨论

(一) 稀土基本性能及对苧麻纤维的作
用

1. 碱对稀土溶液的相互作用: 稀土元素
在金属活动顺序中仅次于碱土金属。由于其特
殊的外层电子结构而使其具有许多特性, 如可
置换出酸中的氢, 甚至可分解水而放出氢, 能
与氧、氮、硫、磷等非金属反应。由于稀土的
离子半径较大, 所以对阴离子配位体有一定的
吸引力。但因其 4f 电子层易被外层 5d6s 电子
层所屏蔽, 不易参与化学键合, 所以稀土离子
和配位体主要通过静电引力形成较弱的离子
键。同时由于不饱和 4f 电子层的存在, 稀土
极易与含有 N、O、S 的基团形成配价结合,
故当其与纤维或染料中的某些原子或原子团
形成配位键合时, 其电子层极易产生极化形变,
从而改变电子跃迁的激化能, 由此导致染料、
纤维或其它反应单体受激活化, 并使染料对光

产生新的选择吸收或使染料产生荧光辐射，使染色成品获得染色质量的某些改善和提高。

本研究所用稀土为40%的水溶液，溶液pH为4~5，呈微黄色，在酸中稳定，随pH上升其稳定性下降。当pH接近中性以后，稀土溶液逐渐混浊，随pH进一步上升，溶液中产生白色沉淀，以氢氧化物形式存在，不同pH下电导率的测定证实了这一点。

由图1可见，在空白溶液中，随稀土用量增加，溶液电导率上升，而在碱性条件下，当稀土浓度增至0.1g/L以后，电导率下降，图中出现拐点。说明在碱性溶液中，逐步有稀土的氢氧化物生成，经对市售稀土溶液进行测定，其溶液显酸性，说明要正确使用稀土，既要适当确定稀土用量，又要提供较为适宜的pH范围，否则会导致稀土氢氧化物的形成而使之失去作用。

鉴于活性染料在染色过程中需采用碱剂进行固色处理，避免碱对稀土溶液的上述影响，选用价廉易得的有机酸作络合剂，将稀土进行简单复合，获得了一种可在碱中稳定的稀土络合物溶液，从而既可保证稀土的助染性能，同时又拓宽了稀土溶液的应用范围，使其在活性染料麻/棉染色中的应用奠定了基础。这种稳定的稀土络合物，以下简称稀土复合物。

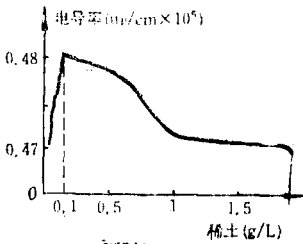


图1: 稀土在15g/L碱液中电导率

2. 稀土溶液与苧麻纤维的相互作用：当苧麻织物与稀土溶液相互作用后，发现苧麻纤维表面形态有明显变化。由图2、3



图2 经稀土处理的苧麻织物的扫描电镜图谱(未染色) 扫描电镜提供的照



图3 未经稀土处理的苧麻织物的扫描电镜图谱(未染色)

片可见，经稀土处理的织物，其纤维排列变得较为松弛，据推测是由于稀土离子进入纤维半缝孔隙后，改变了纤维原有的排列，使纤维素纤维的平均螺旋角增大，取向和结晶降低。同时，稀土离子与纤维上含孤对电子基团结合，相当于增加了可供阴离子染料上染纤维的染座，降低了活性染料上染苧麻纤维所需的活化能，再加之，稀土离子对纤维分子的活化，为改善活性染料对苧麻纤维的上染提供了有利条件。

为确证上述变化确系稀土元素所为，用X-650扫描波谱仪对两类织物进行稀土元素检测，获得如图4、5结果。

由图可见，经稀土处理的织物检出了镧、铈、镨、钕四种轻稀土元素，证明本研究所用稀土溶液系上述四种稀土的混合物，其比例为：1.3:3.9:1.2:3.6

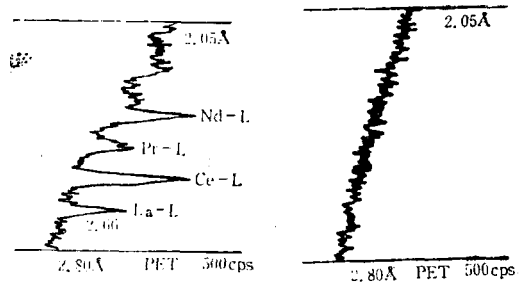


图4 经稀土处理织物 图5 未经稀土处理织物

3. 稀土与染料在纤维上的分布：为进一步了解稀土对活性染料染色的影响，分别观察了加稀土和未加稀土染色的织物表面，获得如图6、7所示结果。

由图可见，未加稀土的染色织物，其染料在织物表面呈不均匀的稀疏分布，而加稀土的染色织物，明显可见染料在纤维表面呈较大密度的均匀富集，从而增加了染色织物表面的光



图6 不加稀土的苧麻染色织物电镜图谱

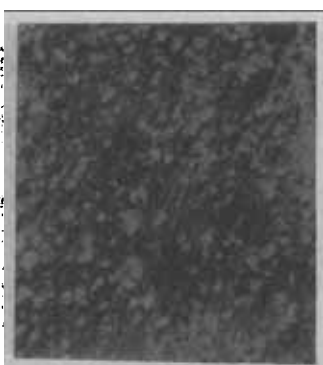


图7 加稀土的苧麻染色织物电镜图谱

学效应, 获得增深效果。

(二) 稀土在活性染料苧麻染色中的应用

1. 活性染料溶液吸收光谱曲线的测定:

为了解活性染料与稀土络合物的相互作用, 进行了染料溶液吸收光谱曲线的测定, 典型结果如图8、9。

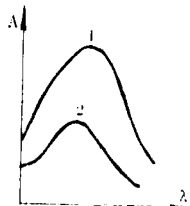


图8 活性嫩黄 X-6G 吸收曲线

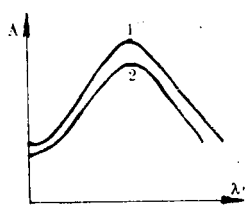


图9 活性黑 K-BR 的吸收曲线

1—染料+稀土; 2—染料

由图可见: 加入稀土后, 染料溶液均有不同程度的浓色效应, 有的染料有红移现象, 有的染料出现吸收率升高的趋势, 说明稀土的加

表1 活性染料得色量比较(染料用量5%)

染料	稀土含量					
	0%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
嫩黄X-6G	18.43	19.48	19.56	20.06	21.51	19.75
艳红X-3B	57.03	57.74	56.93	58.32	58.89	57.30
黑K-BR	17.73		18.36	20.81	20.32	19.68
嫩黄K-4G	17.07	18.21	18.16	18.84	19.11	18.15
黄K-6G	14.60	13.24	14.70	13.98	14.59	14.59
艳红K-GR	28.98	30.25	28.58	30.19	30.09	29.99
红紫X-2R	76.22	75.65	76.20	76.81	76.94	74.26
蓝X-BR	36.49	35.56	36.03	36.10	38.37	37.30

入可直接增加染色织物的得色深度而呈现深色和浓色效应, 但也有的染料吸收曲线变化并不显著, 从而间接表明不同结构的染料与稀土元素之间的相互作用关系亦不同, 在实际应用中应进行一定的筛选。

2. 稀土用量选择: 在不同染液中加入不同浓度的稀土进行常规工艺的染色, 比较其得色深度, 如表1。

由表可见, 活性染料加入稀土后, 其表现得色量都有不同程度的增高, 说明象活性染料这类结构较简单的染料, 当与稀土相互作用后, 不会因位阻效应而妨碍染料上染, 而是以染料-纤维-稀土的络合形式使染料溶液中的吸附平衡不断被打破, 从而使染料在纤维上的吸附量增高, 同时稀土的电荷作用也使纤维表面的双电层结构变薄, 使染料上染纤维的活化能降低, 增大了染料吸附在纤维表面的浓度, 使活性染料与纤维的反应更趋完全,

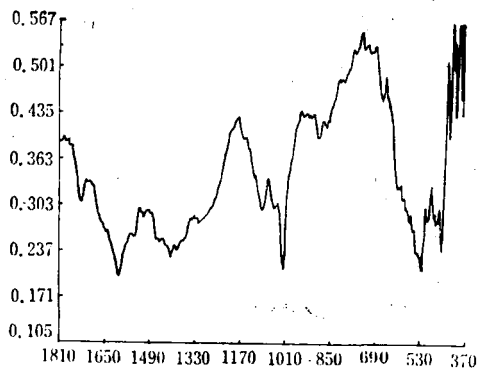


图10 用活性紫 X-2R 在苧麻织物上染色的红外图谱

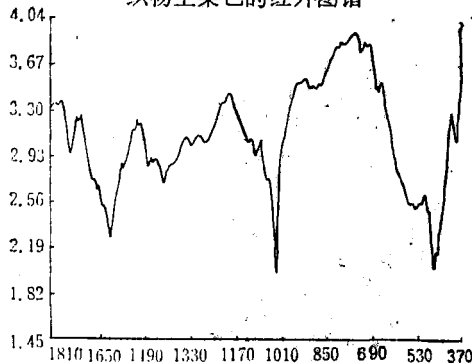


图11 加稀土后用活性紫 X-2R 染色的苧麻织物红外图谱

表 2 两种工艺染色织物指标比较

染料	常 规 工 艺						稀 土 工 艺					
	干 摩	湿 摩	经 向		纬 向		干 摩	湿 摩	经 向		急 弹	
			急弹	缓弹	急弹	缓弹			急弹	缓弹	急弹	缓弹
活性嫩黄 K-4G	4	4	64	73	89	97	4-5	4	65	74	90	98
活性蓝 X-B	4-5	3-4	73	84	39	37	4-5	3-4	73	85	83	76

最终导致染色织物得色量增高。

经红外光谱测定，亦表明织物上染料与稀土有不稳定形式的络合体形成，如图 10、11 所示。加入稀土后，红外吸收在 520cm^{-1} 与 1490cm^{-1} 附近有明显变化。

经对活性染料稀土工艺的染色织物与常规工艺染色织物的染色牢度测定，发现两者的牢度指标基本不变，但前者的弹性略有提高，并得色加深较多，从而间接地证明稀土在活性染料苧麻织物染色中的配价“交联”和促染作用，(见表 2)。

(三) 稀土工艺大生产应用及效果

1. 织物：麻/棉(55/45)53tex × 53tex 515cm 平布；

2. 设备：M125B-180 等速卷染机；

3. 工艺：

①处方(色泽：玫红，75kg/轴~250M)

	常规工艺	稀土工艺
活性红 KD-8B	5%	5%
NaCl	30g/L	30g/L
Na ₂ CO ₃	20g/L	20g/L
稀土	/	2.5g/L
浴比	1:3	1:3

说明：1. 皂煮按常规工艺；2. NaCl 在第四道分二次加入。

②工艺流程：前处理→卷轴→冷流水 × 2 道→加稀土复合物→60—70℃ × 2 道→加染料染色→80—85℃ × 2 道→90℃ × 6 道→冷流水 × 2 道→90℃ × 6 道固色→热水 60—70℃ × 2 道→皂洗沸煮 × 2 道→热洗 75—85℃ × 2 道→冷流水 × 2 道→上轴

③稀土复合物配制：将含固量 40% 的稀土卤化物溶液与一定浓度的有机酸溶液混合并充分搅拌，然后在搅拌状态下加入一定量的碱溶液至沉淀产生后，继续加入碱溶液至沉淀完全消失，然后再用有机酸溶液调至 pH 为 6 左右备用。

4. 大生产成品指标(见表 3)

表 3 常规工艺与稀土工艺成品指标对比

常 规 工 艺					稀 土 工 艺				
摩擦	皂洗	经弹	纬弹	强力	摩擦	皂洗	经弹	纬弹	强力
干	湿	退	沾	急	缓	急	缓	经	纬
3	2	3-4	2	67	78	82	90	87	80
				3-2	3-2	3-2	3-2	69	81
				4	3	4	3	86	92
								89	91
								93	

5. 染色效果及经济效益：由检测结果证实，稀土工艺比常规工艺的得色显得更加深浓，且匀染性得到改善，光泽也有较大提高，在相同染色条件下，可节约染料 10—20% (不同染料节约量不同)，染色成本可降低 0.08—0.12 元/M，若按一浴一步法工艺，扣除水电汽的消耗，更要多节约 10% 以上。以我厂每年生产麻/棉色布 300 万米计，用稀土工艺可节约人民币 30 万元/年左右。

三、结 论

1. 稀土工艺在活性染料苧麻及其混纺织物染色中进行应用是可行的，经我厂生产应用证明，不仅可提高产品染色质量，还可降低成本，经济效益显著，有较大的推广应用价值。

2. 稀土在苧麻及其混纺织物染色中，既可与纤维相互作用，改变纤维物理性能，又可

(下转第 23 页)

(上接第37页)

与染料相互作用,形成染料-纤维-稀土的络合物,从而增加染料在纤维上的吸附量,提高活性染料与纤维素纤维的反应机率,获得明显的增深效应。

3. 稀土工艺在活性染料染色中,仍然需借助电介质促染。

4. 为拓展稀土应用的 pH 范围,选用有机酸与碱剂将稀土溶液制成稳定的复合物,可获得较为稳定的染色工艺过程和优于常规工艺的染色效果。

5. 对稀土复合物和稀土元素与染料、纤

维以及染浴中的助剂间的相互作用机理尚需进行更深入更细致的讨论。

参加本研究试验工作的有涪陵纺织印染厂唐正萍、程伟、蔡明英、李鲜等同志,并得到川棉一厂顾如楠高级工程师的指导和该厂开发室的协助,在此一并表示敬谢!

参考资料

1. 《印染》, 1991, 17(3), 11。
2. 《印染》, 1989, 15(4), 15。
3. 王菊生:《染整工艺原理》(第一、三册)。
4. 陈荣圻:《染料化学》。
5. 赵宗一等:《化学》。
6. 徐寿昌等:《有机化学》。