

纺织染整助剂

纳米分散染料胶囊的制备及其对 涤纶织物轧染染色性能

付政^{1,2}, 关玉^{1,2}, 孙素梅⁴, 王春霞², 付少海^{1,2,3*}

[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. 国家先进印染技术创新中心, 山东 泰安 271001; 4. 连云港鹰游新立成纺织科技有限公司, 江苏 连云港 222207]

摘要: 通过乳液聚合法制备了以 C.I.分散紫 93 为核、甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸丁酯(BA)共聚物(聚丙烯酸酯)为壳的纳米分散染料胶囊(NDDM), 采用 TEM、SEM、FTIR、TG 对 NDDM 进行了表征, 探究了核壳质量比、MMA/BA 质量比、固化温度和固化时间对涤纶织物轧染染色性能的影响。结果表明, NDDM 对涤纶织物轧染染色的色牢度和匀染性均优于 C.I.分散紫 93 染色织物。当核壳质量比为 1:2、MMA 和 BA 质量比为 1:1、焙烘温度 180 °C、焙烘时间 5 min 时, NDDM 轧染染色织物的颜色深, 手感变化小, 且未水洗染色织物的各项色牢度均达到 4 级及以上, 还原清洗化学需氧量为 312.3 mg/L, 比 C.I.分散紫 93 还原清洗化学需氧量下降了 58%。在高温下, NDDM 内分散染料从聚丙烯酸酯壳层内迁移释放并上染纤维, 聚丙烯酸酯壳将未进入纤维内的残余染料覆盖固着在纤维表面。

关键词: 分散染料; 涤纶纤维; 轧染; 胶囊; 免水洗; 纺织染整助剂

中图分类号: TS193.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2022)05-1035-09

Preparation of nanoscale disperse dye microcapsules and study of its pad-dyeing properties on polyester fabric

FU Zheng^{1,2}, GUAN Yu^{1,2}, SUN Sumei⁴, WANG Chunxia², FU Shaohai^{1,2,3*}

[1. Jiangsu Engineering Research Center for Digital Textile Inkjet Printing, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3. National Manufacturing Innovation Center of Advanced Dyeing and Finishing Technology, Taian 271001, Shandong, China; 4. Lianyungang Yingyou New Licheng Textile Technology Co., Ltd., Lianyungang 222207, Jiangsu, China]

Abstract: Nanoscale disperse dye microcapsules (NDDM) with C.I. disperse violet 93 as core and copolymer of methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) (polyacrylate) as shell were prepared by emulsion polymerization method, and then characterized by TEM, SEM, FTIR and TG. Furthermore, the effects of core-shell mass ratio, MMA and BA mass ratio, curing temperature and curing time on the pad-dyeing properties of polyester fabric were investigated. The results showed that the color fastness and levelness of NDDM pad-dyed fabric were better than those of C.I. disperse violet 93 pad-dyed fabric. When the core-shell mass ratio was 1:2, MMA/BA mass ratio was 1:1, curing temperature was 180 °C, and curing time was 5 min, NDDM pad-dyed fabric exhibited deep color, little change of feel, and the color fastness of unwashed dyed fabrics reached grade 4 and above. Moreover, the chemical oxygen demand (COD) of reduction cleaning was 312.3 mg/L, a reduction of 58% compared with that of C.I. disperse violet 93 dyeing. The better performance could be attributed to the mechanism that, disperse dye in NDDM migrated out of polyacrylate shell and dyed polyester, and the polyacrylate shell covered and binded the residual dye on the surface of polyester fabric at high temperature.

收稿日期: 2021-12-29; 定用日期: 2022-02-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211329

基金项目: 国家先进印染技术创新中心科研基金项目 (ZJ2021A08)

作者简介: 付政 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: flacko7@163.com. 联系人: 付少海 (1972—), 男, 教授, E-mail: shaohai@hotmial.com.

Key words: disperse dyes; polyester fabrics; pad-dyeing; microcapsules; washing-free; dyeing and finishing auxiliaries

涤纶在中国年产量已达 4000 万 t, 是当前最大的化纤品种^[1]。涤纶的实际染色生产方法主要为高温高压染色和热熔染色^[2], 其中, 高温高压染色法作为间歇式加工法, 生产效率较低, 并且具有水耗和能耗较大的问题^[3]。热熔染色法是将织物先通过浸轧分散染料染液, 经低温烘干后再在干热介质中进行高温焙烘, 使分散染料熔融扩散进入涤纶纤维无定形区的一种染色方法, 具有流程短、连续性好、耗水耗能少的优点^[4]。由于分散染料上染涤纶是以范德华力、氢键等作用分布在涤纶内部的无定形区, 没有进入纤维的染料无法固着在纤维上, 从而产生浮色^[5-7], 因此, 涤纶染色后往往需要进行还原清洗, 将未上染纤维的染料剥离下来以去除浮色^[8-9]。据相关部门统计, 每吨涤纶织物染整加工大约需要消耗 60~80 t 水, 同时伴随产生大量的有机废水, 造成环境污染^[10-11]。

为实现“碳达峰、碳中和”, 提高投入产出效率, 节约资源和能源居首要位置。涤纶织物免水洗连续轧染加工不仅节水节能, 显著缩短染色时间, 还可免除染色中的还原清洗步骤, 节能减排优势明显, 成为近年来研究的热点。针对该技术染色加工中浮色和匀染性等问题, 通常在染液配方中加入各种功能助剂。李禹等^[12]通过向染液中添加增稠剂和黏合剂, 减少了连续轧染染色中的浮色; 张德舜等^[13]在染液配方中加入增稠剂、防泳移剂对涤纶轧染染色, 染色织物具有良好的匀染性; 庄广清等^[14]通过复配分散染料和黏合剂为染液, 有效提高了染色织物的牢度。以上研究虽然解决了浮色和匀染性的问题, 但使用了大量的助剂, 这些助剂在高温条件下会在纤维表面和纤维间形成交联网膜结构, 不仅会降低染料的上染率, 还会影响纤维间的滑移, 使织物手感不佳, 造成牢度与手感不能兼得的矛盾。聚丙烯酸酯黏合力强、透明度高, 作为一种常用的黏合剂广泛应用于纺织品的涂料印花^[15-16]。若利用聚丙烯酸酯对染料浮色进行“点对点”离散式高效固定, 使染色织物保持良好手感和色深的同时, 具有优良的色牢度, 省去后端水洗工序, 对涤纶织物连续式免水洗轧染染色具有重要意义。

基于此, 本研究以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 为聚合单体制备了以分散染料为核、聚丙烯酸酯为壳的纳米分散染料胶囊 (NDDM), 利用聚丙烯酸酯壳对染料颗粒“点对点”的黏附作用, 高效固定浮色, 避免产生纤维间的交联, 并通过调节 MMA 和 BA 的质量比进一步提高上染率并改善手感, 探究了 NDDM 对涤纶的连续轧染染色工

艺, 该研究可为涤纶织物的连续式免水洗染色加工技术的发展提供理论和实践参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

C.I.分散紫 93 滤饼, 质量分数 99%, 上海安诺其数码科技有限公司; 木质素磺酸钠 (DM-1501)、黏合剂 (DM-5128), 工业级, 德美化工有限公司; MMA、BA, 化学纯, 氢氧化钠、连二亚硫酸钠也称保险粉, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐 (AIBA), 质量分数 98%, 百灵威科技有限公司; 涤纶织物, 面密度 155.8 g/m², 山东鸿泰纺织有限公司; 锆珠, 直径 0.5 mm, 上海耐驰机械仪器有限公司; COD-1 试剂 (主要成分为重铬酸钾)、COD-2 试剂 (主要成分为浓硫酸), 天津众科创谱科技有限公司; 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物 [P(MMA-co-BA)], 自制^[17]。

Datacolor 650 型台式分光光度测色仪, 美国 Datacolor 公司; Nano-ZS90 型 Zeta 电位及粒径分析仪, 英国 Malvern 公司; ZMD-400 型实验室分散研磨机, 上海众时机械有限公司; MI-88S 型智能型多参数水质测定仪, 天津众科创谱科技有限公司; TA-Q500 型热重分析仪、TAQ-200 型差式扫描量热仪, 美国 TA 仪器; Phabr Ometer3 织物手感测试仪, 美国 Nu Cybertek 公司; Y172 型纤维切片器, 南通宏大实验仪器有限公司; XY-MRT 型金相显微镜, 宁波舜宇仪器有限公司; SU1510 型扫描电子显微镜, 日本日立株式会社; JEM-2100 型透射式电子显微镜, 日本电子株式会社; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 NDDM 的制备

将 45 g DM-1501 溶解到 225 g 去离子水中, 在不断搅拌下加入 30 g C.I.分散紫 93 滤饼, 在研磨机中加入 168 mL 锆珠, 用分散研磨机在 4500 r/min 下研磨分散 12 h 得到 C.I.分散紫 93 分散体 (染料质量分数为 10%), 测定其平均粒径为 100~110 nm。

取 10 g C.I.分散紫 93 分散体和 50% 的 DM-1501 (以单体 MMA 和 BA 质量计, 下同), 加到 35 g 去离子水中, 接通 N₂ 并升温到 70 °C。搅拌下先加入质量分数 3% 的 AIBA (以单体质量计, 下同), 随后将 1.0 g 单体 MMA 和 1.0 g 单体 BA (即核壳质量比 1:2) 混合均匀, 于 30 min 内缓慢加入

体系中,保持 70 °C 继续搅拌反应 12 h,反应结束后降温至室温,得到 NDDM 分散体。

1.3 轧染染色

NDDM 轧染工艺:按照 1:30 的浴比(即织物与染液质量比)取 NDDM 分散体对涤纶织物二浸二轧(带液率 60%),放置 60 °C 烘箱预烘 10 min,之后进行高温焙烘固色,流程示意图如图 1 所示。

C.I.分散紫 93 轧染工艺:用 C.I.分散紫 93 分散体(去离子水稀释至染料质量分数 2%)代替 NDDM,

其他工艺同 NDDM 染色工艺。

复配黏合剂轧染工艺:将质量分数 20%(以染液总质量计算,下同)的 C.I.分散紫 93 分散体、质量分数 7%的黏合剂 DM-5128 和质量分数 73%的去离子水混合配制染液,其他工艺同 NDDM 染色工艺。

还原清洗:将氢氧化钠和连二亚硫酸钠配成质量浓度均为 2 g/L 的水溶液,按 1:50 浴比放入染色涤纶织物,在 70 °C 机械搅拌下还原清洗 10 min,再用清水洗涤织物数遍后烘干。

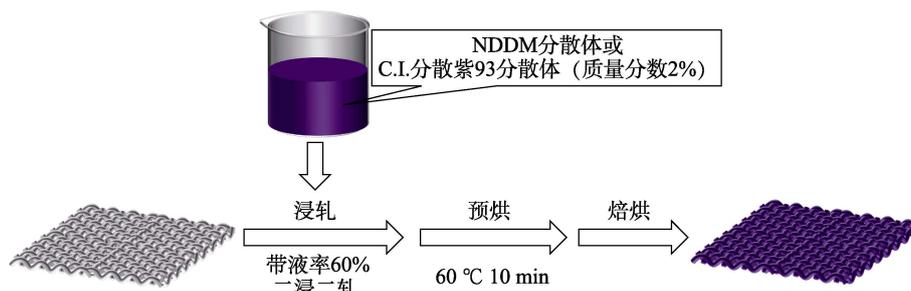


图 1 轧染染色工艺示意图

Fig. 1 Diagram of pad-dyeing process

1.4 测试方法

1.4.1 TEM 测试

取 0.5 mL 样品用去离子水稀释 100 倍后,在铜网上滴 2 滴后自然晾干,用透射电子显微镜观察样品结构,加速电压 200 kV。

1.4.2 SEM 测试

对样品进行喷金处理,采用扫描电子显微镜观察纤维表面形貌。

1.4.3 FTIR 测试

用傅里叶变换红外光谱仪对样品(KBr 压片法)进行测试,扫描范围为 4000~500 cm^{-1} 。

1.4.4 粒径测试

取 0.05 mL 样品用去离子水稀释 1000 倍后,用 Zeta 电位及粒径分析仪测试粒子粒径。

1.4.5 颜色性能测试

在染色涤纶织物表面任取 8 个点,使用台式分光光度测色仪在 D65 和 10°标准光源下测量染色织物的颜色特征值(L^* 代表明暗度、 a^* 代表红绿色、 b^* 代表黄蓝色、 C 表示彩度)、色深度(K/S 值)和色差值(ΔE)。

1.4.6 纤维染色情况测试

取待测涤纶织物的一根纱线包裹于红色羊毛中,使用纤维切片器进行切片,随后置于金相显微镜下观察其表面和截面。

1.4.7 DSC 测试

采用差示扫描量热仪对样品进行热性能测试。NDDM 的测试条件是从 -60 °C 以 5 °C/min 速度升温

至 120 °C,通过热熔-温度关系图分析其玻璃化转变温度;C.I.分散紫 93 按照 GB/T 28724—2012《固体有机化学品熔点的测定 差示扫描量热法》测定其熔点。

1.4.8 TG 测试

采用热重分析仪在 N_2 气氛下由 30 °C 以 10 °C/min 速度升温至 600 °C,测量样品质量与温度变化关系。

1.4.9 色牢度测试

参照 GB/T 29865—2013《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试样品的耐摩擦色牢度;参照 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗色牢度》实验方法 C 进行皂洗,使用灰色样卡评定皂洗牢度。

1.4.10 化学需氧量(COD)测试

取 3 mL 样品与 1 mL COD-1 试剂、4 mL COD-2 试剂混匀后在 165 °C 下消解 15 min,冷却至室温后用智能型多参数水质测定仪测定样品 COD 值。

1.4.11 手感测试

在织物上裁取面积为 100 cm^2 的圆片,使用织物手感测试仪对织物进行手感测试^[18]。

2 结果与讨论

2.1 NDDM 的制备及表征

NDDM 的制备过程示意图如图 2 所示,在乳液聚合过程中,C.I.分散紫 93 染料颗粒因表面分布有大量阴离子分散剂 DM-1501 而带负电荷,加入阳离子引发剂 AIBA 使其受电荷吸引力的作用而吸附在 C.I.分散紫 93 染料颗粒表面,有利于聚合反应在染

料颗粒表面发生。随后加入 MMA 和 BA 单体，单体从液滴中以分子或胶束的形式扩散到 C.I.分散紫 93 染

料颗粒表面，被引发剂引发为自由基，并逐渐增长成长链自由基，最终对染料颗粒形成包覆，得到 NDDM。

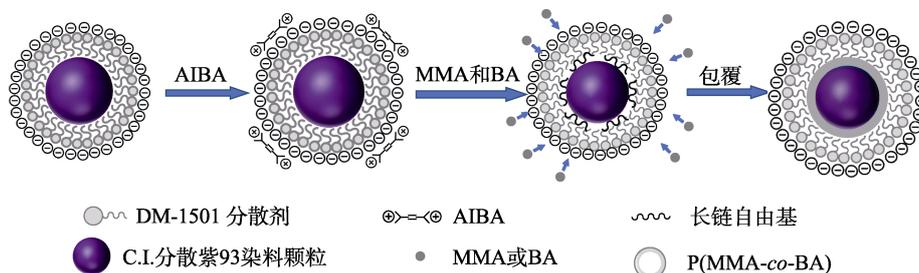


图 2 NDDM 的制备过程示意图
Fig. 2 Diagram of NDDM preparation process

料颗粒表面成功包覆了聚丙烯酸酯壳。图 3、4 分别为 C.I.分散紫 93 和 NDDM 的 TEM 图和 SEM 图。图 3b 显示，NDDM 具有明显的核壳结构，并且其内部的核与 C.I.分散紫 93 染料颗粒(图 3a)形状和尺寸相似，这表明在 C.I.分散紫 93 染料颗粒表面成功包覆了聚丙烯酸酯壳。

NDDM 还在 2955 和 1730 cm^{-1} 处出现 P(MMA-co-BA) 中 C—H 键的伸缩振动峰及 C=O 键的伸缩振动峰，表明 MMA 和 BA 在 C.I.分散紫 93 染料颗粒表面成功聚合包覆制备出 NDDM。

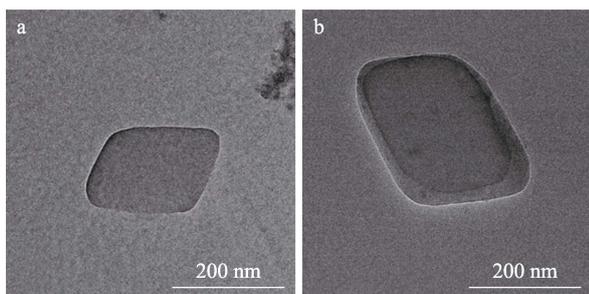


图 3 C.I.分散紫 93 (a) 和 NDDM (b) 的 TEM 图
Fig. 3 TEM images of C.I. disperse violet 93 (a) and NDDM (b)

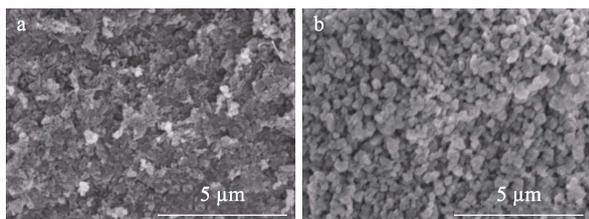


图 4 C.I.分散紫 93 (a) 和 NDDM (b) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of C.I. disperse violet 93 (a) and NDDM (b)

图 4 显示，C.I.分散紫 93 染料呈颗粒晶体状，与之相比，经过包覆后所制备的 NDDM 平均粒径增大，且表面形貌更圆滑，PDI 为 0.218，呈较好的单分散性。

图 5 为 C.I.分散紫 93、P(MMA-co-BA)及 NDDM 的红外光谱图。由图 5 可知，NDDM 谱图中 1550 cm^{-1} 处为 C.I.分散紫 93 的发色团—NO₂ 的伸缩振动峰，1617 cm^{-1} 处为 C.I.分散紫 93 中偶氮结构的—N=N—键的伸缩振动峰，3366 cm^{-1} 处为 C.I.分散紫 93 助色团酰胺基团中—NH—结构的伸缩振动峰；

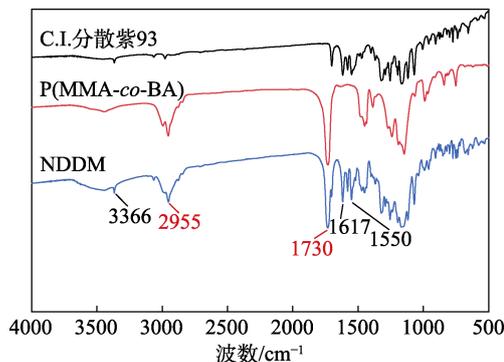


图 5 C.I.分散紫 93、P(MMA-co-BA)及 NDDM 的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of C.I. disperse violet 93, P(MMA-co-BA) and NDDM

图 6 为 NDDM 的 TG 及 DTG 曲线。图 6 显示，NDDM 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 前无明显失重，继续升温后才开始发生热分解。这表明在涤纶织物的染色温度下 NDDM 状态稳定，可以应用于涤纶织物的连续式轧染染色。

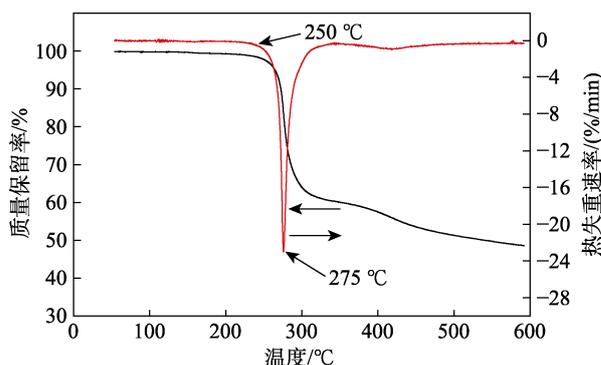


图 6 NDDM 的 TG 及 DTG 曲线
Fig. 6 TG and DTG curves of NDDM

2.2 NDDM 制备工艺对涤纶轧染颜色性能影响

2.2.1 核壳质量比

固定焙烘温度 180 °C、焙烘时间 5 min、MMA 和 BA 质量比为 1 : 0.25, 考察不同核壳质量比 NDDM 染色涤纶织物颜色性能, 结果如表 1 所示。不同核壳质量比 NDDM 染色涤纶纤维表面及截面形貌见图 7。

表 1 不同核壳质量比 NDDM 涤纶织物颜色性能
Table 1 Color properties of polyester fabrics dyed by NDDM with different core-shell mass ratios

	核壳质量比	L^*	a^*	b^*	C	K/S	ΔE
C.I.分散紫 93	—	22.6	11.3	-22.2	24.9	16.7	2.82
NDDM	1 : 1	20.5	9.7	-18.6	21.1	18.1	1.62
	1 : 2	21.6	9.6	-18.7	20.9	16.8	1.03
	1 : 3	22.5	11.6	-24.0	26.7	16.0	0.90

注：“—”代表无。

图 7 显示, NDDM 轧染染色涤纶纤维表面均存在均匀分散的颗粒, 且随着壳层单体质量比的增加, 颗粒尺寸逐渐增大。C.I.分散紫 93 色调为蓝光紫, 发色不完全时蓝光较强, 故 b^* 值过低意味着染料发色效果差。由表 1 可知, 与 C.I.分散紫 93 染色效果相比, 核壳质量比为 1 : 1 和 1 : 2 的 NDDM 染色织物的 K/S 值和 b^* 值均有不同程度的提高, 但壳材投料增加到核壳质量比为 1 : 3 时, 染色织物 K/S 值和

b^* 值又显著降低。这表明, NDDM 的聚丙烯酸酯壳的适量引入可提高织物颜色性能。高温下, 分散染料从 NDDM 中缓释出来并上染纤维^[19], 聚丙烯酸酯壳的黏固作用可减少染料的升华和颗粒间的聚集^[20], 部分未上染的染料还可在聚丙烯酸酯内发色^[21], 提高了染料的利用率, 并有效减少了染色中的浮色, 染色结束后在纤维表面形成的纳米颗粒也能为织物提供增深作用^[22]; 但壳材投料过多时, 聚丙烯酸酯壳较厚, 阻碍染料从 NDDM 向纤维上染, 导致较多染料仍以小颗粒形式残留在聚合物壳层内, 造成织物得色率下降且色光发蓝。另外, 与 C.I.分散紫 93 轧染染色相比, NDDM 染色织物的 ΔE 显著降低, 表明 NDDM 染色织物匀染性较好。这是由于聚丙烯酸酯壳层与涤纶纤维间有良好的亲和力^[23], 可促进染料在纤维上的均匀吸附, 提高浸轧均匀性。在随后的预烘过程中, 聚丙烯酸酯壳对分散染料具有定位作用, 减少染料颗粒在预烘阶段的移动, 避免了染料的聚集, 还可增加染液的黏度, 降低染液在织物缝隙中的毛细效应, 减少泳移现象, 提高了染色织物的匀染性。在焙烘固色阶段, 聚丙烯酸酯壳可延缓染料的熔融释放, 有利于促进染料对纤维的均匀上染, 减少色斑和色点。

根据实验结果可见, NDDM 较佳的核壳质量比为 1 : 2, 此时染色织物具有良好的匀染性、得色率和理想的色光。

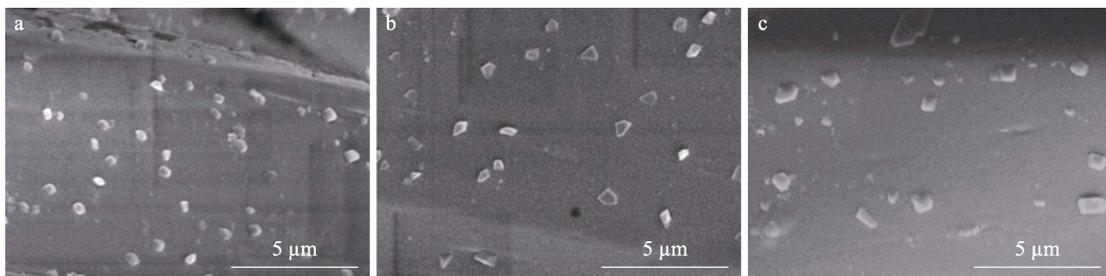


图 7 核壳质量比 1 : 1 (a)、1 : 2 (b)、1 : 3 (c) 的 NDDM 染色涤纶纤维表面照片

Fig. 7 Surface images of polyester fabrics dyed by NDDM with core-shell mass ratios of 1 : 1 (a), 1 : 2 (b) and 1 : 3 (c)

2.2.2 MMA 和 BA 单体质量比

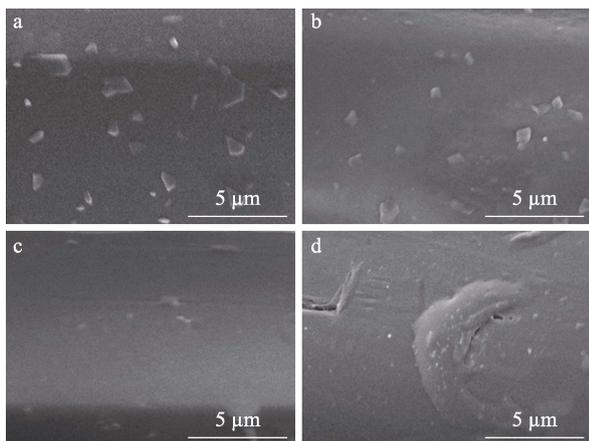
固定核壳质量比为 1 : 2、焙烘温度 180 °C、焙烘时间 5 min, 考察 MMA 和 BA 质量比分别为 1 : 0.25、1 : 0.5、1 : 1 和 1 : 2 NDDM 染色涤纶纤维表面形貌, 结果见图 8。不同 MMA 和 BA 质量比 NDDM 的 DSC 曲线见图 9。不同 MMA 和 BA 质量比 NDDM 染色涤纶织物颜色性能数据列于表 2。

由图 8 可知, 当 MMA 比例较高时, NDDM 染色后留下的聚丙烯酸酯以小颗粒状分散“锚固”在纤维表面, 随着软单体 BA 投料比增加, 颗粒边缘逐渐变模糊, 当 MMA 和 BA 的质量比达到 1 : 1 后, “小颗粒”消失, 转变为“软膜”形式黏附在纤维上。这是因为聚丙烯酸丁酯的玻璃化转变温度低, 其配比

越高, 壳层聚丙烯酸酯的玻璃化转变温度越低 (图 9), 在高温下越容易发生软化铺展成膜。但 BA 投料比例过高时, 纤维上会出现 NDDM 间的团聚现象 (图 8d)。

表 2 说明, 随着 BA 的配比增大, 所制备 NDDM 染色织物的 b^* 值、 K/S 值和匀染性均比 C.I.分散紫 93 染色织物提高, 这是因为聚丙烯酸酯中 BA 含量越高, 聚丙烯酸酯的玻璃化转变温度越低, 且与 C.I.分散紫 93 的溶解度参数差异越大, 越有利于染料从聚丙烯酸酯壳中向涤纶纤维扩散^[24], 提高上染率, 并且聚丙烯酸酯壳为残余染料提供发色场所, 使染色织物的 b^* 值和 K/S 值增大。此外, BA 投料比增加可提高染液的黏度^[25], 有利于织物的匀染。但 MMA 和 BA 质量比为 1 : 2 时, NDDM 染色织物的

K/S 值和 b^* 值分别降到 15.3 和 -26.8, ΔE 也增大到 1.64, 这可能是因为 BA 投料比过高时, 由于 BA 的竞聚率较低^[26], 造成体系中存在部分未反应的 BA, 并且制备的 NDDM 长期放置也会产生 BA 单体“漂油”的现象。说明, NDDM 中存在残留的 BA 单体, 降低了体系稳定性, 造成浸轧过程中 NDDM 在织物上分布不均和染色性能不佳, 故较佳的 MMA 和 BA 质量比为 1 : 1。



a—1 : 0.25; b—1 : 0.5; c—1 : 1; d—1 : 2

图 8 不同 MMA 和 BA 质量比 NDDM 染色涤纶纤维的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of polyester fabrics dyed by NDDM with different mass ratios of MMA to BA

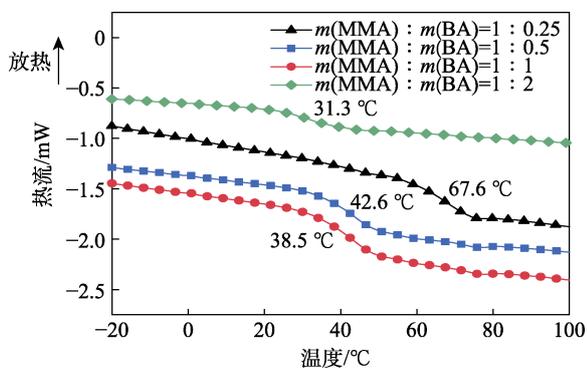


图 9 不同 MMA 和 BA 质量比 NDDM 的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of NDDM with different mass ratios of MMA to BA

表 2 不同 MMA 和 BA 质量比 NDDM 染色涤纶织物的颜色性能

Table 2 Color properties of polyester fabrics dyed by NDDM with different mass ratios of MMA to BA

名称	MMA 和 BA 质量比	L^*	a^*	b^*	C	K/S	ΔE
C.I.分散紫 93	—	21.6	11.3	-22.2	24.9	16.7	2.82
NDDM	1 : 0.25	21.6	9.6	-18.7	20.9	16.8	1.03
	1 : 0.5	21.8	10.1	-20.0	21.8	17.3	0.93
	1 : 1	21.3	10.6	-20.2	22.9	18.4	0.69
	1 : 2	25.1	12.3	-26.8	29.5	15.3	1.64

注：“—”代表无。

2.3 染色条件对涤纶轧染颜色性能的影响

2.3.1 焙烘温度

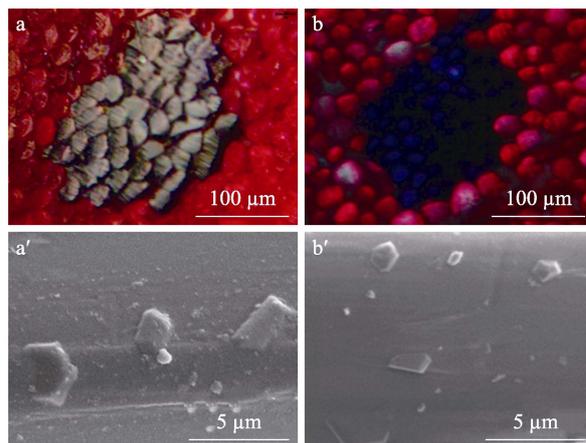
固定核壳质量比为 1 : 2、MMA 和 BA 质量比为 1 : 1、焙烘时间 5 min, 焙烘固色温度对涤纶织物颜色性能的影响见表 3。不同焙烘固色温度下 NDDM 染色纤维的表面和截面形貌图见图 10。

表 3 说明, 当焙烘温度 160 °C 时, 织物的 K/S 值仅为 13.4, 焙烘温度升高至 180 °C 时, NDDM 染色织物 K/S 值提高到 18.4, 继续升温至 200 °C 时, K/S 值不再继续提高, 说明 NDDM 较佳的固色温度是 180 °C。

表 3 不同焙烘固色温度下涤纶织物颜色性能

Table 3 Color properties of NDDM dyeing polyester fabrics at different curing temperatures

焙烘温度/°C	L^*	a^*	b^*	C	K/S
160	27.3	10.6	-24.1	26.3	13.4
180	21.3	10.6	-20.2	22.9	18.4
200	22.1	12.0	-23.8	26.6	18.3



a、a'—160 °C; b、b'—180 °C

图 10 不同焙烘固色温度下 NDDM 染色纤维的截面(上)和表面(下)形貌图

Fig. 10 Section (top) and surface (bottom) of NDDM dyed fabrics at different curing and temperatures

由图 10a 可知, 纤维在 160 °C 下固色时, 只有表层呈现紫色, 内部仍呈现“白芯”, 而图 10b 显示 180 °C 固色后纤维实现了透染, 且 180 °C 固色后纤维表面较平整(图 10b'), 而 160 °C 固色条件下纤维表面存在大量纳米小颗粒点(图 10a'), 说明大量的分散染料没有进入纤维内部。

图 11 为 C.I.分散紫 93 及 NDDM (1.2 节制备) 的 DSC 曲线。

图 11 表明, NDDM 在 150~185 °C 间有明显热吸收峰, 热焓为 66.4 J/g, 且与 C.I.分散紫 93 的峰位置相同, 为熔融热吸收峰, 通过计算可知 NDDM 内的 C.I.分散紫 93 染料熔点为 167 °C。因此, 结合图 10 可知, 当焙烘温度高于 167 °C 时,

C.I.分散紫 93 转变为熔融态, 可以从 NDDM 内快速释放出来, 并扩散进入到纤维的内部实现透染。而当焙烘温度低于 167 °C 时, C.I.分散紫 93 呈固态, 扩散能力弱, 无法进入纤维内部, 只能在涤纶纤维的最表层染色。

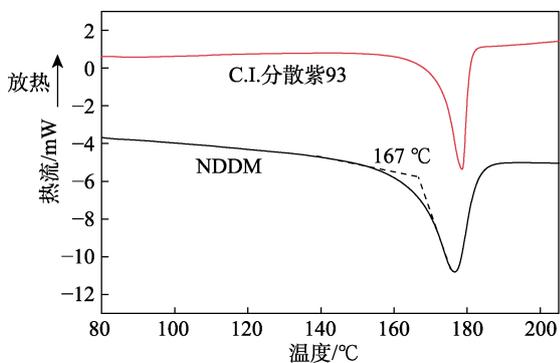


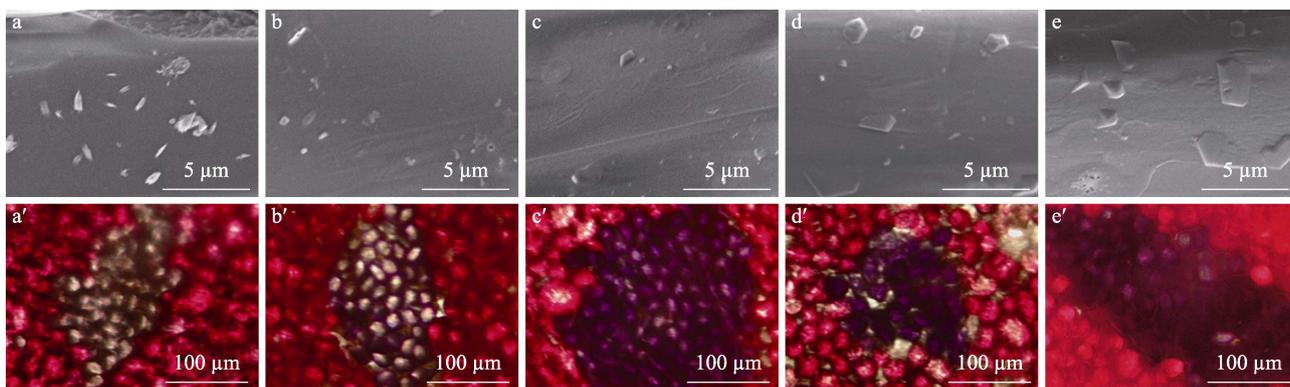
图 11 C.I.分散紫 93 及 NDDM 的 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curves of C.I. disperse violet 93 and NDDM

2.3.2 焙烘时间

固定核壳质量比为 1 : 2、MMA 和 BA 质量比为 1 : 1、焙烘温度 180 °C, 不同焙烘时间的涤纶纤维表面 SEM 图及截面显微镜图, 见图 12。表 4 为不同焙烘固色时间对涤纶织物颜色性能的影响。

由图 12 可见, 焙烘 0 min 时, NDDM 呈棒状分散黏附在纤维上, 没有上染纤维。随着焙烘时间延长, 纤维表面染料颗粒尺寸逐渐减小, 数目逐渐减少, 纤维内部“白芯”逐渐变小, 这表明分散染料颗粒发生熔融并逐渐扩散至纤维内部, 使纤维表面的染料颗粒减少。当焙烘时间 5 min 时, 纤维表面已经没有明显的染料颗粒, 并且纤维内部的“白芯”完全消失, 实现透染。表 4 说明, 随着焙烘时间的延长, 织物 K/S 值逐渐增大, 并在 5 min 时达到最大值, 再继续延长焙烘时间对于提升颜色性能没有明显帮助。



a、a'—0 min; b、b'—1 min; c、c'—3 min; d、d'—5 min; e、e'—7 min

图 12 不同焙烘时间的涤纶纤维表面 SEM 图 (上) 及截面显微镜照片 (下)

Fig. 12 Surface SEM images (top) of and section microphotographs (bottom) of polyester fiber at different curing times

表 4 不同焙烘固色时间涤纶织物颜色性能

Table 4 Color properties of polyester fabrics at different curing times

焙烘时间/min	L^*	a^*	b^*	C^*	K/S
0	36.7	2.9	-7.35	7.91	4.9
1	25.8	10.4	-22.2	24.5	14.2
3	22.9	10.0	-19.3	21.9	16.8
5	21.3	10.6	-20.2	22.9	18.4
7	22.2	11.7	-23.9	22.6	18.4

2.4 NDDM 轧染染色机理

NDDM 轧染染色机理如图 13 所示。NDDM 经过浸轧和预烘后附着在涤纶纤维表面, 在焙烘固色过程中, 高温下聚丙烯酸酯壳层破裂, 绝大部分分散染料从胶囊中熔融流出, 扩散到分子链剧烈运动的涤纶纤维内部完成染色, 少量染料在聚丙烯酸酯膜中发色。同时, 焙烘结束后, 冷却固化的聚丙烯酸酯壳还能将未进入纤维内的残余染料覆盖和黏附

在纤维表面, 避免浮色形成。

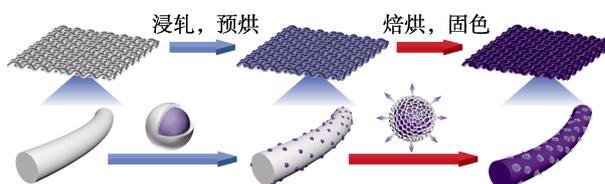


图 13 NDDM 对涤纶轧染染色机理图

Fig. 13 Mechanism diagram of pad-dyeing polyester with NDDM

2.5 涤纶轧染染色织物的牢度和手感

表 5 为涤纶轧染染色织物的牢度及手感性能。表 5 显示, 壳层投料增加, NDDM 染色织物耐摩擦和耐皂洗色牢度提高, 说明聚丙烯酸酯量越多, 对织物上残余染料固定能力越强。当核壳质量比一定时, 软单体 BA 比例增加, NDDM 染色织物耐摩擦和耐皂洗色牢度也会提高。结合表 2 可知, 当核壳

质量比为 1 : 2、MMA 和 BA 质量比为 1 : 1 时，NDDM 染色织物不仅具有良好的颜色性能，并且各项色牢度均达 4 级及以上，与 C.I.分散紫 93 复配黏合剂效果相当，且还原清洗 COD 值为 312.3 mg/L，比 C.I.分散紫 93 染色下降了 58%。

表 5 还探究了聚丙烯酸酯壳对染色织物手感性能的影响。固定 MMA 和 BA 的质量比为 1 : 0.25 时，随着壳材投料的增加，染色织物的硬挺度提高，柔软度下降，光滑度提高，相对手感值变大；核壳质量比一定时，随着软单体 BA 投料比增加，制备的 NDDM 染色织物的硬挺度降低，柔软度提高，光

滑度在 MMA 和 BA 质量比为 1 : 1 时达到最大。NDDM 染色织物手感均显著优于 C.I.分散紫 93 复配黏合剂染色织物；其中，当核壳质量比为 1 : 2、MMA 和 BA 质量比为 1 : 1 时，NDDM 染色织物具有与后者相当的牢度性能。因为聚丙烯酸酯玻璃化转变温度较高时，增大壳材的量会加重织物发硬的现象，而软单体 BA 比例的提高则有助于提高聚丙烯酸酯的柔性，减少聚丙烯酸酯壳对织物手感的影响。光滑度则与纤维上聚丙烯酸酯壳的量有关，NDDM 均匀分布在纤维表面及纤维间，织物上聚丙烯酸酯的量越多，纤维间的相对缝隙越小，织物的光滑度越好。

表 5 涤纶轧染染色织物的牢度及手感性能
Table 5 Color and hand feeling properties of polyester fabrics

	核壳质量比	MMA 和 BA 质量比	耐摩擦色牢度/级		耐皂洗色牢度/级		还原清洗 COD/(mg/L)	硬挺度	柔软度	光滑度	相对手感值
			干	湿	沾色	变色					
原涤纶	—	—	—	—	—	—	—	42.07	73.93	71.74	
C.I.分散紫 93	—	—	2~3	3	3	3~4	745.7	33.58	67.38	79.15	7.99
C.I.分散紫 93 复配黏合剂	—	—	4~5	4	4	4	429.6	52.13	49.48	72.54	16.34
NDDM	1 : 1	1 : 0.25	3	3	3	3~4	502.9	40.78	62.68	81.81	8.50
	1 : 2	1 : 0.25	3~4	3~4	3~4	4	463.1	42.31	59.49	83.50	10.12
	1 : 3	1 : 0.25	3~4	4	4	4~5	413.8	42.56	58.11	85.52	11.23
	1 : 2	1 : 0.5	4	3~4	3~4	4	438.5	41.82	60.03	85.44	10.01
	1 : 2	1 : 1	4~5	4	4	4	312.3	40.02	62.35	86.04	9.03
	1 : 2	1 : 2	4~5	4	4~5	4~5	232.4	37.30	66.44	83.11	7.61

注：染色织物固定焙烘温度 180 °C、焙烘时间 5 min。“—”表示此条件不适用。

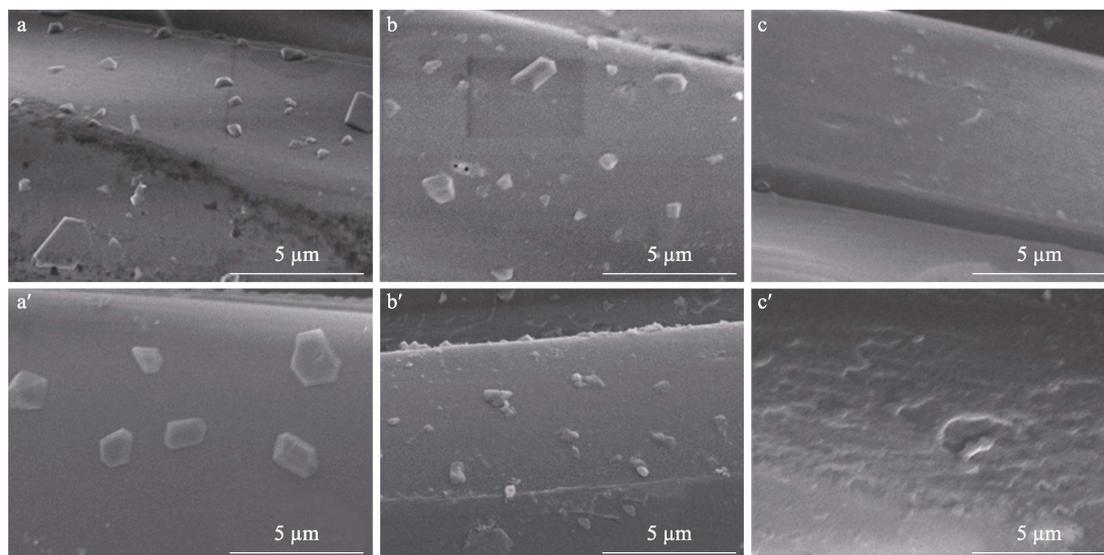


图 14 C.I.分散紫 93 (a) 及皂洗后 (a')、 $m(\text{MMA}) : m(\text{BA})$ 为 1 : 0.25 NDDM (b) 及皂洗后 (b')、 $m(\text{MMA}) : m(\text{BA})$ 为 1 : 1 NDDM (c) 及皂洗后 (c') 纤维的 SEM 图

Fig. 14 SEM images of polyester fabrics dyed by C.I. disperse violet 93 (a) and soaped (a'), NDDM with $m(\text{MMA}) : m(\text{BA})=1 : 0.25$ (b) and and soaped (b') as well as NDDM with $m(\text{MMA}) : m(\text{BA})=1 : 1$ (c) and soaped (c')

图 14a 表明，C.I.分散紫 93 染色后纤维表面存在大量小颗粒和片层状低聚物^[27]，小颗粒主要为未上染纤维的染料浮色。由图 14a'可见，这些染料颗

粒在经过皂洗后基本消失，纤维表面只留有低聚物，这表明残余染料与纤维间的附着力较差。图 14b、b'显示，高玻璃化转变温度的聚丙烯酸酯刚性较强，

以此为壳的 NDDM 经过皂洗后有一定程度的形变,但仍“锚固”在纤维表面,这表明聚丙烯酸酯壳与纤维间具有良好的黏附力。图 14c、c'显示,提高 BA 投料比例后,聚丙烯酸酯膜经过皂洗仍可牢固黏附在纤维上,结合表 5 可知,从“刚性硬壳”到“柔性软膜”的转变可增强对残余染料的固定效果,这是因为聚丙烯酸酯在高温下发生铺展后,增大了与纤维表面的接触面积,从而与纤维间的黏附作用力更强,并且低玻璃化转变温度的聚丙烯酸酯具有更强的柔性,提高了在作用力下的应变性能,进一步提高了固色能力。

3 结论

(1) NDDM 制备过程中,增加壳材单体投料总量或提高 BA 单体配比都有助于提高染色织物的匀染性,但过厚的壳或过高的 BA 比例均会造成织物出现 K/S 值下降的问题。

(2) NDDM 的聚丙烯酸酯壳对残余染料有固定作用,可显著提高染色织物的各项色牢度并有效降低还原清洗残液 COD 值。

(3) 综合匀染性、色光、色牢度和手感等方面的结果,以核壳质量比 1:2、MMA 和 BA 质量比为 1:1 的工艺制备 NDDM,并在温度 180 °C 下对涤纶织物固色 5 min,染色织物的颜色性能较佳,手感良好,还原清洗 COD 值比 C.I.分散紫 93 染色下降了 58%。

参考文献:

- CHEN J X (陈嘉勋), ZENG L (曾莉), SHAO Z H (邵泽辉), *et al.* Research of waste polyester fiber recovery technology in garbage classification era in China[J]. *Knitting Industries (针织工业)*, 2020, (12): 44-49.
- AL-ETAIBI A M, ALNASSAR H S, EL-APASERY M A. Dyeing of polyester with disperse dyes: Part 2. Synthesis and dyeing characteristics of some azo disperse dyes for polyester fabrics[J]. *Molecules*, 2016, 21(7): 855.
- ZHOU M Y (周梦宇). Research and application of new dyeing technology of polyester for deep water-saving and pollution-reduction[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University (西安工程大学), 2018.
- CHEN J (陈娟), AI L (艾丽), ZHU Y W (朱亚伟). Effect of adhesive on continuous thermosol dyeing of polyester[J]. *Journal of Silk (丝绸)*, 2016, 53(10): 1-6.
- YAN L, YI Z, BEN Z, *et al.* Effect of microencapsulation on dyeing behaviors of disperse dyes without auxiliary solubilization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(1): 484-491.
- LI M, SONG K, XIE K, *et al.* Dispersion of disperse yellow BROB with polymer surfactants and its dyeing property for polyester fabric[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(3): 614-620.
- SHENG L B (盛连波). Study on polyester dyeing and dispersing leveling agents[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2017.
- SINGH K, ARORA S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A critical review on present treatment technologies[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(9): 807-878.
- UL ALEEM A, CHRISTIE R M. The clearing of dyed polyester. Part 1. A comparison of traditional reduction clearing with treatments using organic reducing agents[J]. *Coloration Technology*, 2016, 132(4): 280-296.
- ZHAO H (赵航). Development and application of water saving and emission reduction new dyeing technology for polyester fiber[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University (西安工程大学), 2016.
- ZOU J, PENG X, LI M, *et al.* Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 332-338.
- LI Y (李禹), YANG H W (杨海伟), LIN Y Y (林遥璐), *et al.* Pad dyeing process without washing and color index analysis of heavy polyester blanket[J]. *Journal of Wuhan Textile University (纺织大学学报)*, 2020, 33(4): 9-14.
- ZHANG D S (张德舜), ZHU Y W (朱亚伟). Continuous dyeing of thin polyester fabric using disperse dyes[J]. *China Dyeing & Finishing (印染)*, 2019, 45(2): 12-15.
- ZHUANG G Q (庄广清), HUANG Y (黄益), SHAO J Z (邵建中). Clearing-free dyeing of polyester fiber with disperse dyes[J]. *China Dyeing & Finishing (印染)*, 2013, 39(19): 9-11.
- WANG L, CUI S, NI H, *et al.* New washing-free printing binder based on organosilicon-modified polyacrylate for polyester fabric printing of disperse dyes[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 123: 75-81.
- WANG Y R (王亚茹). Study on modification of polyacrylate emulsion[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2012.
- XIONG J Y, CHEN M J. Emulsion-free emulsion copolymerization of MMA/BA[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体与聚合物)*, 2011, 29(4): 160-161.
- PAN N (潘宁). A new instrument for evaluating fabric performance related to human sensory perception—Principles and applications[J]. *China Textile Leader (纺织导报)*, 2012, (3): 101-104.
- JIANG J, SHEN Y, YU D, *et al.* Sustainable washing-free printing of disperse dyes on polyester fabrics enabled by crosslinked fluorosilicone modified polyacrylate binders[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(2): 641-650.
- ZHOU Q Q (周庆权). Preparation of fluorosilicon modified polyacrylate and its application in polyester washing-free printing[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2019.
- LANG T (郎添). Study on preparation and color-deeping property of organosilane/polyacrylate complex emulsion[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2008.
- LUO X Y (罗孝勇), TIAN A L (田安丽), ZHANG X (张霞), *et al.* Study on preparation and color-deeping property of organosilane/polyacrylate complex emulsion[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2008.
- DU C R (杜存锐). Polyacrylate emulsion synthesis and application in pigment printing of textiles[D]. Jilin: Jilin University (吉林大学), 2013.
- CUI S S (崔松松). Preparation and application of modified polyacrylate washing-free printing binder on polyester[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2018.
- ZHANG J (张娟), SHEN Y D (沈一丁), WANG H H (王海花), *et al.* Preparation of high concentration and low viscosity polyacrylate microemulsion by keto-hydrazine crosslinking and experimental study on its performance[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2012, 43(23): 3213-3216.
- SU H (苏慧). Characterization of acrylate polymer latex with gradient structure[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2012.
- YU C (余彩). The structure and properties of the dyed polyester fibers[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University (西安工程大学), 2016.