

Development Outline of Fixing Agent

Peiwen Zheng, Zanmin Wu, Jun Wang

Tianjin Polytechnic University, Tianjin, China, 300160

Email: 24528022@163.com

Abstract: Giving a briefly introduction for the problems of cellulose fiber dyeing which leads to the application requirement of the color fixing agent. Make a introduction of fixing mechanism for the agent of now, comprehensively analyze the classification, synthesis method and using characteristics of agents now, and give the structural formula and synthetic mechanism of typical fixing agents. It is said that the reactive dye fixing agent for cotton is the urgent need of textile industry. The formaldehyde-free agents which is low cost, high effect and low pollution needs highly development. The structure feature of ideal fixing agents is put forward, which is a revelation for further study.

Keywords: Fixing agent; Cationic polymer; Resin; Reactive group

固色剂的发展概述

郑培文, 吴赞敏, 王 军

天津工业大学, 天津, 中国, 300160

Email: 24528022@163.com

摘 要: 对纤维素纤维染色的问题做出简要介绍而引入对固色剂的应用需求, 介绍了现阶段所用固色剂的所采用的固色机理, 对现有固色剂的分类、合成方法以及使用特点等进行了综合分析评述, 并列举了一些具有代表性的固色剂及其合成机理方程式。指出棉用活性染料无醛固色剂仍是印染行业所迫切需要的, 今后应大力开发低成本、高效果、低污染的无甲醛固色剂。提出了理想固色剂所需要具备的结构特征, 为进一步研究固色剂做出一定的启示。

关键词: 固色剂; 阳离子聚合物; 树脂; 反应性基团

1 前言

在各种纤维中, 纤维素纤维和再生纤维素纤维具有良好的吸湿性、保暖性、手感柔软、本低廉以及可降解回收利用等优点, 在织物纤维这块大舞台上扮演着重要的角色。而目前用于纤维素纤维染色的染料主要有还原染料、硫化染料、直接染料及活性染料等, 其中的活性染料其在使用时能与纤维素纤维形成牢固的共价键结合, 具备不易脱落、价格低廉等一系列其它染料无法比拟的优点, 是最主要的纤维素纤维用染料。但是活性染料的应用也存在着一定问题, 其在进行染色, 特别是进行深浓染色时, 上染率不足, 部分染料不能固着在织物上, 而也有小部分上染织物的染料上未固着。这既浪费染料又产生大量有色废水污染环境, 在穿着时也容易掉色, 是急需解决的一个问题。要从根源上缓解或解决染色废水造成的这个问题, 就必须使染料在染色过程中尽量多的固着在纤维中。除

了需要对印染工艺和染料本身结构等进行改进外, 还常常使用一些助剂对染料进行固色处理, 我们把这些在进行染色整理时, 能提高织物着色牢度的助剂叫做固色剂^[1]。

2 固色剂的固色机理

固色剂提高水溶性染料染色牢度的主要机理有以下方面^[2]:

(1) 利用固色剂分子中的季铵盐或叔胺盐等阳离子基团与染料分子中的阴离子基团结合, 形成不溶性的色淀在纤维上沉积, 从而提高色牢度。固色剂的阳离子性越强, 固色效果就越好。

(2) 利用固色剂分子上的反应基团(如-Cl、环氧基团等)与纤维及活性染料分子的活性基团(如-OH、-NH₂等)发生交联反应, 而含有亚胺基(-NH)的固色剂分可与金属络合染料形成配位键。这些因素综合作用, 可

以降低染料的水溶性, 提高染料色牢度。

(3)利用固色剂在染物上成膜来提高染色牢度。固色剂整理到染物上以后经高温焙烘自行交联反应形成具有一定强度的薄膜, 这从薄膜把染料固着在纤维表面使其不易脱落, 从而达到提高色牢度的目的。

(4)利用固色剂缓冲中和汗液中的酸性物质, 避免染料与纤维之间的共价键断裂, 可以提高染物的耐汗渍牢度。

(5)利用一些基团的平滑作用, 减少织物的摩擦系数, 另外可以阻止染料与水或其他介质的接触, 防止在摩擦过程中发生染料溶胀、水解和脱落, 可以提高干、湿摩擦牢度。

(6)将紫外线吸收基团引入固色剂分子中, 以实现日光中紫外线的吸收, 减少紫外线对染料结构的破坏, 从而达到提高日晒牢度的目的。据专利^[6]报道, 水杨基羟肟酸用 NaOH 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液处理制得耐日晒固色剂, 在 PH 值 6~8 下应用效果不错。

(7)利用一些物质(能够吸收有效氯的多胺类物质或者还原性物质)的吸氯性或者还原性, 减少氯对染料的攻击, 从而提高染色织物的耐氯漂牢度^[3]。

3 固色剂的分类

按照不同的分类标准, 所划分的固色剂的种类不同, 有些固色剂同时具备几种类别的特点, 容易混淆。所以按照划分容易理解的出发点, 我们把目前的固色剂分成阳离子聚合物型固色剂、树脂型固色剂和反应交联型固色剂三大类。

3.1 树脂型固色剂

3.1.1 双氰胺型树脂固色剂

树脂型固色剂是染色中应用最多的一类固色剂, 最早使

用的是固色剂 Y, 由双氰胺和甲醛缩合制的树脂初缩体, 然后加入醋酸水解而成阳离子型固色剂, 结构如下图 1:

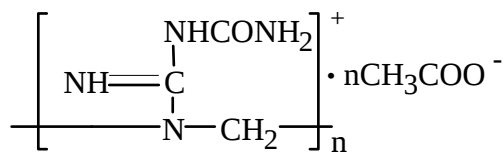


图 1 固色剂 Y

由于这类固色剂含有游离甲醛, 对人体有一定伤害, 所以现在已禁止使用。

由双氰胺、二乙烯三胺与羟甲基尿素反应, 制备出的咪唑啉具有阳荷性, 具有固色作用。详细结构见图 2:

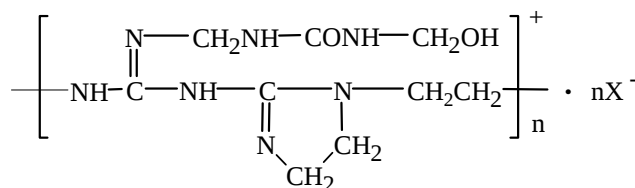


图 2 咪唑啉结构

这类多胺型固色剂属低甲醛型, 在使用中羟甲基会分解释放出少量甲醛, 所以它的使用也受到限制。

3.1.2 多胺类树脂固色剂

多胺其衍生物的缩合树脂, 是开发于上世纪 60 年代初的无甲醛型固色剂, 性能优于双氰胺型树脂固色剂, 在提高活性染料的耐洗牢度方面效果很显著。其合成制备比较简单, 在酸(无机酸、有机酸或释酸盐)存在下, 多胺与双氰胺反应形成高分子化合物, 可以制得多胺类固色剂。一般型的结构见图 3:

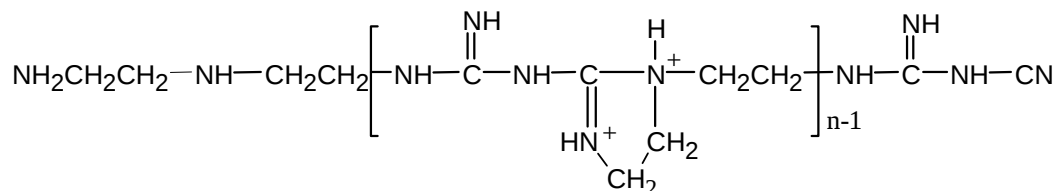


图 3 多胺类树脂固色剂

多胺固色剂呈阳离子性, 能与染料形成离子键结合, 这类固色剂分子量较大可以与染料形成较强范德华力, 共同作用使染料与纤维具有很好的结合力, 从而提高了染物的染色牢度。但这类阳离子聚合物含有

较多的伯胺、仲胺和叔胺基, 在染色后处理时会泛黄并降会染物的低耐晒牢度。另外, 这类固色剂也可以继续与环氧氯丙烷缩合, 生成具有反应性基团的固色剂, 提高固色效果^[4]。

3.1.3 水性聚氨酯类固色剂

目前工业应用的水性聚氨酯类固色剂主要是自乳化型，分子链中含有亲水性基团和氨基甲酸酯（-NHCO-）结构，由多异氰酸酯及低聚物多元醇经逐步加成聚合制得，在水中分散稳定性好，对织物有良好的亲和力，性能比较突出。

许燕侠^[9]等对水性聚氨酯类固色剂的性能特征、合成原理和方法等做了较好的比较和陈述，陆振伟^[10]比较详细的介绍了一种阳离子水性聚氨酯的合成过程，最终产物结构如图 4 所示：

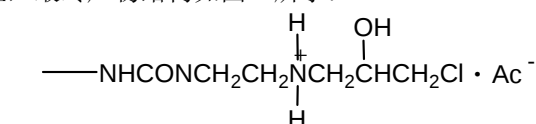


图 4 水性聚氨酯基本结构

3.2 阳离子聚合物型固色剂

阳离子聚合物型固色剂主要用于活性染料的固色，因为不含有带氢的氮原子基团，所以一般不会泛黄或降低耐晒牢度。与多胺类固色剂的网状结构不同，阳离子聚合物型固色剂是一种直链型结构，按结构分类，阳离子聚合物型固色剂可以分为伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐等类型^[11]。

3.2.1 环氧氯丙烷与仲胺的反应产物

这类固色剂由环氧氯丙烷与胺的经过缩聚反应制得，经典的合成过程如图 5 所示：

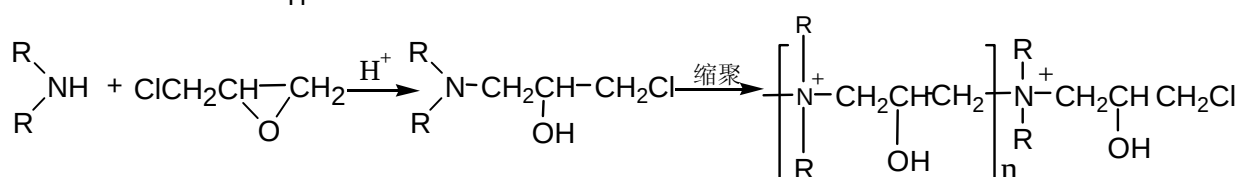


图 5 环氧氯丙烷与仲胺反应过程

3.2.2 二烯丙基季铵盐衍生物

这类固色剂由二甲胺与烯丙基氯在碱性条件下反

应制得二甲基二烯丙基氯化铵，再以此单体碱性条件下催化环化聚合得到。合成过程如图 6 所示：

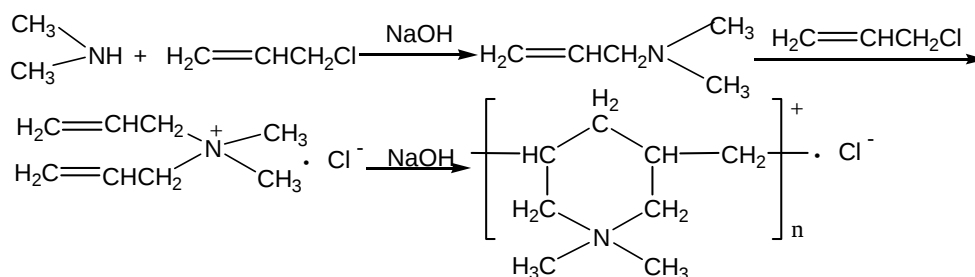


图 6 二烯丙基季铵盐衍生物型固色剂合成过程

3.3 反应性固色剂

这类固色剂就是依靠固色剂分子链中所带的反应性基团与染料、纤维发生

固色交联剂 DE 就是反应性固色剂中比较具有代表性的产品，它是环氧丙基二甲胺基亚甲基苯酚与甲醛缩合得到的，结构见图 7：

3.3.1 反应性固色交联剂

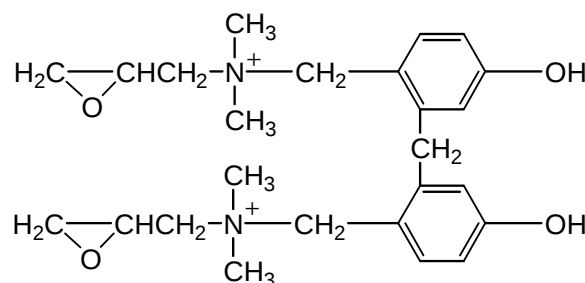


图 7 固色交联剂 DE

D.M.Lewis^[5]采用丙烯腈和 1,3,5-三氧杂环戊烷合成的固色剂 FAP 是另一种代表性的反应性固色剂, 具有较好的湿摩擦牢度。

3.3.2 多胺与环氧氯丙烷缩合物

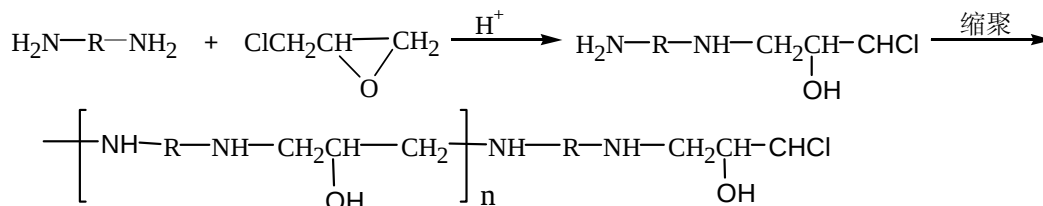


图 8 乙二胺与环氧氯丙烷的反应

也可以在多胺与环氧氯丙烷的缩合物中引入季铵盐, 从而增加固色剂的阳离子性, 提高处理后的染物的色牢度。

3.3.3 聚醚类物质^[2]

把含有两个以上羟基的化合物催化缩合成聚醚, 再与环氧氯丙烷缩合可制得反应性固色剂。例如由 1,5-二羟基萘缩合成的醚与环氧氯丙烷进行反应可以制得两端带反应基团的反应性固色剂。由二乙醇胺缩合而成的聚醚与环氧氯丙烷的反应产物也是一种反应性固色剂, 其结构如下:

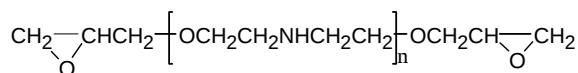


图 9 二乙醇胺聚醚与环氧氯丙烷反应产物

4 结论

随着人们的环保意识的不断提高, 对纺织品的绿色环保指标要求越来越高。而在目前, 虽然大量无甲醛固色剂得到开发和应用, 但用这些固色剂进行处理后, 某些牢度指标如湿摩擦牢度仍然存在较大问题, 尤其活性染料染深浓色棉织物, 一般很难达到 3 级标准。因此, 既不含甲醛, 又能提高湿摩擦牢度的棉用活性染料无醛固色剂仍然是目前印染行业所迫切需要的, 今后应大力开发低成本、高效果、低污染的无甲醛固色剂。下面是理想固色剂所需要具有一些的特点^[2]:

①具有阳离子基团, 能与染料的阴离子结合形成

这类固色剂主要由胺类化合物(如甲胺、二甲胺、乙二胺、多乙烯多胺等)与环氧氯丙烷缩合而成。其中乙二胺与环氧氯丙烷的合成过程如下图所示:

色淀;

②含有活性基团, 能与纤维及染料形成共价结合, 提高牢度;

③能够在织物表面交联形成不溶性薄膜;

④产品不含甲醛, 使用过程中也不释放甲醛;

⑤对于一些用于金属络合染料的固色剂, 具有和金属离子结合或配合的基团;

⑥根据需要, 可以在固色剂链上引入平滑、柔软等组分, 提高干湿摩擦牢度; 在链上引入 PH 缓冲组分提高耐汗牢度; 在链上引入还原性的多胺类物质可以提高耐氯牢度。

References (参考文献)

- [1] Cui Jiayi, Etc. Solvent-free synthesis verin. Aldehydes fixing agent[D]. Nanjing university master thesis, 2009.6:1-4(Ch). 崔家乙等. 新型无醛固色剂合成初步研究[D]. 南京理工大学硕士学位论文, 2009.6: 1-4.
- [2] Herise, Klaus-Peter, Robert. Process for improving the light fastness of polyamide dyeings[P]. USA:4544372, 1985.
- [3] Gong Xueli, Liu Xue, Xing Fuqiang. A Study on Colorfast Capability of Chlorine-Resistant Dye-Fixing Agent CRS for Reactive Dyes[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2008, 49(3): 4-6(Ch). 宫在礼, 刘学, 邢富强. 活性染料耐氯固色剂的研制[J]. 山东纺织科技, 2008, 49(3): 4-6.
- [4] WANG Chun-mei, HU Xiao-lin, LI Zhao-hui. Synthesis and application of reactive fixing agents[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2005, (6): 53-54, 62(Ch). 王春梅, 胡啸林, 李朝晖. 反应性固色剂的研制及应用效果[J]. 纺织科技进展, 2005, (6): 53-54, 62.
- [5] Lewis D.M. Improved Fixing of Dyes on Polyimide Fibers. Part 1: Use 1,3, 5-Triacrylamino-Hexahydro-s-Triazine as a Crosslinking agent [J]. Dyes and Pigments, 1995, 28(3): 172-192.