

毛 涤 混 纺 织 物 的 染 色

上海市毛麻纺织科学技术研究所

一九八九·九·

毛涤混纺织物的染色

1. 引言

1.1 历史

涤纶纤维，或更确切地称聚对苯二甲酸二乙酯在1948年问世。这表示自1928年开始研究用脂肪二羧基酸和二羟基脂肪醇〔1〕合成涤纶纤维以来达到的最高点。

制造聚对苯二甲酸二乙酯最初的方法是用对苯二甲酸与二醇缩合聚合。自40年代开始由乙二醇与对苯二甲酸二甲酯酯交换缩聚反应而成来取代上述合成方法，后者的反应产物比对苯二甲酸反应后产物的纯度更高。

Ward〔2〕已回顾了自1934年以来人造纤维的生产发展情况。

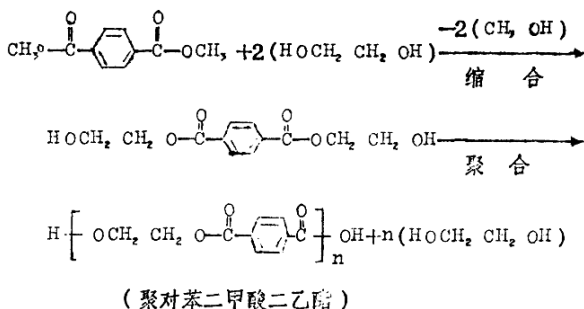


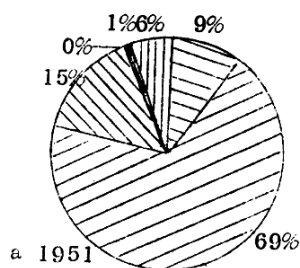
图1： 乙二醇和对苯二甲酸合成涤纶的缩聚反应

涤纶在生产和应用方面的发展已经超过其它两种主要的合成聚合纤维尼龙和腈纶，见表一〔3〕。到1981年为止纤维的总消

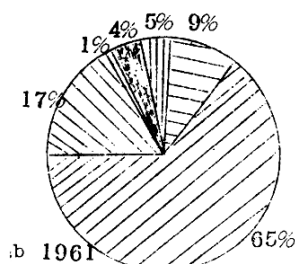
耗量稳定增长，在 80 年代中期，由于西方经济衰退，导致纤维总消耗的增长比较滞缓。图 2 (a ~ d) 的图形表示了不同纤维在总市场上占有量的变化情况。从 1951 年至 1983 年世界纤维量的增加实际上归因于人造纤维的增加 (4)。

表一 世界人造纤维产量估算 (千公吨) (3)

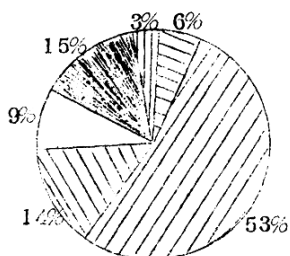
年 份	粘胶/醋酸纤维	尼 龙	腈 纶	涤纶
1955	220	185	28	16
1960	241	407	110	123
1965	374	1006	398	460
1970	364	1909	1006	1648
1975	325	2489	1391	3336
1980	338	3125	2083	5132



- 羊毛 (107.9万吨)
- 棉 (339.0万吨)
- 涤纶 (5000吨)
- 尼龙/腈纶 (9.8万吨)
- 其他 (68.1万吨)
- 醋酸纤维/人造纤维 (131.7万吨)



- 羊毛 (146.6万吨)
- 棉 (1045.7万吨)
- 醋酸纤维/人造纤维 (268.2万吨)
- 涤纶 (16万吨)
- 尼龙/腈纶 (66.9万吨)
- 其他 (68万吨)



c 1971

羊毛 (157.6万吨)

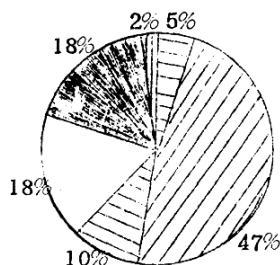
棉 (1300.8万吨)

醋酸纤维/人造纤维
(344.7万吨)

涤纶 (212.7万吨)

尼龙/腈纶 (347.8万吨)

其他 (65.6万吨)



d 1983

羊毛 (163.9万吨)

棉 (1471.5万吨)

醋酸纤维/人造纤维
(301.2万吨)

涤纶 (567.5万吨)

尼龙/腈纶 (552.7万吨)

其他 (65万吨)

图2 1951年~1983年纤维总耗量与各纤维在市场上的分配

与涤纶相反，从古时候人们已经懂得羊毛完全是在自然中形成的。更了解有关它的（复杂的）化学组成，因此在这里重复累述是不恰当的〔5〕。从60年代以后，世界总产量完全停留在每年150~160万吨（净毛）〔6〕。

当考虑毛涤混纺织物染色时，对两种纤维的物理特性和所采用的染色方法进行比较是非常有用的。第一印象是这两种纤维之间不会有很大不同！涤纶纤维具有高的拉伸强力（根据制造条件而变化），表现出优异的耐穿性，耐酸碱性，纤维的长度和横截面比较均匀，

这从染色工作者的观点来看是非常重要的。另外，涤纶纤维具有疏水性（疏水性能降低的改性涤纶将在以后讨论）。

另一方面，羊毛的拉伸强力、耐磨性不高，染色时有明显的毛尖毛根效应，纤维的横截面亦如此，羊毛纤维外表具有疏水性，内层具有亲水性。羊毛纤维在强碱液中被破坏，在强酸液中也有剧烈的损伤。作为纺织纤维的羊毛确实有明显的不足，但它在其他方面的优异特性上得到了弥补，也就是保暖性、舒适性、手感和好的悬垂性等。羊毛比涤纶的性能优异得多，涤纶织物手感粗糙，虽然它可通过柔软整理、变形处理、纤维改性来改善，但仍然不能获得天然纤维完美的特性。

很明显，羊毛与涤纶的混纺表示一种试图，即把这两种纤维混合，以赋予混纺织物良好的服用性能和尺寸稳定性，同时保留 100%羊毛优异的手感和悬垂性。

早在 1952 年，Dennison 和 Leach (7、8) 就对这种新颖纤维及它们与羊毛的混纺物进行了研究，并获得了日趋增长的重要进展，还介绍了毛涤混纺物上述的许多优良性能。许多涤纶/羊毛混纺物的混纺比为 55/45，因为该比例的毛混纺物既能具有耐久折裥性能 (5)，而其涤纶含量又最低。由这种比例的混纺物制成的产品（例如裤子、裙子）能用水洗而不致失去裤缝折裥。

1·2 产品用途和主要混纺物

实际上，所有毛涤混纺物都可用于制成外衣，普通男子套装，女子套装、礼服、女裙（褶裥和未褶裥）。很难描述这些用途在总的使用范围里所占的比例，由于缺乏毛涤混纺物在总市场中确切的消费量，以上这种情况更加突出。

Beckmann等〔9〕在1977年估计毛涤混纺织物的消耗量大约为36万吨,如果在1983/1984年度毛涤混织物消耗量在总纤维市场中以10%速度增长,那么每年毛涤混纺织物的生产量达到约40万吨。Baumann〔10〕估计世界羊毛产量的十分之一用于与涤纶纤维混纺,假如毛涤混纺以平均混纺比60:40计算,大约在16万吨。这个统计未反映出毛涤混纺织物的加工形式,是精纺还是粗纺的比例。

毛涤混织物确实存在着一个适宜的小市场;例如豪华型机动车辆装饰织物使用的涤/毛混纺比为40/60,大约消耗4百万公斤,在1985年〔6〕预计增加到6百万公斤。这种特殊的销路对于织物和染色加工都提出了很高的要求,为满足这些要求,这两种纤维要以散毛或毛条形式分别染色,接着进行混纺。

55/45的涤/毛混纺机织物,其经纬纱就是以此比例混纺的。机织物也可由混纺比不同的经纬纱织造出来。在美国两种纤维以80/20的涤/毛混纺比为最常用,即组织结构采用变形涤纶为经纱,55/45涤/毛混纺纱作为纬纱,在西欧较高档的20/80涤/毛混纺机织物,采用55/45涤/毛作为经纱,纯羊毛纱作为纬纱织成。

由于有关数据都与最终用途有关,因此涤/毛混纺织物的生产量和消耗量的确切数据很难得到。在通常情况下,主要生产国是日本、西德、法国、意大利、英国、美国、南朝鲜、东方集团和中国。这些国家都具有发达的国内市场,而南朝鲜和中国可能例外。

2. 毛涤混纺织物的染色

在任何染色过程中,都存在着许多可变因素。纤维混纺后染色增加了更多的可变因素。最好是在纤维混纺之前对每种纤维分别染色,也可在混纺后染色。

混纺后的染色既可同浴一步法，也可分浴一步法。必须考虑的是纤维间的相互沾色等影响。这里不对每个细节作出评述，而是着重讨论关键性的变化因素，可变因素之间存在着相互关系，和必须时常注意的综合平衡问题。在此文中对今后几年中将出现的发展趋势作一概述。

毛涤混纺物染色的最重要的准则是：

- (1) 在整个加工工序中涤纶和羊毛纤维染色的步骤。
- (2) 对于混纺纱或织物选用一浴法还是二浴法染色。
- (3) 染色设备的选择。
- (4) 选择染浴中的助剂（分散剂、载体、羊毛用匀染剂、缓冲剂系列）。
- (5) 涤纶用染料和毛用染料的选择。
- (6) 使羊毛纤维损伤减至最小：确定染浴 PH、温度、染色时间和加入的羊毛保护剂。

2·1 涤纶和羊毛纤维的染色步骤

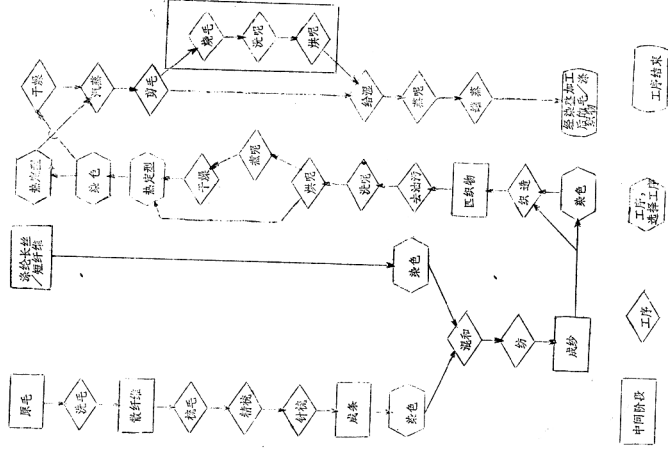
染色工作者有三种选择：

- a 分别对散纤维或条子染色。
- b 混纺纱染色。
- c 匹染。

图3节选出生产精纺织物的工艺流程图，从前道准备到后整理，以下对两道工序即染色和热定型作一概述。

混纺前每种纤维染色应选用牢度最好的染料，其次重要的才是染色过程中的匀染性。涤纶通常用升华牢度高的高温型分散染料在130℃条件下染色。散毛或毛条可用1：2型金属络合染料、媒介染料、耐缩绒酸性染料或毛用活性染料。

图3: 精纺毛/涤织制加工工艺流程图 (节选) (选自Bird(5)和 Sulo(5))



近年来的趋向是由混纺纱或匹织物的染色来代替以上传统的加工方法。此方法在生产上有较大的灵活性、生产周期短，生产成本低，产品的库存也较少。

毛涤混纺物的染色是在织物加工过程中较后的阶段，因此选用的染料要求匀染性好。这就限制了织物染色牢度的提高，特别是分散染料的选用限制在低温或中温型分散染料。尽管这些染料的匀染性能较好，但它们的牢度较差，特别是干热牢度。涤纶定型采用干热条件（13），通常在21℃或以上。在这样高的温度条件下，低温型分散染料可从涤纶纤维上升华沾污到邻近区域的织物上。为了使羊毛纤维的损伤达到最小，织物的干热定型温度不得超过135℃，此温度下，分散染料升华减小，因此，毛涤混纺物的沾污危险也随之减小。

毛涤混纺纱或织物的染色包含两种独立的染色过程，不管是采用两种纤维同时染色的一浴法，还是两种纤维先后染色的两浴法，每种染色过程只对一种纤维起作用。涤纶和羊毛的物理、化学性质不同，因此每种纤维所选用的染料亦不同。涤纶与染羊毛的水溶性阴离子染料无亲和力，而用于涤纶的不溶性分散染料绝大部分仅仅沾染在羊毛表面上，因此，织物的摩擦牢度和日晒牢度均低劣。

毛涤混纺纱的绞纱染色或筒子纱染色，在预处理时应同处理单一纤维纱线一样小心。详细的处理方法和有关机械、筒子类型、络筒机和其他加工技术已由Park（14）专题进行了讨论。染色时最重要的因素是纱线的缩率，一般缩率在3—5%是可接受的。其他作者概述了筒子类型、络筒机和纱线预处理，这些因素可使纱在染色时损伤减至最小（1、17、18）。

Drewniak论述了毛涤混纺使用分散/媒介染料一浴法染色

(18)。仔细选择媒介染料,可使织物经还原清洗后去除分散染料的浮色,而不会引起羊毛色泽的显著变化或褪色。

毛涤混纺纱的筒子染色在封闭型机械内,染色温度超过沸点,因此有一个特殊问题:染浴PH的控制。众所周知,热效应可使羊毛纤维发生化学变化,引起染浴PH上升。如果PH上升至6.5~7.0,分散染料的分散性被破坏,也使羊毛受到进一步的损伤。醋酸钠/醋酸缓冲系统已被广泛应用(19),而且比大多数别的方法便宜。该系统避免了采用磷酸二氢钠/醋酸有机酸供体所涉及的复杂PH控制体系可能产生的问题(20)。

毛涤混纺织物的匹染,在连续化生产中对提高染色工厂的经济性已日益重要,虽然下述讨论中的很多也是与毛涤混纺织物的纱线染色有关,但是绝大多数现有的学术文章仅对匹染作了阐述,我们下面要对这一方面作专门讨论。

2.2 采用一浴法还是两浴法染色?

由于分散染料沾污羊毛,使得染色工作者不得不考虑是否采用两浴法,首先染涤纶,然后在染羊毛之前清洗,将沾污在羊毛纤维上的分散染料去除,用此法得到的染色产品比一浴法通过净洗/洗涤处理的方法所得到的牢度要高。

对于除深上青和黑色以外的色样,二浴法比一浴法并没有特殊的优点(9、20~25)。一浴法染色的主要优点是染色时间短,产量高,经济效益高。

染深色时,两浴法借助中间净洗工序可改善产品的摩擦牢度和酸、碱汗渍牢度(15,28)。低温时分散染料沉淀在羊毛纤维上,然后在高温条件下染料迁移到涤纶纤维上,这个过程是可逆的,要认识到该过程的重要性。两浴法在羊毛染色阶段,分散染料从已
~10~

染色的涤纶纤维上迁移而引起羊毛纤维的后沾色。可通过中间净洗处理(27)来将这种后迁移现象,抑制到某种程度。

更困难的是一些含有蒽醌基结构的分散染料,在中间净洗时因还原处理而产生明显的剩色。被剥落的染料的降解产物常常造成沾色。其影响要比分散染料沾污羊毛明显得多(1)。

Cegarra等已经研究出(21)在一浴法染色过程中影响分散染料沾污羊毛纤维的各种条件,测定出分散染料在混纺织物的两组分中的分配情况。他们研究得到:

(i) 一浴法染色中,羊毛上沾色的分散染料不能用非离子助剂完全去除掉。

(ii) 一浴法染色中,大浴比可减少分散染料沾污羊毛。

(iii) 在两步法染色中,在加入羊毛混和之前对涤纶进行染色,采用在100℃加载体染色与在130℃不加载体染色两种方法,因分散染料迁移而沾污羊毛的程度以后者为小。在相同条件下,染料迁移则随染料品种而定。

(iv) 分散染料的后沾污程度与分散染料耐热牢度的类型(低、中、高)没有明显的相关性。同样,染色助剂和羊毛沾色也无联系。Forn和Hadfield(12)已证明了在 $\text{PH}=4.5\sim 6.5$ 范围内,染浴 PH 和羊毛沾色程度之间无联系。

两浴法染色对分散染料的选择范围广,这是因为假如中间净洗充分则沾污就很轻,而且羊毛染色温度要比涤纶低,使分散染料从涤纶纤维上重新迁移出来受到限制。采用高锰酸钾氧化净洗后接亚硫酸氢盐处理(12)的方法很快就被比较缓和的加工方法所取代(23)。即单独用亚硫酸氢盐处理或用亚硫酸氢盐处理再加洗染料后皂洗处理。

2·3 机械

染色机所能达到的温度与是机械的选择有关的一个最重要因素。这个因素影响到染色工艺的长短、分散染料的选用、分散染料的吸尽和染色所需载体量。温度在染色中对聚合物组分最为重要，这是因为分散染料向该组分微分子结构的渗透只有在温度超过玻璃化转化点之后才发生〔29〕。在这一转化点之上涤纶纤维的结构发生变化，产生扩散过程。

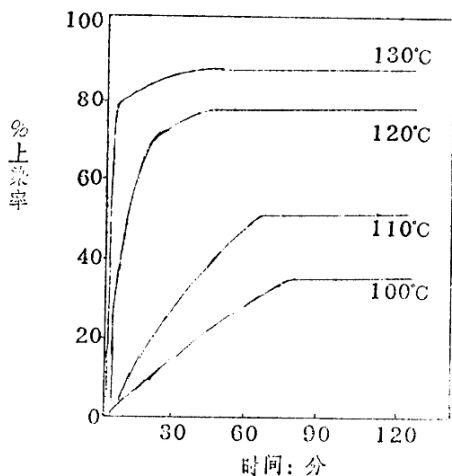


图4(a) 不同温度和时间下，典型分散染料在涤纶上（无载体）的平均上等率。

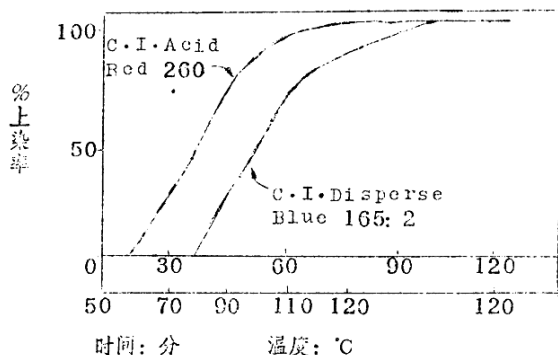


图4(b) 涤纶/羊毛混纺织物用分散染料和酸性染料在各自纤维上的染色动力学

图4(a)表明了在不同温度和时间下,典型分散染料在涤纶上的平均上染率(10)。图4(b)表明了在不同染色温度和时间下,羊毛染料和分散染料在各自纤维上的上染率,强调与酸性染料染羊毛相比分散染料染涤纶要获得优良的上染率,所需要的温度要高(9)。

载体能使纤维的玻璃化温度下降或促进纤维的溶胀,Ingamells (29)认为涤纶纤维的刚性对于染料分子扩散进入纤维起控制作用,但纤维的溶胀未必会提高染料在纤维内部的扩散。载体染色允许涤纶染色的温度在沸点以下(30),因此染色机械的选用范围较广。载体的详细讨论见下节。

常压染色机的染色温度一般不达到100℃,然而这类传统的染色设备仍然应用于毛涤混纺织物的染色(18)。封闭型绳状染色机和带加热的绳状染色机可从提高温度来改善染色工艺。高温高

压染色机的温度可达到沸点以上，这类染色机的优点是：染色时间较短，载体用量减少，吸尽率提高，染色重现性比较好。

常压绳状染色机和高温高压染色机的染色，织物都以绳状形式运行，因此，容易造成织物的染色折痕（31）。在快速升温的条件下，织物在高温高压绳状染色机中能运转而不致造成损伤的速度，在某些情况下是不能太快的，以便获得均匀的染色效果。

经轴染色机可达到的温度比常压绳状染色机高，一般很容易达到 $100\sim 108^{\circ}\text{C}$ 。经轴染色机特别适用于平纹机织物（24），和会产生毡化的一类织物。由于染色时织物固定而染液流动，因此织物不受到机械作用，不会引起毡化收缩。经轴染色对织物的组织结构影响很小，绳状染色机则有利于保持织物的手感，而经轴染色织物的手感会变得“滞板”（26）。

经轴染色前，织物的预处理特别重要。为了防止由于在经轴上的织物缩率不同而产生的云纹现象（32），必须进行预缩加工。因此，羊毛要进行煮呢预定型处理，涤纶在 $135\pm 5^{\circ}\text{C}$ 条件下进行约30秒钟的干热定型，过高的温度和较长的处理时间会引起羊毛的泛黄。毛涤混纺织物的热定型可改善涤纶的手感、弹性、防皱性、尺寸稳定性、抗缩性和抗起球性。然而，热定型处理也可能降低分散染料在涤纶上的上染率。

为了使染液能均匀穿透织物，经轴染色机装机卷轴时应注意保证织物的强力均匀（33）。染液的单向流动（由里向外），染色结束织物下机前，应缓慢冷却可防止织物云纹疵病的产生。

最新的染色机械的发展是与喷射染色设备联系在一起（31、33—35）。这类机器可减小浴比（降低到1:6），降低载体浓度和蒸汽用量。与绳状染色比较，这些费用都可节省，而且，染

色温度高，可缩短染色时间，增加产量。

Fischbach (35) 研究比较了卷染机与喷射染机的成本后得出结论：喷射染色机在水、载体、染料（通过提高染料吸尽率）、染色时间，生产效率（包括需要纠色而增加的工作量的平均数量）上的节约远超过卷染机，以致毛涤混纺织物采用卷染的方法实际上可被淘汰了（从技术角度看）。应用缓流、溢流染色系统，可降低染料在高速运行（有时超过200米/分）时产生的机械应力。这类机器的染色槽完全被染液所充满，所以绳状织物仅在通过卷轴时才离开染液很短一段时间。在一些机器上（例如，Thies的“Roto-Stream”，Barriquand的“Giro-Stock”，Serracant的“Carrusel”）设计有装卸织物系统，降低了织物进出染机的劳动强度，使柔软的织物仅产生很小的歪斜。

在针织物染色时，喷射染色机比绳状卷染机具有更大的优越性，染色织物的伸长小，喷射染色织物的伸长仅3—4%，而绳状卷染织物则达10—12% (26)。喷射染色比经轴染色有进一步的优点，即由于喷射染色时织物运动，可使毛涤混纺针织物较硬挺的手感变得柔软。虽然从喷射染色中获得的轻微缩绒效果不一定具有完全相同的重现性，但这种效果是所需的 (31)。

Holt和Harrigan (34) 对粗纺匹头织物喷射和溢流染色作了较详细的述评，他们的论文同样也适用于毛涤混纺织物的染色。

2·4 染浴中的助剂

许多化学药品和其他产品可加入到染浴中，从而影响了染色工艺的最终结果。可以加入的化学药品包括：分散剂、消泡剂、载体、防皱剂、羊毛染料匀染剂、羊毛纤维的保护剂、分散染料、酸性/金属络合染料和酸性缓冲剂。

织物预处理后吸附的某些化学药品可大大地影响染浴的稳定性。织物染色前要经过多道预处理（见图3），在这些预处理中，洗呢是最重要的。目前广泛推荐使用非离子洗剂在中性、微碱性或微酸性浴中进行洗呢（11、15、16、24、26、32、36—33）。采用平幅和绳状洗呢均可，后者的效果最好，但可能引起洗呢折痕和有形成永久折痕的危险。阴离子洗剂与纯碱混用也很普遍，它可以消除因非离子洗涤剂去除不净而带入染浴中使分散染料的分散稳定性下降的危险（31）。不管用何种方法洗呢，建议都可用弱酸（醋酸）进行冲洗。

严重的沾色可用溶剂型洗呢剂（38）去除或用非离子、洗剂（不含碱）通过浸轧方法而去除，随后接一道常规洗呢（1）。

鲜艳色和/或者浅色产品可用漂白剂或荧光增白剂进行预处理。涤纶纤维和羊毛纤维的增白方法不同，涤纶用荧光增白剂增白（39），羊毛则采用氧化或还原漂白，处理的方法（1、26、36、38、40）有很多。

2·4·1 分散剂

分散剂在染浴中的作用是保持分散染料良好的分散性。Chandavarkar（24）着重提出理想的分散剂的要求，可概括如下：

（1）应是阴离子而不是非离子。后者会降低分散染料在涤纶纤维上的上染率。

（1.1）可使分散染料沾污羊毛纤维达到最小程度。

（1.1.1）应不含有任何还原剂，例如：葡萄糖，它在高温下使偶氮分散染料还原。

一些对羊毛染料匀染作用的附加“理想”要求，即不采用另外的羊毛染料匀染剂，远不如上述三点具有实际意义。