



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103556501 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201310528552. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 30

D06P 1/48 (2006. 01)

(71) 申请人 齐齐哈尔大学

D06P 1/38 (2006. 01)

地址 161006 黑龙江省齐齐哈尔市建华区文化大街 42 号

D06P 3/66 (2006. 01)

C08B 37/08 (2006. 01)

(72) 发明人 陈朝晖 邓启刚 王则臻 谢诚成
宋伟明 赵冰

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 牟永林

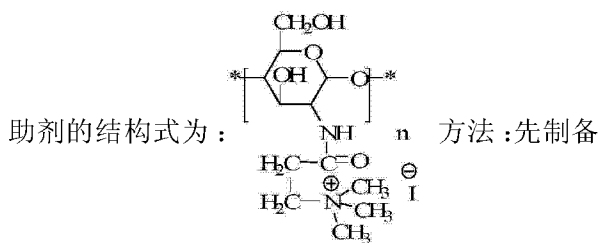
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂、其制备方法及应用

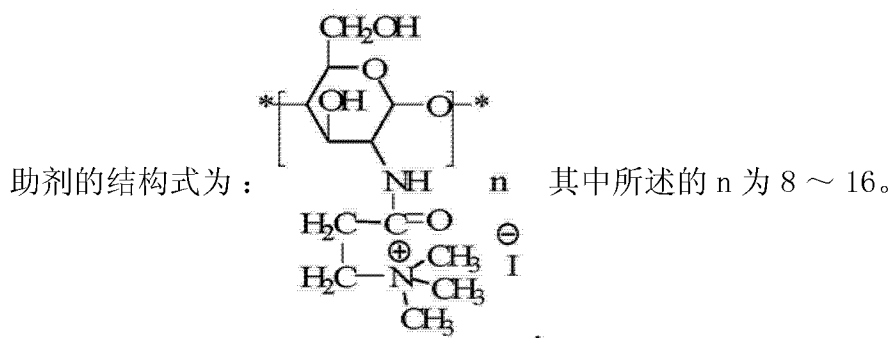
(57) 摘要

一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂、其制备方法及应用,它涉及一种亚麻织物活性染料染色助剂、其制备方法及应用。本发明是要解决现有亚麻织物活性染料染色过程中染料上染率、固色率低的问题;同时还要解决由于染色过程中促染剂 NaCl 的使用、染料上染率差和固色率低,因而在染液当中残留的大量染化料不仅造成了染化料的浪费,大大增加了染色成本,而且还造成环境污染的问题。一种亚麻织物活性染料阳离子染色



N-乙酰化降解壳聚糖和羟甲基二甲胺盐酸溶液,然后将 N-乙酰化降解壳聚糖和羟甲基二甲胺盐酸溶液混合搅拌反应,再加入碘甲烷,经抽滤、提取,即得。本发明可作为促染、固色剂用于亚麻织物染色过程中。

1. 一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂,其特征在于亚麻织物活性染料阳离子染色



2. 如权利要求 1 所述的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法,其特征在于亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法按以下步骤进行:

一、N-乙酰化降解壳聚糖的制备:取用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖溶于质量浓度为 3% 的乙酸水溶液中,搅拌至完全溶解,然后加入乙醇搅拌至溶液澄清,再加入乙酸酐,冰浴条件下反应 $6\text{h} \sim 8\text{h}$,离心收集沉淀物,得到 N-乙酰化降解壳聚糖;所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与质量浓度为 3% 的乙酸水溶液的体积比为 $1\text{g}:(30 \sim 35)\text{mL}$;所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与乙醇的体积比为 $1\text{g}:(30 \sim 35)\text{mL}$;所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖与乙酸酐的质量比为 $1:(1.0 \sim 0.4)$;

二、羟甲基二甲胺盐酸溶液的制备:在冰浴和氮气保护条件下,以恒定的滴加速度为 $0.5 \sim 1$ 滴/分钟向质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中滴加质量浓度为 40% 的甲醛水溶液,控制反应温度为 $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$,反应时间为 $4\text{h} \sim 6\text{h}$,得到反应液,然后向反应液中加入质量浓度为 37.5% 的盐酸水溶液,将反应液的 pH 调至 $1 \sim 4$,再反应 6h 后停止,得到羟甲基二甲胺盐酸溶液;所述的质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中二甲胺与质量浓度为 40% 的甲醛水溶液中甲醛的摩尔比为 $1.5:1$;

三、将步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖加入到步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液中,在室温至 50°C 条件下搅拌反应 $6\text{h} \sim 8\text{h}$ 后停止,去除水分后用丙酮溶解,然后加入碘甲烷在室温条件下反应 $4\text{h} \sim 6\text{h}$ 后停止,静置反应液 $25\text{min} \sim 35\text{min}$,抽滤保留滤饼,得到合成的样品,再将合成的样品用乙醇溶液在索氏提取器提取 24h ,得到目的产物,然后将目的产物于温度为 50°C 烘箱内干燥 24h ,即得到亚麻织物活性染料阳离子染色助剂;所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖与步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液的质量比为 $1:(3 \sim 5)$;所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖的质量与碘甲烷的体积比为 $1\text{g}:(1.5 \sim 3)\text{mL}$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法,其特征在于步骤一中所述的质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖是按以下步骤制备的:按壳聚糖的质量与质量浓度为 1% 的冰醋酸水溶液的体积比为 $3\text{g}:100\text{mL}$ 将质量浓度为 1% 的冰醋酸水溶液加入到壳聚糖中,在温度为 40°C 水浴条件下搅拌至壳聚糖完全溶解,再以恒定的滴加速度为 $0.3\text{mL}/\text{min}$ 向其中滴加质量浓度为 6% 的过氧化氢水溶液,滴加完毕后,在温度为 40°C 的条件下恒温搅拌反应 2h 后,用 0.1mol/LNaOH 水溶液调节 pH 为 7,得到反应液,将反应液用旋转蒸发仪减压浓缩得到浓缩液,其中所述的浓缩液与反应液的体积比为

1: (6 ~ 7), 然后加入无水乙醇, 静置溶液 40min 后减压抽滤, 得到滤饼, 用无水乙醇洗涤滤饼 3 ~ 5 次, 然后于温度为 20℃ 的条件下干燥 12h, 研磨, 即得到质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖; 其中, 所述的壳聚糖的质量与质量浓度为 6% 的过氧化氢水溶液的体积比为 1g:10mL; 所述的浓缩液与无水乙醇的体积比为 1:9。

4. 根据权利要求 2 所述的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法, 其特征在于步骤一中所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与质量浓度为 3% 的乙酸水溶液的体积比为 1g: (31 ~ 35)mL。

5. 根据权利要求 2 所述的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法, 其特征在于步骤一中所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与乙醇的体积比为 1g: (31 ~ 35)mL。

6. 根据权利要求 2 所述的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法, 其特征在于步骤一中所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖与乙酸酐的质量比为 1: (1.0 ~ 0.5)。

7. 根据权利要求 2 所述的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法, 其特征在于步骤三中所述的步骤一制备的 N- 乙酰化降解壳聚糖与步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液的质量比为 1:4。

8. 根据权利要求 2 所述的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法, 其特征在于步骤三中所述的步骤一制备的 N- 乙酰化降解壳聚糖的质量与碘甲烷的体积比为 1g: (2 ~ 3)mL。

9. 如权利要求 2 的制备方法制备的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的应用, 其特征在于将亚麻织物活性染料阳离子染色助剂作为促染、固色剂用于亚麻织物染色过程中。

一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种亚麻织物活性染料染色助剂、其制备方法及应用。

背景技术

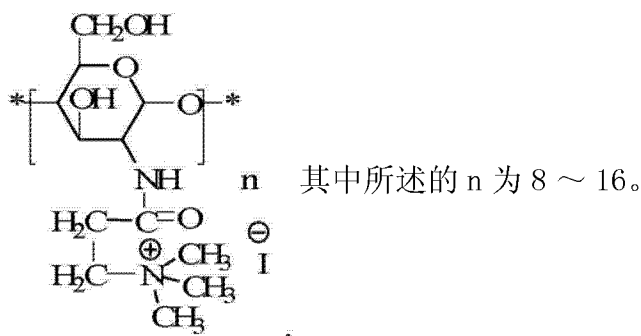
[0002] 在当今世界,各种纺织面料当中,色织产品的附加值是较高的,这主要是因为各种色彩使色织物显现出很强的视觉效果,深受人们的喜爱。随着人们生活水平,消费水平的不断提高,人们对色织面料的需求,也在不断的上升。在我国亚麻纤维的加工起步较早,但其纺织技术及染整技术都要落后于国外,产品的档次徘徊在中、低档水平上。亚麻纤维是一种具有优良的保健作用的天然纺织原料。亚麻织物穿着起来具有挺括、凉爽、透气性强、吸湿性能好的优良服用性能。近年来,亚麻织物作为一种绿色生态服装而深受消费者喜爱。但亚麻织物在染色加工过程中上染率低、色泽暗淡、染色牢度差,有时还会出现色差和色光问题。这些问题,不仅影响了产品的质量和档次,而且也制约了亚麻织物的向前发展。我们知道亚麻纤维的微观结构、化学组成及化学反应性能都制约着活性染料对亚麻织物的染色效果。在改善染色效果的研究中,人们主要从纤维改性和染色助剂的应用入手。

[0003] 此外,在亚麻染色的工业过程当中,染料上染率差,约达 45%,固色率低,约达到 40%,并由于使用促染剂 NaCl,因而在染液当中残留的大量染化料不仅造成了染化料的浪费,大大增加了染色成本,而且还会对环境造成更大程度的污染。为了能够生产出具有高档次的亚麻纺织品,对亚麻纺织印染新工艺的开发势在必行,因而,亚麻织物染色问题是当前纺织印染行业亟待解决的课题。

发明内容

[0004] 本发明是要解决现有亚麻织物活性染料染色过程中染料上染率、固色率低的问题;同时还要解决由于促染剂 NaCl 的使用、染料上染率差和固色率低,因而在染液当中残留的大量染化料不仅造成了染化料的浪费,大大增加了染色成本,而且还造成环境污染的问题,而提供一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂、其制备方法及应用。

[0005] 本发明一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的结构式为:



[0006] 上述亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法,按以下步骤进行:

[0007] 一、N-乙酰化降解壳聚糖的制备：取用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖溶于质量浓度为 3% 的乙酸水溶液中，搅拌至完全溶解，然后加入乙醇搅拌至溶液澄清，再加入乙酸酐，冰浴条件下反应 6h ~ 8h，离心收集沉淀物，得到 N-乙酰化降解壳聚糖；所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与质量浓度为 3% 的乙酸水溶液的体积比为 1g: (30 ~ 35)mL；所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与乙醇的体积比为 1g: (30 ~ 35)mL；所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖与乙酸酐的质量比为 1: (1.0 ~ 0.4)；

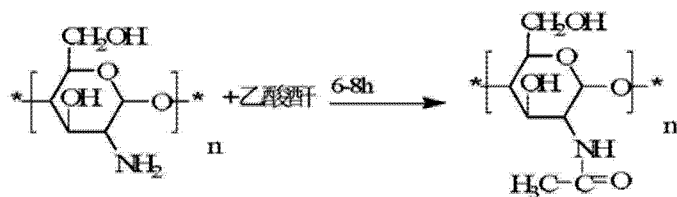
[0008] 二、羟甲基二甲胺盐酸溶液的制备：在冰浴和氮气保护条件下，以恒定的滴加速度为 0.5 ~ 1 滴 / 分钟向质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中滴加质量浓度为 40% 的甲醛水溶液，控制反应温度为 0℃ ~ 10℃，反应时间为 4h ~ 6h，得到反应液，然后向反应液中加入质量浓度为 37.5% 的盐酸水溶液，将反应液的 pH 调至 1 ~ 4，再反应 6h 后停止，得到羟甲基二甲胺盐酸溶液；所述的质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中二甲胺与质量浓度为 40% 的甲醛水溶液中甲醛的摩尔比为 1.5:1；

[0009] 三、将步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖加入到步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液中，在室温至 50℃ 条件下搅拌反应 6h ~ 8h 后停止，去除水分后用丙酮溶解，然后加入碘甲烷在室温条件下反应 4h ~ 6h 后停止，静置反应液 25min ~ 35min，抽滤保留滤饼，得到合成的样品，再将合成的样品用乙醇溶液在索氏提取器提取 24h，得到目的产物，然后将目的产物于温度为 50℃ 烘箱内干燥 24h，即得到亚麻织物活性染料阳离子染色助剂 (HECC)；所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖与步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液的质量比为 1: (3 ~ 5)；所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖的质量与碘甲烷的体积比为 1g: (1.5 ~ 3)mL。

[0010] 本发明制备亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的反应式如下：

[0011]

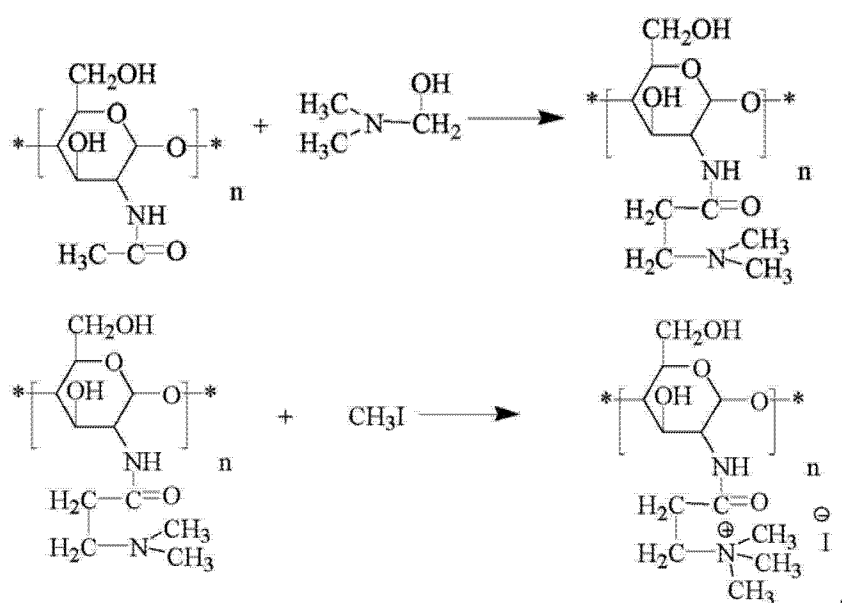
(1)



(2)



(3)



[0012] 本发明的一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的应用,是将亚麻织物活性染料阳离子染色助剂作为促染、固色剂用于亚麻织物染色过程中。

[0013] 本发明的优点:

[0014] 一、本发明制备的取代度为 0.71 的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂(HECC)处理的亚麻织物其上染率可达到 69.7%,固色率可达到 77.6%,水洗牢度为 5 级,耐磨擦牢度为 5 级;

[0015] 二、亚麻经本发明制备的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂(HECC)预处理后,上染率、固色率比未预处理织物(上染率约达 45% 及固色率约达 40%) 提高显著,此外,HECC 与降解壳聚糖复配,对亚麻织物共同作预处理时,会提高织物的无盐染色效果,上染率可达到 57%;

[0016] 三、本发明在解决上染率、固色率低等问题的同时,HECC 助剂的应用对亚麻织物染色色泽暗淡、色差大等问题也有改善。

附图说明

[0017] 图 1 为不同染色助剂预处理的亚麻织物的上染率对比图,图 1 中 $\square$ 为无助剂预处理的亚麻织物的上染率图,图 1 中 $\blacksquare$ 为现有助剂降解壳聚糖预处理的亚麻织物的上染率图,图 1 中的 $\blacktriangle$ 为 HECC 预处理的亚麻织物的上染率图,图 1 中的 $\triangle$ 为现有助剂十六烷

基三甲基溴化铵预处理的亚麻织物的上染率图；

[0018] 图 2 为不同染色助剂预处理的亚麻织物的上染率对比图，图 2 中的——为 HECC 预处理的亚麻织物的上染率图，图 2 中的——为现有助剂降解壳聚糖预处理的亚麻织物的上染率图，图 2 中的——为 HECC 与降解壳聚糖复配预处理的亚麻织物的上染率图；

[0019] 图 3 为降解壳聚糖和试验三制备的 HECC 的红外谱图，图 3 中的 A 为降解壳聚糖的红外谱图，图 3 中的 B 为试验三制备的 HECC 的红外谱图；

[0020] 图 4 为无助剂预处理的亚麻原布染色效果图；

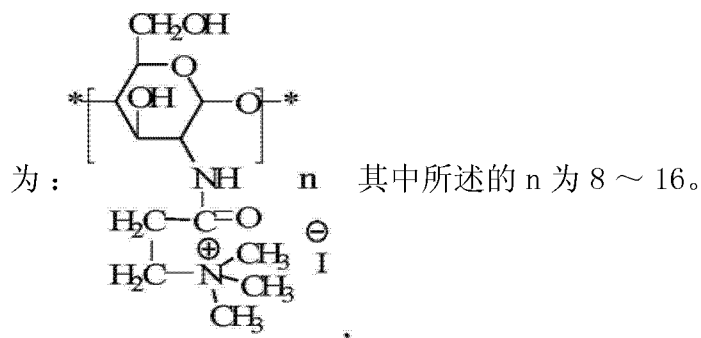
[0021] 图 5 为 CTAB 预处理的亚麻织物染色效果图；

[0022] 图 6 为降解壳聚糖预处理的亚麻织物染色效果图；

[0023] 图 7 为 HECC 预处理的亚麻织物染色效果图。

具体实施方式

[0024] 具体实施方式一：本实施方式一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的结构式



[0025] 本实施方式所述的取代度为 0.71 的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂 (HECC) 处理的亚麻织物其上染率可达到 69.7%，固色率可达到 77.6%，水洗牢度为 5 级，耐磨擦牢度为 5 级。

[0026] 本实施方式所述的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂 (HECC) 预处理后，上染率、固色率比未预处理织物 (上染率约达 45% 及固色率约达 40%) 提高显著，此外，HECC 与降解壳聚糖复配，对亚麻织物共同作预处理时，会提高织物的无盐染色效果，上染率可达到 57%。

[0027] 本实施方式在解决上染率、固色率低等问题的同时，HECC 助剂的应用对亚麻织物染色色泽暗淡、色差大等问题也有改善。

[0028] 具体实施方式二：本实施方式一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法，按以下步骤进行：

[0029] 一、N-乙酰化降解壳聚糖的制备：取用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖溶于质量浓度为 3% 的乙酸水溶液中，搅拌至完全溶解，然后加入乙醇搅拌至溶液澄清，再加入乙酸酐，冰浴条件下反应 $6\text{h} \sim 8\text{h}$ ，离心收集沉淀物，得到 N-乙酰化降解壳聚糖；所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与质量浓度为 3% 的乙酸水溶液的体积比为 $1\text{g}:(30 \sim 35)\text{mL}$ ；所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与乙醇的体积比为 $1\text{g}:(30 \sim 35)\text{mL}$ ；所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖与乙酸酐的质量比为 $1:(1.0 \sim 0.4)$ ；

[0030] 二、羟甲基二甲胺盐酸溶液的制备：在冰浴和氮气保护条件下，以恒定的滴加速度为 $0.5 \sim 1$ 滴/分钟向质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中滴加质量浓度为 40% 的甲醛水溶

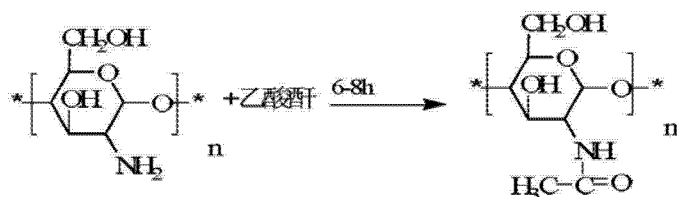
液,控制反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $4\text{h} \sim 6\text{h}$,得到反应液,然后向反应液中加入质量浓度为 37.5% 的盐酸水溶液,将反应液的 pH 调至 $1 \sim 4$,再反应 6h 后停止,得到羟甲基二甲胺盐酸溶液;所述的质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中二甲胺与质量浓度为 40% 的甲醛水溶液中甲醛的摩尔比为 $1.5:1$;

[0031] 三、将步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖加入到步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液中,在室温至 50°C 条件下搅拌反应 $6\text{h} \sim 8\text{h}$ 后停止,去除水分后用丙酮溶解,然后加入碘甲烷在室温条件下反应 $4\text{h} \sim 6\text{h}$ 后停止,静置反应液 $25\text{min} \sim 35\text{min}$,抽滤保留滤饼,得到合成的样品,再将合成的样品用乙醇溶液在索氏提取器提取 24h ,得到目的产物,然后将目的产物于温度为 50°C 烘箱内干燥 24h ,即得到亚麻织物活性染料阳离子染色助剂(HECC);所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖与步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液的质量比为 $1:(3 \sim 5)$;所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖的质量与碘甲烷的体积比为 $1\text{g}:(1.5 \sim 3)\text{mL}$ 。

[0032] 本实施方式制备亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的反应式如下:

[0033]

(1)

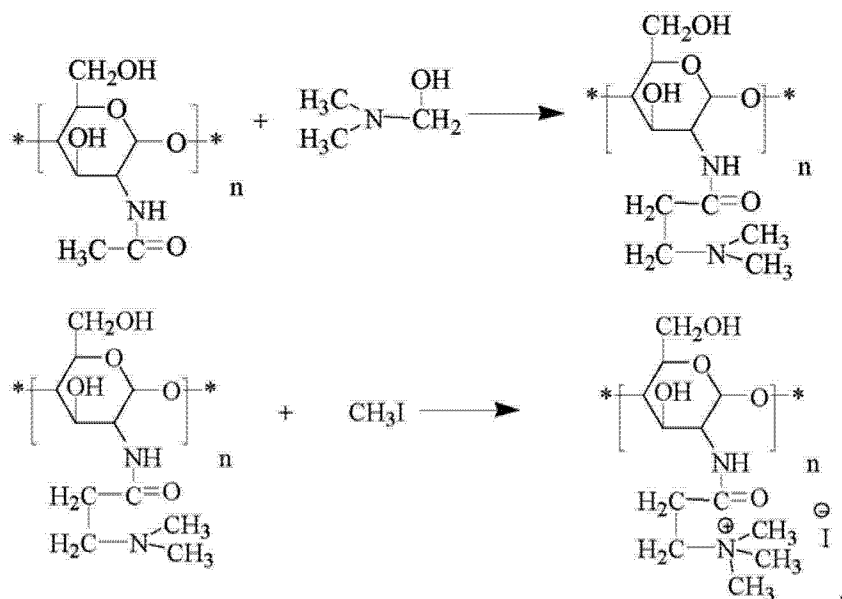


(2)

[0034]



(3)



[0035] 本实施方式步骤三中所指的室温为 20°C 。

[0036] 本实施方式制备的取代度为 0.71 的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂(HECC)处

理的亚麻织物其上染率可达到 69.7%，固色率可达到 77.6%，水洗牢度为 5 级，耐磨擦牢度为 5 级。

[0037] 本实施方式制备的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂(HECC)预处理后，上染率、固色率比未预处理织物(上染率约达 45% 及固色率约达 40%) 提高显著，此外，HECC 与降解壳聚糖复配，对亚麻织物共同作预处理时，会提高织物的无盐染色效果，上染率可达到 57%。

[0038] 本实施方式在解决上染率、固色率低等问题的同时，HECC 助剂的应用对亚麻织物染色色泽暗淡、色差大等问题也有改善。

[0039] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式二不同的是：步骤一中所述的质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖是按以下步骤制备的：按壳聚糖的质量与质量浓度为 1% 的冰醋酸水溶液的体积比为 3g:100mL 将质量浓度为 1% 的冰醋酸水溶液加入到壳聚糖中，在温度为 40℃ 水浴条件下搅拌至壳聚糖完全溶解，再以恒定的滴加速度为 0.3mL/min 向其中滴加质量浓度为 6% 的过氧化氢水溶液，滴加完毕后，在温度为 40℃ 的条件下恒温搅拌反应 2h 后，用 0.1mol/LNaOH 水溶液调节 pH 为 7，得到反应液，将反应液用旋转蒸发仪减压浓缩得到浓缩液，其中所述的浓缩液与反应液的体积比为 1: (6 ~ 7)，然后加入无水乙醇，静置溶液 40min 后减压抽滤，得到滤饼，用无水乙醇洗涤滤饼 3 ~ 5 次，然后于温度为 20℃ 的条件下干燥 12h，研磨，即得到质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖；其中，所述的壳聚糖的质量与质量浓度为 6% 的过氧化氢水溶液的体积比为 1g:10mL；所述的浓缩液与无水乙醇的体积比为 1:9。其它与具体实施方式二相同。

[0040] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式二或三不同的是：步骤一中所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与质量浓度为 3% 的乙酸水溶液的体积比为 1g: (31 ~ 35)mL。其它与具体实施方式二或三相同。

[0041] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式二至四之一不同的是：步骤一中所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖的质量与乙醇的体积比为 1g: (31 ~ 35)mL。其它与具体实施方式二至四之一相同。

[0042] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式二至五之一不同的是：步骤一中所述的用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖与乙酸酐的质量比为 1: (1.0 ~ 0.5)。其它与具体实施方式二至五之一相同。

[0043] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式二至六之一不同的是：步骤三中所所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖与步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液的质量比为 1:4。其它与具体实施方式二至六之一相同。

[0044] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式二至七之一不同的是：步骤三中所所述的步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖的质量与碘甲烷的体积比为 1g: (2 ~ 3)mL。其它与具体实施方式二至七之一相同。

[0045] 具体实施方式九：本实施方式一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的应用，是将亚麻织物活性染料阳离子染色助剂作为促染、固色剂用于亚麻织物染色的预处理过程中。

[0046] 本实施方式所述的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂作为促染、固色剂用于亚麻织物染色过程中的使用方法，具体操作过程如下：亚麻织物原布经 10g/LNaOH 脱浆煮练碱煮 1 小时水洗至中性后，浸泡于亚麻织物活性染料阳离子染色助剂(HECC)质量浓度为 2% ~

10% (owb (on weight of bath 占预处理液)), 浴比为 1: (20 ~ 40) 的预处理液中(预处理液为质量浓度为 2% ~ 10% 的 HECC 水溶液), 于 40℃ 的水浴锅中震荡 20 ~ 40 分钟, 二浸二轧, 85℃ 烘干 5min, 即完成亚麻织物预处理。

[0047] 本实施方式所述的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂作为促染、固色剂用于亚麻织物染色过程中的使用方法, 具体操作过程如下: 亚麻织物原布经 10g/LNaOH 脱浆煮练碱煮 1 小时水洗至中性后, 浸泡于浴比为 1: (20 ~ 40) 的 HECC 与降解壳聚糖复配预处理液中, 于 40℃ 的水浴锅中震荡 20 ~ 40 分钟, 二浸二轧, 85℃ 烘干 5min, 即完成亚麻织物预处理; 所述的 HECC 与降解壳聚糖复配预处理液中 HECC 用量为预处理液质量的 6%, 降解壳聚糖质量分别为预处理液质量的 1%、2%、3%、4% 或 5%, 溶剂为水。

[0048] 将本实施方式预处理后亚麻织物进行染色, 染色工艺过程采用常温上染、促染和低温固色, 其中亚麻织物染色的工艺中浴比为 1:20。

[0049] 染色处方为: 活性染料活性大红 B-3G 为 1% (on weight of fabric (owf) 占织物质量)、NaCl 为 15g/L ~ 30g/L、Na₃PO₄ 为 15g/L、浴比为 1: (20 ~ 40)。

[0050] 染色工艺流程: 预处理后亚麻织物 → 25℃ 浸染 (1% 活性大红 B-3G, 浴比 1:20, 时间 20min) → 促染 (30g/L NaCl, 温度 40℃, 时间 30min) → 固色 (15g/L Na₃PO₄, 温度 40℃, 时间 40min) → 烘干 (温度 80℃, 时间 5min)。

[0051] 低盐染色工艺流程: 预处理后亚麻织物 → 25℃ 浸染 (1% 活性大红 B-3G, 浴比 1:20, 时间 20min) → 促染 (15g/L NaCl, 温度 40℃, 时间 30min) → 固色 (15g/L Na₃PO₄, 温度 40℃, 时间 40min) → 烘干 (温度 80℃, 时间 5min)。

[0052] 低盐复配染色工艺流程: 预处理后亚麻织物 → 25℃ 浸染 (1% 活性大红 B-3G, 浴比 1:20, 时间 20min) → 促染 (15g/L NaCl, 温度 40℃, 时间 30min) → 固色 (15g/L Na₃PO₄, 温度 40℃, 时间 40min) → 烘干 (温度 80℃, 时间 5min)。

[0053] 采用下述试验验证本发明的效果:

[0054] 试验一: 一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法, 按以下步骤进行:

[0055] 一、N-乙酰化降解壳聚糖的制备: 取 3g 用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖溶于 100mL 质量浓度为 3% 的乙酸水溶液中, 搅拌至完全溶解, 然后加入 100mL 乙醇搅拌至溶液澄清, 再加入 2.4g 乙酸酐, 冰浴条件下反应 8h, 离心收集沉淀物, 得到 N-乙酰化降解壳聚糖;

[0056] 二、羟甲基二甲胺盐酸溶液的制备: 在冰浴和氮气保护条件下, 以恒定的滴加速度为 1 滴 / 分钟向 22.5g 质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中滴加质量浓度为 40% 的甲醛水溶液, 控制反应温度为 5℃, 反应时间为 4h, 得到反应液, 然后向反应液中加入质量浓度为 37.5% 的盐酸水溶液, 将反应液的 pH 调至 3 ~ 4, 再反应 6h 后停止, 得到羟甲基二甲胺盐酸溶液; 所述的质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中二甲胺与质量浓度为 40% 的甲醛水溶液中甲醛的摩尔比为 1.5:1;

[0057] 三、取 4g 步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖加入到 20g 步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液中, 在 20℃ 条件下搅拌反应 6h 后停止, 去除水分后用丙酮溶解, 然后加入 1.5mL 碘甲烷在室温条件下反应 5h 后停止, 静置反应液 30min, 抽滤保留滤饼, 得到合成的样品, 再将合成的样品用乙醇溶液在索氏提取器提取 24h, 得到目的产物, 然后将目的产物于温度为 50℃ 烘箱内干燥 24h, 即得到取代度为 0.42 的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂

(HECC)。

[0058] 本试验步骤一中所述的质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖是按以下步骤制备的：在三口烧瓶中准确称取壳聚糖 6.0g，加入 200mL 的质量浓度为 1% 的冰醋酸水溶液，在温度为 40℃ 水浴条件下搅拌至壳聚糖完全溶解，再以恒定的滴加速度为 0.3mL/min 向其中滴加质量浓度为 6% 的过氧化氢水溶液 60mL，滴加完毕后，在温度为 40℃ 的条件下恒温搅拌反应 2h 后，用 0.1mol/LNaOH 水溶液调节 pH 为 7，得到反应液，将反应液用旋转蒸发仪减压浓缩得到 40mL 的浓缩液，然后加入 360mL 的无水乙醇，产生沉淀，静置溶液 40min 后减压抽滤，得到滤饼，用无水乙醇洗涤滤饼 5 次，然后于温度为 20℃ 的条件下干燥 12h，研磨，即得到质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖。

[0059] 试验二：一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法，按以下步骤进行：

[0060] 一、N-乙酰化降解壳聚糖的制备：取 3g 用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖溶于 100mL 质量浓度为 3% 的乙酸水溶液中，搅拌至完全溶解，然后加入 100mL 乙醇搅拌至溶液澄清，再加入 2.4g 乙酸酐，冰浴条件下反应 8h，离心收集沉淀物，得到 N-乙酰化降解壳聚糖；

[0061] 二、羟甲基二甲胺盐酸溶液的制备：在冰浴和氮气保护条件下，以恒定的滴加速度为 1 滴/分钟向 22.5g 质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中滴加质量浓度为 40% 的甲醛水溶液，控制反应温度为 5℃，反应时间为 4h，得到反应液，然后向反应液中加入质量浓度为 37.5% 的盐酸水溶液，将反应液的 pH 调至 3~4，再反应 6h 后停止，得到羟甲基二甲胺盐酸溶液；所述的质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中二甲胺与质量浓度为 40% 的甲醛水溶液中甲醛的摩尔比为 1.5:1；

[0062] 三、取 4g 步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖加入到 20g 步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液中，在 40℃ 条件下搅拌反应 7h 后停止，去除水分后用丙酮溶解，然后加入 2.5mL 碘甲烷在室温条件下反应 5h 后停止，静置反应液 30min，抽滤保留滤饼，得到合成的样品，再将合成的样品用乙醇溶液在索氏提取器提取 24h，得到目的产物，然后将目的产物于温度为 50℃ 烘箱内干燥 24h，即得到取代度为 0.71 的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂 (HECC)。

[0063] 本试验步骤一中所述的质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖是按以下步骤制备的：在三口烧瓶中准确称取壳聚糖 6.0g，加入 200mL 的质量浓度为 1% 的冰醋酸水溶液，在温度为 40℃ 水浴条件下搅拌至壳聚糖完全溶解，再以恒定的滴加速度为 0.3mL/min 向其中滴加质量浓度为 6% 的过氧化氢水溶液 60mL，滴加完毕后，在温度为 40℃ 的条件下恒温搅拌反应 2h 后，用 0.1mol/LNaOH 水溶液调节 pH 为 7，得到反应液，将反应液用旋转蒸发仪减压浓缩得到 40mL 的浓缩液，然后加入 360mL 的无水乙醇，产生沉淀，静置溶液 40min 后减压抽滤，得到滤饼，用无水乙醇洗涤滤饼 5 次，然后于温度为 20℃ 的条件下干燥 12h，研磨，即得到质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖。

[0064] 试验三：一种亚麻织物活性染料阳离子染色助剂的制备方法，按以下步骤进行：

[0065] 一、N-乙酰化降解壳聚糖的制备：取 3g 用质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖溶于 100mL 质量浓度为 3% 的乙酸水溶液中，搅拌至完全溶解，然后加入 100mL 乙醇搅拌至溶液澄清，再加入 2.4g 乙酸酐，冰浴条件下反应 8h，离心收集沉淀物，得到 N-乙酰化降解壳聚糖；

[0066] 二、羟甲基二甲胺盐酸溶液的制备：在冰浴和氮气保护条件下，以恒定的滴加速度为 1 滴 / 分钟向 22.5g 质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中滴加质量浓度为 40% 的甲醛水溶液，控制反应温度为 5℃，反应时间为 4h，得到反应液，然后向反应液中加入质量浓度为 37.5% 的盐酸水溶液，将反应液的 pH 调至 3 ~ 4，再反应 6h 后停止，得到羟甲基二甲胺盐酸溶液；所述的质量浓度为 40% 二甲胺水溶液中二甲胺与质量浓度为 40% 的甲醛水溶液中甲醛的摩尔比为 1.5:1；

[0067] 三、取 4g 步骤一制备的 N-乙酰化降解壳聚糖加入到 20g 步骤二制备的羟甲基二甲胺盐酸溶液中，在 50℃ 条件下搅拌反应 8h 后停止，去除水分后用丙酮溶解，然后加入 3mL 碘甲烷在室温条件下反应 5h 后停止，静置反应液 30min，抽滤保留滤饼，得到合成的样品，再将合成的样品用乙醇溶液在索氏提取器提取 24h，得到目的产物，然后将目的产物于温度为 50℃ 烘箱内干燥 24h，即得到取代度为 0.88 的亚麻织物活性染料阳离子染色助剂 (HECC)。

[0068] 本试验步骤一中所述的质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖是按以下步骤制备的：在三口烧瓶中准确称取壳聚糖 6.0g，加入 200mL 的质量浓度为 1% 的冰醋酸水溶液，在温度为 40℃ 水浴条件下搅拌至壳聚糖完全溶解，再以恒定的滴加速度为 0.3mL/min 向其中滴加质量浓度为 6% 的过氧化氢水溶液 60mL，滴加完毕后，在温度为 40℃ 的条件下恒温搅拌反应 2h 后，用 0.1mol/LNaOH 水溶液调节 pH 为 7，得到反应液，将反应液用旋转蒸发仪减压浓缩得到 40mL 的浓缩液，然后加入 360mL 的无水乙醇，产生沉淀，静置溶液 40min 后减压抽滤，得到滤饼，用无水乙醇洗涤滤饼 5 次，然后于温度为 20℃ 的条件下干燥 12h，研磨，即得到质量浓度为 6% 双氧水降解后的壳聚糖。

[0069] 染色工艺：

[0070] 试验四：

[0071] 染色处方为：活性染料活性大红 B-3G 为 1% (owf)、NaCl 为 30g/L、Na₃PO₄ 为 15g/L、浴比为 1:20。

[0072] 亚麻织物预处理：亚麻织物原布经 10g/LNaOH 脱浆煮练碱煮 1 小时水洗至中性后，浸泡于试验三制备的取代度为 0.88 亚麻织物活性染料阳离子染色助剂 (HECC) 质量浓度为 6%，浴比为 1:20 的预处理液中 (预处理液为质量浓度为 6% 的 HECC 水溶液)，于 40℃ 的水浴锅中震荡 20 分钟，二浸二轧，85℃ 烘干 5min，即完成亚麻织物预处理。

[0073] 染色工艺流程：预处理后亚麻织物 → 25℃ 浸染 (1% 活性大红 B-3G，浴比 1:20，时间 20min) → 促染 (30g/L NaCl，温度 40℃，时间 30min) → 固色 (15g/L Na₃PO₄，温度 40℃，时间 40min) → 烘干 (温度 80℃，时间 5min)。

[0074] 试验五：

[0075] 染色处方为：活性染料活性大红 B-3G 为 1% (owf)、NaCl 为 15g/L、Na₃PO₄ 为 15g/L、浴比为 1:20。

[0076] 亚麻织物预处理：亚麻织物原布经 10g/LNaOH 脱浆煮练碱煮 1 小时水洗至中性后，浸泡于试验三制备的取代度为 0.88 亚麻织物活性染料阳离子染色助剂 (HECC) 质量浓度为 8%，浴比为 1:20 的预处理液中 (预处理液为质量浓度为 8% 的 HECC 水溶液)，于 40℃ 的水浴锅中震荡 20 分钟，二浸二轧，85℃ 烘干 5min，即完成亚麻织物预处理。

[0077] 低盐染色工艺流程：预处理后亚麻织物 → 25℃ 浸染 (1% 活性大红 B-3G，浴比

1:20,时间 20min)→促染(15g/L NaCl,温度 40℃,时间 30min)→固色(15g/L Na₃PO₄,温度 40℃,时间 40min)→烘干(温度 80℃,时间 5min)。

[0078] 试验六:

[0079] 染色处方为:活性染料活性大红 B-3G 为 1% (owf)、NaCl 为 15g/L、Na₃PO₄ 为 15g/L、浴比为 1:20。

[0080] 亚麻织物预处理:亚麻织物原布经 10g/LNaOH 脱浆煮练碱煮 1 小时水洗至中性后,浸泡于浴比为 1:20 的 HECC 与降解壳聚糖复配预处理液中,于 40℃的水浴锅中震荡 20 分钟,二浸二轧,85℃烘干 5min,即完成亚麻织物预处理;所述的 HECC 与降解壳聚糖复配预处理液中 HECC 用量为预处理液质量的 6%,降解壳聚糖质量为预处理液质量的 2%,溶剂为水。

[0081] 低盐染色工艺流程:预处理后亚麻织物→25℃浸染(1%活性大红 B-3G,浴比 1:20,时间 20min)→促染(15g/L NaCl,温度 40℃,时间 30min)→固色(15g/L Na₃PO₄,温度 40℃,时间 40min)→烘干(温度 80℃,时间 5min)。

[0082] 上染率及染色性能对比:

[0083] 在相同的工艺条件下,本发明制备的 HECC、现有助剂降解壳聚糖以及现有助剂十六烷基三甲基溴化铵预处理的亚麻织物的上染率及染色性能对比见图 1 及表 1 所示。

[0084] 图 1 为不同染色助剂预处理的亚麻织物的上染率对比图,图 1 中 — 为无助剂预处理的亚麻织物的上染率图,图 1 中 —■— 为现有助剂降解壳聚糖预处理的亚麻织物的上染率图,图 1 中的 —▲— 为 HECC 预处理的亚麻织物的上染率图,图 1 中的 —x— 为现有助剂十六烷基三甲基溴化铵预处理的亚麻织物的上染率图。

[0085] 表 1 不同染色助剂的染色性能

[0086]

	无助剂	现有助剂降解壳聚糖	HECC	现有助剂十六烷基三甲基 溴化铵
固色率/%	76.7	77.7	81.6	69.5
耐洗色牢度	4-5 级	4-5 级	5 级	4-5 级
耐摩擦色牢度	4-5 级	5 级	5 级	4 级
撕破强力/N	456.02	413.50	470.23	395.43

[0087] 由图 1 及表 1 可知,HECC 预处理的亚麻织物的染色效果比现有助剂降解壳聚糖、现有助剂十六烷基三甲基溴化铵要好,在低温下染色,节省能源。

[0088] 在相同的工艺条件下,本发明制备的 HECC、现有助剂降解壳聚糖以及 HECC 与降解壳聚糖复配预处理的亚麻织物的上染率见图 2,图 2 为不同染色助剂预处理的亚麻织物的上染率对比图,图 2 中的 —◆— 为正正 CC 预处理的亚麻织物的上染率图,图 2 中的 —■— 为现有助剂降解壳聚糖预处理的亚麻织物的上染率图,图 2 中的 —▲— 为 HECC 与降解壳聚糖复配预处理的亚麻织物的上染率图。

[0089] 图 3 为降解壳聚糖和试验三制备的 HECC 的红外谱图,图 3 中的 A 为降解壳聚糖的红外谱图,图 3 中的 B 为试验三制备的 HECC 的红外谱图,由图 3 可知降解壳聚糖在 1563.1cm⁻¹N-H 弯曲振动吸收峰消失,1561.9cm⁻¹ 与 1631.5cm⁻¹ 为 HECC 的酰胺带吸

收峰, 1380.1cm^{-1} 是出现季胺基团的 $-\text{CH}$ 的弯曲振动和伸缩振动吸收峰, 红外谱图中的 1073.1cm^{-1} 、 1126.4cm^{-1} 、 1154.4cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰, 降解壳聚糖与 HECC 均无明显改变, 因此发生反应的位置在氨基上。

[0090] 不同染色助剂对亚麻染色效果的影响如图 4 至图 7 所示, 图 4 为无助剂预处理的亚麻原布染色效果图; 图 5 为 CTAB 预处理的亚麻织物染色效果图; 图 6 为降解壳聚糖预处理的亚麻织物染色效果图; 图 7 为 HECC 预处理的亚麻织物染色效果图; 由图 4 至图 7 可知, 未加助剂预处理的亚麻织物原布经过染色后总体颜色较浅, 且织物经纱和纬纱上染明显不均匀, 与之相比, CTAB 预处理的亚麻织物染色后颜色稍有加深, 但织物表面明显染色不均匀, 出现染花的现象, 而降解壳聚糖和 HECC 预处理的亚麻织物染色后织物颜色加深而且染色均匀, 未出现染花现象, 其中, HTCC 预处理的织物在表观上来看颜色更均一细腻。

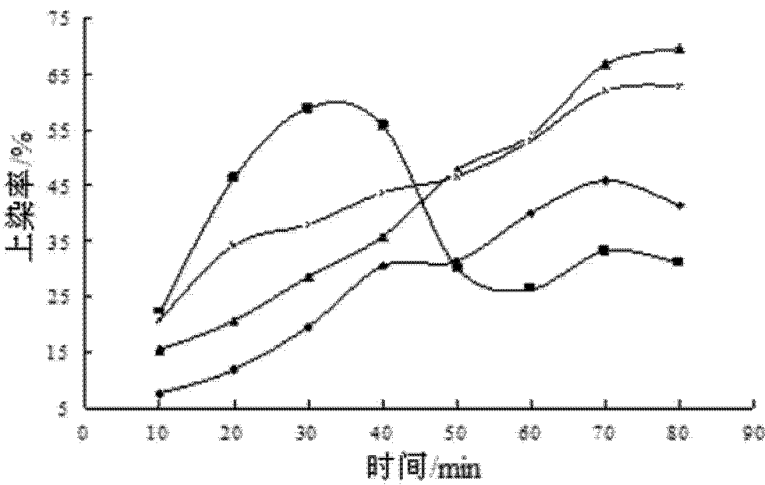


图 1

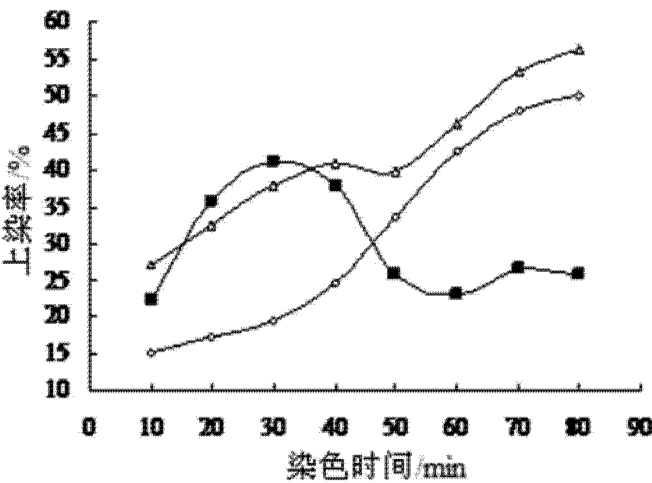


图 2

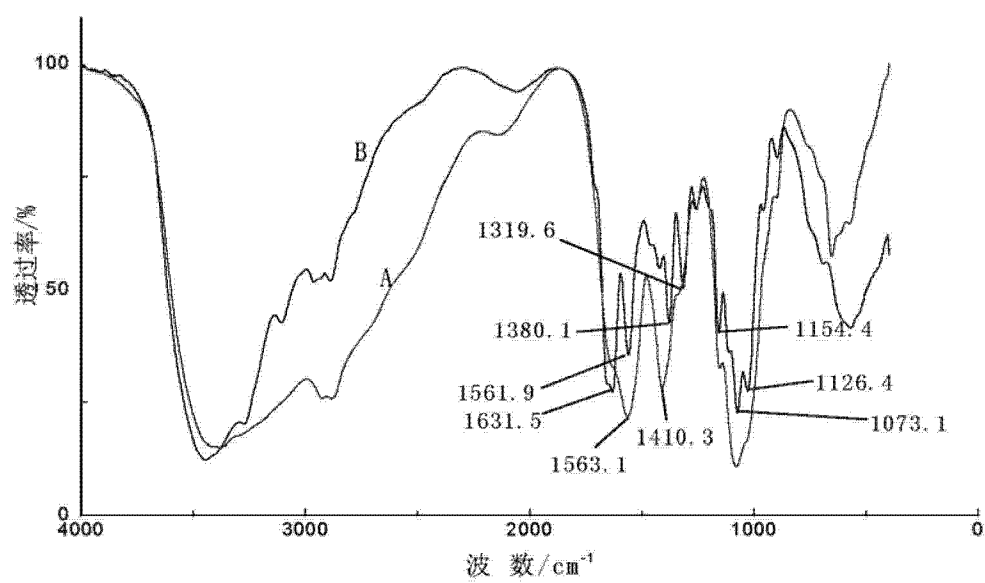


图 3

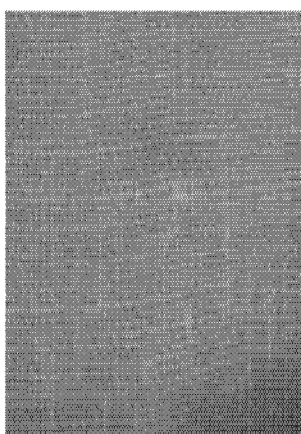


图 4

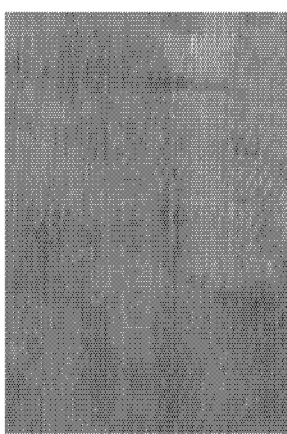


图 5

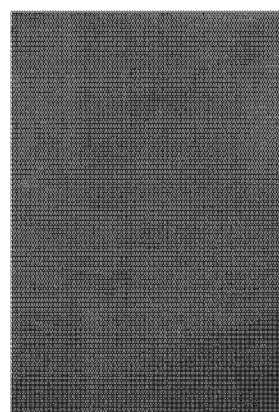


图 6

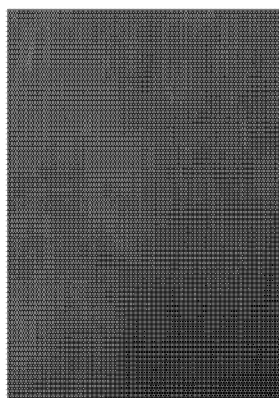


图 7