

聚 2-丙烯酸甲酯-1-甲基吡啶盐的合成与表征 及其在活性染料无盐染色中的应用^{*}

李宏伟^{**} 张舒航

(北京服装学院材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以丙烯酰氯、2-吡啶甲醇和碘甲烷为原料,合成了不同分子量、不同阳离子化度的聚 2-丙烯酸甲酯-1-甲基吡啶盐(PMAMPI).采用核磁共振(¹H-NMR)对单体结构进行了表征,用红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)、电导率、热重分析(TG)分别对聚合物的结构、分子量及分布、阳离子化度和耐热性进行了表征;并用沉淀实验和质谱(ESI-MS)证明了 PMAMPI 在碱性条件下的水解反应.将 PMAMPI 应用于棉织物活性染料无盐冷轧堆染色,结果发现在实验范围内,因聚合物分子量分布宽,使分子量对染色织物的得色深度影响小;聚合物的阳离子化度在 35% 左右时,染色织物得色深度最深.同常规有盐染色对比表明:经 PMAMPI 预处理的棉织物,染色后织物得色深度、各项染色牢度值均达到或略超过有盐染色的水平,染色后织物的强度、透湿、透气性能没有受到影响.

关键词 阳离子聚合物,合成,表征,阳离子化度,活性染料,无盐染色

活性染料由于分子结构简单、色泽鲜艳、色谱齐全、使用方便、成本较低等优点,为纤维素纤维染色中最重要的染料.常规染色工艺中,由于棉纤维在水溶液中呈负电性,活性染料分子含有阴离子水溶性基团,静电斥力使染料上染率低,因此染色过程中要加入大量的无机盐(NaCl 或 Na₂SO₄)来消除静电斥力,提高上染率.但大量无机盐对污水处理造成相当大的困难,虽然目前可用超滤和膜渗透技术深度处理污水,去除无机盐,但投入和运行成本高,印染企业还难以接受.近年来染色工作者对活性染料无盐染色进行了较多研究.采用的方法主要可分为三类:第一、加入反应性阳离子化助剂^[1~3],通过助剂与纤维素羟基的反应,使棉纤维阳离子化,染料靠静电力吸附到织物表面,实现无盐染色.但这种方法,改性周期长、操作工艺复杂、助剂用量大,匀染性、染色重现性差,而且染色织物还会存在强力下降、织物本征服用性能受影响等缺点.第二、对活性染料进行改性处理或合成出特殊结构的新型活性染料^[4],使其结构上带阳离子基团以提高染料的利用率,降低盐的使用量;但目前这样的染料价格昂贵、色谱不

齐,而且对每支染料进行结构改性是非常繁琐的工程.第三、采用非反应型聚合物,聚合物依靠范德华力、氢键、静电力等分子间作用力吸附在棉纤维表面使其阳离子化,进一步实现无盐染色,这是一种操作简单、实用的基于现有染料和染色工艺的无盐染色方法.染整工作者研究了多种阳离子聚合物在活性染料无盐染色中的应用,如聚 4-乙烯吡啶季铵盐^[5],吡啶基团使聚合物平面性好,可以依靠氢键、 π 电子、离子-偶极等相互作用力提高在棉纤维上吸附量.二甲基二烯丙基氯化铵/氨基烯烃共聚物^[5]以及聚乙烯胺氯化物^[6]等阳离子聚合物可以实现无盐染色;但这些聚合物分子中的伯胺基可与活性染料反应,影响染色织物的色光,染色后吸附在织物表面的聚合物难以完全洗去进而影响染色牢度.端氨基树枝状^[7]或超支化聚合物^[8,9],分子结构中带有大量伯胺基团,在酸性条件下带正电荷,可实现无盐染色,但酸性条件会造成纤维素分子水解,伯胺基团同样造成色光和牢度问题.壳聚糖衍生物^[10,11],水解胶原蛋白^[12]等,具有生物相容性,也可用于无盐染色,但同样存在伯胺基团的问题.阳离子化淀粉^[13,14]

^{*} 2014-02-17 收稿,2014-04-21 修稿.

^{**} 通讯联系人,E-mail: clylihongwei@bift.edu.cn

价格较低,但结构上的羟基会和染料反应,影响织物得色和牢度. Teng^[15]等研究了聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵在无盐染色中的应用特点,该聚合物侧链上以酯键连接阳离子基团,在无盐染色固色过程中,酯键在碱作用下水解,使聚合物在染色后处理过程中更容易从织物上完全脱落下来,从而提高了染色织物的各项色牢度. 还有研究者提出了静电自组装^[16]无盐染色,以及使用十甲基环五硅氧烷悬浮体系无盐染色技术^[17, 18],但离实际应用距离太远. 由于价格、染色效果、染色工艺适应性、生产效率以及对织物本征服用性能的影响等原因,非反应型聚合物在无盐染色方面均未见大量应用报道. 完善研究聚合物结构(包括分子量及分布,阳离子化度)对最终无盐染色效果的影响,寻找或合成新的、更适合无盐染色工艺的聚合物仍是目前染整工作者重点研究内容之一.

本文合成了一种主链为乙烯基结构、分子量可控、侧基以酯键连接阳离子吡啶盐、阳离子化度可控、无与活性染料反应基团的非反应型新的阳离子聚合物: 聚 2-丙烯酸甲酯-1-甲基吡啶碘

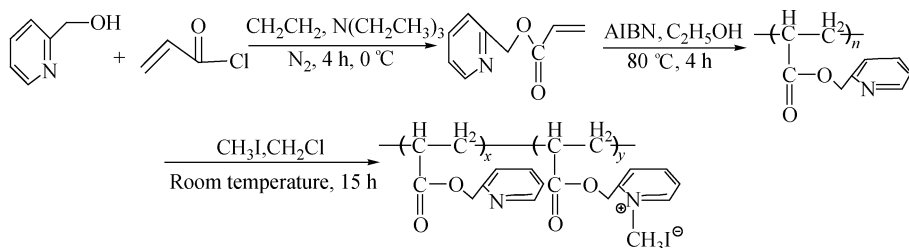


Fig. 1 The synthetic route of PMAMPI

(MAMP). 具体如下:二氯甲烷为溶剂,氮气保护,2-吡啶甲醇、丙烯酰氯和三乙胺的摩尔比为 1:1.098:1.098;0 °C 下搅拌反应 4 h;布氏漏斗抽滤,去除三乙胺盐酸盐,液体在分液漏斗中,加去离子水充分振荡混合,洗去残留的三乙胺盐酸盐及未反应物,重复 3 次;砂芯漏斗过滤后将滤液在旋转蒸发仪中除去溶剂,得 MAMP;收率为 95.5%. 以 AIBN 为引发剂、乙醇为溶剂、氮气保护,进行自由基沉淀聚合,80 °C,4 h;反应结束后用无水乙醇洗产物 3 次,除去未反应的单体和引发剂,真空干燥 6 h,得聚 2-吡啶丙烯酸甲酯 (PMAMP). 盐化反应以二氯甲烷为溶剂,PMAMP 的浓度为 40 wt%,加入一定量的碘甲烷,室温下,搅拌反应 15 h;盐化的聚合物从溶液中沉淀,反应结束后过滤,将固体用去离子水溶解,砂芯漏斗过滤,旋转蒸发除去溶剂,得到固体阳离子聚合物

(PMAMPI),该单体及其聚合未见文献报道;并对其在活性染料无盐染色上的应用进行评价. 冷轧堆染色工艺,所需能耗低、符合节能减排的环保理念,本文采用冷轧堆染色方法进行染色.

1 实验部分

1.1 实验材料

丙烯酰氯、2-吡啶甲醇、偶氮二异丁腈 (AIBN) (北京偶合科技有限公司),分析纯;三乙胺、二氯甲烷、无水乙醇、碘甲烷、硝酸银、铬酸钠、氯化钠 (北京化工厂),分析纯. 活性红 SE (C. I. Reactive red 111)、活性黄 SE (C. I. Reactive yellow 176)、活性蓝 SE (C. I. Reactive blue 194),江苏沃尔得化工有限公司. 纯棉布:克重 130 g/m²,经密 345 根/10cm,纬密 230 根/10cm,经漂白,退浆及半丝光处理的市售平纹棉布.

1.2 PMAMPI 的制备

1.2.1 合成路线

按图 1 的路线进行合成. 通过 2-吡啶甲醇和丙烯酰氯酯化反应获得 2-吡啶丙烯酸甲酯

PMAMPI.

1.2.2 测试与表征

核磁共振 (¹H-NMR),德国 BRUKER 公司 ULTRASHIELD 500PLUS 型核磁仪,氘代氯仿 (CDCl₃) 为溶剂. 红外光谱 (FTIR),Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪,衰减全反射 (ATR) 模式,分辨率为 8 cm⁻¹,扫描范围 400 ~ 4000 cm⁻¹,扫描 64 次. GPC,美国 WATERS 公司 515-240 型,四氢呋喃为溶剂,进样体积 50 μL,流速 1 mL/min,柱温 30 °C,聚苯乙烯为标准样,采用 Epower 数据处理软件计算样品分子量. 热重 (TG),日本 SEIKO 仪器公司, TG/DTA6300 型热重分析仪,空气气氛,升温速度 10 K/min. 质谱 (ESI-MS),日本岛津公司, LC-MS2010 型质谱仪,直接电喷雾检测方式,单质量分辨率,测试 PMAMPI 经碱水解后的小分子水溶液.

阳离子化度测试采用 DDS-11C 型电导率仪(上海雷磁仪器厂),依据溶液的电导率进行计算.具体如下:0.05 g(精确至 0.001 g)PMAMPI,溶于 100 mL 去离子水中,用 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液滴定,每加入 0.1 mL 记录一次溶液的电导率值.将消耗硝酸银标准溶液的体积与溶液电导率作图,求拐点处消耗硝酸银标准溶液的体积.阳离子度 $D_c\%$ 的计算公式如(1)式^[19]:

$$\frac{cV}{1000} = \frac{mD_c}{300D_c + 164(1 - D_c)} \rightarrow D_c = \frac{164cV}{1000m - 142cV} \quad (1)$$

其中, c ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为硝酸银溶液的浓度, V (mL) 为消耗硝酸银溶液的体积.164 为 PMAMP 重复单元的分子量,300 为盐化后重复单元的分子量.

1.3 PMAMPI 在棉织物无盐染色中的应用

1.3.1 染色工艺流程

聚合物前处理→浸轧染液→冷堆固色→后处理.具体如下:润湿棉织物→一浸一轧 PMAMPI 水溶液(10 g/L)(浴比 1:10,浸 10 min,轧余率 75%)→烘干(80 ℃)→二浸二轧染液(染料 20 g/L,轧余率 75%)→快速浸轧碱液(碳酸钠 10 g/L,浴比 1:10,轧余率 90%)→密封冷堆(15 h)→热水洗→冷水洗→皂煮(浴比 1:10,碳酸钠 2 g/L,皂片 2 g/L,10 min)→水洗→烘干.

为对比进行了常规有盐染色,工艺流程同上,染料浓度相同,染浴中氯化钠浓度 40 g/L,固色浴中氯化钠浓度 100 g/L.

1.3.2 染色效果测试

染色织物的得色深度用 K/S 值表征, K/S 值越大织物得色越深.采用意大利 ORINTEX 电脑测色配色系统测试.染色牢度测试:耐皂洗牢度根据 GB/T 3921-2008《纺织品色牢度试验耐洗色牢度》的方法,采用 SW-12A 型耐洗色牢度实验机(无锡纺织仪器厂)测试;耐摩擦牢度根据 GB/T 3920-2008《纺织品色牢度试验耐摩擦牢度》的方法,采用 Y571A 型摩擦牢度测试仪(浙江温州纺织仪器厂)测试;根据 GB/T 250-2008《纺织品色牢度试验评定变色用灰色样卡》和 GB/T 251-2008《纺织品色牢度试验评定沾色用灰色样卡》对染色牢度进行评级.日晒牢度根据 GB/T 8427-2008《纺织品色牢度试验耐人造气候色牢度氙弧》的方法,采用美国 Q-PAR 公司 Q-SUN3100HS 日晒牢度仪测试.

1.3.3 染色织物其他性能

织物的强力按 GB/T 3923.1-1997《纺织品织物拉伸性能第一部分:断裂强力和断裂伸长率》的方法,用 HD026N 型电子织物强力仪(南通宏大实验仪器有限公司)测定.采用日本 KATOTECH 公司,KES-F8-API 型织物透气仪测试透气性能,试样测试前在标准条件下平衡 24 h,气流速度为 2.0 cm/s,测试 10 个不同部位的阻气值进行平均.透湿性能按 GB/T 12704.1-2009《纺织品织物透湿性试验方法第一部分:吸湿法》的测试方法,用日本大荣株式会社的 DH-400 型透湿试验装置进行测试.

2 结果与讨论

2.1 PMAMP 的合成与表征

2.1.1 MAMP 的核磁共振谱图($^1\text{H-NMR}$)

图 2 为单体 MAMP 的核磁共振谱图.化学位移 $\delta = 5.740$ 归为 MAMP 结构上的 H-1 和 H-2, $\delta = 6.096$ 归为 H-3, $\delta = 5.171$ 对应于 H-4;化学位移 $\delta = 7.072$ 、7.558、7.227 和 8.443,分别为吡啶环结构上 H-5、H-6、H-7 和 H-8.说明通过酯化反应成功得到了 MAMP.

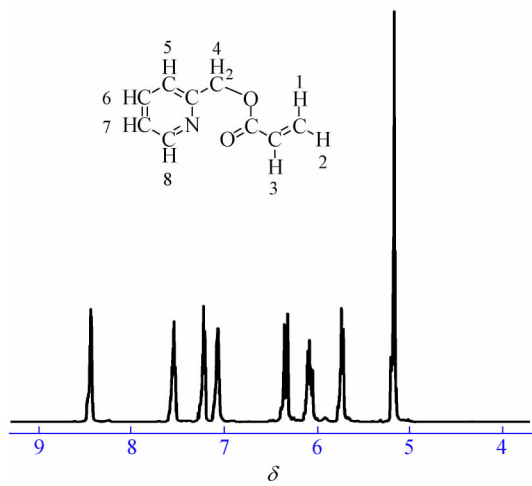


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MAMP

2.1.2 PMAMP 的红外光谱和分子量

MAMP 单体经自由基聚合后得到 PMAMP 的红外光谱如图 3 所示.3067、3039、3015 cm^{-1} 处的吸收峰来自于吡啶上 C—H 的伸缩振动;1728 cm^{-1} 的吸收峰对应于酯键上羰基 C=O 的伸缩振动;1625、1586、1520 cm^{-1} 来自于吡啶环中 C=N 的伸缩振动;1412、1466 cm^{-1} 的吸收峰来自于吡啶环中 C=C 的伸缩振动;1175 cm^{-1} 处有 C—

O—C 的对称伸缩振动, 1011 cm^{-1} 处是 C—H 面内弯曲振动峰; 809 cm^{-1} 、778 cm^{-1} 处为吡啶环中氢的面外弯曲振动。

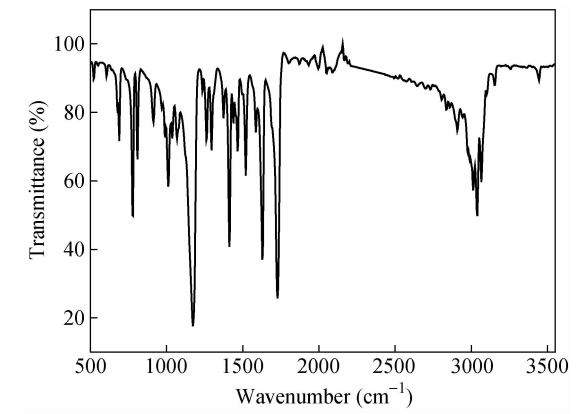


Fig. 3 FTIR spectrum of PMAMP

调节引发剂 AIBN 用量合成不同分子量的 PMAMP, 引发剂质量浓度变化范围为 0.4 wt% 到 1.4 wt%. 经 GPC 测试产物 PMAMP 的重均分子量、数均分子量及多分散指数, 结果列于表 1 中. 随引发剂质量分数增加, 产物分子量降低, 转化率升高. 这是因为随着引发剂用量的增加, 体系中同一时间内链增长活性种增加, 单体与自由基碰撞几率增加, 链增长速率增加, 造成转化率提高; 另一方面自由基浓度的增大也会导致链终止速率的增加, 产物分子量降低, 符合自由基聚合的一般规律.

Table 1 Molecular weight and polydispersity index of PMAMP				
Concentration of AIBN (wt%)	M_w	M_n	M_w/M_n	Conversion (%)
1.4	14600	3600	4.06	88
1.2	14900	3700	4.03	82
1.0	15500	4100	3.78	79
0.8	17100	4800	3.56	72
0.6	18300	5400	3.39	65
0.4	19800	5500	3.60	60

2. 1. 3 PMAMPI 的阳离子化度

盐化反应时, 不同 CH_3I 体积浓度对 PMAMPI 阳离子化度的影响如图 4 所示. 当 CH_3I 的体积浓度低于 10% 时, 阳离子化程度低, 产物在水中不能完全溶解. 当 CH_3I 体积浓度为 10% 时, 其溶解性能较差, 水溶液中有沉淀颗粒, 过滤后测得 PMAMPI 阳离子度为 26.87%. 当 CH_3I 体积浓度增加到了 15% 时, 产物具有很好的溶解性, 可以全部溶于水, 此时 PMAMPI 阳离子化度增加到 35.12%, 继续增加 CH_3I 浓度阳离子化度值继续

增加, 当 CH_3I 浓度大于 35% 时 PMAMPI 的阳离子化度值增加趋缓, 这是由于盐化后的聚合物从反应体系中沉淀, 同 CH_3I 的反应几率变低造成的.

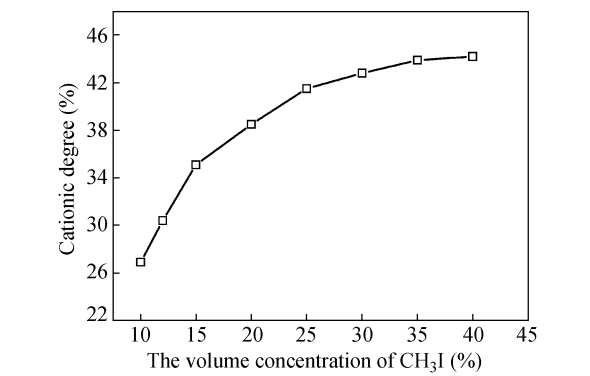


Fig. 4 Relationship between CH_3I volume concentration and cationic degree of PMAMPI

2. 1. 4 PMAMPI 的热失重 (TG)

图 5 为阳离子化度分别为 27%、35% 和 44% 左右的 PMAMPI 在空气气氛下的 TG 曲线图, 3 条曲线几乎重合. 曲线起始部分基线降低是 PMAMPI 脱水造成的, PMAMPI 的起始分解温度为 170 $^{\circ}\text{C}$, 外延分解温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 在 205 $^{\circ}\text{C}$ 到 270 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 样品出现明显失重, 具有较好的热稳定性, 可以应用在染色加工工艺中.

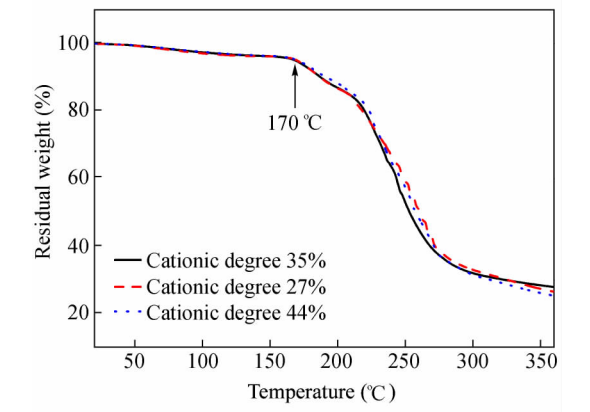


Fig. 5 TG curves of PMAMPI

2. 1. 5 PMAMPI 的耐碱性

依据通常的化学知识, 结合 PMAMPI 的结构, PMAMPI 分子侧基上的酯键在碱催化作用下将发生水解反应, 生成聚丙烯酸 (或钠盐) 和小分子吡啶甲醇及其盐化物. 为验证, 在 PMAMPI 的水溶液中加入 NaOH 溶液, 使 pH 值等于 10, 加热处理 30 min 后, 向溶液中加入乙醇, 溶液有沉淀发生, 而向未进行碱处理的 PMAMPI 水溶液中加入

入乙醇,无沉淀发生,上述沉淀应为水解产物聚丙烯酸钠;将沉淀过滤,取清液直接进行 ESI-MS 测定,结果如图 6 所示. m/z : 110 为 2-吡啶甲醇的 $[M + 1]^+$ 峰,124 为 *N*-甲基吡啶甲醇盐的 $[M + 1]^+$ 峰,132 为 2-吡啶甲醇的 $[M + Na]^+$ 峰,164 为碘甲烷的 $[M + Na]^+$ 峰. 说明碱处理后 PMAMPI 发生水解反应.

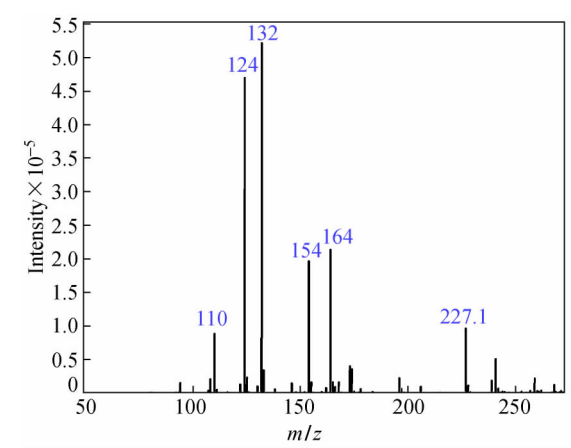


Fig. 6 Representative water solution ESI-MS spectrum of PMAMPI after hydrolysis by NaOH

2.2 PMAMPI 在无盐染色中的应用评价

2.2.1 分子量及分子量分布对染色结果的影响

经染色前处理工艺,PMAMPI 通过静电力、氢键以及范德华力等结合在棉纤维的表面,然后通过 PMAMPI 的阳离子基团结合染料,在固色过程中染料进入纤维内部同纤维素上的羟基以共价键结合实现无盐染色. PMAMPI 在织物表面吸附量受分子量的影响,进而影响织物染色效果. PMAMPI 分子量过大,将会影响染料分子向纤维内部扩散,减少染料的利用率,分子量太小将会减弱 PMAMPI 大分子在纤维表面的吸附. PMAMPI 分子量的大小取决于 PMAMP 的分子量,将不同分子量的 PMAMP 制备为阳离子化度为 35% 左右的 PMAMPI 用于棉织物的无盐染色,结果如图 7. 织物经 3 种染料无盐冷轧堆染色后,都具有较高的得色深度 K/S 值,当 PMAMP 的 M_w 为 1.55×10^4 时染色织物得色深度最高,但同其它样品差别并不十分明显,这是由于聚合物分子量分布宽造成的.

2.2.2 PMAMPI 的阳离子化度对染色结果的影响

PMAMPI 阳离子化度的大小影响着聚合物在织物上的吸附量,决定着前处理后织物对染料的吸附量,以及染料进入纤维内部的多少. 将 M_w 为

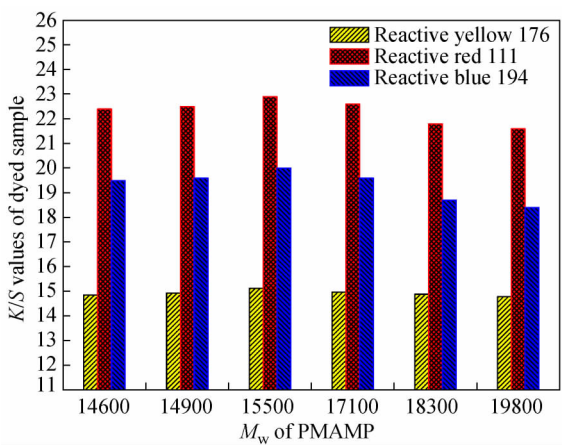


Fig. 7 Effects of PMAMP M_w on the color yield

1.55×10^4 的 PMAMP,制备成不同阳离子化度的 PMAMPI,研究阳离子化度对染色效果的影响,结果如图 8 所示. PMAMPI 阳离子化度对染色结果影响较大,3 种染料具有相同的规律. 当 PMAMPI 阳离子化度为 35% 左右时,棉织物获得最大得色深度,减少和增加阳离子化度都将使织物得色深度降低. 阳离子化度低的 PMAMPI 所带阳离子基团数量少,不能充分吸附染液中带负电荷的活性染料分子,使织物上携带的染料分子数量下降,导致织物的得色深度较浅. 阳离子化度过高时,染料分子与 PMAMPI 分子以较强的静电力结合,难以扩散进纤维内部与纤维发生共价键反应,使染料的利用率下降,表现出棉织物的得色深度下降.

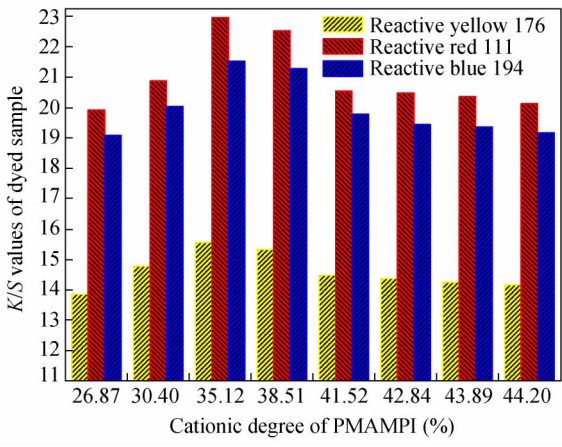


Fig. 8 Effect of PMAMPI cationic degree on the color yield

2.2.3 染色织物的染色牢度

在相同染料浓度下,经无盐染色和有盐染色织物的 K/S 值和各项色牢度对比如表 2 所示. 可以看出,经无盐染色织物的 K/S 值、日晒牢度与有盐染色的数值差距不大,耐摩擦牢度和耐水洗

牢度与有盐染色的布样相当或略高半级. 这是因为 PMAMPI 在固色过程中, 以及后处理的皂煮过程中, 在碱剂的作用下分子中的酯键将发生断裂, 水解为水溶性的聚丙烯酸钠以及小分子, 更易完

全从织物上洗脱下来. 而且未反应的、同聚合物结合的染料将随之从布面上完全脱落下来, 减少浮色, 使得染色织物具有较好的牢度.

Table 2 The color yields (K/S) and fastness of the dyed fabric

Dyestuffs	Process	K/S values	Rubbing fastness		Wash fastness			Light fastness
			Dry	Damp	Color change	Staining cotton	Staining wool	
CI reactive red 111	Salt-free	24.1	3 ~ 4	3	4	4	4	6 ~ 7
	Convention	24.9	3 ~ 4	3	4	4	3 ~ 4	6
CI reactive yellow 176	Salt-free	17.2	4	3 ~ 4	4	4	4 ~ 5	6 ~ 7
	Convention	17.6	4	3	3 ~ 4	3 ~ 4	4	6
CI reactive blue 194	Salt-free	21.9	4	3 ~ 4	4	4 ~ 5	4 ~ 5	6
	Convention	22.7	4	3	3 ~ 4	3 ~ 4	4	6

2.2.4 染色织物的其它性能

表 3 为染色前后织物的断裂强度及透气、透湿性能, 单纯经 PMAMPI 前处理后的棉织物透气性、透湿率下降, 大分子吸附在棉织物表面, 阻碍了气体及水分的通过. 染色后织物的透气、透湿性均比原布有所降低, 是由于染色过程中织物缩水, 织密变大造成的. 对比有盐和无盐染色后织物的

透气、透湿性发现两者相差很小, 这说明通过碱剂固色以及皂洗、水洗后处理工艺, PMAMPI 大分子由于碱水解作用, 可以充分地从棉织物表面除去, 对织物的透气性、透湿性不会产生影响. 染色后织物的断裂强度, 经有盐染色和无盐染色后相当, 说明使用 PMAMPI 进行无盐染色对棉纤维的强度无特殊影响.

Table 3 The air permeability, moisture permeability and breaking strength of the fabrics

Samples		Air permeability (R) (kPa·s/m)	Moisture permeability (WVT) (g/(m ² ·h))	Breaking strength (N)	
				Warp	Weft
Untreated raw cotton fabric		0.160	8415	669	486
Pretreated with PMAMPI		0.221	7918	665	482
CI reactive red 111	Convention	0.198	8182	636	442
	Salt-free	0.203	8175	623	439
CI reactive yellow 176	Convention	0.217	8079	624	441
	Salt-free	0.215	8085	620	436
CI reactive blue 194	Convention	0.193	8195	628	446
	Salt-free	0.201	8172	627	443

3 结论

以丙烯酰氯和 2-吡啶甲醇为原料, 合成了 2-吡啶丙烯酸甲酯单体; 该单体通过自由基聚合得到不同分子量的聚 2-吡啶丙烯酸甲酯; 以碘甲烷为盐化试剂得不同阳离子化度的聚 2-丙烯酸甲酯-1-甲基吡啶碘. 热重 (TG) 分析表明, PMAMPI 的起始分解温度为 170 ℃; 耐碱性实验结果表明, PMAMPI 在碱性条件下可发生水解反应. 将

PMAMPI 应用于棉织物的无盐冷轧堆染色中, 结果表明, 在实验范围内 PMAMPI 分子量对染色织物得色深度影响较小, 主要是聚合物分子量分布较宽造成的; 聚合物的阳离子化度为 35% 左右时, 染色织物得色深度最深. 同有盐染色对比, 织物得色深度、各项染色牢度均达到或略超过有盐染色的水平, 无盐染色过程对织物的强度、透湿、透气性能没有影响. PMAMPI 适合用于棉织物活性染料无盐染色.

REFERENCES

1 Hauser P S,Tabba A H. AATCC Rev,2002,2(5):36 ~ 39
2 Fang L,Zhang X D,Sun D S. Carbohydrate Polym,2013,91(1):363 ~ 369

- 3 Wang L L, Ma W, Zhang S F. Carbohydrate Polym, 2009, 78(3): 602 ~ 608
- 4 Mousa A. Dyes Pigm, 2007, 75(3): 747 ~ 752
- 5 Blackburn R S, Burkinshaw S M. J Appl Polym Sci, 2003, 89(4): 1026 ~ 1031
- 6 Ma W, Zhang S F, Tang B T, Yang T Z. Coloration Technol, 2005, 121(4): 193 ~ 197
- 7 Burkinshaw S M, Mignanelli M, Froehling P E, Bide M J. Dyes Pigm, 2000, 47(3): 259 ~ 267
- 8 Zhang F, Chen Y Y, Lin H, Zhang F, Chen Y Y, Lin H. Fibers Polym, 2008, 9(5): 515 ~ 520
- 9 Zhang F, Chen Y Y, Lin H, Lu Y H. Coloration Technol, 2007, 123(6): 351 ~ 357
- 10 Lim S H, Hudson S M. Coloration Technol, 2004, 120(3): 108 ~ 113
- 11 Xue X T, Li L, He J X. Carbohydrate Polym, 2009, 75(2): 203 ~ 207
- 12 Roshan P, Josep M A, Marolda B A. Dyes Pigm, 2012, 94(3): 475 ~ 480
- 13 Zhang S F, Ma W, Ju B Z, Dang N Y, Zhang M, Wu S L, Yang J Z. Coloration Technol, 2005, 121(4): 183 ~ 186
- 14 Zhang M, Ju B Z, Zhang S F. Carbohydrate Polym, 2007, 69(1): 123 ~ 129
- 15 Teng X, Zhang S, Ma W. J Appl Polym Sci, 2011, 122(4): 2741 ~ 2748
- 16 Sule S U, Merih S. Coloration Technol, 2011, 127, 372 ~ 375
- 17 Miao Huali(缪华丽), Fu Chengchen(付承臣), Li Yongqiang(李永强), Zhang Yugao(张玉高), Liu Jinqiang(刘今强). J Text Res(纺织学报), 2013, 34(4): 64 ~ 69
- 18 Miao Huali(缪华丽), Li Yongqiang(李永强), Fu Chengchen(付承臣), Guo Yixin(郭溢鑫), Zhang Yugao(张玉高), Liu Jinqiang(刘今强). J Text Res(纺织学报), 2013, 34(5): 76 ~ 81
- 19 Xu S M, Wang J L, Wu R L. Chem Eng J, 2006, 117: 161 ~ 167

Synthesis and Characterization of Poly (2-methacrylate-1-methyl pyridinium iodide) and Its Application to Salt-free Reactive Dyeing

Hong-wei Li^{*}, Shu-hang Zhang

(Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract The monomer 2-methacrylate-1-methyl pyridine (MAMP) was synthesized by using acryloyl chloride and 2-pyridine methanol. Then, poly (2-methacrylate-1-methyl pyridine) (PMAMP) with different molecular weights was prepared by free radical polymerization of MAMP. PMAMP was further reacted with methyl iodide to give poly (2-methacrylate-1-methyl pyridinium iodide) (PMAMPI) of various cationic degrees. ¹H-NMR was used to analyze the structure of monomers. The structure of polymer, molecular weight and distribution, cationic degree and heat resistance of PMAMPI were tested using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Gel permeation chromatography (GPC), electrical conductivity test, and thermal gravimetric analysis (TG) respectively. The precipitation experiment and mass spectrometry (ESI-MS) tests were performed and it was proven that PMAMPI was hydrolyzed under alkaline conditions. The produced PMAMPI was applied to the salt-free reactive dyeing of cotton fabrics by cold pad batch method to achieve better dyeing properties. The influence of molecular weight and cationic degree of polymers on dyeing performance was studied. The results showed that the influence of molecular weight on color yields was diminished within the testing range due to the broad molecular weight distribution. The deepest color yield of dyed fabric was found at 35% of cationic degree of the polymer. The color yields and colorfastness properties (wash fastness, rubbing fastness and light fastness) of dyed fabrics by using cold pad batch salt-free dyeing method with PMAMPI pretreatment of cotton fabrics were closed to, or even better than, those using conventional salt dyeing method. There was no significant difference in the resulting breaking strength, moisture permeability and air permeability between the salt dyeing method and the studied salt-free dyeing method. It is concluded that the PMAMPI can be used as a salt-free auxiliary in reactive dyeing on cotton fabrics.

Keywords Cationic polymer, Synthesis, Characterization, Cationic degree, Reactive dyes, Salt-free dyeing

* Corresponding author: Hong-wei Li, E-mail: clylihongwei@bift.edu.cn