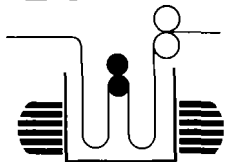


印染与整理



# 细旦可染聚丙烯纤维的染色机理及特性研究

张 敏<sup>1</sup>, 赵翠侠<sup>1</sup>, 董振礼<sup>2</sup>

(1.中国纺织科学研究院 助剂中心, 北京 100025; 2.天津工业大学 材料化工学院, 天津 300160)

**摘要:** 细旦可染丙纶经共混改性后, 其纤维中引入了一定数量的羧基和羟基, 使染色性能得到了改善。文中介绍了纤维结晶度、吸附等温线、染料的相容性及透湿性的测定方法, 并根据测试结果分析了细旦可染丙纶的染色特性, 得出分散染料上染细旦可染丙纶纤维的吸附等温线为Nernst和Langmuir复合型, 上染曲线呈双S型的结论。筛选出细旦可染丙纶染色的分散染料, 具体为: 分散红 SE-R、3B, 分散黄 SE-5R、S-G, 分散蓝 2BLN及 Palanil Blue GLS-CF。

**关键词:** 细旦聚丙烯纤维; 染色; 吸附等温线; 相容性; 上染曲线

**中图分类号:** TS 190.66

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-4033(2004)03-0069-04

## 1 前言

共混改性是当前各国解决聚丙烯纤维染色加工难题的一个重要的重要途径, 这对于进一步扩展细旦聚丙烯纤维在纺织服装方面的发展具有极其重要的意义, 同时具有广泛的发展前景。

本文对一种全新共混改性(一种在细旦聚丙烯纤维中引入-COOH、-OH等极性基团的全新方法)的细旦聚丙烯纤维的染色性能进行初步研究, 主要是在前期染料选择的基础上, 在染色热力学和动力学方面, 进行基础性实验(吸附等温线、染色相容性、上染轨迹曲线等), 同时对纤维一些结构及特性作了测试, 从而为纤维的进一步改性, 为染整加工工艺提供理论依据。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

细旦可染聚丙烯(丙纶)纤维(1 dtex)、细旦可染丙纶针织物、普通涤纶经编织物(单丝纤度9.25 dtex)。

### 2.2 染料及化学试剂

分散染料、HAc(分析纯)、氯化钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、碳酸钠(化学纯)、分散剂NNO、保险粉(分析纯)、洗涤剂(工业品)、助练剂FBH(工业品)、无水乙醇(分析纯)、二甲基甲酰胺(分析纯)。

### 2.3 仪器及设备

高温高压实验染色机、SDM 2-140-12型高温染样机、傅立叶红外光谱仪、Werner Mathis AG LTF97885热定形机、ZD-2型自动电位滴定计、721型分光光度计、Varlolux Original Hanau标准光源仪、501型超级恒温器、TG328B型光电分析天平、Datacolor测色仪、Perking Elmer DSC-7差示扫描量热仪。

### 2.4 实验方法

#### 2.4.1 纤维结晶度的测定

采用Perking Elmer DSC差示扫描量热仪测定纤维的结晶度<sup>[1]</sup>。测试条件: 温度范围为30~200℃, 升温速率为10.0℃/min。结晶度按

下式计算:

$$\text{结晶度} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

式中:  $\Delta H_m$  为试样的熔融热, J/g;  $\Delta H_m^0$  为丙纶100%结晶时的熔融热, J/g。

细旦可染丙纶的 $\Delta H_m^0$ 近似取为丙纶的 $\Delta H_m^0$ , 在本实验中 $\Delta H_m^0$ 取为138 J/g。

#### 2.4.2 吸附等温线的测定

##### a. 纤维的前处理

定形、煮练、烘干。

##### b. 染料的精制

用重结晶法精制纯染料<sup>[2]</sup>。

##### c. 确定染色平衡时间(以SE-GFL红玉为例)

称取定量精制染料(少量无水乙醇充分溶解开)对定量的纤维(充分剪碎)在100℃定容的三口烧瓶中染色2h、3h、4h后, 各取一块纤维样。

将三块试样充分烘干后, 放入干燥器中静置过夜, 精确称量, 再用二甲基甲酰胺(DMF)剥色, 配制成10 mL溶液, 用721型分光光度计在最大吸收波长 $\lambda_{\max}=520$  nm

处测得吸光度(见表1)。

表1 520 nm 波长处的吸光度

染色时间/h	吸光度
2	0.536 9
3	0.539 7
4	0.441 8

由表1数据结果分析可知,染色4 h后,上染率有所下降,可能是染料聚集、分解所致,而2 h、3 h的差别不大,可认为平衡时间应大于3 h,为保证染色平衡,将染色时间定为3.5 h。

#### d. 工作曲线的绘制

以DMF为溶剂的分散染料工作曲线的绘制<sup>[1]</sup>:

称取一定量的精制染料,用DMF溶解后配制一系列浓度的溶液,分别在最大吸收波长处测出各自的吸光度。以吸光度为纵坐标,对应的染料浓度为横坐标,绘制工作曲线。

#### e. 吸附等温线的绘制

染浴组成:

染料 X%  
pH值 4.5~5 冰HAc调节  
浴比 1:1 000

将处理好的纤维充分剪碎,称取0.5 g加入三口烧瓶中,加入500 mL蒸馏水,滴加适量的HAc调节pH值,加沸石若干粒,加热至沸腾,迅速加入染液,并开始计时,3.5 h后取出纤维(用涤纶布滤出),烘干,放入干燥器内过夜。然后,在TG 328B型电光分析天平上精确地称取染色后的纤维0.2 g左右,放入试管中,用DMF在100℃水浴中进行剥色,用25 mL容量瓶配至刻度,在721型分光光度计上测其吸光度,在工作曲线上求出相应浓度 $C_r$ (单位mg/kg),换算成 $[D_r]$ (单位mol/kg)。因为浴比高达

1:1 000,且染料浓度低,残液浓度 $[D_r]$ (单位mol/L)可近似地取原始溶液浓度。以 $[D_r]$ 为纵坐标, $[D_0]$ 为横坐标,即可绘制吸附等温线<sup>[3]</sup>。

#### 2.4.3 染料相容性的测定<sup>[4]</sup>

##### 2.4.3.1 织物前处理

分别对涤纶和细旦可染丙纶织物进行定形、煮练前处理、烘干备用。

##### 2.4.3.2 拼色

选取七只分散染料,两两组合,采用同一工艺、同一配方染色,分别在110℃、120℃、120℃×15 min、120℃×30 min取出(作为对比的涤纶分别为120℃、130℃、130℃×15 min、130℃×30 min)。然后还原清洗晾干后,待测色。

##### 2.4.3.3 测色

用Datacolor测色仪测色,得 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c$ 、 $H$ 值,作出CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 表色系颜色相变化图。

#### 2.4.4 上染轨迹曲线的测定

该曲线不同于以往的上染速率曲线<sup>[5]</sup>,它所代表的染料在纤维上的相对上染量实际包括吸附于纤维表面的染料以及扩散到纤维内部的染料,可以代表染料上染过程的实际轨迹。

##### 2.4.4.1 织物的前处理

##### 2.4.4.2 织物的染色

在瑞士高温高压染样机中进行。

##### 2.4.4.3 绘制相对上染轨迹曲线

以未放入纤维的染液(即刚配置好的染液)作为空白染浴,每隔10 min取残液约2 mL,用移液管准确取残液1~10 mL到容量瓶中,用无水乙醇将其稀释至刻度线。

用721型分光光度计分别测试上述溶液在最大波长处的吸光度,并根据下式计算染料的上染

百分率:

上染百分率(%) $= (1 - A_t/A_0) \times 100$   
式中: $A_t$ 为不同时间所取残液的吸光度; $A_0$ 为空白染浴的吸光度。

以所取残液的上染百分率除以最高上染百分率,即可得其相对上染百分率。以相对上染百分率为纵坐标,时间和温度为横坐标,即可绘制上染轨迹曲线。

#### 2.4.5 透湿性的测定

透湿性是衡量细旦丙纶织物穿着舒适性的一个重要指标,本试验采用透湿杯法进行测量<sup>[5]</sup>。

### 3 结果与分析

#### 3.1 细旦丙纶和细旦可染丙纶结构及透湿性的测定与分析

##### 3.1.1 细旦丙纶及细旦可染丙纶结构的测定与分析

由于细旦丙纶的分子结构上没有任何染料可附着的极性基或官能团,具有相当的化学惰性和疏水性,这种化学惰性和极大的疏水性,使得用常规的染料染色难以获得满意的渗透性和染料在纤维内部的持久性,各项牢度均很差。细旦丙纶改性的目的是使其结构中产生可染位置,便于常规染料上染<sup>[6]</sup>。

通过添加剂共混改性得到的细旦可染丙纶,其纤维内在的分子结构发生了变化,结晶度也有所改变。本实验主要通过红外光谱和差热分析来考察细旦丙纶改性后的结构上的变化。

a. 通过比较细旦丙纶和细旦可染丙纶的红外光谱图,发现细旦丙纶经共混改性后,在1 713.99  $\text{cm}^{-1}$ 和1 103.17  $\text{cm}^{-1}$ 处多了一个峰,其中1 713.99  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的是羧基,而1 103.17  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的是羟基,由此可知,通过添加剂共混改性,在细旦丙纶纤维中引入了一定数量

的羧基和羟基,使得分散染料能够与这些极性基间的次价键发生作用,从而固着在纤维内部,上染率提高,并保证了一定的穿着牢度<sup>[6]</sup>。

此外,由于这些极性基团的引入,在一定程度上改变了丙纶的强疏水性,使得染料能够容易地渗透进细旦可染丙纶纤维内部。

b. 通过 DSC 的测试,可以考察细旦丙纶改性前后及定形前后结晶度的变化。

细旦丙纶纤维的 DSC 图,其  $\Delta H_m = 86.87 \text{ J/g}$ , 则其结晶度 =  $86.87/138 = 62.95\%$ ;

细旦可染丙纶纤维的 DSC 图,其  $\Delta H_m = 91.15 \text{ J/g}$ , 则其结晶度 =  $91.15/138 = 66.05\%$ ;

细旦可染丙纶纤维经  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ s}$  定形后的 DSC 图,其  $\Delta H_m = 93.16 \text{ J/g}$ , 其结晶度 =  $93.16/138 = 67.5\%$ 。

由以上数据可知,细旦丙纶经改性后,引入了一定量的极性基团,其结晶度提高了三个百分点,也就是说其大分子结构规整度得到了稍许提高;另一方面,细旦可染丙纶经定形后结晶度也有稍许增加(约 1.5%),但不管是哪一种情况,其结晶度的变化均很小,从这一点来看,这不是染色性能产生变化的主要原因。其主要原因应该是由于极性基团的引入,使纤维的结晶区外部和无定形区的取向度发生了变化,即取向度和改性前相比变差,使得改性后的细旦丙纶纤维,在结晶度、强力没有发生很大变化的前提下,能够容易被分散染料渗透、上染、固着。

3.1.2 细旦丙纶及细旦可染丙纶的透湿性的测定与分析

细旦丙纶因为具有良好的

芯吸效应,因而具有良好的穿着舒适性,细旦丙纶织物具有很好的透湿性,细旦丙纶经改性后,改善了它的染色加工性能,但同时必须要保证其织物的透湿性不发生大的变化,以最大限度地保留细旦丙纶原有的优良服用性能<sup>[5]</sup>。

细旦丙纶与细旦可染丙纶织物的透湿性测量结果(见表 2)。

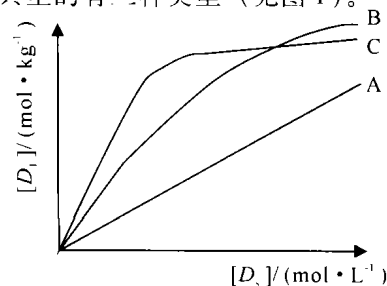
表 2 织物的透湿性

织物	透湿性 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )
细旦可染丙纶织物	2 089.537
细旦常规丙纶织物	2 103.118

从表 2 的测量结果可以得知:细旦丙纶经过添加剂共混改性后,其透湿性并没有发生大的改变,即改性后的穿着舒适性没有受到大的影响,在改善细旦丙纶染色加工性能的同时,保留了其本身的优良服用性能,这是细旦丙纶改性成功的重要前提。

3.2 细旦可染丙纶的吸附等温线的测定

吸附等温线是在恒定温度下,上染达到平衡时,染料在纤维上和染液中的浓度的分配关系线即为染料的吸附等温线,最典型的有三种类型(见图 1)。



A. Nernst型 B. Freundlich型 C. Langmuir型

图 1 三种典型的吸附等温线

经典热力学理论认为,分散染料上染涤纶纤维的吸附等温线为 Nernst 型,即纤维上的染料浓度和染液中的染料浓度保持直线关系,即  $[D_1] = K[D_2]$ 。这种上染相

当于染料在互不相溶的溶剂间的分配,即染料在纤维中形成固体溶液,纤维无定形部分相当于一种固体溶剂<sup>[6]</sup>。

而细旦可染丙纶纤维与涤纶纤维在结构上有很多相似之处,但也有许多差别,分散染料上染细旦可染丙纶纤维的吸附等温线也就必然有些差异。

3.2.1 吸附等温线的绘制

吸附等温线( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ )见图 2、图 3。

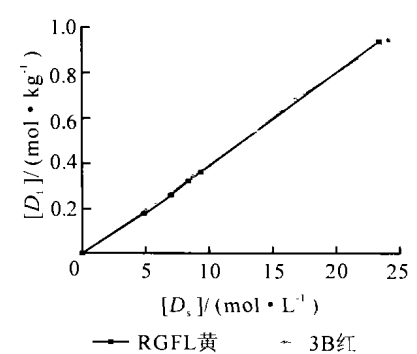


图 2 分散黄 RGFL 及分散红 3B 在细旦可染丙纶上的吸附等温线

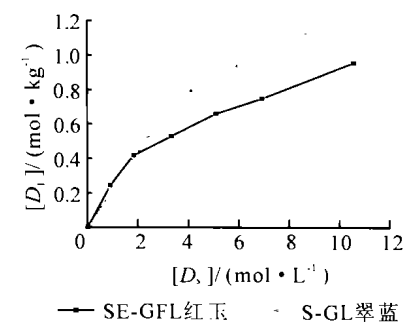


图 3 分散红玉 SE-GFL 及索米克隆翠蓝 S-GL 在细旦可染丙纶上的吸附等温线

3.2.2 分散染料对细旦可染丙纶的上染机理

a. 由图 2、图 3 可以看出,分散黄 RGFL 和索米克隆翠蓝 S-GL 上染细旦可染丙纶纤维的吸附等温线,并非象经典理论中所指出的分散染料上染涤纶纤维那样属 Nernst 直线型,而是曲线型的。换句话说,其直线的延长部分并不经过原点,在染料浓度较低时

候尤为突出。细旦可染丙纶纤维通过添加剂共混改性,引入了OH、-COOH等极性基团,所以分散染料与细旦可染丙纶纤维具有发生定位吸附的可能,特别的是细旦可染丙纶纤维较普通涤纶纤维相比,其比表面积更大,因而在染料浓度较低的时候,这种定位吸附就显得比较突出。可以认为这两只分散染料上染细旦可染丙纶纤维时,存在着明显的双重吸附,这种曲线型的吸附等温线,其实为Nernst和Langmuir的复合型。

b. 另外两只染料分散红玉SE-GFL和分散红3B,上染细旦可染丙纶纤维的吸附等温线却表现为直线型,这与以上的分析并不矛盾。

其一是由于不同的染料分子结构有所差异,因此,相应的双重吸附有的表现明显,而有的表现不明显;

其二是由于试验精度不够,存在着系统误差以及操作上不可避免的偶然误差,对于不同的染料影响程度不一,使得这种双重吸附表现不一。这与分散染料染常规涤纶和超细旦涤纶的情形类似。

分散染料上染细旦可染丙纶纤维与上染涤纶纤维的机理有相似之处,但也有差别。故分散染料可以上染细旦可染丙纶,但是由于两者的极性不同,从而分散染料上染细旦可染丙纶和涤纶表现出不同的染色性质。

分散染料上染细旦可染丙纶纤维时存在着双重吸附,其吸附等温线为Nernst和Langmuir的复合型,与分散染料上染超细涤纶纤维的情况相似,其原因尚不清楚。

### 3.3 细旦可染丙纶染色相容性的测定

#### 3.3.1 测定结果

如前所说,相容性是指在染色过程中不同染料上染纤维的同步性,它是评价染料染色性能的重要指标。根据分散染料对所研究的细旦可染丙纶的初步染色结果,选择了具有代表性的几只染料,作为红、黄、蓝三原色的多种组合,包括偶氮、蒽醌等多种结构。选择每两只染料相互拼色,根据在不同染色阶段的测色结果,以此来考察分散染料对细旦可染丙纶的染色相容性。

为了更为直观地比较相容性的差别,用相同的染料组合在细旦可染丙纶和涤纶织物上分别染色,然后根据在不同纤维上染色所得染色数据,在同一个图上作出CIE1976L\*a\*b\*表色系色相变化图,从而得出分散染料对细旦可染丙纶的相容性的研究结果。具有代表性的三个染料组合的色相变化图如图4、图5、图6所示。

#### 3.3.2 分析

通过对实验数据所作各图的分析、比较,发现分散染料在涤纶和细旦可染丙纶上上染的色相和

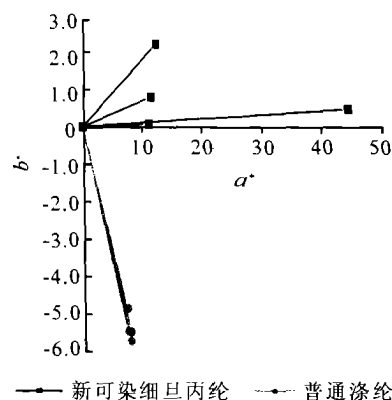


图4 分散红SE-R和分散蓝2BLN的色相变化图

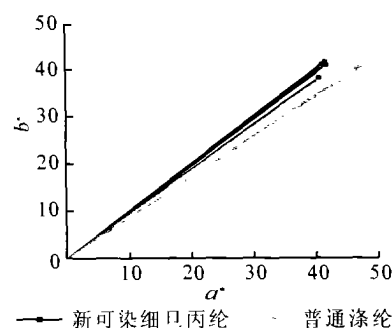


图5 分散红SE-R和分散黄SE-5R的色相变化图

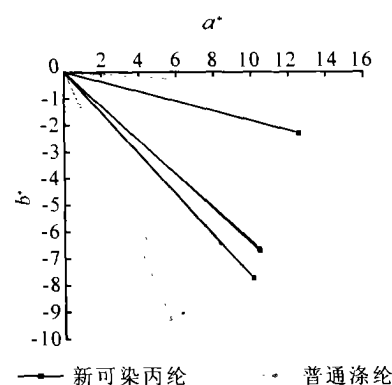


图6 分散红SE-R和Palanil Blue GLS-CF的色相变化图

相容性不尽相同。典型的如图5所示,SE-R红和SE-5R黄的组合拼色,在涤纶和细旦可染丙纶上的色相比较一致,相容性均较好。

如图4所示,SE-R红和2BLN蓝的组合拼色,在涤纶和细旦可染丙纶上的色相均不一致,但相容性表现的较为相似,均较好。

如图6所示,SE-R红和GLS-CF蓝的组合拼色,在涤纶和细旦可染丙纶上的色相均不一致,且相容性的表现均不好。

#### 3.3.3 小结

3.3.3.1 分散染料在涤纶和细旦可染丙纶上的染色相容性并不相同,相对来说,这些染料组合在细旦可染丙纶上的相容性表现比涤纶上的要好一些。

(未完待续)

收稿日期 2003年10月8日