

染料在共混丙纶中的吸附和扩散

102-105

俞成丙 吴文华[✓] 朱美芳 陈彦模

(中国纺织大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海, 200051)

TQ342.62
TS190.62

摘要 通过采用添加少量烯烃类高聚物的方法, 制得可染共混丙纶, 对其染色速度和染色平衡进行了研究。研究结果表明, 染色速度与染色温度、染料结构有很大的关系, 染色的等温吸附线属于 Nernst 型。

关键词: 烯烃类高聚物, 聚丙烯, 分散染料, 染色平衡, 染色速度 共混丙纶

中图分类号: TQ 342.62, TS 190.62

由于丙纶纤维具有高度规整的立体结构, 疏水性大, 而且大分子链上缺乏与染料有亲和力的基团, 难以用常规的方法进行染色。现市场上的有色丙纶纤维及其制品大多是用原液着色或添加色母粒工艺加工的。这些技术虽可使丙纶纤维获得较深的颜色, 但生产的批量大, 难以适应服装市场的要求。因而, 人们一直在探索使之可染的方法。人们曾提出过许多改进丙纶纤维可染性的途径^[1,2], 其中共混是丙纶纤维可染改性的有效方法之一^[3,4]。本研究通过加入少量的烯烃类高聚物, 疏松了纤维结构, 引入了对染料有亲和力的基团, 使纤维达到可染的目的, 着重研究了染料在共混纤维中的吸附和扩散性能。

1 实验部分

1.1 共混纤维的制备

将烯烃类高聚物按 8% 的比例与聚丙烯专用切片混合均匀, 在 SHL-35 双螺杆挤出机上造粒后, 用日本进口的 MST C-400 熔融纺丝机上纺丝, 然后在 FP-01 牵伸机上牵伸, 得到线密度为 1.3 dtex 的共混纤维。

1.2 共混纤维的染色

纤维以煮练剂 Silvatol (Ciba) 质量分数 1% 和纯碱质量分数 1%, 浴比 1:100, 80℃ 下煮练 0.5 h, 然后将纤维洗净干燥, 待染。

用表 1 中的 4 种染料进行染色, 先用重结晶精制染料^[5]。染色条件如下:

染料质量浓度 c_s mg/L (平衡染色实验时的初

始染液浓度分别为 0.2、0.4、1、2、4、10、20 mg/L);

冰醋酸调节 pH 值 = 5;

浴比 1:5 000

表 1 4 种染料的结构特点

C.I.索引号	商品名	结构特点	相对分子质量	λ_{max} /nm
C.I.分散黄 23	分散金黄 E-3RL	较简单的线型 偶氮结构	262	430
C.I.分散红 60	分散红 -4B	简单的单萘醌结构	331	520
C.I.分散蓝 56	Terasil Blue 3RL-02	简单的单萘醌结构	349	630
C.I.分散蓝 79	Terasil Navy Blue GRL-C	多取代基的 双偶氮结构	752	590

染色时, 先加入试样, 分别在 15、30、45、60、80、100℃ 下染色 2.5、5、10、20、30、60、120、720 min, 各取一次样。染色后用蒸馏水清洗试样, 去除表面的染料。平衡试验时, 染色时间为 24 h。用萃取法^[5]测定纤维上的染料量, 然后计算染料的扩散系数和扩散活化能^[6]。染色织物的 K/S 值在日立 307 颜色测量仪上测定。

2 结果和讨论

经过实验证实^[7], 共混改性体系中, 烯烃类高聚物的分布是均匀的, 并且在纤维中保持连续相, 因此本文

将共混纤维采用均一纤维来处理。

2.1 染色速度

染色主要包括以下几个过程,即染料从染液靠近纤维表面,被纤维吸附,扩散进入纤维,最后固着在纤维上。其中,扩散进入纤维过程十分缓慢,决定着染色速度的大小。本研究通过测定 K/S 值和纤维内染料

浓度,来研究染料在纤维中的分布情况。

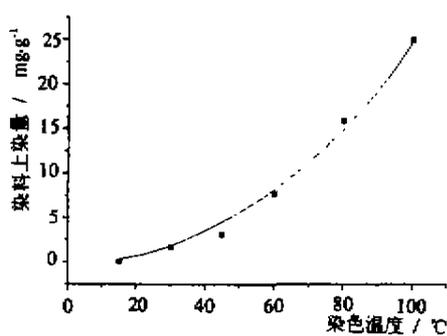
Kubelka - Munk 公式^[5]如下:

$$K/S = kc$$

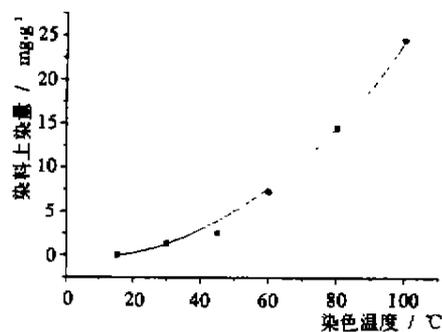
K 为有色物质的吸收系数, S 为散射系数, c 为纤维中的染料浓度, k 为有色物质单位浓度时的 K/S 值。

表2 织物反射率与染色时间的关系

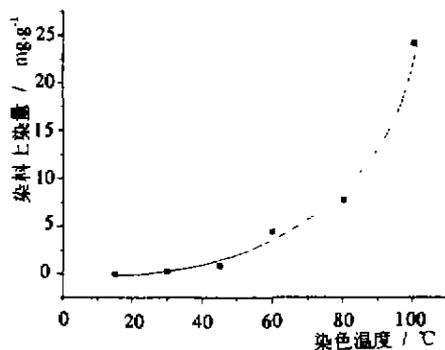
染色时间/min	分散金黄 E-3RL			分散红 E-4B		
	$c / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K/S	k	$c / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K/S	k
2.5	2.11	2.62	1.24	2.08	1.11	0.534
5	2.69	2.94	1.09	2.65	1.22	0.460
10	3.49	3.36	0.963	3.41	1.35	0.396
20	4.65	3.61	0.776	4.92	1.45	0.295
30	5.12	3.72	0.727	5.53	1.51	0.273
60	5.31	3.75	0.705	5.71	1.53	0.268
120	5.53	3.81	0.688	5.55	1.53	0.260
600	5.54	3.81	0.688	5.89	1.53	0.260



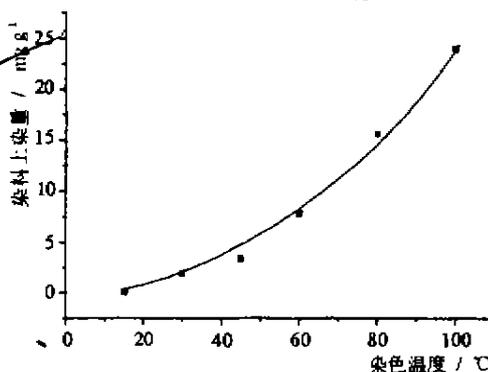
(a) 分散红 E-4B



(b) Terasil Blue 3RL-02



(c) Terasil Navy Blue GRL-C



(d) 分散金黄 E-3RL

图1 4种染料的转变温度

由表2可以看出,染色开始时, k 值都很高,随着染色的进行, k 值逐渐变小,1 h后基本不变。 k 值高则意味着染料分布在纤维的表层,还没有完全进入纤维的内部。 k 值恒定表示染料在共混纤维内部均匀地

分布。

染色速度跟染色温度和染料结构有很大的关系。染料向共混纤维内部扩散,以自由体积扩散模型为主^[6]。自由体积模型认为,自由体积的大小与染色温

度有很大的关系。只有当温度足够高时,产生的自由体积大于染料分子的粒径,此时染料才开始向纤维内部扩散。而且温度越高,自由体积越大,同时染料分子运动加剧,更易向纤维内部扩散。图 1(a)、(b)、(c)和(d)中可以看到,这 4 种染料的染色转变温度是不同的。其中,分散金黄 E-3RL 最低,这是因为该染料具有简单的线型偶氮结构。由于分散金黄 E-3RL、分散红 E-4B 和 Terasil Blue 3RL-02 的分子大小相近,所以它们的染色转变温度较为接近。而 Terasil Navy Blue GRL-C 的分子结构最复杂,因而染色转变温度最高,比其它 3 种染料要高出近 30℃。

表 3 4 种染料的扩散活化能

染料名	80℃时	100℃时	扩散活化能 /kJ·mol ⁻¹
	$D / 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D / 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
分散金黄 E-3RL	4.634	8.512	1 414
分散红 E-4B	3.511	7.001	1 603
Terasil Blue 3RL-02	4.481	8.994	1 618
Terasil Navy Blue GRL-C	1.342	5.424	3 243

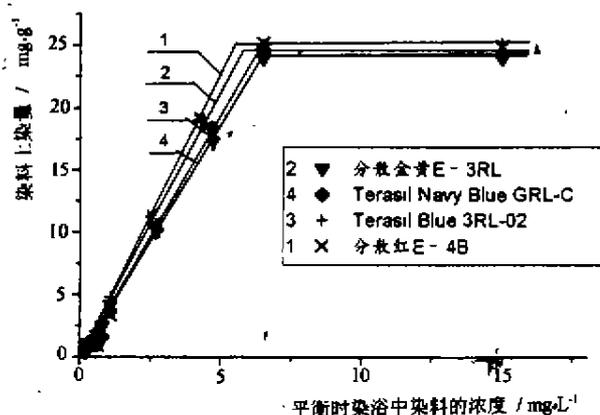


图 2 100℃时 4 种染料的平衡上染率

染色速度可以用扩散系数 (D) 的大小来衡量。扩散系数越大,则染色速度越快。从表 3 中可以看到,这 4 种染料,由于结构上的不同,分散金黄 E-3RL、分散红 E-4B 和 Terasil Blue 3RL-02 在 80℃和 100℃染色时,扩散系数相差不大,而 Terasil Navy Blue GRL-C 的扩散系数,在 2 种染色条件下都是最小。这是因为前三者的扩散活化能比较接近,其中分散金黄 E-3RL 最小,而 Terasil Navy Blue GRL-C 的扩散活化能最大,

是分散金黄 E-3RL 的两倍。说明 Terasil Navy Blue GRL-C 要扩散到共混纤维内部,比其它染料困难得多。

2.2 染色平衡

图 2 反映了 4 只分散染料在 100℃染色时的吸附等温线。线性等温线表明了共混纤维的染色过程符合分配染色机理,即染料在残液中和纤维中的浓度有直线的分配关系,直到染料在纤维中的浓度达到饱和为止。可以看成一种溶质在互不相容的溶剂中的分配关系,染料的上染可以看成是染料在纤维中的溶解,其服从 Nernst 型^[9,10]分配定律。

3 结 论

(1) 染色速度跟温度和染料结构有很大的关系。提高染色温度,有利于染料的扩散;分子小,线型结构的染料易于向纤维内部的扩散。

(2) 染色初期,染料吸附在纤维的表层,之后逐渐向内扩散,最后均匀地分布在整個共混体系。

(3) 纤维内的共混组成基本上均匀地分布,可近似地看成均匀介质。分散染料染共混纤维时的吸附等温线属于 Nernst 型,溶解理论可以很好地解释。

参 考 文 献

- 1 马克塔阿迈德主编. 聚丙烯纤维的科学与工艺. 吴宏乍、赵华山译. 北京: 纺织工业出版社, 1987
- 2 黄立, 译. 可染丙纶综述. 印染译丛, 1990, (4): 76-90
- 3 李合银, 卢建钦. 聚丙烯纤维染色改性方法. 合成纤维工业, 1986, (6): 42-48
- 4 汤俊宏, 宁安泰, 林福海, 等. 可染型聚丙烯研究. 合成纤维工业, 1998, 21(1): 24-26
- 5 金威鏊. 染整工艺原理实验. 北京: 纺织工业出版社, 1993
- 6 Jiri Akerman, Jose Prikryl. Dyeing behavior of polypropylene blend fiber. 2. Ionic exchange mechanism of dyeing. JAFS, 1997, 66: 543-550
- 7 俞成丙, 厉雷, 朱美芳, 等. 分散染料在共混丙纶纤维上的分布状态研究. 合成纤维, 2000, 29(3): 35-37
- 8 Teruo Hori, Yasunori Sato and Toru Shimizu. Contribution of swelling, dye affinity, glass transition temperature and other factors to the experimental diffusion coefficient of a dye into poly(ethylene terephthalate) from various solvents. JSDC, 1981, 97: 6-13
- 9 王菊生主编. 染整工艺原理. 北京: 纺织工业出版社, 1987
- 10 Alan Johnson. The theory of coloration of textiles. Bradford: Society of Dyers and Colorists, 1989

Absorption and Diffusion of Dyes in Blended Polypropylene

Yu Chengbing, Wu Wenhua, Zhu Meifang, Chen Yanmou

(College of Material Science & Engineering, China Textile University, Shanghai, 200051)

Abstract Dyeing rate and equilibrium of polypropylene blended with a little olefin polymer additive are studied. The result shows that dyeing rate is closely related with dyeing temperature and dye structure, isothermic absorption curve belongs to Nernst.

Keywords: olefin polymer additive, polypropylene, disperse dyes, dyeing equilibrium, dyeing rate

(上接第 96 页)

Inherent Structure of the Covariance Inverse in Markowitz Model and its Implication of Efficient Frontier

Li Junbing

(Glorious Sun School of Business and Management, China Textile University, Shanghai, 200051)

Li xiuxiang

(Training Centre of Sheama Group, Pingdingshan, 467000)

Wu Chen

(Glorious Sun School of Business and Management, China Textile University, Shanghai, 200051)

Abstract The Covariance Inverse in Markowitz Model has been discussed. The goal of this paper is the derivation and implication of a direct characterization of the inverse of the covariance matrix central to portfolio analysis.

Keywords: Markowitz Model, covariance inverse, efficient frontier