

# 磺酰胺型分散染料对聚乳酸纤维的染色动力学研究

程晓红<sup>a</sup>, 崔志华<sup>a,b</sup>, 王锡栋<sup>a</sup>, 陈维国<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘要:** 选用两只吡唑啉酮系磺酰胺型分散染料 AY1 和 AY2 研究了聚乳酸纤维的染色动力学, 绘制得到恒温上染速率曲线, 并计算获得 2 只染料在聚乳酸纤维上的表观扩散系数。结果表明: 在 110℃, pH 为 5.0 的染色条件下, 磺酰胺型分散染料在聚乳酸纤维上具有较快的上染速率和扩散能力, 平衡吸附量较高, 半染时间较短; 染料结构中 N 原子相连的基团链长的增加会减小染料的表现扩散系数, 可通过增大半染时间, 以增加染料在聚乳酸纤维上的平衡上染量。

**关键词:** 磺酰胺; 分散染料; 聚乳酸纤维; 染色动力学; 上染速率; 平衡吸附

**中图分类号:** TS190.1 **文献标志码:** A

## 0 引言

聚乳酸纤维(简称 PLA 纤维)是以玉米淀粉发酵而成的乳酸为原料, 通过环化二聚物的化学聚合或直接聚合得到的高分子聚合物<sup>[1]</sup>。PLA 纤维分子结构紧密, 结晶度高, 因为缺乏亲水性极性基团和反应性基团, 所以大多采用疏水性相当的分散染料染色<sup>[2-3]</sup>。但是 PLA 纤维耐热耐碱性能不及普通的 PET 纤维, 这些差异使 PLA 纤维在染色技术上具有特殊性。而且, 选择合适的分散染料上染 PLA 纤维, 有利于提高染料在纤维上的扩散性能, 也可降低染色成本, 减少环境污染。Karst 等<sup>[4]</sup>通过构建分子模型的方法发现, 染料对纤维的亲合力主要决定于染料与纤维分子间的吸附能力, 具有某些官能团的杂环结构和蒽醌结构的分散染料与 PLA 纤维结合的作用力强, 能够得到很好的染色效果。

本文结合文献<sup>[4]</sup>的研究结果, 根据染料化学结构与 PLA 纤维染色性能, 定量地评价了两种吡唑啉酮系磺酰胺型分散染料 AY1、AY2 对 PLA 纤维的染色动力学行为, 系统探讨了这两种分散染料在聚乳酸纤维中的上染动力学特性, 并将这两种染料结

构差别运用于染料扩散性能的分析, 为找寻适合 PLA 纤维染色的分散染料提供一定的理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

PLA 纱线: 250 g/m<sup>2</sup>, 18.5 tex。

染料: 实验室自主合成的磺酰胺型分散染料 AY1、AY2, 染料结构如图 1。

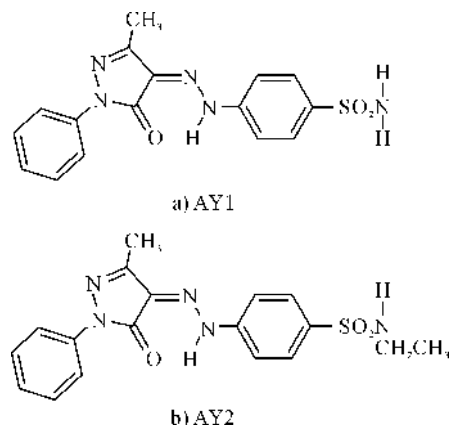


图 1 吡唑啉酮系磺酰胺分散染料分子结构  
药品: 冰醋酸、醋酸钠、硫代硫酸钠、碳酸钠、碳

收稿日期: 2013-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(21106135)

作者简介: 程晓红(1989-), 女, 河北邢台人, 硕士研究生, 研究方向为新型染整化学品及绿色合成技术。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhucui@zstu.edu.cn

酸氢钠、丙酮,均为分析纯;净洗剂 209 为工业品。

仪器:RY-25016 红外染样机(杭州三锦科技有限公司)、22PC 紫外可见分光光度计(上海棱光科技有限公司)、DK-S24 电热恒温水浴锅(上海精密实验设备有限公司)、HH-1 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司)、PHS-3C 酸度计(杭州奥立龙仪器有限公司)、PB602-N 电子天平(北京赛多利斯仪器公司)。

## 1.2 实验及测试方法

### 1.2.1 染料标准工作曲线制定

准确称取 0.50 g 纯染料 AY1(AY2),加入丙酮定容 250 mL,然后逐层稀释等梯度浓度,分别用紫外可见分光光度计测试不同浓度下的溶液吸光度。对所得到的曲线进行线性回归,拟合曲线即为相应染料的标准工作曲线。

### 1.2.2 染色前处理方法

纯碱 1 g/L、净洗剂 209 2 g/L,浴比 1:50,50~60℃条件下处理 20 min,洗净晾干。

### 1.2.3 染色工艺配方

分散染料 AY1(AY2)	2%(owf);
醋酸/醋酸钠	pH 5.0;
染色温度	110℃;
浴比	1:200。

### 1.2.4 染色后处理方法

碳酸氢钠 1 g/L,硫代硫酸钠 2 g/L,50~60℃条件下重复洗涤 2 次,再用常温蒸馏水清洗后自然晾干。

### 1.2.5 恒温上染速率曲线测定

配置染料浓度为 2%的染液 10 份,将染杯放入 85℃左右的水浴锅挥发丙酮 20 min 后放入红外染色机。再准确称取 0.5 g PLA 纱线 10 份,待染液温度升至染色温度后取出染杯立刻放入纱线进行上染,每隔一定的时间取出染样进行染色后处理。分别称取已染纱线 0.1 g,在 50℃条件下用丙酮剥色处理 20~30 min,最后定容剥色液 25 mL 后稀释 10 倍,测其吸光度,根据染料标准工作曲线和最大吸收波长下的染料吸光度查得相应的染料浓度,从而计算不同时间段染料在单位质量纤维上的上染量  $C_t$ 。

### 1.2.6 染料扩散系数的测定

染料扩散是大量染料分子运动的结果,染料在纤维内的扩散性能一般用表观扩散系数来表示,扩散系数在一定条件下是常数,决定于染料和纤维的化学结构。根据上染速率求扩散系数是常用的方法,但是染料需要进行充分搅拌处于平衡状态或者说需要在大浴比条件下进行上染。本试验采用浴比 1:200,可近

似认为纤维处于大浴比中上染,染液中的染料浓度基本维持不变,因此可以参照选用希尔(Hill)公式来测定分散染料在 PLA 纤维上的扩散系数<sup>[5]</sup>。

通过绘制的恒温上染速率曲线得到染料上染 PLA 纤维的半染时间,由希尔公式知  $C_t/C_\infty \sim D \times t/r^2$  之间呈一定的关系<sup>[6]</sup>,根据染料的半染时间即可计算出所用分散染料在纤维中的表观扩散系数  $D$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磺酰胺型分散染料 AY1、AY2 标准工作曲线

图 2 分别为磺酰胺型分散染料 AY1、AY2 在丙酮溶液中的标准工作曲线,由图 2 可知,两种染料浓度与吸光度的关系经线性拟合后均可达到 0.99 以上的拟合度,符合 Lambert-Beer 定律。因此,可以根据 AY1、AY2 标准工作曲线间接求得染料不同时间段上染 PLA 纤维的浓度。

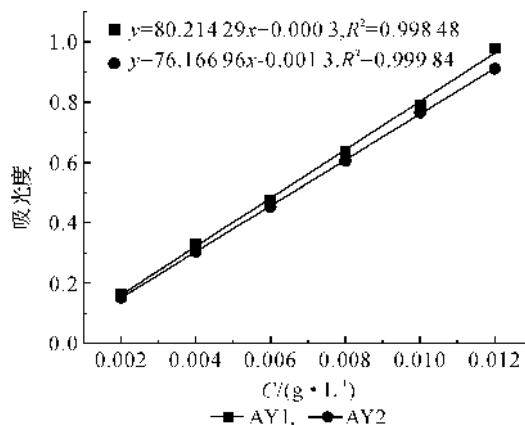


图2 磺酰胺型分散染料 AY1、AY2 在丙酮中的标准工作曲线

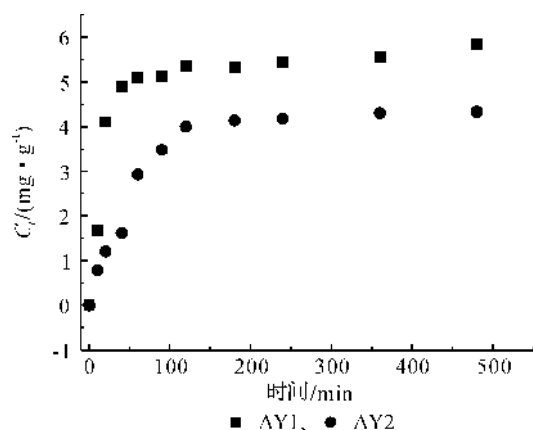
### 2.2 磺酰胺型分散染料 AY1、AY2 上染 PLA 纤维的染色动力学研究

染色动力学主要研究分散染料上染 PLA 纤维的速率以及所经历的过程,其中恒温上染速率曲线是研究的基础。染色动力学参数主要包括平衡吸附量、染色速率常数、半染时间和扩散系数,扩散系数  $D$  可以用来评价不同结构的染料在相同纤维上的扩散能力,对染料上染速率起着决定性的作用。

#### 2.2.1 染色动力学参数的测定

本实验选择染色温度为 110℃,这样既能保证分散染料在 PLA 纤维上具有一定的上染量,又能避免染色温度对纤维的损伤<sup>[7]</sup>。选择 pH 为 5.0 弱酸性染浴可尽量减少 PLA 纤维在强酸性或强碱性溶液中发生水解,同时也能保证染料更好的上染 PLA 纤维<sup>[8]</sup>。选用 AY1、AY2 对 PLA 纤维进行染色动力学实验,根据不同时间染料在单位质量纤维上的

上染量绘制了 AY1、AY2 在 PLA 纤维上的恒温上染速率图,如图 3 所示。



(染料浓度 2%(owf)、 $T=110^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.0$ )

图3 磺酰胺型分散染料 AY1、AY2  
对 PLA 的恒温上染速率

由图 3 可知,两种分散染料在单位质量 PLA 纤维上的上染量  $C_t$  随着染色时间的延长而不断增加。在上染初期  $C_t$  增加很快,和染色时间几乎呈线性关系;随着保温时间的延长,染料上染量增加的越来越慢,经过 200 min 左右的染色时间后纤维上的染料上染量不再随时间的增加而继续增加,即达到了染色平衡。按照图 3 中  $C_t$  与上染时间  $t$  的关系,转化为图 4 中的  $t/C_t$  与上染时间  $t$  的关系。

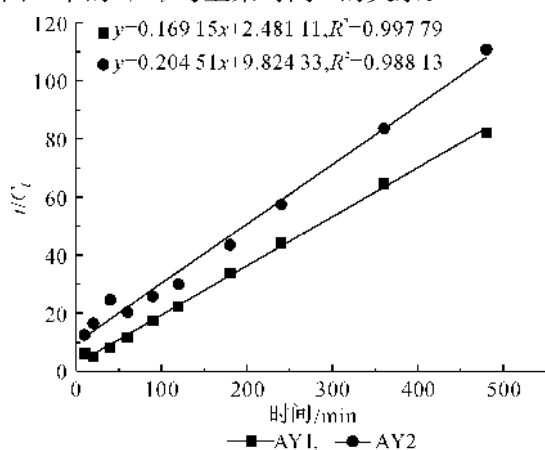


图4  $t/C_t$  与上染时间  $t$  的关系曲线

根据图 4 和维克斯塔夫双曲线吸附方程<sup>[9]</sup>求得  $110^{\circ}\text{C}$  时 AY1、AY2 磺酰胺染料在 PLA 纤维上染色动力学参数,结果见表 1。

表1 磺酰胺型分散染料染色动力学参数

磺酰胺型 分散染料	平衡吸附 量 $C_{\infty}/(\text{mg/g})$	染色速率 常数 $k/10^{-3}$	半染时间 $t_{1/2}/\text{min}$
AY1	5.912	11.532	14.668
AY2	4.889	4.257	48.038

注:染料 2%(owf),  $110^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}5$ , 浴比 1:200。

分析表 1 中染色动力学数据可以发现,在相同染色条件下,磺酰胺型分散染料 AY1 上染速率明显大于 AY2,与之相应的半染时间小于 AY2,AY1 在 PLA 纤维上表现出更易上染的趋势。

## 2.2.2 表观扩散系数的测定

实验中所用 PLA 纤维的平均半径为  $6.35\text{ }\mu\text{m}$  (为扫描电镜拍摄而得),根据希尔(Hill)公式推导出的表<sup>[10]</sup>,当  $C_t/C_{\infty}=0.5$  时,  $t=t_{1/2}$ ,  $D \times t/r^2 = 6.292 \times 10^{-2}$ 。将表 1 中  $t_{1/2}$  代入求得扩散系数:

$$\text{AY1: } D=17.29 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{min}$$

$$\text{AY2: } D=5.28 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{min}$$

比较 AY1 和 AY2 两种磺酰胺型分散染料在 PLA 纤维上的表观扩散系数可知,染料中取代基的类型对染料在 PLA 纤维上的扩散性能有很大影响。结合图 3 两种分散染料上染速率可知,磺酰胺端位与 N 原子相连的饱和烷基链长对染料在 PLA 纤维上的扩散性能具有显著影响,随着链长的增加,染料的染色速率减小,半染时间增大,表观扩散系数减小,这主要是因为链长的增加在一定程度上增大了染料上染 PLA 纤维时的空间位阻,从而降低了染料与纤维间的结合能力。

## 3 结 论

吡唑啉酮系磺酰胺型分散染料上染 PLA 纤维,在  $110^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}5.0$  的染色条件下能获得较好的染色效果。对于同一系列的磺酰胺型分散染料,染料结构中与 N 原子相连的基团链长对相应染料在 PLA 纤维上的上扩散性能具有一定的影响,链长的增加会降低染料在纤维分子中的表观扩散系数,从而降低染料上染速率,增大半染时间。

## 参考文献:

- [1] 李金宝,唐人成. 聚乳酸纤维染整加工的进展[J]. 印染, 2004, 30(9): 36-43.
- [2] Lois E, Scheyer A C. Application and performance of disperse dyes on polylactic acid fabric[J]. AATCC Review, 2001, 1(2): 44-48.
- [3] Yang Y, Huda S. Comparison of disperse dye exhaustion, color yield, and colorfastness between polylactide and poly(ethylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(12): 3285-3290.
- [4] Karst D, Nama D, Yang Y. Effect of disperse dye structure on dye sorption onto PLA fiber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310(1): 106-111.
- [5] 金咸穰. 染整工艺实验[M]. 北京: 中国纺织出版社,

- 1987: 66-67.
- [6] 李清蓉, 陈宁娟, 于伯龄. 天然染料等体茜素的染色热力学研究[J]. 北京服装学院学报, 1999, 19(2): 31-35.
- [7] 何忠琴, 唐人成. 聚乳酸纤维织物的染色条件及其对织物机械性能的影响[J]. 国外丝绸, 2004(3): 9-18.
- [8] 唐人成. 涤纶快速染色设备和染料临界参数的确定[J]. 国外丝绸, 1997(3): 15-23.
- [9] 唐人成, 徐苏芳. PTT纤维染色的动力学和热力学[J]. 印染, 2006(16): 1-5.
- [10] 傅忠君, 郑化, 郭申, 等. 聚乳酸纤维染色动力学[J]. 印染, 2007(10): 6-9.

## Study on Dyeing Dynamics of Sulfonamide Disperse Dye on PLA Acid Fiber

CHENG Xiao-hong<sup>a</sup>, CUI Zhi-hua<sup>a,b</sup>, WANG Xi-dong<sup>a</sup>, CHEN Wei-guo<sup>a,b</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Two pyrazolone sulfonamide disperse dyes AY1 and AY2 were applied to investigate the dyeing dynamics of PLA fiber. The dyeing rate curve under constant temperature was drawn and the apparent diffusion coefficient of the two dyes on PLA fiber was calculated. The results show that sulfonamide disperse dye has faster dyeing rate and diffusion ability, higher equilibrium adsorption quantity and shorter semi-dyeing time on PLA fiber under the conditions of 110°C, pH 5.0. The increase of the alkyl chain linked to the N atom in dye structure will reduce apparent diffusion coefficient of the dye, increase semi-dyeing time and enhance equilibrium dyeing quantity of the dye on PLA fiber.

**Key words:** sulfonamide; disperse dye; PLA fiber; dyeing dynamics; dyeing rate; equilibrium adsorption

(责任编辑: 许惠儿)