

PANI/PET 复合导电织物的染色技术研究

李 俊^a, 汪 澜^a, 林俊雄^b

(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:以聚苯胺/涤纶(PANI/PET)复合导电织物为研究对象,选择分散红 SF-B、分散黄 UN-SE 及分散蓝 SF-G 对其进行染色,研究染料用量、染色温度、保温时间、pH 值及浴比各因素对 PANI/PET 复合导电织物的抗静电性能及上染性能的影响;并通过正交试验和极差分析确定其分散染料染色最佳工艺为:pH 值 4.5、染色温度 110℃、保温时间 20 min 和浴比 1:50。实验结果表明:PANI/PET 复合导电织物经该最佳工艺染色后,其半衰期、耐久性及色牢度均满足实际生产需要。

关键词: PANI/PET 复合导电织物; 染色; 半衰期; 抗静电性能; 上染性能

中图分类号: TS193.6 **文献标识码:** A

0 引 言

导电织物应用的领域很多,如防污纺织品,易爆环境的工作服、地毯、窗帘等室内装饰品以及各种工业材料等。近年来,人们除了对导电织物要求具有抗静电功能外,对其颜色多样化的需求也逐渐提高,因此,对导电织物进行染整加工以达到色彩、功能多样化的研究越来越受到人们的关注。国内外关于 PANI/PET 复合导电织物的研制和应用研究较多,例如:黄大庆等^[1]合成了导电聚苯胺纳米薄膜均匀包覆的碳纳米管/导电聚苯胺纳米复合纤维;曾宪伟等^[2]在碳纳米管表面原位合成了聚苯胺;罗洁等^[3]先对涤纶纤维进行碱减量处理,然后在液相中使苯胺在涤纶纤维表面原位聚合而得到含聚苯胺涂层的导电涤纶纤维;东华大学庄勤亮研究组^[4-8]采用气相和液相沉积的方法制备了聚苯胺/氨纶导电纤维织物。但染色工艺对复合导电织物的抗静电性能和上染性能的影响却鲜有报道。

采用液相原位聚合法,使苯胺单体在涤纶织物表面聚合形成聚苯胺高分子薄膜层而制得具有良好抗静电性的 PANI/PET 复合导电织物,本文以浅绿色 PANI/PET 复合导电织物为研究对象,采用分散染料高温高压染色,研究染色工艺对其抗静电性能和上染性能的影响,以最大化保留其优良的抗静电性,从而确定最佳染色工艺。

1 实验部分

1.1 材料与药品

PANI/PET 复合导电织物(自制);分散红 SF-B、分散黄 UN-SE、分散蓝 SF-G(浙江闰土股份有限公司);分散剂 NNO(工业用品)、醋酸(A. R)、丙酮(A. R)、净洗剂 209(工业用品)、碳酸钠(C. P)、硫酸铵(A. R)、氢氧化钠(C. P)。

1.2 仪器与设备

UV2550 紫外分光光度计(Shimadzu Corporation)、YG(L)342D 型织物静电测试仪(山东省纺织科学研究院测控设备开发中心)、IR-12 型红外染色机(台湾新瑞开发科技有限公司)、PHS-3C 型 pH 计(上海精密

科学仪器有限公司)、SW12AⅡ耐洗色牢度试验仪(温州大荣纺织标准仪器厂)、Y571(L)染色摩擦牢度仪(浙江温州纺织仪器厂)等。

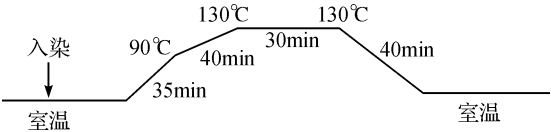
1.3 染色工艺实验

1.3.1 染色工艺配方

实验采用高温高压染色法,以 1%的醋酸调节染浴的 pH 值,具体配方如下:

分散染料/(%owf)	0.4、0.6、0.8、1、1.2;
硫酸铵/(g/L)	2;
分散剂 NNO/(g/L)	1;
pH 值	4.0、4.5、5.0、5.5、6.0;
染色温度/℃	100、110、120、130、140;
保温时间/min	20、30、40、50、60;
浴比	1:20、1:30、1:40、1:50、1:60。

1.3.2 染色工艺曲线



1.3.3 染色正交试验

在染料用量 0.8%(owf)和浴比 1:50 的条件下,以 pH 值(4.0、4.5、5.0)、染色温度(110、120、130℃)和染色时间(20、30、40 min)进行三因素三水平正交试验。

1.4 测试方法

1.4.1 半衰期

参照 FZ/T01042—1996 测定,取试样 60 mm×80 mm3 块 1 组,在测试温度(20±2)℃、相对湿度(45±2)%下,用 YG(L)342D 型织物静电测试仪测试 3 次,再取平均值。

1.4.2 上染百分率

采用残液法,调配丙酮/水为 5:5 以溶解分散染料,利用 UV2550 紫外分光光度计分别测出染色原液的吸光度 A_0 和不同染色浓度染色后残液的吸光度 A_i ,按照如下公式计算出上染百分率。

$$E=(1-A_i/A_0)\times 100\% \tag{1}$$

式(1)中: E 为上染率; A_i 为染色 i 时间后染色残液的吸光度; A_0 为染色原液的吸光度。

1.4.3 色牢度

参照 GB/T3921.3—1997《纺织品 色牢度试验耐洗色牢度》和 GB/T3920—1997《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》试验方法测试 PANI/PET 复合导电织物的色牢度、耐洗性以及耐磨性。

2 结果与讨论

通常纺织品的抗静电性能用半衰期来衡量,即半衰期值越小,纺织品的抗静电性能越好。导电织物的静电半衰期一般要求在 5.0 s 以内。本文采用 3 只分散染料对 PANI/PET 复合导电织物进行染色,通过单因素分析和正交试验来研究染色工艺因素对其抗静电性能及上染性能的影响,最终确定最佳染色工艺。

2.1 单因素分析

2.1.1 染料用量

在 pH 值为 5.0、染色温度为 130℃、保温时间为 30 min 及浴比为 1:50 的条件下,采用分散红 SF-B、分散黄 UN-SE 和分散蓝 SF-G 3 只染料来研究不同染料的用量,即 0.6%、0.8%、1.0%和 1.2%、1.6%、2.0%(owf)对 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能和上染性能的影响,结果见图 1。

从图 1 可知,随着染料用量的增加,PANI/PET 复合导电织物的半衰期逐渐增大,其抗静电性逐渐下降。可能是因为染料在织物表面富集和覆盖,破坏聚苯胺在涤纶织物表面形成的聚苯胺导电通路,对电子的传导有一定的阻碍,从而造成抗静电性能下降。同时,上染百分率呈下降趋势。当染料用量小于 0.8%时,

PANI/PET 复合导电织物的颜色太浅;当染料用量大于 2%时,颜色太深,半衰期已超过 5 s,不满足抗静电要求;当染料用量为 0.8%左右时,半衰期为 2 s 左右、上染百分率在 90%以上,能同时满足导电织物抗静电性和染色性的要求。故暂定染料用量为 0.8%。

2.1.2 pH 值

在染料用量为 0.8%(owf)、染色温度为 130℃、保温时间为 30 min 及浴比为 1 : 50 的条件下,改变染液 pH 值,即 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0,分析 pH 值与 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能及上染性能的关系,结果见图 2。

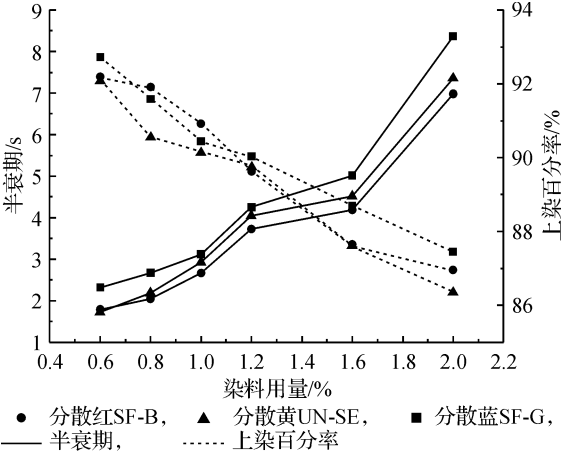


图1 染料用量与 PANI/PET 复合导电织物半衰期及上染百分率的关系

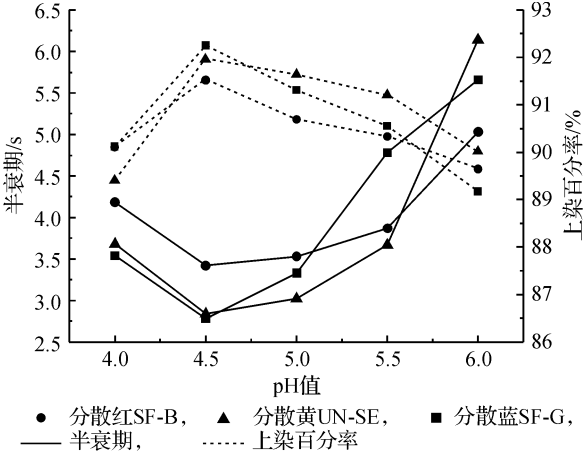


图2 pH 值与 PANI/PET 复合导电织物半衰期及上染百分率的关系

从图 2 可知,在 pH 值为 4.0~6.0 之间,随着染液 pH 值增加,PANI/PET 复合导电织物半衰期先降低再升高,在 pH 值为 4.5 时,分散红 SF-B、分散黄 UN-SE 及分散蓝 SF-G 3 只染料对应的半衰期达到最低点,分别为 3.42 s、2.84 s 和 2.78 s,说明此时 PANI/PET 复合导电织物的抗静电性能最佳。同时它们的上染百分率也达到最大值,分别为 91.52%、91.64% 及 92.25%,所以选择 pH 值为 4.5。

2.1.3 染色温度

在染料用量为 0.8%(owf)、pH 值为 4.5、保温时间为 30 min 及浴比为 1 : 50 的条件下,改变染色温度,研究染色温度与 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能和上染性能的关系,结果见图 3。

染色温度对染色速率影响很大,升高染色温度可以增大织物纤维的自由容积,增大染料在染浴中的溶解度。从图 3 可知,随着染色温度的升高,PANI/PET 复合导电织物的半衰期逐渐增大,说明其抗静电性能下降。原因可能是部分 H⁺ 离子在较高的温度下离开导电织物扩散到染液中,从而使聚苯胺的掺杂率下降,从而导致 PANI/PET 复合导电织物的抗静电性能下降^[9]。另外,如反应温度过高,不仅会影响苯胺生成“头尾”有序结构的高分子链,而且使聚苯胺大分子链的大 π 键受到破坏^[10],导致其抗静电性能下降。

由图 3 也可知,随着染色温度的升高,PANI/PET 复合导电织物的上染百分率逐渐提高;超过 120℃后,上染百分率趋于平衡。所以选择 120℃染色,此时分散红 SF-B、分散黄 UN-SE 及分散蓝 SF-G 3 只染料对应的半衰期分为 2.91 s、2.33 s、2.59 s,上染百分率分别为 89.13%、87.27% 和 89.65%,均满足实际生产需要。

2.1.4 保温时间

在染料用量为 0.8%(owf)、pH 值为 4.5、染色温度为 120℃及浴比为 1 : 50 的条件下,改变染色时间,

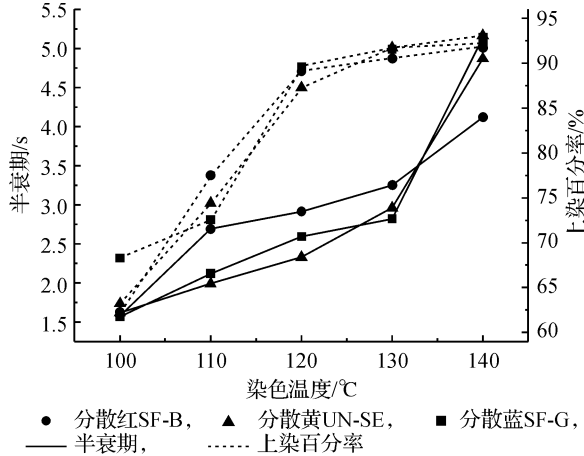


图3 染色温度与 PANI/PET 复合导电织物半衰期及上染率的关系

研究保温时间与 PANI/PET 织物抗静电性能 and 上染性能的关系,结果见图 4。

从图 4 中可以看出,随着染色时间的增加,PANI/PET 复合导电织物的半衰期逐渐增大,说明其抗静电性能逐渐下降。同时,3 只分散染料对 PANI/PET 复合导电织物的上染率都增大,但当保温时间超过 30 min 后,其上染率趋于平衡,因此确定保温时间为 30 min,此时染色后的 PANI/PET 复合导电织物的半衰期分别为 2.83、2.35 s 和 2.21 s,能满足实际抗静电织物要求。另外,对应的上染百分率都在 90%以上,也符合实际色泽需要。

2.1.5 浴比

在染料浓度为 0.8%(owf)、pH 值为 4.5、保温温度为 130℃及染色时间为 30 min 的条件下,改变浴比,即 1:20、1:30、1:40、1:50、1:60,研究浴比与 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能和上染性的关系,结果见图 5。

从图 5 可知,随着浴比的增加,PANI/PET 复合导电织物的半衰期逐渐减小,说明其抗静电性能逐渐提高。同时随着浴比的增加,3 只分散染料对应的 PANI/PET 复合导电织物的上染百分率均下降。染液浴比大有利于匀染,而染液浴比小有利于节能环保,但容易出现染色不匀等瑕疵,兼顾两者及抗静电要求,选取染液浴比为 1:50,此时分散红 SF-B、分散黄 UN-SE 及分散蓝 SF-G 3 只染料染色的 PANI/PET 复合导电织物半衰期分别为 2.95、2.64 s 和 2.26 s,同时对应的上染百分率都在 90%以上,满足实际生产需要。

2.2 正交试验及分析

通过对正交试验数据简单的计算,能找出最佳的条件,也能估计出各因素影响的重要程度。本文为了进一步优化 PANI/PET 复合导电织物分散染料高温高压染色工艺,采取正交试验,并以半衰期为考查指标得出正交试验结果,再对正交试验结果进行极差分析,分散红 SF-B、分散蓝 SF-G 和分散黄 UN-SE 染色的 PANI/PET 复合导电织物对应的半衰期正交试验结果和极差分析如表 1 所示。

表 1 3 只染料染色的 PANI/PET 复合导电织物半衰期的正交试验结果和极差分析

实验	A pH	B 染色时间/min	C 染色温度/℃	半衰期/s		
				SF-B	UN-SE	SF-G
1	1(4.0)	1(20)	1(110)	1.51	1.42	1.31
2	1(4.0)	2(30)	2(120)	2.46	2.15	2.09
3	1(4.0)	3(40)	3(130)	3.41	2.96	2.86
4	2(4.5)	1(20)	2(120)	1.45	1.19	1.25
5	2(4.5)	2(30)	3(130)	3.08	2.67	2.85
6	2(4.5)	3(40)	1(110)	1.67	1.53	1.57
7	3(5.0)	1(20)	3(130)	3.15	3.17	3.04
8	3(5.0)	2(30)	1(110)	2.84	2.84	2.55
9	3(5.0)	3(40)	2(120)	3.04	3.13	2.94
k_1	2.46/2.18/2.09	2.04/1.93/1.87	2.01/1.93/1.81			
k_2	2.07/2.13/1.89	2.79/2.55/2.50	2.32/2.16/2.09			
k_3	3.01/3.06/2.84	2.71/2.54/2.46	3.21/2.93/2.92			
极差 R	0.94/0.93/0.95	0.75/0.62/0.63	1.20/1.00/1.11			
主次顺序		C>A>B				
优水平	A ₂	B ₁	C ₁			
优组合		A ₂ B ₁ C ₁				

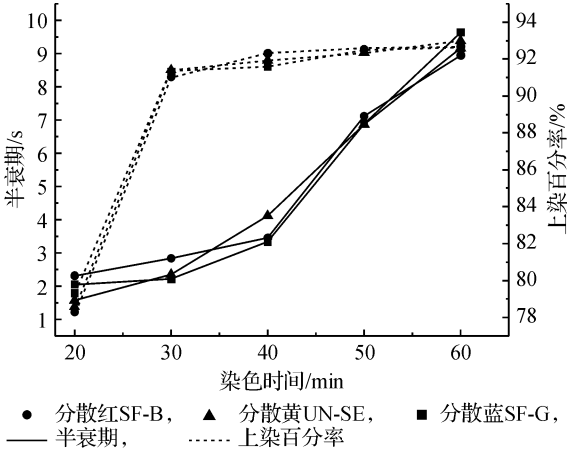


图 4 保温时间与 PANI/PET 复合导电织物半衰期及上染百分率的关系

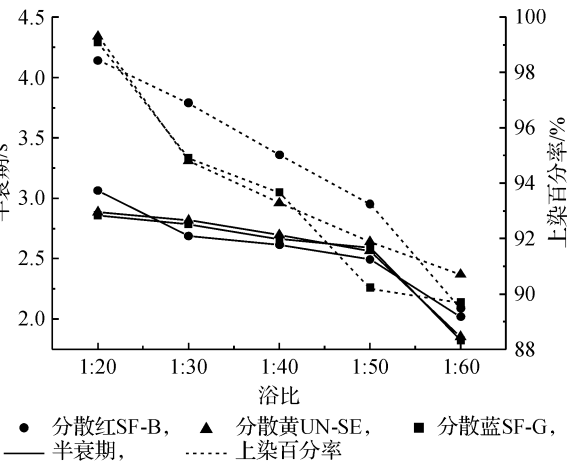


图 5 浴比与 PANI/PET 复合导电织物半衰期及上染百分率的关系

根据 kA_1 、 kA_2 、 kA_3 的大小可以判断 A_1 、 A_2 、 A_3 对试验指标的影响大小,三因素中以染色温度对 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能影响最大,其次是 pH 值,影响最小的是染色时间。由于试验指标为半衰期,由表 1 可知, $kA_3 > kA_1 > kA_2$,半衰期越小说明 PANI/PET 复合导电织物的抗静电性能越好,所以可断定 A_2 、 B_1 、 C_1 为最优水平。因此 PANI/PET 复合导电织物分散染料高温高压染色最佳工艺为 $A_2B_1C_1$,即 pH 值 4.5、时间 20 min、温度 110℃。经试验验证,此工艺条件下,分散红 SF-B、分散黄 UN-SE 及分散蓝 SF-G 3 只染料对应的半衰期分别为 0.93、0.98 s 和 1.06 s,对应的上染百分率分别为 89.14%、90.09%和 90.18%。同时也说明此正交试验设计合理。

2.3 PANI/PET 复合导电织物的质量指标分析

在最佳染色工艺条件下,分析 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能的耐久性(耐磨性、耐洗性)和色牢度(耐洗、摩擦)质量指标,如表 2~表 4 所示。

表 2 PANI/PET 复合导电织物的耐磨性

摩擦/次	半衰期/s		
	分散红 SF-B	分散黄 UN-SE	分散蓝 SF-G
0	0.93	0.98	1.06
10	1.25	1.23	1.29
20	1.64	1.51	1.43
30	1.91	1.83	1.97
40	2.05	1.93	2.04
50	2.13	2.02	2.11

从表 2~表 4 可以看出,最佳染色工艺下, PANI/PET 复合导电织物的半衰期在 1 s 左右。经过 50 次摩擦后,半衰期下降 1 s 左右;水洗 10 次后,其半衰期变化很小,说明染色后的 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能耐久,受磨擦及水洗的影响不大。从表 4 可见,在最佳工艺下染色的 PANI/PET 复合导电织物耐洗色牢度 ≥ 4 级、干摩擦牢度 ≥ 4 级、湿摩擦牢度 ≥ 3 级,说明染色牢度良好。

表 3 PANI/PET 复合导电织物的耐洗性

水洗/次	半衰期/s		
	分散红 SF-B	分散黄 UN-SE	分散蓝 SF-G
0	0.93	0.98	1.06
2	1.02	1.13	1.09
4	1.25	1.20	1.16
6	1.34	1.29	1.24
8	1.41	1.34	1.31
10	1.42	1.36	1.32

表 4 PANI/PET 复合导电织物的色牢度

染料种类	耐洗色牢度/级			摩擦牢度/级	
	沾涤	沾棉	变色	干	湿
分散红 SF-B	4	4	4	4	3~4
分散黄 UN-SE	4~5	4~5	4~5	4~5	3
分散蓝 SF-G	4~5	4~5	4~5	4~5	3

3 结 论

a)通过单因素分析和正交试验分析,确定 PANI/PET 复合导电织物的最佳染色工艺为:染料浓度为 1%左右(浅色)、pH 值 4.5、染色温度 110℃、染色时间 20 min 及浴比 1:50。

b)用最佳染色工艺染色的 PANI/PET 复合导电织物抗静电性能较好(半衰期为 1 s 左右)、且耐久(耐磨、耐洗性较好);色泽均匀、得色量高(上染百分率为 90%左右);色牢度良好(耐洗牢度和干摩擦牢度 ≥ 4 级、湿摩擦牢度 ≥ 3 级)。

参考文献:

[1] 黄大庆,丁鹤雁,刘俊能. 碳纳米管/导电聚苯胺纳米复合纤维的合成与表征[J]. 功能材料,2003,34(2): 164-168.

[2] 曾宪伟,赵东林. 碳纳米管/聚苯胺复合材料的原位合成及其形成机理[J]. 炭素技术,2004,23(4): 15-19.

[3] 罗 洁,李瑞霞,周 洪,等. 聚苯胺涂层导电涤纶纤维的制备与性能[J]. 四川大学学报:工程科学版,2000,32(4): 80-83.

[4] 李 雯. 用于智能纺织品的聚苯胺/氨纶复合导电纤维的制备[D]. 上海:东华大学,2003.

[5] 王 燕. 用于智能纺织品的聚苯胺/氨纶复合导电长丝的制备及性能研究[D]. 上海:东华大学,2005.

[6] 刘站华. 聚苯胺/氨纶包缠纱复合导电织物的制备及其性能研究[D]. 上海:东华大学,2005.

[7] 刘 敏. 智能型柔性传感器的导电性与响应性能研究[D]. 上海:东华大学,2009.

[8] 韩阜益. 导电织物的制备及其性能研究[D]. 上海:东华大学,2008.

[9] Rannou P, Nechtschein M. Aging studies on polyaniline conductivity thermal stability[J]. Synzhetic Metals, 1997, 84: 755.

[10] 潘 玮,黄素萍,金慧芬. 聚苯胺/涤纶导电复合纤维的制备[J]. 中国纺织大学学报,2000,26(2): 99.

The Effect of Microstructure of Honeycomb Cationic Modification Polyester on the Properties

QI Su-mei, XU Ying-lian, YE Qi-lin

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to study the effects of the microstructure of the fiber to the properties, the different sectional shape, linear density, functionality of microstructure cationic modification polyester are used to do contrast test, analyzing the effect of microstructure of fiber that was modified on density, moisture absorption, strength and the dyeing properties and so on. The result shows that when the hydrophilic group is added, the crystallinity decreases and the official moisture content rises through the chemical modification of the SIPE and PEG. At the same time, the density, the strength and the initial modulus decrease because of the surface structure of honeycomb. The fiber can be dyed at the normal pressure and temperature because of the fibre modification.

Key words: cationic modification; microstructure; crystallinity; moisture regain; dye-uptake; polyester
(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 38 页)

Study on the Dyeing Process of PANI/PET Composite Conductive Fabric

LI Jun^a, WANG Lan^a, LIN Jun-xiong^b

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

Abstract: The effect of dyeing process factors such as dye concentration, dyeing temperature and time, pH value and bath ratio on the antistatic performance and dyeing properties of the PANI/PET composite conductive fabric, a study object, is studied through its dyeing with disperse red SF-B, disperse yellow UN-SE and disperse blue SF-G. The optimum dyeing process is determined to be pH value of 4. 5, dyeing temperature of 110℃, dyeing time of 20min and bath ratio of 1 : 50 by orthogonal test and range analysis. The results indicate that some indexes such as half-life, durability and color fastness of the dyed conductive fabric with the optimum dyeing process can meet the need of the practical production.

Key words: PANI/PET composite conductive fabric; dyeing; half time; antistatic property; dyeing properties
(责任编辑: 许惠儿)