

紫外线吸收剂上染涤纶的热力学和动力学研究

钱培德¹, 王晓芳², 陈维国³

(1. 浙江富润纺织有限公司, 浙江诸暨 311800; 2. 达利(中国)有限公司, 杭州 311231;
3. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 选取 3 只不同类型的紫外线吸收剂(二苯甲酮类紫外线吸收剂 UV-1、苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-2 和三嗪类紫外线吸收剂 UV-3)上染涤纶织物,测试其上染率和各种热力学、动力学参数,通过比较三种紫外线吸收剂对涤纶的平衡吸附量、上染速率常数、扩散系数、半染时间、分配系数、亲和力、染色热和熵变值等,发现 UV-1 较 UV-2 和 UV-3 对涤纶的上染速率、扩散系数快,平衡吸附量较高,半染时间较短;与 UV-2、UV-3 相比,UV-1 对涤纶的上染亲和力更大,染色热、熵值的绝对值更大。

关键词: 紫外线吸收剂; 涤纶; 扩散系数; 分配系数; 亲和力

中图分类号: TS190.1 **文献标识码:** A

0 前 言

紫外线吸收剂能够强烈吸收太阳光中的紫外线,将其以热能、磷光、荧光等危害较小的形式释放出去,而自身却具有较高的耐光稳定性^[1]。常见的紫外线吸收剂是一些分子内含有邻羟基苯基基团的苯并三唑类、二苯甲酮类、三嗪类等有机化合物。

为了改善涤纶窗帘、汽车内饰纺织品等的耐光色牢度,可以选择合适的紫外线吸收剂,经过细化分散加工后,与分散染料同浴上染涤纶织物。不同类型的紫外线吸收剂对涤纶的上染性能存在着差异,为此,在测定分散染料上染率的基础上,对不同的紫外线吸收剂上染涤纶的动力学和热力学进行研究,以期找到紫外线吸收剂对涤纶上染的规律,优化紫外线吸收剂对涤纶的上染工艺,有效地提高紫外线吸收剂改善涤纶面料耐光色牢度的作用。

由于紫外线吸收剂的分子量与分散染料接近,对涤纶的上染过程和机理也与分散染料相似,因此可以参照国内外学者对分散染料上染涤纶动力学和热力学的研究^[2-4],来探讨紫外线吸收剂上染涤纶的动力学和热力学。

本文选取二苯甲酮类紫外线吸收剂 UV-1、苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-2 和三嗪类紫外线吸收剂 UV-3 三种不同类型的紫外线吸收剂,测试分析它们上染涤纶的平衡吸附量、上染速率常数、扩散系数、半染时间、分配系数、亲和力、染色热和熵变值等动力学和热力学参数。

1 实验部分

1.1 实验药品与材料

织物: 纯涤纶平纹布(经除油和杂质处理,220 g/m²)。

收稿日期: 2010-12-31

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y4090227)

作者简介: 钱培德(1963—),男,浙江诸暨人,大专,工程师,从事纺织染整技术开发与生产管理工作。

通讯作者: 陈维国,电子邮箱: wgchen62@126.com

紫外线吸收剂:二苯甲酮类紫外线吸收剂 UV-1、苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-2 为杭州欣阳三友精细化工有限公司提供;三嗪类紫外线吸收剂 UV-3 为自制产品,分子结构式见表 1。

其他药品:醋酸钠、醋酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯。

1.2 实验仪器

Lambda 900 UV-VIS-NIR 紫外光谱仪(Perkin-Elmer 公司);SHIMADZU UV-2550 型紫外可见分光光度仪(日本岛津公司);TBB100-A 红外染色机(杭州三锦科技有限公司);H-12CF 高温油浴染色机(LABOR-TEX Co. Ltd);HH-6 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司);XPS-8C 生物显微镜(上海光学仪器六厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 紫外线吸收剂分散液的制备

取 4 g 紫外线吸收剂,加入适量的分散剂和润湿剂,先采用砂磨方式进行研磨,采用高速剪切和超声振荡进行分散,制成均匀、稳定的紫外线吸收剂整理液。

1.3.2 上染配方及工艺

醋酸钠	0.1 g/L;
醋酸	0.012 g/L;
紫外线吸收剂	X%(owf);
浴比	1 : 1 000;
染色温度	130℃。

1.3.3 DMF 萃取法测试紫外线吸收剂对涤纶织物的上染量

从空白涤纶布样和经紫外线吸收剂上染后的涤纶布样上分别拆 0.5 g 纱线,放于试管内,各加入 10 mL DMF 置于 110℃油浴,按表 2 进行萃取,将萃取残液稀释、定容至 25 mL,以空白涤纶布样的萃取液作参比,测定吸光度 A,按标准工作曲线换算上染量 M。

1.3.4 恒温上染速率曲线的测定

将紫外线吸收剂进行索式提纯^[5],用丙酮溶解后配制 1.5%(owf)的染液 11 份,准确称取 11 份0.500 0 g PET 纱线,待升温至 130℃立刻放入染液,保温不同时间依次取出染样,按 1.3.3 萃取并计算上染到单位质量纤维上的紫外线吸收剂的量 C_t ,得到 $C_t \sim t$ 关系图,即恒温上染速率曲线。

1.3.5 半染时间、染色速率常数、平衡吸附量的测定

由 $C_t \sim t$ 的关系图,可得到 $t/C_t \sim f(t)$ 关系为一直线, C_∞ 、 k 、 $t_{1/2}$ 便都可计算出来^[4-5]。

1.3.6 扩散系数的测定

采用浴比 1 : 1 000,染色过程中充分搅拌,参照选用希尔(Hill)公式来测定分散染料在 PET 纤维上的扩散系数^[5],来测定 3 只紫外线吸收剂在涤纶纤维上的扩散系数。

表 1 三种紫外线吸收剂的分子结构式

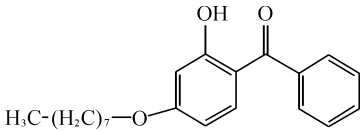
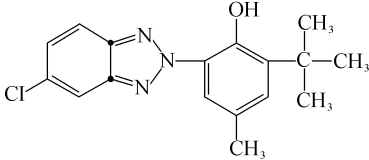
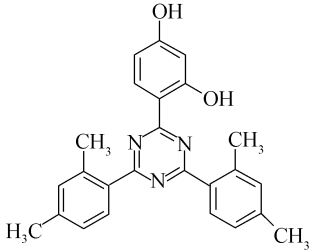
UV-absorbers	Chemical structure	Molecule weight
UV-1		326.4
UV-2		315.8
UV-3		394.5

表 2 紫外线吸收剂上染涤纶织物的萃取时间

紫外线吸收剂	第一次萃取时间/min	第二次萃取时间/min
UV-1	40	20
UV-2	65	25
UV-3	45	35

通过测定纤维直径和半染时间,即可计算出紫外线吸收剂在 PET 纤维中的表观扩散系数。 $C_t/C_\infty \sim D \cdot t/r^2$ 之间呈一定的关系^[6],可得到不同时刻时 $D \cdot t/r^2$ 的值,推出扩散系数 D 。

1.3.7 吸附等温线及分配系数、亲和力的测定

参照分散染料,配制 0.5%(owf)、1.0%(owf)、1.5%(owf)、2.0%(owf)、2.5%(owf)、3.0%(owf)等一系列浓度的染液,室温下投入 PET 纱线 0.500 0 g,以 1~2 ℃/min 升温至 130℃,保温 240 min 达到平衡,浴比 1:1 000。染色结束后取出染样,按 1.3.3 萃取并计算上染到单位质量纤维上的紫外线吸收剂的量 $[U]_f$ (mg/g)。而染液中的紫外线吸收剂浓度 $[U]_s$ (mg/mL)可以按类似分散染料的公式计算:

$$[U]_s = \frac{m_1 - m_2}{V}$$

其中: m_1 —投入到工作液中紫外线吸收剂的质量; m_2 —上染到涤纶纤维上的紫外线吸收剂的质量; V —工作液的体积。

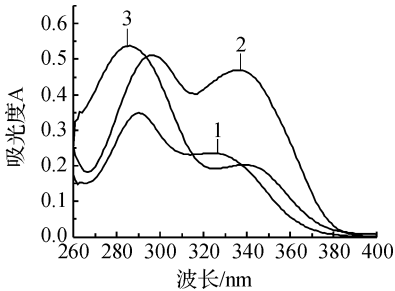
根据 $[U]_f$ 和 $[U]_s$ 作关系图,可得到紫外线吸收剂对涤纶纤维上染的吸附等温线。同时得到紫外线吸收剂在涤纶纤维上的分配系数 K 、上染亲和力、染色热和熵变^[6-7]。

2 结果与讨论

2.1 三种紫外线吸收剂的吸收光谱曲线及标准工作曲线

本文绘制了 UV-1、UV-2、UV-3 三种紫外线吸收剂的吸收光谱曲线,见图 1。

从图 1 可看出,三种紫外线吸收剂的吸收光谱均分布在 260~400 nm 的波长范围内,每只紫外线吸收剂分别有两个吸收峰,其中,UV-1 和 UV-3 在短波长处的吸收峰强度较高,UV-2 的两个吸收峰处吸光度相差不大。相同摩尔浓度下,最大吸收波长处 UV-2 和 UV-3 的吸光强度较 UV-1 的吸光度高,在上染量相同的情况下,对紫外光的吸收更强,有利于织物耐光色牢度的改善。



1. UV-1, 2. UV-2, 3. UV-3

图 1 三种紫外线吸收剂的吸收光谱曲线
注:紫外线吸收剂在 DMF 中的浓度均为 2×10^{-5} mol/L。

三种紫外线吸收剂在 DMF 中的标准工作曲线见表 3。

2.2 三种紫外线吸收剂上染涤纶的动力学研究

为了从动力学角度对三种紫外线吸收剂分子上染涤纶纤维的过程进行分析,作三种紫外线吸收剂分子在 110℃和 130℃时上染涤纶的速率曲线图,见图 2。

表 3 紫外线吸收剂在 DMF 中的标准工作曲线

UVA	Equation	R^2
UV-1	$y = 0.010\ 29 + 0.050\ 39x$	0.999 0
UV-2	$y = -0.001\ 12 + 0.045\ 47x$	0.999 3
UV-3	$y = -0.016\ 91 + 0.088\ 11x$	0.998 9

注: y 表示吸光度, x 表示紫外线吸收剂的浓度 (mg/L)。

由图 2 可以看出,随着上染时间的延长,三种紫外线吸收剂对涤纶纤维的上染量逐渐增加,当上染到一定的时间基本达到平衡,不再随时间的延长而增加;130℃时三种紫外线吸收剂对涤纶纤维的上染量均比 110℃时的多,因为温度升高,涤纶纤维大分子链段运动加剧,产生更多的自由体积,促进了紫外线吸收剂的上染,因此在实际染色时宜采用较高温度。按照图 2 中 C_t 与上染时间 t 的关系曲线,转化为图 3 中的 t/C_t 与上染时间 t 的关系。

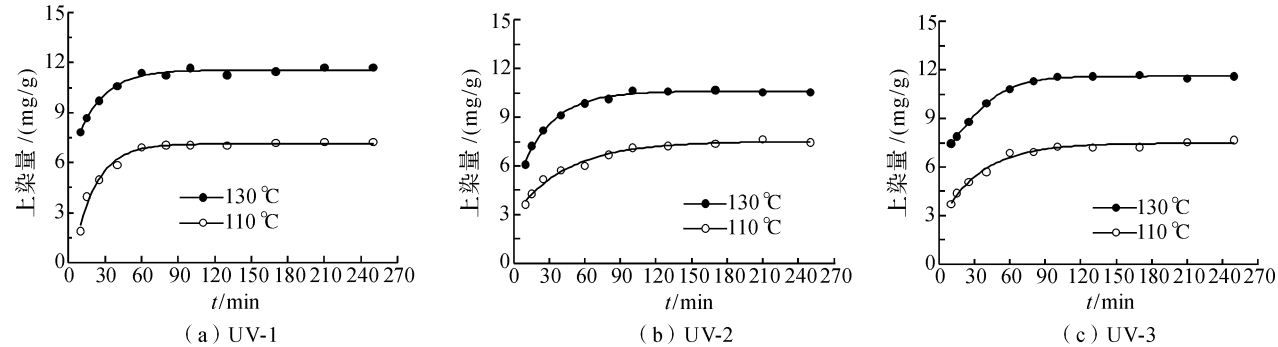


图 2 三种紫外线吸收剂在 110℃和 130℃对涤纶的上染速率曲线

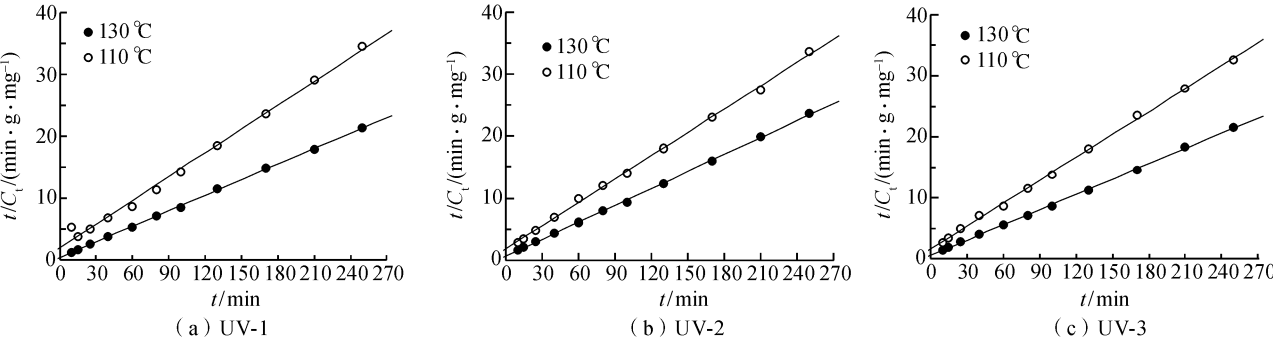


图3 t/C_t 与上染时间 t 的关系曲线

按照图3中转化的直线关系式,分别求得110℃和130℃时三种紫外线吸收剂上染涤纶的动力学参数,见表4、表5。

从表4和表5中可以看出,温度不同,紫外线吸收剂上染涤纶的动力学参数也不同。130℃时,三种紫外线吸收剂的平衡吸附量、染色速率常数和扩散系数较110℃时相应的参数值要高,半染时间较110℃时缩短。温度的升高,促进了涤纶纤维大分子链段的扰动和自由体积的增加,紫外线吸收剂分子更容易向纤维内部“跳跃”扩散,对涤纶纤维的扩散系数和上染速率也明显增加,上染更容易达到平衡,半染时间也明显缩短,因此在实际染色时宜采用较高温度。

表4 130℃时紫外线吸收剂上染涤纶的动力学参数				
紫外线吸收剂	平衡吸附量	上染速率常数	半染时间	扩散系数 $D/$
1.5% (owf)	$C_{\infty}/(\text{mg/g})$	$k/\times 10^{-3}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$(10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{min})$
UV-1	11.77	17.545	4.097	1.529
UV-2	10.78	12.457	8.034	0.780
UV-3	11.60	13.270	5.739	1.092

表5 110℃时紫外线吸收剂上染涤纶的动力学参数				
紫外线吸收剂	平衡吸附量	上染速率常数	半染时间	扩散系数 $D/$
1.5% (owf)	$C_{\infty}/(\text{mg/g})$	$k/\times 10^{-3}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$(10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{min})$
UV-1	7.22	11.691	8.873	0.706
UV-2	6.44	7.820	18.158	0.345
UV-3	6.67	10.299	11.257	0.557

对比表4和表5中三种紫外线吸收剂的上染动力学参数可以发现,不同紫外线吸收剂对涤纶上染的动力学参数是有差异的。其中,二甲苯酮类紫外线吸收剂UV-1的上染速率最大,扩散系数也最大,半染时间最短,平衡吸附量也最高,这说明UV-1对涤纶的上染效果是最佳的。由表1中UV-1的分子结构式可以看出,UV-1分子量较小,分子中含有一个较长的线性长链 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$,苯环较少,这在一定程度上减小了UV-1上染涤纶时的空间位阻,使之可以更好地上染到涤纶纤维内部。与UV-1相比,苯并三唑类紫外线吸收剂UV-2和三嗪类紫外线吸收剂UV-3的上染速率较低,扩散系数也较低,半染时间较长,平衡吸附量也较低。

2.3 三种紫外线吸收剂上染涤纶的热力学研究

为了研究三种紫外线吸收剂上染涤纶的热力学,分别绘制了110℃和130℃两个温度下紫外线吸收剂对涤纶的吸附等温线,见图4。同时,对三种紫外线吸收剂上染涤纶的热力学参数进行了计算,见表6。

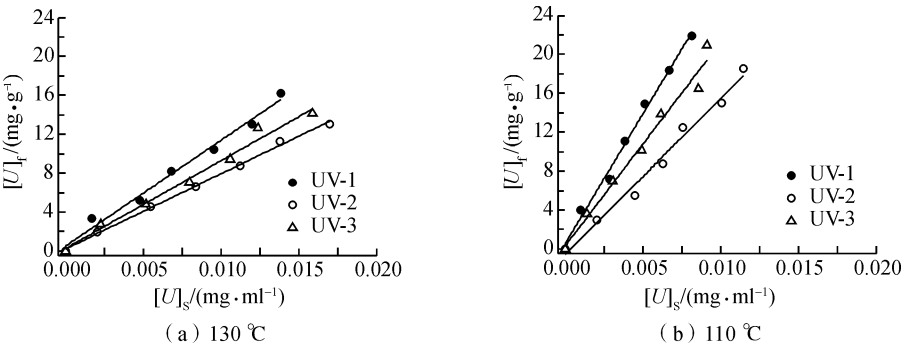


图4 三种紫外线吸收剂上染涤纶的吸附等温线

从表6中可以发现,三种紫外线吸收剂110℃上染涤纶的分配系数和亲和力均较130℃时上染的大。这是因为紫外线吸收剂与分散染料类似,对涤纶的上染过程是一个放热反应,温度升高,平衡上染时紫外线吸收剂的亲和力便下降。但在实际

表6 110℃和130℃时紫外线吸收剂上染涤纶的热力学参数

紫外线吸收剂	温度/℃	<i>K</i>	$-\Delta\mu^\circ/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H^\circ/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ/(\text{J/mol})$
UV-1	130	1 138.2	23.58	-56.99	-207.31
	110	2 766.8	25.24		
UV-2	130	791.0	22.36	-42.71	-167.00
	110	1 540.1	23.37		
UV-3	130	926.7	22.80	-55.51	-201.52
	110	2 144.9	24.43		

染色过程中,考虑到上染时间一般不会太长,而且染浴中的紫外线吸收剂往往是过量的,因此仍然采用高温进行染色^[2]。表6中三种紫外线吸收剂对涤纶纤维的亲和力相比,UV-1的亲和力最大,UV-3次之,UV-2的亲和力相对较小。亲和力大,在一定程度上更容易与纤维发生吸附结合。

参照分散染料在上染纤维的过程中,发生多种分子间作用力的拆散和重新结合,此时伴随有热量放出或吸收,同时伴随着分散染料、水分子的混乱程度的变化,进而引起体系的混乱度或染色熵的变化。这种变化由两部分组成,即染色前后染液体系的混乱状态的变化和染色过程中分散染料上染到涤纶纤维上后混乱度的变化^[8]。

从表6中可以看出,紫外线吸收剂上染时的染色热均为负值,表明上染是一个放热的过程。其中,UV-1的染色热最大,UV-3次之,UV-2的染色热相对较小。熵是体系混乱程度的度量,熵值越大,表明体系越混乱^[9]。上染过程中的熵变值反应的是在上染结束后分子热运动自由度的增加或减少的情况。表6中三种紫外线吸收剂上染时的熵值均为负数。这是因为分子在染液中的分布混乱度较高,上染到纤维后,比较有规则地排列在纤维内部,混乱程度减小,从无序变得相对有序,因而熵值为负数。

综上所述,三种不同结构类型的紫外线吸收剂对涤纶的上染存在差异。动力学参数中扩散系数越大,表明紫外线吸收剂越容易扩散进入纤维的内部;热力学亲和力、染色热和熵值的绝对值越大,紫外线吸收剂分子越容易从染液中转移到纤维上。这对选取具有高吸光强度、高上染率的紫外线吸收剂,来改善织物耐光色牢度具有实际指导意义,同时对揭示紫外线吸收剂对涤纶上染的规律、优化紫外线吸收剂对涤纶的上染工艺、提高紫外线吸收剂改善涤纶面料耐光色牢度的作用,具有十分重要的指导意义。

3 结 论

本文选用了二苯甲酮类紫外线吸收剂UV-1、苯并三唑类紫外线吸收剂UV-2和三嗪类紫外线吸收剂UV-3以高温高压法上染涤纶织物,分析了它们的紫外线吸收性能,测试其上染率和各种热力学、动力学参数,得到如下结论:

- a)选用的三种紫外线吸收剂溶于DMF中,它们在260~400 nm范围内均有两个吸收峰;相同摩尔浓度时,在最大吸收波长下,UV-2和UV-3的吸光强度较UV-1的吸光强度高。
- b)动力学研究结果显示,UV-1对涤纶的上染速率、扩散系数快,平衡吸附量较高,半染时间较短;UV-3次之,UV-2对涤纶的上染速率、扩散系数相对较慢,平衡吸附量较低,半染时间较长。
- c)热力学研究结果显示,110℃和130℃时,UV-1对涤纶的上染亲和力最大,染色热、熵值的绝对值最大;UV-3次之,UV-2对涤纶的上染亲和力相对较小,染色热、熵值的绝对值相对较小。
- d)二苯甲酮类紫外线吸收剂UV-1虽然吸光强度略低,但对涤纶的上染速率、亲和力和上染量等最佳。对于苯并三唑类紫外线吸收剂UV-2和三嗪类紫外线吸收剂UV-3,虽然上染速率、亲和力和上染量等较UV-1低,但具有较高的吸光强度,这对改善织物的抗紫外线性能和提高织物的耐光色牢度是有利的。

参考文献:

[1] 吴茂英. 聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂:下[J]. 高分子通报, 2006(6): 89-96.
[2] Kim T K. Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures [J]. Dyes and Pigments, 2005, 67(3): 229-234.

- [3] Tsatsaroni E G. Disperse dyeing of polyester fibers: kinetic and equilibrium study[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(13): 2785-2790.
- [4] 唐人成, 徐苏芳. PTT 纤维染色的动力学和热力学[J]. 印染, 2006, 32(16): 1-5.
- [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] 宋心远, 赵 涛, 沈煜如. 聚酯超细纤维染色性能和理论研究[J]. 东华大学学报, 1997, 23(3): 1-7.
- [8] 马正升, 汪艳玲, 宋心远. 染色助剂对涤纶超细纤维染色热力学的影响[J]. 染料工业, 2001, 38(1): 28-32.
- [9] 侯新朴. 物理化学[M]. 4 版. 北京: 人民卫生出版社, 2000: 35-36.

Study of Dyeing Thermodynamics and Kinetics of UV-absorbers on Polyester Fabrics

QIAN Pei-de¹, WANG Xiao-fang², CHEN Wei-guo³

(1. Furun Textile of Zhejiang Co. Ltd, Zhuji 311800, China; 2. High Fashion(China) Co. Ltd, Hangzhou 311231, China; 3. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Three UV-absorbers (benzophenone type UV-1, benzotriazole UV-2 and triazine UV-3) are chosen to dye on polyester fabrics. Their uptakes on the fabrics and some kinetics and thermodynamics parameters are measured. Through comparison of equilibrium adsorption, dyeing rate, diffusion coefficient, time of half dyeing, distribution coefficient, dyeing affinity, heat of dyeing and values of entropy change and so on, it is found that UV-1 has more equilibrium adsorption, higher dyeing rate and diffusion coefficient than UV-2 and UV-3. It also reveals that UV-1 has larger dyeing affinity, heat of dyeing and values of entropy change than UV-2 and UV-3.

Key words: UV-absorbers; polyester; diffusion coefficient; distribution coefficient; affinity

(责任编辑: 许惠儿)