

酸性染料易染氨纶纤维的表征与性能研究

吴志宇¹, 林俊雄¹, 费长书², 薛士壮²

(1. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江华峰氨纶股份有限公司, 浙江瑞安 325200)

摘 要: 为研究氨纶纤维经酸性染料易染改性对其性能的影响,采用现代测试手段分析了普通纤维和易染改性纤维的形貌、化学结构、结晶性能、热性能以及物理机械性能等,并选用3种酸性染料和3种分散染料对他们进行染色。结果表明:与普通氨纶相比,易染氨纶表面形貌没有差异;在化学结构上,易染氨纶纤维大分子中游离的—NH增加,氢键化的—NH减少;易染氨纶硬链段的结晶度降低,结晶完整性变差;玻璃化温度与普通氨纶相似但热性能略降低;断裂强力变化不大,而断裂延伸率降低50%;酸性染料染色时易染氨纶上染率高于普通氨纶,而用分散染料染色时两者上染率没有变化。通过易染氨纶和普通氨纶纤维性能上的差异分析,为氨纶改性及染色工艺和染色机理的研究奠定基础。

关键词: 改性; 易染氨纶; 表征; 性能分析

中图分类号: TS193.1; TQ317.4

文献标志码: A

0 引言

氨纶纤维有“面料味精”之称,具有许多优异的性能,例如在织物中加入适量的氨纶便可以使产品具有优良的回弹性能及尺寸稳定性^[1],并且能够使织物手感柔软,穿着舒适,提高纺织品的附加值和档次,所以被广泛应用于纺织服装行业。但是,在氨纶的生产和应用过程中仍存在问题,可能会影响氨纶进一步的应用^[2]。从氨纶产品品种来看,以经编锦/氨(80/20)产品中使用的氨纶比例最高,其染色效果不理想的情况最为突出,若使用弱酸性染料染色,沸染足够时间后,锦纶和氨纶表面上都已染上了颜色,但一经热水洗,氨纶上的颜色马上会被洗掉,从而织物会出现明显的“露白现象”^[3]。因此,随着人们对含氨纶产品的加工质量提出越来越高的要求,克服氨纶的染色缺点成为当务之急。针对这个问题,目前的研究主要是对氨纶表面进行改性达到易于染色的目的^[4]。而本文研究的酸性染料易染氨纶是采用化学改性和物理改性相结合的方法得到的,化学改性是在扩链氨中

加入一定量的二乙胺物质,为酸性染料染色提供更多的“染座”,这类二乙胺中存在的较多“N”原子含孤电子,可与H⁺质子化,并与酸性染料发生作用,达到易染目的;物理改性是加入了一些能够提高氨纶染色性能的助剂。为了更清楚地了解改性后氨纶产生的变化,笔者采用现代分析测试手段对酸性染料易染的结构和性能进行分析,研究改性后氨纶纤维性能的变化,期望对酸性染料易染氨纶的进一步开发和氨纶染色工艺研究具有指导意义。

1 实验部分

1.1 材料与药品

易染氨纶和普通氨纶(44.4 dtex,已经过前处理去除油剂,浙江华峰氨纶有限公司);弱酸性红 GN、中性深黄 GL、中性蓝 BM、分散红 FB、分散黄 E-3G、分散蓝 2BLN(浙江龙盛集团有限公司);醋酸(AR)等。

1.2 仪器与设备

JSM-5610LV 扫描电镜(SEM,日本电子公司), Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱分仪(FTIR,美

收稿日期: 2014-12-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51203140)

作者简介: 吴志宇(1988-),男,湖南衡阳人,硕士研究生,主要从事生态染整技术及染整污染控制的研究。

通信作者: 林俊雄, E-mail: linjunxiong@zstu.edu.cn

国热电公司), Q2000 全自动扫描量热仪(DSC, 美国 Perkin-Elmer 公司), ARLXTRA 型 X 射线衍射仪(XRD, 瑞士 Thermo 公司), Pyris1 热失重分析仪(TGA, 美国 Perkin-Elmer 公司), XL 型纱线强伸度仪(莱州市电子仪器有限公司), UV2550 型紫外分光光度计(Shimadzu Corporation)。

1.3 实验和测试方法

1.3.1 材料表征

利用 SEM 观察两种纤维的纵向和横向表面形态, 对比分析它们的形态结构^[5]; 采用 FTIR 分析两种纤维的化学结构^[6]; 采用 XRD 分析两种纤维的结晶度; 采用 DSC 测定试样 DSC 曲线, 升温速率 10℃/min; 采用 TGA 测定试样 TG 曲线, 分析两种纤维的耐热性能。

1.3.2 物理机械性能

采用纱线强伸度仪测试纤维的断裂强力、断裂延伸率, 以及在 300% 伸长时应力, 测试条件: 间距 100 mm, 拉伸速度 100 mm/min。

1.3.3 染色方法

选用弱酸性红 GN、中性深黄 GL、中性蓝 BM, 在染料浓度 2% (owf)、温度 90℃、pH4.5、浴比 1:30 的条件下染色 60 min; 选用分散红 FB、分散黄 E-3G、分散蓝 2BLN, 在染料浓度 2% (owf)、温度 95℃、pH 5、浴比 1:30 的条件下染色 60 min。30℃ 始染, 升温速率 2℃/min。

1.3.4 上染率^[7]测试方法

采用残液法, 使用紫外分光光度计在最大吸收波长处测得染色前后染液的吸光度, 分别为 A_0 和 A_1 , 再按下列公式计算上染率:

$$\text{上染率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 形态结构分析

采用 SEM 观察易染氨纶和普通氨纶的纵向、横向形态结构, 结果如图 1 所示。

对比图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, 普通氨纶和易染氨纶的纵向表面都比较平滑, 且无明显的裂缝或孔隙, 因此普通氨纶和易染氨纶两者在纵向没有区别, 说明对普通氨纶的改性并没有改变它的表面结构。对比图 1(c) 和图 1(d) 可以看出, 普通氨纶和易染氨纶的横向表面都很光滑, 两者都比较紧密, 无明显孔道, 因此普通氨纶和易染氨纶两者在内部结构上也没有区别, 因此对普通氨纶的改性并没有改变其外貌和内部结构。

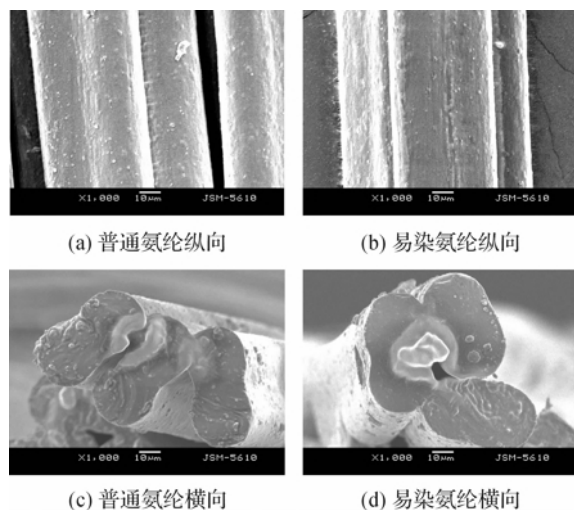


图 1 普通氨纶和易染氨纶的 SEM 图

2.2 化学结构分析

化学结构决定了纤维的物理化学方面的各种性能, 例如染色性能、吸湿性、力学性能、耐化学稳定性、耐热性等。为了研究改性对普通氨纶产生的作用及影响, 采用 FTIR 分别对普通氨纶, 易染氨纶的化学结构进行测定, 结果如图 2 所示。

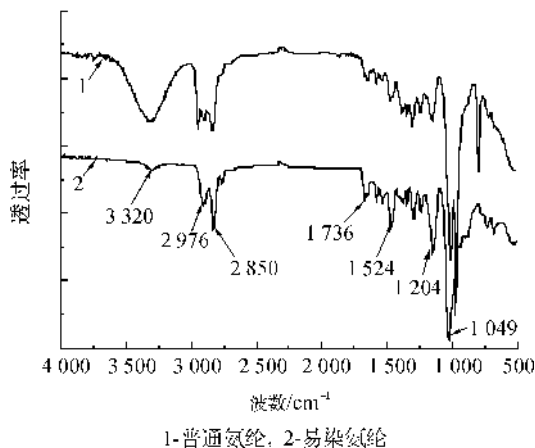


图 2 氨纶纤维的 FTIR 图

图 2 中有以下特征峰: 在 3320 cm^{-1} 附近的 N—H 伸缩振动峰, 2850~2976 cm^{-1} 之间的甲基、亚甲基 C—H 伸缩振动特征峰, 1736 cm^{-1} 附近的 C=O 伸缩振动, 1520~1525 cm^{-1} 附近的 N—H 变形振动和 C—N 伸缩振动混合吸收特征谱带, 这些是氨纶分子中主要基团特征峰; 同时在 1049 cm^{-1} 有强吸收峰即有醚基 C—O—C 伸缩振动特征峰, 即属于聚醚型聚氨酯。

两种纤维分析比较发现, 易染氨纶在 3320 cm^{-1} 的 NH 基谱带强度和普通氨纶比较有所降低, 分析氨纶的结构这个区域的一NH 是由于产生氢键的结果, 这说明经过改性后, 氢键化的一NH 减少, 游离

的—NH增加,从而为酸性染料染色提供了染座,提高了上染率。在1524处的吸收峰明显变强,是N—H变形振动的特征峰,说明—NH增加,“N”原子含孤电子,可与H⁺质子化,并与酸性染料发生作用,达到上染目的;同时,使得聚合得到的氨纶纤维分子链变长,相对减弱空间位阻的影响,易于让染料上染,与酸性染料发生较强静电作用,使染料能牢固地吸附在分子链上,从而达到了易染的目的。

2.3 结晶度分析

氨纶弹性纤维是氨基甲酸酯嵌段共聚物,并且具有软硬链段,软链段的分子没有结晶性,是低熔点聚醚长链并且相对分子质量较大,因此这就组成了氨纶纤维的无定形区段,然而硬链段却是由可以形成氢键、容易生成结晶结构或者能够产生交联的二异氰酸酯和链增长剂组成,因此具有很高的对称性,从而组成了氨纶纤维的结晶区^[8]。为了研究普通氨纶和易染氨纶结晶度的不同,用XRD对纤维进行测试,结果如图3所示。

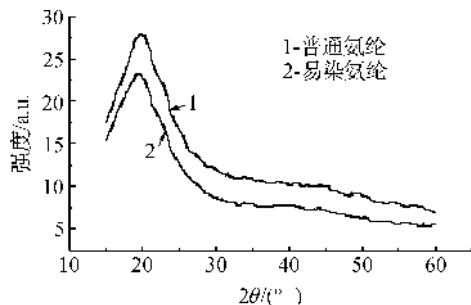


图3 氨纶纤维的XRD图

由图3可以看出普通氨纶和易染氨纶的物相并没有发生变化,出现的峰值在同一个角度,说明了两者是同一种物质。峰值的高低,代表了结晶的完善程度,半高宽反应了晶粒尺寸。普通氨纶的峰值比易染氨纶的峰值高,说明了普通氨纶的结晶程度比易染氨纶的结晶程度高、结晶完善性好。这是因为在改性过程中,由于在扩链氨中加入了改性剂,使得分子空间位阻减少,交联化程度降低,从而降低了硬链段的结晶度。而结晶度对染色是一个很重要的影响因素,结晶度越高,染色越困难,这说明了经过改性以后,达到了易染的目的。

2.4 热性能分析

2.4.1 热重分析

纤维的热力学性质直接影响纤维的加工和使用性能。随着温度的升高,分子链最弱的键可能会发生裂解,裂解一般分为热裂解和化学裂解,而两者基本上同时发生,造成的结果是纤维的强度下降。物

理和化学两个因素会对纤维的热稳定性产生影响,在物理方面有拉伸、辐射处理和共混,化学方面有氧化处理、表面改性等都可以影响纤维的热稳定性。普通氨纶和易染氨纶的TGA和DTG曲线如图4和图5所示。

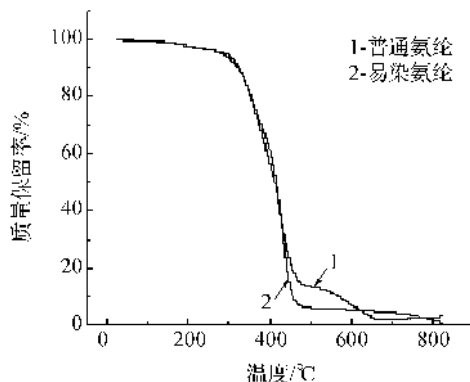


图4 氨纶纤维的TGA图

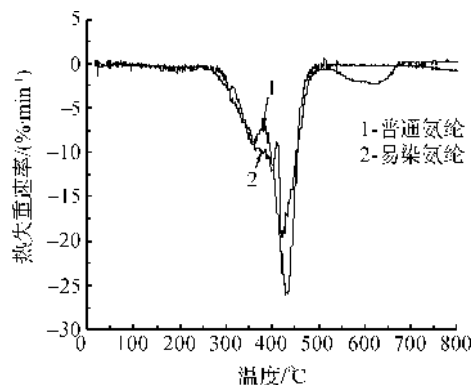


图5 氨纶纤维的DTG图

由图4可以看出,与普通氨纶相比,易染氨纶的热稳定性略有降低,两种纤维的初始裂解温度虽然相差不大(都在280℃左右),但是易染氨纶的完全裂解温度却比普通氨纶的完全裂解温度低很多。这是因为经过改性后,聚氨酯扩链后分子链增长,分子结构变蓬松,纤维结晶度降低,无定形区变大,分子链柔软,所以导致了热稳定性能下降。

由图5可见,易染氨纶的失重速率在430℃达到最大值,且比普通氨纶的失重速率快。普通氨纶有三个热失重温度区,而易染氨纶只有两个热失重温度区,因此氨纶经过改性后热稳定性能有所降低。

2.4.2 差示扫描量热分析

合成纤维的玻璃化转变温度和熔点是一个非常重要的性能指标,直接影响到纤维的染色性能,为了研究温度和熔点对染色性能的影响及改性剂对氨纶玻璃化转变温度和熔点的影响,对普通氨纶和易染氨纶纤维进行了DSC分析,结果如图6所示。

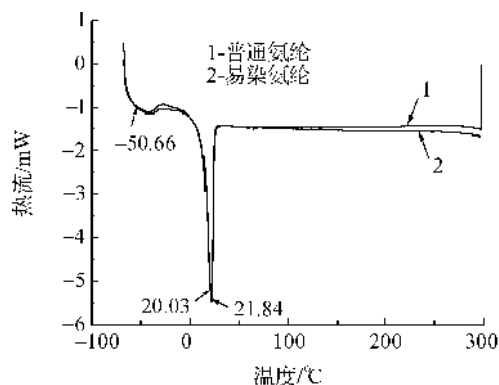


图6 氨纶纤维的DSC图

由图6可以看出,普通氨纶和易染氨纶的玻璃化温度没有变化,都是一50.66℃,而两者的熔融温度不同,易染氨纶的熔融温度比普通氨纶的熔融温度略低,这是由于改性剂的添加,使得硬链段的规整性遭到破坏,同时硬链段的中远程结构和结晶也遭到破坏,所以熔融温度降低。然而温度对染色却是一个很重要的指标,染色温度一般都是在玻璃化温度以上染色,高于玻璃化温度时分子链出现运动,染料分子才能够进入纤维,达到上染的目的。对氨纶而言,由于具有较低的玻璃化温度,所以染色温度比较容易达到。

2.5 物理机械性能分析

由于改性剂的添加和其他的相互作用,纤维的

表2 两种纤维分别用酸性染料和分散染料染色的上染率

纤维名称	上染率/%					
	弱酸性红 GN	中性深黄 GL	中性蓝 BM	分散红 FB	分散黄 E-3G	分散蓝 2BLN
普通氨纶	63.8	50.0	70.2	88.4	84.0	90.1
易染氨纶	90.0	90.5	94.5	87.6	84.5	89.5

3 结论

a) 通过分析,两种纤维外貌形态和内部结构都没有明显变化;分子结构上易染氨纶—NH 明显增多,从而为酸性染料染色提供染座;在结晶度上,易染氨纶的结晶度降低,结晶完善性减弱;易染氨纶的热稳定性稍微降低,但是玻璃化温度没有变化,熔融温度略有降低;两种纤维的断裂强力相差不大,断裂延伸率相差较大。

b) 酸性染料染色时,易染氨纶的上染率明显高于普通氨纶;分散染料染色时,两者几乎无变化,因此,普通氨纶经过改性后,更加容易被酸性染料染色,从而达到易染。

参考文献:

[1] 刘建刚. 氨纶/超细纤维弹性针织物染色工艺[J]. 印染, 2003, 29(7): 19-22.

物理性能可能发生改变,为了研究改性剂的添加对氨纶的物理机械性能的影响,对普通氨纶和易染氨纶的断裂强力、断裂延伸率,以及在300%伸长时应力进行测试,结果如表1所示。

表1 两种纤维的物理机械性能

纤维名称	断裂强力/cN	断裂延伸率/%	300%伸长时应力/MPa
普通氨纶	54	451	80.7
易染氨纶	51	405	70.8

由表1可以看出,普通氨纶和易染氨纶的断裂强力差别不大,但是断裂延伸率和300%伸长时应力都相差很大,特别是断裂延伸率,普通氨纶的明显大于易染氨纶的。断裂强力区别不大是因为分子主链都是聚氨酯。而断裂延伸率和300%伸长时应力相差大,这是由于普通氨纶经过改性后,改性剂的添加使聚氨酯链变长,空间位阻减弱,分子间作用力减少,结晶完善性减弱,分子链更加容易滑脱,甚至断裂。但是改性后并不会对其服用性能产生影响。

2.6 染色效果分析

由表2可以看出,酸性染料染色时易染氨纶的上染率明显高于普通氨纶,说明达到了改性的效果。而当采用分散染料染色时,两者的上染率几乎没有区别,说明改性后并没有影响其对分散染料的染色性能。

[2] 宋心远. 氨纶的结构、性能和染整[J]. 印染, 2003, 29(1): 31-38.

[3] 朱新生, 程嘉祺. 氨纶结晶性与回弹性能的关系[J]. 合成纤维, 2005(8): 17-21.

[4] Kara F, Aksoy E A, Yuksekdog Z. Synthesis and surface modification of polyurethanes with chitosan for antibacterial properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 112: 39-47.

[5] Fryczkowski R, Binia's W, Farana J, et al. Spectroscopic and morphological examination of polypropylene fibres modified with polyaniline[J]. Synthetic Metals, 2004, 145: 195-202.

[6] 刘丹, 王静刚, 李俊贤. 聚氨酯弹性纤维发展概况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(1): 20-26.

[7] 丁飞飞, 汪澜. 低熔点皮芯复合纤维性能分析及分散染料染色工艺研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(1): 20-25.

[8] 刘伟时, 薛孝川, 司徒建崧. 熔纺氨纶结构和性能的研究[J]. 化纤与纺织技术, 2010, 39(3): 4-9.

Characterization of Dyeable Polyurethane Fiber with Acid Dyes and Study on Its Properties

WU Zhi-yu¹, LIN Jun-xiong¹, FEI Chang-shu², XUE Shi-zhuang²

(1. The Key Laboratory of Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Huafeng Spandex Co., Ltd., Ruian 325200, China)

Abstract: To study the influence of dyeable modification of polyurethane fiber with acid dyes on its properties, this paper analyzes the morphology, chemical structure, crystallization property, thermal properties and physical and mechanical properties of ordinary fiber and dyeable modified fiber by modern test means and uses three acid dyes and three disperse dyes to dye them. The result shows: compared to ordinary polyurethane, the surface appearance of dyeable polyurethane is not different; in terms of chemical structure, free-NH increases and hydrogen bonding —NH decreases in dyeable polyurethane fiber macromolecule; the hard segment of dyeable polyurethane has reduced degree of crystallization and poorer crystal perfection; glass transition temperature is similar to that of ordinary polyurethane, but its thermal property decreases slightly; breaking force does not change greatly, but elongation at break decreases by 50%; the dye-uptake of dyeable polyurethane in dyeing with acid dyes is higher than that of ordinary polyurethane, but the dye-uptake does not change in dyeing with disperse dyes. This paper lays a foundation for the study on polyurethane modification and dyeing process and mechanism through analysis on differences of properties of dyeable polyurethane fiber and ordinary polyurethane fiber.

Key words: modification; dyeable polyurethane; characterization; performance analysis

(责任编辑: 许惠儿)