



基于 α -苯基重氮酯的卡宾型染料的合成 及其对氨纶的染色性能

石璐璐, 江 华, 解晓康, 王 也

(浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 为提升分散染料染色氨纶的色牢度, 在偶氮染料结构中引入 α -苯基重氮酯结构, 合成 3 支新型卡宾型染料, 用该类染料对氨纶进行染色, 并测试了上染率、色深、固色率和色牢度等性能参数。结果表明: 3 支卡宾型染料通过高温处理即可牢固结合在纤维上, 在无外界环境干扰情况下, 染色氨纶最高固色率可达 80.7%~96.3%; 优化的水相染色法工艺条件为在 95 °C 染色 45 min, 再在 130 °C 固色 30 min, 在该条件下, 所得染色氨纶的固色率能达到 50.6%~80.7%, 耐皂洗、耐摩擦和耐升华色牢度可达 4 级及以上, 颜色迁移率为 6.2%~8.9%。采用卡宾型染料对氨纶进行的反应性染色研究结果为完善氨纶的高色牢度染色技术提供了有益参考。

关键词: 重氮化合物; 偶氮染料; 卡宾; 氨纶; 染色性能

中图分类号: TQ613.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 05-0358-11

引文格式: 石璐璐, 江华, 解晓康, 等. 基于 α -苯基重氮酯的卡宾型染料的合成及其对氨纶的染色性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(3): 358-368.

Reference Format: SHI Lulu, JIANG Hua, XIE Xiaokang, et al. Synthesis of carbene-type dyes based on α -phenyl diazoester moiety and their dyeing property on spandex[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(3): 358-368.

Synthesis of carbene-type dyes based on α -phenyl diazoester moiety and their dyeing property on spandex

SHI Lulu, JIANG Hua, XIE Xiaokang, WANG Ye

(Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the color fastness of spandex dyed with disperse dye, three new carbene-type dyes were synthesized through the introduction of an α -phenyl diazo ester structure into the azo chromophore. These dyes were applied to the dyeing of spandex. The dyeing properties, such as dye uptake, color depth, fixation value and color fastness were tested. The results show that these dyes can be firmly combined to the fiber under high temperature treatment. If there is no external interference, the highest fixation values of dyed spandex can reach 80.7%-96.3%. The optimized condition for water-based dyeing is dyeing at 95 °C for 45 min and then fixing at 130 °C for 30 min. Under this condition, the fixation values of dyed spandex can also reach 50.6%-80.7%, the soaping, rubbing and sublimation fastnesses can reach level 4 or above, while the color migration values are only 6.2%-8.9%. The reactive dyeing of spandex in this study based on the designed carbene-type dyes provides useful reference for improving the high-color-fastness dyeing technology of spandex.

Key words: diazo compound; azo dye; carbene; spandex; dyeing property

收稿日期: 2023-12-04 网络出版日期: 2024-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(22278377); 浙江省自然科学基金项目(LY22B060005)

作者简介: 石璐璐(1999—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事高性能染料合成与应用方面的研究。

通信作者: 江 华, E-mail: jh@zstu.edu.cn

0 引言

氨纶,又称聚氨基甲酸酯纤维,是一种具有软硬链段交替排列结构的弹性纤维^[1]。氨纶具有高延伸性、低弹性模量和高弹性回复率特点。氨纶通常不单独使用,而是少量地掺入其他纤维中制成混纺纱线或混纺织物^[2]。涤氨、锦氨和棉氨等混纺面料具有较高的弹性、优良的回弹性能、较好的吸湿性、柔软的手感和穿着舒适性,因此被广泛应用于制作内衣、运动服和牛仔服等产品^[3]。

理论上,氨纶可采用酸性染料或分散染料等进行染色,但是,酸性染料染色氨纶存在染料上染率低与得色浅的问题^[4],分散染料染色氨纶存在色牢度不足的问题^[5]。氨纶混纺织物还经常出现竞染问题,产生沾色、色差或氨纶“露白”现象^[6],其原因如下:a)氨纶作为一种疏水性纤维,其分子结构中极性基团占比小,氨纶对水溶性染料的亲和力很小;b)氨纶分子虽然含有少量端位氨基,可为酸性染料上染提供染座,但末端氨基数量少,因此染得颜色浅;c)氨纶硬链段结构紧密,染料分子难以进入,软链段较为松弛,但与染料结合力较弱。因此,虽然氨纶易吸附疏水性染料,但染料分子极易发生转移,致使色牢度很差。

为增加氨纶可染性,通过对氨纶分子结构进行改性,在氨纶软链段引入极性基团,制备“易染氨纶”^[7]。对氨纶进行改性,提升染料与纤维之间亲和力,可以有效提升染色氨纶的得色量及色牢度。但是,改性对氨纶的性能影响较大,成本也高,使其适用范围变窄。目前,在实际生产中,对混纺织物的普通氨纶组分仍然缺少高得色量和高色牢度染色手段,染色以浅色为主,有时在氨纶组分较少时,甚至不考虑对氨纶进行染色。

鉴于分散染料染色氨纶得色量高但色牢度不佳的问题,假设染色后使染料分子与纤维发生反应以形成共价键进行结合,则有可能解决氨纶染色问题。在氨纶染色领域,曾有关于反应性染色方法的报道,如:Hanna等^[8]使用含有氨基的分散染料,通过在有机溶剂中与氨纶中残留的异氰酸酯基团发生反应而进行染固色,Safonov等^[9]则利用芳香醛与氨纶残余氨基生成有色席夫碱的反应对氨纶进行染色,然而,这两种反应性染色方法都在很大程度上依赖于氨纶中的特定官能团,极大限制了织物的得色深度及色谱范围。在染料母体中引入卡宾前体成为近年来设计开发新型反应性染料的一种新思路^[10-15],

其原理是利用染料所形成的活泼卡宾中间体对纤维上O—H键、N—H键以及C—H键发生插入反应,从而将染料发色体牢固结合在纤维上^[10]。在众多卡宾前体中,双吡丙啉和重氮具有引发条件便利、原子经济性高和副产无污染等优点^[16]。从合成角度来看,双吡丙啉化合物的合成路线较长,且需要使用液氨,致使操作不便^[17]。相较而言,重氮化合物的合成原料廉价丰富、合成方法多样、路线更短和操作更为便利^[18]。

针对常规分散染料染色氨纶色牢度不佳的问题,本文以 α -苯基重氮酯结构为反应性片段、偶氮苯结构为发色体、酯基为桥接基,设计了3支新型卡宾型染料D1~D3。以N-乙基-N-羟乙基苯胺为原料,采用酯化、重氮基转移和偶合等三步反应合成得到最终染料,并采用有机溶剂染色法验证了该类卡宾型染料对氨纶的高固色率,进一步采用水相染色法尝试了该类染料对氨纶染色的实际效果。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、4-乙酰氨基苯磺酰叠氮(*p*-ABSA)、苯胺、对硝基苯胺和2-氨基-5-硝基噻唑购于阿达玛斯试剂有限公司,二氯甲烷、三乙胺、甲醇、石油醚、乙酸乙酯和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购于杭州高晶精细化工有限公司,C.I.分散橙30(染料O30)由浙江龙盛集团提供,100%氨纶(44.4 dtex)购于华峰化学有限公司。

实验仪器:400 MHz核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)、NicoletIS50型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司)、LCQ-FLEET型质谱仪(美国赛默飞公司)、UV-2600型紫外分光光度仪(日本岛津公司)、TGA550热重分析仪(美国TA仪器公司)、Q2000差示扫描量热仪(美国TA仪器公司)、SF-600型计算机测色配色仪(美国DataColor公司)、SW-24AII型耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织仪器有限公司)、万能型纺织品耐磨试验机(温州大荣纺织仪器有限公司)、YG(B)605D型耐熨烫升华牢度试验仪(温州大荣纺织仪器有限公司)和YM065A型电子织物强力仪(莱州元茂仪器有限公司)。

1.2 中间体1的合成

将装有N-乙基-N-羟乙基苯胺(10.0 mmol, 1.7 g)和二氯甲烷(40 mL)的三口烧瓶置于冰水浴中,向反应体系中滴加苯乙酰氯(11.0 mmol, 1.7 g),随后再滴加三乙胺(20.0 mmol, 2.0 g)。滴

7.6 Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 4.52 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.83 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.60 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 181.25, 164.96, 153.93, 147.19, 143.75, 143.14, 129.09, 126.32, 124.82, 124.18, 112.33, 61.55, 49.13, 46.10, 12.41. ESI-HRMS (m/z , $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_4\text{S}$) 计算值: 466.1297 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 实测值: 466.1284. IR (ν , cm^{-1} , KBr): 2092 (C=N), 1695 (C=O)。

1.5 染色工艺

1.5.1 氨纶前处理

氨纶在染色前需要将纤维上的油剂去除。采用市售去油剂配制成质量浓度为 5 g/L 的水溶液并加热至 90 $^{\circ}\text{C}$, 随后将氨纶浸入该溶液处理 30 min, 取出, 用清水冲洗, 再在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中晾干, 备用。

1.5.2 有机溶剂染色法

有机溶剂染色法用于验证染料对氨纶纤维的固色效果。在装有回流管的三口瓶中, 将 100 mg 染料溶解于 200 mL 甲醇中, 加热至 70 $^{\circ}\text{C}$ 使染料完全溶解。将 10.0 g 氨纶投入染液中, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 染色 1 h, 期间多次搅动使氨纶充分吸收染料。取出氨纶, 在室温条件下晾干。将氨纶置于两片不锈钢薄板中, 放入烘箱中进行高温处理 (110 $^{\circ}\text{C}$, 60 min 或 140 $^{\circ}\text{C}$, 30 min)。取出氨纶, 用自来水充分冲洗, 再在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中晾干, 待测。

1.5.3 水相染色法

分别将 0.1 g 染料、0.1 g 分散剂 NNO、30.0 g 锆珠和 50 mL 水加入研磨装置, 快速搅拌研磨 2 h。研磨结束后, 过滤除去锆珠及个别未分散的染料颗粒, 搜集滤液, 并使用 100 mL 容量瓶定容, 摇匀后即得染色母液。在染料用量为 1.0% owf (相对于织物的重量)、浴比 1:50 和 pH 值 4~5 的条件下, 以 30 $^{\circ}\text{C}$ 为始染温度, 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 80~130 $^{\circ}\text{C}$ 后, 保温 15~60 min, 随后降至室温, 取出氨纶, 再在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中晾干。将氨纶置于两片不锈钢薄板中, 放入烘箱中 100~140 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理 5~90 min。取出氨纶, 皂洗 (浴比 1:30, 皂片 5 g/L, 60 $^{\circ}\text{C}$, 30 min), 用自来水充分冲洗, 再在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中晾干, 待测。

1.6 染色性能测试方法

1.6.1 表观色深值和匀染性的测定

将氨纶纱整齐地缠绕在长 5 cm、宽 1 cm 的硬纸板上, 缠绕 3 层, 确保不透光。采用 Datacolor 600 计算机测色仪在 D65 光源和 10 $^{\circ}$ 视角下测定染色氨

纶的 K/S 值和颜色参数 (L^* 、 a^* 、 b^*)。每个试样随机取 3 处进行测试, 结果取平均值作为 1 组数据, 总共测试获取 10 组数据。 K/S 值按式 (1) 进行计算:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{1}$$

其中: K 为吸收系数, S 为散射系数, R 为反射系数。

染色氨纶的匀染性 Δ 按式 (2) 计算:

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{n} [(M-X_1)^2 + (M-X_2)^2 + \cdots + (M-X_n)^2]} \tag{2}$$

其中: X_n 为前述所测 10 组 K/S 值的任意 1 组数据, M 为 1 块织物总测量点数的 K/S 值的平均值。

1.6.2 上染率的测定

分别量取 1 mL 染前液和染后液, 加入 DMF 稀释, 用分光光度计测量在最大吸收波长处的吸光度, 使用式 (3) 计算上染率:

$$E/\% = \left(1 - \frac{n_0 A_0}{n_1 A_1}\right) \times 100 \tag{3}$$

其中: E 为上染率; A_0 为染后液被 DMF 稀释后测出的吸光度; A_1 为染前液被 DMF 溶剂稀后测出的吸光度; n_0 为染前液稀释倍数; n_1 为染后液稀释倍数。

1.6.3 剥色实验及固色率的测定

向装有回流管的单口烧瓶中加入 20 mL 乙酸乙酯, 将烧瓶置于 65 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴锅中。取 1.0 g 染色氨纶浸没于乙酸乙酯中, 加热 10 min。观察乙酸乙酯颜色, 如存在明显颜色, 则更换干净的乙酸乙酯, 再加热 10 min, 直至乙酸乙酯相不再有明显颜色。取出氨纶, 晾干, 测试此时氨纶的 K/S 值, 记为 (K/S)₂。染色氨纶的固色率 (f) 按式 (4) 进行计算:

$$f/\% = \frac{(K/S)_2}{(K/S)_1} \times 100 \tag{4}$$

其中: (K/S)₁ 为染色氨纶剥色前的 K/S 值。

1.6.4 纤维溶解-析出-过滤实验步骤

向装有回流管的单口烧瓶中加入 10 mL DMF, 将烧瓶置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴锅中。将 0.5 g 染色氨纶投入烧瓶中, 加热 30 min, 使氨纶完全溶解。随后, 趁热将 DMF 溶液滴入 100 mL 乙腈中, 使用玻璃棒将析出的聚氨酯固体打散。采用布氏漏斗对乙腈溶液进行过滤, 观察并记录滤饼和滤液的颜色。

1.6.5 色牢度性能测试

根据 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验

耐皂洗色牢度》测试染色氨纶的耐皂洗色牢度。具体测试方法如下:将 1.0 g 染色氨纶与 1.0 g 贴衬氨纶均匀叠放,置于 2 块 5 cm×5 cm 白色棉布中,缝合棉布四周及中间位置,浴比 1:50,皂粉质量浓度 5 g/L,在 60 ℃保温 30 min 条件下清洗,再经干燥。以原样作为参照物,用灰色样卡评定试样变色和贴衬织物沾色。

耐摩擦色牢度参照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行测试。

耐升华色牢度参照 GB/T 5718—1997《纺织品色牢度试验 耐干热(耐压除外)色牢度》进行测试。

1.6.6 染料迁移率的测试

将 1.0 g 染色氨纶和 1.0 g 未染色氨纶均匀叠放在一起,用 2 块 5 cm×5 cm 白色棉布夹住,并将棉布四周用针线缝合。随后,将该混合织物放入染浴(浴比 1:30,pH 值 5.0),以 2.0 ℃/min 的速率由 30 ℃升温至 130 ℃,并保温 1 h;冷却至室温后,取出氨纶,在 60 ℃的烘箱中烘干,测试 2 份氨纶的 K/S 值。根据式(5)计算染料迁移率:

$$W/\% = \frac{(K/S)_B}{(K/S)_A} \times 100 \quad (5)$$

其中: W 为染料迁移率; $(K/S)_A$ 为指染色氨纶在处理后的颜色深度; $(K/S)_B$ 为指未染色氨纶在处理后的颜色深度。

1.6.7 染色氨纶机械性能的测试

采用电子织物强力仪测量氨纶纤维的断裂强力

以及断裂伸长率。试验机夹具间距为 50 mm,拉伸速度 500 mm/min。将 20 根氨纶纤维束成 1 根,样品长度为 100 mm,每个样本重复测量 10 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 染料的合成及结构表征

染料 D1~D3 的化学结构及合成路线如图 1 所示。由图 1 可知:N-乙基-N-羟乙基苯胺与苯乙酰氯发生酯化反应得到中间体 1,随后采用重氮基转移反应使中间体 1 转变为中间体 2;以中间体 2 的苯胺结构为偶合组分,在弱酸性条件下与相应的重氮盐进行偶合反应,最终得到染料 D1~D3。采用该合成路线合成染料 D1~D3 的总收率为 57%~74%。

2.2 染料的吸收特性

将所合成的染料 D1~D3 溶解于 2×10^{-5} mol/L 二氯甲烷中,分别得到黄色、红色和蓝色溶液。采用紫外-可见分光光度仪测试得到 3 支染料的紫外-可见吸收光谱,结果如图 2 所示。由图 2 可知,3 支染料在紫外区和可见光区均存在吸收峰,其中,可见光区的吸收峰应当是由偶氮发色体分子内电荷转移所造成的,而紫外区的吸收峰可能是由偶氮结构 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起;3 支染料的最大吸收波长分别为 410、474 nm 和 565 nm,相应的摩尔消光系数分别为 42000、35200 L/(mol·cm)和 53900 L/(mol·cm)。

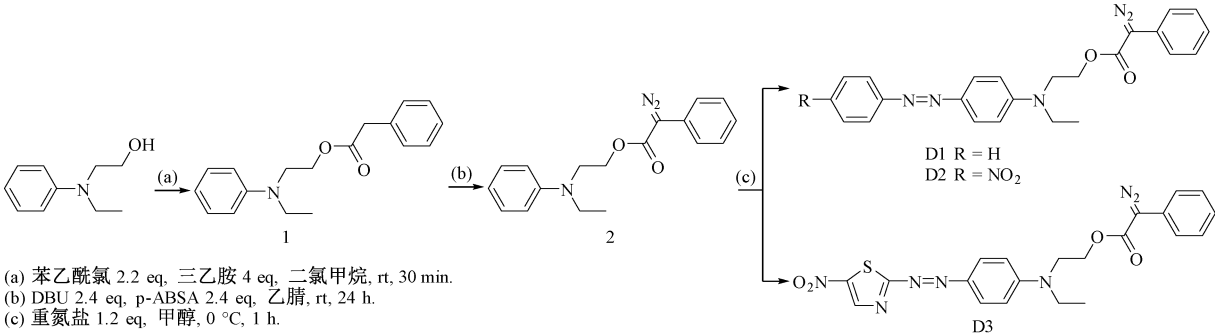


图 1 染料 D1~D3 的化学结构及合成路线

2.3 染料的热性质

采用热重(TG)和差示扫描量热法(DSC)分析了染料 D1~D3 的热稳定性质,结果如图 3 所示。图 3(a)表明:3 支染料在 100 ℃以上的环境下即有发生分解失重的倾向,此阶段的失重率分别为 6.4%(D1)、5.2%(D2)和 5.4%(D3),染料分子中重氮基团占染料相对分子质量比分别为 6.8%(D1)、6.1%(D2)和 6.0%(D3),染料失重率与重氮

基团质量占比接近,因此,重氮基团的解离应当是此时染料失重的主要原因。3 支染料的起始分解温度分别为 122、112 ℃和 102 ℃,而峰值温度则分别为 142、132 ℃和 130 ℃。该结果表明,偶氮发色体的结构差异也影响重氮基团解离所需温度。染料 DSC 曲线中的放热峰对应于重氮基团的解离过程,3 支染料的 DSC 峰值温度分别为 142、143 ℃和 145 ℃(见图 3(d))。由于熔融吸收峰与放热峰有

部分重合,无法从 DSC 曲线上获取起始分解温度。上述染料热分解温度数据为后续优化固色温度提供了参考。

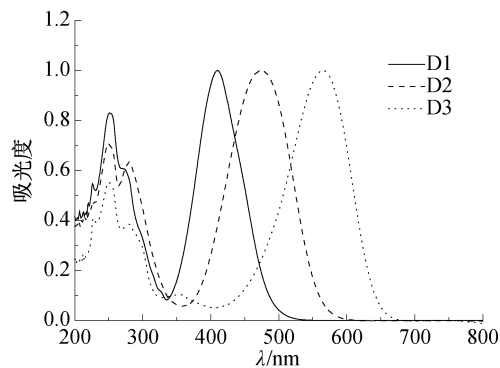


图 2 染料 D1~D3 的紫外-可见吸收光谱

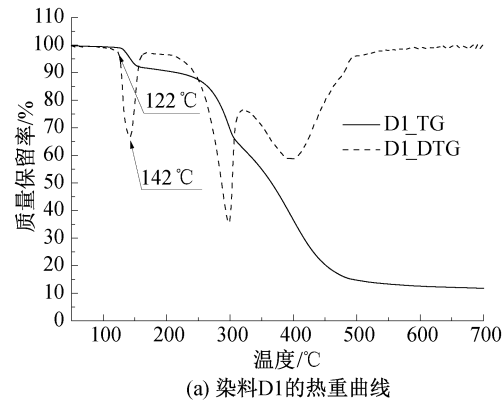
2.4 有机溶剂染色法染色

2.4.1 染色氨纶萃取实验

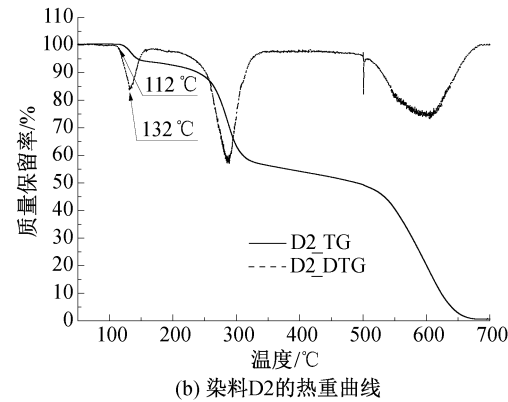
将染料 D1~D3 分别溶解于 70 °C 的甲醇中对

氨纶进行染色,再在高温条件下进行固色,可以得到黄色、红色和蓝色的染色氨纶。染色氨纶的 K/S 值分别为 10.9,15.4 和 13.5。本文还选用了一支商品分散染料 C. I. 分散橙 30(O30),将其进行提纯后,也采用溶剂染色法进行染色和固色,所得染色氨纶的 K/S 值为 12.8(见图 4),因此氨纶对所合成染料以及常规分散染料均具有良好的吸附性能。

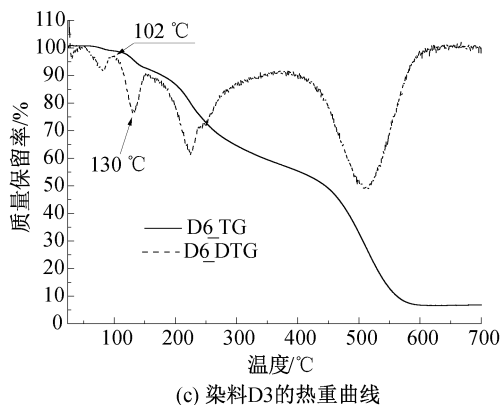
为了验证染色织物的固色效果,使用乙酸乙酯进行萃取剥色。将染色氨纶投入 60 °C 的乙酸乙酯中加热 10 min 后,仅有少量颜色进入乙酸乙酯相,测得剥色前后 K/S 值几乎不变。相比之下,C. I. 分散橙 30 染色氨纶颜色全部被乙酸乙酯洗脱, K/S 值接近为 0。上述结果表明,所合成染料具有优异的固色效果。根据剥色前后的 K/S 值计算得到染色氨纶的固色率分别为 96.3%(D1)、94.2%(D2)和 80.7%(D3)(见图 4)。



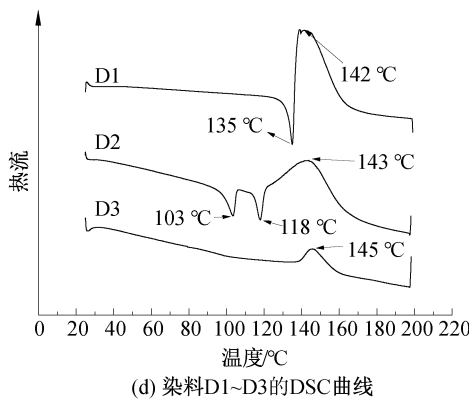
(a) 染料D1的热重曲线



(b) 染料D2的热重曲线



(c) 染料D3的热重曲线



(d) 染料D1~D3的DSC曲线

图 3 染料 D1-D3 的热重曲线及 DSC 曲线

2.4.2 纤维溶解-析出-过滤

为了消除染色氨纶萃取实验中剥色后纤维上染料分子以弱作用力或机械结合的可能性,使用热的 DMF 将氨纶完全溶解,再将溶液滴入大量乙腈中,聚氨酯由于在乙腈中溶解性较差而析出,结果如图 5 所示。图 5 表明:将此析出物过滤后,可观察到析

出的聚氨酯仍然残留有很深的颜色,而滤液的颜色则较浅;采用 C. I. 分散橙 30 染色的氨纶在溶解、析出、过滤后,所得聚氨酯已几乎呈白色,而滤液则呈现非常深的橙色。上述结果表明,染料与氨纶之间存在着比物理机械结合或弱作用力结合更为牢固的结合方式。

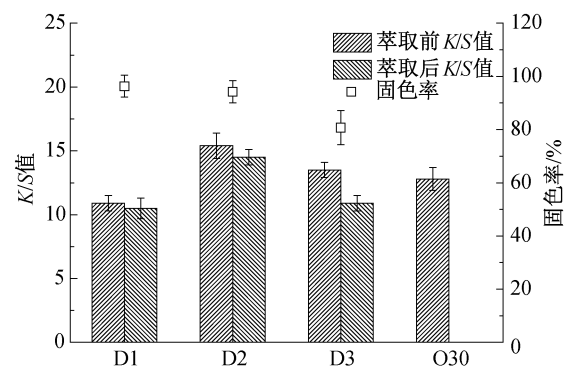


图 4 溶剂染色法所得染色氨纶的色深及固色率

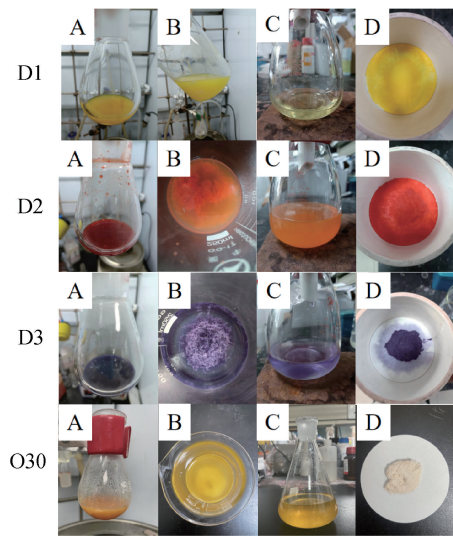


图 5 纤维溶解-析出-过滤实验结果照片

注:图 A 是染色氨纶的 DMF 溶液,图 B 是染色氨纶的 DMF 溶液滴入乙腈后的状态,图 C 是抽滤后的滤液,图 D 是抽滤后滤纸上残留的聚氨酯。

2.5 水相染色法染色

2.5.1 染色温度对染色性能的影响

固定染色时间 1 h、固色温度 140 ℃和固色时间 1 h,对氨纶进行染色,记录不同染色温度下的上染率、氨纶色深和固色率数据,结果如图 6 所示。图 6(a)表明:随着染色保温温度由 80 ℃提高到 95 ℃,染料对氨纶的上染吸附程度逐步提高。在更高的染色温度下进行染色,染料上染率不再有显著提升。图 6(b)显示:染色氨纶的表观色深随着染色温度的升高呈现出先增高后下降的趋势。其中,在 80~100 ℃范围内色深的提升应当与染料吸附上染率的提升有关。100~130 ℃范围内的色深降低,则可能是由于温度升高引发部分染料提前形成卡宾中间体,与水或分散剂等发生反应。这些未能与纤维反应的染料在皂洗等后处理过程中可能会被清除掉一部分,最终降低了色深。由图 6(c)可知:染色氨纶的固色率在 80~95 ℃范围内随着染色温度升高而

略有升高或保持一定值,在 95 ℃以上染色时,固色率会有较为明显的下降,其原因可能是因为高温引发的副反应使得染料不能很好地与纤维发生反应,从而降低了染色氨纶的固色率。综上所述,染色温度选用 95 ℃时,可以同时获得理想的上染率、色深和固色率。

2.5.2 染色时间对染色性能的影响

固定染色温度 95 ℃、固色温度 140 ℃和固色时间 1 h,对氨纶进行染色,记录不同染色时间下的上染率、氨纶色深和固色率数据,结果如图 7 所示。图 7 表明:随着染色的进行,染料对氨纶的吸附上染量逐步提高,染色 30 min 后,上染率不再明显提升。染色氨纶的色深则在 45 min 时达到较高值,继续延长染色时间,色深值不再明显提升。染色氨纶的固色率也在染色时间为 45 min 时为最佳。这可能是因为染色时间较短时,染料未能完全进入纤维内部,较多染料分子吸附于纤维表面。在加热固色时,纤维表面聚集的染料分子难以及时与氨纶发生反应,从而导致固色率较低。综合上染率、色深和固色率情况,将染色时间设置为 45 min 较合适。

2.5.3 固色温度对染色性能的影响

对染料 D1~D3 在 95 ℃时染色 45 min 后所得氨纶进行固色条件优化,结果如图 8 所示。图 8 表明:随着固色温度的提升(固色时间定为 1 h),染色氨纶色深值有小幅提升,这可能是由于纤维表面聚集的染料分子在受热后转入内部,使染料得到充分发色造成的。当温度增加到一定值时,引发染料形成卡宾中间体,温度升高,有利于卡宾中间体的形成,从而使固色率提升^[10],但过高的固色温度可能会造成氨纶机械性能的损伤。因此,综合氨纶的色深和固色率情况,并尽量减少氨纶机械性能损伤,将最佳固色温度设置为 130 ℃较适宜。

2.5.4 固色时间对染色性能的影响

在固色温度为 130 ℃的条件下对氨纶进行固色,记录了不同固色时间对应的染色氨纶色深和固色率,结果如图 9 所示。图 9 显示:染料 D1~D3 染色氨纶在固色 60 min 后的色深分别增加了 1.6、3.0 和 1.0。氨纶的固色率则随时间呈现先大幅上升后保持平缓的趋势;当固色时间达到 30 min 时,固色率分别为 67.7%、78.2%和 45.6%,基本达到最大值,这表明在 30 min 时,染料就已经基本完成了与氨纶的反应。而过长的固色时间有可能对氨纶机械性能造成不利影响。综合考虑色深、固色率及纤维损伤等情况,将固色时间设置为 30 min 较适宜。

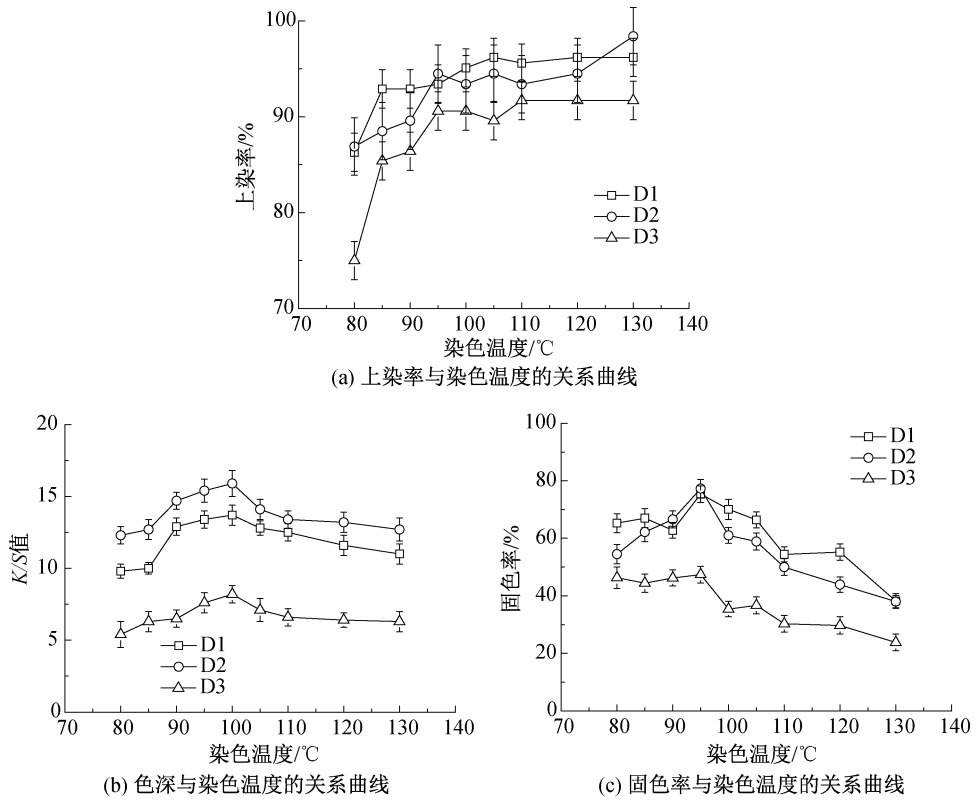


图 6 染色温度对上染率、色深和固色率的影响

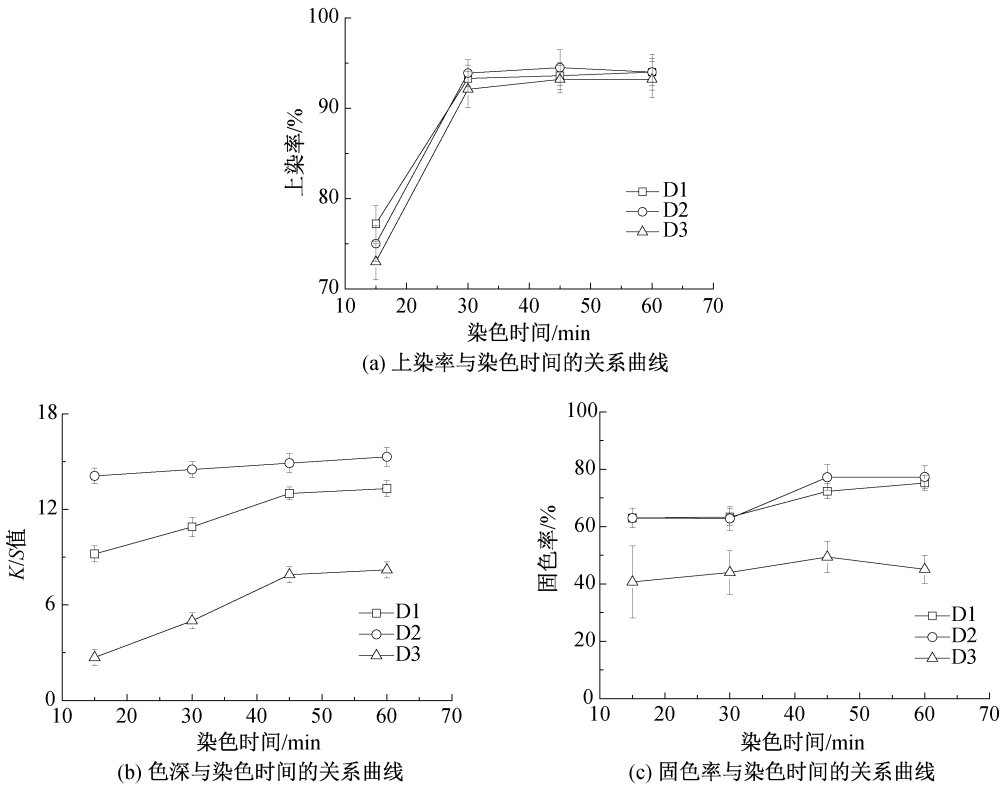


图 7 染色时间对上染率、色深和固色率的影响

2.5.5 染色氨纶的颜色特性

在优化条件下,使用染料 D1~D3 对氨纶进行染色,得到黄、红和蓝 3 种颜色的氨纶,染色性能数

据见表 1。由表 1 可知:染料 D1~D3 的上染率分别为 93.5%、94.3%和 93.2%,染色氨纶的 K/S 值分别为 13.5、12.4 和 8.1,固色率分别为 80.7%、

75.8%和 50.6%;与在有机溶剂染色所得氨纶相比,水相染色所得氨纶的固色率有着明显的下降;染色氨纶的 ΔE 值均小于 1.5,表明染色氨纶具有良好的匀染效果;染料 O30 通过高温高压染色法(130 ℃,1 h)也可以使氨纶获得较深的颜色,上染

率为 89.3%, K/S 值为 13.1。这表明氨纶对常规分散染料具有很好的吸附特性;染料 O30 不与氨纶发生反应,致使染色氨纶在受到乙酸乙酯剥色后完全褪去颜色,无固色效果。

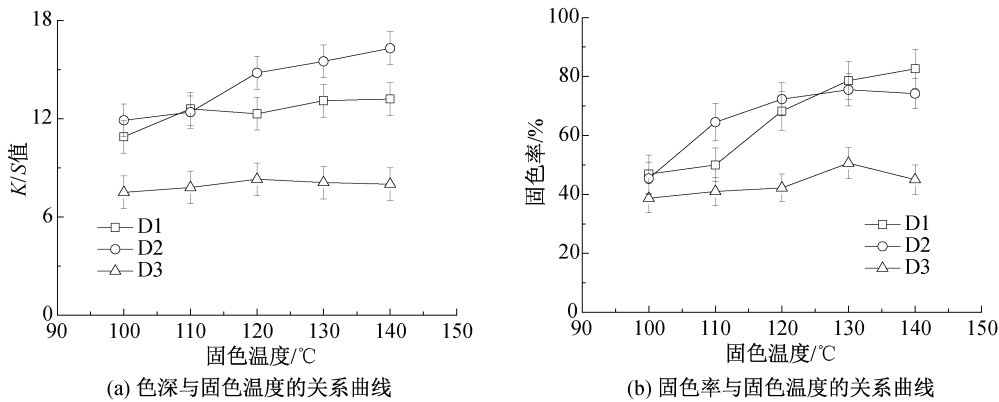


图 8 固色温度对色深和固色率的影响

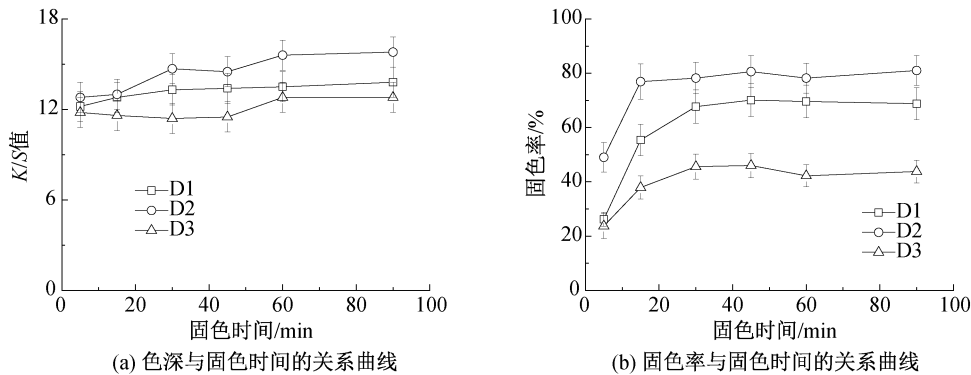


图 9 固色时间对色深和固色率的影响

表 1 染色氨纶的上染率、固色率及颜色特性数据

染料	上染率/%	K/S	固色率/%	L^*	a^*	b^*	ΔE	颜色
D1	93.5	13.5	80.7	78.9	1.6	79.6	1.1	黄
D2	94.3	12.4	75.8	53.3	46.9	45.4	1.4	红
D3	93.2	8.1	50.6	35.5	19.4	-35.4	0.7	蓝
O30	89.3	13.1	— [#]	55.3	35.2	50.3	1.0	橙

注:[#]表示剥色后呈白色。

2.5.6 染色氨纶的色牢度

测试染色氨纶的色牢度,结果如表 2 所示。由表 2 可知:染料 D1~D3 染色氨纶的耐皂洗色牢度达到 4 级及以上,其中,染料 D1 和 D2 染色氨纶对氨纶贴衬的沾色等级为 4 级。在摩擦试验中,染色

氨纶的耐干、湿摩擦色牢度等级均达到 5 级,贴衬均不沾色。染色氨纶的耐升华色牢度达到 4~5 级及以上。相较于染料 O30,染料 D1~D3 染色氨纶的各项色牢度均得到明显提升。

表 2 染色氨纶的色牢度

染料	耐皂洗			耐摩擦		耐升华		
	变色	沾色(氨)	沾色(棉)	干	湿	变色	沾色(氨)	沾色(棉)
D1	4~5	4	5	5	5	4~5	4~5	5
D2	4~5	4	5	5	5	4~5	4~5	5
D3	4~5	4~5	5	5	5	4~5	4~5	5
O30	4	2~3	5	5	4	4	2	4~5

2.5.7 染色氨纶的染料迁移率

对染色氨纶进行迁移率测试,结果如图 10 所示。对于染料 O30,染料迁移率达到 98%以上,发生了严重的染料迁移现象,染色氨纶和贴衬的颜色深度在处理后的几乎相同,这是由于没有强作用力的限制,常规分散染料可以自由移动,最终在氨纶上达到平均分布的状态;染料 D1~D3 染色氨纶的染料迁移率分别为 7.1%、8.9%和 6.2%,染料 D1~D3 染色氨纶在处理后的颜色深度仍然保持着较高水平,而贴衬的颜色则很浅(见图 10)。由此可见,使用含重氮结构的染料进行染色,可以有效阻止染色氨纶上的染料分子迁移。

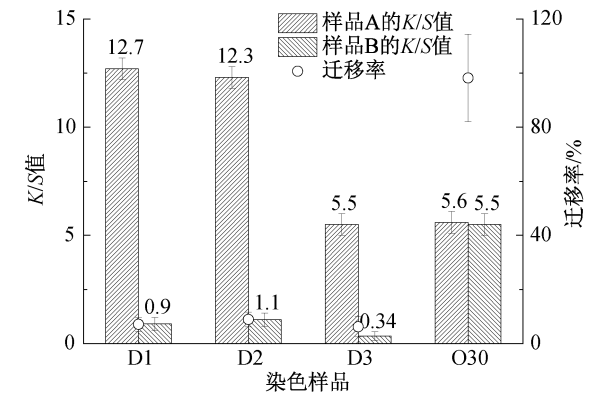


图 10 染色氨纶的迁移率

2.5.8 染色氨纶的机械性能

为了探究染固色操作对氨纶机械性能的影响,测试了染色氨纶的断裂强力和断裂伸长率,结果如表 3 所示。由表 3 可知:氨纶原样的断裂强力为 64.5 cN/5 cm,断裂伸长率为 392%。染料 D1~D3 染色氨纶的断裂强力为 59.2~62.8 cN/5 cm,相比氨纶原样,染色氨纶的断裂强力下降了 2.6%~8.2%;染料 O30 染色氨纶的断裂强力为 61.8 cN/5 cm,下降了约 4.2%。将氨纶原样在 130℃处理 30 min 后再测试其机械性能,断裂强力为 60.5 cN/5 cm,下降了约 6.2%,染料 D1~D3 染色氨纶断裂强力的下降可能是由于长时间高温处理所致。因此,本文染固色操作对氨纶机械性能的影响并不明显。

3 结 论

本文以 α -苯基重氮酯为反应性片段、偶氮苯为发色体、酯基为桥接基,制备 3 支新型卡宾型染料,探讨了该类染料对氨纶的染色性能,验证了染色氨纶的高固色效果,主要结论如下:

a)采用有机溶剂染色和高温固色方式得到的染

色氨纶具有良好的耐有机溶剂萃取性能,纤维溶解-析出-过滤实验结果进一步证明了染色氨纶的高固色效果,染料 D1~D3 染色氨纶固色率达到 80.7%~96.3%。

表 3 染色氨纶的断裂强力和断裂伸长率

染料	断裂强力 cN/5 cm	强力下降 百分比/%	断裂 伸长率/%
空白样 ^a	64.5±5		392±20
D1	62.8±8	2.6	399±18
D2	59.2±6	8.2	404±22
D3	61.4±5	4.8	387±18
O30	61.8±5	4.2	384±22
空白对照样 ^b	60.5±10	6.2	386±25

注:a 表示氨纶原样,b 表示氨纶原样在 130℃处理 30 min。

b)采用水相染色和高温固色方式的优化工艺条件为:在 95℃时染色 45 min 后再在 130℃固色 30 min,染料 D1~D3 的上染率为 93.2%~94.3%,染色氨纶的 K/S 值为 8.1~13.5,固色率为 50.6%~80.7%。

c)染料 D1~D3 染色氨纶的耐皂洗、耐摩擦和耐升华色牢度可达 4 级及以上,颜色迁移率仅有 6.2%~8.9%。染色氨纶的断裂强力下降百分比为 2.6%~8.2%,力学性能影响较小。

本文开发的 α -苯基重氮酯型染料及相应的染色工艺可为氨纶的高色牢度染色提供新的解决思路。

参考文献:

[1] 赖澍青,许梦星,王陈,等.我国氨纶产业链发展现状及展望[J].高科技纤维与应用,2023,48(4):20-28.
[2] 周秀红,刘澄,袁裕禄.氨纶织物纤维含量检测中常见问题浅析[J].中国纤检,2023(5):52-54.
[3] 夏亚辉,张米聪,金王保,等.氨纶染色性能及皂洗色牢度[J].纺织高校基础科学学报,2022,35(3):22-27.
[4] 童伊栎,申晓星,唐冰冰,等.增深剂改善氨纶染色性能的研究[J].针织工业,2023(5):46-50.
[5] 倪鹏程,叶国建,袁昆山,等.氨纶分散染料的研究进展[J].合成纤维,2022,51(11):26-29.
[6] 高普,申晓星,方末,等.针织面料氨纶露白疵病解决方案研究[J].针织工业,2021(3):55-57.
[7] 蒋曙,陈厚翔,杨晓印,等.可染氨纶的研究进展[J].合成纤维,2023,52(11):11-13.
[8] Hanna H L. Dyeing of polyurethane elastomeric materials in nonaqueous media[J]. Textile Research Journal, 1975, 45(7):573-576.

[9] Safonov V V, Mishukova A S. One-step dyeing of polyurethane fibers[J]. Fibre Chemistry, 2020, 51(6): 427-429.

[10] Jiang H, Guo G, Chen W, et al. Reactive dyeing of synthetic fibers employing dyes containing a diazine moiety[J]. Dyes and Pigments, 2021, 194: 109555.

[11] Guo G, Jiang H, Chai L, et al. Design and synthesis of diazine-containing dyes for polypropylene fibre: A study on the effect of alkyl chain [J]. Coloration Technology, 2022, 138: 551-564.

[12] 郭广落, 江华, 崔志华, 等. 含双吡丙啉反应性染料的合成及其对丙纶染色性能[J]. 染料与染色, 2022, 59(2): 14-18.

[13] Wang Y, Zhao T, Bi X, et al. Synthesis of novel carbene dyes and investigation of their dyeing properties and reaction mechanism for various fabrics[J]. Dyes and Pigments, 2024, 221: 111784.

[14] Blencowe A, Cosstick K, Hayes W. Surface modification of nylon 6, 6 using carbene insertion approach[J]. New Journal of Chemistry, 2006, 30(1): 53-58.

[15] Braybrook D R, Moloney M G, Osborn H M I. The preparation and reactivity of some photoactivable reactive dyes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993, 70(2): 171-178.

[16] Lepage M L, Simhadri C, Liu C, et al. A broadly applicable cross-linker for aliphatic polymers containing C-H bonds[J]. Science, 2019, 366(6467): 875-878.

[17] Wang L, Murai Y, Yoshida T, et al. Alternative one-pot synthesis of (trifluoromethyl)phenyldiazirines from tosyloxime derivatives: application for new synthesis of optically pure diazirinylphenylalanines for photoaffinity labeling[J]. Organic letters, 2015, 17(3): 616-619.

[18] Maas G. New syntheses of diazo compounds [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(44): 8186-8195.

[19] 江华, 蔡金芳, 崔志华, 等. 芳胺重氮盐对蚕丝偶合染色的构效关系研究[J]. 丝绸, 2019, 56(6): 1-5.

(责任编辑:廖乾生)