

# 表面活性剂改善聚乳酸纤维染色性能的研究

党晓楠<sup>a</sup>, 郑今欢<sup>a,b</sup>, 傅健剑<sup>a</sup>, 陈彩云<sup>a</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:** 通过研究不同类型的表面活性剂对聚乳酸纤维的分散染料染色,发现两种双子型表面活性剂双八烷基二甲基溴化铵(D821)和双十烷基二甲基溴化铵(D1021)对上染百分率和染色深值的提高有显著作用。双子型表面活性剂不仅提高了分散染料的溶解度,而且提高了聚乳酸纤维对染料的吸附能力,促进了分散染料从染液向纤维转移,从而改善了分散染料聚乳酸纤维的上染性能。相比较而言,D1021 比 D821 具有更好的提高染料溶解度的能力,对纤维的吸附能力也更强。

**关键词:** 分散染料; 聚乳酸纤维; 表面活性剂

**中图分类号:** TS190.2      **文献标识码:** A

## 0 引言

聚乳酸纤维是生态环保型合成聚酯纤维,兼具有天然纤维和合成纤维的优良性能以及可生物降解性,得到了科技界和企业界的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。聚乳酸纤维的疏水结构使其通常应用分散染料染色,但分散染料在聚乳酸纤维上的上染率低和染色牢度差的问题限制了聚乳酸纤维在纺织行业的推广应用<sup>[3]</sup>。目前,针对聚乳酸纤维分散染料染色性能差的问题,已有研究通过对聚乳酸纤维表面改性、应用超临界 CO<sub>2</sub> 染色以及添加增塑剂等方法来进行改善<sup>[4-6]</sup>,但有关通过表面活性剂来改善染色性能的方法报道较少。

本文通过不同类型的表面活性剂用于聚乳酸纤维的分散染料染色,研究表面活性剂对聚乳酸纤维染色性能的改善作用,探索用表面活性剂来改善聚乳酸纤维分散染料染色性能的可能性。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

聚乳酸(PLA)纱线:14.76 dtex(由山东德州华源生态科技有限公司提供);

聚乳酸(PLA)织物:由上述纱线织成。

染化药剂:分散黄 8GFF(由浙江吉华集团提供),分散红 FB、分散红玉 SE-GFL、分散蓝 RSE(由浙江龙盛集团提供),染料未经提纯;双八烷基二甲基溴化铵 D821、双十烷基二甲基溴化铵 D1021(由如皋万利化工有限公司提供);分散剂 NNO、平平加 O、渗透剂 JFC、1227、十二烷基三甲基溴化铵、吉米奇季铵盐 1、十二烷基苯磺酸钠、净洗剂 209(工业级)、醋酸钠、醋酸、纯碱、丙酮(分析纯)。

主要仪器:RY-25016 III 红外染样机(杭州三锦科技有限公司),Lambda 900 UV-VIS-NIR 紫外光谱仪(Perkin Elmer 公司),SF600PLVS 计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司)。

## 1.2 实验及测试方法

### 1.2.1 前处理方法

纯碱 1 g/L、净洗剂 209 2 g/L,浴比 1:50,PLA 织物于 50~60℃条件下处理 20 min,用温水洗净晾干待用。

### 1.2.2 染色配方及工艺

染色配方:聚乳酸织物	2 g;
分散染料	1%(owf);
助剂	(由实验设定)
醋酸/醋酸钠	(调节 pH=4.5~5.0);
浴比	1:50。

染色在红外染色机中进行,20℃入染,以 2℃/min 的升温速率升温至 100℃,保温 40 min,后以 3℃/min 的降温速率降温至 60℃取出。

### 1.2.3 染后皂洗

染色后 PLA 织物于 60℃<sup>[7]</sup>条件下皂洗 15 min,纯碱 1.5 g/L、净洗剂 209 2 g/L,浴比 1:50,用温水冲洗 3 遍晾干。

### 1.2.4 上染百分率的测定

上染百分率的测定采用残液法<sup>[8-9]</sup>,染色原液和染色残液最大波长下的吸光度用 Lambda 900 UV-VIS-NIR 紫外光谱仪进行测定,上染率按以下公式计算:

$$E\% = 100 \left( 1 - \frac{A_1}{A_0} \right) \quad (1)$$

其中, $A_1$  为残液吸光度, $A_0$  为原液吸光度,染色残液的收集包括染色、皂洗和水洗后的残液。为保证所测样品能够被丙酮完全溶解且成单分子状态,吸光度的测试将待测样品与丙酮在 1:1 的条件下进行溶解。

### 1.2.5 染料吸附率的测定

吸附率采用残液法,按照 1.2.4 所示的测试方法及公式(1)计算,不同的是,染色残液不包含皂洗和水洗残液。

### 1.2.6 表观色深度(K/S 值)的测定

用 SF600X 计算机测色配色仪测定染色试样表观色深 K/S 值,采用 D<sub>65</sub>光源和 10°视场。

### 1.2.7 分散染料吸收光谱曲线的测定

将不同浓度的助剂加入到 42.5 g/L 染料水分散液中,用紫外可见分光光度计测可见光区的吸光度,绘波长-吸光度的吸收光谱曲线。

### 1.2.8 助剂对染料 $\lambda_{\max}$ 下吸光度的影响

将一定量的助剂(3 g/L)加入到不同浓度的分散染料染液中,于 70℃加热 20 min,使其充分作用后,室温静置 2 h,吸取上层清液,在介质为丙酮/水(1:1)的条件下,用分光光度计对所研究的染液测定在最大吸收波长下的吸光度 A。

## 2 结果与讨论

### 2.1 适用于聚乳酸纤维分散染料染色的表面活性剂的筛选

本文针对聚乳酸纤维的分散染料染色,对不同类型的表面活性剂(用量均为 0.8 g/L)进行了筛选,表 1 是一些表面活性剂对分散蓝 RSE 在聚乳酸纤维上的上染率的影响,其中,分散剂 NNO、平平加 O 和渗透剂 JFC 属于非离子型;1227、D821、D1021 和十二烷基三甲基溴化铵属于阳离子型表面活性剂;吉米奇季铵盐 1 是兼有阳离子性和非离子性的表面活性剂;十二烷基苯磺酸钠属于阴离子型表面活性剂。

表 1 不同表面活性剂对分散蓝 RSE 上染聚乳酸纤维上染率的影响

空白样	分散剂 NNO	平平加 O	JFC	1227	D821	D1021	十二烷基三 甲基溴化铵	季铵 盐 1	十二烷基 苯磺酸钠	
上染百分率/%	18.84	41.12	22.36	36.15	79.85	92.03	90.16	39.32	21.35	34.57

从表1中可以发现,在分散蓝 RSE 染聚乳酸纤维的染浴中加入各种表面活性剂进行染色后,上述表面活性剂都能够提高分散染料在聚乳酸纤维上的上染率。这是由于表面活性剂的添加在一定程度上改善了分散染料的溶解状态。其中,D821 和 D1021 对分散蓝 RSE 上染率的提高最显著,可提高至 90%以上,其次是 1227,能达到 80%以上。可以发现,D821、D1021 和 1227 都是阳离子型的表面活性剂,但是,进一步的研究中发现,并不是所有的阳离子表面活性剂都对聚乳酸纤维分散染料的染色有显著作用,这可能与烷基结构的链长有关。另外,D821 和 D1021 为双子型阳离子表面活性剂,1227 属于普通阳离子表面活性剂,进而研究了这三种表面活性剂对不同分散染料的上染率。

## 2.2 1227、D821 和 D1021 对上染率和 K/S 值的影响

为了考察 1227、D821 和 D1021 这三种表面活性剂对不同结构的分散染料上染聚乳酸性能的影响,分别对在这三种表面活性剂(0.8 g/L)存在下以及不加表面活性剂的空白样品进行染色比较实验,测得的各分散染料上染率及 K/S 值分别如表 2 及表 3 所示。

表 2 三种表面活性剂对分散染料上染聚乳酸纤维上染率的影响

染料	分散染料上染率/%			
	空白样	1227	D821	D1021
分散蓝 RSE	16.34	78.45	90.91	87.45
分散红 FB	48.66	72.65	88.79	86.91
分散黄 8GFF	64.47	70.96	92.91	88.92
分散红玉 SE-GFL	53.33	83.98	91.61	92.12

表 3 三种表面活性剂对分散染料上染聚乳酸织物色深值(K/S)的影响

染料	空白样	1227	D821	D1021
分散蓝 RSE	4.97	8.76	10.76	10.34
分散红 FB	4.76	6.32	8.31	8.12
分散黄 8GFF	6.38	6.54	7.35	7.02
分散红玉 SE-GFL	15.37	19.88	24.43	23.35

从表 2 和表 3 中可以发现,所选的两种双子型表面活性剂 D821 和 D1021 对 4 只分散染料染聚乳酸纤维的上染百分率和染后色深值都有较大幅度的提高,上染百分率在 50%左右的都能提高到 85%以上,尤其是对上染率比较低的染料改善更明显,但相比较而言,1227 这种普通的阳离子型表面活性剂仅对部分染料起作用,提升作用不及 D821 和 D1021。

双子型表面活性剂的一个分子结构中含有两个亲水基团和两个亲油链,且 CMC 与传统表面活性剂相比,要低数百倍以上<sup>[10]</sup>。说明与普通表面活性剂 1227 相比,这两种双子型表面活性剂具有更高的表面活性,在较低的浓度下就能发挥较好的作用。

## 2.3 双子型表面活性剂对色光稳定性的影响

为了考察 D821 和 D1021 的加入对分散蓝 RSE、分散红 FB 及分散黄 8GFF 染色后织物的色光的影响,分别测定了各个波长下的表观色深值,得到的染色后织物的 K/S 值曲线,结果如图 1 所示。

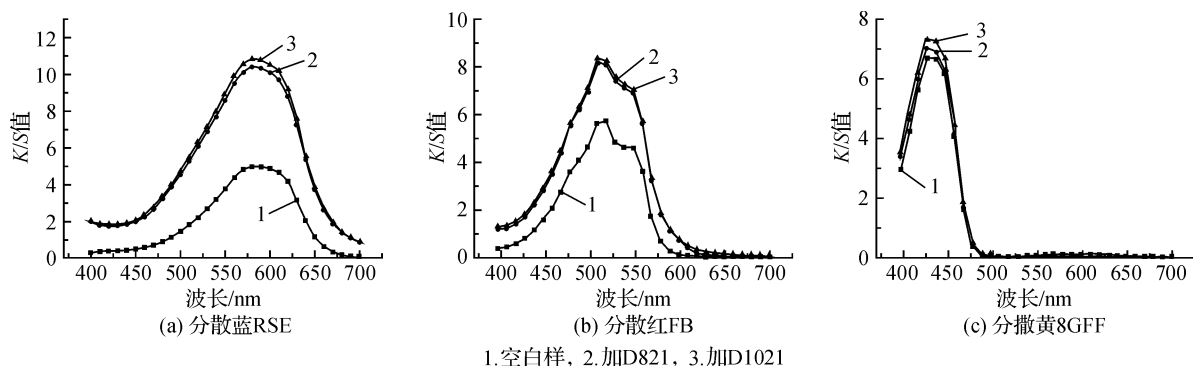


图 1 D821 和 D1021 对分散染料上染聚乳酸纤维的色光影响

从图 1 中可以发现,加入两种表面活性剂后,分散蓝 RSE、分散红 FB 和分散黄 8GFF 的最大吸收波长均没有发生偏移,而且由于上染百分率和染色色深值的提高,所得吸收峰比较尖锐,织物颜色鲜艳度有所提高,说明实验所筛选出的这两种表面活性剂对聚乳酸织物的染色色光没有影响。

## 2.4 双子型表面活性剂改善聚乳酸纤维分散染料染色的作用原理

### 2.4.1 双子型表面活性剂对分散染料的增溶作用

分散染料在水中的溶解度很低,染色时,只有溶解状态的分散染料才能上染纤维,表面活性剂的加入在

一定程度上会提高分散染料在水中的溶解度,从而提高上染率<sup>[11]</sup>。因此,对 D821 和 D1021 按照 1.2.7 和 1.2.8 所示的方法测定 3 种不同分散染料的吸收光谱曲线和最大波长下的吸光度,以研究助剂对染料溶解的影响,并以分散红 FB 为例进行说明,结果如图 2 和图 3 所示。

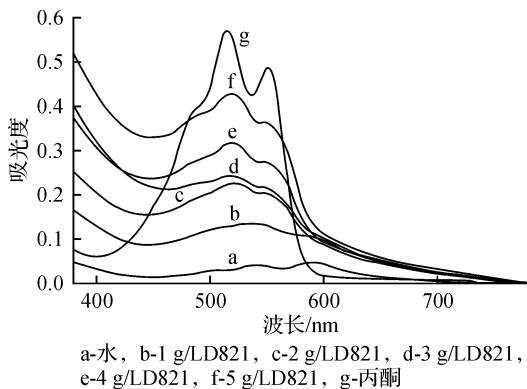


图 2 分散红 FB 在不同溶剂下的吸收光谱曲线

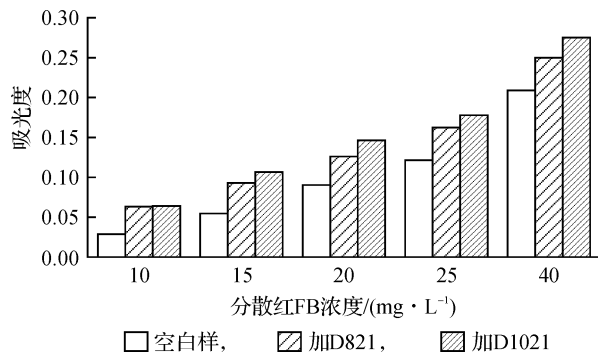


图 3 D821 和 D1021 对分散红 FB 最大波长下吸光度的影响

从图 2 中可以看出,不同浓度 D821 的加入使分散红 FB 的吸光度在 450~600 nm 有一定程度的增加,这与助剂对染料的增溶作用有关。另外,加入助剂后,分散染料的  $\lambda_{\max}$  由 540 nm 向 517 nm 方向移动,这一现象随加入助剂浓度的增大而越发明显,而且更接近于在丙酮中完全溶解下的最大吸收波长,说明增溶程度越大,单分子状态染料越多,波长越接近 517 nm。D1021 的实验结果类似。

为了比较这两种助剂增溶能力的大小,本文测试了两种助剂在同一浓度(3 g/L)下,对不同浓度的分散红 FB 最大吸收波长下的吸光度的影响。吸光度是染料溶解性能的一种表征,单分子状的染料和胶团中染料量越多,吸收峰就越高;晶粒状染料量越多,吸收峰就越低<sup>[12]</sup>。从图 3 中可以发现,相同染料浓度下,D821 和 D1021 的加入会使染料最大波长下的吸光度有所提高。这说明助剂的添加使得单分子状和胶团中的染料量增多,对染料起到了增溶作用,相比较而言,D1021 比 D821 对吸光度的提高更明显一点,说明 D1021 的增溶能力稍强。

#### 2.4.2 双子型表面活性剂对染料吸附率及上染率的影响

在实验过程中发现,用所选的两种表面活性剂作为染色助剂时,当助剂浓度在一定范围内,染色过后的染色残液几乎成清水透明状,但经皂洗后有相当一部分染料被洗下来,说明助剂的添加虽然提高了染料的吸附量,但较多的染料可能只是吸附在聚乳酸纤维表面,而这种吸附是不牢固的。因此,按照 1.2.4 和 1.2.5 所示的方法分别测定了两种助剂的不同浓度对 3 只分散染料的上染率和吸附率的影响,通过纤维对染料的上染率和吸附率差值的变化反映表面活性剂对纤维的吸附作用。实验发现 3 只染料有类似的结果,因此以分散蓝 RSE 为例进行说明,如图 4 所示。

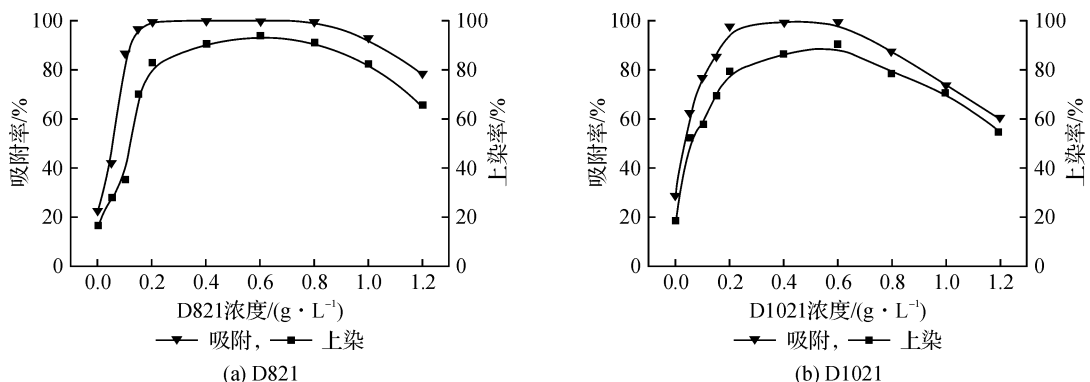


图 4 D821 和 D1021 的不同含量对聚乳酸纤维吸附率及上染率的影响

从图 4 中可以发现,在未加有染色助剂时,分散蓝 RSE 对聚乳酸纤维的吸附率和上染率都较低,仅在 20%左右,而且上染率与吸附率的差值较小;随着两种表面活性剂 D821 和 D1021 的加入,染料的上染率和吸附率都有所提高,在 0.2~0.8 g/L 之间,吸附率和上染率的差值越来越明显。这说明两种表面活性剂在

较低的浓度下就表现出较强的吸附能力。这是由于聚乳酸纤维在水中带负电,所选的表面活性剂为阳离子型,阳离子表面活性剂可以通过静电力、氢键、疏水作用等改善染料在织物表面的吸附,另外,双子型表面活性剂含有两个阳离子基团,其中一个基团吸附在聚乳酸纤维上,另一个基团可以将携带着的染料吸附于纤维上。

当助剂浓度分别为 0.8 g/L(D821)和 0.6 g/L(D1021)时,吸附率和上染率的差值达到顶峰。说明,相比较而言,D1021 比 D821 对聚乳酸纤维分散染料染色的改善作用更明显。根据 Traube<sup>[13]</sup>规则,对于同系物在固体表面上的吸附总是符合碳氢链越长越易被吸附的规律。D1021 每条疏水链比 D821 多 4 个亚甲基,使得其能够更容易吸附到纤维表面,吸附率和上染率也随之增大。同时也由于其较强的吸附能力将导致其染色不均匀度较高,而且无法及时将染料转移到纤维内部,容易导致染色牢度较差。这一问题的解决可以利用表面活性剂和增塑剂的协同增效作用来进行改善,进而全面提高聚乳酸纤维分散染料的染色性能。

### 3 结 论

a)通过对适用于聚乳酸纤维分散染料染色的表面活性剂筛选的研究中发现,与其它表面活性剂相比,阳离子型表面活性剂双八烷基二甲基溴化铵(D821),双十烷基二甲基溴化铵(D1021)和 1227 对上染百分率的提高较明显;

b)进一步的研究中发现,与 1227 相比,双子型表面活性剂 D821 和 D1021 对聚乳酸纤维的分散染料染色具有普遍适用性,对 4 只染料的上染百分率均可提高到 90%左右,染后色深值可提高 2 倍,且对染后织物的色光没有影响。结果表明,双子型表面活性剂较高的表面活性对聚乳酸纤维的分散染料染色有显著的改善作用。

### 参考文献:

- [1] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: an overview[J]. Prog Polym Sci, 2007, 12(32): 455-482.
- [2] 徐超武, 王雪华. 聚乳酸(PLA)纤维的生产和开发应用[J]. 四川丝绸, 2006(1): 26-28.
- [3] David K, Digvijay N, Yang Y Q. Effect of disperse dye structure on dye sorption onto PLA fiber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007(2): 106-111.
- [4] 范雪荣, 苏柳柳, 王 强. 脂肪酶对聚乳酸纤维的改性处理[J]. 纺织学报, 2009, 30(3): 58-66.
- [5] 徐丽娟, 傅忠君, 赵 岩, 等. 聚乳酸纤维混纺织物的超声波染色[J]. 印染, 2009, 35(9): 10-13.
- [6] Xu J H, Zheng J H, Sun S H. Effect of n-amyl acetate on dyeing behaviour of disperse dyes in PLA fiber[C]//Proceedings of the International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology. Hangzhou: zhejiang university press, 2008: 99-106.
- [7] Avinc O, Bone J, Owens H, et al. Preferred alkaline reduction-clearing conditions for use with dyed Ingeo poly(lactic acid) fibers[J]. Coloration and Technology, 2006(30): 157-161.
- [8] 金咸铨. 染整工艺实验[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001: 78-79.
- [9] 赵 涛. 染整工艺学教程[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 221.
- [10] 陈荣圻. Gemini 表面活性剂: 一[J]. 印染, 2005, 31(23). 46-49.
- [11] 王庆森. 羊毛分散染料助剂增溶染色理论和工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2000.
- [12] 宋心远. 表面活性剂与染料相互作用及受控染色: 四[J]. 印染, 2004, 30(11): 42-45.
- [13] 天津大学物理化学教研室. 物理化学: 下册[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 218-270.