



N-甲基靛吩吡染料对涤纶织物染色性能及其上染机理

胡倩, 江华, 王鹏, 崔志华, 陈维国

(浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 自制一支具有醌式平面结构的 N-甲基靛吩吡染料 D1, 探讨其光谱吸收特性及染料分子共平面性对涤纶织物染色性能的影响, 并研究染料 D1 上染涤纶过程中的染色热力学与动力学特征。结果表明: 当染料用量为 1% owf 时, 染料 D1 对涤纶织物染色的上染率为 81.0%, K/S 值为 10.5, 染后织物的耐皂洗、耐摩擦和耐升华色牢度均达到 4 级以上; 染料 D1 对涤纶织物的吸附等温线符合 Nernst 热力学吸附模型, 当染色温度从 120 °C 上升至 130 °C 时, 染料 D1 的亲合力随之增大了 2 kJ/mol, 而 C.I. 分散蓝 56 的亲合力仅增大 1 kJ/mol; 染料 D1 对涤纶织物的染色符合准二级动力学模型, 在 130 °C 下, 染料 D1 扩散速率较 C.I. 分散蓝 56 更快, 且染料 D1 的扩散系数随着温度的升高明显增大, 而 C.I. 分散蓝 56 的扩散系数变化不明显。

关键词: 靛吩吡; 染料; 染色性能; 染色热力学; 染色动力学; 涤纶织物

中图分类号: TS193.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)03-0166-07

Dyeing properties and mechanism of N-methyl indophenine dyes for polyester fabrics

HU Qian, JIANG Hua, WANG Peng, CUI Zhihua, CHEN Weiguo

(a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education;

b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A N-methyl indophenine dye D1 with high quinoid plane structure was synthesized, and its absorption property and the effect of coplanarity of dye molecules on dyeing performance of polyester fabrics were investigated. Dyeing thermodynamics and dynamics of D1 dyed on polyester were studied. The results showed that when the dosage of dye was 1% owf, the dye uptake of polyester dyed with D1 was 81.0% and the K/S value was 10.5. The soaping, rubbing and sublimation fastness of dyed fabrics were all above Grade 4. The adsorption isotherm of D1 on polyester fabrics was in line with Nernst thermodynamic adsorption model. The affinity of dye D1 increased by 2 kJ/mol as the dyeing temperature rose from 120 °C to 130 °C, while the affinity of C.I. disperse blue 56 increased by only 1 kJ/mol. The dyeing of dye D1 on polyester fabrics conformed to the pseudo-second-level kinetic model. At 130 °C, the diffusion rate of D1 was faster than that of C.I. disperse blue 56, and the diffusion coefficient of dye D1 increased obviously with the temperature rose, but the diffusion coefficient of C.I. disperse blue 56 did not change significantly.

Key words: indophenine; dyes; dyeing performance; dyeing thermodynamics; dyeing dynamics; polyester fabrics

收稿日期: 2019-06-25 网络出版日期: 2019-09-03

基金项目: 浙江省公益技术研究项目(LGG18B060003); 国家自然科学基金项目(21808210, 51673176)

作者简介: 胡倩(1995-), 女, 安徽黄山人, 硕士研究生, 主要从事染料设计与应用方面的研究。

通信作者: 江华, E-mail: jh@zstu.edu.cn

0 引言

当前,部分染色涤纶织物在受热时(如温度大于 130 °C)会发生染料从纤维内部迁移至表面的现象,导致色牢度下降^[1-2]。采用高色牢度分散染料是改善上述问题的一种主要途径。因此,人们采用多种方法开发出具有良好耐热迁移色牢度等高色牢度分散染料,包括制备多偶氮结构分散染料^[3-4]、引入大位阻基团^[5]、利用桥基制备双分子染料^[6]及聚合染料^[7]等。上述方法多是利用增加染料分子质量以增加染料迁移难度,但染料分子质量过大不利于染料上染涤纶纤维。此外,通过在分子中引入大平面共轭单元以增加染料-染料及染料-纤维间作用力,也是研发高色牢度染料的有效方法。Zhan 等^[8-9]人已证明在染料分子中引入邻苯二甲酰亚胺或苯并二咪喃酮等结构可以达到抑制染料热迁移、提高色牢度的目的。

通过调节 π 共轭体系,重新分配单双键交互排列方式,可以使得具有醌式杂环结构类的物质具有很强的结构刚性及良好的平面性。因此,将醌式结构应用于染料分子中,可大幅增强染料-染料及染料-纤维间的相互作用,从而有利于提高织物的耐皂洗和耐升华色牢度^[10]。本课题组曾制备了酯基、氰基、亚甲基醌式联噻吩染料以及双亚苄基醌式噻吩染料,并使用其对涤纶进行染色,发现该类噻吩染料上染涤纶后获得优异的耐皂洗、耐摩擦和耐升华等色牢度^[11-12]。靛吩吡也是一种以醌式噻吩结构为母体、吡啶-2-酮为端基的醌式杂环化合物。与前述两类醌式杂环结构相比,靛吩吡还具有合成路线简单、结构易于修饰等优点。为探索靛吩吡染料对涤纶织物的染色性能,本文制备了一支 N-甲基靛吩吡染料 D1,探讨了靛吩吡结构对其染色性能的影响,同时研究了该染料在涤纶织物染色过程中的动力学及热力学特征。

1 实验部分

1.1 实验材料、药品与仪器

材料:涤纶斜纹织物(160 g/m²)购于嘉兴耀翔纺织有限公司。

药品:靛红、溴甲烷、氯化钠、噻吩、浓硫酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯,以上试剂均为分析纯,购置于杭州高晶精细化工有限公司。C.I.分散蓝 56 购自浙江龙盛集团股份有限公司,使用前经层析色谱柱纯化。

仪器:FTNMR Digital 核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER)、UV-2600 紫外分光光度计(日本岛津公司)、HP00 液相色谱/质谱联用仪(美国 Thermo 公司)、Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)、DYE-24 可调向式打色机(上海千立自动化设备有限公司)、SF600X 测色配色仪(美国 Datacolor 公司)。

1.2 染料 D1 的合成及表征

染料 D1 的合成路线如图 1 所示。该反应操作简便,反应物容易生成,总收率可达到 67%。但是由于靛吩吡分子存在 6 种顺反异构体,且无法有效分离,故采用质谱和红外对结构进行表征。

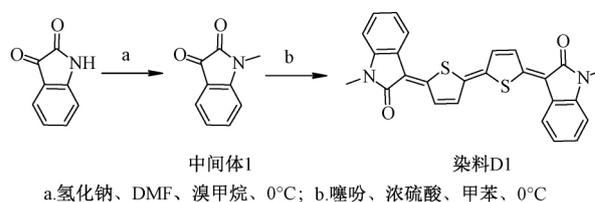


图 1 染料 D1 的合成路线

合成步骤及表征数据如下:

在氮气保护、0 °C 下,向溶有靛红(20 mmol, 2.94 g)的无水 DMF(50 mL)中加入氯化钠(22 mmol, 0.88 g, 60% wt)。在 0 °C 下搅拌 30 min 后,向反应液中加入溴甲烷(21 mmol, 2.98 g),自然升温至室温条件下反应 5 h。反应结束后,用二氯甲烷萃取,有机层用饱和食盐水洗涤,无水硫酸镁干燥。粗产物经硅胶色谱分离(洗脱剂为石油醚/二氯甲烷,体积比为 1:1)后得到中间体 1(橙色固体, 2.84 g, 收率 88%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 (dd, $J^1=J^2=7.6$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.08 (dd, $J^1=J^2=7.6$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 3.20 (s, 3H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 183.37, 158.22, 151.43, 138.52, 125.14, 123.83, 117.36, 110.05, 26.21。ESI-MS $m/z=161.0$ [M]⁺。FT-IR (KBr) $\nu=1733, 1600$ cm⁻¹(C=O)。

在 0 °C 下,向含有上述中间体 1(20 mmol, 3.22 g)、噻吩(44 mmol, 3.70 g)和甲苯(40 mL)的混合溶液中滴加浓硫酸(15 mL)并搅拌 3 h。待反应完成后,采用过滤方式除去甲苯,倒入大量冰水洗涤反应物,再用过量的乙醇、正己烷、二氯甲烷依次洗涤,直至洗涤液体澄清,得到粗产品,进一步真空干燥后,得到染料 D1(深蓝色固体, 3.46 g, 收率 76%)。ESI-MS $m/z=476.9$ [M+Na]⁺; FT-IR (KBr) $\nu=1610$ cm⁻¹(C=O)。

1.3 染色方法

将染料 D1 与分散剂 NNO(染料/分散剂质量比为 1:2)放置于实验室微型研磨装置中研磨至符合要求(渗圈法检测)时,配制染液(染料 1.0%owf; pH 5~6;浴比 1:50)后以 30 °C 入染,2 °C/min 升温至 130 °C,保温 60 min 后降温至 60 °C,取出试样,水洗,晾干,待测。

1.4 吸附等温线的测试

配制不同浓度的染液对涤纶(0.20 g)进行染色,浴比为 1:1000,保温时间为 150 min。将染色后的织物置于 80 °C 的 DMF 中,对织物剥色至白色。将所有剥色液用 DMF 定容于 50 mL 容量瓶中,测定其最大波长处的吸光度,根据标准工作曲线得到所对应的染料浓度,即纤维上的染料浓度 $[D]_f$;取定量染后液用 DMF 溶剂稀释至一定倍数后测定其吸光度得到染液中的染料浓度 $[D]_s$ 。然后以 $[D]_s$ 为横坐标, $[D]_f$ 为纵坐标,绘制得到吸附等温曲线^[13]。各参数计算公式如式(1)^[14]:

$$k_1 = \frac{[D]_f}{[D]_s} \quad (1)$$

其中: k_1 为分配系数。当假设活度系数为 1 时,以浓度代替活度,则:

$$-\Delta\mu^\circ = R_1 T \ln \frac{[D]_f}{[D]_s} \quad (2)$$

$$\Delta H^\circ = \frac{T_2 \Delta\mu_1^\circ - T_1 \Delta\mu_2^\circ}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta\mu^\circ}{T} \quad (4)$$

其中: R_1 为理想气体常数,8.314 J/(K·mol); $-\Delta\mu^\circ$ 为标准亲和力; ΔH° 为标准染色热; ΔS° 为标准染色熵。

1.5 染色性能测试

1.5.1 上染率测试

分别取染色前及染色后染液用 DMF 溶剂稀释至一定体积后,测定最大吸收波长处的吸光度值 A_0 和 A_1 ,并根据式(5)计算^[15]。

$$W/\% = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

其中: W 为上染率,%; A_0 为染前液吸光度值; A_1 为染后液吸光度值。

1.5.2 织物表面得色深度 K/S 值测试

在 D_{65} 光源和 10° 视角下采用计算机测色配色仪测定 400~700 nm 波长下染色织物的反射率曲线,每个试样测量 3 次其最大吸收波长处的 K/S 值后取平均值^[15]并记录。由 Kubelka-Munk 理论计

算,公式如式(6):

$$K/S = \frac{(1 - R_2)^2}{2R_2} \quad (6)$$

其中: K 为吸收系数; S 为散射系数; R_2 为样品的光谱反射率。

1.5.3 色牢度测试

耐皂洗色牢度测定采用国标 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》方法;耐摩擦色牢度测定采用国标 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》方法;耐升华色牢度测定采用国标 GB/T 6152—1997《纺织品 色牢度试验 耐升华色牢度》方法;耐日晒牢度测定采用国标 GB/T 8427—2008《纺织品 色牢度试验 耐日晒色牢度》方法^[16]。

2 结果与讨论

2.1 染料 D1 的结构分析

采用高斯 09 软件(DFT/B3LYP/6-31G(d,p))并结合密度泛函理论对染料 D1(以最稳定的反式结构为例)进行了分子结构优化及能级计算,结果如图 2 所示。从优化结果可以看出染料 D1 分子上所有原子均处于同一平面上(甲基上氢原子除外),这表明其具有很强的结构刚性及分子平面性。染料分子的 HOMO(最高占据轨道)和 LUMO(最低空轨道)能级具有丰富的电子云密度且均匀分布于醌式共轭体系上。由此猜想,由于静电力及色散力的作用将会使染料分子产生较大的染料-染料及染料-纤维间相互作用力,这一方面将有助于提升耐皂洗等色牢度,但也可能会影响染料在染浴中对纤维的上染过程。

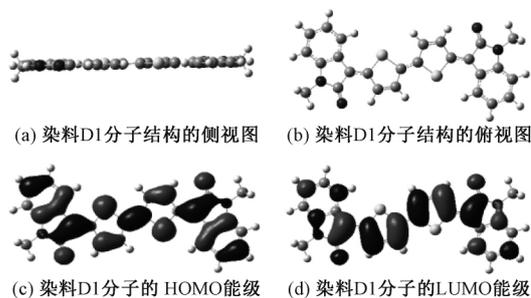


图 2 染料 D1 的优化结构及电子云密度分布图

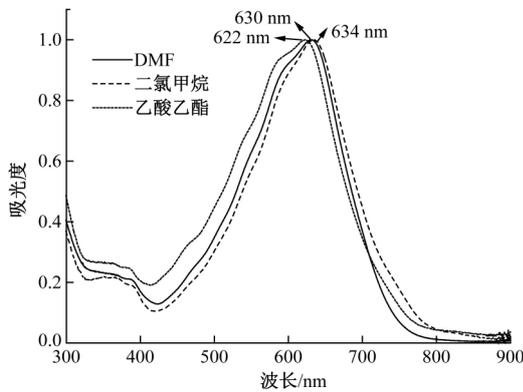
2.2 染料 D1 的光谱吸收特性

称取一定质量的染料溶解于 DMF、二氯甲烷和乙酸乙酯中,可获得较为鲜艳的蓝色溶液,测得染料 D1 溶解于不同溶剂中的紫外-可见吸光光谱,如图 3 所示。由图 3 可知,染料 D1 的最大吸收波长在

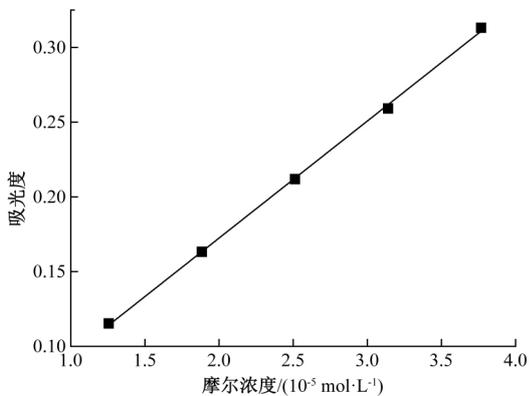
620~635 nm之间,其在 DMF、二氯甲烷和乙酸乙酯中的最大吸收波长分别为 630、634 nm 和 622 nm,这可能是由于溶剂的不同极性造成的。将染料 D1 溶解于 DMF 中,测得不同浓度下所对应的吸光度,经拟合后绘制标准工作曲线,拟合后的线性回归系数为 0.9992,其标准工作曲线方程为:

$$y = 0.18432x + 0.01588 \quad (7)$$

其中: y 为吸光度; x 为染料浓度, 1.0×10^{-5} mol/L。由标准工作曲线方程得到染料 D1 在 DMF 中的摩尔消光系数为 18432 L/(mol·cm)。



(a) 染料D1在DMF、二氯甲烷和乙酸乙酯中的吸收光谱



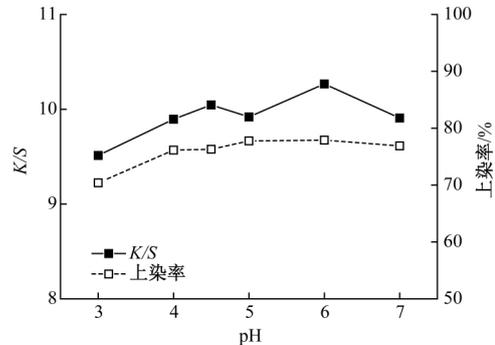
(b) 染料D1在DMF中的工作曲线

图 3 染料 D1 的紫外-可见吸收光谱和标准工作曲线

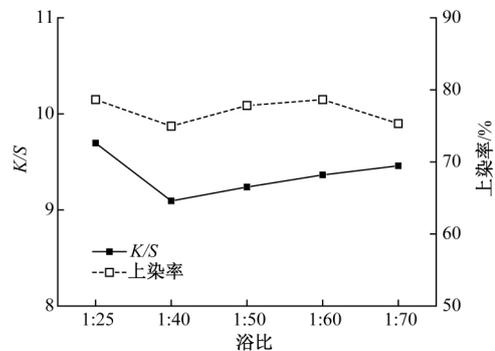
2.3 染色条件对染料 D1 上染的影响

分散染料在染色过程中,染液 pH 值、染色温度、保温时间、浴比等均对染色结果产生或大或小的影响。为了探究染料 D1 在不同 pH 条件下的上染率及色深值,配制染液 pH 值在 3~7 之间对涤纶进行染色。如图 4 所示,染液 pH 值对染料 D1 上染涤纶染色结果影响较小。染液 pH 值在 5~6 之间的上染率略高,上染率最高可达到 73%,此时涤纶织物的 K/S 值为 10.3。由于染液 pH 值对染色结果影响不大,故染料 D1 采用常规分散染料染色 pH 值(5~6)对涤纶进行染色。本文分别在浴比为 1:25、1:40、1:50、1:60 和 1:70 条件下对涤纶染色,从图

中可以看出,随着浴比的增大,染料 D1 对涤纶的上染率及色深值均出现略微的下降,浴比为 1:25 时的上染率与 K/S 最高,但此时所得染色织物表面有轻微斑点。



(a) 染液 pH 与上染率及 K/S 的关系曲线



(b) 浴比与上染率及 K/S 的关系曲线

图 4 染液 pH 和浴比对染料 D1 上染涤纶的影响

2.4 染料 D1 对涤纶染色的上染速率曲线

采用高温高压染色法对涤纶染色,控制升温速率,测定特定时间下的上染率及色深值,绘制上染速率曲线,结果如图 5 所示。由图 5 可知,在染色前 30 min 时的染色温度低于 90 °C 时,此时染料 D1 对涤纶的上染速率较慢,其染后织物的 K/S 值也较低;当染色时间处于 30~60 min 时,染色温度从 90 °C 上升至 130 °C,上染速率曲线呈现急剧上升趋势,此时染料 D1 分子进入到涤纶空隙中,染色织物色深值逐渐加深。从图 5 中可以发现,在 130 °C 下至少保温 40 min 后染色过程才能达到平衡,纤维上的染料量达到饱和。而 C.I.分散蓝 56 在染色前 30 min 时即达到较高的上染率,上染速率较快。染料 D1 较慢的上染速率表明染料分子间存在较大的染料-染料相互作用力,导致需要更多的能量才能使染料形成单分子态上染纤维。

2.5 染料 D1 对涤纶的染色性能

染料 D1 与 C.I.分散蓝 56 对涤纶染色的上染率及颜色参数如表 1 所示,各项色牢度测试结果如表 2 所示。染料 D1 对涤纶染色的上染率为 81%,染色织物的色深值为 10.5。染料 D1 与 C.I.分散蓝 56

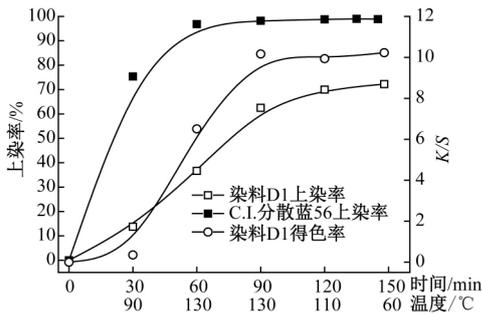


图5 染料D1对涤纶染色的上染速率曲线

相比表现出了较低的上染率及色深值,染料D1的大平面刚性结构使其难以形成单分子态上染涤纶从而造成上染率及色深值较低。染后织物的耐皂洗、耐摩擦和耐升华等色牢度均能达到4~5级以

表2 染料D1及C.I.分散蓝56染色涤纶的色牢度

| 染料 | 耐皂洗色牢度 | | | 耐摩擦色牢度 | | 耐升华色牢度 | | | 耐日晒色牢度 |
|-----------|--------|----|---|--------|-----|--------|-----|---|--------|
| | 变色 | 沾色 | | 干 | 湿 | 变色 | 沾色 | | |
| | | 涤 | 棉 | | | | 涤 | 棉 | |
| 染料D1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4~5 | 5 | 4~5 | 5 | 3 |
| C.I.分散蓝56 | 5 | 5 | 5 | 4~5 | 4 | 4~5 | 3~4 | 3 | 6 |

注:染色织物耐皂洗及耐升华色牢度测试所用内衬,一面为涤纶织物,另一面为棉织物。

2.6 染色热力学分析

分散染料对疏水性纤维的染色主要发生在非结晶区。随着温度急剧升高,纤维内部的分子运动加剧,纤维空隙变大^[16]。此时,单分子态染料更容易进入到纤维的空隙中,向纤维内部扩散,促进染料上染。随着染色时间的增加,纤维上染料的吸附量也随之增加。测定染色温度为120℃和130℃时染料D1和C.I.分散蓝56上染涤纶的吸附等温线,对所得吸附数据采用Nernst模型进行线性拟合,结果如图6所示。从图6中可以看出,纤维上的染料浓度 $[D]_f$ 与染后液的染料浓度 $[D]_l$ 表现出了较好的线性关系,拟合直线得到的复合相关系数 R^2 均达到0.99以上。当染色温度从120℃升高为130℃时,染料D1由Nernst型热力学吸附方程得到的分配系数 k_1 (即吸附等温线斜率)明显增大,其受染色温度影响较为明显。而C.I.分散蓝56的分配系数变化较小,受染色温度影响不大。

由Nernst热力学吸附方程得出分配系数 k_1 ,利用1.5节公式,计算得到标准亲和力、染色热和染色熵。从表4中可以看出,相较于C.I.分散蓝56,染料D1表现出了较低的亲和力和较小的染色熵,而染料D1的染色热远大于C.I.分散蓝56,这表明染料D1从染液中转移到纤维所吸收的热能更多,则需要在更高的温度下对涤纶上染,在上染初期染色

上。可以看出,染料D1的耐升华色牢度要明显好于C.I.分散蓝56。染料D1较好的耐升华色牢度一方面是由于其良好的分子共平面性,使得大多数染料上染后均难以从纤维内部迁移出来,另一方面由于染料D1的分子质量较C.I.分散蓝56大,有利于染后织物获得较好的耐升华色牢度。但是染料D1的耐日晒色牢度较差,这可能是由于染料分子结构在光照条件下恢复芳香性,形成自由基形式,导致发色体系遭破坏造成的^[17]。

表1 染料D1和分散蓝56对涤纶染色的上染率及颜色参数

| 染料 | 上染率/% | K/S | L^* | a^* | b^* | c^* | h |
|-----------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 染料D1 | 81.0 | 10.5 | 32.8 | 3.0 | -26.5 | 26.7 | 276.4 |
| C.I.分散蓝56 | 94.6 | 22.3 | 21.8 | 12.2 | -33.9 | 36.0 | 289.7 |

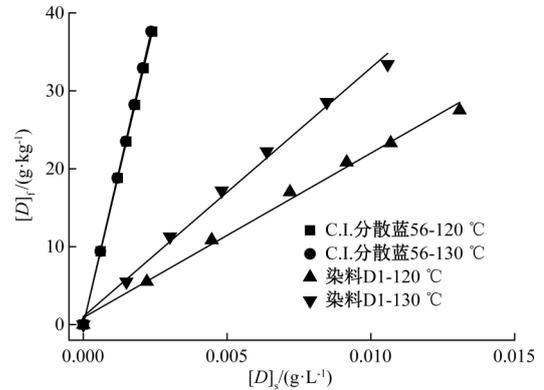


图6 染料D1与C.I.分散蓝56上染涤纶的吸附等温线

表3 染料染料D1与C.I.分散蓝56上染涤纶的吸附等温线方程

| 染料 | 温度/°C | 吸附等温线方程 | k_1 | R^2 |
|-----------|-------|---------------------|---------|-------|
| 染料D1 | 120 | $y=2110.2x+0.8991$ | 2110.2 | 0.993 |
| | 130 | $y=3191.2x+1.0349$ | 3191.2 | 0.993 |
| C.I.分散蓝56 | 120 | $y=15666.7x+0.0007$ | 15666.7 | 0.999 |
| | 130 | $y=15949.2x-0.0035$ | 15949.2 | 0.999 |

温度较低时染料D1的染色速率较慢且上染率较低。染料D1的染色熵为0.2 kJ/mol,其约是C.I.分散蓝56染色熵的两倍。当染色熵为正值时,随着染色温度的提高,染料对纤维的亲和力也随之增大,被纤维吸附的可能性也就越大。这表明与C.I.分散蓝56相比,当染色温度升高,染料D1对纤维的亲

和力受温度影响更为明显,染色温度越高,染料 D1 更易于上染涤纶。

表 4 染料 D1 和 C.I.分散蓝 56 对涤纶纤维的染色热力学参数

| 染料 | 染色热力学参数 | | | |
|------------|--|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | $-\Delta\mu^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | | ΔH° | ΔS° |
| | 120 °C | 130 °C | $/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
| 染料 D1 | 25.02 | 27.03 | 54.00 | 0.20 |
| C.I.分散蓝 56 | 31.57 | 32.44 | 2.63 | 0.09 |

2.7 染色动力学分析

采用染料 D1 和 C.I.分散蓝 56 在 120、125 °C 和 130 °C 对 0.20 g 涤纶进行高温高压染色,其中染料用量为 1%owf,浴比为 1:1000,测试不同时间的上染率,并绘制上染速率曲线,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在染色初期时 C.I.分散蓝 56 的上染率迅速增加,随着染色时间延长,C.I.分散蓝 56 的上染速率逐渐降低并趋近平衡;而染料 D1 在染色初期时上染速率较慢,当染色温度高于 90 °C 时上染速率逐渐加快,最终趋近于平衡。这是由于涤纶的玻璃化转变温度为 67~81 °C [18],当温度超过该值后,涤纶纤维大分子链的剧烈运动导致纤维间空隙变大,同时也加剧了染料分子的热运动,最终使得染料更易于进入纤维空隙并向纤维内部扩散。

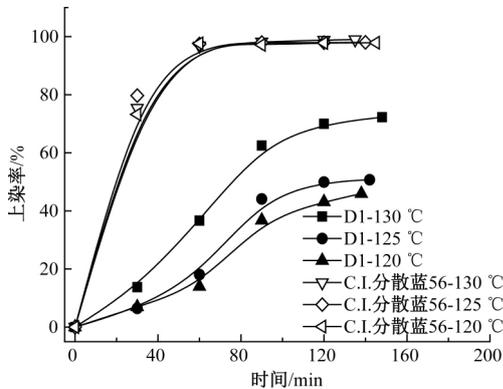


图 7 染料 D1 和 C.I.分散蓝 56 的上染速率曲线

根据染料 D1 和 C.I.分散蓝 56 的染色速率关系可得到 w_∞ 和 w_t , 两者的关系可以用式(8)表示 [19]:

$$\frac{dw_t}{dt} = k_2(w_\infty - w_t) \quad (8)$$

其中: k_2 为染色速率常数; w_∞ 为染色平衡时染料在纤维上的上染量, mg/g; w_t 为当染色时间为 t 时染料在纤维上的上染量, mg/g。

式(8)经积分后变为:

$$\frac{1}{w_t} = \frac{1}{w_\infty} \cdot t + \frac{1}{k_2 w_\infty^2} \quad (9)$$

式(8)描述了函数 $t/w_t = f(t)$ 的线性关系。在

不同温度下,由图 7 染料上染速率曲线实验数据根据式(8)作 $t/w_t - t$ 的关系曲线,结果如图 8 所示,其表现出了较好的线性关系。根据线性回归得到直线的斜率和截距,其中 $1/w_\infty$ 表示斜率, $1/(k_2 w_\infty^2)$ 表示截距,由此计算得到 w_∞ 和 k_2 。

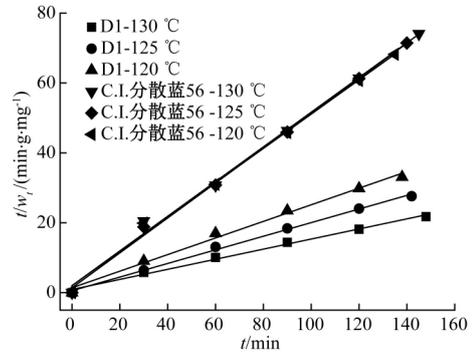


图 8 染料 D1 和 C.I.分散蓝 56 上染涤纶过程中 t 与 t/w_t 的关系

当纤维上的染料量达到染色平衡时染料量的一半时,即为半染时间,则有: $t = t_{1/2}$, $w_t = w_\infty/2$, 由式(8)可以推导出 [20]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 w_\infty} \quad (10)$$

本实验中所使用的涤纶纤维半径 r 为 9.5 μm , 当 $w_t = w_\infty/2$, $t = t_{1/2}$, 查询希尔公式 [21] 推出的表可得到 $Dt/r^2 = 6.292 \times 10^{-2}$, 由式(9)计算得到扩散系数 D 。

染料 D1 对涤纶染色过程中的准二级动力学参数如表 5 所示。从表 5 中可以看出,染料 D1 在涤纶纤维上的动力学参数受温度影响较 C.I.分散蓝 56 更为明显。当温度为 120 °C 时,染料 D1 的扩散系数仅有 $0.957 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{min}$, 扩散速率较为缓慢。当温度升高至 125 °C 或 130 °C 时,染料 D1 的扩散系数大幅增加。这是由于染料 D1 分子间作用力更大,染料较难形成单分子态,不利于染料扩散至纤维表面。当染色温度升高时,染料 D1 获得更多的能量形成单分子态扩散至纤维内部,加快染色速率,缩短半染时间,扩散系数也随之增大 [22]。

3 结 论

本文制备一支具有高平面结构母体的靛吩吡染料 D1,探讨了其对涤纶织物的染色性能,并研究了染色过程中的热力学与动力学特征,所得主要研究结论如下:

a) 当染料 D1 的染料用量为 1%owf 时,采用高温高压染色法对涤纶织物进行染色。染料 D1 的上

表5 染料 D1 和 C.I.分散蓝 56 染色过程的动力学参数

| 染料 | 温度/°C | $t/w_t - t$ 的线性 回归方程 | R^2 | $w_\infty /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | $k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) | $t_{1/2} /$ min | $D \times 10^{-12} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) |
|------------|-------|-------------------------|-------|---|--|--------------------|---|
| 染料 D1 | 130 | $y = 0.1444x + 0.2494$ | 0.997 | 6.925 | 0.084 | 1.719 | 3.305 |
| | 125 | $y = 0.1944x + 0.5039$ | 0.996 | 5.144 | 0.075 | 2.592 | 2.192 |
| | 120 | $y = 0.2374x + 1.4100$ | 0.995 | 4.212 | 0.040 | 5.935 | 0.957 |
| C.I.分散蓝 56 | 130 | $y = 0.4961x + 2.0333$ | 0.994 | 2.038 | 0.178 | 2.757 | 2.061 |
| | 125 | $y = 0.4996x + 1.4063$ | 0.997 | 2.016 | 0.171 | 2.901 | 1.958 |
| | 120 | $y = 0.4906x + 2.0335$ | 0.995 | 2.002 | 0.168 | 2.973 | 1.911 |

染率为 81.0%、 K/S 为 10.5。染后涤纶织物的耐摩擦、耐皂洗和耐升华色牢度均在 4~5 级以上;特别是染料 D1 的耐升华色牢度明显好于 C.I.分散蓝 56,表明染料 D1 具有更强的染料-染料及染料-纤维间作用力。

b) 染料 D1 上染涤纶过程的热力学符合 Nernst 吸附等温线模型,且对涤纶的亲合力较 C.I.分散蓝 56 受染色温度影响更大。染色动力学符合准二级动力学模型,染料 D1 上染涤纶纤维的动力学参数受温度影响也较 C.I.分散蓝 56 更大,其扩散系数随染色温度升高而增大。

参考文献:

- [1] 詹载欢,高至桥,傅森荣,等. 涤纶织物印花中 C.I.分散蓝 60 的替代品应用探讨[J]. 现代纺织技术, 2018, 26(4): 69-75.
- [2] 陈荣圻. 关于活性染料及分散染料色牢度几个热点问题的探讨[J]. 染料与染色, 2004, 41(4): 198-205.
- [3] Qian H F, Song X Y. The structure of azo disperse dyes and its distribution on polyurethane fiber blend with polyester, or polyamide fiber[J]. Dyes and Pigments, 2007, 74(3): 672-676.
- [4] Suwanruji P, Chuaybamrung L, Suesat J, et al. Study of the removal of a disperse dye stain from a polyester/elastane blend[J]. Coloration Technology, 2012, 128(2): 103-107.
- [5] Choi J H, Choi J Y, Lee H Y, et al. Novel azo dyes derived from phthalimide. Part 2: Dyeing properties and colour fastness on polyester fibres [J]. Coloration Technology, 2008, 124(6):364-369.
- [6] Choi J Y, Choi J H. Dyeing properties of polyurethane fiber by novel phthalimidyl azo disperse dyes[J]. Textile Coloration and Finishing, 2009, 21(6): 46-55.
- [7] Choi J, Lee H, Towns A D. Dyeing properties of novel azo disperse dyes derived from phthalimide and color fastness on poly (lactic acid) fiber [J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(2): 199-204.
- [8] Zhan Y Z, Zhao X, Wang W. Theoretical study of the interaction energy of benzodifuranone dye molecule rings [J]. Coloration Technology, 2017, 133(1): 50-56.
- [9] Zhan Y, Zhao X, Wang W. Synthesis of phthalimide disperse dyes and study on the interaction energy [J]. Dyes and Pigments, 2017, 146: 240-250.
- [10] Jiang H, Oniwa K, Xu Z Q, et al. Synthesis and properties of dicyanomethylene-encapped thienopyrrole-based quinoidal S, N-heteroacenes [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2017, 90(7): 789-797.
- [11] Zhan Y, Zhao X, Wang B, et al. Computational modelling of the influence of substituent effects on phthalimidylazo disperse dye hydrolysis and interaction energy [J]. Coloration Technology, 2018, 134(1): 24-32.
- [12] Jiang H, Zhang L, Cai J, et al. Quinoidal bithiophene as disperse dye: Substituent effect on dyeing performance [J]. Dyes and Pigments, 2018, 151: 363-371.
- [13] 张丽,江华,崔志华,等. 双亚苄基醌式噻吩染料对涤纶的染色性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(2): 139-144.
- [14] 许晓锋,郑庆康,郑进渠,等. 芳纶纤维的 DEET 载体染色[J]. 印染, 2014, 40(4): 1-6.
- [15] 江华,蔡金芳,郑天依,等. 醌式噻吩染料的分散性及其对染色性能的影响[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(6): 673-679.
- [16] 张丽. 醌式噻吩型分散染料的合成及染色性能研究 [D]. 杭州:浙江理工大学, 2018.
- [17] 傅忠君,郑化,郭申,等. PLA 纤维染色热力学研究 [J]. 针织工业, 2007(12): 38-41.
- [18] 张珍,余志成,林鹤鸣. 超临界二氧化碳对涤纶纤维结构和性能的影响[J]. 丝绸, 2004(3): 34-36.
- [19] 马晶,张建英,张建波,等. 牛奶蛋白纤维染色热力学研究[J]. 毛纺科技, 2009, 37(1): 9-13.
- [20] 张鑫,王祥荣. 分散染料对 PHA 纤维的染色动力学和热力学研究[J]. 印染助剂, 2016, 33(9): 19-22.
- [21] 蔡金芳,陈维国,崔志华,等. 双亚苄基醌式噻吩染料对棉织物的染色性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(10): 81-85.
- [22] 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.