

# 聚乳酸纤维分散染料染色性能的研究

钱红飞, 张芳

(绍兴文理学院 纺织服装系, 浙江 绍兴 312000)

**摘要** 通过对聚乳酸纤维的差热分析, 了解该纤维的玻璃化转变温度, 并对 3 种不同结构的分散染料作了升温上染速率曲线的测定, 发现聚乳酸纤维最佳染色温度为 110 °C。通过对 12 种分散染料的聚乳酸纤维染色性能的研究, 发现分子体积过小或分子中极性基团过多对聚乳酸纤维上染不利, 而醋酸酯基的存在似乎能提高分散染料对聚乳酸纤维的亲合力, 因此具有较高的上染率。

**关键词** 聚乳酸纤维; 分散染料; DSC 分析; 染色性能

中图分类号: TS 190.62 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)01-0013-04

## Study on dyeing properties of PLA fiber with disperse dyes

QIAN Hong-fei, ZHANG Fang

(Department of Textile and Fashion, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing, Zhejiang 312000, China)

**Abstract** The glass transition temperature was known through the measurement of DSC scan of PLA fiber. The curve reflected the relation between the dye up-take and dyeing temperature for three disperse dyes with different chemical structure, the results show that the optimum temperature of dyeing is 110 °C. In addition, based on the dyeing characteristic of PLA fiber with 12 kinds of disperse dyes, it can be concluded that the molecules is too small or there are too much polar group in dye molecule, both aren't favorable to dyeing. On the other hand, the presence of acetate group seems to be beneficial to increase affinity of dye for PLA fiber, and thus render higher dye up-take.

**Key words** PLA fiber; disperse dyes; DSC analysis; dyeing behaviors

聚乳酸(PLA)纤维具有很好的生物降解性和生物相容性, 由它织成的织物具有丝绸般的光泽和舒适的肌肤触感, 快干且抗皱, 因此该纤维具有较广阔的发展前景。目前, 国内外许多公司和科研单位已加入开发 PLA 纤维的行列, 但是已正式开始投产的企业仍为数较少。并且纤维的结构因生产工艺不同也存在较大的差异, 所以对聚乳酸纤维染色性能的研究和了解尚不够完善。

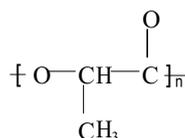


图 1 PLA 纤维化学结构式

聚乳酸纤维是脂肪族聚酯纤维, 结构式见图 1。在标准状态下回潮率一般为 0.5% 左右, 属于疏水性纤维, 非离子型疏水性的分散染料对它具有一定的亲和力, 所以用分散染料对聚乳酸纤维进行染色性能的研究具有较大的现实意义和应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

材料: 6.67 dtex 中空 PLA 纤维; 染料: 分散红 3B、分散蓝 2BLN 等 20 余种分散染料, 均属商品染料; 试剂: 硫酸铵、丙酮、36% 醋酸、无水碳酸钠、N,N-二甲基甲酰胺, 均属化学纯; 仪器: 721 型分光光度计、PH-3C 酸度计、L-24-1 振荡试色机、Xw-UwR-30 × 12 红外线染色机、SW-12(L) 耐洗色牢度仪、FA2104 电光分析天平。

### 1.2 测试方法

1.2.1 分散染料上染率的测定 分别吸取染色前后染液各 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加入丙酮至刻度, 用 721 型分光光度计于最大吸收波长 ( $\lambda_{\max}$ ) 处测染液光密度  $A_1$ 、 $A_2$ 。

上染百分率 =  $[1 - (A_2 V_2) / (A_1 V_1)] \times 100\%$   
其中,  $A_1$  为染前染液光密度;  $A_2$  为染后染液光密

度;  $V_1$  为染前染液的体积;  $V_2$  为染后染液的体积。

1.2.2 纤维中染料量的测定 分散染料用重结晶法进行提纯,然后用 DMF 溶剂精确配成不同浓度的染料溶液,在最大吸收波长处分别测定它们的光密度  $D$ ,作染液浓度  $C$  与染液光密度  $D$  的工作曲线。

称取染色样品 0.1000 g,将其加入少量 N,N-二甲基甲酰胺溶液中,经加热直至变成透明溶液,将溶液移至 25 mL 容量瓶中,加入 DMF 至刻度,在最大吸收波长处测溶液的光密度  $D$ ,通过  $C-D$  曲线得到染料的浓度,从而计算得到纤维中的染料量。

1.2.3 染色牢度测试 皂洗牢度按 GB/T 3921.4-1997(相当于 ISO 105-C04:1989)标准测试。

1.2.4 纤维前处理 在非离子表面活性剂(平平加 O)为 1 g/L,浴比为 50:1,温度为 85~90 °C 的条件下处理 30 min,用温水洗净晾干待用。

1.2.5 差热分析仪器及测试条件 DSC Q100, Universal V3.8B TA Instruments。50 mL/min Ar 保护,10 °C/min 加热速率,从 0 °C 开始测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚乳酸纤维分散染料染色对温度的依赖性

合成纤维的玻璃化温度是决定染料上染的一个重要因素,当染色温度低于玻璃化温度时,纤维内部无定形区的链段尚未发生运动,供染料分子扩散的瞬间孔隙相对较少,所以染料不会有明显的上染。当染色温度超过玻璃化温度后,上染率则随链段运动的加剧明显提高。

不同制备方法及工艺生产的聚乳酸纤维会拥有不同的内部微结构,因此具有不同的玻璃化转变温度。为了获知本文研究的聚乳酸纤维玻璃化转变温度,首先对该聚乳酸纤维样品进行了差热分析,分析结果见图 2。

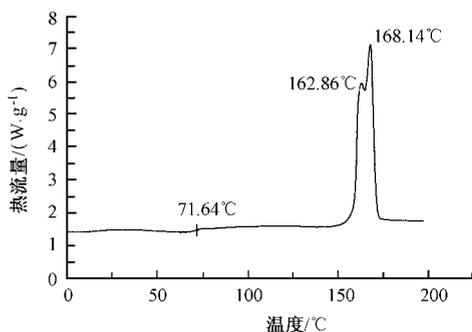


图2 聚乳酸纤维差热分析图

从分析获知,该纤维的玻璃化转变温度为 71.64 °C,并在 162.86 °C 与 168.14 °C 处分别存在较

大的吸收峰,因此可以推断该纤维用分散染料染色时,当温度低于 70 °C 时,染料不会明显上染。而且该纤维的耐热性较差,接近 160 °C 时发生熔融,因此在染色后加工时需避免高温处理,以防纤维性能的损伤。

为了进一步研究聚乳酸纤维分散染料上染对温度的依赖性,采用了 3 种不同类型的分散染料,分别为分散蓝 2BLN、分散蓝 SE-2R、分散蓝 HGL,在浓度为 2% (o.w.f)、硫酸铵为 1 g/L、浴比 50:1 的条件下,分别在不同温度下将聚乳酸纤维恒温染色 1 h (100 °C 以上时,由于存在升温过程,所以一般到达温度后保温 40 min),然后分别测定它们的上染率,结果见图 3。

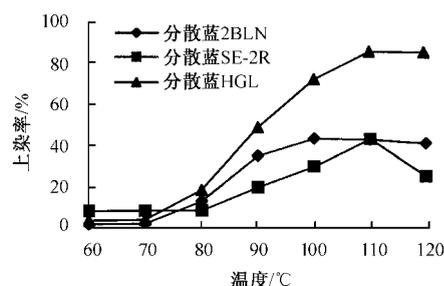


图3 温度对聚乳酸纤维分散染料上染的影响

从图 3 看出,当染色温度低于 70 °C 时,染料基本上没有上染,随着温度的继续升高,染料的上染率明显提高,特别从 80 °C 以后,3 只分散染料的上染率呈明显上升趋势。对于低温型染料分散红 3B,100 °C 时达到最高上染率,而对中温、高温型分散染料,110 °C 时上染率达到最大值,继续提高温度,染料的上染率反而有所下降。因此聚乳酸纤维用分散染料染色时,可以从 70 °C 始染,并在 80 °C 以后注意控制升温速率,以达到较好的匀染效果。于 100~110 °C 条件下保温一段时间,直至染色平衡。

### 2.2 分散染料结构与聚乳酸纤维染色性能的关系

不同结构的分散染料,对聚乳酸纤维具有不同的染色性能。本文选用不同结构类型的十余种分散染料,在染色浓度为 2% (o.w.f)、硫酸铵为 1 g/L (调 pH 值为 5~6)、浴比为 50:1 的条件下,从室温开始以 2 °C/min 速度升温至 110 °C,保温 30 min,分别测得它们的上染率和相应的各项色牢度如表 1 所示。

2.2.1 分散染料结构与上染率的关系 分散染料对 PLA 纤维的染色,其上染率高低取决于染料上染速率和对纤维亲和力的高低。而染料分子大小、极性基团性质和数目多少、分子结构形状都会影响染料的上染率和亲和力,从而影响上染率的高低。

表 1 不同结构分散染料染色性能比较

染料名称	上染率 / %	皂洗变色 牢度/级	涤沾牢度 /级	棉沾牢度 /级
分散红 3B	73.12	2~3	2	4~5
分散大红 S-BWFL	75.44	3	4~5	5
分散大红 GR	18.66	4	3~4	4~5
分散红玉 S-2GF	96.89	3~4	2~3	3
分散黄 H-3GRL	5.60	/	/	/
分散黄棕 S-2RFL	87.96	3	3~4	4~5
分散黄棕 2RCW(200%)	47.12	4	2~3	5
分散嫩黄 H-4GL	4.00	/	/	/
分散紫 H-FRL	95.99	4~5	2~3	4
分散蓝 2BLN	41.98	1	2	4
分散蓝 HGL	84.43	2	2	3~4
分散蓝 SE-2R	42.28	2~3	4~5	5

注：“/”说明纤维几乎未上染，故未能测定。

从表 1 中看出，分散染料的分子结构对上染率有较大影响。对于蒽醌型结构分散染料，如分散紫 H-FRL、分散红 3B、分散蓝 2BLN 这 3 种染料，其上染率分别为 95.99%、73.12%、41.98%。与分子中极性基团氨基、羟基等在分子中所占的比例大小存在一定的关系。从下列 3 种染料的分子结构式可以分别算出氨基、羟基等极性基团占整个分子的比例，见表 2。

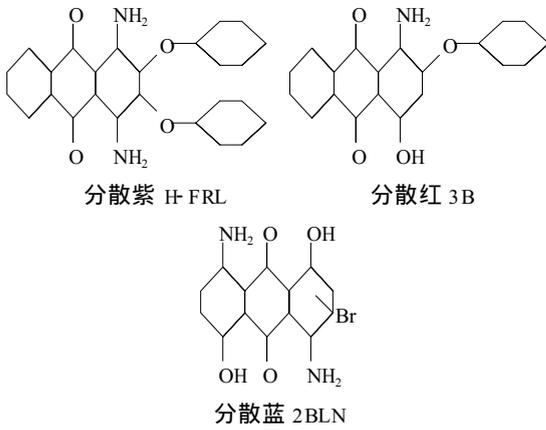


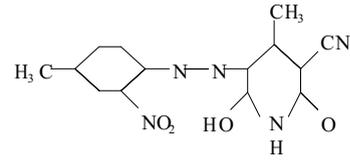
表 2 蒽醌型分散染料结构与上染率关系

染料名称	极性基团质量与 分子量之比	上染率 / %
分散紫 H-FRL	0.076	95.99
分散红 3B	0.100	73.12
分散蓝 2BLN	0.180	41.98

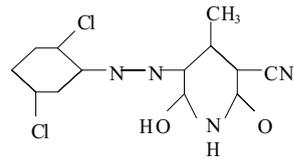
表 2 数据显示，对于蒽醌型分散染料而言，极性基团在分子中所占的比例越大，聚乳酸纤维上染率越低，对聚乳酸纤维的亲合力越小。这可能是因为极性基团增加，增加了染料的亲水倾向，不利于对疏水性较强的聚乳酸纤维上染。

对于分子结构过于简单的分散染料，上染能较

快达到平衡，但上染率高低主要决定于染料对纤维亲和力的大小。分子小，与纤维的分子间作用力小，亲和力也相对较小，从而表现出较低的上染率，如分散黄 H-3GRL、分散嫩黄 H-4GL，这 2 只染料结构均较简单，对聚乳酸纤维的上染率分别只有 5.60%、4.00%。又由于分子中存在较多的极性基团，有较好的亲水性，因此上染到纤维上的染料分子发生解吸，从而表现出更低的上染率。分子结构式为：

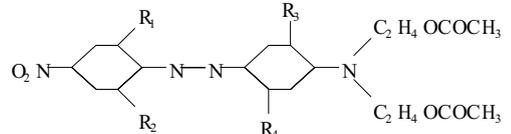


分散黄 H-3GRL

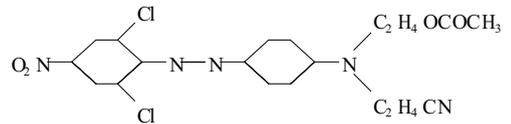


分散嫩黄 H-4GL

从表 1 中还看出，偶氮类分散染料，其上染率随分子中的基团不同而不同。分析比较它们的分子结构式可以发现，分子中存在醋酸酯基，其上染率普遍较高，如分散黄棕 S-2RFL、分散大红 S-BWFL、分散蓝 HGL、分散红玉 S-2GF 这 4 只染料，上染率分别为 87.96%、75.44%、84.43%、96.89%。其结构式为：

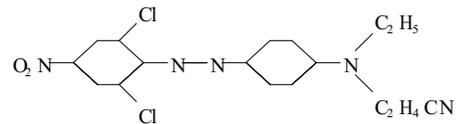


$R_1, R_2, R_3$  为 H,  $R_4 = \text{NHCOCH}_3$  为分散大红 S-BWFL  
 $R_1 = \text{Br}, R_2 = \text{NO}_2, R_3 = \text{OCH}_3, R_4 = \text{NHCOCH}_3$  为分散蓝 HGL  
 $R_1 = \text{Cl}, R_2, R_3$  为 H,  $R_4 = \text{NHCOCH}_3$  为分散红玉 S-2GF

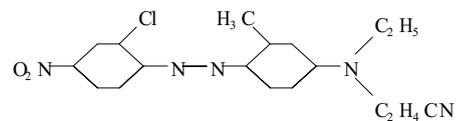


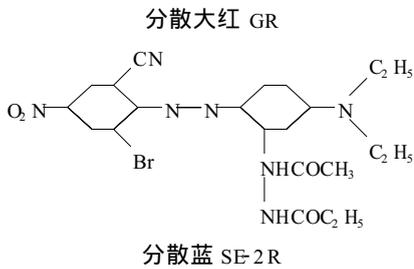
分散黄棕 S-2RFL

而对于不存在醋酸酯基的偶氮型分散染料，其上染率普遍较低，如分散黄棕 2RCW、分散蓝 SE-2R、分散大红 GR 这 3 只染料，其上染率分别为 47.12%、42.28%、18.66%。分子结构式为：



分散黄棕 2RCW





上述现象说明染料分子中存在醋酸酯基,能增加染料分子对聚乳酸纤维的亲合力,有利于染料的上染。另外,可以看到聚乳酸纤维用分散染料染色,其上染率普遍偏低,表1所列的12种染料中只有4种分散染料的上染率超过80%,半数染料的上染率没有超过50%,这表明分散染料对聚乳酸纤维的亲合力较低,这一结论与文献[1,2]中得到的结论相符。

2.2.2 PLA纤维分散染料染色的皂洗色牢度 从表1看出,分散染料对聚乳酸纤维染色,除个别几只染料以外,多数染料其涤纶沾色牢度、棉沾色牢度及皂洗变色牢度均不是很高,一般在3级及3级以下,甚至有的只有1或2级。此现象表明,PLA纤维分散染料染色表现为易进易出的现象,这可能是由于PLA纤维本身结构所致。因此有待进一步研究开发出专用于聚乳酸纤维染色的新型分散染料。

### 2.3 PLA纤维分散染料染色的提升性

在硫酸铵为1 g/L 浴比为50:1的条件下,采用不同浓度 $X\%$ (o.w.f)的分散红3B对PLA纤维进行染色,从室温升至110℃,保温30 min,其结果如图4所示。

由图4看出,分散红3B染料浓度从0.5%(o.w.f)增加至2.0%(o.w.f)时,纤维中染料的上染量明显上升,从1.006 g/kg增加至2.79 g/kg。但染料浓度达到2.0%(o.w.f)后,随着染料浓度的进一步提高其上染率提升显得较平缓。由此说明分散染料对聚乳酸纤维染色,其提升性显得不是很好,这

可能是由分散染料与聚乳酸纤维的亲合力不足造成的。

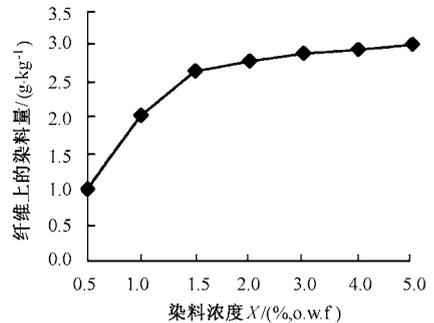


图4 分散红3B对聚乳酸纤维染色的提升性

## 3 结论

1) 聚乳酸纤维的玻璃化温度为70℃左右,温度低于70℃时没有明显上染,当高于80℃后,上染率上升较快,100~110℃达到最高的上染率。

2) 不同结构的分散染料,其聚乳酸纤维的染色性能差异较大。分子体积小或分子中极性基团过多对聚乳酸纤维上染不利,醋酸酯基的存在似乎有利于提高染料对纤维的亲合力,从而具有较高的上染率。

3) 聚乳酸纤维分散染料的皂洗牢度较不理想,表现出易进易出的现象。分散染料对PLA纤维染色的提升性也显得较差。有待进一步开发适合聚乳酸纤维染色的新型分散染料。

### 参考文献:

- [1] Scheyer L E, Chiweshe A. Application and performance of disperse dye on poly(lactic acid) (PLA) fabric [J]. American Dyestuff Reporter, 2001, 3(2): 44 - 48.
- [2] Yang Y Q, Huda S. Comparison of disperse dye exhaustion, color yield, and colorfastness between polylactide and poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 3258 - 3290.