

弹性聚氨酯纤维与活性染料间的相互作用

姚永德

(华东纺织工学院分院)

【提要】 本文研究了氨纶用Lanasol活性染料染色的机理。由于氨纶软段上不含有活泼氢，染料分子与软段间不存在共价键合；傅立叶红外光谱证实，高温下Lanasol染料可达及硬段的低侧序区域，并与-NH基生成共价键。这种共价键合是良好的染色皂洗牢度的基础。

一、引言

氨纶即弹性聚氨酯纤维是由柔性很大的软段和长度较短的硬段交替组成的嵌段共聚物制成的。前者一般采用脂肪族聚酯或聚醚，近年来也有采用聚烯烃的；后者(即硬段)则由氨基甲酸酯和脲基组成。由于软段在常温下不结晶，且具有很低的玻璃化温度，所以在室温下它处于力学上的橡胶态。硬段由于含有多种极性基团，分子间的力很大，加之氢键的键合作用和键段间结晶的形成，实际上构成了软段基质中的网结点。因此，当这种纤维受到拉力时，硬段网结点提供了强度，而软段的构象变化则提供了高伸长，并在解除外力时产生极好的回弹性。这些就是弹性聚氨酯纤维所具有的高弹性在结构上的依据。

由于氨纶具有优异的回弹性能，它已得到越来越多的应用，不但广泛用于纺织工业，也可作为功能材料用于医疗目的。

作为一个纺织用纤维，显然，染色是一个重要的问题。本文将对活性染料与氨纶纤维间的染着作用进行探讨。

二、实验部分

1. 高弹性聚氨酯薄膜

为了便于进行红外光谱的研究，作为氨纶的模型，我们采用了聚氨酯薄膜。它是由聚四氢呋喃/二苯甲烷二异氰酸酯/二胺多嵌

段共聚物的DMF溶液凝固成形的。另一组作为染色模型的聚氨酯薄膜是含有不同重量百分率聚丙烯腈的聚氨酯薄膜(聚丙烯腈含量分别为10%、20%、30%、40%、60%、80%、100%)。

2. 染料

作为毛用活性染料，从色谱角度选用了Lanasol蓝3G，Lanasol黄4G和Lanasol红6G三种染料。

3. 染色工艺

先用醋酸调节染浴pH值至5左右，起染温度为50℃，45分钟内升温至95℃，保温40分钟。冷却至80℃，用氨水调至pH=8，固色20分钟。取出水洗，再用中性皂片(4克/升)在95℃处理15分钟左右。染色时加入助剂Albegal B，在起染时与染料一同混和加入，染料用量为5%，浴比为1:100。

4. 皂洗牢度

按中华人民共和国国家标准，印染布皂洗牢度试验方法GB414-78进行。

5. 红外光谱

在Perkin-Elmer红外光谱仪上测定。

6. 傅立叶红外光谱

用Nicolet傅立叶红外光谱仪测定。

三、结果与讨论

Lanasol染料的活性基是 α -溴代丙烯酰

胺。其反应性能较低，在我们所采用的上染条件下其本身的水解速率很慢。为了阐明染料的染色机理，分别研究了 Lanazol 染料本身(即 Lanazol 蓝 3G 和 Lanazol 黄 4G)、聚氨酯薄膜以及用 Lanazol 染料染色后聚氨酯薄膜的红外光谱(图1、2、3所示)。

由图谱 1(a)和1(b)可见，Lanazol 蓝 3G 及 Lanazol 黄 4G染料本身分别在吸收频率为

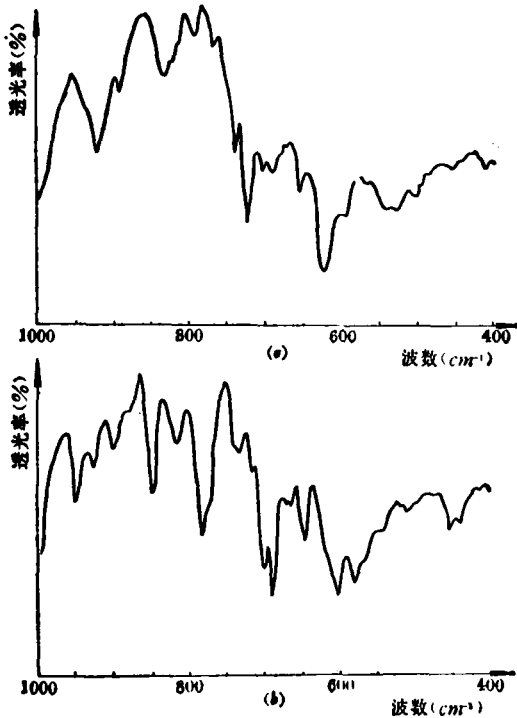


图1(a) Lanazol 蓝3G染料红外光谱;
(b) Lanazol 黄4G染料红外光谱.

625cm^{-1} 及 600cm^{-1} 处有一强吸收峰。这是由 C-Br 伸缩振动所引起的。二者吸收频率的细微差异可能是染料分子结构不同所造成的影响。由图1(a)、1(b)说明上述二种染料中均有 C-Br 键存在。从图谱 2 可见，位于 505cm^{-1} 处的峰是聚氨酯嵌段共聚物的特征吸收峰。图谱3(a)及图谱 3(b)分别为用 Lanazol 蓝 3G 和 Lanazol 黄 4G 染色后的聚氨酯薄膜红外光谱。从3(a)、3(b)图谱清楚看出，虽然薄膜已被染成深蓝和深黄色，但光谱的相应频率区间中只显示 505cm^{-1} 聚氨酯特征峰，染料

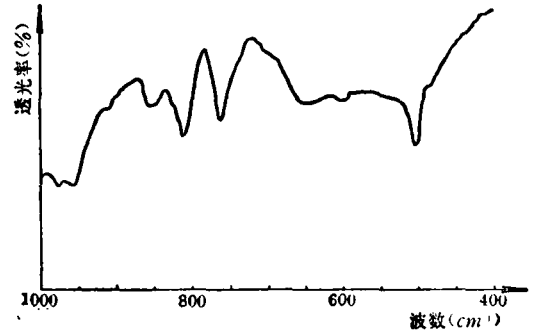


图2 氨纶薄膜红外光谱

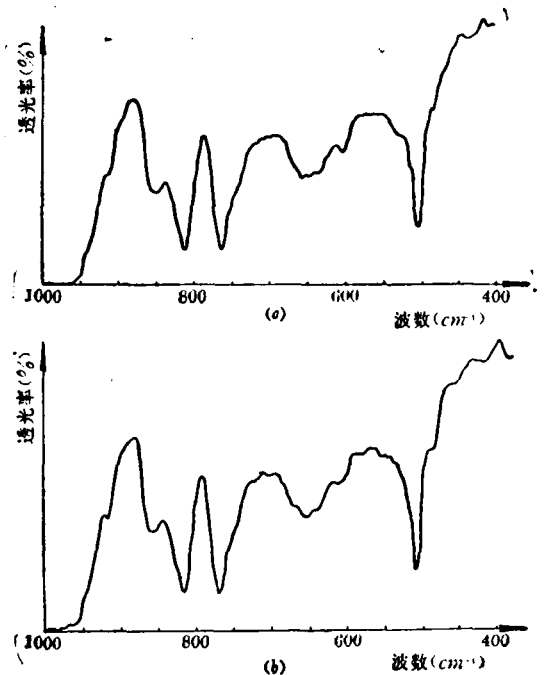


图3(a) Lanazol 蓝3G染氨纶薄膜红外光谱;
(b) Lanazol 黄4G染氨纶薄膜红外光谱.

分子本体所具有的 625cm^{-1} (或 600cm^{-1}) 吸收峰在此已不复存在。这说明在薄膜上的染料分子中已不再含有 C-Br 键。

为了进一步证实这一结果，我们采用了傅立叶红外光谱仪分别测定了 Lanazol 染料本身(即 Lanazol 蓝 3G 和 Lanazol 黄 4G、聚氨酯薄膜以及用 Lanazol 染料染色后聚氨酯薄膜的光谱(见图谱4、5、6)。图4(a)为染色前聚氨酯薄膜的谱图，在 505cm^{-1} 处聚氨酯的

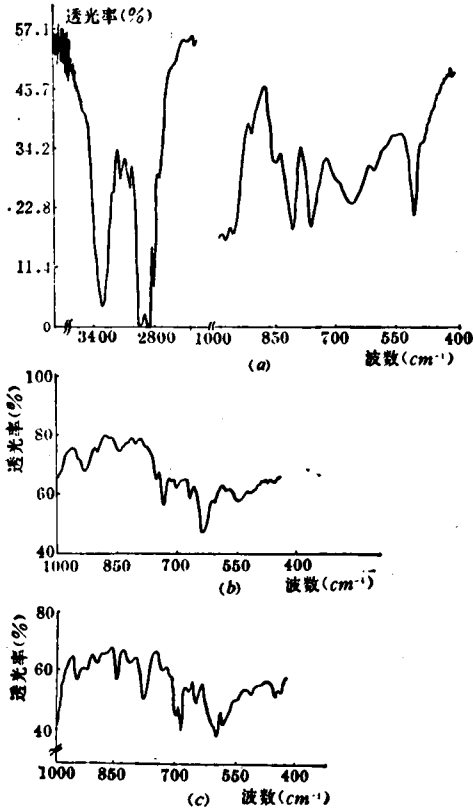


图4 傅立叶红外光谱
(a) 氨纶薄膜; (b) Lanazol蓝3G染料;
(c) Lanazol黄4G染料。

特征吸收峰明显可见，位于 2800cm^{-1} 附近的吸收是 CH_2 的对称伸缩振动所引起的， 3310cm^{-1} 的吸收则应归属于硬段中 $-\text{NH}$ 基的伸缩振动。图4(b)和4(c)为Lanazol染料本身光谱图，它们在 625cm^{-1} 或 600cm^{-1} 处均具有 $\text{C}-\text{Br}$ 峰。经二种Lanazol染料染色后，上述聚氨酯薄膜谱图中的三个吸收峰均明显可见，但对于二种染色薄膜来说，染料本身所具有的 625cm^{-1} 或 600cm^{-1} 吸收峰均不复存在，见图谱5(a)和5(b)。

图谱6(a)及6(b)分别为图谱5(a)及5(b)减去图谱4(a)的结果。图6(a)及6(b)中，在 625cm^{-1} 及 600cm^{-1} 处均无吸收，而染料上染于氨纶薄膜则是事实。这就说明染料确已与薄膜相互作用，并且在反应的同时 $-\text{Br}$ 基团从染料中消除，并促使薄膜与染料相键合。

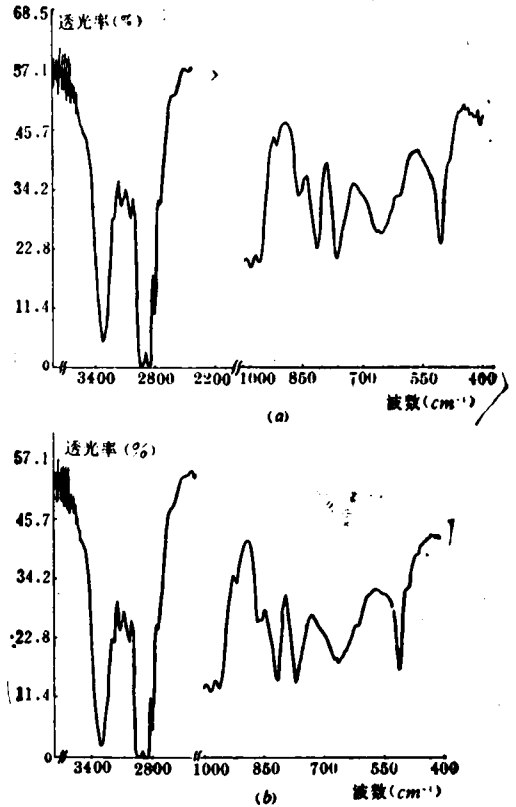
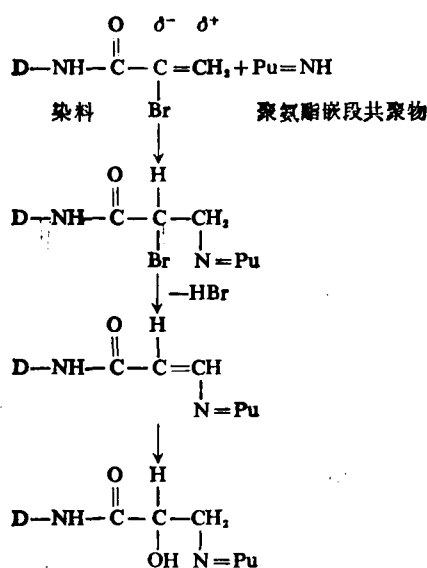


图5 染氨纶薄膜傅立叶红外光谱。
(a) Lanazol蓝3G染料; (b) Lanazol黄4G染料。

从6(a)及6(b)中还可以看到位于 3310cm^{-1} 处的 $-\text{NH}$ 吸收峰仍部分保留，说明薄膜中仍有部分 $-\text{NH}$ 残留而未与染料作用。根据以上所述，Lanazol染料与薄膜之间似应有如下的作用过程。

在近于沸腾的染色温度下，硬段的低侧序区域间的氢键键合受热而发生拆离，在这种情况下，染料分子先与聚氨酯大分子中部分 $-\text{NH}$ 基加成，然后消除 HBr 并发生共价键合，未被染料分子触及的高侧序部分的 $-\text{NH}$ 基则仍残留，因此从6(a)、6(b)中看到 3310cm^{-1} 处 $-\text{NH}$ 吸收峰。染料与薄膜间的反应方程式可表达如下(见下页)。

用Lanazol染料染得的氨纶，皂洗牢度都在4级左右，这是染料分子与聚氨酯大分子链间存在共价键合的结果。为了进一步阐明上述染色机理，对一系列含有不同重量百



分率的聚丙烯腈的共混聚氨酯薄膜（聚丙烯腈含量分别为0%、10%、20%、30%、40%、60%、80%、100%）在同一条件下用 Lanazol染料进行染色。由于聚丙烯腈大分子上不含有活泼氢，故不为Lanazol染料所染着。随着共混薄膜中聚丙烯腈含量的增加，同一染色条件下的染色深度呈规律性的递减。由于染色温度已高于聚丙烯腈玻璃化转变点，可以肯定，聚丙烯腈不能染着完全是由于与Lanazol染料间无结合力所致。这一事实从另一侧面证实了Lanazol只染着于共混体系中具有活泼氢的聚氨酯硬段。

四、结 论

1. 在沸染的情况下，聚氨酯低侧序区硬段与软段间的氢键键合被拆离。Lanazol染料可以达及该区域而被染着。

2. Lanazol染料除了可发生亲核取代外，还可发生消除反应并释出 HBr，从而与聚氨酯硬段中的-NH基发生共价键合，这已为红外光谱所证实。

3. 由于染料分子与聚氨酯大分子链间的共价键合，染后的皂洗牢度很好。

4. 在用聚丙烯腈共混改性的聚氨酯材料中，由于聚丙烯腈大分子中不存在能与活性染料分子发生作用的基团，因此随着PAN在共混体系中含量的增加，染色深度呈规律性下降。这从另一侧面证实了上述Lanazol染料与聚氨酯大分子链发生化学反应而染着的机理。

氨纶薄膜样品由华东纺织工学院高分子材料科学教研室提供；Perkin-Elmer 红外光谱图由华东纺织工学院许爱莲老师测试，特此致谢。

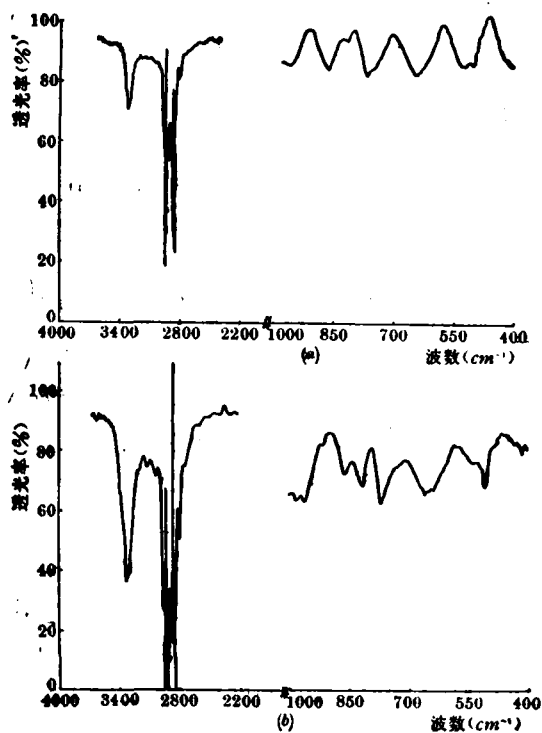


图6 染色后染料的傅立叶红外光谱
(a) Lanazol蓝3G; (b) Lanazol黄4G。