

# 分散染料结构与涤纶长丝染色性能关系

朱 文 秋

(华东纺织工学院)

【提要】 分散染料吸收常数  $A$  是涤纶纤维染色性能的重要参数,能反映染料结构和纤维超分子结构的变化规律。与现有的测定涤纶纤维超分子结构的方法相比较,用染色法测定  $A$  值是简便而可靠的。作者选定一组不同摩尔体积的单偶氮分散染料对不同的涤纶进行染色试验,根据所测的不同  $A$  值考察涤纶纤维超分子结构内空穴的尺寸及其分布规律,研究了分散染料结构与涤纶长丝染色性能的关系。

## 一、引 言

分散染料的染色性能和涤纶纤维结构有密切关系<sup>[1]~[3]</sup>,本文用不同超分子结构的低弹涤纶长丝,和不同化学结构的分散染料进行染色,从中找出相关的参数,为研究涤纶长丝超分子结构特征和性能提供依据。

分散染料上染涤纶纤维的过程,实质上是染料分子扩散的过程。染料分子从染液中扩散到纤维表面,再向纤维内部扩散,达到纤维内外浓度平衡。在一定温度、无限染浴、充分搅拌的条件下染色时,染料对纤维上染速率主要决定于染料在纤维内部的扩散。Hill 曾导出菲克扩散第二定律特解方程<sup>[4] [5]</sup>。

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\gamma_n^2} \exp\left(-\frac{Dt}{r^2} \gamma_n^2\right) \quad (1)$$

式中:  $C_t$ —— $t$ 时间内上染纤维的染料量;  
 $C_\infty$ ——平衡饱和量;  $t$ ——染色时间;  $D$ ——扩散系数;  $r$ ——纤维半径;  $\gamma_n$ ——方程的  $n$  次正根。

式(1)为上染速率与扩散系数的关系方程,如染色时间较短,在分散染料尚未扩散到纤维中心的情况下,上染速率可用简化方程表示。

$$C_t/C_\infty = 2\sqrt{Dt/\pi} \quad (2)$$

对于一定染料与一定纤维来说,  $C_\infty$  和  $D$  均为常数,故式(2)可写作:

$$C_t = [2C_\infty\sqrt{D/\pi}] \sqrt{t} = A \sqrt{t}$$

$$A = 2C_\infty\sqrt{D/\pi} = C_t / \sqrt{t} \quad (3)$$

由式(3)可见,将  $C_t$  对  $\sqrt{t}$  作图,是一条通过坐标原点的直线,斜率  $A = C_t / \sqrt{t}$  (本实验所用的单位是摩尔/克纤·分<sup>1/2</sup>),在本文中  $A$  称为“染料吸收常数”。

染料吸收常数  $A$  与分散染料上染速率有关。它与染料的扩散系数、染料对纤维的染色饱和值成正比,是随着涤纶纤维的超分子结构和分散染料的化学结构而变化的,因此,  $A$  是一个能综合反映染色性能的参数。

## 二、实验部分

1. 前处理:涤纶先在加有少量蚁酸的净洗剂溶液中,后在稀氨水中,温度  $60^\circ\text{C}$ ,各处理 30 分钟,以洗净纤维上的油脂。

2. 染色:分散染料 0.5 克/升,用 30% 醋酸调节 pH 值到 5,涤纶纤维 0.5 克,染液 300 毫升,温度  $98\sim 100^\circ\text{C}$ ,染色时间 0.5~30 小时。

3. 后处理:  $98^\circ\text{C}$  皂煮两次(10分/次),热水洗,  $60^\circ\text{C}$  还原清洗两次(5分/次),热水洗,皂煮 10 分钟,热水洗,冷水洗,充分洗去浮色后晾干,在空气中平衡 24 小时。

4. 染着率测定:用 DMF 萃取涤纶纤维上的染料,再用 72 型分光光度计测得光密度

收稿日期:1933年1月27日。

D, 计算染着率。

5. 所用纤维材料, 见表1。

表1 试验用涤纶纤维

种类	不同来源低弹涤纶长丝(150旦)			不同纺丝速度(75旦)(米/分)			
	美国制	金山石化制	华纺制	2500	3500	4500	5000
编号	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>

三、结果与讨论

(一) 不同分散染料对涤纶长丝 T<sub>1</sub> 的染色性能

所选用的十种不同分散染料名称与染料索引(C. I.)编号见表2, 用染色法测定的A值及其他染色性能见图1及表3。

表2 10种分散染料的编号与名称

编号	结构分类	C.I. 色号	分散染料名称
1	I 单偶氮类	分散橙3	Cibacet Orange ZR
2		分散红43	Foron Scarlet S-GFL
3		分散红50	Foron Rubine S-ZGFL
4	II 蒽醌甲类	分散蓝56	分散兰 ZBLN
5		分散蓝73	Foron Blue S-BGL
6		分散蓝27	Sumi Karon Blue S-GL
7		分散蓝83	Dispersol Blue D-2R
8	III 蒽醌乙类	分散红4	Celliton Pink RF
9		分散红53	Foron Brill. Red E-RLN
10		分散红92	PalaniI Brill. Red BEL

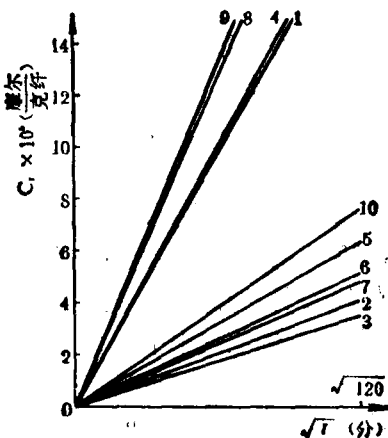


图1 上染率与染色时间平方根的关系曲线

表3 分散染料对纤维T<sub>1</sub>的染色性能

结构分类	编号	分子量	染料吸收常数 A × 10 <sup>7</sup>	半染时间 (小时)	2√(D/x) × 10 <sup>2</sup>	饱和值 C <sub>∞</sub> × 10 <sup>4</sup>
I 单偶氮类	1	242.0	17.8	1.92	4.33	41.1
	2	373.5	3.78	3.00	3.67	10.3
	3	520.8	3.20	8.08	2.29	14.0
II 蒽醌甲类	4	349.0	18.2	1.86	4.74	38.4
	5	362.0	5.72	2.65	3.97	14.4
	6	419.0	4.62	3.31	3.66	12.6
	7	466.0	4.42	4.75	2.53	18.0
III 蒽醌乙类	8	269.0	23.2	3.30	3.40	68.3
	9	371.0	24.1	3.50	3.44	70.1
	10	496.0	6.96	4.18	3.14	22.2

1. 图1表明大多数分散染料都符合菲克扩散第二定律简化方程。C<sub>t</sub>对√t作图有较好的直线关系, 不同结构的分散染料A值也不同。十种分散染料的A值见表3。

2. 表3说明:

(1) 在同一类结构的分散染料中, 它们的染料吸收常数A, 随染料分子量的增大而减小, 与染料扩散系数的规律基本一致, 例如吸收常数A染料1 > 2 > 3, 而半染时间则染料3 > 2 > 1。

(2) 分子量相近而结构不同的三类分散染料, 其吸收常数A是I类 < II类 < III类, 染色饱和值是I < II < III。这说明染料在纤维中的扩散性能, 除了决定于染料分子量的大小外, 还决定于染料分子的形状。I偶氮类分散染料分子比较狭长, 它的扩散性能较II、III蒽醌类分散染料差。一般单偶氮分散染料的长度约在20 Å, 而蒽醌分散染料为10 Å左右。

不同蒽醌类分散染料的扩散性能, 除与分子量有关外, 还与取代基的数量和性质有关, 如II类比III类差。

III蒽醌类分散染料在100°C染色时, 由于分子的大小和形状较I类更匹配于低弹涤纶长丝的侧序度分布(本文用空穴大小表示, 所谓空穴, 是指在这一染色条件下, 纤维无定形部分大分子链段的热运动所形成的瞬时空

隙)。所以Ⅲ类染料在纤维内的可及度大，染色饱和值高，染料吸收常数也大。

实验证明，染料吸收常数  $A$  是一个既反映染料结构又反映纤维超分子结构的重要参数。

(二) 涤纶  $T_1$  与  $T_2$  用不同分散染料染色时的  $A$  值

表 4 分散染料染色时的  $A$  值

结构分类	编号	分子量	$A_1(\times 10^7)$	$A_2(\times 10^7)$	$A_1/A_2$
I 偶氮类	1	242.0	20.9	18.5	1.12
	2	373.5	5.55	3.91	1.4
	3	520.8	2.81	1.74	1.6
Ⅲ 蒽醌类	8	269.0	24.5	20.4	1.2
	10	496.0	6.68	4.29	1.6

注:  $A_1$ 、 $A_2$  分别指染纤维  $T_1$ 、 $T_2$  的  $A$  值。

表 4 表明不同结构分散染料染两种涤纶丝  $T_1$  和  $T_2$  时(100°C, 染色 2 小时),  $A_1$  值都比  $A_2$  值大, 说明这两种涤纶的超分子结构存在差异, 纤维  $T_1$  较  $T_2$  的空穴大而数量多, 染料对纤维的可及度也高。

染料结构不同对两种涤纶丝的影响也不同, 分子量较大的分散染料 3 和 10 对两种涤纶丝的超分子结构变化比较敏感, 表现在  $A_1$  和  $A_2$  之间差异较大, 它们的比值  $A_1/A_2 = 1.6$ , 而分子量小的分散染料 1 的比值为 1.12。由此可见, 在探讨纤维超分子结构与染色性能的影响时, 必须选择合适的染料。

(三) 不同温度定形的涤纶  $T_2$  用不同分散染料染色时的  $A$  值

不同温度定形的涤纶  $T_2$  用分散染料 3、7、10 在 100°C 染色 2 小时的  $A$  值见图 2, 可以看出, 这三种染料对涤纶超分子结构变化都比较敏感, 呈凹形曲线, 其中以染料 10 最明显。可见定形温度大于或小于 180°C 后, 涤纶纤维内与分散染料相匹配的空穴增多; 也说明通过染色法可以揭示出纤维空穴的大小和数量, 从而说明了纤维超分子结构的特征。

(四) 不同纺丝速度的涤纶抽伸丝用不

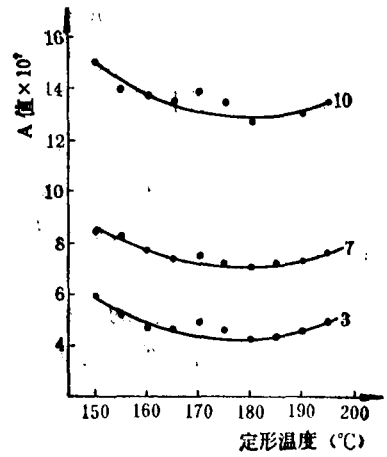


图 2 定形温度与  $A$  值的关系

同单偶氮分散染料染色时的  $A$  值

选用一组溶解度参数相近, 分子量、摩尔体积不同的单偶氮分散染料, 对不同纺丝速度的涤纶, 在 100°C 染色 1 小时测定  $A$  值。

图 3 表明, 不同纺丝速度的涤纶, 用表 5 选用的单偶氮分散染料及其参数<sup>[9]</sup>

染料索引编号 C.I.	染料名称	分子量 $M$	摩尔体积 $\sum V_i$	吸引力常数 $\sum F_i$	溶解度参数
分散橙 3	Cibacet Orange 2R	242.0	196.1	2058.9	10.5
分散红 73	Foron Rubine SE-GFL	349.0	272.7	3004	10.9
分散红 82	Dispersol Red C-3B	440.0	343.3	3637	10.6
分散红 167	Foron Rubine S-2GFL	520.8	386.1	4216	10.9

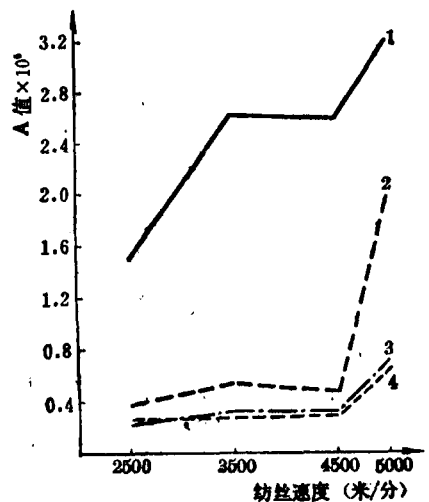


图 3 纺丝速度与  $A$  值的关系

1-分散橙3; 2-分散红73; 3-分散红82; 4-分散红167。

5中的四种染料染色时,其中 5000 米/分纺速的 A 值比2500~4500米/分的有显著增加,说明纺丝速度高造成纤维中空穴增大,对染色的阻力减小,染料对纤维的可及度增加。四种染料中以摩尔体积为 272.7 的分散红 73 最为敏感,与纤维空穴的大小有良好的匹配,曲线呈明显突跃。同样证明,用染色法进行纤维超分子结构特征和性能的研究时,需要用同类结构的多种染料进行分析比较,选择最合理的染料。

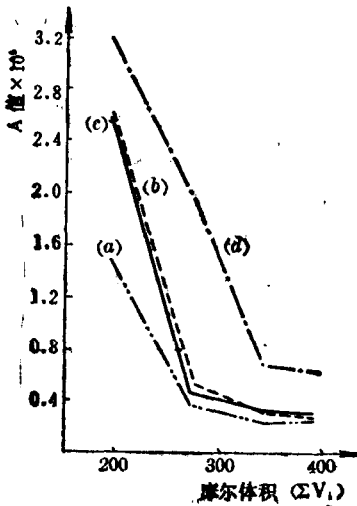


图4 单偶氮分散染料摩尔体积与 A 值的关系  
(a)-2500米/分; (b)-3500米/分;  
(c)-4500米/分; (d)-5000米/分。

图4表明,用不同摩尔体积单偶氮分散染料染不同纺速涤纶丝的 A 值,以5000米/分的最大。表6中数据表明,不同纺速涤纶丝的结晶度和晶区取向度变化不大,但晶粒尺寸变大,特别是纺速达到5000米/分后变化尤为显著,从纤维的自由体积模型考虑,该现象的产生只能与5000米/分纺速涤纶丝中的空穴数量,特别是大空穴的增多有关。曲线(d)的转折点为摩尔体积343,与曲线(a)、(b)、(c)的转折点为摩尔体积272.7相比较,更进一步说明5000米/分纺速涤纶丝中的大空穴比其他三种涤纶丝多得多,其中尤以能与摩尔体积272.7的分散红73染色相匹配的空穴增加幅度最大。从汞密度法测定涤纶的

$V_{\text{空}}$ (单位重量中纤维总的空穴体积),是随纺丝速度的增加而增加的,这与染色法测定的结果相吻合。

表6 不同纺丝速度涤纶抽伸丝物理参数

不同纺速 涤纶抽伸丝	用X光大角衍射测得			用常规方法测得		
	体积结 晶度	晶粒宽度 $D_{100}$	晶区 取向 因子 $f_c$	汞密度 $d_{Hg}$	浸润 密度 $d_{浸}$	$V_{\text{空}}$
(a)2500米/分	49.0%	40.23Å	0.989	1.112	1.389	0.1795
(b)3500米/分	50.9%	33.53Å	0.991	1.081	1.391	0.2059
(c)4500米/分	50.9%	44.73Å	0.990	1.054	1.391	0.2299
(d)5000米/分	50.0%	61.92Å	0.991	1.049	1.390	0.2339

注:  $V_{\text{空}}=1/d_{Hg}-1/d_{浸}$ [厘米<sup>3</sup>/克纤维],表中数据是张安秋同志提供的。

#### 四、结 论

1. 用染料吸收常数 A 作为综合表征涤纶纤维分散染料染色性能的参数,在一定条件下能反映染料结构和纤维超分子结构的变化规律。在现有测定涤纶纤维超分子结构方法中,染色法简便可行。采用染色法时要选用对纤维结构变化敏感的染料。

2. 用一组不同摩尔体积单偶氮分散染料染不同纺速度的涤纶抽伸丝,其 A 值以5000米/分纺速的为最大。从结晶度和晶区取向度不变,而晶粒尺寸变大、 $V_{\text{空}}$ 变大等现象说明,5000米/分纺速丝中空穴的数量和大小,特别是大空穴的数量比其他丝增多,并提出了用染色法来区别这些纤维超分子结构特征用的最佳染料。

3. 选用一组不同摩尔体积的单偶氮分散染料,通过染色法找到涤纶纤维超分子结构内空穴的分布以及空穴尺寸的变化规律,比其他方法更为正确有效。

#### 参 考 资 料

[1] <J. S. D. C.>, 1972, No.4, P.142.  
[2] <J. S. D. C.>, 1968, No.11, P.505.  
[3] <A. D. R.>, 1974, No.3, P.31.  
[4] T. Vickerstaff, <The Phys. Chem of Dyeing>, P.132, P.136, (1954).  
[5] 黑木宣产著: <染色理论化学>上册, P.138[日].  
[6] <华东化工学院学报>, 1980, No.1.