

阳离子型活性染料在纤维上的聚集状态 与光谱关系的研究

谢孔良 侯爱芹

(中国纺织大学)

【摘要】 本文研究了新型染料——吡啶乙酰基阳离子型活性染料在蛋白质纤维、纤维素纤维上的分子状态与反射光谱的联系, 讨论了上染过程动力学模型。结果表明, 阳离子型活性染料在纤维上易于缔合, 其光谱变化是由于染料分子缔合引起的。染料在纤维上的状态直接影响染色的鲜艳度。

传统的活性染料是以阴离子基因(如 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COONa}$)为水溶性基因; 阳离子型活性染料则是以阳离子基因为水溶性基因, 因而在应用时带来一些特殊性质, 其应用研究已引起人们的关注^[1]。本文研究了该类染料染色后在织物上染料分子状态与光谱变化的联系并讨论了对织物 K/S 值和鲜艳度的影响。

一、实 验

我们以阳离子型活性黄为研究对象, 其活性基因为吡啶乙酰基, 染料的分子结构为



染料由本研究室提供, 色谱纯。

织物前处理 蛋白质纤维以 209 洗涤剂 1.0% (o.w.f), 浴比 1:40, 50℃ 下处理 30 分钟, 经水洗后染色。

染色实验操作按资料^[2]进行。浴比 1:40, 用 HAc-NaAc 缓冲溶液保持染液 pH 值。

光谱三刺激值和反射率采用日立 307 颜色测量仪, 间距 20nm, 扫描速度 4nm/s, 温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 湿度 70%, 联机计算样品的色度坐标、米制明度和色度。

电子吸收光谱采用日本 UVIKON 810 自

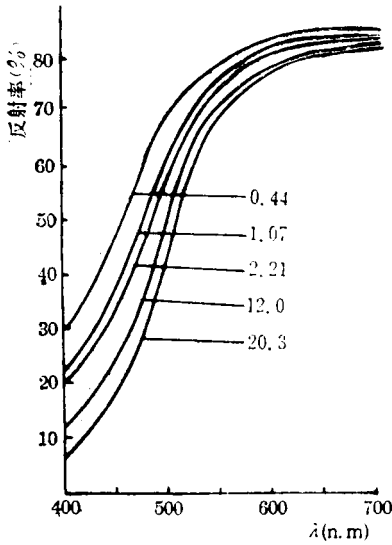
动紫外可见分光光度计测量。

SEM 将染色后的纤维样品真空溅银, 于 RARAY-10008 型扫描电镜上观察试样切片表面形态。

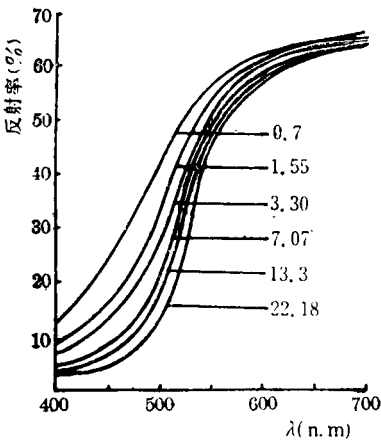
二、结果与讨论

1. 染料分子聚集对光谱的影响

由于吡啶场效应的作用, 吡啶盐邻位 α 碳上可发生化学反应, 使染料具有新的反应中心, 可上染蛋白质纤维、纤维素纤维等。在上染过程中, 随着染料在纤维上浓度的不同, 表现出不同的反射光谱。染料在蛋白质纤维和纤维素上的反射光谱见图 1(a, b)。从图中可见, 随着纤维上活性黄染料的浓度增大, 反射光谱也发生变化, 浓度增加, 最小反射向右移动。染料在两种纤维上反射光谱虽有差异, 但却具有相同的变化规律, 这说明光谱的变化并不是由基质发生改变而造成的, 而是由于染料分子状态在纤维上变化而引起的, 与染料在溶液中的分子状态相类似, 图 2 是该染料不同浓度的染料水溶液的电子吸收光谱。从图中染料最大吸收波长 (λ_{max}) 随染料浓度变化可以看出, 除在极稀的溶液中, 染料呈单分子状态存在, 在染料浓度超过 $1 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3$ 时, 光谱最大吸收峰由 370nm 分裂出两个肩峰, 波长分别为 389nm, 339nm, 同时存在红移和蓝移现



a. 毛纤维上反射光谱



b. 纤维素纤维上反射光谱

图 1 染料在不同介质上的反射光谱
注: 上列各反射光谱的曲线单位均为 mg/g 纤维。

染料在溶液中解聚、上染、在纤维上重新聚集。即随着温度的升高, 水溶液中染料聚集体发生解聚, 以单分子状态吸附到纤维上, 染料在纤维上扩散并与纤维发生反应, 同时在纤维表面产生新的聚集。

对不同色深度的毛纤维切片, 通过 SEM 观察, 可以很直观地看到染料不同的聚集状况 (见图 4)。图中 a 为极稀浓度的纤维切片, 电镜上没有发现染料聚集体, 浓度增大, 明显看到染料在纤维表面聚集 (见 b, c 图)。

象, 这与分子聚集体的跃迁排列有关。从图 3 可见, 除在浓度小于 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 时, 有一段台区外, 在浓度大于 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 时, 最大吸收波长随着浓度的增大而迅速增大, 说明染料分子聚集体在迅速增加。因此, 染料在水溶液中主要以缔合状态存在, 而且在缔合后, 光谱发生变化。综上所述, 染料从溶液中上染过程可分成

从染料分子结构分析, 染料分子一端具有疏水基团, 另一端有一亲水基团, 分子本身具有两亲性质, 据下式计算其亲水亲油平衡值 (HLB)^[3]

$$HLB = I/O \times 10$$

式中“*I*”为染料分子的无机性值, “*O*”值为分子的有机性值。计算得到该染料分子 HLB 值为 15.4, 因此染料具有自缔合作用, 易于在溶液中形成胶团 (见图 5), 而且蛋白质及纤维素纤维可看成亲水性溶剂, 染料分子的疏水基团易于自介质中逃离而聚集, 从而使光谱发生变化。

2. 分子聚集对 K/S 值及鲜艳度的影响

由于染料在纤维表面发生了分子间缔合作用, 必然对纤维表面色深值产生影响。纤维表面的颜色深度可用 Kubelka-Muk 函数来表示, 按下式计算^[4]

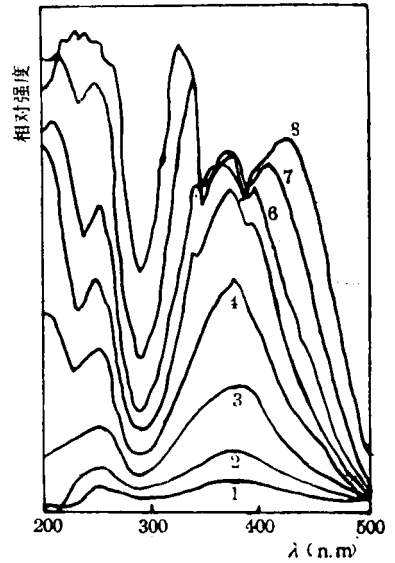


图 2 不同浓度染料的紫外—可见光谱

染料浓度: 1- $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, 2- $2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, 3- $5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, 4- $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 5- $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 6- $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 7- $3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 8- $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 。

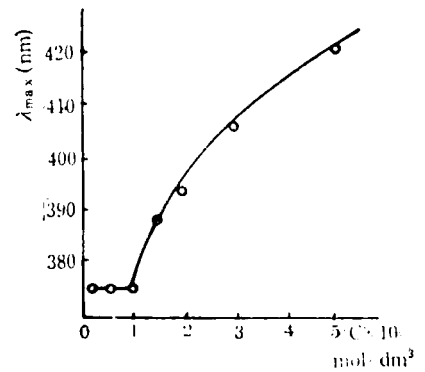


图 3 浓度与最大吸收波长的关系 ($C \sim \lambda_{max}$)

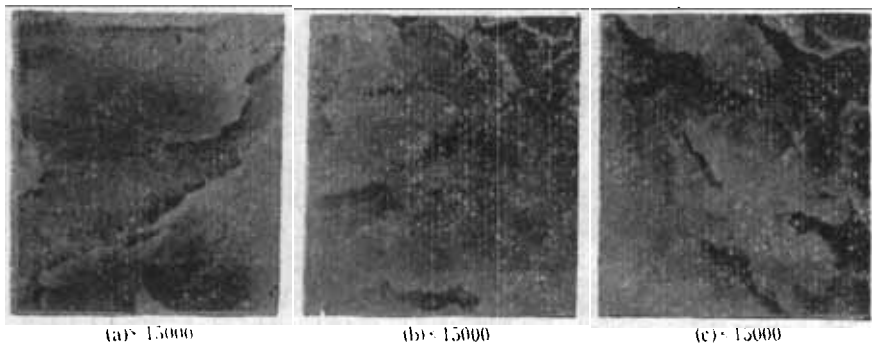


图4 纤维切片扫描电镜照片

浓度: (a) 0.70mg/g 纤维; (b) 13.30mg/g 纤维; (c) 22.18mg/g 纤维。

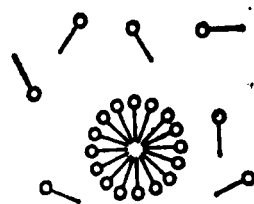


图5 染料分子胶团形成图

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

式中, K/S 表示色深值, R 为反射率。

从样品对 K/S 值的影响可以看出, 随着染料浓度增大, K/S 值与浓度并不成线性关系, 这正是由于染料在纤维上缔合后, K/S 值下降, 使表面色深值降低(见图6)。

染料在织物上的鲜艳度 C 亦受染料分子缔合作用的影响, 染料在纤维上的艳度值 C 按下式计算^[4]

$$C = (a^*^2 + b^*^2)^{1/2}$$

式中 a^* 、 b^* 为 CIEL a^*b^* 米制色度。染料在蛋白质及纤维素纤维上的艳度值 C 随染色深度的变化见图7。从图中可见, C 值随染色深度增加而增加, 不呈线性关系, 与 K/S 值呈相似的关系。分子缔合增大, 艳度增大变得不明显, 因此, 如何使染料一方面保持固有特性, 另一方面使染料在纤维上解聚是提高染料利用率、 K/S 值及艳度值的有效途径。

三、结 论

1. 染料在纤维上的上染过程, 不仅包括吸附、扩散和固色, 而且有重新缔合的过程发生。

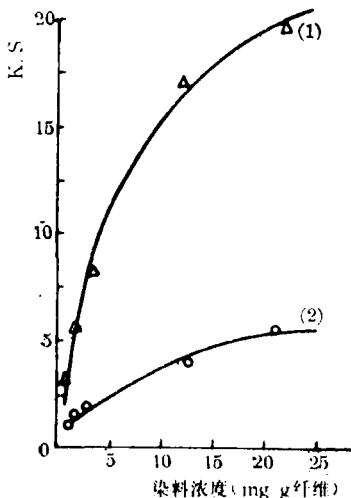


图6 染料在纤维上浓度对 K/S 值影响

(1) 毛纤维; (2) 棉纤维。

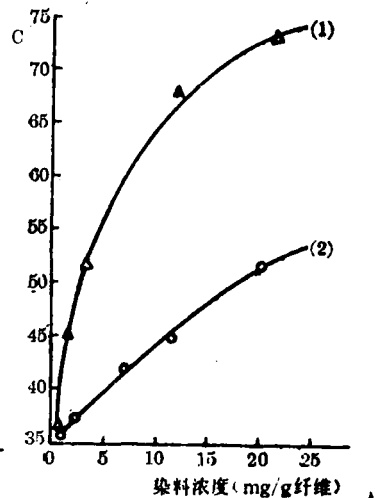


图7 染料缔合对艳度的影响

(1) 毛纤维; (2) 棉纤维。

2. 吡啶乙酰基染料的光谱变化是由于染料分子自身缔合形成的。缔合现象对 K/S 值及鲜艳度均有影响。

参 考 资 料

[1] 《染料工业》, 1990, 4, 8。
 [2] Datyner A., Finnimore E., Meger U., J. Soc. Dyers. and Col. 1977, 93, 278。
 [3] 《染料工业》, 1990, 5, 24。
 [4] McLaren K., J. Soc. Dyers and Col., 1976, 92, 338。