

涤棉用染料和涂料的红外反射性能研究

王建晨 周秀全 陶永新

(天津纺织工学院)

【摘要】本文研究了涤、棉用染料及涂料的用量、拼色、其他物质、分子结构等因素对染料红外反射光谱性能的影响。我们合成的和筛选的一些商品染料具有较理想的红外反射率,即具有和绿色植物相同的红外反射特征。

一、引言

研究染料和涂料在红外波段的反射性能具有两个重要意义。(1)染料或涂料在红外波段的反射率和背景物质的反射率相同或相近,则可以起到很好的伪装作用。(2)染料或涂料在红外波段具有较高的反射率,可以减少物体对热的吸收,因此可以避免由于阳光直射使物表温度过高。

如何使染料或涂料既在可见光谱区具有所需要的颜色,又在红外光谱区的反射率落入所希望的范围。即染料或涂料是否能够按照人们的要求调节它的红外光谱反射率曲线的高低,为此我们研究了各种因素对染料或涂料在红外区反射率的影响。

二、实验条件及方法

1. 染料及助剂:选用商品染料 9 只,分散染料 13 只;活性染料 10 只;还原染料 15 只;直接染料 14 只;上海购买有关中间体;常规化学试剂;本院自己生产的阻燃剂;PP(3)-S 涂层剂;FG-20 防水剂等。

2. 纺织纤维:棉、涤、涤/棉混纺机织物。

3. 仪器设备:瑞士 AHIBA Polymat 高温高压染样机;瑞士 MATHIS LTF 涂层整理试验机;瑞士 MATHIS 气动轧车;日本日立 330 电脑连机测色仪,测织物反射率可达到的扫描范围 180~2500nm,本题目的研究中,使用的扫描范围 380~1000nm。

4. 染色方法:用常规棉用染料,涤用染料

及涂料染色方法;用常规涂层整理方法。

三、结果及讨论

1. 染料或涂料用量的影响

我们测定了所选用的染料及涂料在不同用量时的红外可见光谱曲线。浓度范围包含了浅、中、深色的染色品种。尽管有的染料的光谱曲线随浓度变化较大,而有的变化较小,但所选用的染料或涂料几乎得到了相同的规律。随染料或涂料用量加大,红外反射率曲线陡升部分向右偏移,而反射率曲线高度向下偏移。见图 1、2。

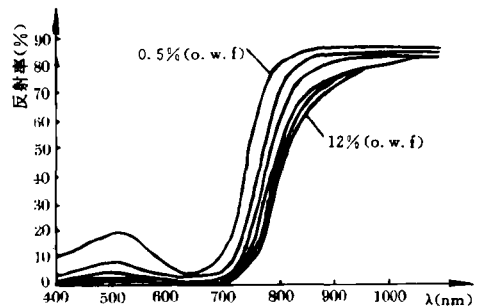


图 1 直接染料 I 的不同浓度反射光谱曲线,(染纯棉)从上到下分别为 0.5, 2, 4, 8, 10, 12% (owf)

纤维上染料浓度很小时,染料主要以单分子状分散在纤维当中或表面。而当染料浓度增加后,染料分子由于氢键和范德华力而发生缔合,此时聚集分子的 π 电子激发能必须附加克服范德华力和氢键的能量^[1]。因此当染色浓度过高时会产生红外光谱反射率下降现象。

2. 染料或涂料的红外反射率计算

根据 Kubelka-Munk 方程^[2]

单一染料系统:

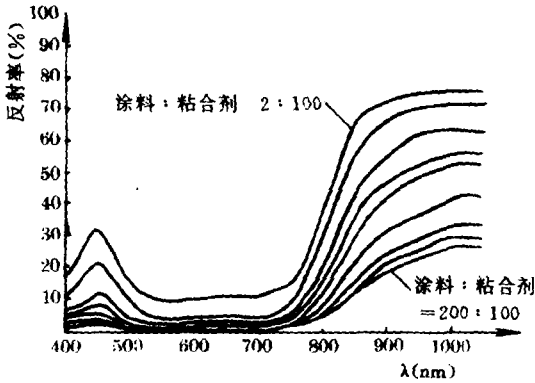


图2 染料 I 的不同浓度反射光谱曲线(染 T/C) 染料用量从上到下分别为 2, 4, 10, 16, 20, 50, 100, 150, 200W100 粘合剂

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

其中, K 为吸收系数; S 为散射系数; ϕ 为 K 与 S 的函数; R 为反射率。以下相同。

多元染料系统:

$$\phi_{混} = K_{混}/S_{混} = (1 - R_{混})^2/2R_{混} \quad (2)$$

$$K_{混}/S_{混} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i K_i}{\sum_{i=1}^n C_i S_i} \quad (3)$$

其中: C 为染料拼混组成的百分比含量。

在 1000nm 处, 测得染料 I, 染料黑和这两种染料拼混(黑占 10%) 后的反射及有关的计算值如下:

	$R(\%)$	ϕ	K	S
染料 I	65.0	0.09423	0.09423	1
染料黑	3	15.68	44.96	2.868
染料混	10.4	3.86		

设染料 I 为单一系统, 并选定它为基准染料。所以 $S_1=1, K_1$ 由(1)式求得。

将(3)式变为:

$$\begin{aligned} \phi_{混} &= K_{混}/S_{混} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n C_i S_i \phi_i}{\sum_{i=1}^n C_i S_i} \end{aligned} \quad (4)$$

二组分染料为:

$$\phi_{混} = \frac{C_1 S_1 \phi_1 + C_2 S_2 \phi_2}{C_1 S_1 + C_2 S_2} \quad (5)$$

整理后:

$$S_{混} = \frac{(\phi_{混} - \phi_1)/C_1}{(\phi_{混} - \phi_2)/C_2} \cdot S_1 = 2.868$$

$$K_{混} = \phi_{混} \times S_{混} = 44.96$$

根据以上的数据可以计算出, 加入 0.1% 的染料置于染料 I 中, 在 1000nm 处混合涂料的反射率。

$$\frac{(1 - R_{混})^2}{2R_{混}} \bigg/ \frac{(C_{混} K_{混} + C_1 K_1)}{(C_{混} S_{混} + C_1 S_1)} = 0.1388 \quad (6)$$

解出, $R_{混} = 0.594$ 即此时混合涂料的红外反射率计算值为 59.4%, 实测值为 59.0%。

相反, 如果染料 I 在 1000nm 处的反射率要求达到 30%, 则可计算出应加入染料黑的量。由(6)式解出: $C_{混} = 1.67\%$

按此用量我们进行了拼混染色, 测得 1000nm 处的红外反射率为 31.0%。在其他波段上的情况也类似。因此, 当希望某种染料的红外反射率下降时, 可适当用黑色染料或染料调节。

3. 彩色染料或染料拼色的影响

我们取几种染料或染料进行拼色。结果可以使反射率曲线陡升部分的位置得到一定的修正, 如图 3。同时做了活性染料, 还原染料在纯棉织物上的拼色, 分散染料在纯涤上的拼色, 染料在 T/C 上的拼色, 都得到了相同的规律。当然对单色的反射率曲线要加以分析和选择。

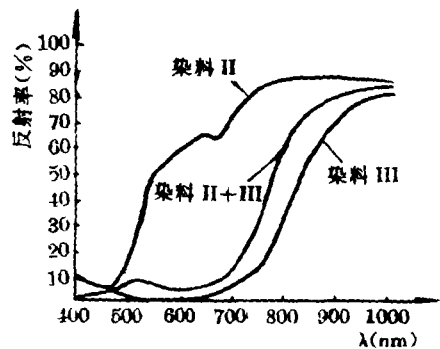
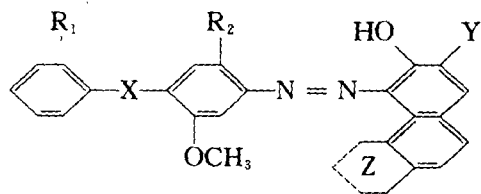


图3 直线染料 I 和 II 拼混后反射率曲线(染纯棉)

4. 合成具有较高红外反射率的黑色染料

黑色的染料、染料和碳黑一般在可见和近红外具有很低的反射率, 大约为 3~5%。但在有时在纺织品的染色产品中需要在可见光目视为黑色而在近红外区具有较高的反射率。为此我们合成了具有以下结构的 12 只染料:



R_1 : 氢原子或硝基; R_2 : 卤素或甲氧基; X: 偶氮基、酰氨基; Y: 取代的芳胺基甲酰基; Z: 杂环或稠环。

其中由于芳基和小分子的取代基不同对染料的颜色和反射率曲线都有直接的影响。我们选取反射率曲线理想,又具有相当黑度的结构,再加上微妙的复合技术,达到了满意的效果。其反射率曲线如图4所示。

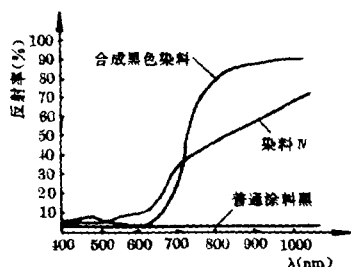


图4 合成黑色染料和普通黑色涂料反射率(染纯棉)

5. 染料或涂料分子结构的影响

测定五大类61只商品染料或涂料的红外反射光谱曲线,又测定了几种绿叶的可见和红外反射率曲线。研究这些染料的结构和曲线形状的关系,大致有以下规律。

具有酞菁结构的染料。反射率曲线具有伍德效应,近红外反射率也很高。从结构上看它和叶绿素极为相近。叶绿素AB的母体结构为四个吡咯环,通过次甲基桥连接成大环状结构——卟吩,而铜酞菁染料的母体结构为含有四个异吡啶啉环的四氮卟吩——酞酞。酞酞具有芳香性,非常稳定,在整个共轭体系中键长平均化,具有平面结构,它和金属的络合物相当稳定^[1]。在铜酞菁的苯环上进行卤化,引入卤基或甲氧基、磺基等,取代后具有较为理想的反射率曲线。

分子中具有含氮、合氧含硫五员杂环时,易于得到较理想红外反射光谱曲线,但小分子取

代基的变化仍有很重要的影响。

偶氮、蒽醌类结构的染料,尽管没有很大的分子量,但它们具有较好的分子平面性,较强的分子极性和极性取代基。偶氮染料中,有时只改变或取消一两个取代基则使反射率曲线变化极大。如图4中的染料IV和合成黑色染料结构上只差两个很小的取代基,而发色体母体结构完全相同。

分子内含有茈核的染料或涂料具有较好的红外反射特性。还原染料中有许多具有较好的红外反射率曲线。但发现,当还原染料发色的单元体系大致相同的情况下,羰基的数目增加,反射率曲线高度明显下移。

总之,结构对红外反射率的影响最重要的是,极性取代基(卤素等)、杂环、平面性、分子量、分子极性、减少羰基数目等。因此偶氮染料经调节分子结构,易于满足这方面的要求。

6. 其他整理剂的影响

在纺织品加上防水透湿和阻燃整理。实际测定表明,如果原整理剂具有较高的红外反射率,则对染料的红外反射率没有不良的影响,因此可以制备多功能的纺织产品。

三、结论

1. 即使染料或涂料自身的红外反射性能很好,但用量过高或过低时都将使发射率曲线偏离理想状况,甚至使红外反射性能完全消失。
2. 当希望染料或涂料的红外反射率适当下调时,可根据计算,定量加入普通黑色染料或涂料,以达到所需值。通常这种黑色染料的用量很小。
3. 根据单色染料的反射率曲线,经选择,拼色后可使反射率曲线得到修正(特别是曲线的陡升位置),以得到较理想的反射光谱曲线。
4. 设计含氮、硫、氧等杂环及特定取代基的较大分子染料,可以制备出具有红外反射性能黑色染料及涂料。
5. 在直接染料、分散染料、活性染料、还原染料及涂料中,经筛选和拼混,均能得到较为理

想的染料(黑色不行)。

6. 涂层剂,阻燃剂,防水剂等整理剂,只要其在可见、近红外反射率较高($>60\%$),对染料或涂料的红外反射性质影响不大。

7. 我们研制的 T/C 涂料染色及涂层的多功能纺织产品已投入实际应用。它满足以下条件:在可见光区目视产品的色彩、亮度和绿色植物协调一致;该产品的可见和近红外反射率曲线具有明显的伍德效应,在 $650\sim 700\text{nm}$ 之间有较强的吸收,开成波洛,在 700nm 以后反射率又急剧升高,直到 1000nm 处反射率曲线保持平稳;沪产品的反射率曲线落入所要求的范围之内^[3],见图 5。

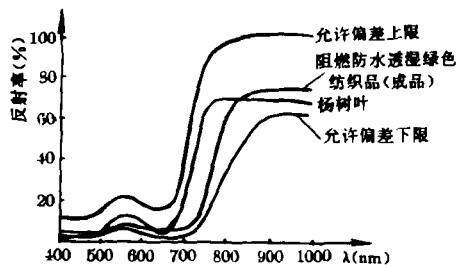


图 5 T/C 多功能纺织品成品反射率曲线

参 考 资 料

- [1] 陈荣圻:《染料化学》,纺织工业出版社,1989年。
- [2] 東越新:《颜色光学基础理论》山东科技出版社,1981年。
- [3] 战凤昌:《专用涂料》,化学工业出版社,1988年。