

合成纤维染色与WLF方程

李江永 何明籍 韩庆平

(西北纺织学院)

【提要】 本文综述了染料在合成纤维中的扩散受高聚物链段运动控制,并描述了染料分子的扩散机理。基于自由体积理论,合成纤维的染色行为与纤维的力学、物理性质一样,与链段运动有密切的关系。利用增塑概念解释了染色中的一些现象;指出合成纤维的溶胀度与染色之间没有定量的联系。论证了变量 $(T-T_g)$ 可以作为链段运动的宏观表征,染料扩散系数与该变量间的关系服从WLF方程。

纤维的链结构和聚集态结构决定了它的染色性质。链结构基本相同的合成纤维,随其聚集态结构的不同,染色性质会有很大差异,因为染料在纤维中的扩散强烈地受纤维聚集态结构的影响^[1]。本文拟综述有关资料,就这种影响的实质作一些探讨。

K 为正值,是染料的特征常数,合成纤维的染色只有在它们的玻璃化转变发生之后才能进行。 T_D 值除了与纤维结构有关外(表现为 T_g 或高或低),还与染料结构有关。一般染料分子越大,极性基团越多,与纤维作用越强, T_D 值越高。

一、链段运动是染料扩散的先决条件

聚酯、聚丙烯腈等合成纤维在低于70°C的温度很少上染,只有温度超越某一范围后,上染率才突然增加。通常把这个温度叫做染色转化温度 T_D 。对某一纤维而言, T_D 值依染料而异。但是不论何种染料其 T_D 均略高于该纤维的玻璃化转变温度 T_g 。有人^[2]测得在纯水、在含有不同有机化合物的水溶液中聚酯纤维的 T_g 值,以及不同染料在这些染浴中的 T_D 值(见表1),发现对不同染料 T_g 、 T_D 均有如下关系:

$$T_D = T_g + K$$

表1 三种分散染料染聚酯的 T_D

| 染料 | 染浴中所含的不同溶剂(0.1M) | | | | |
|--------------|------------------|------|------|------|------|
| | 水 | 乙醇 | 苯胺 | 苯酚 | 间甲苯胺 |
| CI分散红17 | 88.5 | 79.0 | 78.5 | 75.0 | 73.5 |
| CI分散红4 | 93.0 | 86.0 | 85.0 | 81.5 | 80.0 |
| CI分散蓝25 | 101.0 | 93.0 | 91.0 | 89.0 | |
| 纤维在染浴中 T_g | 68.5 | 61.0 | 60.0 | 57.0 | 55.5 |

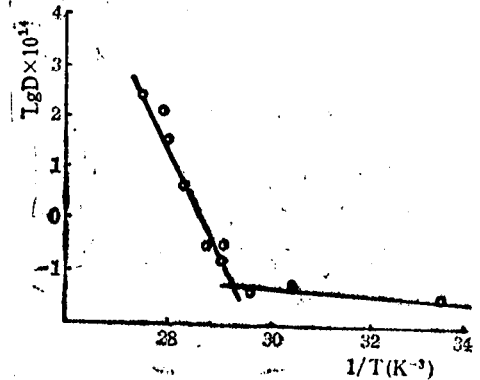


图1 染料在奥纶纤维中的扩散系数与 $1/T$ 的关系

对于亲水性纤维,染料的表现扩散系数与温度的关系服从Arrhenius关系,扩散活化能一般只有10~20千卡/摩。典型的数据参阅[1]。对于合成纤维,扩散系数与 $1/T$ 不成直线关系,见图1^[4]。图中有一明显的转折点,它所对应的温度就是 T_g ,这个值与用其他物理方法测得的值基本一致。在此温度两侧,扩散活化能大不相同。 T_g 以上约为40~80千卡/摩, T_g 以下只有10千卡/摩。我们知道活化能的数量级与扩散机理有关^[5],当染料通

过被水所溶胀的纤维微孔道, 扩散进入纤维内部时, 活化能较低, 上染亲水性纤维便是这种情况。当染料分子要进入结构致密, 又不为水所溶胀的合成纤维时, 需要克服高聚物长链间的内聚能, 因此活化能值就较大, 一般超过30千卡/摩。图1中的转折说明, 在 T_g 处染色机理发生了变化: 低于 T_g , 染料如同上染亲水性纤维, 只能向高聚物的孔隙、位错等结构缺陷造成的微孔道中扩散, 由于纤维较致密、溶胀度极小, 所以上染速率极低; 只有温度高于 T_g 后, 染料分子才能向纤维基质中扩散, 上染速率随即显著增加。所以合成纤维的上染主要发生在纤维的玻璃化转变之后。

如所周知, 玻璃化转变是高聚物链段由“冻结”状态被激发到运动状态的转变。染料在合成纤维中的扩散仅在高于纤维 T_g 的温度下才明显产生, 说明扩散与纤维分子链段运动密切相关, 上染是以这种运动的发生为先决条件的。

二、自由体积理论和染色机理

自由体积理论认为液体或固体物质的体积由两部分组成: 一部分是被分子占据的体积, 称为已占体积; 另一部分是未被占据的自由体积。后者以“孔穴”的形式分散于整个物质中。处于玻璃态的高聚物, 由于链段运动被冻结, 自由体积也被冻结, 自由体积“孔穴”的大小及分布基本上维持固定。对任何高聚物, 玻璃化温度就是自由体积分数 $f \approx 0.025$ 的温度。超过玻璃化温度, 随温度的升高除了分子的正常膨胀外, 还有自由体积的膨胀。因此, 高弹态的膨胀系数 α_r 比玻璃态的膨胀系数 α_g 大。上述情况可用下面的式子概括^[1]:

$$\begin{aligned} T > T_g & \quad f = f_g + \Delta\alpha(T - T_g) \\ T < T_g & \quad f = f_g = \text{常数} \end{aligned} \quad (1)$$

式中: f 、 f_g 分别是 T 、 T_g 时高聚物的自由体积分数; $\Delta\alpha = \alpha_r - \alpha_g$ 。

高聚物的温度超过 T_g 以后, 链段获得了调整构象的足够的运动能量和必要的自由空间, 从冻结进入运动。链段的跳跃运动使得高聚物链间会生成大小超过某一临界值的孔穴, 吸附在纤维上的染料分子才得以循着这些空间位置不断变化的孔穴进行扩散。

加入小分子有机物可以使高聚物 T_g 降低的现象叫增塑现象。合成纤维的载体促染机理就是基于载体分子对纤维的增塑作用。根据自由体积理论可以对此加以说明, 导出纤维 T_g 的降低值与纤维中载体浓度成正比的关系^[4]。

设 f_g 、 f_g 、 f 分别为纤维、载体、增塑纤维的自由体积分数, ϕ 为纤维中载体的浓度(以体积分数表示), 并认为自由体积有加和性, 则在增塑纤维的玻璃化温度 T_g 时有:

$$f_g = [f_{g,p} + \Delta\alpha_p(T_g - T_{g,p})](1 - \phi) + [f_{g,c} + \Delta\alpha_c(T_g - T_{g,c})]\phi \quad (2)$$

由式(1), 玻璃态是等自由体积分数的状态, 即:

$$f_g = f_{g,p} = f_{g,c} = \text{常数}$$

代入(2)式, 并整理得:

$$\begin{aligned} T_g &= \frac{\Delta\alpha_p T_{g,p}(1 - \phi) + \Delta\alpha_c T_{g,c}\phi}{\Delta\alpha_p(1 - \phi) + \Delta\alpha_c\phi} \\ &\approx T_{g,p} - \frac{\Delta\alpha_c}{\Delta\alpha_p}(T_{g,p} - T_{g,c})\phi \end{aligned}$$

即增塑后, 纤维的 T_g 降低值与载体浓度成正比。实验数据^[5]也表明, 不同载体使腈纶(图2)、涤纶长丝(图3) T_g 的降低与纤维中的载体浓度成正比。

二种纤维的不同之处是涤纶长丝 T_g 的降低值与载体的化学性质无关, 只要它们浓度相等, 效果就相同。腈纶则不同, T_g 的降低值还随载体而异。对这种现象Ingamells解释道^[5]: 载体对极性纤维(腈纶)和非极性纤维(涤纶)的增塑作用分别是通过二者间极性力和非极性力相匹配而实现的。因此根据溶解度参数理论, 对极性纤维只要载体溶解度参数的极性分量 δ_p 与纤维相近; 对非极性纤维

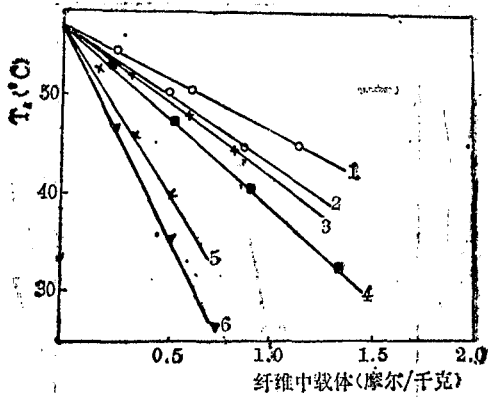


图2 不同载体对腈纶长丝 T_g 的影响

1-邻乙基苯胺; 2-苯胺; 3-苯乙醇; 4-间甲酚;
5-苄胺; 6-苯酚。

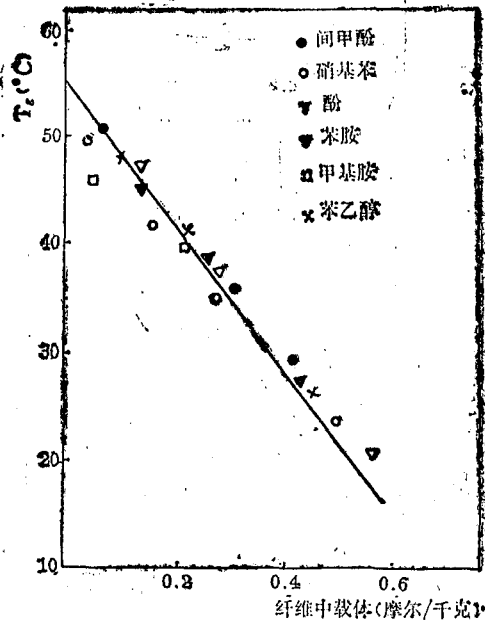


图3 不同载体对未抽伸涤纶长丝 T_g 的影响

只要载体溶解度参数的非极性分量 δ_d 与纤维相近, 就能表现出较强的载体活性。图3中使用的载体 δ_d 值在8.69~9.53(除苯酚为12.12外)之间, 与涤纶的 δ_d 值(9.54)都比较接近, 所以活性相同, 降低 T_g 的能力相当, 数据重合在同一条直线上。至于腈纶纤维, 对降低 T_g 起决定作用的是各载体的 δ_d 值, 它们比较分散, 在4.26~7.95之间, 所以它们降低 T_g 的能力各不相同。

用一种扩散很慢的载体——苯甲酸环己

酯, 分别同二种分散染料同浴上染纤维素三醋酸酯薄膜时, 测定膜内距膜表面不同距离的染料浓度可得到所谓染料浓度—距离分布截面图, 发现不论两种染料特性如何不同, 但分布曲线一样, 说明它们的扩散行为相同。原因是都受载体的扩散控制, 只有载体进入纤维后, 链段解冻, 结构开放, 染料才能扩散进去, 因此所看到的分布截面, 实质上就是载体的扩散情况。分布截面形状极不规则, 说明载体的扩散系数不为常数, 是时间的函数, 因而载体的分布以及纤维结构的松动也有时间依赖性。

倘若染色前用载体把膜预先处理一下, 让载体均匀分布后再染色, 或者用一个扩散快的载体如氯代苯与染料同浴染色, 由于氯代苯扩散快, 能迅速达到平衡分布, 这两种办法都能使纤维结构在染色期间基本保持不变, 那么染料的扩散系数应是常数, 而且还会随染料不同而有所差别, 染料分布截面图也会不同。实验已经证明了这个观点。

又如图4, 有人^[6]研究了不同载体在聚酯纤维中的表现扩散系数 D_a , 发现 D_a 随载体上染量 C_t/C_∞ 增加而增加。而分散染料上染时, 染料的 D_a 一般为常数。这是因为随着载体不断上染, 纤维中浓度增加, 增塑作用随之增强, 结构更为开放之故。这同前述的情况相似, 纤维的结构变化是时间的函数, 所

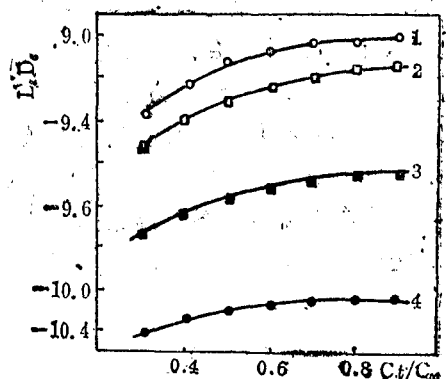


图4 95°C时纤维内载体浓度与载体 D_a 的关系
1-邻二氯苯; 2-1,2,4,三氯苯; 3-苯甲酸正丁酯;
4-α氨基苯。

以载体的扩散系数就不是常数。

文献^[7]测定了对氨基偶氮苯在腈纶长丝中的扩散活化能。实验证明,如果染浴中含酚量增加,那么活化能就降低。换言之,纤维增塑越甚,染料扩散越易,活化能越小。

三、溶胀度与合成纤维染色不存在定量关系

亲水性纤维必须首先被水所溶胀,染料分子才能沿着纤维内部充满染浴的孔道扩散,完成上染过程。因此关于溶胀与染色直接相关的概念由来已久,广为接受。醋酸纤维问世后,用传统方法不能染色,于是人们用“溶胀剂”先使纤维溶胀再染色。后来又出现了聚酯、腈纶的载体染色方法,起初都认为是使纤维溶胀的缘故。于是,溶胀与染色间的这种观念又扩展到了合成纤维染色的领域。

现已证明某些促进染色的原因是使纤维增塑的结果,但溶胀与增塑之间却无直接的联系^[8,9]。

这种情况在抽伸、未抽伸涤纶长丝上也有所反映(图5)。载体使抽伸纤维发生了较大的溶胀,对未抽伸纤维的溶胀作用却很小(溶胀度数据见图5)。然而,分散橙3的扩散系数在未抽伸纤维增加得大得多。

又如苯乙醇能使尼龙66溶胀,但反而升高了分散橙3的染色转化温度,使染色更为困难。总之,溶胀度和染色现象无定量关系。

四、染料分子在合成纤维中的扩散服从WLF方程

Williams、Landel和Ferry在研究高聚物粘弹性的时间-温度等效关系时发现,若以高聚物的 T_g 作为参考温度,各种高聚物的实验数据数可以统一地由下列方程(WLF方程)来表述:

$$\log a_T = - \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (3)$$

式中: a_T 为移动因子, $A=17.44$, $B=51.6$ 。该方程对所有无定形高聚物在 $T_g \rightarrow T_g + 100^\circ\text{C}$

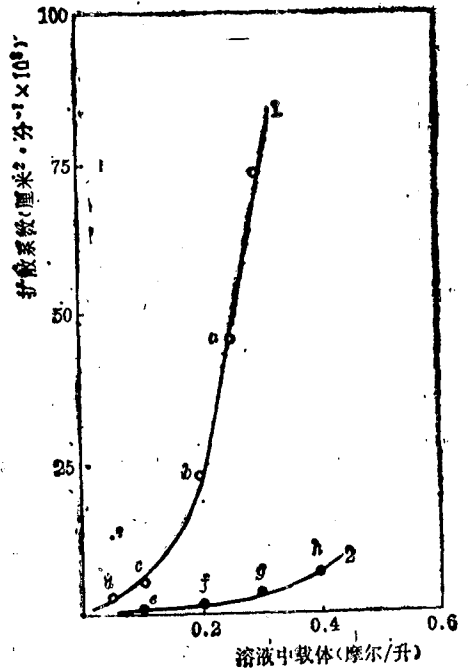


图5 苯氧基乙醇对分散橙3在涤纶中 D_0 的影响
1-未抽伸纤维; 2-抽伸比1:5。
(a-3.4%; b-0.0%; c-0.0%; d-0.02%; e-3.4%;
f-8.4%; g-8.8%; h-11.5%。)

的温度范围内适用。它定量地反映了高聚物粘弹性的时间-温度等效关系。

高聚物的粘弹性是分子链段运动规律的表现,上式反映的就是它们之间的定量关系。式中唯一的变量 $(T - T_g)$ 可以作为链段运动状况的表征。因此,凡与链段运动有关的任何性质均应该是 $(T - T_g)$ 的函数。染料在纤维中的扩散亦为链段运动所控制,那么扩散系数与 $(T - T_g)$ 的关系是否也符合WLF方程呢?

Ingamells和Peters等^[7]为此研究了染浴中纤维的蠕变行为,测定了苯酚含量不同的水溶液中腈纶纤维的玻璃化温度(列于表2)。然后把实验温度恒定在 70°C ,以苯酚为载体,测出不同载体浓度下长丝伸长值与观察时间 t 的关系,绘制伸长 $\sim \lg t$ 曲线。以纯水中的该曲线为参考,将其它曲线沿时间对数轴平移,重叠为一条组合曲线,求得相应的移动因子 a_T ,如图6所示。

将上述实验数据(图6中的 a_T ,表2中相

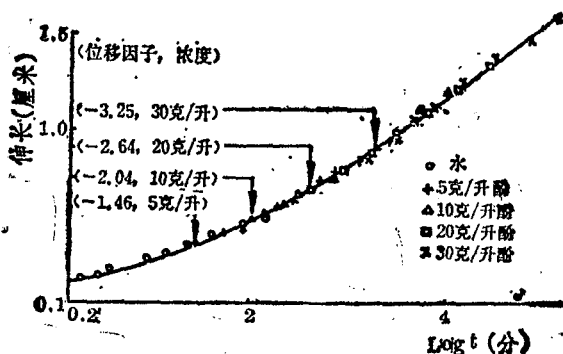


图6 腈纶纤维长度伸长速率的组合曲线

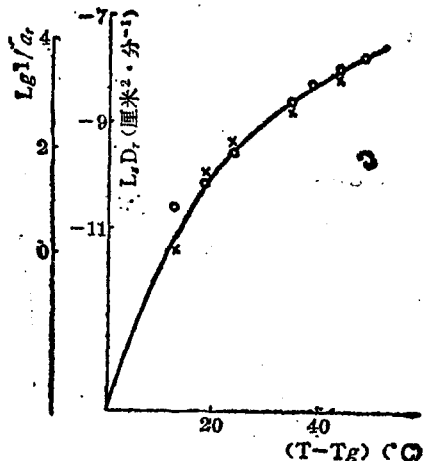


图7 腈纶纤维物理性质和染料扩散系数与 $(T - T_0)$ 的关系

表2 不同溶液中腈纶长丝的 T_g

| 溶液 | 水 | 酚 | 酚 | 酚 | 甲苯胺 | 硝基苯 | 硝基苯 | 二甲基甲酰胺 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| 浓度(克/升) | | 10 | 20 | 30 | 2.3 | 1.0 | 2.0 | 10 |
| T_g ($^{\circ}\text{C}$) | 57.0 | 46.0 | 35.0 | 25.0 | 43.0 | 52.5 | 49.5 | 53.0 |

应的 T_g 作 $\lg a_T \sim (T - T_g)$ 图 (此时 T 均为 70°C)，在图 7 中以 (X) 点表示，这些点都恰好落在按式 (3) 绘出的 WLF 曲线上，但此时 $A = 10.8$ ， $B = 28.5$ 。

上述结果证明所测 T_g 值是可信的，也证明由于苯酚对纤维的增塑引起的纤维力学性质的变化仍然表现出粘弹性的特征，符合 WLF 方程。

为了关联染料的扩散系数与 $(T - T_g)$ ，他们最后测定了不同苯酚含量的水溶液中，C. I 分散橙 3 在腈纶长丝中的表观扩散系数，

它们与 $(T - T_g)$ 的关系在图 7 中以 (O) 点表示。该图显示，与力学性质一样，染料在纤维中的扩散性质也符合 WLF 方程，即

$$\lg \frac{D_T}{D_{T_g}} = \frac{10.8(T - T_g)}{28.5 + (T - T_g)} = -\lg a_T \quad (4)$$

他们还证明^[7]，对于涤纶纤维，不同染料的扩散系数与 $(T - T_g)$ 的关系同样可用 WLF 方程描述。

值得指出的是，(3)、(4) 两式中 A 、 B 常数值不同。可能是 (3) 式为完全无定形高聚物的实验结果，而后者是具有一定结晶度和取向度的纤维的实验结果之故。

合成纤维高温高压染色是通过提高温度来改变 $(T - T_g)$ 促进上染的，载体染色则是通过降低 T_g 来改变 $(T - T_g)$ 达到促染目的。两者都是使变量 $(T - T_g)$ 变大，即链段运动加剧。两者在 (4) 式中得到完满的统一，因而有关载体染色机理的研究结论对于合成纤维染色具有普遍意义。例如，在非水溶剂中用碱性染料上染腈纶时，只要添加合适的增塑剂，染色便可顺利进行^[8]。纤维的增塑已成为溶剂助染机理的一部分。

综上所述，可以得出如下结论：染料在合成纤维中的扩散，由高分子链段运动所控制，变量 $(T - T_g)$ 可作为链段运动状况的表征；在染色温度范围内，凡受链段运动控制的各种物理性质与 $(T - T_g)$ 的定量关系符合 WLF 方程。

参 考 资 料

- [1] Brid and Boston Ed., «Theory of Coloration of Textiles», p.111-162, p.280-281.
- [2] «J. S. D. C.», 1979, Vol.95, p.330.
- [3] 复旦大学: «高分子物理», p.174-175, 1982年.
- [4] «Textile Chemistry», 1975, Vol. I, p.714, p.735, p.731.
- [5] «J. S. D. C.», 1973, Vol.89, p.417.
- [6] «J. S. D. C.», 1979, Vol.95, p.226.
- [7] «J. Appl. Polym. Sci.», 1973, Vol.17, p.3733.
- [8] «J. S. D. C.», 1980, Vol. 96, p.466.
- [9] «Polym. Engin. Sci.», 1980, Vol.20, p.276.