

蚕丝织物低温染色中几个因素的探讨

王惠珍 牛守华

(苏州丝绸工学院)

【摘要】 本文从染色动力学和染色热力学方面研究了 pH 调节剂醋酸-醋酸钠、渗透剂 SZ-801 和温度对蚕丝织物酸性染料低温染色的影响, 论证了低温染色的可行性。通过红外光谱和 X-射线衍射测定, 探讨了低温染色助剂对蚕丝纤维物理聚集结构的影响。

蚕丝织物传统高温(95℃~98℃)染色工艺, 耗能大、成本高, 而且丝月在长时间的高温染浴中, 往往引起大分子降解和损伤, 造成“灰伤”病疵。

低温工艺的关键在于提高染料竭染率的同时, 改善其扩散和渗透性能。有关蚕丝的低温染色法, 国内外文献已有报道^[1~4], 但未见从染色物理化学方面进行探讨。本文采用醋酸-醋酸钠、SZ-801 的低温(70℃)染色法^[5], 试图从上染过程的动力学和热力学方面探讨 pH 调节剂醋酸-醋酸钠、渗透剂 SZ-801 和温度对低温上染的影响。通过红外光谱和 X-射线衍射测定了醋酸-醋酸钠、SZ-801 对蚕丝纤维微结构变化的影响。

一、实验部分

(一) 材料

1. 织物: 12102 双绉(经皂碱法脱胶精练, 净洗处理)。

2. 染化料: C. I. Acid Red 138 和 C. I. Acid Blue 142 为市售商品染料; 平平加 O、渗透剂 SZ-801 为工业用品; 其余均为化学纯试剂。

(二) 染色

织物(2克)在含有染料 3%(o.w.f) 和助剂(根据试验要求调整处方)的水溶液(100毫升)中染色。织物室温染色 15 分钟, 随后逐渐升温, 15 分钟内升温至所需温度, 并保温续染半小时, 然后蒸馏水清洗两次。

(三) 测试方法

1. 半染时间($t_{1/2}$): 称取 2 克织物按试验规定恒温染色。测定原液及不同染色时间染液的光密度值, 求得竭染率, 并绘制时间-竭染率关系曲线。从相应曲线上得到半染时间($t_{1/2}$)。

2. 表观扩散系数(D)^[6]: 取少量试样(0.1克)在大容积(浴比 1:800)的染液中(5% o.w.f.)长时间(6小时)染色, 用适当萃取剂完全萃取染色试样上染料, 然后用分光光度计测定染料在纤维中的浓度(c)。另外, 以同样方法, 用较短时间(10分钟)染色, 测得 C_t 。由 Hill 方程算出表观扩散系数(D)值^[7]:

$$D = \left(\frac{C_t}{C}\right) \frac{d^2 \cdot 100}{t} \quad (\text{厘米}^2/\text{秒})$$

式中: C 和 C_t 分别为染色 6 小时和 10 分钟试样上的染料浓度; d 为纤维直径^[3](取 13.98×10^{-4} 厘米); t 为时间。

3. 亲和力($\Delta\mu^\circ$)和染色热(ΔH°)^[6]: 取

三份 0.2 克试样在 5% (o.w.f) 染液中于 70°C 染色 3 小时 (浴比 1:80)。染色结束取出试样, 并用冷蒸馏水洗涤几次, 晾干备用。将上述三份染色试样, 分别在带塞子的锥形瓶中, 通用 40 毫升蒸馏水于 90°C 处理 2 小时, 70°C 处理 3 小时及 50°C 处理 6 小时。按规定时间取出样品, 并用蒸馏水清洗几次, 晾干。用分光光度计测定解吸溶液中和经解吸后试样上所残留的染料量。然后求分配系数 K , 再算得亲和力 ($\Delta\mu^\circ$) 和染色热 (ΔH°)。

4. 红外光谱测定: 在 PERKIN-ELMER 577 型红外光谱仪上测定试样的红外吸收光谱。然后, 通过蚕丝纤维红外光谱中极易分辨的两个波带 1265/1235 (厘米⁻¹) 的强度之比确定蚕丝的结晶度^[8]。

5. X-射线衍射测定: 取试样的经、纬线, 将束状纤维 (直径约 2 毫米) 用 JF-1 型 X-射线晶体分析仪进行 X-射线衍射测定, 并用照象法测其衍射图象。特征射线是 $\text{CuK}\alpha$, Ni 滤波片, 电压 35 千伏, 电流 15 毫安, 曝光时间 4.5 小时。

二、结果与讨论

(一) 染色动力学特征

1. 染色速率

图 1~6 是 C. I. Acid Red 和 C. I. Acid

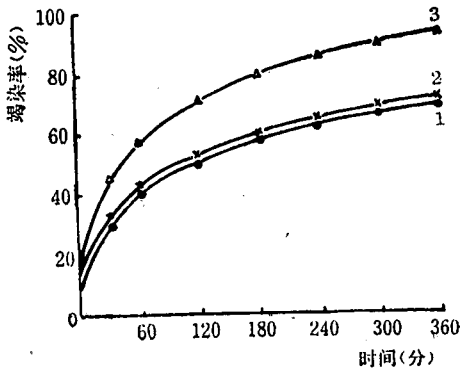


图 1 C. I. Acid Red 138 的染色速率曲线 (50°C)

1-未加助剂 (pH=6.8); 2-SZ-801 1 克/升 (pH=6.8); 3-SZ-801 1 克/升和 HAC 1.5 克/升-NaAC 0.3 克/升 (pH=4) (以下各图皆同)。

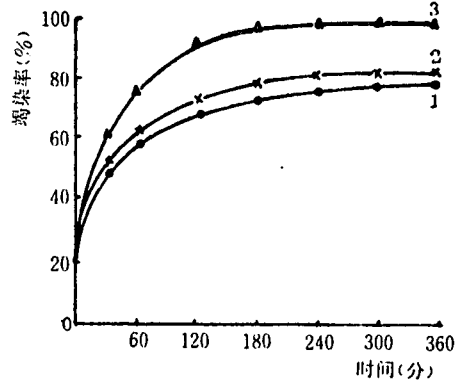


图 2 C. I. Acid Red 138 的染色速率曲线 (70°C)

Blue 142 的染色速率曲线。图中曲线表明, 随着温度升高, 酸性染料的吸附速率提高, 曲线斜率明显增大。染色 15 分钟, C. I. Acid Red 138 和 C. I. Acid Blue 142 的竭染率 (未加助剂) 在 70°C 比 50°C 分别增加 166.6% 和

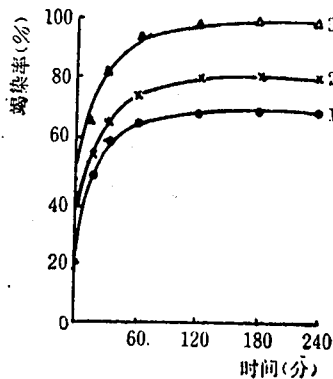


图 3 C. I. Acid Red 138 的染色速率曲线 (90°C)

33%。因此在通常的染色时间内 (1 小时左右) 降低温度会使吸附速率和竭染率显著降低, 而且低温下不容易达到上染平衡 (如 90°C 经 3 小时便接近平衡, 70°C 需 4 小时以上才有可能), 表明染料向纤维内部迁移、扩散缓慢。

添加醋酸-醋酸钠控制弱酸浴 (pH=4) 染色, 即足以补偿因温度降低对竭染的影响。图 C. I. Acid Red 138 在弱酸浴和中性浴 (未加助剂) 染色 1 小时, 前者在 70°C 和 90°C 分别比后者增加 34.8% 和 48.1%, 而且低温 (70°C) 酸浴染色 1 小时的竭染率比高温 (90°C) 中性浴还高 18.2%。由图 1~6 知, 添加 SZ-801 的染色速率曲线位于未加助剂曲线的上方, 说明 SZ-801 有增进上染提高竭染的作用。低温 (70°C) 添加 SZ-801 染色的竭染率已经达到和

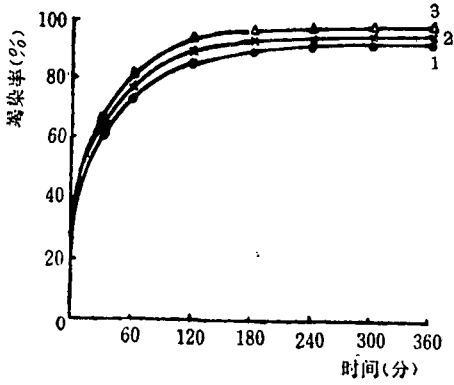


图4 C. I. Acid Blue 142 的染色速率曲线(50°C)

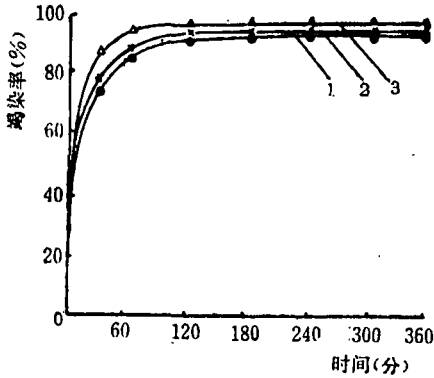


图5 C. I. Acid Blue 的染色速率曲线(70°C)

超过高温(90°C)时不加助剂的上染效果(见图2、3、5、6)。

2. 半染时间($t_{1/2}$)

半染时间($t_{1/2}$)是上染趋向平衡的一个速度参数。表1是在不同条件下酸性染料染色的半染时间,它随温度降低而增大,温度由

表1 蚕丝织物染色的半染时间

染料		半染时间 ($t_{1/2}$)			
		未加助剂	SZ-801	HAC-NaAC	HAC-NaAC SZ-801
C. I. Acid Red 138	50°C	38	33	28.5	28.5
	70°C	14	13.5	11	13.5
	90°C	8	7.5	6	7
C. I. Acid Blue 142	50°C	18	15	12	12
	70°C	10	8	7	7
	90°C	6	5	4.5	4.5

90°C降至70°C时半染时间之差小于7,而从70°C降至50°C时半染时间之差值为前者的2~4倍。这意味着温度太低染色速率大幅度下降。添加渗透剂SZ-801可使半染时间稍有降低,特别是中性浴比较

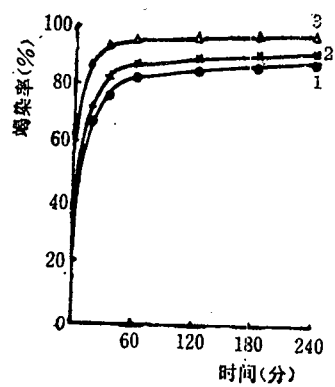


图6 C. I. Acid Blue的染色速率曲线(90°C)

明显。加入醋酸-醋酸钠的酸浴染色,半染时间显著降低。因为醋酸-醋酸钠的存在不仅使丝纤维的无序区发生变化,还能增加“染座”,从而迅速提高吸附速率,缩短达到平衡的时间。

3. 表观扩散系数(D)

通过在一无限染浴中染色,测定计算得到的表观扩散系数(D)列于表2。由表2知,温度是影响扩散系数的重要因素,扩散系数随温度升高而增大,其他外界条件,如添加SZ-801可使表观扩散系数有所提高而增进纤维透染。但是,用醋酸-醋酸钠控制酸浴染色却降低了染料的表现扩散系数。因为醋酸-醋酸钠的存在虽然可以明显提高染料的吸附速率,却造成更大的扩散阻力。这是由于酸性染料与蚕丝纤维之间的静电引力增加所致。

(二) 染色热力学特征

我们用C. I. Acid Blue 142的溶液(5%

表 2 C. I. Acid Red 138 的表观扩散系数

温 度 (°C)	表观扩散系数 $D \times 10^6$ (厘米 ² /秒)			
	未加 助剂	SZ-801	HAC NaAC	HAC NaAC SZ-801
50	3.79	3.90	3.12	3.13
70	4.52	5.09	4.34	3.93
90	7.69	11.45	6.19	6.22

o.w.f.) 染色并几乎达到上染平衡。因此, 染料分子能够完全均匀地透染纤维, 并以相同速度发生吸附和解吸。通过分配系数 K (即上染达平衡时, 纤维上染料浓度与染液中染料浓度之比值, 理论上为染料在纤维和染浴中活度之比, 稀溶液中可近似取活度系数为 1, 则可用浓度代替活度), 就可算出不同温度下的亲和力 ($\Delta\mu^\circ$) 和染色热 (ΔH°)。表 3 为 C. I. Acid Blue 142 的分配系数和亲和力值。由表 3 知, 随着温度升高, 染料的分配系数和亲和力降低。值得注意的是, 无论中性浴或酸性浴中, 添加 SZ-801 都可以增进染料的亲和力。这可能是蚕丝纤维经渗透剂 SZ-801 作用, 其微细结构产生更大程度无序化, 增加染料对纤维的可达及度的结果。相比之下, 醋酸-醋酸钠的存在对亲和力的提高更突出。因为后者具有使丝纤维膨化和增加“染座”的双重作用。此外, 比较 C. I. Acid Blue 与 C. I. Acid Red 138 的亲和力(见表 4) 发现, 前者比后者低, 其染色牢度往往也比较差。

表 3 C. I. Acid Blue 142 的分配系数(K)与亲和力($\Delta\mu^\circ$)

温 度 (°C)	未加助剂	SZ-801	HAC-NaAC	HAC-NaAC SZ-801
$K (\times 10^{-3})$	50	1.30	1.44	8.35
	70	0.52	0.46	2.66
	90	0.18	0.18	0.74
$-\Delta\mu^\circ (\times 10^{-3})$	50	4.60	4.66	5.71
	70	4.26	4.27	5.37
	90	3.73	3.75	4.76

注: K 单位为(毫克/千克纤维)/(毫克/升); $\Delta\mu^\circ$ 单位为卡/摩尔。

表 4 C. I. Acid Red 138 的亲合力

温度(°C)	$-\Delta\mu^\circ (\times 10^{-3}$ 卡/摩尔)	
	未加助剂	HAC-NaAC SZ-801
50	4.73	5.77
70	4.44	5.68
90	4.36	5.55

表 5 为蚕丝织物酸性染料染色的染色热 (ΔH°), 表中染色热皆为负值, 说明上染过程中蚕丝织物对染料的吸附和结合均为放热反应。因此, 从热力学的角度看降低染色温度有利于上染。但是, 实际染色时间较短一般均未达到热力学平衡, 而且在温度变化范围较小的情况下对染色热的影响更小。而在染浴中添加 SZ-801 或醋酸-醋酸钠可以使染色热变大(后者更清楚), 表明染料与纤维之间的吸附和结合力加强。

表 5 酸性染料染色的染色热

染 料	染色热 (ΔH° 千卡/摩尔)		
	未加助剂	SZ-801	HAC NaAC
C. I. Acid Red 138	-7.77	-7.31	-9.39
C. I. Acid Blue 142	-11.58	-11.99	-13.35

(三) 醋酸-醋酸钠和 SZ-801 对蚕丝纤维物理结构的影响

为进一步探讨醋酸-醋酸钠、SZ-801 对蚕丝染色动力学和热力学的影响与丝纤维物理

结构改变的关系,测定了纤维的膨化度,发现经醋酸-醋酸钠(或SZ-801)处理的蚕丝的膨化度明显提高,达26.28%(或25.01%)。若同时添加醋酸-醋酸钠和SZ-801处理,则膨化度比单独使用醋酸-醋酸钠的略有提高。按不同处方70℃升温法染色的蚕丝纤维经红外光谱测定(见图7)知,采用SZ-801或SZ-801和醋酸-醋酸钠处理的蚕丝,其结晶度比未处理蚕丝分别下降2%或3%,或者说丝纤维低序区增加,微结构更趋疏松,染料可达及程度提高,从而使染色速率和竭染率改变。而且由表6知,这些助剂处理后的蚕丝织物基本上没有引起内在质量的变化。

从图8 X-射线衍射图可见,未处理蚕丝的衍射弧段最短,经SZ-801及SZ-801和HAC-NaAC处理后的蚕丝的衍射圆弧都比较长,且衍射强度高。说明未处理蚕丝的定向度比处理后蚕丝的定向度略高一些,这与红外光谱测定的结论亦是一致的。很可能是添加上述助剂处理的蚕丝纤维的较高有序区边缘部分也发生膨化,而

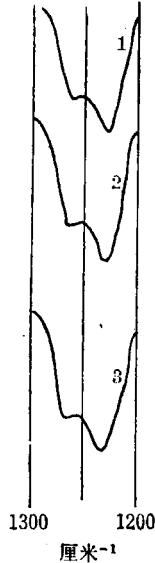


图7 蚕丝纤维的红外光谱比较
1—未处理; 2—渗透剂SZ-801(pH=6.8); 3—HAC1.5克/升—NaAC0.3克/升和SZ-801(pH=4)。

表6 蚕丝织物的强力(牛/3×30)

	经向	纬向
未处理	290	410
添加SZ-801	300	420
添加SZ-801和 HAC NaAC	300	410

增加了低序区部分在纤维中所占的比例。

三、结 论

1. 蚕丝低温染色从染色动力学分析,随着温度降低,染料的吸附速率和表现扩散系数减小,半染时间延长。

2. 添加醋酸-醋酸钠弱酸浴蚕丝低温染色,能显著提高染料的亲和力和染色热,足以补偿温度下降对竭染率的影响,但也造成半染时间缩短、吸附速率加快和表现扩散系数降低之弊端。为此,单独采用pH调节剂酸浴染色的降温范围受到染料扩散系数降低的限制。

3. 渗透剂SZ-801可提高酸性染料的亲和力和染色热,同时还可增进染料的表现扩散系数。它是低温染色比较理想的渗透剂。

4. 提高温度或添加SZ-801染色时,酸性染料的半染时间(缩短)与表现扩散系数(增大)的变化趋势一致;添加醋酸-醋酸钠染色时,半染时间(缩短)与表现扩散系数(减小)的变化趋势相反。

5. 添加SZ-801或醋酸-醋酸钠或SZ-

801和醋酸-醋酸钠处理的蚕丝纤维的结晶度和定向度略有下降,丝纤维低序区增加,微结构更趋疏松,染料的可达及程度提高。

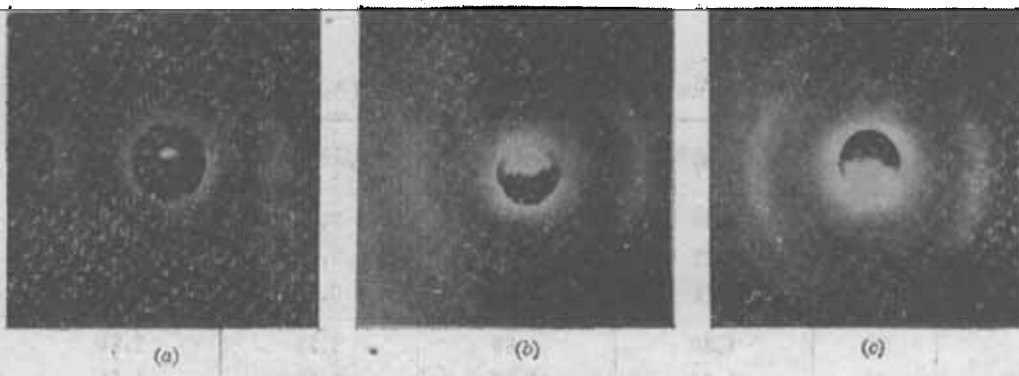


图8 蚕丝纤维的X-射线衍射图

(a) 未处理; (b) SZ-801处理(pH=6.8); (c)SZ-801和HAC1.5克/升—NaAC0.3克/升(pH=4)。

参加本文试验工作的还有武东华、张桂华和关天计。

(收稿日期: 1987年1月3日。)

参 考 资 料

[1] 《Int. Dyer》, 1980, Vol. 163, №2, p. 269.

[2] 《纤维》, 1979, Vol. 31, p. 401.

[3] 《真丝绸印染理论与实践》, 1975, p65. 79.

[4] 《纺织学报》, 1985, Vol. 6, p. 13.

[5] 《苏州丝绸工学院学报》, 1986, Vol. 6, p. 53.

[6] 《A Laboratory Course in Dyeing》, 3rd Ed. (1974).

[7] 《The Physical Chemistry of Dyeing》, (1964).

[8] 《J. Appl. Polym. Sci.》, 1980, Vol. 25, p. 921.