

QA对改性聚酯碱水解及染色性能的影响

周 满 英

(苏州丝绸工学院)

【摘要】 本文着重分析了季铵盐(QA)对改性聚酯碱水解的相转移催化作用及其动力学特点,并测试了催化水解后的聚酯纤维对阳离子染料的上染速率。

众所共知,聚酯纤维的NaOH处理即“减量处理”是聚酯织物仿丝绸处理中极为重要的一种手段,国内外已有不少报道^[1]。

少量季铵盐或季磷盐的存在,对聚酯碱水解有极为明显的影响^[2],类似于有机合成领域,把QA称作相转移催化剂,相应的反应叫做相转移催化(PTC)反应^[3]。

在QA催化下,聚酯碱水解具有哪些动力学特点?它对改性聚酯的染色性能有何影响?此类报道,尚不多见,本文以CDPET纤维为原料,进行了有关测试及分析。

一、实验部分

1. 减量率的测定:将洗净、烘干的CD-PET纤维置于不同碱浓和催化剂浓度的溶液(浴比1:40),在恒温振荡器中进行不同时间的碱处理,并调节不同的温度。然后利用“精确称量法”,按 $(W_{原} - W_{残})/W_{原} \times 100\%$ 得到各种不同时间、浓度和温度下的减量率。

2. 上染率的测定:将纤维在常压、85℃以上及不断搅拌下,用阳离子染料进行染色(浴比1:50,染液浓度0.1克/升),按“残液比色法”,由 $(1 - D_{残}/D_{原}) \times 100\%$ 得到不同时间的上染率。

二、结果与讨论

1. QA催化下的聚酯碱水解及其动力学
表1、表2分别择要列出60℃和50℃时

的碱水解数据(其中催化剂I、II、III号各表示十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基二甲基羟乙基硝酸铵和十二烷基三甲基苄基铵。)

表1 60℃时的减量率与碱处理参数

季铵盐	溶液浓度		处理不同时间后的减量率 (%)			
	NaOH (%)	QA	20分	40分	60分	80分
I号	3			0.4	1.4	2.3
	3	0.8/1000	4.4	7.3	9.6	12.1
II号	3	0.8/1000	2.0	4.7	7.3	9.5
	3	1/1000	3.4	5.3	8.5	10.7
	3	3/1000	3.2	5.4	8.6	10.5
I号	5		0.5	1.1	1.9	2.7
	5	0.8/1000	5.1	9.5	15.8	18.6
II号	5	0.8/1000	3.2	4.7	7.9	10.8
	5	1/1000	4.1	5.3	9.8	11.9
	5	3/1000	3.9	3.3	9.5	11.7

从表列数据可看到以下几个事实:其一,少量(1/1000以下)QA的加入,可使减量率有十分显著的提高。其二,若取表1、表2的数据以减量率对时间作图,则单纯用NaOH时,二者呈直线关系;加入少量QA后,呈曲线关系,其回归方程的相关系数在0.93~1.0之间(图略)。其三,减量率随碱浓增加而增加,就催化剂而言,当它们的浓度低于1/1000时,减

表 2 50℃时的减量率与碱处理参数

季铵盐	浴液浓度		处理不同时间后的减量率 (%)		
	NaOH (%)	QA	20分	40分	60分
I号	3		0.2	0.3	0.4
	3	0.8/1000	2.9	3.4	5.4
II号	3	0.8/1000	1.3	2.3	3.9
III号	3	0.8/1000	0.19	0.31	0.39

量率也随浓度而增加,但超过1/1000,减量率不再增加.其四,温度升高时,减量率显著上升,说明碱水解速率也随温度明显增加(见图1).

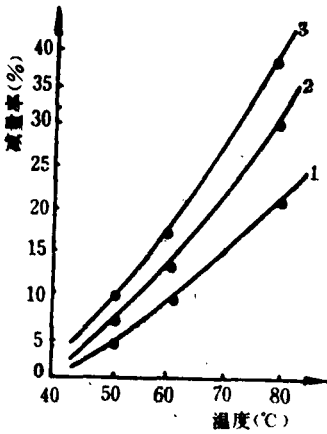


图 1 减量率与温度的关系

1、2、3分别为8% NaOH + 0.8 / 1000 “II”处理40、60、80分钟.其五,1/C₀(1-减量率)~时间t图是直线(见图2),可见在一定的碱浓时,聚酯的催化

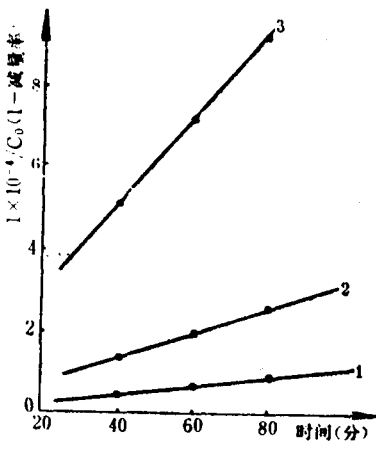


图 2 1 × 10⁻⁴ / C₀(1-减量率)与时间的关系

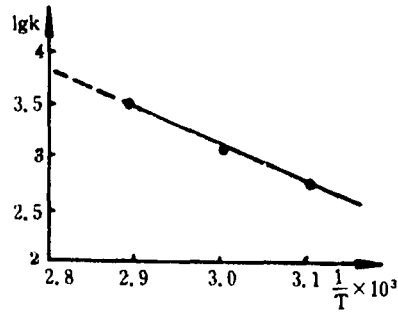
碱水解属于二级反应,原因在于:

$$\begin{aligned} \text{减量率} &= (W_{原} - W_{残}) / W_{原} \times 100\% \\ &= (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad \text{或} \\ C &= C_0(1 - \text{减量率}) \end{aligned}$$

式中: V 为溶液体积; C_0 、 C 是设想聚酯纤维溶于 V 某良溶剂中所得的起始浓度和某时刻的浓度, $C_0 = 2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 近似等于催化剂浓度; x 为水解产物的浓度.

根据动力学原理, 当两个反应物的起始浓度相同时, 二级反应符合 $1/C - 1/C_0 = kt$, (式中 k 为反应速率常数), 也即 $1/C$ 与 t 之间, 或 $1/C_0(1 - \text{减量率})$ 与 t 之间呈直线关系. 由各直线的斜率可得不同温度下的 k 值, 其中 $k_{312.5^\circ\text{C}} = 312.5$, $k_{833.8^\circ\text{C}} = 833.8$, $k_{2965.1^\circ\text{C}} = 2965.1$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 再作 $\lg k \sim 1/T$ 图, 又得直线

(见图3).



由图3可见 k 与 T 之间的关系符合 Arrhenius 方程. 从直线的斜率可求得活化能 $E = 67.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而从直线外推所得的截距可知频率因子 $k_0 = 2.82 \times 10^{13}$, 于是, CDPET 纤维催化碱水解的 Arrhenius 方程的指数形式为 $k = 2.82 \times 10^{13} e^{-8150/T}$.

从一系列实验数据看到, QA 对聚酯碱水解的催化作用毋庸置疑, 倘若通常仿丝绸处理中仅要求15%左右的减量率, 则聚酯可在相当温和的条件(碱浓低时间短、温度低)下进行碱处理. 这与 QA 的分子结构密切相关, 在季铵类化合物中, 含有“两亲性”的季阳离子 Q^+ , 它在水中和有机相中都有良好的“溶解性”. 当 CDPET 纤维加入含 QA 的碱液时, 一方面具有一定水溶性的 QA 与碱剂发生阴离子交换形成季铵碱 Q^+OH^- , 同时含有长链烃基的 Q^+ 的亲脂性, 使 Q^+OH^- 很快由水相吸附到固体纤维的表面, 起亲核试剂作用的 OH^- 借助 Q^+ , 由水相转入纤维固相(故称液~固相转移), 紧接着, 转移到纤维表面的 OH^- 相当活泼, 即与纤维大分子酯基中带正电荷的羰基碳原子发

生亲核取代作用，形成产物。这种反应机制与单纯用 NaOH 碱水解是不同的。

平平加或肥皂加入碱液，发现它们对聚酯碱水解无催化作用，因为它们的分子中缺乏与碱剂发生阴离子交换以及使 OH⁻ 进行相转移的 Q⁺ 离子，这是对上述机理最有力的证明。对于 Q⁺ 的长链烷基部分的碳原子数也有一定要求，一般以 C₁₂~C₁₆ 为宜。但分子中含苄基时不利于催化效果，含羟乙基时则有优良的催化性能。试验中所用催化剂的效率，为 I 号 > II 号 > III 号。

2. QA 催化水解后的 CDPET 纤维上染速率

在常压及相同染色条件下，以阳离子红 x-5GL 和阳离子黄 x-2GL 对未经碱处理、单纯用 NaOH 处理和 QA 催化水解后的纤维染色，观察在 98℃、pH 为 4 左右的上染速率曲线(见图4)。

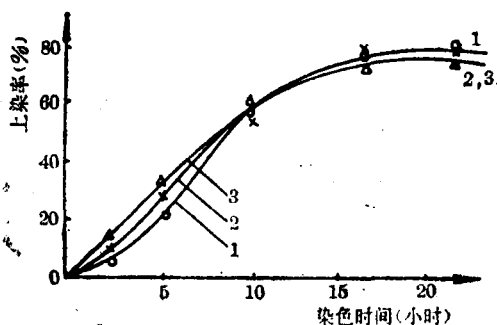


图 4 上染速率曲线

1-未经碱处理；2-用 NaOH 处理；
3-经 QA 催化水解。

染色开始阶段，在相同时间内，以催化水解后的纤维之上染率最大；到达平衡时，三者的上染率相近。这是因为在 CDPET 纤维大分子中，具有与阳离子染料 D⁺x⁻ 结合的“染

座”，当它浸入染浴后，D⁺x⁻ 向纤维表面扩散并被吸附；从纤维的二级转变温度开始，染料向纤维内部扩散及渗透；最后，染料阳离子 D⁺ 进入纤维大分子中的酸性席位，与磺酸基团以离子键结合而上染。在染色初始，由于 QA 催化水解后的纤维表面凹穴较多，表面积大，染料分子易向纤维扩散及被它吸附，使开始时上染较快。但能否上染和平衡上染率的大小，取决于纤维大分子中酸性基团的有无及数量，故三者的最大上染率是相近的。染色温度低于 85℃ 上染率很小，是因为染料要向纤维内部扩散，必须在聚酯纤维的二级转变温度(约 88℃ 左右)，此时纤维处于比较“疏松”的状态。[4]。

三、结 论

1. QA 存在下的聚酯碱水解，是一种液~固相转移催化(PTC)反应，在恒碱浓时表现为二级，反应活化能 E = 68kJ/mol 左右。

2. PTC 反应条件温和，能降低碱水解反应的温度、缩短反应时间、降低碱浓等。

3. CDPET 纤维对阳离子染料可染。在相同的染色条件下，未经处理的、用 NaOH 处理的及 QA 催化碱处理的 CDPET 纤维的上染率相近，上染速率曲线也类同。

参 考 资 料

- [1] 《合纤简讯》，1979，№. 3，p. 38~39。
- [2] 《染色工业》，1981，№. 4，p. 33~37。
- [3] 《有机合成中的相转移催化作用》，化学工业出版社，1984。
- [4] 《染色理论化学》下册，纺织工业出版社，1981。