

涤纶拔染印花助拔剂的助拔原理研究

王惠珍 龙家杰 程万里

(苏州大学材料工程学院,苏州,215021)

蔡振娟

(苏州染料厂)

宋琦

(苏州进宇印染有限公司)

摘要:测试助拔剂对涤纶纤维玻璃化温度及结晶度的影响,探讨助拔剂对分散染料的作用,分析助拔剂对还原剂在涤纶纤维中扩散行为的影响。

关键词:拔染印花 涤纶织物 分散染料 助拔剂 原理

中图分类号:TS 194.442.1

实践证明,染地涤纶织物拔染印花要达到理想拔染效果,助拔剂是绝对重要的技术关键。目前对助拔剂的助拔原理已有探讨^[1~3],但尚欠深入和完善。本文从助拔剂对涤纶纤维和分散染料的作用出发,通过实验探讨了还原法拔染印花中助拔剂的助拔原理。

1 实验材料

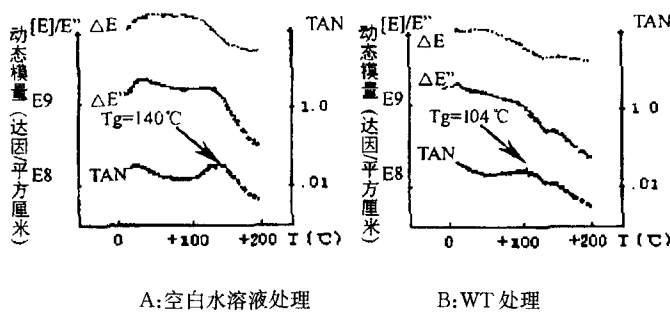
练白涤纶玉亚绉(经 610F/10cm、纬 180F/10cm、200.78s/10cm、68.45g/m²)。NaOH、乙酸乙酯、DMF、SnCl₂、罗达明 B 等为化学纯试剂。分散染料、Printex PS-14、助拔剂 WT 等为市售工业品。

2 结果与讨论

2.1 助拔剂对涤纶纤维的作用

相对于涤纶纤维大分子,助拔剂分子小,高温下可能进入纤维内相,与纤维大分子作用,影响纤维微观结构及性质。为此,对含和无助拔剂 WT 高温浸渍处理(130℃,30min)的涤纶纤维,采用动态粘弹谱仪(RHEOVIBRN DDV-II-EA,升温速率 2℃/min,频率 110Hz,温度范围 10~200℃)测试二级转变点的变化,并借助 X-ray 衍射(DMAX/3C 型, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.542\text{\AA}$,扫描速率 4DEG/min),探讨了助拔剂对拔印涤纶纤维结晶度的影响,结果如图 1、2。

由图 1 知,两种条件处理的涤纶纤维的 T_g 分别为 140℃ 和 104℃,在助拔剂条件下,涤纶纤维的 T_g 显著降低,可见助拔剂能进入纤维内,削弱纤维大分子间的作用,使体系大分子链段活动性增加,具增塑膨化作用^[4]。因而高温汽蒸时,纤维大分子活动自由度增大,易形成较大、较多的瞬时空隙,利于还原



A:空白水溶液处理 B:WT处理
图1 涤纶纤维的动态模量—温度谱

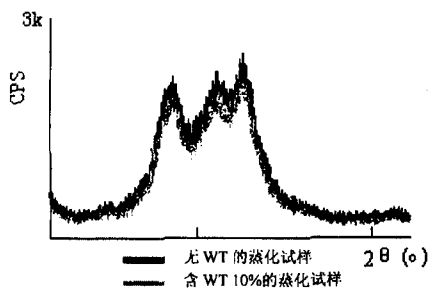


图2 助拔剂 WT 对涤纶纤维结晶度的影响

剂、染料的扩散迁移。同时由 X-ray 衍射图 2 知,助拔剂对涤纶纤维结晶度影响较小,汽蒸条件下,助拔剂一般只进入纤维无定形区,对非晶区的大分子链段增塑膨化,使链段之间的相互作用减小,有利于自由链段构象变化增大及无定形区分子取向度下降^[4],而有利于瞬时空隙的形成。

2.2 助拔剂对染料的作用

2.2.1 助拔剂对分散染料染色亲和力的影响 助拔剂的主要成分为芳香类有机物,在汽蒸条件下,它可能影响上染染料与纤维之间的作用。为此,采用近似理想条件下的染色法(120℃染色 300min),依据式(1)^[5]探讨了助拔剂对染料分配系数及亲和力的影响,结果见表 1。

$$-\Delta\mu^0 = RT\ln([D]_f/[d]_s) \quad (1)$$

式中 $[D]_f$ 、 $[D]_s$:染色平衡时染料在各相中的浓度

表 1 助拔剂 WT 对分散玉红 3B^a 分配系数及亲和力的影响

	水浴 ^b (i=1)	助拔剂浴 ^c (i=2)
剥色液光度值(A _{1i})	0.191	0.037
染色残液光度值(A _{2i})	0.5096	0.742
分配系数(K)		
$K = \frac{[D]_f(\text{mol/kg})}{[D]_s(\text{mol/L})}$	243.62	10.97
$-\Delta\mu(\text{KCal/mol/D})^d$	4.275	1.863

注:a.分散玉红 3B^a 4% (owf); b.剥色液 65ml, A₁₁、A₂₁分别为稀释相同倍数的光度值; c.剥色液 22ml; A₁₁为稀释 1.25 倍后的光度值; d.设两种条件下涤纶纤维的自由体积相同,且亲和力为近似表征值。

表 1 中,助拔剂条件下染料的分配系数远比水浴条件下的小,水浴中分散染料对涤纶纤维的亲合力是助拔剂浴中的两倍左右。可见助拔剂与分散染料之间有较强的作用力,使染料分配系数 K 值减小。因此,拔染浆中添加少量助拔剂(10%),既可削弱纤维大分子间作用力,使大分子链段易于运动,又可起到解吸剥色作用,使染料易与还原剂作用。

2.2.2 助拔剂对上染染料解吸速率的影响

为探讨助拔剂对染色涤纶纤维上分散染料解吸动力学—解吸速率的影响,采用不同温度下的解吸实验(浴比 1:500),并根据经验式(2)及式(3)^[5],得结果如图 3、4、5 及表 2。

$$M_t = 2M_\infty \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2)$$

式中 M_t : t 时刻涤纶纤维

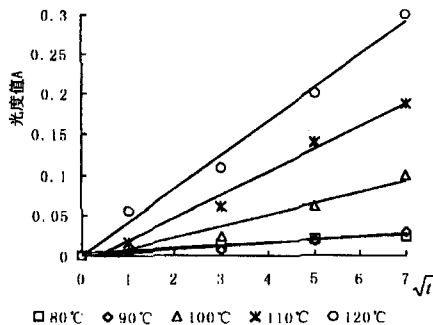


图3 空白水浴中涤纶纤维上染料的解吸速率

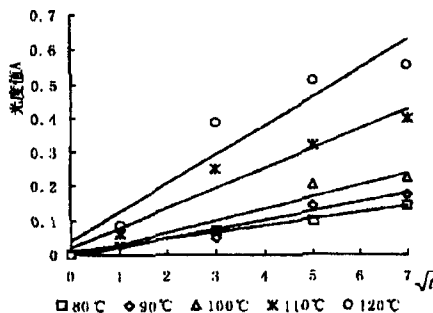


图4 助拔剂条件下涤纶纤维上染料的解吸速率

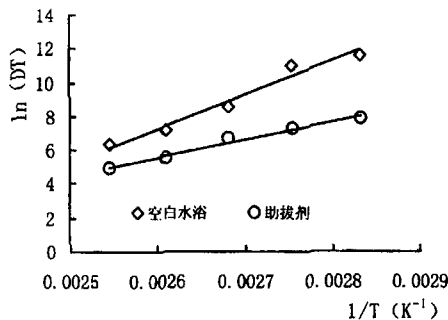


图5 助拔剂 WT 对涤纶纤维上染料解吸扩散能阻(E_{扩散})的影响

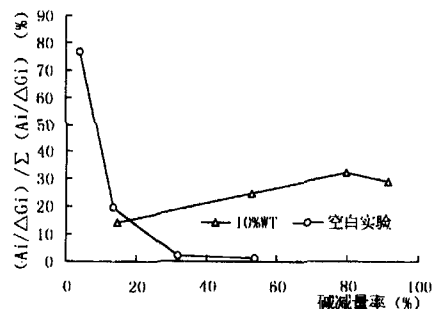


图6 助拔剂对还原剂(SnCl₂)在涤纶纤维内扩散的影响

维上染料吸附量; M_{∞} : 平衡时纤维上的染料吸附量; D : 染料扩散系数。

$$\ln D_T = D_0 - (E/RT) \quad (3)$$

式中 D_T : 温度 T 时染料扩散系数; D_0 : 常数; E : 扩散能阻; R : 摩尔气体常数; T : 绝对温度。

从图 3、4 知, 助拔剂对纤维上分散染料解吸速率产生了重要影响。各对应温度下, 图 4 中直线斜率(近似表征扩散速率的平方根)都比图 3 中大, 说明助拔剂显著加快了纤维上染料的解吸速率, 有利于分散染料与还原剂相互作用。同时, 由图 5 及表 2 知, 在助拔剂存在下, 染料解吸时在纤维内的扩散能阻($E_{扩散}$)明显降低, 有利于分散染料从纤维内相向外相迁移。

表 2 助拔剂对染色涤纶纤维上染料的解吸动力学影响^a

$D_0(\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$	$E_{扩散}(\text{Kcal/mol})$
$D_{0空}: 1.65 \times 10^{19}$	$E_{0空}: 39.206$
$D_{0助}: 1.5 \times 10^9$	$E_{0助}: 20.379$

注: a 图 3、4、5 和表 2 中扩散速率、扩散能阻值具有相对意义

表 3 助拔剂对还原剂(SnCl_2)在涤纶纤维内扩散的影响

碱减量次数(i)	无助拔剂拔印的涤纶织物				含助拔剂 WT(10%)拔印的涤纶织物			
	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$
碱减量 $\Delta G_i(\text{mg})$	3.104	7.577	14.850	17.468	11.700	30.700	21.300	9.500
减量率(ΔG)(%)	3.880	13.350	31.914	53.750	14.625	53.000	79.625	91.500
光度值(A_i)	0.276	0.174	0.036	0.026	0.019	0.086	0.078	0.031
$A_i/\Delta G_i(\times 10^{-3})$	88.918	22.964	2.424	1.488	1.624	2.801	3.662	3.263
$(A_i/\Delta G_i)/\Sigma(A_i/\Delta G_i)(\times 100\%)$	76.790	19.832	2.093	1.285	14.308	24.678	32.264	28.749

2.3 助拔剂对还原剂扩散行为的影响

涤纶还原法拔染印花时, 拔染浆中还原剂能否扩散渗入纤维内相, 直接与染料发生还原作用, 是探讨助拔原理的另一重要方面。对含和无助拔剂的两种(染色织物和对照处理的练白织物)拔印处(SnCl_2 还原剂)试样进行碱减量(20% NaOH, 95℃ ~ 100℃), 并对不同减量率残液中锡元素经罗达明 B^[6]显色, 用乙酸乙酯萃取后进行分光光度法测定, 结果如表 3 及图 6。

由表 3、图 6 知, 助拔剂对还原剂在涤纶纤维内的扩散产生了重要影响。在对照实验中, 随着减量率增加, 碱减量残液中与锡离子浓度成正比的单位质量光度值百分比急剧下降, 在减量率达 10%, 其值下降了一半, 表明无助拔剂的拔染样, 经高温汽蒸, 大部分还原剂仍无法扩散进入纤维内。在含 10% 助拔剂 WT 的实验中, 碱减量残液中与锡离子浓度成正比的单位质量光度值百分比曲线呈开口向

下的抛物线型, 且除第一点外, 其余值都比空白实验中相应值高。说明在高温汽蒸条件下, 纤维经助拔剂增塑、膨化后, 纤维分子间空隙度增加, 还原剂能够较大量地扩散进入纤维内相的无定形区。而第一点较低, 可能由于助拔剂使纤维分子间空隙增大后, 纤维表层通透性增大, 表层还原剂能自由进出, 并随着还原剂向纤维内层的迁移而减小。

无机性还原剂本身对疏水性涤纶纤维缺乏亲和力, 而且涤纶纤维结构紧密, 还原剂难以扩散进入纤维相内。但是在助拔剂作用下, 由于纤维分子链段活动自由度增大, 瞬时空隙增大、增多, 有利于还原剂扩散进入纤维相内, 与染地纤维上及解吸下来的染料发生还原分解, 有效地达到拔染效果。

3 结论

在涤纶织物还原法拔染印花中, 助拔剂有两大作用: 首先是助拔剂对涤纶纤维具增塑、膨化作用。在蒸化条件下, 助拔剂分子进入涤纶纤维大分子无

定形区内, 有效地削弱纤维大分子间作用, 使纤维分子链段自由度增大, 玻璃化温度(T_g)降低, 容易形成较大、较多的瞬时空隙, 有利于还原剂向纤维内相迁移, 使内相染料不断被还原分解, 同时也利于解吸染料向纤维外相扩散迁移, 充分完成拔染过程; 其次是助拔剂

通过对分散染料的作用, 可改变染料的分配系数(K), 提高染色涤纶纤维上地色染料的解吸速率, 降低解吸染料在纤维内相的扩散能阻($\Delta E_{扩散}$), 加快染料分子的扩散迁移, 有利于与还原剂充分作用, 在较短蒸化时间内达到拔染目的。

参 考 文 献

- [1] 丁遐: 涤纶仿真丝绸防拔染印花中助拔剂的作用, 《丝绸技术》, 1995(3): 18~20
- [2] 陈启宏: 涤纶织物碱性拔染印花中拔染助剂的作用探讨, 《印染助剂》, 1997(5): 12~15
- [3] 浙江丝绸科学院防拔染印花专题组: 涤纶仿真丝绸深地防拔染印花-助拔剂的研究, 《丝绸》, 1995(7): 25~26
- [4] π. B. 科兹洛夫等著, 张留城译: 《聚合物增塑原理及工艺》, 北京: 轻工业出版社, 1990
- [5] 黑木宣彦著, 陈水林译: 《染色理论化学(上、下)》北京: 纺织工业出版社, 1981: 112~114, 144~145; 192~194
- [6] Z. 霍耳兹贝赫等著, 中山大学等译: 《无机分析中的有机试剂手册》, 北京: 高等教育出版社, 1983: 271~272