

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171008806

双亚苄基醌式噻吩染料对棉织物的染色性能

蔡金芳¹, 陈维国^{1,2}, 崔志华^{1,2}, 江 华^{1,2}

(1. 浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018;
2. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要 为开发棉织物染色用环保型直接染料, 研究了自制双亚苄基醌式噻吩染料 SR 对棉织物的染色性能, 探讨了染色温度、时间、染料用量和元明粉质量浓度对上染效果的影响, 并优化了染色工艺条件; 通过准二级动力学模型对染色动力学进行了研究; 运用 Freundlich 热力学吸附方程对实验数据进行了拟合分析。结果表明, 染料用量为 1% (o. w. f) 时, 染料 SR 上染棉织物的优化工艺条件为: 元明粉质量浓度 10 g/L, 染色温度 55 °C, 染色时间 60 min, 实验浴比 1:50, 该条件下平衡上染率为 71.6%, 色深 (K/S) 值达 18.76; 染料 SR 对棉织物的染色符合准二级动力学模型, 且染色温度越高, 染料 SR 染色速率常数越大, 半染时间越小, 扩散系数越大; 染料 SR 上染棉织物的吸附等温线符合 Freundlich 热力学吸附模型。

关键词 双亚苄基醌式噻吩染料; 棉织物; 染色; 染色动力学

中图分类号: TS 190.2 文献标志码: A

Dyeing properties of difluorenylidene quinoidal thiophene dye on cotton fabric

CAI Jinfang¹, CHEN Weiguo^{1,2}, CUI Zhihua^{1,2}, JIANG Hua^{1,2}

(1. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract In order to develop environmentally friendly direct dyes for cotton fabrics, a self-made difluorenylidene quinoidal thiophene dye SR was applied to dye cotton fabric. The effects of dyeing temperature, time, dye dosage and mass concentration of sodium sulfate on dyeing performance were investigated and the dyeing condition were optimized. Dyeing dynamics were studied by using a pseudo second-order kinetic model. Besides, relevant experimental data were analyzed by using the Freundlich adsorption isotherm model. The results show that proper dyeing condition at 1% (o. w. f) of dye concentration are 55 °C of temperature, 60 min of contact time, 10 g/L of mass concentration of sodium sulfate and 1:50 of liquor ratio. Under the conditions, 71.6% of equilibrium dye-uptake and 18.76 of color depth are achieved. The dyeing dynamics can be described with a pseudo second-order kinetic model. As the dyeing temperature increase, dyeing rate constant as well as diffusion coefficient increases, accompanied with the decrease of half-dyeing time. The Freundlich type thermodynamic adsorption model fits well to describe the adsorption behavior of dye SR on cotton fabric.

Keywords difluorenylidene quinoidal thiophene dye; cotton fabric; dyeing; dyeing dynamics

直接染料染色快速、便捷, 在纺织品合成染料中曾占有重要地位。早期的直接染料在化学结构上大

都为联苯胺类偶氮染料, 虽然染色性能优异, 但因其致癌性^[1]而被迫淘汰。当前, 直接染料的结构开发

收稿日期: 2017-10-25 修回日期: 2018-03-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51673176); 浙江省公益技术研究计划 (LGG18B060003); 浙江省自然科学基金项目 (LY16B060006)

第一作者简介: 蔡金芳 (1989—), 女, 博士生。主要研究方向为环保型染料合成与应用。

通信作者: 江华, E-mail: jh@zstu.edu.cn。

主要集中在诸如采用二氢苯并磷嗪二胺^[2]、二(对氨基苯基)脲^[3]和苯二酰胺^[4-5]等新型二胺类结构以替代联苯胺来制备偶氮直接染料。相比偶氮类染料,非偶氮类结构的直接染料则较少报道。二噁嗪^[6]和酞菁^[7]由于分子内各原子的共平面性较好而能够作为非二胺类原料合成出非偶氮结构的杂环类直接染料,但由于直接性较低,上染率和色牢度等染色性能还有待提高。探寻新型发色母体并将其用于染料分子设计已成为直接染料研究领域的热点之一。

近年来,材料领域出现了一类新型醌式杂环结构,其重要特点是醌式骨架上所有原子均处于同一平面,分子具有高度平面性和骨架刚性^[8-9]。同时,醌式杂环化合物在可见光区域具有强烈的光谱吸收特性,颜色鲜艳且化学性质稳定^[10-11]。基于此,将醌式杂环结构用于纺织品染料开发将具有积极意义。前期研究证实了双(酯基氰基亚甲基)醌式联二噁吩以及双亚苄基醌式噻吩等疏水性醌式杂环染料对涤纶织物具有可染性,部分染料能够表现出很好的上染率、色深值及色牢度等染色性能^[12-13],而将醌式杂环染料改造成适用于棉、毛等亲水性纤维染色的染料鲜有研究报道。

在前期研究醌式杂环染料的过程中发现,具有高度分子结构平面性的双亚苄基醌式噻吩染料能够在一定条件下被棉织物大量吸附,表明醌式杂环染料对棉纤维具备一定的直接性。本文采用自制的水溶性双亚苄基醌式噻吩染料 SR 对棉纤维进行染色,考察了各类因素对染色效果的影响,在此基础上,进一步研究了吸附动力学和热力学,为具有醌式杂环结构的直接染料分子设计提供有益参考。

1 实验部分

1.1 材料

织物:半漂平纹棉织物(125 g/m²,广东溢达纺织有限公司)。化学品:自制双亚苄基醌式噻吩染料 SR(相对分子质量为 570.66,结构如图 1 所示)、元明粉(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

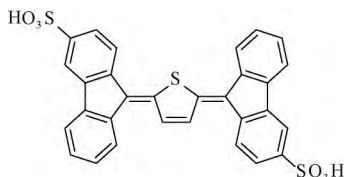


图 1 染料 SR 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of dye SR

1.2 仪器

US560-02 型恒温水槽振荡器(佛山市容桂瑞邦机

电设备厂)、UV2600 紫外-可见分光光度仪(日本岛津公司)、SF600X 型测色配色仪(美国 Data Color 公司)。

1.3 标准工作曲线的绘制

以去离子水为溶剂,精准配制不同浓度的染料水溶液,利用紫外-可见分光光度仪测定各自最大吸收波长处的吸光度。将所得染料质量浓度与吸光度数值进行线性拟合^[14],求得染料 SR 的标准工作曲线如下

$$y = -0.04654 + 0.08995x \quad (R^2 = 0.99993)$$

式中: y 为吸光度; x 为染料的质量浓度, mg/L。

1.4 染色方法

染料 SR 用量为 $q\%$ (o. w. f), 加入适量元明粉, 浴比 1:50, 室温入染, 以 1 °C/min 升温至一定温度, 保温 60 min, 最后以 3 °C/min 的速度降温至室温, 取出棉织物, 水洗, 晾干。

1.5 上染百分率的测定

分别取一定量染色前后的染液稀释相同倍数后, 使用紫外-可见分光光度仪测定吸光度, 根据染色前后染液吸光度值计算上染百分率 (E) 为

$$E = \left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right) \times 100\%$$

式中: A_1 和 A_2 分别为染色前后染液的吸光度。

1.6 色深值 (K/S) 测定

在 D65 光源, 10° 视场条件下, 使用测色配色仪测试每个染后织物样品 3 个不同位点处的 K/S 值, 取平均值。

1.7 吸附等温线测试

相同染色温度下, 配制不同浓度的染液对 0.10 g 棉织物进行染色, 浴比为 1:1000, 保温时间为 300 min。染色结束后, 取出织物并用水洗至洗液无色, 合并所有洗液。量得所剩残液的体积, 将洗液定容至相同体积后与染色残液合并, 测得合并液的吸光度 A , 并依据标准工作曲线的线性回归方程计算吸光度为 $2A$ 时染料浓度, 即为染色平衡时染液中的染料浓度 D_s (mg/L); 染色平衡时纤维上的染料浓度 D_f (mg/g) 按下式计算

$$D_f = \frac{m \times E}{w}$$

式中: m 为染料质量, mg; E 为上染百分率, %; w 为棉织物质量, g。

2 结果与讨论

2.1 染料 SR 的紫外-可见吸收特性

为了了解染料的吸收性质, 首先测试了染料 SR 在水中的紫外-可见吸收光谱(染料水溶液浓度为

1×10^{-5} mol/L) ,如图 2 所示。染料在 400 ~ 600 nm 区域具有非常尖锐的吸收峰,最大吸收波长为 500 nm,半峰宽仅有 57 nm。根据标准工作曲线得到染料 SR 的摩尔消光系数为 $51\,288$ L/(mol·cm) ,而以双偶氮结构为发色母体的常规直接染料的摩尔消光系数通常在 $3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$ L/(mol·cm) ^[2-4] 左右,显示出染料 SR 作为高发色染料的潜在应用价值。

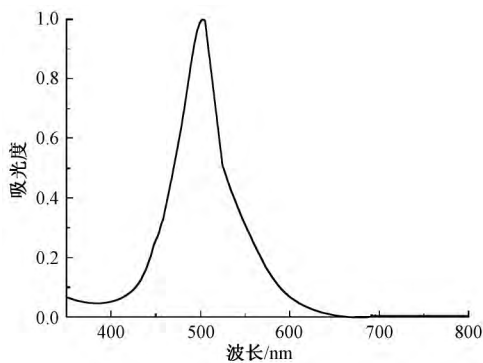


图 2 染料 SR 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectrum of dye SR

2.2 染料 SR 染色效果的影响因素分析

采用直接染料常规染色方法将染料 SR 对棉织物进行染色,能够获得红紫色染色织物。为提高染料上染率、色深值等染色性能指标,本文对染色温度、时间、元明粉用量等关键影响因素进行了探讨。

2.2.1 染色温度

染色平衡时,保温温度对染料 SR 上染棉织物的影响结果如表 1 所示。

表 1 不同温度下染料 SR 上染棉织物的上染率和 K/S 值

Tab. 1 Dye uptakes and K/S values of dye SR on cotton fabric under different temperature

温度/℃	上染率/%	K/S 值
35	42.5	11.66
45	60.1	12.90
50	65.5	16.81
55	71.6	18.76
60	68.0	18.63
65	58.6	17.60
75	54.2	15.74
85	48.1	13.29
95	44.4	12.58

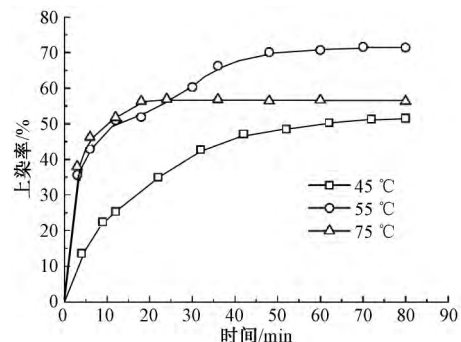
注:染料 SR 用量为 1% (o. w. f);元明粉质量浓度为 10 g/L;时间为 60 min。

由表 1 可见,染料 SR 的上染率和染色织物的 K/S 值均随着保温温度的升高而呈现先上升后下降的变化趋势,当温度为 55 ℃ 时达到最大值,此时,上染率为 70.7% K/S 值为 18.76。温度较低时,纤维膨胀程度不够,染料分子运动较慢,聚集程度较高,

染料分子难以进入纤维内部;温度过高时,染料分子运动加快,且纤维间空隙增大,此时由分子扩散而导致的解吸随之加剧。为探讨染料 SR 的吸附上染能力,本文以 55 ℃ 作为该染料的染色温度。

2.2.2 染色时间

不同温度下,染料 SR 上染棉织物的染色速率曲线如图 3 所示。在上染初始阶段,溶液中染料浓度远高于纤维上染料浓度,使得染料吸附速率大于解吸速率,故上染速率较快;随着染色时间延长,纤维上的染料浓度逐渐增大,解吸速率也逐渐增大,导致上染速率逐渐降低;当吸附速率和解吸速率相等时,达到上染平衡。其中,温度为 45 ℃ 时,约需 70 min 达到染色平衡;温度为 55 ℃ 时,约需 50 min 达到染色平衡;温度为 65 ℃ 时,则只需 20 min 即可达到染色平衡。可见,染色温度越高,所需时间越短。不过,为保证染料进入纤维深处,完成透染,仍然需要保持一定的保温时间。



注:染料 SR 用量为 1% (o. w. f);元明粉质量浓度为 10 g/L。

图 3 染料 SR 上染棉织物的染色速率曲线

Fig. 3 Dyeing rate curve for dye SR dyeing cotton fabrics

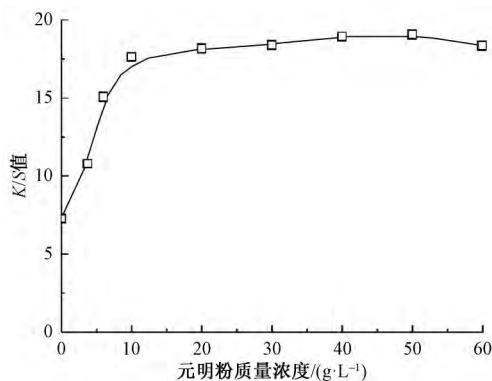
2.2.3 元明粉质量浓度

元明粉质量浓度对染色织物 K/S 值的影响见图 4。可以看出,随着元明粉质量浓度的增加,染色织物的 K/S 值大幅增加,直至质量浓度达 10 g/L,此阶段内元明粉对染料 SR 上染棉织物具有强烈的促染作用;继续增加元明粉质量浓度,染色织物的 K/S 值不再显著上升。这是由于醌式杂环结构平面性好而使染料分子具有较强的聚集倾向,过量的电解质易引起染浴中染料聚集而析出,不利于染料对织物的上染。因此,较为适宜的元明粉质量浓度为 10 g/L。

综上,当染料用量为 1% (o. w. f) 时,染料 SR 上染棉织物的优化工艺条件为:元明粉质量浓度 10 g/L,55 ℃,60 min,浴比 1:50。该条件下平衡上染率 71.6% K/S 值为 18.76。

2.2.4 染料用量

考察了不同染料用量对染料 SR 上染棉织物的影响,结果如表 2 所示。可以看出,随着染料用量的



注:染料 SR 用量为 1% (o. w. f); 温度为 55 °C; 时间为 60 min。

图 4 元明粉质量浓度对染料 SR 上染棉织物的影响

Fig. 4 Effect of mass concentration of sodium sulfate on dyeing performance of cotton fabrics by dye SR

增加,染色织物的 K/S 值大幅上升,至染料用量超过 1% (o. w. f) 后, K/S 值达到饱和,不再增加。平衡上染率则随染料用量的增加而大幅下降,表明染料用量增大后,染料越来越难以染纤维,同时更多的染料会进入纤维内部,而表现色深则达到饱和状态。这也表明由于染料 SR 的相对分子质量较大,多数偶氮类直接染料偏小,染料与纤维间的范德华力比较小,因此,仍然有必要通过引入取代基或扩大分子 π 共轭体系等方法改造该类以醌式杂环结构为发色母体的染料,以提高染料对棉纤维的直接性。

表 2 染料用量对染料 SR 上染棉织物的影响

Tab. 2 Effect of dye dosage on dyeing performance of cotton fabrics by dye SR

染料用量 / % (o. w. f)	上染率 / %	K/S 值
0.25	90.0	6.69
0.50	84.7	12.21
0.75	73.2	15.37
1.00	70.7	17.20
1.50	50.1	16.96
2.00	43.0	16.75
2.50	40.7	16.54
3.00	37.7	16.77

注:染色浴比为 1:50;元明粉质量浓度为 10 g/L;染色温度为 55 °C;时间为 60 min。

2.3 染色动力学分析

选用准二级动力学模型来研究染料 SR 上染棉织物的动力学特性^[15]。将染色速率曲线中的数据重新处理,运用准二级动力学模型进行模拟,建立纤维上染料吸附量(C_t)与时间(t)的关系曲线,如图 5 所示。可知 3 个温度下变量 t/C_t 与 t 均显示了良好的线性关系。线性拟合直线的回归系数 R^2 均能达到 0.998 以上,具有很好的拟合度。因此,准二级动力学模型能够很好地描述染料 SR 对棉纤维的整个吸附过程。

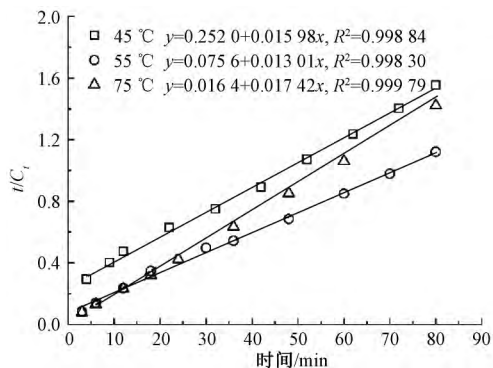


图 5 染料 SR 吸附棉织物的准二级动力学线性拟合曲线

Fig. 5 Plot of pseudo second-order equation for adsorption of dye SR on cotton fabrics

根据拟合直线的斜率和截距,计算平衡上染率 C_∞ 、染色速率常数 k 和半染时间 $t_{1/2}$ ^[15],结果如表 3 所示。可知 3 个温度下的 C_∞ 均大于各自温度下染色 80 min 的上染率,说明染色 80 min 并未真正达到理论上的平衡。随着染色温度的提高,染色速率常数迅速增大,半染时间大幅减小。这是由于温度升高导致棉纤维膨胀,同时染料分子热运动加剧,从而使得染色速率加快。

表 3 染料 SR 上染棉织物的准二级动力学参数

Tab. 3 Pseudo second-order kinetic parameters of SR dyeing on cotton fabrics

$T/^\circ\text{C}$	$C_\infty / \%$	$k/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
45	62.6	1.01	15.80
55	76.9	2.24	5.80
65	57.4	18.50	0.94

已知所用棉纤维半径为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}$,根据希尔公式计算染料 SR 在棉纤维上的扩散系数^[16],结果如表 4 所示。比较可知,染色温度越高,扩散系数越大。这是因为温度升高,纤维溶胀越充分,染料分子的动能也随之增加,有更多的染料分子能克服阻力向纤维内部扩散。另外,随着染色时间的增加,扩散系数逐渐减小。根据孔道扩散模型,染料分子通过纤维内部孔道扩散进入纤维内部,故染色过程中,染料分子的扩散会因为纤维孔道逐渐被染料分子占据而变得缓慢。

表 4 染料 SR 对棉织物染色的扩散系数

Tab. 4 Diffusion coefficient of SR dyeing on cotton fabrics

t / min	扩散系数 $D / (10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
	45 °C	55 °C	65 °C
3	0.627	7.391	17.680
6	1.102	5.860	15.220
12	1.348	4.420	11.890
36	1.722	3.273	8.671
80	1.242	2.112	3.268

2.4 染色热力学分析

直接染料的染色热力学通常符合 Freundlich 模型。本文测试了染色温度为 55 °C 时染料 SR 对棉纤维的吸附热力学特征,采用 Freundlich 模型将所得吸附数据取对数后进行线性拟合^[17],获得变量 $\lg D_f$ 随变量 $\lg D_s$ 变化的关系曲线,结果如图 6 所示。可知,变量 $\lg D_f$ 与 $\lg D_s$ 表现出良好的线性关系,按拟合直线得到的复相关系数 R^2 为 0.998 30,具有很好的拟合度。因此,染料 SR 对棉纤维的染色热力学可以通过 Freundlich 吸附等温线模型进行描述,即染料主要以范德华力上染棉织物。

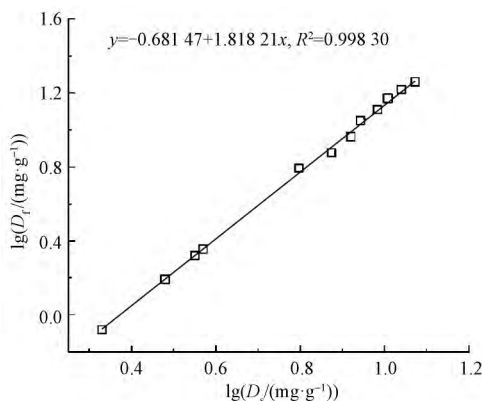


图 6 采用 Freundlich 吸附模型的拟合结果

Fig. 6 Fitting results by using Freundlich adsorption model

3 结 论

1) 含醌式杂环结构的双亚苄基醌式噻吩染料 SR 对棉织物具有较强的吸附上染能力,经过工艺优化,染料 SR 的平衡上染率最高能达到 71.6%,染色织物 K/S 值最高为 18.76。

2) 染料 SR 上染棉织物的染色动力学可用准二级动力学模型进行描述,染色热力学可用 Freundlich 吸附等温线模型来描述。

FZXB

参考文献:

- [1] DAPSON R W. Benzidine-based dyes: effects of industrial practices, regulations, and world trade on the biological stains market [J]. *Biotechnic & Histochemistry*, 2009, 84(3): 95–100.
- [2] BELLO K A, SHEN K H, ZHAO D F, et al. Dyes based on 5,10-dihydrophenophosphazine: part 1: disazo direct dyes [J]. *Dyes and Pigments*, 2000, 46: 121–128.
- [3] LI Y, LI W, ZHANG Y Z, et al. Studies on the synthesis of 4,4'-diaminodiphenylurea and direct dyes derived therefrom [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 64: 35–37.
- [4] WOJCIECHOWSKI K, WYRCEBAK A, GUMULAK J.

Direct dyes derived from iso- and terephthalic acids [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 56: 99–109.

- [5] WOJCIECHOWSKI K, GUMULAK J. Benzidine-free direct dyes, amide derivatives of iso- and terephthalic acids [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 56: 195–202.
- [6] 尹志刚, 崔金海, 钱恒玉. 三苯二噁嗪化合物的研究与应用进展: 二 [J]. *染料与染色*, 2005, 42(5): 6–8. YIN Zhigang, CUI Jinhai, QIAN Hengyu. Advances in the study and application of triphenyldioxazines [J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2005, 42(5): 6–8.
- [7] 施锋, 李宏洋, 彭孝军. 酞菁直接染料的合成及性能测试 [J]. *染料与染色*, 2003, 40(4): 201–202. SHI Feng, LI Hongyang, PENG Xiaojun. Synthesis and performance testing of phthalocyanine-based direct dyes [J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2003, 40(4): 201–202.
- [8] CASADO J, ORTIZA R P, JUAN T, et al. Quinoidal oligothiophenes: new properties behind an unconventional electronic structure [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 43(45): 5672–5686.
- [9] BURREZO P M, ZAFRA J L, NAVARRETE T L, et al. Quinoidal/aromatic transformations in π -conjugated oligomers: vibrational raman studies on the limits of rupture for π -bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 2250–2259.
- [10] COLELLA L, BRAMBILLA L, NARDONE V, et al. Outside rules inside: the role of electron-active substituents in thiophene-based heterophenone-quinones [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17: 10426–10437.
- [11] JIANG H, ONIWA K, XU Z, et al. Synthesis and properties of dicyanomethylene-encapped thienopyrrole-based quinoidal S,N-heteroacenes [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2017, 90(7): 789–797.
- [12] JIANG H, ZHANG L, CAI J, et al. Quinoidal bithiophene as disperse dye: substituent effect on dyeing performance [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 151: 363–371.
- [13] 张丽, 江华, 崔志华, 等. 双亚苄基醌式噻吩染料对涤纶的染色性能研究 [J]. *浙江理工大学学报*, 2018, 39(2): 139–144. ZHANG Li, JIANG Hua, CUI Zhihua, et al. Dyeing property of difluorenylidene quinoidal thiophene on polyester [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2018, 39(2): 139–144.
- [14] 高慧英, 蒙冉菊, 华佳瑞, 等. 改性废棉对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(2): 112–118. GAO Huiying, MENG Ranju, HUA Jiarui, et al. Adsorption of modified waste cotton to Cu^{2+} in aqueous solution [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(2): 112–118.

(下转第 92 页)

properties of wool fibers by applying chitosan nanoparticles and atmospheric plasma treatment [J]. *Fibers & Polymers*, 2016, 17(7): 1007 – 1012.

[17] ZHOU Jingrun, XIN Meihua, LI Mingchun. Research progress of preparation of chitosan quaternary ammonium salt and its application [J]. *Chemical Industry & Engineering Progress*, 2008, 27(5): 679 – 686.

[18] LANCIOTTI R, BELLETTI N, PATRIGNANI F, et al. Application of hexanal, (E)-2-hexenal, and hexyl acetate to improve the safety of fresh-sliced apples [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2003, 51(10): 2958 – 2963.

[19] LIM S H, HUDSON S H. Application of a fibre-reactive chitosan derivative to cotton fabric as a zero-salt dyeing auxiliary [J]. *Coloration Technology*, 2004, 120(3): 108 – 113.

(上接第 85 页)

[15] 柴丽琴, 邵建中, 周岚, 等. 栀子黄在棉织物上的染色动力学研究 [J]. *纺织学报*, 2010, 31(9): 56 – 61.

CHAI Liqin, SHAO Jianzhong, ZHOU Lan, et al. Dyeing kinetics of gardenia yellow on cotton [J]. *Journal of Textile Research*, 2010, 31(9): 56 – 61.

[16] 隋淑英, 朱平, 徐长海, 等. 竹纤维的染色动力学性能研究 [J]. *印染*, 2006(1): 11 – 15.

SUI Shuying, ZHU Ping, XU Changhai, et al. Dyeing dynamics of bamboo fiber [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2006(1): 11 – 15.

[17] 高静, 赵涛. 直接染料对牛角瓜纤维的染色性能 [J]. *印染助剂*, 2012, 29(6): 33 – 38.

GAO Jing, ZHAO Tao. Dyeing behavior of calotropis gigantea fiber with direct dyes [J]. *Textile Auxiliaries*, 2012, 29(6): 33 – 38.