

文章编号: 1671-0444(2018)06-0921-08

静电纺改性聚丙烯腈纳米纤维染色性能

周金香, 张弘楠, 覃小红, 侯兵兵

(东华大学 纺织学院, 上海 201620)

摘要: 采用 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)作为腈纶染色带磺酸基团的乙烯基单体,通过自由基聚合法合成一种共聚改性聚丙烯腈(P(AN-co-AMPS)),并通过静电纺丝制成纳米纤维。将静电纺共聚改性聚丙烯腈纳米纤维与普通聚丙烯腈(PAN)纳米纤维和腈纶(acrylic)细旦纤维进行对比,研究纤维染色性能差异。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热(DSC)和扫描电镜(SEM)等手段对纤维结构进行表征,并研究染色浓度、温度和缓染剂类型等因素对纤维染色性能的影响。结果表明:相比普通聚丙烯腈,P(AN-co-AMPS)结晶度和玻璃化转变温度较低;在较低温度时 P(AN-co-AMPS)纤维上染率高达 80.2%,且染色后纤维表现观形貌无明显变化,表现色深提高;不同缓染剂类型对纳米纤维缓染效果影响不同,采用 β-环糊精则初染率(5 min)降低了 42.6%,上染率(2 h)只降低 3.1%;同等染色浓度下,纳米级纤维表现色深度较浅,但染色后耐皂洗色牢度都不低于 4 级。

关键词: 改性聚丙烯腈; 纳米纤维; 静电纺丝; 阳离子染料; 染色性能

中图分类号: TQ 532.712

文献标志码: A

Dyeing Properties of Electrospun Modified Polyacrylonitrile Nanofibers

ZHOU Jinxiang, ZHANG Hongnan, QIN Xiaohong, HOU Bingbing

(College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) was used as acrylic dyed vinyl monomer to synthesize a modified polyacrylonitrile copolymerization (P(AN-co-AMPS)) by free radical polymerization. The polymer was prepared to nanofiber by electrospinning. Its dyeing properties have been compared with regular polyacrylonitrile(PAN) nanofibers and acrylic fibers. The resultant polymer and nanofiber were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), ¹H-NMR, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction(XRD) and differential scanning calorimetry(DSC), and the parametric influences of dyeing concentration, temperature and retarding agent type on nanofiber dyeing properties were discussed. Research results show that compared to regular PAN nanofibers, P(AN-co-AMPS)nanofibers have a lower crystallinity and glass transition temperature, contributed to a higher dye-uptake(80.2%) at low temperature. The fiber morphology remains structurally stable after

收稿日期: 2017-05-22

基金项目: 长江学者(青年学者)计划资助项目(51373033);国家自然科学基金资助项目(11172064);教育部重点支持资助项目(113027A);上海市科委“扬帆计划”资助项目(14Y1405100);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目;东华大学励志计划资助项目

作者简介: 周金香(1991—),女,福建宁德人,硕士研究生,研究方向为静电纺丝,E-mail: zhoujx0205@163.com
张弘楠(联系人),男,讲师,E-mail: hnzhang@dhu.edu.cn

dyeing, and the value of K/S increases. Different retarding agent exhibits a different effect on nanofiber. β -cyclodextrin has a better retarding effect, of which the initial dyeing rate(5 min)decreased by 42.6% while dye-uptake(2 h)only 3.2%, and the wash fastness of fibers is no less than 4 grade.

Key words: modified polyacrylonitrile; nanofiber; electrospinning; cationic dye; dyeing properties

近年来,静电纺丝技术迅速发展,使用该技术连续批量生产的纳米纤维已被广泛应用于过滤、传感和生物医用等领域^[1-3]。纳米纤维直径小和孔隙率高的特点使其透气透湿性等优于传统纤维,因此,纳米纤维在服用领域的研究越来越引起人们的关注。将静电纺丝技术与传统纺丝技术相结合,获得的功能性复合纱线的附加值大大提高^[4]。例如:将静电纺纳米纤维与传统纤维复合制成织物,其防水透气透湿性更优,且质轻柔软,适用于户外运动和军用服饰^[5-8];静电纺丝技术制得的纳米纤维及其复合材料也具有优良电绝缘性和抗菌性,在墙纸等室内装饰领域具有潜在应用价值^[9]。

为使纤维制品满足服用要求,研究纤维的染色性能尤为重要。Lee等^[10]研究了传统PA(polyamide)66纤维和静电纺PA66纳米纤维的染色性能,结果表明,纳米级PA66纤维具有较高初染速率和上染率,但纤维表观色深很浅,适用性低;Khatri等^[11-13]对静电纺醋酸纳米纤维染色性能做了研究,结果表明,纳米级醋酸纤维表观色深浅,通过改进染色工艺可提升表观色深,但工艺较复杂。虽然学者们对不同纳米级纤维材料染色性能做了研究,但很少涉及通过化学改性来提高纳米纤维表观色深以扩大其应用范围和改善纳米纤维初染率过大导致匀染性差等问题。

聚丙烯腈纤维耐气候、耐酸碱性和染色性能优,质轻柔软^[14],具有“人造羊毛”美称,深受消费者欢迎。采用静电纺丝技术制备成聚丙烯腈纳米纤维,将进一步拓宽该纤维的应用领域和提高其应用价值。而纤维细度的变化对纺织品染色性能影响较大,特别当纤维细度小时,染料对纤维上染速率过大,不易控制染色均匀性,且细度小不易染深色,限制了其使用范围。

本文采用一种带磺酸基团的乙烯基单体——2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),通过自由基聚合合成一种含有染色单体的共聚改性聚丙烯腈P(AN-co-AMPS),以期提高纤维表观色深。通过静电纺丝制成纳米纤维后对其染色,将其与普通聚丙烯腈纳米纤维和腈纶细旦纤维的染色性能进行对比,探究不同类型缓染剂对纳米纤维染色性能的影响,

为将来纳米纤维与传统纤维结合应用于服用和产业用等领域提供参考依据。

1 试验

1.1 试验材料、药品及仪器

试验材料:共聚改性聚丙烯腈纳米纤维(自制),普通聚丙烯腈纳米纤维(自制),腈纶细旦纤维(市售)。

试验药品:丙烯腈(AN,纯度 $\geq 99\%$),金山石化有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和偶氮二异丁腈(AIBN)(分析纯),上海阿拉丁生化科技有限公司;阳离子红X-GRL(分析纯),上海麦克林生化试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),上海凌峰化学试剂有限公司;扩散剂NNO、平平加O和非离子净洗剂6501(化学纯),绍兴浙创化工有限公司;冰乙酸、无水乙酸钠、无水甲醇、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、 β -环糊精和聚丙烯腈粉末(PAN, $M_w = 75\ 000\ \text{g/mol}$)(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

试验仪器:静电纺丝机(实验室自制);磁力加热搅拌器(上海贝伦仪器设备有限公司);AVANCE400型核磁共振波谱仪(瑞士AVANCE公司);TM-3000型日立台式扫描电子显微镜(天美(中国)科学仪器有限公司);傅里叶变换红外光谱仪(美国Varian公司);D/Max-2550PC型转靶X射线衍射仪(日本RIGAKU公司);PerkinElmer 4000型差示扫描量热仪,紫外可见近红外分光光度计(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司);HH-2型数显恒温水浴锅(深圳江承仪器有限公司);D650型电脑测色配色仪(美国Datacolor公司);SW-8A型耐洗色牢度实验机(南通宏大实验仪器公司);精密pH计和AL204型精密电子天平(梅特勒托利多仪器(上海))。

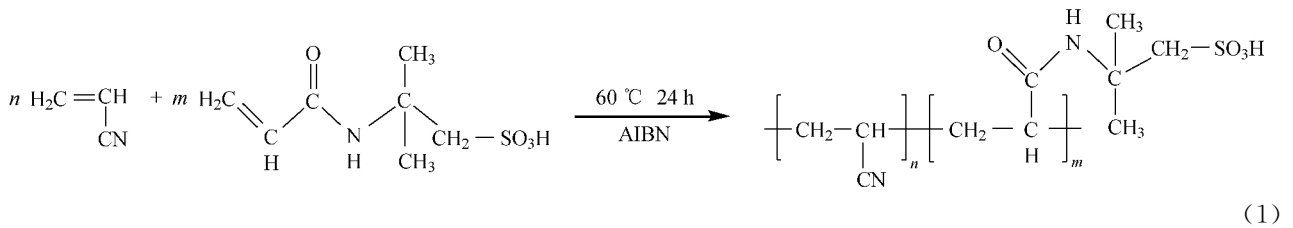
1.2 试验方法

1.2.1 自由基聚合

以DMF为溶剂,采用自由基聚合法合成含有染色单体(AMPS)的共聚改性聚丙烯腈,聚合单体投料比 $n_{\text{AN}} : n_{\text{AMPS}} = 96 : 4$,引发剂AIBN与丙烯腈投料比为 $n_{\text{AIBN}} : n_{\text{AN}} = 1 : 750$,通入氮气1h后开始

反应,反应温度为 60 °C,反应时间为 24 h,反应结束后在大量无水甲醇中沉淀并洗涤多次,真空干燥后

待用。制备共聚改性聚丙烯腈的聚合反应如式(1)所示。



1.2.2 静电纺丝

配制质量分数为 12% 的 PAN 溶液和质量分数为 25% 的 P(AN-co-AMPS)溶液(溶剂均为 DMF),设置纺丝电压为 60 kV,接收距离为 15 cm,连续纺丝时间为 40 min,待溶剂挥发完全,取下沉积在无纺布上的纳米纤维网待用。

1.2.3 纤维物理结构测试

采用扫描电子显微镜(SEM)观察染色前后纤维表面形貌,并用 Photoshop CS3 随机对每个纤维试样直径测试 100 次,取平均值。采用傅里叶红外光谱仪对纤维进行测试,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} 。采用核磁共振波谱仪对材料进行表征,以氘代二甲亚砜(DMSO- d_6)为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标。采用 X 射线衍射仪测试纤维结晶度,测试条件:Cu $K\alpha$,电压为 40 kV,电流为 300 mA,2 θ 扫描范围为 5°~60°,方位角 λ 扫描范围为 -90°~270°,测试精度为 $\leq \pm 0.02^\circ$ 。采用差示扫描量热仪在氮气气氛中测试纤维玻璃化温度,测试条件:气流速度为(20 \pm 0.2)mL/min,扫描温度范围为 0~380 °C,升温速率为 10 °C/min。为消除热历史,测试时进行先从 0 °C 升温至 200 °C 后再降温至 0 °C 的预处理。

1.2.4 染色工艺

工艺处方:染料质量分数为 0.5%~6%,浴比为 1:200,pH 值为 4~5,时间为 2 h,温度为 50~100 °C。

工艺流程:将配制好的染液放入水浴锅(其中,将 β -环糊精作为缓染剂染色时, β -环糊精先与染料在 60 °C 下搅拌 1 h,完成包和作用后再投入纤维进行染色),所有试验采用恒温染色。

1.2.5 上染百分率测试

于不同条件下染色后,准确吸取染色残液若干,若染液浓度过大,需用容量瓶进行稀释,在该染料最大吸收波长处测试染色前后染液的吸光度。纤维上染率(E)计算公式如式(2)所示。

$$E = \frac{mA_0 - nA_1}{mA_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m 和 n 为染色前后染液稀释倍数; A_0 和 A_1 为经稀释后得到的染色前后染液吸光度。

1.2.6 K/S 值测试

染色后纤维表面颜色深度采用 D650 型电脑颜色配色仪测试,即将试样折叠至不透光条件下在 D65 光源和 10°视角下测试。

1.2.7 耐皂洗色牢度测试

纤维耐皂洗牢度测试参照国家标准 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验耐皂洗色牢度》测定。

2 结果与讨论

2.1 纤维物理结构分析

2.1.1 纤维傅里叶变换红外光谱分析

对 3 种纤维(静电纺共聚改性聚丙烯腈纳米纤维、普通聚丙烯腈纳米纤维和腈纶细旦纤维)进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测定,结果如图 1 所示。由图 1 可知:在 2 243 cm^{-1} 处为聚丙烯腈中氰基(-CN)特征峰;在 1 441 和 1 357 cm^{-1} 附近为聚丙烯腈主链上次甲基(-CH)和亚甲基(-CH₂)的面内弯曲振动;1 654 和 1 552 cm^{-1} 处分别为染色单体 AMPS 上酰胺键中的(C=O)伸缩振动和(-NH)弯曲振动;1 186 处为 AMPS 上(S=O)的不对称伸缩振动;1 091 和 1 035 cm^{-1} 左右的吸收峰属于(S-O-C)的伸缩振动^[15]。上述分析表明,共聚改性聚

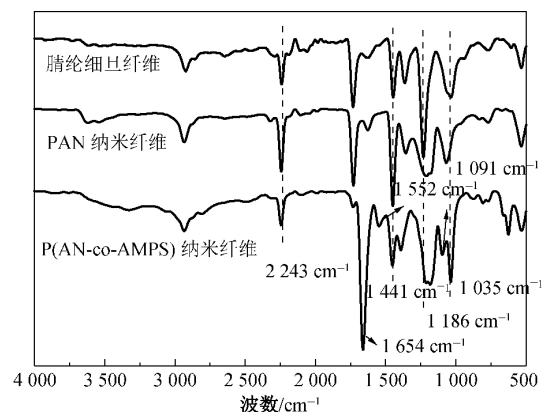


图 1 3 种纤维红外光谱图
Fig 1 FTIR of three kinds of fibers

丙烯腈纳米纤维、聚丙烯腈纳米纤维和腈纶细旦纤维化学成分基本相同,并且共聚改性聚丙烯腈纳米纤维已经成功聚合了磺酸基团。

2.1.2 纤维核磁共振氢谱分析

2 种纳米纤维(共聚改性聚丙烯腈纳米纤维和普通聚丙烯腈纳米纤维)的核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)如图 2 所示。由图 2 可知,在化学位移 3.15 和 2.09 处分别为聚丙烯腈主链上 $-\text{CH}$ 和 $-\text{CH}_2$ 的氢的信号峰,化学位移在 1.42、2.98、3.65 和 8.12 处分别为共聚单体 AMPS 中 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{NH}$ 上氢的信号峰^[15-16]。化学位移在 2.74 和 2.89 附近处出现的较大峰为溶剂 DMF 中 $-\text{CH}_3$ 的信号峰^[17]。上述分析表明已经成功共聚了带有磺酸基染色单体的聚丙烯腈。

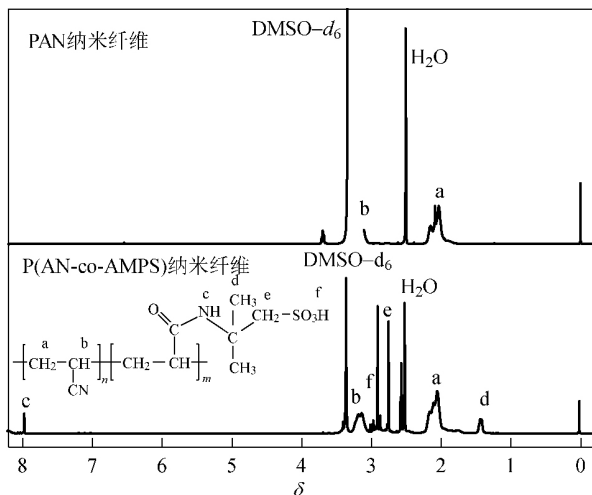


图 2 PAN 和 P(AN-co-AMPS)核磁共振氢谱图
Fig 2 $^1\text{H-NMR}$ of PAN and P(AN-co-AMPS)

2.1.3 纤维结晶度分析

纤维无序区和有序区比例对其染色性能有很大影响,纤维结晶度越大,分子结构越紧密,染料分子越不易进入纤维内部,染色越难。3 种纤维 X 射线衍射(XRD)图谱如图 3 所示,通过 Jade 6 软件测试获得共聚改性聚丙烯腈纳米纤维、普通聚丙烯腈纳米纤维和腈纶细旦纤维结晶度分别为 31.6%、46.2%和 49.3%。由此可知,共聚改性聚丙烯腈纳米纤维结晶度最低,有利于染料分子在纤维内扩散。

2.1.4 纤维玻璃化转变温度分析

纤维玻璃化转变温度(t_g)对其染色具有一定影响。3 种纤维差示扫描量热(DSC)曲线如图 4 所示,采用 DSC 测试软件计算共聚改性聚丙烯腈纳米纤维、普通聚丙烯腈纳米纤维和腈纶细旦纤维的玻璃化转变温度分别为 90.2、93.9 和 96.7 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可

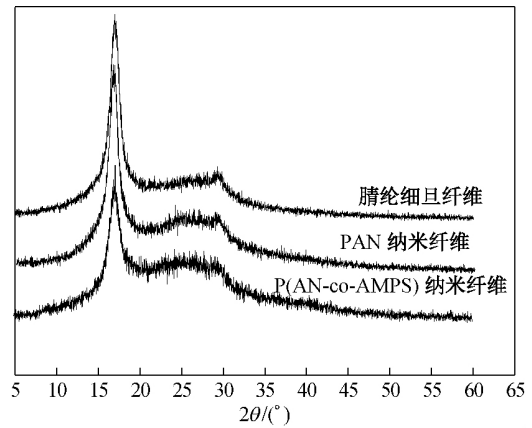


图 3 3 种纤维 XRD 图谱
Fig 3 XRD spectrum of three kinds of fibers

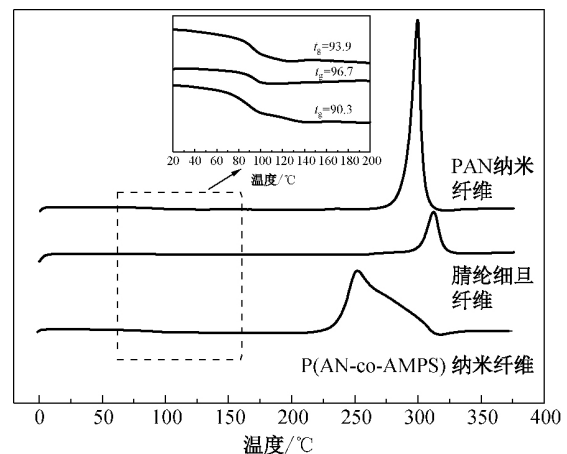


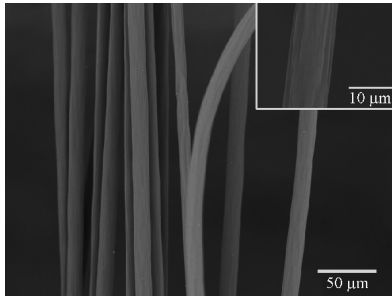
图 4 3 种纤维 DSC 曲线
Fig 4 DSC curves of three kinds of fibers

知,共聚改性聚丙烯腈纳米纤维玻璃化转变温度较低,易于低温下染色。腈纶细旦纤维在温度较低时,分子链段排列规整,结构紧密,染料分子很难进入纤维内部,温度升高接近 t_g 时,无定形区中束缚分子伸展变形,原来紧密规整的结晶区逐渐变疏松,染料分子才能进入纤维内部,提高上染率。

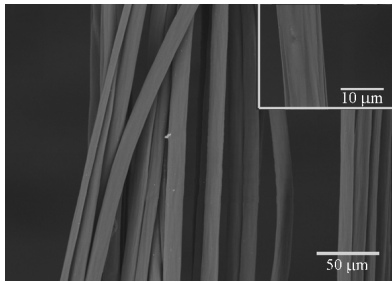
2.1.5 染色前后纤维形貌

3 种纤维染色前后扫描电子显微镜图如图 5 所示,其中染色条件:染料质量分数为 4%,温度为 95 $^{\circ}\text{C}$,浴比为 1:200,时间为 2 h,染浴 pH 值为 4~5。由图 5 可知,腈纶细旦纤维和普通聚丙烯腈纳米纤维染色前后表观形态几乎无损伤,但染色后纳米纤维间更加致密,且纤维网无规性增加,这可能是由于染色在较高温度下进行,纤维在温度和外力作用下发生紊乱所致。共聚改性聚丙烯腈纳米纤维染色后纤维间有少量粘连现象,这可能是由于聚合物中 AMPS 含量较多,吸水性较大所致。采用 Photoshop CS3 测试腈纶细旦纤维平均直径为 9.86 μm ,聚丙烯腈纳

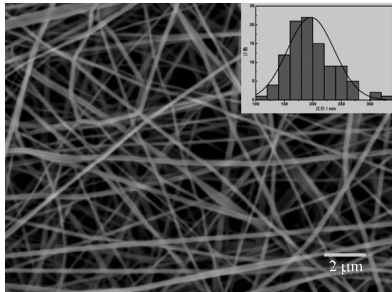
米纤维平均直径为 200 nm 左右,共聚改性聚丙烯腈纳米纤维平均直径为 195 nm 左右,且染色后纤维直径变化不大。



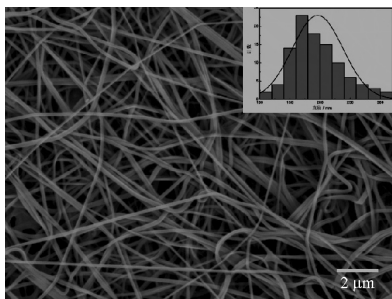
(a) 腈纶细旦纤维染色前



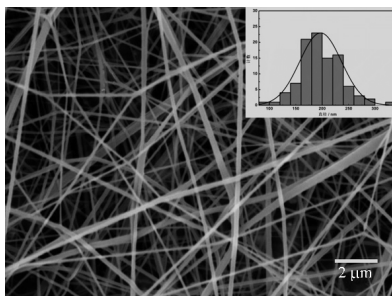
(b) 腈纶细旦纤维染色后



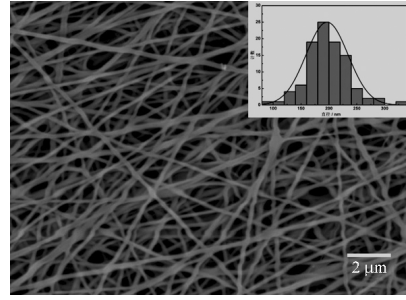
(c) PAN 纳米纤维染色前



(d) PAN 纳米纤维染色后



(e) P (AN-co-AMPS) 纳米纤维染色前



(f) P (AN-co-AMPS) 纳米纤维染色后

图 5 3 种纤维染色前后形貌图

Fig 5 Surface morphology of three kinds of fibers before and after dyeing

2.2 纤维染色性能分析

2.2.1 纤维上染速率曲线

3 种纤维上染速率曲线如图 6 所示,其中染色条件:染料质量分数为 5%,温度为 95 °C,浴比为 1:200,时间为 2 h,染浴 pH 值为 4~5。

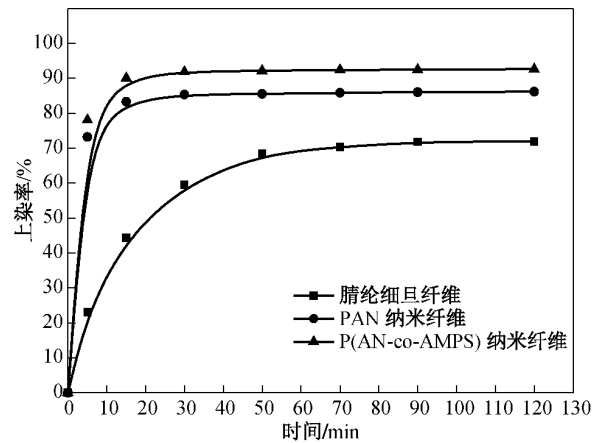


图 6 3 种纤维上染速率曲线

Fig 6 Dyeing rate curves of three kinds of fibers

由图 6 可知,纤维上染率随时间延长逐渐增大而后几乎保持不变,其中普通聚丙烯腈纳米纤维和共聚改性聚丙烯腈纳米纤维上染率高于腈纶细旦纤维。这可能是由于前 2 种纤维上“染座”较多,且纤维直径小,表面能高,染料分子除与酸性基团形成离子键合外,还可能存在部分表面吸附作用。此外,共聚改性聚丙烯腈纳米纤维上染率较普通聚丙烯腈纳米纤维高,这可能是由于其结晶度较低,且纤维上“染座”较多所致。两种纳米级聚丙烯腈纤维较腈纶细旦纤维初染率高,半染时间在 10 min 之内,这是由于纳米级纤维直径大大小于细旦纤维。根据 Wilson 和 Crank 有关染色理论^[18],无限长圆形纤维在有限染浴中的吸附速率与纤维半径的关系为

$$\frac{C_t}{C_\infty} = f\left(\frac{D \times t}{r^2 \times E}\right) \quad (3)$$

式中: C_t/C_∞ 为上染趋于平衡的速率; D 为扩散系数; r 为纤维半径; E 为平衡上染百分率。

由式(3)可知,上染速率与纤维半径的平方成反比,纤维半径越小,染料扩散进纤维的路程越短,时间也越短,且共聚改性聚丙烯腈纳米纤维和普通聚丙烯腈纳米纤维比表面积较大,染浴中接触的染料分子较多,故染料吸附速率快,初始上染率高。

2.2.2 温度对上染率的影响

温度对 3 种纤维上染率的影响如图 7 所示。染色条件:染料质量分数为 5%,浴比为 1:200,时间为 2 h,染浴 pH 值为 4~5。

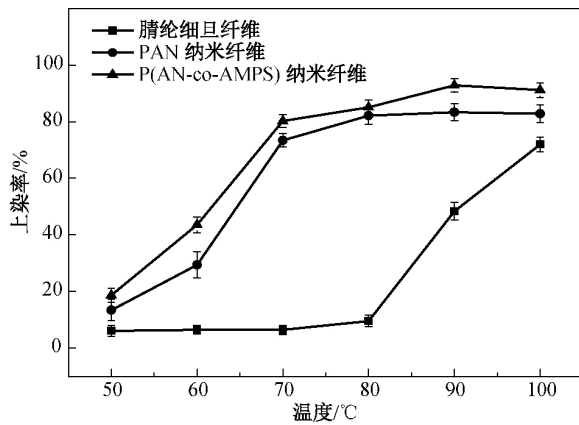


图 7 温度对 3 种纤维上染率的影响

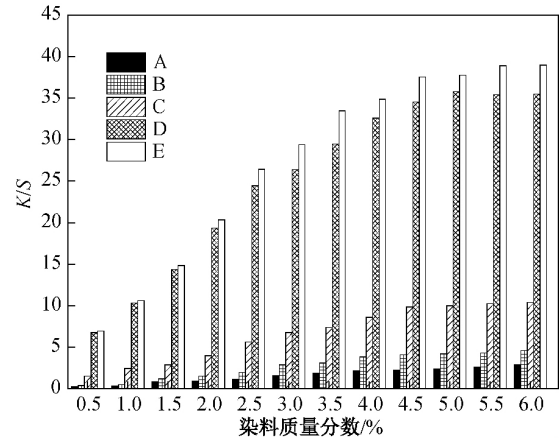
Fig 7 Effect of temperature on dye-uptake of three kinds of fibers

由图 7 可知,相比腈纶细旦纤维和普通聚丙烯腈纳米纤维,共聚改性聚丙烯腈纳米纤维在 70 °C 就可达到很高的上染率,且共聚改性聚丙烯腈纳米纤维在任意温度下上染率都较普通聚丙烯腈纳米纤维高,这可能是由于改性聚丙烯腈纳米纤维结晶度、玻璃化转变温度较低以及纤维上磺酸基团较多所致。由于纳米纤维比表面积大,连续介质的可及性高,且纤维直径小,染料扩散进入纤维内部所需能量较低,故易于在较低温下吸附染料。温度达 100 °C 时上染率有所下降,这可能是由于染料分子在高温下运动加剧和纳米纤维比表面积较大易使已吸附在纤维表面的染料发生解析作用所致。腈纶细旦纤维只有当温度接近玻璃化转变温度时,上染率才有所提高。以上分析可知,纳米级聚丙烯腈纤维在较低温度下就可实现染色,且结晶度和玻璃化转变温度较低,有利于低温染色。

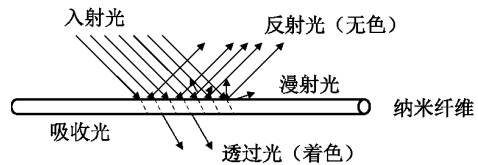
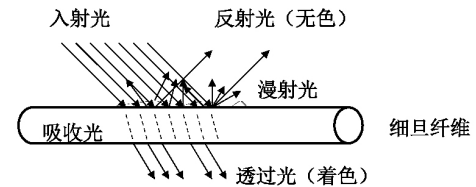
2.2.3 染料质量分数对纤维表观颜色深度的影响

染料质量分数对纤维表观颜色深度影响如图 8 (a)所示。为比较纤维细度对表观颜色深度的影响,在普通聚丙烯腈纳米纤维、共聚改性聚丙烯腈纳米纤

维、腈纶细旦纤维(依次编号 A、B 和 D)的基础上,再增加超细腈纶纤维和普通腈纶纤维(编号 C 和 E)进行对比分析。其中纤维染色条件:温度为 95 °C,浴比为 1:200,时间为 2 h,pH 值为 4~5。 K/S 值代表纤维表观颜色深度,其值越大,表观颜色越深,反之越浅。



(a) 纤维 K/S 值



(b) 光线在纤维上的作用

图 8 染料质量分数对染色后纤维表观颜色深度的影响

Fig 8 Effect of mass fraction on K/S value of fibers

由图 8(a)可知,3 种纤维 K/S 值都随染料质量分数升高呈现先上升后几乎不变的趋势。而纳米级聚丙烯腈纤维表观颜色深度明显低于腈纶细旦纤维,这是由于纤维表观形态结构会影响光在纤维上的作用所致,如图 8(b)所示。纳米纤维特殊的表观结构对光线的反射和散射作用较强,由公式 $Y = 70.06 - 4.41X^{[19]}$ (X 表示纤维线密度, Y 表示反射率)可知,纤维线密度越小,反射率越大,导致 K/S 值越小。不同线密度纤维染色相关参数如表 1 所示。其中染料质量分数为 4%,其余条件同图 8。线密度与直径换算时取聚丙烯腈密度为 1.15 g/cm³ (其密度一般为 1.14~1.19 g/cm³) 计算,当纤维近

似圆形时,纤维比表面积 S 与其直径 d 近似成反比关系^[20],即 $S_S \propto 1/d$,其中下标 S 表示任意类型纤维,可以是 D 和 E 纤维。表 1 中用纤维间比表面积的相对大小表示纤维比表面积,采用公式 $S_S \propto 1/d$ 进行计算。以直径最大和比表面积最小的普通腈纶纤维为基准 1,即 $S_E = 1$,计算其余纤维的相对比表面积,例如: $S_E/S_D = d_D/d_E$,经计算得纳米级聚丙烯腈纤维比表面积是腈纶细旦纤维的 50 倍左右。故纳米级聚丙烯腈纤维单位面积染料浓度低,且其表面光滑,全反射作用强,光泽较强,颜色浅;同时,由于纳米纤维间孔径小且孔隙多,类似微孔结构,可增加光在纤维网内部的吸收和散射作用,颜色变浅,故纳米级聚丙烯腈纤维较适合染浅色系。而共聚改性后聚丙烯腈纳米纤维表现色深提高了 25.4%,故通过改性可使聚丙烯腈纳米纤维实现染中深色系的可能。

表 1 不同线密度聚丙烯腈纤维染色对比

Table 1 Dyeing comparison of acrylic fibers with different linear density

纤维样品	PAN 纳米纤维	P(AN-co-AMPS) 纳米纤维	超细腈纶纤维	腈纶细旦纤维	普通腈纶纤维
直径/ μm	0.20±0.09	0.20±0.10	3.22±0.50	9.86±0.50	17.05±1.50
线密度/dtex	0.0004	0.0003	0.0937	0.8787	2.6274
相对比表面积	85.25	87.44	5.30	1.73	1.00
反射率/%	70.058	70.059	69.647	66.185	58.473
K/S 值	2.56	3.21	8.58	32.56	34.86

2.2.4 缓染剂对普通聚丙烯腈纳米纤维上染速率的影响

由以上分析可知,纳米级聚丙烯腈纤维初染速率较细旦纤维大得多,初染速率过大极易造成染色不匀,采用添加缓染剂可适当降低初染速率从而提高匀染性。缓染剂对普通聚丙烯腈纳米纤维上染速率曲线的影响如图 9 所示,其中染色条件:染料质量分数为 4%,温度为 95℃,浴比为 1:200,时间为 2 h,pH 值为 4~5。由图 9 可知,在添加阴离子型缓染剂(SDBS)和扩散剂(NNO)后,虽一定程度降低了初染速率,但同时上染率也降低了约 35%。原因在于阴离子型缓染剂与染料阳离子可形成络合物,使游离的染料阳离子浓度降低,从而降低上染率;阴离子型缓染剂和非离子型缓染剂结合使用效果也较差。阳离子型缓染剂(Na_2SO_4)的添加可降低纤维初染速率,且相比未添加缓染剂时上染率只降低了

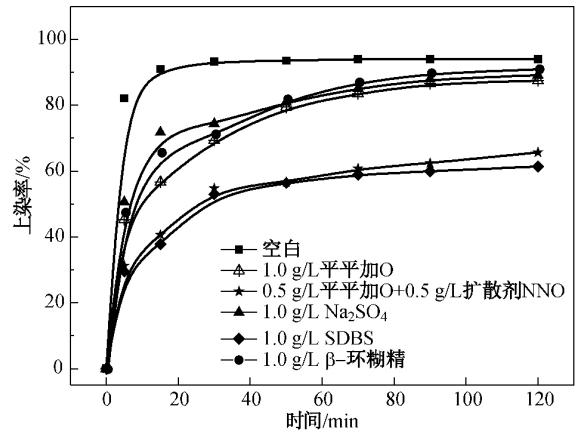


图 9 缓染剂对普通聚丙烯腈纳米纤维染色的影响
Fig 9 Influence of retarding agent on dyeing of PAN nanofiber

约 5.2%。原因在于 Na_2SO_4 加入后在染色初期 Na^+ 会优先占据纤维上的酸性“染座”,又因其分子量小对纤维亲和力低,而后逐渐被对纤维具有较大亲和力的染料阳离子取代而起缓染作用。平平加 O 的加入可与染料分子形成不稳定聚集体而具有一定缓染效果,其可使纤维初染速率降低 44.7%,上染率降低 8.3%。而 β -环糊精的空腔结构与染料分子可形成包和作用,随时间延长逐渐将染料分子释放出来完成上染,不仅使初染速率(5 min)降低 42.6%,而且上染率相比未添加缓染剂只降低 3.1%。综上所述,采用具有生物降解性的 β -环糊精来降低纳米纤维初染速率具有最好的缓染效果。

2.2.5 染色牢度

经一定条件染色后 3 种纤维耐皂洗色牢度如表 2 所示。由表 2 可知,纳米级聚丙烯腈纤维色牢度较细旦纤维略差。这是由于纳米级纤维比表面积大,表面染料浓度高,染料脱落几率大,但总体来说纤维的耐洗色牢度(原样变色和多纤维贴衬织物沾色)都能达到 4 级及以上。由此可知,纳米级聚丙烯腈纤维的染色牢度较佳,满足服用标准。

表 2 3 种纤维耐皂洗色牢度
Table 2 Soaping wash fastness of three kinds of fibers

纤维类别	原样变色	多纤维贴衬织物沾色					
		醋纤	棉	锦	涤	腈	毛
腈纶细旦纤维	4~5	4~5	4	4~5	4~5	4	4
普通 PAN 纳米纤维	4	4	4	4	4	4~5	4
P(AN-co-AMPS) 纳米纤维	4	4	4	4~5	4	4	4

注:染色质量分数为 4%,温度为 95℃,时间为 2 h,浴比为 1:200,pH 值为 4~5

3 结 论

(1) 共聚改性聚丙烯腈纳米纤维结晶度和玻璃化转变温度较低,且经染色后,纤维表面观形貌无明显变化。

(2) 相同染色条件下,共聚改性聚丙烯腈纳米纤维在较低温下上染率可达 80.2%,且任意温度下其上染率最高,普通聚丙烯腈纳米纤维次之,腈纶细旦纤维最小。纳米级聚丙烯腈纤维表面观颜色深度低,共聚改性聚丙烯腈纳米纤维表面观色深有所提高。

(3) 缓染剂的加入可有效降低聚丙烯腈纳米纤维的初始上染速率, β -环糊精对纳米纤维的缓染效果最佳,初染率(5 min)降低了 42.6%,上染率(2 h)只降低 3.1%。纳米级聚丙烯腈纤维耐皂洗色牢度较腈纶细旦纤维略低,但总体来说都不低于 4 级。

参 考 文 献

- [1] LIN Q, LI Y, YANG M. Highly sensitive and ultrafast response surface acoustic wave humidity sensor based on electrospun polyaniline/poly(vinyl butyral) nanofibers [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 748(20):73-80.
- [2] WANG X, ZHANG K, YANG Y, et al. Development of hydrophilic barrier layer on nanofibrous substrate as composite membrane via a facile route [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 356(1/2):110-116.
- [3] CHEN H, ZHENG D, LIU J, et al. pH-sensitive drug delivery system based on modified dextrin coated mesoporous silica nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 85:596-603.
- [4] 林晓阳. 静电纺微纳米纤维/棉纤维复合纱线制备及释药研究 [D]. 上海:东华大学纺织学院,2014.
- [5] KANG Y K, PARK C H, KIM J, et al. Application of electrospun polyurethane web to breathable water-proof fabrics [J]. *Fibers and Polymers*, 2007, 8(5):564-570.
- [6] YOON B, LEE S. Designing waterproof breathable materials based on electrospun nanofibers and assessing the performance characteristics [J]. *Fibers and Polymers*, 2011, 12(1):57-64.
- [7] SUMIN L, KIMURA D, YOKOYAMA A, et al. The effects of laundering on the mechanical properties of mass-produced nanofiber web for use in wear [J]. *Textile Research Journal*, 2009, 79(12):1085-1090.
- [8] SUMIN L, KIMURA D, LEE K H, et al. The effect of laundering on the thermal and water transfer properties of mass-produced laminated nanofiber web for use in wear [J]. *Textile Research Journal*, 2010, 80(2):99-105.
- [9] KIM B S, KIMURA N, KIM H K, et al. Thermal insulation, antibacterial and mold properties of breathable nanofiber-laminated wallpapers [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2011, 11(6):4929-4933.
- [10] LEE K S, LEE B S, PARK Y H, et al. Dyeing properties of nylon 66 nanofiber with high molecular mass acid dyes [J]. *Fibers and Polymers*, 2005, 6(1):35-41.
- [11] KHATRI Z, KHATRI A, SALEEM U, et al. Pad dyeing of cellulose acetate nanofibers with disperse dyes [J]. *Coloration Technology*, 2013, 129(2):159-163.
- [12] KHATRI Z, MAYAKRISHNAN G, HIRATA Y, et al. Cationic-cellulose nanofibers: Preparation and dyeability with anionic reactive dyes for apparel application [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1):434-443.
- [13] KHATRI Z, AHMED F, JHATIAL A K, et al. Cold pad-batch dyeing of cellulose nanofibers with reactive dyes [J]. *Cellulose*, 2014, 21(4):3089-3095.
- [14] 武健丹. 聚丙烯腈基纳米纤维的制备及其吸附性能研究 [D]. 北京:北京理工大学材料学院,2015.
- [15] AZMEERA V, ADHIKARY P, KRISHNAMOORTHY S. Synthesis and characterization of graft copolymer of dextran and 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid [J]. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2012,2012:1-7.
- [16] 张严予. 聚丙烯腈的共聚改性研究 [D]. 上海:东华大学材料科学与工程学院,2015.
- [17] GOTTLIEB H E, KOTLYAR V, NUDELMAN A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities [J]. *American Chemical Society*, 1997, 62(21), 7512-7515.
- [18] 沈煜如,宋心远. 超细纤维染色工艺研究(一) [J]. *印染*, 1994, 20(6):5-7.
- [19] 王潮霞,宋肇棠,唐人成. 涤纶超细纤维染色织物的增浓整理研究 [J]. *苏州丝绸工学院学报*, 1997, 17(2):13-19.
- [20] 于伟东. 纺织材料学 [M]. 北京:中国纺织出版社,2006:75-77.

(责任编辑:郭小敏)