

# 芦荟纤维和脱脂棉用直接染料染色的热力学性能

张峰<sup>1</sup>, 周青青<sup>2,\*</sup>, 林洪芹<sup>2</sup>, 吕景春<sup>2</sup>

(1. 张家港市出入境检验检疫局, 江苏 张家港 215600;

2. 盐城工学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:**研究了 C. I. 直接耐晒红 81 及 C. I. 直接混纺蓝 70 对芦荟及脱脂棉纤维素纤维染色的热力学性能。绘制了两种染料的标准工作曲线和两种纤维不同温度下的吸附等温线, 比较了 Freundlich、Langmuir、Redlich-Peterson 三种吸附模型对实验数据的模拟结果, 探讨了染色温度对三种吸附模型热力学参数的影响。结果表明两种染料的标准曲线方程符合朗伯一比耳定律, 吸光度值与染料质量浓度成正比; 在同一温度下芦荟纤维的染料吸附量要比棉纤维的染料吸附量大, 芦荟纤维的染色性能也优于棉纤维; C. I. 直接耐晒红 81 和 C. I. 直接混纺蓝 70 在芦荟纤维及脱脂棉纤维上的吸附情况最适合用 Redlich-Peterson 吸附模型来描述。

**关键词:**芦荟纤维; 直接染料; 吸附等温线; 热力学性能

**中图分类号:** TS193.63

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-0356(2013)06-0012-05

芦荟纤维是一种新近开发的护肤保健型新纤维, 它是由湖州珠力科技公司采用高科技手段在纤维素纤维纺丝时将芦荟原液加入纤维内而制成的, 在纤维内和其外表面均匀分布有纳米芦荟组分。因此芦荟纤维不仅具有纤维素纤维所有的良好吸湿、透气等优点, 还具有抗菌、抗紫外等功能特点, 是制作贴体服装和家纺产品的理想纺织材料, 尤其适合制作内衣、运动衣、衬衫、毛衫及袜子等。

目前在芦荟纤维染整加工性能方面的研究尚未见报道, 韩娅红等<sup>[1]</sup>对芦荟纤维的制备、作用等作了详细介绍, 冯晓婷等<sup>[2]</sup>采用正交试验方法对芦荟纤维针织面料的练漂进行了研究。本文探讨了用 C. I. 直接耐晒红 81 及 C. I. 直接混纺蓝 70 对芦荟及脱脂棉纤维染色的吸附等温线, 并运用 Freundlich、Langmuir、Redlich-Peterson 三种吸附模型<sup>[3-6]</sup>和 Origin 软件对实验数据进行模拟, 并讨论了染色温度对热力学参数的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 材料和仪器

**材料:**芦荟散纤维(湖州珠力纳米材料科技开发有限公司), 脱脂棉纤维(上海江莱生物科技有限公司); **染料:**C. I. 直接耐晒红 81, C. I. 直接混纺蓝 70, 其结构

式分别见图 1、图 2。

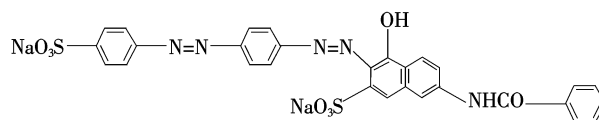


图 1 C. I. 直接耐晒红 81 化学结构式

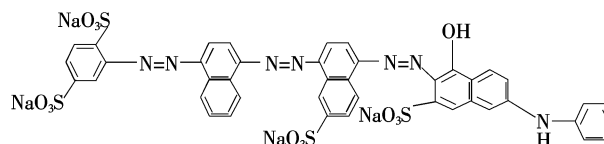


图 2 C. I. 直接混纺蓝 70 化学结构式

**药品:**无水乙醇(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂), 无水硫酸钠(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

**仪器:**FA1004N 型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司); RG-Z2400 振荡式染样机(上海一派印染技术有限公司); 722S 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市子华仪器有限责任公司)。

### 1.2 标准工作曲线

配制浓度为 0.04 g/L 标准染液, 按倍数分别移取一定量的两种染液至 50 ml 容量瓶定容, 摇匀, 测定不同浓度染液在最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  时的吸光度; 以染料浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标绘图制作标准曲线。

### 1.3 试验方法

染料用量为 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.8%, 2.4%, 3.0%, 4.0%, 5.0%, 6.0%, 8.0%, 10.0%, 12.0% (owf); 无水硫酸钠 10 g/L, 浴比为 1:100, 恒温 50、

收稿日期: 2013-08-06; 修回日期: 2013-09-28

作者简介: 张峰(1982-), 男, 助理工程师, 主要研究方向: 纤维检验及纺织品染整工艺, E-mail: zhangfeng\_ycit@163.com。

\* 通信作者: 周青青(1983-), 女, 讲师, 硕士, 主要研究方向为纺织品染整工艺及功能整理, E-mail: zhouqq0516@163.com。

60、70、80、90 °C染色,保温 3 h。染色结束后充分清洗纤维试样,将清洗液倒入残液,定容至 250 ml,测其吸光度;根据标准工作曲线、残液吸光度计算纤维上的染料量  $C_f$  及溶液中染料量  $C_s$ 。

#### 1.4 测试方法

采用 722S 紫外可见分光光度计测定染色前后染液的吸光度,根据标准工作曲线及吸光度计算纤维上的染料量  $C_f$  及溶液中染料量  $C_s$  等。

## 2 吸附理论模型

### 2.1 Nernst 吸附模型

在染色平衡情况下,染料在纤维上的浓度与在染液中的浓度之比为一常数,其吸附方程式:

$$C_f/C_s = K \quad (1)$$

式中,  $C_f$  ——染色平衡时纤维上染料的浓度(g/kg 纤维);  $C_s$  ——染色平衡时染液中的染料浓度(g/L);  $K$  ——比例常数,称为分配系数。

### 2.2 Freundlich 吸附模型

Freundlich 吸附方程是双参数经验方程,主要用于描述异性质体系的吸附,其方程常用式:

$$C_f = K_F \cdot C_s^n \quad (2)$$

式中,  $K_F$  和  $n$  为 Freundlich 吸附特性常数。

### 2.3 Langmuir 吸附模型

Langmuir 吸附方程是得到最广泛使用的双参数方程,其吸附方程为:

$$C_f = K_L \cdot C_s / (1 + a_L \cdot C_s) \quad (3)$$

式中,  $K_L$  和  $a_L$  为 Langmuir 吸附特性常数。

### 2.4 Redlich - Peterson 吸附模型

Redlich - Peterson 吸附方程结合了 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程的参数,具有三个吸附参数,其吸附方程式为:

$$C_f = K_R \cdot C_s / (1 + a_R \cdot C_s^\beta) \quad (4)$$

式中,  $K_R$  和  $a_R$  是 Redlich - Peterson 吸附特性常数;  $\beta$  是异质因子,其值介于 0 和 1 之间;可描述异质表面的吸附,是表征纤维和染料相互作用力强度的更直接参数<sup>[7-8]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 标准工作曲线

实验测得 C. I. 直接耐晒红 81 及 C. I. 直接混纺蓝 70 的最大吸收波长分别为 512.0 nm, 576.0 nm。两种染料的标准工作曲线如图 3 所示。

根据最小二乘法原理,通过线性回归法得到 C. I. 直接耐晒红 81(a) 及 C. I. 直接混纺蓝 70(b) 的回归方程分别为:

$$(a) \quad y = 0.643x - 0.0024 \quad (5)$$

$$(R^2 = 0.9981)$$

$$(b) \quad y = 0.202x + 0.0062 \quad (6)$$

$$(R^2 = 0.9991)$$

式中  $x$  ——染液的质量浓度(g/L);  $y$  ——吸光度  $A$ ;  $R^2$  ——相关系数。

$R^2$  数值越接近 1,说明线性程度越高。由图 3 两种染料的回归方程及相关系数可知,直线方程符合朗伯一比耳定律,吸光度与染料浓度之间成正比关系,可以用作纤维染色热力学研究的工具<sup>[9]</sup>。

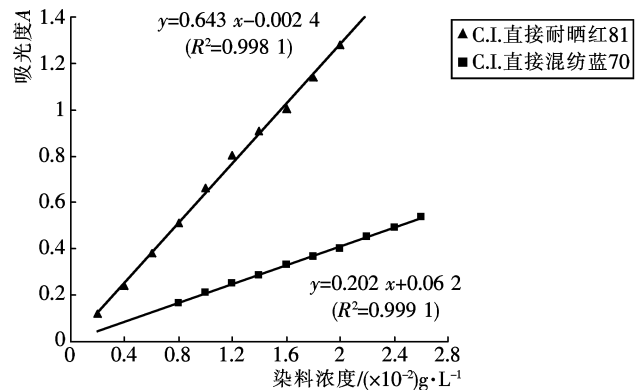


图 3 两种染料的标准工作曲线

### 3.2 纤维的染色热力学

#### 3.2.1 温度对染料上染纤维的影响

图 4~5 是不同温度对 C. I. 直接耐晒红 81 及 C. I. 直接混纺蓝 70 上染芦荟纤维和脱脂棉纤维的影响。

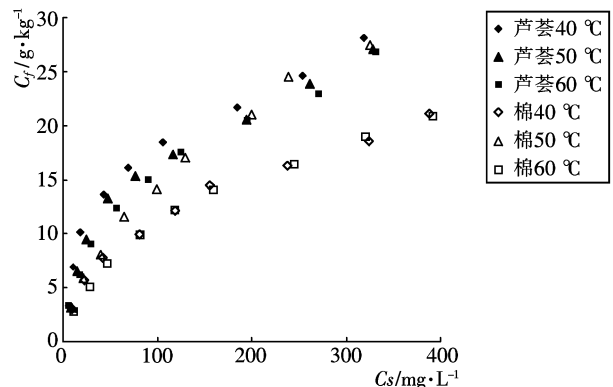


图 4 不同温度下 C. I. 直接耐晒红 81 对纤维染色影响

由图 4~5 可看出, C. I. 直接混纺蓝 70 对芦荟和脱脂棉纤维的上染量明显地高于 C. I. 直接耐晒红 81 的上染量。这主要是由于 C. I. 直接混纺蓝 70 的分子

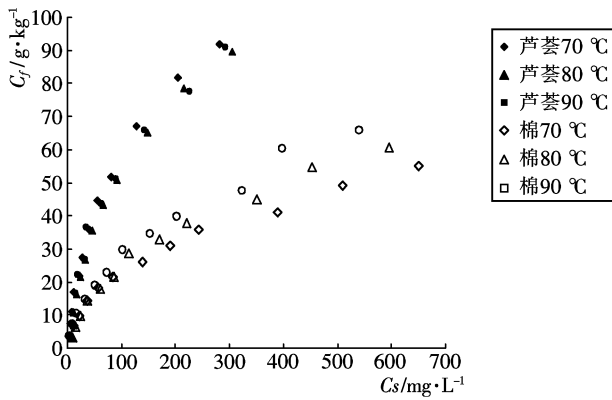


图5 不同温度下 C.I. 直接混纺蓝 70 对纤维染色影响

量较大,分子中含 4 个磺酸基团,亲水性较好,共平面性好;而 C.I. 直接耐晒红 81 含有 2 个磺酸基团,亲水性较低。随着温度的增加,两种染料上染脱脂棉纤维的上染量变化较明显,即基本随温度的升高上染量增加;而上染芦荟纤维的量随温度变化不明显。

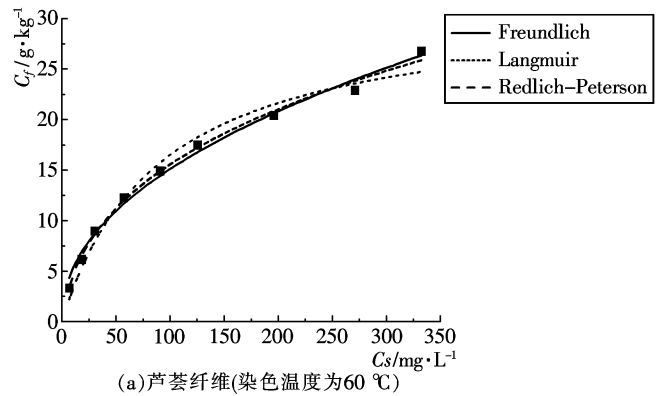
在同温度及染料浓度相同条件下,两种染料上染芦荟纤维的吸附量均比棉纤维的高,这可能是因为芦荟纤维的无定形区更多,染料更易上染。同时表明芦荟纤维的染色性能较脱脂棉染色性能更优越。

### 3.2.2 热力学参数

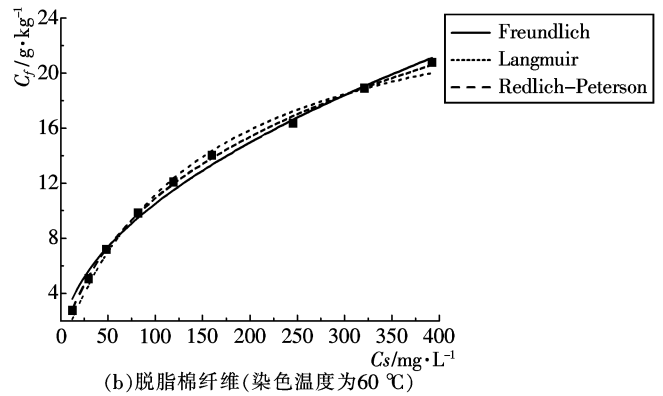
为了更好地判定吸附等温线的类型,根据在不同染料浓度时纤维上染料量  $C_f$  和染液中的染料量  $C_s$  关系,和 Freundlich、Langmuir 和 Redlich-Peterson 三种吸附理论模型,通过 Origin 软件对实验点进行了非线性最小二乘法拟合。图 6 为 C.I. 直接耐晒红 81 在 60 °C 时对两种纤维吸附等温线试验点的模拟结果,图 7 为 C.I. 直接混纺蓝 70 在 90 °C 时对两种纤维吸附等温线试验点的模拟结果。

(1) Freundlich 吸附模型 表 1 是两种染料在不同温度下对两种纤维吸附等温线试验点的 Freundlich 吸附模型模拟得到的吸附参数。

从表 1 可看出,随着染色温度的提高,C.I. 直接耐晒红 81 及 C.I. 直接混纺蓝 70 两种染料对纤维染色的吸附常数  $K_F$  值均呈降低趋势。这是由于随着温度的升高,染料对纤维的亲合力降低的缘故;同种染料在相同温度条件下对纤维染色时,芦荟纤维的吸附常数  $K_F$  较脱脂棉纤维的吸附常数  $K_F$  数值高,说明两种染料对芦荟纤维的亲合力均大于脱脂棉的。这可能是因为芦荟纤维在纤维素纤维基础上,添加了含有蒽醌基团、果糖及金属离子如磷、硼、硅等的纳米芦荟组分,这些基团及金属离子有利于芦荟纤维的上染性能。在各染色温度条件下,芦荟纤维和脱脂棉纤维的吸附参数  $n$  值均在 0.5~0.6 范围内,处于 0~

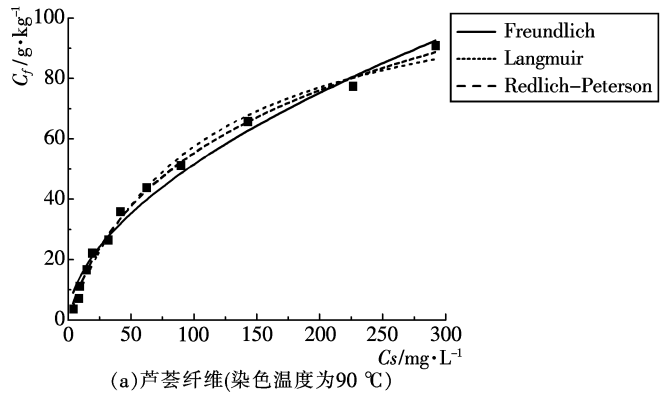


(a) 芦荟纤维(染色温度为60 °C)

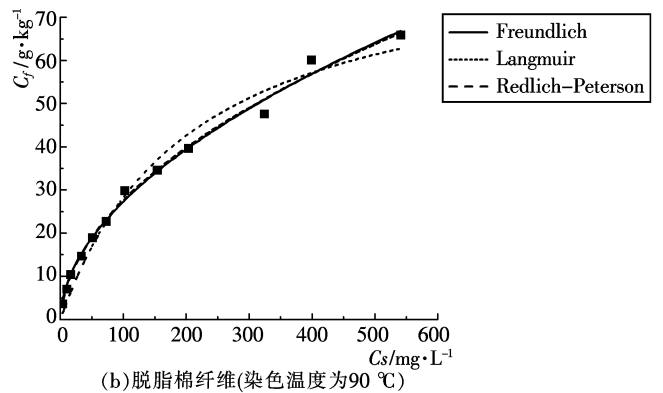


(b) 脱脂棉纤维(染色温度为60 °C)

图6 C.I. 直接耐晒红 81 对两种纤维吸附等温线试验点的模拟结果



(a) 芦荟纤维(染色温度为90 °C)



(b) 脱脂棉纤维(染色温度为90 °C)

图7 C.I. 直接混纺蓝 70 对两种纤维吸附等温线试验点的模拟结果

1 之间,符合染色理论。

表 1 Freundlich 吸附模型的吸附参数

染料	纤维	温度 / $^{\circ}\text{C}$	$K_F$ / $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	$n$	$R^2$
C. I. 直接耐晒红 81	芦荟	40	2.988 44	0.387 87	0.967 32
		50	2.303 25	0.424 86	0.965 23
		60	1.779 21	0.464 31	0.990 45
	棉	40	1.345 66	0.456 62	0.983 38
		50	1.014 08	0.574 74	0.995 23
		60	1.002 85	0.510 06	0.991 87
C. I. 直接混纺蓝 70	芦荟	70	4.714 87	0.534 84	0.985 61
		80	3.456 61	0.578 72	0.973 88
		90	4.149 35	0.546 82	0.982 31
	棉	70	2.535 00	0.474 64	0.995 29
		80	1.500 00	0.588 68	0.978 98
		90	2.355 53	0.531 52	0.992 96

采用传统染色理论研究直接染料在纤维素纤维上的吸附性能时,染料浓度一般较低,并认为染料在纤维上的吸附符合 Freundlich 吸附模型<sup>[10]</sup>。但从表 1 中的  $R^2$  值可看到,大部分数值小于 0.99,可初步判断可能不符合此模型。

(2) Langmuir 吸附模型 表 2 是染料 C. I. 直接耐晒红 81 及 C. I. 直接混纺蓝 70 在不同温度下对两种纤维吸附等温线试验点的 Langmuir 吸附模型模拟得到的吸附参数。

表 2 Langmuir 吸附模型的吸附参数

染料	纤维	温度 / $^{\circ}\text{C}$	$K_F$ / $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	$a_L$ / $\text{L} \cdot (\text{g}^{1-1/\beta})^{-1}$	$R^2$
C. I. 直接耐晒红 81	芦荟	40	0.633 73	0.021 63	0.965 72
		50	0.471 11	0.015 81	0.974 99
		60	0.346 13	0.010 98	0.976 42
	棉	40	0.229 27	0.009 32	0.962 90
		50	0.236 11	0.005 70	0.987 99
		60	0.188 10	0.006 85	0.991 67
C. I. 直接混纺蓝 70	芦荟	70	1.249 61	0.010 35	0.995 47
		80	0.987 54	0.007 90	0.994 63
		90	1.123 52	0.009 59	0.990 79
	棉	70	0.370 12	0.005 75	0.969 88
		80	0.363 73	0.004 63	0.985 85
		90	0.417 38	0.004 88	0.974 23

由表 2 可看出,随着染色温度的提高,C. I. 直接耐晒红 81 及 C. I. 直接混纺蓝 70 两种染料对纤维染色的吸附常数  $K_F$  值均呈降低趋势,这可能是与由于温度升高吸附常数  $K_F$  值降低导致染料对纤维的亲合力下降有很大关系。Porter 等<sup>[11-14]</sup> 采取了较高的染料浓度研究直接染料在纤维素纤维上的吸附性能,认为染料在纤维上的吸附符合 Langmuir 模型。而 Langmuir 吸附等温线特征是在低浓度时,纤维上染料浓度增加很

快;以后随染液中染料浓度的增加逐渐变慢,最后不再增加达到吸附饱和值<sup>[7]</sup>。由图 4 及图 5 可看出,随着染液中染料浓度的增加,纤维吸附染料量增加趋势逐渐缓和,但不会停止增加,这与 Langmuir 吸附特性不符。同时从表 2 中  $R^2$  数据也可看出,其值与 1 的差相对较大,初步判断不符合 Langmuir 吸附模型。

(3) Redlich-Peterson 吸附模型 根据 Redlich-Peterson 吸附理论模型,通过 Origin 软件对实验点进行非线性最小二乘法拟合所得到的参数见表 3。

表 3 Redlich-Peterson 吸附模型的吸附参数

染料	纤维	温度	$K_R$	$a$	$\beta$	$R^2$
C. I. 直接耐晒红 81	芦荟	40	1.187 29	0.145 47	0.780 18	0.982 11
		50	0.716 85	0.076 76	0.803 84	0.981 96
		60	0.943 06	0.246 96	0.655 6	0.993 99
	棉	40	0.805 30	0.332 85	0.632 91	0.984 43
		50	0.631 30	0.263 71	0.550 74	0.996 15
		60	0.325 52	0.077 15	0.705 23	0.998 29
C. I. 直接混纺蓝 70	芦荟	70	0.236 25	1.369 77	0.225 48	0.990 06
		80	1.046 18	0.012 38	0.934 03	0.994 26
		90	0.050 48	1.029 30	0.032 51	0.998 40
	棉	70	1.970 42	0.508 90	0.586 04	0.996 41
		80	0.724 54	0.095 60	0.651 82	0.994 49
		90	0.060 67	0.096 21	0.510 79	0.992 63

比较表 1、2 和 3 中相关系数  $R^2$  值可看出, Freundlich 吸附模型的相关系数  $R^2$  值与 Langmuir 吸附模型中  $R^2$  值相对比较接近,这与本文的染料用量有一定关系;而 Freundlich、Langmuir 吸附模型的相关系数  $R^2$  值均小于 Redlich-Peterson 吸附模型的  $R^2$  值,且这一组  $R^2$  值更接近于 1。同时 Redlich-Peterson 吸附模型结合了 Freundlich 和 Langmuir 两种吸附模型的特征。综合分析可认为,C. I. 直接耐晒红 81 和 C. I. 直接混纺蓝 70 在芦荟纤维和脱脂棉纤维上的吸附情况更符合 Redlich-Peterson 吸附模型。

## 4 结论

采用 C. I. 直接耐晒红 81 和 C. I. 直接混纺蓝 70 两种染料对芦荟纤维、脱脂棉纤维进行染色研究可得出:

(1) 两种染料上染芦荟及脱脂棉纤维时的标准曲线方程符合朗伯一比耳定律,吸光度值与染料质量浓度成正比关系。

(2) 在染料浓度相同条件下,C. I. 直接耐晒红 81 和 C. I. 直接混纺蓝 70 上染芦荟纤维时的吸附量要比上染脱脂棉的大,显示芦荟纤维的染色性能要优于脱脂棉纤维的染色性能。

(3)在不同温度下,C. I. 直接耐晒红 81 和 C. I. 直接混纺蓝 70 上染芦荟、脱脂棉纤维的吸附等温线更符合 Redlich-Peterson 吸附模型。

#### 参考文献:

- [1] 韩娅红,何艳芬,孟家光. 新型护肤保健纤维—芦荟纤维[J]. 合成纤维,2011,(5):26—27.
- [2] 冯晓婷,孟家光,白 绢. 芦荟纤维针织面料练漂工艺研究[J]. 针织工业,2012,(9):29—31.
- [3] 何雪梅,唐人成. 多磺酸基直接染料在甲壳胺纤维上的吸附[J]. 纺织学报,2006,27(11):59—62.
- [4] 何雪梅. 甲壳胺纤维染色性能研究[D]. 苏州:苏州大学,2004. 48—50.
- [5] 曹机良,唐人成,陈文政. 竹浆粘胶纤维直接染料染色热力学[J]. 印染,2009,35(09):1—5.
- [6] 曹机良. 竹浆粘胶纤维染整加工性能研究[D]. 苏州:苏州大学,2009. 38—39.
- [7] 赵 涛. 染整工艺原理(下)[M]. 北京:中国纺织出版社,2009. 29—34.
- [8] 孟春丽,曹机良. 珍珠纤维直接染料染色热力学[J]. 纺织学报,2010,31(11):73—78.
- [9] 王 斌,刘雁雁,董朝红,等. 几种纤维的染色动力学性能研究[J]. 印染助剂,2010,(2):29—34.
- [10] Sumner H H. The theory of coloration of textiles[M]. Bradford, England: Society of Dyes and Colourists, 1989. 304—314.
- [11] Peters R H. Textile chemistry, Vol III: the physical chemistry of dyeing[M]. New York: Elsevier, 1975. 402—412.
- [12] Porter J J, Perkins W S. A study of the thermodynamics of sorption of three direct dyes on cellophane film[J]. Textile Research Journal, 1970, 40(1):81—88.
- [13] Porter J J. Interpretation of sorption isotherms for mixtures of direct dyes on cellulose[J]. Textile Chemist and Colorist, 1993, 25(2):27—37.
- [14] Porter J J. Understanding the sorption of direct dyes on cellulose substrates [J]. AATCC Review,2003,3(6):20—24.

## Thermodynamics Properties of Aloe Fiber and Absorbent Cotton Using Direct Dyes

ZHANG Feng<sup>1</sup>, ZHOU Qing-qing<sup>2,\*</sup>, LIN Hong-qin<sup>2</sup>, LV Jing-chun<sup>2</sup>

(1. Zhangjiagang Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhangjiagang 215600, China;

2. Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

**Abstract:** The thermodynamics property of aloe fiber and absorbent cotton dyeing using direct fast red 81 and direct blending blue 70 were researched. The standard curve equation of two dyes was drawn and the adsorption isotherm of diverse temperature was studied. Freundlich, Langmuir and Redlich-peterson adsorption isotherm models were used to fit the experimental isotherm curves. The influences of temperature on the constants of three isotherm equations were discussed. The results showed that the standard curve equation of two dyes met the Lambert-beer's law and the absorbance was proportional to dye. The dye adsorption quantity of aloe fiber was greater than absorbent cotton at the same temperature, and aloe dyeing performance was better than that of cotton fiber. Redlich-peterson adsorption isotherm models best fitted the absorption of direct fast red 81 and direct blending blue 70 on aloe and absorbent cotton fiber.

**Key words:** aloe fiber; direct dye; adsorption isotherm; thermodynamics property

(上接第 11 页)

## Test and Evaluation of Shielding Effectiveness of Anti-electromagnetic Radiation Textiles

YAN Chun<sup>1</sup>, ZHANG Wei-wei<sup>1</sup>, GU Hu<sup>2</sup>

(1. Guangzhou Fibre Testing Institute, Guangzhou 510220, China; 2. Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

**Abstract:** The test methods and evaluation standards of shielding effectiveness of anti-electromagnetic radiation fabric and clothing in China were introduced. The current methods and standards were analyzed, and some suggestion were proposed.

**Key words:** anti-electromagnetic radiation textile; shielding effectiveness; test; evaluation standard