



# 四乙烯五胺交联染料在羊毛上的吸附及染色性能研究

党喃燕, 张淑芬\*, 杨锦宗

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

**摘要:** 吸附动力学和吸附热力学可以指导染色理论和染色工艺的建立. 考察了 pH、温度和时间对四乙烯五胺交联染料在羊毛纤维上吸附性能的影响, 研究了四乙烯五胺交联染料的吸附动力学和吸附平衡模型. 研究显示四乙烯五胺交联染料的染色 pH 在羊毛的等电点以上, 染料吸附过程遵循准二级动力学方程, 并且活化能为 130.3 kJ/mol, 以化学吸附为主. 染色温度的提高可以加快染色速率但降低了染料的平衡吸附量, 吸附平衡为 Langmuir 型, 吸附的各项热力学参数均为负值, 说明吸附过程是自发放热的过程. 另外, 测定了染料的交联反应性能和各项色牢度, 结果表明四乙烯五胺交联染料在羊毛纤维上可得到近 100% 的交联反应率和优良的色牢度.

**关键词:** 交联染料; 羊毛; 染色性能; 吸附动力学; 吸附平衡

**中图分类号:** TQ619.2   **文献标志码:** A

## 0 引言

羊毛织物及其混纺织物经染整后可得到一系列人们需要的颜色, 并且有着优异的穿着舒适性和悬垂性, 因而深受消费者的欢迎<sup>[1]</sup>. 在羊毛的染色工艺过程中, 活性染料的应用一方面可解决传统酸性染料所面临湿处理牢度差的问题, 另一方面可避免媒染染色法中铬金属对生态系统造成的严重危害<sup>[2]</sup>. 因此, 近年来有关羊毛用活性染料的研究和应用备受重视. 但活性染料易水解并且染色过程中需加入大量的盐, 这都对环境造成较大污染, 因此其应用受到了限制<sup>[3]</sup>. 交联染料则为克服以上缺点提供了新方法: 交联染色过程中, 交联染料与羊毛纤维之间存在相互作用, 前者可吸附在后者的上面, 而且经过交联剂处理, 交联剂分别与交联染料和纤维形成共价键, 从而将两者结合起来, 因而此法一般可得到高湿处理牢度和高固色率<sup>[4]</sup>. 另外, 交联染料在染色过程中一般很稳定, 不发生水解, 可以循环使用, 染料利用率高, 从而降低对环境的污染.

Lewis 等早在 20 世纪 80 年代末就开始研究交联染色法在羊毛染色中的应用, 他们开发了一系列氨基交联染料和交联剂, 在羊毛的染色中取得了优于常规活性染料的染色性能, 其中固色反应率最高可达 96%, 湿处理牢度优良<sup>[4]</sup>. 最近, Tang 等合成了多支多乙烯多胺交联染料, 分别研究了它们在丝绸和棉纤维上的染色性能, 发现这些染料具有优良的湿处理牢度, 交联反应率则高达 98%~99%<sup>[5~7]</sup>. 从交联染色的原理可知, 以上交联染料所具有的优良染色性能除了与染料的交联性能有关, 还与其在纤维上的吸附过程有关. 但现有的研究内容一般集中于交联染料的合成及其染色工艺的开发和优化上, 而对交联染料在纤维上染规律的研究鲜见报道. 因此, 本文以羊毛为例, 选用四乙烯五胺交联染料, 研究染料在羊毛上的吸附动力学和热力学. 考察 pH 和温度因素对吸附性能的影响, 并结合实验得出吸附动力学和热力学拟合方程, 计算各项参数. 另外, 在采用交联剂后处理条件下对该染料在羊毛上的固色反应性能和色牢度进行测定.

收稿日期: 2008-03-13; 修回日期: 2009-10-25.

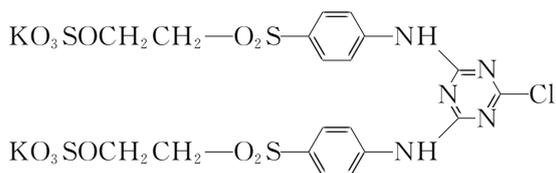
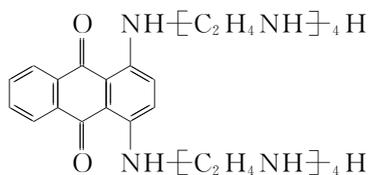
基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(20525620); 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0711).

作者简介: 党喃燕(1978-), 女, 博士生; 张淑芬\*(1960-), 女, 博士, 长江学者奖励计划特聘教授, 博士生导师.

## 1 实验

### 1.1 材料

羊毛纤维(200 g/m<sup>2</sup>)由上海染料化工厂提供;四乙烯五胺交联染料和交联剂 DAST 根据文献[6]合成,其中染料在 594 nm 处有最大吸收峰,其结构分别如下:



其他试剂均为市售分析纯。

### 1.2 仪器

HP-8453 UV-100 型分光光度计(美国惠普),PHS-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂),XW-PDR-25×12型平动恒温小样机(江苏靖江新旺染整设备厂),Y(B)571-II 预置式色牢度摩擦实验仪(温州大荣标准纺织仪器厂),BVHP-IR 纤维轧干干燥热处理装置(英国 Roaches 公司),JC202 型电热恒温干燥箱(上海成顺仪器仪表有限公司)。

### 1.3 吸附动力学和吸附平衡实验

染色在恒温水浴锅中进行。将染料配成 200 mg/L 染液,染色浴比为 1 : 100,用 0.1 ~ 1.0 mol/L 的盐酸和氢氧化钠溶液调节染液至所需的 pH,并将染液预先加热至所需的温度。快速投入羊毛样品于染液中,并于不同的染色时间取出纤维,考察染料吸附量相对于时间的变化,直到吸附平衡。将达到吸附平衡的染色羊毛样品取出,室温晾干,以备用于下一步的交联固色实验。

染液浓度是通过测量最大吸收波长下的吸光度(若太浓则需要稀释)并与标准工作曲线对照得到的。羊毛纤维上的染料在不同时间段上的吸附量  $q_t$  (mg/g) 和平衡吸附量  $q_e$  (mg/g) 通过下述方程计算:

$$q_t = (c_0 - c_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = (c_0 - c_e) \frac{V}{m} \quad (2)$$

其中  $c_0$  是初始染料浓度(mg/L),  $c_t$  是不同时间段上染料溶液的浓度(mg/L),  $c_e$  是吸附平衡时的染料浓度(mg/L),  $V$  是溶液体积(L),  $m$  是羊毛质量(g)。

### 1.4 固色后处理

将染色后的羊毛纤维浸入浴比 1 : 25、质量分数为 2% 的交联剂 DAST 溶液中,两浸两轧(每次浸 2 min),轧余率 80%,于烘箱中 50 °C 烘干 10 min,用 0.2% 的中性净洗剂 OP-10 在 95 °C 皂煮 15 min,充分水洗,然后将其置于 0.1 mol/L 盐酸溶液中 85 °C 剥色处理,直至剥色液无色为止,收集所有的皂液和洗涤液,定容体积为  $V_z$ ,测其吸光度,在工作曲线上得到浓度  $c_z$ 。

### 1.5 染色性能的测定

染料在羊毛上的交联反应率  $C$  (%) 通过下式计算:

$$C = \left( 1 - \frac{c_z V_z}{c_0 V_0 - c_e V_e} \right) \times 100\% \quad (3)$$

耐洗色牢度的测定采用 GB/T 3921-1997 中方法;耐摩擦色牢度的测定采用 GB/T 3920-1997 中方法。

## 2 结果和讨论

羊毛纤维是蛋白质纤维,分子中存在氨基和羧基基团,具有两性性质,也具有化学反应能力,四乙烯五胺交联染料以氨基和亚氨基为可交联基团,在交联剂的作用下,两者可发生化学交联反应(图 1)。由此可见,在染色过程中交联染料在纤维表面的吸附过程是决定该类染料能否 100% 上染纤维的关键。通常,染浴 pH、染浴温度和染色时间是染色过程的主要影响因素,实验中针对以上三方面对四乙烯五胺交联染料在羊毛上的吸附性能影响做了考察。



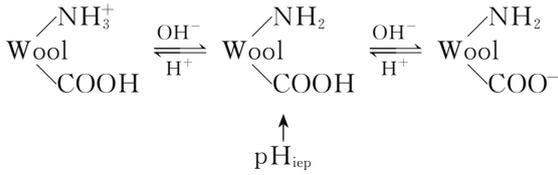
图 1 交联反应示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the crosslinking dyeing

### 2.1 pH 对染料吸附的影响

四乙烯五胺交联染料和羊毛纤维之间的作用

力包括范德华力、氢键和静电力. 其中静电力为影响染料吸附的主要作用力<sup>[8,9]</sup>. 羊毛在水溶液中的表面电荷变化表示如下:



$\text{pH}_{\text{iep}}$  代表羊毛的等电点, 为 4.5 左右<sup>[10]</sup>. 图 2 表示的是 80 °C, 200 mg/L 初始浓度条件下 pH 对四乙烯五胺交联染料在羊毛上吸附量的影响. 当 pH 低于羊毛等电点时, 带正电荷的羊毛表面与质子化的染料互相排斥, 染料吸附量很低. 在等电点以上, 羊毛表面带负电荷, 其与质子化染料的静电吸引逐渐增强, 因此当 pH 在 2.0 到 7.0 变化时, 染料吸附量随 pH 的增大而增加. 在 pH 为 6.5~7.0 时, 染料吸附量达到最大(18.5 mg/g). 当 pH 高于 7 时, 染料开始絮凝沉降, 从而不利于染料在羊毛上的吸附. 因此, 染色吸附的 pH 定为 6.5.

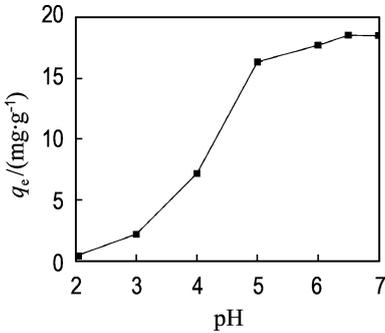


图 2 pH 对染料平衡吸附量的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of the dye on wool

### 2.2 温度和时间对染料吸附的影响

从温度(80、90 和 98 °C)对四乙烯五胺交联染料在羊毛上吸附的影响(图 3)可知, 不同温度

下吸附开始阶段的前 20 min, 染料在羊毛上吸附都很快, 但较高温度下达到吸附平衡所需时间较短(98、90、80 °C 分别需要 18、30 和 60 min), 这是因为提高温度有利于加快染料分子扩散至纤维表面的速度. 另外, 染料在羊毛上的平衡吸附量随温度的增加而减小, 80 °C 时有最大的平衡吸附量. 高温下染料的吸附速率虽能被加快, 但同时将有更多的染料分子脱附从而降低染料的平衡吸附量.

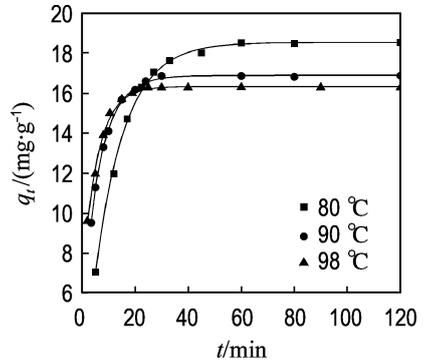


图 3 温度对染料在羊毛上吸附的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the adsorption of the dye on wool

### 2.3 吸附动力学

采用准一级和准二级动力学方程对四乙烯五胺交联染料在羊毛上的吸附实验进行模拟. 准一级动力学模型可用 Lagergren 方程表述<sup>[11]</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

对方程(4) 积分得

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

其中  $k_1$  是一级速率常数( $\text{s}^{-1}$ ), 以  $\ln(q_e - q_t)$  对时间  $t$  作图, 若为直线则说明该模型可以用来描述吸附过程. 但是从表 1 中的结果可知, 准一级方程的相关系数( $R^2$ ) 较低, 为 0.676~0.952, 仅在较低温的条件下符合得较好, 因此四乙烯五胺交联染料在羊毛上的吸附不宜用准一级动力学方程描述.

表 1 四乙烯五胺交联染料在羊毛上的吸附动力学数据

Tab. 1 Kinetics data calculated for adsorption of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool

温度/°C	准一级动力学		准二级动力学			
	$R^2$	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$h / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
80	0.952	19.7	18.6	3.40	$8.77 \times 10^{-3}$	0.999
90	0.868	17.2	16.9	9.28	$3.14 \times 10^{-2}$	0.999
98	0.676	16.4	16.3	20.00	$7.44 \times 10^{-2}$	0.999

准二级动力学模型可以表示如下<sup>[12]</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

$k_2$  是准二级方程的速率常数( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

对式(6)积分得

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

整理上式得

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

式(8)中的斜率和截距分别用来计算准二级动力学速率常数  $k_2$  和平衡吸附量  $q_e$ (图4). 从表1可知,四乙烯五胺交联染料分子在羊毛表面的吸附遵循准二级反应方程( $R^2 > 0.99$ ). 另外,平衡吸附量  $q_e$  的计算值和实验值相近. 因而,以准二级动力学方程来描述染料分子的吸附更为精确,特别是在考察更长时间内的吸附时. 这也意味着整个吸附过程以准二级吸附过程为主. 比较不同温度下的初始吸附速率  $h$  ( $h = k_2 q_e^2$ ) 发现,  $h$  随着温度的升高而增加,这证实了吸附过程受动力学控制,以准二级动力学模型来拟合吸附曲线是合理的.

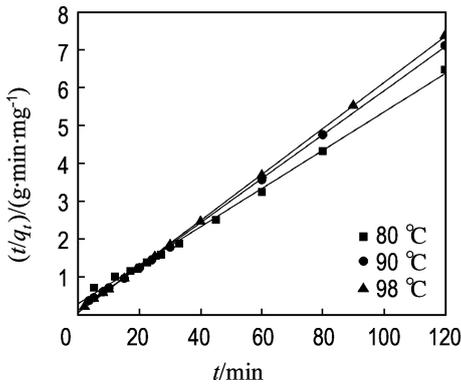


图4 不同温度下准二级动力学方程图

Fig. 4 Plot of the pseudo second-order equation at different temperatures

## 2.4 活化能的计算

通过 Arrhenius 方程,由列于表1不同温度时的  $k_2$  可计算出染料分子在羊毛纤维上的吸附活化能<sup>[13,14]</sup>:

$$\ln k_2' = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

其中  $E_a$ 、 $R$ 、 $T$  和  $A$  分别表示活化能、气体常数、溶

液温度(K) 和 Arrhenius 指前因子. 以  $\ln k_2'$  对  $1/T$  作图,由图的斜率计算出活化能(表2). 从活化能的数量级上可大致判断吸附过程是以物理过程还是化学过程为主. 较低的活化能(5~40 kJ/mol)是物理吸附的特征,而更高的吸附能则对应的是化学吸附<sup>[14]</sup>,由表2可知,对于所研究的四乙烯五胺交联染料分子的吸附,其活化能为 130.3 kJ/mol(相关系数较高,  $R^2 = 0.999$ ),说明此吸附过程是在化学吸附的活化能范围内,即纤维和染料间的作用以静电力为主.

表2 四乙烯五胺交联染料在羊毛上的吸附活化参数

Tab. 2 Activation parameters for the adsorption of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool

$T/\text{K}$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$k_2'/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$
353	$8.77 \times 10^{-3}$	$1.46 \times 10^{-4}$		
363	$3.14 \times 10^{-2}$	$5.23 \times 10^{-4}$	130.3	0.999
371	$7.44 \times 10^{-2}$	$1.24 \times 10^{-3}$		

## 2.5 吸附平衡

在吸附平衡研究中,描述吸附等温线最常用的模型是 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型.

Freundlich 等温吸附是一种典型的具有不均一表面吸附特性的例子,用下式描述<sup>[14]</sup>:

$$q_e = Q_f c_e^{1/n} \quad (10)$$

其线性形式可表示为

$$\ln q_e = \ln Q_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (11)$$

式中:  $Q_f$  是 Freundlich 常数;  $1/n$  为吸附级数. 若以  $\ln q_e$  对  $\ln c_e$  作图,发现其斜率并不是一条直线,所有的线性相关因子都小于 0.90(80、90 和 98 °C 时的  $R^2$  分别为 0.899、0.890、0.870),这说明以 Freundlich 等温线来描述实验数据是不合适的.

Langmuir 等温吸附的基本假设为吸附在表面均一的吸附位上进行,一旦吸附位被吸附分子占据,则在此位置将不再吸附其他分子. 因而理论上而言,当表面吸附位不再吸附分子时,其应达到一个饱和的吸附值. 饱和吸附对应的是单层吸附,可用下式表示:

$$q_e = \frac{Qb c_e}{1 + b c_e} \quad (12)$$

其线性形式可表示为

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{Qb c_e} \quad (13)$$

式中:  $Q$ (mg/g) 为最大吸附量, 表示表面被吸附分子完全覆盖时表面上染料分子实际的量<sup>[15]</sup>;  $b$  (mL/mg) 为 Langmuir 常数, 与结合势相关。

从 Langmuir 模型出发, 以  $1/q_e$  对  $1/c_e$  作图, 得到一直线, 如图 5 所示. 由不同温度下直线的斜率和截距可计算出不同的  $Q$ 、 $b$ (表 3). 由表 3 可知, 不同温度(80、90 和 98 °C)下的实验值与直线吻合得很好( $R^2 > 0.99$ ).  $Q$  随温度的上升而减小, 而由  $b$  可知在低温时四乙烯五胺交联染料分子与羊毛的结合势更大。

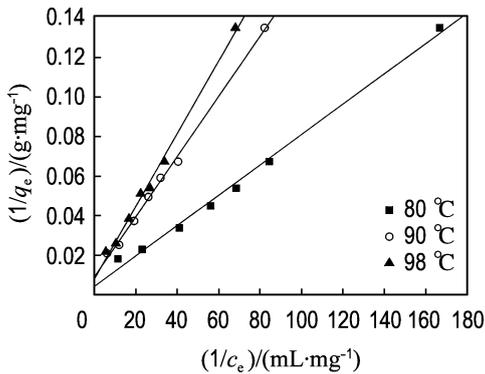


图 5 不同温度下四乙烯五胺交联染料在羊毛上的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 5 Langmuir adsorption isotherm of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool at different temperatures

表 3 不同温度下染料的 Langmuir 方程的拟合参数

Tab. 3 Langmuir isotherm constants of dyes at different temperatures

$\theta/^\circ\text{C}$	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$
80	266.7	5.76	0.998
90	167.8	5.37	0.998
98	134.2	4.22	0.998

### 2.6 热力学参数

为了证实四乙烯五胺交联染料分子在羊毛表面的吸附是放热过程, 热力学常数自由能( $\Delta G^\circ$ )、

焓( $\Delta H^\circ$ )和熵( $\Delta S^\circ$ )分别以下列式子计算<sup>[11,14]</sup>, 计算结果示于表 4.

$$K_c = c_a/c_e \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (15)$$

$$\ln K_c = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad (16)$$

式(14)~(16)中,  $K_c$  为平衡常数,  $c_a$  和  $c_e$  分别表示吸附在表面的染料分子的量(mg/L)和留在溶液中的染料分子的量(mg/L).  $\Delta H^\circ$ 和  $\Delta S^\circ$ 可分别由 Van't Hoff 曲线( $\ln K_c$  对  $1/T$  作图)的斜率和截距计算得到. 结果显示, 染料分子的吸附过程是自发、放热的.  $\Delta S^\circ$  为负 ( $-146.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )说明染料分子吸附在羊毛表面时其自由度下降<sup>[16]</sup>.

表 4 四乙烯五胺交联染料在羊毛上的热力学吸附参数

Tab. 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool

$\theta/^\circ\text{C}$	$K_c$	$\Delta G^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$R^2$
80	12.70	-7.22			
90	5.58	-5.40	-59.0	-146.0	0.991
98	4.46	-4.61			

### 2.7 交联反应率和染色牢度

在实际应用中, 四乙烯五胺交联染料在羊毛纤维上的染色是在较低浴比和逐渐升温的条件下进行的. 例如: 染浴浓度 200 mg/L, 染色浴比 1 : 20, 调节染浴 pH 为 6.5, 在室温条件下 (25 °C) 投入羊毛纤维, 以 2 °C/min 的速率升温至 90 °C 左右, 保温 1 h 取出, 少量清水漂洗晾干. 最终, 为了达到满意的染色牢度还需要使用交联剂对染色羊毛进行固色后处理. 固色条件: 将染色晾干后的羊毛纤维浸入浴比 1 : 25 质量分数为 2% 的交联剂 DAST 溶液中, 两浸两轧 (每次浸 2 min), 于烘箱中 50 °C 烘干 10 min. 从表 5 中可知, 通过交联染色法能得到 99.9% 的交联反应率和优良的各项色牢度. 其中未交联的处理方法 (染料与羊毛直接作用而不用交联剂进行交联后处理) 得到的染色羊毛纤维在中性净洗剂作用下染料脱色很少, 这说明该染料分子与羊毛纤维之间有较强的相互作用, 直接性很好, 有利于得到较高的染色牢

度.但是在剥色的条件下,未交联固色处理的染色羊毛上面的绝大部分染料都从纤维上剥下来了,只有 3.0%左右的染料留存,说明未经过交联剂固色的染料和纤维间由于没有形成共价键,在酸

处理条件下,染料与纤维间的盐键被破坏,很容易从纤维表面剥离,并且这样的染色纤维耐摩擦和耐洗牢度都低.而经过交联固色的染料可与纤维形成稳定的共价键,因此染料的各项牢度性能优良.

表 5 四乙烯五胺交联染料染色羊毛的固色性能和各项色牢度

Tab.5 Fixing properties and color fastness of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool

处理方法	交联率/%	留存率/%		摩擦牢度		耐洗牢度		
		中性皂洗	剥色	干	湿	变色	沾色	
							棉	羊毛
交联染色	99.9	—	—	4-5	4	4	4-5	4-5
未交联	—	82.8	3.0	3	2	3	3-4	2-3

### 3 结 论

(1)四乙烯五胺交联染料在羊毛上有较强烈的吸附,其吸附性能随 pH 改变而变化.当 pH 为 6.5~7.0 时,染料在纤维上的吸附能力最佳.温度对染料的吸附性能也有较大影响,吸附速率随温度的增大而增加,而平衡吸附量变化趋势与之相反.

(2)四乙烯五胺交联染料在羊毛上的吸附过程受动力学控制并遵循准二级动力学方程,吸附的活化能( $E_a$ )为 130.3 kJ/mol,说明吸附过程以化学吸附为主.

(3)四乙烯五胺染料在羊毛上的吸附等温线为 Langmuir 型.热力学参数如自由能  $\Delta G^\circ$  (80 °C 为 -7.22 kJ/mol,90 °C 为 -5.40 kJ/mol,98 °C 为 -4.61 kJ/mol)、吸附热  $\Delta H^\circ$  (-59.0 kJ/mol) 以及吸附熵  $\Delta S^\circ$  (-146.0 J/(mol·K)) 均为负值,说明吸附过程为自发的放热过程.

(4)在交联剂的作用下四乙烯五胺交联染料在羊毛上可得到 99.9% 的交联反应率和优良的色牢度.

### 参 考 文 献:

[1] LEWIS D M. 羊毛染色新进展和机遇 [J]. 染料与染色, 2004, **41**(1):14-29  
 [2] PARTON K. The dyeing of wool: past, present and future [J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1998, **114**(1):8-10

[3] TANG Y F, ZHANG S F, YANG J Z, *et al.* Synthesis of a new, yellow crosslinking polyvinylamine dye and its crosslinking/dyeing process through a crosslinker [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **102**(2):1568-1573  
 [4] LEI X P, LEWIS D M, SHEN X M, *et al.* Crosslinking nucleophilic dyes on wool [J]. *Dyes and Pigments*, 1996, **30**(4):271-281  
 [5] TANG Y F, LI Y L, ZHANG S F, *et al.* Fixation of a tetraethylene pentamine dye on cotton and silk by bifunctional crosslinkers [J]. *Coloration Technology*, 2006, **122**(2):82-85  
 [6] LI Y L, TANG Y F, ZHANG S F, *et al.* Synthesis and application of crosslinking blue anthraquinone polyamine dye with high fixation [J]. *Textile Research Journal*, 2007, **77**(9):703-709  
 [7] LI Y L, ZHANG S F, YANG J Z, *et al.* Synthesis and application of novel crosslinking polyamine dyes with good dyeing performance [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, **76**(2):508-514  
 [8] SALEEM M, PIRZADA T, QADEER R. Sorption of some azo-dyes on wool fiber from aqueous solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **260**(1-3):183-188  
 [9] BRUCE R L, BROADWOOD N V, KING D G. Kinetics of wool dyeing with acid dyes [J]. *Textile Research Journal*, 2000, **70**(6):525-531  
 [10] 张壮余, 吴祖望. 染料应用: 1 版 [M]. 北京: 化学工

业出版社, 1991

- [11] CHAIRAT M, RATTANAPHANI S, BREMNER J B, *et al.* An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk [J]. **Dyes and Pigments**, 2005, **64**(3):231-241
- [12] DOGAN M, OZDEMIR Y, ALKAN M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite [J]. **Dyes and Pigments**, 2007, **75**(3):701-713
- [13] DOGAN M, ALKAN M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite [J]. **Chemosphere**, 2003, **50**(4):517-528
- [14] OZCAN A, ONCU E M, OZCAN A S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite [J]. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2006, **277**(1-3):90-97
- [15] CHIOU M S, LI H Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2002, **93**(2):233-248
- [16] NIRAMOL S A, THIRAVETYAN P, NAKBANPOTE W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan [J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005, **286**(1):36-42

## Adsorption and dyeing properties of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool fiber

DANG Nan-yan, ZHANG Shu-fen\*, YANG Jin-zong

( State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China )

**Abstract:** Adsorption kinetics and adsorption thermodynamics can instruct the establishment of new dyeing theory and highly efficient dyeing methods. The adsorption kinetics and equilibrium of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool were investigated under different pH, temperature and contacting time. The experimental results show that dyeing pH should be higher than isoelectric point of wool. It is also found that the adsorption kinetics of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool fits the pseudo second-order kinetic model well and the dye adsorption process is most likely to be controlled by the chemical adsorption with activation energy of 130.3 kJ/mol. Enhancement of the temperature increases the rate of dyeing and decreases the adsorption amount at equilibrium. The adsorption isotherms of tetraethylene pentamine crosslinking dye on wool obey Langmuir type. The negative values of thermodynamic parameters demonstrate that the dye adsorption is a spontaneous and exothermic process. The fixing properties and color fastnesses of wool fiber dyed with tetraethylene pentamine crosslinking dye are studied. The results indicate that almost 100% fixation and good fastness are obtained.

**Key words:** crosslinking dye; wool; dyeing properties; adsorption kinetics; adsorption equilibrium