

附件一：

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：丁晓燕

日期：2006年1月2日

附件二：

东华大学学位论文授权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 3 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：丁晓燕

指导教师签名：何瑾馨

日期：2006年1月1日

日期：06年1月2日

提高分散染料高温分散稳定性的研究

摘要

本论文通过测定分散染料染浴高温处理后的染料平均粒径大小来衡量其高温分散稳定性,研究了通过分散剂的复配来提高分散染料高温染色分散稳定性的方法、染浴中染料浓度及表面活性剂的用量对染料高温染色分散稳定性的影响以及表面活性剂的用量与涤纶染色后 K/S 值的关系。

通过不同类型不同用量的分散剂与分散染料滤饼一起研磨,找出了最佳研磨方案和最佳研磨时间使得商品染料粒径较小,分布范围较窄;在分散染料染色过程中,加入不同类型不同用量的表面活性剂进行复配,研究了对提高不同结构分散染料高温染色分散稳定性的较好复配。例如:萘系磺酸盐分散剂与木质素磺酸盐分散剂按照一定比例组成阴/阴离子复配;萘系磺酸盐分散剂或木质素磺酸盐分散剂与非离子表面活性剂组成阴/非离子复配;以及木质素磺酸盐分散剂、萘系磺酸盐分散剂与非离子表面活性剂组成的阴/阴/非离子复配。

本论文论证了表面活性剂对不同结构的分散染料提高其高温分散稳定性具有一定的专一性,同一种分散剂复配方案对提高实验所选的三种不同结构的单偶氮类分散染料的高温染色分散稳定性差别很大。并找出对提高三种分散染料高温分散稳定性的较好分散剂复配方案。本论文还论证了分散染料的高温分散稳定性与 PET 染色后的 K/S 值很

大关系，高温分散稳定性好则 PET 染色后的 K/S 值较大，反之则较小。

关键字：分散染料，分散剂，分散稳定性，高温，研磨，复配



Y1814639

Study on the Improvement of T-H Dispersion Stability of disperse Dyes

ABSTRACT

In this paper the dispersing stability of disperse dye after high temperature dyeing was measured by detecting the average particle size of dye, and the method of improving the dispersing stability of the disperse dye at high dyeing temperature was explored by grinding dye in the presence of dispersing agents or the mixing dispersing agents. In addition the relationship between the concentration of dyes and the dosage of dispersing agents, and the relationship between the dispersing stability of the disperse dye at high dyeing temperature and the value of K/S of dyed PET were also studied.

For reducing of the particle size of the dye and narrowing of its particle size distribution the optimum grinding conditions have been found. The paper has demonstrated that using the mixing dispersing agents, and controlling their ratio and percentage in the formula can lead to better dispersing stability of the dye at high dyeing temperature. For instance, such anionic condensation products, as naphthalene sulphonic acid with formaldehyde mixed with anionic lignin sulphonates or nonionic surfactant, all are very effective. Observing the change of the average particle size of dye in dyeing bath after high temperature treatment against the different

percentage of dispersing agents has lead to the optimum percentage of dispersing agents in the formula.

It has been proved that the effectiveness of the surfactants used in this paper for dispersing stability improvement is completely dependent on the structure of disperse dyes. In turns the same percentage of one mixing dispersing agents used for three different structures of azo disperse dyes, the degree of disperse stability varies greatly. As a result of the study of formulation for the mixing dispersing agents for the three disperse dyes, the optimum formula has been discovered. Also the relationship between the disperse stability of the disperse dye at high temperature and the value of K/S of dyed PET has been established. The better the disperse stability at high dyeing temperature, the higher the value of K/S of dyed PET is.

Xiaoyan Ding (Textile Chemistry and
Dying&Finising Enigneering)

Supervised by professor **HE Jinxin**

KEY WORDS: disperse dye, dispersing agent, disperse stability

high temperature, grind, compound

目录

第一章 前言	1
1.1 分散染料概述	1
1.1.1 分散染料的分类和用途	1
1.1.2 我国分散染料的发展现状	1
1.1.3 影响分散染料分散稳定性的因素	2
1.2 分散剂概述	6
1.2.1 分散及分散剂的定义	6
1.2.2 在分散过程中分散剂得作用	9
1.2.3 染料分散剂的现状以及改进方向	10
1.2.3.1 萘系磺酸甲醛缩合物分散剂	10
1.2.3.2 改进萘系甲醛缩合物分散剂的方法	11
1.2.3.3 开发萘系以外性能优良的分散剂	12
1.2.3.4 木质素磺酸盐分散剂	12
1.2.3.5 其它类型染料分散剂	14
1.3 不同类型的染色助剂对分散染料的分散稳定性的影响	15
1.3.1 非离子表面活性剂对分散染料分散稳定性的影响	15
1.3.2 阴离子表面活性剂对染料高温分散稳定性的影响	16
1.3.3 复配表面活性剂的表面特性对染料高温分散稳定性的影响	16
1.3.3.1 表面活性剂的磺化度与高温分散性	17
1.3.3.2 表面活性剂的 HLB 值与高温分散性	17
1.3.3.3 表面活性剂的 cmc 与高温分散性	18
1.3.3.4 表面活性剂的浊点与高温分散性	18
1.3.3.5 电介质与高温分散性	19
1.4 高温稳定性测试方法	19

1.4.1 滤纸抽滤法·····	19
1.4.2 循环染色法·····	20
1.4.3 测粒径法·····	21
1.5 论文的主要研究内容和方法·····	21
第二章 实验 ·····	23
2.1 实验材料·····	23
2.1.1 实验选用分散染料滤饼·····	23
2.1.2 实验选用的分散剂·····	24
2.1.3 实验选用织物规格·····	25
2.2 实验设备·····	25
2.3 分散染料滤饼研磨后粒径的大小和分布与研磨时间的关系·····	25
2.4 分散剂的复配对分散染料高温处理后的粒径的影响·····	25
2.4.1 分散染料不同研磨配方的比较·····	25
2.4.2 分散染料与不同类型表面活性剂复配·····	26
2.4.3 分散染料与不同浓度的表面活性剂复配·····	26
2.4.4 分散染料染浴高温处理·····	27
2.5 不同复配配方下获得染料染色性能 K/S 值的测定·····	27
2.5.1 分散染料与不同类型表面活性剂复配后染色 K/S 值的比较·····	27
2.5.2 分散染料与不同浓度表面活性剂复配后染色 K/S 值的比较·····	27
第三章 结果与讨论 ·····	28
3.1 不同研磨时间对分散染料的粒径及其分布的影响·····	29
3.2 分散剂种类及用量对染料研磨后粒径的影响·····	32
3.3 分散染料的高温分散稳定性·····	33
3.4 添加不同类型的表面活性剂对分散染料高温处理后的粒径影响·····	36
3.4.1 表面活性剂的复配对 C. I. 分散蓝 79 高温染色分散稳定性的影响·····	36
3.4.2 表面活性剂的复配对 C. I. 分散红 54 高温染色分散稳定性的影响·····	38
3.4.3 表面活性剂的复配对 C. I. 分散紫 33 高温染色分散稳定性的影响·····	40
3.5 染料浓度对分散染料高温稳定性的影响·····	42
3.6 表面活性剂的浓度对分散染料的高温稳定性的影响·····	43

3.6.1 表面活性剂的浓度对 C. I. 分散蓝 79 高温染色分散稳定性的影响	43
3.6.2 表面活性剂的浓度对 C. I. 分散红 54 高温染色分散稳定性的影响	44
3.7 K/S 值测定	45
3.7.1 分散染料与不同类型表面活性剂复配后染色 K/S 值的比	45
3.7.2 与不同浓度表面活性剂复配后染色 K/S 值的比较	46
第四章 结论	48
参考文献	50
附录 1	52
附录 2	52
附录 3	53
附录 4	53
致谢	54
攻读硕士期间发表的论文	55

第一章 前言

1.1 分散染料概述

分散染料是一类水溶性很低,染色时在水中主要以微小颗粒成分散状态存在的非离子染料。分散染料的分子结构中不含强水溶性基团,如磺酸基(-SO₃⁻)、羧基(-COO⁻),而只具有一定数目的-OH、-NH₂等非离子极性取代基,一般认为分散染料是一类不溶或微溶于水的染料,但在高温高压的条件下分散染料在水中的溶解度增加很多。分散染料半成品的粒径为100μm左右,商品加工后要求颗粒在1μm左右,借助于分散剂的存在以微小颗粒稳定地悬浮于分散液中进行染色。分散染料在高温高压条件下的染色机理:染料分散在染浴中,然后呈单分子溶解在水中,单分子吸附在纤维表面,最后扩散到纤维内部中去^[1,2,3]。

1.1.1 分散染料的分类和用途

分散染料有两种分类方法:一种按应用性能分类,目前国际上还缺少统一的标准;另一种按化学结构分,分散染料绝大部分属偶氮和蒽醌两类(占染料品种的80%以上),少数属甲川、苯并咪唑、喹啉、氨基萘醌亚胺等类别。分散染料主要用于聚酯纤维和醋酸纤维的印染,也可以用于聚酰胺纤维(锦纶)以及聚丙烯纤维的印染,某些分散染料在商品化加工时改为颜料要求的加工过程也可以当作颜料来用。

1.1.2 我国分散染料的发展现状

近年来聚酯纤维的染整加工技术发展很快,出现了诸如超临界二氧化碳的非水系统染色等全新的染色技术^[4],但目前印染行业常用的染色仍以水系统染色,以浸染和连续轧染为主,我国的分散染料作为聚酯纤维的专用着色剂为适应不断改进的聚酯纤维及其印染技术的需要,在品种和商品化质量上取得了很大的进步。目前我国生产的分散染料品种类型齐全,有高能型、中能型、低能型、含羧酸酯基的P型、快速染色型和荧光型等;分散染料商品类型多样化,有颗粒、粉状和液态等;染料强度也出现多样化,有100%、150%、200%、300%等。目前年产量超过千吨的分散染料

品种有 20 多个,超过万吨的品种有 3 个,即分散深蓝 HGL、分散蓝 EX-SF300%和分散黑 EX-SF300%。近年来我国开发的分散染料新品种不断增加,一些有技术难度的品种如分散翠蓝 S-GL、分散翠蓝 S-BL、分散蓝 S-BGL 和分散艳红 E-RLN 等都已开发成功,产品质量也接近国外同类产品水平特别是环保型分散黑 EX-SF(ECO)和环保型分散蓝 EX-SF300%(ECO)都以投入市场并大量出口^[5]。此外,我国还开发了适用于涤纶超细纤维的专用分散染料。

分散染料的商品化质量还存在很多问题,比较突出的质量问题表现在:粒径大、粒径的分布范围宽、粒径的形状不规则(有球形、棱形、针形和圆柱形等);晶型不清楚,仅凭经验来控制;分散稳定性差,特别是不少品种的高温分散稳定性满足不了需要,再加上我国极大多数分散染料生产企业均采用同一种生产模式、同一种助剂、同一种加工方式又用于不同的领域,使我国的分散染料与国外同类产品相比在分散性、高温分散稳定性和上染率等方面存在着较大差别。分散染料的纯度不够高,副染料、杂质、盐份和重金属等含量比较高,从而影响染料的上染率、色光和相关牢度。另外,染料的过敏性和致癌性以及分散剂中夹杂的有害化学物质也要引起足够的重视。尽管我国分散染料的产量已高具世界首位,但由于我国分散染料存在的众多问题,在制造技术、商品化技术、精细化工水平和绿色水平等诸方面距世界先进水平有一定的差距。

1.1.3 影响分散染料分散稳定性的因素

在染色系统中的分散染料的分散状态不是静止的,由于被染织物的存在而被复杂化。分散染料在染液中存在的状态^[6]:

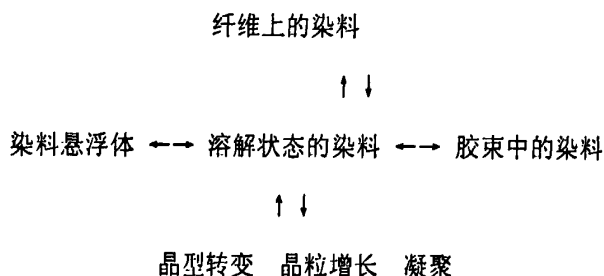


图 1 分散染料在染液中存在的状态

当分散染料用于高温筒子纱染色或喷射染色时, 剪切力和热应力对染色体系中分散染料的分散状态的影响是很大很复杂的, 因此分散染料的商品化必须考虑到能经受得住实际的染色条件的作用, 不会在被染织物里产生分散特性被破坏与染色特性变坏等情况。在复杂的染色体系中分散染料的分散特性很容易被破坏。分散染料的商品化加工除了要保证达到一定的粒子大小及合适的粒径分布外, 还应按不同的应用条件添加针对性的分散体保护助剂, 以使分散染料在应用时其分散特性不会被破坏或改变。

(1) 分散染料的细度

一般合成所得原染料是以凝聚体形式存在, 粒子较粗, 分布不均, 不具备良好的使用性能, 需对染料进行预分散、研磨、分级、均化等后处理加工过程。分散染料在染浴中的状态如图 1 所示, 在使用过程中是以超微的形式悬浮在水中转换成一种溶解状态的分子扩散入聚酯纤维的无定形区而上染。随着染料上染于纤维, 分散染料单分子、晶粒和胶团中的染料所保持的动态平衡被打破, 胶团中的染料会释放出来, 悬浮体状态的染料也会不断溶解, 而此溶解度与分散染料的粒径、形状、晶型等密切关联。分散染料在水中的高温分散稳定性取决于初始染料粒子大小, 小粒径粒子虽较易溶解, 但其自由能较高, 当染色过程中体系自由能降低时, 小粒径染料消失, 大粒径染料增加而呈多分散性状态, 体系不稳定, 因此染料颗粒变细, 溶解度提高, 分散性增加, 匀染性可得到改善; 然而分散染料的粒子太细, 溶解度太大, 根据下面公式反而会促进结晶生长, 这就是所谓的 Ostwald-Reifung 现象;

$$C_r = C_\infty \cdot 2 \gamma \cdot V / e^{yRT}$$

C_r : 半径 r 的粒子的溶解度

γ : 界面张力

C_∞ : 无限大粒子的溶解度

V : 凝聚相的克分子体积

R : 气体常数

T : 以绝对温度表示的温度

另外, 粒子太细也会使其更易发生泳移, 因此, 分散染料的粒子细度

不是越细越好，而要求粒子细度控制在使分散染料于染色温度的溶解度 $\leq 100\text{mg/g}$ 为妥，这也与应用工艺有关，若用于竭染，分散染料的粒径在 $0.2\sim 0.5\mu$ 比较适合；若用于轧染-热溶工艺，分散染料的粒径在 $1.0\sim 2.0\mu$ 较妥^[6]。

(2) 分散染料的晶型：

分散染料是一种多晶型染料，为了获得具有好的染色性能和分散特性的晶型，通常在染料商品化前分散染料制成后采用常压或加压下水溶液中热处理或进行溶剂处理的方法，这种转变晶型的处理的影响因素很多，料液中含有的杂质、添加剂以及处理时的工艺参数等都会影响转变速度。由于晶型的测定通常是采用 X-衍射仪进行，因此，对分散染料制造时的晶型转变实际情况只能凭经验，这样有时会产生晶型转变不完全而影响其分散稳定性和染色性能的问题，目前正在开发使用合适的添加剂来稳定具有优异染色性能的晶型的技术。

(3) 染料的表面电荷

根据 Gouy-Champan 扩散双电层的模型(图 2)可知：分散染料在水溶液中粒子表面总是结合着一层水。在水溶液中所具有的电解质、表面活性剂、酸碱均含有部分反离子，水和反离子可看作染料粒子的一部分，故在电泳时，固-液间发生相对移动的“滑动面”应在双电层内距表面某一距离 Δ 处，该处的电位与溶液内部的电位之差即为 zeta 电位，它是指从染料粒子表面到均匀液相内部的总电位差。显然，zeta 电位的大小取决于染料粒子与溶液界面内反离子浓度的大小，当进入滑动面内的反离子越多，即被压入吸附层中的非离子越多，从而减少了染料胶体的带电量，使其 zeta 电位降低，反之，zeta 电位增加^[7]。

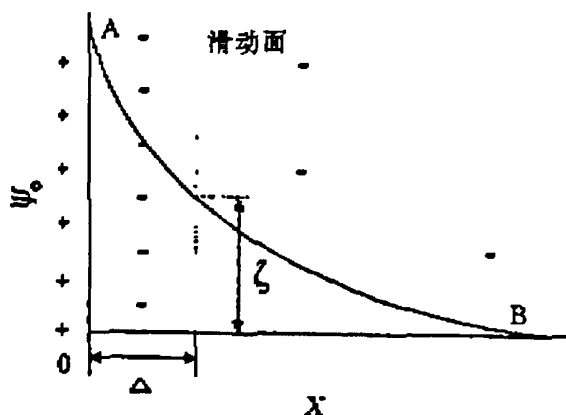


图2 扩散双电层模型及电势变化

大量实验表明, 较高的 zeta 电位 ($-30 \sim -85\text{mV}$) 其分散体系较为稳定, 而绝对值大约在 15mV 时分散体系开始聚集, 达到 0mV 时则完全聚集。而 zeta 电位与染料粒子所带基团的电荷性质, 溶液中的酸碱量和电解质含量均有很大程度的影响。当染液在酸性条件下, 溶液中含有 H^+ 质子可与染料结合, 随着染液的 pH 值增加, 溶液中会出现大量的 OH^- , 染料与其结合使体系的 pH 值下降。因此, 染料在不同的 pH 值溶液中, 染料粒子具有微弱的酸性和一定的碱性, 有利于它们在溶液中与分散剂形成酸/碱结合, 增加了染料与分散剂的结合力使体系更为稳定。通常不同结构的分散染料在水溶液中的 zeta 电位最低点所对应的 pH 值不同。这表明分散染料水溶液的酸碱性会影响体系的分散稳定性, 所以应选择体系稳定性变化较小的 pH 值范围内使用。此外, 水中存在的电解质含有与扩散层反离子电荷符号相同的离子, 他们将把反离子排斥到吸附层中, 从而减少了染料胶粒的带电量, 使 zeta 电位减少, 体系易聚沉。随着电解质离子价数的增加, 分散染料水溶液体系的聚沉能力越强。吸附在染料表面的少量电解质会影响染料粒子形成表面双电层, 阻止带电的分散剂向其表面靠近; 除去电解质有利于在水中解离成阴离子的分散剂向染料粒子表面移动和吸附, 从而改善染料在水中的分散性和分散稳定性。但染料在生产过程中电解质的带入是不可避免的, 国产分散染料电解质含量往往较高, 因此, 必需在商品化后处理过程中, 通过充分的水洗、膜分离等方法加以去除, 来提高分散染料

的分散稳定性。而且染料合成和加工用水最好能经过净化，质量越纯，越有利于提高产品的高温分散稳定性。同时，分散染料中无机盐很大部分还来自于分散剂，因此必须控制好分散剂的质量。

1.2 分散剂概述：

1.2.1 分散及分散剂的定义

所谓分散就是将固体颗粒均匀分散在分散液中的过程，分散的溶液具有一定的稳定性。被分散的固体颗粒称为分散相，分散的液体称为分散介质。分散相均匀的分散在分散介质中所制成的稳定浊液称为分散液，或称分散体系，也称浊液。促使分散相均匀分布的物质称为分散剂。由于历史原因，人们误把分散与扩散相混淆，因此老的分散剂误称为扩散剂^[8]。分散液因固体表面自由能的增加，所以是热力学不稳定体系，分散粒子因范德华力而凝聚称聚集体，从悬浮液中沉淀出来，要使它分散，粒子间的斥力必须大于其凝聚的引力。分散和絮凝的固体粒子，都需存在巨大的比表面，而大的比表面必在固体颗粒表面上形成双电层结构。在分散体系中，固体颗粒在界面上吸附了溶液中的离子和表面活性剂，同时在分散过程中，粒子和分散介质间的相互摩擦，又是固体粒子产生电荷，而作为具有巨大比表面的粒子必产生巨大的吸附力，从而造成了固液两相界面上电荷的不平衡分布，由此产生电位差，形成双电层结构。分散剂在染料粒子上形成的双电层如图 3 所示：

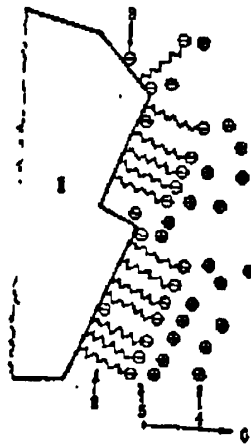


图 3 吸附表面活性剂的分散稳定体与双电层

分散粒子因存在双电层的排斥作用,从而可阻止相互接触导致的凝聚。在固体颗粒体积减小时,其比表面大幅度增加,因而其吸附力也随之增大,易产生双电层结构,吸附的表面活性剂增加,有利于界面膜强度的提高。一方面,从分散粒子在分散液中沉降速度看,粒子粒径越小,其沉降速度越慢,从而越利于颗粒分散液的稳定。但随着粒子粒径的降低,布朗运动增强。另一方面粒子表面积增大势必引起表面自由能的提高,如 1kg 二氧化硅,整块的表面积约 0.26m^2 ,相应的表面自由能为 0.27J ,若粉碎成边长为 10^{-9}m 的颗粒时,其总表面积升至 $2.6 \times 10^6\text{J}$,增大约一千万倍。极高的表面自由能使体系不稳定,因而必存在强的聚集倾向以降低表面自由能。另外,由于分散体系受外来振动、搅拌以及其它因素影响,会增加微粒的碰撞和凝聚,因此分散体系是热力学不稳定体系。从热力学不稳定体系的分析中发现,分散粒子间存在着排斥势能和吸引势能,前者是由双电层或粒子介质间相互作用引起的,后者则是分子间作用力造成的。所以要获得稳定的分散液,必需达到排斥能大于吸引能,否则发生凝聚。

分散体系分为亲液分散体系和憎液分散体系两种。亲液分散体系的粒子表面为溶剂化层所覆盖,在粒子周围又有双电层,因带有相同电荷而使粒子相斥,从而使分散体系稳定,在溶剂化层部分去除时才能使其聚集。此外,加入与水有结合能力的有机溶剂如乙醇或丙醇也能去除溶剂化层。憎液分散体系没有溶剂化水层,因分散粒子具有双电层而产生排斥,加入添加剂,如它能扩大双电层范围,则它能使分散液稳定,相反,添加剂(如电解质)如压缩双电层厚度,使降低分散液的稳定性,使分散粒子凝聚。对于亲液分散体系的稳定理论目前还不清楚,无法加以讨论。

憎液分散体系的稳定理论由 Derjaguin、Lundau、Verwey 和 Overbeek 建立起来的,称之为 DLVO 理论。该理论假使分散粒子间有着排斥势能与吸引势能的相互作用。排斥势能是由带同电荷的双电层或粒子介质间的相互作用而引起的。吸引势能是由分散粒子间的范德华—伦敦力所造成的。要使分散体系稳定,必须是排斥势能 $>$ 吸引势能。当到达这一值时,粒子才能克服彼此间的引力而分散;如吸引势能 $>$ 排斥势能时,则粒子发生聚

集。在真空中同种类的球形粒子，其吸引势能 (P_A) 为：

$$P_A = -Aa/12d \quad 1-1 \text{ 式}$$

式中 A 为范德华常数， d 为粒子表面间的最近距离 ($=R-2a$) a 为球形粒子的半径。 D 应是比较小的 ($R/a=5$ 或更小)。吸引势能 (P_A 总是负值，这是因为在无穷远处其值为零，并且随着粒子相互接近其值不断变小。排斥势能 P_E 取决于分散粒子的大小、形式、粒子间的距离、表面电位 ϕ_0 以及粒子间的离子强度和液体的介电常数 ϵ_r ，对于半径为 a 的粒子，若 $Ka \ll 1$ ，即粒子小而相对的双电层的厚度大时

$$P_\epsilon = \frac{\epsilon_r \cdot a^2 \phi_0^2}{R} e^{-kd} \quad 1-2 \text{ 式}$$

若 $Ka \gg 1$ ，即粒子大而相对的双电层厚度薄时，则：

$$P_\epsilon = \frac{\epsilon_r \cdot a^2 \phi_0^2}{R} \ln(1 + e^{-kd}) \quad 1-3 \text{ 式}$$

排斥势能总是正值，在无穷远时其值为零，并且随着粒子的接近而不断增加。

把 P_A 与 P_E 与距离 d 作图，如图 4 所示。其总能量 $P=P_A+P_E$ 列出。当粒子达到某一距离时，吸引势能 $P_A > P_E$ ， P 变为负值时，则粒子趋向于聚集^[8]。

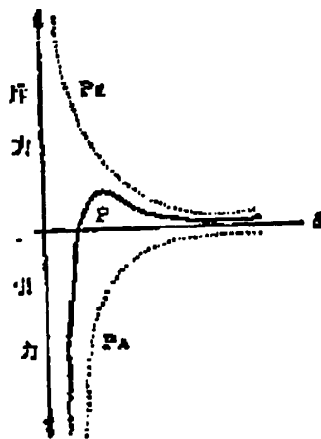


图 4.染料两颗粒子接近时作用于距离的相互关系

1.2.2 在分散过程中分散剂得作用^[9,10]

在分散过程中低分子量的分散剂所起的作用分为三个阶段：润湿、分散、防止聚集。分散剂首先要使溶液能很快的使每一个粒子润湿，原来粒子表面的空气为介质所取代，这是因为分散剂吸附在溶液界面上，降低溶液表面张力的结果。溶液润湿粒子表面后，分散剂吸附于粒子表面而使其表面自由能下降。若粒子表面有间隙或裂缝，由于分散剂向该处渗透，可以降低使粒子粉碎所需要的机械功。这些间隙是粒子在应力作用下生成的，但当应力去除时，它们能自愈并消失，分散剂吸附在这些间隙表面上，能增加间隙深度并降低其自愈能力，妨碍了表面再结合。在研磨时，因上述表面自由能下降能使研磨能和研磨时间下降。其次，当离子型表面活性剂吸附在粒子上后，可以使粒子获得相同符号的电荷，结果使粒子相互排斥而分散在液相中。由于布朗运动或搅拌作用分散的粒子也会凝聚。凝聚分为强的、不可逆的凝聚和弱的、可逆的（易于在分散）凝聚。为使分散体系稳定化，需要的是后一种凝聚。由于双电层的形成而形成分散，例如在氧化铁分散液中添加 Fe^{3+} 而带正电荷，使氧化铁分散，但添加适量的阴离子表面活性剂使电位降低，则发生凝聚，在添加阴离子表面活性剂则形成表面活性剂的双吸附层，形成了负的 δ 电位而出现分散，以增加非离子表面活性剂，则亲水基朝向外外部而形成亲水吸附层，从而改进润湿、放出水全能、达到分散稳定。这说明双电层能防止凝聚。

分散染料还原染料等水不溶性染料在后加工时、在染色或印花时都离不开分散剂，分散剂的优劣直接影响染料的品质和整个染色过程。因此，分散剂在分散染料使用过程中占有极其重要的地位。分散剂的主要作用表现在^[6,11]：

(1) 在研磨时帮助染料颗粒尺寸减小，并围绕染料颗粒周围形成带电保护层以阻止再凝聚。分散染料半成品的粒径为 100 μm 左右，要研磨至 1~2 μm 方可为商品出售。此类染料研磨加工除借助于研磨机械外，加入分散剂是必不可少的，分散剂加快研磨速度，使颗粒分散，同时可阻止已粉碎的染料微粒再次凝聚，形成稳定的分散体。

(2) 染色时，使分散染料以细小晶粒分散在染液中形成稳定的悬浮

体。当在溶液中超过临界胶束浓度后，分散剂形成细小的胶束将部分染料溶解在胶束中，此外有少量的分散染料以分子形式溶解于染液中。

从图1可以看出，染料单分子、晶粒和胶团中的染料保持动态平衡。由于分散染料水溶性极低，在水中主要以悬浮液形式存在。少量的染料以分子形式成溶解状态，相当一部分染料则结合在助剂的胶团或胶束中。染色时，只有溶解状态的染料才可能上染纤维。随着染料上染纤维，打破动态平衡状态，胶团中的染料会释放出来，悬浮体状态的染料也会不断溶解，但胶团释放染料的速度远比悬浮体快，所以加入分散剂，提高染料的溶解度或使更多的染料“贮存”在胶团中，可以提高匀染效果。然而，溶解状态的染料会发生晶粒增长，因为商品染料中染料晶粒粒径很小，晶粒越细，染料在水中的溶解度越高，溶解状态的染料会逐渐变成晶粒大的染料（晶粒大的染料在水中溶解度较小），发生晶粒增长和染料晶型转变，从而使上染率速度变慢，匀染性和高温分散稳定性也变差。加入适当的分散剂可以防止或降低染料的晶粒增长和晶型转变，提高染料的高温分散稳定性，有利于提高染料的上染率和匀染性。

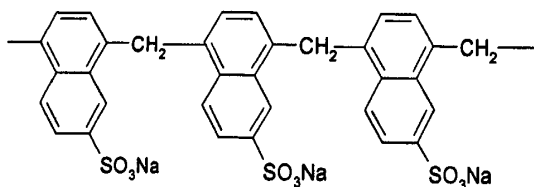
1.2.3 染料分散剂的现状以及改进方向

目前，市场上的染料分散剂主要有表面活性剂类和水溶性聚合物及低聚物。表面活性剂类主要有阴离子和非离子两种；水溶性聚合物一类也称之为保护胶体^[12]。非离子表面活性剂主要用于液状染料的后加工和染色；阴离子表面活性剂主要用于分散、还原等固体染料后加工。分散稳定性的优劣主要取决于分散剂与染料微粒之间的亲和力。作为染料后加工用的分散剂，阴离子型要优于非离子型和阳离子型表面活性剂。用于染料后加工的阴离子型分散剂主要有萘系磺酸甲醛缩合物和木质素磺酸盐两大类。

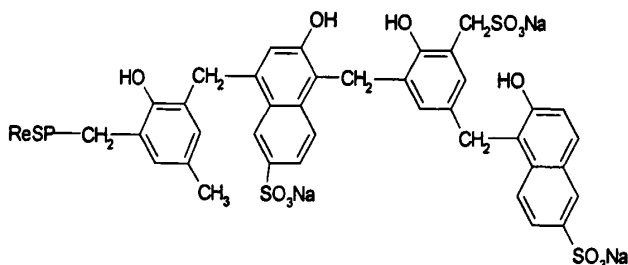
1.2.3.1 萘系磺酸甲醛缩合物分散剂^[13]：

在1913年，德国巴斯夫公司（BASF）第一个申请萘磺酸甲醛缩合物做分散剂的专利，到第二次世界大战前，制造技术才成熟。其后备生产厂家相继出现此类产品，商品牌号如Setamol、Tamol、Leukanol、Daxal等。尽管人们一直大量使用这种分散剂，但对结构和分散机理，到目前为止，仍无

统一的认识。其化学结构大概如下：



虽说对结构、分散性和结构的关系众说不一，但一致认为，此类分散剂是由不同萘核数通过亚甲基连接的混合物，低核分散能力较差。也有人将对烷(芳)基萘磺酸甲醛缩合物进行同样研究，其结果与萘磺酸甲醛缩合物类似。这类分散剂虽然是最老的一类，但由于它具有独特性能、生产工艺简单成熟、价格低廉等优点，至今仍在染料后加工和其它行业中大量使用。我国从五十年代开始生产 β -萘磺酸甲醛缩合物(分散剂N)。七十年代初，又研制成功甲基萘磺酸甲醛缩合物(分散剂MF)和苄基萘磺酸甲醛缩合物(分散剂CNF)，产量增加很快。近年来全国的分散染料、还原染料等后加工大多用分散剂MF，比较特殊染料用分散剂CNF。这期间也有少量生产萘酚-2-磺酸、甲醛、亚硫酸钠、甲酚缩合物(分散剂SS)，其分子结构大概是：



上述几种分散剂均存在一些缺点：分散剂N、MF、CNF在常温(86℃)以下分散性很好，但在高温(120-130℃)时，分散性明显下降，分散剂MF、CNF要稍好些；分散剂SS高温分散性虽好，但起泡性大、对棉沾污性严重、使染料上染率下降等。用这几种分散剂加工染料，研磨效果、耐热稳定性、染色后废水处理等都不十分理想。

1.2.3.2 改进萘系甲醛缩合物分散剂的方法

(1) 混合法 将萘磺酸和烷基萘磺酸按不同比例混合，再用甲醛缩合，代表式(A-CH₂-B)_n(A：代表萘磺酸，B：代表烷基萘磺酸或苯磺酸)。此类分散剂比单用萘磺酸或烷基萘磺酸甲醛缩合物分散剂，在耐热稳定性、分散力、沾污性、上染率、废水治理等都优越。据说国内有部分厂家已开

始研制。

(2) 氧化法 分散剂N和MF在特定的条件下,经氧化处理使结构上带有羧基,可提高耐热稳定性和对染料研磨速度。含羧基的分散剂耐热稳定性优于不含羧基分散剂,研磨速度也更快。

(3) 其它方法 萘或烷基萘在高温(160℃)磺化时加入少量的苯并噻吩或加入一定量惰性溶剂如饱和脂肪烃、醚类等,可增加分散剂的水溶性,提高分散剂分散能力和砂磨效果,并可减少沾污性等。采用萘残油(Naphthalene oil)经热分解得到混合物含有萘(44%)、甲基萘(16%)、吲哚(7.40%)、联苯(2.2%)、甲基吲哚再经磺化甲醛缩合制成分散剂,既可解决资源利用,又可提高分散剂分散能力和耐热稳定性。还有用氨基萘磺酸与甲醛缩合制成分散剂,增加与染料的氢键结合,提高耐热稳定性等。

1.2.3.3开发萘系以外性能优良分散剂

采用磺化苯乙烯聚合物或苯乙烯磺酸与不饱和脂肪酸共聚物,或聚苯乙烯磺化物做分散剂,可提高研磨效果和耐热稳定性,并对纤维沾污极低。有的采用酚类如苯酚、烷基酚、萘酚、烷基萘酚等甲醛缩合物,进行乙氧基化得到的产物,可提高研磨效果和改善液状分散染料贮藏稳定性;还有采用联苯醚磺酸甲醛缩合,烷基苯磺酸甲醛缩合,脂肪酮、甲醛、亚硫酸氢钠缩合等方法来制造分散剂提高研磨效果和改善热稳定性。近年来还出现一些杂环分散剂,适合杂环分散染料用。

1.2.3.4木质素磺酸盐分散剂^[13,14,15]

木质素是苯基丙烷为单体的聚合物,是植物中仅次于多糖的最丰富的有机高分子聚合物。一般来说,木质素磺酸盐大多来源于制浆生产的副产品。由于制浆所用木材的种类和品质、工艺等不同,所产生的木质素磺酸盐也不同。作为分散剂用的木质素磺酸盐应具备优异分散性、好的热稳定性、低的还原性、低起泡性、高的研磨效果和低的沾污性等。这些性能主要取决于它的纯度、分子量大小、分子结构中磺酸基和羟基的数量等。事实上要求同一品种具备所有性能是相当困难的,甚至有的性能之间是相互矛盾的。如果具有好的高温分散性往往会引起对纤维的高沾污性,同时对偶氮染料还原性增强,反之亦然。另外研磨效果和热稳定性也很统一。

制浆废液中的木质素磺酸盐分子量大致在2000-100000，作为分散剂用的木质素磺酸盐分子量要求在10000—50000，必须采用超滤方法截取此段^[16]；磺酸基数量大约在0.3-1.0(以 $-SO_3^-$ / 正丙苯基计)，为了适应各种分散染料加工要求，采用氧化或再磺化方法进行减磺或加磺处理；有的采用氯乙酸与木质素磺酸盐反应^[17]，增加羧基方法减少还原性和改善沾污性和起泡性；有的以氯甲磺酸钠、氯甲磷酸二钠或 α -氯乙醇与木质素磺酸盐反应^[18]，制取带有羟基的木质素磺酸盐，能与染料某些基团形成氢键提高热稳定性；有的与羟基苕醇反应^[19]；与苯胺、甲醛^[20]反应均可制得一系列具有特有性能的改性木质素磺酸盐。近年逐渐受染料生产厂的重视。

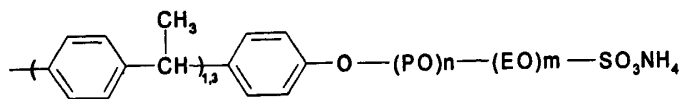
有资料介绍，70—80年代的十几年间是木质素技术发展硕果累累得年代，据统计，有大约100多篇美国专利发表，推荐用于染料的木质素磺酸盐多达数十个，可谓木质素发展的鼎盛时期。下面简单介绍木质素磺酸盐用作分散剂的改性。控制酸化木质素的PH值，使分子量小于5000的木质素不能沉淀出来，可以降低磺化木质素的粘度提高热稳定性^[21]。先通过馏分去掉分子量低于3000的木质素，再磺化或磺甲基化馏分出来的木质素，可降低木质素的粘度，提高木质素分散剂的活性和热稳定性^[22, 23]。选用甲醛、乙二醛、氯代环氧丙烷、氯乙醛等此类交联剂在PH值在6.1-9的条件下选择性的交联低分子量的木质素，从而提高木质素磺酸盐分散剂在高温染色过程中的热稳定性和分散性^[24]。用化学试剂先将木质素中的酚羟基封端，再氧化化学封端的木质素，既可以降低木质素的还原性，又可以减少染色过程中因木质素分子中所含有的发色基团而产生的纤维沾污^[25]。先将木质素的酚羟基在碱性介质中离子化，甲基化，然后降低PH值沉淀出甲基化的木质素，洗去无机盐电解质，再磺化，可以提高木质素分散剂的热稳定性和分散性^[26]。磺化木质素和仲胺在碱性条件下与甲醛反应，结构中引入叔胺基团，经过胺改性的木质素分散剂可以提高热稳定性和高活性^[27, 28]。对木质素分散剂的改性大致可分为：改善木质素中酚羟基对偶氮蒽醌类染料的还原性，降低木质素分散剂的纤维沾污性，降低其粘度，改善其不良热稳定性分散性起泡性等^[29-31]。

据介绍，国外分散剂加工助剂中木质素染料分散剂占有95%以上，而

在我国分散剂加工中木质素染料分散剂的用量仅占30-40%，其中进口的约占50%左右，对木质素的开发和利用有很大的前景。国内生产的木质素磺酸盐如M-9、M-14等仅是酸法制浆废液经简单物理和化学方法处理，仍然改变不了原木质素磺酸盐一些缺点。品种单一，质量不稳定，给染料加工带来很多麻烦。国内木质素磺酸盐与国外木质素磺酸盐没有本质上的不同，通过改性，完全可以与国外木质素磺酸盐分散剂媲美。资源丰富，可解决三废，可缓解萘系分散剂资源不足等问题，因此，有很重要的开发价值。

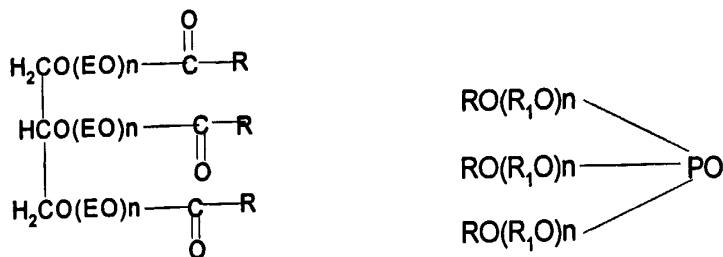
1.2.3.5其它类型染料分散剂

还有一种阴离子型分散剂，烷基（或芳基）酚聚氧烷基醚与硫酸化剂酯化，形成硫酸酯化合物^[32]，如



此类分散剂与芳磺酸甲醛缩合物不同，它不但具有后者那样与染料粒子形成伦敦力和氢键结合成为好的分散体的性能，而且得的聚氧烷基醚链对染料有助溶作用，在高温下虽说伦敦力和氢键受到部分破坏，但它的巨大的助溶作用起到立体保护作用，仍然可以维持稳定的分散状态。这类耐高温分散剂，虽说在高温下能够保持很好的分散作用，并随之染料对缸体的污染减少，但它们的起泡性比较大。

作为分散剂的非离子表面活性剂可分成两类：醚类和酯类^[9,32]，如：



由于非离子型分散剂的氧乙烯链与染料上的-NH₂、-OH结合比较疏松，没有粒子的反斥力，因而，就分散性而言，不如阴离子表面活性剂。但这类化合物在高温下对染料的助溶性增大，可使分散染料均匀的吸着和向纤维内部均匀的扩散。非离子表面活性剂对染料的助溶性大小与其种类有关，酯类的助溶比醚类要大。所以，要选择一个比较优良的分散剂，应该是酯

类，而不是醚类。同时酯类的起泡性大大的低于醚类，主要是因为易于引起泡沫的-CH₂CH₂OH中的-OH被酯化的缘故。

1.3 不同类型的染色助剂对分散染料的分散稳定性的影响：

从图1可以看出，染液中存在有被分散剂分散的染料晶粒、染料单分子以及胶束中的染料，这三者之间保持着动态平衡。与此同时，溶解状的染料和被分散剂分散的悬浮体还会发生染料晶体增长以及晶粒的聚集。晶粒增长后，分散染料的高温分散稳定性降低，会导致染色疵病。加入合适的助剂可以防止或降低晶粒的增长和晶粒的聚集，提高染料的分散稳定性，有利于提高染色质量。

当染色助剂加入到分散染料染浴中，助剂可能与染浴中分散染料的三种状态中的一种或多种状态发生作用^[33]，包括：对分散染料晶粒的分散剂的影响；对染浴中溶解状分散染料的分散作用；凝聚体结合染料的能力。同时，助剂中有的成分可能还对分散染料有一定的增溶能力。所以，染色助剂对分散染料分散稳定性的影响主要取决于其对分散染料三种状态的作用和其对分散染料增溶能力的综合结果。

1.3.1 非离子表面活性剂对分散染料分散稳定性的影响

非离子表面活性剂按亲水基分，有聚氧乙烯醚型、多元醇型和聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚型^[34, 35]，对分散染料有一定的亲和力，因而使其有分散性。但因这些结合较疏松，没有阴离子表面活性剂的高温分散稳定性好。分散染料高温高压染色所用的分散剂不仅要有很好的低温分散稳定性，更要有很好的高温分散稳定性。

有研究证明，随着非离子表面活性剂浊点的降低，分散染料的高温分散性急剧降低。浊点越低，非离子表面活性剂对分散染料高温分散稳定性的影响受温度的影响越明显。这主要是由于非离子表面活性剂在超过其浊点的温度时将会失水，自身聚集在一起，从而失去分散能力使分散染料发生凝聚现象，并且非离子表面活性剂的浊点越低，这种现象越加明显。可能还与其对分散染料的增溶作用有关。

高分子非离子表面活性剂随着苯乙烯化程度提高,苯环数增加。则对分散染料的范德华力亦将提高,因此双苯乙烯化比单苯乙烯化的高温分散性更好,而且聚合度愈高,苯环数愈多,范德华力愈强,高温分散性愈好。同时在分子中还含有聚氧乙烯醚,使分散剂的水溶性有所增加。亦提高了分散染料在水中的溶解性,从而改善了高温分散性。由上可见,为了提高分散性染料在涤纶染色中的高温分散性,对涤纶所用的分散染料宜高分子非离子分散剂。

1.3.2 阴离子表面活性剂对染料高温分散稳定性的影响

与非离子表面活性剂相比,阴离子表面活性剂能提高分散染料的高温分散稳定性。阴离子表面活性剂在分散染料外层形成一层强的阴离子电荷层,使染料粒子在水中相互排斥,形成分散状态^[7,11]。分子量较大的分散剂比低分子量的阴离子表面活性剂对分散染料具有更强的高温分散稳定性。例如,分散剂MF为甲基萘甲醛缩合物磺酸盐,对分散染料只有靠范德华力作用,结合力较弱。其加入到分散染料染浴中时提高分散染料稳定性效果不理想;而木质素磺酸盐类分散剂分子中除了含有酚羟基外,还含有醇羟基、甲氧基和羰基等,它们可与分散染料分子中的羟基、氨基等形成氢键,而且分子中的烃基可与分散染料的疏水基形成范德华力,同时还含有多个芳环,因而分散剂与分散染料之间的作用较强。

在低分子的阴离子表面活性剂中,AES(烷基聚氧乙烯硫酸钠)对分散染料具有较好的高温分散稳定性,原因是其分子中含有聚氧乙烯醚结构,同时在分子末端含有磺酸基,即同时具备非离子和阴离子表面活性剂的特征^[36]。由聚氧乙烯醚链中醚键与分散染料的氨基、羟基等基团形成氢键;由分子中的烃基与分散染料的疏水基形成范德华力,与此同时又在分散染料分子外层形成一层强的阴离子电荷层,与分散染料的结合力更强,体系更稳定。因而对分散染料具有较高的高温分散稳定性。

1.3.3 复配表面活性剂的表面特性对染料高温分散稳定性的影响^[34,13,37]

由于目前分散染料染色所用的高温分散剂,大多选用不同种类的分散

剂按一定比例复配而成,而各种分散剂的高温分散性取决于分散剂的磺化度、分子量、HLB、cmc和浊点等。研究不同表面特性的表面活性剂加以复配,测定复配后的表面特性与高温分散性的关系,可以为正确选择高温分散剂用的表面活性剂及其复配方案提供了一定的依据。

1.3.3.1 表面活性剂的磺化度与高温分散性

分散剂大多为疏水性的烃基和亲水性的磺酸基组成的阴离子表面活性剂。由于分散剂中疏水基与染料的疏水基依靠范德华力相互吸引而形成疏水键,从而使染料颗粒周围吸附了一层分散剂;而分散剂中带负电荷的磺酸基的亲水基朝外,与水形成一层水膜,成为具有双电层结构的胶体颗粒。这些颗粒的外层带有相同的负电荷,由于水膜的保护作用和同种电荷的斥力,使染料颗粒保持稳定不凝聚而起分散作用^[10]。由此可见,若将分散剂中所带磺酸盐数目或 $-SO_3Na / M$ 比例作为磺化度的度量,则它将对双电层结构胶体颗粒的稳定性起着十分重要的作用。

有研究证明:相同结构类别的分散剂中,磺化度高的分散剂,其高温分散性较好,而中等或低磺化度的分散剂,其高温分散性较差。同时,高分子分散剂比低分子分散剂的高温分散性为好。其高温分散性可按高分子非离子分散剂>高磺化度碱改性木质素磺酸钠>中或低磺化度碱改性木质素磺酸钠>萘磺酸甲醛缩合物>低分子阴离子分散剂的程序排列。这是由于在木质素磺酸钠分子中的特殊基团,它们与染料分子不仅形成范德华力,而且还可与染料分子形成氢键,因此染料与分散剂结合力更强,体系更稳定,使高温分散性得到提高。这就是木质素磺酸钠比萘磺酸甲醛缩合物和低分子阴离子分散剂的高温分散性高的原因。由上可见,提高分散性染料在染色中的高温分散性,宜采用高磺化度的碱改性木质素磺酸钠。

1.3.3.2 表面活性剂的HLB值与高温分散性

表面活性剂的HLB值作为亲水性的特征,对高温分散性有着较大的影响,表面活性剂复配物的表面特性优于单个表面活性剂。研究证明:复配表面活性剂的HLB值在14—20时高温分散性为最好;这是因为表面活性剂的

HLB值在14—20范围内, 主要起增溶作用。因此若选择HLB值在这一范围内的表面活性剂作为分散剂, 可使分散染料增加溶解度, 从而可提高分散染料的高温分散性。

研究还表明。复配表面活性剂的HLB值对不同结构染料的高温分散性影响不同, 这说明表面活性剂对不同结构染料的高温分散具有一定的专一性。因为不同结构分散染料分子中所含可与分散剂形成范德华力和氢键的基团的性质和数量不同, 因而与分散剂的结合力强弱有一定差异, 而使高温分散性就有不同; 所以不同结构的分散染料最好选用不同的分散剂, 以便得到更好的高温分散性。但HLB值在14—20范围内的表面活性剂对不同结构染料一般都有较好的高温分散性。

1.3.3.3 表面活性剂的cmc与高温分散性

表面活性剂在水溶液中是以胶束形式存在的, 因此常把临界胶束浓度(cmc)作为表面活性剂形成胶束的最低浓度, 同时以临界胶束浓度的倒数 $1/\text{cmc}$ 代表降低表面张力的效率。临界胶束浓度越低, 则效率越高。

研究证明: 复配表面活性剂cmc与高温分散性无明显关系。但阴离子表面活性剂中加入非离子表面活性剂后, 高温分散性大大改善; 同样非离子表面活性剂中加入了非离子表面活性剂后亦有相似的结果。这是因为当非离子表面活性剂中加入一定量的阴离子表面活性剂后, 由于非离子表面活性剂插入到阴离子表面活性剂的胶束中形成混合胶束, 而使原来的离子表面活性剂的离子头之间的电性斥力减弱, 再加上两种表面活性剂分子的碳链间的疏水作用较易形成胶束, 于是混合溶液的cmc下降。降低表面张力的效率提高, 即表面活性得到提高。所以, 在同样浓度下分散染料容易分散, 而使高温分散性得到了改善。随着表面活性剂复配物的浓度增加, 分散染料的高温分散性有一定程度的改善, 而且其浓度要在比cmc值大得多得多时, 才具有较好的高温分散性。

1.3.3.4 表面活性剂的浊点与高温分散性

复配表面活性剂对高温分散性具有协同效应, 在阴离子表面活性剂中

加入非离子表面活性剂后,可使高温分散性大大得到改善。由于非离子表面活性剂的氧乙烯链与分散染料中羟基、氨基等基团间有着物理的疏松吸附而使其具有分散性、但它无离子斥力,而且在高温时容易失水,故其高温分散性要比阴离子表面活性差得多。因此氧乙烯链长度对高温分散性有一定的关系,而非离子表面活性剂的浊点是与氧乙烯链的长度有关,它亦是亲水性的表征。不同表面活性剂复配物的浊点及其对高温分散性的影响,低浊点非离子表面活性剂其HLB值亦较低,它在高温时分散作用较差;而高浊点非离子表面活性剂其HLB值亦较高,一般在14-20范围内,它并不使染料凝聚对高温分散性所改善。

1.3.3.5 电介质与高温分散性^[34,37]

当染液中存在电介质时,非离子表面活性剂的疏水基起盐析作用,阴离子表面活性剂依靠离子间电性相互作用,使胶束扩散双电层变薄,减少了它们的排斥作用,从而高温分散性变差。

加入电介质后,分散染料的高温分散性明显下降。电介质对非-非离子表面活性剂复配物比对阴-非离子表面活性剂复配物的影响更大些。其中当阴离子相同时(Cl^-),随着金属原子的半径变大($\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$)和阳离子价数的增加($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$),高温分散性较明显地变差。而当金属离子相同时(Na^+),则随着阴离子基电荷性减少($\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$),高温分散性下降。因此为了提高分散染料的高温分散性,必须加入金属螯合剂,使染料或染液中的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等金属离子螯合除去。

1.4 高温稳定性测试方法

测定分散染料高温染色分散稳定性的方法有很多,如滤纸抽滤法,循环染色法,显微镜观测法等等。

1.4.1 滤纸抽滤法^[38]:

a. 分散染料悬浮液的制备:称取染料 $2.0\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 置于烧杯中,加EDTA热溶液(50°C , 0.25g/L) 5ml 调成浆状,然后用同样的EDTA溶液稀释到 200ml 。

用电磁搅拌器搅拌1~2min, 然后用10%的乙酸溶液调至pH值4.5~5.0。

b. 染液的热处理: 将染液置于高温高压染色机中, 在30~40min内升温至130℃, 然后保温30min, 将染液降温至85~90℃, 准备过滤。

c. 溶液的过滤: 首先将漏斗和不锈钢圈置于90℃的热水中预热, 取出后用毛巾擦干。将中速定性滤纸放在快速定性滤纸上面, 一起放入漏斗, 用钢圈压紧。打开真空, 把85~90℃的染液倒进漏斗中过滤, 同时用秒表开始计时, 真空度维持在(74.66±1) kPa。当滤纸外观由湿变干, 即达到终点, 记录过滤时间, 停止抽真空, 取出滤纸, 将上层滤纸自然晾干后, 进行评级。

d. 评级: 分散染料高温分散稳定性以“过滤时间级别—残余物级别”表示之。

过滤时间按下列规定评级:

A级——0~24s B级——25~49s C级——50~74s
D级——75~120s E级——120s以上

滤纸残余物对照“残余物分级卡”, 按下列规定评级:

5级——优良 4级——良好 3级——中等 2级——较差 1级——最差

1.4.2 循环染色法:

a. 装填涤纶条: 根据染色装置所配有的染色玻璃管的有效容积, 按0.3g/cm³的密度称取毛条。将涤纶条折叠成所需长度, 用细带拉入玻璃管。装填涤纶条时应尽量保证装填密度均匀一致, 然后在玻璃管两端各装入两个橡胶圈, 两个橡胶圈中间夹一片不锈钢网。最后将玻璃管装在染色仪的管架上, 准备染色。

b. 染色的制备: 按3%的染色深度称取染料。先往烧杯中加入少量蒸馏水, 把染料调成浆状, 然后加水稀释, 总加水量为染料量的1000倍, 在电磁搅拌器上搅拌5min, 用乙酸将染液pH值调至4.5~5.0。

c. 染色: 在升温染色之前先进行染色的预循环, 染液仪最大流速逆向循环5min, 再正向循环5min。然后将流速调至250ml/min, 用压缩空气给染

色系统加压至101.325kPa。以3℃/min的速度从40℃升温至130℃，保温15min，快速降温至90℃。若染色过程中染液流速降至40ml/min以下时，应停止染色。从开始升温起即开始记录染色时间、染色温度和染液流速。染色结束后，将染色的涤纶条取出，自然晾干以备评级。

d. 评级：分散染料的高温分散稳定性以“升温阶段染液流速变化级别—保温阶段染液流速变化级别—染料凝聚物级别”表示之。

染液流速变化按下列规定评级：

A级——230~250ml/min B级——160~230ml/min C级——100~160ml/min

D级——40~100ml/min E级——<40ml/min

染料凝聚物参照“染料凝聚物标准彩色样卡”进行评级，该样卡级数规定为：

5级——无凝聚 4级——微有凝聚 3级——有凝聚
2级——凝聚较明显 1级——凝聚极明显

1.4.3 测粒径法

本文根据分散染料高温处理过程中，染料粒子布朗运动加快，染料颗粒外层形成的阴离子电荷层遭到破坏，从而使染料粒子发生聚集，粒径增大这一原理，通过测定染浴高温处理后染料平均粒径的大小来衡量染浴中分散染料的高温分散稳定性。

1.5 论文的主要研究内容和方法

通过分散染料的高温染浴分散稳定性的评价方法，研究经过分散剂的研磨与复配来提高分散染料高温染色分散稳定性的方法，分散剂的类型及用量对分散染料高温分散稳定性的影响。以及高温分散稳定性与染色后K/S值的关系。

不同类型不同用量的分散剂与分散染料滤饼一起研磨，找出最佳研磨配方。

通过对分散剂和不同类型的表面活性剂加以复配，研究提高分散染料

的高温染色分散稳定性的较好复配。例如：萘系磺酸盐分散剂与木质素磺酸盐分散剂按照一定比例组成阴/阴离子复配；萘系磺酸盐分散剂或木质素磺酸盐分散剂与非离子表面活性剂组成阴/非离子复配；以及木质素磺酸盐分散剂、萘系磺酸盐分散剂与非离子表面活性剂组成的阴/阴/非离子复配。

染浴中染料浓度及表面活性剂的用量对高温染色分散稳定性的影响；以及表面活性剂的用量与涤纶染色后 K/S 值的关系。

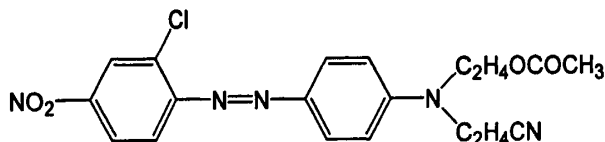
第二章实验

2.1 实验材料

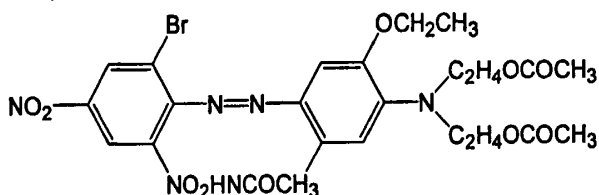
2.1.1 实验选用分散染料滤饼

因为目前生产的分散染料总量的一半以上为单偶氮类，所以本实验选用了四种不同结构的高温高压型单偶氮类分散染料滤饼：

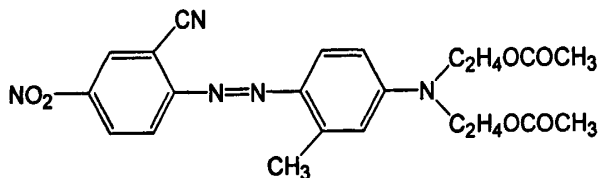
- (1) C. I. 分散红 54 分子量：451.83



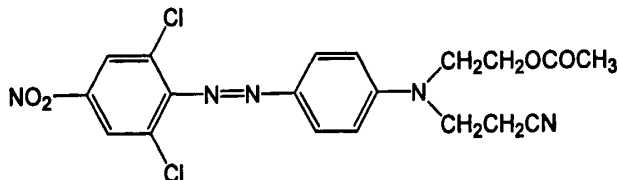
- (2) C. I. 分散蓝 79 分子量：639.41



- (3) C. I. 分散紫 33 分子量：453.45



- (4) C. I. 分散橙 30 分子量：450.27

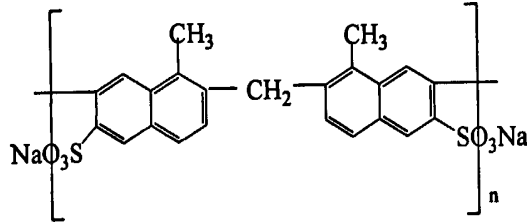


C. I. 分散红 54 分散染料滤饼	含固量 60.9%	浙江联化科技有限公司
C. I. 分散蓝 79 分散染料滤饼	含固量 52.3%	浙江联化科技有限公司
C. I. 分散紫 33 分散染料滤饼	含固量 53.2%	浙江联化科技有限公司
C. I. 分散橙 30 分散染料滤饼	含固量 50.9%	浙江联化科技有限公司

2.1.2 实验选用的分散剂:

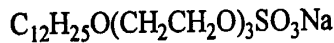
(1) 离子型分散剂

分散剂 MF



碱改性木质素磺酸钠 C

烷基聚氧乙烯醚磺酸盐 (AES)

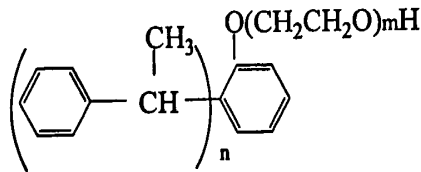


(2) 非离子型表面活性剂

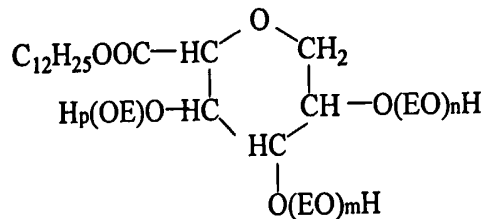
烷基聚氧乙烯醚 (AEO-9)



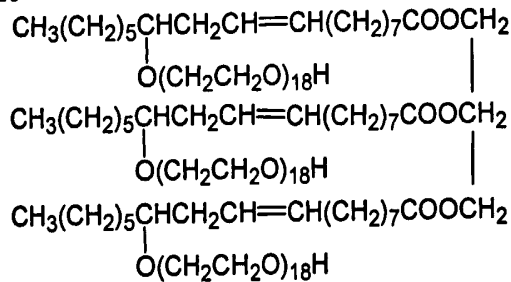
乳化剂 600*



吐温 20 (Tween-20)



乳化剂 EL40



分散剂 MF

安阳双环助剂厂

碱改性木质素磺酸钠 C

安阳双环助剂厂

烷基聚氧乙烯醚 (AEO-9)	BASF 公司
烷基聚氧乙烯醚磺酸盐 (AES)	浙江皇马集团
农乳 600 [#]	浙江皇马集团
吐温 20 (Tween-20)	浙江皇马集团

2.1.3 实验选用织物规格

斜纹涤纶布, 经纬密 658×308 根 / cm, 幅宽 160cm。

2.2 实验设备

摇摆式红外线高温染色打样机	佛山市科伦机电设备有限公司
激光粒度仪 LS13320	美国贝克曼库尔特公司
BS224 S 电子天平	北京赛多利斯仪器系统有限公司
1KA Rw20. n 悬臂式搅拌机	广州仪科实验室技术有限公司
101A-1E 电热鼓风干燥箱	上海实验仪器有限公司
SF-600 型电脑测色配色仪	美国 DATACOLOUR 公司

2.3 分散染料滤饼研磨后粒径的大小和分布与研磨时间的关系

本实验以分散染料滤饼: 分散剂: 蒸馏水: $\Phi 2\text{mm}$ 玻璃珠=1: 2: 5: 20 (w/w) 进行染料滤饼的研磨测试。分散染料滤饼选用了 C. I. 分散蓝 79、C. I. 分散红 54 和 C. I. 分散紫 33, 分散剂选用了分散剂 MF。

将物料按比例准确称量后放入陶瓷杯中, 用悬臂式搅拌机, 转速 400r/min 进行研磨。每隔 2 小时取一次样, 用激光粒度仪 LS13320 测其平均粒径大小。

2.4 分散剂的复配对分散染料高温处理后粒径的影响

2.4.1 分散染料不同研磨配方的比较

将分散染料滤饼与不同类型和不同用量的分散剂进行研磨, 制得实验室使用分散染料。按照下表 2.1 配方进行研磨。用激光粒度仪 LS13320 测

定研磨后的染料平均粒径，比较不同研磨配方对研磨后的染料平均粒径的影响。

表 2.1 研磨配方

分散剂	MF			木质素	MF 和木质素
滤饼与分散剂质量比	1: 1	1: 2	1: 3	1: 2	1: 1: 1

2.4.2 分散染料与不同类型表面活性剂复配

将研磨所得分散染料配制成 0.5g/L 的染液，然后再加入与染液中染料滤饼质量相等的不同类型阴或非离子型分散剂进行分散剂的复配。本实验选用了 5 种不同的表面活性剂分别添加到染液中，与以上 5 种研磨配方组成 25 种不同的复配配方，见表 2.2。

表 2.2 分散剂复配配方

分散剂 表面活性剂	MF			木质素	MF 和木质素
AES	1: 1	1: 2	1: 3	1: 2	1: 1: 1
木质素	1: 1	1: 2	1: 3	1: 2	1: 1: 1
AEO-9	1: 1	1: 2	1: 3	1: 2	1: 1: 1
农乳 600 [#]	1: 1	1: 2	1: 3	1: 2	1: 1: 1
TWEEN-20	1: 1	1: 2	1: 3	1: 2	1: 1: 1

2.4.3 分散染料与不同浓度的表面活性剂复配

(1) 在 2.4.1 的研磨配方中，选择与 2 倍分散剂 MF 研磨所得染料作为该实验使用的染料，并将其配制成不同浓度 x g/L ($x=0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2$) 的染液，比较高温处理后粒径的变化，观察染料浓度对高温处理后粒径的影响。

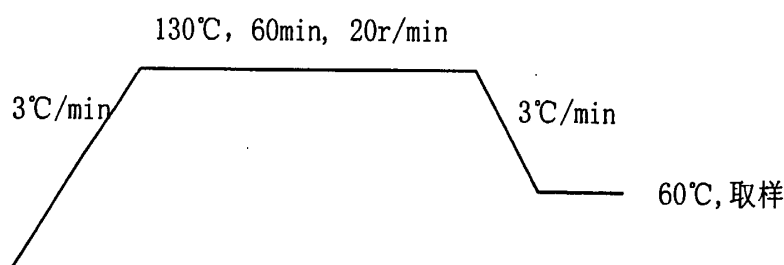
(2) 选择上述染料配制成浓度为 0.5g/L 的染液，然后再按照染料滤饼

与表面活性剂质量比为 1: x ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$) 的比例加入不同浓度的表面活性剂进行分散剂的复配, 选用的表面活性剂与上相同。比较高温处理后粒径的变化, 观察表面活性剂浓度对高温处理后粒径的影响。

2.4.4 分散染料染浴高温处理

将上述不同复配方案分别配制成 100mL 染浴, 装入染色杯, 放入摇摆式红外线高温染色打样机里高温高压处理 60 分钟。

升温曲线:



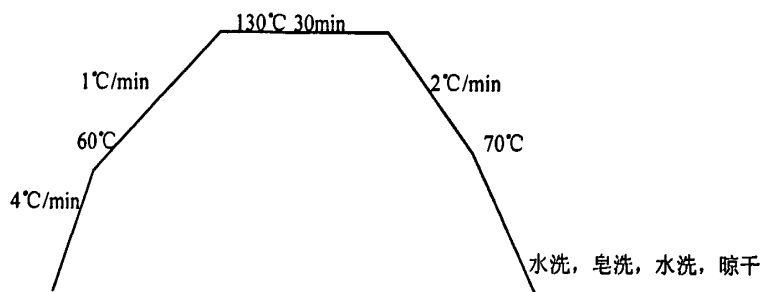
取样后用激光粒度仪 LS13320 测定其平均粒径。通过分散染料的平均粒径大小判断其高温染色分散稳定性。

2.5 不同复配配方下获得染料染色性能 K/S 值的测定:

2.5.1 分散染料与不同类型表面活性剂复配后染色 K/S 值的比较:

选择研磨配方中与 2 倍分散剂 MF 研磨所得染料作为该实验使用的染料。将研磨所得 C. I. 分散红 54、C. I. 分散蓝 79、C. I. 分散紫 33 配成染液, 加入与染料滤饼等质量的表面活性剂 AEO、AES、农乳 600、EL-40 和 T-20 进行复配, 并用醋酸溶液调解 pH 值到 5, 按下列工艺染色。

(1) 染色工艺曲线:



(2) 染色处方:

分散染料 3% (o.w.f)
 表面活性剂 xg/L
 染液 pH 值 5
 浴比 1: 20
 染色方法: 高温高压染色法

(3) 皂洗处方:

中性皂片 2g/L
 Na_2CO_3 1g/L
 浴比 1: 30

(4) 表观颜色深度的测定

织物的表观颜色深度 K/S 在 SF-600 型电脑测色配色仪上进行测试。

K/S 值越大, 说明颜色越深。

2.5.2 分散染料与不同浓度表面活性剂复配后染色 K/S 值的比较:

选择上述染料配成染液, 然后再按照染料滤饼与表面活性剂质量比为 1: x ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$) 的比例加入不同浓度的表面活性剂进行分散剂的复配。选用的表面活性剂与上相同。并按照上述工艺高温高压染色处理后测定织物的 K/S 值进行比较。

第三章 结果与讨论

3.1 不同研磨时间对分散染料的粒径及其分布的影响

分散染料颗粒的大小和分布对染色性能有很大影响，一般合成后分散染料滤饼颗粒很大且分布不均，不能直接用于染色。为了获得良好的应用性能，需要对合成所得染料进行分散、研磨、分级等后处理商品化加工。近年来由于随着涤纶印染技术的不断发展和细旦涤纶纤维的出现，对分散染料的超细研磨要求越来越高。

C. I. 分散蓝 79、C. I. 分散红 54 和 C. I. 分散紫 33 染料按照 2.3 研磨配方研磨，每 2 小时取样一次，并测定所取样的平均粒径以及 d_{10} 与 d_{90} 所在的粒径，研磨时间与粒径大小的比较结果如图 3.1、图 3.2 和图 3.3 所示：

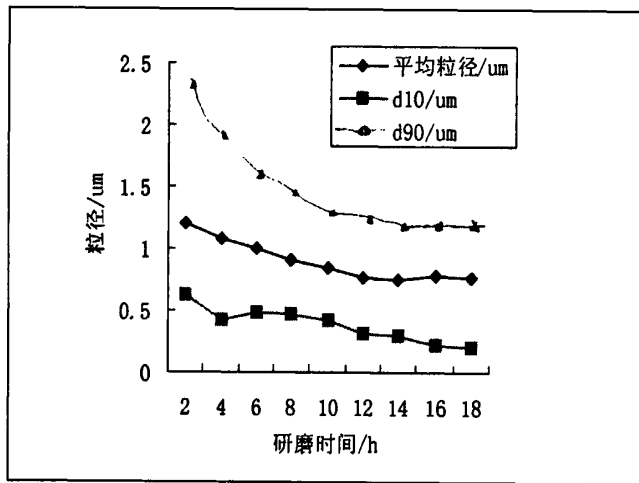


图 3.1 C.I.分散蓝 79 平均粒径随研磨时间的变化

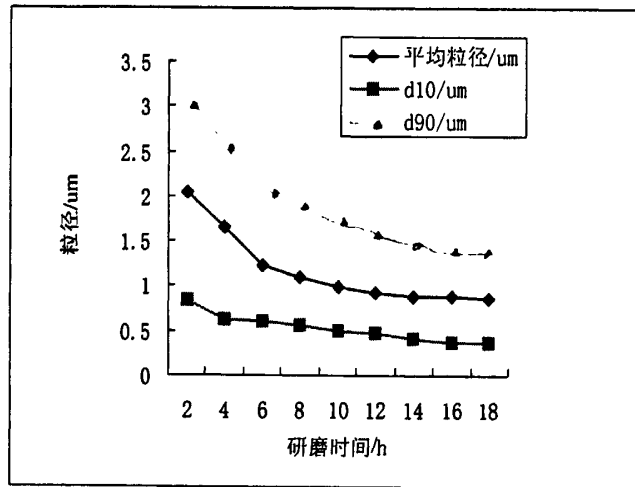


图 3.2 C.I.分散红 54 平均粒径随研磨时间的变化

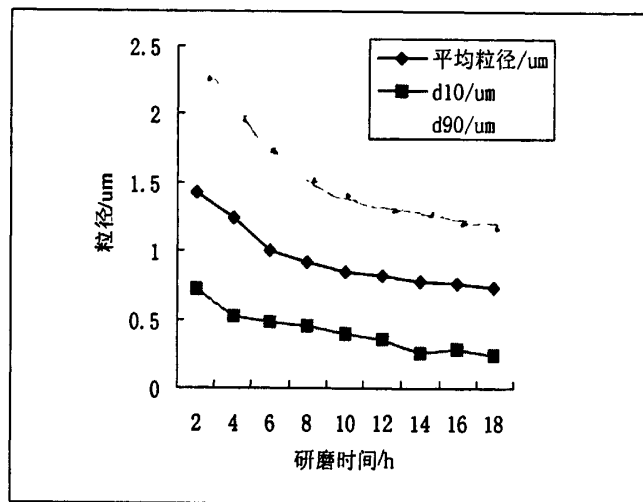


图 3.3 C.I.分散紫 33 平均粒径随研磨时间的变化

由图 3.1—3 表明：随着研磨时间增加，分散染料的平均粒径以及 d_{10} 与 d_{90} 所在的粒径都在逐渐减小。在研磨初期，颗粒粒径减小速度非常快，由染料半成品粒径 $100\mu\text{m}$ 左右减至 $2\mu\text{m}$ 左右。随研磨时间继续增加，粒径进一步减小，但减小的速度变慢，尤其是 12 小时以后，染料粒径几乎不变。但从各时段的 d_{10} 和 d_{90} 数据可以看出粒径分布范围逐渐减小。这主要是研

磨开始时,染料大颗粒在玻璃球珠的挤压、剪切等力的作用下,颗粒迅速减小,但粒径分布并不均匀。随着研磨时间的增加,粒径小的染料相对增加,但小粒径染料达到一定数量后可能出现再聚集的倾向,这使得染料平均粒径达到某一极限值研磨效果开始下降;但此时仍含有大颗粒($>2\mu\text{m}$)染料,需要继续研磨,最终使染料颗粒分布均匀、范围最小。

取 C. I. 分散蓝 79 研磨 4h、8h、12h 和 18h 不同时间从激光粒度仪 LS13320 测得的染料粒径分布图比较,如图 3.4 所示:

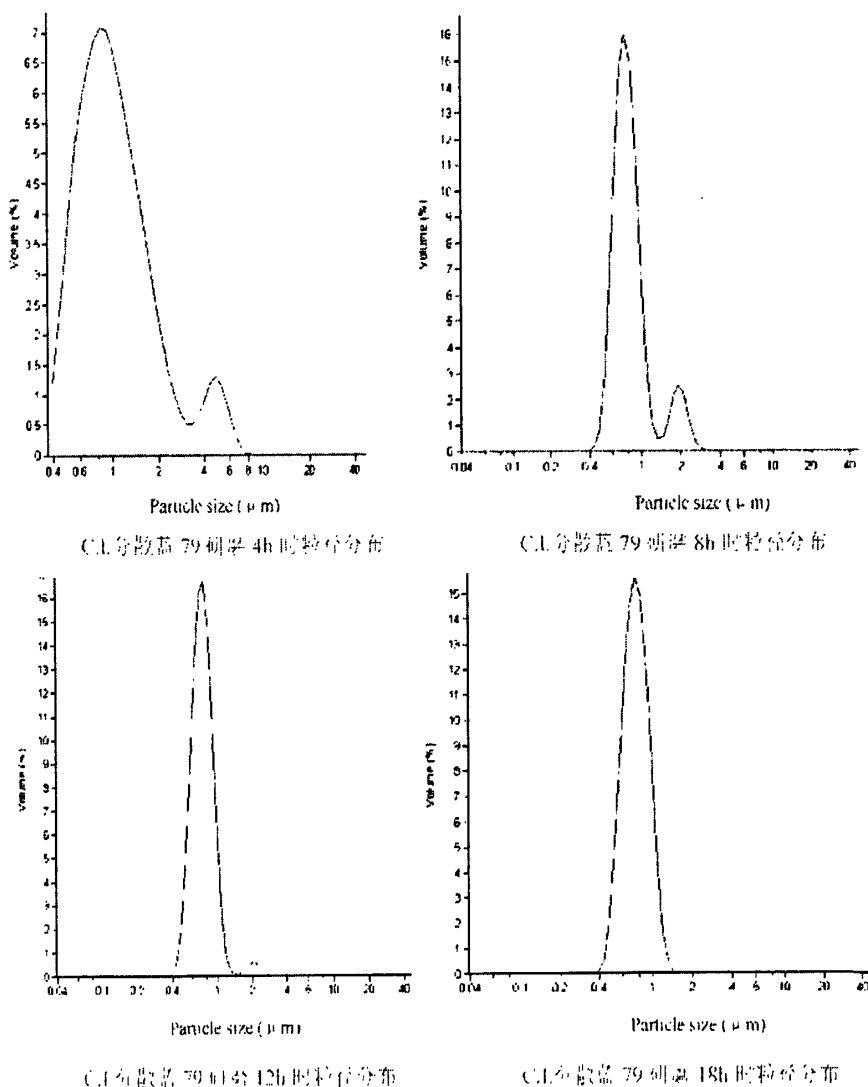


图 3.4 C.I.分散蓝 79 不同研磨时间的粒径分布图

比较不同研磨时间染料粒径分布图可以看出:研磨开始染料颗粒粒径

分布范围广，且有大颗粒染料存在，有明显两个峰存在，粒径分布不均匀、不对称；随研磨时间增加，大颗粒染料所产生的峰逐渐减小，且颗粒粒径分布范围变小；研磨 12h 后，大颗粒染料基本消失，分布逐渐对称，研磨至 18h 大颗粒染料完全消失，颗粒粒径分布范围最小且两侧分布对称，研磨效果更好。

由图 3.1 及图 3.4 可以看出 C. I. 分散蓝 79 分散染料滤饼研磨 18 小时后染料的平均粒径达到 $0.680\mu\text{m}$ ，已经能够符合实验要求，所以确定实验室分散染料滤饼研磨时间为 18 小时。

3.2 分散剂的种类及用量对染料研磨后粒径的影响

选用 C. I. 分散红 54、C. I. 分散蓝 79、C. I. 分散紫 33 三种不同分散染料滤饼，分别和分散剂 MF、碱改性木质素磺酸钠 C 按不同质量比混合进行研磨，用激光粒度仪 LS13320 测其平均粒径（数据见附录 1），结果如图

3.5 所示：

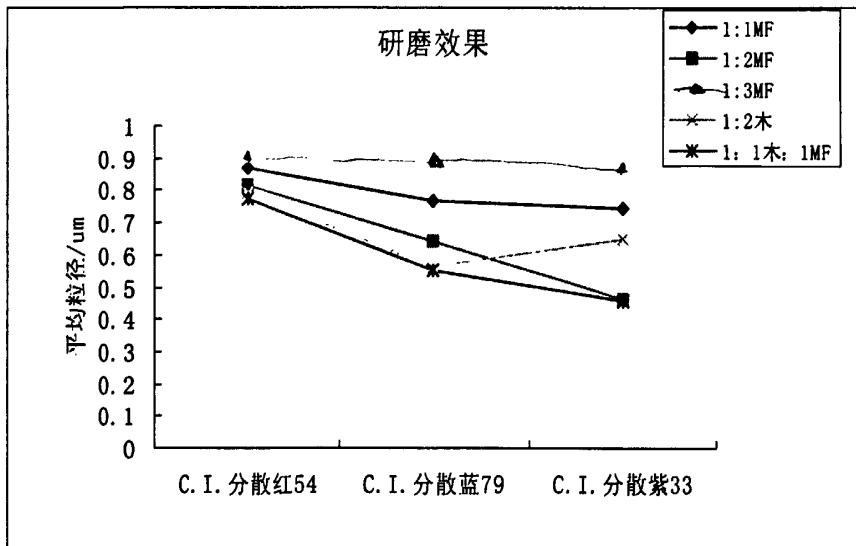


图 3.5 分散剂种类和用量对染料研磨效果的影响

在研磨过程中，分散剂的疏水基与染料的疏水基依靠范德华力相互吸

引而形成疏水键，使染料颗粒周围吸附了一层分散剂；而带负电荷的磺酸基朝外，与水形成一层水膜，使染料成为具有双电层结构的胶体颗粒。这些颗粒的外层带有相同的负电荷，由于水膜的保护作用和同种电荷的斥力，使染料颗粒保持稳定不凝聚而起分散作用。有效得减少了染料粒子之间的聚集，提高了研磨效果。

图 3.5 可以看出分散剂的种类和用量对研磨效果有一定影响。对于三种不同的分散染料滤饼，当单使用分散剂 MF 与染料研磨时，染料滤饼与分散剂 MF 的质量比为 1: 2 时效果最好，C. I. 分散紫 33 特别明显。这说明在研磨过程中，分散剂 MF 用量过多或过少都不利于粒径的减小。分散剂 MF 用量过少粒径随研磨时间增加不再明显变细，研磨效率下降，因为没有足量的分散剂吸附在染料颗粒表面，粒子之间电荷斥力较小，使得研磨所得颗粒较大；分散剂 MF 用量过多，使研磨体系存在较多的分散剂胶束，引起体系不稳定，导致产生大颗粒染料。因此，对于不同的染料研磨所需的最佳分散剂用量是不同的，需经实验测定后确定。

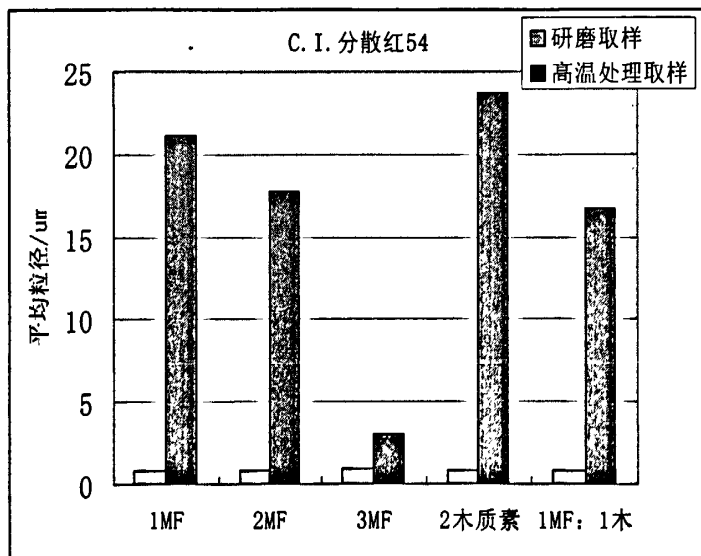
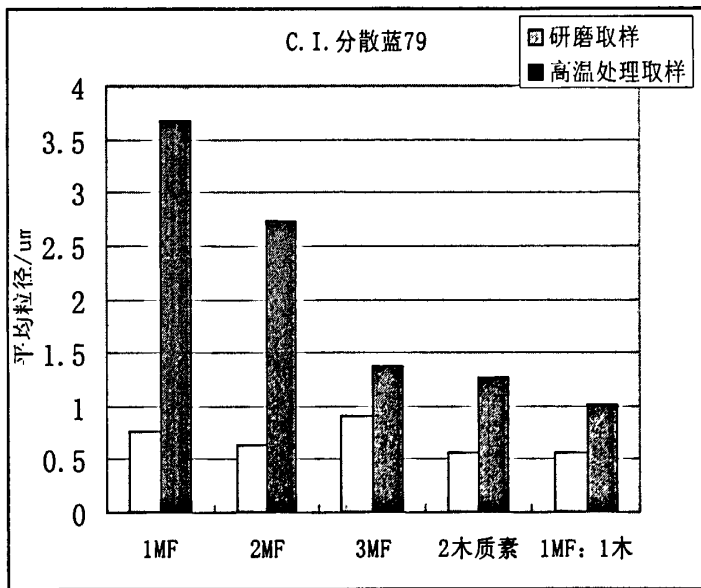
由图 3.5 还可以看出：在染料与分散剂质量比为 1: 2 时，分散剂 MF 和木质素按 1: 1 混合使用的研磨效果较分散剂 MF 或木质素 C 单独使用时的效果好，平均粒径更小。这可能是因为碱改性木质素磺酸钠 C 不仅能与染料粒子以范德华力结合，它所带的酚基或羟基还能与染料分子的酚基或羟基以氢键结合使得与染料颗粒结合力强，在染料粒子外层形成一层强的电荷层使染料粒子相互排斥而稳定，并且碱改性木质素磺酸钠 C 分子量大，结构复杂，对染料粒子起了立体保护作用。与分散剂 MF 复配后，由于分散剂 MF 分子量较小，可以填充大分子量的木质素磺酸钠所形成的空隙使颗粒带电量增大，颗粒间斥力增大，体系稳定性增加，从而提高了研磨效果。

3.3 分散染料的高温分散稳定性

分散染料半成品的粒径为 100 μm 左右，要研磨至 1-2 μm 才可以成为商品染料。在研磨时加入分散剂 MF 使染料颗粒尺寸减小，并围绕染料颗粒周围形成带电保护层以阻止再凝聚，形成稳定的分散体。染浴中含有足够的

分散剂是提高分散染料高温稳定性的前提。随着染浴温度的上升，部分分散剂从染料颗粒表面分离，加上染料颗粒布朗运动的加剧，分散稳定性就会变差，高温处理后的粒径势必较大。

C. I. 分散红 54, C. I. 分散蓝 79, C. I. 分散紫 33 与分散剂 MF 和木质素 C 按不同配比研磨所得染料经高温处理后平均粒径的变化如图 3.6 所示。



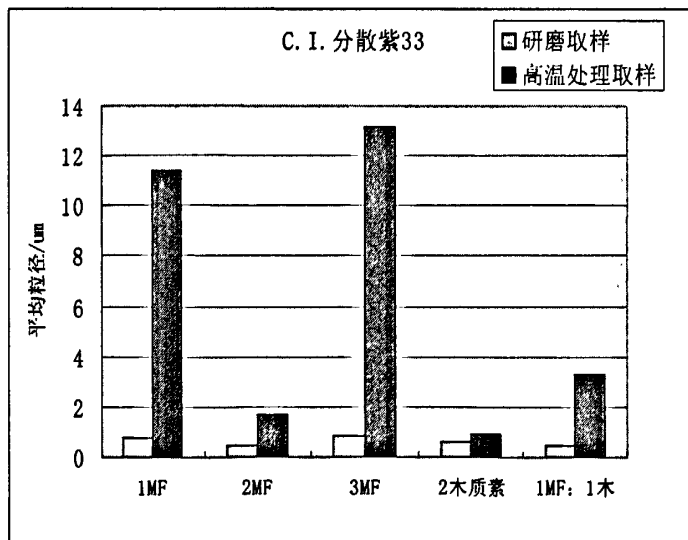


图 3.6 染料高温处理前后的粒径变化

由图 3.6 可见，研磨所得三种染料平均粒径都小于 $1\mu\text{m}$ ，符合商品分散染料的要求，但高温分散稳定性较差，尤其是与分散剂 MF 按 1:1 (w/w) 研磨所得的染料，高温处理后小颗粒染料发生明显聚集，平均粒径增大很多；其它研磨配方所得到的染料经高温处理后，平均粒径都明显增大。这是因为，在研磨过程中，分散剂 MF 的疏水基与分散染料的疏水基相结合形成疏水键，使染料颗粒周围吸附一层分散剂，而分散剂 MF 的亲水基磺酸基朝外，在分散染料外层形成一层强的负电荷层，使分散染料粒子在水中相互排斥，形成常温下的分散稳定状态。由于分散剂 MF 仅以范德华力与染料结合，作用力较弱，在高温染色过程中，小粒径染料表面自由能较高，布朗运动加剧，分散剂 MF 在染料外层形成的稳定结构遭到破坏，染料粒子易发生明显的二次聚集，小颗粒消失，大颗粒增多，使高温处理后的染料平均粒径明显增大。分散染料遇到高温后凝聚成的大粒子被纤维吸附易造成染斑。所以，在涤纶纤维实际染色过程中，仅使用分散剂 MF 不足以提供优良的高温分散稳定性，还需要加入其它的表面活性剂来改善分散染料的高温稳定性。

从图 3.6 还可以看出，不同的研磨配方对三种分散染料的高温稳定性的影响相差很大，例如 C.I. 分散红 54 与分散剂 MF 按 1:3 (w/w) 研磨后高温稳定性较好，而 C.I. 分散紫 33 与分散剂 MF 按 1:3 (w/w) 研磨后高

温处理后平均粒径显著增大。这是因为，分散染料的高温稳定性不仅与分散剂的用量和种类有关，还和分散染料本身的结构有很大关系。

3.4 添加不同类型的表面活性剂对分散染料高温处理后的粒径影响

将研磨所得染料配制成一定浓度染液，按照 2.4.2 中的复配方案与不同类型表面活性剂进行复配。由于分散染料的结构对高温分散稳定性有较大影响，同时不同结构的表面活性剂对提高分散染料的高温分散稳定性也具有一定的专一性。所以，不同结构的分散染料最好选用不同的表面活性剂复配以获得更好的高温分散稳定性，因此有必要分别讨论不同类型表面活性剂对 C. I. 分散红 54、C. I. 分散蓝 79 和 C. I. 分散紫 33 三种不同染料的影响结果。

3.4.1 表面活性剂的复配对 C. I. 分散蓝 79 高温染色分散稳定性的影响

使用 5 种表面活性剂分别与 C. I. 分散蓝 79 染料不同分散剂配方制成染液后经 130℃ 高温处理，染料平均粒径大小数据见附录 2 根据测试数据作图 3.7，图中横坐标为研磨时染料滤饼与分散剂的质量比，表面活性剂与染料滤饼质量比为 1: 1。

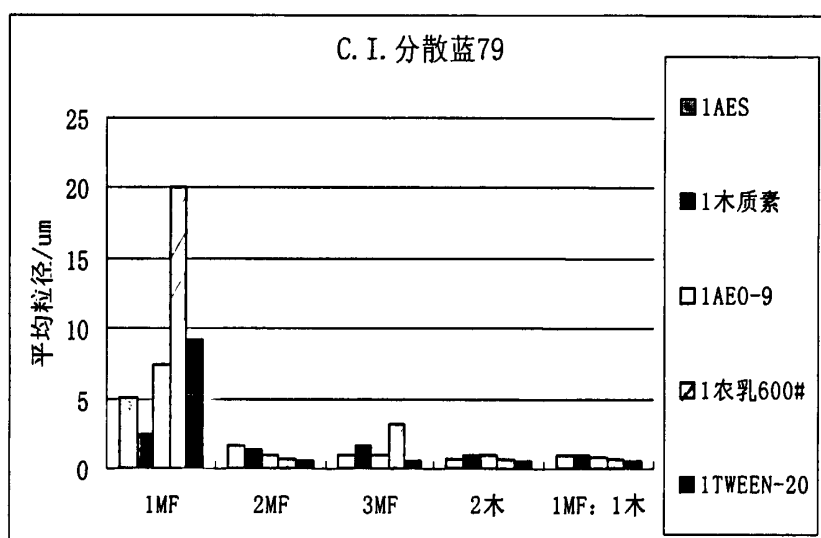


图 3.7 C. I. 分散蓝 79 与不同不同表面活性剂复配后对高温分散稳定性的影响

从图3.7可以看出染料滤饼与分散剂MF质量比1:1即使加入表面活性剂高温染色分散稳定性均不好。我们知道,分散剂MF是由疏水性的烃基和亲水性的磺酸基组成的阴离子表面活性剂。由于分散剂中疏水基与染料的疏水基依靠范德华力相互吸引而形成疏水键,从而使染料颗粒周围吸附了一层分散剂;而分散剂中带负电荷的磺酸基朝外,与水形成一层水膜,从而使染料成为具有双电层结构的颗粒。这些颗粒的外层带有相同的负电荷,由于水膜的保护作用和同种电荷的斥力,使染料颗粒保持稳定不凝聚而起分散作用。如果阴离子表面活性剂的用量比较少,也就是颗粒外层的负电荷比较少,染料粒子之间的电荷斥力小,分散稳定性就会变差,高温处理后的粒径势必较大。这一点可以从上图得出结论。同时可以看出加入AES或木质素比加入非离子表面活性剂所得到的染料粒径要小的多。可以得出结论:染浴中含有足够的阴离子表面活性剂是提高C. I. 分散蓝79高温稳定性的前提,也是复配高温分散剂的前提。

从图3.7还可以看出,研磨时加入3倍MF的复配方案与2倍MF的复配方案相比较,粒径没有减小反而增大。这说明:染浴中分散染料的稳定性并非与阴离子表面活性剂的含量成正比。当染浴中阴离子表面活性剂含量达到某一程度时,再增加阴离子表面活性剂,不会继续提高分散稳定性;相反,还会影响粒子的分散稳定性。这是因为,当染浴形成稳定的双电层结构的胶体颗粒时,再加入阴离子表面活性剂就不会再吸附在颗粒表面,而过量的分散剂在染浴中形成大量的胶束,增加了染浴中胶束的浓度,从而导致染浴稳定性下降。

图3.7表明,染浴中加入非离子表面活性剂改善高温分散稳定性。如分别与MF木质素C或其1:1并用按1:2质量比研磨所得的染料分别与AEO-9、农乳600[#]、TWEEN-20的复配,高温处理后平均粒径都很小。这是因为,当非离子表面活性剂加入阴离子表面活性剂后,非离子表面活性剂可以插入到阴离子表面活性剂的胶束中形成混和胶束,而使原来阴离子表面活性剂的离子头之间的电性斥力减弱,提高了分散剂与染料界面的结合稳定性,但对染料颗粒之间的电性斥力影响不大,再加上两种表面活性剂分子的疏水作用较易形成胶束,于是混合溶液的C.M.C.下降,表面活性

得到提高。同时，所加入的几种非离子表面活性剂都含有高度水合的聚氧乙烯链，可以以卷曲状伸展在水相中，对固体颗粒的聚集形成了很好的障碍；大大降低了染料颗粒间范德华引力。因此当离子型和非离子型表面活性剂复配时，一方面表面活性剂使分子链伸展到水相中，形成空间障碍，阻止粒子相互接近，另一方面增强了分散剂在染料颗粒界面强度。从而分散染料的高温分散稳定性得到提高。

从以上分析可以得出以下结论：无论使用阴离子表面活性剂还是非离子表面活性剂，首先要保证染浴中含有足够的分散剂，但是染浴中分散染料的稳定性并非与分散剂的含量成正比，根据染料特性和应用要求，加入一定量的阴/非表面活性剂可提高 C. I. 分散蓝 79 染料高温染色分散稳定性。在阴离子分散剂中加入非离子表面活性剂后，可大大的改善染料的高温分散稳定性。

根据图 3.7 以及相应的数据，以下几种复配方案可提高 C. I. 分散蓝 79 染料高温分散稳定性，图 3.8 给出了它们的平均粒径大小。

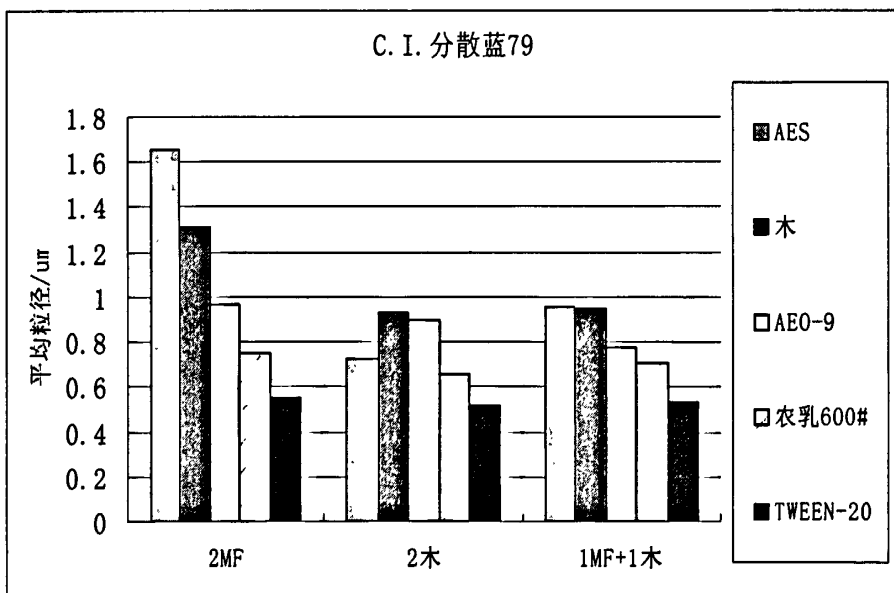


图3.8 C. I. 分散蓝79染料高温分散稳定性较好复配配方

3.4.2 表面活性剂的复配对 C. I. 分散红 54 高温染色分散稳定性的影响

不同分散剂复配配方分别与 C. I. 分散蓝 54 染料滤饼配成染液后经高

温处理，染料平均粒径大小数据见附录 3 实验结果如图 3.9 所示：

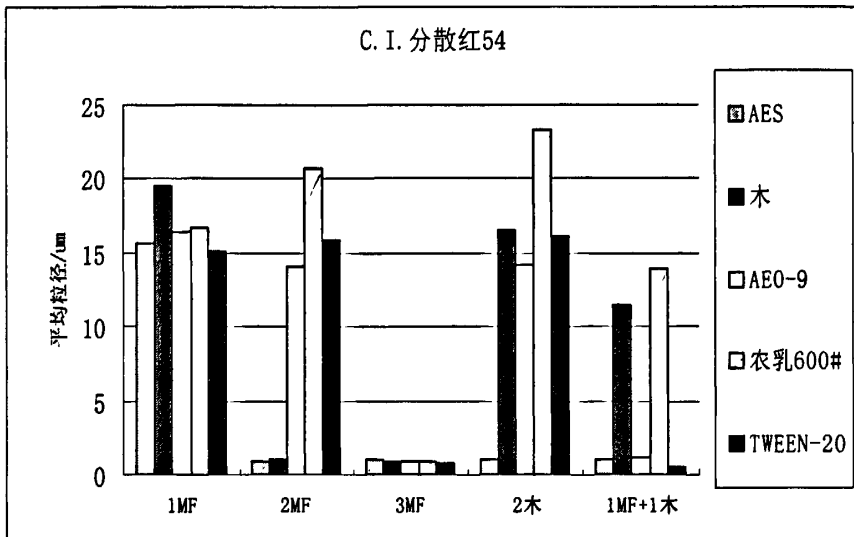


图 3.9 C. I. 分散红 54 与不同表面活性剂复配后对高温分散稳定性的影响

由图3.9可知，染料与MF按质量比1：1研磨后所有的表面活性剂1：1效果都很差，粒径均超过15um，染料粒子在高温处理时发生严重的二次聚集，高温分散稳定性很差。染料与MF按质量比1：2研磨后加入阴离子表面活性剂AES或木质素磺酸盐C的两个配方粒径比较小，而另外3个加非离子表面活性剂的复配配方却很差。染料与MF按质量比1：3研磨后的复配配方无论是加阴离子表面活性剂还是非离子表面活性剂效果都很好。染料与木质素按质量比1：2研磨后的复配配方中仅有加阴离子表面活性剂AES的效果较好。MF和木质素混合使用的复配配方与单独使用分散剂MF或木质素C的复配配方相比较，加入非离子表面活性剂的几个配方粒径明显减小。这可能是因为分散剂MF和分散剂木质素在复配后起到协同作用，比两种分散剂单独使用效果都要好。木质素的分子量及空间立体结构较大，起到立体保护作用，分散剂MF可以插入其空隙中，两者之间的相互排斥要比其本身与本身之间的相互排斥小的多，从而起到高温分散协同效果。

与C. I. 分散蓝79相比较，C. I. 分散红54染料在复配时需要更多的阴离子分散剂才能保证其高温分散稳定性，这与C. I. 分散红54本身的染料结构有关。同时分散剂MF和分散剂木质素拼混后具有协同效应，比两种分散剂

单独使用效果都要好。

根据图 3.9 以及相应的数据, 以下几种复配方案可提高 C. I. 分散红 54 染料高温分散稳定性, 图 3.10 给出了它们的平均粒径大小。

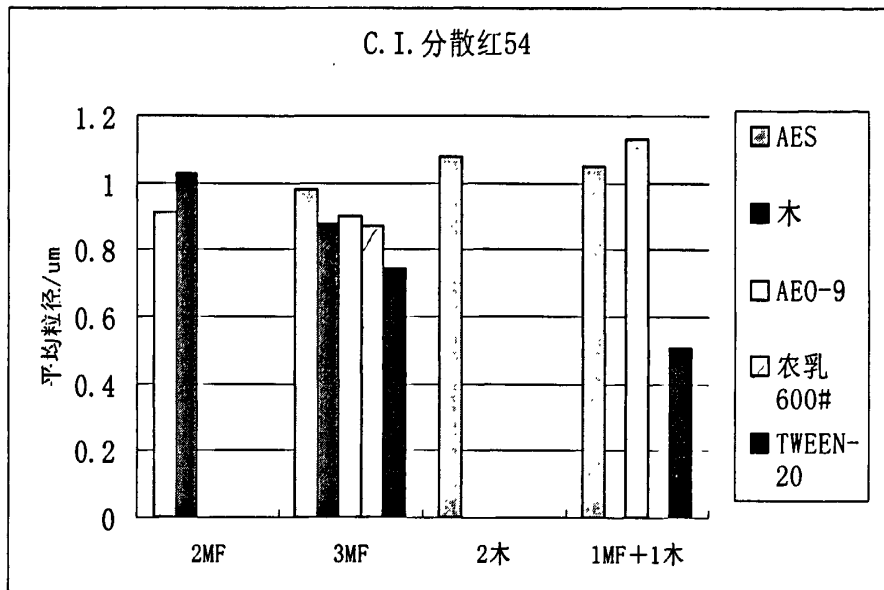


图 3.10 C. I. 分散红 54 染料高温分散稳定性较好复配配方

从图 3.10 可以看出它们的染液经过高温处理后染料平均粒径均 1 μm 左右。

3.4.3 表面活性剂的复配对 C. I. 分散紫 33 高温染色分散稳定性的影响

不同分散剂复配配方分别与 C. I. 分散紫 33 染料滤饼配成染液后经高温处理, 染料平均粒径大小数据见附录 4 根据测试数据作图 3.11 如下:

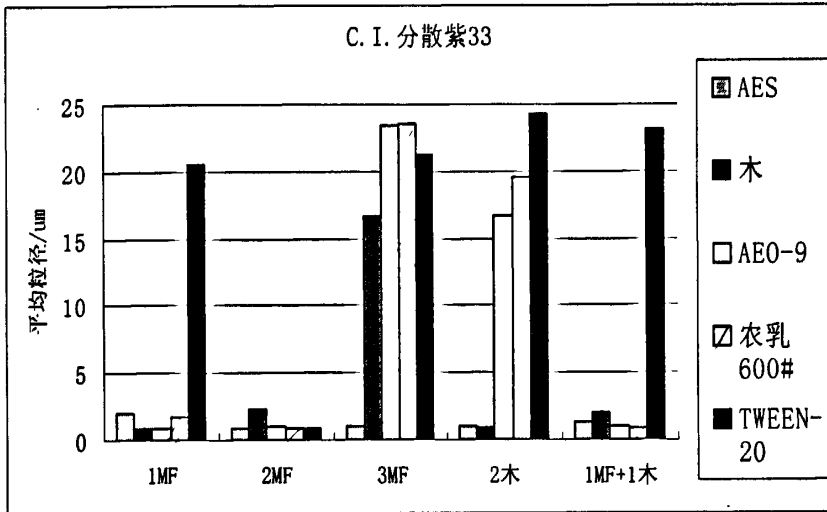


图 3.11 C. I. 分散紫 33 高温处理后粒径比较

由图 3.11 可知，染料与 MF 按质量比 1:1 和 1:2 研磨后的复配配方对 C. I. 分散紫 33 染料高温染色分散稳定性效果较好，分散剂较多的 1:3MF 的复配配方很差，尤其是加入非离子表面活性剂时，染料粒子二次聚集很严重。因为分散剂 MF 过多，染浴中染料的胶束浓度过高影响了高温分散稳定性。

在加入的非离子表面活性剂中，TWEEN-20 效果最差。可以看出 C. I. 分散紫 33 染液中不宜加入 TWEEN-20 表面活性剂。这可能与 C. I. 分散紫 33 染料以及 TWEEN-20 分子结构有关系。同时与 C. I. 分散红 54 染料一样分散剂 MF 和分散剂木质素复配后协同效果，比两种分散剂单独使用效果都要好。

根据图 3.11 以及其相应的测试数据，挑选出如下几种复配配方供提高 C. I. 分散紫 33 染料高温染色分散稳定性作参考，如图 3.12 所示。

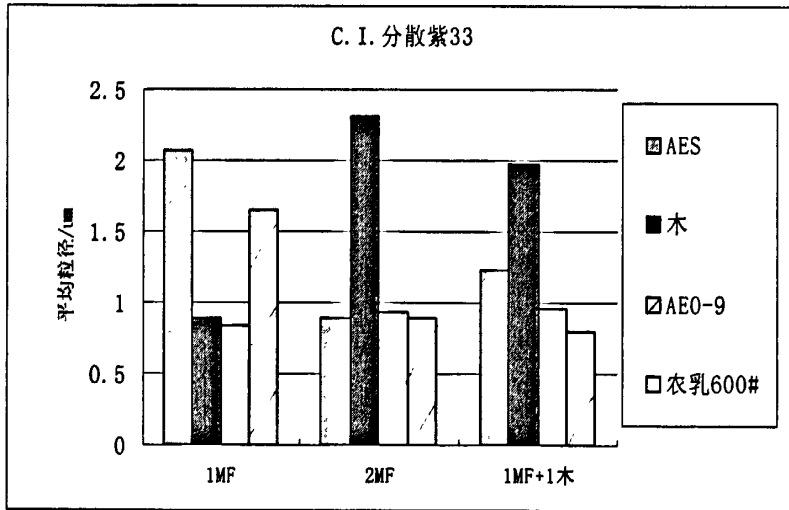


图 3.12 C. I. 分散紫 33 染料高温分散稳定性较好复配配方

3.5 染料浓度对分散染料高温稳定性的影响

染料与 MF 按质量比 1: 2 研磨后按照 2.4.3 (1) 配制成不同浓度的染液后, 高温处理比较平均粒径变化如下图 3.13 所示:

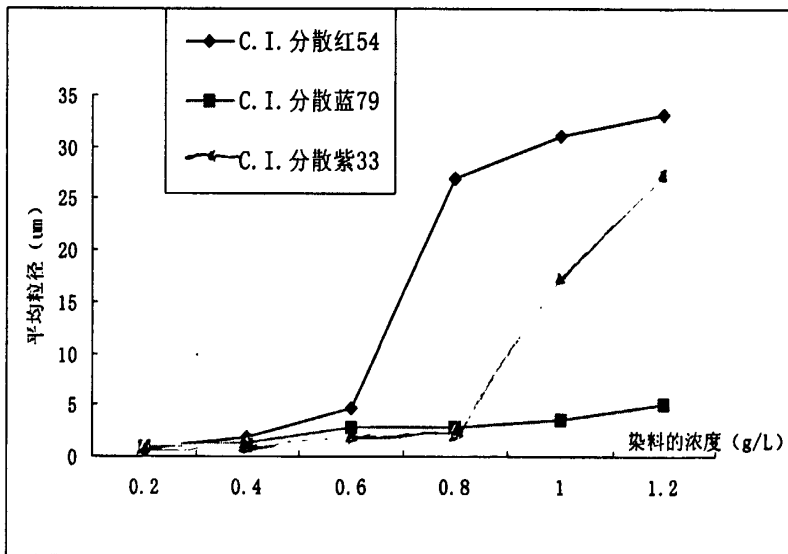


图 3.13 染料浓度对分散染料高温稳定性的影响

由图 3.13 可知, 几种分散染料高温处理后的平均粒径都随着浓度的增加而变大。这是因为随着染液浓度增大, 染液中染料含量增加, 染料颗粒之间的相互碰撞几率增加, 使得染料更容易发生聚集, 从而高温处理后,

粒径明显变大。从图 3.13 还可以看出, 不同染料的高温稳定性相差很大, 如 C.I.分散红 54 浓度较大时, 染液发生显著聚集, 颗粒很大; C.I.分散蓝 79 平均粒径也随浓度增大而变大, 但不如 C.I.分散红 54 明显。这进一步说明, 分散染料的高温稳定性与染料本身的结构有显著关系。

3.6 表面活性剂的浓度对分散染料的高温稳定性的影响

3.6.1 表面活性剂的浓度对 C. I. 分散蓝 79 高温染色分散稳定性的影响

染料与 MF 按质量比 1: 2 研磨后配制成 0.5g/L 的染液, 按照 2.4.3 中的复配配方加入不同浓度的同种表面活性剂, 高温处理后粒径变化结果如下图 3.14:

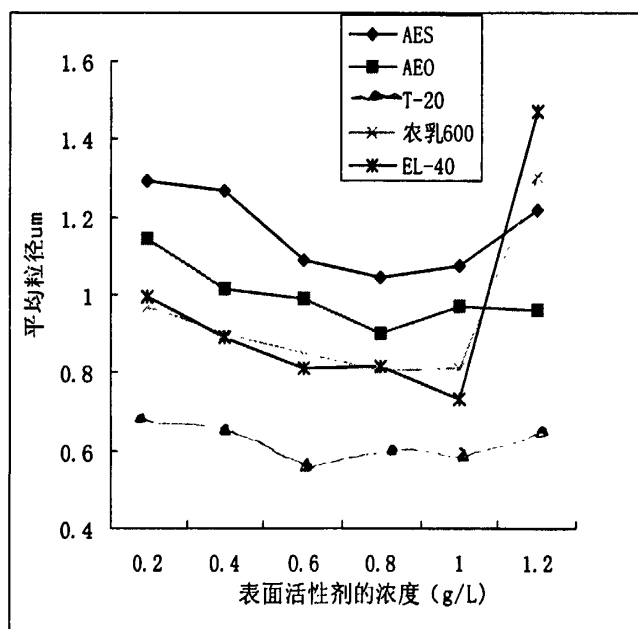


图 3.14 表面活性剂的浓度对 C. I. 分散蓝 79 的高温稳定性的影响

由图 3.14 可知, 随着表面活性剂的用量增加, C.I.分散蓝 79 高温处理后的粒径首先有变小的趋势, 当表面活性剂到达一定用量后再增加, 粒径反而变大。这是因为: 染浴中的染料以被分散剂分散的染料晶体、染料单分子以及胶束中的染料三种状态存在, 且三种状态之间保持动态平衡^[5];

加入合适的助剂可以减少染料晶粒的增长和聚集,增强染料的分散稳定性。但在使用助剂,尤其是非离子表面活性剂时,需要注意高温处理过程中非离子表面活性剂的浊点对胶束稳定性的影响。非离子表面活性剂在超过其浊点的温度时将会脱水聚集在一起,失去分散能力使分散染料发生聚集,表面活性剂的浊点越低,聚集现象越明显,如图3中浊点较低的EL-40和农乳600^{*},当用量超过1g/L时,染料粒径迅速增加。浊点较高的T-20在使用过程中染料粒径一直较小;而且在用量增加后,染料粒径变化不明显。

3.6.2 表面活性剂的浓度对C. I. 分散红54高温染色分散稳定性的影响

将与2倍分散剂MF研磨所得C. I. 分散红54配制成染浴后,按照2.4.3中的复配方案加入不同浓度的同种表面活性剂,高温处理后粒径变化结果如下表3.1:

表3.1 表面活性剂的浓度对C. I. 分散红54的高温稳定性的影响

浓度 (g/L)	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2
AES	0.957	1.03	1.009	1.024	1.035	1.047
AEO	0.992	0.974	0.977	0.964	0.972	1.078
EL-40	0.984	0.962	0.908	0.83	0.893	0.859
农乳 600 [*]	0.901	0.83	0.628	0.596	0.598	45.23
T-20	0.958	0.974	1.029	0.925	30.16	27.74

由表3.1可以看出,添加表面活性剂AES、AEO和EL-40,C.I.分散红54高温处理后的粒径变小,但表面活性剂的用量对粒径大小的变化影响不大。这可能是因为:染料结构以及表面活性剂中的EO键有关。但在使用农乳600及T-20时,浓度增加到1g/L后,非离子表面活性剂失去分散能力使分散染料发生聚集。

3.7 复配后染色K/S值比较

3.7.1 分散染料与不同类型表面活性剂复配后染色K/S值的比较

将研磨所得C. I. 分散红54、C. I. 分散蓝79、C. I. 分散紫33配成染液，加入与染料滤饼等质量的表面活性剂AEO、AES、农乳600、EL-40和T-20进行复配，并用醋酸溶液调解pH值到5，按照2. 5. 1染色工艺高温处理后所测K/S比较如下：

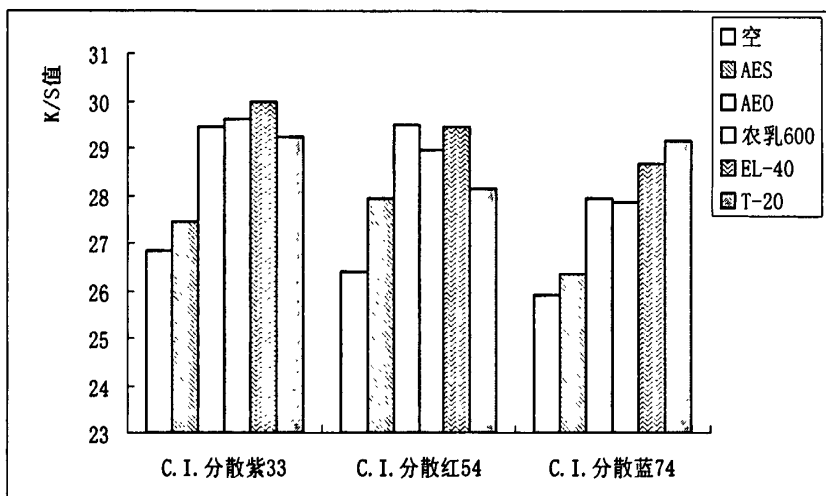
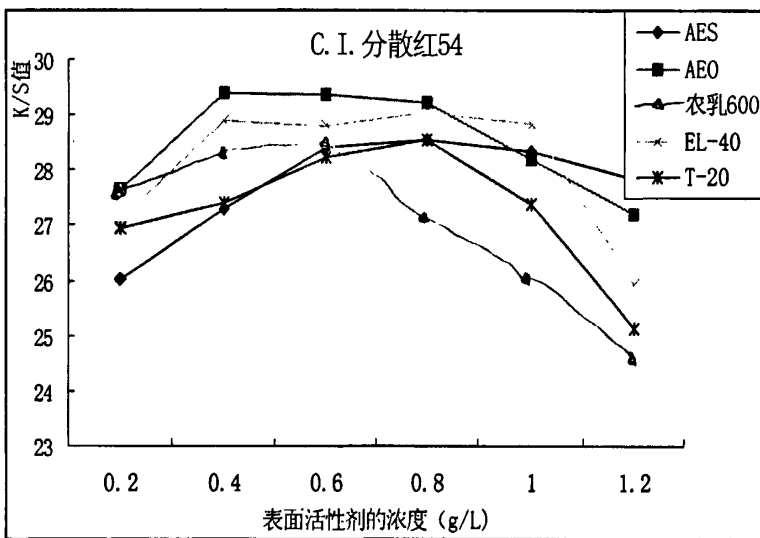
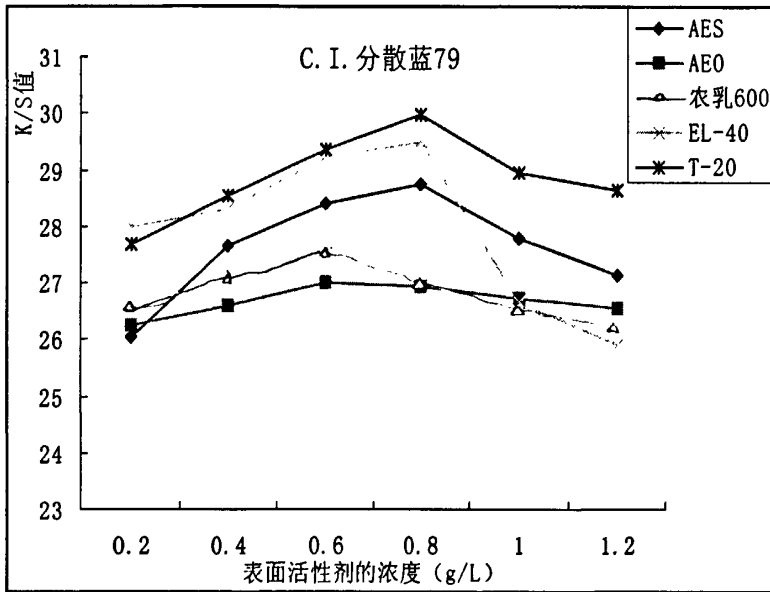


图3.15 不同类型表面活性剂复配后染色K/S值的比较

由图3.15可以看出，在染浴中添加不同类型的表面活性剂对分散染料染色后K/S值的影响不同。加入阴离子表面活性剂AES对提高几种分散染料染色后的织物表观颜色深度K/S值的效果一般；几种非离子表面活性剂对织物的表观颜色深度K/S都有一定的提高，而且不同的表面活性剂对不同染料的影响效果不一样，例如，T-20对提高C.I.分散蓝79染色后的织物表观颜色深度K/S的效果最好，而相比较对提高C.I.分散红54染色后的织物表观颜色深度K/S的效果较差；这与上文论述的不同类型的表面活性剂对提高不同结构分散染料的高温分散稳定性的结论相吻合。进一步证明了表面活性剂和分散染料的结构对分散染料的高温分散稳定性有很大影响。

3.7.2 与不同浓度表面活性剂复配后染色 K/S 值的比较:

染料与 MF 按质量比 1: 2 研磨所得染料配成染浴, 然后再按照染料滤饼与表面活性剂质量比为 1: x (x=0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2) 的比例加入不同浓度的表面活性剂进行分散剂的复配。染色后 K/S 值比较如下图 3.16 所示:



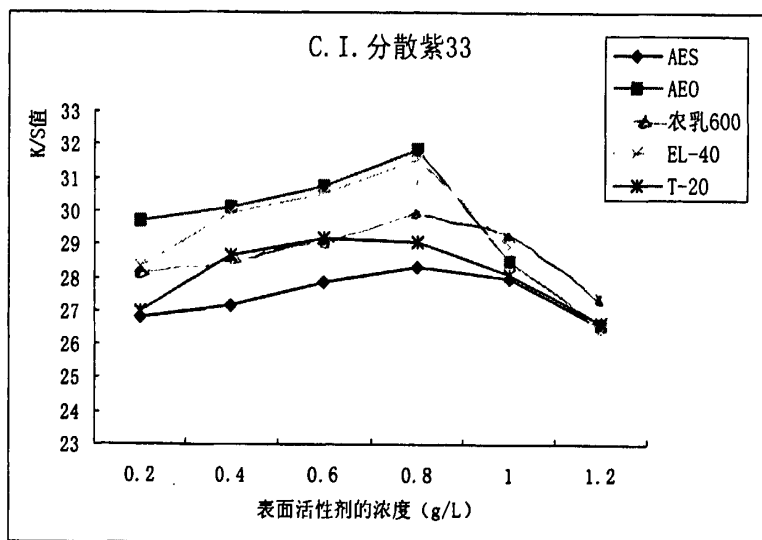


图3.16 表面活性剂的浓度对分散染料染色后K/S值的影响

由图3.16可以看出：表面活性剂的浓度对分散染料染色后织物表观颜色深度K/S值有很大的影响，添加一定量的表面活性剂，尤其是非离子表面活性剂对提高织物表观颜色深度K/S值有很大帮助，但随表面活性剂用量的增加，织物的K/S值呈先上升后下降的趋势，表面活性剂用量过大，会影响类似与胶体的染浴的稳定性，引起染液中染料聚集。由图可以看出，表面活性剂的最佳用量在0.6~0.8g/L左右。根据所测数据此时经高温处理的分散染料的粒径最小，且分散染料染色后值织物表观颜色深度K/S值最大。

第四章 结论

1. 分散染料在研磨过程中, 平均粒径以及粒径分布范围随着时间增加而逐渐变小, 在研磨初期颗粒粒径减小速度非常快; 随研磨时间继续增加, 颗粒粒径减小速度逐渐变慢; 研磨至 18h 大颗粒染料完全消失, 颗粒粒径分布范围最小且两侧分布对称。

2. 分散剂的种类和用量对研磨效果有很大影响, 不同结构的分散染料达到最佳研磨效果所需分散剂的用量不同。经比较得知, 染料与分散剂 MF 和木质素 C 混拼使用 (分散剂 MF 和木质素 C 的质量比为 1: 1) 按 1: 2 质量比研磨所得的染料复配后所得研磨效果较佳。

3. 染液中含有足够的阴离子表面活性剂是提高分散染料高温稳定性的前提, 也是复配高温分散剂的前提; 但过量的阴离子分散剂会破坏染液胶体的稳定性, 影响分散染料的高温分散稳定性。分散染料的高温分散稳定性不仅与分散剂的用量和种类有关, 还和分散染料本身的结构有很大关系。

4. 由于分散染料的结构对高温分散稳定性有较大影响, 且不同结构的表面活性剂对提高分散染料的高温分散稳定性也具有一定的专一性, 所以, 结构不同的分散染料最好选用不同的分散剂复配以获得更好的高温分散稳定性。

对于 C. I. 分散蓝 79 无论加入的是阴离子表面活性剂还是非离子表面活性剂, 首先要保证复配物中含有足够的阴离子型分散剂, 但染浴中分散染料的稳定性并非与阴离子表面活性剂的含量成正比, 再根据染料特性和使用要求, 加入一定量的阴/非表面活性剂来提高其高温染色分散稳定性。C. I. 分散红 54 染料, 与 C. I. 分散蓝 79 相比较在复配时需要更多的阴离子分散剂才能保证其高温分散稳定性, 这与 C. I. 分散红 54 本身的染料结构有关。同时分散剂 MF 和分散剂木质素在复配后有协同效果, 比两种分散剂单独使用效果都好。C. I. 分散紫 33 染液不宜加入 TWEEN-20 表面活性剂, 染料与 MF 按质量比 1: 1 和 1: 2 研磨后的复配配方对其高温染色分散稳定

性效果较好，染料与 MF 按质量比 1: 3 研磨后阴离子分散剂较多的复配配方较差，尤其是加入非离子表面活性剂高温分散稳定性很差。

5. 染浴中染料浓度增大，染料更容易发生聚集，高温稳定性越差。同时随着表面活性剂的用量增加，分散染料高温处理后的粒径首先有变小的趋势，当表面活性剂到达一定用量后再增加，染料颗粒粒径反而变大。所以在使用表面活性剂，尤其是非离子表面活性剂时，过多或过少都会影响高温分散稳定性；需要注意高温处理过程中非离子表面活性剂的浊点对胶束稳定性的影响。

6. 涤纶染色的大小 K/S 值与高温处理后所测得粒径大小有很大关系。平均粒径较小的染浴，染色后涤纶的 K/S 值较大。这进一步证明：测量染浴平均粒径的大小可以衡量分散染料染浴的高温分散稳定性。

参考文献

- [1]王菊生. 染整工艺原理. 北京纺织工业出版社, 1990.
- [2]杨新玮, 张澎生. 分散染料. 北京化学工业出版社, 1989.
- [3]王家丰. 染料的后加工助剂——分散剂的改进方向, 1997 (12) 1—7.
- [4]宋心远, 沈煜如. 分散染料染色新工艺及理论, 染整技术, 1999 (2) 1—5.
- [5]章杰. 加快我国分散染料商品化进程, 染料与染色, 2004 (2) 47—49, 46.
- [6]李帮增, 宋心远. 分散剂对分散染料高温分散稳定性和染色性能的影响, 1999 (2) 25—29.
- [7]曹雪琴, 钱国坻. zeta 电位与分散染料的分散稳定性, 印染助剂, 1998 (12) 9—13.
- [8]黄茂福. 纺织助剂的基本特性, 检测与应用 (三) 分散剂, 印染技术 1996(5) 46-52.
- [9]罗巨涛. 染整助剂及其应用, 中国纺织出版社, 2000.
- [10]程靖环, 陶绮雯. 染整助剂, 纺织工业出版社, 1985.
- [11]Dr R B Chavan & G Nalankilli. Quality dyes: Quality dyeing, The Indian Textile Journal, 1991(5), 44-48.
- [12]R. H. Mehra & Anil R. Mehra. Dispersing agents, Colourage, 1992(6), 64-65.
- [13]张树彪, 乔卫红等. 木质素分散剂的分散性能研究, 染料工业, 1999, (4), 39—41.
- [14]杨益琴, 李忠正. 改性木材硫酸盐木质素制备染料分散剂的研究, 林产化学与工业, 2003, (12) 31—36.
- [15]朱德仁, 宋玮. 染料用木质素分散剂的发展概况, 染料工业, 2001 (8) 33—41.
- [16]Rev. Prog Cloration, 1981, 11.
- [17]US patent 3, 841, 847. 15-10-1974.
- [18]US patent 3, 763, 139. 02-10-1973.
- [19]DE patent 3, 030, 315. 17-09-1981.
- [20]DE patent 2, 919, 349. 27-11-1980.
- [21]US patent 4, 521, 336. 04-06-1985.
- [22]US patent 4, 551, 151. 05-11-1985.
- [23]US patent 5, 980, 585. 09-11-1999.
- [24]US patent 4, 534, 771. 13-08-1985.
- [25]US patent 4, 184, 845. 22-01-1980.

- [26]US patent 4, 590, 262. 20-05-1986.
- [27]US patent 5, 989, 299. 23-11-1999.
- [28]US patent 5, 972, 047. 26-10-1999.
- [29]US patent 4, 715, 864. 29-12-1987.
- [30]US patent 4, 001, 202. 04-01-1977.
- [31]US patent 4, 332, 589. 01-01-1982.
- [32]王家丰. 涤纶纤维高温高压染色分散匀染剂, 染料工业, 1986. (3) 55-60.
- [33]ERIK KISSIA. Partitioning and Particle Size of Dye Dispersions, Textile Research Journal, 1989(2), 66-71.
- [34]钱国坻, 桂玉梅等. 复配表面活性剂的表面特性与高温稳定性, 印染助剂, 1997, 14 (1) 5-10.
- [35]马正升, 宋心远. 染整助剂对高温下分散染料的增溶作用研究, 丝绸, 2000 (7) 8-10.
- [36]马正升, 宋心远. 染色助剂对分散染料高温分散稳定性的影响, 上海纺织科技, 2001 (8) 41-43.
- [37]何瑾馨等. 采用二价金属盐络合法提高木质素磺酸钠染色应用性能的研究, 染料工业, 1990 (3) 44-48.
- [38]刘广文. 染料加工技术, 化学工业出版社, 1999.

附录

附录1 分散剂的种类及用量对染料研磨后粒径的影响

单位: μm

分散剂	分散剂 MF			木质素	MF 和木质素
	1:1	1:2	1:3	1:2	1:1:1
C.I.分散红 54	0.866	0.815	0.906	0.793	0.775
C.I.分散蓝 79	0.767	0.64	0.906	0.563	0.553
C.I.分散紫 33	0.74	0.463	0.877	0.649	0.458

附录2 C. I. 分散蓝79染料与25种复配方案混合高温后染料平均粒径

单位: μm

分散剂	1MF	2MF	3MF	2木	1MF+1木
AES	5. 114	1. 654	0. 996	0. 722	0. 960
木	2. 541	1. 313	1. 590	0. 927	0. 944
AEO-9	7. 406	0. 965	0. 936	0. 896	0. 776
农乳600 ⁵	20. 12	0. 748	3. 210	0. 652	0. 709
TWEEN-20	9. 176	0. 550	0. 582	0. 519	0. 533

附录3 C. I. 分散红54染料与25种复配方案混合高温后染料平均粒径

单位: μm

分散剂	1MF	2MF	3MF	2木	1MF+1木
AES	15.57	0.913	0.980	1.080	1.051
木	19.47	1.028	0.878	16.54	11.50
AEO-9	16.46	14.12	0.898	14.24	1.130
农乳600 ⁺	16.63	20.75	0.870	23.27	13.91
TWEEN-20	15.05	15.84	0.744	16.20	0.505

附录4 C. I. 分散紫33染料与25种复配方案混合高温后染料平均粒径

单位: μm

分散剂	1MF	2MF	3MF	2木	1MF+1木
AES	2.071	0.891	1.055	0.969	1.224
木	0.892	2.310	16.66	0.928	1.969
AEO-9	0.836	0.936	23.37	16.67	0.963
农乳600 ⁺	1.655	0.897	23.61	19.54	0.798
TWEEN-20	20.55	0.894	21.32	24.21	23.13

致谢

本文是在我的导师何瑾馨教授的悉心指导下历经一年多完成的。在本课题研究的一年多时间里，无论从资料的收集、整理、还是实验的进行、结果的论证都得到何师无微不至的关怀和支持。何师严谨的治学态度和谆谆教导，不仅在学业上，更在做人上，使我受益匪浅。值此论文完成之际，谨向我的导师致以衷心的感谢和深深的敬意！

同时感谢石安科老师以及实验室其他各位老师的关心和帮助，感谢他们在实验仪器上为我提供了大量的帮助，在仪器的操作上给予我指导。实验中唐亮同学以及本课题组其他同学给予很大的帮助。借此机会，向他们及所有在本论文完成过程中给予关怀的人们致以最衷心的感谢！

攻读学位期间发表论文情况

1. 丁晓燕, 何瑾馨. 表面活性剂复配物在提高分散染料高温分散稳定性中的作用, 纺织科技进展, 已接受。
2. 丁晓燕, 何瑾馨. 表面活性剂复配物在提高 C.I.分散蓝 79 高温分散稳定性中的作用, 染料与染色, 已接受。