

反胶束的制备及其在真丝纤维染色中的应用

中文摘要

本文选用聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂,配合醇类助表面活性剂在非极性有机溶剂中形成了反胶束溶液。通过比较不同组成反胶束体系的饱和增溶水量,选取了增溶能力较大且稳定的 TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束体系进行研究。利用水增溶法测定了 TX-10 在异辛烷中的临界胶束浓度("reverse"cmc)。由激光动态光散射法测定的反胶束粒径数据表明制备的反胶束均一稳定。研究了陈化时间、温度、水相 pH 值、中性电解质对反胶束体系稳定性及饱和增溶水量的影响。

分别用直接、酸性、活性染料在反胶束中对真丝纤维进行染色,探讨了不同染色条件,如反胶束水相 pH 值,无机盐和碱剂用量,反胶束增溶水量 W_0 (反胶束中水与表面活性剂的摩尔比) 等对真丝纤维染色性能的影响。

研究表明,直接、酸性和活性染料在反胶束体系中均能够上染真丝纤维。部分直接染料在反胶束体系中的染色性能超过了传统水浴染色,多数活性染料在反胶束染液中可获得较高的上染率和固色率。不同的染色工艺条件影响反胶束染色,其中反胶束增溶水量 W_0 对真丝纤维的染色性能影响最为显著,特定的 W_0 值可以为反胶束染色提供良好的环境。

关键词: 反胶束 非离子表面活性剂 真丝纤维 染色

作者: 王亮

指导教师: 陈国强 教授

Preparation of Reverse Micelles and Its Application on Dyeing of Silk Fiber

Abstract

In this paper, polyoxyethylene ethers nonionic surfactants were applied with cosurfactants to form reverse micelles in organic solvent. By comparing the amount of saturated solubilised water, the TX-10/n-octanol/iso-octane reverse micelle system was selected to perform further research. The ability of the reverse micelles to solubilise water has been employed for the detection of critical micelle concentration ("reverse" CMC). The particle diameters of the reverse micelles were determined with laser dynamic light-scattering method, and the results verified that the reverse micelle system was uniform and stable. The effects of ageing time, temperature, pH value of the "water pool", neutral electrolyte on the stability and saturated solubilised water amount of the reverse micelle system were discussed.

Direct, acid and reactive dyes were employed to dye silk fiber in reverse micelle system. The effects of different dyeing processes on dyeing behavior of silk fiber were discussed, such as the pH value of the "water pool", the dosage of inorganic salt and alkali, and W_0 (mole ratio of H_2O to surfactant in organic phase) value.

The results of the research showed that, all the direct, acid and reactive dyes applied in the experiments have dyeability for silk in reverse micelle system. The dyeing properties of certain direct dyes on silk fiber in reverse micelle system are superior to that in conventional aqueous dyeing bath. Most reactive dyes also have a high ability to adsorb and fix on silk fiber in reverse micelle system. It was found that the amount of solubilised water- W_0 was the most distinct factor among all the dyeing processes, and favourable dyeing results could be achieved at certain W_0 value.

Key words: reverse micelle; nonionic surfactant; silk fiber; dyeing

Written by: WANG Liang

Supervised by: CHEN Guo-qiang

苏州大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人郑重声明：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。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名： 王亮 日期： 2006年5月

学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名： 王亮 日期： 2006年5月
导师签名： 王亮 日期： 2006.5.

第一章 概述

反胶束是表面活性剂在非极性的有机介质中形成的与正常胶束结构相反的含水聚合物，属热力学稳定体系。目前，反胶束技术已被成功地应用在非极性体系中极性物质的分离，酶的固定化以及制备纳米微粒等领域。将反胶束体系用于纺织物的染色是近年来出现的一种新型节水染色方法。

1.1 反胶束简介

1.1.1 反胶束的定义

反胶束 (Reverse micelle)，又称反胶团、逆胶束 (Inverse micelle)，是表面活性剂分散于连续的非极性有机相中自发形成的聚集体^[1]。

表面活性剂在水溶液中的浓度大于它的临界胶束浓度时，其极性基朝外与水接触，形成正常胶束，疏水基向里形成类似于液烃的内核，主要有球形、扁球形、棒状和层状等^[2] (图 1)。与在水溶液中的情况相反，表面活性剂在有机溶剂中形成极性头向内，非极性尾部朝外的含有水分子内核的聚集体，称为反胶束。因此反胶束是表面活性剂分子 (两亲分子) 在非水溶液中形成的聚集体。其结构与水溶液中的胶束相反。其聚集数和尺寸都比较小，形态也不像正胶束那样富于变化，主要以球形存在^[3]。

反胶束内部的极性环境使它可以增溶水、水溶液及其它极性物质而形成膨胀反胶束 (或称为 W/O 型微乳液)。从热力学角度来看，反胶束或 W/O 微乳液都是各向同性并能自发形成的热力学稳定体系，因而反胶束或微乳液体系的制备几乎不需要消耗能量^[4]。图 2 是反胶束和 W/O 微乳液的示意图。

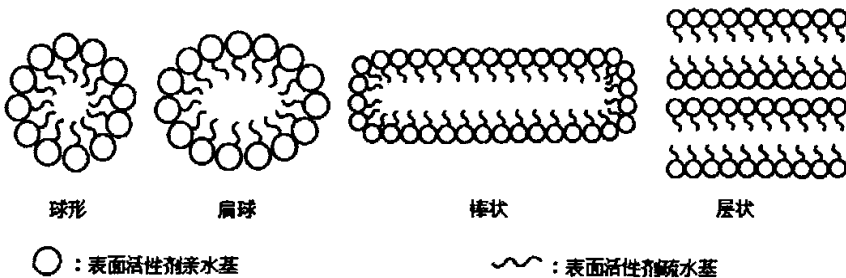


图 1 正胶束的各种形状

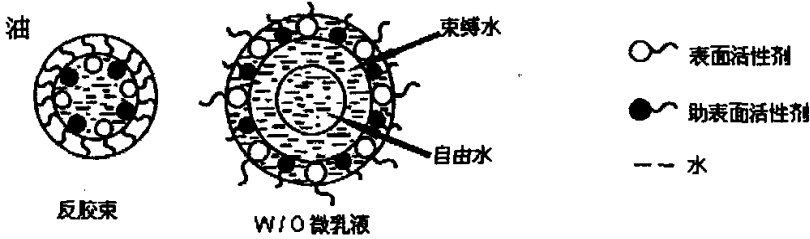


图2 反胶束和 W/O 微乳液

目前反胶束和 W/O 型微乳液的区分尚无严格界定，二者在拓扑学结构上极为相似，但仍有区别，主要区别在于 W/O 微乳液的水池内有大量自由水存在，而反胶束内仅有微量自由水。反胶束的大小在 5nm 以内，而微乳液的大小则在 5nm 以上^[5]，但不超过 40nm。^[6]

1.1.2 反胶束的形成条件

表面活性剂的这种胶团化过程的自由能变化主要来源于表面活性剂分子之间偶极子——偶极子相互作用，除此之外，平动能和转动能的丢失以及氢键或金属配位键的形成等都可能参与这种胶团化过程^[7]。并且，反胶束形成的动力往往不是熵效应，而是水和亲水基彼此结合或者形成氢键的结合能^[8]，也就是说过程的焓变起重要作用。

通常，形成反胶束体系的有机溶剂为脂肪烷烃。选用的表面活性剂根据其极性头基性质的不同，可分为以下 4 种类型：非离子型(如脂肪醇聚氧乙烯醚，烷基酚聚氧乙烯醚，聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段共聚物)，阳离子型(如二辛基二甲基氯化铵，DODMAC)、阴离子型(如二(2-乙基己基)磺化琥珀酸钠，AOT)，两性离子型(如卵磷脂)。通常，离子型表面活性剂形成较大的反胶束，其中阴离子型硫酸盐又优于阳离子型季铵盐。

1.1.3 反胶束的特征

与在水溶液中形成的正胶束相比，反胶束有以下特征^[8]：

(1) 反胶束的聚集数和尺寸都比较小，聚集数常在 10 左右，有时只由几个单体聚合而成。

(2) 反胶束的形态也不像在水溶液中那样变化多端，主要是球形。

(3) 反胶束也具有增溶能力, 不过被增溶的是水、水溶液和一些极性有机物。水或水溶液加溶位置主要是在反胶束的核里。极性化合物, 例如有机酸、蛋白质等, 在有机相中可能有一定的溶解度, 也可能像在水胶团中那样插在形成反胶束的两亲分子中间。反胶束因此而长大, 对水的加溶能力也随之增强。

增溶了大量水的反胶束体系即为微乳液(microemulsion)^[9]。水在反胶束中以两种形式存在: 自由水(free water)和结合水(bound water)。后者由于受到表面活性剂极性头基的束缚, 具有与主体水(普通水)不同的物化性质, 如粘度增大, 介电常数减小, 氢键形成的空间网络结构遭到破坏等^[10,11]。

反胶束的含水量 $W_0 = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Surfactant}]$ (即水与表面活性剂的物质的量浓度之比) 是反胶束的重要参数。反胶束的物理性质主要取决于 W_0 , 其决定了反胶束的大小和每个胶束中所含表面活性剂分子的个数。 W_0 值与表面活性剂的种类、助表面活性剂、水相中盐的种类和浓度有关^[8]。

1.1.4 反胶束的研究方法

反胶束溶液是透明的、稳定的热力学体系, 很多方法可以应用于研究这种体系^[9]。如测定反胶束大小的方法有小角 X 射线散射法、超离心沉降法、黏度-扩散法、透射电镜法、动态激光光散射法; 测定反胶束临界胶束浓度(“reverse” cmc)的方法有水增溶法、正电子湮灭法、光散射法、染料吸附法、HNMR 法、介电增量法等。

1.2 反胶束的应用

目前国内外的反胶束技术主要应用于非极性体系中极性物质的分离、酶的固定化以及纳米微粒的制备, 其中对非极性体系中极性物质的分离的研究又侧重于对生物活性物质(蛋白质、氨基酸、抗生素、酶)的萃取分离。

1.2.1 蛋白质的萃取分离

随着现代生物工程技术的不断发展, 传统的溶剂萃取方法难以满足生化分离的要求, 而反胶束萃取技术的发展, 为解决这一难题提供了一个可靠的途径。1977年, Luisi 等^[12]首先提出用反胶束萃取蛋白质的概念。20世纪80年代, 生物化学家对反胶束萃取蛋白质的原理及工艺条件作了深入的研究。反胶束萃取技术由于具有成本

低，溶剂可重复利用，萃取率高，条件温和，不会引起蛋白质和酶变性，操作简便等优点，到 20 世纪 90 年代成为生物工程的热门技术^[13]。

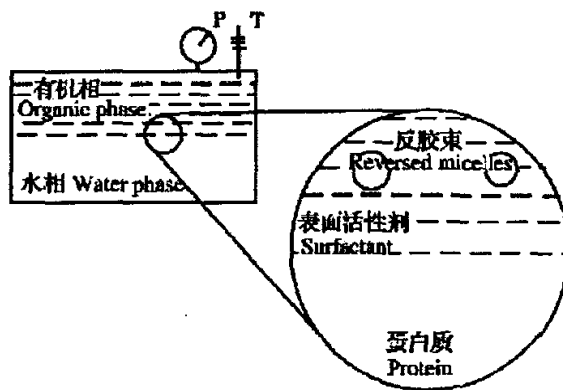


图13 反胶束萃取蛋白质示意图

蛋白质的萃取分离技术的具体应用主要有以下几方面：

- (1) 纯化和分离蛋白质^[1-1]
- (2) 从植物中同时提取油和蛋白质^[14]
- (3) 从发酵液提取胞外酶^[15]
- (4) 直接提取胞内酶^[15]
- (5) 蛋白质的复性^[16]

反胶束萃取技术作为一种新型分离技术，多年来人们对其进行了深入的研究。在基础理论方面，对反胶束萃取的原理、影响因素、萃取过程的平衡特性、热力学模型和萃取动力学等方面都取得较大进展。在应用工艺的开发方面，Van't Riet 等运用两个混合室组成混合-澄清单元，试验连续萃取和反萃取蛋白质的操作^[17]。Dekker 等为两具混合-澄清室建立了以每一相活性酶尝试为时间函数的微分方程，对萃取过程进行优化，为此项技术的应用推广提供理论依据。近年来，反胶束萃取技术的研究主要集中于新型反胶束体系的开发及萃取选择性的提高。常用于形成反胶束的表面活性剂 AOT，存在反萃取率低，不适合用于萃取分子量大的蛋白质等缺点，Hu 等(1996)以 HDEHP 形成的反胶束用于对细胞色素 C 和 α -胰凝乳蛋白酶的萃取，其萃取率远高于 AOT^[13]。史红勤等^[18]在澳 AOT 反胶束溶液中加入磷脂，能使反胶束的直径增大，并可提高血红蛋白和枯草杆菌 α -淀粉酶的萃取率。另外，蛋白质反萃

取方法的改进以及反胶束萃取的工业化模拟也成为近年来的研究热点^[15]。

1.2.2 酶的固定化

20世纪80年代中期, Wells等人首先提出“在反胶束中的酶”的概念。反胶束体系能较好地模拟酶的天然环境,所以在反胶束中,大多数酶能够保持较高的活性和稳定性,甚至表现出“超活性”(Superactivity)^[19]。胶束酶学的研究权威 Martinek 预言:反胶束体系有可能成为生物转化的通用介质^[20]。反胶束酶系统具有以下几方面^[21]的优点:(1)固定化:酶通过一定方法固定在反胶束中,酶系统可以反复使用,而且反胶束对酶形成保护作用,使其与有机溶剂分隔而保持活性;(2)原位分离:反胶束酶系统对催化反应的抑制物或中间产物进行原位分离,减少或克服产物抑制;(3)区域化:反胶束酶系统中,借助分子集约化手段,提供促进酶功能发挥的微环境,这种作用称区域化(Compartment),使酶获得最适作用条件和稳定性;此外,反胶束酶系统还具有非常高的比表面积,有利于底物和产物的相转移,产物的回收可通过相变调节实现等优点。

目前反胶束酶系统的应用主要有以下几方面^[22-24]:

- (1) 油脂的水解和合成
- (2) 肽和氨基酸的合成
- (3) 有害物质的降解
- (4) 高分子材料的合成及药物的合成等

对于反胶束酶系统的研究,主要集中于反胶束中酶的定位和结构、酶催化的动力学特征、酶的催化活性及稳定性等方面。Greach^[25]等利用紫外光谱、核磁共振、荧光等技术对反胶束中的酶进行研究,表明酶的二级结构稍有扰动,而这种扰动与反胶束中的含水量有关。有些酶如 *Rhizopus arrhizus* 脂肪酶在溶解过程中二级结构变化较大^[26]。黄文^[27]等对核糖核酸酶在 DAB-环己烷溶液中的活性及构象作了深入研究。关于反胶束系统中酶的动力学特征,一般认为符合 Michaelis 方程,但酶在反胶束中的 K_m 、 K_{cat} 与反胶束的组成、酶与表面活性剂的相互作用、底物的分配与交换密切相关,是多变的复杂函数。目前,反胶束中酶催化反应的动力学模型,可归结为扩散模型^[28]和非扩散模型^[29]。反胶束中酶的催化活性,主要由反胶束中的含水

量 W_0 决定^[30], 在一定的 W_0 下, 酶表现出远高于其在水中的活性, 即所谓“超活性”, 这对于反胶束酶系统在生化反应中的应用具有较重大的意义。近年来石屹峰^[31]、郭红^[32]等也对反胶束酶在具体反应中的动力学及活性作了研究。

1.2.3 反胶束法制备纳米微粒

反胶束法制备纳米微粒是 80 年代新兴起的研究领域。自 Boutonnet 等首次用微乳液制备出 Pt, Pd, Rb, Ir 等单分散金属纳米微粒以来^[33], 该法已引起了国内外研究人员的极大兴趣和广泛关注。研究报道表明, 用反胶束法制备纳米微粒具有操作简单、粒径大小可控、粒子分散性好、分布窄、易于实现连续化生产操作等特点^[34], 与传统的化学制备法相比, 具有明显的优势, 在当前诸多制备纳米微粒的方法中显示出极其广阔的应用前景。

目前, 用反胶束法制备的纳米微粒的种类很多, 有金属单质纳米微粒如 Ag^[34], Cu^[35], Fe^[36]等; 合金纳米微粒如 FeNi^[36], FeCu^[37]等; 无机化合物纳米微粒如 CaCO₃等^[38]; 半导体纳米微粒如 CdSe, PbS, CdS 等^[39]; 氧化物纳米微粒如 Fe₂O₃^[40], TiO₂^[41], SiO₂^[42]等; 聚合物纳米微粒如聚丙烯酰胺等; 高温超导纳米微粒如 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, Y-Ba-Cu-O 等^[36]。制得的纳米微粒粒径分布窄、粒径大小可控(如可控制在 10nm 以下), 分布均匀, 呈单分散性。近几年来, 随着研究人员对反胶束法制备纳米微粒的深入研究探讨, 一些新的改进方法也相继产生。例如, Karayigitoglu 等在制备 CdS 纳米微粒时, 首先以甲烷或乙烯等轻碳氢化合物气体对反胶束溶液加压, 使“水池”中形成笼形化合物(clathrate hydrate), 增大压力时, 笼形水合物从“水池”中析出, 此时, 反胶束含水量下降, 而纳米微粒仍存在于“水池”中。经上述过程后, 纳米微粒的稳定性和抗光腐蚀性明显提高^[43]。

最近报道在 AOT/异辛烷体系中通过水解异丙醇钛制备 TiO₂ 纳米微粒时, 反应过程中用冰-水浴控制温度在 0℃ 时可使制得的纳米微粒均匀、稳定、荧光性能好^[44]。国内也有研究报道, 将辐射法与反胶束法相结合, 可以提高产物粒子的均匀性, 而且在一定范围内可任意控制产物粒径, 在纳米微粒制备方面具有明显的优点^[45]。

另外, 用反胶束法制备以无机物^[46,47]或聚合物^[48,49]为载体的复合纳米微粒以及对生成的纳米微粒用有机染料进行表面修饰^[50]等也成为当今这一领域的研究热点。

1.2.4 反胶束在纺织物染整中的研究

1.2.4.1 背景

在所有产业中,染色加工业是耗水量较多的产业,加工过程中往往要消耗大量的电能、热能,而且大多需要较长的时间才能完成加工介质从液体向纺织材料的传质过程,使用的化学药品多,染色后排放出的废水中含有未固着的染料、助剂等,回收困难,不但大大地增加了加工成本,而且也是构成排水负荷的根源。近年来,随着中国纺织印染业迅速发展的同时,对环保的呼声也越来越高。中国入世加速了整个行业环保事业的发展步伐。生态染整加工技术已成为纺织业可持续发展的重要基础之一。尤其是,面对当今世界性的能源危机和科学技术的飞速发展,学科之间的相互交叉,相互渗透日益频繁,并表现出蓬勃的生机。许多特殊加工技术应用于染整加工的各个方面,正在引起国内外有关人士的普遍关注。其中电化学、超声波、低温等离子体技术、微胶囊技术、生物酶加工技术、微波等生态染整加工技术以其方便、迅速、有效、安全以及节约染料、降低环境污染、节约能源和便于实现电子计算机控制的自动化等特点,目前已引起国内外的有识之士的高度重视。人类已经意识到,采用管路末端处理方式的常规废水处理方法,显然是不合适的,故有必要对整个染色工艺进行重新评价。可以考虑染料和助剂的选择,采用新的染色方法,其中之一是开发尽量不用水的技术。

最早有溶剂染色法^[51]。溶剂染色应用只限于分散染料的纯溶剂染色法,对合成纤维的染色效果较好。溶剂可以回收再精制使用,但染色量受到较大限制。染色废液对水污染减小到最低限度。

1988年, Schollmeyer 等人就一项用超临界二氧化碳(CO₂)取代水的纺织纤维染色新工艺申请了专利,随后 Knittel 又进行了进一步发展。超临界二氧化碳流体可以溶解分散染料,起染色介质作用。染色完成后降压时,二氧化碳气化分离,染色过程基本上就可以结束,残余的染料粉末还可以再利用,是一种清洁的加工过程。为此世界各国竞相进行研究开发,并有一些中试设备出现,一些染色结果也是满意的。

通过添加活性基,如乙烯砜或 2-溴代丙烯酸对分散染料改性后可在超临界二氧化碳中染天然纤维,不足之处是会对纤维强力有一定损伤^[52, 53]。

近来,又出现了一种新型的染色方法—反胶束染色法,该法是将纤维或织物

置于增溶了高浓度的染料水溶液的反胶束中染色, 染色时所用水量与传统水浴染色相比大大减少, 不失为一种新型的节水染色方法。

1.2.4.2 反胶束体系用于纺织品染整研究的现状

目前只有日本京都技术研究所的 Kazuya Sawada 和 Mitsuo Ueda^[54~57]等人致力于将反胶束体系应用于染整行业的研究。他们所做的研究包括棉、蛋白质纤维在反胶束体系中的染色, 在反胶束溶液中对纺织品进行酶处理。他们将反胶束体系中的酶处理结果以及染色结果与传统水浴中的结果进行了对比, 但对染色工艺和染色机理未作详细的探讨。最近, 他们又将反胶束技术应用于纺织品同浴染色和酶处理。

1.5 本课题的研究意义

本课题旨在探索一种节能的清洁染整加工方法。传统的染色技术, 可以说是在水相体系中的染色。染液的基本介质为水, 表面活性剂分散于水中, 而在反胶束染色中, 基本介质为有机溶剂, 少量的水和表面活性剂分散于有机溶剂中形成透明的反胶团体系。这就大大减少了印染过程当中水的存在, 减少了水的污染。如果利用油的熔沸点的性质可以将其回收循环使用, 则反胶束染色技术必会大大降低印染成本。相信随着研究的日益深入, 当有机溶剂回收系统发展成熟时, 反胶束体系染色凭其在能源的节省, 环境的保护, 水的节约以及工作环境的清洁安全等方面的优势, 将具有广阔的前景。

1.6 本课题的主要研究内容和方法

(1) 反胶束体系的制备及表征

①选择合适的有机溶剂, 表面活性剂及助表面活性剂形成反胶束体系, 通过比较不同反胶束体系的增溶水的特性(增溶水量及体系稳定性), 确定较优的反胶束体系以用于之后的染色研究。

②研究温度、中性电解质、增溶水的 pH 值及陈化时间对反胶束体系增溶水量的影响。

③采用水增溶法、电导率法、激光动态光散射法对形成的反胶束体系进行表征。

(2) 真丝纤维在反胶束体系中的染色性能

①直接染料和酸性染料染色：研究 pH 值、中性盐、反胶束体系增溶水量等对上染百分率的影响。

②活性染料染色：采用不同活性基团的活性染料，研究碱剂、中性盐、反胶束体系增溶水量等对染料上染率和固色率的影响。

1.7 参考文献

- [1]赵国玺编著. 表面活性剂物理化学[M], 北京:北京大学出版社, 1984.
- [2]李葵英编著. 界面与胶体的物理化学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [3]沈钟, 赵振国, 王果庭编著. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4]周世琦, 郭祀远. 反胶束系统及萃取蛋白质的分子热力学模型 I. 反胶束系统的分子热力学模型[J]. 化学学报, 1999, 57: 437~445.
- [5]Moulik S P, Paul B K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions [J]. Advances in Colloid Interface Science, 1998, (78): 140~141.
- [6]Tondre C, Hebrant M. Micellar and micro emulsion systems to perform heterogeneous reactions, biphasic extraction and solute transport [J]. Journal of molecular liquids, 1997(72): 279~294.
- [7]崔正刚等, 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [8]肖进新, 赵振国, 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9]Faeder J, Ladanyi B M. Molecular, dynamics, simulations of the interior of aqueous reverse micelles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(5): 1033~1046.
- [10]Belletete M, Lachapelle M, Durocher G.. Dynamics of interfacial interactions between the molecular probe 2-(p-(dimethylamino)phenyl)-3, 3-dimethyl- 3H-indole and the Aerosol OT inverted micelles[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(19): 7642~7648.
- [11]Moran P D, Bowmaker G A, Cooney R P, Bartlett J R, Woolfrey J L. Vibrational spectroscopic study of the structure of sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate

- reverse micelles and water-in-oil microemulsions[J]. *Langmuir*, 1995, 11: 738~743.
- [12] Luis P L, Henninger F, Joppich M, Dossena A, Casnati G. Solubilization and spectroscopic properties of α -chymotrypsin in cyclohexane[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1977, 74(4): 1384~1389.
- [13] 赵国华, 周文斌. 反胶束萃取蛋白质的研究进展[J]. *食品与机械*, 1998, (4): 6~7.
- [14] 陈复生, 赵俊庭. 利用反胶束萃取技术同时分离植物蛋白和油脂[J]. *食品科学*, 1997, 18(8): 43~46.
- [15] 陆强, 李宽宏. 反胶束萃取蛋白质技术的新进展[J]. *化工进展*, 1995, (1): 25~28.
- [16] Pires M J, Aires-Barros M R, Cabral J M S. Liquid-liquid extraction of proteins with reversed micelles[J]. *Biotechnology Progress*, 1996, 12(3): 290~301.
- [17] 黄鸿志. 逆胶束酶系统及其在食品工业中的应用[J]. *食品科学*, 1999, 20(2): 12~15.
- [18] 史红勤, 夏雷, 沈忠耀. AOT-磷脂反胶团体系萃取蛋白质的研究[J]. *化工学报*, 1990, (6): 702~708.
- [19] 夏仕文. 反胶束的酶催化研究进展[J]. *化学通报*, 1998, (2): 8~13.
- [20] Martinek K, Klyachko N L, Kabanov A V. Micellar enzymology: its relation to membranology[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1989, 981: 161~172.
- [21] Klyachko N L, Levashov A V, Martinek K. Enzymes in reversed micelles[J]. *Verlag Chemie*, 1984: 449~454.
- [22] Michizoe J, Goto M, Furusaki S. Catalytic activity of laccase hosted in reversed micelles[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001, 92 (1): 67~71.
- [23] Sebastiao M J, Cabral J M S, Aires-Barros M R. Synthesis of fatty acid esters by a recombinant cutinase in reversed micelles[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1993, 42(3): 326~332.
- [24] 许琼明, 莫凤奎. 反胶束体系在药学领域中的应用[J]. *沈阳药科大学学报*. 2001,

- 18(5): 386~390.
- [25] Greach A L, Prausnitz J M, Blanch H W. Structural and catalytic properties of enzymes in reverse micelle[J]. *Enzyme and Microbial Technology*. 1993, 15: 383~392.
- [26] Brown E D, Yada R Y, Marangoni A G. The dependence of the lipolytic activity of *Rhizopus arrhizus* lipase on surfactant concentration in Aerosol-OT/isooctane reversed micelles and relation to enzyme structure[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*, 1993, 1161: 66~72.
- [27] 黄文, 李晓峰, 顾惕人. 核糖核酸酶A在DAB-环己烷溶液中的活性及构象[J]. *物理化学学报*, 1996, 12(4): 353~356.
- [28] Bru R, Sanchez-Ferrer A, Garcia-Carmona F. Kinetic model in reverse micelles [J]. *Biochemical Journal*, 1995, 310(3): 721~739.
- [29] Sanchez-Ferrer A, Garmona F. Biocatalysis in reverse self-assembling structures: Reverse micelles and reverse vesicle[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1994, 16(5): 409~415.
- [30] Bru R, Sanchez-Ferrer A, Garcia-Carmona F. The effect of substrate partitioning on the kinetics of enzymes acting in reverse micelle[J]. *Biochem J*, 1990, 268(3): 679~684.
- [31] 石屹峰, 虞星炬, 袁权. 反胶束体系中酶法合成头孢力新的动力学[J]. *化工学报*, 1997, 48(4): 129~135.
- [32] 郭红, 黄文, 顾惕人. 核糖核酸酶A在丁酸十二铵-环己烷反胶束溶液中的催化动力学[J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19(3): 433~437.
- [33] Boutonnet M, Kizhig J, Stenius P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, 5: 209~225.
- [34] Barnickel P, Workaun A, Sager W, et al. Size tailoring of silver colloids by reduction in W/O microemulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 14(1)8: 80~90.

- [35]Lisiecki I, Pileni M P. Sythesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(10): 3887~3896.
- [36]Arturo M. Lopez-Quintela, Jose Rivas. Chemical reactions in microemulsions: a powerful method to obtain ultrafine particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 158(2): 446~451.
- [37]Tanori J, Duxin N, Petit C, et al. Synthesis of nanosize metallic and alloyed particles in ordered phased [J]. ColloidPolymSci, 1995, 273: 886~892.
- [38]Lianos P, Thomas J K. Dispersion stability of non aqueous calcium carbonate dispersion drepared in water core of W/O microemulsion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, 115: 579~582.
- [39]Takayuki Hirai, Hiroshi Sato, Isao Komasaawa. Mechanism of formation of CdS and ZnS ultrafine particles in reverse micelles [J]. Indian English Chemical Research, 1994, 33: 3262~3266.
- [40]陈龙武, 甘礼华, 岳天仪等. 微乳液反应法制备 α - Fe_2O_3 超细粒子的研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(8): 750~754.
- [41]Ernesto Joselevich, Itamar Willner. Photos esitization of quantum-size TiO_2 particles in water-in-oil microemulsion[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(31): 7628~7635.
- [42]Arriagada F J. Osseo-Asarek. sythesis of nanosize silica in aerosolOT reverse microemulsions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 170: 8~17.
- [43] Karayigitoglu C F, Tata M. Modifications of CdS nanoparticle characteristics through synthesis in reversed micelles and exposure to enhanced gas pressures and reduced temperatures [J]. Colloids and Surfaces A, 1994, 82(2): 151~162.
- [44]Wang Chanyi, Liu Chunyan, WangYue, et al. Spectral characteristics and photosensitization effect on TiO_2 of fluorescein in AOT reversed micelles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 197: 126~132.
- [45]殷亚东, 张志成, 徐相凌等纳米材料的辐射合成法制备[J]. 化学通报, 1998, 12:

21~25.

- [46]Kortan A R, Hull R, Opila RL, et al. Nucleation and growth CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa in inverse micelle media[J]. Journal of the American Chemical Society, 1990, 112: 1327~1332.
- [47]Shuichiro Ogawa, KaiHu, Fu-Ren F Fan, et al. Photoelectrochemistry of films of quantum size lead sulfide particles incorporated in self-assembled monolayers on gold[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101: 5707~5711.
- [48]Susumu Shiojiri, Takaguki Hirai, Irao Komasa. Immobilization of semiconductor nanoparticles formed in reverse micelles into polywrea via in situ polymerization of disocry anates[J]. Chem Commun, 1998, 14: 1439~1440.
- [49]Gaynor A G, Gonzalz R J, Davis R M, et al. Characterization of nanophase titania particles synthesized using in situ steric stabilization[J]. J Mater Res, 1997, 12(7): 1755~1765.
- [50]Stathotos E, Lianos P. Formation of TiO₂ nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates [J]. Langmuir, 1997, 13: 4295~4300.
- [51]彭正中著. 《染料与染色》[M]. 台湾中华书局, 1978: 904~929.
- [52]A.Schmidt, 刘玉莉. 在超临界二氧化碳中活性分散染料对天然纤维的染色[J]. 国外纺织技术, 2003, (9): 21~27.
- [53]陈颖.天然纤维的超临界CO₂染色[J]. 印染, 2003, (1): 44~45.
- [54]Sawada K, Ueda M. Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media[J]. Dyes and Pigments. 2003, 58: 37~40.
- [55]Sawada K, Ueda M. Enzyme processing of textiles in reverse micellar solution[J]. Journal of Biotechnology. 2001, 89: 263~269.
- [56] Sawada K, Ueda M. Dyeing of protein fiber in a reverse micellar system[J]. Dyes and Pigments. 2003, 158: 99~103.
- [57]Sawada K, Ueda M. Enzyme processing of wool fiber in non-ionic surfactant reverse micellar system[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2004, 79:376~380.

第二章 反胶束体系的制备及其表征

通常,形成反胶束体系的有机溶剂为脂肪烷烃。选用的表面活性剂根据其极性头基性质的不同,可分为以下4种类型:非离子型(如脂肪醇聚氧乙烯醚,烷基酚聚氧乙烯醚,聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段共聚物),阳离子型(如二辛基二甲基氯化铵, DODMAC)、阴离子型(如二(2-乙基己基)磺化琥珀酸钠, AOT),两性离子型(如卵磷脂)。

非离子型表面活性剂应用广泛,品种多样,且在印染行业中广泛使用。本文选择了常用、易得的聚氧乙烯醚类非离子型表面活性剂制备反胶束体系。

目前,用于研究反胶束体系的方法主要有:

一、光散射

当分散体系的质点小于光的波长时,将产生散射光。散射光的强度与质点大小和分布、质点形状以及两相的折射率有关。据此,利用光散射技术可测定质点的大小和分布。

二、小角度中子散射

小角度中子散射早年即被 Schulman 等用于研究微乳液的质点大小和形状^[1,2],通过水、油、表面活性剂的选择性氘化,小角度中子散射能得到质点内核和表面活性剂吸附层的信息。

三、瞬态荧光猝灭法

荧光探针法在测定胶团聚集数时较一些经典方法(如光散射法、X-射线散射和凝胶过滤法等)具有明显的优点,这基于如下几个原因:(1)样品制备相对快速且更容易;(2)在任何表面活性剂浓度(即使添加剂存在下)都可以测得胶团的聚集数;(3)在测量过程中粒子间相互作用力可以忽略,因而没有必要像光散射法那样用外推法推至 cmc 点;(4)推出结果的过程相对直接。

四、粘度法

微乳液或反胶束体系多为单分散体系,当分散相含量不大时,粘度测量特别是与双折射技术相结合可以测定对球形质点的偏离以及流体力学和其他相互作用。

2.1 实验

2.1.1 实验药品

表 2-1 实验药品名称、规格与生产厂家

	药品	级别	生产厂家
非离子表面活性剂	Tween-80	试剂级	美国陶氏化学
	Tween-85	试剂级	美国陶氏化学
	Span-80	试剂级	美国陶氏化学
	TX-10(NP-10)	工业级	美国陶氏化学
	MOA-3	工业级	江苏海安石油化工厂
有机溶剂	环己烷	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
	正己烷	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
	正庚烷	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
	正辛烷	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
	异辛烷	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
助表面活性剂	正丁醇	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
	正己醇	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
	正辛醇	分析纯	上海凌峰化学试剂厂
其它	邻苯二甲酸氢钾	分析纯	上海试剂总厂
	磷酸二氢钾	分析纯	上海试剂总厂
	碳酸氢钠	分析纯	上海虹光化工厂
	磷酸氢二钠	分析纯	上海试剂一厂
	盐酸 37%	分析纯	苏州金诚试剂厂
	氢氧化钠	分析纯	中国福利企业华东公司
	Karl-Fisher 试剂 (含吡啶)	分析纯	上海化工研究院

2.1.2 实验仪器

表 2-2 实验仪器名称、型号及生产厂家

仪器/设备	型号	生产厂家
水浴恒温振荡器	SLA-C 型	苏州威尔实验用品有限公司
电子天平	LA 114	常熟市衡器厂
八篮恒温烘箱	Y802A 型	常州纺织仪器厂
精密酸度计	PHS-2C 型	上海雷磁仪器厂
紫外可见分光光度计	UV-2550	日本岛津
卡氏水份仪	KF-1B	上海化工研究院仪表厂
粒径分析仪	HPP5001	英国 Malvern 公司
数显电导仪	DDS-11C	上海天达仪器有限公司

2.1.3 实验方法

2.1.3.1 表面活性剂在有机溶剂中的溶解情况

在干燥洁净的刻度试管中称取 1.0g 表面活性剂(若为混合表面活性剂则取总量为 1.0g), 再加入 5.0mL 有机溶剂, 充分振荡, 静置, 观察体系的透明程度, 若透明则表明体系可以形成反胶束; 若浑浊, 则表明不可能形成反胶束体系。

2.1.3.2 表面活性剂初始含水量的测定

表面活性剂初始含水量采用上海化工研究院仪器仪表厂生产的 KF-1B 型卡氏水份仪按 GB 6283-86^[3] 化工产品中水分含量的测定·卡尔费休法(通用方法) 进行测定。

2.1.3.3 饱和增溶水量的测定^[4,5]

称取一定量的非离子表面活性剂和助表面活性剂, 以有机溶剂滴定至 10mL, 振荡至澄清, 用微量进样器向体系中逐滴加入蒸馏水, 每滴加 5~10 μ L, 充分振荡后静置 2~3min, 直至刚刚出现混浊, 且经放置混浊不再消失, 记录加入的水量 S_w (mL), 即为饱和增溶水量。

反胶束增溶不同 pH 值的水溶液的配制方法见表 2-3^[6]。

表 2-3 不同 pH 值水溶液的配制方法

pH 值	配制方法
2	0.01mol/L HCl
4	50mL0.1mol/L 邻苯二甲酸氢钾 + 0.1mL0.1 mol/L HCl, 稀释至 100mL
6	50mL0.1mol/L KH_2PO_4 + 5.6mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL
8	50mL0.1mol/L KH_2PO_4 + 46.7mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL
10	50mL0.05mol/L NaHCO_3 + 10.7mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL
12	50mL0.05mol/L Na_2HPO_4 + 26.9mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL

2.1.3.4 表面活性剂在反胶束体系中临界胶束浓度的测定^[7]

配制浓度分别为 0.01mol/L、0.02mol/L、0.03mol/L、0.04mol/L、0.05mol/L、0.06mol/L、0.07mol/L、0.08mol/L 的 TX-10 的异辛烷反胶束溶液各 10mL, 其中, 正辛醇 : TX-10=1.25 : 1(质量比), 测定各溶液的饱和增溶水量 S_w (mL)。根据实验点拟合出 S_w 与 TX-10 浓度的线性关系, 由该线性关系的公式求出拟合直线与 TX-10 浓度坐标的交点即为 TX-10 在反胶束体系中的临界胶束浓度(“reverse” cmc)。

2.1.3.5 反胶束粒径的测定

配制一系列 TX-10 浓度为 0.2mol/L, 正辛醇 : TX-10=1.25 : 1(质量比), 溶剂为异辛烷的反胶束溶液, 对其增溶不同水量 W_0 (水与表面活性剂的摩尔比, 以下出现的 W_0 均与此同), 置于英国马尔文 HPPS 激光粒度测定仪中测定粒径。

2.1.3.6 反胶束体系电导率的测定

配制 TX-10 浓度为 0.2mol/L, 正辛醇 : TX-10=1.25 : 1(质量比), 溶剂为异辛烷的反胶束溶液 40mL, 用 DDS-11C 数显电导仪于 25℃测定其电导率, 然后逐次向反胶束中增溶 $\Delta W_0=1(0.144\text{mL})$ 蒸馏水, 每次增溶后测定溶液的电导率。

2.2 结果与讨论

2.2.1 有机溶剂的选择

由于反胶束是表面活性剂的非极性部分(疏水端)朝向分散介质, 所以分散介质应选非极性溶剂。通常脂肪族烷烃、环烷烃、苯等属非极性溶剂^[8], 选择常用于

制备反胶束的有机溶剂：正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷，其极性和沸点如表 2-4 所示。

表 2-4 所用有机溶剂的极性及其沸点

溶剂	介电常数 (20℃)	沸点 (101.3Kpa) /℃
正己烷	1.890	68.7
环己烷	2.052	80.719
正庚烷	1.924	98.4
正辛烷	1.948	125.665
异辛烷	1.943	99.238

2.2.2 表面活性剂和助表面活性剂的选择

在制备反胶束溶液时，表面活性剂的选择是一个关键的因素。从反胶束形成的概念上讲，对表面活性剂的要求是：一、在溶剂和水中的分配要接近；二、分子的极性和非极性部分能够尽量的伸展开；三、用带双键或支链的表面活性剂形成一个流动性的界面膜；四、一个必要的条件是，表面活性剂的碳氢链部分的体积 V ，碳氢链有效长度 l_c 和极性基的截面积 a_0 应满足关系式： $V/a_0 l_c > 1$ ，这时碳氢链截面积大于极性基的截面积，有利于界面凸向油相，从而有利于W/O体系也即反胶束的形成^[9]，这是从堆砌几何学的角度给予解释的。

本文选用了常用来制备反胶束体系的非离子表面活性剂进行实验，主要为脂肪醇聚氧乙烯醚 MOA-3、壬基酚聚氧乙烯醚 TX-10、失水山梨醇脂肪酸酯 Span-80 和失水山梨醇聚氧乙烯醚脂肪酸酯 Tween-80、Tween-85。

在微乳液或反胶束体系中，助表面活性剂是非常重要的组分之一，这是因为单一的表面活性剂往往难以形成微乳液。助表面活性剂可以是中等链长的醇以及酸、酮、胺等，其中以醇最为常用，也研究得最多。

醇类助表面活性剂可以分布在油相、水相和界面相（或称胶束相），这取决于其亲水亲油性的相对大小^[10]。一般来说，中等链长的醇在水相中的溶解度很小，它们趋向于分布在界面相和油相中。在界面相，它们取与表面活性剂分子类似的定向，即以-OH 基朝向水侧，而以烷基链朝向油侧；烷基链很长的醇，如十二醇，则主要分布在油相；另一方面，低分子量醇如乙醇、丙醇等具有较高的水溶性，在水相中有较大的分布；甲醇则主要分布于水相。在反胶束体系中，一般选用中等链长的醇

作为助表面活性剂。

醇对反胶束的形成有重要影响,其作用机制尚不太清楚,但一般认为有三个方面^[11]:(1)通过氢键插入表面活性剂大分子之间,减少其空间阻碍作用,有利于表面活性剂分子的有序排列;(2)降低界面的刚性,增加界面膜的流动性,减少反胶束形成所需的弯曲能,使反胶束容易自发形成;(3)调节表面活性剂的 HLB 值。

第一和第三方面较好理解,第二方面可以从如下两点进行分析^[12,13]:一、醇有助于界面张力的降低,反胶束的形成需要表面活性剂吸附在油水界面上,将界面张力降至很低,对单一表面活性剂而言,通常在界面张力降到较低程度以前已达到其临界胶团浓度,而加入一定浓度的助表面活性剂—醇后,能使界面张力进一步降低,此时,界面扩展生成了完好的液滴,体系可形成较大面积的微乳区;二、醇可增加界面膜的流动性,生成反胶束时,由大液滴分散为小液滴,界面要重整、变形,这就需要克服界面张力和界面压力做功,加入醇后,可降低界面的刚性,提高界面膜的流动性,减少反胶束形成时所需的弯曲能,使反胶束易自发形成。

综上,选择中等长度的直链醇正丁醇、正己醇和正辛醇作助表面活性剂进行实验。

表 2-5 列出了各表面活性剂在不同溶剂中的溶解情况。

表 2-5 各表面活性剂在不同溶剂中的溶解情况

表面活性剂及其 HLB		有机溶剂				
表面活性剂	HLB	正己烷	环己烷	异辛烷	正辛烷	正庚烷
MOA-3	6	√	Δ	0	√	Δ
TX-10	12	×	×	×	×	×
TX-10/正丁醇 (质量比 1:1)	9.5	√	0	Δ	√	Δ
TX-10/正己醇 (质量比 1:1)	8.8	√	Δ	Δ	√	Δ
TX-10/正辛醇 (质量比 1:1)	8.55	√	0	0	√	Δ
Tween-80	15	×	×	×	×	×
Span-80	4.3	√	√	√	√	√
Tween-80 /Span-80 复配 (质量比)	8:2	12.86	×	0	×	×
	5:5	9.65	√	√	√	√
	2:8	6.44	√	√	√	√

注:表中符号含义:

“×”:表面活性剂或复配体系无法溶解在有机溶剂中;

“√”:表面活性剂或复配体系能溶解在有机溶剂中,但不能增溶水;

“Δ”:表面活性剂或复配体系能溶解于有机溶剂,且能增溶少量 (<0.2mL) 水;

“0”:表面活性剂或复配体系能溶解于有机溶剂,且能增溶较大量 (>0.2mL) 水。

复配体系的 HLB 值可由公式 (2-1) [14] 计算得到。

$$HLB = \frac{W_A \cdot HLB_A + W_B \cdot HLB_B}{W_A + W_B} \quad (2-1)$$

式中: HLB_A 和 HLB_B 分别代表 A 和 B 两种表面活性剂单独使用时的 HLB 值; W_A 和 W_B 代表 A 和 B 两种表面活性剂的质量。

从表 2-4 可看出, 可获得较为满意结果的有机溶剂为环己烷和异辛烷; 表面活性剂为 MOA-3、TX-10/正丁醇(质量比 1:1)、TX-10/正辛醇(质量比 1:1) 和 Tween-80/ Span-80 (质量比 8:2) 的复配体系。

2.2.3 反胶束体系的选取

为进一步选取最佳的反胶束体系, 选择表 2-5 中能溶解于有机溶剂, 且能增溶较大量水的 5 组反胶束组合进行饱和增溶水量的实验。表 2-6 列出了这些反胶束体系的饱和增溶水量。

表 2-6 不同反胶束体系的饱和增溶水量

反胶束体系	饱和增溶水量 S_w (ml)
MOA-3/异辛烷	0.25
TX-10/正丁醇(质量比 1:1)/环己烷	0.26
TX-10/正辛醇(质量比 1:1)/环己烷	0.24
TX-10/正辛醇(质量比 1:1)/异辛烷	0.34
Tween 80/ Span 80 (质量比 8:2)/环己烷	0.30

由表 2-6 可看出, TX-10/正辛醇(质量比 1:1)/异辛烷反胶束体系增溶的水量最多。Bansal 等^[15]在研究醇的链长 L_a , 油的链长 L_o 及离子型表面活性剂非极性基链长 L_s 的相关性时得出结论: 当 $L_s = L_a + L_o$ (BSO 方程) 时, 胶束中水的饱和增溶量最大。滕弘霓等^[16,17]将该方程应用于非离子表面活性剂形成的微乳液体系, 获得了满意的结果。若将该方程应用于本研究体系, 因 $L_s = 12.5$ (TX-10 为壬基酚聚氧乙烯醚, 直链部分为 9, 苯环为 3.5), $L_o \approx 5$ (异辛烷的主链为 5 个碳), 则 L_a 应为 7.5, 即正庚醇或正辛醇体系应出现最大的饱和增溶水量。这与实验中得出的正辛醇为最佳助表面活性剂的结果一致, 故本实验的结果近似符合 BSO 方程。

2.2.4 TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束体系饱和增溶水量

取不同浓度和配比的 TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束溶液各 10mL, 在体系中进行增溶水实验。

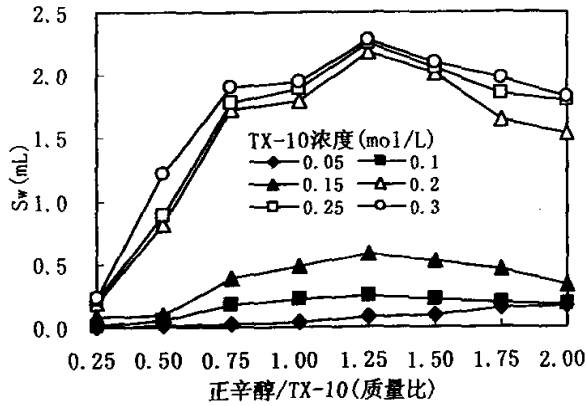


图2-1 TX-10浓度及正辛醇用量对反胶束增溶水量的影响

如图2-1所示, 随着TX-10浓度的增大, 体系的饱和增溶水量 S_w 逐渐增大, 但当TX-10浓度增加到0.2mol/L后, S_w 的增大趋于缓和。这是因为表面活性剂的浓度提高, 溶液中反胶束的数量增多, 因而增溶水的能力提高, 但反胶束中表面活性剂的浓度受到相图范围的限制, 从体系稳定的角度考虑选择TX-10浓度为0.2mol/L进行染色实验为宜。

另外, 从图中可以看出, 当正辛醇与TX-10质量比为1.25 : 1时, 反胶束体系的饱和增溶水量最大。作为助表面活性剂的正辛醇的加入可以在不影响表面活性剂极性基的截面积 a_0 和碳氢链有效长度 l_c 的情况下增大非极性尾部的体积 V , 从而使系统得到一个合适的曲率半径。而当正辛醇的浓度较低时, 堆砌率 V/a_0l_c 仍然较小, 难以形成稳定的反胶束, 故体系的增溶水量很少。随着正辛醇浓度的提高, 反胶束的数量与稳定性增加, 当反胶束的大小和数量增加到合适的范围时, 体系的增溶水量达到最大值, 此时继续提高正辛醇浓度, 反而使反胶束进一步变小^[18], 从而导致反胶束中的增溶水量降低^[19]。以下实验中如无特殊说明, 配制的反胶束溶液均为TX-10浓度为0.2mol/L的异辛烷溶液, 且正辛醇与TX-10质量比为1.25 : 1。

2.2.5 表面活性剂在反胶束体系中的临界胶束浓度("reverse" cmc)

利用反胶束增溶水的特性可以了解胶束的形成模式^[20]。表面活性剂在有机溶剂中的临界胶束浓度("reverse" cmc) 无法通过表面张力的测量而获得,因为表面活性剂在油相-空气相的界面上的吸附不会引起显著的表面张力变化,而利用水的增溶则可以有效地确定表面活性剂在有机溶剂中的临界胶束浓度^[21],正如可以利用有机化合物在水中的增溶来探测胶束在水溶液中的形成模式^[22~25]。

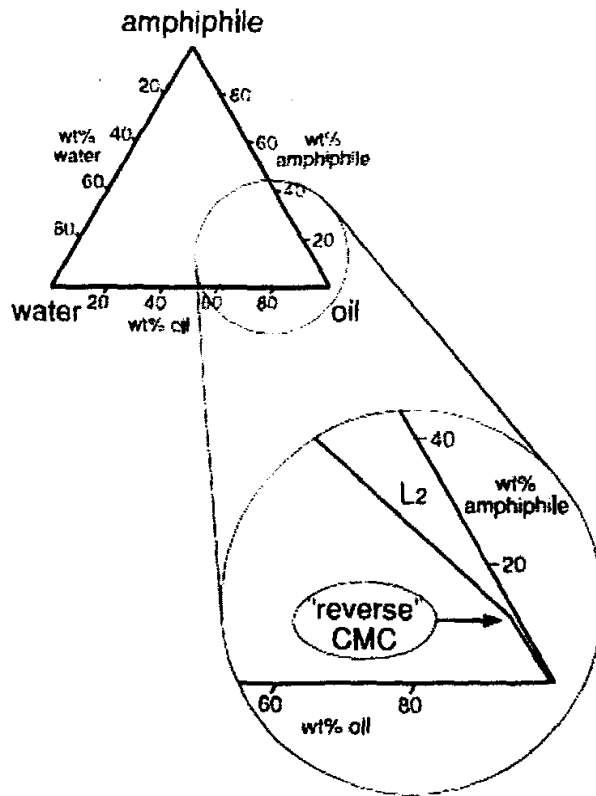


图2-2 表面活性剂在有机溶剂中的临界胶束浓度("reverse" cmc)

在“两性物质(表面活性剂)-水-油三相图”上的表示

当表面活性剂在有机溶剂中达到一定浓度时,体系增溶水量会发生突越增长如图2-2所示,这是由于表面活性剂分子发生聚集而形成胶束所致,所以,发生增溶水量突越增长的这一浓度便可以定义为表面活性剂在有机溶剂中的临界胶束浓度。但由于表面活性剂在反胶束中的临界胶束浓度一般很小^[26],很难用观测增溶水量突变的方式直接测得。当表面活性剂浓度较低时,反胶束对水的增溶量与其浓度呈线性

关系, 利用这一点可以求得近似的“reverse” cmc^[27,28]。图2-3 是较低表面活性剂浓度与反胶束体系增溶水量的关系。

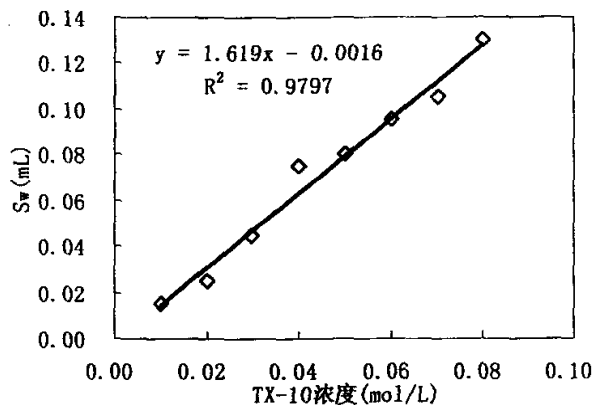
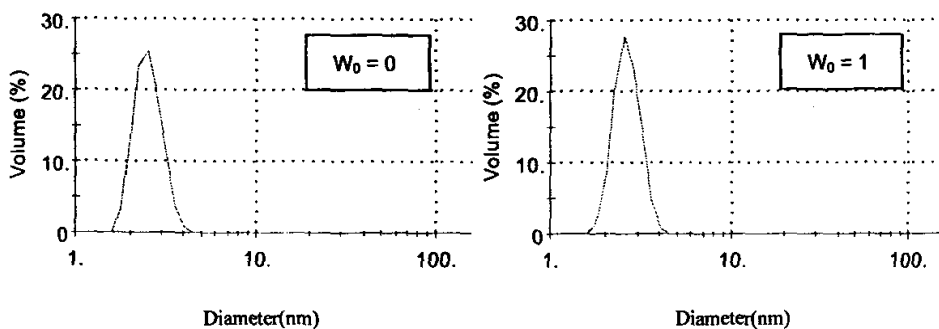


图 2-3 低浓度 TX-10 反胶束的饱和增溶水量

根据增溶水量和 TX-10 浓度关系的拟合线性关系求得该直线与横坐标的交点为 0.988mmol/L, 该浓度即可近似看作 TX-10/正辛醇在异辛烷中的临界胶束浓度 (“reverse” cmc)。该浓度很低, 足以保证其余实验在反胶束已经形成的条件下进行。

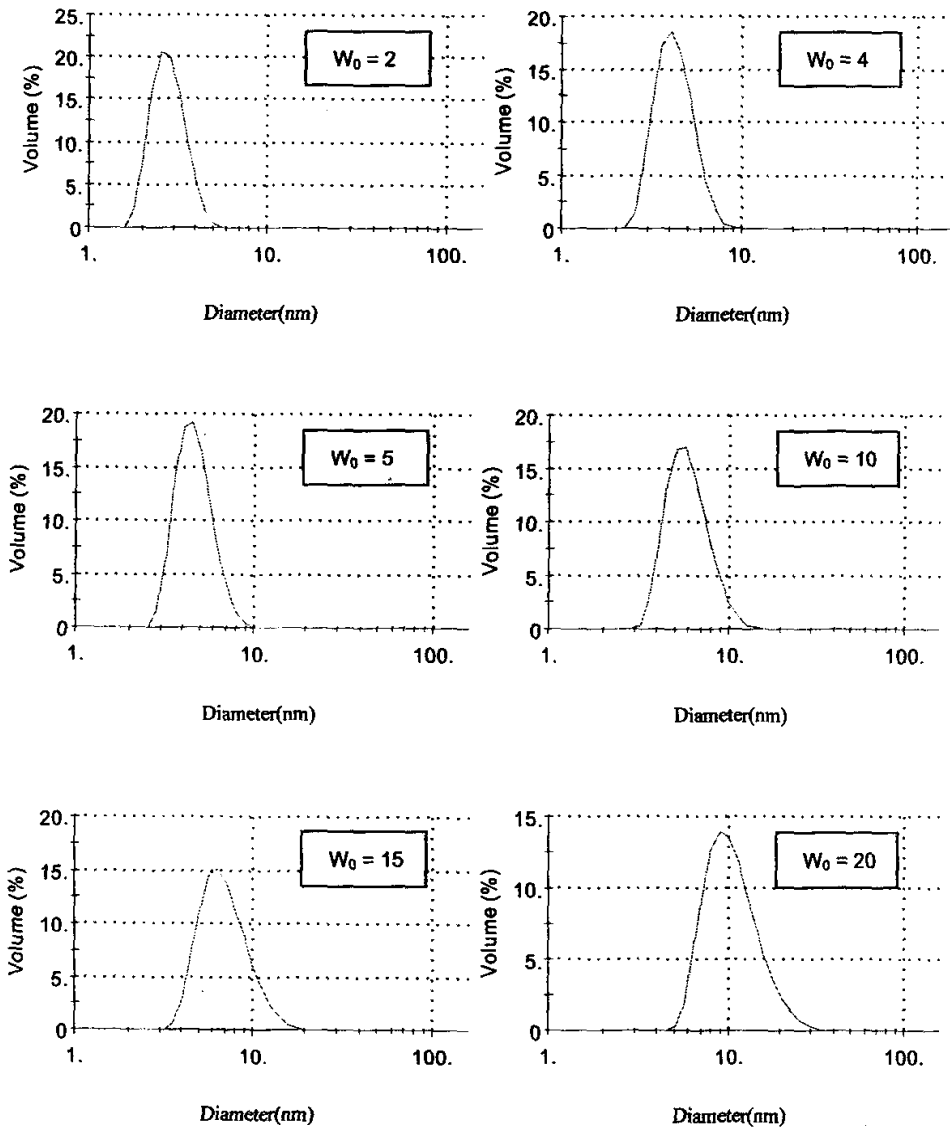
2.2.6 反胶束的粒径的测定

TX-10/正辛醇/异辛烷体系中增溶不同水量 ($W_0 = [H_2O] / [TX-10]$) 时反胶束的粒径变化如图 2-4 所示。

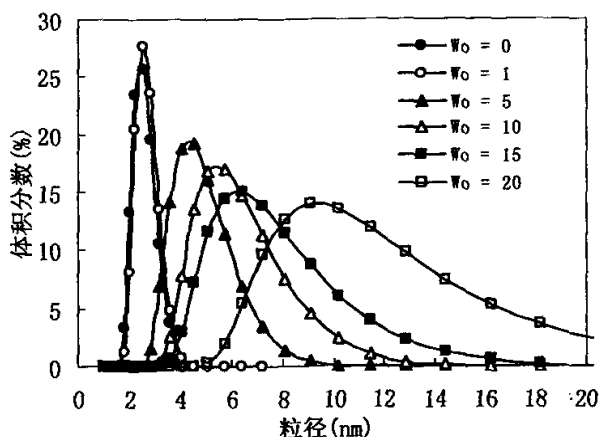


(a)不同增溶水量反胶束的粒径

(续上图)



(a)不同增溶水量反胶束的粒径



(b)不同增溶水量反胶束粒径比较

图 2-4 反胶束的粒径

由激光动态光散射法测定的反胶束粒径数据可以看出,在表面活性剂浓度相同的情况下,随着体系中增溶的水量的增加,反胶束的粒径也逐渐增大。在体系未增溶水 ($W_0=0$) 时,胶束的平均粒径仅为 2.55nm ; 增溶少量水 ($W_0=1$) 后,粒径略有增大,为 2.647nm ; 继续增加体系的增溶水量,反胶束的平均粒径从 4.691nm ($W_0=5$) 逐渐增大到 11.12nm ($W_0=20$)。而当 $W_0 \geq 25$ 时即无法测得稳定的粒径数据。该结果验证了实验形成的确实为球状反胶束,在增溶水量较大时也可看作 W/O 型微乳液。

从图 2-4(b)还可以看出,在增溶水量不太大的情况下,反胶束粒径分布较窄,表明胶束大小较为均匀。

2.2.7 陈化时间对反胶束粒径的影响

将制备好的 TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束溶液经超声振荡后即刻测其粒径,之后每隔 30min 测一次粒径,观察反胶束粒径经陈化后尺寸的变化。

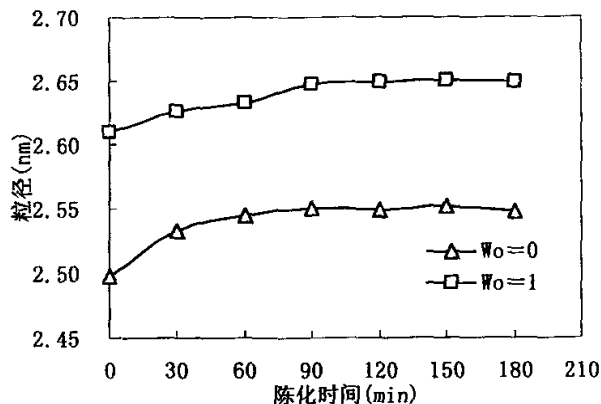


图 2-5 陈化时间对反胶束粒径的影响

由图 2-5 可知，在陈化的开始阶段，反胶束的平均粒径有增大的趋势，这可能是由于刚制备好的增溶了水的反胶束还不太稳定，胶束粒子之间容易发生碰撞而合并，这和微乳液制备后，乳液液滴之间发生碰状而使液滴合并相类似^[26]。当陈化时间达到 90min 以后，反胶束的粒径尺寸趋于稳定，这表明反胶束在制备结束后经过短时间的陈化便可以进入稳定阶段。

2.2.8 反胶束中增溶水量与电导率的关系

导电行为是反胶束和微乳液的重要性质之一^[29]，在反胶束及 W/O 型单相微乳液中，水或水溶液处于被油相所包围的内核中，水相和油相之间是表面活性剂层，此时溶液的导电主要是被表面活性剂包裹的水核的运动和油相的导电造成，电导率值很小，当增溶水量逐步增加时，电导率值随水量缓慢增加，此时反胶束的导电机理未发生变化，电导率增加的原因主要是因为水核长大导致的间距变小，水核的运动和碰撞加快所致。当增溶水量超过某一临界值时，电导率急剧上升，产生渗滤现象。渗滤现象的本质是当水含量增加到一定程度时，液滴由于相互碰撞而发生连接，从而在体系中形成导电链，其结构类似于水管在油体系中形成网络。此时反胶束的球型水核已经被破坏，因此根据体系的增溶水量-电导率曲线来判定体系是否处于球形单相区是可行的。

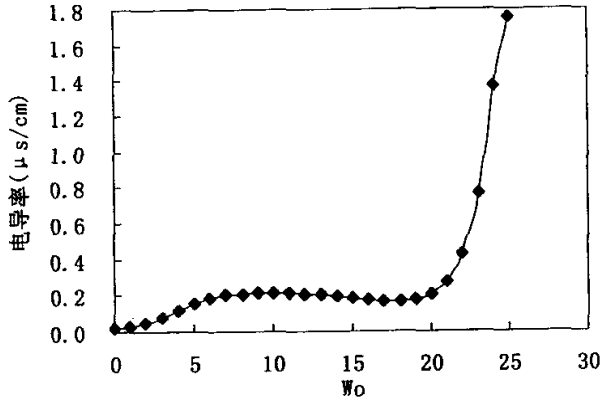


图 2-6 不同增溶水量反胶束体系的电导率

由图 2-6 可以看出当反胶束体系增溶水量达到 $W_0 = 22$ 左右时, 体系的电导率开始迅速增大, 因此可以推断, 当 $W_0 < 22$ 时, 反胶束处于球形单相区, 体系是稳定的。这与 $W \geq 25$ 时即不能测得稳定的反胶束粒径相吻合。

2.2.9 温度对反胶束稳定性及饱和增溶水量的影响

将含有不同增溶水量 W_0 的 TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束溶液由室温(25℃) 逐渐升温观察体系的稳定性, 各体系在达到一定温度时变浑浊, 经静置后分层, 即发生相分离。记录各体系开始产生浑浊的温度, 也即确定各温度下反胶束体系的最大增溶水量。

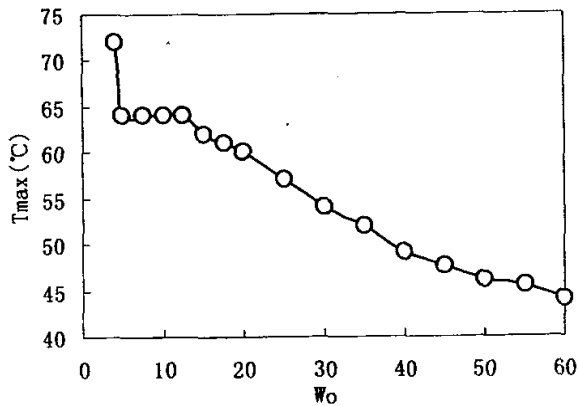


图 2-7 不同增溶水量反胶束的最高稳定温度

注: $W_0 = 1 \sim 3$ 时, 反胶束体系的最高温度高于 100℃

如图 2-7 所示, 随着反胶束体系增溶水量的增大, 体系的最高稳定温度总体呈

下降趋势。 W_0 从 3 增加到 4 时, 体系的最高稳定温度迅速从 100°C 以上下降至 72°C , W_0 增加到 10 左右时, 体系的最高稳定温度保持在 64°C , 继续增加 W_0 , 体系最高稳定温度逐渐下降, 当 $W_0 > 60$ 时体系在常温下即发生相分离, 也即体系在常温下的最大增溶水量为 $W_0 \approx 60$ 。

赋予非离子表面活性剂胶束增溶水的能力的是它的极性基[对于 TX-10 来说, 是它的聚氧乙烯基 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$]与水生成氢键的能力。温度升高不利于氢键的形成。当温度升高到一定程度, 非离子表面活性剂与水之间的相互作用已不足以维持其胶束的增溶状态, 于是分离出水相使体系显示浑浊。这与非离子表面活性剂在水中的浊点现象的解释有共通之处, 但实验表明, TX-10 反胶束体系的最高稳定温度随着体系增溶水量的增大而降低, 这与表面活性剂在水中的浊点随浓度的增大而提高相一致, 但该最高稳定温度的值与表面活性剂在水中的浊点的值似乎没有直接联系 (TX-10 的 1% 的水溶液的浊点为 $62 \pm 2^{\circ}\text{C}$)。

2.2.10 水相 pH 值对反胶束体系增溶水量的影响

取不同浓度的 TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束溶液各 10mL, 配置不同 pH 值的缓冲溶液代替蒸馏水进行反胶束的增溶实验。结果如图 2-8 所示。

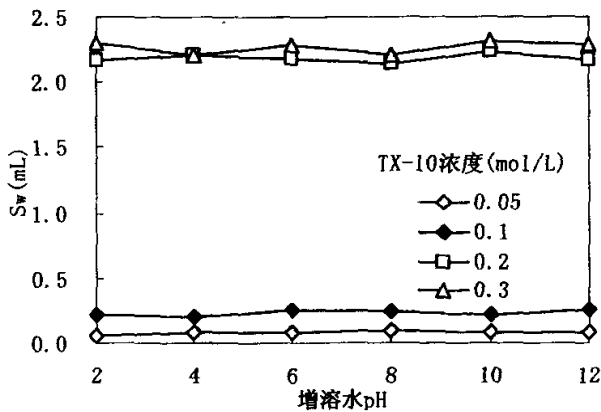


图 2-8 反胶束增溶水的 pH 值对体系增溶水量的影响

由图 2-8 可看出, 改变反胶束中增溶水的 pH 值, 对体系的增溶量基本无影响。因此在以后的实验中可不考虑 pH 值对胶束大小的影响。

2.2.11 中性电解质对反胶束体系增溶水量和粒径的影响

因中性电解质是纺织品染整过程中的常用助剂，故在此以硫酸钠为例讨论中性电解质对反胶束体系增溶水量的影响。分别以浓度为 10g/L、30g/L 和 50g/L 的硫酸钠水溶液代替蒸馏水进行反胶束的增溶实验。

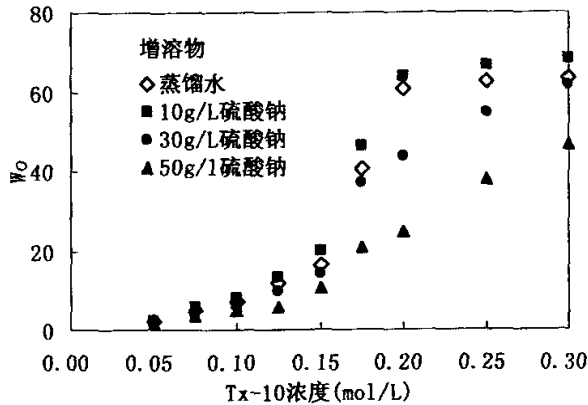


图 2-9 电解质对反胶束增溶量的影响

由图 2-9 可知，当被增溶的电解质溶液离子强度较小（10g/L）时，电解质对反胶束的增溶水量 W_0 有一定的提高；而当离子强度较大时（30g/L 和 50g/L）时，体系增溶量 W_0 值比增溶水时有所降低。这可能是低离子强度的电解质溶液与表面活性剂亲水基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）之间发生了类似于“盐溶”^[30]的作用，使得反胶束内亲水基之间的排斥作用减小，更多的亲水基聚集于反胶团“内核”中，增大胶团的聚集数从而增大了增溶量 W_0 ；而当电解质溶液的离子强度太大时，则会发生“盐析”作用，使表面活性剂的极性头基更易聚集，形成更小的反胶束，从而使增溶量减少。

动态光散射测得的粒径结果与以上结论互为佐证。图 2-10(a)和(b)分别为增溶量为 $W_0=1$ 和 $W_0=5$ 时增溶不同物质时反胶束的粒径。

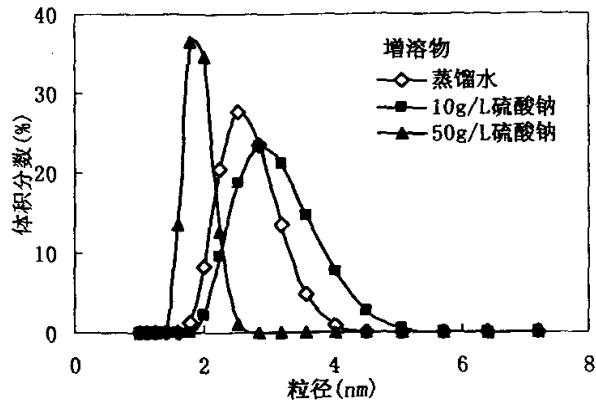
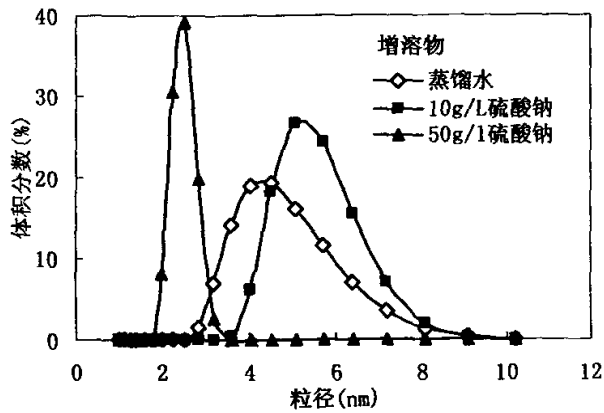
(a) $W_o=1$ (b) $W_o=5$

图 2-10 电解质对反胶束粒径的影响

如图 2-10 所示, 在增溶量 W_o 相同的情况下, 10g/L 硫酸钠溶液增溶于反胶束中所得平均粒径大于蒸馏水在反胶束中的平均粒径, 这同样是因为“盐溶”作用使得胶束聚集数增大从而增大了胶束粒径; 而 50g/L 硫酸钠溶液增溶于反胶束中所得平均粒径较之蒸馏水降低则是由于“盐析”作用减少了胶束聚集数所致。

2.3 参考文献

- [1] Schulman J H, Riley D P, X-ray investigation of the structure of transparent oil-water disperse systems. I[J]. J. Colloid Interface Sci., 1948, 3: 383~405.
- [2] Schulman J H, Stoeckenius W, Prince L M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy[J]. J. Phys. Chem, 1959, 63: 1677~1680.

- [3]任友直 张秀梅等编. 涂料工业用原材料技术标准手册[M]. 北京-化学工业出版社. 1992.
- [4]施长云, 王运东, 戴猷元. PEO-PPO 嵌段共聚物反胶束的形成及其热力学行为[J]. 应用化学, 2000, 17(6): 581~584.
- [5]童华, 姚松年, 牛菲, 谷莹红, 刘玉. 卵磷脂与 CCl_4 、 CHCl_3 的反胶束中水增溶机制的研究[J]. 分析测试学报, 1999, 18(1): 1~4.
- [6]华东理工大学分析化学教研组编, 成都科技大学分析化学教研组编. 分析化学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [7]黄文, 顾惕人. 脂肪酸十二烷基铵在四氯化碳中的聚集行为[J]. 化学学报, 1996, 54: 943~948.
- [8]程能林. 溶剂手册(第三版)[M], 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9]肖进新, 赵振国, 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [10]崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及其应用[M]. 中国轻工出版社, 1999.
- [11]李雪梅, 邵华, 印志磊, 孙思修. 萃取体系中的分子有序现象及其对萃取的影响[J]. 化学通报, 2001, 9: 559~563.
- [12]滕弘霓, 陈宗淇. 醇对非离子表面活性剂所形成微乳液的影响[J]. 吉林化工学院学报, 1996, 13: 8~12.
- [13]郭荣, 王秀文, 李干佐. 微乳液的微观结构与稳定理论[J]. 日用化学工业, 1989, 6: 44~49.
- [14]王祥荣编著. 纺织印染助剂生产与应用[M]. 江苏科学技术出版社, 2004.
- [15]Bansal V K, Shah D O, O'connel J P. Influence of alkyl chain length compatibility on microemulsion structure and solubilization[J]. J. Colloid Interface Sci., 1980, 75: 462~475.
- [16]滕弘霓, 孙镛, 黄斌, 孔斌, 陈宗淇. 以非离子型表面活性剂形成微乳液的碳原子数相关性研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 20(5): 772~776.
- [17]滕弘霓, 滕大为, 陈宗淇. 醇的链长对微乳状液形成的影响[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 420~424.
- [18]Lang J, Lalem N, Zana R. Quaternary Water in Oil Microemulsions. 1. Effect of Alcohol Chain Length and Concentration on Droplet Size and Exchange of Material between Droplets[J]. J. Phys. Chem., 1991, 95: 9533~9541.

- [19] Krei, Grog A, Hustedt, Helmut. Extraction of enzymes by reverse micelles[J]. Chem. Eng. Sci. 1992, 47: 99~111.
- [20] Alexandridis P, Andersson K. Reverse Micelle Formation and Water Solubilization by Polyoxyalkylene Block Copolymers in Organic Solvent[J]. J. Phys. Chem. B., 1997, 101(41): 8103~8111.
- [21] Kahlweit M, Strey R, Busse G. Microemulsions: a qualitative thermodynamic approach[J]. J. Phys. Chem., 1990, 94: 3881~3894.
- [22] Alexandridis P, Holzwarth J F, Hatton T A. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association[J]. Macromolecules, 1994, 27(9): 2414~2425.
- [23] Alexandridis P, Nivaggioli T, Hatton T A. Temperature Effects on Structural Properties of Pluronic P104 and F108 PEO-PPO-PEO Block Copolymer Solutions[J]. Langmuir, 1995, 11(5): 1468~1476.
- [24] Alexandridis P, Athanassiou V, Hatton T A. Pluronic-P105 PEO-PPO-PEO Block Copolymer in Aqueous Urea Solutions: Micelle Formation, Structure, and Microenvironment[J]. Langmuir 1995, 11(7): 2442~2450.
- [25] Nivaggioli T, Alexandridis P, Hatton T A, Yekta A, Winnik M A. Fluorescence Probe Studies of Pluronic Copolymer Solutions as a Function of Temperature[J]. Langmuir 1995, 11(3): 730~737.
- [26] 郑忠, 胡纪华编著. 表面活性剂的物理化学原理[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995.
- [27] 傅洵, 李俊玲, 王峰, 王德宝, 胡正水. 琥珀酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠与聚合物表面活性剂形成的混合反胶团研究[J]. 应用化学, 2000, 17(2): 146~149.
- [28] 刘道军, 马季铭, 程虎民, 赵振国. 混台表面活性剂在非极性溶剂中的聚集行为[J]. 应用化学, 1997, 14(6): 51~53.
- [29] 李干佐, 宋淑娥, 中相微乳液的形成和特性[J]. 化学物理学报, 1991, 4(4): 296~301.
- [30] 周兰芳, 傅绍斌, 徐亚双, 王德宾. 无机盐对非离子表面活性剂水溶液的雾点影响[J]. 江汉石油学院学报, 1998, 20(4): 66~70.

第三章 反胶束体系中真丝纤维的染色性能

传统水浴染色中, 真丝纤维主要用酸性染料进行染色, 由于色光的需要, 也常将直接染料与酸性染料拼混使用。近年来, 国内外市场对真丝纤维染色牢度的要求越来越高, 因此能与纤维以共价键结合的活性染料对真丝纤维的染色得到了发展。本章就反胶束体系中酸性、直接和活性染料对真丝纤维的染色性能进行了探讨。

3.1 实验部分

3.1.1 实验材料

3.1.1.1 纤维

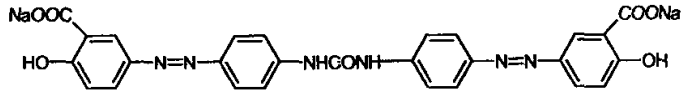
21/22D 真丝 (脱胶率为 25%, 由浙江好运来集团提供)

3.1.1.2 染料

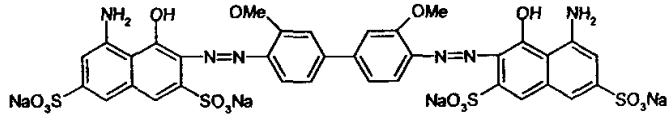
表 3-1 染料名称、索引号及提供厂家

染料	索引号	厂家
直接耐晒红 BWS	C.I. Direct Red 243	
直接艳黄 2G	C.I. Direct Yellow 26	日本化药株式会社
直接湖蓝 5B	C.I. Direct Blue 15	
酸性橙 II	C.I. Acid Orange 7	
弱酸性桃红 BS	C.I. Acid Red 138	科莱恩(中国)有限公司
弱酸性红 F-RS	C.I. Acid Red 114	
Everzol 橙 3R	C.I. Reactive Orange 16	台湾永光化学股份有限公司
Evercion 红 H-E7B	C.I. Reactive Red 141	
Atulzol 红 3BSA	C.I. Reactive Red 195	苏州雅图纺织化工有限公司
Atulzol 黑 B	C.I. Reactive Black 5	
活性红 X-3B	C.I. Reactive Red 2	
活性黄 X-6G	C.I. Reactive Yellow 1	上海科颜化学制品有限公司
活性艳蓝 X- BR	C.I. Reactive Blue 4	
活性黄 K-3G	C.I. Reactive Yellow 3	

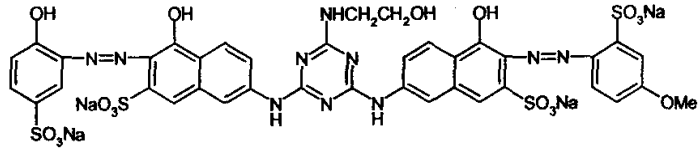
所用染料结构见图 3-1 和表 3-2。



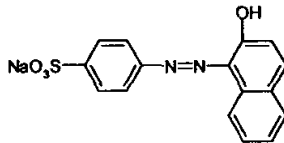
直接艳黄 2G (C.I. Direct Yellow 26)



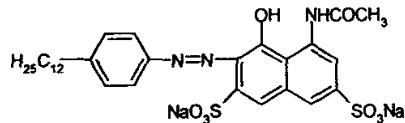
直接湖蓝 5B (C.I. Direct Blue 15)



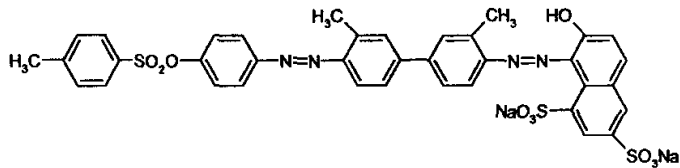
直接耐晒红 BWS (C.I. Direct Red 243)



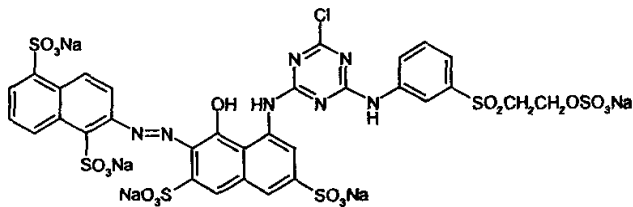
酸性橙 II (C.I. Acid Orange 7)



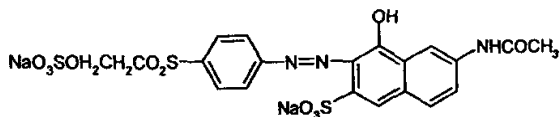
弱酸性桃红 BS (C.I. Acid Red 138)



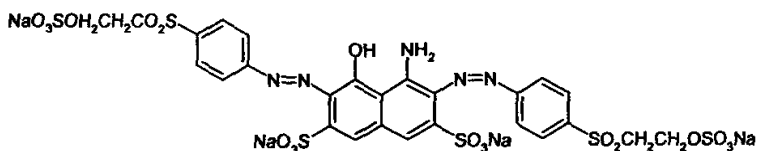
弱酸性红 F-RS (C.I. Acid Red 114)



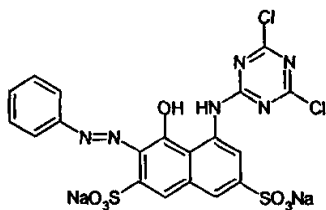
Atulzol 红 3BSA (C.I. Reactive Red 195)



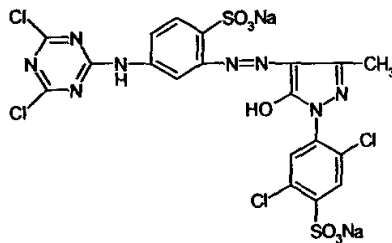
Everzol 橙 3R (C.I. Reactive Orange 16)



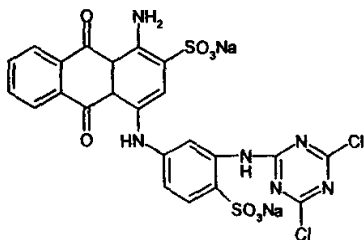
Atulzol 黑 B (C.I. Reactive Black 5)



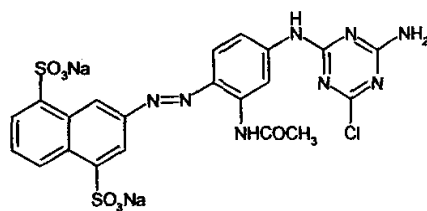
活性红 X-3B (C.I. Reactive Red 2)



活性黄 X-6G (C.I. Reactive Yellow 1)



活性艳蓝 X-BR (C.I. Reactive Blue 4)



活性黄 K-3G (C.I. Reactive Yellow 3)

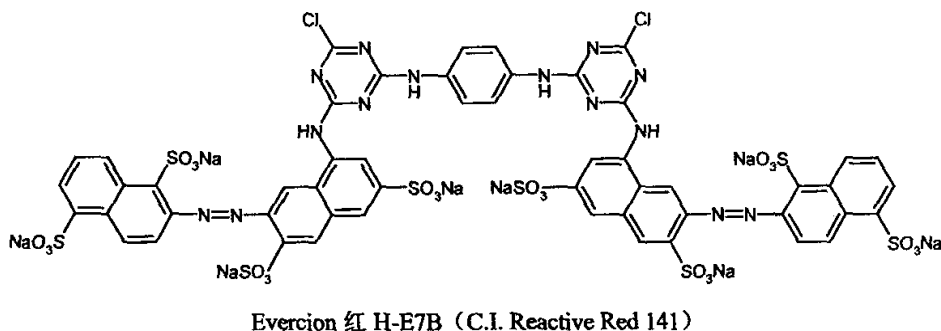


图 3-1 所用染料的化学结构

表 3-2 直接和酸性染料的结构与无机 / 有机 (I/O) 值

染料	磺酸基数量	分子量	I/O 值 ^a
直接耐晒红 BWS	4	1116.90	5.07
直接湖蓝 5B	4	992.81	5.28
直接艳黄 2G ^b	2	584.45	3.41
酸性橙 II	1	350.33	2.98
弱酸性桃红 BS	2	677.74	3.18
弱酸性红 F-RS	2	830.82	2.74

注：a. 无机 / 有机值按照文献^[1]中的方法计算；

b. 直接艳黄 2G 含有两个 -COONa。

3.1.1.3 实验药品

TX-10 (工业级, 由美国陶氏化学有限公司提供, 初始含水量通过 Karl-Fisher 滴定法测定为 0.062%); 异辛烷, 正辛醇, N,N-二甲基甲酰胺, 氯化锌 (分析纯, 上海凌峰化学试剂厂生产); 硫酸钠, 碳酸钠, 邻苯二甲酸氢钾, 磷酸二氢钾 (分析纯, 上海试剂总厂); 碳酸氢钠 (分析纯, 上海虹光化工厂), 盐酸 (分析纯, 苏州金诚试剂厂), 氢氧化钠 (分析纯, 中国福利企业华东公司); Karl-Fisher 试剂 (分析纯, 含吡啶, 上海化工研究院生产)。

3.1.1.4 实验仪器

表 3-3 实验仪器名称、型号及生产厂家

仪器/设备	型号	生产厂家
水浴恒温振荡器	SLA-C 型	苏州威尔实验用品有限公司
电子天平	LA 114	常熟市衡器厂
八篮恒温烘箱	Y802A 型	常州纺织仪器厂
常温染色小样机	ND-2A 型	广州市番禺艺煌洗染设备有限公司
精密酸度计	PHS-2C 型	上海雷磁仪器厂
紫外可见分光光度计	UV-2550	日本岛津
K/S 测试仪	UltraScan-XE	美国 Hunterlab 公司
卡氏水份仪	KF-1B	上海化工研究院仪表厂

3.1.2 染色方法

3.1.2.1 反胶束染液的配制方法

配制 TX-10 浓度为 0.2mol/L, 正辛醇 : TX-10 = 1.25 : 1(质量比), 溶剂为异辛烷的反胶束溶液作为染色介质, 取该溶液 20mL (测定吸附等温线时取 50mL), 向其中增溶一定浓度和体积的染料水溶液配制成反胶束染液。

讨论 pH 值对酸性染料和直接染料染色性能的影响时, 反胶束所增溶的不同 pH 值染液的缓冲溶液配制方法见表 3-4。

表 3-4 不同 pH 值水溶液的配制方法

pH 值	配制方法
2	0.01mol/L HCl
3	50mL0.1mol/L 邻苯二甲酸氢钾 + 22.3mL0.1 mol/L HCl, 稀释至 100mL
4	50mL0.1mol/L 邻苯二甲酸氢钾 + 0.1mL0.1 mol/L HCl, 稀释至 100mL
5	50mL0.1mol/L 邻苯二甲酸氢钾 + 22.6mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL
6	50mL0.1mol/L KH_2PO_4 + 5.6mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL
8	50mL0.1mol/L KH_2PO_4 + 46.7mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL
10	50mL0.05mol/L NaHCO_3 + 10.7mL0.1 mol/L NaOH, 稀释至 100mL

3.1.2.1 染色工艺

表 3-5 反胶束体系染色处方及工艺

	直接/酸性染料染色	活性染料染色	直接染料吸附等温线
纤维	0.2g	0.2g	0.1g
染料	2%owf	2%owf	x ^a
硫酸钠	0~0.06g	0~0.08g	—
碳酸钠/碳酸氢钠	—	0~0.08g ^b	—
反胶束溶液体积	20mL	20mL	50mL
增溶水量 W ₀	2.5~15	1.25~15	5
染色温度	40℃	40℃	40℃
染色时间	6h	6h	18h

注: a. 测定吸附等温线所用染液的初始浓度(染料在总染浴中的浓度)

分别为 0.01、0.02、0.04、0.08、0.12、0.16、0.20、0.24、0.28、0.32、0.36g/L;

b. 活性染料染色的碱剂在染色 30min 时加入。

3.1.3 测试方法

(1) 上染百分率(E%)的测定: 采用残液法, 染液的吸光度用日本岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计测定, 按公式(3-1)计算上染百分率, 式中 A₀ 和 A₁ 分别为染色原液和染色残液的吸光度。

$$E\% = 100 \times \frac{A_0 - A_1}{A_0} \quad (3-1)$$

(2) 活性染料固着百分率(F%)的测定^[3]:

按GB2391-2003对染色纤维进行皂煮。由于将反胶束染色后的纤维进行皂煮的残液为浑浊液, 无法用正常的残液法测定固着百分率, 故采用溶解法测定纤维上染料的固着百分率, 具体方法如下: 将已染色和皂煮的纤维烘干后吸湿平衡, 精确称取20mg样品, 把样品放入25ml的带塞试管中, 加入5.00mL60%氯化锌, 在60~70℃溶解20分钟, 将5.00mL N,N-二甲基甲酰胺加入已完全透明的丝溶解液中, 振荡混合, 在室温下静置冷却半小时, 测其吸光度。按公式(3-2)计算染料固着百分率, 式中

A_0 和 A 分别为染前原丝加定量染料溶解液和染色后丝溶解液的吸光度。

$$F\% = 100 \times \frac{A}{A_0} \quad (3-2)$$

(3) 染色平衡时纤维上的染料浓度 C_f 和染色残液的浓度 C_s 根据公式 (3-3)、

(3-4) 计算:

$$C_f = \frac{C_0 \cdot E\% \cdot V}{W_f} \quad (3-3)$$

$$C_s = C_0(1 - E\%) \quad (3-4)$$

C_0 —染浴中染料的初始浓度 (mol/L)

C_f —染色达到平衡时纤维上的染料浓度 (mol/kg)

C_s —染色达到平衡时染浴中的染料浓度 (mol/L)

$E\%$ —染料对纤维的上染百分率

V —染液总体积 (L)

W_f —纤维质量 (kg)

(4) 染色色深的测定: 将染色纤维均匀绕在宽度为 1.5cm 的扁直尺上, 在美国 Hunterlab 公司 UltraScan XE 型测色仪上测定纤维的表观色深 K/S 值, 采用 D65 光源, 10° 视角, 每样测 20 次求平均值。

(5) 反胶束中的水在真丝纤维上吸附等温线的测定: 吸附平衡时水在纤维上的浓度 C_{wf} 和反胶束溶液中的浓度 C_{ws} 根据公式 (3-5)、(3-6) 计算:

$$C_{wf} = \frac{m_0 + \Delta m - m_s}{M_w \cdot W_f} \quad (3-5)$$

$$C_{ws} = \frac{W_s \cdot m\%}{M_w \cdot V} \quad (3-6)$$

C_{wf} —吸附达到平衡时纤维上水的浓度 (mol/kg)

C_{ws} —吸附达到平衡时反胶束溶液中水的浓度 (mol/L)

m_0 —反胶束中的初始水质量 (kg)

Δm —反胶束中的初始水质量 (kg)

m_s —吸附达到平衡时反胶束溶液中水的质量 (kg)

$m\%$ —吸附达到平衡时用 Karl-Fisher 滴定法测定的反胶束溶液中的水的质量百分含量

W_f —纤维质量 (kg)

V —反胶束溶液总体积 (L)

M_w —水的摩尔质量=18 (kg/mol)

3.2 结果与讨论

3.2.1 反胶束中直接染料和酸性染料对真丝纤维的染色性能

3.2.1.1 反胶束增溶水的 pH 值对酸性染料和直接染料上染真丝的影响

真丝纤维等电点时的 pH 值为 3.5~5.2^[4]。当溶液 pH 值低于等电点时, 真丝纤维带正电荷; 当溶液 pH 值高于等电点时, 纤维带负电荷。不同 pH 值下真丝纤维所带净电荷的性质对酸性染料离子在纤维上的吸附影响很大。随着染液 pH 值的不同, 酸性染料可以与真丝纤维分别以离子键或范德华力和氢键的结合方式上染纤维。在传统水浴染色中, 酸性染料对真丝纤维的染色绝大多数是在酸性条件下进行的, 为此在反胶束中增溶不同酸性 pH 值的缓冲溶液进行酸性染料的染色实验。

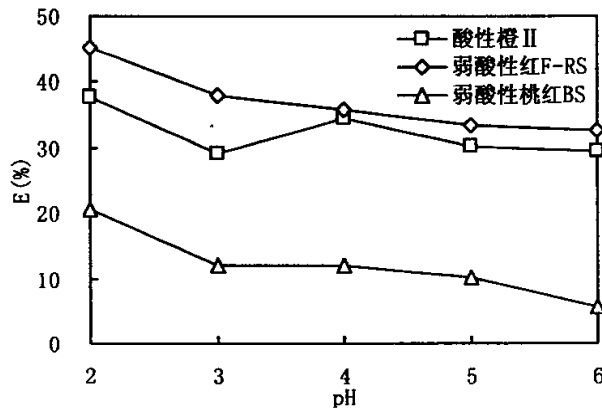


图 3-2 反胶束增溶水的 pH 值对酸性染料上染率的影响

染料 2%owf, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃, 6h

由图 3-2 可见, 随着反胶束增溶水的 pH 值增大, 三种酸性染料的上染率均有所降低, 但降低的程度不像在传统水浴染色中时大^[4], 尤其是酸性橙 II 这样一支小分子的强酸性染料, 其在 pH=6 时的上染率仍可维持在 30%左右, 这可能是由于

反胶束染浴中的非离子表面活性剂有少量分散于反胶束的“水池”中，与染料分子形成复合物，降低了染料阴离子和纤维之间的斥力，从而提高了上染率。

直接染料与纤维结合的作用力主要为范德华力和氢键作用。对于真丝纤维，在等电点以下染色时，纤维带正电荷，染料与纤维的结合除了氢键和范德华力外，还包括染料分子中的水溶性基团与真丝纤维离解出的阳离子氨基之间的离子键，此时，直接染料在真丝上的染色性能与弱酸性染料类似；在等电点以上染色时，纤维带有负电荷，直接染料对真丝的上染和固着机理与上染纤维素纤维相似。因此，染液 pH 值对直接染料上染真丝纤维有很大影响。本实验在不同 pH 值的反胶束染液中对真丝纤维进行染色。

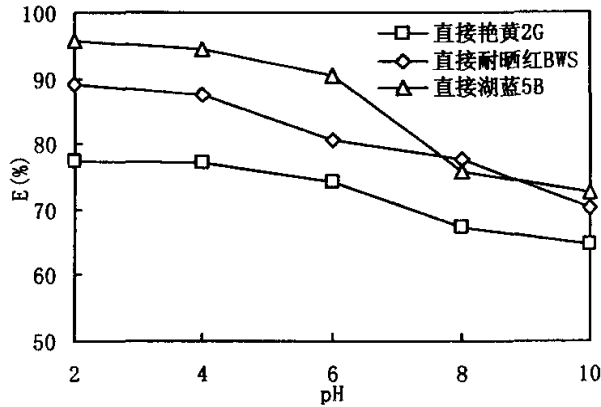


图 3-3 反胶束增溶水的 pH 值对直接染料上染率的影响

染料 2%owf, 硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃, 6h

如图 3-3 所示，三种直接染料在真丝纤维上的上染百分率随反胶束体系增溶水 pH 值的升高而降低，但总体说来降低的幅度不大，仅为 10%~20%。这与传统水浴染色中的实验结果^[5]有很大差别。在用传统水浴染色时，I/O 值高磺基数多的直接染料（如锡利桃红 F3B）对 pH 值的变化十分敏感，pH 从 3 增大到 9 色差值下降约 77；而 I/O 值低磺基数少的直接灰 D 对真丝的染色性能受 pH 值的影响较小，pH 从 3 增大到 9 色差值仅下降 10 左右。实验结果表明，直接染料在反胶束染液中对真丝的染色性能受 pH 值的影响较小，即使在反胶束增溶的水为碱性的条件下也能在真丝纤维上获得较高的上染率，且染色性能与染料的结构似乎没有很大关系。

3.2.1.2 无机盐对反胶束中直接染料上染真丝的影响

在染色时加入无机盐是传统水浴染色中控制直接染料上染过程的重要方法。因此在反胶束染液中加入不同量的硫酸钠以考察无机盐对反胶束体系中直接染料上染真丝的影响。

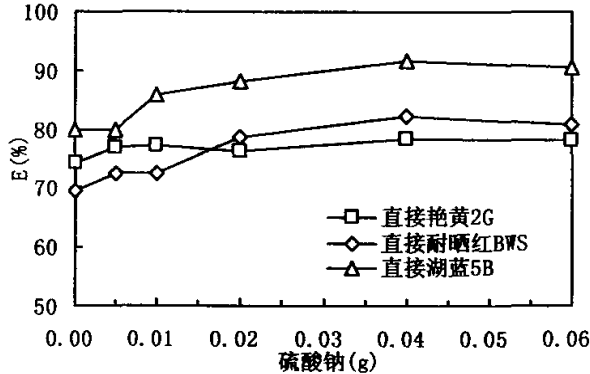


图 3-4 硫酸钠用量对直接染料上染率的影响

染料 2%owf, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40°C, 6h

从图 3-4 可以看出, 硫酸钠对这三种直接染料均有一定的促染作用。随着硫酸钠用量的增大, 染料的上染百分率有不同程度的提高。其中直接湖蓝 5B 和直接耐晒红 BWS 的上染百分率随硫酸钠的加入影响较明显, 这两种染料的分子均含有四个磺酸基, 当染料上染纤维后, 磺酸根离子就会中和真丝纤维上少量的正电荷, 从而使纤维呈负电性, 这就增大了纤维与染料之间的排斥力, 阻碍了染料的继续上染。中性盐的加入降低了上染过程中纤维上的负电荷与染料阴离子之间的库仑斥力, 起到促染效果。而直接艳黄 2G 对真丝的上染受硫酸钠用量变化的影响不大, 这可能是因为该染料只含有两个羧酸基团, 且都分布在分子的两端, 对染料直接性的影响不大, 所以即使在不加盐促染的条件下, 直接艳黄 2G 也可以获得较高的上染率。总体上, 直接染料在反胶束染液中对真丝的染色性能受无机盐的影响较在传统水浴染液中小得多。

3.2.1.3 反胶束中直接染料用量对真丝染色性能的影响

反胶束染液中直接染料浓度对上染百分率的影响如图 3-5 所示。由于实验中反胶束的增溶水量较少，受染料溶解度的限制，测定上染百分率时的最大染料用量定为 4%owf。

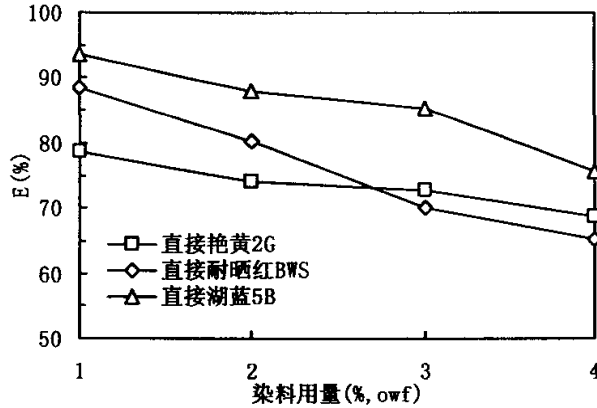


图 3-5 不同直接染料在反胶束中的提升性能

硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃, 6h

由图 3-5 可知染料浓度越低，染料上染百分率越高。当染料用量为 1% owf 时，耐晒红 BWS 和湖蓝 5B 的上染百分率均达到 90% 左右；当染料用量达到 4% owf 时，上染百分率仍在 65% 以上。由此可见，在反胶束染液中，直接染料对真丝纤维有很好的提升性能。尽管反胶束体系中的水量远远少于传统水浴中的水量，但染料与纤维最终的结合方式应该是相同的，当上染达到一定程度后，纤维上吸附的染料量趋于饱和，这就表现为随着染料用量的增大，上染百分率逐渐下降。

对于三种染料中染色性能较好的直接湖蓝 5B，将其在反胶束染浴和传统水浴中染色的表面色深进行对比。如图 3-6 所示，直接湖蓝 5B 在反胶束染浴中上染真丝纤维的表面色深超过了其在传统水浴中染色的表面色深。在反胶束染色体系中，染料实际上是溶于反胶束“水池”中极少量的水中，所以“水池”中染料的浓度相当高，在直接染料的高亲和力和反胶束体系中的高浓度染液的共同作用下，真丝纤维在反胶束体系中便体现出较好的染色性能。

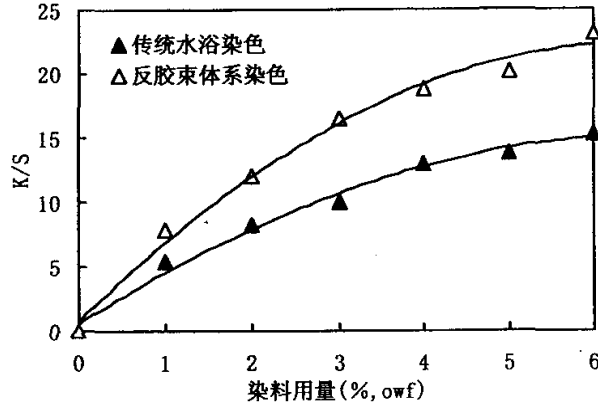


图 3-6 直接湖蓝 5B 在反胶束染浴和传统水浴中的染色对比

传统水浴染色：浴比 1: 100, 40℃始染, 升温到 70℃, 保温 1h;

反胶束体系染色：浴比 1: 100, $W_0=7.5$, 40℃, 6h.

3.2.1.4 反胶束体系增溶水量对直接染料染色性能的影响

图 3-7 为直接染料在不同增溶水量的反胶束中的染色结果。所选用的三种直接染料在反胶束中对真丝纤维的上染百分率随体系增溶水量的增加呈现先升高后降低的趋势。当反胶束中增溶的水量较少, 即 W_0 较小时, 体系中的水主要用于表面活性剂的水合, 没有足够的自由水供纤维吸湿膨胀, 这就影响了染料在纤维中的渗透, 导致染色性能降低。当体系中的增溶水量增多后, 绝大部分的水以自由水的形式存在, 为染色提供了良好的环境, 故当体系中的增溶水量达到 $W_0=5$ 时, 染料的上染百分率比 $W_0=2.5$ 时有显著的提高。进一步增大体系的增溶水量, 染料的上染百分率逐渐降低, 这是由于当增溶水量达到一定值后, 纤维已经能够很好地吸湿膨化, 染料便可以在纤维中较好地渗透, 这时候再增大水量, 相当于增大了染浴的浴比, 降低了染料在水相中的浓度, 从而使得上染百分率降低。

另外, 由图 3-7 可以看出, 选用的三种直接染料中, 直接艳黄 2G 在真丝上的上染百分率受反胶束体系增溶水量变化的影响相对于其他两种染料较小。这可能是由于直接艳黄 2G 的溶解度较小, 水量较少时, 染料分子易发生聚集, 影响了向纤维内部的扩散和吸附; 随着 W_0 的增大, 染料聚集体发生解聚, 单分子状态的染料

进一步上染纤维，缓和了因染料浓度降低造成的上染率的下降。而对于水溶性较好的耐晒红 BWS 和湖蓝 5B，因染料聚集产生的影响较小，故 W_0 的增大只会起到降低染液浓度的作用，从而使上染率大大下降。

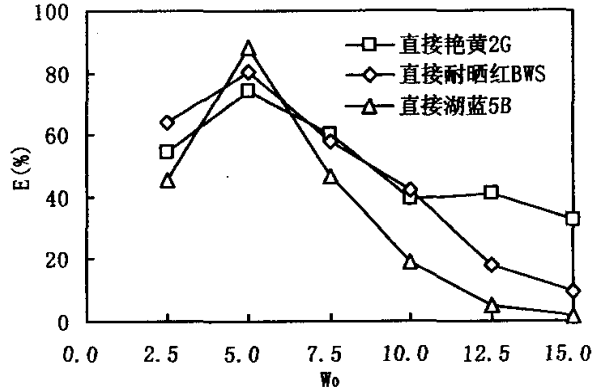


图 3-7 反胶束体系增溶水量对直接染料染色性能的影响

染料 2%owf, 浴比 1: 100, 40℃, 6h

3.2.1.5 直接染料在反胶束中对真丝纤维的上染曲线

由于反胶束染色在低温下进行，纤维的吸湿膨化和染料在纤维中的渗透都受到一定影响，因此反胶束染色达到平衡的时间比传统的水浴染色要长。如图 3-8 所示，实验所用的直接染料中，直接湖蓝 5B 和直接耐晒红 BWS 上染真丝的速度较快。染色 1h 时，直接湖蓝 5B 已接近平衡上染，这与直接染料在传统水溶液中染色的性能不相上下；直接耐晒红 BWS 在染色 2h 时也已获得了较高的上染率，一方面，由于这两支染料的分子结构较大，上染过程中对于纤维的直接性较大，有利于染料上染；另一方面，较高的溶解度使得染料分子在微量的水中也可以相对迅速地扩散和渗透，从而加速了染料的上染。

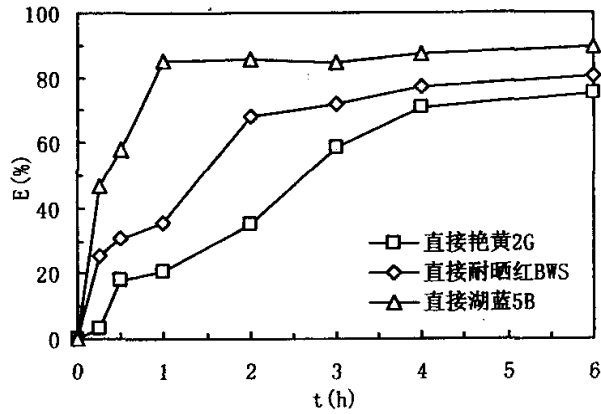


图 3-8 反胶束染液中直接染料在真丝上的上染速率曲线
染料 2%owf, 硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃

3.2.1.5 直接染料在反胶束和水浴中对真丝纤维的吸附性能

由以上实验可以看出, 在反胶束染浴中直接染料在真丝纤维上可以获得较好的染色效果。为了进一步考察反胶束中直接染料对真丝纤维的吸附能力, 测定了直接耐晒红 BWS 在反胶束染液中对真丝纤维的吸附等温线, 同时测定了该染料在水溶液中对真丝的吸附等温线。

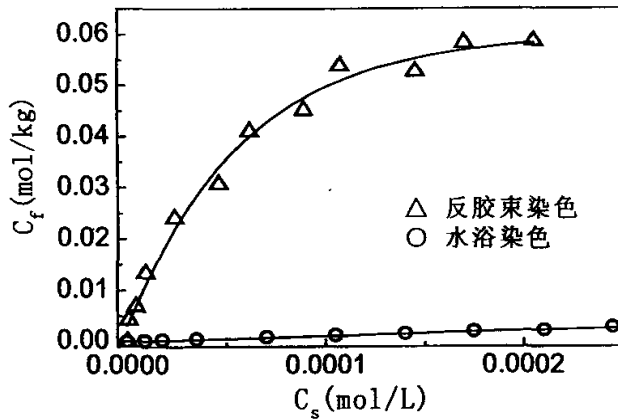


图 3-9 直接耐晒红 BWS 在反胶束和水浴中对真丝纤维的吸附性能

反胶束体系染色: 浴比 1: 500, $W_0=5$, 40℃, 18h;

水浴染色工艺: 浴比 1: 500, 40℃, 18h。

如图 3-9 所示, 反胶束中的直接耐晒红 BWS 在真丝纤维上的饱和吸附量远远高于水浴中的饱和吸附量, 这与之前染色表面色深的测定结果一致, 同样是由于反胶束中的实际染液浓度很高所致。

3.2.2 反胶束中活性染料对真丝纤维的染色性能

3.2.2.1 碱剂种类和用量对反胶束中活性染料上染真丝的影响

活性染料的染色对真丝纤维的染色是基于纤维分子中含有可与活性染料发生反应的亲核基团, 如羟基、氨基和硫醇基等。活性染料的反应性主要取决于分子中的活性基, 此外也与染料母体及连接基有关。

如图 3-10、图 3-11 和图 3-12 所示, 不论何种活性基染料, 加碱剂与不加碱剂相比, 上染率和固色率都有不同程度的提高。说明在反胶束中真丝纤维用活性染料染色时, 碱性固着剂是需要的。但碱剂对染色结果的影响较之在传统水浴染色中小得多^[6]。

由图 3-10、图 3-11 可见, 在实验用量范围内, 随碳酸氢钠用量的增加, 上染率和固色率随之提高。当碳酸氢钠用量从 0g 增加至 0.01g 时, 每种染料的上染率和固色率均有明显提高。继续增加碳酸氢钠用量, 图 3-10 中乙烯砜型活性染料的上染率和固色率的变化趋于缓和; 而在图 3-11 中, 二氯均三嗪型活性染料的上染率和固色率略有下降, 这可能是因为 DCT 型活性染料的反应性太强, 过多的碱剂加剧了它的水解, 从而使得上染率和固色率有所下降。

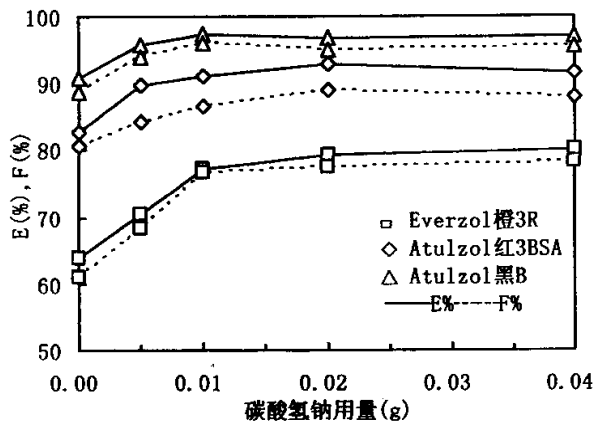


图3-10 碱剂用量对VS, VS/MCT, VS/VS型活性染料染色性能的影响
染料 2%owf, 硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃, 6h

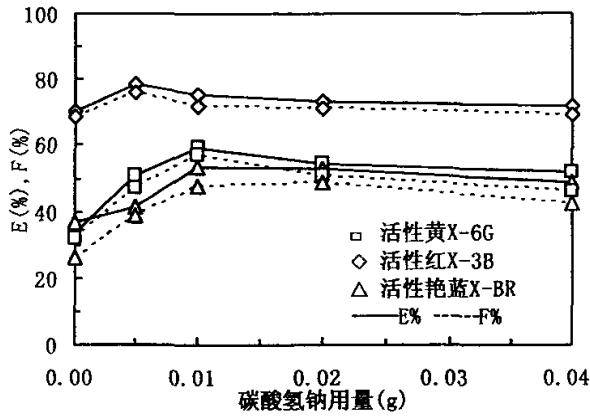


图3-11 碱剂用量对DCT型活性染料染色性能的影响

染料 2%owf, 硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃, 6h

由于 Evercion 红 H-E7B 和活性黄 K-3G 为一氯均三嗪类活性剂染料, 反应性较差^[7], 故选择碱性较强的碳酸钠作为固色碱剂进行实验。如图 3-12 所示, 随着碳酸钠用量的增大, 这两种活性染料在真丝上的上染率和固色率逐渐升高。但总体看来, 一氯均三嗪型活性染料在反胶束中对真丝纤维的固色率都不高, 这是因为该类活性染料反应性较差, 在低温下难以与纤维上的反应性基团发生亲核取代反应。

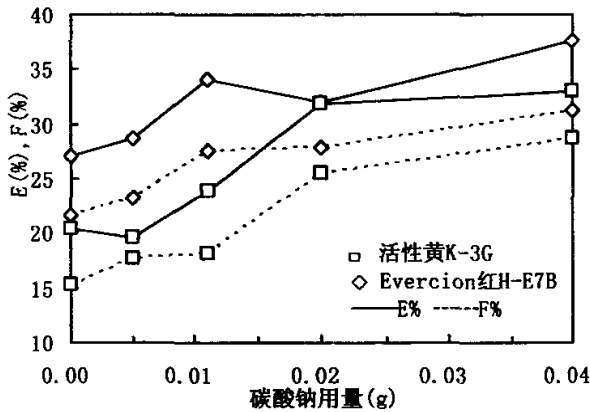


图3-12 碱剂用量对MCT型活性染料染色性能的影响

染料 2%owf, 硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃, 6h

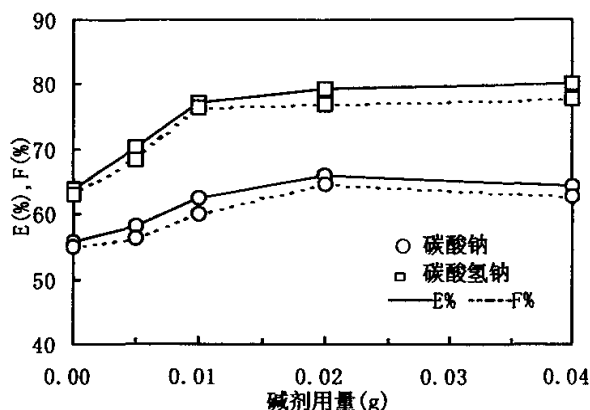


图3-13 不同碱剂对Everzol橙3R染色性能的影响

染料 2%owf, 硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, $W_0=5$, 40℃, 6h

图 3-13 为分别用碳酸钠和碳酸氢钠作为固色剂时, Eversol 橙 3R 在真丝纤维上的上染和固着情况。虽然碳酸钠的碱性比碳酸氢钠大, 但以碳酸氢钠作为固着剂时染料的上染率和固色率却比较高。从图 3-13 还可以看出, 碳酸钠的用量增大到一定程度(0.02g)时上染率反而稍有降低。原因是碱性强虽然促使染料与纤维反应的作用大, 但促进染料的水解作用也大。此外, 这还可能与真丝纤维上可与活性染料反应的基团有关。从这些基团的种类及其含量来看, 侧链上含伯羟基的丝氨酸含量最高, 但它主要存在于丝素的结晶区, 因为染料很难进入结晶区, 所以与活性染料反应的几率很小。能与染料反应的基团主要是氨基、亚氨基及酪氨酸上的酚羟基, 前者的亲核性较好, 而后者酚羟基具有一定的弱酸性, 在较低碱性条件下, 即可形成负离子。所以在较弱碱性条件下, 两者都可以较好地与活性染料发生亲核取代或加成反应。

3.2.2.2 中性电解质对反胶束中活性染料上染真丝的影响

活性染料与真丝的反应, 并不要求染料吸附在质子化的氨基上, 而要求染料具有超过势垒的能量而渗入纤维内部, 并需要考虑熵的变化, 因此, 可以预料染浴中加入无机盐, 降低电势或增加染料对蚕丝的亲合力, 就可以增加上染率和固着率^[8]。活性染料的直接性一般较低, 所以电解质的用量应较直接染料高。但用量也不宜过高, 否则会引起染料在溶液中的聚集而降低上染和固着百分率, 而且会影响匀染及

透染的效果,甚至有可能使溶解度低的染料沉淀。电解质的用量随染料用量的增加而增高,传统水浴染色时一般为 $20\sim 60\text{g/L}$ ^[4]。染浴中加入硫酸钠对活性染料上染率和固色率的影响如图3-14。

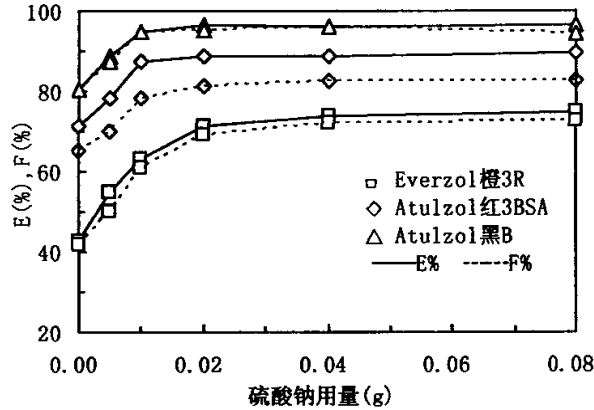


图 3-14 无机盐用量对活性染料上染率和固着率的影响

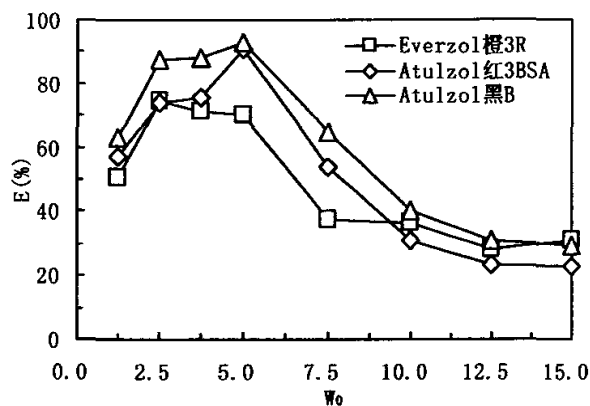
染料 2%owf, 碳酸浴比 1: 100, $W_0=5$, 40°C , 6h

如图 3-14, 在反胶束染液中加入硫酸钠对活性染料有明显的促染作用。这是因为在碱性条件下, 真丝纤维处于等电点以上, 带负电荷, 电解质的加入可使纤维的负电位下降, 而与染料阴离子不相斥, 由于吸引力作用, 染料易与纤维接近。具体地说, 在碱性浴中, 真丝带负电荷, 与染料阴离子相斥, 而电解质能中和纤维上的电荷, 促进染料上染。由于蚕丝上有大量的羧基, 为中和其电荷, 需要大量的电解质。在硫酸钠用量小于 0.02g 时, 促染作用随硫酸钠用量的增加有明显的提升, 而进一步增加其用量, 染料的上染百分率和固着百分率变化趋于缓和。

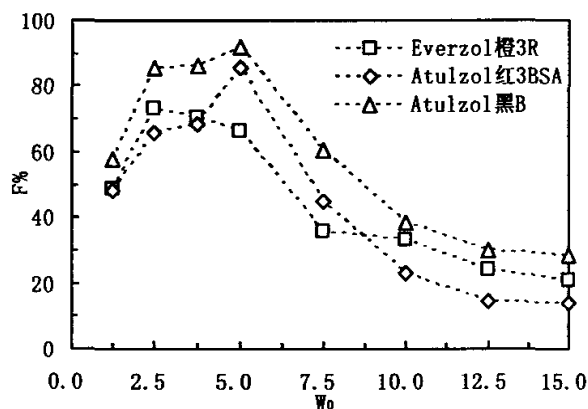
体系中的硫酸钠实际上是溶解于反胶束增溶的少量水中, 当硫酸钠用量为 0.02g 时, 其实际浓度高达 55.6g/L , 该值与传统水浴中的用量比例接近。由此可见, 反胶束染色不但节省了水, 还节约了染色所需助剂。

3.2.2.3 反胶束体系增溶水量对活性染料染色性能的影响

由于活性染料分子较小, 溶解度较直接染料大, 因此实验中采用了更低的增溶水量 W_0 进行染色实验。



(a) 增溶水量对上染率的影响



(b) 增溶水量对固色率的影响

图 3-15 反胶束体系增溶水量对活性染料染色性能的影响

染料 2%owf, 碳酸氢钠 0.01g, 硫酸钠 0.02g, 浴比 1: 100, 40℃, 6h

如图 3-15 所示, 实验结果与增溶水量对直接染料染色性能的影响极为相似。Atulzol 红 3BSA 和 Atulzol 黑 B 在反胶束染液中的染色也在增溶水量 $W_0=5$ 时达到最佳染色效果, 该结果与直接染料染色相一致。Everzol 橙 3R 在 $W_0=2.5$ 时的上染百分率和固色率较 $W_0=5$ 时高, 这可能是由于 Everzol 橙 3R 的分子结构较小, 更容易在真丝纤维没有充分膨化的状态下在纤维内部渗透。总体上, 过少或过多的增溶水量都不利于反胶束染色。

3.2.3 反胶束溶液中的水在真丝纤维上的吸附

由于反胶束染液中的染料只是溶解在体系中的纳米级的“水池”中，因此，反胶束染液是否也像传统的水浴染液一样存在动力边界层和扩散边界层，这一点尚不清楚，然而可以推测的是，溶解于反胶束“水池”中的染料向真丝纤维内部扩散的过程中应当是伴随着“水池”中少量的水向纤维内部的扩散。因此，水在纤维上和反胶束染液中的分配对于反胶束染色过程是相当重要的。

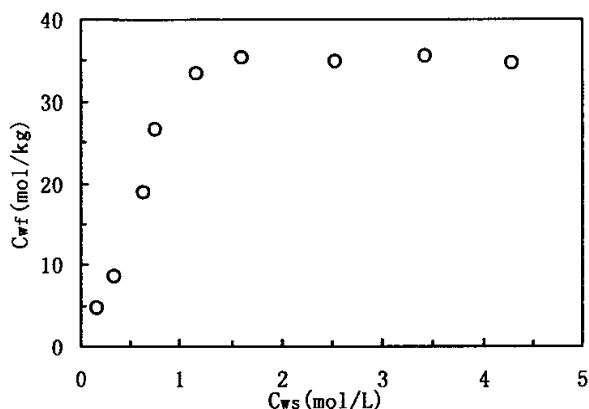


图 3-16 反胶束中的水在真丝纤维上的吸附

图 3-16 是反胶束中的水在真丝纤维上的吸附情况。由图可知，当反胶束增溶水量较少时，随着体系中水量的增加，水在真丝纤维上的吸附量迅速增大；当体系增溶水量增大到一定值以后，纤维上吸附的水量不再增大，此时可以看作水在纤维上的吸附达到了饱和。该实验结果反映了反胶束中的水在纤维上的分配系数是相当大的，饱和吸附量达到了 35 mol/kg，这说明了反胶束中少量的水也能使真丝纤维很好地吸湿膨化，从而使染色能够顺利进行。图中从左向右第四个实验点是体系增溶水量为 $W_0=5$ (不包括体系的初始水含量) 时水在纤维上和反胶束溶液中的分配情况，可见， $W_0=5$ 时，纤维上吸附的水量已接近饱和吸附量，纤维的吸湿膨化基本不受影响，而反胶束中所剩的水量相对较少，在这种情况下进行染色相当于超小浴比染色，染液浓度很高，因而能取得较好的染色效果。而对于前三个实验点，分别对应于 $W_0=1$ 、 $W_0=2$ 和 $W_0=4$ ，这些情况下纤维上吸附的水量较少，特别是 $W_0=1$ 和 $W_0=2$ 时，纤维上的水量低于 10mol/L，吸湿膨化收到很大影响，进而影响了染料在纤维中的渗透和吸附。另外，体系增溶水量过少也不利于染料和助剂的溶解，

甚至还会使染料发生聚集。因而不能得到满意的染色效果。当 $W_0 > 5$ 时, 纤维上吸附的水量达到饱和, 体系中增加的增溶水量对纤维的吸湿膨化不再起作用, 而是残留在反胶束溶液中, 只起到稀释染液的作用, 从而使得上染率降低。

3.3 参考文献

- [1]黑木宣彦著, 陈水林译. 染色理论化学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981.
- [2]华东理工大学分析化学教研组编, 成都科技大学分析化学教研组编. 分析化学(第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [3]陈国强. 溶解法测定真丝绸上染料量[J]. 苏州丝绸工学院学报, 1991, 11(1): 45~55.
- [4]赵涛主编. 染整工艺学教程(第二分册) [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005.
- [5]王惠珍, 邹黎明. 不同结构直接染料蚕丝染色性能的研究[J]. 染料工业, 1996,(1): 37~43.
- [6]林鹤鸣, 沈一峰, 杨爱琴, 唐莉英. 真丝绸双活性基染料染色工艺研究[J]. 丝绸, 2003, (5): 32~37.
- [7]王菊生主编染整工艺原理(第三册) [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1984.
- [8]叶金鑫, 仲竹君. 真丝用活性染料染色[J]. 丝绸技术, 1995, 3(1): 9~13.

第四章 结论

本文选用聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂,配合醇类助表面活性剂在非极性有机溶剂中形成了反胶束溶液。通过比较不同组成反胶束体系的饱和增溶水量,选取了增溶能力较大且稳定的 TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束体系进行研究。利用水增溶法测定了 TX-10 在异辛烷中的临界胶束浓度(“reverse” cmc)。由激光动态光散射法测定的反胶束粒径数据表明制备的反胶束体系均一稳定。研究了陈化时间、温度、水相 pH 值、中性电解质对反胶束体系稳定性及饱和增溶水量的影响。分别用直接、酸性、活性染料在反胶束中对真丝纤维进行染色,探讨了不同染色条件,如反胶束水相 pH 值,无机盐和碱剂用量,反胶束增溶水量 W_0 等对真丝纤维染色性能的影响。

通过研究,主要得出以下结论:

一、反胶束制备及表征部分的研究表明:

1、通过比较饱和增溶水量得出的较优反胶束体系 TX-10/正辛醇/异辛烷,近似符合优选反胶束体系的 BSO 方程 ($L_s = L_a + L_o$, L_a 为醇的链长, L_o 为油的链长, L_s 为表面活性剂非极性基链长)。

2、TX-10/正辛醇/异辛烷反胶束体系的饱和增溶水量随 TX-10 及正辛醇用量的不同而变化,当 TX-10 浓度为 0.2mol/L,正辛醇与 TX-10 质量比为 1.25 : 1 时的反胶束溶液能够增溶大量的水且稳定性较好。

3、用水增溶法测定的 TX-10 在异辛烷中的临界胶束浓度(“reverse” cmc)为 0.988mmol/L,该值很小,表明聚氧乙烯型非离子表面活性剂 TX-10 在有机溶剂中有较好的聚集能力。

4、随着反胶束体系中增溶的水量的增加,反胶束的粒径也逐渐增大。本研究制备的反胶束粒径为几至十几纳米。新制备的反胶束溶液的粒径在陈化初期有略微增大的现象,经 90min 陈化,粒径尺寸即趋于稳定。

5、由电导率法测定的反胶束最大球形增溶水量为 $W_0 = 22$,该结果与用激光动态光散射法在 $W_0 \geq 25$ 时即不能测得稳定的反胶束粒径相吻合。

6、反胶束体系的最高稳定温度随着体系增溶水量的增大呈下降趋势,本文所

用反胶束体系在常温下的最大增溶水量为 $W_0=60$ 。

7、反胶束中增溶水的 pH 值对体系的增容量基本无影响。

8、较低浓度的中性电解质溶液可以获得比蒸馏水在反胶束中更大的增容量；而浓度较高的电解质溶液在反胶束中的增容量较蒸馏水低。

二、反胶束体系染色部分的研究表明：

1、反胶束增溶水的 pH 值对酸性染料和直接染料在真丝纤维上的上染率影响不大。

2、无机盐对反胶束中直接染料在真丝纤维上的上染率影响很小，即使在不加盐的情况下也能获得较高的上染率。

3、直接染料在反胶束中对真丝纤维有很好的染色性能，直接耐晒红 BWS 的吸附等温线及染色纤维的表面色深均表明，该染料在反胶束中对真丝纤维的上染能力超过了水浴染色。

4、真丝纤维在反胶束体系中染色达到平衡的时间比传统的水浴染色要长，但某些直接染料，如直接湖蓝 5B 和直接耐晒红 BWS 在反胶束中的上染速率较快，尤其是直接湖蓝 5B，染色 1h 便接近达到平衡。

5、和传统水浴染色一样，碱剂能够提高反胶束中活性染料在真丝纤维上的上染率和固着率，但影响不及在传统水浴中染色时大。

6、在反胶束染液中加入硫酸钠对活性染料有明显的促染作用。且硫酸钠的用量较在传统水浴染色中小得多。

7、反胶束体系增溶水量 W_0 对染色结果的影响很大，反胶束中的水在真丝纤维上的饱和吸附量高达 35 mol/kg。过多或过少的增溶水量均不利于染料上染纤维，大多数染料在 $W_0=5$ 左右获得最佳染色性能。

第五章 结语和展望

反胶束是表面活性剂在非极性的有机介质中形成的纳米级尺度的球状聚集体,属热力学稳定体系。目前,反胶束技术已被成功地应用在非极性体系中极性物质的分离,酶的固定化以及制备纳米微粒等领域。将反胶束体系用于纺织物染整是近年来出现的一种新型节水染整方法,但国内外在这方面的研究甚少。

本文通过大量的水增溶实验选择了一种由非离子表面活性剂和醇类助表面活性剂在有机溶剂形成的反胶束体系作为染色介质,对其部分物理性质以及应用于真丝纤维染色的情况进行了初步研究,对于反胶束染色的热力学和动力学则有待进一步探讨。对于离子型表面活性剂而言,虽然其胶束行为较复杂,但受温度的影响较小,故将其用于制备反胶束染液也具有一定的前景。从本文对真丝纤维在反胶束中进行染色的结果看,反胶束体系似乎也可用于其他亲水性纤维的染色。另外,由于反胶束体系中除微量的水相可溶解水溶性染料外,大部分非极性的有机相则可用于分散非水溶性的染料,可以预计,对于亲水性纤维和疏水性纤维混纺交织的纺织品也能在反胶束中进行同浴染色。

由于在反胶束体系染色中,基本介质为有机溶剂,只有少量的增溶水和表面活性剂分散于有机溶剂中。这就大大减少了印染过程中水的用量,从而减少了水的污染。如果利用油的熔沸点的性质可以将其回收循环使用,则反胶束染色技术将会大大降低印染成本。相信随着研究的日益深入,当有机溶剂回收系统发展成熟时,反胶束体系染色凭其在能源的节省,环境的保护,水的节约以及工作环境的清洁安全等方面的优势,将具有广阔的前景。

硕士期间发表和待发表的学术论文

- [1] 王亮, 关晋平, 陈国强. 蚕丝纤维在反胶束体系中的染色性. 印染助剂. 2006, 23 (4): 34-39.
- [2] 关晋平, 陈国强, 王亮. 真丝纤维在反相微乳液体系中染色初探. 苏州大学学报 工科版, 2006, 26(2): 60-62.
江苏省纺织工程学会 "马佐里·东飞杯" 二00五年江苏纺织学术贰类论文.
- [3] 王亮, 陈国强. 反胶束体系用于蚕丝纤维的活性染料染色探讨. 待投稿.

致 谢

本论文是在我的导师陈国强教授的悉心指导下完成的。在研究生三年的学习过程中，陈老师不仅对我的生活上给予了很多照顾，在学习上更是给予了精心的指导。在本课题研究中，从论文的选题、实验方案的拟定到论文的撰写、审稿、和定稿等，陈老师都提出了很多宝贵意见。陈老师严谨的治学态度、丰富的科研经验以及敏锐的思维方式是我学习的楷模，将使我受益终生。在此学生谨向陈老师表示由衷的感谢和深深的敬意！

此外，还要感谢在学习上给予过帮助的唐人成教授，程万里教授，王祥荣副教授，李战雄副教授，邢铁玲讲师等染整教研室的全体教师。实验室的张培群老师和测试中心的唐娟老师为我论文研究中的测试部分提供了很多帮助和支持，在此也向他们表示衷心的感谢！

特别感谢我的师姐关晋平博士在我读研期间对我学习和生活上的关心以及在我论文研究过程中给予的指导和帮助。另外，还要感谢我的同学和师弟师妹们在这三年里对我的关心和帮助！

最后，我要感谢我的父母家人，在我漫长的求学历程中，他们一直给予我无微不至的关怀和支持。

再次感谢所有关心和帮助过我的老师，同学和朋友们！