

活性染料在硅基非水介质中增溶性能的研究

刘娟娟^{a,b}, 裴刘军^{a,b}, 吴雪原^b, 王际平^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 活性染料在硅基非水介质(十甲基环五硅氧烷)染色过程中具有很好的上染率和固色率,但被分散的染料颗粒容易发生聚集或沉淀,极易造成染色不匀的问题。活性染料在硅基非水介质中的分散均匀性和稳定性是影响染色匀染性的重要因素。文章采用脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)和氨基聚醚有机硅(HST-62)两类表面活性剂制备分散均匀性和稳定性更好的活性染料/硅基非水介质增溶体系,探究表面活性剂的复配比例、用量及环氧乙烷(EO)数目对增溶性能的影响。结果表明:HST-62和AEO的复配能有效地将活性染料增溶在硅基非水介质中,且AEO和HST-62的复配质量比例为5:5,EO数目为5时,活性染料在硅基非水介质中的增溶性能最优。

关键词: 硅基非水介质;活性染料;表面活性剂;增溶

中图分类号: TS193.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)05-0643-05 **引用页码:** 090101

0 引 言

为解决传统活性染料水浴染色存在染料利用率低,电解质用量大,有色污水排量等问题^[1-2],越来越多的工作者致力于开展活性染料非水介质染色技术的研究^[3-5]。其中,绿色环保的硅基非水介质(十甲基环五硅氧烷,以下简称D5)受到人们的关注,并迅速展开了研究^[6-8]。活性染料具有强烈的亲纤维而憎D5的性质,在染色过程中无需加电解质,上染率即可接近100%^[9],同时,活性染料在D5介质中形成的超低(水)浴比的染色环境有效地抑制了染料的水解^[10],可获得比传统水浴染色更高的固着率。染色完成后,D5介质可回收进行循环利用,降低了染色成本。

目前,浙江理工大学对以D5为介质的染色技术做了大量研究,证明D5可代替水作为染色介质的可行性,既达到了染色要求,又达到了节水减污的效果^[11-13]。根据相似相容原理,活性染料在非极性D5介质中的溶解度极低,染色时需要借助具有特殊性质的表面活性剂将活性染料分散在D5中。活性染料对纤维有很强的亲和性,但是在染色过程中被

分散的染料颗粒容易发生聚集和沉淀,极易造成染色不匀的问题^[14]。通过制备具有较高稳定性的活性染料/D5增溶体系,减缓染料的聚集和沉淀,有望提高活性染料在D5介质中的染色质量。

活性染料在D5介质的染色速率极快,常温下的半染时间仅为0.19 min,上染率接近100%^[14],说明活性染料在极短的上染阶段内分散均匀稳定即可保证染色均匀。通过脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)系列和氨基聚醚有机硅(HST-62)等表面活性剂制备稳定均匀性更好的活性染料/D5增溶体系^[15],以表观颜色深度、增溶量和平均粒径作为增溶性能的评价指标,探究表面活性剂的复配质量比例、用量及环氧乙烷(EO)数目对增溶性能影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:活性红3BS(C. I. 活性红195纯染料,丽源湖北科技有限公司),脂肪醇聚氧乙烯醚系列(化学纯,天津浩元化工有限公司),氨基聚醚有机硅(化学纯,广州巴特化工有限公司),十甲基环五硅氧烷

收稿日期:2015-09-23

作者简介:刘娟娟(1991-),女,福建龙岩人,硕士研究生,主要从事纺织化学与染整工程的研究。

通信作者:王际平, E-mail: jpwang@zstu.edu.cn

(97.0%, 蓝星化工新材料股份有限公司)。

仪器: 马尔文激光粒度仪(MS2000, 马尔文仪器有限公司), 紫外可见分光光度计(22PC, 上海棱光技术有限公司), 可调向式打色机(DYE-24, 上海千立自动化设备有限公司), 计算机测色配色仪(SF600X, 美国Datacolor公司), 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101, 杭州惠创仪器设备有限公司), 行星式球磨机(QM-ISPO4, 南京大学仪器厂), 电子分析天平(EX-124, 奥豪斯仪器(上海)有限公司), 激光共聚焦扫描显微镜(Nikon C2+, 日本尼康公司), 数码单反相机(D7000, 尼康映像仪器(中国)有限公司)。

1.2 活性染料/D5 增溶体系的制备

将 10 mL 的 D5、0.1 g 的活性染料和 90 g 球磨珠加入球磨罐, 将球磨罐放置于行星式球磨机中进行研磨, 研磨速度为 600 r/min, 研磨时间 3 h。准确量取 50 mL 的 D5 于 150 mL 烧杯中, 加入一定量的表面活性剂, 在磁力搅拌器下搅拌 5 min, 搅拌速度 500 r/min。将研磨好的活性染料加入烧杯中继续搅拌 5 min(为保证活性染料全部转移至烧杯中, 用 40 mL 的 D5 溶液多次冲洗研磨罐, 冲洗液全部加入烧杯中)制备成活性染料/D5 增溶体系, 静置 30 min 后测其增溶性能。

1.3 标准工作曲线的建立

以 1 g/L 的活性红 3 BS 水溶液为母液, 分别移取 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL 母液, 用乙醇定容至 100 mL, 并用乙醇作参比液, 在 546 nm 处测其吸光度, 建立染料浓度和吸光度关系的标准工作曲线。

取 0.5 mL 活性染料/D5 增溶液, 用乙醇定容至 10.0 mL, 在 546 nm 处测其吸光度。根据活性红 3BS 在乙醇中的工作标准曲线, 计算出染料在 D5 中增溶量。

1.4 体系增溶性能的测试

1.4.1 不同表面活性剂复配比例的体系增溶性能

AEO-3 和 HST-62 总用量为 1 g/L 的条件下按不同质量比进行复配, 探究复配比例对活性染料在 D5 介质中增溶性能的影响。利用马尔文激光粒度

仪测量胶束尺寸大小, 紫外可见分光光度仪定量分析活性染料在 D5 介质中的增溶量。

1.4.2 不同表面活性剂用量的体系增溶性能

表面活性剂 AEO-3 和 HST-62 在最佳的复配比例下, 改变表面活性剂的用量, 探究表面活性剂用量对活性染料在 D5 介质中增溶性能的影响。

1.4.3 不同环氧乙烷(EO)数目的体系增溶性能

AEO 和 HST-62 总用量为 1 g, 且在最佳的复配比例下, 选取含有不同 EO 数目的 AEO, 探究 EO 数目对体系增溶性能的影响。

2 实验结果与讨论

2.1 标准工作曲线

活性红 3BS 在乙醇中的标准工作曲线如图 1 所示。

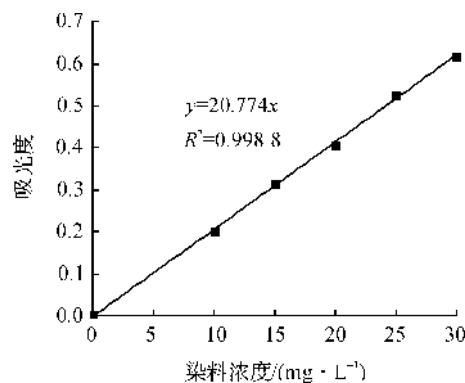


图 1 活性红 3BS 在乙醇中的工作标准曲线

2.2 表面活性剂对体系增溶性能的影响

2.2.1 表面活性剂复配比例对体系增溶性能的影响

从颜色深度可以直接看出表面活性剂增溶作用的强度, 颜色越深, 表明增溶的活性染料越多。AEO-3 和 HST-62 总用量为 10 g/L, 复配质量比例不同的活性染料/D5 增溶体系表观颜色深度如图 2 所示。从图 2 可以看出, 不加表面活性剂的情况下, 体系几乎是澄清透明, 加入表面活性剂后, 体系颜色深度明显增加。当 AEO-3 和 HST-62 按 5:5 复配时, 体系颜色最深, 即被增溶的活性染料最多。

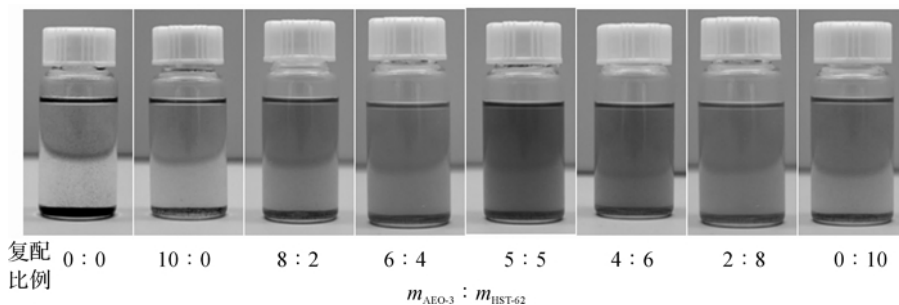


图 2 复配比例对体系表观颜色深度的影响

活性染料/D5 体系增溶量和胶束尺寸如图 3 所示。从图 3 可以看出,不加表面活性剂的情况下,活性染料几乎完全不溶于 D5。体系中加入了一定量的表面活性剂后,增溶量提高。随着复配比例的改变,活性染料在 D5 介质中的增溶量先增后减,胶束尺寸先减后增。当 AEO-3 与 HST-62 复配比例为 5 : 5 时的增溶作用最明显,增溶量为 0.156 g/L,胶束尺寸为 268.7 nm。

从图 3 容易发现,单独使用 AEO-3 对活性染料在 D5 介质中的增溶效果不如 HST-62。从表面活性剂的结构上分析^[16],AEO-3 的疏水链为烷基(—C—C—),与 D5 介质的相容性不及 HST-62 的碳硅(—C—Si—)链段。AEO-3 的亲水链段为聚环氧乙烷基团(—(C₂H₄O)_n—),带有一定的负电荷,而 HST-62 的亲水链段不仅有聚醚链段,而且还含有

高活性亲核位点(—NH₂),对阴离子性的活性染料具有很好的吸附作用,因此氨基聚醚有机硅对活性染料在 D5 介质中的增溶性能优于脂肪醇聚氧乙烯醚。脂肪醇聚氧乙烯醚和氨基聚醚有机硅的化学结构如图 4 所示。

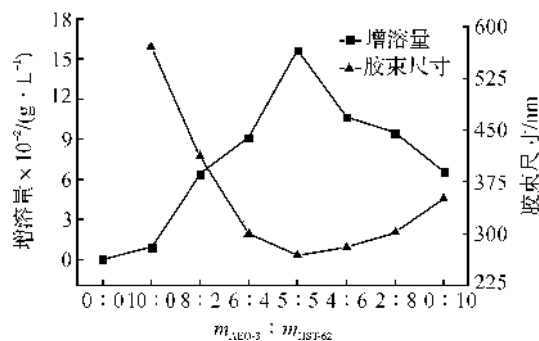


图 3 复配比例对体系增溶性能的影响

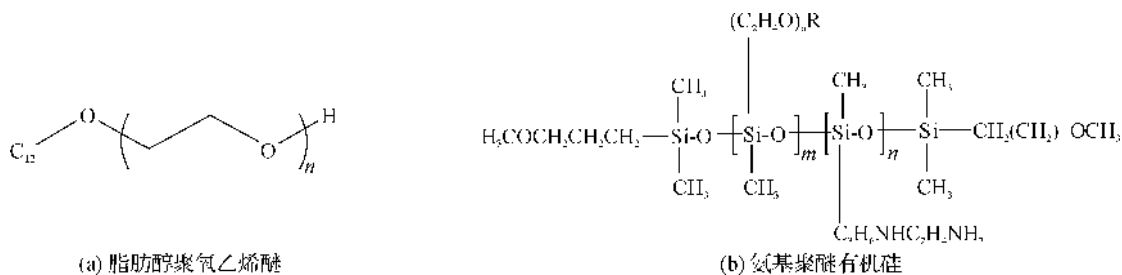


图 4 表面活性剂化学结构

用激光共聚焦显微镜观察复配比例为 8 : 2 和 5 : 5 的增溶体系如图 5 所示。从图 5 可以看出复配比例为 5 : 5 实验组的胶束明显比 8 : 2 实验组胶束小且分布均匀,这与马尔文激光粒度仪所测胶束尺寸大小相一致。

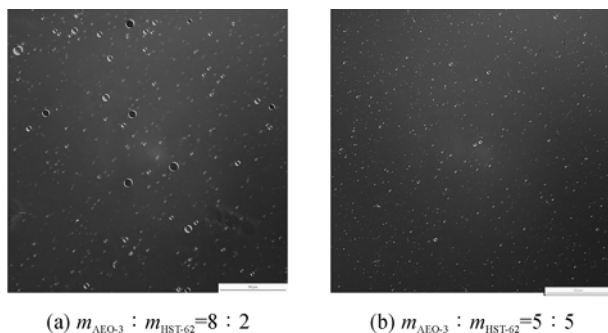


图 5 不同复配比例制备的增溶体系的激光共聚焦显微镜照片

2.2.2 表面活性剂用量对体系增溶性能的影响

AEO-3 与 HST-62 复配质量比例为 5 : 5 时,表面活性剂用量对体系增溶性能的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出,提高表面活性剂用量,体系颜色加深,增溶量增大,胶束尺寸也增大。这主要是因

为表面活性剂量的增加,提高了体系中的高活性的亲核位点,使更多的表面活性剂吸附于染料颗粒表面,且分子结构中的疏水基团能够很好地与 D5 作用,因此表面活性剂含量越高,其增溶的染料量越多。由于增溶在 D5 介质中的染料量较多,染料颗粒间的空间位阻作用较弱,微小胶束容易重新的聚集在一起,从而形成较大的胶束,所以胶束尺寸增大。

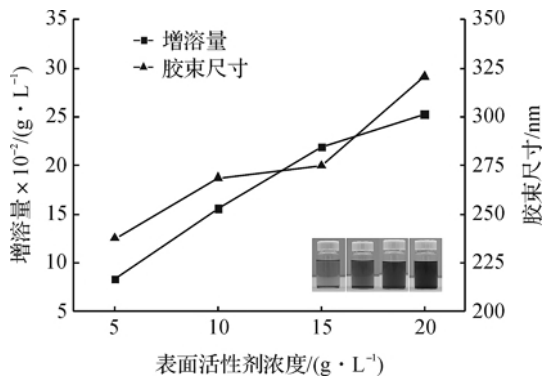


图 6 表面活性剂用量对体系增溶性能的影响

3.2.4 环氧乙烷(EO)数目对体系增溶性能的影响

脂肪醇聚氧乙烯醚是无色液体或蜡状物质,其碳链长度、EO 数目及其分布等都对产品的物化性

能和应用性能都有很大的影响^[16]。其中分子结构中EO数目对表面活性剂的亲疏水性有直接的影响,EO数目越多,表面活性剂的亲水能力越强,反之,亲水能力越差。EO数目对活性染料/D5体系增溶性能的影响如图7所示。从图7可以看出,随着分子结构中EO数目的增加,体系表观颜色深度、增溶量先增加后降低,胶束尺寸先减小后增大,当EO数目为5时,增溶量最大,为0.238 g/L,胶束尺寸最小,为263.5 nm。

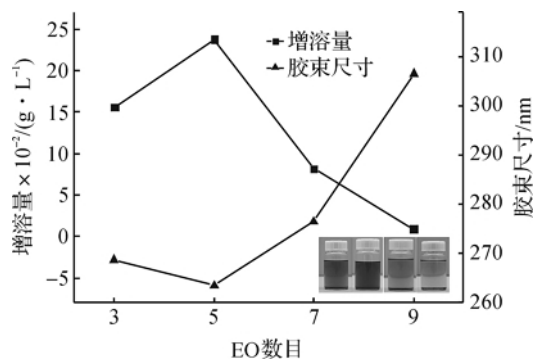


图7 EO数目对体系增溶性能的影响

染料分子—表面活性剂—D5三者之间的作用力是胶束能否稳定增溶的决定因素^[17-18],表面活性剂亲水链与活性染料分子之间有一定的结合力,结合力越强,能增溶的染料量越多。同时,疏水链应易溶于连续相,才能使之在连续相中充分伸展。若疏水链在连续相中的溶解性过低,则在连续相中伸展程度较差,不能产生足够的空间位阻,易与相邻胶束发生聚集。若疏水链在连续相中溶解性过高,但是链段太短,形成的吸附层厚度有限,空间位阻不足以使之稳定,也容易造成相邻胶束之间的聚集,所以亲水部分与亲油部分比例过大或过小都会使其稳定性变差。染料微粒在D5中的分散模型如图8所示,当表面活性剂分子结构中EO数目较低时,其体系中的亲水基团数目相对较少,影响了表面活性剂

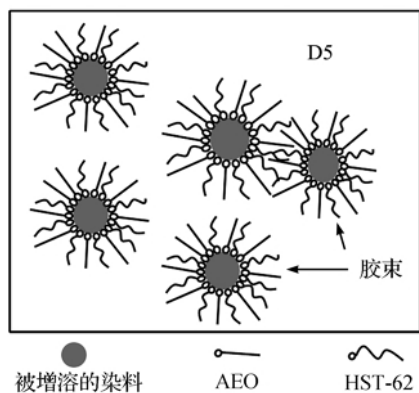


图8 染料微粒在D5介质中的分散模型

的极性基的截面积和碳氢链的有效长度,使得表面活性剂亲水链与活性染料之间的结合力较弱。增加表面活性剂中EO的数目,即分子结构中亲水基团较多时,虽然改善了表面活性剂对染料的吸附,但降低了表面活性剂与D5的作用,使染料不能够很好地增溶在D5中,所以EO数目过大或过小都会降低染料在D5介质中的增溶性能。

3 结论

a) AEO-3和HST-62的复配能有效地提高活性染料在D5介质中的增溶性能。表面活性剂用量为10 g/L,复配质量比例为5:5时体系增溶性能最优,其增溶量为0.156 g/L,胶束尺寸为268.7 nm。

b) AEO-3和HST-62复配质量比例为5:5时,随着活性表面活性剂用量的增加,活性染料在D5介质中的增溶量及胶束尺寸均增加。

c) 随着脂肪醇聚氧乙烯醚分子结构中的EO数目的增加,活性染料在D5介质中的增溶量先增加后降低,胶束尺寸先降低后增加,当EO数目为5时,增溶性能最优,增溶量最大,为0.238 g/L,胶束尺寸最小,为263.5 nm。

参考文献:

- [1] 肖刚. 活性染料的绿色化进程[J]. 上海染料, 2002, 30(2): 33-41.
- [2] 沈煜如. 活性染料及其染色的近年进展: 四[J]. 印染, 2002, 28(5): 43-46.
- [3] CHEN L, WANG B, CHEN J, et al. Comprehensive study on cellulose swelling for completely recyclable nonaqueous reactive dyeing[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 2439-2446.
- [4] LIM Y J, KIM T K, CHO K H, et al. Reactive dyeing of cotton in water-organic solvent mixture[J]. Fiber, 2001, 57(1): 21-24.
- [5] 杭彩云. 乙醇—水体系中棉织物的活性染料染色及其相关理论研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [6] CHANDRMOULI B, KAMENSR M. The photochemical formation and gas-particle partitioning of oxidation products of decamethylcyclopentasiloxane and decamethyltetrasiloxane in the atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(1): 87-95.
- [7] BROWN S L, SILVERMAN B G, BERG W A. Rupture of silicone-gel breast implants: causes, sequelae, and diagnosis[J]. Lancet, 1997, 350(9090): 1531-1537.

- [8] BURNS-NAAS L A, MAST R W, KLYKKEN P C, et al. Toxicology and humoral immunity assessment of decamethylcyclopentasiloxane (D5) following a 1-month whole body inhalation exposure in fischer 344 rats[J]. Toxicological Sciences, 1998, 43(1): 28-38.
- [9] 缪华丽, 李永强, 付承臣, 等. 棉织物的活性染料/D5 悬浮体系染色动力学研究[J]. 纺织学报, 2013, 34(5): 76-81.
- [10] 缪华丽, 刘今强, 李永强, 等. 活性染料在 D5 悬浮染色体系中的水解动力学研究[J]. 纺织学报, 2013, 34(8): 77-82.
- [11] 王伟. D5 反胶束体系的制备及其在活性染料染色中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010.
- [12] 李深正, 刘今强, 李永强, 等. 以 D5 为介质的涤纶分散染色性能[J]. 印染, 2012, 38(2): 1-4.
- [13] 缪华丽, 李永强, 付承臣, 等. 蚕丝织物活性染料/D5 悬浮体系染色动力学研究[J]. 丝绸, 2012, 49(12): 1-5.
- [14] 缪华丽. 活性染料非水介质染色及理论研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [15] 蔡翔. 羊毛/涤纶混纺织物分散染料助剂增溶染色理论和工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2002.
- [16] 秦娇龙. 脂肪醇聚氧乙烯醚的表面性能研究及应用[D]. 上海: 上海师范大学, 2014.
- [17] 朱金丽. 超细颜料水性体系用高分子表面活性剂的合成与应用[D]. 青岛: 青岛大学, 2003.
- [18] LEWIS J A. Colloidal processing of ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(10): 2341-2359.

Study on Solubilization Property of Reactive Dyes in Silicone-Based Non-aqueous Medium

LIU Juanjuan^{a,b}, PEI Liujuan^{a,b}, WU Xueyuan^b, WANG Jiping^{a,b}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Reactive dyes have excellent dye uptake and fixation in the dyeing process in silicon-based non-aqueous medium (decamethyl cyclopentasiloxane). However, dispersive dye particles aggregate or deposit easily, which causes the problem of uneven dyeing. The dispersion uniformity and stability of reactive dyes in silicon-based non-aqueous medium are the key parameters to solve this problem. In this study, fatty alcohol polyoxyethylene ether (AEO) and amino polyether organic silicone (HST-62) were applied as surfactants to prepare reactive dyes/silicon-based non-aqueous medium solubilization system with better dispersion uniformity and stability. The influence of compounding ratio and dosage of surfactants as well as the number of epoxy ethanes (EO) was discussed. The results show that the compound of AEO and HST-62 can effectively solubilize reactive dyes in silicon-based non-aqueous medium. Besides, when compound mass ratio of AEO and HST-62 is 5 : 5, and the number of Eos is 5, reactive dyes have the optimal solubilization property in the silicon-based non-aqueous medium.

Key words: silicon-based non-aqueous medium; reactive dye; surfactants; solubilization

(责任编辑: 许惠儿)