



稳储型液体分散蓝 79 的制备及其应用性能

尚祖正¹, 宋理想², 戚栋明^{1,2}, 肖春方², 王星³, 崔志华^{1,2}

(1. 浙江理工大学绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江绍兴 312030; 3. 绍兴劲草化工有限公司, 浙江绍兴 312000)

摘要: 为了制备可等量替换粉状分散染料、染色性能优异、储存性能良好的纳米级液体分散染料, 采用研磨法对分散蓝 79 进行液体化加工, 并通过对比液体分散染料的染料性能, 筛选出适用的阴离子型分散剂, 确定非离子型分散剂 HLB 值范围以及两类分散剂的最佳复配比例, 获得分散蓝 79 液体化的最优复配组合; 通过离心实验分析 pH 值对液体分散蓝 79 稳定性的影响, 并研究室温条件下染料的稳储性。结果表明: 当体系中染料滤饼质量分数为 35%、分散剂组分木质素磺酸钠与脂肪酸聚氧乙烯酯质量比为 2:1 且占体系质量分数的 8.75% 时, 获得平均粒径 196 nm、强度 150% 的液体分散蓝 79, 染料扩散性能、分散性能、高温分散稳定性、大颗粒残留测试结果均为 5 级, pH 5 条件下染料离心稳定率可达 83.7%; 涤纶染色对比研究表明, 室温储存 180 d 后的液体分散蓝 79 具有与分散深蓝 HGL 相近的染料提升力、匀染性以及更优异的上染率, 且其染色残液吸光度较粉状染料降低 77.20%、COD 值降低 30.56%。采用优化后的液体分散染料制备工艺与配方可制得染料强度及染色性能与商品粉状染料相当, 储存稳定性优异的环保型液体分散蓝 79。

关键词: 液体分散染料; 分散剂复配; 离心稳定性; 涤纶染色; 分散蓝 79

中图分类号: TS196.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 04-0457-09

引文格式: 尚祖正, 宋理想, 戚栋明, 等. 稳储型液体分散蓝 79 的制备及其应用性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(4): 457-465.

Reference Format: SHANG Zuzheng, SONG Lixiang, QI Dongming, et al. Preparation of stable-storage liquid disperse blue 79 and its application performance[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(4): 457-465.

Preparation of stable-storage liquid disperse blue 79 and its application performance

SHANG Zuzheng¹, SONG Lixiang², QI Dongming^{1,2}, XIAO Chunfang², WANG Xing³, CUI Zhihua^{1,2}

(1. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-Carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312030, China; 3. Shaoxing Jincao Chemical Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: To prepare nanoscale liquid disperse dyes with excellent dyeing performance and good storage performance that can replace powder disperse dyes in equal amounts, the liquidation of disperse blue 79 was carried out by the milling method, and the applicable anionic dispersants were screened out by comparing the dyeing performance of the liquid disperse dyes, and the range of HLB values of the nonionic dispersants as well as the optimal compounding ratios of the two dispersants were determined to obtain the optimal compounding combinations for the liquidation of disperse blue 79; the effect of pH on the stability of disperse blue 79 liquid was analyzed by centrifugal experiment, and the stable storage of the dye was investigated under the room temperature condition. The results showed that when the mass fraction of the

收稿日期: 2023-12-04 网络出版日期: 2024-02-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808210); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2023C01096)

作者简介: 尚祖正(1999—), 男, 吉林长春人, 硕士研究生, 主要从事液体分散染料开发与表面活性剂制备。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu.edu.cn

dye cake in the system was 35%, the mass ratio of sodium lignosulfonate and fatty acid polyoxyethylene ester in the dispersant component was 2:1 and accounted for 8.75% of the mass fraction of the system, the liquid dispersed blue 79 with an average particle size of 196 nm and a strength of 150% was obtained. The dye diffusion performance, dispersing property, dispersing stability at high temperature, and the results of the test on the large-particle residual were all tested to be grade 5, and the centrifugal stability of the dye under pH 5 could reach 83.7%. Comparative studies on polyester dyeing showed that the liquid dispersed blue 79 after 180 d of storage at room temperature had similar dye lifting power, even dyeing and better dyeing rate as the dispersed dark blue HGL, the absorbance of the residual liquid after dyeing was 77.20% lower than that of the powdered dyes, and the COD value was reduced by 30.56%. The optimized liquid disperse dye preparation process and formulation can produce environmentally friendly liquid disperse blue 79 with dye strength and dyeing performance equivalent to that of commercial powder dyes and excellent storage stability.

Key words: liquid disperse dyes; dispersant compounding; centrifugal stability; polyester dyeing; disperse blue 79

0 引言

粉状分散染料是目前涤纶纤维染色的常用染料,该类染料在商品化过程中需要进行大量分散剂添加及染料浆液喷雾干燥工序^[1],导致其生产与应用阶段一直存在能耗高、污染重和碳排放量大等问题。随着中国双碳政策的颁布以及人们环保意识的不断提高,分散染料行业的绿色化迫在眉睫^[2],其中在应用时能等质量替代粉状染料的高强度液体分散染料的开发已成为染料领域的研究热点。与粉状分散染料相比,液体分散染料能够大幅减少分散剂用量,且制备工序简单,无需喷雾干燥步骤,应用时具有上染率高、染色残液色度浅和有机碳排放量低等特点^[3-6]。此外,液体分散染料的流动性还有利于染料稀释化料与自动化传输,对未来印染行业的数智化革新具有较为深远的意义。

本质上讲,液体分散染料即为难溶于水的分散染料颗粒借助分散剂作用稳定分散在水中的一种高浓度悬浊液,吸附在纳米级染料颗粒外侧的分散剂通过静电斥力及空间效应维持分散体系的稳定性,阻止染料出现团聚和分层等现象^[7-9]。近年来,随着各种新型分散剂与研磨技术的不断发展,通过机械研磨法即可制得纳米级液体分散染料。王平等^[10]通过机械研磨法制得染料滤饼质量分数为 15%、分散剂质量分数为 12%的液体分散染料,该染料具有优异的染色效果;刘媛媛等^[11]在分散剂质量分数为 10%的条件下,通过砂磨及球磨法制备染料滤饼质量分数为 10%的液体分散橙 30,结果表明砂磨法制得的染料更具有超细化潜力。目前,液体分散染料研发时染料滤饼比例普遍偏低,导致成品液体染料

强度低于市场上的主流粉状染料,应用时难以做到等质量替换,主要原因是高浓度染料体系对分散剂组分的稳定化作用要求较高,单一类型分散剂难以同时满足染料具备高分散性与稳储性的特点。研究表明,适宜的阴、非离子型分散剂复配可以产生协同作用,通过筛选并复配优化,有望开发出稳储性与应用性能优异的高强度液体分散染料^[12-15]。因此,分散剂筛选及其复配技术的研发对提高液体分散染料强度、稳定性及应用性能至关重要。

分散蓝 79 是涤纶织物染色及黑色染料拼色常用染料,在单色染料中一直占据着重要地位。本文以开发与商品粉状蓝 79(分散深蓝 HGL 150%)强度相当的稳储型液体分散染料为目标,在确定染料滤饼添加量的前提下,采用机械研磨法制备纳米级液体分散蓝 79。在相同的研磨工艺下,采用不同的分散剂组合制备液体分散染料,并根据制得染料的性能测试结果,筛选出适用的阴、非离子型分散剂;通过离心实验确定出最优分散剂复配组合,并对最优分散剂组合制得染料进行 pH 值调节,以提高液体分散染料的稳储性能;分析染料粒径与应用性能变化,评价其稳储性;通过染色对比实验探究自制纳米级液体分散蓝 79 与等强度粉状分散蓝 79 的染色性能差异,并对染色残液进行色度、COD 检测及环保性评估。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:普通涤纶机织布、工业级分散蓝 79 滤饼(含水率 50%)、分散深蓝 HGL(粉状分散蓝 79 染料,150%)、大颗粒残留布、分散剂木质素磺酸钠、分

散剂 MF、分散剂 NNO 和尼龙筛网(50 目),均购自浙江博澳新材料股份有限公司;非离子型分散剂脂肪酸聚氧乙烯酯、萘酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、异构十三醇聚氧乙烯醚和硬脂酸聚氧乙烯酯均购自江苏省海安石油化工厂;氧化锆珠(0.4~0.6 mm),购自湖州雄盛研磨有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、无水乙酸钠和冰乙酸,均为分析纯,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器:FA224 型电子分析天平(上海舜禹恒平科学技术有限公司)、CY-1 电动砂磨机(绍兴上虞道墟土工仪器厂)、UV-2600 型紫外-可见分光光度计(岛津仪器有限公司)、Zetasizer Lab 纳米粒度电位仪(马尔文帕纳科)、TG16-WS 高速离心机(长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司)、PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)、HG2008A 型高温高压染色机(佛山市华高自动化设备有限公司)、B13-3 型磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司)、R-3 型热定型机(宁波纺织仪器厂)、SF600X 测色配色仪(Datecolor 公司)、DRB200 型消解器和 DR6000 型水质分析仪(哈希上海有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米级液体分散染料制备工艺

将质量分数为 70% 的分散蓝 79 滤饼(含水率 50%)、质量分数总和为 30% 的分散剂和去离子水装入砂磨杯中,固定在转速为 1400 r/min 的砂磨机上,预磨 10 min。预磨后向砂磨杯中加入质量为混合液质量 2 倍的氧化锆珠,继续研磨至杯中染料液扩散性能达到 5 级;研磨结束后使用尼龙筛网(50 目)对砂磨杯中染料液过滤收集,得到纳米级液体分散蓝 79 染料。

1.2.2 染色工艺

图 1 为分散染料染色工艺曲线。在浴比 1:20 下将涤纶织物与染料水溶液放入染杯,加入 pH 值为 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,调节染浴 pH 值至 4.5~5.5,将染杯放入高温高压染色机中按染色工艺曲线设定温度对涤纶织物进行染色。

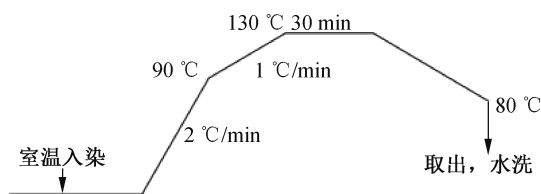


图 1 染色工艺曲线

1.2.3 还原清洗

将染色布样以浴比 1:80 放入(1.0 g/L 氢氧化钠、1.7 g/L 保险粉)水溶液,70 °C 条件下清洗 30 min 后将布样取出,依次放入 60 °C 热水及冷水各清洗 5 min。

1.3 测试与表征

1.3.1 染料性能

a)粒径。称取 0.5 g 分散染料,用去离子水稀释 20000 倍。使用 Zetasizer Lab 纳米粒度电位仪对稀释液进行粒径测试,记录平均粒径。

b)扩散性能。按照《染料 扩散性能的测定》(GB/T 27597—2011)进行测试、评级。

c)大颗粒残留。按照《染料 大颗粒的测定 单层滤布过滤法》(GB/T 5542—2016)进行测试、评级。

d)分散性能。按照《分散染料 分散性能的测定 双层滤纸过滤法》(GB/T 5540—2017)进行测试、评级。

e)高温分散稳定性。按照《分散染料 高温分散稳定性的测定 双层滤纸过滤法》(GB/T 5541—2017)进行测试、评级。

1.3.2 稳定性

a)离心稳定性。离心处理:称取液体分散染料 30 g 置于离心管中,使用高速离心机在 5000 r/min 条件下离心处理 20 min。离心稳定率:取染料原液及离心后染料上层液各 0.3 g,使用 100 mL DMF 定容。后从染料原液及离心上层液的 DMF 溶液中各取 1.5 g,使用 100 mL 乙醇定容。分别取样,以乙醇为参比液使用紫外-可见分光光度计测定染料原液及离心上层液 DMF 稀释液的乙醇溶液吸光度。通过式(1)计算离心前后染料上层液吸光度变化率:

$$r/\% = \frac{m_0 \times M_0 \times A_1}{m_1 \times M_1 \times A_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: r 为染料离心稳定率,%; m_0 为首轮称取的原染料质量,g; m_1 为首轮称取的离心后上层染料质量,g; M_0 为称取的原染料 DMF 稀释液质量,g; M_1 为称取的离心后上层染料 DMF 稀释液质量,g; A_0 为原染料稀释后吸光度, A_1 为离心后上层染料稀释后吸光度。

b)pH 稳定性。使用冰乙酸、无水乙酸钠调节自制液体分散染料的 pH 值至 3、4、5、6、7,静置 1 d 后进行离心稳定率测试。

c)室温储存稳定性。将液体分散染料装入多支直径为 37 mm、高度为 100 mm 的玻璃瓶内密

封,室温条件下存放 180 d,定期取不同玻璃瓶内染料进行粒径、高温分散稳定性、大颗粒残留测试。

1.3.3 染色性能

a)染料提升力。在染料用量为 0.5%、1%、2%、3%、4% (owf)的条件下对涤纶布样染色,以染料用量为横坐标,染色布样 K/S 值为纵坐标绘制提升力曲线。

b)上染率。分别取染色原液及染色残液,用去离子水稀释同等比例后使用紫外-可见分光光度计进行吸光度测试,上染率 R 按式(2)进行计算:

$$R/\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \tag{2}$$

其中: A_0 为染色原液稀释液吸光度, A_1 为染色残液稀释液吸光度。

c)匀染性。在染色布样上随机取 8 个不同点分别测试 K/S 值,对测试结果进行标准偏差 S 和平均值 $\overline{K/S}$ 计算,将 S 与 $\overline{K/S}$ 做比,得相对标准偏差

RSD ,结果越小表明染色布样的匀染性越好。标准偏差 S 按式(3)计算:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(K/S)_i}{\overline{(K/S)}} - 1 \right]^2}{n-1}} \tag{3}$$

d)染色残液色度值。以水为参比液使用紫外-分光光度计对染色残液进行吸光度曲线测试。

e)染色残液 COD 值。取 2 mL 染色残液使用消解器在 150 ℃条件下消解 2 h,降温后使用水质仪对消解液进行 COD 值测试。

2 结果与讨论

2.1 分散剂组分的探究

2.1.1 分散剂添加量的确定

采用纳米级液体分散染料研磨工艺制备液体分散蓝 79,分散剂添加量分别选用折干后染料滤饼的 10%、15%、20%、25%、30%。制得染料的粒径、离心稳定率测试结果如图 2 所示。

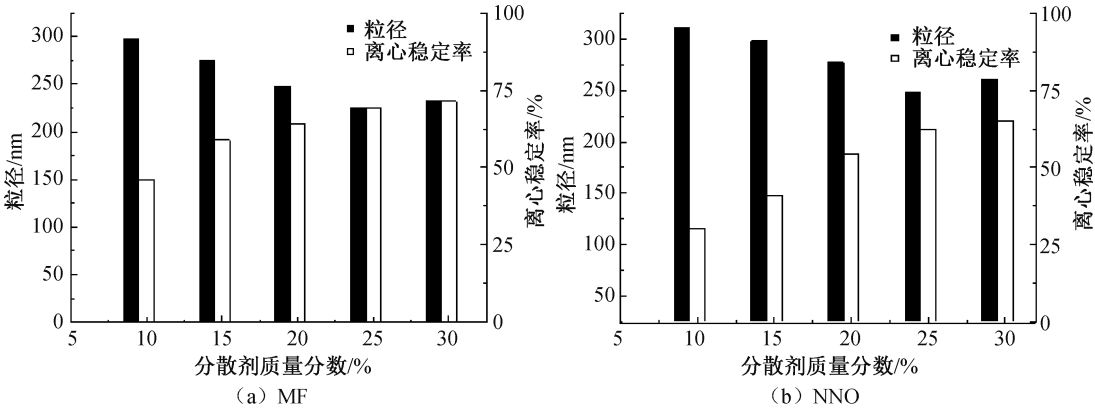


图 2 不同分散剂用量制得液体分散蓝 79 的粒径及离心稳定率

图 2 中两种分散剂在不同添加量下制得染料的性能变化趋势较为接近,当分散剂用量为滤饼干重的 10%~20%时,染料尺寸及离心稳定率随分散剂用量的增加而逐渐优化;当分散剂质量分数增大至 25%时,制得染料粒径最小;当分散剂质量分数提升至 30%时,粒径小幅增大,离心稳定率小幅增加。图 2 显示:当分散剂质量分数为干滤饼质量的 25%以下时,体系中分散剂的添加量不足以完全吸附在细化后的染料颗粒表面,导致后续研磨过程中颗粒间发生相互吸引,所得染料粒径偏大且体系稳定性欠佳;当分散剂质量分数达到 25%时,染料颗粒表面逐渐达成饱和吸附,染料粒径较小且体系稳定性大幅提升;继续提高分散剂用量,过量的分散剂在水中产生“架桥”作用使

得体系黏度增大,染料颗粒与砂磨转子间剪切碰撞概率降低,导致染料粒径出现增大趋势。考虑到过量分散剂的添加会使得染料的上染率、染色残液 COD 值、摩擦牢度等受到影响,决定将分散剂的质量分数确定为滤饼干重的 25%。

2.1.2 阴离子型分散剂的筛选

液体分散染料的稳定分散主要依靠分散剂胶束形成静电斥力及空间位阻效应,阴离子型分散剂中的磺酸基或羧基可以在分散体系中提供较强的静电斥力,阻止胶束的团聚、絮凝,提升液体分散染料的稳定性^[16]。为了找到适于制备液体分散蓝 79 的阴离子型分散剂,选取 MF、木质素磺酸钠(以下简称 SL)、NNO 单独使用制备液体分散染料,并对制得染料进行染料性能测试,结果汇总及测试照片如

表 1、图 3、图 4 所示。从表 1 可以看出,3 支分散剂制得染料粒径较为接近,分散性能、高温分散稳定性及大颗粒残留除 NNO 外均为 5 级。说明就不同结构阴离子分散剂而言,分散剂 MF 和 SL 对分散蓝 79 滤饼研磨更为充分,制得染料性能更好;离心稳定性方面,分散剂 SL 制得染料优于分散剂 MF 与 NNO,这说明 SL 与分散蓝 79 之间的结合更为牢

表 1 阴离子型分散剂单独使用制得的液体分散蓝 79 的染料性能测试结果

分散剂	粒径/nm	分散性能/级	高温分散稳定性/级	大颗粒残留/级	离心稳定率/%
MF	233.1	5	5	5	68.8
SL	238.7	5	5	5	74.9
NNO	255.7	5	5	4	60.4

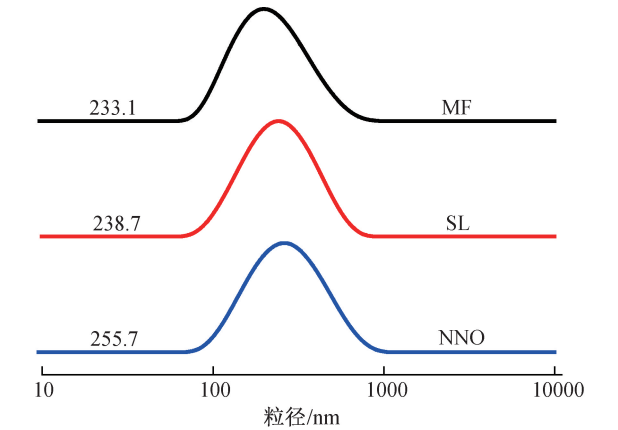


图 3 阴离子型分散剂单独使用制得的液体分散蓝 79 的粒径分布图

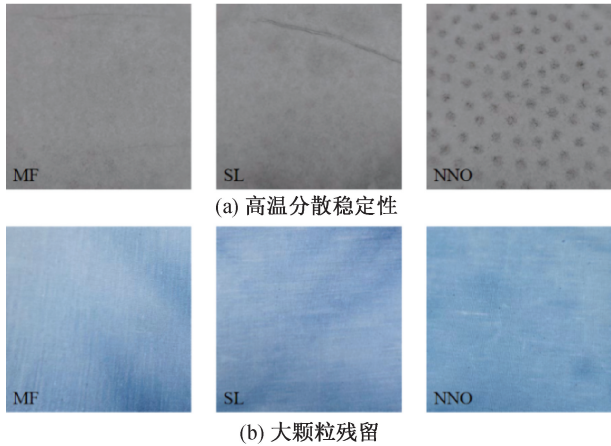


图 4 阴离子型分散剂制得的液体分散蓝 79 的测试照片

2.1.3 非离子型分散剂的 HLB 值筛选

非离子型分散剂种类繁多,可选用范围较广,考虑到不同非离子型分散剂润湿、分散能力的不同,此类分散剂的筛选需要先从 HLB 值范围入手,非离子型分散剂因为浊点的存在导致其高温分散稳定性较差,不宜单独使用。本阶段实验选择不同 HLB 值的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)搭配

固,其原因可能得益于木质素类分散剂更高的分子量及结构中所含有的众多酚羟基、甲氧基和羰基等特殊官能团,这些特点都赋予了 SL 与染料间更强的结合力。此外,SL 独特的三维结构在一定程度上还可以提高液体分散染料黏度,降低染料分子间的碰撞概率。因此,以上几点影响因素可能是 SL 制得染料离心稳定性更为优异的根本原因。

阴离子型分散剂 SL 在 1:1 比例下复配制液体分散蓝 79。制得染料的染料性能测试结果汇总及测试照片如表 2、图 5、图 6 所示,由表 2 可知,AEO-4、AEO-5、AEO-15 搭配阴离子型分散剂后,过大的亲油、亲水性导致制得染料性能较差,HLB 值在 12~14 范围内的 AEO-7 及 AEO-9 搭配阴离子型分散剂 SL 的效果较为优异。因此,后续非离子型分散剂的筛选确定在此范围(HLB 值 12~14)内进行。

2.1.4 阴、非离子型分散剂复配比例分析

分别将分散剂 SL 与 AEO-9 以比例 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 复配使用制备液体分散蓝 79,并对制得染料进行染料性能测试,结果如表 3。

从表 3 可以看出,以阴离子型分散剂为主体制得染料的测试结果明显更优,而其中当阴非离子型分散剂复配比例为 2:1 时制得染料的粒径与离心稳定性最佳,这可能是阴离子型分散剂的带电特性所导致的,当分散剂组分中阴离子型分散剂不饱和且所占比例较大时,无规排序的分散剂之间彼此存在电荷斥力,这些作用力除了起到保证体系稳定的作用外,还会在一定程度上影响分散剂疏水端与染料间的吸附,若将其与其他类型分散剂以适当比例搭配,则两者可能在协同作用过程中抵消部分电荷斥力,既保证了分散剂组分亲水端的分散作用,也提高了其疏水端与染料之间的结合力。因此,结合实验结果,将后续分散剂组分中阴、非离子型分散剂的复配比例确定为 2:1。

2.1.5 分散剂复配

在 HLB 值 12~14 范围内选取脂肪醇聚氧乙烯酯(PFA)、萘酚聚氧乙烯醚(NFEO)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、异构十三醇聚氧乙烯醚(以下简

称 YS)、硬脂酸聚氧乙烯酯(以下简称 PS)五款非

离子型分散剂,搭配分散剂 SL 制备液体分散蓝

79,染料测试结果汇总及测试照片如表 4、图 7、图

8 所示。

表 2 AEO 系列分散剂与 SL 复配制得液体分散蓝 79 的染料性能测试结果

分散剂(HLB 值)	粒径/nm	扩散性 5 级/min	分散性能/级	高温分散稳定性/级	大颗粒残留/级
AEO-4(9~10)	291.7	120	4	3	3
AEO-5(10~11)	270.6	100	5	4	3
AEO-7(12~13)	246.2	90	5	5	5
AEO-9(13~14)	239.8	90	5	5	5
AEO-15(15~16)	265.0	110	4	3	4

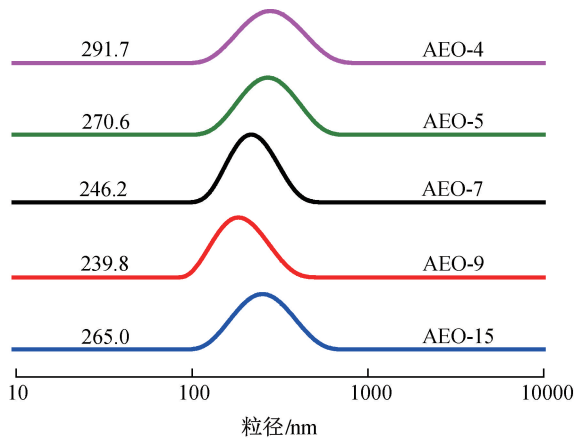


图 5 AEO 系列分散剂与 SL 复配制得液体分散蓝 79 的粒径分布图

从表 4 中可以看出,5 种复配分散剂组合制得染料的粒径普遍在 200 nm 左右,分散剂 SL 搭配 PFA、AEO 及 YS 制得染料的粒径较小,这可能是因为这 3 支分散剂均为长碳链结构,其与染料分子间的吸附作用更为稳固,保证了研磨过程中染料尺寸的稳定,最终得到粒径较小的液体分散染料。高温分散稳定性与大颗粒残留测试方面,SL 搭配 PFA、AEO 所制得的染料的评级结果均为 5 级,说明这两种分散剂组分制得的染料具备高温下对涤纶织物的优异染色性能;离心稳定性方面,SL 与 PFA 组合测试结果最佳,这与该组合制得染料所具备的轻微黏度有关。结合多项测试结果,决定将 SL 与 PFA 的复配组合确定为最佳复配工艺。

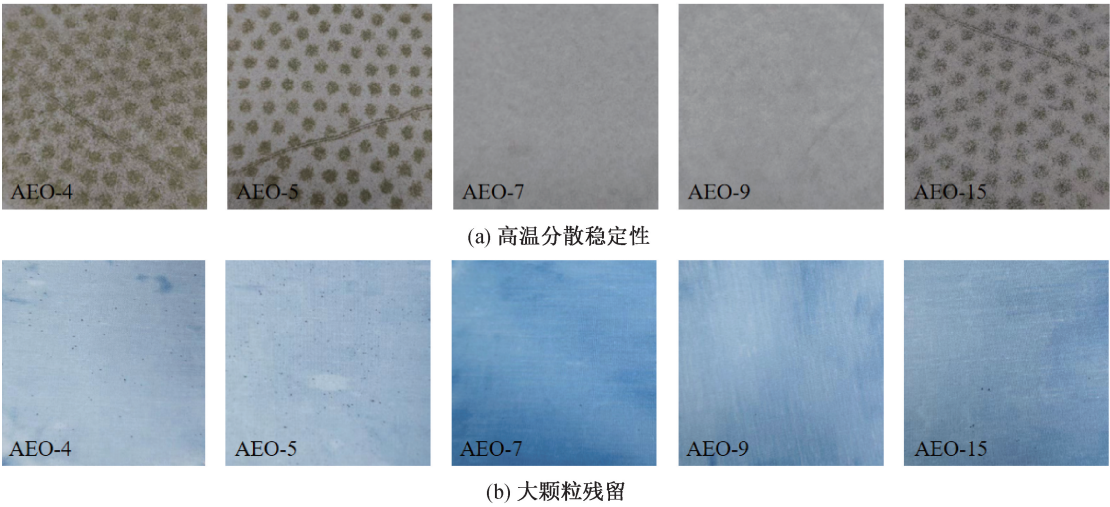


图 6 AEO 系列分散剂与 SL 复配制得液体分散蓝 79 的测试照片

表 3 SL 与 AEO-9 以不同比例复配制得液体分散蓝 79 的染料性能测试结果

配比	粒径/nm	离心稳定率/%	高温分散性/级	大颗粒残留/级
3:1	235.6	66.60	5	5
2:1	202.3	73.05	5	5
1:1	237.7	70.62	5	5
1:2	297.0	69.92	4	4
1:3	340.5	58.00	3	4

表 4 SL 与不同非离子型分散剂复配使用制得液体分散蓝 79 的染料性能测试结果

配比	粒径/nm	离心稳定率/%	高温分散性/级	大颗粒残留/级
SL+PFA	196.0	79.70	5	5
SL+NFE0	231.5	72.65	5	4
SL+AEO	198.5	74.34	5	5
SL+YS	205.0	69.32	4	4
SL+PS	216.6	70.46	3	4

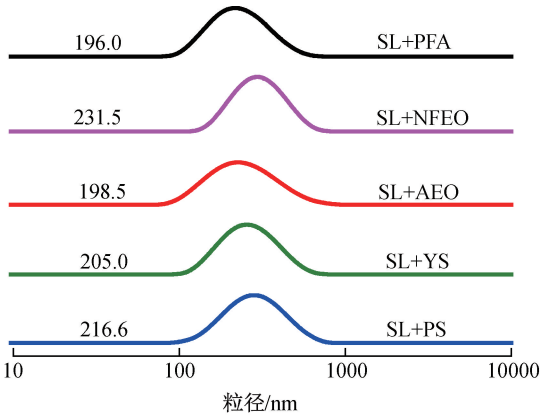


图 7 SL 与不同非离子型分散剂复配使用制得液体分散蓝 79 的粒径分布图

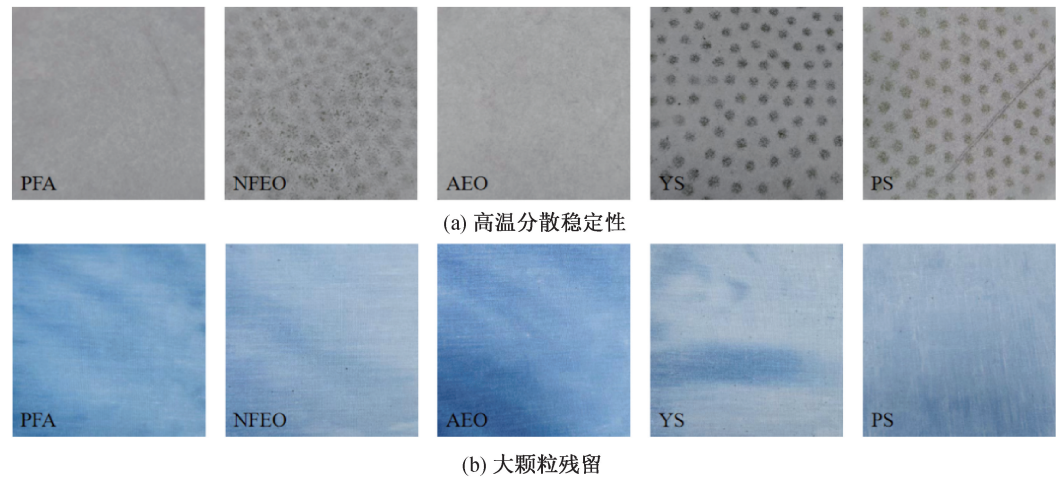


图 8 SL 与不同非离子型分散剂复配制得液体分散蓝 79 的测试照片

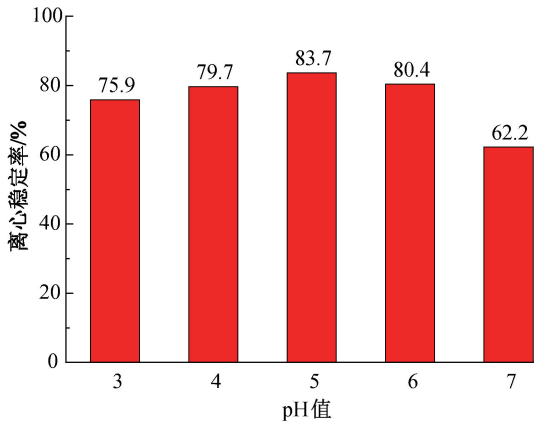


图 9 不同 pH 值液体分散蓝 79 静置 1 d 后的离心稳定率直方图

2.2.2 室温储存稳定性

对 pH 值为 5 的液体分散蓝 79 进行室温储存稳定性实验,结果如图 10、表 5 所示。从中可以看出,液体分散蓝 79 在室温条件下存放 180 d 后,粒径增加了 125 nm,高温分散稳定性及大颗粒残留测试结果仍为

2.2 稳定性研究

2.2.1 pH 稳定性

分散体系中分散剂组分亲疏水官能团的作用效果与体系 pH 值有着较大的关联。对最佳复配工艺制得的液体分散蓝 79 进行 pH 值稳定性探究,测试结果如图 9 所示。

从图 9 中可以看出,pH 值为 5 的染料离心稳定性最佳。其原因可能是因此 pH 值条件下分散体系呈弱酸性,既保证了酚羟基与染料间的结合力,也保证了阴离子型分散剂的电荷作用不被破坏,兼顾了分散剂与染料分子间的吸附作用和分散剂之间的排斥作用。因此,此配方下制得液体分散蓝 79 在该 pH 值条件下具备最优的稳定效果。

5 级。说明染料在长时间的存放过后发生的聚集程度较小,理论上对涤纶织物仍具有较好的染色能力。

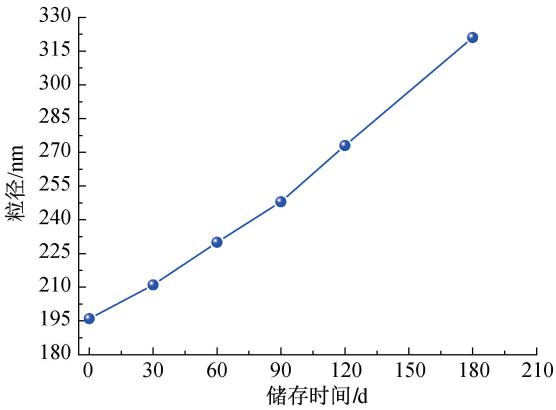


图 10 室温储存 180 d 液体分散蓝 79 的粒径变化曲线

2.3 染色实验

分别选用分散深蓝 HGL、新制液体分散蓝 79、室温存放 180 d 的液体分散蓝 79 在相同工艺条件下对涤纶织物进行染色实验。

表 5 室温存放液体分散蓝 79 的定期测试评级结果		
存放天数/d	高温分散稳定性/级	大颗粒残留/级
60	5	5
120	5	5
180	5	5

2.3.1 染料提升力

三种状态下的分散蓝 79 染料提升力曲线如图 11 所示。图 11 显示:粉状以及 180 d 存放前后的液体分散蓝 79 在涤纶纤维上具有较为接近的提升效果,这也印证了自制液体分散蓝 79 具有与商品染料相近的强度,且 3 支染料在染料用量 3%(owf)时染得布样的表观色深基本达到饱和,提高染色浓度后 K/S 值不再明显提升。

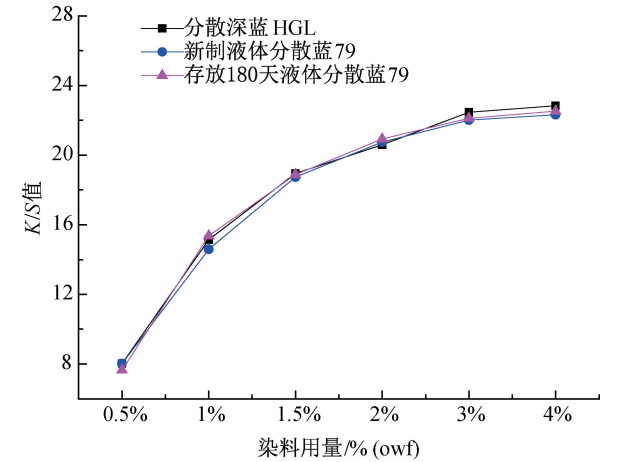


图 11 3 支染料对涤纶纤维的提升力曲线

2.3.2 上染率

测试 3 支染料在染料用量 2%(owf)条件下对涤纶布样的上染率,计算结果显示,分散深蓝 HGL、新制液体分散蓝 79、室温存放 180 d 后的液体分散蓝 79 上染率分别为 96.10%、98.92%、99.30%。由此可以看出,存放前后的液体分散染料上染率均优于粉状染料,这得益于液体分散染料中更少量的分散剂添加,使得染料分子在上染过程中所受影响较小,仅有小部分残留在染液之中。

2.3.3 匀染性

对染料用量 2%、3%(owf)条件下的染色布样进行匀染性测试,结果如表 6、表 7 所示,从表中相对标准偏差测试结果中可以看出,液体分散染料具有与粉状染料近似的匀染性。这主要是因为液体分散染料中的非离子型分散剂与染料颗粒间形成了疏水性结合,在一定程度上减缓了染料的上染速率,达到了少量分散剂高效匀染的效果。

表 6 3 支染料在染料用量 2%(owf)条件下染色布样的匀染性测试数据			
染料类型	分散深蓝 HGL	新制液体分散蓝 79	存放 180 d 液体分散蓝 79
测试点 1	21.3620	21.0470	21.2920
测试点 2	20.7690	20.8360	20.9020
测试点 3	21.3620	20.8070	19.8800
测试点 4	21.3920	20.5440	20.9120
测试点 5	22.1260	20.0550	21.6560
测试点 6	20.3200	20.7030	21.0080
测试点 7	21.3220	20.2700	21.7690
测试点 8	21.8730	21.2230	20.7690
K/S	21.3158	20.6856	21.0235
S	0.5692	0.3868	0.5889
RSD	0.0267	0.0234	0.0280

表 7 3 支染料在染料用量 3%(owf)条件下染色布样的匀染性测试数据			
染料类型	分散深蓝 HGL	新制液体分散蓝 79	存放 180 d 液体分散蓝 79
测试点 1	22.2550	20.8170	21.7170
测试点 2	22.4400	21.3020	22.0520
测试点 3	21.7580	21.4520	21.9460
测试点 4	22.6840	21.3320	22.1910
测试点 5	21.9150	22.2990	22.2770
测试点 6	23.5080	22.0200	21.9780
测试点 7	22.7630	21.0860	22.9450
测试点 8	21.6450	21.6250	21.4220
K/S	22.3710	21.4916	22.0660
S	0.6180	0.4828	0.4459
RSD	0.0276	0.0224	0.0202

2.4 染色残液

2.4.1 残液色度值

分散染料染色结束后,染料分子进入涤纶纤维内部,水溶性的分散剂及部分残留染料留存在水中形成染色残液。液体分散蓝 79 与分散深蓝 HGL 在用量 2%(owf)条件下染色残液吸光度曲线如图 12 所示,仅有少量分散剂添加的液体分散染料残液色度值明显低于商品粉状分散染料。

2.4.2 残液 COD 值

通过对比液体分散染料与商品粉状染料的染色残液 COD 值对液体分散染料应用过程中的降碳能力进行估算。从表 8 中两支染料的染色残液 COD 值对比结果可以看出,液状染料的 COD 值较粉状染料减少了 30.56%,这与液体分散染料中分散剂的少量添加以及其更高的上染率有着密切的关联。

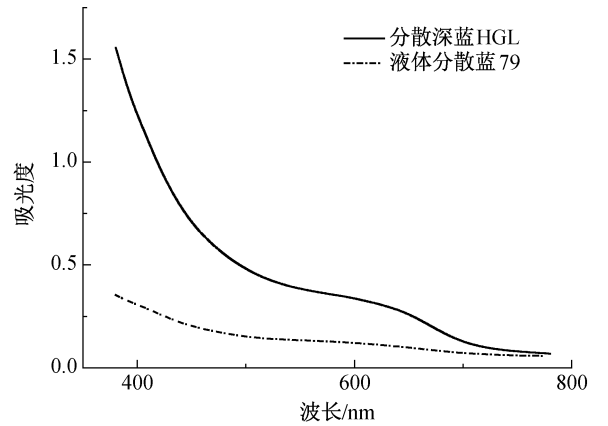


图 12 粉、液分散蓝 79 在用量 2%(owf)条件下染色残液紫外-可见吸收光谱图

表 8 粉、液分散蓝 79 在用量 2%(owf)条件下染色残液 COD 值

项目	分散深蓝 HGL	自制液体染料
COD 值/(mg·L ⁻¹)	3828	2658

3 结 论

为了得到高强度稳储型液体分散蓝 79,本文探究了液体分散蓝 79 中分散剂的最优质量占比,对不同分散剂组分制得液体染料的染料性能进行测试,评价了最优分散剂复配方案制得液体分散蓝 79 的稳储性能,并通过涤纶染色实验对比了液体分散蓝 79 与商品粉状染料-分散深蓝 HGL 的染色性能差异。得到主要结论如下:

- a)在分散剂质量为干滤饼质量的 25%、分散剂组分 SL 与 PFA 比值为 2:1 的条件下,制得液体分散蓝 79 染料粒径为 196 nm,大颗粒残留及高温分散性测试结果均为 5 级。使用冰乙酸、无水乙酸钠将液体分散染料 pH 值调节至 5 后,染料离心稳定率平均可达 83.70%,室温存放 180 d 后,染料粒径增大 125 nm,高温分散稳定性、大颗粒残留仍为 5 级。
- b)自制纳米级液体分散蓝 79 具有与商品粉状染料分散深蓝 HGL 相近的染料强度。室温存放 180 d 的液体分散染料仍具有优于商品粉状染料的上染率以及 与粉状染料相当的匀染性、提升力。在染料用量 2%(owf)条件下对涤纶布样进行染色,液体分散蓝 79 的染色残液色深较分散深蓝 HGL 降低 77.20%,COD 值降低 30.56%。

参考文献:

[1] 梁秋雯,徐弋凯,邹盼盼,等. 近 10 年有关分散染料研究的一些进展[J]. 染料与染色,2014,51(5):13-20.

[2] 艾丽,朱亚伟. 液体分散染料的技术进步及应用[J]. 印染,2019,45(24):47-52.

[3] 柏俊峰. 液体分散染料制备及微量印花技术研究[D]. 苏州:苏州大学,2020:2-8.

[4] 胡会娜,石瑜博,朱亚伟,等. 高力份分散橙 288 液体染料制备、稳定性及染色性能[J]. 丝绸,2021,58(1):8-12.

[5] 艾丽,曹红梅,朱亚伟,等. 基于液体分散染料的微量印花技术[J]. 纺织学报,2018,39(9):77-83.

[6] 魏奕雯. 涤纶织物分散染料免蒸洗印花工艺[J]. 印染,2019,45(9):24-27.

[7] Song Y, Fang K, Bukhari M N, et al. Improved inkjet printability of dye-based inks through enhancing the interaction of dye molecules and polymer nanospheres [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 114702.

[8] Kim G Y, Perumal S, Kim S C, et al. Design and prediction of dye dispersibility stabilized by polymeric dispersants using a Dye-Monomer interaction force measurement[J]. Dyes and Pigments, 2020,107791.

[9] HE J, LUO Y. Novel carboxylate comb-like dispersant used in disperse dyes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 52147.

[10] 王平,赵昱,田安丽,等. 复配分散剂对分散红 60 分散稳定性的影响[J]. 纺织学报,2014,35(10):79-84.

[11] 刘媛媛,钟毅,徐红,等. 液体分散染料的超细化制备工艺[J]. 印染,2021,47(1):6-10.

[12] Luo G, Zhang G, Bai L, et al. Synthesis of tetragonal BaTiO3 powder with size and dispersity optimization via synergy mechanisms of combined dispersants[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 944: 169079.

[13] 赵旭,吴国光,孟献梁,等. Gemini 型助剂与阴离子型分散剂协同作用机理[J]. 中国煤炭,2016,42(4):116-119,123.

[14] Paryoto S, Romdoni Y, Kurnia I. Synergy of surfactant mixtures and Fe₃O₄ nanoparticles for Enhanced oil recovery (EOR) [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023,111125.

[15] 陈荣圻. 印染助剂发展的回顾与展望[J]. 染料与染色,2020,57(1):38-46,54.

[16] 金逐中. 分散剂的稳定机理及筛选方法[J]. 现代涂料与涂装,2016,19(4):30-32.

(责任编辑:张会巍)