

壬基酚聚氧乙烯醚琥珀酸二酯磺酸钠的合成及染色应用

丁阳¹, 季定伟, 黄丹^{1,2*}

(1. 江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏无锡214122;
2. 江南大学江苏省功能纺织中心, 江苏无锡214122)

摘要:以烷基酚聚氧乙烯醚、马来酸酐和亚硫酸氢钠为主要反应物,采用超声-微波协同技术合成了烷基酚聚氧乙烯醚型磺基琥珀酸二酯钠盐 Gemini 表面活性剂,并用 FT-IR 和 ¹H-NMR 对产物结构进行表征。将其应用于毛/涤混纺织物分散染料的一浴法染色。探讨了 pH、浴比、温度和 NS 用量对染色效果的影响,毛/涤混纺织物分散染料一浴法染色最佳染色工艺条件为:染液 pH=3~4,浴比=25:1, *w*(NS)=3% (owf),染色温度为 95℃。在此工艺条件下,分散橙 30、分散蓝 2BW、分散红 73 和分散红 SE-F3B 的染色效果均有提升,且色牢度达 4 级以上。在染色体系中添加 NS 可以降低染色温度,显著提高分散染料的上染率。

关键词:毛/涤混纺织物;分散染料;一浴法;表面活性剂

中图分类号:TQ423.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0078-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.020

Preparation of nonylphenol polyoxyethylene ether sodium sulfosuccinate and its application in dyeing

DING Yan¹, JI Ding-wei¹, HUANG Dan^{1,2*}

(1. Education Ministry Key Laboratory of Science & Technology for Eco-textiles, Jiangsu Engineering Technology Research Center for Functional Textiles, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Engineering Technology Research Center for Functional Textiles, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: An alkylphenol polyoxyethylene ether sulfosuccinate ester sodium salt Gemini surfactant is prepared by ultrasonic-microwave synergistic method using alkylphenol ethoxylate, maleic anhydride and sodium bisulfite as main raw materials. The structure of resulting products is characterized by FTIR and ¹HNMR. This Gemini surfactant is then applied to one bath dyeing process of wool/polyester blended fabric. The influences of pH value, bath ratio, dyeing temperature and the dosage of auxiliary agent on the dyeing effects are discussed. The optimized dyeing conditions are: 3-4 of pH value, 25:1 of bath ratio, 95℃ of dyeing temperature, 3% (owf) of *w*(NS). Under this condition, the dyeing effects of Disperse Orange 30, Disperse Blue 2BW, Disperse Red 73 and Disperse Red SE-F3B are all improved, and the fastness of wet rubbing is 4 or/and 4-5 grade. The dye-uptake and K/S value can be significantly increased with the auxiliary agent NS in the dyeing process.

Key words: wool/polyester blended fabric; disperse dyes; one-bath dyeing; gemini surfactant

由于涤纶和羊毛纤维物理和化学特性的差异较大,毛/涤混纺织物的染色问题一直是研究的热点和难点^[1-3]。毛/涤纺织物染色主要有 2 种途径:一是采用分别上染不同纤维的混合染料^[4-5];二是由同种染料得到同一色泽^[6-8]。混合染料一浴法染色时间短,生产效率高,能耗低,还有利于降低羊毛的损伤,但该工艺存在分散染料对羊毛沾色严重,染色温度存在矛盾和同色性较难控制等问题^[3,9]。分散染料对羊毛/涤纶混纺织物一浴法染色,不但节约生产成本,而且还克服了部分毛用染料染色废水处理难,湿牢度较差,对环境污染严重等缺点^[6]。但该方法的关键是染浴中需加入助剂,以降低染色温度和提

高染料对羊毛的上染率和匀染性^[3,10]。Lewis 通过烷基化助剂预处理羊毛提高纤维对分散染料的亲和力,实现了分散染料对羊毛/涤纶混纺织物染色^[7]。Marti 研究了两性型表面活性剂磷酸酯为分散染料对羊毛织物的染色载体,能够显著提高染料的上染率^[11]。宋心远等^[12]研制的助剂 LAB 通过对分散染料及纤维的双重作用,使分散染料能够上染羊毛纤维,同时对涤纶纤维起促染作用。通过在分散染浴中加入反应性助剂或复配助剂对毛/涤分散染料一浴法染色,该方法具有不受染料色谱限制,不影响天然纤维自身优良特性,使用简便,染色效果好等特点。

笔者采用超声-微波共辐射技术合成了烷基酚

收稿日期:2015-10-18

基金项目:南通苏州大学纺织研究院开放基金资助项目(NS1211)

作者简介:丁阳(1991-),男,硕士生,主要研究方向为功能性纺织染整助剂制备及应用,837909224@qq.com;黄丹(1957-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为绿色生态助剂的合成及应用,功能材料、天然生物质纤维资源的综合利用,废弃纤维的再利用,通讯联系人,huangdan6@163.com。

聚氧乙烯醚型磺基琥珀酸二酯钠盐双子表面活性剂(SDNPEO)^[13],并将其与筛选的载体(苯甲酸苄酯)为主要成分复配制备了一种分散染料染色助剂NS。该复合助剂被用作毛/涤混纺织物分散染料一浴法染色的促染剂,能降低染色温度,提高上染率。

1 实验部分

1.1 主要材料和仪器

织物:毛/涤混纺机织物(20/80),无锡市售。

试剂:烷基酚聚氧乙烯醚,江苏海安石油化工总厂生产;顺丁烯二酸酐、对甲苯磺酸、亚硫酸氢钠、苯甲酸苄酯(BB)、无水乙醇、冰醋酸,国药集团上海化学试剂公司生产;分散橙30、分散蓝2BW、分散红73和分散红SE-F3B,浙江闰土化工集团有限公司生产。

仪器:XO-SM50型超声-微波组合反应器系统,中国南京先欧仪器制造公司生产;Nicolet nexus 470红外光谱仪,美国 Thermo Electric 生产;AVANCE III Bruker AV-400 MHz 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司生产;L-12A型振荡水浴锅,瑞比有限公司生产;101A-1B型电热鼓风干燥箱,上海安亭科学仪器有限公司生产;Color-eye 7000A型测配色仪,Gretag Macbeth公司生产;SW-12A型耐洗色牢度试验仪,无锡纺织仪器厂生产;Y6571 II型耐摩擦色牢度仪,温州大荣纺织标准仪器厂生产;LA2002-A型红外染色试样机,瑞比有限公司生产;UV-2802S型双光束紫外可见分光光度计,美国 UNIC 公司生产。

1.2 烷基酚聚氧乙烯醚型磺基琥珀酸二酯钠盐的合成

反应分2步进行。首先,在装有分水器和回流冷凝管的专用三口烧瓶中加入干燥的壬基酚聚氧乙烯醚-10(0.2 mol)、马来酸酐(0.1 mol)和酸酐质量分数为3%的催化剂TsOH,使液面没过超声探头1 cm为准,通入N₂,设置反应温度为130℃,微波功率为400 W,超声波功率为180 W,反应时间为60 min,得到烷基酚聚氧乙烯醚马来酸双酯(酸度滴定法测得酯化率为90%)。随后用30%的氢氧化钠溶液将酯化产物pH调节为6~7左右。然后缓慢加入30%亚硫酸氢钠水溶液(0.1 mol),设定超声波功率为360 kW,微波功率为300 W,在70℃、氮气气氛下反应60 min,结束反应,产物冷冻干燥,得淡黄色固体。用碘值滴定法计算壬基酚聚氧乙烯醚(10)磺基琥珀酸二酯钠盐(SDNPEO)的磺化率为78%。产物结构表征结果如下:

IR (iTR) (cm⁻¹): 3 060、3 040、2 916、2 850 (C—H 伸缩振动), 1 734 (C=O 伸缩振动), 1 580、1 520 (苯环骨架振动), 1 469 (C—H 弯曲振动); 1 101 (C—O 伸缩振动), 1 038 (S—O 伸缩振动)。

¹H-NMR (400 MHz, H₂O) δ: 7.01 ~ 6.72 (m, 8H), 4.25 ~ 4.18 (m, 3H), 4.13 ~ 3.80 (m, 8H), 3.70 ~ 3.50 (m, 72H), 2.55 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 1.62 ~ 1.33 (m, 28H), 0.95 (t, J = 6.7 Hz, 6H)。

1.3 复合助剂NS的制备

以合成的SDNPSS和BB为主要原料,制备复合助剂(NS),SDNPSS和BB的摩尔质量比为1:3。

1.4 染色工艺

染色工艺曲线如图1所示。

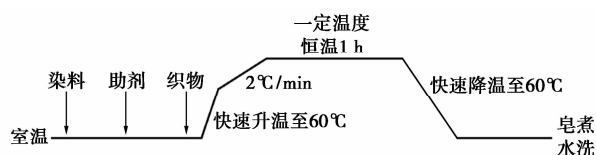


图1 染色工艺曲线

1.5 测试方法

上染率:采用残液法测定分散染料对织物的上染百分率($E\%$)。吸取染色前染液3 mL于50 mL容量瓶中,加入乙醇7 mL,用 $V(\text{乙醇})/V(\text{水})=7:3$ 的混合溶剂补充至标准刻度,然后在最大吸收波长处测定染色前染液的吸光度 A_1 ;染色后将残液转移至500 mL容量瓶,用热水、冷水交替洗涤染色样,收集洗液并入容量瓶,用去离子水定容。取3 mL至10 mL容量瓶,乙醇定容,测定其吸光度 A_2 。则

$$E(\%) = 1 - (A_2/A_1) \times 100$$

K/S 值:采用测配色仪进行测定。

耐摩擦色牢度:按GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验耐洗色牢度》中所述方法进行测定。

耐洗色牢度:按GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验耐洗色牢度》中所述方法进行测定。

变色牢度:采用GB 250—2008《评定变色用灰色样卡》中所述方法进行评定。

沾色牢度:采用GB251—2008《评定沾色用灰色样卡》中所述方法进行评定。

织物强力测试:参照GB 3923.1—1997测定织物断裂强力,以断裂强力损伤百分率(D)表示助剂处理对织物强力损伤程度:

$$D(\%) = [(N_1 - N_2)/N_1] \times 100$$

式中, N_1 为未处理织物的断裂强度; N_2 为助剂处理织物的断裂强度。

2 结果与讨论

在染色过程中,染料种类、染色温度、染色时间、染浴 pH 及载体种类及其加入量等因素都会对涤纶上染率及羊毛沾色产生影响^[15]。因此,笔者考察了染浴 pH、浴比、染色温度及助剂用量对毛/涤混纺织物分散染料染色的影响,优化了染色工艺。

2.1 染液 pH 的影响

染色条件:分散红 SE-F3B 的质量分数为 2%,浴比为 35:1,染色温度为 95℃,复配助剂 NS 的质量分数为 3%。不同 pH 的染液中毛/涤混纺染色织物的 K/S 值如表 1 所示。

表 1 不同 pH 下染色毛/涤混纺织物的表现颜色深度

pH	6~7	3~4	2~3
K/S	4.69	5.31	5.39

由表 1 可知,染料对织物的上染百分率随着染液 pH 的增大而降低。这是由于染液 pH 低于羊毛等电点(pH 为 4.2~4.8)时,羊毛的氨基吸附氢离子带正电荷,而自制助剂是阴-非离子型助剂,并且商品分散染料中分散剂胶束外层也带有负电荷,分散染料增溶于助剂胶束中,他们都可通过库仑力吸附于纤维上。但染液 pH 过低时,吸附过快,匀染性差,同时也有可能致羊毛损伤,因此适宜的 pH 范围是 3~4。

2.2 浴比对毛/涤混纺织物染色深度的影响

染色条件:分散红 SE-F3B 的质量分数为 2%,染色温度为 95℃,助剂 NS 的质量分数为 3%,pH 为 3~4,在不同浴比下进行染色,浴比对织物染色效果的影响如表 2 所示。

表 2 浴比对毛/涤混纺织物染色深度的影响

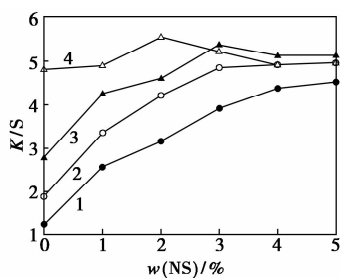
浴比	50:1	35:1	25:1	15:1
K/S	4.71	5.31	5.37	5.47

在其他染色条件相同时,浴比的降低实质就是增大了染液中的染料浓度。随着浴比的降低(由 50:1 降至 15:1),染色织物的 K/S 值也随之增大,但提高的幅度逐渐减小。在相同染料用量时,采用小浴比染色有利于提高染料的上染百分率。但浴比太小则不利于织物的匀染。综合考虑,选用 25:1 的浴比较为适宜。

2.3 助剂质量分数及温度对染色性能的影响

在 pH 为 3~4,浴比为 25:1,分散红 SE-F3B 质量分数为 2% 的条件下,考察了助剂 NS 用量和染色

温度对染色试样的 K/S 值的影响,结果如图 2 所示。



1—75℃;2—85℃;3—95℃;4—110℃

图 2 染色温度和 NS 质量分数对织物表现颜色深度的影响

染液中加入助剂 NS 后,染色试样的 K/S 明显提高,但当助剂 NS 的质量分数超过 3% 后,染色试样的 K/S 值提高不再显著甚至下降。NS 为多组分助剂,在染液中既能对分散染料产生分散增溶作用,又能促进纤维的增塑及溶胀。助剂质量分数的增加可加快染料对纤维的吸附和扩散,提高得色量。但助剂 NS 的质量分数超过一定量后,会形成“第三相”,使大量的染料增溶在染液中,反而会降低染料对纤维的吸附和平衡上染量。结合染色牢度(如表 3 所示)得出最佳的助剂 NS 的质量分数为 3%。

表 3 NS 质量分数和染色温度对分散红 SE-F3B 染色牢度的影响

w(NS)/%	75℃		85℃		95℃		110℃	
	变色	湿摩	变色	湿摩	变色	湿摩	变色	湿摩
0	2~3	2~3	3	2~3	3	3	3	3
1	2~3	3	3~4	2~3	3~4	4	3	3~4
2	2~3	3~4	3~4	3	3~4	4	4	4
3	3~4	4	3~4	4	4	4	4	4
4	4	3~4	4	4	4	4	4	4~5
5	4~5	4	4	4	4	4~5	4~5	4~5

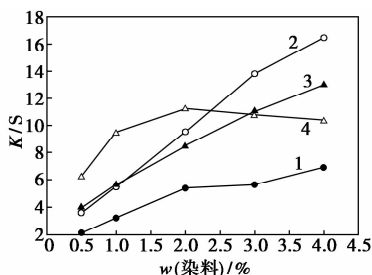
从图 2 中也可以看出,温度对染色结果影响显著。上染百分率随着染色温度的升高而提高,95℃和 110℃时的染色上染百分率较 85℃时提高显著。染色温度的升高,使得羊毛纤维孔径及膨胀性能增加,减小了染料扩散时鳞片层形成的“壁障”。且染液温度超过涤纶的玻璃化转变温度后,涤纶纤维无定形区的分子链段运动加剧,纤维内部易形成有利于染料分子扩散的较大孔穴。因此,升温有利于提高分散染料的上染量,但 110℃染色织物的手感稍差。高温会导致羊毛的损伤,通常羊毛适宜的染色温度须低于 100℃。助剂 NS 对涤纶有增塑作用,使得羊毛/涤纶混纺织物染色温度明显降低,在 95℃

左右染色可行。

在毛/涤混纺织物分散染料一浴法染色中,分散染料对涤纶的染色和羊毛的沾色同时进行,而羊毛的沾色是造成染色织物牢度差的主要原因。因此,可采用降低羊毛纤维沾色的方法改善涤纶对分散染料的吸附能力,提高染色牢度^[16]。因为载体能够加速染料对涤纶的上染速率,故可以被用来降低对羊毛的沾色。不同染色温度和不同质量分数助剂染色后的毛涤织物的染色牢度如表3所示。由表3可知,助剂可以使织物获得较好的染色牢度,表面活性剂与载体的协调作用改善了由于羊毛沾色严重而导致毛涤织物染色牢度差的问题。尤其在95℃、助剂NS质量分数为3%的最优条件下,染色织物的变色牢度和湿摩擦牢度均达到了4级。充分说明了助剂NS是一种优良的毛涤混纺织物的促染剂。

2.4 不同分散染料的染色效果

在上述优化的染色条件下,选用分散红 SE-F3B、分散蓝 2BW、分散红 73 和分散橙 30 四种分散染料对毛涤混纺织物染色,测定染料质量分数为1%~5%时染色织物的K/S值,得到分散染料质量分数与织物表观深度的关系曲线如图3所示,染色牢度如表4所示。



1—分散红 SE-F3B; 2—分散蓝 2BW;
3—分散红 73; 4—分散橙 30

图3 分散染料的染色性能

表4 不同分散染料染毛涤混纺织物的染色牢度

w(NS)/ %	分散红 SE-F3B		分散蓝 2BW		分散红 73		分散橙 30	
	变色	湿摩	变色	湿摩	变色	湿摩	变色	湿摩
	2	4	4	4	4	4	4~5	4
3	4	4	4	4	4	4~5	4	4~5

由图3可以看出,随着染料质量分数的增加,织物的表观深度K/S值相应增加,但不同分散染料的染深性存在一定差异,其中极性取代基较多或分子线性较好的分散橙30和分散蓝2BW对纤维的亲合力较大,表观深度K/S值随染料质量分数的增加而

增大的幅度较大,适宜染深色;分散红SE-F3B和分散红73染色织物的表观深度K/S值随染料质量分数的增加而增大的幅度相对较小,适宜染中、浅色。当染液质量分数为2%和3%时,上述4种分散染料染色毛涤织物具有优良的色牢度,分别为4和4~5级。

3 结论

壬基酚聚氧乙烯醚琥珀酸二酯磺酸钠阴离子-非离子 Gemini 表面活性剂与苯甲酸苄酯的复合助剂(NS)对纤维具有溶胀、增塑等作用,能显著改善毛/涤混纺织物分散染料一浴法染色性能,提高上染率和K/S值。在95℃下,染浴pH为3~4,浴比为25:1,NS质量分数为3%时,能获得好的染色效果。

参考文献

- [1] 周晓东,张鹏飞,隋淑英,等.羊毛混纺织物的染色[J].毛纺科技,2006,12:15-19.
- [2] Doughty S M. The dyeing of polyester/wool blends[J]. Coloration Technology, 1986, 16: 25-38.
- [3] Mehta T M. Practical problems and their solutions in dyeing of polyester/wool blends[J]. Man-Made Textiles in India, 1984, 27: 514.
- [4] Wang J, Åsnes H. One-bath dyeing of wool/polyester blends with acid and disperse dyes. Part 1—wool damage and dyeing conditions [J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1991, 107: 274-279.
- [5] Wygand Jr W. Dyeing blends of polyester/wool and polyester/cellulosic fibers[J]. Textile Chemist & Colorist, 1969, 1: 15-18.
- [6] Cai X, Song X. One-bath dyeing of polyester/wool blend with disperse dyes [J]. Journal of Dong Hua University (English Edition), 2001, 18: 8-12.
- [7] Lewis D M, Broadbent P J. A universal dye for all fibres—are disperse dyes capable of fulfilling this vision? [J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1997, 13: 159-164.
- [8] 郑庆康,杨晓明,杜倩.涤棉、毛涤混纺织物分散染料一浴法染色[J].印染助剂,2002,19:14-17.
- [9] 杨一铭.毛/涤混纺织物一浴法染色的研究[D].上海:东华大学,2009.
- [10] 余静.羊毛/涤纶混纺织物分散染料染色新型助剂的合成与研究[D].乌鲁木齐:新疆大学,2005.
- [11] Marti M, Coderch L, de la Maza A, et al. Phosphatidylcholine liposomes as vehicles for disperse dyes for dyeing polyester/wool blends [J]. Textile Research Journal, 1998, 68: 209.
- [12] 蔡翔,宋心远.助剂LAB在羊毛涤纶混纺织物分散染料一浴法染色中的应用[J].印染助剂,2002,19:16-19.
- [13] 葛虹.琥珀酸酯磺酸盐系列表面活性剂的合成与开发[J].表面活性剂工业,1992,1:1-6,52.
- [14] Zhen L, Huang D, Li R, et al. Synthesis of polyoxyethylene (n) stearyl ether sodium sulfosuccinate by ultrasonic-microwave co-irradiation technology [J]. Current Microwave Chemistry, 2016, 3(1): 1-7.
- [15] 刘波.分散染料常压可染改性涤纶的结构和染整加工性能[D].北京:北京服装学院,1991.
- [16] Afifi T H, Sayed A Z. One-bath dyeing of polyester/wool blend with disperse dyes [J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1997, 113: 256-258. ■