

# 促进剂 BEA 在涤纶分散染料低温染色中的作用

魏连超<sup>1</sup>, 邵建中<sup>1</sup>, 戚栋明<sup>1</sup>, 汤利桥<sup>2</sup>, 张克和<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;

2. 国家羽绒制品质量监督检验中心(萧山), 浙江 杭州 311202)

**摘要** 为更好地开发高效、节能、环保的涤纶分散染料低温染色新技术, 研究新型环保型促进剂 BEA 在涤纶分散染料低温染色中的作用和效果。通过考察 BEA 对分散染料在水中溶解性和对涤纶玻璃化转变温度的影响, 证明促进剂 BEA 对分散染料具有增溶助溶作用, 对涤纶具有膨化增塑作用。通过相关染色试验发现: 促进剂 BEA 具有优良的促染作用, 但促进剂用量存在一个最佳浓度, 分散染料用量为 6% (o. w. f)、染色温度为 108 °C 时最佳质量浓度为 0.8 g/L。在这个浓度附近, 促进剂 BEA 的加入可明显提高分散染料低温染色涤纶的上染速率、上染率以及织物的染深性, 其优良的促染作用可使低温染色效果接近甚至超过高温高压染色效果。

**关键词** 促进剂; 涤纶; 分散染料; 低温染色

中图分类号: TS 193.638 文献标志码: A

## Role of promoter BEA in low temperature dyeing of polyester fiber with disperse dyes

WEI Lianchao<sup>1</sup>, SHAO Jianzhong<sup>1</sup>, QI Dongming<sup>1</sup>, TANG Liqiao<sup>2</sup>, ZHANG Kehe<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

2. China National Down & Feather Products Inspection and Testing Center (Xiaoshan), Hangzhou, Zhejiang 311202, China)

**Abstract** For developing a high-efficient, energy-saving and environmental-friendly low temperature dyeing technology of disperse dyes, the role of novel promoter BEA in low temperature dyeing of polyester fiber with disperse dyes was investigated. The effects of BEA on the solubility of disperse dyes in water and on the glass transition temperature of polyester fiber were studied by solubility experiment and differential scanning calorimetry (DSC), and a series of corresponding dyeing experiments were carried out. It was found that BEA promoted solubilization of disperse dyes and had plasticizing effect for polyester fiber, thus promoter BEA exhibited excellent accelerating dyeing action. However, there existed an optimal concentration of the promoter, i. e., 0.8 g/L when the disperse dyes concentration was 6% (o. w. f) and the dyeing temperature 108 °C. Around this concentration, the addition of BEA into dye bath can improve the dyeing rate, dye uptake and K/S value obviously, and its good dyeing accelerating effect makes it possible that the dyeing result of low temperature dyeing is close to, or even better than, those of high temperature and pressure dyeing.

**Key words** promoter; polyester fiber; disperse dyes; low temperature dyeing

涤纶是一种结构紧密的疏水性纤维, 具有良好的理化性能, 是合成纤维中最重要的品种之一。经纺丝拉伸和预热稳定后, 纤维的结晶度、取向度提高, 并在表面形成一层定向排列、不易穿透的分子

层, 且聚酯分子中缺少可与染料发生结合的活性基团, 因此, 不利于染料的扩散和上染。分散染料是一种非离子型染料, 分子结构小, 适应涤纶染色; 但因其不含—COOH、—SO<sub>3</sub>H等强水溶性基团, 在水中

收稿日期: 2008-08-11 修回日期: 2009-02-24

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)

作者简介 魏连超(1984—), 男, 硕士生。研究方向为染整新技术。邵建中 通讯作者, E-mail: jshao@zstu.edu.cn。

溶解度低,以分子态存在的染料少,不利于染料在较低温度下的吸附和上染,因此,用分散染料对涤纶染色通常需要采用高温高压染色(120~130℃)或热熔染色(180~220℃)工艺,以促使纤维膨化和染料的扩散上染<sup>[1]</sup>。但高温染色能耗大,设备投入成本高,易使含涤多元纤维织物中的弱纤维受损<sup>[2-4]</sup>。当前,节能降耗已成为纺织印染业的主旋律,多元纤维面料的开发也已成为新型高档面料开发的主要途径,因此,涤纶的分散染料低温染色技术日益受到重视<sup>[5-8]</sup>。

本文以无毒无味、易生物降解的促进剂 BEA 及其专用乳化剂 YLR 为新型配套助剂,以分散蓝 HGL 为代表染料,以涤纶为目标纤维,通过考察新型促进剂对分散染料和涤纶的增溶增塑作用,及其在低温染色中对染色行为和最终染色效果的影响,研究新型助剂在涤纶分散染料低温染色过程中的促染作用,以期开发一种高效、节能、环保的涤纶分散染料低温染色新技术。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

涤纶纤维规格为 200 dtex/170 f。分散蓝 HGL (C.I. Disperse Blue 79), 商品染料。脂肪醇聚氧乙烯醚型助剂(平平加 O/JFC)、十二烷基硫酸钠(SDS)、烷基聚氧乙烯硫酸钠(AES)均为工业品。促进剂 BEA(含有苯环和酯基的环保型低分子化合物)、乳化剂 YLR(与 BEA 配套的专用复合乳化剂)均为实验室自制。

### 1.2 染色方法和表征

助剂对分散染料增溶作用的比较:分别配制含有 0.4 g/L 分散蓝 HGL 和 0.8 g/L 不同助剂的系列溶液,静置 4 h 后取上层溶液用紫外-可见分光光度计(PE Lambda 900, USA)在可见光范围内进行扫描,得到波长-吸光度曲线,通过对吸光度的分析来比较不同助剂的增溶效果。

BEA 对涤纶增塑作用的研究:将 1 g 洗净的涤纶放置于浴比为 1:50 的促进剂 BEA 过饱和水溶液中,在 108℃ 处理 2 h,而后取出用沸水反复清洗、在 50℃ 真空干燥 24 h。将 BEA 处理前后的涤纶在差示扫描量热仪(PE DSC 7, USA)上进行热分析,研究 BEA 对涤纶的增塑作用,升温速率 10℃/min,最高温度 300℃,氮气氛围。

低温染色工艺:于 25℃ 入染,以 2℃/min 的速

率升温到 108℃,保温 60 min,降温,还原清洗,晾干。

恒温升温上染速率曲线的测定:60℃ 入染,升温速率 1℃/min,每隔 10 min 取 1 个染样,采用残液法测定上染率,绘制温度、时间与上染率关系曲线。

染色保温阶段上染率和  $K/S$  值的测定:60℃ 入染,30 min 内匀速升温至设定温度,取第 1 个染样,然后恒温处理,每隔 20 min 取 1 个染样,直至取样结束,染色样品经还原清洗和干燥后,应用测色配色仪(DataColour SF600+, USA)测定其  $K/S$  值,采用残液法测定上染率。

标准染液组分:染料用量 6%(o.w.f), BEA 用量 4%(o.w.f), YLR 用量 8%(o.w.f)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 促进剂 BEA 对分散染料的增溶作用

一般认为分散染料在染液中主要以悬浮体形式存在,只有极少量以单分子的形式溶解于水中,另一部分可增溶于表面活性剂胶束中,这 3 种状态的分散染料在染液中保持动态平衡,只有单分子状态的染料才能上染<sup>[1]</sup>,因此,通过助剂的增溶作用可提高分散染料在胶束中的分配比重,再通过胶束内染料分子簇与水相中溶解状态染料单分子间的动态平衡,可快速提高体系中溶解状态染料分子的含量,有利于分散染料的上染。

静置 4 h 去除染液中大量的悬浮颗粒,测试上层溶液在可见光范围内的吸收光谱,以评价促进剂 BEA、专用乳化剂 YLR 和几种典型表面活性剂在室温状态对分散蓝 HGL 水中溶解性和在胶束中增溶性的影响,其结果如图 1 所示。

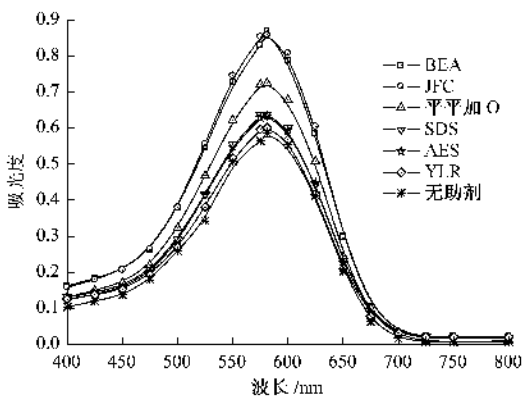


图 1 不同助剂对分散蓝 HGL 吸收光谱的影响  
Fig. 1 Effect of promoter type on absorbance curves of Disperse Blue HGL solution

从图 1 可见,分散蓝 HGL 的最大吸收波长在 581 nm 左右,表面活性剂类型对分散染料最大吸收波长影响不明显,但加入表面活性剂后染液吸光度都有不同程度的提高。可见助剂的加入不同程度地提高了体系中处于溶解和胶束状态分散染料的比重,起到增溶作用。其中由 BEA 和 YLR 组成的新型助剂、非离子型表面活性剂 JFC 的增溶效果最为明显,分别将最大吸收波长处的吸光度从空白样的 0.586 提高到 0.871 和 0.859。而阴离子型表面活性剂(SDS 和 AES)以及 YLR 单独使用时对分散蓝 HGL 的增溶效果均不明显,在 581 nm 处的吸光度提高十分有限。

试验发现, BEA 溶解性差,室温状态加入量为 0.8 g/L 时有大量 BEA 以胶团形式存在,单独使用时中层溶液吸收光谱与分散蓝 HGL 的空白样吸收光谱基本重合。可见非离子型表面活性剂具有比阴离子型表面活性剂更好的增溶效果,但一般认为阴离子型表面活性剂更易形成胶束,因而认为增溶作用涉及助剂 2 方面能力:第一,助剂应具有形成大量胶束的能力;第二,这些胶束须与分散染料相似相容,具有吸纳大量分散染料分子和晶粒的能力。非离子型表面活性剂(JFC 和 AEO)具有比阴离子型表面活性剂(SDS 和 AES)更好的吸纳能力,因此增溶效果更好。同理, YLR 吸纳能力有限, BEA 在水相中溶解和形成胶束能力都较弱,而 YLR 与 BEA 搭配组成配套助剂,一方面 YLR 可形成胶束包含 BEA,大大提高 BEA 在水中的溶解性/分散性,另一方面 BEA 具有与分散染料相似的分子结构,在胶束中与分散染料分子相似相容,大大提高分散染料在胶束中的分配比重。当然,少量溶解于水相中的 BEA 也可以通过改变溶剂的性质直接提高分散染料在体系中的溶解度,因此,配套助剂的使用,对分散染料起到很好的增溶助溶作用。

## 2.2 促进剂 BEA 对涤纶的增塑作用

为研究 BEA 对涤纶的增塑作用,分别对涤纶原样、在 108 °C 清水中处理 2 h 的涤纶、在 108 °C BEA 过饱和溶液中处理 2 h 后的涤纶进行干燥处理,用差示扫描量热仪中进行热分析,结果如图 2 所示。

图 2 中第 1 条曲线为涤纶原样的 DSC 曲线,其中, 80 °C 处的平台落差是由涤纶发生玻璃化转变引起材料热性能变化所致,此处对应的温度为玻璃化温度  $T_g$ ; 在 140 °C 处的热释放峰对应于聚酯分子的结晶行为结晶温度  $T_c$ ; 在 255 °C 处的热吸收峰对应于聚酯分子的熔融行为,此处对应的温度为熔融温

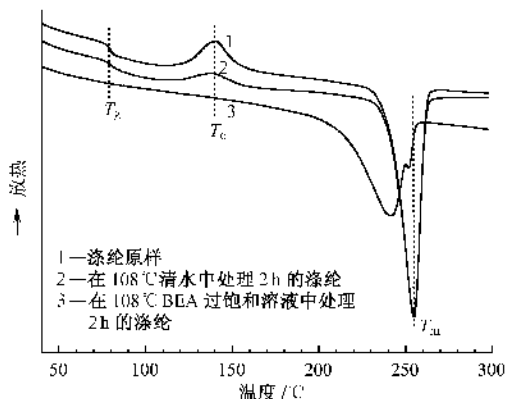


图 2 BEA 处理前后涤纶的差示扫描量热曲线

Fig.2 Typical DSC curves of polyester fiber with and without treatment by BEA solution

度  $T_m$ 。第 2 条曲线为清水处理后涤纶的 DSC 曲线,其玻璃化温度、结晶温度以及熔融温度都与涤纶原样的特征温度一一对应,说明在 108 °C 清水中的处理工艺对涤纶性能的影响不明显。第 3 条曲线为 BEA 过饱和水溶液处理后涤纶的 DSC 曲线,在测量范围内,代表玻璃化温度的平台落差消失,可见其玻璃化温度已下降到 40 °C 以下,远低于涤纶原样的玻璃化温度。另外,曲线中反映聚酯分子结晶能力的结晶峰完全消失,反映聚酯熔融的熔融峰明显向低温方向偏移。经 108 °C 过饱和 BEA 溶液处理 2 h 后,大量与聚酯纤维分子单元结构相近的促进剂分子已进入涤纶内部, BEA 分子的存在,明显改变了涤纶内部的聚集态结构,一方面提高了纤维大分子的运动能力( $T_g$  和  $T_m$  左移),另一方面大大削弱了涤纶内部的重排结晶能力( $T_c$  峰消失),最终导致 BEA 改性涤纶无定型状态比重加大,内部空隙增多增大,因此,认为 BEA 可对涤纶起到很好的膨化增塑<sup>[9-10]</sup>作用。这一作用在涤纶的低温染色过程中,可增多、加大涤纶内部的空隙,有利于更多分散染料分子更快地从纤维表面扩散到纤维内部。

## 2.3 促进剂 BEA 在染色过程中的促染作用

在 BEA 中添加 YLR,经乳化后可明显提高其在染液中的分散性,因此,染色实验中通常先以 1:2 的比例调制 BEA 与 YLR,再作为新型助剂配套使用。为了研究新型助剂在涤纶分散染料染色过程中的作用,分别从上染率、上染速率和织物染深性几方面进行考察。

图 3 比较了无 BEA 和 BEA 用量为 3% (o. w. f) 时分散蓝 HGL 的上染速率曲线,发现 BEA 的引入可显著提高上染速率和分散染料上染率。图 4 进一步

考察了 BEA 质量浓度对上染率的影响,发现随着 BEA 质量浓度的增加,上染率逐渐上升,在质量浓度为 0.8 g/L 时达到最大值(73.9%),较无助剂时增加近 20%。这是因为:一方面 BEA 对分散染料具有增溶助溶作用,可有效提高染液中分子态染料的含量,便于单分子染料更多更快地吸附到纤维表面;另一方面 BEA 对涤纶具有增塑作用,可使纤维在常压低温染色条件下就具有较大程度的膨化效果,使染料的可吸度增加,有利于染料扩散进入纤维内部,从而最终显著提高上染速率和上染率。可见, BEA 在涤纶分散染料低温染色过程中可起到很好的促染作用。

反而降低。

可见体系中促进剂用量存在一个最佳值,这个最佳用量与染料浓度和染色温度有关。在本体系中,当分散染料用量为 6% (o. w. f)、染色温度为 108 °C 时, BEA 最佳用量约为 0.8 g/L。在这个浓度附近,促进剂的加入一方面可确保必要的增塑作用,另一方面既可提供一定的增溶助溶作用,又不至于在染浴中产生大量染料残留,可起到最佳的促染作用。

### 2.4 助剂促染作用下的低温染色效果

进一步的恒速升温染色实验发现,助剂的加入可明显提高分散染料在较低温度时的上染速率,其结果如图 5 所示。

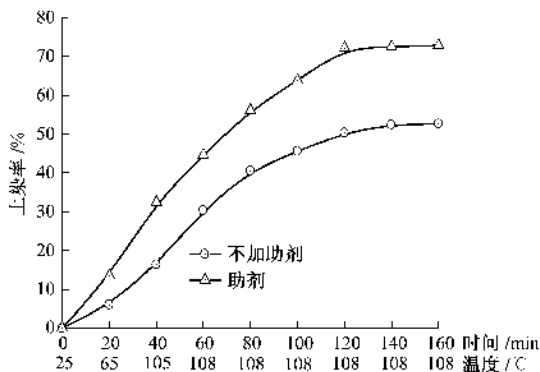


图 3 低温染色中 BEA 对分散蓝 HGL 上染速率的影响

Fig.3 Effect of BEA on dyeing rate of Disperse Blue HGL in low temperature dyeing

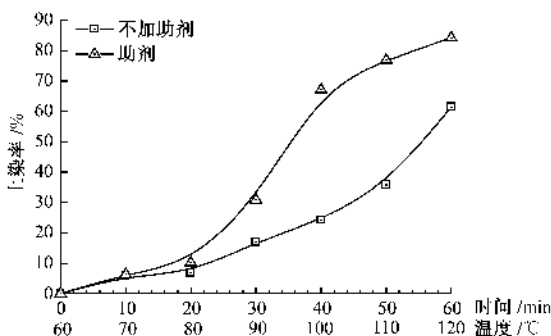


图 5 恒速升温染色中 BEA 对分散蓝 HGL 上染速率的影响

Fig.5 Effect of BEA on dyeing rate of Disperse Blue HGL in constant-heating-rate dyeing

在测试范围内,无促进剂时分散染料在 110 ~ 120 °C 之间的上染速率(曲线斜率)最大,而有促进剂存在时,在 90 ~ 100 °C 之间上染速率最大,并在一个较低温度(100 °C)时达到较高的上染率(67.1%,高于无促进剂时 120 °C 的上染率)。可见: BEA 的优良促染作用,有望使分散染料在低温染色条件下实现常规高温高压染色条件下才能达到的染色效果。

以上预测得到了相关染色实验的进一步佐证。图 6、7 分别对助剂促染条件下的低温染色和高温高压染色进行了效果比较。

图 6 示出温度为 108、120、125 °C 时,分散染料在保温阶段的上染率曲线,并与 BEA 促染作用下的低温染色上染率曲线进行了比较。可见,在较低温度下分散染料较难扩散进入纤维内部,因而在 108 °C 染色条件下上染率较低,即使通过保温 100 min,其上染率也不足 60%。随着保温温度逐渐提高(120 °C 和 125 °C),上染率随之明显增大。而促进剂的应用,可在低温染色(108 °C)条件下即起到明显的促染作用,其在保温阶段的上染率高于

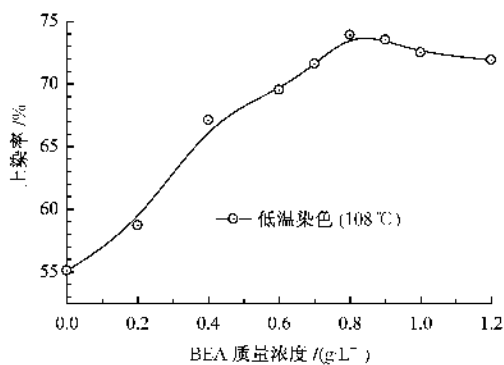


图 4 BEA 质量浓度对分散蓝 HGL 上染率的影响

Fig.4 Effect of BEA concentration on dye uptake of Disperse Blue HGL in low temperature dyeing

值得注意的是:图 4 中当 BEA 质量浓度超过 8% 后,随着 BEA 质量浓度的继续提高,上染率反而有所降低。这是由于此时 BEA 对纤维的增塑作用及染色的促进效果已不再十分明显,而增溶助溶作用继续增强,以至于大量的分散染料可稳定地与过量的 BEA 相结合而残留在染浴中,最终导致上染率

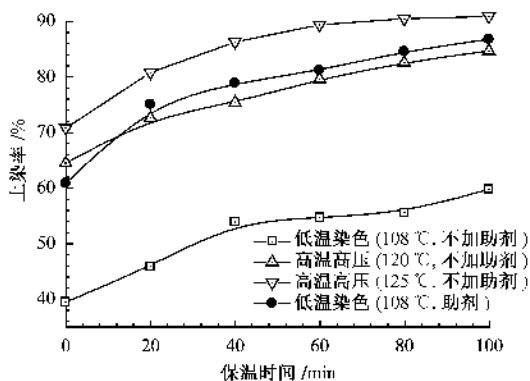


图 6 保温温度和助剂对保温阶段分散蓝 HGL 上染率的影响

Fig.6 Effects of holding temperature and BEA on dye uptake of Disperse Blue HGL during holding stage

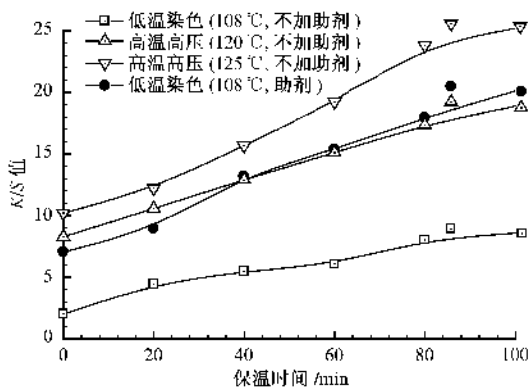


图 7 保温温度和助剂对涤纶织物  $K/S$  值的影响

Fig.7 Effects of holding temperature and BEA on  $K/S$  values of dyed fabrics during holding stage

120 °C, 略低于 125 °C 时的高温高压上染率, 并最终在保温 100 min 后达到 87% 的上染率高点。

图 7 对染色织物的染深性 ( $K/S$  值) 进行了比较。由图可见, 低温染色织物染深性较差, 且随染色时间延长, 升高幅度较平缓。加入新型助剂后可显著增大染深性, 提升  $K/S$  值的提高速率, 在染色 100 min 后的  $K/S$  值达到 20.1, 较未加助剂时的  $K/S$  值 (8.5) 提高近 3 倍, 染深性高于 120 °C ( $K/S$  值为 18.9) 而略低于 125 °C ( $K/S$  值为 25.2) 的高温高压染深性能。

进一步对图 6、7 中 2 条曲线 (促染条件下的低温染色和在 120 °C 时的高温高压染色) 在整个保温阶段的相对位置进行分析, 在保温初期无论是上染率还是  $K/S$  值都是高温高压染色占优, 染色不到 20 min 后上染率已发生逆转, 而需染色 40 min 后  $K/S$  值才发生逆转。说明染色过程中 BEA 可以较快地起到增溶助溶作用, 因而可以很快提高分散染料在

涤纶表面的吸附量 (上染率), 但 BEA 进入涤纶内部起到增塑作用需要有一个扩散过程, 因而促进分散染料进入涤纶内部需要一个相对较长的时间。这一实验现象和以上对 BEA 的增溶增塑作用研究结果相吻合, 从另一个侧面佐证了 BEA 在染色过程中的促染机制。

### 3 结论

1) 促进剂 BEA 对分散染料具有增溶助溶作用, 对涤纶具有膨化增塑作用, 因此, BEA 在染色过程中具有较好的促染作用, 可明显提高分散染料低温上染涤纶时的上染速率、上染率及织物的染深性。

2) 过多的促进剂对涤纶的增塑作用有限, 但会极大提高对分散染料的稳定增溶作用, 从而增加分散染料在染浴中的残留, 反而不利于提高染色效果, 因而促进剂用量存在一个最佳值。当分散染料用量为 6% (o. w. f)、染色温度为 108 °C 时, BEA 最佳质量浓度约为 0.8 g/L 时, 促进剂可起到最佳的促染效果。

3) BEA 和 YLR 无毒无味, 易生物降解。BEA 的加入可使低温染色效果接近甚至超过高温高压染色效果, 有利于“节能降耗”和高品质含涤纶多元纤维织物的开发。

FXZB

### 参考文献:

- [1] 王菊生, 孙铠. 染整工艺原理: 第 3 册 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1984: 599-611.  
WANG Jusheng, SUN Kai. The Principles of Dyeing and Finishing Vol. 3 [M]. Beijing: China Textile Industry Press, 1984: 599-611.
- [2] YANG Y Q, HUDA S. Comparison of disperse dye exhaustion, color yield, and colorfastness between polylactide and poly (ethylene terephthalate) [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 3285-3290.
- [3] UJHELYIOVA A, BOLHOVA E, ORAVKINOVA J, et al. Kinetics of dyeing process of blend polypropylene/polyester fibres with disperse dye [J]. Dyes and Pigments, 2007, 72(2): 212-216.
- [4] 冯尚金. 修补剂 L 在降低高温性分散染色温度中的应用 [J]. 印染, 2008, 34(3): 25-26.  
FENG Shangjin. Application of mending agent L in the lower temperature dyeing of the high-temperature disperse dyes [J]. Dyeing and Finishing, 2008, 34(3): 25-26.
- [5] BARINI. Vesicle precursors in the dyeing of polyester with disperse dyes [J]. J Dispersion Sci Technol, 1998, 9(7):

75 - 87.

- [ 6 ] CARRION F J. Dyeing process of polyester at low temperature: kinetics of dyeing with disperse dyes [J]. *Textile Res J*, 1995, 65(6): 360 - 370.
- [ 7 ] 唐晓亮, 任忠夫, 李驰, 等. 常压等离子体表面改性涤纶织物 [J]. *纺织学报*, 2007, 28(8): 63 - 65, 74.  
TANG Xiaoliang, REN Zhongfu, LI Chi, et al. Surface modification of polyester fabrics using atmospheric plasma [J]. *Journal of Textile Research*, 2007, 28(8): 63 - 65, 74.
- [ 8 ] GIORGI M R D, CADONI E, MARICCA D, et al. Dyeing

polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO<sub>2</sub> [J].*Dyes and Pigments*, 2000, 45(1): 75 - 79.

- [ 9 ] 吴赞敏, 吕彤. 助剂对聚酯纤维超微结构影响的研究 [J]. *纺织学报*, 1999, 20(3): 61 - 63.  
WU Zanmin, LÜ Tong. Study on the effects of agents on the ultrastructure of polyester [J]. *Journal of Textile Research*, 1999, 20(3): 61 - 63.
- [ 10 ] KIM T K, SON Y A, LIM Y J. Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 67(3): 229 - 234.

## (上接第 64 页)

- [ 5 ] 杨海涛, 周向东. 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的合成及在丙纶油剂中的应用 [J]. *精细化工*, 2005, 22(8): 616 - 618.  
YANG Haitao, ZHOU Xiangdong. Synthesis of alkyl polyoxyethylene alcohol phosphate and its application in PP finishes [J]. *Fine Chemicals*, 2005, 22(8): 616 - 618.
- [ 6 ] 邓玉美, 马媚. 合成纤维油剂中抗静电剂性能的研究 [J]. *天津化工*, 2006, 20(3): 13 - 15.  
DENG Yumei, MA Mei. Study on characteristics of synthetic fiber antistatic agent [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2006, 20(3): 13 - 15.
- [ 7 ] 孙国良, 何晓青. 磷酸酯在化纤油剂中的应用和性能研究 [J]. *日用化学品科学*, 1999(4): 13 - 15.  
SUN Guoliang, HE Xiaoqing. Application of phosphate ester to spin finishes and study on its properties [J]. *Detergent & Cosmetics*, 1999(4): 13 - 15.
- [ 8 ] 王文, 牛予蓉. 烷基磷酸酯钾盐抗静电性及其吸湿性

研究 [J]. *精细化工*, 2001, 18(3): 156 - 158.WANG Wen, NIU Yurong. Study of the antistatic and hygroscopicity of the potassium salts of alkyl phosphate [J]. *Fine Chemicals*, 2001, 18(3): 156 - 158.

- [ 9 ] 杨海涛, 周向东. 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的合成及应用 [J]. *精细与专用化学品*, 2005, 13(9): 12 - 15.  
YANG Haitao, ZHOU Xiangdong. Synthesis and application of aliphatic alcohol polyethenoxy ether phosphate for PP fibre as oiling agent [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2005, 13(9): 12 - 15.
- [ 10 ] 王学川, 张铭让. 磷酸酯的合成及其在皮革加脂剂中的应用 [J]. *皮革科学与工程*, 2002, 12(1): 26 - 29.  
WANG Xuechuan, ZHANG Mingrang. Review of the synthesis of phosphate and their application in fatliquoring [J]. *Leather Science and Engineering*, 2002, 12(1): 26 - 29.