

纺织染整助剂

# 三苯乙烯基阴离子分散剂在液体分散染料制备中的应用

孙洋洋<sup>1,2,3</sup>, 姜建堂<sup>1,2,3</sup>, 田妮妮<sup>4</sup>, 沈一峰<sup>1,2,3\*</sup>, 倪华钢<sup>4</sup>

[1. 浙江理工大学 纺织科学与工程学院 (国际丝绸学院), 浙江 杭州 310018; 2. 生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018; 3. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018; 4. 浙江理工大学 理学院 浙江 杭州 310018]

**摘要:** 以三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚 TSPOE- $n$  [ $n$  代表环氧乙烷 (EO) 数, 为 13、16、20、29] 为反应物, 氨基磺酸为硫酸化试剂, 尿素为催化剂, 合成了一系列三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚硫酸酯盐 (TSPOES- $n$ )。利用 TSPOES- $n$  为分散剂制备了液体分散染料, 通过粒径分析探究了液体分散染料的储存稳定性, 优选储存稳定性好的液体分散染料研究了其染色性能。结果表明, TSPOE- $n$  与氨基磺酸物质的量比为 1 : 1.6 时, 阴离子活性物 (TSPOES- $n$ ) 含量均在 85% 以上。分散剂 TSPOES- $n$  中随着  $n$  增大, 制备的液体分散染料粒径和分散指数 (PDI) 呈先降低后增大趋势。由分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料粒径为 165.9 nm、PDI 为 0.195, 储存稳定性较好。将其用于高温 (130 °C) 染色时, 染色匀染性好, 染色后织物无需还原清洗耐摩擦色牢度仍达 4~5 级, 且染后残液化学需氧量远低于粉体分散染料。

**关键词:** 三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚硫酸酯盐; 液体分散染料; 粒径; 匀染性; 纺织染整助剂

**中图分类号:** TQ613.2+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1263-07

## Application of tristyrene-based anionic dispersant in preparation of liquid disperse dyes

SUN Yangyang<sup>1,2,3</sup>, JIANG Jiantang<sup>1,2,3</sup>, TIAN Nini<sup>4</sup>, SHEN Yifeng<sup>1,2,3\*</sup>, NI Huagang<sup>4</sup>

[1. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China; 2. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, Zhejiang, China; 3. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, Zhejiang, China; 4. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China]

**Abstract:** A series of tristyrylphenol polyoxyethylene ether sulfate salts [TSPOES- $n$ ,  $n$  represents the number of ethylene oxide (EO),  $n=13, 16, 20, 29$ ] were synthesized using tristyrylphenol ethoxylates (TSPOE- $n$ ) as reactant, sulfamic acid as sulphating reagent and urea as catalyst. Liquid disperse dyes were prepared using TSPOES- $n$  as dispersant, the storage stability of liquid disperse dyes was evaluated by particle size analysis, and the dyeing properties of liquid disperse dye with good storage stability were investigated. The results showed that the content of anionic active substances (TSPOES- $n$ ) was above 85% when the molar ratio of TSPOE- $n$  to sulfamic acid was 1 : 1.6. With increasing of EO number of dispersant TSPOES- $n$ , the particle size and particle size polydispersity index (PDI) of prepared liquid disperse dye decreased first and then increased. The liquid disperse dye prepared by dispersant TSPOES-20 had a particle size of 165.9 nm and PDI of 0.195, and exhibited the best storage stability. When it was used for dyeing at high-temperature (130 °C), the dyed fabric had good dyeing levelness property, its color fastness to rubbing could still reach 4~5 grades after dyeing without reduction cleaning, and the chemical oxygen demand of residual liquid was much lower than that of powder disperse dye.

收稿日期: 2021-10-17; 定用日期: 2022-01-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211065

基金项目: 浙江省教育厅科研项目 (Y202147803)

作者简介: 孙洋洋 (1993—), 男, 硕士生, E-mail: 2467081598@qq.com. 联系人: 沈一峰 (1963—), 男, 教授, E-mail: shenyf66@sina.com.

**Key words:** tristyrylphenol polyoxyethylene ether sulfate salts; liquid disperse dyes; particle size; dyeing levelness; dyeing and finishing auxiliaries

随着印染配料系统自动化和生产节能降耗的要求,液体分散染料的开发和应用成为近年来的研究热点<sup>[1-3]</sup>。液体分散染料已在聚酯纤维的印花中实现了少水洗甚至免水洗加工,降低了废水中 COD 的排放量,在节能减排方面具有重大的现实意义,但其用在聚酯纤维的高温(130 °C)浸染染色中会出现色斑、色渍等染色疵病,限制了其应用推广<sup>[4-5]</sup>。液体分散染料在高温下染料粒径返粗、团聚析出是造成染疵的主要原因<sup>[6]</sup>,因此,提高液体分散染料的高温分散稳定性是解决其染色应用难的核心问题。

分散剂是决定液体分散染料性能的关键因素<sup>[7-8]</sup>。目前,制备液体分散染料常用的分散剂以非离子和阴离子型为主<sup>[9]</sup>。非离子型分散剂制备的液体分散染料主要用于印花,由于其存在浊点,高温浸染时易析出而产生染色疵病<sup>[10]</sup>。阴离子分散剂以萘系磺酸盐和木质素磺酸盐为主,在液体分散染料制备中有很高的研磨效率。但萘系磺酸盐类分散剂是石油基产品,不利于产品推广应用<sup>[11]</sup>;而木质素磺酸盐类分散剂性能受来源影响较大,制备的液体分散染料应用于染色时易引起较大的色光差异,且该分散剂易对聚酯沾污,影响染色上染率和色牢度<sup>[12-14]</sup>。因此,亟需开发高温浸染用液体分散染料的分散剂。

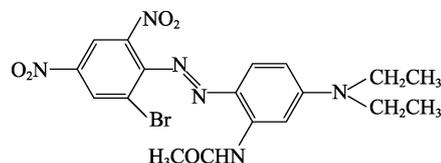
分散剂对染料颗粒形成强吸附作用以及染料颗粒之间形成静电位阻稳定作用是提高液体分散染料高温分散稳定性的关键,已有研究证实了这一观点<sup>[15-17]</sup>。QIAN 等<sup>[18]</sup>研究发现,分散剂中的苯环结构增强了对含苯环的分散染料颗粒表面的吸附,聚氧乙烯链的空间位阻和阴离子的静电排斥作用可极大提高体系的稳定性。徐琴等<sup>[19]</sup>研究也表明,稠环芳烃(苯环结构)可与颜料紫 23 的苯环结构依靠  $\pi$ - $\pi$  堆积作用实现强吸附,聚环氧乙烷(聚氧乙烯)链段的空间位阻可实现墨水的高稳定性。艾丽等<sup>[2]</sup>和钱国坻<sup>[20]</sup>研究表明,阴离子型分散剂能够提高染料的高温分散稳定性能。基于此,本文采用多苯环的苯乙烯基聚氧乙烯醚为原料,对其进行阴离子改性。基于多苯环的苯乙烯基与疏水分散染料形成  $\pi$ - $\pi$  堆积作用实现对分散染料的强吸附,通过阴离子和聚氧乙烯形成静电和空间位阻稳定作用,从而提高液体分散染料的高温分散稳定性,进而获得高性能的液体分散染料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚 TSPOE- $n$  ( $n$  代表

EO 数,分别为 13、16、20、29), 克莱恩化工科技(上海)有限公司;氨基磺酸, AR, 上海麦克林生化科技有限公司;尿素, AR, 杭州高晶精细化工有限公司;氢氧化钠, AR, 天津市永大化学试剂有限公司;分散紫 93 滤饼, 工业级, 杭州福莱茵特股份有限公司;粉体分散紫 93, 工业级, 浙江龙盛集团有限公司;液体分散紫, 工业级, 浙江科峰有机硅有限公司;液体分散蓝, 工业级, 昆山凯洲环保科技有限公司;涤纶(97 g/m<sup>2</sup>), 莱美科技股份有限公司)。分散紫 93 结构式如下所示:



VERTEX70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Zetasizer Nano S 型纳米粒度分析仪, 英国 Malvern 公司; Phenom pro 型台式扫描电子显微镜, 荷兰 Phenom 公司; SF600 型测色配色仪, 美国 Daticolor 公司; DYE-24 红外染色机, 上海千立自动化设备有限公司; UV-8000 型紫外-可见分光光度计, 上海精密仪器仪表有限公司; 卧式砂磨机, 东莞市琅菱机械有限公司; DGB-401 型多参数水质分析仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司。

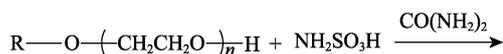
### 1.2 方法

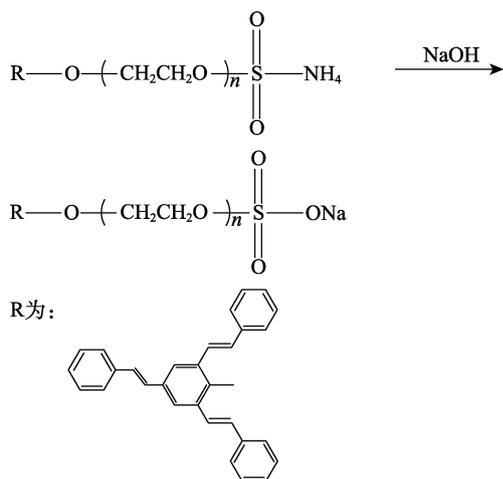
#### 1.2.1 三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚硫酸酯盐 (TSPOES- $n$ ) 的合成及提纯

在四口烧瓶中加入 TSPOE-16 (22.48 g, 0.02 mol) 和尿素 (1.2 g, 0.02 mol), 搅拌加热至 50 °C, 保温 1 h, 保温期间将研磨好的氨基磺酸 (3.104 g, 0.032 mol) 均分 6 次加入到烧瓶中, 继续升温至 120 °C, 保温 3 h, 反应结束。自然冷却至 70 °C, 加入无水乙醇 (50 mL) 溶解产物, 抽滤 3 次获得滤液。滤液用质量分数 30% 的 NaOH 水溶液调 pH 为 6~7, 减压蒸馏除去水和乙醇, 得到浅黄色液体 TSPOES-16。

其余产物 (TSPOES-13、TSPOES-20、TSPOES-29) 的制备方法同上, 尿素和氨基磺酸的用量不变, TSPOE-13、TSPOE-20、TSPOE-29 物质的量均为 0.02 mol, 用量分别为 19.84、26.00、33.92 g。

TSPOES- $n$  的合成过程如下所示:





### 1.2.2 液体分散染料的制备

参考文献<sup>[5]</sup>制备液体分散染料。其中, 分散紫 93 干滤饼 45 g, 分散剂 9 g, 水 246 g, 氧化锆珠直径 1 mm, 2800 r/min 砂磨 2 h。

### 1.2.3 涤纶织物高温 (130 °C) 染色

染色浴比 (织物质量与染液体积之比) 1 : 20 (g : mL), 染料的用量 o.w.f (染料质量对织物质量的百分比) 分别为 1%、3%、5%, 醋酸调整染液 pH 为 5~6, 将涤纶织物分别放入染液中, 以 2 °C/min 升温速率升温至 130 °C, 分别保温 20、40、60 min, 然后以 3 °C/min 的速率降温至 70 °C。取出织物热水洗, 冷水洗, 烘干 (110 °C)。

### 1.3 表征与测试

采用红外光谱仪对样品进行结构表征, 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。参照 GB/T 5173—2018《表面活性剂 洗涤剂 阴离子活性物含量的测定 直接两相滴定法》测定阴离子活性物含量。

SEM 测试: 液体分散染料稀释 1500 倍, 取一滴置于硅片上, 室温干燥, 喷金后采用 SEM 测试。

粒径、PDI 测试: 采用纳米粒度仪测试, 其中分散紫 93 质量浓度为 0.001 g/L。

储存稳定性测试: 将样品置于 60 °C 的烘箱中, 每隔一段时间测其粒径及 PDI, 相同条件下, 粒径及 PDI 变化越小, 说明染料储存稳定性越好。

高温分散稳定测试: 按照 GB/T 5541—2017《分散染料 高温分散稳定性的测定 双层滤纸过滤法》测试。其中, 过滤时间按照下列规定进行评级: A—0~24 s; B—25~49 s; C—50~74 s; D—75~120 s; E—大于 120 s。残余物评级卡的级数规定为: 5 级—优良; 4 级—良好; 3 级—中等; 2 级—较差; 1 级—最差。

K/S 值及染色不匀度测试: 采用测色仪测定织物的 K/S 值, 参考文献<sup>[21]</sup>方法评测染色不匀度。

耐摩擦色牢度测试: 按照 GB/T 3920—2008《纺

织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试。

化学需氧量 (COD) 值测试: 采用多参数水质分析仪测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TSPOES-n 的制备及结构表征

聚醚与氨基磺酸的酯化反应温度一般为 120 °C、反应时间为 3 h<sup>[22]</sup>, 本文中聚醚是系列三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚, 其与氨基磺酸的物质的量比是影响反应后阴离子活性物 (TSPOES-n) 的含量的重要因素。以 TSPOE-16 为例, 调控其与氨基磺酸的物质的量比, 研究了其对阴离子活性物含量的影响, 结果如图 1 所示。

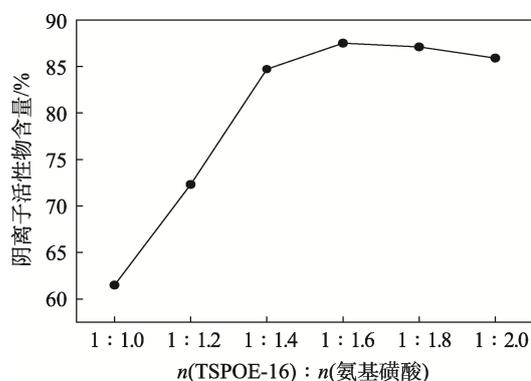


图 1 反应物物质的量比对阴离子活性物 (TSPOES-16) 含量的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of reactants on content of anionic active material (TSPOES-16)

由图 1 可知, 随着 TSPOE-16 与氨基磺酸物质的量比的减小, 阴离子活性物含量呈现先增大后降低的趋势。当  $n(\text{TSPOE-16}) : n(\text{氨基磺酸}) = 1 : 1.6$  时, 阴离子活性物含量达到最大, 为 87.5%。这是由于该反应为可逆反应, 增大氨基磺酸的用量可使反应向正向进行, 提高阴离子活性物的含量, 继续增加氨基磺酸的用量会使反应体系 pH 降低, 反应向逆向进行导致阴离子活性物含量降低。另外, 在低 pH 下硫酸酯盐会发生水解, 也导致阴离子活性物含量降低<sup>[22]</sup>。因此, 较佳 TSPOE-16 与氨基磺酸的物质的量比为 1 : 1.6。

通过 FTIR 对产物进行了表征, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, TSPOES-16 与 TSPOE-16 在 2875 和 1117 cm<sup>-1</sup> 处有相同的伸缩振动吸收峰, 2875 cm<sup>-1</sup> 处为甲基的伸缩振动峰, 1117 cm<sup>-1</sup> 附近处为 EO 链的特征吸收峰; 但 TSPOES-16 与 TSPOE-16 相比, 3450 cm<sup>-1</sup> 处羟基的伸缩振动峰减弱, 1250 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的硫酸酯基的伸缩振动峰, 这都证明了 TSPOES-16 的合成成功。

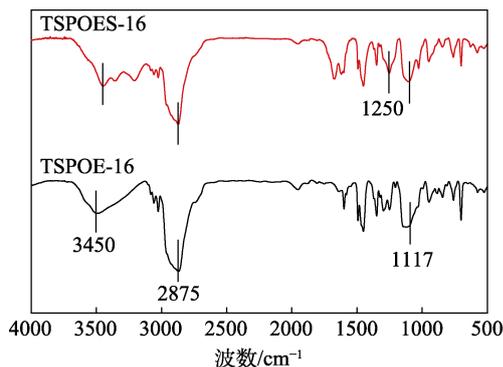


图 2 TSPOE-16 及 TSPOES-16 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of TSPOE-16 and TSPOES-16

在 TSPOE-*n* 和氨基磺酸物质的量比为 1 : 1.6 的条件下, 合成了 TSPOES-*n* (*n*=13、16、20、29), 并分别配制了质量浓度为 30 g/L 的 TSPOES-*n* 水溶液, 其外观颜色和阴离子活性物含量如表 1 所示。

表 1 阴离子活性物 (TSPOES-*n*) 的外观颜色和含量  
Table 1 Exterior color and content of anionic active (TSPOES-*n*)

| 分散剂           | TSPOES-13 | TSPOES-16 | TSPOES-20 | TSPOES-29 |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 外观颜色          |           |           |           |           |
| 阴离子活性物含量/%    | 85.3      | 87.5      | 89.4      | 89.9      |
| 30 g/L 分散剂水溶液 |           |           |           |           |

由表 1 可知, TSPOE-*n* 和氨基磺酸的反应产物呈浅黄色, 阴离子活性物含量均在 85% 以上, 且随着 EO 数增大, 阴离子活性物含量增加。分析认为, 随着 EO 链长的增加, TSPOE-*n* 的润湿、分散等能力增加, 其与氨基磺酸接触更加充分, 更有利于反应的进行, 从而使阴离子活性物含量增加。此外, 30 g/L (制备液体分散染料时分散剂的浓度) 的 TSPOES-*n* 水溶液均呈无色透明状, 说明 TSPOES-*n* 对液体分散染料的颜色没有影响。

为了进一步验证分散剂溶液是否会对染料本身的颜色造成影响。以 TSPOES-16 为例, 通过紫外-可见分光光度计测试了 1 g/L 的 TSPOES-16 水溶液的紫外-可见吸收光谱, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 分散剂 TSPOES-16 的水溶液在可见光范围内的吸光度基本为 0, 说明该分散剂水溶液在可见光范围内无吸收, 进一步说明了该分散剂水溶液不会对染料颜色造成影响<sup>[23]</sup>。

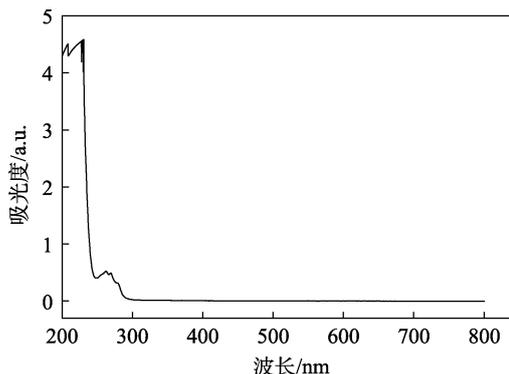


图 3 TSPOES-16 水溶液的 UV-Vis 吸收光谱  
Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of TSPOES-16 aqueous solution

## 2.2 分散剂 TSPOES-*n* 制备液体分散染料的粒径及 PDI

将 TSPOES-*n* 作为分散剂制备液体分散染料, 并通过纳米粒度仪测试其粒径和 PDI, 结果如图 4 所示。

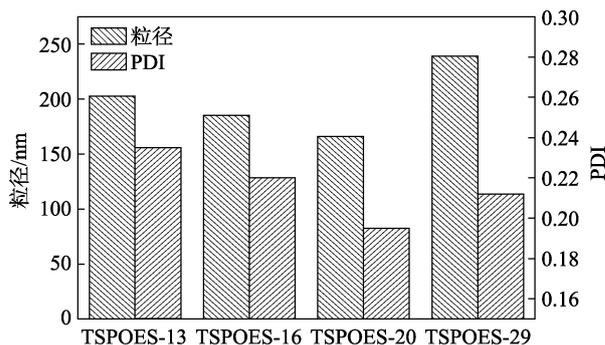


图 4 分散剂 TSPOES-*n* 对液体分散染料粒径及 PDI 的影响

Fig. 4 Effect of dispersant TSPOES-*n* on particle size and PDI of liquid disperse dye

由图 4 可知, 不同 EO 数的分散剂 TSPOES 制备的液体分散染料粒径和 PDI 各不相同, 粒径基本在 200 nm 左右, PDI 在 0.22 左右, 说明分散剂 TSPOES-*n* 具有较高的研磨分散效率。随着分散剂 TSPOES 中 EO 数的增大, 液体分散染料的粒径和 PDI 均表现为先降低后增大趋势, 当 TSPOES-*n* 的 EO 数为 20 时, 制备的液体分散染料的粒径和 PDI 最小, 分别为 165.9 nm 和 0.195。分析认为, 随着 EO 数的增大, 该分散剂在水溶液中形成胶束, 对疏水颗粒的吸附和润湿的能力增强, 有利于提高研磨效率, 从而获得较小的粒径及分散均匀的液体分散染料<sup>[24]</sup>。但当 EO 数太大时, 该分散剂的亲水性太强, 长链之间易相互缠绕减弱其与染料之间的吸附力, 从而降低研磨效率, 因而液体分散染料的粒径与 PDI 又有所增大。

为进一步观察液体分散染料的形貌及分布, 对 TSPOES-20 分散剂制备的液体分散染料进行了 SEM 测试, 结果如图 5 所示。

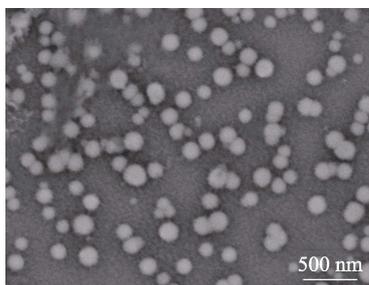


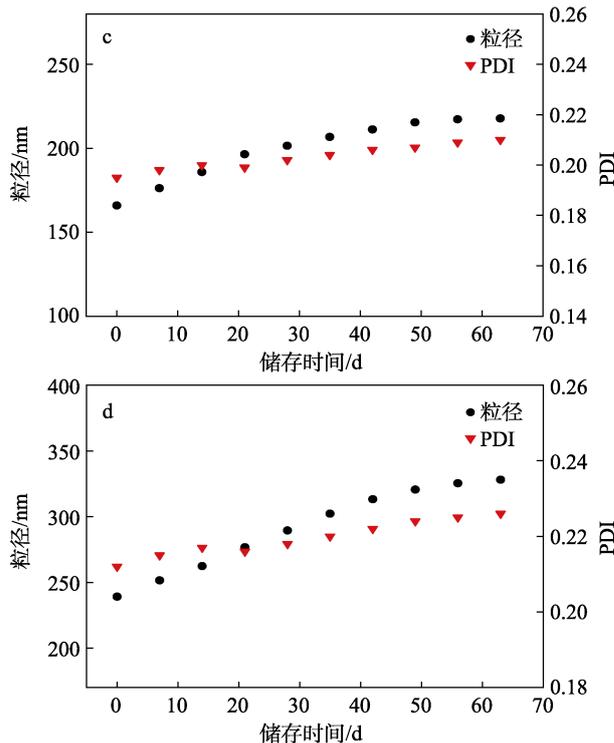
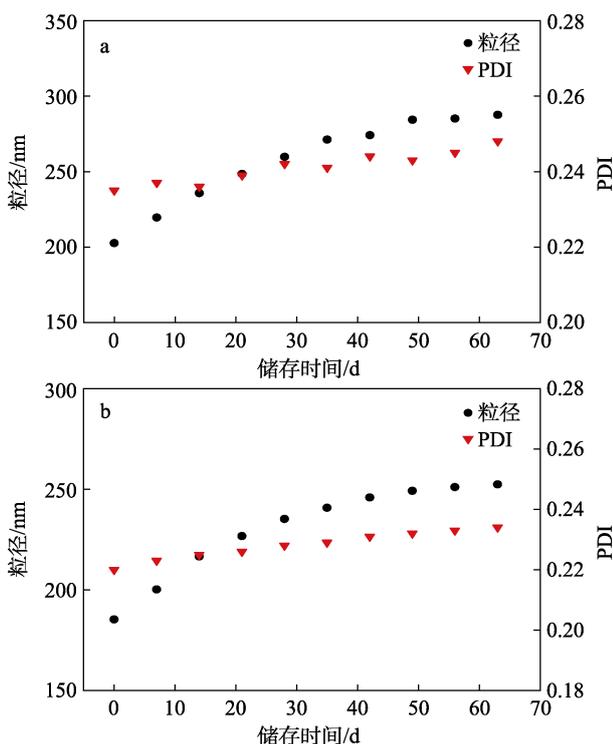
图 5 由分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of liquid disperse dye prepared by dispersant TSPOES-20

由图 5 可知, 由分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料的形状为球形, 染料颗粒分布整体较为均匀, 颗粒大小在 170 nm 左右, 这与纳米粒度仪测试的染料粒径大小基本一致。

### 2.3 分散剂 TSPOES-*n* 制备的液体分散染料稳定性

分散剂 TSPOES-*n* 制备的液体分散染料室温储存 63 d 后其粒径和 PDI 增幅均较小, 温度升高, 布朗运动平均速率增大, 对悬浮的纳米级颗粒撞击作用增大, 撞击引起的颗粒沉降时间缩短, 因此, 采用升高温度的加速稳定性实验评测 TSPOES-*n* 制备的液体分散染料的储存稳定性。测试了 60 °C 条件下 TSPOES-*n* 制备的液体分散染料的粒径和 PDI, 结果如图 6 所示。



a—TSPOES-13; b—TSPOES-16; c—TSPOES-20; d—TSPOES-29  
图 6 分散剂 TSPOES-*n* 对液体分散染料 60 °C 储存稳定性的影响

Fig. 6 Effect of dispersant TSPOES-*n* on storage stability of liquid disperse dye at 60 °C

由图 6 可知, 由分散剂 TSPOES-*n* 制备的液体分散染料在 60 °C 储存时其粒径和 PDI 随着储存时间的增加而缓慢增加, 储存 63 d 后, 由分散剂 TSPOES-20 所制备的液体分散染料粒径为 217.7 nm, PDI 为 0.21, 其粒径增幅最小, 稳定性最好。这一方面可能是由于该分散剂的离子化程度较高, 在体系中能够提供更大的静电斥力阻止颗粒间的相互碰撞、聚集; 另一方面可能是该分散剂在水中的立体屏障作用距离合适, 分散剂之间的缠绕少, 有利于染料的稳定。

### 2.4 分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料的应用性能

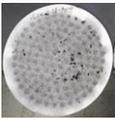
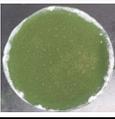
#### 2.4.1 染料的高温分散性

对分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料的高温分散性能进行测试, 并与市售的液体分散紫、液体分散蓝的高温分散性能进行对比, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 非离子分散剂 TSPOE-20 制备的液体分散染料与市售的液体分散染料的高温分散稳定性都很差, 过滤时间分别为 131 s (E 级)、75 s (D 级)、143 s (E 级), 残留物评级均为 1 级。TSPOE-20 阴离子化后制备的液体分散染料 (TSPOES-20) 高温分散性能明显提高, 过滤时间缩短, 达到 52 s

(C 级), 高温析出的残留物大大降低, 达到 3 级, 比 TSPOE-20 提高 2 级。说明分散剂 TSPOE-20 离子化后, 降低了浊点的影响, 提高了高温下对染料的稳定作用, 染料析出比例显著降低, 可提高染色匀染性。

表 2 不同液体分散染料的高温分散性能  
Table 2 Dispersion performance of different liquid disperse dyes at high temperature

| 液体分散染料              | 分散结果现象及评述   |               | 高温分散性   |          |
|---------------------|---|---------------|---------|----------|
|                     | 现象  | 评述            | 过滤时间/评级 | 残留物评级/评价 |
| TSPOE-20 制备的液体分散染料  |    | 滤纸上存在很多大的染料颗粒 | 131 s/E | 1/最差     |
| TSPOES-20 制备的液体分散染料 |    | 滤纸上存在较少小的染料颗粒 | 52 s/C  | 3/中等     |
| 液体分散紫               |   | 滤纸上存在很多小的染料颗粒 | 75 s/D  | 1/最差     |
| 液体分散蓝               |  | 滤纸上存在很多小的染料颗粒 | 143 s/E | 1/最差     |

2.4.2 液体分散染料的染色性能

以分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料与粉体分散染料分别染色, 对其染色后性能进行测试, 结果如表 3 所示。

表 3 分散染料对织物染色的影响  
Table 3 Effect of disperse dyes on dyeing properties of fabrics

| 评价指标            | 染料 |              | 液体分散染料 |       |              | 粉体分散染料 |       |  |
|-----------------|----|--------------|--------|-------|--------------|--------|-------|--|
|                 | 染料 | 染料用量 o.w.f/% |        |       | 染料用量 o.w.f/% |        |       |  |
|                 |    | 1            | 3      | 5     | 1            | 3      | 5     |  |
| K/S             |    | 18.76        | 27.41  | 29.67 | 18.68        | 27.52  | 29.94 |  |
| 不匀度             |    | 0.059        | 0.042  | 0.031 | 0.042        | 0.034  | 0.016 |  |
| 干摩/级            |    | 5            | 4~5    | 4~5   | 5            | 4      | 3     |  |
| 湿摩/级            |    | 5            | 5      | 5     | 5            | 4~5    | 4     |  |
| 染色残液 COD/(mg/L) |    | 528          | 989    | 1264  | 986          | 1737   | 2458  |  |

由表 3 可知, 液体分散染料与粉体分散染料染色织物的 K/S 值均随着染料用量的增加而增加, 在同等染料用量的条件下, 两者 K/S 值基本相等, 说明对织物的上染率基本接近。液体分散染料的染色不匀度略高于粉体分散染料, 随着染料用量增加, 不匀度降低, 染料匀染性提高。但粉体分散染料在染料用量 1%~5% (o.w.f) 时, 染色匀染性均较好。

液体分散染料在染料用量 1% (o.w.f) 时, 液体染料的染色不匀度为 0.059, 目测该染色样品没有明显染色不匀现象, 根据文献<sup>[21]</sup>评价标准, 当染色不匀度值在 0.05~0.08 间时, 染色均匀性评价为较好, 在产业化应用中仍有可能造成染色不匀现象。液体分散染料染浅色时可能需多加高温匀染剂或控制升温速率。但中深色染色 (染料用量 3% 以上) 时, 染色匀染性好。分散染料染色后不经还原清洗, 在染料用量 1% (o.w.f) 时, 液体染料和粉体染料染色织物的耐摩擦色牢度均为 5 级, 但染料用量提高到 3% 以后, 液体染料染色织物的耐干摩擦色牢度仍可达 4~5 级, 而粉体染料降低 1 级, 在染料用量 5% (o.w.f) 时, 液体染料染色织物的耐干摩擦色牢度没有下降, 但粉体染料又下降 1 级, 仅为 3 级。由此可知, 与粉体分散染料相比, 液体分散染料可免除高温还原清洗工艺。进一步地, 对两类染料的染色残液测试表明, 液体分散染料染色后残液的 COD 较粉体染料大幅下降, 这对印染行业节能减排具有重大的现实意义。

3 结论

(1) TSPOE-*n* 和氨基磺酸物质的量比为 1 : 1.6, 120 °C 反应 3 h, 阴离子活性物 TSPOES-*n* 的含量较高, 均在 85% 以上。

(2) 分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料的粒径和 PDI 最小, 分别为 165.9 nm 和 0.195。

(3) 分散剂 TSPOES-*n* 制备的液体染料在 60 °C 条件下储存 63 d, 由分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料粒径为 217.7 nm, PDI 为 0.21, 其增幅最小, 稳定性最好。

(4) 分散剂 TSPOES-20 制备的液体分散染料高温分散稳定性为: 过滤时间 (级) / 残留物评级 (级) 达到了 C/3, 较非离子分散剂 TSPOE-20 制备的液体染料提高 2 级。染色匀染性好, 染色织物色深达到了粉体染料染色标准, 在染料用量 5% (o.w.f) 时, 不经高温还原清洗, 染色织物的耐摩擦色牢度可达 4~5 级, 节能减排优势明显。

参考文献:

[1] LIU Y Y (刘媛媛), ZHONG Y (钟毅), XU H (徐红), *et al.* Ultrafine preparation of liquid disperse dyestuff[J]. *Dyeing and Finishing* (印染), 2021, 47(1): 6-10.  
 [2] AI L (艾丽), ZHU Y W (朱亚伟). The development of liquid disperse dye and its application[J]. *Dyeing and Finishing* (印染), 2019, 45(24): 47-52.  
 [3] QIN Y L, YUAN M J, HU Y B, *et al.* Preparation and interaction mechanism of nano disperse dye using hydroxypropyl sulfonated lignin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152(6): 280-287.  
 [4] BU G J (卜广玖), WANG Z (王震), LU Q J (陆前进), *et al.* Liquid

- disperse dyes with high fixation yield for exhaust dyeing of polyester[J]. *Dyeing and Finishing* (印染), 2020, 46(4): 27-30.
- [5] CUI Y Y (崔芽芽), LI J H (李剑浩), ZHANG Y J (章云菊), *et al.* Influence of fatty amine polyoxyethylene ether on the performance of liquid dispersion blue 79[J]. *Dyeing and Finishing* (印染), 2021, 47(4): 28-32.
- [6] HU H N (胡会娜), SHI Y B (石瑜博), ZHU Y W (朱亚伟), *et al.* Preparation stability and dyeing performance of high strength disperse orange 288 liquid dye[J]. *Journal of Silk* (丝绸), 2021, 58(1): 8-12.
- [7] FENG H (冯欢), WANG X R (王祥荣). Effect of dispersant on the properties of the liquid disperse orange 30[J]. *Textile Auxiliaries* (印染助剂), 2016, 33(8): 52-56.
- [8] GHARANJIG K, DADRAS F S, SADEGHI-KIAKHANI M, *et al.* Stability of dye dispersions in the presence of various surface active agents and additives[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, 34(3): 381-388.
- [9] QIAN C X (钱春霞), HE Q H (何权辉), ZHAO P (赵朋), *et al.* Preparation of liquid disperse dye and the dispersants used[J]. *Dyestuffs and Coloration* (染料与染色), 2021, 58(5): 43-48, 34.
- [10] DONG X (董霞), RUAN D (阮迪), ZHENG Z H (郑兆和), *et al.* The influence of nonionic dispersant structure on the dispersion stability of C. I. disperse yellow 64[J]. *Textile Auxiliaries* (印染助剂), 2010, 27(3): 11-15.
- [11] LIU Z P (刘志鹏), LIU M H (刘明华). Preparation of lignin-based dye dispersant and its application research[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology* (纤维科学与技术), 2015, 23(3): 49-54.
- [12] ZHANG Z M (张志鸣), ZHOU M S (周明松), YANG D J (杨东杰), *et al.* Preparation and performance of high temperature sulfomethylated alkali lignin dye dispersant[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2014, 31(12): 1500-1505.
- [13] XIU Y F, WANG K Z, WANG C X, *et al.* Comparative analysis of ultra-fine fluorescent disperse dye paste and its stability with naphthalene sulphonic derivative dispersant[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2013, 42(6): 406-410.
- [14] ZHANG Z H (张泽慧), HAO K Y (郝昆玥), MO L X (莫林祥), *et al.* Effects of anionic dispersant on the dispersion and dyeing properties of disperse orange SE-RFL raw dyes[J]. *Journal of Textile Science and Engineering* (纺织科学与工程学报), 2018, 35(4): 71-75.
- [15] FARROKHPAY S, MORRIS G E, FOMASIERO D, *et al.* Stabilisation of titania pigment particles with anionic polymeric dispersants[J]. *Powder Technology*, 2010, 202(1/2/3): 143-150.
- [16] MAKAREWICE E, MICHALIK A. Research on the influence of the type of surfactant and concentrator in aqueous dispersion of pigments [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2014, 17(4): 773-784.
- [17] ZHANG B, DONG X, YU D, *et al.* Stabilization mechanisms of CI disperse red 60 dispersions in the presence of its dye-polyether derivatives[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 405(13): 65-72.
- [18] QIAN T, ZHONG Y, MAO Z P, *et al.* The comb-like modified styrene-maleic anhydride copolymer dispersant for disperse dyes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(16): 47330.
- [19] XU Q (徐琴), LIU S J (刘守军), YANG S (杨颂), *et al.* Effect of hyperdispersant on dispersion of purple gel ink pigment and its application[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2021, 38(3): 625-631.
- [20] QIAN G D (钱国砥). Studies on improvement of high temperature dispersibility of mixed disperse dyes with surfactants[J]. *Textile Auxiliaries* (印染助剂), 1999, 16(6): 8-12.
- [21] CHEN J (陈娟). Study on thermosol dyeing technology of polyester fabric[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2017.
- [22] QIU J Y (邱俊云), LI W G (李文刚), YANG X D (杨小东), *et al.* Synthesis and properties of tristyrylphenol polyoxyethylene ether sulfate[J]. *Shanghai Chemical Industry* (上海化工), 2019, 44(4): 11-15.
- [23] QIN Y L (秦延林). Study of hydroxypropyl sulfonated alkali lignin dye dispersant and production of cellulose nanofibrils by oxalic acid pretreatment[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2016.
- [24] QIU J Y (邱俊云), WENG Y J (翁雨佳), HU G Y (胡国耀), *et al.* Effect of ethylene oxide (EO) chain length on the properties of tristyrylphenol polyoxyethylene ether sulfate[J]. *Shanghai Chemical Industry* (上海化工), 2019, 44(9): 16-21.

(上接第 1105 页)

- [49] RICE G T, WHITE M C. Allylic C—H amination for the preparation of syn-1,3-amino alcohol motifs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(33): 11707-11711.
- [50] QI X B, RICE G T, LALL M S, *et al.* Diversification of a  $\beta$ -lactam pharmacophore via allylic C—H amination: Accelerating effect of Lewis acid co-catalyst[J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(26): 4816-4826.
- [51] YU X Q, HUANG J S, ZHOU X G, *et al.* Amidation of saturated C—H bonds catalyzed by electron-deficient ruthenium and manganese porphyrins. A highly catalytic nitrogen atom transfer process[J]. *Organic Letters*, 2000, 2(15): 2233-2236.
- [52] REED S A, WHITE M C. Catalytic intermolecular linear allylic C—H amination via heterobimetallic catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11): 3316-3318.
- [53] PATTILLO C C, STRAMBEANU I I, CALLEJA P, *et al.* Aerobic linear allylic C—H amination: Overcoming benzoquinone inhibition[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(4): 1265-1272.
- [54] GORMISKY P E, WHITE M C. Synthetic versatility in C—H oxidation: A rapid approach to differentiated diols and pyrans from simple olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(32): 12584-12589.
- [55] OSBERGER T J, WHITE M C. *N*-boc amines to oxazolidinones via Pd(II)/bis-sulfoxide/Brønsted acid co-catalyzed allylic C—H oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(31): 11176-11181.
- [56] AMMANN S E, RICE G T, WHITE M C. Terminal olefins to chromans, isochromans, and pyrans via allylic C—H oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(31): 10834-10837.
- [57] STRAMBEANU I I, WHITE M C. Catalyst-controlled C—O versus C—N allylic functionalization of terminal olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(32): 12032-12037.
- [58] STANG E M, WHITE M C. Molecular complexity via C—H activation: A dehydrogenative Diels-Alder reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(38): 14892-14895.
- [59] KONDO H, YU F, YAMAGUCHI J, *et al.* Branch-selective allylic C—H carboxylation of terminal alkenes by Pd/SOX catalyst[J]. *Organic Letters*, 2014, 16(16): 4212-4215.
- [60] MA R L, WHITE M C. C—H to C—N cross-coupling of sulfonamides with olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(9): 3202-3205.
- [61] MA R L, YOUNG J, PROMONTORIO R, *et al.* Synthesis of anti-1,3 amino alcohol motifs via Pd(II)/SOX catalysis with the capacity for stereodivergence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(24): 9468-9473.
- [62] VELASCO-RUBIO Á, VARELA J A, SAÁ C. Pd-catalyzed allylic C—H activation to seven-membered N,O-heterocycles[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(83): 10915-10918.
- [63] CHEN S S, WU M S, HAN Z Y. Palladium-catalyzed cascade  $sp^2$  C—H functionalization/intramolecular asymmetric allylation: From aryl ureas and 1,3-dienes to chiral indolines[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(23): 6641-6645.
- [64] BUNNO Y, TSUKIMAWASHI Y, KOJIMA M, *et al.* Metal-containing Schiff base/sulfoxide ligands for Pd(II)-catalyzed asymmetric allylic C—H aminations[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(5): 2663-2668.