

专论与综述

# 表面活性剂复配原理及其在 纺织印染工业中的应用<sup>1)</sup>

钱国坻 桂玉梅

(苏州大学, 丝绸学院, 苏州市, 215005)

**摘要** 以新合纤印染助剂为例, 着重讨论不同类别的表面活性剂相互复配后的增效作用, 以及表面活性剂复配物的表面特性与润湿、拒水、分散、匀染等应用性能之间关系。为合理选择印染助剂提供理论依据和科学方法, 并对其余助剂的复配亦有一定的指导意义。

**关键词** 表面活性剂 复配原理 印染助剂

近年来, 随着纺织纤维品种的不断更新, 复合纤维、异形纤维、超细纤维等新合纤材料出现, 对印染加工提出了新的要求。而纺织印染后用的染整助剂通常要求对织物具有较好的润湿作用, 以及对染料有较强的增溶和分散能力, 而且还能对染料或纤维具有一定的亲和力, 可减慢对纤维的上染速率来达到匀染的目的。此外, 根据特殊需要, 对织物可具有一定的柔软或拒水作用。因此表面活性剂的润湿、增效、分散、匀染、柔软、拒水作用对纺织印染工业来说具有十分重要的意义。

在纺织工业中, 许多染整助剂经常使用的是表面活性剂的复配物。而表面活性剂复配后产生了协同效应和增效作用, 出现了单一表面活性剂所没有的功能。因此表面活性剂的复配技术与增效作用, 以及复配后的表面特性与应用性质之间的关系, 已成为印染助剂领域中的重要研究方向, 亦是提高印染质量的极其重要研究内容。目前我国印染助剂的质量与国外商品存在着较大差距, 除了品种单调, 性能不完善, 开发能力不足外, 对表面活性剂复配原理及其与应用性能之间关系研究甚少, 亟待加强, 为产品的开发和应用提供更多的理论指导。

## 1 复配表面活性剂的增效作用

当表面活性剂溶液中含同系物或添加另一种表面活性剂或有机物、无机电解质后, 溶液的物化或表面特性将发生明显的变化, 并将改变其应用性能。

通常表面活性剂采用亲水-亲油性平衡值(HLB)来表示表面活性剂中亲水、憎水基团的相互平衡程度; 对非离子表面活性剂还采用浊点来表示亲水性大小, HLB 值愈大, 浊点愈高, 表面活性剂的亲水性愈好。另外, 常把临界胶束浓度( $cm c$ )作为表面活性剂形成胶束的最低浓度, 同时以  $cm c$  的倒数( $1/cm c$ )表示降低表面张力的效率,  $cm c$  愈低, 则效率愈高。此外, 还将表面活性剂在  $cm c$  时的表面张力( $\gamma_{cm c}$ )作为表面活性剂降低水表面张力的能力。由此可见, 表面活性剂的 HLB, 浊点,  $cm c$  和  $\gamma_{cm c}$  可作为表征表面活性剂表面特性的量度。

### 1.1 非-非离子表面活性剂复配后的表面特性

不同结构非离子表面活性剂间复配后的表面特性, 如表 1 和图 1 所示。

表 1 不同结构非离子表面活性剂复配后的浊点变化( )

非离子表面活性剂	醚类	醚类	酯类	酯类	聚醚类	聚醚类
	AEO-9	S-40	MSE	T-20	AEP-13	L <sub>61</sub>
空白	60.4	> 100	89.3	91.5	43.7	21.0
非面活	60.4	81.0	69.1	85.1	54.0	44.9
离活	60.4	81.0	69.1	85.1	54.0	44.9
子性	81.0	> 100	95.0	> 100	59.0	23.0
表剂	L <sub>61</sub>	44.9	23.0	24.5	24.8	22.0

注: (1) S-40 为硬脂酸聚氧乙烯醚, AEO-9 为脂肪醇聚氧乙烯醚, MSE 为乙氧基甲基葡萄糖苷硬脂酸酯。

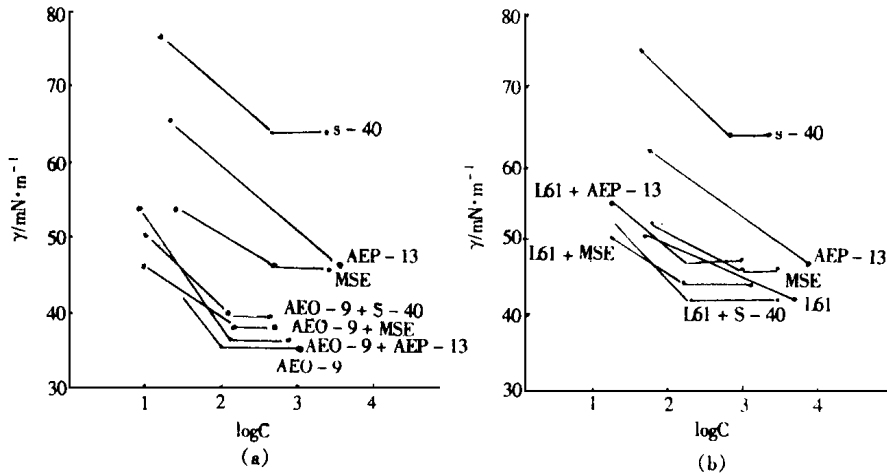
T-20 为吐温-20, AEP-13 为硬脂酸聚醚, L<sub>61</sub> 为 pluronic 聚醚

(2) 浊点用 1% 表面活性剂溶液在浊点仪中测得, 重复二次, 取其平均值。

第一作者简介:

钱国坻, 男, 1937 年生, 毕业于浙江大学化工系, 教授

1) 本文得到江苏省教委自然科学基金资助。

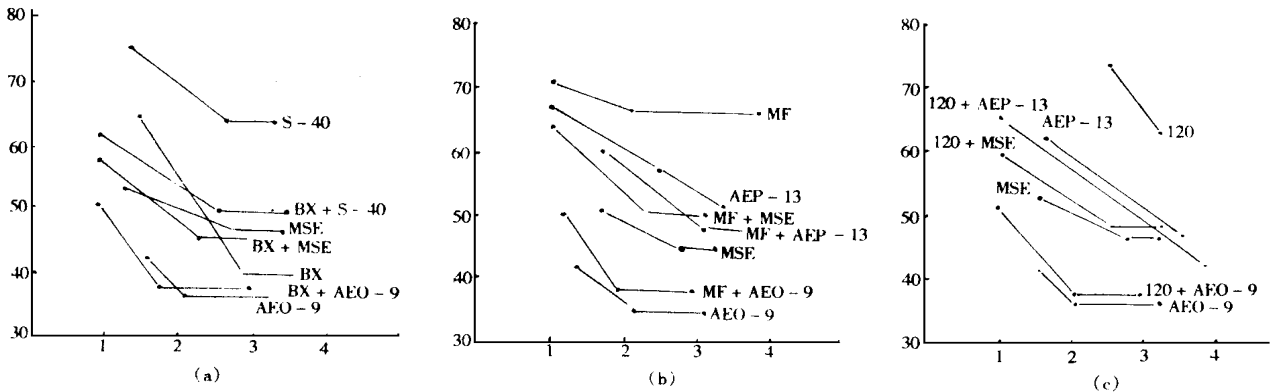


(a) AEO-9 与 S-40, MSE, AEP-13 复配后的  $cm_c$ ,  $\gamma_{cm_c}$  变化 (b) L61 与 S-40, MSE, AEP-13 复配后的  $cm_c$ ,  $\gamma_{cm_c}$  变化  
 [注]  $cm_c$ ,  $\gamma_{cm_c}$  按表面张力法测得 ( $cm_c$  用  $g/L$ ,  $\gamma_{cm_c}$  用  $mN/m$  表示)

图 1 非-非离子表面活性剂复配后的  $cm_c$ ,  $\gamma_{cm_c}$  变化

由表 1-1 的图 1-1 可见, 这些非-非离子表面活性剂复配后, 浊点,  $cm_c$  和  $\gamma_{cm_c}$  均介于两组分之间。由此可见, 这部分非-非离子表面活性剂复配后所形成的胶团可视为理想胶团, 所形成的混合液可作为同系物混合物, 它们是一类具有相同结构的极性基或非极性基组成, 仅仅在链长上有一些差别, 故它们的物理化学性质或表面特性处于各表面活性剂之间, 而不是简单平均值。而且还表明非-非离子表面活性剂的混合体系中  $cm_c$  值较低, 表面活性较高的组分(如 AEO-9, MSE 等) 容易在混合液中形成胶团; 反之,  $cm_c$  值较高, 表面活性较低的表面活性剂(如 AEP-13 等) 则不易形成胶团。

1.2 阴-非离子表面活性剂复配后的表面特性



(a) BX 与 S-40, MSE, AEO-9 复配 (b) MF 与 AEP-13, MSE, AEO-9 复配 (c) 120 与 AEP-13, MSE, AEO-9 复配

图 2 阴-非离子表面活性剂复配后的  $cm_c$ ,  $\gamma_{cm_c}$  变化

离子表面活性剂后, 浊点得到明显的升高,  $cm_c$  值大大降低, 并低于二者数值,  $\gamma_{cm_c}$  值亦处于二者之间, 并接近非离子表面活性剂之数值。亦即阴-非离子表

不同结构阴-非离子表面活性剂以等重量比复配后的表面特性如表 2 和图 2 所示。

表 2 阴-非离子表面活性剂复配后的浊点变化( )

非离子表面活性剂	醚类		酯类		聚醚类		
	AEO-9	S-40	MSE	T-20	AEP-13	L61	
阴面	空白	60.9	> 100	87.9	91.5	43.7	21.0
离活	BX	> 100	> 100	> 100	98.0	79.0	93.0
子性	MF	67.0	> 100	94.0	> 100	56.2	23.0
表剂	120	63.0	> 100	94.9	98.0	54.9	23.0
阴/非离子表面活性剂	AES	> 100	> 100	> 100	> 100	76.0	38.0

注: BX 为双异丁基萘磺酸钠, MF 为甲基萘甲醛缩合物磺酸盐, 120 为碱改性木质素磺酸钠

AES 为十二烷基聚氧乙烯醚硫酸盐。

由表 2 和图 2 可见, 非离子表面活性剂中加入阴

离子表面活性剂复配后浊点升高, 降低表面张力的能力和效率均有明显的增加, 表面活性得到显著的提高。这是由于阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂混合后

在溶液中形成混合胶团, 阴离子表面活性剂分子插入到胶团中, 使非离子表面活性剂吸附膜变得较坚实, 温度对它的影响减弱, 而使浊点升高。同时由于形成混合胶团后, 使原来的离子表面活性剂的“离子头”之间的电斥力减弱, 再加上两种表面活性剂分子中碳氢链间的疏水作用, 而较容易形成胶团, 使混合后溶液的  $cmc$  值下降。

但是不同类别阴离子表面活性剂对非离子表面活性剂混合后表面特性的影响是不同的。其中低分子阴离子表面活性剂(如 BX) 加入到不同类别的非离子表面活性剂中后, 浊点升高较为明显; 而高分子阴离子表面活性剂(如木质素磺酸钠 120) 的加入, 浊点升高并不显著, 一般只在 10 以下, 然而对  $cmc$  值的下降却较为显著; 而 MF 与不同结构非离子表面活性剂复配后降低表面张力的能力 ( $\gamma_{cmc}$ ) 却最小。在非离子表面活性剂中, AEO-9 与各种阴离子表面活性剂复配后, 降低表面张力的能力和效率均为最大。

### 1.3 电介质对表面活性剂的表面特性影响

在工业配方中, 常会在溶液中加入或带入各种无机电解质, 这部分离子将会影响表面活性剂的表面特性, 如表 3 所示。

表 3 电解质对表面活性剂的表面特性影响

电介质	空白	KCl	NaCl	LiCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
表浊点( )	60.4	50.9	52.9	54.0	44.6	52.5	51.5
面 $cmc(g/4l)$	0.158	0.120	0.138	0.139	0.132	0.129	0.117
性 $\gamma_{cmc}(mN/m)$	42.8	36.5	36.0	36.1	36.5	36.5	36.1

注: 所用表面活性剂为 AEO-9

由表 3 可见, 无机电解质对非离子表面活性剂的  $cmc$  和  $\gamma_{cmc}$  影响较小, 只是略微下降。而对阴离子表面活性剂, 则在其溶液中加入无机电解质时  $cmc$  和  $\gamma_{cmc}$  下降得较大些, 亦即表面活性有一定程度的提高。从表 3 还可看到, 三价  $Al^{3+}$  比二价  $Mg^{2+}$ , 比一价  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  离子使  $cmc$  降低得更多。这可能由于多价及离子能压缩胶团表面双电层厚度, 使胶团带电量下降, 减弱排斥, 而易形成胶团之故。而且在一价正离子中, 随着水合离子半径增大 ( $K^+ < Na^+ < Li^+$ ),  $cmc$  值减少, 这是由于随着离子半径增大, 其水化能力减少, 使胶团带电量下降, 排斥力减弱而易形成胶团之故。

但是无机电解质加入后, 将使非离子表面活性剂的浊点降低。这可能因为电解质离子对水的亲和力大于水对表面活性剂的氢键结合力, 而使水逐渐有脱离的倾向。同时电解质会对非离子表面活性剂的疏水基

部分发生作用, 产生盐析效应, 使非离子表面活性剂聚集成更大的胶束, 到一定程度后即分离产生新相而析出, 使浊点降低。

## 2 复配表面活性剂的表面特性与润湿性

根据润湿基本方程式:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_S}{\gamma_G} \quad (1)$$

式中  $\theta$  为液-固之间的接触角,  $\gamma_{SG}$  为织物的表面张力,  $\gamma_G$  为液体的表面张力,  $\gamma_S$  为液-固之间界面张力。


要获得良好的润湿,  $\theta$  应  $< 90^\circ$ ; 即  $\frac{\gamma_{SG} - \gamma_S}{\gamma_G}$  值应较大, 其中  $\gamma_{SG}$  对特定的织物来说是不变的, 如涤纶为  $42mN/m$ 。由此可见, 只有当  $\gamma_G$  及  $\gamma_S$  越小, 则接触角  $\theta$  变小, 此时液体便能润湿固体, 所以作为良好的润湿和渗透作用的表面活性剂,  $\gamma_G$  及  $\gamma_S$  明显下降。

从附着功  $W_A$  来看,  $W_A = \gamma_G(1 + \cos \theta)$  (2) 即若  $\theta$  越小, 附着功  $W_A$  越大, 润湿性愈好。

### 2.1 表面活性剂的表面特性与润湿性关系

当非离子表面活性剂加入到阴离子表面活性剂后, 可显著提高阴离子表面活性剂的润湿性。并在浓度较低时, 随着加入的非离子表面活性剂浓度增加而增大, 如表 3 所示。

表 3 非离子表面活性剂对阴离子表面活性剂润湿性的影响

加入量	$C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_7SO_3H$ 润湿性(s)		
	3%	5%	10%
$C_{12}H_{25}-$  $-O(C_2H_4O)_4H$	21	15	10
$C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_3H$	26	24	15

当碳链长度或环氧乙烷加合数相同时, 则分别随着环氧乙烷加合数或碳链长度增加, 对润湿性的影响减弱, 如表 4 所示。

这是因为非离子表面活性剂加入到阴离子表面活性剂后, 非离子表面活性剂插入到阴离子表面活性剂胶束中形成了混合胶束, 其中非离子表面活性剂的聚氧乙烯链愈短或阴离子表面活性剂疏水基链愈短, 则愈容易插入, 从而使界面吸附速度提高, 表面张力下降, 润湿性提高。而且在表面活性剂浓度低于  $cmc$  时, 由于表面活性剂在界面上单分子定向吸附, 随着溶液中表面活性剂浓度增加, 界面上出现饱和吸附, 而使润湿性提高(如表 3), 但当表面活性剂浓度高于  $cmc$  时, 则在溶液中形成胶束, 随着浓度增加, 胶束介离为单分子的速度减慢, 向影响了单分子在界面上的饱和吸附, 使润湿性下降, 所以作为润湿剂使用浓度一般不宜过高, 只要略大于  $cmc$  即可。

### 2.2 润湿性与精炼关系

表4 非离子表面活性剂对阴离子表面活性剂润湿性的影响

非离子表面活性剂	C <sub>12</sub> E <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> E <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> E <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> E <sub>5</sub>	C <sub>18</sub> E <sub>5</sub>	OP-4	OP-6	OP-8	OP-10	
润湿性	C <sub>12</sub> E <sub>7</sub> S	26	29	62	64	105	153	21	42	57	95
(s)	C <sub>14</sub> E <sub>5</sub> S	190	227	-	-	265	-	178	236	245	355

注: C<sub>n</sub>Em 为 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(EO)<sub>n</sub>H, C<sub>n</sub>EmS 为 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(EO)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>H

由于织物精炼是在一定浓度的烧碱溶液中进行, 而NaOH 溶液的表面张力很高, 很难渗透到纤维内部, 故在精炼过程中必须加入表面活性剂, 降低溶液的表面张力来加快碱液的渗透, 所以精炼所用表面活性剂取决于它降低表面张力的能力和渗透作用速度。

从润湿基本方程式(式1)来看, 由于涤纶为主的新合纤表面张力为 42mN/m 左右, 而精炼液的表面张力为 35mN/m 左右, 因此涤纶在精炼液中很容易被精炼液所润湿。但若液体中含有油蜡, 使涤纶纤维和油蜡间的界面张力  $\gamma_{sG}$  升高, 并接近于涤纶纤维的表面张力, 因此含油蜡的溶液不易使涤纶纤维所润

湿。若涤纶纤维上同时存在油蜡和精炼液, 即使涤纶已为油蜡所润湿, 因  $\gamma_{油蜡} > \gamma_{涤纶液}$ , 涤纶上的油蜡也会自动地收缩成油滴(即  $\theta$  为 90°), 然后便为表面活性剂所乳化, 而从织物上除去, 因此只有选择较低表面张力的物质( $\gamma_G$ )才能使织物润湿。

同时新合纤上所含的油脂, 蜡质均为脂肪类物质, 从结构的相似性出发, 宜采用脂肪醇聚氧乙烯醚与烷基苯酚聚氧乙烯醚配合使用, 且前者的润湿力又超过后者, 有利于降低  $\gamma_G$  及  $\gamma_s$ , 从而提高润湿效果。

阴离子和非离子表面活性剂复配后表面张力明显地下降, 如表5所示。

表5 阴-非离子表面活性剂在碱液中的表面张力, 临界胶束浓度和渗透力

表面活性剂	无离子水		NaOH 浓度		渗透力		
	$\gamma_{cmc}(mN/m)$	$cmc(mol/L)$	$\gamma_{cmc}(mN/m)$	$cmc(mol/L)$	O(g/L)	10(g/L)	20(g/L) <sup>[*]</sup>
AES	41.5	$3.16 \times 10^{-4}$	31.5	$7.08 \times 10^{-5}$	35	70	108
PENa	35.5	$3.47 \times 10^{-3}$	28.5	$1.00 \times 10^{-3}$	42	62	85
AEO-9	32.0	$1.26 \times 10^{-4}$	32.2	$7.58 \times 10^{-5}$	23	49	70
AES PENa AEO-9 (0.5 0.4 0.1)	36.0	$2.45 \times 10^{-4}$	32.0	$5.50 \times 10^{-5}$	29	58	88

\*: 为不同浓度下所测得的渗透力大小。

由表5可见, 当AES, PENa 和AEO-9 混合后, 溶液的表面张力降低, 特别在水溶液中。而在NaOH 溶液中, 由于离子型表面活性剂受电解质的作用压缩了扩散双电层的厚度, 降低了离子之间的排斥作用, 使溶液界面的离子表面活性剂排列更加紧密, 而有利于表面张力的降低, 所以常采用阴-非离子表面活性剂的复配物作为精炼剂。

另外, 碳链较短的并有支链的表面活性剂可获得较好的渗透力和润湿性能。而亲水基较强或扩散性能较好的表面活性剂能在高浓度烧碱内溶解, 使分散性提高, 由此可见, 润湿性、渗透性好的, 其精炼效果亦较好。因此只要通过对表面活性剂的合理选择和复配, 可发挥协同效应, 使它具有渗透性、乳化性、分散性和去污能力, 以满足精炼剂的要求。

2.3 润湿性与拒水性关系

防水整理使织物表面显示出拒水性, 即不润湿。从润湿基本方程式(式1)可见, 只有当  $\theta = 180^\circ$  时, 液固表面产生球状液滴, 完全不润湿。同时从附着功(W<sub>A</sub>)(式2)来看, 附着功W<sub>A</sub> 越小, 拒水性愈好。所有拒水性的条件是接触角( $\theta$ )增大, 附着功(W<sub>A</sub>)降

低。同时由于润湿方程式中  $\gamma_{sG} - \gamma_s$  项很难测定, 常用  $\cos\theta = 1$  时, 临界表面张力  $\gamma_c$  来表示。所以要达到拒水效果, 必须使纤维表面在水中的临界表面张力  $\gamma_c$  降低, 并应远远小于水或油类等液体的表面张力, 在纤维表面形成低表面能的新表面层, 或纤维表面改性, 使其表面能降低, 因此应选择具有较小临界表面张力和较大接触角的物质作为拒水整理剂, 见表6。

表6 一些化合物的临界表面张力

化合物	石蜡	有机硅	硬脂酸	聚丙烯	含氟	-CF <sub>3</sub>	-CF <sub>2</sub> H	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
临界表面张力 $\gamma_c(mN/m)$	29	26	24	>22	6~18	6	15	20

此外, 作为拒水整理剂在纤维表面不可能整齐排列, 若采用甲基氢硅酮, 二甲基硅酮, 或氟代丙烯酸酯, 则其硅酮中-CH<sub>3</sub> 或氟代丙烯酸酯中-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub> 等分子末端基却能整齐地排列在纤维表面外层, 故有较好的防水效果。另外, 整理剂分子若成弯曲状, 甚至倒伏在纤维表面, 则其拒水效果下降。因此拒水整理剂的浓度要略高些, 以便能整齐地排在表面上。

由上可见, 几种典型的拒水整理剂中, 有机氟拒水剂的效果较为理想。

### 3 复配表面活性剂的表面特性与高温分散性

通常分散、还原染料或颜料在水中呈悬浮分散形式存在, 易受各种机械力或高温作用, 使这些微小粒子碰撞, 形成二次集合体粒子, 而发生絮凝使分散性变差, 造成染色不匀, 为此常在这些溶液中添加一些分散剂, 保证染料或颜料以稳定状态存在, 不产生凝聚, 从而保持具有较好的分散性能。其中分散染料在高温染色中分散性较为重要。目前所用的高温分散剂大都采用阴离子表面活性剂按一定比例复配而成, 它们的分散性又取决于分散剂的磺化度、HLB、浊点等表面特性。

表 7 不同磺化度表面活性剂的高温分散性

分散剂	类别名称	阴离子分散剂		萘磺酸甲醛缩合物				碱改性木质素磺酸钠					非离子分散剂	
		BX	K <sub>12</sub>	MF	NNO	120	130	B	A	NA	SD-60	20D		30D
磺化度(SO <sub>3</sub> Na/M)		0.30	0.38	0.41	0.43	中	高	低	高	低	高	中	高	-
高温分散性(s)		319.2	116.8	147.3	94.8	264.8	99.1	92.1	69.2	69.9	24.7	59.5	23.2	12.9

注: (1) 所有染料为分散 12G-S, K<sub>12</sub> 为十二烷基磺酸钠, NNO 为萘甲醛缩合物磺酸盐, 130, B, A, NA, SD-60, 20D, 30D 为不同磺化度的碱改性木质素磺酸钠, 700<sup>#</sup> 为苯乙烯苯酚聚氧乙烯醚。

(2) 磺化度按分子中 -SO<sub>3</sub>Na 分子量与总分子量 M 之比计算而得, 高温分散性按 GB 5541-85 标准测定

由表 7 可见, 相同结构类别的分散剂中, 磺化度高的高温分散性较好, 而中等或低磺化度的分散剂, 其高温分散性较差。同时, 高分子木质素磺酸钠类分散剂比低分子分散的高温分散性为好。这可能由于分散剂的磺化度愈高, 颗粒外层所带同电荷的斥力增大, 而使染料的分散稳定性愈好。同时因为高分子分散剂主要是本质素磺酸钠, 在这些分散剂分子中, 除了含有烷基, 磺酸基外, 还含有酚和醇羟基, 甲氧基和羰基等基团, 它们与染料分子不仅形成范德华力, 而且还可与染料分子中的氨基, 羟基, 烷氧基形成氢键, 因此染料与分散剂结合力更强, 体系更稳定, 使高温分散性提高, 因此木质素磺酸钠的高温分散性要比萘磺酸甲醛缩合物和低分子阴离子分散剂高。

表 8 AEO-9 与不同表面活性剂复配后的高温分散性

表面活性剂	AEO-9									
	空白	L <sub>61</sub>	AEP-13	S-40	BX	AES	AES+ S-40	MF+ S-40	BX+ MSE	
HLB	-	9	14	16	19	27	20	26.5	19	
高温分散性	分散蓝 E-4R	75.3	81.8	8.9	5.9	7.6	> 120	> 120	16.5	9.8
(s)	分散红 G-S	164.5	10.5	8.1	9.2	19.9	95.2			

由表 8 可见, 当复配表面活性剂的 HLB 值在 14 ~ 19 时, 高温分散性为最好。这是因为表面活性剂的 HLB 值在 14~ 20 范围内, 主要起增溶作用, 因此若选择 HLB 值在这一范围, 则可使分散染料增加溶解度, 从而大大地提高了分散染料的高温分散性。

此外, 复配表面活性剂的 HLB 值对不同结构染料的高温分散性影响是不同的(如表 9 所示)。

### 3.1 表面活性剂的磺化度对高温分散性的影响

分散剂大都为疏水烷基和亲水基团磺酸基组成的阴离子表面活性剂。由于分散剂的疏水基与染料的疏水基形成了疏水键, 从而使染料颗粒周围吸附了一层扩散剂。而分散剂中带负电荷的磺酸基朝外, 与水形成一层水膜成为具有双电层结构的颗粒, 其外层带相同电荷, 由于同电荷的斥力和水膜的保护作用, 使染料颗粒保持稳定, 不易凝聚, 而起分散作用。由此可见分散剂中磺化度或 SO<sub>3</sub>Na/M 之比对双电层结构胶体颗粒的稳定性起着很重要的作用(如表 7 所示)。

此外, 也表明高分子非离子分散剂 700<sup>#</sup> 是一类苯乙烯化, 苯酚聚氧乙烯醚, 随着苯乙烯化程度提高, 苯环数增加, 则对分散染料的范德华力亦将提高, 因此双苯乙烯比单苯乙烯化的高温分散性更好, 而且聚合度愈高, 苯环数愈多, 范德华力愈强, 高温分散性愈好。同时在分子中还含有聚氧乙烯醚, 使分散剂的水溶性有所增加, 亦会改善分散染料的溶解性和高温分散性。

### 3.2 表面活性剂的 HLB 值对高温分散性的影响

表面活性剂的 HLB 值作为亲水性的特征, 它对高温分散性有着较大的影响。表 8 为 AEO-9 与不同类别的表面活性剂复配物的 HLB 值对高温分散性的影响。

这充分表明, 表面活性剂对不同结构染料的高温分散性具有一定的专一性, 这是因为不同结构分散染料分子中所含有的可与分散剂形成范德华力和氢键的基团性质和数量不同, 因此与分散剂的结合力强弱有一定差异, 而使高温分散性有所不同。所以对不同结构的分散染料, 最好选用不同的分散剂, 但 HLB 值在 14~ 20 范围内的表面活性剂对不同结构分散染料

一般都有较好的分散性。

表9 复配表面活性剂的HLB值对不同结构染料的高温分散性影响

染料 表面活性剂	HLB	高温分散性(秒)				
		葱醌 蓝E-4R	橙S-4RL	偶氮 红S-5BL	浮蓝S-3BG	杂环 灰C-RN
空白	-	62.5	8.4	11.6	13.0	39.1
AEO-9+ AEP-13	14	8.9	8.8	9.7	9.1	1080
AEO-9+ S-40	16	5.9	-	-	-	671.3
AEO-9+ BX	19	7.6	8.3	11.7	12.1	648.6

### 3.3 表面活性剂的浊点对高温分散性的影响

复配表面活性剂对高温分散性具有协同效应。因此在阴离子表面活性剂中加入非离子表面活性剂后,可使高温分散性大大得到改善。由于非离子表面活性剂中氧乙烯链与分散染料中羟基、氨基间有着物理的疏松吸附,但它无离子斥力,而且在高温时容易失水,故其高温分散性要比阴离子表面活性剂差得多,因此氧乙烯链长度与高温分散性有关。而非离子表面活性剂的浊点是与氧乙烯链的长度有关。表10为不同表面活性剂复配物的浊点对高温分散性的影响。

表10 不同浊点非离子表面活性剂对高温分散性的影响

表面活性剂	空白	L <sub>62</sub>	AEO-9	S-40
浊点( )	-	23	60.4	> 100
高温分散性(秒)	164.5	138.4	40.3	19.9

注: 试验所用染料为分散红G-S, L<sub>62</sub>为pluronic 聚醚。

由表10可见,低浊点非离子表面活性剂L<sub>62</sub>对分散染料的高温分散性较差,而高浊点非离子表面活性剂S-40,在高温时不易使染料凝聚,故其高温分散性有较大改善。

我们还试验了表面活性剂的cmc对高温分散性的影响。试验表明,复配表面活性剂的cmc与高温分散性无明显关系。但随着表面活性剂复配物的浓度增加,高温分散性有一定程度的改善,而且其浓度要在比cmc值大得多时,才具有较好的高温分散性。

### 4 复配表面活性剂的表面特性与匀染性

新合纤涤纶织物的匀染性取决于染料对纤维的上染速率和在最高温度下的染料移染率,故常采用匀染剂来改善其中任何一种作用。作为分散染料的高温分散匀染剂,不仅要采用一类能与染料有一定结合力,在高温下可形成稳定的胶束,具有优良的分散性和增溶作用。同时要采用能与纤维或染料有亲和力的表面活性剂来减缓染料的吸附速度,以及能与染料在纤维表面形成胶束,提高染料溶解度,使染料均匀地分散在织物内部,达到匀染的目的。目前所用的高温

分散匀染剂大都是由阴-非离子表面活性剂按一定比例复配而成。

#### 4.1 表面活性剂的磺化度对匀染性的影响

由于通常的匀染剂大都为非离子表面活性剂,其分散性、增效性较差,而且在高温时易失水使染料凝聚。因此常在非离子表面活性剂中加入一定量的阴离子表面活性剂来提高其浊点,降低cmc,使高温时有较好的溶解性与分散性,然而负离子表面活性剂所带负电荷将对染料的匀染性有一定影响。如表11所示。

表11 不同磺化度的阴离子表面活性剂对细旦涤纶匀染性的影响

表面活性剂	BX	K <sub>12</sub>	B	120	CMN
磺化度	0.299	0.379	低磺化度	中磺化度	高磺化度
不匀性 S <sub>r</sub> (λ) × 10 <sup>-2</sup>	1.61	4.64	3.28	7.45	11.23
高温分散性(秒)	319.2	116.8	92.1	264.8	133.4

注: (1)所用染料为分散艳蓝E-4R, CMN为酸改性木质素磺酸钠。(2)不匀性测试方法参见[5]。

由表11可见,随着磺化度增加,不匀性变差,同时还可见到,高分子量木质素磺酸钠(B, 120, CMN)比低分子量阴离子表面活性剂(BX, K<sub>12</sub>),更明显地使染料的不匀性变差。亦即表明,低分子量,低磺化度的阴离子表面活性剂对改善分散染料的匀染性较为有利,但高温分散性下降。所以作为高温分散匀染剂应选择在非离子表面活性剂中加入中等磺化度的阴离子表面活性剂为宜。这样既保证有一定的匀染性,又有较好的分散性和增溶性。

#### 4.2 表面活性剂的HLB值对匀染性的影响

通常分散染料所用的匀染剂大都采用亲染料型的表面活性剂,这样不仅可延缓上染速度,而且对染在纤维上的染料有吸引力,加以移染,同时还要求对染料有一定的增溶作用。故常采用阴-非离子表面活性剂的复配物,而复配物的HLB值是对这些表面活性剂中氧乙烯基团和磺酸基的亲水性度量,它将对匀染性有一定的影响,如表12所示。

表12 不同HLB值对分散染料在细旦涤纶物上匀染性影响

表面活性剂	L <sub>62</sub> + BX			
HLB	7	9	11	13
不匀性 S <sub>r</sub> (λ) × 10 <sup>-2</sup>	14.25	7.58	3.09	7.99

注: 所用染料为分散艳蓝E-4R (HLB= 11)。

由表12可见,阴-非离子表面活性剂复配物的HLB值不同,匀染性亦不同。若要复配物的HLB值高于或低于分散染料的HLB值,其匀染性变差,应尽可能与分散染料的HLB值相接近,这样所得匀染性

为最好。这可能由于非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂复配后, 使后来的离子表面活性剂上“离子头”之间的电性斥力减弱, 再加上两种表面活性剂碳氢链间的疏水作用, 二者在溶液中更容易形成混合胶团。当染料分子与混合胶团的 HLB 值相接近时, 染料与表面活性剂之间结合力更强, 缓染效果为明显, 同时染料分子容易插入到混合胶团内部, 而使增溶作用增强, 提高了分散染料溶解度, 从而使匀染性得到改善。

#### 4.3 表面活性剂的 $cm_c$ 对匀染性的影响

由于分散染料的匀染性不仅与表面活性剂的结合力有关, 而且还与染料的溶解度有关。因此染液中表面活性剂的染料所形成的胶束量愈多, 则其增溶量亦越大。而表面活性剂复配物中所形成的胶束大小是与其  $cm_c$  值及所用的表面活性剂浓度有关,  $cm_c$  值愈小, 增溶作用愈强; 表面活性剂浓度增加, 增溶量亦增加, 其匀染性会有所改善, 如表 13、表 14 所示。

表 13 表面活性剂复配物的  $cm_c$  对匀染性的影响

表面活性剂	MF+ AEO-9	MF+ AEP-13	MF+ L62	MF+ S-40	MF+ 130
$cm_c(g/L)$	0.079	0.316	0.437	0.447	> 10.0
不匀性 $S_r(\lambda) \times 10^{-2}$	2.05	3.02	3.74	2.95	7.43

注: 表面活性剂浓度为  $5g/L$ , 染料为分散蓝 E-4R。

由表 13 可见, 随着阴-非离子表面活性剂复配物的  $cm_c$  值增大, 匀染性逐渐变差。

表 14 表面活性剂复配物的浓度对匀染性的影响

表面活性剂	MF+ S-40(CMC= 0.44g/L)				
浓度(g/L)	0.20	0.447	1.00	2.00	3.00
不匀性 $S_r(\lambda) \times 10^{-2}$	7.09	3.74	3.35	3.10	3.64

注: 染料为分散蓝 E-4R。

由表 14 可见, 表面活性剂复配物的使用浓度略大于其  $cm_c$ , 则其匀染性为最佳。这是因为表面活性剂的增溶作用对匀染性起着决定性的影响, 而复配物的  $cm_c$  值对染料与表面活性剂的结合力影响不十分明显。因此复配物的  $cm_c$  值愈小, 意味着形成胶束所

需浓度愈小, 对分散染料的增溶能力增加, 从而使匀染性得到提高。而在浓度稍大于  $cm_c$  值时, 溶液中既有一定量的阴离子表面活性剂, 增加了对染料的增溶作用, 同时又能保持足够的非离子表面活性剂, 对染料有一定的亲和力, 从而可改善其匀染性。

通过试验还表明在非离子表面活性剂中加入阴离子表面活性剂后, 虽使非离子表面活性剂的浊点提高, 但对匀染性的影响并不十分明显。

#### 5 结束语

不同种类表面活性剂复配后, 将对其表面特性和物理化学性能有着明显的变化, 同时亦会改变其表面活性剂的应用性能。因此在应用过程中, 根据不同需要来选择表面活性剂时, 首先要了解表面活性剂的表面特性与应用性能关系, 从而为正确选择复配物提供了依据。其次, 不同表面活性剂的复配物, 对不同应用对象所达到的润湿、分散、匀染效果是不同的。因此复配物对其应用的物质有一定的专一性, 应根据使用物质的类别来调整其复配物的组成和比例, 以便得到更好的应用效果。此外, 复配过程中的添加物, 尤其一些电解质将对其应用效果有较大的影响, 因此应严格控制电解质的带入, 否则会带来一些不良的影响。

#### 参考文献

- 1 陈荣圻. 表面活性剂化学与应用. 北京: 纺织工业出版社 1990, 6. 32~ 40
- 2 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社 1991, 4. 60 ~ 82
- 3 郑忠. 表面活性剂的物理化学原理. 广州: 华南理工大学出版社 1995, 30~ 64
- 4 房秀敏. 印染助剂. 1995(4): 6~ 11
- 5 钱国砥. 复配表面活性剂的表面特性与分散性. 印染助剂 1997(1): 5~ 10

收稿日期: 1997-07-30

修回日期: 1997-11-10

## The Formulation Principle of Surfactants and their Applications in the Printing and Dyeing of Textiles

Qian Guodi GuiYumei

(Silk Institute, Suzhou University, Suzhou, 215021)

**Abstract** The synergistic effect of mixed surfactants and the relationship between the properties and the wetting, waterproof, dispersion and levelling dye were discussed briefly with the dyeing and printing auxiliary as example. It can provide reasonable basis and scientific method for the choice of fitted dyeing auxiliaries and also some guidelines for other builder mixtures.

**Keywords:** surfactant, formulation principle, printing and dyeing builder