



棉织物活性染料染色综合实验的 节能创新设计

宋庆双^{1,2}, 张琦弦^{1,2}

(1. 四川大学 皮革化学与工程教育部重点实验室, 成都 610065; 2. 四川大学 制革清洁技术国家工程研究中心, 成都 610065)

摘要: 该文针对棉织物活性染料染色加工耗水、耗能、废水色度高、污染大等问题, 对现有的实验教学内容进行了改革探索。将多胺化合物与 Detergent-Y 用于活性染料棉织物染色及浮色净洗, 结果表明织物色深度、色牢度接近或优于传统皂洗布样, 尤其是耐水烫牢度, 水烫残液吸光度为 0, 同时皂洗温度从 95℃ 降低到 70℃, 染色废液染料浓度低。根据实验结果对现有实验教学进行改革探索, 并进行可行性和安全性分析。

关键词: 棉织物; 活性染料; 多胺化合物; 高水烫牢度; 创新实验

中图分类号: TP75

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20190298

Energy-efficient Innovation Design of Comprehensive Experiment of Dyeing Cotton Fabric with Reactive Dyes

SONG Qingshuang^{1,2}, ZHANG Qixian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Given the current problems in cotton fabric dyeing such as large water consumption, energy consumption, high chroma of wastewater and large pollution, this paper makes transformation and exploration on experimental teaching content. Multi-amine compounds and detergent-Y are applied to dye cotton fabric with reactive dyes and clean floating colors. The results show that the color depth and color fastness are close to or better than that of soaping fabric samples, especially the fastness to hot water; the absorbance of hot water residue is zero, meanwhile the soaping temperature drops from 95℃ to 70℃, and the dye strength of dyeing wastewater is at a low level. This paper uses the experimental results to make transformation and exploration on current experimental teaching, and carries out feasibility and safety analyses.

Key words: cotton fabric; reactive dyes; multi-amine compounds; high fastness to hot water; innovation experiment

棉织物因性能优良, 用途广泛越来越受大众的欢迎。2019 年度, 我国棉纤维进出口量为 5 096 kt, 占天然纤维出口量的 95.93%^[1]。直接染料、活性染料、还原染料都可用于棉类纺织品的印染加工。活性染料多用于棉织物染色加工, 色谱齐全, 色泽鲜艳, 工艺简单, 价格较便宜, 对设备要求远低于还原染料, 色牢度大大超过直接染料, 应用较多。染料工业协会统计数据表明, 2016 年我国生产活性染料 250 kt, 占染料总产量的 26.94%^[2]。

活性染料棉织物染色加工在纺织领域具有重要地位^[3], 也是纺织染整专业教学的核心内容。

为获得较好的色牢度, 活性染料染棉后必须经过高温皂洗和大量水洗, 耗水、耗能、污染环境。在节能减排的可持续发展战略下, 开发少水、低温、高效的净洗剂与方法是棉织物的清洁染色加工技术的研究重点之一。生物酶类、氧化剂类、高分子表面活性剂类、生态吸附剂是目前浮色净洗工艺的研究热点。生物酶在 60℃ 下去除

收稿日期: 2019-08-06; 修回日期: 2019-10-03

基金项目: 四川大学实验技术项目(20170091)。

作者简介: 宋庆双(1986-), 女, 硕士, 实验师, 主要从事纺织皮革造纸助剂的研发与应用工作。

浮色效果较好,但专一性强,分离纯化难度大,价格高,难以大规模生产^[4]。氧化剂类净洗剂去除浮色较快,但易破坏染料的发色基团影响织物的色光,易造成纤维损伤,对加工设备要求较高^[5]。改性膨润土等生态吸附类净洗剂洗涤温度较高,净洗废液色度低,色牢度略低于常规皂洗^[6]。双子表面活性剂,马丙类高聚物等复配净洗剂可在 80℃ 下洗除浮色,耐皂洗与摩擦色牢度接近常规皂洗布样,但织物的耐水烫牢度未有报道^[7-9]。

实验采用正交设计法优化复配净洗剂与多胺化合物联合净洗工艺,以织物的耐水烫残液吸光度为响应值,以期降低整个实验需要的温度,减少洗涤步骤,提高织物色牢度。通过测定助剂与染料的相互作用、Detergent-Y 的防沾性、表面张力、螯合分散性、多胺化合物对棉织物吸附染料的影响探究浮色净洗的机理。

1 实验设计与工艺

1.1 实验材料与药品

棉(双面针织物, 160 g/m², 东莞市恒伟纺织品有限公司), 活性红 B-2BF、兰 B-RV、嫩黄 B-4RFN(上海万德化工), 皂粉(上海纺织工业监督研究所), 硫酸钠、碳酸钠、醋酸、乙酸钙、氢氧化钠(分析纯, 成都科龙化工), 多胺化合物(杭州罗川化工有限公司)

Detergent-Y(实验室自制): 合成马来酸酐丙烯酸吡咯烷酮聚合物(MA-AA-NVP)并进行复配

制得。

MA-AA-NVP 的合成: 在三口烧瓶中加入 3 g 马来酸酐和少量水, 搅拌加热至 70℃ 使 MA 溶解, 加入 30% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 6, 加入适量亚硫酸钠及少量 NVP(0.1 g), 升温至 80℃, 分别滴加 pH=5 的丙烯酸溶液(7 g)、NVP(1.66 g)和过硫酸铵(0.53 g)混合液, 反应 6.5 h。降温至 45℃, 加水控制含固量为 40%, 得到 MA-AA-NVP 的粘稠聚合物备用。

Detergent-Y(实验室自制): 将 MA-AA-NVP 聚合物分别与聚氧乙烯醚 O-5、羧甲基纤维素钠 CMC 以 10:2:1 的质量比复配得到净洗剂, 放置 6 个月后, 各项性能无变化。

净洗剂 Detergent-Y 使用条件: 1.0, 2.0, 3.0 g/L; 60, 70, 80℃; 时间 10, 20, 30 min。

1.2 染色、皂洗配方及工艺

棉织物活性染料染色配方与工艺如图 1 所示。

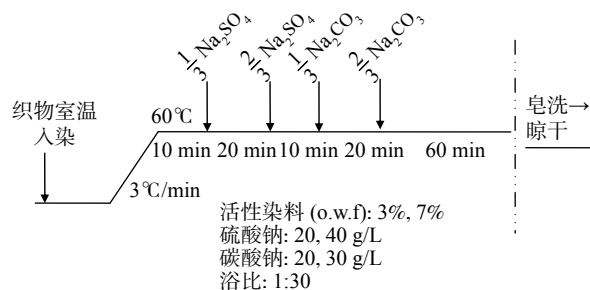


图 1 染色工艺

棉织物活性染料染色后的皂洗工艺如图 2 所示, 色织物净洗浴比均为 1:30。

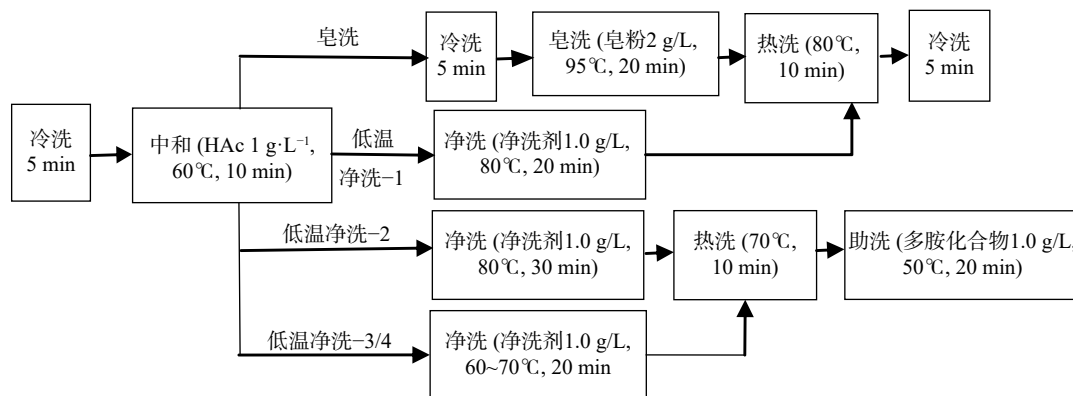


图 2 浮色洗涤工艺

1.3 溶液与布样性能测试

1.3.1 吸光度测定

稀释待测液至一定浓度的溶液(确保吸光度值

在 0.2~0.8 之间), 用紫外可见分光光度计 UV2700 测量最大吸收波长($\lambda_{\max}$)下的吸光度值。净洗残液及耐水烫残液的吸光度值分别记作 A_1 、 A_2 。

1.3.2 织物颜色与牢度测定

将对叠4层的织物在测色配色仪 Color I5 上测试织物的表观色深度 K/S 值,测8个点取平均值,测量孔径 10 mm,以常规皂洗后的布样为标样测出色差值,记作 $\Delta E^{[4]}$ 。染色后织物的表观色深度记作 K/S_1 , ΔE_1 。织物水烫牢度、皂洗色牢度、干湿摩擦牢度分别按照 GB/T7066—2015《纺织品色牢度试验耐沸煮色牢度》、GB/T3921—2008《纺织品色牢度试验耐皂洗色牢度》、GB/T3920—2008《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》测试。

1.4 防沾性测试

制备水解染料:用 1.0 g 氢氧化钠 100℃ 下处理 5.0 g/L 的染料溶液 1 h,醋酸中和至中性。

将棉织物浸入浴比 1:30、净洗剂 2.0 g/L、水解染料 0.1 g/L 的溶液中,1℃/min 升温至 70℃ 处理 20 min,测试 K/S 值,记作 K/S_2 ;与空白样的色差值,记作 $\Delta E_2^{[10]}$ 。

1.5 螯合分散性测试

配制 0.2 g/L 的样品溶液 25 mL,加入 40 mL Na_2CO_3 溶液(2.5%),用 0.1 mol/L 的乙酸钙标准溶液滴定,以产生永久性白色沉淀为终点^[11]。

$$\text{分数值} = \frac{(V_1 - V_0)C \times 100}{(G \times 25 \div 100)} \quad (1)$$

配制 0.2 g/L 的样品溶液 25 mL,加入 25 mL 的 0.8% 的 Na_2CO_3 溶液,用 0.1 mol/L 的乙酸钙标准溶液滴定,以产生永久性白色沉淀为终点(滴定过程中,以 40 g/L 的 NaOH 溶液确保 pH 值为 11)^[11]。

$$\text{螯合值} = \frac{(V_1 - V_0)C \times 100}{(G \times 25 \div 100)} \quad (2)$$

式中: V 为样品消耗乙酸钙标准溶液的体积(mL); C 为乙酸钙溶液的浓度(mol/L); G 为样品的重量(g); 100 为碳酸钙的分子质量。

1.6 表面张力

配制不同浓度梯度的净洗剂溶液,用吊片法在 sigma703 表面张力仪上测试各溶液的表面张力,绘制表面张力-浓度对数曲线图。

2 实验结果

2.1 正交实验结果

温度、用量、时间是影响 Detergent-Y 浮色去除效果的重要因素,通过正交实验设计优化因素水平组合,减少实验个数。实验方案如表 1 所示,实验结果与正交分析结果如表 2 和表 3 所示。

表 1 Detergent-Y 洗涤条件的正交实验设计

温度/℃	Detergent-Y/(g·L ⁻¹)	时间/min
60	1	10
70	2	20
80	3	30

表 2 Detergent-Y 洗涤条件的正交实验结果

序号	温度/℃	Detergent-Y/(g·L ⁻¹)	时间/min	A_1
1	60	1	10	0.137
2	60	2	20	0.128
3	60	3	30	0.118
4	70	1	20	0.114
5	70	2	30	0.101
6	70	3	10	0.126
7	80	1	30	0.089
8	80	2	10	0.109
9	80	3	20	0.090

表 3 Detergent-Y 洗涤条件正交分析结果

条件	K_1	K_2	K_3	R
温度/℃	0.1277	0.1137	0.0960	0.0317
Detergent-Y/g·L ⁻¹	0.1133	0.1127	0.1113	0.0020
时间/min	0.1240	0.1107	0.1027	0.0213

根据朗伯比尔定律,吸光度越小,染料浓度越低,脱色越少,织物的耐水烫色牢度越好。正交实验结果表明 1 g/L 的 Detergent-Y 在 80℃ 下洗涤 30 min 是最佳的因素水平。色织物的耐水烫残液吸光度值低达 0.089,与常规皂洗布样齐平。正交分析结果极差 R 值表明因素对响应值的影响程度由大到小的顺序是:温度>时间>用量。温度越高,分子运动活跃,有利于浮色染料从织物内部移向洗涤浴中。在温度偏低的情况下, Detergent-Y 中的分子运动较慢,随着时间的增加,助剂渗入织物内部,将浮色染料带入洗涤浴中。

2.2 低温净洗工艺设计

设计不同温度与不同时间的低温净洗工艺用于活性染料棉织物染色后的浮色净洗,实验结果如表 4 所示。结果表明,与常规皂洗布样比较,低温净洗工艺-2 和工艺-4 的耐水烫牢度达到最高水平,耐皂洗和摩擦色牢度与之齐平,洗涤工序减少一道,污水排放总量减少了 16.67%,污水色度降低了 12.82% 与 19.46%。不同低温净洗工艺用于活性染料染棉后的浮色净洗,结合色织物的各项牢度和节能减排两个方面,工艺-4 是较优的低温净洗工艺,在 70℃ 下洗涤 20 min。

表 4 低温净洗工艺的洗涤效果比较

净洗工艺	皂洗温度/℃	A_2	K/S_1	ΔE_1	耐皂洗沾色牢度	摩擦牢度		A_1
						干	湿	
皂洗	95	0.088	11.55	—	4-5	4-5	3-4	0.858
低温净洗-1	80	0.089	11.78	0.52	4	4-5	3-4	0.737
低温净洗-2	80	0.000	11.36	0.31	4-5	4-5	3-4	0.748
低温净洗-3	60	0.046	11.93	0.61	4	4-5	3-4	0.635
低温净洗-4	70	0.000	11.71	0.28	4-5	4-5	3-4	0.691

2.3 高效低温净洗工艺的应用

文献 [12] 的研究表明, 多胺化合物有利于提高织物对染料的吸附能力。Detergent-Y 与多胺化合物联合用于活性红 B-2BF, 嫩黄 B-4RFN, 兰 B-RV 中深色染色织物后的浮色净洗, 希望通过洗除与固色两种手段结合实现高效低温净洗, 结果如表 5 所示。色织物的耐水烫、耐皂洗、耐摩擦色牢度优

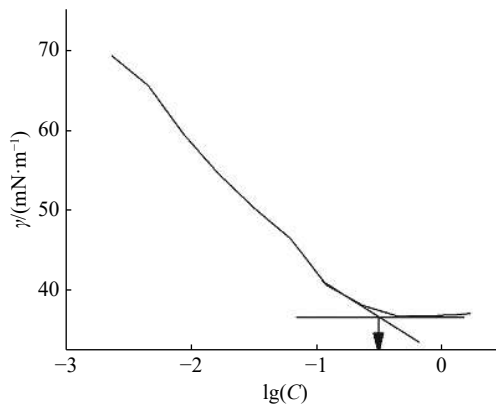
于常规皂洗后的布样, 布面 K/S 值较大, 色差小。浅、深色织物的耐水烫残液吸光度值都为 0, 说明在沸水中, 织物表面染料被多胺化合物固定牢固, 高温下都不会被洗出。在低温条件下, Detergent-Y 可将织物上的绝大多数的浮色洗出, 再经过多胺化合物处理使织物内部或表面少量未固着的染料固着在纤维上, 从而提高织物的各项牢度。

表 5 低温净洗工艺-2 对中深色织物的洗涤效果

染料浓度/%	净洗工艺	A_2	K/S_1	ΔE_1	耐皂洗沾色牢度	摩擦牢度		A_1
						干	湿	
红B-2BF	3	0.088	11.55	—	4-5	4-5	3-4	0.858
	7	0.195	19.93	—	4	4-5	2-3	1.644
	3	0.000	11.71	0.28	4-5	4-5	3-4	0.691
	7	0.000	20.29	0.30	4-5	4-5	3	1.278
黄B-4RFN	3	0.066	12.11	—	4	4-5	3-4	0.785
	7	0.172	20.05	—	3-4	4-5	3	1.325
	3	0.000	12.72	0.27	4-5	4-5	3-4	0.509
	7	0.000	20.38	0.27	4-5	4-5	3	1.017
兰B-RV	3	0.060	13.10	—	4	4-5	3-4	1.206
	7	0.075	23.28	—	4	4-5	3	1.003
	3	0.000	13.43	0.17	4-5	4-5	3-4	0.967
	7	0.000	23.84	0.38	4-5	4-5	3	0.859

2.4 Detergent-Y 的特征性能

如图 3 所示转折点切线可知, $\lg(\text{CMC})$ 为 0.495 (CMC 临界胶束浓度), 根据对数函数计算得到 CMC 为 $3.126 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 临界表面张力为 $37.4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。结果表明 Detergent-Y 中含降低洗涤浴表面张力的组分, 有利于洗涤浴中水、助剂分子渗透入织物内部, 也有利于织物上染料分子进入洗涤浴。如图 4 所示, 随着 Detergent-Y 浓度增加, 增溶作用增强, 当浓度超过 1.0 g/L 后, 增溶作用增加不明显。Detergent-Y 的螯合性和分散性较好。如表 6 所示, 加入 Detergent-Y 的衬布沾色 K/S 值较小, 表明沾色较少, 防沾性能较好。由此说明, Detergent-Y 可在低温下洗除浮色。

图 3 Detergent-Y 的表面张力 $\lg(C)$ 曲线

2.5 多胺化合物对染料吸附棉织物的影响

多胺化合物在水溶液中带正电荷, 分子量较

大,对棉纤维大分子亲和力好,易吸附到织物上。将棉织物在不同浓度的多胺化合物溶液中浸润 10 min,再放入 1% (o.w.f) (相对织物重量的百分比)的活性红 B-2BF 染液中染色 30 min。染液的残液吸光度值和棉织物 K/S 值如图 5 所示。

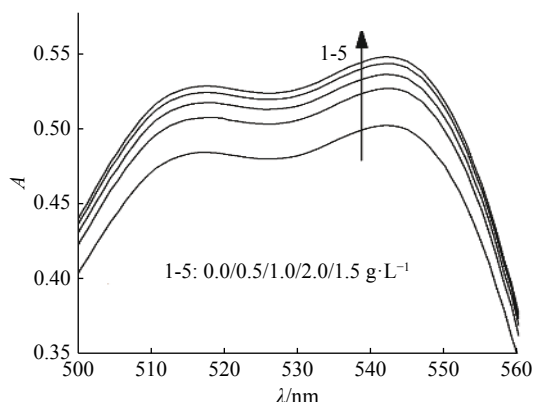


图4 Detergent-Y 浓度对染液 UV-Vis 吸收曲线的影响

表6 Detergent-Y 的特征性能

性能	螯合性/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	分散性/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	防沾性	
			K/S_2	ΔE_2
Detergent-Y	601.90	382.68	0.14	5.11
肥皂	—	—	0.37	—

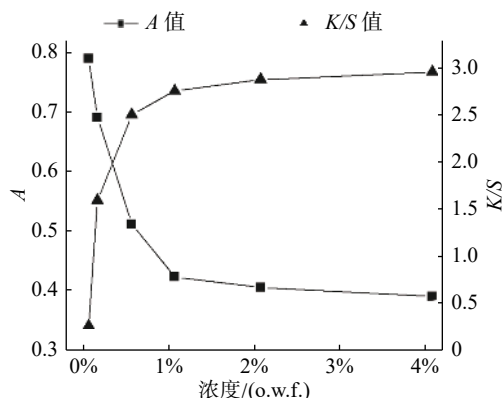


图5 多胺化合物对棉织物吸附染料的影响

结果表明,多胺化合物有利于棉织物吸附活性染料,吸附类型符合朗格缪尔型吸附等温线。随着多胺化合物用量的增加,染色残液吸光度值降低,织物 K/S 值增加,表明多胺化合物能增大棉织物对活性染料的吸附量,使染料更易附着在棉织物上。当多胺化合物的用量超过 1% (o.w.f) 后,布面 K/S 值及染液吸光度值趋于平衡。通过预处理,带正电荷的多胺化合物后吸附中和棉织物表面负电荷,使棉织物表面带正电荷,染座数量增加。将预处理后的棉织物放入染液中,除了

共价结合的染料外,多胺还可吸附更多的负电荷染料。因此,在低温净洗中,多胺化合物将未固着的染料阴离子通过离子键加固到棉织物上,从而提高织物的耐水烫牢度。

3 实验教学设计改革探索

活性染料棉织物染色加工综合实验是纺织专业学生必修的实践课程。在实验过程中,试验温度低于分散染料染色,最高温度 95°C ,不加压;未使用挥发性、强腐蚀性试剂,实验操作简单。在安全性上优于分散染料涤纶染色、酸性染料羊毛染色两大类实验。不同织物、不同染料在染色原理、方法、设备等方面既有差异也有共通点。结合实际生产的情况,棉织物活性染料染色实验是织物染色加工训练的代表性实践之一,同样的思路可用于分散染料染化纤织物,酸性染料染蛋白质类纺织品的实验中。

目前的活性染料棉织物染色综合实验是 4 学时/次 $\times 2$ 次。现已出版的实验教材及目前纺织专业所采用的讲义,实验方案较简单,学生的性能指标测试较单一,学生实验学时不充实。实验方案中所用工艺步骤较多,温度 95°C ,易发生烫伤,水浴锅水蒸发较快,存在安全风险。教材的实验方案中没有节能环保,安全注意事项和安全预案等方面的内容。教材中选择的工艺方法较旧,实际生产中的应用已较少。根据第 2 部分的实验和第 3 部分的结果对现有的教学讲义进行修改与拓展,主要包括以下 6 个方面。

1) 药品更新。双活性基 B 型染料代替 X 型染料,上染率和织物牢度更高^[13]。

2) 多胺化合物与 Detergent-Y 联合净洗工艺(低温净洗工艺-4)代替常规肥皂净洗工艺,色织物耐水烫残液牢度提高,学生可以直观感受到科学的力量。该工艺缩短净洗工艺流程,用时、用水减少,废液总色度降低,减轻了实验废水处理难度,染料利用率提高,使纺织品印染加工实验教学实现“绿色实验教学”向前迈进一步。另外低温净洗工艺-4 中最高温度只有 70°C ,降低了实验教学过程中的高温隐患,安全性提高。

3) 除测定染料上染率,固色率,耐皂洗/干、湿摩擦牢度外,增加耐水烫牢度测试,废水定容,色度、pH 值、COD 值测定,丰富实验内容,难度并未增加。

4) 增加生物酶处理实验废水及处理后废液指标测试的实验内容^[14], 将源头预防和末端治理紧密地融合进实验教学中, 充实后 4 学时的实验内容。原实验方案中后 4 学时的实验内容只是测试耐皂洗和干、湿摩擦色牢度, 30~45 min 就能完成。

5) 针对实验过程中会用到的药品、器皿、仪器设备等, 增加使用注意事项。

6) 为获得较好的实验数据, 增加操作注意事项。

4 结束语

Detergent-Y/多胺化合物净洗工艺-4 在 70℃ 下洗涤活性染料染色后的棉织物, 缩短了洗涤工艺, 牢度优于常规皂洗, 耐水烫牢度达到最高。

设计节能、减排、高效的染色加工实验方案, 将源头预防与末端治理结合带入实验教学中, 提高学生安全环保意识, 培养科研素养。

参考文献

- [1] 中国化学纤维工业协会. 2019年全国化纤行业基本情况统计[R/OL]. (2020-03-20)[2020-03-31]. <http://www.ccfia.com.cn/site/content/7953.html>.
- [2] 中国报告网. 2018年中国染料行业细分市场产量及发展趋势分析[R/OL]. (2018-03-30)[2020-03-31]. <http://free.chinabaogao.com/nengyuan/201803/033032G322018.html>.
- [3] 中国纤维检验局. 2017/2018年度中国棉花质量分析报告[J]. *中国纤检*, 2018, 1(12): 24-31.
- [4] GUAN Y, MAO Y H, SONG Q S. Application of laccase and lipopeptide in rinsing procedure of cotton fabric dyed with reactive Dye[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(10): 2202-2214.
- [5] GUYER G T, NADEEM K, DIIGE N. Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry[J]. *Journal of Clear Production*, 2016, 139(15): 488-494.
- [6] GHARBANI P. Efficiency of response surface methodology for optimizing reactive blue 21 dye removal with modified bentonite[J]. *Environment Protection Engineering*, 2018, 44(2): 73-85.
- [7] LIN C Y, LI S X, CHEN M, et al. Removal of congo red dye by gemini surfactant C-12-4-C-12 center dot 2Br-modified chitosan hydrogel beads[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, 38(1): 46-57.
- [8] LIU H, ZHU S, CHU W, et al. Low-temperature soaping agent for reactive dyeing cotton and blended fabric, contains maleic anhydride-acrylic acid-ethoxymethylmaleonic acid diethyl ester terpolymer solution and carboxyethylthiosuccinic acid. CN106190652-A, CN106190652-B[P]. 2016-07-21.
- [9] HANG C Y, HE J X. Study of the desorption of hydrolysed reactive dyes from cotton fabrics in an ethanol-water solvent system[J]. *Coloration Technology*, 2014, 130(2): 81-85.
- [10] 王铮. 防沾色助剂在涤氨织物染整过程中的应用探究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [11] WU B C, CHUN Y W, GU L, et al. Adsorption properties of poly(carboxylate ether) to negatively charged surfaces in high-salt conditions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 118(4): 102-110.
- [12] ZHOU Y Y, TANG R C. Influence of fixing treatment on the color fastness and bioactivities of silk fabric dyed with curcumin[J]. *Journal of Textile Institute*, 2017, 108(6): 1050-1056.
- [13] 陈娟, 渠少波, 文卓. 棉冷轧堆阳离子化改性及活性染料染色工艺研究[J]. *纺织科技进展*, 2019, 22(6): 1-6.
- [14] 丁健, 汤佳鹏, 骆倩倩. 固定化海底污泥处理活性染料印染废水的研究[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(9): 1-4.

编辑 钟晓