

辐照技术在织物染色和废水处理中的应用进展

赵志军^{1,2}, 尚尚¹, 赵会阳², 徐菲¹

(1.齐齐哈尔大学 美术与艺术设计学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

2.哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:辐照技术作为一种高效、环保、低成本技术能有效改善织物表面物理、化学状态。为进一步提高织物染色效率以及处理织物染色废水污染的问题,探讨了伽马射线辐照、电子束辐照、等离子体处理、紫外辐照、超声波、微波等技术在织物表面改性、提高织物染色性能以及伽马射线辐照和高能电子辐照技术在织物染色废水净化、水资源回收利用中的研究进展。阐述了辐照与织物间的物理、化学作用机制及其与织物染色废水中有机染料、表面活性剂间的作用机理。结果表明,辐照技术能有效提高织物染色性能和降解织物染色废水,但该领域国内外发展差异明显,并针对相关问题提出合理建议,促进辐照技术在织物染色工业中的应用。

关键词:辐照;织物;染色;表面改性;废水处理

中图分类号:X 791

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2021)12-0048-05

Research Progress of Irradiation Technology in Fabric Dyeing and Dyeing Wastewater Treatment

Zhao Zhijun^{1,2}, Shang Shang¹, Zhao Huiyang¹, Xu Fei¹

(1. College of Art and Design, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China;

2. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang, Harbin 150001, China)

Abstract: As an efficient, environmentally friendly and low-cost technology, irradiation technology can effectively change the physical and chemical state of fabric surfaces. In order to further improve the dyeing efficiency of fabrics and solve the problem of dyeing wastewater pollution, the surface modification of fabrics to improve its dyeing performance by gamma ray irradiation, electron irradiation, plasma treatment, ultraviolet irradiation, ultrasonic and microwave irradiation techniques are briefly summarized in this paper. And the research progress of gamma ray irradiation and high energy electron irradiation technology in dyeing wastewater purification and water resources recycling are summarized. The physical and chemical interaction mechanism between irradiation technology and fabric and the interaction mechanism between irradiation technology and organic dyes and surfactants in dyeing wastewater are analyzed. The results show that the irradiation technology can effectively improve the dyeing performance of fabrics and degrade dyeing wastewater. However, the development of this field is different at home and abroad, and reasonable suggestions are put forward for tackling related problems to promote the application of irradiation technology in textile industry.

Key words: Irradiation; Fabric; Dyeing; Surface Modification; Wastewater Treatment

自青铜器时代,染色一直被认为是纺织工业中的重要组成部分。利用天然染料对织物进行染色历

史悠久,但是在纺织工业中天然染料的缺点也十分明显,主要存在色牢度差、成本高等问题。

学染料的出现较大程度地代替了天然染料。化学染料具有色谱齐全、着色性能优异、成本低廉等优

基金项目:黑龙江省省属高校基本科研业务费科研创新平台项目(135409418)。

作者简介:赵志军(1979—),男,副教授,硕士。主要从事植物染色、中国传统服饰色彩及染色技艺方面的工作。

点,但化学染料的大量使用也带来了严重的环境问题^[1]。目前,染料中偶氮染料和葸醌染料应用广、品种多、产量大,其染料分子都是含有苯环和杂环的化合物,难以生物降解,在生产过程中所产生的废水不仅排量大而且成分复杂(包括生产过程中加入的浆料、化学助剂和洗涤剂等)^[2]。欧盟以及全球有机纺织品标准组织(GOTS)、粮食及农业组织(FAO)、环境保护机构(EPA)等曾表明合成染料在纺织工业中的使用会造成严重水污染,扰乱全球生态平衡^[3]。因此,如何提高织物染色效率和处理织物染色废水污染问题尤为重要。

辐照技术可以产生电子、离子、紫外线、伽马射线等活性粒子并将其能量作用于材料表面或内部,在织物表面发生降解、交联等反应以改善织物表面物理、化学状态,从而促进染料与织物间的界面结合,提高织物染色性能^[4-6]。研究表明可利用辐照技术提高织物染色色牢度、上染率,改善织物表面润湿状态,提高染色效率、染色均匀性及防紫外线性能^[7-8]。此外,在织物染料废水处理方面辐照技术所产生的氧化性·OH 和还原性极强的水合电子(eaq^-)均能与染料分子发生反应,促进染料脱色和降解^[9]。本文综述了利用伽马射线、电子束辐照、等离子体处理、紫外辐照、超声波、微波等技术提高织物染色性能以及处理织物染色工业废水等领域研究进展。

1 辐照改性技术

辐照是指利用加速器或放射性同位素源产生电子、离子、光子、紫外线、伽马射线等活性粒子并将其能量作用于材料表面或内部。具有一定能量的辐照粒子可与织物表面发生相互作用产生光电效应、

康普顿效应等,在聚合物分子链或其附加材料上产生活性自由基,并通过降解、交联作用影响聚合物结构的结晶相,从而对聚合物纤维结构进行改性^[10]。

1.1 伽马射线辐照改性

伽马射线是通常用 Co-60 经过 β 衰变后产生的波长小于 0.001 nm 的电磁波。伽马射线处理是较为常用且行之有效的织物改性手段,可用于改善织物分子结构及其交联性能。伽马射线具有弱电离性、高穿透性、无残留放射性、高效、易操作和成本低的特点。研究发现伽马射线处理可提高织物抗收缩性、疏水性和色牢度,能在不影响织物物理结构的情况下,在较低温度条件下对织物进行染色^[11-12]。Muham-mad et al^[13]研究表明,棉织物在经过 2 kGy 吸收剂量的伽马射线处理后纤维比表面积增大,经活性紫 H3RF 染料染色后色牢度得到大幅度提高,由一般提升到良好。Khan et al^[14]利用伽马射线辐照处理棉织物改性后用红花布叶的提取物对其染色,经过辐照处理后提高染色织物的色牢度,还减少媒染剂硫酸铜和单宁酸的用量。Abdel et al^[15]对涤纶和锦纶织物进行伽马射线辐照后用分散染料对其进行染色,发现将伽马射线处理吸收剂量增加到 80 kGy 时,染色涤纶和锦纶织物 K/S 值和色牢度均有所提高。

1.2 电子束辐照改性

电子束辐照是以电子加速器为辐射源,电子束经过高压电场的加速发生聚积并作用于被辐照物质,引起该物质电离,电子束与被辐照物之间产生活性粒子,在体系中发生一系列物理化学变化,直至新的热力学平衡出现为止。丁川等^[16]对经过电子束辐照处理过的涤纶

织物进行分散染料染色,结果表明辐照能改变涤纶结晶度,同时使得涤纶纤维表面粗糙化,提高织物的 K/S 值。Hongje et al^[17]对经过电子束辐照处理后的聚丙烯纤维用阳离子染料进行染色,结果显示电子束辐照处理后,聚丙烯纤维基体上会形成羧基等官能团,在吸收剂量 30~75 kGy 时可以提高聚丙烯纤维的 K/S 值。Davodiroknbadi et al^[10]采用 10 kGy 的电子束对棉纤维进行辐照处理,发现辐照处理对棉织物染色性能的影响与丝光处理类似,织物中某些蛋白质和蜡质物发生降解,经洗涤后被去除,从而提高染料分子的扩散能力。Mira et al^[18]利用 10、20、30、40、50、100 kGy 电子束辐照对电纺锦纶 6 纳米纤维改性,当电子束辐照剂量为 10 kGy 时,活性染料染色锦纶 6 纳米纤维的 K/S 值达到最佳值,同时纤维收缩现象也得到了改善。

1.3 等离子体处理改性

等离子体是由高度反应性物质,即离子、自由基、电子、光子和受激分子组成的混合物^[19]。当聚合物与等离子体接触时,根据等离子体本身的化学和物理特性,等离子体可在聚合物表面发生物理刻蚀作用和化学改性反应,使织物表面粗糙化,从而改善其润湿性、黏附性和染色性能^[20-21]。Kamel et al^[22]在不同的参数条件下利用大气压低温氧等离子体对涤纶织物进行表面改性,以提高织物的亲水性和可染性。结果表明,氧等离子体处理后织物的润湿时间由 300 s 降低到小于 1 s,并能将涤纶的染色温度由 130 °C 降低到 100 °C。Cai et al^[23]利用空气-氦气和氧气-氦气常压等离子体处理羊毛织物,其水接触角由 132° 减小到 0°,水的渗透时间由 2 000 s 缩减至 1~2 s。等离

子体处理后显著提高了上染率,缩短染色时间及平衡上染时间。Peran et al^[24]发现虽然等离子体刻蚀后羊毛纤维表面出现了物理损伤,但是其有助于提高羊毛染色性能且并未破坏纤维的整体性能。Abdelghaffar et al^[25]通过选用氮气、空气和氧气3种等离子体对PET织物进行改性处理,并选用茜草染料对其进行染色。结果显示在12 W的放电功率下,常压氮气等离子体处理10 min,PET织物表面产生活性基团和自由基,提高上染率。Amel et al^[26]研究发现在20 kHz条件下使用O₂-Ar等离子体处理后PET织物水接触角减小,亲水性得到改善,上染率提高了一倍。扫描电镜结果表明纤维表面均匀地出现了从纳米级到微米级的腐蚀坑。

1.4 紫外辐照改性

紫外线是一种光波辐射,简称UV,其中波长小于380 nm的波段可与织物表面发生物理、化学相互作用并产生活性基团,使得坯布中的杂质分解并且能改善织物表面润湿性能。Bhattia et al^[27]采用功率为180 W的紫外辐照设备对棉织物分别进行30、45、60、75、90 min的辐照处理,结果表明:与丝光处理相比,紫外辐照改善了织物的润湿性,使织物具有更高的色牢度以及上染能力。Monica et al^[28]使用紫外灯对羊毛织物进行辐照改性处理,结果显示,与未经紫外辐照处理过的羊毛织物相比,经900 mW/cm²强度紫外辐照40 s后的羊毛织物可在80 °C下染色,比常规染色温度至少低20 °C。

2 辐照助染技术

2.1 超声波助染

超声波指频率大于20 000 Hz的声波,其可产生机械振动、热效应、促进某些化学反应等作用。在

超声波辅助下,多种染料在较短的时间和较低的温度下可获得更高的上染率,减少染色次数和温度,同时提高色牢度^[29-30]。羊毛纤维通常需在98 °C下进行染色,染色过程中长时间处于较高温度会影响羊毛纤维的强度和手感,降低染色的温度可减小对羊毛纤维的损伤。Islam et al^[31]采用频率为30 kHz,有效功率和加热功率分别为120 W、350 W的超声波处理羊毛以增加酸性染料上染率,结果表明,在70 °C和80 °C下染色纤维的耐洗色牢度和耐摩擦色牢度均提高到5级;同时,处理后纤维直径未发生改变,表面未产生明显裂纹。采用低频率、低有效功率和加热功率超声波处理辅助染色,不仅降低了染色温度、染色次数,提高了上染率和色牢度,而且降低了加工成本,缩短了染色时间。Ma et al^[32]使用姜黄提取的染料对棉布进行染色,在超声功率为200 W,染色时间为30 min,温度为40 °C时,K/S值可达到2.53且不会引起明显的纤维损伤。Fazal et al^[33]在使用分散红343对PET织物的染色过程中发现将织物和染料溶液暴露于超声波下可以改善分散红343染料对聚酯织物的染色性能,最佳工艺是对织物进行超声波处理40 min,然后在130 °C、1 g/100 mL分散剂和pH值为10的条件下染色30 min。

2.2 微波助染

微波辐射是通过电磁辐射与分子偶极矩的相互作用而发生的,具有内加热性、选择性、非接触性、整体性、均匀和高效性的优点,使染料分子获得能量,加速染色过程,提高染色性能。Abdul et al^[34]研究了微波辐射对活性蓝21染色棉织物的影响,发现相比直接染色,微波助染法可以有效提高染色效

率,节省染色时间。Shahid et al^[35]利用从胭脂虫中提取的天然染料(胭脂红酸)对羊毛织物进行染色,经过45 min染色后羊毛织物便获得了较高的色牢度。Arain et al^[36]用天然指甲花对涤纶织物进行染色,对比了微波助染法和常规媒染法的效果,研究发现微波辅助染色使染色时间缩短60%~65%,色牢度也得到显著改善。Haggag et al^[37]用分散蓝56和红60对锦纶织物进行微波辅助染色,结果表明:相比于直接染色,微波辅助染色可节省染色时间约40 min,且无须载体和分散剂。

3 辐照处理织物染色废水

织物染色工业中使用有机染料、表面活性剂浓度较高,大多有害且不可生物降解。辐射技术作为先进氧化处理工艺被认为是非常有效的有机废水处理手段。大多数有机染料在受到电子辐照或伽马射线辐照等电离辐射时,与水作用产生eaq⁻、·H、·OH、O₂⁻、·HO₂等活性基团与染料分子发生氧化还原反应使染料脱色降解^[38]。

Abdou et al^[39]利用1.5 MeV电子束和伽马射线处理4种直接染料和活性染料废水后发生脱色和降解,染料溶液在H₂O₂存在下能产生更多活性物质更容易脱色。在pH值=9,染料浓度为1 g/L条件下偶氮染料能完全脱色和降解;同时,化学需氧量(COD)和总有机碳含量(TOC)去除率表明,在相同条件下电子束辐照对染料的脱色和降解比伽马射线辐照效率更高。Bhuiyan et al^[40]研究了采用Co-60伽马辐射源,剂量为10 kGy,剂量率为13 kGy/h条件下对织物染色废水的处理效果,并将处理后的废水用于织物洗涤、漂白、染色以及蔬菜的灌溉中。使用辐照处理后的

废水和淡水灌溉植物对比,发现辐照处理后废水灌溉的植株在叶数、根长和生长方面均表现优异,这是由于织物染色废水的降解导致废水中氮含量增加,为植物生长提供更充足的养分。

4 展望

辐照技术本身已经发展较为成熟,其在提高织物染色性能以及处理织物染色废水等领域具有众多优势。然而目前我国在辐照技术应用于织物染色领域的研究尚存在一些不足,主要包括以下方面。一是,理论研究不足,目前国内在该领域的研究工作尚处于初级阶段,多数工作停留于研究辐照技术对织物最终染色性能的表观影响,而对其内在的机理研究较少,理论储备欠缺不利于更加深入高效地利用该技术优势;二是,缺乏系统性研究,大多数工作集中于某几种辐照技术(如伽马射线辐照、等离子体处理)对某些织物(如棉织物)的染色性能研究,而对电子辐照、微波处理等技术对织物影响的研究不够充分;三是,缺乏相关行业标准,缺乏相应的试验标准、评价标准。因此,针对以上问题提出以下建议:积极开展纺织、材料、物理等多学科交叉研究,深入研究各种辐照技术对织物染色性能的影响及织物染色废水处理回收利用问题,并分析其内在机制,比较各种技术的异同点;系统地研究不同辐照技术对不同种类织物的各种染色性能的影响,建立相关的数据库及行业标准,为辐照技术在该领域的实际应用提供规范和指导。

5 结束语

本文较为全面、系统地总结了伽马射线辐照、电子辐照、等离子体处理、紫外辐照、超声波、微波处理等技术在提高织物染色性能以

及处理织物染色废水相关领域的最新研究进展。辐照技术能有效改变织物表面物理化学状态,改善织物润湿性能,提高上染率、耐洗色牢度、耐摩擦色牢度等染色性能,并能够明显缩短染色时间、降低染色成本。伽马射线辐照、电子束辐照等强电离辐射可高效、低成本地降解织物染色工业中有机污染废水,节约淡水资源。因此,辐照技术在提高织物染色性能、织物染色废水处理等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1]柳疆梅,张曼宁,翟书恒,等.辐照技术在天然染料提取和染色中的应用[J].上海纺织科技,2018,46(7):1-4.
- [2]王建龙,初里冰.电离辐照技术在废水处理中的研究进展[J].环境工程学报,2017,11(2):653-672.
- [3]SHAHID I, SHAHID M, MOHAMMAD F. Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications a review [J].Journal of Cleaner Production,2013 (57):2-18.
- [4]HAJI A, SHOUSHTARI A M. Natural antibacterial finishing of wool fiber using plasma technology[J].Industria Textilia,2011,62(5):244-247.
- [5]BHATTI I A, ADEEL S, PARVEEN S, et al. Dyeing of UV irradiated cotton and polyester fabrics with multifunctional reactive and disperse dyes[J].Journal of Saudi Chemical Society,2016,20(2):178-184.
- [6]AJMAL M, ADEEL S, AZEEM M, et al. Modulation of pome granate peel colourant characteristics for textile dyeing using high energy radiations [J].Industrial Crops and Products,2014 (58):188-193.
- [7]KOZMER Z, TAKACS E, WOJNAROVITS L, et al. The influence of radical transfer and scavenger materials in various concentrations on the gamma ra diolysis of phenol [J].Radiation Physics and Chemistry,2016,124(2):52-57.
- [8]GULZAR T, ADEEL S, HANIF I, et al. Eco-friendly dyeing of gamma ray induced cotton using natural quercetin extracted from acacia bark (*a. nilotica*) [J].Journal of Natural Fibers,2015,12 (5):494-504.
- [9]WOJNAROVITS L,TAKACS E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater:an overview[J].Radiation Physics and Chemistry ,2008 ,77 (3):225-244.
- [10]DAVODIROKNABADI A, RASHIDI A, MIRJALILI M, et al. Dyeability improvement of cotton fabric by electron radiation treatment [J].Asian Journal of Chemistry,2013,25(4):1773-1775.
- [11]BHATTI I A, ADEEL S, FAZAL UR R, et al. Effect of mercerization and gamma irradiation on the dyeing behaviour of cotton using stilbene based direct dye[J].Radiation Physics and Chemistry,2012,81(7):823-826.
- [12]USMAN M, ADEEL S, HAIDER W, et al. Dyeing of biotreated and gamma irradiated cotton fabric using direct yellow 12 and direct yellow 27 [J].Journal of Natural Fibers,2016,13(4):483-491.
- [13]MUHAMMAD Z, BHATTI I A, SHAHID A, et al. Modification of cotton fabric for textile dyeing: industrial mercerization versus gamma irradiation [J].The Journal of The Textile Institute,2016(4):1-7.
- [14]KHAN A A, IQBAL N, ADEEL S, et al. Extraction of natural dye from red calico leaves: gamma ray assisted improvements in colour strength and fastness properties[J].Dyes and Pigments,2014,103(1):50-54.
- [15]ABDEL E, GAFFER H. Effect of gamma irradiation on the color properties of synthetic fabrics dyed by arylazo-pyrazolone disperse dyes [J].The Journal of The Textile Institute,2016,108 (5):

- 653–656.
- [16] 丁川, 张建春, 冯新星, 等. 电子束辐照对涤纶染色性能的影响[J]. 纺织学报, 2014, 35(7): 79–82.
- [17] HONGJE K, JIN-SEOK B. Modification of polypropylene fibers by electron beam irradiation. Evaluation of dyeing properties using cationic dyes[J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(3): 320–324.
- [18] MIRA P, MOHAMMAD M, KYOUNG S, et al. Dyeing of electrospun nylon 6 nanofibers with reactive dyes using electron beam irradiation[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2016, 39(7): 16–20.
- [19] VOHRER U, MULLER M, OEHR C. Glow-discharge treatment for the modification of textiles [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 98(1–3): 1128–1131.
- [20] LAI J N, SUNDERLAND B, XUE J M, et al. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3375–3379.
- [21] RAFFAELE A A, SELL E, BARNI R, et al. Cold plasma –induced modification of the dyeing properties of poly (ethylene terephthalate) fibers[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(6): 2265–2275.
- [22] KAMEL M, ZAWAHRY M, HELMY H, et al. Improvements in the dyeability of polyester fabrics by atmospheric pressure oxygen plasma treatment[J]. Journal of the Textile Institute, 2011, 102(3): 220–231.
- [23] CAI Z, QIU Y. Dyeing properties of wool fabrics treated with atmospheric pressure plasmas[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(2): 1257–1261.
- [24] PERAN J, ERCEGOVIC R S, SUTLOVIC A, et al. Oxygen plasma pre-treatment improves dyeing and antimicrobial properties of wool fabric dyed with natural extract from pomegranate peel[J]. Coloration Technology, 2020(3): 1–11.
- [25] ABDELGHAFFAR F, ABDELGHAFAR R, RASHED U. Highly effective surface modification using plasma technologies toward green coloration of polyester fabrics[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2020, 27(23): 28949–28961.
- [26] JAMEL E A, ELABID, ZHANG J, et al. Improving the low temperature dyeability of polyethylene tere-phthalate fabric with dispersive dyes by atmospheric pressure plasma discharge [J]. Applied Surface Science, 2016(375): 26–34.
- [27] BHATTI I A, ZIA K M, ALI Z, et al. Modification of cellulosic fibers to enhance their dyeability using UV–irradiation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(3): 783–787.
- [28] MONICA P, FRANCO F, GIANLUCA M. Low temperature dyeing of wool fabric by acid dye after UV irradiation[J]. The Journal of The Textile Institute, 2014, 105(10): 1058–1064.
- [29] FERRERO F, PERIOLATTO M. Ultrasound for low temperature dyeing of wool with acid dye[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(3): 601–606.
- [30] KAMEL M, EL-SHISHAWY R M, YUSSEF B M, et al. Ultrasonic assisted dyeing–III, dyeing of wool with lac as a natural dye[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(2): 103–110.
- [31] ISLAM G M N, KE G, HAQUE A N M A, et al. Effect of ultrasound on dyeing of wool fabric with acid dye[J]. International Journal of Industrial Chemistry, 2017, 8(4): 425–431.
- [32] MA X F, WEI Y J, WANG S, et al. Sustainable ultrasound–assisted ultralow liquor ratio dyeing of cotton fabric with natural turmeric dye[J]. Textile Research Journal, 2019, 90(5–6): 685–694.
- [33] FAZAL R, SHAHID A, MUHAMMAD S, et al. Ultrasonic assisted improvement in dyeing behaviour of polyester fabric using disperse red 343 [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2019, 29(1): 261–265.
- [34] ABDUL G, SHAHID A, NOMAN H, et al. Effects of microwave radiation on cotton dyeing with reactive blue 21 dye [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2019, 28(3): 1687–1691.
- [35] SHAHID A, MUHAMMAD H, FAZAL-UR R, et al. Microwave–assisted sustainable dyeing of wool fabric using cochineal–based carminic acid as natural colorant [J]. Journal of Natural Fibers, 2018, 16(7): 1026–1034.
- [36] JARAIN R A, AHMAD F, KHATRI Z, et al. Microwave assisted henna organic dyeing of polyester fabric: a green, economical and energy proficient substitute[J]. Nat Prod Res, 2019(1): 1–4.
- [37] HAGGAG K, EL-MOLLA M, AHMED K. Dyeing of nylon 66 fabrics using disperse dyes by microwave irradiation technology[J]. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 2015, 8(2): 103–111.
- [38] PALFI T, TAKACS E, WOJNAROVITS L. Degradation of hacid and its derivative in aqueous solution by ionising radiation [J]. Water Research, 2007, 41(12): 2533–2540.
- [39] ABDOU L A W, HAKEIM O A, MAHMOUD M S, et al. Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 752–758.
- [40] BHUIYAN M A R, RAHMAN M M, SHAID A, et al. Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112(2): 3063–3071.

收稿日期 2021年4月2日