

混合发色体系的绿色活性染料 在丝绸上的应用

杨涵¹, 沈红卫², 高爱芹¹, 张红娟¹, 谢孔良¹, 侯爱芹³

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620;

2. 浙江嘉欣丝绸股份有限公司, 浙江 嘉兴 314000;

3. 东华大学国家染整工程技术研究中心, 上海 201620)

摘要:文中将蓝光蒽醌发色体与黄光偶氮组分发色体相结合,设计合成了偶氮蒽醌混合发色体系的绿色活性染料D-BY,实现了染料分子内拼色。研究了该染料在丝绸针织物上的应用性能,探讨了染色过程及碱剂、元明粉等因素对染色性能的影响。结果表明,该染料在丝绸织物上具有良好的提升性能,固色率达到77.82%,绿色色光鲜艳,可以获得优良的耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度,其耐光色牢度可以达到6级。避免了绿色色光由于有多个染料拼色带来的配伍性问题,染料染色重现性好,在丝绸面料染色中有应用价值。

关键词:偶氮;蒽醌;混合发色体系;绿色活性染料;丝绸;染色性能

中图分类号:TS 193.63+2

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2019)03-0026-04

Dyeing Properties of Azo-anthraquinone Green Reactive Dye for Silk Fabric

Yang Han¹, Shen Hongwei², Gao Aiqin¹, Zhang Hongjuan¹, Xie Kongliang¹, Hou Aiqin³

(1.College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2.Zhejiang Jiaxin Silk Co., Ltd., Jiaxing, Zhejiang 314000, China;

3.National Engineering Research Center for Dyeing and Finishing of Textile, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract:This paper designs and synthesizes the azo hydrazine mixed chromophoric green reactive dye D-BY by combining blue light chromophore with yellow azo component color body, which achieves color matching within the dye molecule. The application properties of arsenic mixed chromophoric green reactive dye D-BY in silk fabrics are studied. The effects of dyeing process, alkali agent and sodium sulfate on dyeing performance are discussed. The results show that the dye has good improving performance on silk fabric, the fixing rate reaches 77.82%, the green color is bright, and the excellent washing fastness and rubbing fastness can be obtained, and the light fastness can reach 6 grades, which avoids the compatibility problems because of the color matching of two dyes, and the dyed fabric has good reproducibility and application value in silk fabric dyeing.

Key words:Azo; Anthraquinone; Mixed Chromonic System; Green Reactive Dye; Silk; Dyeing Properties

我国丝绸产品,尤其是丝绸面料,在国内外高档纺织品领域中占有重要地位,但丝绸产品的开发和

染整技术却相对滞后,印染工艺存在工艺落后、污染重、能耗大等一系列问题^[1-3]。蚕丝纤维本身是一种

蛋白质纤维,具有良好的染色性能,适用于多种染料染色。其中酸性、中性染料是用于丝绸染色的主

基金项目:上海市自然科学基金(18ZR1400800);中央高校基本科研业务费专项资金(2232019D-3-19)。

作者简介:杨涵(1994—),女,硕士研究生。主要从事染料的合成及应用性能研究。

通讯作者:侯爱芹(1967—),女,教授,博士生导师,博士。E-mail: aiqinhou@dhu.edu.cn。

要染料,但其染色牢度差,染色鲜艳度也不理想。使用络合染料对丝绸织物进行染色和印花,色牢度较好,但颜色较暗、色谱不全,对于一些色牢度要求高的产品很难达到要求,且这种染料会带来重金属的环保问题。活性染料色泽鲜艳、色谱齐全,印染织物手感柔软,是纤维素、蛋白质纤维印染用的重要染料。由于活性染料湿处理色牢度好,且不含致癌芳香胺、重金属离子等问题,近年来越来越多的丝绸织物也开始采用活性染料染色,使得活性染料应用进一步扩大^[4-6]。但目前市场上单一结构的绿色活性染料并不多,大多数为蓝、黄活性染料拼色而成,在生产中常发现蓝、黄活性染料拼色后,由于染料结构差异大,造成染色缸差大,匀染性差。如果设计合成单色绿色染料,将可以解决多种染料拼色带来的配伍性不好,上染速率不同步,染色缸差大等一系列的问题^[7-9]。

本文研究了含偶氮蒽醌混合发色体系的绿色活性染料在丝绸织物上的染色性能,讨论了染料在丝绸织物上的提升力、固色性能,分析了碱剂、元明粉等因素对染色性能的影响。染料是以蓝光蒽醌发色体 1-氨基-2-磺酸-4-(3-氨基-2,4,6-三甲基-5-磺酸苯氨基)蒽醌钠盐衍生物与黄光偶氮组分相结合,染料分子含有两个发色体系。使染料兼具偶氮基团的高发色强度和蒽醌基团的高日晒色牢度的优点。

1 试验

1.1 试验材料及仪器

材料:丝绸针织物(浙江嘉欣丝绸股份有限公司)。

染料:1-氨基-2-磺酸-4-(3-氨基-2,4,6-三甲基-5-磺酸苯氨基)蒽醌钠盐(P-3R 色基),三聚

氯氰,间脲基苯胺,亚硝酸钠 2-萘胺-3,6,8-三磺酸、C.I. 活性蓝 49(台州前进化工有限公司)、碳酸氢钠(分析纯)、碳酸钠(分析纯)、元明粉(分析纯)、海藻酸钠(化学纯)、皂洗剂(工业级),拉开粉 BX。

仪器:Datacolor-650 测色配色仪(美国 Datacolor 公司)、双温对置式染色机(靖江市新旺染整设备厂)、U-3310 紫外可见分光光度计(日本日立公司)、Y5710 耐摩擦色牢度仪(温州纺织仪器厂)、SW-12A II 耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织仪器公司)、Atlas 耐光色牢度试验仪 150+(美国 Atlas 公司)。

1.2 试验内容

1.2.1 绿色活性染料 D-BY 的合成

一次缩合反应:准确称取三聚氯氰 18.83 g(100%),在拉开粉 BX 的作用下分散在一定量的冰水中,保持 0~2 ℃冰浴条件下打浆分散 40 min;准确称取 P-3R 色基 57.50g(100%),加入适量的水将其配制成质量分数为 10.0%~15.0%的溶液,用质量分数 10.0%的氢氧化钠溶液将其 pH 值调节至 6.0 左右,冰浴降温至 0~5 ℃待用。将此 P-3R 溶液逐滴滴入分散均匀的三聚氯氰悬浮液中,控制滴加速度使滴入的总时间控制在 1 h 左右。滴加完毕,保持 0~5 ℃及 pH 值为 4.0~4.5 的条件下反应 4~5 h,用薄层色谱法检测反应终点,备用。

重氮化偶合反应:准确称取

2-萘胺-3,6,8-三磺酸 38.36 g(100%),加入适量水搅拌均匀,降温至 0~5 ℃。由于 2-萘胺-3,6,8-三磺酸分子内含有 3 个磺酸基,可以保证重氮液的酸度足够低,因此无需再加入无机酸,配制 23.23 g 质量分数为 30.0%的亚硝酸钠(6.96 g)溶液并缓慢滴加,控制滴加速度使重氮化溶液保持对淀粉碘化钾试纸呈微蓝色。滴加完毕后保持 0~5 ℃反应 1 h,用氨基磺酸消除多余的亚硝酸。准确称取 15.11 g(100%)间脲基苯胺干粉迅速加入上述重氮液中进行偶合反应,用碳酸氢钠干粉缓慢调节反应液 pH 值至 5.0,保持此 pH 值条件,在 8~10 ℃下反应 4 h,用质量分数为 1.0%的 H 酸钠盐溶液检测,以交界线无红色为反应终点。

二次缩合反应:将间脲基苯胺的偶合液降温至 0~5 ℃后倒入所制备的一次缩合液中,迅速升温至 40~45 ℃,用碳酸氢钠干粉调节 pH 值至 5.5~6.0。以用薄层色谱法检测反应终点,8 h 左右反应达到终点。最终合成的染料分子式见图 1。

1.2.2 绿色活性染料 D-BY 在丝绸织物上的固色机理

染料分子中一氯均三嗪基团与丝绸上的氨基发生了反应。

1.2.3 染色工艺

染色配方及条件:

绿色活性染料 D-BY	x
元明粉	60.00~80.00 g/L
纯碱	1.00 g/L

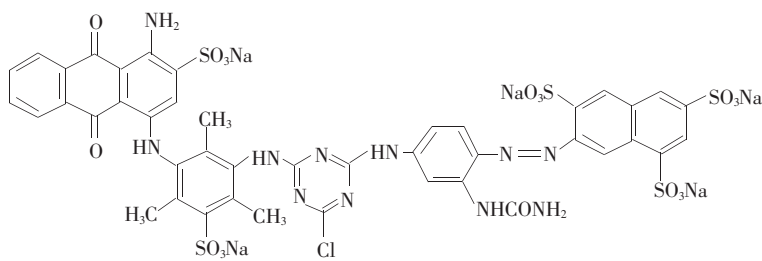
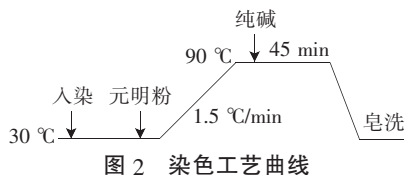


图 1 绿色活性染料 D-BY

浴比 1:20
 温度 90 ℃
 时间 45 min
 染色工艺曲线见图 2。



染色完毕后取出试样,用冷水洗、皂洗(中性皂片 2.00 g/L, 85 ℃, 15 min, 浴比 1:20)、水洗、烘干。

1.3 测试

1.3.1 紫外-可见吸收光谱

配制 0.05 g/L 的绿色活性染料 D-BY 水溶液,在 U-3310 紫外可见分光光度计测试其紫外-可见吸收光谱。

1.3.2 染料的上染率和固色率

活性染料提升性能和固色率是衡量染料重要的性能指标,染料和提升力性能决定了染料在深浓色纺织品上的应用性能,也是衡量染料好坏的重要标准。按照 GB/T 2391—2014《反应染料固色率的测定》测定绿色活性染料 D-BY 在丝绸织物上的上染率和固色率,计算公式见式(1)、式(2)。

$$\text{上染率} = \left(1 - \frac{n_1 A_1}{n_0 A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{固色率} = \left(1 - \frac{n_1 A_1 + n_2 A_2}{n_0 A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_0 为染色原液的吸光度; A_1 为染色残液的吸光度; A_2 为皂洗残液的吸光度; n_0 为染色原液的稀释倍数; n_1 为染色残液的稀释倍数; n_2 为皂洗残液的稀释倍数。

1.3.3 Integ 值

Integ 值与人眼对色深的评估有很好的-致性,采用 Datacolor - 650 测色配色仪测定染色织物的 Integ 值,测色光源为 D_{65} 光源,10° 视角,每个试样测定 8 个不同部位,取平均值。

1.3.4 染色牢度

a. 耐摩擦色牢度

参照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》。

b. 耐皂洗色牢度

参照 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗色牢度》。

c. 耐光色牢度

参照 GB/T 8427—2008《纺织品色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》。

2 结果与讨论

2.1 绿色活性染料 D-BY 紫外-可见吸收光谱

参照 1.3.1,测试绿色活性染料 D-BY 在水溶液中的紫外-可见吸收光谱,结果见图 3。

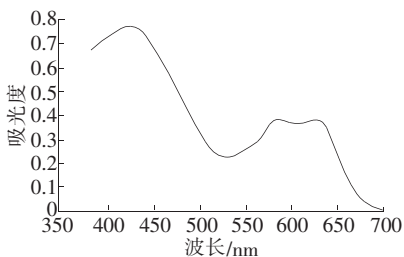


图 3 绿色活性染料 D-BY 紫外-可见吸收光谱

由图 3 可知,绿色活性染料 D-BY 具有 3 个吸收峰,分别位于 425 nm、584 nm、626 nm 处,其对应的摩尔消光系数分别为 20 119、10 150 和 10 046 L/(mol·cm)。说明绿色活性染料 D-BY 同时具有蓝色发色体和黄色发色体基团,实现了分子内拼色,得到新型绿色色光的染料。

2.2 绿色活性染料 D-BY 在丝绸针织物上的提升性能和固色率

参照 1.2.3 染色工艺条件,在温度为 98 ℃,碱用量为 1.00 g/L,盐用量为 60.00~80.00 g/L,固色 45 min 时,探讨绿色活性染料 D-BY 在丝绸针织物上的提升力和固色率,结果见图 4。

由图 4 可知,随着染料浓度从

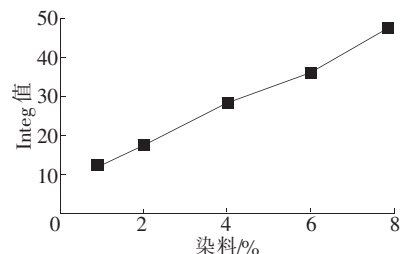


图 4 绿色活性染料 D-BY 在丝绸针织物上的提升力

1%逐渐提高到 8%,丝绸染色织物的 Integ 值也随之快速增加,且增加趋势几乎成线性。说明绿色活性染料 D-BY 在丝绸织物上具有优异的提升性能和良好的染深性。

参照 1.3.2 测试方法,计算染料浓度在 2%条件下的固色率,结果表明其固色率达到 77.82%,表明绿色活性染料 D-BY 在蚕丝上具有良好的固色性能。

2.3 染色条件对织物 Integ 值的影响

染色工艺条件对织物的染色性能具有重要的作用,尤其是碱和元明粉的用量,探讨碱用量、元明粉对绿色活性染料 D-BY 在丝绸织物上的 Integ 值的影响。

2.3.1 碱用量

参照 1.2.3 染色工艺,在温度 98 ℃,盐用量为 60.00 g/L,染料浓度为 2%,探讨碱用量对绿色活性染料 D-BY 在丝绸织物上得色量的影响,结果见图 5。

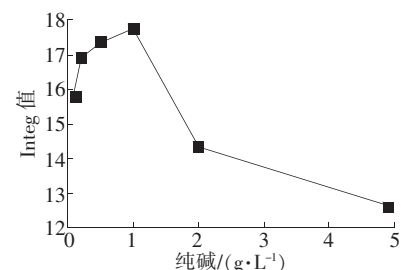


图 5 碱用量对丝绸针织物 Integ 值的影响

由图 5 可知,绿色活性染料 D-BY 在丝绸织物上的 Integ 值随着碱用量增加呈现先增加后减小

的趋势,在碱用量为 1.00 g/L 时染色丝绸针织物的 Integ 值最大。当碱用量在 1.00 g/L 以下时,随着碱用量的增加,绿色活性染料 D-BY 与蚕丝共价键结合比例在逐渐增加,染色织物的 Integ 值提高。但在碱用量超过 1.00 g/L 后,随着碱性增强,染色丝绸织物表现深度反而降低,这是因为随着碱性增强,高温条件下,分子运动加剧,染料发生部分水解,使有效染料含量降低,从而导致染料利用率下降,Integ 值降低。因此,最佳碱用量为 1.00 g/L。

2.3.2 元明粉

元明粉是活性染料染色用盐的一种,在染色中主要起到促染和提高染料的利用率作用,但盐的大量使用会造成生态环境污染。参照 1.2.3 染色工艺,在温度 98 ℃、碱用量 1.00 g/L、染料 1%~8% 条件下,探讨元明粉用量对丝绸针织物 Integ 值的影响,结果见图 6。

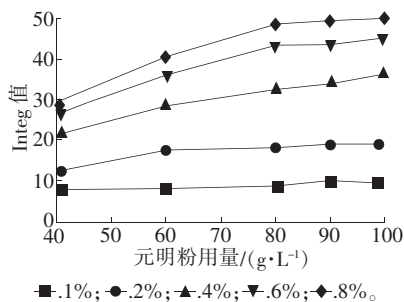


图 6 元明粉用量对丝绸针织物 Integ 值的影响

由图 6 可知,当元明粉用量为 40.00~80.00 g/L,随着中性盐用量的增加,丝绸染色织物的 Integ 值也随之增加,且随着染料浓度的增加,曲线的斜率越大,说明高浓度下盐用量对丝绸针织物染色得色量影响更大。但当元明粉浓度大于 80.00 g/L 时,随着盐用量的增加,染色织物的 Integ 值增加幅度趋于平缓。染色过程中过多地使用中性

盐,会对生态环境造成严重的污染,且染色织物易产生灰伤。因此,最终选择元明粉用量;当染料浓度小于等于 6% 时,元明粉用量为 60.00 g/L;当染料浓度大于 6.00% 时,元明粉用量为 80.00 g/L。

2.4 染色牢度

参照 1.2.3 染色工艺,在 2.2-2.3 确定的最佳工艺条件下,测试绿色活性染料 D-BY 染色的丝绸针织物耐摩擦色牢度、耐皂洗色牢度、耐光色牢度,结果见表 1。

表 1 绿色活性染料 D-BY 染色丝绸针织物的染色牢度

项目		级数
耐光色牢度/级		6
耐摩擦色牢度/级	干摩	5
	湿摩	4~5
耐皂洗色牢度/级	醋纤	5
	棉	5
	锦纶	3~4
	涤纶	5
	腈纶	5
	羊毛	5

由表 1 可知,经过绿色活性染料 D-BY 染色后的丝绸织物,具有优良的耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度,尤其是具有很高的耐光色牢度。

3 结论

3.1 偶氮蒽醌混合发色型绿色活性染料结构中同时含有蓝光和蓝光发色体,实现了分子内拼色。该染料在丝绸针织物上具有良好的提升性能,固色率达到 77.82%,色光鲜艳。

3.2 染色过程中,盐和碱的用量对染色过程影响较大,在碱用量为 1.00 g/L,元明粉用量 60.00~80.00 g/L,可以获得较好的得色量。该染料在丝绸针织物上染色可以获得优良的各项牢度,尤其是耐光色牢度可以达到 6 级。

3.3 该绿色染料为单一结构,避免了染料拼混配伍性差的问题,有望替代目前市场上的拼混绿色活性染料。

参考文献

- [1] 谢孔良,刘艳娜.丝绸染色新技术的进展[J].纺织导报,2005(2):16-22.
- [2] 刘群,丁斌,关昶,等.柞丝绸活性染料无盐低碱染色工艺初探[J].染整技术,2017,39(4):56-62.
- [3] XIE K, LIU Y, LI X. Synthesis and properties of the novel surface-active dyes containing fluorocarbon groups: part 1, Synthesis and surface properties of the novel surface-active dyes on silk fabric [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 105(2):199-203.
- [4] 孙冬阳,徐秋燕,李强,等.丝绸织物棉用活性染料染色工艺探讨[J].武汉纺织大学学报,2016,29(3):25-31.
- [5] XIE K, GAO A, LI M, et al. Printing properties of the red reactive dyes with different number sulfonate groups on cotton fabric [J]. Carbohydrate polymers, 2014(101):666-670.
- [6] HIHARA T, OKADA Y, MORITA Z. Relationship between photochemical properties and colourfastness due to light-related effects on monoazo reactive dyes derived from H-acid, γ -acid, and related naphthalene sulfonic acids [J]. Dyes and Pigments, 2004, 60(1):23-48.
- [7] 何亮,鲁莉华,唐炳涛,等.蒽醌染料的日晒牢度与其结构的构效关系研究进展[J].染料与染色,2007,44(3):10-12.
- [8] SHAN B, TONG X, XIONG W, et al. A new kind of H-acid monoazo-anthraquinone reactive dyes with surprising colour [J]. Dyes and Pigments, 2015(123):44-54.
- [9] 孙瑛,刘文峰,谢孔良.活性红染料的拼混增效性能研究[J].针织工业,2013(6):43-47.

收稿日期 2018年10月11日