

# 低盐活性染料单体的选择

赵雪<sup>1</sup>, 赵德峰<sup>2</sup>, 简卫<sup>1</sup>, 陈美芬<sup>1</sup>

(1. 浙江吉华集团有限公司, 浙江 杭州 311227;

2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**对各种活性红染料单体在不同盐用量下染色, 通过对染色效果 $K/S$ 值和 $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$ 值以及分子结构溶解性能即无机性值/有机性值( $I/O$ 值)的分析发现, 活性红3BFN、活性红3GF、活性红BBN和活性红6BL具有相对较好的低盐染色效果, 可在低盐用量(30 g/L以下)条件下染色; 另外由于后3者染料的 $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$ 值相近, 因此其可作为拼混染料的组分。选择这3只染料作为低盐染色活性红染料的单体, 数据显示, 这3只染料均具有较好的染色提升力(可达到8%)。参考低盐活性红染料的筛选方法, 又初步筛选出了低盐活性蓝RGN和低盐活性黄3RFN, 指出其与低盐活性红合理复配, 就可得到其他颜色的复配型低盐活性染料新品种。

**关键词:**活性染料; 低盐染色; 单体;  $K/S$ 值;  $SERF$ 值;  $I/O$ 值; 提升力; 暂溶性基团

**中图分类号:**TS 193.63\*2

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-4033(2012)05-0039-04

活性染料染色利用率低是阻碍其迅速发展的重要问题。染色时, 为了促进活性染料的上染, 需加入大量的中性电解质, 浴比越大加的量越多。加入中性电解质虽然可以一定程度上提高活性染料的利用率、减少染料在污水中的质量分数, 但电解质会对环境造成严重的污染, 使淡水盐化, 破坏生态环境, 并且含有电解质的污水很难处理<sup>[1]</sup>。

为此, 近年来国内一个重要的课题就是研究如何减少盐的用量以达到低盐或无盐的活性染料染色。简单来说, 低盐活性染料是指在染色过程中, 此种染料对盐的敏感度较小, 在较低盐的用量下就能获得较高的染料上染率。开发低盐活性染料可以减少生产中的盐用量, 降低印染废水处理的难度, 减少环境污染。

本文通过对各种活性红染料在不同盐用量下的染色, 筛选出了适合低盐染色的红色染料单体, 并相应分析了蓝色和黄色染料单体, 为新型低盐活性染料开发奠定了一个很好的基础。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

纱线: 100%纯棉, 26 tex(22<sup>s</sup>) ×2;

织物: 100%纯棉平纹针织物;

染料: 活性红 3GF、活性红 GA、活性红 2B、活性红 RB、活性红 3BS、活性红 3BFN、活性红 BBN、活性红 6BL、活性蓝 RGN、活性黄 3RFN(浙江吉华集团有限公司提供, 化学纯)等。

### 1.2 助剂、仪器与设备

助剂: 纯碱(连云港亿恒化工有限公司, 工业纯)、硫酸钠(国药

集团化学试剂有限公司)。

仪器与设备: Datacolor SF600 型计算机测色配色仪(美国 Datacolor 公司)、PCL-3000 染色机控制计算机(佛山市南海天富科技有限公司)、101A-2 型电热鼓风恒温干燥箱(上海崇明实验仪器厂)、RJ-9204 高温高压染样机(上海闵行仪器厂)、UV-1700 型分光光度计(日本岛津公司)等。

### 1.3 染色工艺

#### 1.3.1 纱线染色工艺

纱线染色在本次实验中主要用于测定染料的  $SERF$  值。

染色处方和条件:

|     |        |
|-----|--------|
| 染料  | 1%     |
| 硫酸钠 | 40 g/L |
| 纯碱  | 15 g/L |
| 浴比  | 1:20   |

皂洗处方和条件:

**作者简介:**赵雪(1981—), 女, 博士后。主要从事活性染料复配技术的研究工作。

|     |        |
|-----|--------|
| 净洗剂 | 1 g/L  |
| 浴比  | 1:25   |
| 温度  | 95 ℃   |
| 时间  | 10 min |

棉纱线活性染料染色工艺曲线如图 1 所示。

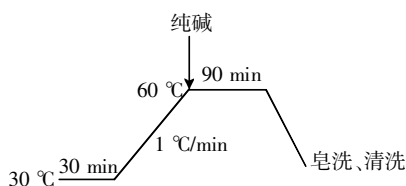


图 1 棉纱线的染色工艺曲线

### 1.3.2 织物染色工艺

染色处方和条件:

|     |           |
|-----|-----------|
| 染料  | 2%        |
| 硫酸钠 | 20~80 g/L |
| 纯碱  | 15 g/L    |
| 浴比  | 1:20      |

皂洗处方和条件:

|     |        |
|-----|--------|
| 净洗剂 | 3 g/L  |
| 浴比  | 1:50   |
| 温度  | 95 ℃   |
| 时间  | 15 min |

棉织物活性染料染色工艺曲线如图 2 所示。

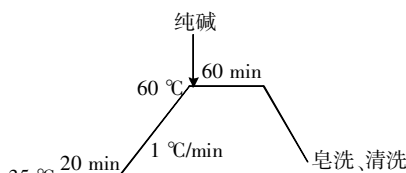


图 2 棉织物的染色工艺曲线

## 1.4 测试方法

### 1.4.1 表观得色量 $K/S$ 值的测定

在 Datacolor SF600 型计算机测色配色仪上测定  $K/S$  值。

### 1.4.2 $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$ 值的测定

$S$  值是测定加碱前染色 30 min 时染料的上染率;  $E$  值是测定染色结束时染料的上染率;  $R$  值是加碱 5 min 后, 织物去掉浮色的染料固色率;  $F$  值为染色结束时, 织物洗去浮色后的染料固着率。上染率采用残液比色法测定, 染液的吸

光度在 UV-1700 型分光光度计上测定。  $S$ 、 $E$ 、 $F$  值分别按公式 (1)、(2) 和 (3) 计算,  $R$  值的计算相似于  $F$  值的计算。

$$S = (1 - A_1/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$E = (1 - A_2/A_0) \times 100\% \quad (2)$$

$$F = (A_0 - A_2 - A_3/A_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  分别为染色前、染色 30 min (未加碱前)、染色结束时和染色结束后皂洗液的吸光度。

$S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值综合反映了活性染料的染色性能, 并以数值的形式表示出来, 对活性染料的应用具有重要的指导意义<sup>[2-3]</sup>。

筛选活性染料复配组分的一个重要根据就是看各染料的染色特征值  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  是否在  $\pm 15\%$  的相差范围内。染料的  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值越接近, 则表示各染料之间的相容性越好, 染色重现性就越佳; 如果各染料的  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值相差 20% 以上, 则表明其相容性很差。

### 1.4.3 $I/O$ 值的测定

筛选活性染料复配组分的另一个重要根据就是计算染料的分子结构溶解性能, 即无机性值/有机性值 ( $I/O$  值)。 $I/O$  值定性评估了活性染料的疏水性能, 也反应了活性染料的染色性能。 $I/O$  值小的活性染料疏水性较大, 对纤维的亲合力大, 容易在纤维上吸附。另外, 各活性染料的  $I/O$  值越相近, 则说明它们之间的相容性越好, 可以作为拼混染料的组分<sup>[3]</sup>。

$I/O$  的测定方法: 由于有机化合物都由碳组成, 因而可以用亚甲基的碳原子数来衡量有机化合物的有机性值, 一个碳原子的有机性值为 20。计算时只需考虑碳原子数, 不必考虑碳原子上的氢原子数, 因为氢原子数的减少只会导致异构体的出现, 而不饱和键或氢原子被其他元素或基团取代的情况

都可列为无机性值来考虑。与有机性值相比, 无机性值的确定比较复杂。把醇类羟基的无机性值定为 100, 并以此为基础, 决定其他取代部分的数值, 具体见参考文献 3。

### 1.4.4 提升力的测定

参照国家标准 GB/T 2387—2003 《反应染料 染色色光和强度的测定》测定。将试样在染料用量为 0.25%、0.50%、1.00%、2.00%、3.00%、4.00%、6.00% 和 8.00% 的条件下进行染色, 然后用测色仪测定染色试样的  $K/S$  值, 根据  $K/S$  值来评价染料和提升力, 具体计算方法见参考文献 4。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表观得色量 $K/S$ 值的测定

采用 1.3.2 所述染色工艺对棉织物进行染色, 盐 (硫酸钠) 用量分别为 20、30、40、50、60、70 和 80 g/L。研究不同盐 (硫酸钠) 的用量对染色织物  $K/S$  值的影响, 结果如表 1 所示。

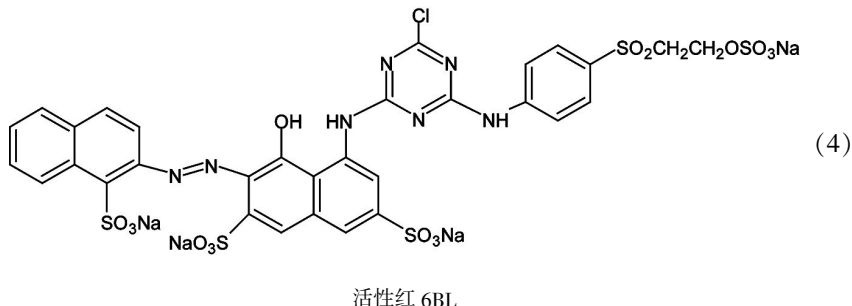
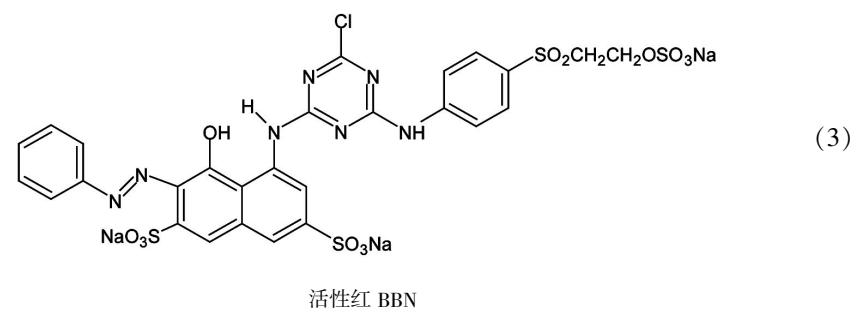
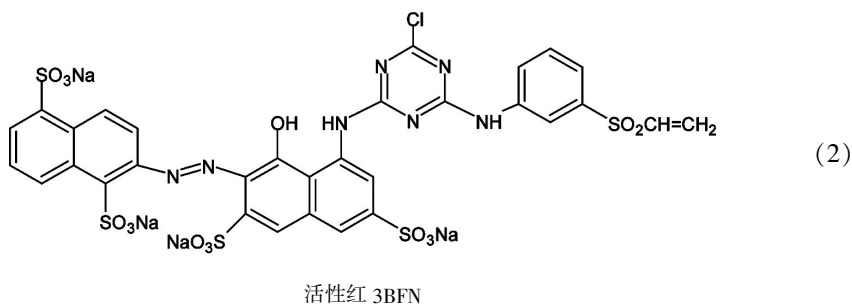
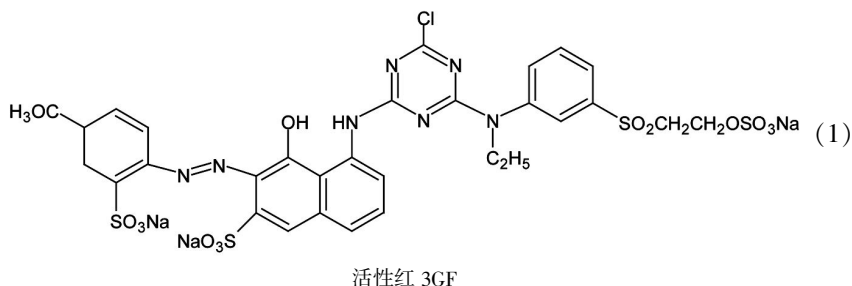
由表 1 可以看出, 活性红 3GF、活性红 3BFN、活性红 BBN 和活性红 6BL 具有相对较好的低盐染色效果, 盐用量在 20~30 g/L 范围内时, 这些染料对盐的敏感度较高; 但当盐用量超过 30 g/L 后, 它们对盐的敏感度降低, 染色织物的  $K/S$  值随着盐用量的增加而变化逐渐减小, 说明这 4 只染料宜在盐用量较低 (30 g/L 以下) 条件下使用。

这 4 只染料的分子结构式如式 (1) 至 (4) 所示。

由式 (1) 至 (4) 可看出, 活性红 3GF、活性红 BBN 和活性红 6BL 这 3 只染料的分子结构中只含有 2~3 个磺酸基, 磺酸基数目较常规活性染料少使得染料对纤维具有较好的直接性, 同时它们的分子结构中还含有  $\beta$ -硫酸酯乙基砜基, 这是一个暂溶性基团, 具有较好的水溶

表 1 盐(硫酸钠)的用量对染色织物  $K/S$  值的影响

| 盐用量/(g·L <sup>-1</sup> ) | 20     | 30     | 40     | 50     | 60     | 70     | 80     |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 活性红 3GF                  | 14.392 | 15.111 | 15.321 | 15.583 | 15.869 | 16.039 | 16.227 |
| 活性红 GA                   | 15.830 | 16.118 | 16.905 | 18.128 | 19.146 | 19.607 | 20.349 |
| 活性红 2B                   | 6.034  | 6.791  | 7.389  | 8.232  | 9.652  | 10.957 | 12.075 |
| 活性红 RB                   | 19.009 | 20.471 | 23.070 | 24.638 | 25.937 | 27.421 | 28.941 |
| 活性红 3BS                  | 5.706  | 6.327  | 7.211  | 8.174  | 9.098  | 9.652  | 10.177 |
| 活性红 3BFN                 | 8.143  | 9.012  | 9.355  | 9.641  | 9.914  | 10.225 | 10.606 |
| 活性红 BBN                  | 10.677 | 11.561 | 11.992 | 12.568 | 13.007 | 13.346 | 13.612 |
| 活性红 6BL                  | 11.546 | 12.006 | 12.192 | 12.560 | 13.107 | 13.399 | 13.626 |



性,该基团对纤维的亲合力很低,染色时会脱去硫酸酯生成乙烯砜,从而大大增强对纤维的亲合力;另外这种基团的存在使染料具有较好的移染性,容易被纤维吸附并均匀地染着<sup>[5]</sup>。活性红 3BFN 染料分子中含有的乙烯砜基也使其对纤维有较大亲和力。

## 2.2 $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$ 值的测定

采用 1.3.1 所述染色工艺对棉纱线分别进行染色。活性红系列染料的  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值的测定结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,结合表 1 所示,虽然活性红 3GF、活性红 3BFN、活性红 BBN 和活性红 6BL 均具有相对较好的低盐染色效果,但活性红 3GF、活性红 BBN 和活性红 6BL 这 3 只染料具有较接近的  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值,这说明它们之间的相容性越好,可以选为拼混染料的组分。

## 2.3 $I/O$ 值的测定

5 种活性红染料的  $I/O$  值如图 3 所示。

由图 3 可以看出,活性红 2B 和活性红 3BS 具有相对较大的  $I/O$  值;活性红 3GF、活性红 3BFN 和活性红 6BL 的  $I/O$  值很相近,且都相对较小,这进一步证明了这 3 只染料对纤维的亲合力较大,适合低盐染色。

## 2.4 提升力的测定

综合  $K/S$  值和  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值以及  $I/O$  值的测定结果,选择活性红 3GF、活性红 BBN 和活性红 6BL 这 3 只染料作为低盐活性红染料的染色单体,改变染料用量,采用 1.3.2 所述染色工艺对棉织物进行染色(硫酸钠 30 g/L),然后按 1.4.4 所述进行测试,这 3 只染料提升力的测定结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,活性红 3GF、

活性红 BBN 和活性红 6BL 染料都具有较好的提升力,且提升力可以达到 8%以上。实践发现,对筛选的染料单体进行复配拼色可以进一步提高染料的提升力和染色牢度等。

## 2.5 低盐活性黄和活性蓝染料单体的筛选

参考低盐活性红染料单体的筛选方法,对低盐活性黄和活性蓝染料单体的筛选及其低盐染色效果作了探索分析,初步筛选出的低盐活性黄和活性蓝染料单体的分子结构式如式(5)和式(6)所示。

对筛选出的活性红、黄、蓝三原色进行复配拼混,可以开发出色谱齐全的低盐活性染料新品种。

## 3 结论

3.1 通过对活性红染料低盐染色效果  $K/S$  值和分子结构溶解性能即无机性值/有机性值 ( $I/O$  值)的分析,筛选出活性红 3GF、活性红 3BFN、活性红 BBN 和活性红 6BL 具有相对较好的低盐染色效果,可在低盐用量(30 g/L 以下)条件染色。

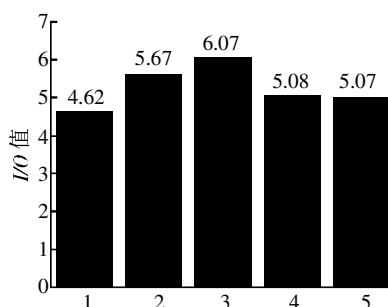
3.2 结合  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值数据显示,活性红 3GF、活性红 BBN 和活性红 6BL 这 3 只染料的  $S$ 、 $E$ 、 $R$ 、 $F$  值相近,因此其可作为拼混染料的组分。

3.3 数据显示,活性红 3GF、活性红 BBN 和活性红 6BL 染料单体均具有较好的染色提升力,且提升力可以达到 8%,这 3 只染料可以作为低盐染色活性红染料的单体进行复配拼色。

3.4 低盐活性红染料单体的筛选为新型低盐活性染料开发奠定了基础,在此方法参考下,初步筛选出了低盐活性蓝和低盐活性黄染料。筛选出的这三原色进行复配拼色,可获得满意的复配型低盐活性染料新品种。其他颜色的低盐活性染料单体的筛选会在以后的

表 2 活性红染料单体的  $SERF$  值

| 染料名称     | $S/\%$ | $E/\%$ | $R/\%$ | $F/\%$ |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| 活性红 3GF  | 84.68  | 95.92  | 95.35  | 83.47  |
| 活性红 GA   | 80.41  | 92.19  | 67.77  | 79.48  |
| 活性红 2B   | 64.45  | 60.44  | 75.49  | 85.92  |
| 活性红 RB   | 66.05  | 80.36  | 57.69  | 66.29  |
| 活性红 3BS  | 64.60  | 85.60  | 60.60  | 74.90  |
| 活性红 3BFN | 74.60  | 89.00  | 74.40  | 60.40  |
| 活性红 BBN  | 85.79  | 89.31  | 84.00  | 74.95  |
| 活性红 6BL  | 87.96  | 93.91  | 91.38  | 84.02  |



注:1.活性红 3GF;2.活性红 2B;3.活性红 3BS;4.活性红 3BFN;5.活性红 6BL。

图 3 活性红染料单体的  $I/O$  值

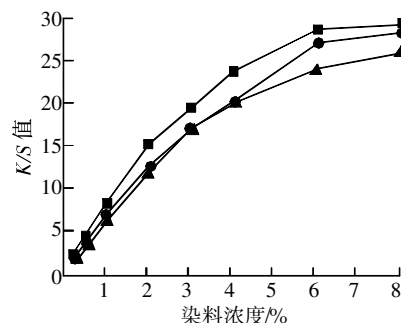


图 4 活性红 3GF、活性红 BBN 和活性红 6BL 的提升力

