

纯棉针织物KN型活性染料连续染色技术研究

郝旭^{1,2}, 刘治梅¹, 林杰¹, 路艳华^{1,2}, 李刚¹

(1. 辽东学院 辽宁省功能纺织材料重点实验室, 辽宁 丹东 118003;

2. 辽东学院 化学工程学院, 辽宁 丹东 118003)

摘要:为提高活性蓝KN-G利用率,减少染色残液的排放,实现生态染色,利用中和法获得水解再生活性染料,再利用再生活性染料和补加原态染料对棉针织物进行一浴两步法连续染色。对原态活性蓝KN-G、水解活性蓝KN-G、水解激活再生染料进行红外光谱测定,对比了原态染料和激活后的染料染色后试样的染色性能。结果表明,激活后的部分染料具有与原态染料不一样的氯原子活性基,多次连续染色试样与原态染料染色试验样品相比,两者试样K/S值同一性较好,且具有良好的色光和耐水洗色牢度,织物耐摩擦色牢度、顶破强力、伸长率基本不变,染色残液可以实现连续11次染色。

关键词:棉针织物;活性蓝KN-G;染料激活;连续染色;K/S值;生态染整

中图分类号:TS 193.5

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2018)03-0044-04

Continuous Dyeing of Cotton Knitted Fabric with KN Reactive Dyes

Hao Xu^{1,2}, Liu Zhimei¹, Lin Jie¹, Lu Yanhua^{1,2}, Li Gang¹

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory of Functional Textile Materials, Eastern Liaoning University, Dandong, Liaoning 118003, China;

2. College of Chemical Engineering, Eastern Liaoning University, Dandong, Liaoning 118003, China)

Abstract: In order to increase the utilization rate of reactive dyes blue KN-G and decrease the discharge of its dyeing effluent and realize ecological dyeing and finishing, in this paper, by the neutralization method it obtained regeneration of the hydrolysis reactive dyes, and then added the original reactive dyes KN-G to the dye bath of the regenerated reactive dye to dye cotton fabric with the original dyeing process of one bath two step continuous process. Reactive dyes were measured by infrared spectroscopy, and the dyeing performance of the dyed fabrics with the original dyes and the dyes after activation were compared. The results show that the part of activated dyestuff has the different chlorinated activated group in comparison of the original dyestuff. The K/S value identity, color characterization, rubbing fastness, washing fastness and the strength and elongation of the activated dyestuff continuous dyed sample were all satisfied when compared with that of the original dyestuff dyed cotton fabric, and the dyeing raffinate could be reused for 11 times.

Key words: Cotton Knitted Fabric; Reactive Dye Blue KN-G; Dye Activate; Continuous Dyeing; K/S Value; Ecological Dyeing and Finishing

活性染料以其优良的使用性能在棉针织物印染中有较广泛应用,而乙烯砒类染料在各印染厂使用更为普遍^[1]。2006年我国活性染

料年产量约17.4万吨^[2]。目前,普通中低温活性染料的利用率一般为30%~70%,染色后会产生大量有色废水,浓废水的COD值超过

50 000 mg/kg^[3]。目前,传统降低废水污染方法主要为末端处理^[4]。《中华人民共和国循环经济促进法》自2009年1月1日起执行,染整行业

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(2016341);辽东学院科研基金项目(2008E03)。

作者简介: 郝旭(1964—),男,副教授。主要从事纤维材料的功能化和生态染整技术的研究。

符合循环经济回收再利用的原则。而保持印染行业可持续性发展就必须在确保产品质量的前提下首先研究棉织物可持续性的染整新技术^[5]。回收和连续利用来自纺织废水中的染料既可减少水资源的浪费又可减轻纺织废水排放对环境的影响^[6]。目前大多数研究采用膜分离技术将染色废水脱色,回收的染料再回用于染色工艺中^[7-8],但成本较高。本文选用 KN 型活性染料进行连续染色,经过多次试验,反复使用染色残液,通过中和及补加一定染料可实现活性染料一浴两步法连续染色。活性蓝 KN-G 结构式见图 1。活性蓝 KN-G 连续染色反应机理、过程及条件见图 2。

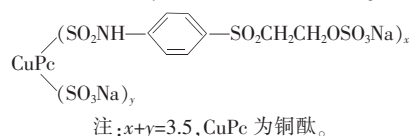


图 1 活性蓝 KN—G 结构式

1 试验

1.1 材料及仪器

织物: 14.78 tex (133 D) 棉针织汗布(克质量为 137 g/m², 试验过程中每块织物质量为 2 g)、标准棉单纤维贴衬(北京纺织研究院)。

染化料: 活性蓝 KN-G (工业纯, 上海八厂)、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠(分析纯, 天津博迪化工股份有限公司)、盐酸(分析纯, 上海国药集团)、氯化钠(优级纯, 天津市鼎盛鑫化工有限公司)、碳酸钠、皂洗剂 BP。

仪器: Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪, HL 平动染样机(靖江市海澜装备厂), PHS-3C 酸度计(上海精密科学仪器有限公司), YB60 (6) 标准光源箱(无锡亚博纺织设备有限公司), CE7000A 计算机测色配色仪[美国爱色丽(亚太)有限公司], SW-12AII 耐洗色牢度试验仪、Y(B)571B 型色牢度摩擦仪、YG

(B)026D 型电子织物强力仪(温州大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 染色

1.2.1 染色工艺条件

染色条件:

活性染料	1%
氯化钠	10.0 g/L
磷酸二氢钠	0.4 g/L
磷酸氢二钠	0.6 g/L
pH 值	10.5~11.0
浴比	1:50
温度	60 ℃
时间	30 min

固色条件:

碳酸钠	10.0 g/L
温度	60 ℃
时间	30 min

皂洗条件:

皂洗剂 BP	2 g/L
浴比	1:30
温度	98 ℃
时间	5 min

采用一浴两步法进行染色, 染色温度曲线见图 3。

1.2.2 染色工艺流程

连续染色流程见图 4, 从首次使用原态染色开始, 第一次染色后的残液保留降至常温(25 ℃), 加入 1.2 mL HCl 中和残液中的碳酸钠进行逆向激活反应, 并维持染色溶液微酸性, 搅拌放置 5 min, 冷却到室温, 按一定量补加染料, 回到染色开始起点, 成为第一次连续染色, 第二次染色后不再加盐, 其余条件与第一次相同, 连续到补加染料超过第一次染色用原态原料为止。另外每次染色织物后处理方法不变。

1.3 测试

1.3.1 红外光谱

将原态活性蓝 KN-G, 水解活性蓝 KN-G 和水解激活再生染料配制一定浓度染液进行红外测试, 观察波谱形态。

1.3.2 K/S 值

采用 CE7000A 计算机测色配色仪测定原态染料染色和连续染色织物的 K/S 值。

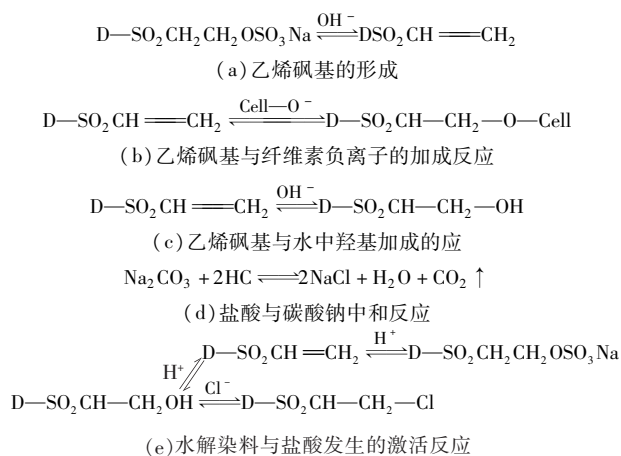


图 2 活性蓝 KN—G 脱酯、染色、水解、中和和激活过程

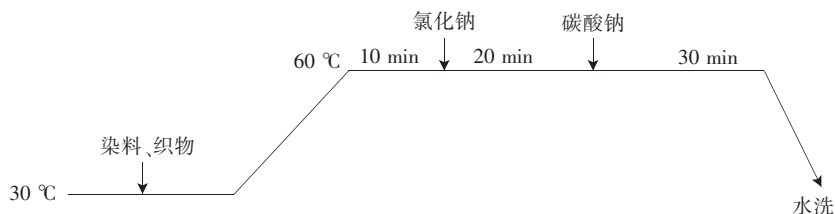


图 3 活性染料染色工艺曲线

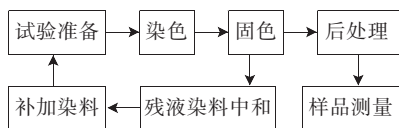


图4 活性染料连续染色流程图

1.3.3 耐摩擦色牢度

按照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行测试,采用 CAT 评定变色用灰卡和 CTA 评定沾色用灰卡评定变色和沾色等级。

1.3.4 耐水洗色牢度

按照 GB/T 3921.1—1997《纺织品色牢度试验 耐洗色牢度》测试。

1.3.5 顶破强力和伸长率

按照 GB/T 19976—2005《纺织品顶破强力的测定》测试顶破强力和伸长率。

2 结果与讨论

2.1 原态活性蓝 KN-G、水解活性蓝 KN-G、水解激活再生染料红外分析

对活性蓝 KN-G 染料进行红外光谱分析,见图5—图7。

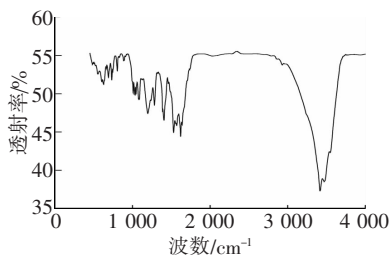


图5 原态活性蓝 KN-G 红外光谱

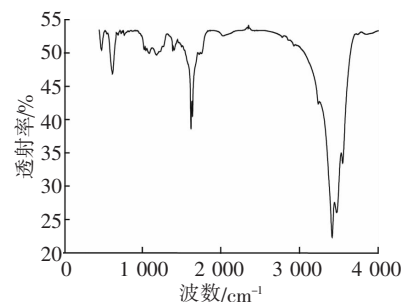


图6 水解后的活性蓝 KN-G 红外光谱

由图5可知,原态活性蓝 KN-G 在 3414 cm^{-1} 处具有 N—H 强伸

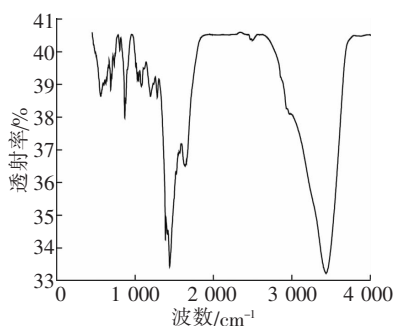


图7 激活后的活性蓝 KN-G 红外光谱
缩振动峰,在 1618 cm^{-1} 处有强苯环 C=C 双键伸缩振动峰,在 1330 cm^{-1} 处有 C—N 伸缩振动峰,而 S=O 强伸缩特征振动峰表现在 1195 cm^{-1} 处, 1071 cm^{-1} 处是 C—O 伸缩振动峰, 851 cm^{-1} 处是 C—H 中等程度变形振动峰, 626 cm^{-1} 处是 C—C 伸缩振动峰。

由图6可知,水解的活性蓝 KN-G 在 3414 cm^{-1} 处具有 N—H 强伸缩振动峰,在 1618 cm^{-1} 处有强苯环 C=C 双键伸缩振动峰,在 1315 cm^{-1} 处有 C—N 伸缩振动峰,而 S=O 强伸缩特征振动峰表现在 1180 cm^{-1} 处,在 619 cm^{-1} 处表现受干扰的 C—H 弯曲振动。

由图7可知,激活后的活性蓝 KN-G 在 3435 cm^{-1} 处具有 N—H 高频强伸缩振动峰,在 1439 cm^{-1} 处有 C—H 伸缩振动峰,在 954 cm^{-1} 和 866 cm^{-1} 处有多形式取代基 C=C 双键伸缩振动峰, 783 cm^{-1} 处代表的是变形的 C—H 弯曲振动,在 561 cm^{-1} 处有明显的 C—C 伸缩振动峰。

综上所述,活性染料在碱性条件下部分水解,在用中和剂盐酸处理后,水解的活性蓝 KN-G 上羟基可以被氯取代,碳碳双键也会形成,使失去活性的染料被激活。活性蓝 KN-G 原态染料是具有硫酸酯基复杂结构的混合物^[9],而水解激活后活性染料 KN-G 溶液中又是一个既具有复杂的结构且具有

多种活性基染料混合体,但可以连续使用这一混合体实现连续染色。
2.2 连续染色染料投放及 K/S 值分析

经试验表明,如果对首次染色残液中和不加染料进行一浴两步法染色,续染色试样 K/S 值是 1.107,因此,残液可以进行浅色连续染色。由于首次原态染料染色试样 K/S 值是 2.869。为了达到同深度连续染色,必须向染色残液中补加原态染料。首次使用原态染料染色时已经加入了食盐,连续染色不用再加入食盐^[10-11]。

以针织物首次原态活性蓝 KN-G 染色试样为标准样,以连续染色试样为连续样。连续染色补加染料量及染色试样的 K/S 值见表1。

由表1可知,标准样和连续样最大吸收波长没有变化,都是 670 nm ,染色后织物表面深度没有明显变化,且标准样品和连续样品色差较小。首次染色染料用量为 0.0200 g ,从第1次连续染色到连续染色11次补加染料量为 $0.0160\text{--}0.0192\text{ g}$,都没超过 0.0200 g ,而第12次连续补加染料是 0.0203 g ,超过 0.0200 g ,理论上第12次连续染色已无实用价值。对11次连续试验的试样外观显示,染色的均匀程度较好。

2.3 连续染色效果分析

测试标准染色试样与连续染色试样的耐摩擦色牢度、皂洗色牢度、顶破强力和伸长率,结果见表2。

由表2可知,染色标准样和连续样的耐摩擦牢度一致,这是由于连续染色与首次染色条件基本接近,连续染色浴微弱的条件改变不会对连续染色试样产生太大影响;标准样与前9次连续样变色牢度接近,第10次和11次连续样变色牢度低于标准样变色牢度,标准样

表 1 连续染色染料最大吸收波长、K/S 值、染料使用情况

试样	波长/nm	K/S 值	补加染料/g
标准样	670	2.869	—
连续样 1	670	2.678	0.016 5
连续样 2	670	2.869	0.016 0
连续样 3	670	2.810	0.016 5
连续样 4	670	2.668	0.016 5
连续样 5	670	3.090	0.017 0
连续样 6	670	3.226	0.017 0
连续样 7	670	3.161	0.016 5
连续样 8	670	2.961	0.016 0
连续样 9	670	3.031	0.017 6
连续样 10	670	3.148	0.018 0
连续样 11	670	3.039	0.019 2

表 2 标准试样及连续染色试样性能对比

试样	顶破强力/ N	伸长率/%	耐摩擦色牢度/级		耐水洗色牢度/级	
			干摩	湿摩	试样变色	棉沾色
空白样	232	12.9	—	—	—	—
标准样	245	14.0	5	4~5	5	5
连续样 1	255	12.7	5	4~5	4~5	5
连续样 2	216	14.4	5	4~5	4~5	5
连续样 3	276	13.2	5	4~5	4~5	5
连续样 4	228	11.6	5	4~5	4~5	5
连续样 5	268	12.2	5	4~5	4~5	5
连续样 6	260	12.1	5	4~5	4~5	5
连续样 7	268	12.2	5	4~5	4~5	5
连续样 8	226	12.4	5	4~5	4	5
连续样 9	267	13.1	5	4~5	4	5
连续样 10	272	12.6	5	4~5	3~4	5
连续样 11	252	13.2	5	4~5	3~4	5

与第 11 次单纤维棉沾色牢度没有变化；测试样品的顶破强力都在 200~300 N，与空白试样 232 N 比较，强力变化范围为 7%~19%，没有出现明显增大和减少。因此，连续条件和标准染色条件没有明显改变针织物的强力。断裂伸长率在 11%~14%，属于正常变化范围。

3 结束语

通过多次试验显示，添加盐酸可有效中和残液中的碱剂，染料在残液中水解染料分子中的羟基也可以被氯基取代，达到将部分水解染料激活成非同类活性染料和同类染料。在中性介质范围(pH 值维

持在 6.5 左右)通过补加一定量的原态染料，最多可进行同色 11 次连续染色。连续试样具有良好的色光、耐皂洗色牢度、耐摩擦色牢度和顶破强力。随着连续染色次数的不断增加，使得盐效应不断加强，对棉织物染色上染率提高具有不利的影响，连续 12 次以上染色无实际应用价值。另外，连续试样色深在连续 10 次以上也有所提高。因此，在实际生产过程中，如果生产采用该技术，建议生产颜色质量要求高的产品，可连续利用染色残液 9 次，生产颜色质量要求低的产品，可连续利用染色残液 11 次。

参考文献

- [1]石敏.用 KN 型活性染料染色应注意的问题[J].针织工业,2001(5):60.
- [2]田利明.2006 年全国染料有机颜料工业发展回顾[C]//上海涂料染料行业协会 2007 年年会信息发布会暨成立 20 周年纪念大会论文集.上海:上海涂料染料行业协会 2007 年年会信息发布会暨成立 20 周年纪念大会,2007::5-14.
- [3]章杰.纤维素纤维用活性染料技术进展(一)[J].纺织导报,2007(4):26-27.
- [4]CASSANO A, MOLINARI R, ROMANO B M, et al. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes A review[J].Journal of Membrane Science,2011(1):111-126.
- [5]王济永.可持续发展的棉织物染整加工技术[J].纺织导报,2009(10):52-63.
- [6]LIU X J, YANG B, CHEN J H. Reuse of printing and dyeing wastewater in processess assessed by pilot-scale test using combined biological process and sub-filte technology[J].Journal of Cleaner Production,2009(17):111-114.
- [7]WANG B, HU Y Y. Comparison of four supports for adsorption of reactive dyes by immobilized aspergillus fumigatus beads[J].Journal of Environmental Sciences,2007(19):457.
- [8]WARRENS P. A demonstration of rene of spent dyebath water following color removal with ozone[J].Textile Chemist and Colorist,1995,28(1):31-37.
- [9]杨军浩.国外活性染料高效液相色谱分析的新进展[J].染料与染色,2009(5):56-60.
- [10]崔浩然.活性艳蓝 KN2R 染色色花成因与防止措施[J].印染,2004(13):11-13.
- [11]房宽峻,纪立军,张建祥,等.棉针织物活性染料短流程低温无盐染色[J].针织工业,2017(6):37-39.

收稿日期 2017 年 11 月 27 日