

棉织物活性艳红X-3B泡沫法给碱-湿蒸印花

王梦楠¹, 张鑫卿^{1,2,3,4}, 王雪燕^{1,2,3}, 崔芳¹

(1.西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048;

2.西安工程大学 功能性纺织材料及制品教育部重点实验室, 陕西 西安 710048;

3.国家先进印染技术创新中心, 山东 泰安 271000;

4.西安市生态染整技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要:为降低活性染料印花的水耗能耗和电解质与氨氮排放,借助泡沫法给湿过程对印花棉织物施加碱剂,随后直接湿蒸固色。探讨了所制备泡沫的耐碱稳定性,研究汽蒸时间和碱剂用量对活性艳红X-3B泡沫法给碱-湿蒸印花的影响,并分析综合印花效果。结果表明:含4 g/L APG10、12 g/L CMC-Na的发泡原液在pH值为12.92时,泡沫的初见液时间和破裂半衰期仍分别高达16.8 min和67.5 min;质量分数为3%的活性艳红X-3B采用泡沫法给碱-湿蒸印花的适宜条件为碳酸钠40 g/L、102 °C汽蒸4 min;所得织物具有良好的颜色递深性、花型轮廓清晰度和图案颜色均匀性,干、湿摩分别在4~5级和3级及以上。

关键词:活性艳红X-3B;无尿素印花;泡沫法给碱;湿蒸

中图分类号:TS 194.4

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2024)05-0039-05

Wet-steaming Printing of Cotton Fabric Using Reactive Brilliant Red X-3B by Feeding Alkali with Foaming System

Wang Mengnan¹, Zhang Xinqing^{1,2,3,4}, Wang Xueyan^{1,2,3}, Cui Fang¹

(1.School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China;

2.Key Laboratory of Functional Textile Material and Product, Ministry of Education, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China;

3.National Innovation Center of Advanced Dyeing and Finishing Technology, Tai'an, Shandong 271000, China;

4.Xi'an Key Laboratory of Ecological Dyeing and Finishing Technologies, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract:In order to reduce the water and energy consumption as well as the electrolyte and ammonia nitrogen discharge in printing with reactive dyes, the alkali was added onto the printed cotton fabric by pre-wetting with foam, followed by wet-steaming fixation. The alkali-resistant stability of the foam system was studied. The effects of steaming time and alkali dosage on the wet-steaming fixation of reactive brilliant red X-3B prints with application of alkali in foam form was investigated, and the comprehensive printing effects were analyzed as well. The results show that for foaming stock solution containing 4 g/L of APG10 and 12 g/L of CMC-Na, even though the pH value reaches 12.92, the drop emergence time and half-life period of decay of foam can still reach 16.8 minutes and 67.5 minutes respectively. The appropriate conditions for printing cotton fabric with 3% of reactive brilliant red X-3B using the aforementioned process were 40 g/L of sodium carbonate, steaming at 102 °C for 4 minutes. The cotton prints have good color build-up property, acceptable outline sharpness and color levelness, the color fastness to dry and wet rubbing can reach level 4~5 and level 3 or above, respectively.

Key words:Reactive Brilliant Red X-3B; Urea-free Printing; Feeding Alkali with Foaming; Wet-steaming

活性染料具有色谱齐全、色光鲜艳、色牢度良好等优点^[1],被广泛用于棉织物印花。全棉法和轧碱短蒸两相法是活性染料对棉织物最常用的印花方法之一。然而,活性染料的常规印花色浆中需加入大量具有吸湿、助溶、溶胀纤维作用的尿素^[2],增加了废水的氨氮排放^[3];印花织物在蒸发前需要进行

基金项目:国家先进印染技术创新中心科研基金项目(ZJ2021A11);中国纺织工业联合会科技指导性项目(2020020);西安工程大学博士科研启动基金资助项目(107020559)。

作者简介:王梦楠(1999—),女,硕士研究生。主要从事绿色纺织化学与清洁染整技术研究。

通讯作者:张鑫卿(1986—),男,讲师,博士,硕士生导师。E-mail:jeanking5056@163.com。

烘干处理^[4],能耗较高;轧碱液内常加入大量防止染料溶落的电解质,增加废水处理难度。随GB 4287—2012《纺织染整工业水污染物排放标准》的实施和双碳目标的提出,传统印花加工面临着巨大压力。

为降低活性染料印花的氨氮排放,相关研究主要集中在以下几个方面:一是,开发能够部分或完全替代尿素的化学品,如双氰胺^[1]、己内酰胺、乙二胺四乙酸四钠(SE)、由N-乙基吡咯烷酮(NVP)和对苯乙烯磺酸钠(SSS)制备的水溶性共聚物(NVP:SSS=7:3)、三甘醇、聚乙二醇800、由丙三醇与1,4-丁二醇组成复配助剂(质量比为2:8)、聚乙二醇400等;二是,开发对尿素不敏感的活性染料,如含多个磺酸基的均三嗪型活性染料^[3]、低尿素依存性活性染料^[4-5];三是,泡沫法预湿的活性染料无尿素印花工艺^[6]、活性染料印花织物的蒸前给湿工艺^[2]和湿态短蒸固色的Eco-steam工艺^[7]。低含氮量化学品替代尿素仍然存在氮排放问题^[6],多元醇替代尿素或面临棉纤维溶胀困难和印花图案的鲜艳度降低等不足;活性染料的磺酸基增多会降低染料对棉纤维的亲合力,从而降低印花织物的表观色深,现有低尿素依存性活性染料的色谱较为有限^[4];活性染料印花织物的预湿-蒸化工艺或可成为减少尿素使用的有效途径之一。

针对活性染料常规印花的水耗能耗高、废水排放量大等问题,研发了有泡沫印花系统^[8]。用空气代替部分水做染化药品的介质,容易获得低带液率的织物,能够降低烘干能耗^[9];泡沫技术用于活性染料的直接印花具有一定的可行性^[10]。然而,先前研究的活性染料泡沫印花多是一相法^[11],存在活性染料与

碱剂共处一相时的水解问题,以及因带液率低、施加到织物上的染料量有限而难以印制深色图案等不足。

本文在充分结合活性染料两相法印花和泡沫法给湿-蒸化工艺优势的基础上,借助泡沫法给湿过程对活性艳红X-3B印花棉织物施加碱剂,然后在常压饱和蒸汽中湿蒸固色,研究由癸基葡萄糖苷(APG10)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)所制备泡沫的耐碱稳定性,探讨活性艳红X-3B用于泡沫法给碱-湿蒸印花的适宜汽蒸时间和碱剂用量及综合印花效果,以期降低活性染料印花的水耗能耗和电解质与氨氮排放。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

织物:14.6 tex 纯棉平纹漂白织物(克质量为110 g/m²,购自东莞市云帆纺织有限公司)。

染料料:活性艳红X-3B(工业级,上海英佳化工有限公司),癸基葡萄糖苷、防染盐S(工业级,山东优索化工科技有限公司),羧甲基纤维素钠(化学纯,西陇科学股份有限公司),海藻酸钠(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),无水碳酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),标准皂片(上海市纺织工业技术监督所)。

仪器:OES-40M 顶置式电动搅拌器(常州崢嵘仪器有限公司),JA5003 精密电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司),PHS-3E pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司),MU562A 磁棒印花机(北京纺织机械器材研究所),H-TS-3 高温蒸汽烘箱(厦门瑞比精密机械有限公司),X-rite Color i7 分光测色仪(美国爱色丽公司),Y571B 摩擦牢度测试仪(宁波纺织仪器厂)。

1.2 含碱泡沫的制备

发泡原液处方:

APG10	4 g/L
CMC-Na	12 g/L
碱剂	x
水	余量
总液量	50 mL

以APG10作为发泡剂,CMC-Na作为稳定剂配制发泡原液,用电动搅拌器以1 000 r/min的速率在室温下均匀搅拌10 min制备泡沫,发泡比控制为7。

1.3 泡沫法给碱-湿蒸印花工艺

1.3.1 印花色浆处方

色浆处方:

活性艳红X-3B	y
防染盐S	1%
5%海藻酸钠糊	60%
水	余量
色浆总量	100 g

1.3.2 工艺流程

棉织物刮印色浆→借助空白平网刮涂含碱泡沫→不经烘干,直接汽蒸(102 °C,一定时间)→冷水洗→热水洗(50~60 °C,3 min)→皂煮(无水碳酸钠2 g/L,标准皂片3 g/L,浴比1:50,沸煮15 min)→热水洗(70~80 °C,3 min)→冷水洗→晾干。

1.4 测试方法

1.4.1 泡沫稳定性

用泡沫的初见液时间(t_0)和破裂半衰期($t_{1/2}$)评价。在刻度量杯内配制50 mL发泡原液,采用机械搅拌法制得泡沫后,立即开始计时。泡沫破裂流出第一滴液体的时间记为泡沫初见液时间(t_0)^[12],泡沫破裂析出发泡原液一半质量的液体所需时间记为泡沫破裂半衰期($t_{1/2}$)^[13]。

1.4.2 表观色深

用X-rite Color i7 分光测色仪在D₆₅光源、1964(10°)CIE补充标

准色度观察者和9 mm孔径等测试条件,在400~700 nm波长范围内测定试样的光谱反射率。根据Kubelka-Munk方程(1)计算得到试样的表观色深(K/S 值)^[9]。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

式中: K 和 S 分别为试样的吸收系数和散射系数, R 为不透光织物在最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 处的光谱反射率。

1.4.3 相对固色率

假定在探讨的染料浓度范围内,试样的 K/S 值与纤维上固着的染料量成正比,活性染料在棉织物上印花的相对固色率 F_r 由公式(2)测定^[14-15]。

$$F_r = \frac{(K/S)_a}{(K/S)_b} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $(K/S)_b$ 和 $(K/S)_a$ 分别为印花织物水洗处理前、后的表观色深。

1.4.4 花型轮廓清晰度

在织物上印制如图1所示楔形图案(原图尺寸^[16]有改动:底4 mm、高100 mm),并扫描成彩色照片,用Image J软件测定试样照片的尺寸,通过比较图案的尺寸变化,评价印花图案的花型轮廓清晰度。

图1 楔形图案

1.4.5 图案颜色均匀性

图案颜色均匀性由印花织物上单一色块不同测试位点 K/S 值的标准偏差(SD)进行评定。在试样上随机选取6处测试位点,测定 K/S 值,并根据公式(3)计算 SD ^[17]。

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (3)$$

式中: N 为同一印花色块上随机选取测试位点个数; X_i 和 $\bar{X}$ 分别为印花色块上单个测试位点的 K/S 值和所有测试位点 K/S 值的平均值。

1.4.6 耐摩擦色牢度

耐摩擦色牢度测试参照GB/T

3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行。

2 结果与讨论

2.1 泡沫的耐碱稳定性

配制含1~6 g/L的NaOH发泡原液,测定其pH值,并制备泡沫。碱剂用量对泡沫的初见液时间和破裂半衰期的影响如表1所示。

表1 泡沫的初见液时间和破裂半衰期

NaOH/(g·L ⁻¹)	pH值	t_0 /min	$t_{1/2}$ /min
1	12.15	21.5	75.8
2	12.48	20.3	74.5
3	12.64	19.9	73.2
4	12.76	18.3	71.7
5	12.84	17.9	70.1
6	12.92	16.8	67.5

由表1可知,随着NaOH用量的增大,泡沫的 t_0 和 $t_{1/2}$ 均逐渐减小,表明所制备泡沫的耐碱稳定性随pH值的增大而降低。这可能是因为随着NaOH用量增大,APG10分子结构中葡萄糖部分的羟基电离增加^[18],负电性增强和大分子间的氢键作用减弱,导致APG10的溶解性增强,泡沫体系的表现黏度有所降低,不利于泡沫的稳定。然而,即使发泡原液的pH值接近13.00, t_0 仍大于16.0 min,耐碱稳定性良好。

2.2 汽蒸时间的影响

配制含30 g/L的Na₂CO₃发泡原液,将制备的泡沫施加到刮印3%(质量分数)活性艳红X-3B色浆的棉织物上,在102℃汽蒸1~8 min,所得印花织物的表观色深和相对固色率如图2所示。

由图2知,汽蒸时间小于4 min时,活性艳红X-3B印花棉织物的 K/S 值和相对固色率均随汽蒸时间的增加而增大;当汽蒸时间大于4 min,随着汽蒸时间的进一步延长, K/S 值和相对固色率均逐

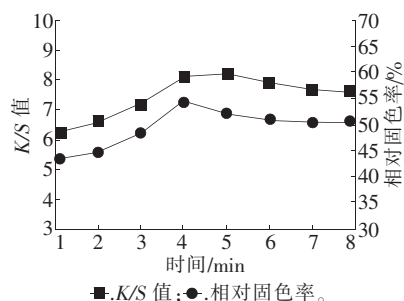


图2 汽蒸时间对印花棉织物表观色深和相对固色率的影响

渐减小,并趋于平缓。泡沫法给碱-湿蒸印花时,纤维素纤维的离子化,活性染料对棉纤维的吸附、扩散和固着等均主要发生在湿蒸过程;另外,湿织物升温至适宜固色温度也需要时间,汽蒸时间较短时,活性染料与棉纤维的固色反应不充分^[19],因此汽蒸时间小于4 min时, K/S 值和相对固色率均随汽蒸时间的增加而增大。汽蒸时间超过4 min, K/S 值和相对固色率逐渐减小可能是由于活性艳红X-3B与纤维素大分子形成共价键结合后,均三嗪环上与N原子相邻碳原子的电子云密度仍较低,长时间高温强碱作用下,强亲核性试剂OH⁻能够再次对中心碳原子发起亲核进攻,使染料与纤维间的共价键断裂^[20]。

2.3 碱剂用量的影响

配制Na₂CO₃用量为10~60 g/L的发泡原液,将制备的泡沫施加到刮印3%活性艳红X-3B色浆的棉织物上,在102℃汽蒸4 min,所得印花织物的表观色深和相对固色率如图3所示。

由图3可知,随着Na₂CO₃用量增加,活性艳红X-3B印花棉织物的 K/S 值和相对固色率呈先上升后下降的趋势,Na₂CO₃用量为40 g/L时, K/S 值和相对固色率达到最大;继续增加碳酸钠用量, K/S 值和相对固色率均明显降低。

纤维素羟基(Cell—OH)的酸

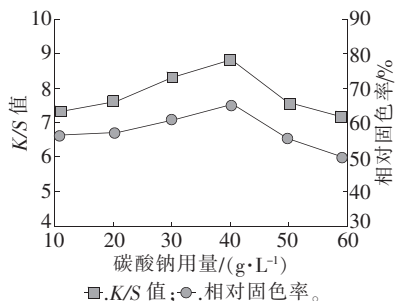


图3 碳酸钠用量对印花棉织物表观色深和相对固色率的影响

性离解需要碱性环境,且Cell—OH的离子化程度随pH值的增加而增大^[21],碱剂用量越大,[Cell—O⁻]浓度越高,活性艳红X-3B与纤维素纤维大分子间通过亲核取代反应形成共价结合键的概率越高;均三嗪环上的离去基(-Cl)被Cell—O⁻亲核取代后,HCl逸出至水中变成盐酸,酸碱中和作用会消耗一部分碱剂^[22]。因此,在一定的碱剂用量范围内,印花织物的K/S值和相对固色率随Na₂CO₃用量的增加而增大。碱剂用量超过一定范围,K/S值和相对固色率的降低可能是因为pH值超过11.00后,pH值越高,[Cell—O⁻]/[OH⁻]比值越小,即虽然活性染料的固色反应加快,但水解反应增加得更快^[22]。

2.4 综合印花效果

配制含APG10 4 g/L、CMC-Na 12 g/L、Na₂CO₃ 40 g/L的发泡原液,将所制备的泡沫施加到刮涂活性艳红X-3B色浆的棉织物上,102℃汽蒸4 min,探讨泡沫法给碱-湿蒸印花的颜色递深性、花型轮廓清晰度、图案颜色均匀性和耐摩擦色牢度。

2.4.1 颜色递深性

配制活性艳红X-3B质量分数为1%~6%的色浆,按1.3.2进行印花,所得织物的表观色深如图4所示。

由图4可知,随着活性艳红

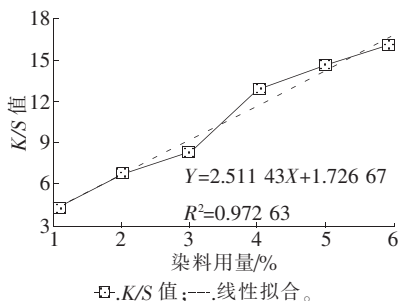


图4 活性艳红X-3B对棉织物印花的颜色递深性

X-3B用量增加,印花织物的K/S值逐渐增大,两者间呈现一定的正相关性,即活性艳红X-3B采用泡沫法给碱-湿蒸工艺对棉织物印花具有较好的颜色递深性。当染料用量高于4%,K/S值增大的趋势略微变缓,其原因可能是在碱剂用量和汽蒸时间保持不变的情况下,Cell—OH的离子化程度大致相当,随着固色过程的进行,纤维素大分子链上能够与活性艳红X-3B发生亲核取代反应的[Cell—O⁻]相对减少;另外,活性艳红X-3B的磺酸基电离带负电荷,已经固着在纤维素大分子上的染料对尚未吸附到棉纤维上的活性染料有强烈的静电排斥作用^[23],会影响染料的进一步上染和固着。

2.4.2 花型轮廓清晰度

配制质量分数为5%的活性艳红X-3B色浆,在棉织物上印制楔形图案,结果如表2所示。

表2 活性艳红X-3B在棉织物上印制的楔形图案

棉织物上楔形图案照片	尖锐性	面积差(ΔS)/mm ²
	1.019	17.273
注:尖锐性=试样上三角形高度/花框上三角形高度 ^[24] ,ΔS=试样上楔形图案面积-花框上楔形图案面积。		

表3 印花棉织物的图案颜色均匀性和耐摩擦色牢度

活性艳红X-3B 用量/%	$\overline{K/S}$	标准偏差(SD)	耐摩擦色牢度/级	
			干摩	湿摩
1	4.2	0.20	4~5	4
3	8.4	0.24	4~5	3~4
5	14.6	0.31	4~5	3

由表2可知,泡沫法给碱-湿蒸印花试样的尖锐性参数为1.019,同花框上楔形图案相比,织物上楔形图案的面积增大了8.6%。楔形图案的边缘较为光洁清晰,无明显毛刺,花型轮廓清晰度尚可。

2.4.3 图案颜色均匀性和耐摩擦色牢度

染料用量不同时,活性艳红X-3B印花棉织物试样上不同测试位点K/S值的平均值、标准偏差(SD)和耐摩擦色牢度如表3所示。

由表3可知,活性艳红X-3B印花棉织物的SD随着染料用量的增加而增大,染料用量为5%时,印花棉织物的SD值相对最大,但仅为0.31,表明印花织物的图案颜色均匀性较好。泡沫法给碱-湿蒸印花棉织物的带液率较低,随着染料用量的增加,棉纤维周围液膜内染料浓度增大,染料分子间的聚集倾向增大,提高了染料对纤维的直接性,较高的直接性和较强的聚集倾向对染料在纤维表面的快速移染和扩散有不利影响^[25],从而影响印花织物的图案颜色均匀性。

由表3可知,不同用量的活性艳红X-3B印花棉织物的干摩均在4~5级,湿摩随着染料用量的增加而逐渐降低,但都在3级及以

上,达到服用基本要求。泡沫法给碱织物带液率较低,染料用量较高时,大量染料可能在纤维表面发生聚集、固着,印花织物的表观颜色相对较深,进行湿摩擦试验时,印花织物的纤维绒毛由印花试样转移到棉摩擦布表面,导致湿摩擦降低^[19]。

3 结论

本文将固色碱剂以泡沫形式施加到活性艳红 X-3B 印花棉织物上,提出了活性染料的泡沫法给碱-湿蒸印花工艺,研究了泡沫的耐碱稳定性、固色条件对印花效果的影响,并评价了综合印花效果,得到以下结论。

3.1 APG10 与 CMC-Na 的质量浓度比为 1:3 时,所制备泡沫在 pH 值接近 13.00 的强碱性条件下,初见液时间 t_0 仍然高达 16.8 min,耐碱稳定性良好。

3.2 染料质量分数为 3% 时,活性艳红 X-3B 采用泡沫法给碱-湿蒸工艺印花的适宜碳酸钠用量和固色条件分别为 40 g/L、102 °C 湿蒸 4 min。

3.3 活性艳红 X-3B 的泡沫法给碱-湿蒸印花棉织物具有良好的颜色递深性、花型轮廓清晰度,图案的颜色均匀性和耐摩擦色牢度均较好,可满足服用基本要求。

3.4 活性染料的泡沫法给碱-湿蒸印花工艺可省去烘干工序,避免大量尿素和电解质的使用,在节水、降耗、减排方面具有一定的潜在应用价值。

参考文献

[1] 闵洁,丁梦汝,曹丽霞,等.活性染料印花尿素替代品研究进展[J].针织工业,2021(5):31-35.
[2] 周镭,樊柳川,田鹏,等.活性染料低尿素印花关键技术探讨[J].针织工业,2020(12):50-54.

[3] 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.

[4] 刘儒初,於静雯,周舟,等.黏胶纤维织物低尿素印花技术探讨[J].针织工业,2023(5):51-55.

[5] ZHANG H, GAO A, SONG X, et al. Cleaner production applied to urea-free printing of cotton fabrics using polyethylene glycol polymers as alternative additives[J].Journal of Cleaner Production,2016,124:126-131.

[6] DE BOER G, 胡石羽.活性染料无脲印花的泡沫给湿蒸化工艺[J].国外纺织技术,1997(6):25-30.

[7] WANG L, YAN K, HU C. Cleaner production of inkjet printed cotton fabrics using a urea-free ecosteam process[J].Journal of Cleaner Production,2017,143:1215-1220.

[8] 王秀玲.泡沫印花系统的发展[J].印染,1979(3):62.

[9] YU H, WANG Y F, ZHONG Y, et al. Foam properties and application in dyeing cotton fabrics with reactive dyes[J].Coloration Technology,2014,130(4):266-272.

[10] 狄嘉乐,岳孟源,韩倩迪,等.泡沫技术用于活性染料印花研究[J].山东化工,2021,50(17):72-74.

[11] 张沛人,徐国亭.泡沫印花浆的流变性能与印制效果的关系[J].纺织学报,1989(6):18-20.

[12] ROUETTE H. Encyclopedia of textile finishing[M].Berlin:Springer,2001:109.

[13] 张鑫卿,孟庆涛,张健飞,等.棉针织物活性染料泡沫染色工艺探讨[J].针织工业,2014(1):35-39.

[14] KHATRI Z, MEMON M H, KHATRI A, et al. Cold pad-batch dyeing method for cotton fabric dyeing with reactive dyes using ultrasonic energy[J].Ultrasonics Sonochemistry,2011,18(6):

1301-1307.

[15] AHMED N, OULTON D P, TAYLOR J A. The use of reflectance measurements in the determination of fixation of reactive dyes to cotton[J].Color Research & Application,2006,31(2):117-121.

[16] 胡平藩.印花[M].北京:中国纺织出版社,2006.

[17] CHEN S, WANG C, FEI L, et al. A novel strategy for realising environmentally friendly pigment foam dyeing using polyoxyethylene ether surfactant C₁₄EO₅ as a foam controller[J].Coloration Technology,2017,133(3):253-261.

[18] 籍海燕,闵洁.烷基糖苷水溶液的表面活性以及电解质的影响[J].毛纺科技,2010,38(2):12-15.

[19] 张鑫卿,张健飞,房宽峻,等.活性金黄 SRE 对棉织物的浸轧-真空脱水-湿蒸染色工艺[J].纺织学报,2017,38(6):80-85.

[20] 胡玲玲.双一氯均三嗪活性染料高温染色行为研究[D].无锡:江南大学,2016.

[21] FERUS-COMELO M, CLARK M. Physico-chemical modelling of the dyeing of cotton with reactive dyes[J].Coloration Technology,2004,120(6):301-306.

[22] 何瑾馨.染料化学[M].北京:中国纺织出版社,2004.

[23] BIOLCHI F, KAWABATA A, TAYLOR J A. Effect of sulphonation level upon the fixation and build up properties of reactive dyes[J].Coloration Technology,2006,122(3):153-156.

[24] 王授伦,唐增荣.纺织品印花实用技术[M].北京:中国纺织出版社,2002.

[25] 张鑫卿.棉织物的活性染料浸轧-真空脱水-汽蒸染色研究[D].天津:天津工业大学,2017.

收稿日期 2023年8月18日