

代盐法活性染料低盐染色工艺研究

张莉莉

(山东轻工职业学院, 山东 淄博 255300)

摘要:将柠檬酸钠、甲酸钠、EDTA二钠盐作为促染剂用于棉织物活性染料染色,探讨了固色率的影响,然后分别与元明粉复配,探讨最佳复配用量,并进行染色性能测试。结果表明,用柠檬酸钠、甲酸钠代替元明粉作促染剂时,促染效果较好,而EDTA促染效果较差;柠檬酸钠与元明粉复配最佳合计用量为32 g/L,固色率为93.17%,盐用量降低36.00%;甲酸钠与元明粉复配最佳用量合计为24 g/L,固色率为89.56%,盐用量降低52.00%,但色差较柠檬酸钠与元明粉复配时大;将柠檬酸钠、甲酸钠与元明粉复配,复配最佳用量合计为31 g/L,固色率为91.35%,盐用量降低38.00%,耐皂洗色牢度整体有所提高,复配体系色差较小,促染效果较好。

关键词:代盐法;元明粉;柠檬酸钠;甲酸钠;EDTA二钠盐;活性染料;低盐染色

中图分类号:TS 193.63+2

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2014)11-0035-04

Low Salt Dyeing Process by Reactive Dyes with the Method of Substitute Salt

Zhang Lili

(Shandong Vocational College of Light Industry, Zibo, Shandong 255300, China)

Abstract:With sodium citrate, sodium formate and EDTA disodium salt as accelerating agent, cotton fabric was dyed by reactive dyes, and the effects on fixation were discussed. And then sodium citrate, sodium formate and EDTA disodium salt was respectively compounded with sodium sulfate, and the optimal compounded dosage was discussed, and the dyeing property was tested. The results shows that accelerating effect is good when sodium citrate and sodium formate replaces sodium sulfate as accelerating agent, but accelerating effect of EDTA disodium salt is poor; the optimal dosage of sodium citrate and sodium sulfate compounded system is 32 g/L, the fixation rate is 93.17%, and salt consumption declines by 36.00%; the optimal dosage of sodium formate and sodium sulfate compounded system is 24 g/L, the fixation rate is 89.56%, and salt consumption declines by 52.00%, but color difference is bigger when compared with sodium citrate and sodium sulfate compounded system; the optimal dosage of sodium citrate, sodium formate and sodium sulfate compounded system is 31 g/L, the fixation rate is 91.35%, and salt consumption declines by 38.00%, and soaping fastness increases, color difference of compounded system is small, accelerating effect is good.

Key words:Method of Substitute Salt; Sodium Sulfate; Sodium Citrate; Sodium Formate; EDTA Disodium Salt; Reactive Dyes; Low Salt Dyeing

随着人们生活水平的提高和对身体健康的注重,要求纺织用品具有绿色环保的意识越来越强烈。而纤维素纤维属于天然纤维,顺应了人们追求环保、力争生态的需求,得以迅速发展,产量跃居世界

各纺织纤维前列^[1]。

活性染料在化学结构上含有反应性基团,能与纤维素纤维以共价键结合,湿处理牢度和耐摩擦色牢度优良,且活性染料价廉易得,具有齐全的色谱和艳丽的色泽,染

色工艺简单,性价比较高,广泛应用于纤维素纤维纺织品的染色。活性染料应用过程中存在的缺陷是固色率低,需加入大量的无机盐(氯化钠或硫酸钠)来促染,以保证染料利用率和纺织品的品质。根据染色

作者简介:张莉莉(1981—),女,讲师,硕士。主要从事印染科技研究和教育工作。

工艺、织物性质、染料颜色和结构,用盐量通常为 30~100 g/L^[2]。无机电解质的大量加入提高了纤维素纤维活性染料染色的上染率和固色率,却给水处理工作带来了困扰,使得水体含盐量增加,土壤盐碱化,对生态环境造成了严重的破坏。因此,近年来对活性染料无盐或低盐染色的研究非常热门,已成为印染工作者一个非常重要的研究课题^[3]。

活性染料对纤维素纤维染色时降低盐用量的方法主要有 4 种:开发新型活性染料低盐染色、对纤维素纤维化学改性进行低盐染色、代盐法活性染料低盐染色、对染色工艺进行优化组合^[4]。本文采用代用盐,即柠檬酸钠、甲酸钠、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA 二钠盐),并将其与元明粉进行复配用于纤维素纤维活性染料染色,探讨了柠檬酸钠、甲酸钠、EDTA 二钠盐用于纤维素纤维活性染料染色的可能性及其与元明粉的最佳复配用量。甲酸钠是一元有机羧酸盐,对人体无毒,主要用作皮革工业、铬制革法中的伪装酸,印染行业的还原剂等;EDTA 二钠盐和柠檬酸钠都是多元有机羧酸盐,EDTA 二钠盐用途广泛,可用作染色助剂、化妆品添加剂、食品添加剂、螯合剂等;柠檬酸钠又称枸橼酸钠、柠檬酸三钠,化学名称为 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸钠,具有安全无毒、易生物降解、与金属离子络合、pH 调节及缓冲等优良性能,因制备柠檬酸钠原料基本来源于粮食,所以柠檬酸钠对人类安全无害,在自然界中经水稀释后部分转变为柠檬酸,二者共存于同一体系,柠檬酸最终转化成二氧化碳和水,对生态环境不造成污染,符合绿色生产的要求。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

织物:平纹纯棉白布(每块 2 g)。

染化料:100%活性黄 D-3RD;元明粉、柠檬酸钠、甲酸钠、EDTA 二钠盐、纯碱(均为分析纯)、中性洗涤剂。

仪器:HH-4 数显恒温水浴锅,722N 分光光度计,Datacolor-600 双光束分光测色仪,Y571D 摩擦色牢度测试仪,YP502N 电子天平等。

1.2 染色方法

工艺流程:温水润湿→浸染→固色→水洗(室温,3~5 min,2 次)→皂洗→热水洗(70~80 ℃,2 次)→水洗(室温,3~5 min,2 次)→熨干。

染色工艺处方及条件:

活性染料 2%
促染盐 x
 Na_2CO_3 15 g/L
浴比 1:50
染色温度 65 ℃
染色时间 30 min

皂洗工艺处方及条件:

中性洗涤剂 3 g/L
浴比 1:30
温度 95 ℃以上
时间 2~3 min

染色工艺曲线如图 1 所示。

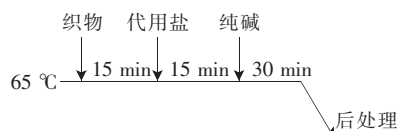


图 1 染色工艺曲线

1.3 测试方法

1.3.1 固色率测定

用 Datacolor-600 双光束分光测色仪测试。测试条件:光源为 D_{65} ,视场 10° ,测量孔直径为 9 mm,在最大吸收波长处测染色织物 K/S 值、 DE 值,并用下列公式计算固色率。

$$\text{固色率} = \frac{(K/S)_1}{(K/S)_0} \times 100\%$$

式中: $(K/S)_0$ 表示皂煮前 K/S 值; $(K/S)_1$ 表示皂煮后 K/S 值。

1.3.2 耐摩擦色牢度测定

用 Y571D 摩擦色牢度测试仪,参照 GB/T 3920—1997《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定。

2 结果与分析

2.1 元明粉、柠檬酸钠、甲酸钠、EDTA 二钠盐用量对固色率的影响

将染料配成 4 g/L 的母液,再稀释成为 2%、体积为 100 mL 的染液,按照 1.2 染色工艺进行染色,测得元明粉、柠檬酸钠、甲酸钠、EDTA 二钠盐用量对固色率影响如图 2 所示,其中不同浓度 EDTA 二钠盐溶液的 pH 值如表 1 所示。

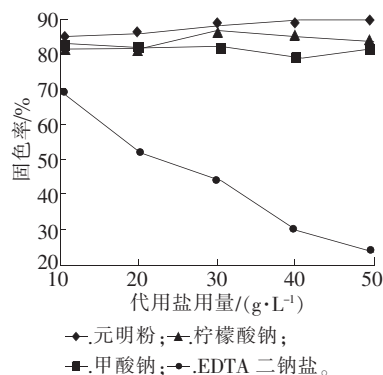


图 2 代用盐用量对固色率的影响

表 1 不同浓度 EDTA 二钠盐溶液的 pH 值

EDTA 二钠盐/(g·L ⁻¹)	10	20	30	40	50
pH 值	4.26	4.24	4.22	4.21	4.20

由图 2 可知,代用盐用量由 10 g/L 增加到 50 g/L 时,元明粉、甲酸钠和柠檬酸钠的促染效果较好,固色率皆为 80.00% 以上。其中,在 20~50 g/L 范围内,柠檬酸钠的促染效果要高于甲酸钠。EDTA 二钠盐的促染效果随着用量增加反而下降,这可能是由于 EDTA 二钠盐水溶液呈酸性(如表 1 所示),随着 EDTA 二钠盐用量增加,染浴酸性增强,在加入 15 g/L 纯碱后,染浴 pH 值不能充分促使纤维素纤维离子化,溶液中 $[\text{Cell}-\text{O}^-]$ 减少,降低了染料与纤维的反应。因此,作为

促染剂,EDTA 二钠盐促染效果不理想,工艺较难控制。

2.2 柠檬酸钠与元明粉复配使用的促染效果

在实际生产过程中,元明粉对活性染料的促染效果比较好,现将元明粉与柠檬酸钠复配,元明粉用量减为 20 g/L,柠檬酸钠用量逐渐增加,研究柠檬酸钠与元明粉复配体系用量对 100%活性黄 D-3RD 的促染效果,结果如表 2 所示。

由表 2 知,随着柠檬酸钠用量增加,皂洗后 K/S 值逐渐升高,当柠檬酸钠用量高于 12 g/L 时, K/S 值基本不再增加,此时 DE 值为 0.91,固色率为 93.17%,与实际染色工艺中元明粉用量为 50 g/L 时接近,盐用量降低了 36.00%。耐摩擦色牢度基本没有变化,耐皂洗色牢度由 3~4 级提高为 4~5 级,复配体系具有较好的促染效果。因此,柠檬酸钠最佳用量为 12 g/L。

2.3 甲酸钠与元明粉复配使用的促染效果

将传统元明粉用量减为 20 g/L,甲酸钠用量由 2 g/L 增加到 20 g/L,研究甲酸钠与元明粉复配体系对 100%活性黄 D-3RD 的促染效果,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,随着甲酸钠用量增加,皂洗后 K/S 值和固色率变化不大,固色率整体在 85.00%以上,耐摩擦色牢度优良,耐皂洗色牢度提高。但是甲酸钠用量超过 6 g/L 时, DE 值较大,色差不稳定。因此,综合考虑 K/S 值、固色率及 DE 值等,甲酸钠的最佳用量为 4 g/L。

2.4 EDTA 二钠盐与元明粉复配使用的促染效果

元明粉和 EDTA 二钠盐用量与上述试验一致,研究 EDTA 二钠盐与元明粉复配体系对 100%活性黄 D-3RD 的促染效果,结果见表 4。

表 2 柠檬酸钠与元明粉复配的促染效果

用量/(g·L ⁻¹)		K/S 值		固色率/ %	DE 值	耐摩擦色牢度/级		耐皂洗色 牢度/级
元明粉	柠檬酸钠	皂洗前	皂洗后			干摩	湿摩	
50	0	10.98	9.88	90.01	0.89	5	4~5	3~4
20	2	9.18	7.73	84.25	1.52	5	4~5	4~5
20	4	9.34	7.93	84.90	1.65	5	4~5	4~5
20	6	9.40	8.06	85.75	1.70	5	4~5	4~5
20	8	9.83	8.46	86.07	1.41	5	4~5	4~5
20	10	9.78	8.53	87.24	1.42	5	4~5	4~5
20	12	9.76	9.10	93.17	0.91	5	4~5	4~5
20	14	10.01	8.86	88.45	1.47	5	4~5	4~5
20	16	9.61	8.58	89.25	1.50	5	4~5	4~5
20	18	10.42	8.81	84.58	1.25	5	4~5	4~5
20	20	9.97	8.83	88.57	1.20	5	4~5	4~5

表 3 甲酸钠与元明粉复配的促染效果

用量/(g·L ⁻¹)		K/S 值		固色率/ %	DE 值	耐摩擦色牢度/级		耐皂洗色 牢度/级
元明粉	甲酸钠	皂洗前	皂洗后			干摩	湿摩	
50	0	10.98	9.88	90.01	0.89	5	4~5	3~4
20	2	8.87	8.05	90.72	1.52	5	4~5	4
20	4	9.05	8.10	89.56	1.50	5	4~5	4~5
20	6	9.55	8.18	85.66	1.47	5	4~5	4~5
20	8	8.83	7.52	85.16	1.92	5	4~5	4~5
20	10	8.90	7.82	87.81	1.76	5	4~5	4~5
20	12	8.86	7.87	88.86	1.77	5	4~5	4~5
20	14	8.44	7.44	88.15	2.13	5	4~5	4~5
20	16	8.44	7.54	89.38	2.01	5	4~5	4~5
20	18	9.41	8.35	88.75	1.63	5	4~5	4~5
20	20	8.12	7.59	93.46	1.97	5	4~5	4~5

表 4 EDTA 二钠盐与元明粉复配的促染效果

用量/(g·L ⁻¹)		K/S 值		固色率/ %	DE 值	耐摩擦色牢度/级		耐皂洗色 牢度/级
元明粉	EDTA	皂洗前	皂洗后			干摩	湿摩	
50	0	10.98	9.89	90.01	0.89	5	4~5	3~4
20	2	9.30	8.08	86.89	1.38	5	4~5	3~4
20	4	9.00	7.62	84.66	1.75	5	4~5	3~4
20	6	8.55	7.43	86.96	1.91	5	4~5	3~4
20	8	8.20	6.70	81.60	2.57	5	4~5	3~4
20	10	8.34	5.84	70.08	3.42	5	4~5	3~4
20	12	6.95	5.21	74.99	4.24	5	4~5	3~4
20	14	6.67	4.80	71.91	4.70	5	4~5	3~4
20	16	6.86	4.04	58.84	5.92	5	4~5	3~4
20	18	7.13	3.67	51.53	6.42	5	4~5	3~4
20	20	6.44	3.36	52.22	6.98	5	4~5	3~4

由表 4 可知,随着 EDTA 二钠盐用量增加,皂洗后 K/S 值及固色率均降低, DE 值逐渐升高,色差不稳定,EDTA 二钠盐用作促染剂的染色工艺难以控制,促染效果较差。

2.5 柠檬酸钠、甲酸钠与元明粉复配使用的促染效果

在上述试验基础上,在柠檬酸钠用量为 12 g/L,甲酸钠用量为 4 g/L 的条件下,将元明粉用量由 10 g/L 增加到 30 g/L,研究柠檬酸钠、甲酸钠与元明粉复配体系对 100%活性黄 D-3RD 的促染效果,结果见表 5。

由表 5 可知,当元明粉用量为 15 g/L,柠檬酸钠用量为 12 g/L,甲酸钠用量为 4 g/L 时,固色率已达 91.35%,再增加元明粉用量,固色率变化不明显,此时用盐量降低了 38.00%。由试验数据可以得出:柠檬酸钠、甲酸钠与元明粉复配体系的促染效果整体较好,随着元明粉用量增加, K/S 值逐渐升高, DE 值不超过 1.50,各试样之间色差较小,复配体系和单独使用元明粉一样,耐干摩擦色牢度维持在 5 级,耐湿摩擦色牢度维持在 4 级或 4~5 级,耐皂洗色牢度可提高至 4~5 级,整体有较好的色差,耐干、湿摩擦色牢度等各项性能稳定。

3 结论

3.1 用柠檬酸钠、甲酸钠代替元明粉作促染剂时,促染效果较好,固色率可达 80.00%以上,其中柠檬酸钠促染效果要优于甲酸钠。EDTA 二钠盐由于水溶液呈酸性,染色工艺不好把握,促染效果较差。

3.2 柠檬酸钠与元明粉复配使用,当两者复配用量合计为 32 g/L 时,固色率达 93.17%,与同等效果元明粉用量相比,盐用量降低了 36.00%。整体色差在 1.70 以下,其他染色性能指标稳定。

3.3 甲酸钠与元明粉复配使用,固色率整体在 85.00%以上,但甲酸钠用量超过 6 g/L 时,色差不稳定,因此将甲酸钠最佳用量定在 4 g/L。

3.4 柠檬酸钠、甲酸钠与元明粉复配使用,当代用盐总量为 31 g/L

表 5 柠檬酸钠、甲酸钠与元明粉复配的促染效果

用量/(g·L ⁻¹)			K/S 值		固色率/%	DE 值	耐摩擦色牢度/级		耐皂洗色牢度/级
元明粉	柠檬酸钠	甲酸钠	皂洗前	皂洗后			干摩	湿摩	
50	0	0	10.98	9.88	90.01	0.89	5	4~5	3~4
10	12	4	8.70	7.72	88.82	1.50	5	4	4~5
15	12	4	9.92	9.06	91.35	0.62	5	4	4~5
20	12	4	10.58	9.65	91.20	0.59	5	4~5	4~5
25	12	4	11.17	10.16	91.02	0.41	5	4~5	4~5
30	12	4	11.94	10.51	87.99	0.48	5	4~5	4~5

时,固色率为 91.35%,盐用量降低 38.00%。色差较小,比柠檬酸钠与元明粉复配、甲酸钠与元明粉复配时色差稳定,耐皂洗色牢度比单独使用元明粉时有所提高,由 3~4 级提高至 4~5 级。

参考文献

- [1]王东伟,汪青,刘元美.活性染料无盐和低盐染色研究进展[J].中原工学院学报,2007,8(18):25-27.
- [2]张海燕,高旭晖,尹进阳.棉纤维活性

性染料的低盐染色的探讨[J].浙江纺织服装职业技术学院学报,2008,6(2):5-8.

[3]邵夏兰,朱泉,刘深.氨基酸型表面活性剂在活性染料染棉中的应用[J].纺织科技进展,2012(1):29-31.

[4]尹宇,王春梅.活性染料低盐染色工艺探讨[J].西安工程大学学报,2008,22(5),546-550.

收稿日期 2014 年 3 月 23 日

链接

活性染料低盐无盐染色方法

1 新型活性染料

合成新型活性染料的方法有:设计亲和力高的染料,减少活性染料阴离子基数目,降低带电量,减小盐效应;增加或改变反应基团,增强染料和纤维的反应性;提高活性染料的相对分子质量,如在染料分子中引入一些基团。

2 纤维改性

主要是通过物理吸附或化学结合的方法使阳离子基团固着在纤维表面,使纤维表面带正电荷,作用力由静电斥力变为改性后的静电引力,染料阴离子易吸附到纤维表面,增加反应活性,提高染料和纤维之间的亲和力,提高上染率和固色率,可在纤维染色中减少或不使用无机盐。

3 染色助剂和盐替代物

合成无盐染色交联剂,分子中含有反应性或活性基团,在染色过程中,交联剂与染料及纤维形成交联共价键,提高纤维的直接性和染色牢度,并与水解染料交联,提高染料的利用率,达到无盐染色的目的。另外,用环境友好型化合物来代替无机盐也逐渐受到重视,其促染作用大,环保性好,应用前景广。

4 合理的染色工艺

电化学方法染色、湿短蒸工艺、无盐轧蒸工艺和冷轧堆染色工艺以及微悬浮体染色工艺等可以实现无盐和低盐染色。