

Fe(Ⅱ)基协同络合体系下靛蓝 电化学还原染色

汪康康, 李晓燕, 姚继明

(河北科技大学 纺织服装学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:针对当前电化学染色过程中电流效率低、染料还原率低问题。文中以铁-葡萄糖酸钠(DGS)-Abal B协同络合体系为氧化还原媒介,对靛蓝进行间接电化学还原染色,采用循环伏安法研究了靛蓝在Fe(Ⅲ)或Fe(Ⅱ)-DGS-Abal B媒介中的电化学行为,研究了硫酸亚铁、葡萄糖酸钠、Abal B、NaOH对氧化还原峰电流值和染料还原率和亚铁离子转化率的影响,探讨了靛蓝间接电化学还原的机理。结果表明,在还原时间为30 min,工作电压6.00 V,阴极面积10 cm²时,优化的电解液组成成分为:靛蓝2.5 g/L,硫酸亚铁10.0 g/L,葡萄糖酸钠8.0 g/L,Abal B 7.0 g/L,氢氧化钠30.0 g/L;在此工艺下,染料还原率可达90.00%,并与传统保险粉染色进行对比,棉织物染色K/S值提高7.43%,且色牢度与传统染色工艺基本一致。

关键词:Fe(Ⅱ)-DGS-Abal B;协同络合体系;靛蓝;电化学还原染色;循环伏安;还原率;亚铁离子转化率

中图分类号:TS 193.5

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2019)07-0046-06

Electrochemical Reduction Dyeing of Indigo under Fe(Ⅱ)-Based Complex Complexation System

Wang Kangkang, Li Xiaoyan, Yao Jiming

(College of Textile and Garment, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: Aiming at the problems of low current efficiency and low dye reduction rate in the current electrochemical dyeing process, the indirect electrochemical reduction dyeing of indigo with iron-gluconate-Abal B synergistic complexation system was carried out. The electrochemical behavior of indigo in Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)-DGS-Abal B medium was studied by cyclic voltammetry. The effects of various factors on redox peak current value and dye reduction rate and ferrous ion conversion rate were investigated. The mechanism of indirect electrochemical reduction of indigo was discussed. The experimental results show that when the reduction time is 30 minutes, the working voltage is 6.00 V, and the cathode area is 10 cm², the optimized electrolyte composition is: indigo 2.5 g/L, ferrous sulfate 10.0 g/L, sodium gluconate 8.0 g/L, Abal B 7.0 g/L, and sodium hydroxide 30.0 g/L. Under this process, the dye reduction rate can reach at 90.00%, and compared with the traditional insurance powder dyeing, the K/S value of cotton fabric dyeing is increased by 7.43%, and the color fastness is basically consistent with the traditional dyeing process.

Key words: Fe(Ⅱ)-Dgs-Abal B; Complex Complexation System; Indigo; Electrochemical Dyeing; Cycle Voltammetry; Reduction Rate; Ferrous Ion Conversion Rate

针织牛仔既有针织面料的高弹、透气、舒适的特性^[1-3],也有普通牛仔水洗多变和褪色的效果^[4-5],

另外结合牛仔服饰特有的简约、独立、自由^[6-7]等风格深受广大消费者的喜爱,随着经济的发展和生活水

平的提高,人们对针织牛仔服装的需求越来越大。靛蓝是牛仔面料染色的重要染料,不溶于水,染色时需

基金项目:河北科技大学博士基金(81/1181327);五大平台基金(82/1182233)。

作者简介:汪康康(1993—),男,硕士研究生。主要从事纺织品清洁生产及功能化先进加工技术的研究。

通讯作者:姚继明(1965—),男,教授。E-mail:yaojiming66@126.com

要经过还原生成可溶性隐色体^[8]。当前通常采用保险粉作为还原剂使染料还原后进行染色,保险粉消耗大、染色工艺复杂,并且产生大量含硫酸盐和亚硫酸盐废水^[9]。因此,国内外研究人员都在尝试开发绿色环保、环境友好的还原体系来代替保险粉,如传统硫脲烧碱法、铁盐络合法、有机还原糖法、电化学还原法等^[10-14]。其中电化学还原染色法凭借其清洁干净、易于实现自动控制等优势成为当前还原染料生态环保染色领域中最具吸引的研究方向之一。

与传统保险粉-烧碱还原染色法相比,电化学还原染色法以清洁的电子为还原剂,将靛蓝还原成隐色体,这种方法减少了还原剂的用量和废水的排放,并且染色工艺循环、可控^[15-16]。目前常用的氧化还原媒介为铁胺络合物,可以获得较好的染色效果,但电流效率差^[17-19]。

本试验选择铁-葡萄糖酸钠(DGS)-Abal B协同络合体系为氧化还原媒介,对靛蓝染料进行间接电化学还原染色,采用循环伏安法研究靛蓝在硫酸亚铁-葡萄糖酸钠-Abal B媒介中的电化学行为,考察硫酸亚铁、葡萄糖酸钠、Abal B、NaOH对氧化还原峰电流和体系还原性能的影响,探讨靛蓝间接电化学还原的机理。对染色工艺进行分析和优化,为针织牛仔染色行业在优化产品质量和降低环境污染等方面提供理论基础和染色技术借鉴。

1 试验

1.1 材料和仪器

材料:135 g/m² 纯白半漂粗斜纹棉布(河北宁纺集团)。

试剂:硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、葡萄糖酸钠、氢氧化钠、碳酸钠、铁氰化钾、氯化

钾均为分析纯试剂(天津市恒兴试剂),靛蓝、保险粉(均为工业品),蒸馏水,Abal B(以三乙醇胺为主要成分具有较高耐碱性与导电性的络合剂,石家庄美施达生物化工有限公司)。

仪器:FLP201B型氧化还原电位计(大连弗朗电子有限公司),HH-4数显恒温水浴锅(金坛市双捷实验仪器厂),JJ523BC型电子天平(江苏常熟市双杰测试仪器厂),ZD-3A自动电位滴定仪(上海安亭电子仪表厂),磁力搅拌器(上海精宏实验设备有限公司),RXN-1503型直流稳压电源(兆信电子有限公司),CH2001 H型电解池、不锈钢电极(天津艾达恒晟科技有限公司),石墨电极,Color-i5计算机测色配色仪(爱色丽有限公司),Y571-II型色牢度摩擦仪(温州方圆仪器有限公司),CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.2 试验内容

1.2.1 溶液配制

阳极电解液:40.0 g/L 氢氧化钠溶液 250 mL。

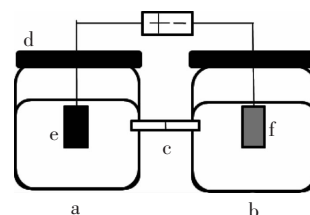
阴极电解液:将 15.0~35.0 g/L 氢氧化钠,6.0~10.0 g/L 葡萄糖酸钠,5.0~9.0 g/L Abal B混合溶液搅拌均匀后,加入 8.0~12.0 g/L 硫酸亚铁与蒸馏水继续搅拌均匀,定容至 200 mL。

1.2.2 电化学还原及染色操作

将配制好的阴极液和阳极液分别放入电解池的阴极区和阳极区中,阴极和阳极分别使用不锈钢电极和石墨电极,连接恒流稳压电源,设置稳压电源电压,并向阴极区加入 2.5 g/L 靛蓝染料,磁力搅拌条件下通电还原一定时间后。取阴极电解液 100 mL,用 5 g 棉织物浸染 1 min,氧化 5 min,用 50~60℃热水水洗,织物染色后进行皂煮

[皂粉 4.0 g/L, 碳酸钠 3.0 g/L, 20 min, (93±2)℃]。皂煮后水洗烘干。

试验所用电解池装置结构如图 1 所示。



注:a 为阳极区;b 为阴极区;c 为隔膜;d 为聚四氟乙烯盖板;e 为阳极;f 为阴极。

图 1 试验装置

1.2.3 电化学还原原理

电化学还原体系的原理如式(1)~式(3)所示。

1.3 测试方法

1.3.1 循环伏安法测试

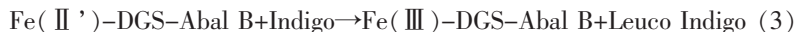
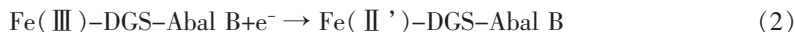
采用三电极体系,工作电极为不锈钢电极,辅助电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极。将上述配制好的阴极电解液放入电极池中,通氮气除氧约 15 min。然后加入 2.5 g/L 靛蓝染料在三电极体系下使用电化学工作站测定体系的循环伏安曲线图。

1.3.2 还原电位的测量

参照 SL94—1994《氧化还原电位的测定(电位测定法)》测定方法,利用氧化还原电位计,在常温下将还原电位计放入还原染液中,待数值稳定后,读取还原电位数值。

1.3.3 染料还原率及亚铁离子转化率的测量

以铂电极为指示电极、Ag/Ag-Cl 电极为参比电极,分别与 ZD-3A 自动电位滴定仪正负极相连,准确吸取 50 mL 阴极电解液,立即在溶液表面注入石蜡密封,通入氮气。用 0.05 mol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 进行滴定。滴定时逐滴加入,待滴定仪显示的数值稳定后记录数值。根据试验数据绘制滴定曲线,并采用



一阶微商法确定滴定终点。一阶微商曲线中,找出相邻两次电位突越较大的值,滴定终点即最大值对应相邻两次滴定所消耗 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液体积一阶微商值的算术平均值。按式(4)计算染料还原率。

$$Re=4C\times(V_2-V_1)\times M/2m\times 100\% \quad (4)$$

式中: Re 为靛蓝染料还原率,%; C 为 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 标准溶液浓度, mol/L ; V_1 为第一次突越时相邻两次滴定消耗的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 标准溶液体积, mL ; V_2 为第二次突越时相邻两次滴定消耗的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 标准溶液体积, mL ; M 为靛蓝摩尔分子质量, g/mol ; m 为靛蓝初始加入量, g ;

按式(5)计算亚铁离子转换率。

$$Xe=(A-4C\times V_1)/A\times 100\% \quad (5)$$

式中: Xe 为亚铁离子转换率,%; A 为亚铁离子初始加入量, g ; C 为 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 标准溶液浓度, mol/L ; V_1 同式(4)。

1.3.4 织物 K/S 值

采用测色配色仪将上染后的试样折叠 4 层(不透光),测定织物 K/S 值,测定试样 3 处不同位置,取平均值。

1.3.5 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》测定,测量 3 次取平均值。

1.3.6 耐皂洗色牢度

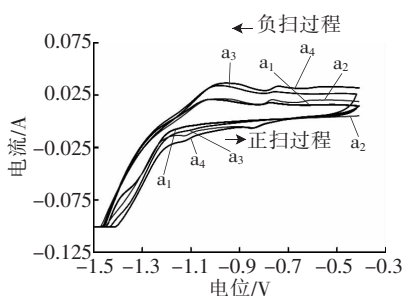
参照 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》测定,测量 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 染料对不同络合体系下氧化还原峰电流的影响

参照 1.2 试验方法进行试验,

按照 1.3.1 循环伏安法测试,设置扫描区间为 $-1.50\sim-0.40\text{ V}$,扫描速率为 20 mV/s 。加入染料前后硫酸铁-葡萄糖酸钠-Abal B 和硫酸亚铁-葡萄糖酸钠-Abal B 协同络合体系下的循环伏安曲线图见图 2。



注: a_1 为硫酸铁 8.0 g/L ,葡萄糖酸钠 8.0 g/L ,Abal B 7.0 g/L ,NaOH 25.0 g/L ; a_2 为硫酸亚铁 10.0 g/L ,葡萄糖酸钠 8.0 g/L ,Abal B 7.0 g/L ,NaOH 25.0 g/L ; a_3 为 a_1 +靛蓝 2.5 g/L ; a_4 为 a_2 +靛蓝 2.5 g/L 。

图 2 加入染料前后 Fe(III) 或 Fe(II') -DGS-Abal B 协同络合体系下的循环伏安图

从图 2 可以看出,加入染料前, $\text{Fe(III)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系下负扫过程中在 -0.78 V 和 -0.98 V 左右各有一个小的还原峰,表明其得到电子被还原成 $\text{Fe(II')}-\text{DGS}-\text{Abal B}$;进一步正扫过程无明显氧化还原峰出现。 $\text{Fe(II)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系下负扫过程在 -0.78 V 和 -1.03 V 左右有一个还原峰,表明有体系内存在部分 $\text{Fe(III)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$,可能是配制溶液时部分 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , $\text{Fe(III)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 得到电子被还原为 $\text{Fe(II')}-\text{DGS}-\text{Abal B}$;进一步正扫过程中无明显氧化还原峰出现。

加入染料后, $\text{Fe(III)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系下负扫描过程中,在 -0.77 V 左右,此时 $\text{Fe(III)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 从电极上得到电子,发生还原反

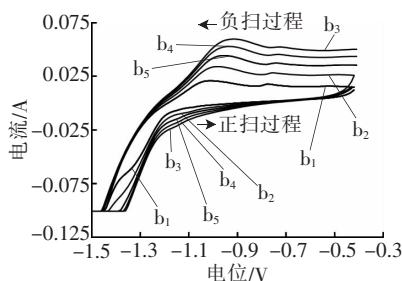
应,由于电极表面的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 产生浓度极化现象,进一步扫描在 -1.01 V 左右,电极附近的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 并且靛蓝逐渐被还原成隐色体,浓度极化达到最大值,此时,峰电流达到峰值,其氧化电位更负,形成还原峰,还原峰的电流为 0.032 A 。循环伏安曲线正方向扫描时,在 -1.12 V 和 -0.85 V 左右各出现一个氧化峰,这是因为部分的 $\text{Fe(II')}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 在正扫过程中被氧化成 $\text{Fe(III)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$,另外靛蓝隐色体被氧化成靛蓝沉积在电极表面,当所有隐色体和 Fe(II) 被完全氧化时,氧化峰达到最大,电极表面浓度极化现象消失,氧化还原电位向正方向靠近,形成氧化峰。 $\text{Fe(II)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系下负扫时,具有较强还原性的 $\text{Fe(II)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 将染料还原成隐色体,在 0.78 V 左右产生一个较强的还原峰,进一步扫描,越来越多的靛蓝被还原成隐色体并且 Fe(III) 在电极表面得到电子被还原成 Fe(II) ,在 -1.00 V 左右形成还原峰,峰电流 0.035 A 。循环伏安曲线正方向扫描时,在 -1.13 V 和 -0.84 V 左右各出现一个氧化峰。

综上所述, $\text{Fe(II)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系展现出更高的氧化峰电流和还原峰电流,且氧化峰电位负移,还原峰正移。这是因为如式(1)所示, $\text{Fe(II)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系络合物结构自由能(4460.90 kJ/mol)较高,还原性更强。而 $\text{Fe(III)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系络合物结构自由能(1107.66 kJ/mol)较低,根据能量最低原理其络合物结构更稳定,经电子还原后所得 $\text{Fe(II')}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 络合物结构自由能(3199.62 kJ/mol)低于最初 $\text{Fe(II)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$,还原性并没有 $\text{Fe(II)}-\text{DGS}-\text{Abal B}$ 体系高,因此, Fe(II)

-DGS-Abal B 体系展现出更高的氧化峰电流和还原峰电流。加入染料后,体系循环伏安曲线氧化还原峰电流均升高,这是因为染料的加入,体系内产生催化电流^[20]。

2.2 硫酸亚铁浓度对体系氧化还原峰电流及还原性能的影响

参照 1.2 方法进行试验,按照 1.3.1 循环伏安法测试硫酸亚铁-葡萄糖酸钠-Abal B 协同络合体系下的循环伏安曲线,其中葡萄糖酸钠 8.0 g/L, Abal B 7.0 g/L, 氢氧化钠 25.0 g/L, 靛蓝 2.5 g/L, 设置扫描区间为 -1.50~-0.40 V, 扫描速率 20 mV/s, 不同硫酸亚铁用量下的循环伏安曲线见图 3, 并探讨硫酸亚铁用量对体系氧化还原峰电流的影响, 结果见图 4。



注: b_1 为 8.0 g/L; b_2 为 9.0 g/L; b_3 为 10.0 g/L; b_4 为 11.0 g/L; b_5 为 12.0 g/L。

图 3 硫酸亚铁浓度对体系氧化还原峰电流的影响

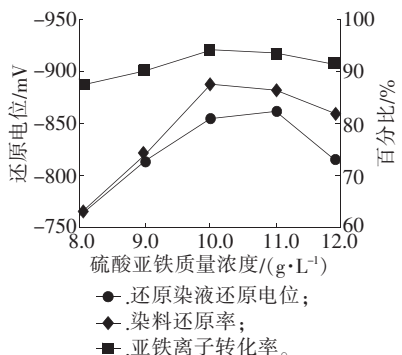


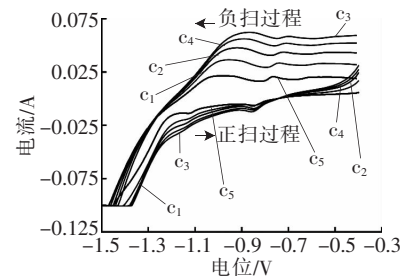
图 4 硫酸亚铁浓度对体系还原性能的影响

由图 3 和图 4 可知,体系氧化还原峰电流、还原性能随着硫酸亚铁浓度的增加先呈现增加后降低

的趋势。硫酸亚铁质量浓度较低时,参与电子传递的络合物浓度偏低,循环伏安图还原峰较平缓,电流较低,体系还原性能较差;硫酸亚铁浓度过高时,由于电解液中葡萄糖酸钠和 Abal B 对铁离子的络合能力有限,过量的亚铁离子和三价铁离子与溶液中的 OH^- 生成沉淀,使络合物的还原能力下降^[21],染料还原率和循环伏安氧化还原峰电流降低。根据试验结果,当硫酸亚铁用量为 10.0 g/L 时,体系还原性能最优。

2.3 葡萄糖酸钠浓度对体系氧化还原峰电流及还原性能的影响

参照 1.2 方法进行试验,按照 1.3.1 循环伏安法测试硫酸亚铁-葡萄糖酸钠-Abal B 协同络合体系下的循环伏安曲线,其中硫酸亚铁 10.0 g/L, Abal B 7.0 g/L, 氢氧化钠 25.0 g/L, 靛蓝 2.5 g/L, 设置扫描区间为 -1.50~-0.40 V, 扫描速率 20 mV/s, 图 5、图 6 分别为葡萄糖酸钠浓度对体系氧化还原峰电流及还原性能的影响。



注: c_1 为 6.0 g/L; c_2 为 7.0 g/L; c_3 为 8.0 g/L; c_4 为 9.0 g/L; c_5 为 10.0 g/L。

图 5 葡萄糖酸钠浓度对体系氧化还原峰电流的影响

由图 5 可以看出,体系氧化还原峰电流随葡萄糖酸钠浓度的增加而增加,当浓度为 8.0 g/L 时,还原峰电流达到最大,继续增大浓度,还原峰电流不再提高。

由图 6 可知,随着葡萄糖酸钠浓度的增大,染液最低还原电位、

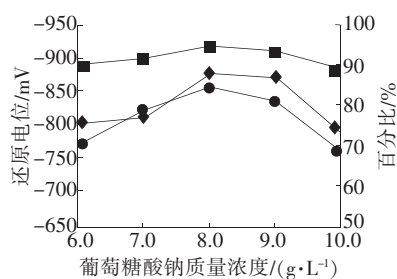


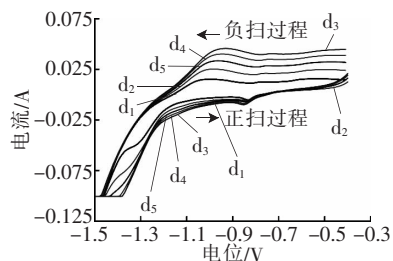
图 6 葡萄糖酸钠浓度对体系还原性能的影响

染料还原率和亚铁离子转化率先增大后减小。这是因为葡萄糖酸钠浓度较小时,对体系中铁离子络合能力较低,生成的络合物浓度偏低,吸附在电极表面的铁离子络合物浓度较低,体系中具有还原能力的亚铁离子络合物数量较小,体系还原性能较差。随着葡萄糖酸钠浓度的增加,形成络合物浓度也随着增大。使得参与电子转移的络合物的浓度升高,二价铁离子络合物与靛蓝分子中羰基的亲核加成反应剧烈,隐色体浓度升高,染料还原较完全,还原率升高;继续增大葡萄糖酸钠质量浓度,溶液中游离的螯合剂葡萄糖酸钠数量增多,游离的葡萄糖酸钠可能会在电极表面发生诱导吸附^[22],不利于氧化态的铁离子络合物媒介从电极表面得到电子,此时体系中铁离子转化率降低,可溶性具有还原能力的亚铁离子络合物数量减少,对染料的还原能力下降。因此,葡萄糖酸钠质量浓度以 8.0 g/L 为宜。

2.4 Abal B 浓度对体系氧化还原峰电流及还原性能的影响

参照 1.2 方法进行试验,按照 1.3.1 循环伏安法测试硫酸亚铁-葡萄糖酸钠-Abal B 协同络合体系下的循环伏安曲线,其中硫酸亚铁 10.0 g/L, 葡萄糖酸钠 8.0 g/L, 氢氧化钠 25.0 g/L, 靛蓝 2.5 g/L, 设置扫

描区间为 $-1.50\sim-0.40\text{ V}$,扫描速率 20 mV/s , Abal B 浓度对络合体系的循环伏安扫描氧化还原峰电流和体系还原性能的影响见图 7 和图 8。



注: d_1 为 5.0 g/L ; d_2 为 6.0 g/L ; d_3 为 7.0 g/L ; d_4 为 8.0 g/L ; d_5 为 9.0 g/L 。

图 7 Abal B 浓度对协同络合体系氧化还原峰电流的影响

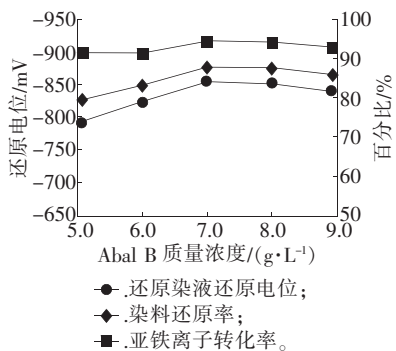


图 8 Abal B 浓度对体系还原性能的影响

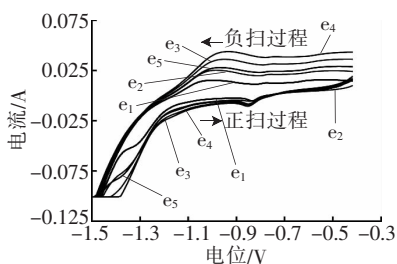
图 7 中,体系氧化还原峰电流随着 Abal B 浓度增加而增加,并在 7.0 g/L 达到最大,而后开始下降。图 8 显示了与图 7 相似的变化规律。两图的变化趋势也是一致的。采用由三乙醇胺为主要组分的 Abal B 作为配体,一方面其可以与 Fe^{2+} 离子、葡萄糖酸钠形成稳定的协同络合体系,使得 Fe^{2+} 在碱性条件下不生成沉淀,同时 Fe^{2+} 离子络合物具有很好的还原能力,络合物将电子传递给染料后,生成的 Fe^{3+} 络合物在阴极区得到电子又生成 Fe^{2+} 络合物,从而构成一个循环的电子传递过程,使染料被还原。另一方面鉴于其较强的电导性和耐碱性,在一定的 pH 值条件下,Abal

B 能够加强铁络合物的还原能力,从而提高染料的还原率。

当 Abal B 质量浓度一定时,其与硫酸亚铁、葡萄糖酸钠形成较好的协同络合体系,由于 Abal B 具有较好的电导性,溶液中二价铁离子络合物与三价铁离子络合物的循环转换加速了染液中电子的传递频率,使得参与电子转移的络合物浓度升高,体系的还原能力增强,靛蓝染料分子结构中的羰基得到电子转化成隐色体浓度提高,体系氧化还原峰电流和还原性能提高。当 Abal B 浓度超过 7.0 g/L 后,溶液中游离螯合剂可能会在电极表面发生诱导吸附,不利于氧化态铁络合物从电极表面得到电子,降低体系的还原能力。确定 Abal B 浓度为 7.0 g/L 。

2.5 氢氧化钠浓度对体系氧化峰电流及还原性能的影响

参照 1.2 方法进行试验,按照 1.3.1 循环伏安法测试硫酸亚铁-葡萄糖酸钠-Abal B 协同络合体系下的循环伏安曲线,其中硫酸亚铁 10.0 g/L ,葡萄糖酸钠 8.0 g/L ,Abal B 7.0 g/L ,靛蓝 2.5 g/L ,设置扫描区间为 $-1.50\sim-0.40\text{ V}$,扫描速率 20 mV/s ,图 9 和图 10 给出了氢氧化钠对体系氧化还原峰电流及还原性能的影响。



注: e_1 为 15.0 g/L ; e_2 为 20.0 g/L ; e_3 为 25.0 g/L ; e_4 为 30.0 g/L ; e_5 为 35.0 g/L 。

图 9 氢氧化钠浓度对体系氧化还原峰电流的影响

由图 9 和图 10 可知,体系氧化还原峰电流、染液最低还原电

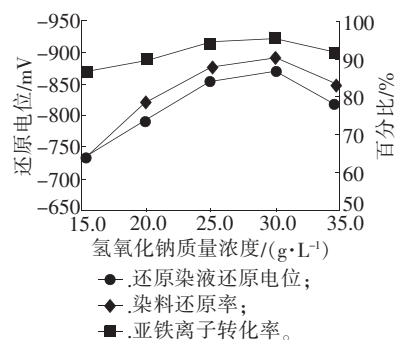


图 10 氢氧化钠浓度对体系还原性能的影响

位、染料还原率及亚铁离子转化率随氢氧化钠浓度增加而增加,在 30.0 g/L 达到最大;再增加其浓度还原性能降低。

氢氧化钠在整个还原体系中的作用非常重要,一方面,络合物只有在一定的碱性条件下才具有较强的还原能力;另一方面靛蓝染料隐色体需要在一定的碱性环境中才能上染纤维,达到较好的染色效果。葡萄糖酸钠与三乙醇胺为主要组分的 Abal B 主要是通过羟基与铁离子形成络合物,当氢氧化钠质量浓度较小时,还原体系的 pH 值太低,羟基很容易被质子化^[23],失去对铁离子的络合作用,致使络合物的还原能力不够,不能很好地还原染料,导致氧化还原峰电流、还原电位、染料还原率和亚铁离子转化率偏低;随着氢氧化钠质量浓度的增大,络合物的还原能力也逐渐增大。氢氧化钠质量浓度过高时,靛蓝染料、隐色体、自由基之间的平衡被打破,反应向自由基方向移动,而染料自由基很难被还原,导致体系氧化还原峰电流和还原性能降低。

另外,pH 值过高, OH^- 的竞争作用增强, OH^- 会与体系中的铁离子发生反应生成沉淀,此时可溶性的铁络合物数量反而少,对染料的还原能力下降。根据试验结果,氢氧化钠以 30.0 g/L 为宜。

2.6 染色性能评价

根据以上试验结果,分别进行靛蓝染料间接电化学还原染色和传统保险粉浸染染色,测定棉织物 K/S 值及染色牢度,结果如表 1 所示。

由表 1 可知,以铁-葡萄糖酸钠-Abal B 协同络合体系对靛蓝染料进行间接电化学还原染色,棉织物的 K/S 值可达到 12.73,比传统染色的 K/S 值提高了约 7.43%,且两者的耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度基本相当。

3 结论

3.1 采用循环伏安法研究 $Fe(III)$ 或 $Fe(II)$ -DGS-Abal B 媒介中的电化学行为,并对该体系下还原染色工艺进行优化,结果表明 $Fe(II)$ -DGS-Abal B 媒介下,靛蓝染料电化学性能更优,在还原时间为 30 min,工作电压 6.00 V,阴极面积 10 cm^2 时,优化的电解液组分为:靛蓝 2.5 g/L,硫酸亚铁 10.0 g/L,葡萄糖酸钠 8.0 g/L,Abal B 7.0 g/L,氢氧化钠 30.0 g/L,在此条件下,染料还原率最高达 90.00%。

3.2 在优化的电化学还原染色工艺下,染色棉织物 K/S 值达 12.73,比传统染色工艺提高 7.43%,且色牢度与传统染色工艺基本一致,耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度达到 3 级以上,在染色性能方面表现出明显的优越性。

参考文献

[1]方太君,倪桂林.新型针织牛仔面料的研发[J].针织工业,2010(3):3-5.
[2]李慧霞.针织牛仔高品质技术的研究[J].针织工业,2019(3):48-51.
[3]陈自义,李坚少.功能性针织牛仔面料生产实践[J].针织工业,2016(8):19-21.
[4]文卓,汪南方,董晗,等.环保型针织牛仔加工技术[J].印染,2017(3):22-

表 1 不同染色工艺的染色性能

工艺	K/S 值	耐皂洗色牢度/ 级	耐摩擦色牢度/级	
			干摩	湿摩
传统染色	11.85	3~4	4~5	3
电化学染色	12.73	3~4	4~5	3

注:两种染色工艺中染料用量均为 2.5 g/L。

25.

[5]李超,仇振华,王宗伟.环保型牛仔加工技术概述[J].纺织导报,2016(8):66-68.

[6]王新力.生态环保技术在牛仔面料中的应用现状[J].纺织导报,2018(11):68-70.

[7]姚继明,刘幸乐.靛蓝染色体系的优化设计[J].纺织学报,2013,34(7):79-84.

[8]SAIKHAO L, SETTHAYANOND J, KARP KIRD T, et al. Green reducing agents for indigo dyeing on cotton fabrics [J].Journal of Cleaner Production, 2018, 197(1):106-113.

[9]HSU T M, WELNER D H, RUSS Z N, et al. Employing a biochemical protecting group for a sustainable indigo dyeing strategy [J].Nature Chemical Biology, 2018, 14(3):256-261.

[10]HENDAOU K, AYARI F, RAYANA I B, et al. Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: study and optimization using response surface methodology [J].Process Safety and Environmental Protection, 2018(116):578-589.

[11]商显芹.针织牛仔布酶洗中靛蓝返染问题的研究[J].针织工业,2010(12):31-34.

[12]郭宇微,邱红娟,李文敏.靛蓝针织牛仔面料的水洗色牢度探讨[J].针织工业,2007(11):37-39.

[13]王清芝,王炜,俞丹. $Fe(III)$ -草酸-葡萄糖酸盐间质系统的电化学染色[J].印染,2011,37(22):11-14.

[14]郭宇微.针织牛仔面料生产工艺与服用性能研究[D].无锡:江南大学,2008.

[15]THOMAS B, AURORA T. Iron -

complexes of bis (2-hydro-xy-ethyl)-amino-compounds as mediators for the indirect reduction of dispersed vat dyes-cyclic voltammetry and spectroelectrochemical experiments [J].Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 53(7): 223-235.

[16]XU Y H, LI H F, CHU C P, et al. Indirect electrochemical reduction of indigo on carbon felt: process optimization and reaction mechanism [J].Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(26):10637-10643.

[17]罗小勤,樊增禄.靛蓝的电化学还原及其染色工艺的探讨[J].印染助剂, 2008, 3(25):32-36.

[18]屈新奇,樊增禄,张文强. $Fe(II)$ -酒石酸棉织物还原染料间接电化学染色[J].印染,2009,35(17):10-12.

[19]马淳安,周亚明,徐颖华,等.铁-三乙醇胺媒质中靛蓝的间接电化学还原[J].物理化学学报,2010,26(3):589-594.

[20]蔡信彬,樊增禄,李庆.还原染料电化学染色技术进展[J].印染,2012(22):48-51.

[21]赖宇坤,王炜.循环伏安法测定铁胺络合物还原强度[J].电化学,2011, 17(1):102-106.

[22]CHAVAN R B, CHAKRABORTY J N. Dyeing of cotton with indigo using iron(II) salt complexes[J].Coloration Technology, 2010, 117(2):88-94.

[23]佟白,徐晓梅,佟若吟.两种材料电极电化学染色的动力学研究[J].染整技术,2018,40(5):22-29.

收稿日期 2019年5月2日