

柞丝绸 X 型活性染料循环染色工艺研究

郝旭^{1,2}, 崔一帆³, 路艳华^{1,2}, 李佳¹, 王勃翔¹, 程德红^{1,2}

(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; 3. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 为了节约染料和减少染色废水向环境的排放, 对活性染料的循环染色进行了研究。首先对染色残液中的水解活性染料通过中和法再生, 然后利用再生活性染料和补加原染料方法对柞丝绸进行一浴两步法循环染色。采用傅利叶红外光谱对激活前后活性红 X-3B 染料的结构进行了表征, 采用测色配色法对多次循环染色试样进行了测试。结果表明, 激活后活性红 X-3B 染料分别在 685 cm^{-1} 和 621 cm^{-1} 处具有与原染料一样的氯原子活性基特征峰, 激活前后染色试样的 K/S 值同色性较好, 且具有良好的色光和皂洗色牢度, 试样的摩擦色牢度和强力指标没有下降, 染色残液可以实现 24 次连续染色。

关键词: 柞丝绸; X 型活性染料; 染料激活; 循环染色; 废水减排

中图分类号: TS193.5 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)11-0005-06 引用页码: 111102

Study on the recycle dyeing technology of tussah silk fabric dyed with X type reactive dye

HAO Xu^{1,2}, CUI Yifan³, LU Yanhua^{1,2}, LI Jia¹, WANG Boxiang¹, CHENG Dehong^{1,2}

(1. Liaoning Province Key Laboratory of Functional Textile Materials, Eastern Liaoning University, Dandong 118003, China; 2. College of Chemical Engineering, Eastern Liaoning University, Dandong 118003, China; 3. College of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: To save dyes and reduce the discharge of dyeing wastewater to our environment, the recycle dyeing method of reactive dye was studied in this paper. The hydrolyzed reactive red dye X-3B in the dyeing residual liquid was first activated with neutralization method, and then the regenerated reactive dye was used to dye tussah silk fabric with the method of one-bath two-step by adding the original dye. FT-IR spectra were used to characterize the structures of the dye before and after activation, and the method of color measurement and matching was used to test the dyed tussah samples. The results indicated that the activated reactive red X-3B dye showed the characteristic peaks of helium atom active group at 685 cm^{-1} and 621 cm^{-1} like the original dye. On the other hand, K/S values of the dyed tussah samples before and after activation had the good consistency, and color right and washing fastness were good. the values of rubbing fastness and strength index did not decline. The residual liquid can achieve continuous coloring for 24 times.

Key words: tussah silk; X-type reactive dyes; dye activation; cycle dyeing; wastewater discharge reduction

活性染料不仅用于棉织物染色, 还在丝织物和毛织物上逐渐得到使用。纺织工业使用大量的清洁水, 染色后的排放废水对环境的不良影响显而易

见^[1]。具有强制性的第 61 条欧洲法令——“综合污染预防和控制”(植保公约) 即将在所有欧盟国家实施^[2], 《中华人民共和国循环经济促进法》自 2009 年 1 月 1 日起施行, 发展循环经济成为新的世界潮流和趋势。由于纤维表面负电荷对阴离子染料的排斥和染料的水解, 因此活性染料固色率较低^[3], 特别是 X 型染料固色表现更差些。普通中低温活性染料的现状是染料利用率不够高, 一般在 30% ~ 70%, 染色后

收稿日期: 2018-02-06; 修回日期: 2018-09-27

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(2016341)

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

会产生大量有色废水,浓废水的COD值要超过50 000 mg/kg^[4]。对纤维进行改性处理可以提高低温型染料的上染率^[5]。由于活性染料废水生物降解性低,以及活性污泥吸收不高,所以很难去除和回收^[6-7]。对于产生的大量水解的活性染料和没有上染的染料,企业通行的降低废水污染传统的方法主要是集中末端处理^[8]。纺织印染行业已开始寻找染色废液中染料去除的有效方法^[9],中国印染行业科技人员已开始寻找重复利用染料的其他有效方法。对于活性染料染色失活后的染料能否再次激活重复利用国内外相关报道很少。本文使用具有代表性的活性红X-3B在柞丝绸上进行循环染色实验研究,探讨多次循环染色的染色特征值、染色试样色牢度和强力变化情况。

1 材料与方 法

1.1 药品和材料

药品:氯化钠、碳酸钠、浓盐酸、溴化钾(上海国药试剂集团),邻苯二甲酸氢钾(天津永达化学试剂有限公司),氯化钾(天津市光复科技发展有限公司),白底防污剂BP(工业纯,辽宁恒星精细化工有限公司),肥片(米恩检测仪器(上海)有限公司),一级蒸馏水(自制),活性红X-3B(C. I reactive red 2)工业纯100%,山东鸿赋化工有限公司)。

材料:5023柞绸(丹东丝绸试样厂)标准棉单纤维贴衬、标准毛单纤维贴衬、CAT评定变色用灰卡和CTA评定沾色用灰卡(北京纺织科学研究院)。

1.2 仪 器

LD5002电子天平和ESJ200-4电子天平(沈阳龙腾电子有限公司),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),YB571B色牢度摩擦仪、YG(B)026H-250型强力机和SW-42A耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织仪器有限公司),CE7000A台式分光仪(爱色丽(亚太)有限公司),WS70-1红外快速干燥箱(巩义市英峪予华仪厂),PerkinElmerIR100红外光谱仪(美国珀金埃尔默公司),紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司)。

1.3 染色实验内容

邻苯二甲酸氢钾配成标准溶液,氯化钾配成3 mol/L溶液备用。柞绸试样若干(部分单块染色试样每块质量2.0 g,耐皂洗测试试样剪成4 cm × 10 cm;耐

摩擦测试试样剪成4 cm × 20 cm,沾色布剪成5 cm × 5 cm;强力测试试样剪成5 cm × 30 cm)。

1.3.1 染色方法和染色工艺处方

染色方式:一浴两步法。

染色工艺处方:活性染料(1%)、氯化钠(10 g/L)、试样质量(2.0 g/块)、碳酸钠(10 g/L),pH 10.5 ~ 11.0,染色温度30 ℃,固色温度30 ℃,染色时间30 min,固色时间30 min,浴比1:50,白底防污剂BP(2 g/L,5 min,98 ~ 100 ℃)皂洗。活性染料循环染色流程如图1所示。

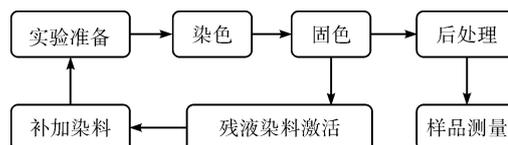


图1 活性染料循环染色流程

Fig. 1 The recycle dyeing process of reactive dye

1.3.2 循环染色实验流程

首先准备好染色试样,按工艺配方配制染色溶液,进行试样染色和固色。染色完的试样进行水洗、皂洗和阴干处理,对染色完的试样进行仪器测量表征。然后向首次染色残液中加入激活剂,测量染液中染料浓度,补加染料等,再补加水保持浴量不变,再进行第二次染色和固色,完成了一次循环染色过程。重复上面实验过程,向下类推直到补加染料量超出首次染色使用的染料量,实验终止。

1.4 样品测试

1.4.1 染料红外光谱的测定

将原染料、水解激活后和水解的染料加工成红外光谱测定要求的粉末。使用溴化钾压片法,用Elme rIR 100红外光谱仪对标准试样用的激活前原染料、水解后激活染料和水解的染料进行红外光谱测定。测试条件:使用DTGS检测器,多层镀膜溴化钾分束器,4 cm⁻¹分辨率,扫描次数30次,Spectrum 6.0软件。样品图谱采用透过率模式,测定范围为400 ~ 3 600 cm⁻¹。

1.4.2 试样颜色参数测量

使用CE7000A台式分光仪测量标准染色试样和25次循环的染色试样反射率值。测试条件:10°观察者,D65光源,大孔径,使用L*、a*、b*色差公式取值(K/S值)。

1.4.3 试样耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度测定

使用YB571B色牢度摩擦仪对标准染色样和24次循环染色样进行织物耐摩擦色牢度实验(执行

GB/T 38921.1—1997《纺织品 色牢度试验耐摩擦色牢度》采用 CAT 评定变色灰卡和 CTA 评定沾色灰卡评定褪色和沾色等级。用 SW-12A 耐洗色牢度试验机对标准染色样和 24 次循环试染色样进行耐皂色洗牢度测量。测试条件: (40 ± 2) °C, 时间 30 min, 标准皂片 5 g/L, 浴比 1:50 执行 GB/T 3921.1—1997《纺织品 色牢度试验耐洗色牢度》。

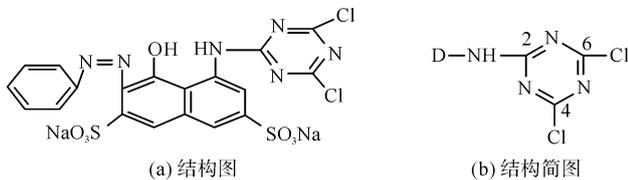
1.4.4 试样强力测量

使用 YG(B) 026H-250 型强力机对标准染色样和 24 次循环染色样进行强度测量。测试条件: 5 cm 宽试样 20 cm 夹距, 预加张力 100 N, 拉力 100 N, 拉伸速度 100 mm/min 执行 GB/T 3923.1—1997《织物断裂强力和断裂伸长率的测定》标准。

2 结果与分析

2.1 循环染色机理

X-3B 活性染料为二氯均三嗪型, 如图 2 所示。



(a) 结构图

(b) 结构简图

图 2 X-3B 活性染料结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of X-3B reactive dye

这类活性染料在碱性条件下染色发生两种反应: 一是固色反应, 二是水解反应。两反应过程都是发生在染料分子中杂氮环碳原子亲核取代反应中。如图 3 所示, 固色过程是柞丝丝朐的亲核取代反应, 它发生在空间位阻小的羟基上, 形成的亚胺键牢度较好。柞丝负离子取代碳原子上的一个氯原子, 由于空间位阻的影响, 在另一个碳原子上的氯原子被取代不易发生。由于柞丝负离子是很强的亲核物质, 故固色完成后, 反应后色牢度较好。而水解过程既发生在 C6 位上, 也可以发生在 C4 上。水解的染料可以看成是具有良好溶解性的醇, 由于水解染料分子上的羟基(—OH)是较弱亲核取代基, 而盐酸中的氯基(—Cl)是较强亲核取代基, 即酸性催化条件下和高浓度卤代酸存在条件下, 水解染料上的碳原子上的羟基可以被氯原子取代, 也发生亲核取代反应, 反向生成原来的染料, 这个过程也叫失活染料的激活回生过程。通过向染色残液添加激活剂(HCl)和染料, 达到既能中和残液中的碱使染色残液 pH 值降低, 又能使分解的染料从失去活性到恢复活性, 达到初次染色色泽和深度(通过加入碳酸钠量和染料的数量计算出加入的盐酸量; 通过分光光度计测量染料的上染百分率, 计算出残液中的染料量, 再决定补加的染料量), 可以做下次染色, 可接续重复实现循环染色。

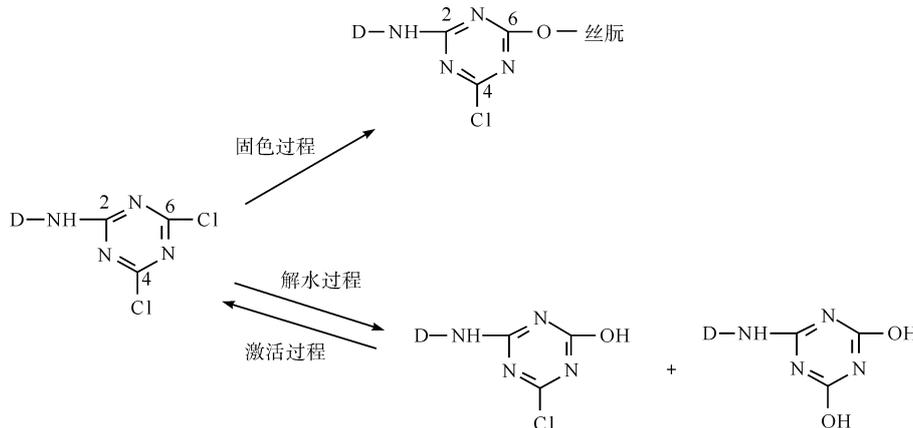


图 3 活性染料循环染色的三个过程

Fig. 3 The three recycle dyeing process of reactive dye

2.2 水解染料激活条件

X 型活性染料染色温度在 30 °C 时, 溶液 pH 值是 10 ~ 11。在有机反应中虽然氯基(—Cl)相比羟基(—OH)是较强的亲核基团, 但二氯均三嗪活性染料水解是在碱性条件(pH 值约为 10.5)可以发生的, 水解的二氯均三嗪活性染料可以在酸催化条件下发生

亲核取代反应(弱取代基被强取代基取代)。考虑到水解染料逆向反应生成原来的染料, 反应再次取代羟基应是氯原子, 选择激活时能提供充足激活水解染料所需的氯离子(首选当然是盐酸了, 其他激活剂还会引入不必要的干扰离子)。选择盐酸, 酸量通过计算确定。当盐酸加入的量可以全部中和染色时投

入碳酸钠量和提供激活用的取代基为合适,中和后溶液在偏酸性范围。在室温条件下在残液中加入盐酸,发生两种反应:一种是盐酸与碳酸钠中和反应,反应的速度较快,中和又是放热反应,反应生成盐和水;另一种是在分解的染料分子上发生亲核取代反应,反应生成原来的染料和水。通过实验,使用激活剂用量情况是每100 mL残液用浓盐酸1.2 mL,当向染色残液加入盐酸时,液体内产生二氧化碳气泡,残液颜色从暗玫红色变成艳玫红色(与原X-3B红染料溶解于水的颜色一致),中和激活平衡时间为5 min,中和后染液pH值控制在6.5左右较为适合。

2.3 实验染料样品测量数据与染色试样分析

图4为染色使用原X-3B染料和染色后残液中激活的X-3B染料红外光谱。如图4所示,原染料与激活染料在特征区没有明显改变,分别是 3450 cm^{-1} 和 3451 cm^{-1} 的OH, 1494 cm^{-1} 和 1498 cm^{-1} 的奈烃。在指纹区两染料红外吸收不变或变化很小,分别是 1051 cm^{-1} 和 1051 cm^{-1} 的苯环, 685 cm^{-1} 和 678 cm^{-1} 的6位Cl, 621 cm^{-1} 和 631 cm^{-1} 的4位Cl。说明活性红X-3B水解后的染料激活后与激活前的原始染料有相同的结构,可以循环使用激活的染料。

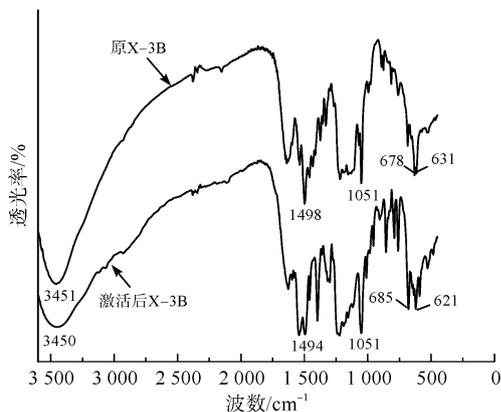


图4 标准试样使用原染料和循环试样使用的活染料红外光谱
Fig. 4 FT-IR spectra of dyes used for standard sample and recycle sample

图5为染色后水解的X-3B染料红外光谱。从图5可以看出,水解的活性X-3B染料在特征区有改变。在 3435 cm^{-1} 有分子间氢键O—H伸缩振动, 1455 cm^{-1} 为C—C骨架振动峰, 1145 cm^{-1} 为C—O伸缩振动峰, 880 cm^{-1} 为C—H面外弯曲振动吸收峰,在619有C—Cl特征单吸收峰。相比原活性X-3B和激活后的X-3B染料少一个特征峰。这是由于二氯均三嗪活性染料水解主要以一个氯原子被羟基取代为主,两个氯原子全被羟基取代的水解染料

占全部分解染料比例较小。

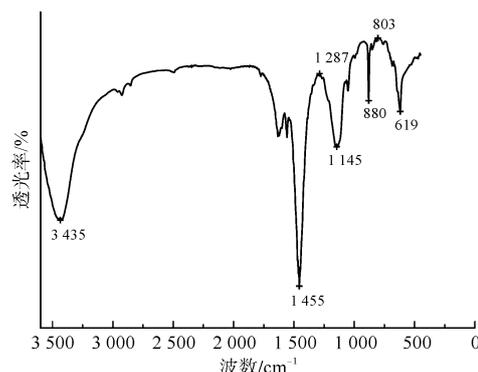


图5 水解的活性X-3B染料红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of hydrolyzed reactive X-3B dye

实验测出原活性红X-3B染料溶液在可见光范围内最大吸收波长为540 nm。以首次染色试样为标准样(编号为0号),以接下来的循环染色样为循环染料(编号为1~25号)。实验测试结果显示随着盐酸多次加入,不断生成盐(NaCl),溶液中的NaCl浓度增加,但染料没有出现聚集,循环染色染料最大吸收波长也皆为540 nm,没发生染料最大吸收波长变化情况。

标准样染色染料用量与循环样染色补加染料用量见表1。循环染色补加染料,第1次循环最少为0.0150 g,第24次最多为0.0198 g,1~23次循环染色补加染料量介于0.0150 g和0.0200 g,随着循环染色次数的增加,补加染料量逐步上升。第25次循环染色补加量是0.0200 g,与标样染色投料相等。从14号开始,补加染料量已经是0.0182 g,也就是说补加了90%以上的染料,16号补加95%的染料,已经失去循环染色的节约染料意义,但可以重复使用残液水继续染色。综合考虑循环染色效果,循环染色13次效果较好。

表1 标准染色试样染色染料用量与循环染色试样补加染料用量

Tab. 1 The dye dosage of the standard dyeing samples and replenished dye dosage of the recycle samples

试样编号	加染料/g	试样编号	加染料/g	试样编号	加染料/g
0	0.0200	9	0.0162	18	0.0192
1	0.0150	10	0.0164	19	0.0194
2	0.0150	11	0.0170	20	0.0194
3	0.0151	12	0.0174	21	0.0196
4	0.0151	13	0.0176	22	0.0196
5	0.0156	14	0.0182	23	0.0196
6	0.0156	15	0.0184	24	0.0198
7	0.0156	16	0.0190	25	0.0200
8	0.0160	17	0.0190	-	-

表 2 为标准染色试样与 25 次循环染色试样 K/S 值。从表 2 可以看出, 1~24 号为第 1 次循环到第 24 次循环染色试样色深值与第 0 号标准染色试样色深值相近。另外测出 25 次染色试样染液在 540 nm 都有最大吸收波长, 具有同色性, 但第 25 次染色试样和 0 号标准染色试样色深值差距拉开。

表 2 标准染色试样与循环染色试样的 K/S 值

Tab.2 The K/S values of the standard dyeing samples and the recycle dyeing samples

试样编号	K/S 值	试样编号	K/S 值	试样编号	K/S 值
0	2.981	9	3.038	18	2.877
1	3.071	10	3.079	19	3.035
2	2.894	11	2.932	20	3.044
3	2.959	12	2.993	21	2.798
4	3.095	13	3.050	22	2.918
5	3.095	14	3.045	23	2.890
6	3.081	15	3.082	24	2.816
7	2.909	16	3.027	25	2.594
8	2.942	17	2.949	-	-

前一次循环染色时, 中和残液中的碱产生的盐留在溶液中, 下次染色只需补加工艺要求的碱(每次染色 pH 值不变), 盐不用再补加。随着染色次数增加, 盐浓度的提高, 盐在染色中促染的作用逐渐下降而它对染料的盐效应逐渐提高了。在 24 次循环染色中, 样品外观显示, 染色的均匀程度是比较好的。食盐用量少量增加对吸色均匀度的影响, 远不如 NaCl 制御性染料(如部分直接染料)那样大, 在通常情况下, 不足以造成色花^[10]。

实验显示标准样的干摩擦褪色牢度为 5 级, 标准样的湿摩擦褪色牢度为 4~5 级; 1~24 号循环样干摩擦褪色牢度为 5 级, 1~24 号循环样湿摩擦褪色牢度为 4~5 级。标准样的干摩擦沾色牢度为 4~5 级, 标准样的湿摩擦沾色牢度为 3~4 级; 1~24 号循环样的干摩擦沾色牢度为 4~5 级, 1~24 号循环样的湿摩擦沾色牢度为 3~4 级。可见标准样的干湿摩擦变色牢度等级和干摩擦沾色牢度等级与循环样相同或相近。标准样耐洗色牢度是 5 级, 纯棉耐洗沾色牢度是 5 级, 羊毛耐洗沾色牢度为 4~5 级; 1~24 号循环样耐洗变色牢度是 5 级, 纯棉耐洗沾色牢度是 5 级, 羊毛耐洗沾色牢度是 4~5 级。可见标准样与循环样耐洗色牢度及羊毛沾色与棉布沾色牢度相同。

表 3 为对多组标准标样进行强力和循环样品进行强力指标平均测试。从表 3 可以看出, 0 号标准样

表 3 标准样与循环样经向断裂强度

Tab.3 The warp breaking strength of the standard samples and the recycle samples

试样编号	强力/N	试样编号	强力/N	试样编号	强力/N
1	289.67	9	293.84	17	280.02
2	279.01	10	298.99	18	269.37
3	274.52	11	300.34	19	321.73
4	273.11	12	297.04	20	276.76
5	290.35	13	310.47	21	291.44
6	293.56	14	283.74	22	299.43
7	267.45	15	285.25	23	286.29
8	302.67	16	305.01	24	303.42

与 24 次循环样强力呈小波动式变化, 变化并无规律。其中最大值是 321.73 N, 最小值是 273.11 N, 最大值和最小值与标准样比较变化率在 11.02%~5.05%, 说明循环染色时在染浴中随着中性盐氯化钠的增加, 染色后织物强力变化较小。

3 结 论

X 型活性染料染色残液中的分解染料可以被盐有效激活, 被激活的水解染料、没分解的染料和补加适量的染料组成的新染液可以再次进行同色循环染色。X 型活性染料一浴两步法染色残液废水经过工艺调整再利用, 可以实现最多 24 次循环染色。染色从循环 1 到循环 23 投料量比正常染色投料节约 25%~1%, 前 13 次循环染色效果较好, 后 11 次节约染料效果降低了。循环染色试样与标准染色试样在色光、摩擦色牢度、耐洗色牢度和强力指标变化很小。X 型活性染料在柞丝织物染色废水和废水中的无机盐在循环染色中可重新使用, 不仅节约无机盐和染色用水, 也降低了染色成本并减少染色废水排放, 具有良好的经济效益和环境效益。

参考文献:

- [1] HARRELKAS F, AZIZI A, YAACOUBI A, et al. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon [J]. Desalination, 2009, 235(1): 330-339.
- [2] JOLANTA D, ZANETA S. Integrated water resource management model for process industry in Lithuania [J]. Journal of Cleaner Production, 2007, 15(10): 950-957.
- [3] SAOWANEE R, MONTRA C, JOHN B. et al. An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan [J]. Dyes and Pigments, 2007, 72(1): 88-96.

- [4] 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.
ZHANG Jie. Technology development of reactive dyes for dyeing cellulosic fiber (Part I) [J]. China Textile leader, 2007(4): 26-27.
- [5] 项伟, 蔡再生. 桑蚕丝织物酸性染料清洁染色工艺 [J]. 纺织学报, 2010, 31(11): 77-82.
XIANG Wei, CAI Zaisheng. Clean dyeing of silk fabrics with acid dyes [J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(11): 77-82.
- [6] HESSEL C, ALLEGRE C, MAISSEU M, et al. Guidelines and legislation for dye house effluents [J]. Journal of Environmental Management, 2007, 83(2): 171-180.
- [7] SOSTAR-TURK S, SIMONIC M, PETRINIC I. Wastewater treatment after reactive printing [J]. Dyes and Pigments, 2005, 64(2): 147-152.
- [8] CASSANO A, MOLINARI A, ROMANO M, et al. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: a review [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 181(1): 111-126.
- [9] CHEUNG W H, SZETO Y S, MCKAY G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1143-1148.
- [10] 崔浩然. 活性艳蓝 KN-R 染色色花成因与防止措施 [J]. 印染, 2004(13): 11-13.
CUI Haoran. Reasons for defects arising in reactive Brill. Blue KN-R dyeing and their preventive measures [J]. Dyeing and Finishing, 2004(13): 11-13.