



C.I.活性黑 5 染色棉织物的光汗复合褪色机理

张海燕¹, 钱 涛², 余培泽³, 兰淑仙³, 崔志华¹

(1.浙江理工大学, a.生态染整技术教育部工程研究中心; b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2.杭州吉华高分子材料股份有限公司, 杭州 311228; 3.传化智联股份有限公司, 杭州 311215)

摘 要: 部分活性染料染色棉织物的耐光汗复合色牢度差, 导致户外纺织品在服用过程中汗液和日光复合(光汗复合)产生严重的褪变色问题。为解决该问题, 以 C.I.活性黑 5 为研究对象, 探究影响光汗复合牢度的关键因素, 并通过液相分析、质谱分析、抗氧化剂 HALS-1 整理和抗还原剂间硝基苯磺酸钠整理等手段揭示活性染料染色棉织物在光汗复合条件下的褪变色机理。结果表明: 汗液酸碱性对日晒牢度的影响较大, 酸性或碱性越强, 活性染料耐光汗复合色牢度越差; 汗液组分对耐光汗复合色牢度劣化的影响程度不同, 按照影响程度大小的顺序依次为 L-组氨酸盐酸盐一水合物、乳酸、氯化钠; 当汗液与日光同时存在的情况下, 活性染料在棉织物上以光致还原机理为主。该研究可为活性染料的耐光汗复合色牢度研究提供理论基础, 对提高相关服装的市场竞争力有一定的参考价值。

关键词: 活性染料; 耐光汗复合色牢度; 褪色机理; 棉织物; 抗还原剂

中图分类号: TS193.638

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)11-0763-10

The discoloration mechanism of cotton fabrics dyed with C.I. Reactive Black 5 under light-perspiration conditions

ZHANG Haiyan¹, QIAN Tao², YU Peize³, LAN Shuxian³, CUI Zhihua¹

(1a.Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;
1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Hangzhou Jihua Polymer Material Co., Ltd., Hangzhou 311228, China; 3.Transfar Zhilian Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: Cotton fabrics dyed with some reactive dyes show poor light-perspiration fastness, leading to serious fading and discoloration of outdoor textiles during wearing. In order to solve the above-mentioned problem, this article takes the C.I. Reactive Black 5 as the research object, to explore key factors affecting the light-perspiration fastness and investigate the discoloration mechanism of cotton fabric dyed by reactive dyes under light-perspiration conditions, based on liquid chromatography, mass spectrometry, anti-oxidant HALS-1 finishing and anti-reducing agent sodium m-nitrobenzenesulfonic acid sodium. The research results show that: acidity and alkalinity of sweat have a great impact on light fastness. The stronger acidity or alkalinity, the worse light-perspiration fastness of reactive dyes. Sweat components have different effects on the deterioration of light-perspiration fastness, and the order of effect degree is L-histidine hydrochloride monohydrate, lactic acid, and sodium chloride. When sweat and

收稿日期: 2021-05-02 网络出版日期: 2021-07-05
基金项目: 国家自然科学基金项目(21808210); 浙江省重点研发计划项目(2021C01058); 浙江省自然科学基金项目(LY21B060010)
作者简介: 张海燕(1996—), 女, 福建宁德人, 硕士研究生, 主要从事纺织化学与染整方面的研究。
通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu.edu.cn

sunlight coexist, reactive dyes are mainly photoreduced on cotton fabrics. This study can provide a theoretical basis for the research on light-perspiration fastness, and has an important practical value for improving the market competitiveness of related garments.

Key words: reactive dyes; light-perspiration fastness; discoloration mechanism; cotton fabric; anti-reducing agent

0 引言

近年来,由于大气层的破坏,地表紫外线辐射量增加,夏季穿着的运动服、T 恤衫、衬衣等产品与人体出汗的皮肤接触后,经太阳曝晒,局部位置容易出现明显的褪色及变色现象^[1-3]。通过跟进市场客户退货产品的分析发现,在夏季产品中,耐光汗性能不佳是退货的主要原因之一,对企业的发展产生了严重的负面影响^[4-6]。因此,耐光汗复合色牢度问题引起企业和检测部门的高度关注^[7-8]。

科学家对染料在纤维上的光褪色机理进行了长期深入地研究,他们认为,导致染料发生光褪色的原因是染料在光的作用下引发了自动氧化反应,如染色棉织物上活性染料的光化学反应多为光氧化反应^[9-10]。在光化学反应中,染料分子会发生氧化、还原、重排、异构化等反应,导致活性染料中的某些发色、助色基团遭到破坏^[11],产生褪变色现象。早前有学者通过研究染色织物的紫外线吸收和耐光色牢度之间的相关性,提出在光化学反应过程中,染料分子在紫外光照射下会吸收光子能量形成激发态,在紫外光照射下,织物上的一些物质也会被激化成激发态,导致染料在织物上发生某些化学变化。由此可见,紫外光照射会使一些染料的结构遭到破坏,使织物出现褪变色现象,耐光色牢度变差^[12]。Batchelor 等^[13]研究发现,偶氮染料的光致褪色机理与其分子结构具有相关性,若在偶氮类活性染料分子上引入供电子基,则会增加了偶氮基的电子云密度,导致偶氮类染料更容易发生光氧化反应;但若

在分子上引入吸电子基,则会降低偶氮基的电子云密度,导致染料更易发生光还原反应^[14-16]。

目前,已有学者详细研究了活性染料在纤维上的光褪色机理,但并未对活性染料在棉纤维上的光汗复合褪色机理作详细研究,而且在研究提高染料耐光汗复合色牢度方面,前人研究一般是从染料结构及环境的角度考虑。本文根据染料 C.I.活性黑 5 与汗液的特性,探究影响光汗复合牢度的关键因素,并通过观察光汗条件下 C.I.活性黑 5 的结构变化及抗氧化剂、抗还原剂等整理后织物的褪色情况,揭示活性染料染色棉织物在光汗条件下的褪色机理。期望通过本研究,不但揭示 C.I.活性黑 5 染色棉织物的光汗复合褪色机理,还将为后续提高染料耐光汗复合色牢度的方法研究提供另一研究方向。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料:棉织物(200 g/m²),传化智联股份有限公司提供;C.I.活性黑 5(科华素元青 B,化学结构见图 1),浙江龙盛集团股份有限公司提供;L-组氨酸盐酸盐一水合物(99%)、DL-乳酸(85%~90%)、无水磷酸氢二钠(99.99%)、磷酸二氢钠(分析纯)、磷酸氢二钠二水合物(分析纯),上海麦克林生化技术科技有限公司提供;间硝基苯磺酸钠(95%,化学结构见图 2),上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供;氢氧化钠、氯化钠、无水碳酸钠,均为分析纯,由杭州高晶精细化工有限公司提供。

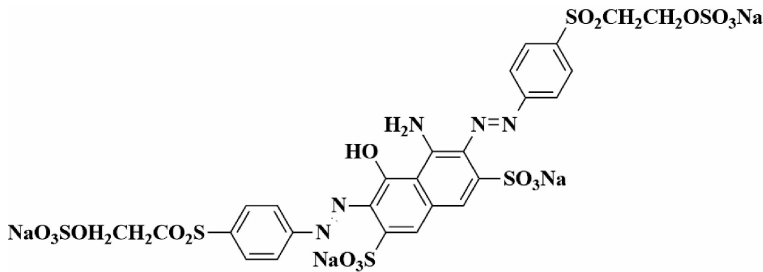


图 1 C.I.活性黑 5 的化学结构

实验仪器:DSHZ-300 A 型可调向式打色机(上海千立自动化设备有限公司);DSHZ-300 A 型旋转

式水浴恒温振荡器(太仓市实验设备厂);FA224 型电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);

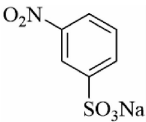


图 2 抗还原剂间硝基苯磺酸钠的化学结构

SF600X 型测色配色仪(美国 Datacolor 公司);P-A0 型轧车(绍兴鸿靖纺织机械股份有限公司);YG611 M 型日晒牢度仪(温州方圆仪器有限公司);Agilent 1260 LC 型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);HP1100 型液相色谱/质谱联用仪(美国 Thermo 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 染色方法

工艺配方:染料用量为 2%(owf),氯化钠为 40.00 g/L,无水碳酸钠为 10.00 g/L,浴比 1:50。染色后取出样品,在 95℃水浴中皂洗 10.0 min,其中皂洗液的配方为皂片 2.00 g/L,无水碳酸钠 2.00 g/L。工艺曲线如图 3 所示。

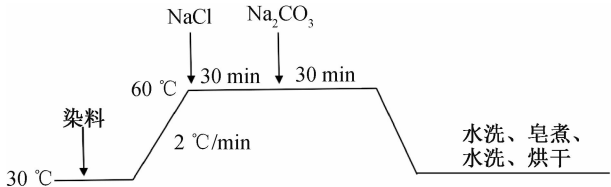


图 3 活性染料对棉织物染色的工艺曲线

1.2.2 汗液中不同组分对耐光汗复合色牢度影响的分析方法

酸汗液 1 的组分含 L-组氨酸盐酸盐一水合物(0.25 g/L)、氯化钠(10.00 g/L)、乳酸(1.00 g/L),根据汗液组分将实验分为 a、b、c、d 组。a、b、c 组均取 3 块等质量的染色织物,d 组取 4 块等质量的染色织物,将染色织物分别置于不同溶液中浸渍 30.0 min后,使用紫外老化仪光照 1 h,测试并记录光照后染色织物的 K/S 值及 ΔE 值。其中溶液的选择参照表 1。

1.2.3 抗氧化剂 HALS-1 应用效果分析方法

工艺配方:活性染料用量为 2%(owf),其中染料选择的是活性染料 C.I.活性黑 5,抗氧化剂 HALS-1 用量为 3%(owf),氯化钠为 40.00 g/L,无水碳酸钠为 10.00 g/L,浴比 1:50,HALS-1 与活性染料同浴染色,HALS-1 是课题组自主合成的一种受阻胺光稳定剂,结构如图 4 所示。染色后取出布样,在 95℃水浴中皂洗 10.0 min,其中皂洗液的配方为皂片 2.00 g/L,无水碳酸钠 2.00 g/L。染色结束后使用紫外老化法和色深色差评定法对织物的褪色情况进行评价。

表 1 4 组实验的汗液组分	
编号	汗液的不同组分
a	L-组氨酸盐酸盐一水合物(10.25 g/L)
	氯化钠(10.25 g/L)
b	L-组氨酸盐酸盐一水合物(0.25 g/L)+氯化钠(10.00 g/L)
	L-组氨酸盐酸盐一水合物(1.25 g/L)
c	乳酸(1.25 g/L)
	L-组氨酸盐酸盐一水合物(0.25 g/L)+乳酸(1.00 g/L)
d	氯化钠(11.00 g/L)
	乳酸(11.00 g/L)
	氯化钠(10.00 g/L)+乳酸(1.00 g/L)
	L-组氨酸盐酸盐一水合物(11.25 g/L)
	氯化钠(11.25 g/L)
	乳酸(11.25 g/L)
	L-组氨酸盐酸盐一水合物(0.25 g/L)+氯化钠(10.00 g/L)+乳酸(1.00 g/L)

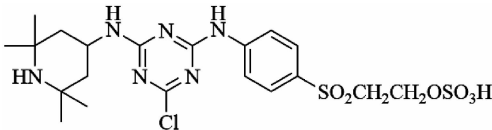


图 4 反应性抗氧化剂 HALS-1 的结构式

1.2.4 抗还原剂间硝基苯磺酸钠应用效果分析方法

选择活性染料 C.I.活性黑 5 对棉织物染色后,将等质量的多块染色棉织物在酸汗液 1 中浸渍 30.0 min后使用轧车轧去多余溶液,轧液率为 100%,然后将 5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 g/L 等不同质量浓度的抗还原剂间硝基苯磺酸钠对染色织物进行等体积喷液。该组实验的对照样为在浸轧酸汗液 1 后的织物上喷淋与抗还原剂间硝基苯磺酸钠等体积的水,织物的质量与上述织物质量相同。随后使用紫外老化法和色深色差评定法对织物的褪色情况进行评价,紫外老化法的操作过程见 1.3.1 节。

1.3 测试与表征

1.3.1 耐光汗复合色牢度的测定

国标法:将《纺织品 色牢度试验 耐光、汗复合色牢度》(GB/T 14576—2009)定义为国标法。依据标准,人工汗液分为酸汗液 1、酸汗液 2、碱汗液,具体的制备方法参照该标准;此外,日晒牢度仪所设置的参数为仓内温度 35℃、仓内相对湿度 40%、辐照度 42 W/m²、黑板温度 50℃。

紫外老化法:使用紫外老化仪代替国标法相关规定中的日晒牢度仪,紫外光照条件为紫外波段 313 nm、功率 0.65 W、温度 50℃,人工汗液的制备

方法与 GB/T 14576—2009 相同。

1.3.2 色深值(K/S 值)及色差值(ΔE 值)的测定

使用测色配色仪在 D65 光源和 10° 视角下测定活性染料染色织物的 ΔE 值与在不同波长(360~700 nm)下的 K/S 值,记录 K/S 值及 ΔE 值。

1.3.3 褪色率的计算

分别测试光照前后染色织物的 K/S 曲线,根据光照前后织物的最大 K/S 值计算褪色率,其计算公式为:

$$\text{褪色率} \% = \frac{(K/S)_0 - (K/S)_t}{(K/S)_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: $(K/S)_0$ 表示光照前染色织物的最大 K/S 值, $(K/S)_t$ 表示光照后染色织物的最大 K/S 值。

1.3.4 色差改善率的计算

使用测色配色仪分别测试光照后染色织物的 ΔE 值,其中标准样为光照前的染色织物。根据光照后织物的 ΔE 值计算色差改善率,其计算公式为:

$$\text{色差改善率} \% = \frac{\Delta E_0 - \Delta E_t}{\Delta E_0} \times 100 \quad (2)$$

其中: ΔE_0 表示未整理织物的色差值, ΔE_t 表示整理后织物的色差值。

1.3.5 液相色谱分析

分别将 1 g 的未染色棉织物与活性染料染色棉织物在 L-组氨酸盐酸盐一水合物中浸渍 30.0 min 后,使用日晒牢度仪光照 20 h。其中 L-组氨酸盐酸盐一水合物的用量为 0.25 g/L,依据 GB/T 14576—2009 中酸汗液 1 的制备要求。然后使用去离子水洗下织物表面的反应产物,并对反应产物作液相色谱分析。同时,将 1 g 的未染色棉织物与活性染料染色棉染色织物在 L-组氨酸盐酸盐一水合物中浸渍 30.0 min 后直接晾干,然后使用去离子水洗下织物表面物质,并对表面物质作液相色谱分析。

1.3.6 质谱分析

将活性染料染色棉织物分别在 L-组氨酸盐酸盐一水合物和乳酸中浸渍 30.0 min 后,使用日晒牢度仪光照 20 h。其中 L-组氨酸盐酸盐一水合物的用量为 0.25 g/L,乳酸用量为 1.00 g/L,汗液组分含量依据 GB/T 14576—2009 中酸汗液 1 的制备要求。然后使用去离子水洗下活性染料染色棉织物表面的反应产物,并对反应产物作质谱分析。除此之外,将未浸渍汗液的活性染料染色棉织物直接置于日晒牢度仪中光照 20 h,同样也使用去离子水洗下织物表面的反应产物,对反应产物作质谱分析。

2 结果与讨论

2.1 活性染料染色棉织物耐光汗复合色牢度关键影响因素

2.1.1 汗液对日晒牢度的影响

将活性染料 C.I.活性黑 5 染色棉织物使用紫外老化法光照 1 h,然后测试并记录晒前和晒后活性染料染色棉织物的 ΔE 值和 K/S 值。根据不同波长下的 K/S 值绘制活性染料染色棉织物的 K/S 曲线,图 5 为 C.I.活性黑 5 染色棉织物在不同汗液存在下的 K/S 曲线对比图。从图 5 可以看出,浸渍酸汗液 1、酸汗液 2、碱汗液这 3 种汗液且光照后的染色棉织物与未浸渍汗液直接光照后的染色棉织物相比,浸渍汗液后再光照的染色棉织物 K/S 值均有所减小。同时,从浸渍过不同汗液染色棉织物的三条 K/S 曲线可以看出,在 3 种汗液中,浸渍过酸汗液 1 的 K/S 值最大。上述现象说明纺织品在汗液和紫外光同时存在条件下的褪色程度比紫外光单独作用时严重,在酸汗液 1、酸汗液 2、碱汗液这 3 种汗液中,酸汗液 1 的影响程度最大,浸渍过酸汗液 1 的活性染料染色棉织物的耐光汗复合色牢度最差。

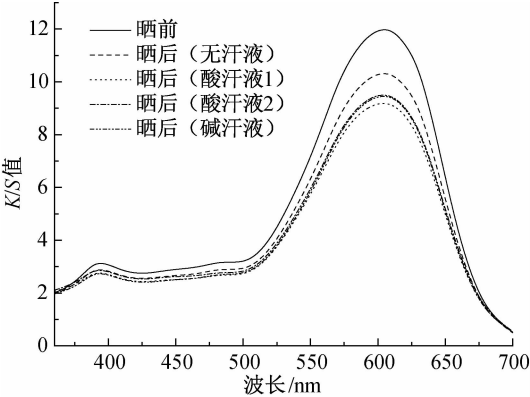


图 5 C.I.活性黑 5 染色织物在不同汗液情况下的紫外光照(1 h)后的 K/S 曲线

2.1.2 汗液中不同组分的影响

由 2.1.1 节可知,3 种人工汗液中酸汗液 1 对活性染料染色棉织物的光褪色影响最大,因此以耐光汗复合色牢度较差的活性染料 C.I.活性黑 5 为研究对象,分析酸汗液 1 中各组分对活性染料染色棉织物耐光汗复合色牢度的影响。具体的实验过程见 1.2.2 节。

a、b、c、d 组实验测得的活性染料染色棉织物的 K/S 值与 ΔE 值结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,汗液中不同组分对晒后染色织物 K/S 值、 ΔE 值的影响程度不同,其中:a 组染色棉织物 K/S 值按照大小顺序依次为 L-组氨酸一水合物与氯化钠

的混合液、氯化钠溶液、L-组氨酸盐酸盐溶液, ΔE 值按照大小顺序依次为 L-组氨酸盐酸溶液、氯化钠溶液、L-组氨酸盐酸盐一水合物与氯化钠的混合液; b 组染色棉织物 K/S 值按照大小顺序依次为 L-组氨酸盐酸盐一水合物与乳酸的混合液、乳酸溶液、L-组氨酸盐酸盐溶液, ΔE 值按照大小顺序依次为 L-组氨酸盐酸盐溶液、乳酸溶液、L-组氨酸盐酸盐一水合物与乳酸的混合液; c 组染色棉织物 K/S 值按照大小顺序依次为氯化钠溶液、氯化钠与乳酸的混合液、乳酸溶液, ΔE 值按照大小顺序依次为乳酸溶液、氯化钠与乳酸的混合液、氯化钠溶液; d 组染色

棉织物 K/S 值按照大小顺序依次为氯化钠溶液、乳酸溶液、3 种组分(L-组氨酸一水合物+氯化钠+乳酸)的混合液、L-组氨酸盐酸盐溶液, ΔE 值按照大小顺序依次为 L-组氨酸盐酸溶液、3 种组分(L-组氨酸一水合物+氯化钠+乳酸)的混合液、乳酸溶液、氯化钠溶液。以上 4 组实验所测试的 ΔE 值的标准样为晒前染色棉织物, 染色棉织物 K/S 值越小、 ΔE 值越大, 染色织物褪色越严重, 耐光汗复合色牢度越差。由以上 4 组实验结果综合分析可知, 汗液中各组分对织物褪色的影响程度不同, 按照影响程度大小依次为 L-组氨酸盐酸盐一水合物、乳酸、氯化钠。

表 2 不同汗液组分下染色织物的耐光汗 K/S 值和 ΔE 值

编号	汗液的不同组分	K/S	ΔE
a	L-组氨酸盐酸盐一水合物(10.25 g/L)	9.78	4.22
	氯化钠(10.25 g/L)	10.92	3.31
	L-组氨酸盐酸盐一水合物(0.25 g/L)+氯化钠(10.00 g/L)	11.59	2.38
b	L-组氨酸盐酸盐一水合物(1.25 g/L)	9.90	3.16
	乳酸(1.25 g/L)	10.68	2.44
	L-组氨酸盐酸盐一水合物(0.25 g/L)+乳酸(1.00 g/L)	11.45	1.73
c	氯化钠(11.00 g/L)	10.86	2.56
	乳酸(11.00 g/L)	10.48	2.93
	氯化钠(10.00 g/L)+乳酸(1.00 g/L)	10.60	2.84
d	L-组氨酸盐酸盐一水合物(11.25 g/L)	9.43	4.27
	氯化钠(11.25 g/L)	11.28	2.21
	乳酸(11.25 g/L)	10.97	2.45
	L-组氨酸盐酸盐一水合物(0.25 g/L)+氯化钠(10.00 g/L)+乳酸(1.00 g/L)	9.81	3.88

2.1.3 汗液酸碱性的影响

由于 3 种人工汗液中 pH 值 4.3 的酸汗液 1 对活性染料染色棉织物褪色的影响较大, 所以本节实验汗液组分的选择也是依据酸汗液 1, 且以耐光汗复合色牢度较差的活性染料 C.I.活性黑 5 为研究对象, pH 值通过氢氧化钠调节。分别调节 pH 值至 4.30、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00, 将等质量的 7 块染色织物分别置于不同 pH 值的溶液中浸渍 30.0 min 后, 使用紫外老化仪光照 1 h, 测试并记录光照后活性染料染色棉织物的 K/S 值及 ΔE 值, 测得的结果见表 3。

表 3 不同汗液 pH 值下染色织物的耐光汗 K/S 值和 ΔE 值

pH	K/S	ΔE
4.30	9.96	3.68
5.00	9.99	3.57
6.00	10.46	3.10
7.00	10.67	2.84
8.00	10.59	2.96
9.00	9.79	3.87
10.00	9.71	3.92

从表 3 可以看出, 在 pH 值 4.30 ~ 7.00 间, 晒后活性染料染色棉织物的 K/S 值由 9.96 逐渐增大到 10.67, ΔE 值由 3.68 逐渐减小到 2.84; 由此可见, 在酸性条件下, 汗液的 pH 值越小, 晒后活性染料染色棉织物的 K/S 值越小、 ΔE 值越大。在 pH 值 7.00 ~ 10.00 间, 晒后活性染料染色棉织物的 K/S 值由 10.67 逐渐减小到 9.71, ΔE 值由 2.84 逐渐增大到 3.92; 由此可见, 在碱性条件下, 汗液的 pH 值越大, 晒后活性染料染色棉织物的 K/S 值越小、 ΔE 值越大。综上所述, 汗液的酸性越强或碱性越强, 晒后活性染料染色棉织物褪色越严重, 耐光汗复合色牢度越差。

2.2 活性染料染色棉织物光汗复合褪变色机理研究

2.2.1 液相色谱分析

将 0.25 g/L 的 L-组氨酸盐酸盐一水合物作液相检测, 测得的结果如图 6 所示, 在保留时间为 8.7 min 处出现较强的信号峰。将白布与染色织物按照 1.3.5 节中所描述的液相色谱分析方法进行处

理,将浸渍过 L-组氨酸盐酸盐一水合物且光照后的未染色棉织物与活性染料染色棉织物表面的反应产物作液相检测,同时液相检测浸渍 L-组氨酸盐酸盐一水合物直接晾干(未光照)的未染色棉织物与染色棉织物的表面物质,液相检测结果如图 7 所示。

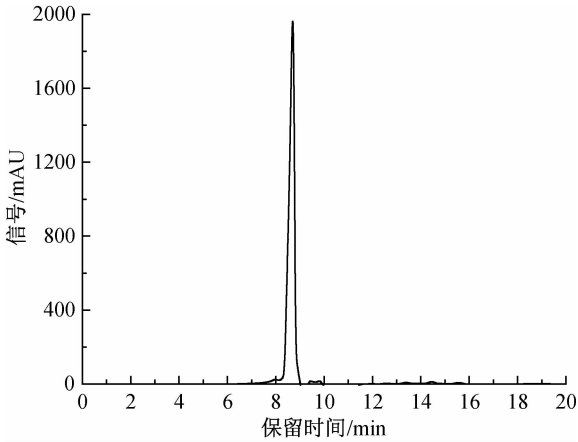


图 6 L-组氨酸盐酸盐一水合物的液相色谱图

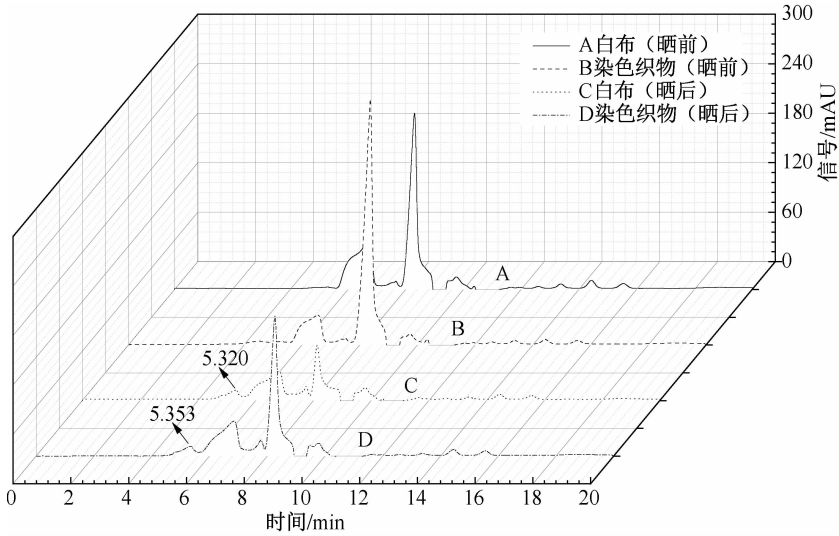


图 7 织物光照前后的液相色谱图

将浸渍过 L-组氨酸盐酸盐一水合物并光照后的棉织物表面反应产物作质谱测试,其质谱图如图 10 所示。从图 10 可知,在 ESI 负模式下测得的离子峰含有 647. 10,所以可知样品中含有的分子量接近 648. 10 的物质,与图 10 中结构 I 的理论分子量 647. 96 相吻合,所以在 L-组氨酸盐酸盐一水合物和光共同作用下,C.I.活性黑 5 的偶氮键断裂,染料发生了还原反应,C.I.活性黑 5 的光还原反应如图 11 所示。

将浸渍过乳酸并光照后的棉织物表面反应产物作质谱测试,其质谱图如图 12 所示。从图 12 可知,在 ESI 负模式下测得的离子峰含有 370. 20、545. 06,所以可知样品中含有的分子量接近 371. 20、546. 06

从图 7 可以看出,4 条曲线均有与图 6 中 L-组氨酸盐酸盐一水合物对应的峰,保留时间均在 8. 0~10. 0 min 之间。从图 7 还可以看出,对比 A、B 两条曲线中 L-组氨酸盐酸盐一水合物对应的峰,C、D 两条曲线所对应的峰信号都有所降低,而且均在保留时间为 5. 3 min 处出现新峰。此种现象表明,在光的作用下,L-组氨酸的结构改变,产生新物质。

2. 2. 2 质谱分析

将染色织物按照 1. 3. 6 节中所描述的质谱分析方法进行处理,并将未浸渍汗液直接光照后棉织物表面的反应产物作质谱测试,其质谱图如图 8 所示。从图 8 可知,在 ESI 负模式下测得的离子峰含有 543. 67、295. 53,所以可知样品中含有的分子量接近 544. 67、296. 53 的物质,分别与图 8 中 I(理论分子量为 544. 99)、II(理论分子量为 296. 01)结构的理论分子量相吻合,所以无汗液存在情况下,C.I.活性黑 5 在光的作用下发生光氧化反应,反应式如图 9 所示。

的物质,分别与图 12 中 I(理论分子量为 370. 99)、II(理论分子量为 546. 02)结构的理论分子量相吻合,所以在乳酸和光共同作用下,C.I.活性黑 5 的偶氮键也发生断裂,染料发生了还原反应,C.I.活性黑 5 的光还原反应如图 11 所示。

综上所述,无汗液存在时,染料在光的作用下主要发生氧化反应;汗液和光共同作用时,染料主要发生还原反应。

2. 2. 3 抗氧化剂 HALS-1 应用效果分析

HALS 具有良好的防光老化性能,是当今应用较广的一种光稳定剂。HALS 的作用机理是捕获自由基、分解氢过氧化物和猝灭单线态氧,能够起到抑制氧化反应的作用,因此 HALS 可称为抗氧化

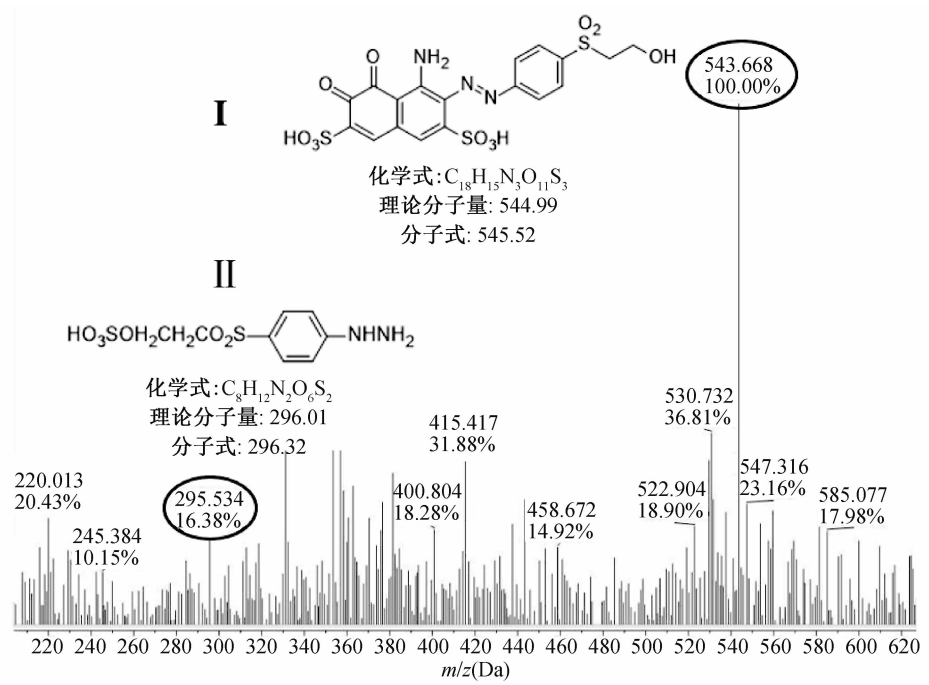


图 8 无汗液组分条件下 C.I.活性黑 5 在棉织物上的光反应产物质谱图

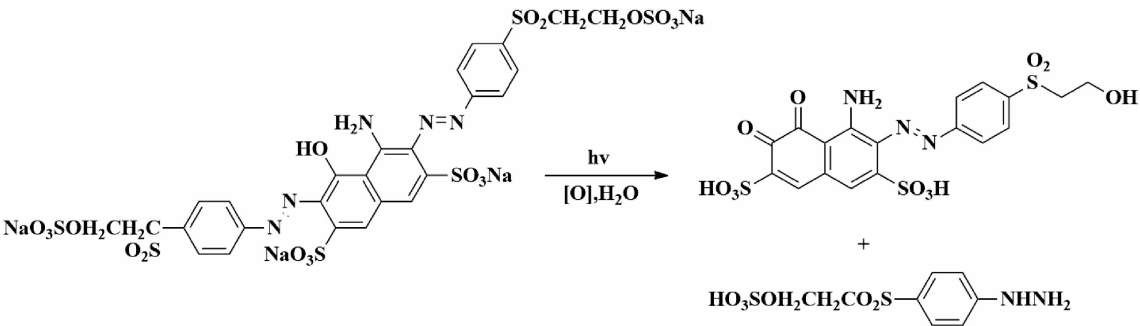


图 9 C.I.活性黑 5 的光氧化反应过程

注： $h\nu$ 表示光照。

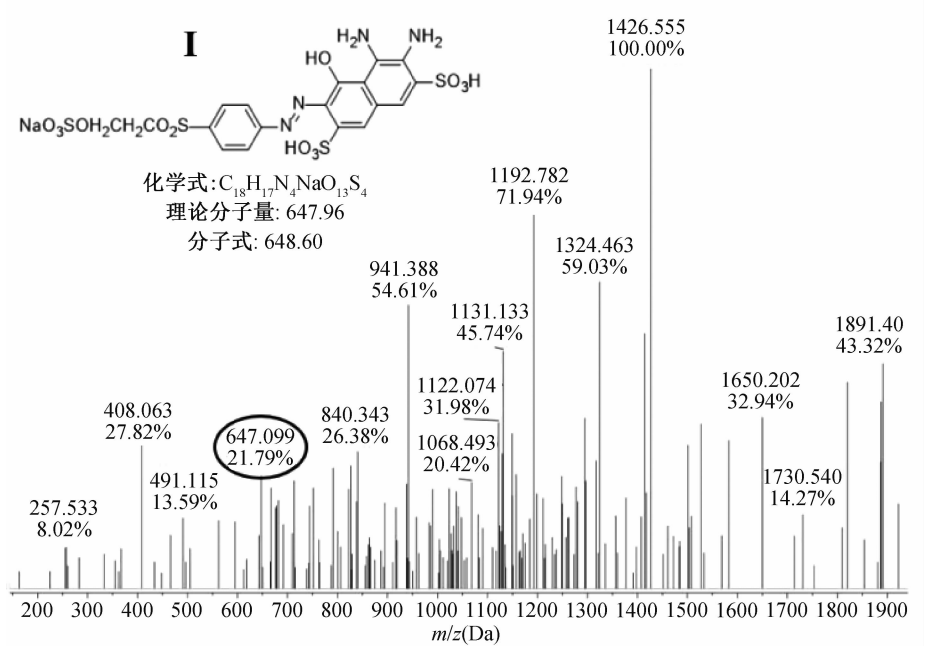


图 10 存在 L-组氨酸盐酸盐一水合物条件下 C.I.活性黑 5 在棉织物上的光反应产物质谱图

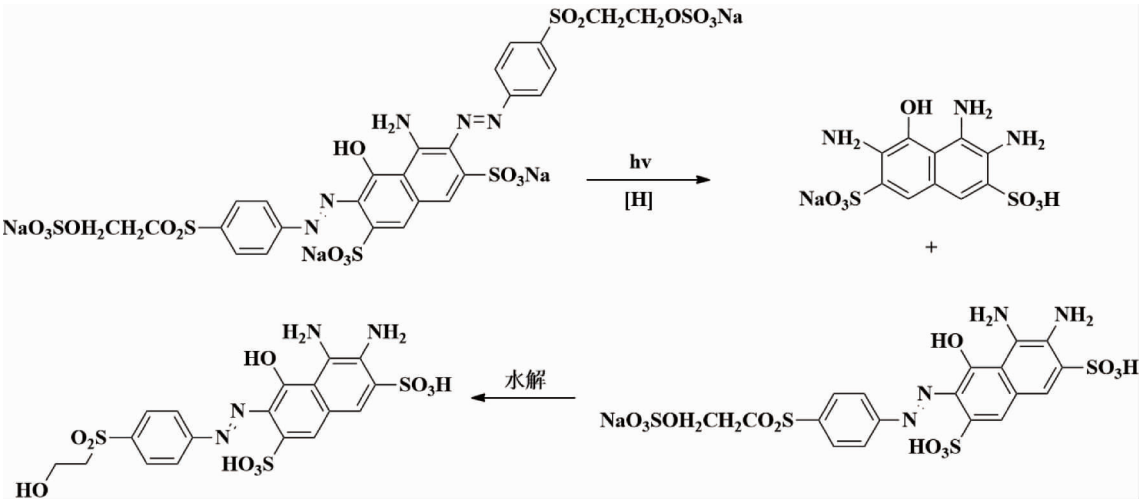


图 11 C.I.活性黑 5 的光还原反应过程

剂。本节以耐光汗复合色牢度较差的活性染料 C.I. 活性黑 5 为研究对象,按照 1.2.3 节中抗氧化剂 HALS-1 的整理方法对活性染料染色棉织物进行整理并使用紫外老化仪紫外光照后,测定并记录活性染料染色棉织物的 K/S 值及 ΔE 值。其中对照样为未

整理抗氧化剂 HALS-1 的染色棉织物直接光照的结果。测得的光照前后活性染料染色棉织物 K/S 值和 ΔE 值结果见表 4,然后根据表 4 中的数值计算褪色率与色差改善率,褪色率与色差改善率的计算方法分别见章节 1.3.3 和 1.3.4,计算结果见表 5。

表 4 HALS-1 与 C.I.活性黑 5 同浴染色后织物的 K/S 值和 ΔE 值

光稳定剂	晒前	晒后					
	$(K/S)_0$	酸汗液 1		酸汗液 2		碱汗液	
		$(K/S)_t$	ΔE	$(K/S)_t$	ΔE	$(K/S)_t$	ΔE
无	9.76	8.17	2.18	8.65	1.62	8.53	1.53
HALS-1	10.16	8.54	2.15	8.87	1.71	8.89	1.59

表 5 HALS-1 与 C.I.活性黑 5 同浴染色后织物的褪色率和色差改善率

光稳定剂	酸汗液 1		酸汗液 2		碱汗液		/%
	褪色率	色差改善率	褪色率	色差改善率	褪色率	色差改善率	
无	16.29	—	11.37	—	12.60	—	
HALS-1	15.94	1.38	12.70	-5.56	12.50	-3.92	

由表 5 可知,抗氧化剂 HALS-1 整理到棉织物上后,在光汗共同作用下的活性染料染色棉织物的褪色率并未产生明显改善,甚至在酸汗液 2 的影响下褪色率反而有所升高,而且色差改善率在酸汗液 2 和碱汗液的影响下呈现负值,说明将抗氧化剂 HALS-1 整理到棉织物上并不能提高耐光汗复合色牢度。由于抗氧化剂 HALS-1 主要是起到抑制氧化反应的作用,因此,根据以上结果不难推断出光致氧化反应不是活性染料染色棉织物光汗褪色的主导反应。

2.2.4 抗还原剂间硝基苯磺酸钠应用效果分析

按照 1.2.4 节中抗还原剂间硝基苯磺酸钠的分析方法对 C.I.活性黑 5 染色棉织物进行处理并使用紫外老化仪紫外光照后,测定染色棉织物的 K/S 值及 ΔE 值,同时测试晒前染色样品的 K/S 值及

ΔE 值,测试方法见 1.3.2 节。C.I.活性黑 5 染色棉织物测得的 K/S 值、 ΔE 值结果分别见表 6。

从表 6 可以看出,喷淋抗还原剂间硝基苯磺酸钠后,C.I.活性黑 5 染色织物的 K/S 值增大, ΔE 值减小。当抗还原剂间硝基苯磺酸钠用量为 10.00、15.00 g/L 时,晒后染色样品的色差值分别为 0.70 和 0.77,此时色差值最小;当抗还原剂间硝基苯磺酸钠用量为 10.00、15.00 g/L 时,晒后染色样品的 K/S 值分别为 11.06 和 11.29, K/S 值接近于晒前染色样品 11.30。图 13 是活性染料 C.I.活性黑 5 染色织物经不同含量抗还原剂间硝基苯磺酸钠处理后的 K/S 曲线,从图 13 也可清楚地看出,与未经抗还原剂间硝基苯磺酸钠喷淋的晒后织物相比,经抗还原剂间硝基苯磺酸钠喷淋后织物的 K/S 值较大。

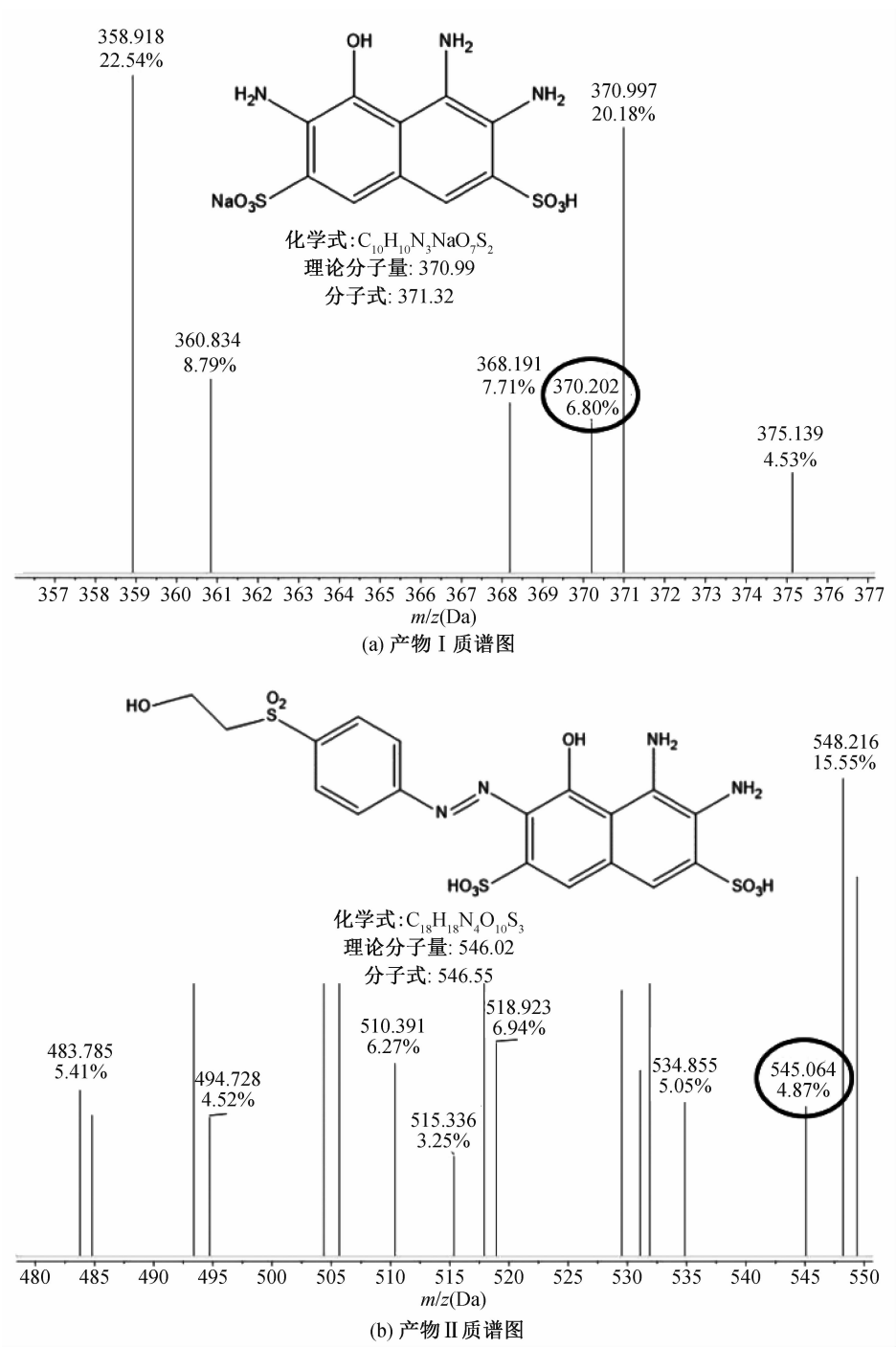


图 12 存在乳酸条件下 C.I.活性黑 5 在棉织物上的光反应产物质谱图

表 6 C.I.活性黑 5 经酸汗液 1 与间硝基苯磺酸钠浸轧光照后织物的 K/S 值与 ΔE 值

样品	测试条件	K/S	ΔE	
晒前染色样品	—	11.30	—	
	无汗液与间硝基苯磺酸钠	10.73	0.96	
	0	10.62	0.98	
晒后染色样品	5.00	10.91	0.84	
	(汗液浸轧+间硝基苯磺酸钠喷淋)	10.00	11.06	0.70
	间硝基苯磺酸钠含量/(g·L ⁻¹)	15.00	11.29	0.77
	20.00	10.94	0.84	
	25.00	11.05	0.85	

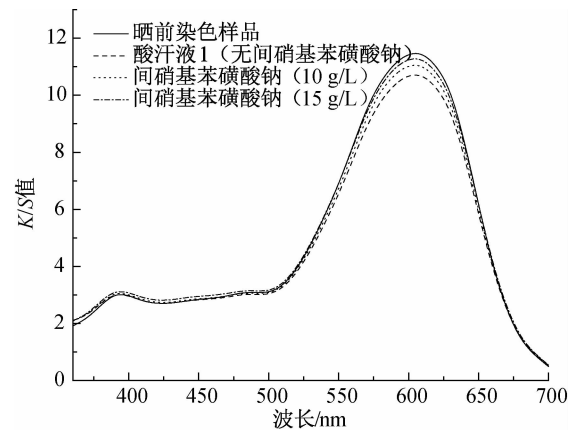


图 13 C.I.活性黑 5 染色织物经不同含量
间硝基苯磺酸钠处理后的 K/S 曲线

由于抗还原剂间硝基苯磺酸钠具有弱氧化性，能够在还原性气氛中防止染料发生还原性褪变色，因此常作为抗还原剂应用于印花领域。上述研究结果表明，抗还原剂间硝基苯磺酸钠可以有效抑制织物因光还原作用引起的褪色，证明汗、光共同作用时，活性染料主要发生光致还原反应。

3 结 论

本文通过研究人工汗液中各组分与人工汗液酸碱性这两方面对染料降解的影响，探究活性染料 C.I.活性黑 5 染色棉织物的耐光汗复合色牢度的关键性影响因素；通过液相、质谱分析等手段及抗氧化剂 HALS-1、抗还原剂间硝基苯磺酸钠整理等途径进行研究，揭示活性染料 C.I.活性黑 5 染色棉织物在光汗复合条件下的褪变色机理。所得主要结论如下：

- a)汗液对日晒牢度的影响很大，其中 pH 值 4.3 的酸汗液 1 的影响最大。汗液的酸性或碱性越强，织物越容易褪色，耐光汗复合色牢度越差；汗液中不同组分的影响程度不同，按照影响程度大小的顺序依次为 L-组氨酸盐酸盐一水合物、乳酸、氯化钠。
- b)从液相色谱图可以看出，在 L-组氨酸盐酸盐一水合物与光的作用下反应产物出现新峰，说明在光汗的复合作用下，产生了新的物质。从质谱分析可知，在光汗条件下，活性染料 C.I.活性黑 5 主要分解为还原产物。
- c)抗氧化剂 HALS-1 与纤维作用后，并未提高耐光汗复合色牢度，从侧面证明光氧化反应不是光汗褪色主导反应；抗还原剂间硝基苯磺酸钠能够延缓织物的光褪色，提高耐光汗复合色牢度，表明抗还

原剂间硝基苯磺酸钠可以有效抑制活性染料 C.I.活性黑 5 发生光还原反应，也从侧面证明，在光汗条件下，活性染料 C.I.活性黑 5 在棉织物上主要发生光还原反应。

参考文献：

[1] 陈春宇. 高耐光汗复合色牢度活性染料三原色的筛选及其拼色性能的研究[D]. 上海：东华大学，2008：1-16.

[2] Rosinskaya C, Djani M, Kizil Z, et al. Improvement of UV protection of cotton fabrics dyed with binary mixtures of the reactive dyes[J]. Melliand International, 2003, 9(2): 147-148.

[3] Dodd K J. Health and safety legislation: issues for the synthetic dyestuff industry in the UK[J]. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 2002, 32(1): 103-117.

[4] 陈珊妮, 高兵. 纺织品耐光汗复合色牢度的研究[J]. 天津纺织科技, 2018(6): 30-35.

[5] 李艳梅. 对活性染料耐光汗复合色牢度的研究[D]. 上海：东华大学，2007：3-11.

[6] 董霞. 纺织品/服装耐光汗复合色牢度的研究[D]. 上海：东华大学，2006：4-8.

[7] 蔡伟, 陆坤泉, 刘念, 等. 影响活性染料染色织物耐汗光牢度的因素探讨[J]. 纺织报告, 2015(3): 71-75.

[8] 杨丹, 瞿建刚, 何瑾馨. 抗紫外整理剂提高活性染料耐光汗复合色牢度的研究[J]. 染料与染色, 2013, 50(4): 33-36.

[9] 宋心远, 沈煜如. 活性染料的色牢度及其影响因素(一)[J]. 印染, 2006, (11): 41-44.

[10] 李艳梅, 吴雄英, 侯爱芹. 对活性染料耐光汗复合色牢度的研究[C]//中国纺织工程学会染整专业委员会. 第七届全国染色学术研讨会论文集.扬州:中国纺织工程学会,2009:324—329.

[11] 杨爱民, 何红燕, 王伟成. 影响活性染料日晒牢度因素的探讨[J]. 印染, 2003, (4): 13-15.

[12] 曾双穗, 刘贵, 李炜. 纺织品色牢度测试方法的比较与浅析[J]. 中国纤检, 2011, (24): 47-50.

[13] Batchelor S N, Carr D, Coleman C E, et al. The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton[J]. Dyes and Pigments, 2003, 59(3): 269-275.

[14] Ahmed M, Mallet V. Fading of azo dyes and pigments on polypropylene[J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1968, 84(6): 313.

[15] Giles C H, Shah C D, Watts W E, et al. Oxidation and reduction in light fading of dyes[J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1972, 88(12): 433-435.

[16] 崔志华, 唐炳涛, 张淑芬, 等. 偶氮染料结构与日晒牢度关系研究[J]. 染料与染色, 2007(6): 25-28.

(责任编辑:刘国金)