



硅基非水介质染色体系中无机盐对活性染料吸附动力学的影响

沈吉芳¹, 裴刘军², 朱磊¹, 王际平^{1,2}

(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. 上海工程技术大学纺织服装学院, 上海 201620)

摘要: 为了探究硅基(十甲基环五硅氧烷)非水介质染色体系中无机盐对活性染料的吸附和染色性能的影响, 选用 C.I. 活性红 120 纯染料, 对不同硫酸钠浓度下染色后织物的 K/S 值、匀染性和色牢度以及活性染料的吸附动力学进行测定和分析。结果表明: 在硅基非水介质染色体系中, 随硫酸钠浓度增加, 活性染料最终上染率几乎都达到 100%; 染色后织物颜色深度变化较小, 匀染性变差, C.I. 活性红 120 的半染色时间由 1.3089 min 减小至 0.9973 min, 且对棉织物的吸附速率逐渐加快; 准二级动力学模型能较好地描述不同盐浓度下 C.I. 活性红 120 在该体系中的吸附动力学。该研究获得了盐浓度与染料吸附速率以及染色性能关系规律, 同时为硅基非水介质染色体系无盐染色提供了参考依据。

关键词: 非水染色; 活性染料; 硫酸钠; 匀染性; 吸附速率

中图分类号: TS193.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)03-0172-06

The influence of inorganic salts on the adsorption kinetics of reactive dyes in silicon-based non-aqueous dyeing system

SHEN Jifang¹, PEI Liujun², ZHU Lei¹, WANG Jiping^{1,2}

(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. School of Fashion Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: To investigate the influence of inorganic salts on the adsorption and dyeing properties of reactive dyes in silicon-based (decamethyl cyclopentasiloxane) non-aqueous dyeing system, C.I. Reactive Red 120 was selected to measure and analyze the K/S value, leveling property and color fastness of dyed fabrics and adsorption kinetics of reactive dyes at different sodium sulfate concentrations. The results showed that in the silicon-based non-aqueous dyeing system, as the sodium sulfate concentration increased, the final dye uptake of reactive dyes was close to 100%; after dyeing, the color depth of fabrics changed little, the leveling property got worse, the half-dyeing time of C.I. Reactive Red 120 decreased from 1.3089 min to 0.9973 min; the adsorption rate of cotton fabric gradually rose. A pseudo-second-order kinetic model can well describe the adsorption kinetics of C.I. Reactive Red 120 at different salt concentrations in this dyeing system. This study obtains the relationship between salt concentration, and the adsorption rate and dyeing properties of dyes and provides a reference for the salt-free dyeing of silicon-based non-aqueous dyeing system.

Key words: non-aqueous dyeing; reactive dye; sodium sulfate; leveling property; adsorption rate

收稿日期: 2020-12-04 网络出版日期: 2021-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(22072089); 国家重点研发计划(2017YFB0309600); 新疆生产建设兵团重点研发计划(2019AA001)

作者简介: 沈吉芳(1995-), 女, 宁夏吴忠人, 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: 王际平, E-mail: jpwang@zstu.edu.cn

0 引言

棉纺织品以其良好的亲水性、透气性、柔软性及良好的生物降解性等性能,在纺织市场占有较大的份额^[1]。棉织物的染色一般采用活性染料染色,国内活性染料的年用量约为40万吨^[2-3]。活性染料传统染色通常在水介质中进行,水不仅可以使纤维得到充分膨胀,还可以溶解染料、无机盐、碱剂和其他化学助剂^[4]。然而,活性染料由于具有良好的水溶性,染料在织物固体相中的分配要低于水相,所以活性染料水浴染色时,部分染料存在于水相中无法被纤维全被吸附,导致染料的利用率降低,同时约20%~60%的活性染料会发生水解反应,由此降低了固色率。为了克服活性染料上染率低的缺点,需要在染色过程中添加大量的中性电解质,特别是在大浴比染色环境下^[5];尽管中性电解质的加入提高了染料的上染率,但大量的电解质增加了染色废水的处理难度,含盐染色废水的排放导致淡水资源矿化和土壤碱化,破坏了生态环境^[6]。因此,实现活性染料无盐少水染色具有重要的意义。

本文课题组前期对活性染料无盐节水染色进行了大量的研究,发现十甲基环五硅氧烷(D5)具有无毒无味,染色后易分离、回收及再利用等特点^[7],可作为一种非水染色介质^[8-10]。不同于传统水浴染色,在D5染色体系中,只需要少量的水来溶胀织物和溶解活性染料和碱剂,这部分水的质量只有被染织物的1~2倍,而用于控制温度和染液和织物交换的水用非水介质来替代,依靠活性染液的亲纤维憎非水介质的性能,可实现活性染料对棉织物的无盐少水染色技术。但在超低水量染色条件下,纺织品容易产生不匀(色斑)等情况^[11]。因此,在硅基非水介质染色体系中,为了使活性染料上染棉织物时染色均匀,需要获得最佳的染色工艺。张永波^[12]通过对提纯后活性染料最佳工艺的优选,确定了在硅基非水介质染色体系纯化后活性染料的最佳染色工艺条件。在碱剂浓度为30~35 g/L,固色温度为90℃,无盐染色条件下,染料的利用率最高,织物的匀染性最好。缪华丽等^[13]使用纯M型活性染料(不含无机盐)也确立了染料/D5悬浮体系染色的最佳染色条件,在无盐促染条件下,上染率接近100%,同时具有较好的色牢度,实现了活性染料的无盐少水染色。

在硅基非水介质染色体系中,活性染料往往要经过纯化后才可以使

用,但市场销售的商品化活性染料含有较多的无机盐,可能对染色织物的匀染性、活性染料的吸附速率等产生影响。本文采用C.I.活性染料原粉(KE型),研究了在硅基非水介质染色体系中无机盐含量对染色织物的K/S值、匀染性以及活性染料的染色动力学的影响,进而获得织物染色性能与活性染料吸附速率之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料:C.I.活性红120(纯染料,海宁绿宇纺织科技有限公司);机织平纹棉布(127.2 g/m²,浙江富润印染有限公司);十甲基环戊硅氧烷(工业纯,蓝星化工新材料股份有限公司);碳酸钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);碳酸钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

实验仪器:DYE-24型可调向式打色机(上海千立自动化设备有限公司);ML104T型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);ColorQuest XE型CIE测色配色仪(美国HunterLab公司);UV-2600紫外可见分光光度计(岛津企业管理(中国)有限公司);H1850型离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);Y571型染色摩擦色牢度仪(莱州元茂仪器有限公司),SW-24C型耐洗色牢度试验机(宁波纺织仪器厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 非水介质染色工艺

染色配方:染料用量为2.0% (o.w.f),碳酸钠用量为30.00 g/L,硫酸钠用量为2.6%、5.2%、7.8%、10.4%、13.0% (o.w.f),非水介质浴比为1:30,水量为130.0% (o.w.f),染色温度为90℃。

染色工艺为:取2.00 g棉布于60.00 g硅基非水介质染色体系中,室温条件下放入染色机循环10 min后,以2℃/min的速率升温至90℃,保温30 min,取出织物在95℃热水洗15 min,然后40℃水洗,最后在80℃烘1 h。

1.2.2 标准曲线的绘制

称取0.10 g的活性染料,用去离子水溶解后定容至500 mL,配制浓度为0.20 g/L的染料溶液作为母液。准确移取1、3、6、7、9 mL的染料溶液于50 mL的容量瓶中定容。用紫外分光光度计测定染液在最大吸收波长536 nm处的吸光度,最后以染料质量浓度为横坐标,最大吸收波长处的吸光度为纵坐标,建立C.I.活性红120染料的标准工作曲线,如图1所示。

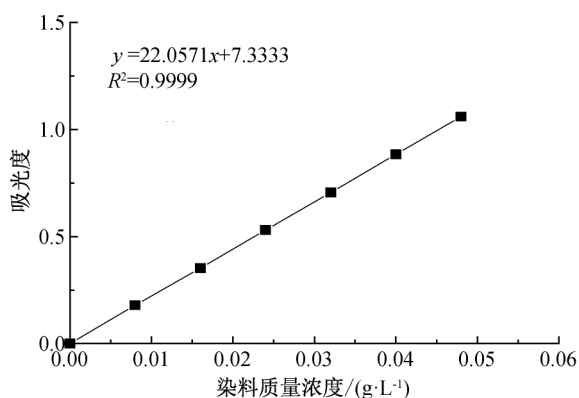


图1 C.I.活性红 120 标准工作曲线

1.3 测试与表征

1.3.1 染色深度(K/S 值)的测定

使用测色配色仪在 D_{65} 和 10° 视角下,测定染色后样品在最大吸收波长处 K/S 值,在染色样品的 5 个不同的位置测试后计算其平均值作为该样品的 K/S 值。

1.3.2 匀染性的评价

随机选取染色样品上的 12 个点使用测色配色仪测试其在最大吸收波长下的 K/S 值,匀染性的表达式如式(1)和式(2)所示。

$$\sigma_y(\lambda) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(K/S)_{i,\lambda}}{(K/S)_\lambda} - 1 \right]^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$(K/S)_\lambda = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (K/S)_{i,\lambda} \quad (2)$$

其中: $\sigma_y(\lambda)$ 为标准偏差, $\sigma_y(\lambda)$ 值越大,表示染色织物的匀染性越差; n 为测试同一块染色样品 K/S 值点的个数; $i=1, 2, \dots, 12$; λ 为 C.I.活性红 120 染料的最大吸收波长, nm。

1.3.3 色牢度的测试

根据 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》方法,测定染色后样品的耐摩擦色牢度,测试 3 次,并参照 GB/T 251—2008《纺织品 色牢度试验 评定沾色用灰色样卡》,对被测样品的干湿摩擦色牢度进行评定,取平均值^[14]。

染色后样品的耐皂洗色牢度按 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》方法测定。

1.3.4 上染百分率的测定

准确量取 5 mL 染色前染液和染色到一定时间(1、3、5、10、20、30、40、50、60、70 min)的染色残液,加去离子水稀释 50 倍,用紫外分光光度计测定 C.I.活性红 120 在最大吸收波长 536 nm 下的吸光度,计算染料的上染率。上染百分率的表达式如式(3)所示。

$$E/\% = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

其中: E 为最终染料上染率; A_0 为染色前染液的吸光度; A_1 为染色一定时间后染色残液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 盐浓度对染色后棉织物的 K/S 值和匀染性的影响

硅基非水介质染色体系中添加不同浓度的硫酸钠,棉织物染色 30 min 后测定染色后织物试样的 K/S 值和匀染性,结果如图 2 和图 3 所示。由图 2 可知,硅基非水介质染色体系内,随着染色配方中硫酸钠浓度的增加,染色织物的 K/S 值变化较小。当硫酸钠浓度为 2.6% (o.w.f) 时,染色织物的 K/S 值为 16.13;当硫酸钠浓度增加到 5.2% (o.w.f) 时,染色织物的 K/S 值为 16.67,仅增加 0.54。这说明在该染色体系中,染色配方中盐用量对染色织物的色深影响较小,主要是因为在该体系中有盐或无盐存在时,染色体系内染料水溶液都可以上染至棉织物表面,即活性染料的吸附是由棉织物和染料水溶液之间自然的亲和力而定,染料的最终上染率均能达到 100%。

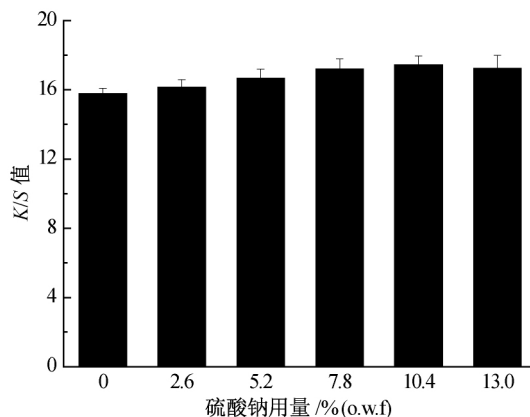
图2 不同硫酸钠浓度下 C.I.活性红 120 染色织物的 K/S 值

图 3 是在硅基非水介质染色体系中,不同盐浓度下 C.I.活性红 120 染色织物的匀染性。当染色配方中不含盐时,染色样品的 $\sigma_y(\lambda)$ 值为 0.02,随着盐浓度的增加, $\sigma_y(\lambda)$ 逐渐升高。由此可以看出:随着体系内盐浓度增加,染色织物的匀染性逐渐变差。其原因可能是随着染色配方中盐浓度的增加,染料扩散速度加快,导致染色样品匀染性变差。

2.2 盐浓度对活性染料染棉速率的影响

为了探究硅基非水介质染色体系中不同盐浓度下 C.I.活性红 120 的吸附速率,分别测试不同时间

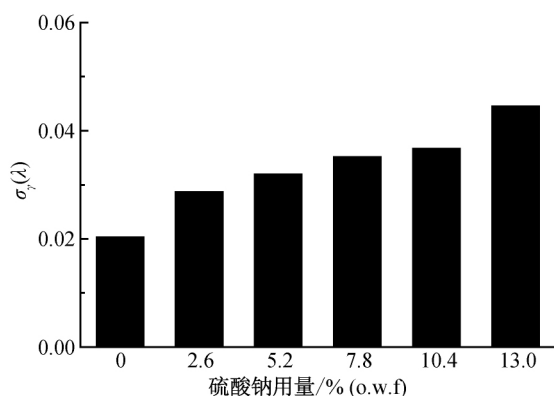


图3 不同硫酸钠浓度下 C.I.活性红 120 染色织物的 $\sigma_y(\lambda)$ 值

段 C.I.活性红 120 的上染率,结果如图 4 所示。染色 5 min 后,70%的活性染料溶液扩散至织物表面,20 min 后,活性染料的上染率变化较小,表明活性染料基本完成了吸附过程,即吸附在织物表面的染料量达到了平衡。在染色初始阶段,随着盐浓度增加,染料吸附速率加快。因此,硅基非水介质染色体系中,增加硫酸钠浓度可以提高 C.I.活性红 120 染色初期的吸附速率,体系中有盐或者无盐存在时,C.I.活性红 120 可以达到几乎 100%上染率。这个现象可能是因为在硅基非水介质染色系统中,硫酸钠削弱了染料和纤维之间的电荷斥力,增加了染料的吸附速率^[15];活性染料的最终上染率几乎没有变化,是因为上染率是由体系内的水量而定,若加入非水介质染色体系内的水量都可以被棉织物吸附,则活性染料的上染率为 100%。

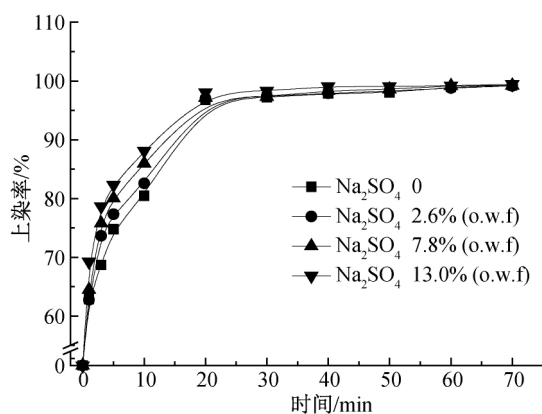


图4 C.I.活性红 120 在棉织物上的吸附动力学曲线

2.3 动力学模型分析

为了分析硅基非水介质染色体系中,不同盐浓度对 C.I.活性红 120 染棉吸附动力学的影响,本文选取准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合。准一级动力学方程是基于假定吸附受扩散步骤控制,准二级动力学是基于假定吸附速率受化学吸

附机理的控制,也就是棉织物表面没有被占有的吸附空位数的平方决定^[16-18]。两种方程的分析模型可用式(4)和式(5)表示。

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} t \quad (5)$$

$$t_{0.5} = \frac{1}{k_2 \cdot q_\infty} \quad (6)$$

其中: q_e 为达到染色吸附平衡时 C.I.活性红 120 染料在棉织物的上的含量,mg/g; q_t 为染色进行到 t 时刻时 C.I.活性红 120 染料在棉织物上的含量,mg/g; k_1 为一级动力学反应速率常数, min^{-1} 。 k_2 为二级动力学反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; $t_{0.5}$ 为 C.I.活性红 120 染料上染达到染色平衡时染料吸附量一半时所需要的时间,min。

采用上述的动力学方程对 2.2 节中的实验数据进行模拟分析,结果分别如图 5、表 1、图 6 和表 2 所示。由图 5 和表 1 可知,不同硫酸钠浓度下活性染料染棉的准一级动力学曲线及拟合参数 R^2 均小于 0.9900,说明准一级动力学模型不能准确评价硫酸钠浓度对活性染料吸附的影响。

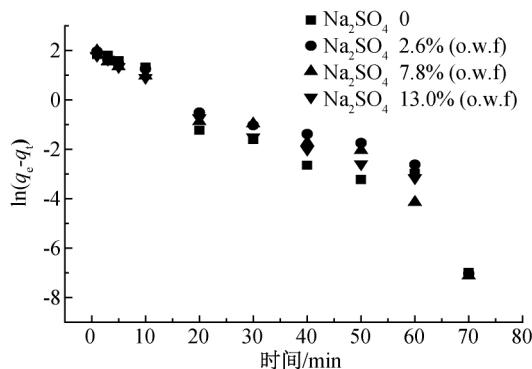


图5 C.I.活性红 120 的准一级动力学拟合曲线

表1 C.I.活性红 120 的准一级动力学拟合参数

硫酸钠浓度/% (o.w.f)	0	2.6	7.8	13.0
R^2	0.9133	0.8604	0.9183	0.8147

由图 6 和表 2 可知,不同硫酸钠浓度下的准二级动力学曲线拟合参数 R^2 均大于 0.9990,实验所得出的染色平衡时 C.I.活性红 120 吸附量($q_{e, \text{exp}}$)与理论吸附量($q_{e, \text{cal}}$)符合度较高,说明准二级动力学模型可以很好的评价 C.I.活性红 120 的吸附。吸附在织物表面的染料量接近理论染料吸附量平衡值(20 mg/g),进一步说明硫酸钠浓度对染料的最终吸附效果影响不大,进而染色织物得色深度差别较

小。随着硫酸钠浓度的增加,染色速率常数(k_2)逐渐增大,当染色配方中不含硫酸钠时,染料吸附速率为 $3.8500 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,当硫酸钠浓度为 13.0% (o.w.f) 时,染料吸附速率提高到 $5.0419 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,是不加硫酸钠时的 1.31 倍。半

染时间 $t_{0.5}$ 随硫酸钠浓度的增加而降低。结果表明:硅基非水介质染色体系中,染色配方中硫酸钠的浓度越高,活性染料对棉织物的吸附速率就越快,达到染色平衡所用时间也越短,较快的染色吸附速率会影响染色织物的匀染性。

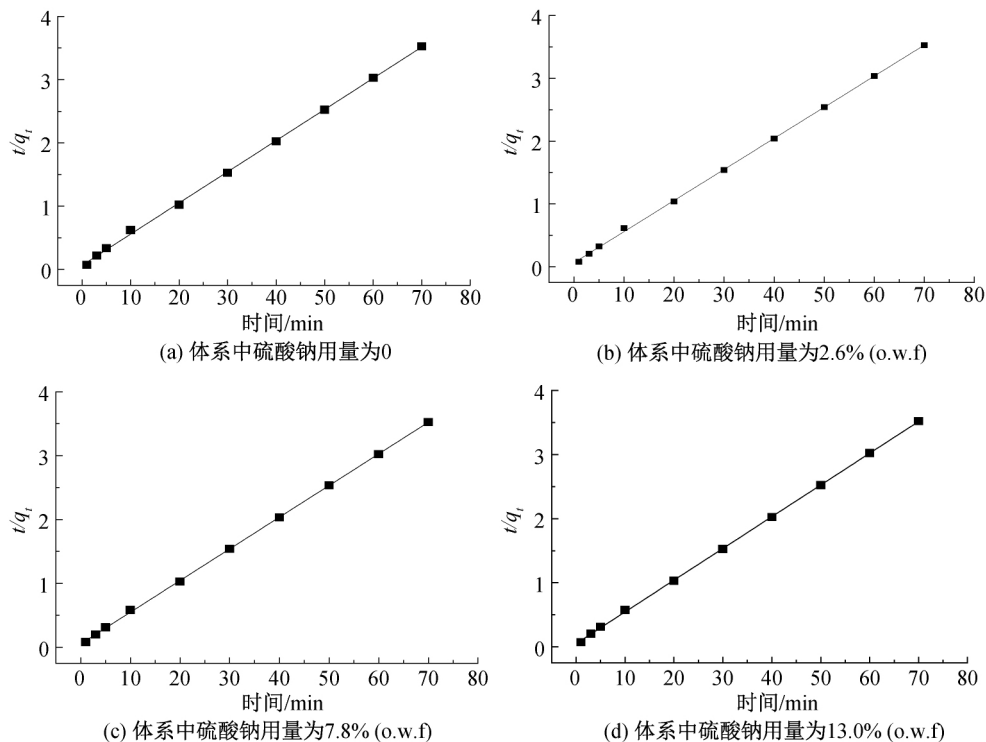


图6 棉织物吸附 C.I.活性红 120 的准二级动力学拟合曲线

表2 棉织物吸附 C.I.活性红 120 的准二级动力学参数

参数	硫酸钠浓度/% (o.w.f)			
	0	2.6	7.8	13.0
$k_2 \times 10^{-2}/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	3.8500	4.0036	4.7796	5.0419
$q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	19.8440	19.8330	19.8480	19.8870
$q_{e, \text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	20.2881	20.1857	20.1654	20.1979
$t_{0.5}/\text{min}$	1.3089	1.2594	1.0541	0.9973
R^2	0.9994	0.9996	0.9998	0.9998

表3 染色织物的色牢度

硫酸钠浓度/ %(o.w.f)	耐摩擦色牢度/级		耐皂洗色牢度		
	干	湿	变色	棉沾	丝沾
0	4	3~4	4~5	4~5	4~5
2.6	4	3~4	4~5	4~5	4~5
5.2	4	3~4	4~5	4~5	4~5
7.8	4~5	4	4~5	4~5	4~5
13.0	4~5	4	4~5	4~5	4~5

2.4 盐浓度对染色织物色牢度的影响

不同硫酸钠浓度下,采用 C.I.活性红 120 在相同的条件下对棉织物染色试验,比较不同硫酸钠浓度对染色后织物色牢度的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可知,在硅基非水介质染色体系中,不同盐浓度条件下,染色棉织物的耐干摩擦色牢度高于 4 级,湿摩擦牢度都达到 3~4 级,变色牢度和棉沾色牢度、丝沾色牢度达到 4~5,各项色牢度优良。因此,活性染料在硅基非水介质染色体系中对棉织物染色的色牢度均达到国标要求。

3 结 论

本文通过分析了硅基非水介质染色体系中,无机盐浓度对活性染料的吸附和染色性能的影响,主要结论如下:

a) 硅基非水介质染色体系中,盐浓度对活性染料最终上染率无影响,最终上染率接近 100%,染色织物的色深影响较小;盐浓度增加,染色后织物匀染性逐渐变差,各项色牢度优良均能达到国标要求。

b) 无机盐浓度由 0 增加至 13.0% (o.w.f), C.I.

活性红 120 的半染色时间由 1.3089 min 缩短至 0.9973 min, 吸附速率由 3.8500 g/(mg·min) 增加至 5.0419 g/(mg·min), 无机盐的存在缩短了活性染料半染色时间, 加快了染料吸附速率, 进而影响了染色织物的匀染性。

c) 准二级动力学模型可以准确评价硅基非水介质染色体系中活性染料对棉织物的吸附动力学过程, 经过拟合方程得到的理论平衡量 (20 mg/g) 与实验平衡吸附量相符合。

参考文献:

- [1] Hasan M M, Abu Nayem K, Anwarul Azim A Y M, et al. Application of purified lawsone as natural dye on cotton and silk fabric[J]. *Journal of Textiles*, 2015, 2015: 1-7.
- [2] Khatri A, Peerzada M H, Mohsin M, et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 50-57.
- [3] Dong X, Gu Z J, Hang C Y, et al. Study on the salt-free low-alkaline reactive cotton dyeing in high concentration of ethanol in volume [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 226: 316-323.
- [4] 宋心远. 活性染料染色新技术: (一)[J]. *纺织导报*, 2007(9): 108-111.
- [5] 陈文. 基于活性阳离子改性剂 ECO 活性染料零盐染色工艺研究[J]. *浙江纺织服装职业技术学院学报*, 2018, 17(2): 19-23.
- [6] 潘虹, 赵涛. 壳聚糖衍生物在活性染色中的应用[J]. *印染*, 2010, 36(12): 13-17.
- [7] Pei L J, Luo Y N, Gu X M, et al. Diffusion mechanism of aqueous solutions and swelling of cellulosic fibers in silicone non-aqueous dyeing system [J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 411.
- [8] Pu D J, Zhong Q, Wang J P. Adsorption kinetics of amide softeners on cotton fabrics in decamethyl cyclopentasiloxane medium [J]. *AATCC Journal of Research*, 2016, 3(5): 45-51.
- [9] Alebeid O K, Pei L J, Zhou W L, et al. Sustainable wool fibers dyeing using henna extract in non-aqueous medium[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(2): 489-494.
- [10] Wang J P, Gao Y Y, Zhu L, et al. Dyeing property and adsorption kinetics of reactive dyes for cotton textiles in salt-free non-aqueous dyeing systems[J]. *Polymers*, 2018, 10(9): 1030.
- [11] Lidyard A M, Woodcock A, Noone P. Economic considerations from the exhaust application of reactive dyes under ultra-low liquor ratio conditions[J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 2008, 108(11): 501-504.
- [12] 张永波. 硅基非水介质染色体系中活性染料水解、键合机理及密度泛函理论研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019: 27-35.
- [13] 缪华丽, 付承臣, 李永强, 等. 棉织物的活性染料/十甲基环五硅氧烷悬浮体系染色[J]. *纺织学报*, 2013, 34(4): 64-69.
- [14] 刘锦瑞, 高友军, 张翠竹, 等. 彩色标准织物在纺织品色牢度评级中的应用[J]. *印染*, 2016, 42(5): 45-48.
- [15] Pei L J, Liu J J, Cai G Q, et al. Study of hydrolytic kinetics of vinyl sulfone reactive dye in siloxane reverse micro-emulsion[J]. *Textile Research Journal*, 2017, 87(19): 2368-2378.
- [16] 刘娟娟. 棉制品润湿性对活性染料在硅基非水介质中染色质量的影响[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 25-28.
- [17] 宁小玉, 戴宏翔, 李文武, 等. 辛基酚聚氧乙烯醚在棉织物上的吸附动力学研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(3): 339-343.
- [18] 张金瑶, 李箫宁, 解鸿天, 等. 负载零价铁纤维素对水中砷离子的吸附性能研究[J]. *广东化工*, 2019, 46(7): 42-45.
- [19] 裴刘军. 硅基非水介质中活性染料微乳液染棉机理研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 30-51.

(责任编辑: 刘国金)