

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018010301205

# 活性染料染色苕麻纤维未固着染料的洗除

粟斯伟<sup>1</sup>, 娄看看<sup>1</sup>, 殷国益<sup>1</sup>, 张小双<sup>1</sup>, 蔡映杰<sup>1,2</sup>

(1. 武汉纺织大学 生物基纺织材料清洁生产与高值利用湖北省工程实验室 湖北 武汉 430073;

2. 武汉纺织大学 纺织印染清洁生产教育部工程研究中心 湖北 武汉 430073)

**摘要:** 针对活性染料染色中未固着染料难以洗除的问题, 选取 5 种活性染料对苕麻散纤维进行染色, 并采用水洗、皂洗(非离子型洗涤剂)、DMF-水(1:1)回流和纯 DMF 回流 4 种方式进行洗涤, 以洗除率为考察指标, 并检测洗涤后的染色苕麻散纤维的耐水洗色牢度, 评定这 4 种方式的洗涤效果。结果表明: DMF-水(1:1)回流洗涤的洗除效果最佳, 其洗除率达到 47.82%; DMF 次之, 为 42.39%; 随后为皂洗, 为 40.44%; 水洗最差, 只有 38.29%。经洗涤后的染色苕麻散纤维的耐水洗色牢度, DMF-水(1:1)回流洗涤可达到 5 级, DMF 为 4~5 级, 皂洗为 4 级, 而水洗在 3~4 级到 4 级之间。此外通过 X 射线衍射仪测得洗涤后的苕麻纤维的结晶度和取向度并未有明显变化, 纤维素晶型仍为纤维素 I。

**关键词:** 活性染料; 苕麻纤维; 耐水洗色牢度; 结晶度; 取向度

中图分类号: TS 190.6 文献标志码: A

## Washing-off unfixed dyestuffs on ramie fiber after dye with reactive dyes

SU Siwei<sup>1</sup>, LOU Kankan<sup>1</sup>, YIN Guoyi<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoshuang<sup>1</sup>, CAI Yingjie<sup>1,2</sup>

(1. Hubei Provincial Engineering Laboratory for Clean Production and High Value Utilization of Bio-based Textile Materials, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430073, China; 2. Engineer Research Center for Clean Production of Textile Dyeing and Printing, Ministry of Education, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430073, China)

**Abstract:** Focuses on the difficulty of washing-off the unfixed dyes in reactive dyeing, 5 reactive dyestuffs were selected to dye loose ramie fibers, subsequently treated by water washing, soaping (non-ionic detergent), DMF-water mixture solution (1:1) reflux and DMF reflux. Both the dye removal rates of dyed samples treated by these four methods and their wash fastness values were determined to assess the washing performance. The results showed that the DMF-water mixture solution reflux had the best removal of the unfixed dyes, which dye removal rate was 47.82%, followed by DMF (42.39%), soaping (40.44%); and the worst was the water washing method, which was only 38.29%. In the wash fastness investigations, the dyed samples treated by DMF-water mixture solution reflux were at grade 5, while that treated DMF reflux were at grade 4-5, soaping were at grade 4, water washing ranged from grade 3-4 to grade 4. Besides, X-ray diffractometer analyses showed that the crystallinity and orientation of the treated ramie fibers did not change, and its cellulose lattice retained Cellulose I.

**Keywords:** reactive dye; ramie fiber; wash fastness; crystallinity; orientation

活性染料与纤维具有较好的水洗色牢度及染料

色泽多样化, 已逐步取代其他染料, 成为纤维素纤维染色的主要染料<sup>[1]</sup>。在染色过程中, 活性染料吸附在纤维上, 并在碱性条件下与纤维上的反应基团(如纤维素的羟基)反应形成共价键, 因此具有很好的耐水洗色牢度。但是在碱性固色条件下, 活性染料中的活性基团也与染液中的氢氧根离子反应<sup>[2-3]</sup>, 生成了水解染料。水解染料不具有活性基

收稿日期: 2018-01-30

基金项目: 2013 年“纺织之光”应用基础研究项目(中纺联函[2013]153 号); 湖北省科技支撑计划(2013BAA043)

第一作者简介: 粟斯伟, 硕士生, 主要研究方向为纺织印染清洁生产。通信作者: 蔡映杰, E-mail: yingjiecai@wtu.edu.cn。

团,因此不能再与纤维素反应,但仍能被物理吸附在纤维上,且通过范德华力和染料及纤维之间的氢键保留在纤维上<sup>[4]</sup>,影响染色物的色牢度。此外,在染色固色过程中,被吸附在纤维上的活性染料并不能全部与纤维反应,未反应的活性染料也是影响染色物的色牢度的因素之一<sup>[5]</sup>。吸附在纤维上的水解染料和未反应的活性染料被定义为未固着染料,在染色后应尽量去除,这也是活性染料在染色后需要大量皂洗和水洗的原因,但也并不能将织物上的未固着染料完全洗除。

在研究活性染料在纤维上的物理化学吸附(即染料固色率)中,通常采用皂洗的方法来洗除未固着的活性染料,这种方法不能准确地计算出未反应染料的含量。也有文献<sup>[6]</sup>采用N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和水的混合液(1:1)进行回流洗涤,但未能指出回流洗涤后的染料是否会产生回沾现象及纤维的晶型及结晶度是否会改变。在DMF和水混合液中回流,如若出现染料回沾现象,则该方法不能准确地表达染料的实际固色率。另外,因该方法的洗涤温度较高及DMF溶剂的参与,有可能影响纤维素纤维的晶型及结晶度,进而影响未固着染料的洗除。因此,该研究有助于研究者更准确地计算活性染料在染色过程中的物理化学吸附比率。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

苧麻散纤维由湖南华升株洲雪松有限公司提供。所用活性染料(商业级)为活性红195、活性蓝194、活性橙5、活性绿19和活性红2,均购买自上海英化有限公司,并且未进行纯化。非离子洗涤剂RWCAGEN ADC SPEC为广州润朗纺织品有限公司的产品,其他化学试剂为实验室级别。

### 1.2 染色

苧麻散纤维2g,活性染料用量3%(owf),浴比1:50,采用HTX-12红外染色小样机(江苏靖江华夏科技有限公司)染色,染色工艺曲线如图1所示。其中开始染色温度为室温,染色10min后加入NaCl(40g/L)再染色10min后,活性红2的染色温度加热到40℃,活性红195和活性蓝194的染色温度加热到60℃,而活性橙5和活性绿19的染色温度加热到90℃,加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10g/L)进行固色,并保温45min,再降温,最后取出苧麻纤维进行浮色洗除。

### 1.3 洗涤

#### 1.3.1 水洗和皂洗

将染色后的苧麻散纤维,在浴比为1:50,温度

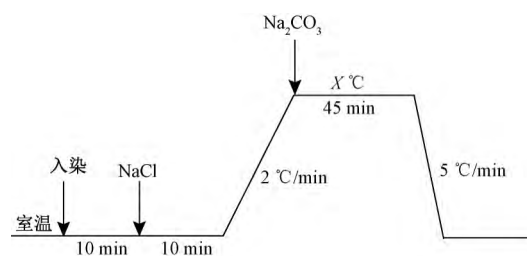


图1 活性染料上染苧麻散纤维染色工艺

为95℃的清水中进行水洗15min,而在皂洗中则加入2g/L的非离子型洗涤剂。

#### 1.3.2 DMF-水回流洗涤和纯DMF回流洗涤

将染色的苧麻散纤维在100mL的DMF-水溶液(1:1)中回流10min,随后取出,再在新的DMF-水溶液(1:1)中回流10min,重复回流步骤,直至回流溶液澄清无色,收集回流液,进行吸光度检测。而在纯DMF回流洗涤中,回流溶液为纯DMF,不加入水溶液。

### 1.4 标准曲线

分别配制0.01,0.02,0.05,0.10和0.20g/L的染料水溶液,DMF-水溶液及DMF溶液,应用紫外/可见分光光度计UV1100(北京瑞利分析仪器公司)在每种染料溶液的最大吸光度的波长下测不同质量浓度的染料溶液的吸光度,并通过线性回归方法建立染料在不同介质中的标准曲线。

### 1.5 洗除率

以染料的洗除率评估不同洗涤方式对染色织物上的未固着染料的洗除效果,计算公式为:

$$R = \frac{n \times A_2}{A_0 - A_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$n = \frac{S_w}{S_{DMF}} \quad (2)$$

$$n = \frac{S_w}{S_{DMF-W}} \quad (3)$$

式中: $R$ 为染料的洗除率(%); $A_0$ 和 $A_1$ 为染色前后染液的吸光度; $A_2$ 为洗涤后洗涤液的吸光度; $n$ 为不同洗涤介质中的标准曲线斜率的比值, $n=1$ 为水介质; $S_w$ 为染料在水介质中的标准曲线的斜率; $S_{DMF}$ 为染料在DMF介质中的标准曲线的斜率。 $S_{DMF-W}$ 为染料在DMF-水介质中的标准曲线的斜率。

### 1.6 结晶度和取向

采用X射线衍射仪(日本理学公司D/max-2550PC,Cu靶( $\lambda_{K\alpha 1} = 0.15406$ nm)),在扫描范围( $2\theta$ )为 $5^\circ \sim 60^\circ$ ;步宽 $0.02^\circ$ ;扫描速度 $20(^\circ)/\text{min}$ ;在40kV和200mA的条件下检测苧麻纤维的结晶度,在40kV和250mA的条件下检测苧麻纤维的取向度。

## 1.7 耐水洗色牢度

洗涤后的染色苕麻散纤维的耐水洗色牢度依据 ISO 105-C06《纺织品 色牢度试验 第 C06 部分 耐家庭和商业洗涤的色牢度》,在 SW-12/24 型耐水洗色牢度试验机(佛山顺德区容桂荟宝染整机械厂)上进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 染料标准曲线

因在染色过程中染色前后的染液吸光度是在水溶液中检测的,而在回流洗涤中,染料是在 DMF 和

DMF-水溶液中,在计算洗除率时,需要将其在 DMF 和 DMF-水溶液中的吸光度转换成在水介质中的吸光度。5 种不同活性染料在水溶液,DMF 溶液和 DMF-水溶液中的最大吸光波长,染料标准曲线的斜率及其校准系数( $R^2$ )列于表 1 中。首先,在不同介质中,同种染料的吸大吸收波长不同;另外,在不同介质中,染料的标准曲线的线性回归方程式的斜率不同,这都归因于水和 DMF 介质的折射率不同。最后,染料的标准曲线的校准系数都在 0.97 以上,表明染料在 DMF 和 DMF-水溶液中均匀分散,其吸光度符合 Lambert-Beer Law(兰伯特-比尔定律)。

表 1 不同溶液中染料标准曲线的回归分析结果

染料	水			DMF-水			DMF		
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$S_{LW}$	$R^2$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$S_{LD}$	$R^2$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$S_{LD}$	$R^2$
活性红 195	542	13.765	0.998 3	554	13.565	0.985 5	559	6.303	0.977 6
活性蓝 194	592	11.337	0.998 8	588	11.802	0.979 0	622	11.570	0.979 1
活性橙 5	510	12.435	0.999 9	514	12.480	0.994 7	521	8.406	0.979 7
活性绿 19	628	15.756	0.999 1	634	15.317	0.972 1	623	5.643	0.994 8
活性红 2	538	10.408	0.999 5	546	10.162	0.983 6	524	8.947	0.979 0

### 2.2 洗除率

染色固色后,染色苕麻纤维经不同方式进行浮色洗除,其洗除率如表 2 所示。可以看出,在 5 种不同染料的洗除率的平均值中,清水的洗除率最低,为 38.29%;皂洗次之,为 40.44%;随后是纯 DMF 洗涤,为 42.39%,最佳是 DMF-水混合液的回流,达到 47.82%。

表 2 不同染料经过不同洗涤条件后的洗除率 %

染料	水	皂液	DMF	DMF-水
活性红 195	40.03	35.62	24.86	22.35
活性蓝 194	30.57	46.20	37.99	41.96
活性橙 5	41.86	44.92	26.04	43.47
活性绿 19	35.25	32.66	53.72	62.20
活性红 2	43.74	52.78	71.33	69.11
平均值	38.29	40.44	42.39	47.82

在活性染料染色过程中,染料通过纤维表面进入到纤维里,达到吸附饱和后,加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  进行固色,使得活性染料的活性基团与纤维素的羟基反应,形成共价键。但是,活性染料的活性基团同时也与染液中的氢氧根反应,产生水解染料,使得活性基团失效。因此未固着染料(水解染料和未反应染料)以纤维和染料间<sup>[7]</sup>及染料与染料间<sup>[8]</sup>的范德华力和氢键附着在纤维的里面和表面。

洗涤过程是将未固着的染料从染色物中洗除到洗涤液中。未固着的活性染料是阴离子,易溶解在

水中,因此用清水能洗除掉大部份的浮色。在皂洗过程中,非离子洗涤剂属于表面活性剂,能打破未固着染料与纤维的结合力,并将未固着的染料溶解在皂洗液中,所以皂洗的洗除率比清水洗涤的洗除率略高(2.15%)。此外,由于洗涤剂的加入导致了皂洗液表面张力低于清水的表面张力<sup>[9]</sup>,这有助于苕麻散纤维在皂洗液中的润湿,这也可能是皂洗液的洗除率比清水洗涤略高的原因之一。

洗涤剂洗除浮色的机制可通过图 2 来表示。染色后的苕麻散纤维浸入到洗涤液中,洗涤剂从洗涤液中转移到苕麻散纤维上,洗涤剂的憎水基吸附在未固着的染料表面,随着苕麻纤维的溶胀,洗涤剂继续渗透到未固着的染料与纤维之间,降低了未固着染料与纤维的黏合力,以憎水基向内亲水基向外的方式完成了对未固着染料的包裹。在洗涤加热和搅拌的作用下,未固着染料从染色物中被洗除到洗涤液中,并形成稳定的胶囊,分散于洗涤液中。由于洗涤剂仍然被吸附在纤维表面,阻止洗涤液中未固着染料的回沾。

染色苕麻纤维在 DMF-水溶液中的回流洗涤数次,直到洗涤液的溶液澄清无色为止,由于 DMF 和水具有高极性,从而是溶解阴离子活性染料的良好溶剂,因此未固着染料能从纤维内完全除去。另外,DMF-水回流洗涤过程中,产生的气泡有助于将未固着的染料从染色的苕麻纤维中带到回流洗涤液中,从而提高其洗涤能力,表现在其较高的洗除率

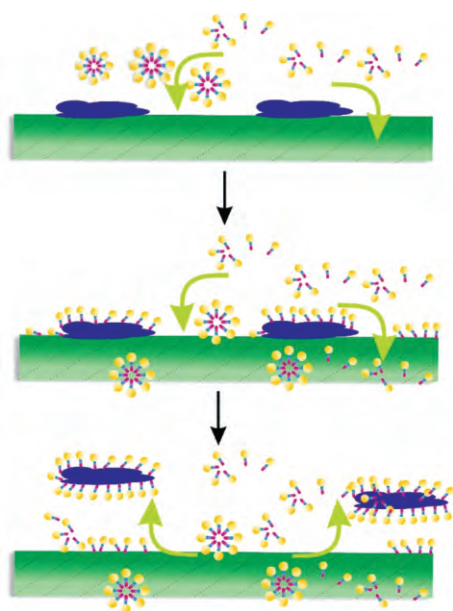


图 2 洗涤液洗除未固着染料的示意图

上。同时 将未染色的苕麻散纤维浸入到有色的洗涤残液中进行回流 10 min,并未发现苕麻散纤维有沾色现象,从而证明在回流过程中,不存在回流洗涤下来的染料重新沾到染色的苕麻散纤维上。

在 DMF 回流洗涤中,没有水介质的参与,回流中没有气泡产生,这可能是造成未固着染料难于从染色苕麻纤维上洗涤下来的原因,从而其洗除率比 DMF-水溶液的回流低,但比皂洗的洗除率高。

### 2.3 苕麻纤维结晶度、取向度

由于 DMF-水及 DMF 回流洗涤过程中,有可能破坏纤维素分子链中的氢键,从而减少其结晶度,增加其无定形区,有可能在洗涤过程中影响未固着染料分子的吸附扩散行为。通过 X 射线衍射测试,得到了经过不同洗涤条件后的苕麻纤维的 X 衍射曲线(图 3),并对其进行分峰处理,计算其结晶度;同时测得苕麻纤维的取向度,如表 3 所示。

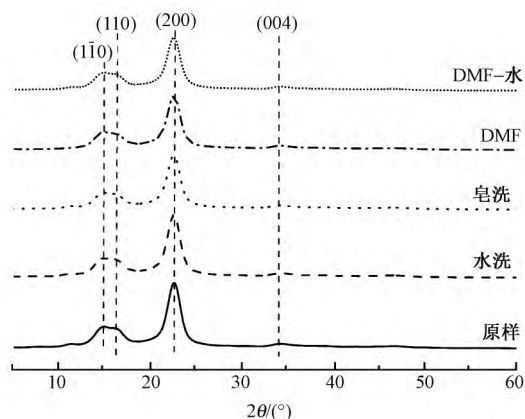


图 3 不同洗涤方法处理后的苕麻纤维的 X 衍射曲线

未经洗涤的苕麻纤维的结晶度为 76.40%,而经不同洗涤方式后,结晶度在 73.81% ~ 75.89%

表 3 洗涤方式对苕麻纤维结晶度及取向度的影响

样品	结晶度	取向度
原样	76.40	82.7
水洗	74.89	79.0
皂洗	75.33	80.2
DMF 回流	75.89	81.5
DMF-水回流	73.81	82.6

之间,这表明苕麻纤维的结晶区在经不同洗涤方法处理后并未受到破坏,小幅度的变化可能是由于在制样测试结晶度时存在的差异化。

同时,在苕麻纤维的取向度方面,未经洗涤的苕麻纤维与经不同方法洗涤后的苕麻纤维相比,可认为是一致的,取向度在 79.0% ~ 82.7% 之间。在洗涤过程中,苕麻纤维未受到任何外力的作用,同时洗涤的条件不足以破坏纤维素这间的氢键,因此,苕麻纤维的取向度不会改变。

从图 3 可以看出,经不同洗涤条件处理后的苕麻纤维的 X 射线衍射曲线与未经洗涤的苕麻纤维的曲线几乎相同,都为典型的纤维素 I 的衍射曲线,即(110)、(110)、(200)和(004)的特征峰分别出现在  $2\theta = 15.1^\circ, 16.4^\circ, 22.7^\circ$  和  $34.4^\circ$  处<sup>[10]</sup>。因此在回流洗涤过程中,苕麻纤维的微结构并未改变。

### 2.4 耐水洗色牢度

耐水洗色牢度是检测染色纤维的未固着染料含量的一项重要参考指标。对经过不同洗涤方法处理后的染色苕麻散纤维进行耐水洗色牢度测试,依据沾色灰卡标准进行评定,测试结果见表 4。

表 4 洗涤方法对苕麻纤维耐水洗色牢度的影响

染料	DMF-水	DMF	皂洗	水洗
活性红 195	5	4~5	4~5	4
活性蓝 194	5	4~5	4	4
活性橙 5	5	4	4	3~4
活性绿 19	5	4~5	4~5	4
活性红 2	5	4~5	4~5	4

由表 4 可得出,经清水洗涤后的效果最差,在 3~4 级到 4 级之间。皂洗后的样品,其耐水洗色牢度有所改善,在约提高 0.5 级。经 DMF 回流洗涤,其耐水洗色牢度的级别提高到 4~5 级,而经 DMF-水溶液回流洗涤后,都达到了 5 级。耐水洗色牢度的结果与其洗除率的结果相符。

## 3 结论

活性染料染色后的苕麻散纤维,经水洗、皂洗、

纯 DMF 回流和 DMF - 水回流方法洗涤,其洗除未固着染料的效果依次提升,表现在其洗除率逐渐增加,从 38% 上升到 48%。在洗涤过程中,苧麻纤维的结晶度、取向度不变,纤维素晶型保持纤维素 I 晶型。洗涤后的苧麻散纤维的耐水洗色牢度,DMF - 水回流洗涤的方法最佳,达到 5 级。

#### 参考文献:

- [ 1 ] STEAD C V. Halogenated heterocycles in reactive dyes [J]. *Dye and Pigment*, 1982, 3(2): 161 - 171.
- [ 2 ] 邵敏, 邵建中, 刘今强, 等. 丝素与一氯均三嗪活性染料反应性能的 HPLC 研究 [J]. *纺织学报*, 2007, 28(4): 83 - 87.
- [ 3 ] 王正佳, 邵敏, 邵建中. 乙烯砷型活性染料水解动力学的 HPLC 研究 [J]. *纺织学报*, 2006, 27(9): 9 - 13.
- [ 4 ] STEVENSON D M, DUFF D G, KIRKWOOD D J. The behaviour of dyes in aqueous solutions part II-anionic dye-nonionic surfactant interactions [J]. *Coloration Technology*, 2010, 97(1): 13 - 17.
- [ 5 ] 宋心远. 活性染料染色后的洗涤、固色处理和助剂 [J]. *印染助剂*, 2008, 25(7): 2 - 4.
- [ 6 ] EL-SHISHTAWY R M, YOUSSEF Y A, AHMED N S E, et al. The use of sodium edate in dyeing: II. Union dyeing of cotton/wool blend with hetero bi-functional reactive dyes [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 72(1): 57 - 65.
- [ 7 ] WAS-GUBALA J, MACHNOWSKI W. Application of Raman spectroscopy for differentiation among cotton and viscose fibers dyed with several dye classes [J]. *Spectrosc Lett*, 2014, 47: 527 - 535.
- [ 8 ] ZHANG P. Improvement of colour fastness for deep blue shade of cotton fabric [C]//4th International Conference on Machinery, Materials and Computing Technology. Beijing: Atlantis Press, 2016: 23 - 24.
- [ 9 ] PEGIADOU-KOEMTZOPOULOU S, ELEFTHERIADIS I, KEHAYOGLOU A. Surface tension study of the interaction between two nonionic surfactants and two direct dyes [J]. *Journal of Surfactants & Detergents*, 1998(1): 59 - 64.
- [ 10 ] WAKIDA T, HAYASHI A, LEE M S, et al. Dyeing and mechanical properties of ramie fabric treated with liquid ammonia [J]. *Fiber*, 2001, 57(5): 148 - 152.