

文章编号:0253-9721(2007)07-0077-05

漂白残液酶解处理对活性染料染色的影响

冷晒祥^{1,2}, 钱国坻², 华兆哲^{1,2}, 堵国成^{1,2}, 陈坚^{1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要 为了缩短棉针织物前处理和染色时间, 针对过氧化氢酶酶解和染色同浴处理造成的染色不稳定问题, 研究在过氧化氢酶处理棉针织物漂白残液后的酶解液中进行活性染料同浴染色的可行性, 与常规分浴工艺作比较; 考察 H_2O_2 的不同残余浓度对单一和拼混活性染料色光的影响。结果表明: 残余 H_2O_2 对活性嫩黄 4-GL、活性红 B-3BF、活性深蓝 B-2GLN 的染色效果影响较大, 而对其余活性染料影响较小; 在酶解-染色同浴工艺中发现, 通过采用软水、减少重金属离子含量、适当添加电解质和染料用量等方法, 有助于提高酶解-染色同浴工艺的染色效果。

关键词 过氧化氢酶; 活性染料染色; 棉针织物; 漂白残液

中图分类号: TS193.632 文献标识码: A

Effect of catalase-treated bleach effluents on the process of reactive dyeing

LENG Shaixiang^{1,2}, QIANG Guoshi², HUA Zhaozhe^{1,2}, DU Guocheng^{1,2}, CHEN Jian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In order to shorten pretreatment and dyeing process and improve the stability of enzymatic hydrolysis and dyeing in one bath, reactive dyeing of knitted cotton with the catalase-treated bleach effluents in one bath was investigated by comparing with traditional process. The effects of various concentration of H_2O_2 on the shade of the fabrics dyed with pure reactive dyes and mixed dyes were also observed. The results indicated that H_2O_2 had negative effect on the dyeing in the presence of Reactive Yellow 4-GL, Reactive Red B-3BF and Reactive Dark Blue B-2GLN. However, the effect on other dyes was insignificant. The enzymatic hydrolysis and dyeing effect in one bath can be improved by using soft water, decreasing the content of metal ions, adjusting electrolyte and dyes quantity.

Key words catalase; reactive dyeing; cotton knitted fabric; bleach effluents

在棉针织物前处理过程中, 常用过氧化氢酶 (EC1.11.1.6) 来分解漂白后残留在残液中和织物上的 H_2O_2 ^[1-2], 但由于染色所用的活性染料易被酶解后未除尽的 H_2O_2 氧化变色, 尤其在拼色染色中, 各染料组分被氧化分解不匀, 且氧漂-酶解后残液中的组分较为复杂, 促使染料聚集, 影响染料扩散, 导致得色量较低和色调变化, 难以得到较好的重现性。若过氧化氢酶处理后的漂白残液与活性染料能同浴染色, 则不仅可减少排液和放水的重复次数, 节约用

水量并减少污水排放, 同时可缩短操作时间, 提高效率, 因此, 近年来对棉针织物的酶解和染色同浴工艺引起了广泛的关注^[3-6]。

本文将棉针织物漂白残液的酶解和活性染料同浴染色和分浴染色作对比, 讨论酶解处理后漂白残液中残留的 H_2O_2 对单一染料和拼混染料的色光变化, 探讨酶解处理后漂白残液对染料的吸附和固着影响因素, 并对提高重现性的方法进行可行性的探索。

收稿日期: 2006-10-13 修回日期: 2007-03-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划(国家“863”计划)(2003AA322050); 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT0532)

作者简介: 冷晒祥(1981—), 男, 硕士生。研究方向为纺织用酶的发酵及应用。华兆哲, 通讯作者, E-mail: huazz@sytu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 材料

18.45 tex 纯棉针织汗布、嗜热子囊菌产过氧化氢酶(江南大学研制)、H₂O₂(30%)、过氧化氢试纸、醋酸(90%)、氢氧化钠、硫酸钠、碳酸钠、皂洗剂、稳定剂(宜山化工厂)、JFC、活性染料。

1.2 实验方法

1.2.1 H₂O₂ 质量浓度测定

H₂O₂ 质量浓度大于 25 mg/L 时,用高锰酸钾法测定^[7],小于 25 mg/L 则用过氧化氢试纸进行比较测定。

1.2.2 H₂O₂ 漂白、酶解及染色分浴工艺

棉针织物经 H₂O₂ 漂白后,排水,再用醋酸中和至酶解所需 pH 值进行酶解,排水,然后在活性染料染色条件下进行分浴染色,取样。

1.2.3 H₂O₂ 漂白、酶解及染色同浴工艺

棉针织物经 H₂O₂ 漂白后,不排水,在同浴中加醋酸中和至酶解所需 pH 值进行酶解,并在酶解同时加活性染料进行同浴染色,排水,取样。

1.2.4 染色试样白度和色差测定

采用 DC-AS 色差仪,按标准方法测试试样的白度和色差。

1.2.5 染色试样 K/S 值测定

采用 Macbeth 测色仪,测定染色试样的 K/S 值。

2 结果与讨论

2.1 酶解漂白残液的活性染料同浴染色

棉针织物经过氧化氢酶处理,溶液的 pH 值为 8~8.5 之间,若再加碱和盐直接进行活性染料染色,可节约用水量,减少污水排放,缩短工艺时间,采用此工艺十分经济。表 1 为酶解、染色同浴与分浴(常规)工艺比较。

其中,绿色染料处方(% ,o.w.f): 活性嫩黄 B-6GLN 1.70; 活性翠蓝 B-BGFN1.65; 活性深蓝 B-2GLN 0.11。棕色染料处方(% ,o.w.f): 活性黄 B-4RFN 1.08; 活性红 B-3BF 0.30; 活性深蓝 B-2GLN 0.36。紫色染料处方(% ,o.w.f): 活性红 B-3BF 0.09; 活性红 B-RN 0.10; 活性深蓝 B-2GLN 0.014。

表 1 酶解、染色同浴工艺与分浴(常规)工艺比较

Tab.1 Compare one step process with traditional process

颜色	工艺	K/S 值	ΔE	L*	a*	b*
绿	常规	26.9	0.47	75.67	-8.87	4.43
	同浴	28.0	0.53	75.83	-8.02	3.82
棕	常规	12.9	0.56	72.87	0.20	2.29
	同浴	12.9	0.70	73.51	0.08	2.29
紫	常规	6.0	0.49	75.65	1.91	-6.60
	同浴	6.5	0.68	76.31	1.33	-5.70

注:常规工艺为酶解→排水→进水→染色→出缸;同浴工艺为酶解→染色→出缸。

根据 3 种染色处方染色后的结果表明:采用酶解后直接染色的同浴工艺比酶解后排液再进水染色的常规工艺,颜色略浅些,色差有所增加,色光稍有一些变化。其中绿色处方色光变红、蓝;棕色处方变绿;而紫色处方红、蓝光减少。这些均可能由于同浴工艺所残留的微量 H₂O₂ 所致。酶解液中残留的 H₂O₂ 会使染料氧化变色,或使棉纤维氧化带负电荷,阴离子活性染料难以上染,减少得色量,颜色变浅,因此在染色前必须除尽残留的 H₂O₂。然而在酶解或水洗过程中,常因某些工艺条件限制或操作不当,还保留少许 H₂O₂。为此对残留 H₂O₂ 与染料和染色物色光的影响作进一步实验。

2.2 酶解液对染料和织物色光的影响

2.2.1 H₂O₂ 残留量对单一染料色光的影响

对工厂常用的 10 种活性染料,在不同的 H₂O₂ 浓度下,测定其最大吸收波长(λ_{max})和吸光度(A_{max})的变化,结果列于表 2 中。

表 2 H₂O₂ 残留量对活性染料的影响

Tab.2 Effects of various residual concentration of H₂O₂ on shade of reactive dyes

H ₂ O ₂ 残留量/ (mg·L ⁻¹)	活性黄 B-4RFN		活性红 B-3BF		活性嫩黄 4-GL		活性黄 B-3BD		活性红 B-4BD		活性艳蓝 B-RN		活性深蓝 B-2GLN		活性翠蓝 B-GFN		活性黑 B		活性黑 KN-G2RC	
	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}	λ _{max} / nm	A _{max}
0	414	0.56	540	0.87	422	0.20	446	0.19	522	0.16	590	0.69	660	0.25	662	0.82	618	0.31	618	0.26
7.5	422	0.52	514	0.47	410	0.18	446	0.24	526	0.19	594	0.59	600	0.27	668	1.19	614	0.30	614	0.26
15.0	422	0.53	514	0.43	412	0.16	444	0.26	526	0.20	594	0.60	598	0.28	668	1.08	612	0.29	612	0.27
20.5	424	0.51	512	0.39	410	0.15	444	0.25	526	0.19	594	0.57	598	0.26	670	1.03	610	0.28	610	0.24
37.5	426	0.51	512	0.33	410	0.16	444	0.25	526	0.20	594	0.57	598	0.25	670	0.99	608	0.26	610	0.22

由表 2 可见,溶液中 H_2O_2 的存在对活性嫩黄 4GL、活性红 B-3BF、活性深蓝 B-2GLN 等染料的最大吸收波长有一定影响,尤其对红 B-3BF 和深蓝 B-2GLN 的影响特别大。随 H_2O_2 质量浓度从 0 增加到 7.5 mg/L,最大吸收波长 λ_{max} 减少 12 ~ 60 nm,向短波长方向位移,颜色明显变浅;而且最大吸光度 A_{max} 亦有明显减少,活性红 B-3BF 可减少 0.4,亦即亮度和艳度减弱。随着 H_2O_2 质量浓度再增加到 37.5 mg/L 时,最大吸收波长和最大吸光度二者变化并不明显。这充分表明, H_2O_2 对上述 3 个染料有较强的氧化作用,溶液中只要有 H_2O_2 存在就会影响其色光和上染量。

从表 2 还可看到,有些结构的染料受 H_2O_2 的氧化作用影响并不明显,如活性黄 B-3BD、活性红 B-4BD、活性艳蓝 B-RN、活性翠蓝 B-GFN 和黑 B、黑 KN-G2RC 等。当溶液中 H_2O_2 质量浓度在 37.5 mg/L 以下,最大吸收波长亦只在 2 ~ 6 nm 范围内变化,最多改变 12 nm。由此可见,工厂所选用的大部分染料受 H_2O_2 的影响不显著,只要正确精选好染料,溶液中残留少量 H_2O_2 对染色织物的色光影响不太大。

2.2.2 H_2O_2 残留量对织物色光的影响

选择工厂常用的 3 个配方,在残留少量 H_2O_2 的情况下进行染色,测定染色后织物的色差和 K/S 值的变化,其结果如表 3 和图 1 所示。

表 3 H_2O_2 浓度对活性染料混合染色后的色光影响

Tab.3 Effect of H_2O_2 residual concentration on shade of reactive mixed dyes

H_2O_2 质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	色光	L^*	a^*	b^*
0	绿	76.14	-5.22	6.40
7.5		76.60	-5.12	6.30
15.0		76.80	-5.09	6.55
22.5		76.84	-4.73	6.38
37.5		76.85	-4.30	6.26
0	棕	73.46	0.05	2.35
7.5		74.32	0.20	2.42
15.0		74.01	0.26	2.13
22.5		74.72	-0.22	2.47
37.5		68.43	-0.88	3.71
0	紫	78.71	3.94	-7.66
7.5		79.74	3.96	-7.56
15.0		80.43	3.56	-7.45
22.5		80.51	4.08	-7.45
37.5		81.35	3.98	-7.14

注:绿色、棕色和紫色染料配方同表 1。

由图 1 和表 3 可见,所选用的 3 个处方中均含

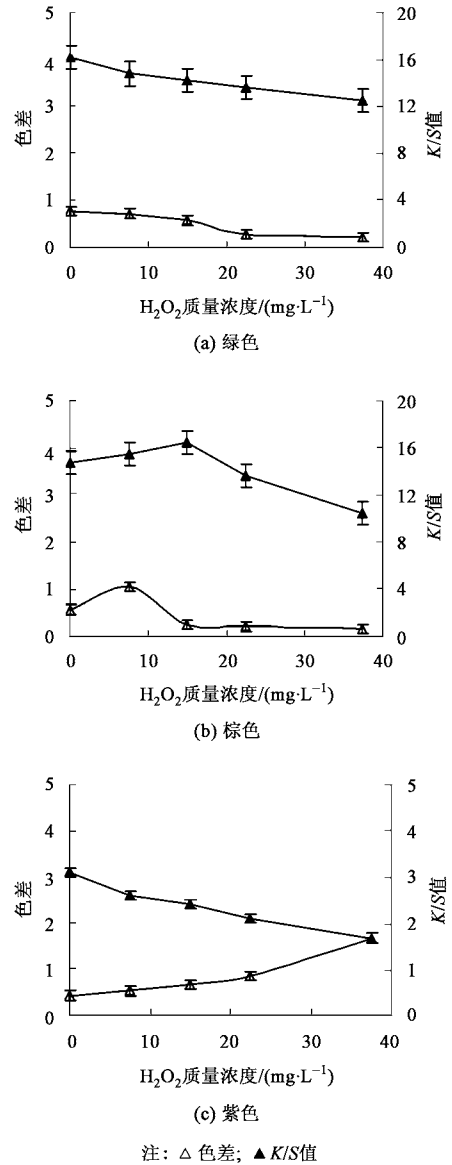


图 1 剩余 H_2O_2 对染色的影响

Fig.1 Effect of residual H_2O_2 on reactive dyeing.

(a) Green; (b) Brown; (c) Purple

对 H_2O_2 敏感的几种染料(红 B-3BF 和深蓝 B-2GLN)。与其他染料一起拼色后,由于各种染料受 H_2O_2 氧化的速度不同,以及染料间的相互作用会影响其氧化程度,使染色后织物的色光、色差变化更甚。因此,在这 3 个处方中织物的得色量(K/S 值)随着 H_2O_2 浓度增加均出现明显变小, L^* 值增加,颜色变浅。同时因为绿色和棕色为中深色,在配方中易受 H_2O_2 氧化的红 B-3BF 和深蓝 B-2GLN 的用量相对较低,对色差影响不十分明显,均在允许范围内($\Delta E < 1.0$)。而紫色为浅色,在配方中这 2 种染料用量占总用量的 50% 以上,因此其色差明显增加,

而对色光的影响不十分明显。

2.3 酶解液组成对织物色光的影响

用酶解处理后的漂白残液染色时,影响染色吸附和固着的因素有水质、染料、碱、电解质、酶的用量等,因此,可通过改变染料浓度和电解质用量来调节织物的色光,从而提高其重现性。

2.3.1 水质

目前各工厂所用的水质条件有很大的差异,因此,在漂白、酶解和染色液中可能含有各种金属离子,它们会影响酶解效果和染色后织物的色光。在本实验中,首先将不同金属离子按一定质量浓度(300 mg/L)加到酶解液和染液中,测定它们对酶解效果和染色物色光的影响,如图 2 所示。

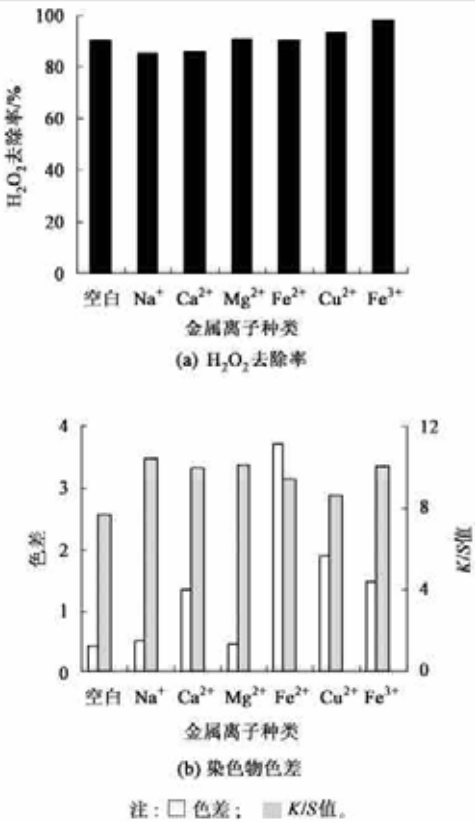


图 2 金属离子对 H₂O₂ 去除率(a)和染色物色差(b)的影响

Fig. 2 Effect of metal ions on the removal rates of H₂O₂ (a) and shade of dyeing fabric (b)

从图 2 可以看出,对不加金属离子的软水作空白实验,其 H₂O₂ 去除率为 89.9%,染色织物的色差 ΔE 为 0.43, K/S 值为 7.65。加入不同金属离子后, H₂O₂ 去除率稍有一定变化(约 5%~7%),但影响不大。然而对染色物的色光和 K/S 值却有较大差异,其中 Ca²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺ 等金属离子使染色物色差从 0.43 增

加到 1.3~1.9,尤其 Fe²⁺ 为更大,达 3.72;而 Na⁺、Mg²⁺ 对色差几乎无影响,均在 0.5 左右,但这些金属离子均能使 K/S 值有所增加。由此可见,Na⁺ 的影响最小,而多价离子尤其 Fe²⁺ 对染色物的色光有较大的影响,在酶解和染色前应加以去除,最好在漂白、酶解和染色时采用软水。

2.3.2 电解质浓度

在过氧化氢酶处理后的漂白残液中用活性染料染色时,常需加入一定量的电解质(Na₂SO₄)来促进活性染料上染。增加电解质用量可增加得色量,从而可弥补由于染液中 H₂O₂ 的存在使得色量下降,这对提高染色稳定性有很大帮助,如表 4 所示。

表 4 电解质用量对染色物色光的影响

Tab. 4 Effect of electrolyte capacity on shade of dyeing fabric

工艺	Na ₂ SO ₄ 浓度/(mol·L ⁻¹)	K/S 值	ΔE	L*	a*	b*
同浴	0.42	6.5	0.68	76.31	1.33	-5.70
	0.46	6.2	0.88	75.90	1.48	-6.13
常规	0.42	6.0	0.49	75.65	1.91	-6.60

注:染色处方(% o. w. f):活性红 B-3BF 0.09,活性艳蓝 B-RN 0.10,活性深蓝 B-2GLN 0.014。

在过氧化氢酶处理后的漂白残液中进行活性染料同浴染色,当增加 10% 电解质用量后,颜色变深,提高了上染量,并也增加了红、蓝光,与常规的酶解、染色两步法的结果较为接近。这充分表明:增加电解质可获得好的重现性。当然电解质增加过多会造成染料聚集,影响上染量和色差。因此,对不同处方需通过实验确定其合适用量。

2.3.3 染料用量

染料用量对染色物色光的影响见表 5。

表 5 染料用量对染色物色光的影响

Tab. 5 Effect of the concentration of dye on shade of reactive dyes

编号	染料用量/(% o. w. f)	K/S 值	ΔE	L*	a*	b*
1	活性红 B-3BF	0.09				
	活性艳蓝 B-RN	0.10	6.5	0.68	76.31	1.33
	活性深蓝 B-2GLN	0.014				
2	上述用量基础上增加 5%		6.5	0.74	75.89	1.75
	同 1		6.0	0.49	75.65	1.91

注:编号 1、2 采用同浴工艺,编号 3 为常规工艺。

从表 5 可以看出,在 H₂O₂ 处理后的漂白残液用活性染料染色时,适当增加染料用量,亦能使得色量增加,虽然色差稍有提高,但在可接受范围内。而且红、蓝光明显增加,接近于酶解、染色两步法的效

果。因此,通过适当增加染料用量亦可弥补残留 H_2O_2 带来的不利影响,对提高染色质量的重现性是有利的。当然,过多增加染料用量会得到更深的色泽,引起较大的色差,同样,适合的染料用量亦需通过实验确定。

3 结 论

1) 过氧化氢酶处理后的漂白残液中残留少量 H_2O_2 7.5 mg/L,它对活性嫩黄4GL、活性红 B-3BF、活性深蓝 B-2GLN在棉针织物上的上染量和色光有较大影响,会影响染色的重现性,而对工厂常用的大多数活性染料影响不太大。

2) 过氧化氢酶处理后的漂白残液中所含有的金属离子、电解质和染料用量均会影响染料的吸附和固着,使活性染料同浴染色时重现性下降。若采用软水,减少金属离子,染色时适当增加电解质和染料用量可增加上染量,并调整色光,对改善酶解、染色同浴工艺的重现性有一定帮助。

FZXB

致谢 感谢周良高级工程师,崔莉老师在本文的研究过程中给予的帮助,感谢常州强声印染有限公司给予的大力支持。

参考文献:

- [1] Mueller S, Ruedel H D, Stemmel W. Determination of catalase activity at physiological hydrogen peroxide concentrations[J]. Anal Biochem, 1997, 245 :50 - 60 .
- [2] Vasudevan P T, Weiland R H. Deactivation and reactor stability[J]. Biotechnol Bioeng, 1992, 41 :231 - 236 .
- [3] Tranko T. Dyeing with enzymatically treated bleaching effluents[J]. AATCC Review, 2001(10) :25 - 28 .
- [4] Ananda S, Arpatharay A. Study on one bath pretreatment and dyeing of knitted cotton materials using reactive dyes[J]. Colourage, 2006(1) :57 - 60 .
- [5] Sahromanian M. Re-use of catalase-treated bleach liquor in cotton fabric dyeing[J]. Intial Asia, 2006(1) :50 - 56 .
- [6] 刘昌龄.过氧化氢酶处理的漂白残液中的染色[J].印染译丛, 2001(8) :54 - 59 .
- [7] 陈英.染整工艺实验教程[M].北京:中国纺织出版, 2003 :36 - 37 .