



基于 H_2O_2 氧化青黛染色新方法

罗勇^{1,2}, 王璐^{1,2}, 张新龙³, 贾舜华², 周启澄², 胡晓峰³, 赵国瑛³

(1. 东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 201620;
3. 海澜集团公司, 江苏 江阴 214426)

摘要 针对传统的空气氧化制约了植物染料青黛现代化生产的问题, 研究用含天然靛蓝的植物染料青黛对羊毛织物进行染色, 并利用双氧水代替空气对其进行氧化, 探索青黛染料染色的工业化生产可能性。通过改变工艺参数, 研究双氧水浓度、氧化温度、氧化液 pH 值、氧化时间等因素对染色效果的影响, 并对比了双氧水氧化和空气氧化的效果。结果显示双氧水氧化后染样的 K/S 值较高, 染色牢度与染色重现性较好。与传统的空气氧化相比, 采用双氧水氧化易于控制生产工艺, 更适用于现代化生产。

关键词 青黛; 双氧水; 氧化; 颜色特征值; 染色牢度

中图分类号 :TS 193.62 **文献标志码** :A

Novel dyeing process using H_2O_2 oxidized indigo naturalis

LUO Yong^{1,2}, WANG Lu^{1,2}, ZHANG Xinlong³, JIA Shunhua², ZHOU Qicheng², HU Xiaofeng³, ZHAO Guoying³

(1. Key Laboratory of Textiles Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Heilan Group, Jiangyin, Jiangsu 214426, China)

Abstract Traditional air oxidation of the plant dye indigo naturalis have hindered its modern production. For this reason, this article studied dyeing wool fabrics with indigo naturalis which contained natural indigo and oxidized it with hydrogen peroxide in replace of the air, to explore the possibility of industrial scale dyeing using indigo naturalis. The effects of hydrogen peroxide's concentration, oxidative temperature, pH value and time on the result of dyeing were studied. The oxidative effect of hydrogen peroxide is compared with that of the air. The results indicated that the K/S value, color fastness and reproducibility of the dyed fabric employing hydrogen peroxide oxidation were better. Compared to the traditional air oxidation, hydrogen peroxide oxidation is easier to control and more applicable to modern production.

Key words indigo naturalis; hydrogen peroxide; oxidation; color characteristic values; color fastness

天然靛蓝是一种古老的还原染料, 具有经济、环保等优点, 广泛应用于纤维素织物尤其是纯棉织物的着色, 但传统染色工艺过程中, 靛蓝需要在碱性溶液中用还原剂还原成隐色体才能上染纤维, 再经空气氧化, 在纤维内部形成不溶性的色淀, 从而达到染色的目的^[1]。这种上染方法很难精确控制, 特别是在空气氧化阶段, 因此难以工业化生产。文献[2-3]对天然靛蓝染丝绸进行了研究, 但目前对天然靛蓝染蛋白质纤维, 特别是染羊毛的研究报道较少。本文研究用含天然靛蓝的植物染料青黛对羊毛织物进行染色, 并利用双氧水代替空气对其进行氧

化, 探索青黛染料染色工业化生产的可能性。

青黛的主要成分为靛蓝, 而靛蓝属于还原染料, 不溶于水, 靛蓝染料分子中含有 2 个处于共轭体系中的羰基, 在还原剂的作用下被还原成具有烯醇结构的隐色酸, 隐色酸可溶于碱性溶液中而被纤维吸附。吸附在纤维上的隐色体(染料的可溶性钠盐)在酸和氧化剂的作用下又恢复到原来不溶于水的羰基(醌体或酮体)状态, 固着在纤维内部。靛蓝染料隐色体上染纤维素纤维是以阴离子形式通过纤维之间的范德华力和氢键等力被吸附在纤维表面, 再向纤维内部扩散, 最终达到上染的目的^[4-7]。在实际生

产中,隐色体被氧化为靛蓝时,大多使用空气对其进行氧化,这种方法制约了靛蓝的应用。采用双氧水可对其进行氧化,但双氧水若使用过度,会对羊毛有损伤,使织物手感粗糙,强力下降。且双氧水会产生漂白作用,能使羊毛分子结构中的胱氨酸转变为半胱氨酸,破坏羊毛角蛋白的有机色素^[8]。本文改变了靛蓝的传统氧化方法,同时对影响双氧水氧化的各个因素进行了分析,并与空气氧化对比,分析了氧化效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器设备

靛蓝染料;100%丝光羊毛机织物,经纬密均为300根/10cm,经纬纱线密度均为20.83 tex×2;十二水硫酸铝钾;纯碱;冰乙酸;30%双氧水;低亚硫酸钠;209洗涤剂。

AD-12型常温染色小样机、GKCHCR型电热恒温水浴锅、Datacolor 650型电脑测色仪、SW-12A型耐洗色牢度试验机、YG631型汗渍色牢度仪、Y571I(A)型染色摩擦色牢度仪。

1.2 实验方法

鉴于靛蓝的还原速度很慢,实验采用干缸还原法进行还原,靛蓝染料70%(o.w.f),浴比1:40,还原温度40℃,还原时间20min;双氧水浓度0~11 mL/L,氧化时间1~40min,氧化温度20~80℃,氧化液pH值3~9。

1.3 颜色特征值与色牢度的测试

用Datacolor 650型测色仪测定颜色特征值: K/S 值、色差 ΔE 、明度 L 、色度 a ($+a$ 为偏红, $-a$ 为偏绿)和 b ($+b$ 为偏黄, $-b$ 为偏蓝)、饱和度 C 、色相角 H 。

染色牢度:耐洗色牢度测试参照GB/T 12490—990/BIS,耐汗渍色牢度测试参照GB/T 3922—1995,耐摩擦色牢度测试参照GB/T 3920—1997。耐洗色牢度的褪色及沾色等级分别按GB 250—1964《染色牢度褪色样卡》及GB 251—1964《染色牢度沾色样卡》规定评定;耐摩擦牢度沾色等级参照GB 251—1964《染色牢度沾色样卡》规定评定。

2 结果与讨论

2.1 双氧水浓度

前期研究^[9]表明,在双氧水浓度为1~11 mL/L

时对纱线强力没有损伤,因此,本文实验时取用量为70%(o.w.f)的靛蓝染料对羊毛织物染色,再分别用浓度为0~11 mL/L的双氧水对其进行氧化,氧化时间为30min,氧化温度为20℃,氧化pH值为7。用测色仪测试其 K/S 值,得到 K/S 值与双氧水浓度的关系,如图1所示。

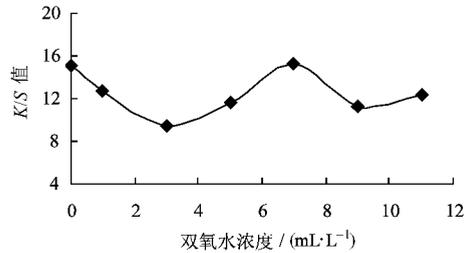


图1 双氧水浓度对染色织物 K/S 值的影响

Fig.1 Effect of hydrogen peroxide's concentration on K/S value of dyed wool fabric

从图1可知,随着双氧水浓度的增加,在0~3 mL/L范围内, K/S 值减小;在3~7 mL/L范围内, K/S 值增加,在7~9 mL/L范围内, K/S 值减小,在9~11 mL/L范围内, K/S 值基本保持不变。这主要是由于当双氧水浓度不足(0~3 mL/L),会出现氧化不完全。未用双氧水时由于水中氧气很少,氧化也较少,织物表面的染液大多被水漂掉。织物从液体中取出后,由于没有织物表面染液的阻挡,空气中的氧气容易进入到织物中,因此,此时出现染样 K/S 值较大。随着双氧水浓度的增加,织物表面的染液被氧化的比例也增加,但是此时双氧水浓度仍不足,染样从液体中取出后,由于其表面的染料已经与织物结合,空气很难渗透到织物里面进行氧化,因此双氧水浓度不足时染样的 K/S 值减小。再提高双氧水浓度(3~7 mL/L),越来越多的双氧水渗透到织物里面,氧化也越来越充分,因此 K/S 值增加。当双氧水浓度达到7 mL/L后已足够对其氧化,此时 K/S 值达到最大值,但是浓度过高,双氧水会分解出过多的氧对织物进行漂白,因此当浓度为7~9 mL/L时 K/S 值减小。

2.2 氧化pH值

取用量为70%(o.w.f)的靛蓝染料对羊毛织物染色,再用浓度为7 mL/L的双氧水对其进行氧化,氧化时间30min,氧化温度20℃,氧化pH值为3~9。用测色仪测试其 K/S 值,得到 K/S 值与氧化pH值的关系,如图2所示。

从图2可知:在酸性区域(pH值为3~7时),随着酸性的减弱, K/S 值增大;在碱性区域(pH值为

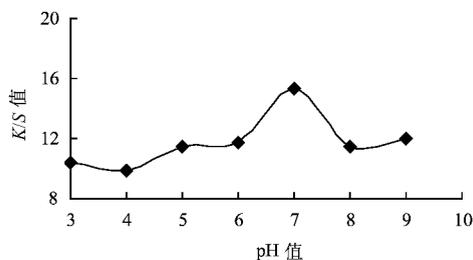


图 2 氧化 pH 值对染色织物 K/S 值的影响
Fig.2 Effect of oxidative pH value on K/S value of dyed wool fabric

7~9 时)随着碱性的增强, K/S 值减小。这是因为随着 pH 值的增加,双氧水分解加快,氧化较完全, K/S 值增加;随着 pH 值继续增大,双氧水会分解出过多的氧对其漂白, K/S 值减小。pH 值在 3~6 和 8~9 时, K/S 值变化不大,因此可知,在酸性和碱性条件下, pH 值对 K/S 值的影响较小,即对双氧水氧化效果的影响较小,故最佳氧化条件为中性环境。

2.3 氧化温度

取用量为 70%(o. w. f)的青黛染料对羊毛织物染色,再用浓度为 7 mL/L 的双氧水对其氧化,氧化时间 30 min,氧化温度为 20、40、60、80 °C,氧化 pH 值为 7。用测色仪测试其 K/S 值,得到 K/S 值与氧化温度的关系,如图 3 所示。

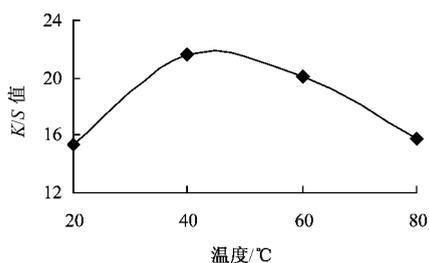


图 3 氧化温度对染色织物 K/S 值的影响
Fig.3 Effect of oxidative temperature on K/S value of dyed wool fabric

从图 3 可知:在 20~40 °C 时, K/S 值增加;在 40~80 °C 时, K/S 值减小。因为随着温度的提高,双氧水分解加快,所以氧化效果增加,但是温度继续增加,双氧水分解继续加快,分解出过多的氧会对其漂白, K/S 值减小,因此最佳氧化温度为 40 °C。

2.4 氧化时间

取用量为 70%(o. w. f)的青黛染料对羊毛织物染色,再用浓度为 7 mL/L 的双氧水对其氧化,氧化时间为 1、5、10、20、30、40 min,氧化温度为 20 °C,氧化

pH 值为 7。用测色仪测试其 K/S 值,得到 K/S 值与氧化时间的关系,如图 4 所示。

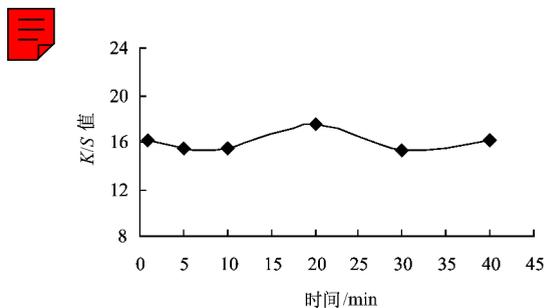


图 4 氧化时间对染色织物 K/S 值的影响
Fig.4 Effect of oxidative time on K/S value of dyed wool fabric

从图 4 可知,氧化时间对 K/S 值的影响并不明显, K/S 值曲线基本保持一条直线。实验过程中发现,氧化 1 min 后,双氧水对其氧化并不完全,但在氧化 5~40 min 后,氧化较完全。可知氧化需要一定的时间,这是因为双氧水需要一定时间渗透进入织物,并对其氧化,但是氧化时间不能太长,因为在双氧水充足时随着时间的延长,双氧水会分解出过多的氧,从而会对其进行漂白,因此最佳氧化时间为 20 min。

2.5 双氧水氧化与空气氧化对比

2.5.1 染色色泽的比较

取用量为 70%(o. w. f)的青黛染料对羊毛织物染色,再分别用双氧水和空气对其氧化。用测色仪测试染样的颜色特征值(见表 1)。比较二者的氧化效果可知,双氧水氧化后染样的 K/S 值和 ΔE 值都较大,氧化效果较好。这可能是因为织物在青黛染液中被还原后,空气中的氧在氧化时需要一边透过织物一边氧化,而织物中的间隙已被染液占据,氧气很难透过染液,因此氧化较慢,氧化效果也较差;而双氧水氧化为液体分子的相互交换,其中的氧可以通过这种交换到达织物里面,从而可以从外到里对其氧化。

2.5.2 染色牢度的比较

织物的染色牢度是衡量其质量的一项重要指标,染色牢度等级的高低也成为评价植物染料的一项重要指标。表 2 示出双氧水氧化染色和空气氧化染色后羊毛织物的耐洗、耐摩擦、耐汗渍牢度。从表中数据可知,双氧水氧化和空气氧化试样的耐洗染色牢度、耐汗渍牢度都达到 3 级以上,氧化效果一致,在耐摩擦牢度上,双氧水氧化较空气氧化好,其干、湿摩擦牢度都有一定的提高,但仍需对湿摩擦牢度的提高做进一步的研究。

表 1 不同氧化方法氧化后染色试样的颜色特征值

Tab.1 Color characteristic values of dyed wool fabric by different oxidation method

实验方法	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	ΔE	<i>K/S</i> 值
双氧水氧化	26.23	-2.76	-18.62	18.83	261.56	65.32	19.43
空气氧化	27.79	-1.36	-20.37	20.42	266.17	64.75	16.78

表 2 不同氧化方法氧化后染色试样的染色牢度

Tab.2 Color fastness of dyed wool fabric by different oxidation method

实验方法	耐洗牢度			耐汗渍牢度			耐摩擦牢度		级
	原样变化	毛巾沾色	棉布沾色	原样变化	毛巾沾色	棉布沾色	干	湿	
双氧水氧化	3~4	3	3~4	4	4	4	3~4	2	
空气氧化	3~4	3	3~4	4	4	4	3	1~2	

2.6 靛蓝染色的重现性

染料染色的重现性是对染料的重要评价指标^[10]。因为一般植物染料的重现性较差,因此有必要考察其对羊毛织物的染色重现性,实验结果见表

3。由表可知,染样颜色特征值各个指标虽有变化,但除了 *a* 值外,其他值的变化幅度都较小,如 ΔE 值变化最大幅度为 1.6%,*K/S* 值变化最大幅度为 3.9%,故用双氧水氧化靛蓝染色的重现性较好。

表 3 染色试样的颜色特征值

Tab.3 Color characteristic values of dyed wool fabric

序号	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	ΔE	<i>K/S</i>
1	27.34	-3.59	-18.64	18.98	259.11	64.38	19.374
2	26.23	-2.76	-18.62	18.83	261.56	65.32	19.426
3	26.23	-3.02	-18.44	18.68	260.71	65.24	19.536
4	26.88	-3.32	-18.57	18.87	259.86	64.74	19.419
5	27.55	-3.51	-18.84	19.17	259.44	64.29	18.807
变化率/%	4.8	23.0	2.1	2.6	0.94	1.6	3.7

注:变化率=[(最大值-最小值)/最大值]×100%。

3 结 论

1)双氧水氧化靛蓝染色过程中,双氧水浓度、氧化液 pH 值、氧化温度、氧化时间等因素对 *K/S* 值都有一定的影响,其中浓度和温度对其影响较大。在双氧水浓度为 7 mL/L, pH 值为 7,氧化温度为 40 °C,氧化时间为 20 min 时,*K/S* 值都达到最大值。

2)双氧水氧化比空气氧化的效果好,染样的 *K/S* 值较高,而且染色牢度也有一定的提升;双氧水氧化染靛蓝的重现性也较好。双氧水氧化解决了空气氧化时很难精确控制的问题。

FZXB

参考文献:

[1] 巩继贤,李辉芹.我国传统的靛蓝染色工艺[J].北京纺织,2002,23(5):25-27.
GONG Jixian, LI Huiqin. Traditional dyeing technology of natural indigo in China[J]. Beijing Textile Journal, 2002,

23(5):25-27.

- [2] 程万里,邓煜,黄建春.靛蓝在真丝绸上染色性能的研究[J].丝绸,2000(12):16-18.
CHENG Wanli, DENG Yu, HUANG Jianchun. Research on dyeing behavior of indigo naturalis to silk fabrics[J]. Silk Monthly, 2000(12):16-18.
- [3] 王菊芳,钟素琼,夏英美.靛蓝植物染料及其对真丝绸染色性能的探讨[J].四川丝绸,1990(2):27-30.
WANG Jufang, ZHONG Suqiong, XIA Yingmei. Research on indigo and its dyeing behavior of silk fabrics[J]. Sichuan Silk, 1990(2):27-30.
- [4] BECHTOLOD T, TURCANU A, GEISLER S. Process balance and product quality in the production of natural indigo from polygonum tinctorium Ait. applying low-technology methods [J]. Bioresource Technology, 2000(81):171-177.
- [5] SON Young A, HONG Jin Pyo, KIM Tae Kyung. An approach to the dyeing of polyester fiber using indigo and its extended wash fastness properties[J]. Dyes and Pigments, 2004(61):263-272.
- [6] 王艳.靛蓝的化学成分及其结构特征的研究[D].成

都 四川大学 2004.

WANG Yan. Study on the main chemical constituents and their structures in indigo naturals[D]. Chengdu :University of Sichuan 2004.

[7] 钱树臣.靛蓝特性、染色机理及染色过程的中间控制[J].染料工业,1994,31(2):31-34.

QIAN Shuchen. Indigo properties, dyeing mechanism and control in the middle of the process[J]. Dyestuffs and Coloration, 1994, 31(2): 31-34.

[8] 上海市毛麻纺织科学技术研究所.毛织物染整技术[M].北京:中国纺织出版社,2006.

Shanghai Textile Science and Technology Institute of Wool and Linen. Wool Fabric Dyeing and Finishing Techno-

logy[M]. Beijing :China Textile & Apparel Press, 2006.

[9] 罗勇.植物染料复合染色若干问题研究[C]//第28届全国毛纺年会论文集.北京:《毛纺科技》杂志社,2008:63-67.

LUO Yong. Studying about application of mixture dyeing on the natural dyes[C]//The Essays of the 28th National Wool Annual Meeting. Beijing :Wool Textile Journal Publisher, 2008:63-67.

[10] 王秀玲.靛蓝染色中的重现性[J].印染译丛,1995(2):47-51.

WANG Xiuling. The reproducibility of the indigo dyeing[J]. Printing and Dyeing Translation Journal, 1995(2): 47-51.

2009年全国纺织空调除尘新技术及应用研讨会即将召开

2009年全国纺织空调除尘新技术及应用研讨会将于2009年9月下旬在江苏省召开。具体日程安排、地点、时间请在中国纺织工程学会网站(www.ctes.com.cn)查询。

研讨会的主要议题为:1)喷雾风机新技术;2)蒸发冷却空调技术;3)煤灰纱防治新技术;4)纺织车间气流组织改造技术;5)新型纺织除尘设备与系统;6)纺织厂热回收技术;7)新型纺织除尘用过滤材料;8)节能技术典型应用;9)下送风和置换通风技术在纺织厂的应用;10)变风量技术在纺织厂的应用;11)新型纺织空调除尘工程应用设计方法;12)纺织空调除尘教学方法研讨;13)新型纺纱及织造工序对空调除尘的要求及其解决办法。

联系人:张茹 010-65016537 13801080984

徐宏 010-65017776 13910663308