

FMES/H₂O₂/EDDHA-Na/PGM复合体系在低温皂洗中的应用

文 | 王 强

摘要: 传统活性染料皂洗工艺温度高,水、电、汽消耗量大,皂洗后的残液色度高。文章将净洗性能强、剥色性能好的阴离子型表面活性剂脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES)与H₂O₂、马来酸五乙酰葡萄糖酸苷(PGM)、乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)复配得到复合皂洗体系,利用催化剂PGM在低温条件下催化H₂O₂释放出氧化能力更强的过氧酸,快速破坏残液中染料的发色基团,防止水解染料二次上染纤维,解决低温皂洗沾色严重的问题。结果表明,FMES、H₂O₂、PGM、EDDHA-Na用量分别为1.5、3.0、1.0、0.5 g/L时,该复合皂洗体系对活性染料染色织物具有良好的低温皂洗与防沾色效果,节能降耗效果明显。

关键词: 活性染料;低温皂洗;防沾色性能;低温氧化

中图分类号: TS193.71 **文献标志码:** A

DOI:10.16481/j.cnki.ctl.2023.03.011

Application of FMES/H₂O₂/EDDHA-Na/PGM Composites in Low-temperature Soaping

Abstract: Conventional soaping with reactive dyes require high temperature and a large amount of water, electricity and steam, with high colority of soaping residue. An anionic surfactant fatty acid methyl ester, ethoxyl sulfonate (FMES), which has good washing and stripping properties, was compounded with H₂O₂, pentacetyl glucoside maleate (PGM) and sodium ethylenediamine dio-phenylacetate (EDDHA-Na) to form a composite soaping system. The PGM can catalyze the decomposition of H₂O₂ at low temperatures and release more oxidizing peroxyacid, which can destroy the chromophore of the dyes in the residue rapidly, so as to prevent the hydrolyzed dyes from re-dyeing the fibers and solves the serious stains in low-temperature soaping. Results indicated that when the dosage of FMES, H₂O₂, PGM and EDDHA-Na was 1.5 g/L, 3.0 g/L, 1.0 g/L, 0.5 g/L, this soaping system has a good effect on low-temperature soaping and anti-staining for dyed fabrics with reactive dyes, and has obvious energy saving and consumption reduction.

Key words: reactive dyes; low-temperature soaping; anti-staining properties; low-temperature oxidation

活性染料上染棉纤维时,大量的染料并未与纤维形成牢固的共价键,其中一部分染料水解后重新回到染色残液中,另外一部分染料贴附在已固着染料的外层形成浮色,导致织物的色牢度和鲜艳度降低。水解染料和未固着染料是影响染色牢度的主要因素,必须通过皂洗去除。传统的活性染料皂洗工艺温度较高,一般需采用95℃高温皂洗,由于残液色度高,皂洗后还需要用大量清水水

洗,不符合节能降耗的发展方向。

降低皂洗温度可以减少能耗,但会导致皂洗不充分,低温条件下皂洗液对水解染料的分散与增溶效果差,染料易于反沾造成织物表面浮色多、色牢度差,特别是经过后道固色、柔软工艺处理后,极易引起布面色斑、色渍等问题。脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES)具有优异的分散净洗性能,对染料和印花糊料剥离效果好,对染料、元明粉、纯碱增溶性好,脱盐效果明显,有利于纤维中的染料、纯碱和元明粉向皂洗液扩散。马来酸五乙酰葡萄糖酸苷(PGM)能在低温条件

作者简介: 王 强,男,1986年生,硕士,主要从事纺织化学品的研发与应用工作。

作者单位: 上海喜赫精细化工有限公司。

下催化 H_2O_2 快速分解出氧化能力更强的过氧酸，可以氧化染料分子的偶氮键，破坏染料分子的共轭发色体系使染料脱色，降低皂洗残液色度。将FMES、 H_2O_2 、乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)复配后，在催化剂PGM的催化作用下可实现活性染料的低温小浴比皂洗，使织物上的浮色容易充分去除，在获得良好皂洗效果的前提下减少废水排放。

1 试验部分

1.1 原料及仪器

原料：纯棉漂白针织布(周口元昂织造有限公司)；活性黑B、活性红HE、活性黄YK(丽水华康精细化学品有限公司)；纯碱、软水剂(海宁春晖国际贸易有限公司)；元明粉(建德白沙实业有限公司)；质量分数为30%的 H_2O_2 (开封均能化工供应链有限公司)；FMES、EDDHA-Na、PGM(上海喜赫精细化工有限公司)；液碱、柠檬酸(南通友洁化工贸易有限公司)。

仪器：Lambda750型紫外可见分光光度计(三门峡市精密仪器销售有限公司)；Datacolor 600X型电子测色仪(廊坊惠科国际贸易有限公司)；VP-600型电子分析天平(金坛长城精密仪器科技有限公司)；HRE-002Rapid全能型试色机实验室旋转染色机(东莞市永明科贸有限公司)；SW-12AC耐洗色牢度试验机(余姚国立检测设备仪表有限公司)。

1.2 染色及皂洗工艺

染色工艺：初始温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，分别加入浓度为3% (o.w.f)的染料与 0.5 g/L 软水剂，分两次加入 60 g/L 的元明粉，浴比为1:15，以 $1.5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，分两次加入纯碱，保温40 min。

皂洗工艺：经柠檬酸酸洗以及一道水洗后加入一定量的FMES、 H_2O_2 、EDDHA-Na、PGM，皂洗浴比为1:8，升温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 后皂洗15 min，随后用冷水洗两道。

1.3 测试

1.3.1 脱色率

采用分光光度计在染料最大吸收波长处测试起始染液和皂洗残液的吸光度，以脱色率表征对皂洗残液中染料的脱色能力，脱色率计算方法如式(1)所示。

$$\text{脱色率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中， A_0 为起始染液吸光度， A_1 为皂洗后的残液吸光度。

1.3.2 布面变色程度

按照1.2对染色织物进行皂洗，测试染色后棉布的

$\Delta K/S$ 值(皂洗前与皂洗后表现得色量的差值)，表征皂洗前后布面变色程度。

1.3.3 防沾色效果

配制混合活性染料染液(其中活性黑B 2 g/L 、活性红HE 3 g/L 、活性黄YK 3 g/L)，加入质量分数为30%的液碱调节pH值至12，升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温1.5 h，冷却后用柠檬酸调节pH值至中性制得水解染料。将未染色的白布置于上述水解染料中，浸渍15 min， $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后用测色仪测定棉布的表现得色量 K/S 值。 K/S 值越大，表示织物表面颜色越深，防沾色效果越差。

1.3.4 色牢度

按照GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》中的方法3测试耐皂洗色牢度。

2 结果与讨论

2.1 FMES与EDDHA-Na用量对皂洗和防沾色效果的影响

将FMES与EDDHA-Na以不同的用量应用于皂洗工艺，按照1.3.1测试皂洗残液吸光度，按照1.3.3测试棉布的 K/S 值，分别表征皂洗和防沾色效果(表1)。单独使用FMES的皂洗残液吸光度高于单独使用EDDHA-Na的吸光度，这表明FMES的皂洗效果优于EDDHA-Na。试验中，在未添加元明粉的皂洗工艺中，FMES和EDDHA-Na用量分别为 1.5 g/L 和 0.5 g/L 时，皂洗残液吸光度最高，这是由于EDDHA-Na的增溶效果明显，有利于染料向皂洗液扩散和溶解，有助于FMES对染料的剥离。另外，EDDHA-Na可以屏蔽皂洗液中的钙镁等阳离子对FMES的吸附，减少FMES的损耗。这是由于EDDHA-Na带有胺基，容易与棉纤维以氢键结合，使棉纤维带大量的负电荷，与染料之间形成排斥力，阻碍了水解染料对纤维的上染。另外，FMES与EDDHA-Na均有较好的耐盐性能，当元明粉用量为 5 g/L 时，FMES与EDDHA-Na的皂洗效果几乎没有受到影响。

表1 FMES与EDDHA-Na用量对皂洗和防沾色效果的影响

FMES用量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	EDDHA-Na用量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	元明粉用量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	皂洗残液 吸光度	K/S 值
2.0	0	0	0.712	1.498
1.5	0.5	0	0.793	1.470
1.0	1.0	0	0.758	1.155
0.5	1.5	0	0.570	0.720
0	2.0	0	0.619	0.668
2.0	0	5	0.641	1.674
1.5	0.5	5	0.693	1.551
1.0	1.0	5	0.713	1.203
0.5	1.5	5	0.532	0.835
0	2.0	5	0.601	0.797

2.2 PGM与H₂O₂用量对染料氧化降解的影响

通过2.1的分析, FMES和EDDHA-Na两种原料复配后可获得较好的皂洗效果, 由于染料的上染是放热反应, 在低温条件下, 皂洗残液中的浮色也具有很强的上染性能, 导致低温皂洗过程中沾色现象明显。为了提高皂洗后的防沾色性能, 利用H₂O₂将皂洗残液的染料发色基团氧化破坏, 使其失去回沾能力, 从而解决低温皂洗防沾色效果差的问题。H₂O₂在低温条件下分解缓慢, 可以通过催化剂PGM使H₂O₂在低温条件下快速释放出漂白因子, 有效漂白浮色。PGM中含有活化H₂O₂的催化基团, 不仅可以降低H₂O₂漂白的温度, 也可以加快其分解速率。由于皂洗残液中染料与H₂O₂充分接触, 漂白因子优先氧化皂洗液中的染料, 使漂白因子在与纤维表面染料有效接触之前即消耗殆尽, 在降低皂洗液色度的同时减少对织物表面色光的影响。将H₂O₂与PGM以不同的用量按照1.3.1测试脱色率, 按照1.3.2测试布面变色程度, 按照1.3.3测试防沾色效果, 结果如表2所示。

表2 PGM和H₂O₂用量对染料氧化降解的影响

H ₂ O ₂ 用量/ (g·L ⁻¹)	PGM用量/ (g·L ⁻¹)	脱色率/%	染色布ΔK/S值	白布K/S值
1	0	38.15	0.125	1.091
1	0.5	57.47	0.177	0.475
1	1.0	55.81	0.173	0.432
1	1.5	50.38	0.186	0.456
2	0	40.35	0.130	0.991
2	0.5	61.64	0.193	0.295
2	1.0	63.27	0.215	0.316
2	1.5	63.06	0.279	0.364
3	0	47.08	0.151	0.902
3	0.5	66.71	0.282	0.327
3	1.0	76.53	0.334	0.110
3	1.5	75.28	0.290	0.266
4	0	51.27	0.163	0.853
4	0.5	68.55	0.283	0.298
4	1.0	71.91	0.285	0.215
4	1.5	77.36	0.308	0.178

由表2可知, 单独使用H₂O₂时, 即使H₂O₂用量提高至4 g/L, 脱色率仍不高, 并未起到防沾色效果。H₂O₂的氧化能力随着PGM用量的增加先提高后降低, 这是由于PGM用量过高时会导致H₂O₂在短时间内剧烈分解, 部分氧化因子未能与染料发生反应。试验表明, 当H₂O₂和PGM用量为3.0 g/L和1.0 g/L时, 脱色率较高, 为76.53%, 布面ΔK/S值为0.334, 白布K/S值为0.110。综合考虑皂洗效果及成本, 选择H₂O₂和PGM用量为3.0 g/L和1.0 g/L较好。

2.3 不同染料的高温与低温皂洗效果对比

根据FMES和EDDHA-Na对皂洗和防沾色效果的影响以及PGM和H₂O₂对染料氧化降解的影响, 最终确定了FMES、H₂O₂、PGM、EDDHA-Na复合皂洗体系的用量分别为1.5、3.0、1.0、0.5 g/L, 并应用于纯棉织物的低温皂洗。按照1.3.1测试皂洗残液的吸光度, 按照1.3.4测试耐洗色牢度, 并与常规高温工艺比较其皂洗效果(表3)。低温皂洗的残液色度明显低于常规高温皂洗, 皂洗残液中的染料大部分已被氧化降解, 失去发色基团, 几乎不能再次上染纤维, 解决了低温皂洗防沾色性能差的问题。同时较低的废水色度大大减轻了后续污水处理负担, 也符合印染企业节能减排的发展方向。在皂洗色牢度方面, 由于低温皂洗工艺温和, 残液色度低, 褪色牢度略高于高温皂洗, 沾色牢度比高温皂洗高1级。

表3 不同染料的高温与低温皂洗效果对比

染料	常规高温皂洗			低温皂洗		
	残液 吸光度	耐洗色牢度/级		残液 吸光度	耐洗色牢度/级	
		褪色	沾色		褪色	沾色
活性红HE	0.768	4	3	0.170	4~5	4
活性黄YK	0.839	4	3	0.236	4~5	4
活性黑B	0.620	4	3	0.185	4~5	4

3 结论

FMES耐盐性好并具有优异的剥色效果, 低温净洗性能强, EDDHA-Na防沾色性能优异, 皂洗效果好。为了解决活性染料低温皂洗沾色严重的问题, 在皂洗体系中加入H₂O₂破坏浮色的发色基团。但单独使用H₂O₂时, 低温条件下氧化效果较差, 在皂洗体系中添加催化剂PGM后, 可以显著提高H₂O₂氧化降解染料的能力。

FMES、H₂O₂、PGM、EDDHA-Na复合皂洗体系用量分别为1.5、3.0、1.0、0.5 g/L时, 应用于活性染料低温皂洗, 并与常规皂洗工艺比较, 低温皂洗的染色残液色度明显低于常规皂洗, 染料脱色率为76.53%, 并具有优异的防沾色效果。■

参考文献

- [1] 冯娜, 贺江平. 棉织物的低温皂洗工艺[J]. 印染, 2015, 41(20): 28-32.
- [2] 陶然, 付承臣, 吴浩, 等. 活性染料染色低水介质皂洗的可行性研究[J]. 纺织学报, 2015, 36(1): 103-109.
- [3] 许存存, 孙从振, 张成玉, 等. 皂洗酶A对活性染料的降解性研究[J]. 印染助剂, 2016, 33(5): 15-16, 20.
- [4] 王琛. FMEE与FMES的合成及其在退浆中的应用[J]. 印染, 2022, 48(7): 41-44.
- [5] 杨栋樑, 王焕祥. 活化H₂O₂漂白体系新技术的近况(一)[J]. 印染, 2007(2): 44-48.
- [6] 陈英, 刘应东. 活性染料染色后皂洗技术最新进展[J]. 纺织导报, 2014(4): 38-40.
- [7] 王琛, 卢吉超. 马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES二元体系在皂洗中的应用[J]. 印染, 2022, 48(3): 50-52.