

深色染色锦纶 PU 非织造仿皮革布的 残液再利用

王晓飞¹, 赵平阳², 周秋宝¹

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 绍兴县盛鑫印染有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 选用 Drolan 黑色染料应用于非织造仿皮革布深色染色加工, 采用多次吸尽染色法与追加染料连缸染色法, 考察染色后残余染液的再利用价值, 分析其对非织造仿皮革布浓深色染色残液之再利用的可行性。研究表明, Drolan Black RB 和 Drolan Black MRX 染料都有较高的上染吸附率和着色强度, 均适合仿皮布的深色染色。通过吸尽染色法, 可以提高染料的利用率, Drolan 黑色染料染色仿皮革布的最终上染率均能达 95% 以上, 对仿皮染色样的色牢度和色调影响也很小。通过追加染料连缸染色加工法, 所染仿皮革布缸次间染色样的表观颜色深度、色调一致性较好。残液的再利用可降低染料成本和减少废液排放。

关键词: 非织造布; 残液; 金属络合染料; 再利用; 上染率; *K/S* 值

中图分类号: TS199 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2013)02-0014-04

Reuse of Dark Residual Dyeing Liquid of PU Non-woven Imitation Leather Cloth Containing Nylon

WANG Xiaofei¹, ZHAO Pingyang², ZHOU Qiubao¹

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Shaoxing Shengxin Printing and Dyeing Co. Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: Drolan black dye is applied into dark dyeing of non-woven imitation leather cloth. This paper investigates the reuse value of residual dyeing liquid after dyeing and analyzes the feasibility of reusing dark residual dyeing liquid of non-woven imitation leather cloth with multiple absorption dyeing method and the method of dyeing in successive vat with additional dye. The research shows that Drolan Black RB and Drolan Black MRX dyes both have a high dye absorption rate and dye color intensity and apply to dark dyeing of imitation leather cloth. With absorption dyeing method, the utilization rate of dye can be improved; the final dye-uptake of imitation leather cloth dyed by Drolan black dye can reach over 95% and it has a small influence on the color fastness and color tone of imitation leather dyeing sample. With the method of dyeing in successive vat with additional dye, the dyeing sample of imitation leather cloth dyed has a good apparent color depth and color tone consistency. The reuse of residual liquid can reduce the cost of dye and emission of exhausted liquid.

Key words: non-woven fabric; residual liquid; metal complex dyes; reuse; rate of dyeing; *K/S* value

非织造仿革布在结构和性能上模拟天然皮革, 以非织造布为基材, 经聚氨酯等高分子物质浸渍处

理, 形成带有连续开孔的三维网络结构, 具有天然皮革所具有的透气、透湿性能^[1-2]。仿皮革布染色方法有两种, 一种是无纺布成形前的纤维染色, 将染料浓缩液加入到纤维生产前的聚合物熔融液中, 直接生产出有色无纺布, 色牢度较好; 另外是利用常规纺织品染色方法。非织造仿皮革布中的聚氨酯, 在基布

收稿日期: 2012-11-23

作者简介: 王晓飞(1990—), 女, 2009 级轻化工程专业本科生。通信作者: 周秋宝, 高级实验师, zqb5618@yahoo.com.cn。

表面和内部形成不完全连贯的高分子膜,其结构由软链段和硬链段组成。软链段部分结构疏松,是分散染料上染的主要位置,因此分散染料是染聚氨酯的主要染料类型;硬链段中含有多种极性基团(氨基、氨基甲酸基),可以通过氢键和配位键上染酸性和金属络合染料^[2]。随着仿皮革布的普遍应用,锦纶 PU 仿皮革布的浓深色染色后,染色余液中会留下较高含量的残余染料,提高了成本,也不利于环保。

试验选用的 Dorolan 黑色染料是一类分散性金属络合染料,对含聚氨酯的聚酰胺超细纤维制成的人造革具有卓越的配伍组合特性和染色性能^[3]。采用吸尽染色法与连缸染色法,分析其对非织造仿皮革布深色染色残液之再利用的可行性。为深色面料染色工艺的节能环保加工设计提供一些参考。

1 试验

1.1 试验材料与仪器

试验材料:锦纶 PU 非织造仿皮革布(平方米质量为 500 g/m²),Dorolan Black RB 染料,Dorolan Black MRX 染料(杭州多闻化工有限公司),36%醋酸(CP)纯碱(CP),平平加 O,肥皂,渗透剂 JFC,元明粉,雷米帮 A 均为工业级。

试验仪器:Datacolor SF600X 测色配色仪(美国 Datacolor 公司),S22PC 可见分光光度计(上海棱光技术有限公司),HH-6 数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司),SP3401F 电子天平(奥豪斯国际贸易公司),红外染色机(台湾新瑞公司),Y571L 染色摩擦色牢度仪(莱州市电子仪器有限公司),BGY9802A 标准光源箱(杭州赞成机电科技开发中心)。

1.2 试验方法

1.2.1 上染率

染色残液光密度由分光光度法测定,上染率的计算公式如下:

$$\text{上染率}/\% = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

式中: A₁ 为染色残液的光密度; A₀ 为空白染液的光密度。

1.2.2 K/S 值、L*、a*、b* 的测定

由 Datacolor SF600X 测色配色仪测得。

1.2.3 色牢度

耐摩擦色牢度按 GB/T 3920—1997《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定;耐洗色牢度按 GB/T

3921.1—1997《纺织品 色牢度试验 耐洗色牢度:试验 1》测定。

1.2.4 吸尽率

吸尽率按以下公式计算:

$$\text{吸尽率}/\% = 1 - \frac{\text{第 } n \text{ 次吸尽染色残液吸光度}}{\text{第 } n \text{ 次吸尽染色原液吸光度}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{总吸尽率}/\% = 1 - \frac{\text{第 3 次吸尽染色残液吸光度}}{\text{第 1 次吸尽染色原液吸光度}} \times 100 \quad (3)$$

式中: n 为吸尽次数。

1.3 染色工艺

1.3.1 染色条件

染料质量浓度 x g/L,平平加 O 质量浓度 0.5 g/L,36%醋酸 1 mL/L,浴比 1:30,时间 70 min,温度 105 ℃。

1.3.2 吸尽法染色

将每次染色后所留下的残余液继续进行新面料再染色,测定染色上染百分率、表面得色量 K/S 值。

1.3.3 连缸染色法

在染后的残液中补加一定量的染料,分别采用中性和弱酸性两种染色方法(图 1),使其保持与前缸染液条件相一致,测定染色布的表面得色量与颜色指标。

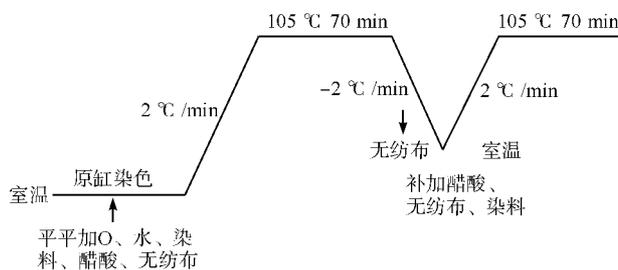


图 1 连缸染色工艺曲线

Fig. 1 Process curve of dyeing in successive vat

2 结果与讨论

2.1 吸尽染色法

按 1.3.1 染色条件,选用 Dorolan Black RB 和 Dorolan Black MRX 两种染料,设计染料质量浓度分别为 1.75、3.5、5.25、7.8.75 g/L,测定每一次染色前原液吸光度,染色后残液吸光度,并计算吸尽率,测定仿皮染色布样表面得色量 K/S 值及其耐摩擦色牢度,结果见表 1 和表 2。

表 1 中,第一次吸尽染色时,随着染料质量浓度的增加,两种染料的吸尽率也逐渐下降,但下降

的程度有差异,其中 Black MRX 染料吸尽率从 93.98% 下降到了 46.12%,下降的幅度较明显,显然 PA/PU 无纺布对 Black RB 染料的吸尽率较高,更容易上染纤维。染色浓度为 1.75 ~ 3.50 g/L 的第二次吸尽染色中,残液光密度已很小(小于 0.12),总吸尽率已达 95% 以上,不需继续染色,而质量浓度为 5.25、7、8.75 g/L 的高浓度吸尽染色中,Black RB 染料的第一次吸尽率均大于 80%,而 Dorolan Black MRX 染料小于 70%。通过二次、三次吸尽染色,染料的总吸尽率已能超过 95%。由于染料结构有一定差异,一般对于染色吸尽率低的染料,可以增加吸尽的次数。表 2 为多次吸尽染色布样之表面得色量和色牢度结果。

表 1 非织造仿皮布吸尽法染色的各次吸尽率
Tab. 1 Absorption rate of non-woven imitation leather cloth dyed with absorption method

染料	染料质量浓度/(g·L ⁻¹)	一次吸尽率/%	二次吸尽率/%	三次吸尽率/%	总吸尽率/%
Dorolan	1.75	93.64	36.36	-	95.95
	3.50	93.84	42.86	-	96.48
Black RB	5.25	93.21	50.00	0.00	96.60
	7.00	88.74	72.00	9.52	97.15
Dorolan	8.75	82.98	79.41	17.86	97.12
	1.75	93.98	62.50	-	97.74
Dorolan	3.50	81.29	87.10	-	97.59
	5.25	68.04	89.43	77.27	99.29
Black MRX	7.00	50.92	73.23	89.26	98.59
	8.75	46.12	65.49	86.38	97.47

表 2 非织造仿皮布吸尽法染色品的表面得色量 K/S 值和摩擦色牢度

Tab. 2 K/S value of surface color yield and color fastness to rubbing of non-woven imitation leather cloth dyed with absorption method

染料	染料质量浓度/(g·L ⁻¹)	第一次染色			第二次染色			第三次染色		
		K/S 值	干摩	湿摩	K/S 值	干摩	湿摩	K/S 值	干摩	湿摩
Dorolan Black RB	1.75	13.78	5	4	0.78	4~5	4	-	-	-
	3.50	25.34	4~5	3~4	1.35	4~5	4	-	-	-
	5.25	29.37	4	3	2.32	4~5	4	0.33	4~5	4
	7.00	32.73	3~4	2~3	4.59	4~5	4	0.53	4~5	4
	8.75	35.89	3	2	8.12	4~5	3~4	0.91	4~5	4
Dorolan Black MRX	1.75	16.58	5	4~5	1.65	4~5	4	-	-	-
	3.50	26.23	4~5	3~4	5.14	4~5	4	-	-	-
	5.25	32.26	4	3	13.42	4~5	3~4	2.24	4~5	4
	7.00	33.11	3~4	2~3	24.48	4	3	7.65	4~5	4
	8.75	33.61	3	2	26.08	3~4	2	14.68	4~5	3~4

由表 2 看出,随着染料质量浓度的提高,无纺布表面得色量 K/S 值增加,吸附在纤维表面的染料增多,导致色摩擦牢度下降,其中干摩比湿摩色牢度要高 0.5 级到 1 级。这是由于染料具有一定的水溶性,会促进染料的转移,经过第二次、第三次吸尽的染色物,其表面得色量较前一次染色样浅,其色摩擦牢度都有所提高。而两种染料所染同样浓度的染色样,摩擦色牢度一致。分析染色浓度与表面得色量 K/S 值关系,在质量浓度 7 g/L 以内,两种染料提升趋势相似,继续提高浓度,Black RB 染料染色深度还有提高,而 Black MRX 染料染色样已达到饱和,K/S 值几乎不变。相同浓度染色样的 K/S 值,Black MRX 染料较 Black RB 染料表现得更深,说明 Black MRX 染料亲和力更高^[4]。由于 Black RB 染料由无磺基、单磺基及分散性 1:2 金属络合染料所组成,Black MRX 染料为双磺基 1:2 金属络合染料,两者在中性、弱酸

性条件下染色时,其在锦纶上表现为二元吸附特征,以库仑力、范德华力和氢键染着于锦纶、氨纶中,形成金属配合物结构,较好地提高了键合能力及色牢度。

2.2 连缸染色

连缸染色是一种将每缸染色后的染料残液通过补加染料再续缸染色的工艺。针对该种染料结构类型,分别采用中性染色法和弱酸性染色法进行,弱酸染色用补加醋酸来调节每缸染浴的 pH 值在 5.5 左右,而中性染色法,不加酸碱直接进行染色。选用 Dorolan Black MRX 染料,进行 7 次连缸染色试验,由 2.1 试验结果可知,Black MRX 染料的一次染色上染率大约 80%,因此,通过在染色残液中补加 20% 染料量,每缸染料补加量保持一致,在补加完染液的染缸中加入白色原仿皮布,继续同样工艺流程的染色加工。每次染色完成后取出染布进行后处理、烘干、平衡、测量,7 次连缸染色效果用染后织物的表面得色量 K/S 值,颜色

指标 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 等表示 结果如图 1、表 3。

染色条件: 染料质量浓度 3.5 g/L, 平平加 O 质量浓度 0.5 g/L, 36% 醋酸 1 mL/L, 时间 70 min, 温度 105 °C, 浴比 1:30。

表 3 中, 颜色指标 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 为连缸染色中 2[#]~7[#](对应 2~7 次连缸染色) 的每个色样与头缸 1[#] 染色样进行比较的结果。可见, 无论是加酸与否, 染色样的颜色深度基本在均值上下变动, 其每缸染色样之间的偏差很小。另外, 通过改变染浴 pH 值, 即中性和弱酸性染色方法, 酸性浴染色中似乎可以促进含双磺基络合染料与纤维之间离子键的结合, 但每缸次之间也没有规律。分析无纺布染色样的颜色指标, 如色调 Δa^* 、 Δb^* , 数值较小, 也就是色调偏向很小, 与头缸 1[#] 色样一致, 缸次间改变也很小。明

度 ΔL^* 反应了布样颜色的深浅改变, 中性染色加工条件中, 第一缸色样稍深于其余缸次, 而 2[#]~7[#] 缸染色样颜色相互差异均微小。因此, 对于双磺基 1:2 金属络合染料, 它与锦纶、聚氨酯之间更重要的是共价键键合能的作用, pH 值的影响较小。

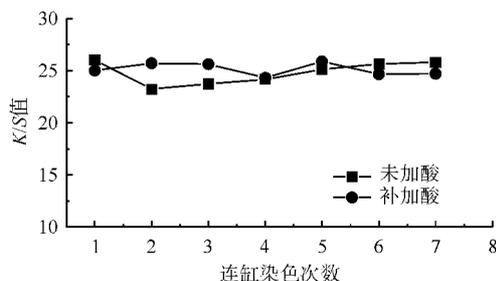


图 1 pH 值对连缸染色的影响

Fig. 1 Effects of pH values on dyeing in successive vat

表 3 非织造仿皮布连缸染色后各项指标

Tab. 3 Various indicators after dyeing of non-woven imitation leather cloth in successive vat

编号	未加		补加		ΔL^*		Δa^*		Δb^*	
	K/S 值	相对偏差 / %	K/S 值	相对偏差 / %	未加	补加	未加	补加	未加	补加
1 [#]	26.02	4.86	25.01	0.48	-	-	-	-	-	-
2 [#]	23.23	-6.38	25.71	2.31	1.38	-0.72	-0.02	0.04	-0.35	-0.26
3 [#]	23.74	-4.32	25.62	1.95	1.42	-0.25	0.15	-0.13	-0.37	-0.09
4 [#]	24.15	-2.67	24.32	3.22	1.48	0.62	0.04	0.03	-0.56	-0.31
5 [#]	25.12	1.24	25.88	2.98	1.52	-0.13	0.14	0.04	-0.54	-0.37
6 [#]	25.63	3.29	24.67	1.83	1.54	0.39	0.06	0.02	-0.58	-0.32
7 [#]	25.80	3.98	24.70	1.71	1.48	0.59	0.14	-0.13	-0.61	-0.18

连缸染色具有节能、节水、节染化料、节工时和少排污水, 具有较好的实际应用价值。当然, 随着连缸次数的增加, 染液中的成分会发生改变, 残留染料的上染能力也可能会有所改变, 包括从染色布原料中落入的纤维等杂质, 对后缸的染色效果造成某些干扰。可以通过机械分层, 沉淀, 过滤, 或者利用技术人员在长期工作中积累的经验, 修正配方, 尽可能做到人机互补, 增加连缸次数与减小缸差。

3 结论

1) Dorolan Black RB 染料有很高的上染吸附率, 而 Dorolan Black MRX 染料有更高的染料着色强度, 因此, 两者均适合仿皮布的深色染色。

2) 通过仿皮布的深色染色残液的吸尽染色法, 可以提高染料的利用率, 对仿皮染色样的色牢度和色调影响也很小, 且减少废液排放。

3) 连缸染色法中通过补加染料的连续染色, 可以达到与首次染色样深度和色调一致的效果, 实现染料的充分利用, 大大降低废液排放。

参考文献:

[1] 卢志敏, 钱晓明. 桔瓣型双组分纺粘法非织造布的开纤方法及开纤效果评价[J]. 现代纺织技术, 2011, 19(5): 62-64.
LU Zhimin, QIAN Xiaoming. The open fiber method and open fine effect evaluation of orange peel bicomponent spunbond process nonwovens [J]. Advanced Textile Technology 2011, 19(5): 62-64.

[2] 何建江. 针刺法非织造布技术现状和工艺要点[J]. 现代纺织技术, 2011, 19(2): 49-51.
HE Jianjiang. Present situation and technology points of needle-punched nonwoven [J]. Advanced Textile Technology 2011, 19(2): 49-51.

[3] 郭惠仁, 周秋宝, 陈君莉. 超细 PA/PU 仿皮非织造布的 DOROLAN 染色性能[J]. 印染, 2008, 34(2): 15-17.
GUO Huiren, ZHOU Qiubao, CHEN Junli. Dyeing behavior of superfine PA/PU leather-like nonwoven fabric with DOROLAN [J]. Dyeing & Finishing 2008, 37(2): 15-17.

[4] 赵涛. 染整工艺与原理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 164-187.
ZHAO Tao. Process and principle of dyeing and finishing [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2009: 164-187.