

硫化黑染色棉织物的臭氧脱色动力学分析及性能表征

帅旗¹,徐浪¹,别必涵²,易长海²,左丹英^{1,*}

(1.武汉纺织大学 省部共建纺织新材料与先进加工技术国家重点实验室,湖北 武汉 430200;

2.武汉纺织大学 先进纺织制造及清洁生产国家地方联合工程实验室,湖北 武汉 430200)

摘要:采用臭氧对硫化黑染色棉织物进行脱色处理,对脱色反应的动力学过程进行分析,并对脱色后的棉织物结构和力学性能进行表征,结果表明,硫化黑染色棉织物的臭氧脱色过程遵循准二级动力学方程,其过程比硫化黑染料溶液的臭氧脱色过程要复杂,臭氧不仅与染料分子发生作用,也会与纤维上基团发生作用;由电镜图可以看出,随着臭氧处理时间的延长,纤维表面的细纹会增多,80 min后会出现剥离性斑块,臭氧处理后织物的拉伸强力下降,断裂伸长率几乎不变,其干摩擦牢度均强于湿摩擦牢度,干摩擦牢度一般在4~5级之间,湿摩擦牢度一般在3~4级之间。

关键词:臭氧脱色;动力学;棉织物;硫化黑染料

中图分类号:TS 195.5

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2022)09-0019-05

牛仔服装相比于其他服装最鲜明的特色是仿旧处理,仿旧穿起来具有年代感。硫化黑染色牛仔布的传统洗水方法是使用氧化剂,如次氯酸钠、高锰酸钾和过氧化氢等强氧化剂,破坏硫化黑的显色基团,但是硫化染料染色含有大量的硫元素,普通的氧化方法对环境污染很大^[1]。

臭氧是一种强氧化气体,具有氧化能力强、反应快、无二次污染的特点,因其强氧化性而替代氯与H₂O₂广泛应用于造纸业与工业废水处理^[2-4]。纺织领域中臭氧的应用与研究多集中于棉织物染色前的漂白处理,臭氧可与木素大分子中的苯环、双键、共轭羰基等反应,使显色基失去“生色”能力达到漂白目的^[5-6],并且臭氧漂白无需化学试剂便可以在室温条件下用更短的时间、更少的水实现同样的工艺效果^[7-8]。目前,应用臭氧进行染色牛仔脱色的研究渐渐增多,如靛蓝、活性染料、偶氮染料牛仔布等,研究结果普遍认为,臭氧使染色织物脱色的原因主要是臭氧与染料分子中C=O、C=C等不饱和键反应产生醛基、羰基或羧基等,使生色基失色^[9-13]。然而对于硫化黑染色牛仔棉织物的脱色研究较少,本次试验对硫化黑染色的棉织物进行臭氧脱色,探究臭氧脱色硫化黑棉织物的动力学过程及脱色机理,并对脱色织物性能进行测试,为硫化黑

织物的臭氧洗水工艺参数提供试验依据。

1 试验部分

1.1 试验材料

硫化黑染色的棉织物为3/1斜纹棉织物,质量为135 g/m²,厚度为0.24 mm,经密为298根/(10 cm),纬密为312根/(10 cm),由广东省均安牛仔研究院提供。

1.2 试验方法

在温度25℃、湿度60%的恒温恒湿环境中,将臭氧发生器(FL-810ET,深圳飞立电器有限公司)旋钮旋转到最大浓度“100%”对应的刻度100 mg/L,气流量5 L/min,尾气处理后由通风橱排出,接着打开气控开关和臭氧开关,在洗水反应装置内通臭氧约3 min后,排除装置内的空气,将润湿好(含湿量150%)的面料样品放入洗水反应装置内,面料放入开始计时,共处理120 min,前30 min内每5 min取一次样,30 min后每10 min取一次样,在自然环境下风干,待完全干透用来测试。

1.3 性能测试与表征

采用扫描电镜(型号JSM-7800F,日本电子株式会社)观察织物的纤维表面形貌。采用HG026H型电子织物强力机(温州大荣纺织仪器有限公司)进行织物的拉伸性能测试,测试过程参照国家标准GB/T 3923.1—2013《纺织品织物拉伸性能第1部分:断裂强力和断裂伸长率的测定》。摩擦牢度在Y571B型染色牢度摩擦仪(温州方园仪器有限公司)进行测试,过程

收稿日期:2022-03-25

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2020CFB799);湖北省大学生创新训练计划项目(S202010495004)

第一作者:帅旗(1998—),男,硕士研究生在读,主要研究方向为功能纺织品开发。

*通信作者:左丹英,E-mail:wtums8866@163.com。

参照国家标准 GBT 3920—2008《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》。采用美国爱色丽 Colori7 测色配色仪测试 K/S 值以及 L^* 、 a^* 、 b^* 值,每个样品测 5 次,求出平均值,测试环境温度为 25 °C,湿度为 60%。

2 结果与讨论

2.1 硫化黑染色棉织物的色坐标和 K/S 值

硫化黑染色的棉织物的 K/S 值为 24.891 6, L^* 为 15.61, a^* 值为 0.43, 正值, 面料稍稍泛红光, b^* 为 -0.642, 负值, 则表示面料泛蓝光, 且数值很小, 偏差不大。

2.2 臭氧脱色后的硫化黑染色织物的色坐标变化与 K/S 值变化

图 1 是硫化黑染色的棉织物在 pH 值为 7、含湿量为 150% 时不同氧化时间的织物的 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* , 试验中的测试指数 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* , 是未处理的原样和脱色样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 的差值。由图 1 可以得出, ΔL^* 值呈现有规律的增加, 臭氧处理织物后使织物的得色量降低, 色深变浅, 亮度也有一定程度的增加; 织物经过长时间的臭氧处理后 a^* 由正值变为负值, 表示织物由偏红变为偏绿; 织物经过长时间的臭氧处理后 b^* 值慢慢减小, 表示织物偏蓝的程度在加大。经过长时间的臭氧处理后, 通过目测可以看见织物颜色变浅, 并有一定程度的泛绿。处理时间越长, 最后颜色越浅, 呈现青绿色, 尤其是 Δb^* 在最后 10 min 的变化比较急促, 其速率变大可能是导致最后 10 min 内 K/S 值变化的原因。

图 2 是臭氧脱色后棉织物 K/S 值的变化情况, K/S 值在前 80 min 的下降幅度明显大于后 40 min 的下降幅度, 前 80 min 内棉织物的 K/S 值下降了约 16 个单位, 后 40 min 只下降了 2 个单位。经过 120 min 臭氧处理后, 棉织物的颜色已经明显变淡, 亮度提高。表明随着臭氧脱色的进行, 棉织物上染料不断遭到破坏, 染料浓度降低, 由于臭氧更容易直接与织物表面的染料发生作用, 纤维内部的染料较少被氧化, 这也可能是处理后期 K/S 值降低速率变慢的原因之一。

2.3 染色织物的臭氧脱色动力学分析

光线照射到织物表面, 大部分都会被织物吸收和散射, 只有少部分才会被反射, 织物对光的吸收主要由染料的性质决定^[14-15]。根据理论, K/S 值是关于测试物在可见光 400~700 nm 范围内反射率的函数, 其中最大

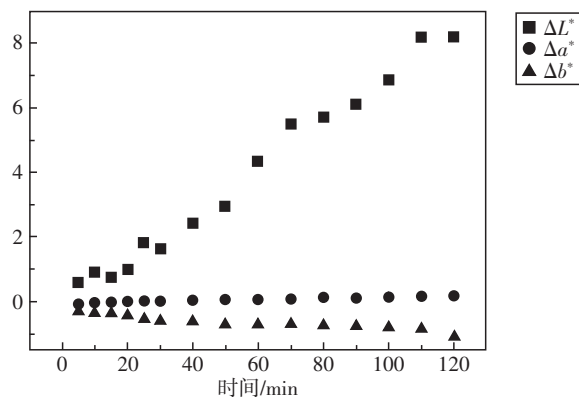


图 1 臭氧处理后的织物 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 值变化

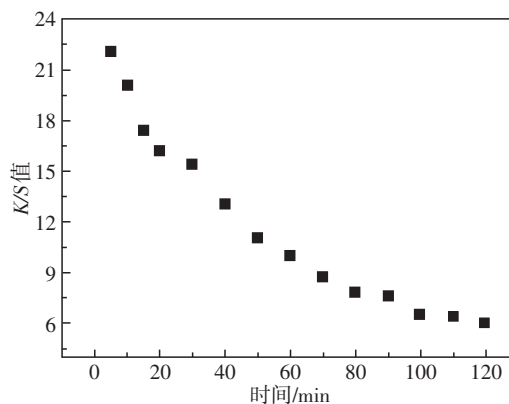


图 2 臭氧处理后的织物 K/S 值变化

波长处 K/S 值可以直观地反映出测试物的颜色深浅, 同时因为 K/S 值有加和性, 其加和性可以反映出染料微粒对光的吸收能力和散射能力还与染料浓度皆成正比^[16]。故可以分析染色棉织物的 K/S 值来分析织物上染料的浓度和分布均匀程度。臭氧脱色染色棉织物的过程可以通过 K/S 值来间接表征织物上染料的浓度, 通过脱色动力学来判断臭氧脱色过程的复杂程度。臭氧脱色过程与织物染色过程类似, 臭氧脱色反应与臭氧在织物上的扩散作用有关, 纤维表面的臭氧浓度高, 纤维内部存在浓度梯度, 臭氧在纤维内部的扩散程度是决定脱色快慢的关键, 因为 K/S 值与织物上染料浓度存在线性关系, 本试验无法直接测得染料浓度, 将样品测得臭氧脱色后的 K/S 值代入动力学方程进行处理, 分析硫化黑染色棉织物的臭氧脱色机理。

由图 2 可知, K/S 值与时间 t 不呈现线性关系, 所以硫化黑染色棉织物的臭氧脱色不能用零级动力学方程 ($(K/S)_t = (K/S)_0 - kt$) 进行模拟。一级、二级、三级动力学方程式见式(1)、(2)、(3)。

一级反应:

$$\ln(K/S)_t = \ln(K/S)_0 - kt \quad (1)$$

二级反应:

$$\frac{1}{(K/S)_t} = \frac{1}{(K/S)_0} + kt \quad (2)$$

三级反应:

$$\frac{1}{(K/S)_t^2} = \frac{1}{(K/S)_0^2} + kt \quad (3)$$

式中: $(K/S)_t$ 为处理时间 t 时的 K/S 值; $(K/S)_0$ 为原样的 K/S 值; k 为反应速率常数; t 为臭氧脱色反应时间。

分别以 $\ln(K/S)$ 、 $\frac{1}{(K/S)_t}$ 及 $\frac{1}{(K/S)_t^2}$ 为因变量, 时间 t 为自变量, 利用公式(1)、(2)、(3) 计算出不同时刻的 $\ln(K/S)$ 、 $\frac{1}{(K/S)_t}$ 及 $\frac{1}{(K/S)_t^2}$, 再计算分析得出各自的反应速率常数 k , 一级、二级、三级动力学拟合曲线如图 3(a)、(b)、(c) 所示, 各级动力学方程模型的相关系数和反应速率常数见表 1。

如图 3(a) 所示, 采用一级动力学方程进行模拟时发现, 在较短的时间内 (15 min) 或者较长的时间内 (100~120 min), 拟合的直线明显偏离数据点, 相对应的 R^2 为 0.975 79, 同理, 对于采用三级动力学方程进行拟合时, 同样在较短的时间内 (15 min) 或者较长的时间内 (100~120 min), 拟合的直线明显偏离数据点。如图 3(c) 所示, 相对应的 R^2 为 0.961 44, 但是, 当采用二级动力学方程进行拟合时, 如图 3(b) 所示, 在整个时间范围内, 拟合的直线与数据点非常一致, 此时二级反应方程拟合的 R^2 数值最大, 为 0.992 6, 表明线性拟合的效果非常好, 臭氧脱色随着时间的变化关系倾向于二级动力学方程。

有研究表明, 臭氧对染料溶解在水中的脱色作用一般遵循准一级反应^[17], 而在本试验的臭氧脱色过程中, 臭氧不仅与染料分子发生作用, 也会与纤维上基团发生作用, 甚至可能还会有染料上的基团与棉纤维上任意羟基组成的化学键受臭氧的影响而分解破坏, 其反应过程比单纯的臭氧氧化染料液体要复杂得多。试验结果说明臭氧脱色面料的动力学过程满足准二级动力学方程, 也说明臭氧脱色染色棉织物的过程比臭氧脱色染色溶液的过程要复杂得多。

表 1 硫化黑染色纯棉织物臭氧脱色动力学方程拟合结果

| | 一级反应 | 二级反应 | 三级反应 |
|---------------------|-----------|----------|--------------------------|
| R^2 | 0.975 79 | 0.992 6 | 0.961 44 |
| K/min^{-1} | -0.011 37 | 0.001 08 | $2.235 4 \times 10^{-4}$ |

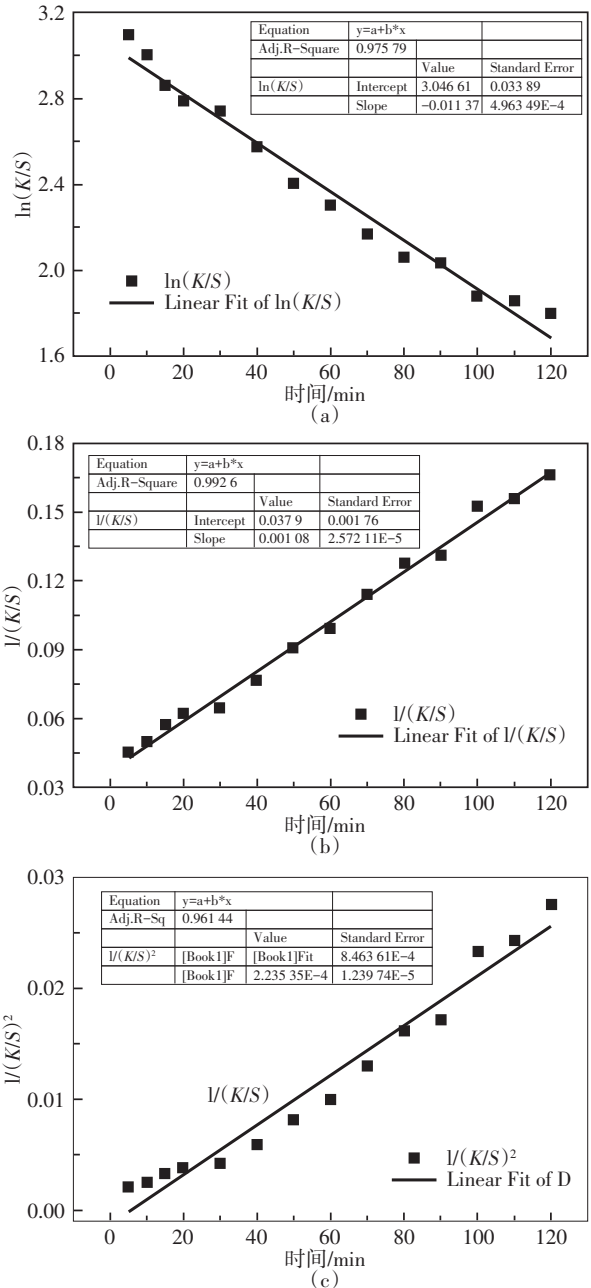


图 3 染色棉织物臭氧脱色随时间变化的动力学分析

2.4 臭氧处理不同时间的织物结构和性能分析

图 4 是臭氧氧化不同时间的织物表面电镜照片, 可以看出, 未经臭氧处理的棉纤维表面完整并光滑, 无明显的附着物和破损, 符合棉纤维的形态特征, 随着臭氧处理时间的增加, 纤维开始有细微破损, 40 min 后, 纤维表面出现细微但较长的裂纹。再随着时间的增加, 当处理时间达到 60 min 时, 织物上可以看到带状或小面积的破损, 其转曲部分有孔洞存在, 破损应该是木质素和木聚糖的分解产物, 棉纤维表面有很多附着的木质素和木聚糖物质, 当处理时间为 80 min 时纤维

出现剥离性斑块,这些斑块应该是木质素和木聚糖物质脱落导致的。最后,在其他适宜条件下臭氧处理 120 min 时,纤维表面产生了很多裂痕,也有大面积的条状沟痕,此时纤维表面非常粗糙,纤维受损严重,这是织物断裂强力下降的原因。

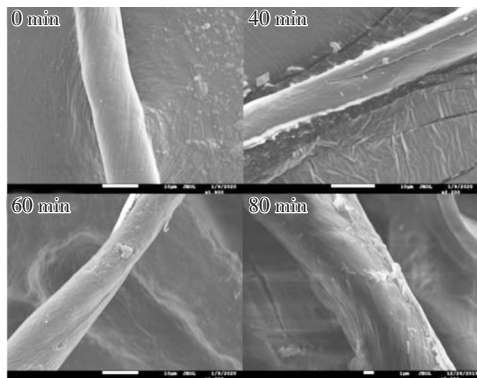


图 4 不同时间臭氧处理后面料的电镜图

2.5 臭氧处理不同时间下织物的性能分析

臭氧处理让织物脱色的原理是破坏织物上染料的发色基团,但是臭氧也会对棉织物中的纤维素或木素进行氧化分解,所以织物的力学性能无可避免地会受到一定程度的损伤,由表 2 的数据可以看出,织物的干摩擦色牢度比湿摩擦色牢度要好,经过长时间的臭氧处理,织物的干摩擦色牢度变化不大。从表 2 得出:影响最为明显的是拉伸强力,拉伸伸长率的变化却不大。随着臭氧处理时间的延长,织物的拉伸强度逐渐下降,当臭氧处理 60 min 左右时,拉伸强力最低,这是由于氧化使得织物纤维表面的染料与纤维素部分降解,使得纤维的强度下降,但随着时间的延长,强力趋于稳定,甚至还有小幅度的上升,此时织物会有一定的脆性,织物的厚度也有一定程度的增加,这可能是由于随着氧化的继续进行,臭氧分子较难进入纤维内部,氧化速率下降,同时溶胀的纤维的结晶度得到一定的提高,厚度也有所增加,因此表现出强度有所增强,但对比原样,还有约有 17% 左右的下降。

表 2 臭氧处理后织物摩擦色牢度和拉伸性能的测试

| 时间 /min | 干摩擦色牢度/级 | 湿摩擦色牢度/级 | 断裂强力 /cN | 断裂伸长率 /% |
|---------|----------|----------|----------|----------|
| 0 | 4~5 | 4 | 1 029.0 | 10.25 |
| 5 | 4~5 | 4 | 972.1 | 11.50 |
| 10 | 4~5 | 3~4 | 967.5 | 12.95 |
| 15 | 4 | 3~4 | 956.8 | 15.25 |
| 20 | 4~5 | 3 | 925.6 | 11.75 |
| 25 | 4~5 | 3 | 915.8 | 11.05 |
| 30 | 5 | 2~3 | 896.6 | 12.50 |

续表

| 时间 /min | 干摩擦色牢度/级 | 湿摩擦色牢度/级 | 断裂强力 /cN | 断裂伸长率 /% |
|---------|----------|----------|----------|----------|
| 40 | 5 | 3 | 908.2 | 12.10 |
| 50 | 4~5 | 3 | 897.5 | 11.55 |
| 60 | 4~5 | 3 | 874.9 | 10.80 |
| 70 | 4 | 3 | 885.4 | 11.15 |
| 80 | 4 | 3~4 | 884.3 | 10.05 |
| 90 | 4~5 | 3 | 845.6 | 9.45 |
| 100 | 4~5 | 2~3 | 861.2 | 10.55 |
| 110 | 4 | 3 | 875.6 | 10.10 |
| 120 | 4 | 2~3 | 861.5 | 10.80 |

3 结 论

(1)硫化黑染色棉织物经臭氧处理后,亮度增加,色光由从偏红转向偏绿,并且更加偏蓝。

(2)硫化黑染色棉织物经臭氧处理后的 K/S 值分别经过一级、二级、三级动力学方程模拟,得出硫化黑染色棉织物的臭氧脱色过程遵循准二级动力学方程,相关性系数为 0.992 4,平均脱色速率为 0.001 07 min⁻¹,说明硫化黑染料在纯棉面料的臭氧脱色过程相比于硫化黑染料在溶液中的臭氧脱色过程要复杂。

(3)硫化黑染色棉织物经臭氧处理后的表面纤维结构被破坏,出现一些剥离性斑块,这使得织物的拉伸强力对比原样均有一定程度的下降,最终强力对比原样均有大于 17% 的损失;并且织物的干摩擦色牢度好于湿摩擦色牢度,干摩擦色牢度一般在 4~5 级之间,湿摩擦色牢度一般在 3~4 级之间。

参考文献:

- [1] WATT R, ROUX C, ROBERTSON J. The population of coloured textile fibres in domestic washing machines[J]. Science & Justice, 2005, 45(2):75-83.
- [2] 杨桂花, 张凯, 陈洪国, 等. 纸浆臭氧漂白技术的研究进展与应用[J]. 中国造纸, 2019, 38(12):58-64.
- [3] TRIPATHI S K, BHARDWAJ N K, GHATAK H R. Developments in ozone-based bleaching of pulps[J]. Ozone-Science and Engineering, 2019, 42(2):194-210.
- [4] GUYER G T, NADEEM K, DIZGE N. Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 139: 488-494.
- [5] EREN H A, AVINC O, ERISMIS B, et al. Ultrasound-assisted ozone bleaching of cotton[J]. Cellulose, 2014, 21

- (6):4643-4658.
- [6] RONCERO M B, COLOM J F, VIDAL T. Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(4):411-412.
- [7] PRABAHARAN M, NAYAR R C, KUMAR N S, et al. A study on the advanced oxidation of a cotton fabric by ozone[J]. Coloration Technology, 2000, 116(3): 83-86.
- [8] PRABAHARAN M, RAO J V. Study on ozone bleaching of cotton fabric-process optimisation, dyeing and finishing properties[J]. Coloration Technology, 2001, 117(2):98-103.
- [9] BEN HMIDA S, LADHARI N. Study of parameters affecting dry and wet ozone bleaching of denim fabric[J]. Ozone: Science & Engineering, 2016, 38(3):175-180.
- [10] KAN C, CHEUNG H, CHAN Q. A study of plasma-induced ozone treatment on the colour fading of dyed cotton [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 3514-3524.
- [11] MAO Y H, GUAN Y, LUO D H, et al. Investigation of a homogeneous activating ozonation method in the rinsing procedure of cotton fabric dyed with reactive dye[J]. Coloration Technology, 2011, 127(4):256-267.
- [12] KHALIL E. Sustainable and ecological finishing technology for denim jeans[J]. AASCIT Communications, 2015, 2(5):159-163.
- [13] HAMIDA S B, SRIVASTAVA V, SILLANPAA M, et al. Ecofriendly bleaching of indigo dyed garment by advanced oxidation processes[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 158(1): 134-142.
- [14] 徐海松, 叶关荣. 颜色配方自动预测及其在纺织工业中的应用[J]. 照明工程学报, 1996, 7(1):17-22.
- [15] 徐海松. 颜色技术原理及在印染中的应用(三)第三篇 CIE 标准色度系统[J]. 印染, 2005, 31(20):32-36.
- [16] 纵瑞龙, 王建明, 郝新敏. K/S 值与 Integ 值差异的探讨 [J]. 印染, 2006(24):30-33.
- [17] LALL R, MUTHARASAN R, SHAH Y T, et al. Decolorization of the dye, Reactive Blue 19, using ozonation, ultrasound, and ultrasound-enhanced ozonation[J]. Water Environment Research, 2003, 75(2): 171-179.

Kinetic Analysis and Performance Characterization of Ozone Decolorization of Sulfur Black Dyed Cotton Fabric

SHUAI Qi¹, XU Lang¹, BIE Bihan², YI Changhai², ZUO Danying^{1,*}

(1.State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technology,
Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China; 2. State Key Engineering Laboratory

for Advanced Textile Processing and Clean Production, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: The ozone decolorization treatment of sulfide black dyed cotton fabric was carried out, the kinetic process of the decolorization reaction was analyzed, and the structure and mechanical properties of the decolorized cotton fabric were characterized. The results showed that the ozone decolorization process of sulfide black dyed cotton fabric followed the quasi-second-order kinetic equation, the process was more complicated than the ozone decolorization process of sulfur black dye solution. Ozone not only interacted with dye molecules, but also with groups on fibers. It can be seen from the electron micrograph that with the extending of ozone treatment time, the fine lines on the fiber surface increased, and peeling appeared after 80 min. After the ozone treatment, the tensile strength of the fabric decreased, and the elongation at break was almost unchanged. The dry rubbing fastness was stronger than the wet rubbing fastness. The dry rubbing fastness was generally 4-5 and the wet rubbing fastness was generally 3-4.

Key words: ozone decolorization; kinetics; cotton fabric; sulfur black dye

创新节能减排 引领循环经济