

环保型和节能型染料的发展概况

陈荣圻

(上海纺织印染职工大学,上海 200082)

随着 20 世纪 80 年代以来高新技术的发展,染料工业形成了纺织染料与功能染料两大板块。从产量而言,纺织染料为重。进入 21 世纪以来,世界纺织纤维产量以年均 2.7% 速度增长,合成纤维更以年均超过 5% 速度增长,给纺织染料的发展带来了机遇。聚酯纤维与纤维素纤维覆盖纺织纤维总量的 82% 以上,新染料的开发集中解决这两大类纤维的着色。分散染料和活性染料的消耗量各占染料总量的 26% 和 25%,我国分散染料产量占染料总产量的 55% 左右,新品种的开发也集中于活性染料和分散染料。

1 环保型染料的发展

自 1994 年德国政府颁布《食品和日用消费品法》(第二修正案)以来,新开发的染料基本上都是环保型染料。环保型染料应包括以下几个方面的内容:

(1) 不含法规规定的致癌芳香胺,无论在偶氮染料的重氮组分还是游离于染料中,均不含这些致癌芳香胺;

(2) 染料本身无致癌性,无致敏性,无毒性;

(3) 可萃取的重金属在最低限量之内;

(4) 甲醛含量在最低限量之内;

(5) 不含环境激素和持续性有机污染物;

(6) 不产生污染环境的化学物质;

除此之外,环保型染料还必须在牢度性能和染色性能上达到标准。环保型染料的发展是染料发展历史上的一个里程碑。

1.1 环保型活性染料的发展

活性染料很少用现行法规规定的致癌芳香胺作为偶氮染料的重氮组分,因此,不可能还原裂解出致癌芳香胺,除非用于非重氮组分,因反应不完全而游离于染料之中。

活性染料的环保问题主要表现在固色率低,无机盐用量高,含有重金属和某些染色牢度差等方面。因此,开发环保型活性染料的重点是提高固色率、减少盐用量、不含重金属和提高染色牢度等方面。

一般活性染料固色率在 50% ~ 65%,最低的仅 40%,最高的约 80%。全世界每年在印染加工过程中,有 4 万吨以上的各类染料随排水流失,对水质造成严重污染,其中活性染料最为突出,流失率高达 20% ~ 50%。开发高固色率活性染料至关重要。

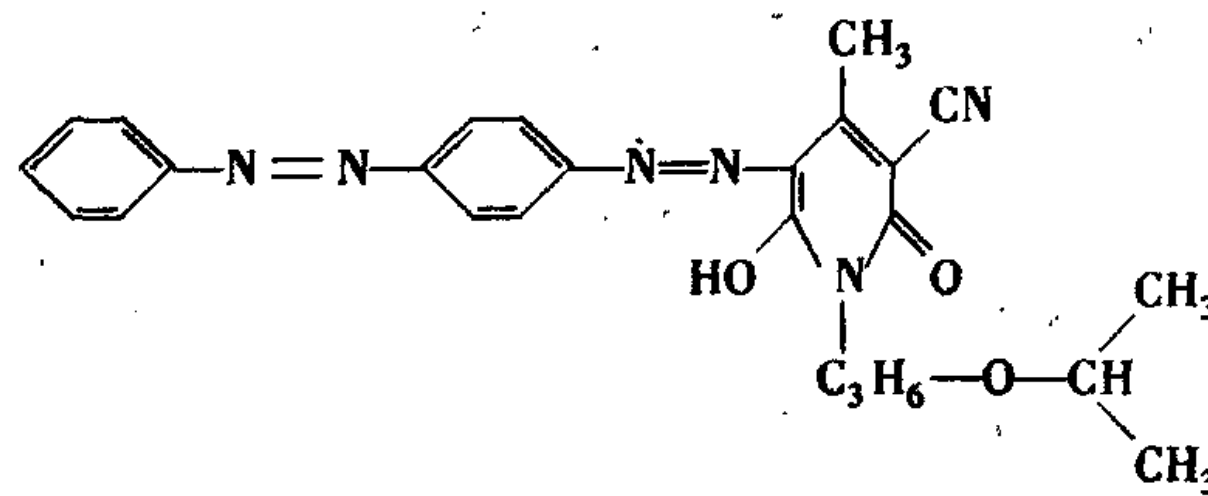
20 世纪 80 年代,日本住友公司开发了 Sumifix Supra 系列染料,且以一氯均三嗪和硫酸酯乙基砷为活性基活性染料,至今有 17 个品种,其中 14 个已公开分子结构式。因为这类活性染料的固色率可达到 80%,包括我国在内的诸多国家都以这类活性染料为主要品种。1998 年,住友公司开发了 Sumifix Supra NF 型和 HF 型两套高固色率活性染料,固色率高达 85% ~ 90%,而且具有较高的日晒、汗-光、耐高氯等牢度,HF 型还是低盐型活性染料。

1988 年,亨斯迈纺织染化(原汽巴精化公司)推出了 C 型染料,有 Cibacron 黄 C-RG (C. I. 活性黄 174),黄 C-5G (C. I. 活性黄 175),黄 C-R-01 (C. I. 活性黄 168),黄 C-2R (C. I. 活性黄 206),橙 C-G (C. I. 活性橙 116),橙 C-3R (C. I. 活性橙 131),橙 C-RN (C. I. 活性橙 135),红 C-2G (C. I. 活性

分散染料中存在禁用的致癌芳胺染料和致敏染料。

Eco-Label 和 Oeko-Tex Standard 100 所提出的致癌芳胺涉嫌的禁用分散染料有: C. I. 分散黄 7, 黄 23, 黄 56, 黄 218, 橙 70, 橙 21, 橙 149, 红 151, 红 220, 红 221 等, 其中最为突出的是 C. I. 分散黄 23(分散黄 RGFL)。但是由于用作重氮组分的对氨基偶氮苯所合成的偶氮染料, 按照欧盟规定的旧官方标准方法检测不出还原分解所得对氨基偶氮苯, 而是苯胺和对苯二胺, 因此, Oeko-Tex Standard 100 的 2000 年版未将对氨基偶氮苯列入致癌芳胺, 虽然它的 2003 年和 2004 年修订本因受欧盟法规影响而重新列入, 但声明因无合适的检测方法, 暂不执行, 一旦有了合适的检测方法再行实施。而 2006 年的修订本发布了新的内容, C. I. 分散黄 23 被列为禁用染料。如果检测出苯胺和对苯二胺, 则必须用新的测试方法检测。

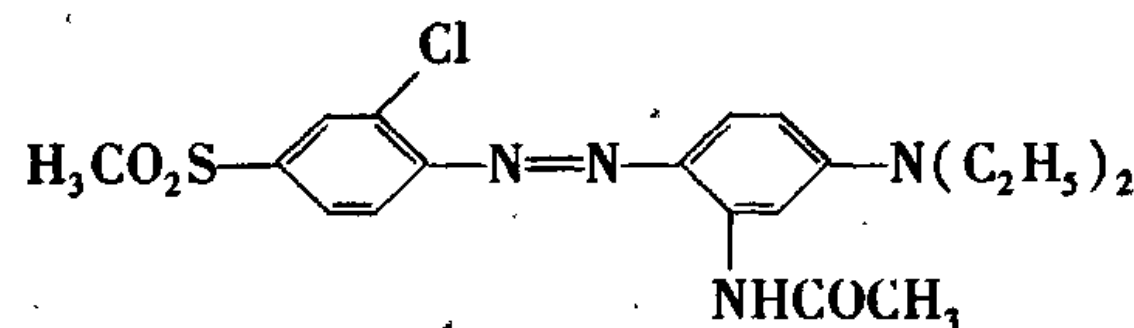
Oeko-Tex Standard 100 的 2007 年修订本提出 C. I. 分散橙 149, 因还原分解出对氨基偶氮苯而被列为禁用染料。该染料没有在染料索引上公开分子结构式, 但欧洲 EC 400-430-3 和 CAS151126-94-2 发布它的分子结构式如下:



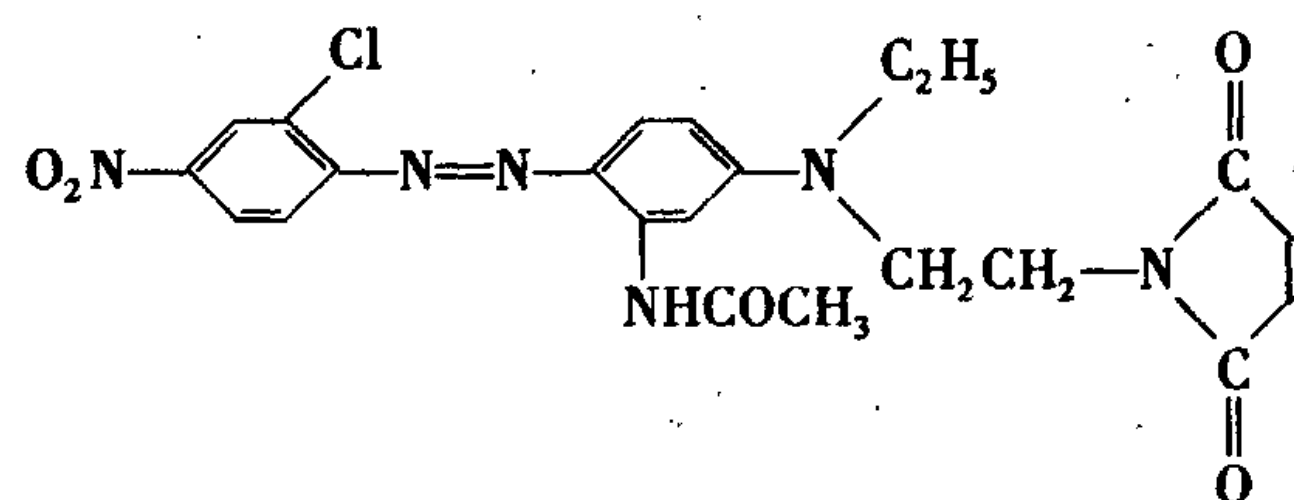
环保型分散染料的研究重点除了开发被禁用致癌性染料和致敏染料的取代品以外, 另一个重点是蒽醌型分散染料的取代品开发。

用量较大的 C. I. 分散红 60(分散红 3B) 和 C. I. 分散蓝 56(分散蓝 2BLN) 是色泽鲜艳的传统分散染料, 前者的中间体为 1-氨基蒽醌, 后者为 1,5-二氨基蒽醌, 它们的基本原料(蒽醌)的合成过程中会产生大量的废气(氯化氢)、废渣(硫酸铝)和废液(硫酸), 严重污染环境。因此, 蒽醌型分散染料的合成充满着非绿色因素。

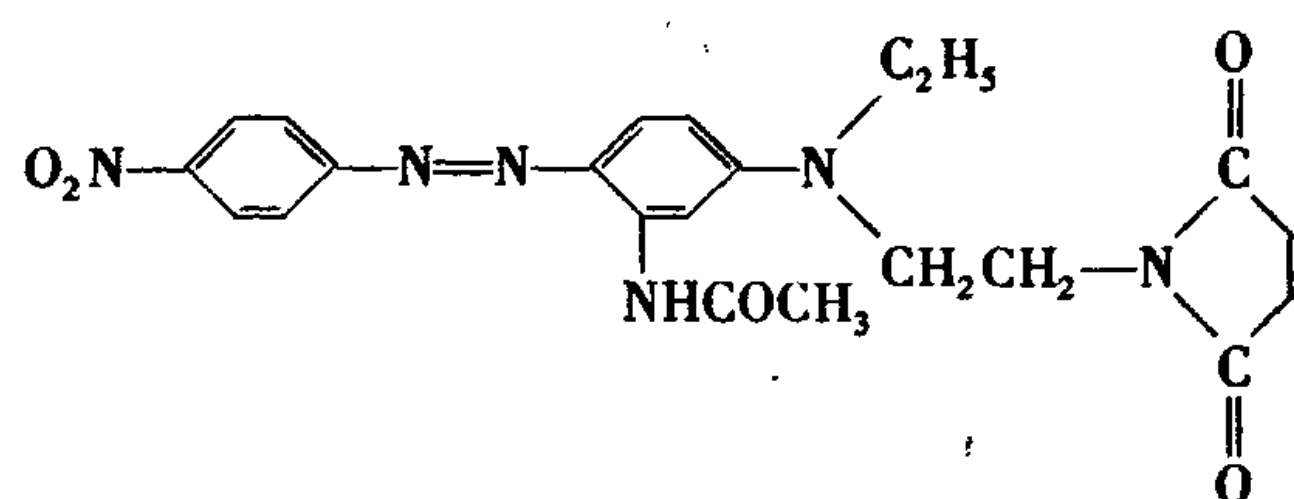
因此, 取代品的研发成为近年的热点, 目前的取代染料用得较多的是偶氮型分散染料。可以取代 C. I. 分散红 60 的有下列染料:



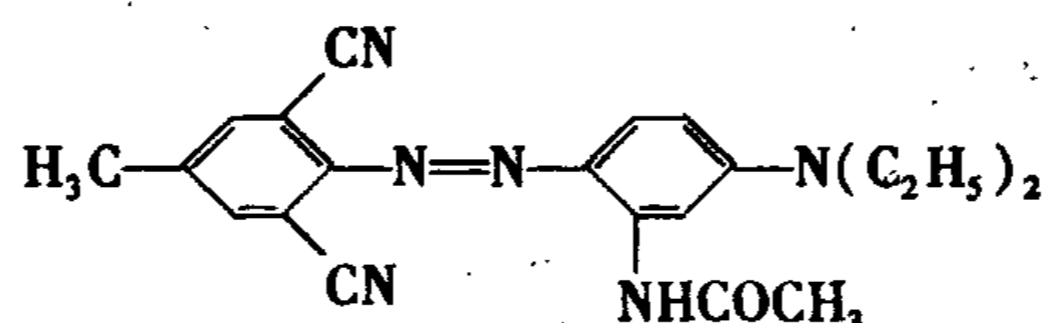
C. I. 分散红 210(分散大红 S-RL)



C. I. 分散红 305(Eastman Polyester Brill. Red B-LSW)

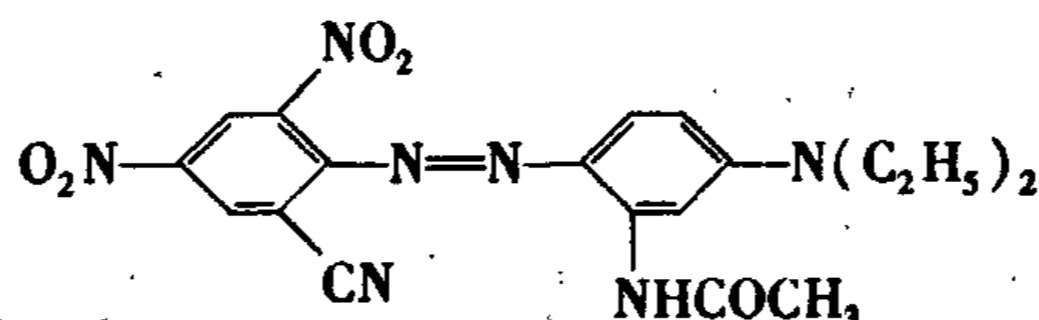


C. I. 分散红 307(Eastman Polyester R-LSW)

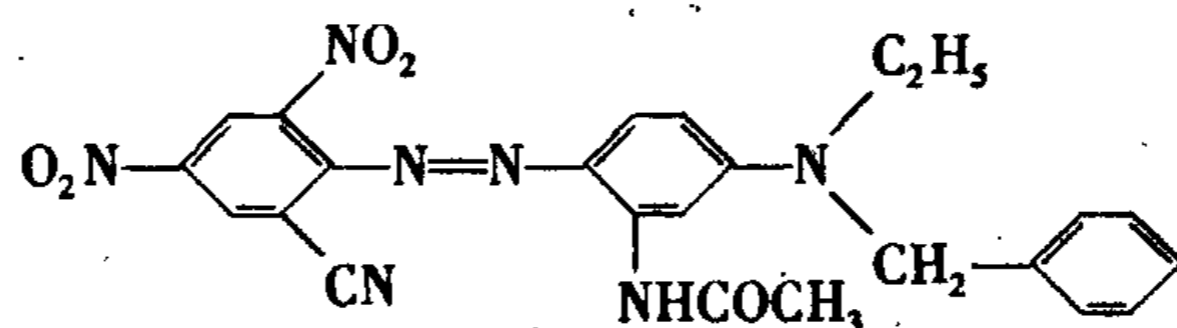


C. I. 分散红 343(分散红 F3BS, SE-3B)

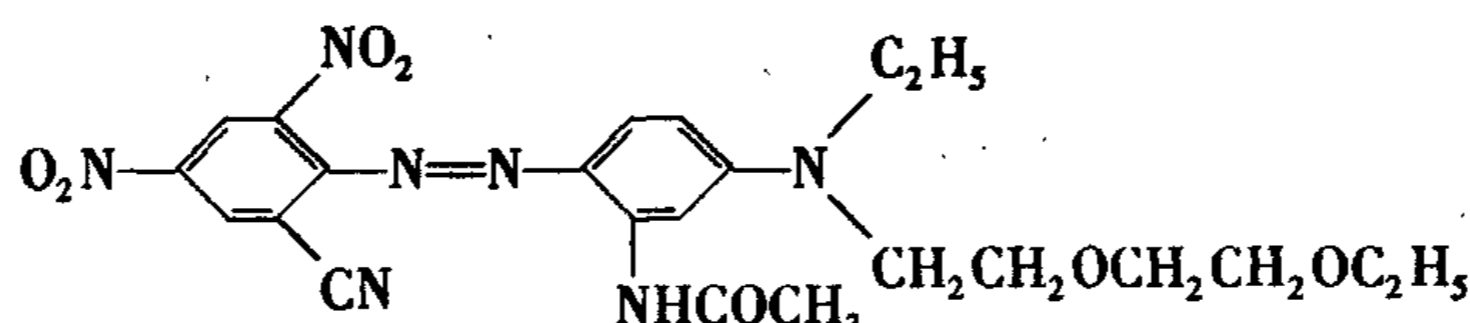
以上红色分散染料的日晒牢度达 6~7 级,达到蒽醌型分散染料水平,水洗褪色 5 级,沾色 4~5 级。可以取代 C. I. 分散蓝 56 的蓝色偶氮型分散染料有:



C. I. 分散蓝 165:1(分散蓝 BGLS)



C. I. 分散蓝 316



C. I. 分散蓝 337(Eastman Polyester Blue RBS)

蓝色分散染料的重氮组分都引入了氰基,氰基的引入,不但使吸收波长向红移动,具有深色效应,而且还提高了日晒牢度和升华牢度。C. I. 分散蓝 337 的摩尔消光系数达到 7.2 万 ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),比蓝色蒽醌型分散染料 [$1.3 \sim 1.4$ 万 ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] 高出 5 倍,其它牢度都很高。

2 低温型染料的发展

染整加工大多在较高温度下进行,能耗大,能源费用占加工费的 30% 以上,因此,低温加工成为印染厂追求的目标。较高的染色温度可以增进纤维膨化,使纤维空隙扩大,有利于染料分子进入,加速向纤维内部扩散。若降低染色温度来达到相同的染色效果,必须改变染料分子结构,提高染料的直接性和扩散性,或加入助剂,使纤维空隙扩大。

2.1 低温型活性染料的发展

用于吸尽染色工艺的活性染料已占活性染料总量的 60%,由于低温染色工艺的加工成本和染色以及后处理时间都要比热染 ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) 工艺少,因此,近年集中研究和开发 $50 \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活性染料吸尽染色。已经上市的国外产品有:Remazol RR 型、Sumifix Supra E-XF 型、Basilen FM 型、Drimara SN 型等 10 余个品种。Remazol RR 型三原色组分的直接性、扩散性、固着性和易洗涤性之间有着很好的平衡,在染色条件允许的正常波动下,不影响它的重现性。在标准染色条件下的中性液中,染料具有中等的亲和力和在纤维上极其优良的扩散性,在染色时能很快达到平衡,故中性上染时间相对可缩短。相比 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 染色,亲和性大多偏高,应逐渐升温,延长上染时间才能充分扩散。当加入碱后,转变为乙烯砷后的活性为中等,在固着前也可在纤维上发生泳移。Remazol RR 型有很高的固色

率,意味着仅有少量水解染料产生,并容易洗去浮色,只要很短水洗时间就能达到所需的湿牢度要求,且后处理耗能耗水少。

活性染料冷轧堆染色工艺已进行多年研究,但推广应用不多,究其原因有几个,如合适的染料,优异的渗透剂和匀染剂,以及复合碱剂的应用。科莱恩公司的 Drimarene CL-C 系列染料有 9 个品种,适用于轧蒸工艺,轧焙工艺和冷轧堆工艺。可染得鲜艳的色泽,具有优异的日晒牢度、汗-光牢度、汗渍牢度和干湿摩擦牢度,具有很高的固色率和易洗涤性能。

2.2 涤纶分散染料常压低温染色

分散染料载体染色是利用载体作为涤纶纤维的膨化剂,使纤维结构膨化疏松,便于分散染料向纤维内部扩散。涤纶载体染色主要用于不能使用高温高压或热溶染色的混纺织物,如涤/毛、涤/棉(粘)和涤/腈的不同染料,不同温度的同浴一步法染色,能缩短染色工艺,节约能源,也易使两种纤维达到同色性。常用的染色载体,如冬青油(水杨酸甲酯)毒性很大($LD_{50} = 887 \text{ mg/kg}$),邻苯基苯酚($LD_{50} = 2480 \text{ mg/kg}$)为环境激素,甲基萘乳液(膨化剂 P)等。由于挥发性低(冬青油沸点 $243 \text{ }^{\circ}\text{C}$,甲基萘 $244.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$,OPP $280 \sim 284 \text{ }^{\circ}\text{C}$)残留在织物上有强烈异味,还会降低日晒牢度和鲜艳度。

环保型染色载体是 20 世纪 90 年代开始研发的,要求无毒、无味,易生物降解,较低温度下为液态,易乳化,乳液稳定性好,易合成,价廉,不降低染料的日晒牢度,不损伤纤维等。新染色载体有: N-环己基吡咯烷酮、N-正辛基吡咯烷酮、二乙烯乙二醇、邻苯二甲酸甲基萘基酯和 N-烷基邻苯二甲酰亚胺等,都是无毒或低毒、无味、易生物降解。吡咯烷酮系列性能优异,但价格昂贵;二乙烯乙二醇性能也佳,价格较低,将两者复配后,效果良好,可以节约能源,简化染色工艺。∞∞