印染产品常见问题

与解决方案

陈荣圻

主要内容

- 染色牢度
- 染料
- 可萃取重金属
- 印染助剂
- 含氯化合物溶剂及添加剂

染色牢度

- 活性染料深浓色织物的湿摩擦牢度
  - 不合格的主要原因
    - 未上染染料浮色转移和有色纤维粒子（10～40μm）的机械转移。
  - 解决方法
    - 染料的选用
      - 浮色量最少的活性染料，上染率与固色率之差愈小，表明浮色量愈少。染色物上的浮色是造成深浓色染色物的水洗牢度和湿摩擦牢度不合格的主要原因。
      - 染料提升力要高。提升力 - 染料用于染色或印花时染料用量逐步增加时，织物的表观得色深度（k/s值）相应递增程度。提升力指数（Build up of dyes index,BDI）的含义是以某标准深度下（例如以2%owf为标准）测得的染色织物的Integ(k/s)为基准，染料用量逐步递增下的各浓度染色织物的Integ与标准浓度的Integ之比。

活性染料深浓色织物的湿摩擦牢度

- 工艺注意点
  - 前处理
    - 织物表面烧毛要净, 表面光滑↑，摩擦牢度↑。
    - 染色半制品毛效要好, 染透性↑，湿牢度↑。退浆也要净，在织物上留有浆料，影响染料透染性。
  - 染色工艺
    - 染料是否透染, 或只是表面染色。
    - 浸染法染色 — 染料向纤维表面吸附，然后逐步向纤维内扩散，有较好的透染效果。
    - 整个染色过程必须控制朝有利于固色反应而抑制水解反应的方向发展，以求得到最大的固色率。

活性染料深浓色织物的湿摩擦牢度

- 工艺注意点
  - 后处理
    - 清除浮色染料和残余的碱剂和电解质等杂质，才能使染色物达到最佳染色牢度和色泽鲜艳度。清除方式:水洗，皂洗和机械外力。
  - 固色剂处理
    - 固色剂处理是在没有性能优良的染料，加工工艺不当造成湿处理牢度较差时的一种补救措施。

活性染料浅色织物的日晒牢度和汗光牢度

- 染料光褪色机理
  - 光氧化反应破坏染料发色体(汗-光牢度是综合还原和光氧化反应)。影响光照牢度主要是染料本身，织物性质、染色方法、染后固色和后整理都是次要的因素。
- 染料的选用
  - 染色物的日晒牢度只与染料结构和浓度有关。应在浅色标准深度为1/12、1/25的色卡上选用染料。
  - 拼色组合时，一定要使选用的每个组分染料的耐光牢度水平相当，否则最终的染色物的耐光牢度无法达标。
  - 紫外线吸收剂无法提高染色物的日晒牢度，耐光照

国产活性染料在1/1染色标准深度下的染料浓度（% owf）

活性染料商品名	染料索引号	染料浓度(% owf)
红6B150%	活性红196	3.0
艳红BB150%	活性红21	3.0
艳紫5R	活性紫5	3.5
艳蓝BB133%	活性蓝220	3.3
蓝BRF 150%	活性蓝221	3.0
翠蓝G133%	活性蓝21	8.0
棕GR	活性棕18	2.0
藏青BF	活性蓝222	3.0
藏青GG	活性蓝194	2.8
黑B133%	活性黑5	2.0
深黑N150%	活性黑8	8.0

活性染料浅色织物的日晒牢度和汗光牢度

- 汗光牢度
  - 汗液中的组氨酸，将金属从络合染料中夺取出来，原本耐光性很好的金属络合染料急剧下降。夏季高温潮湿的亚洲地区较为常见。
  - 偶氮型活性染料会被汗液中的乳酸成分还原分解导致耐汗光牢度的褪色，其机理属于光还原反应；与耐光牢度的机理属于光氧化反应不同，耐光牢度好的活性染料不一定是耐汗光牢度好的染料，耐汗光牢度好的活性染料应具备较好的耐还原反应性。
  - 蒽醌型活性染料仅限于蓝色，无论在氧化还是还原条件下的耐光牢度和耐旱光牢度俱佳

分散染料热迁移牢度和涤／锦织物的染色牢度

- 分散染料染后热迁移造成的牢度下降
  - 染迁移现象 — 纤维外层的助剂在高温时对染料产生溶解作用，染料由纤维毛细管迁徙到纤维表层并在表面堆积，造成一系列的影响，如色变；使耐摩擦， 耐水洗， 耐汗渍等色牢度下降。在长期贮存和运输途中也经常发生这一现象。
  - 分散染料热迁移性与染料本身分子结构有关，与染料的耐升华牢度没有绝对的关系。两者发生机理不同，因此，耐升华牢度好的分散染料的热迁移并不好。
  - 氨基硅油微乳液的使用会加剧染后热迁移的程度。
  - 解决措施 — 使用防热泳移分散染料， 选用亲水性氨基硅油。

分散染料热迁移牢度和涤／锦织物的染色牢度

- 涤／锦织物的锦纶沾色牢度
  - 涤纶超细纤维是涤／锦二种纤维的复合丝。浅色只染涤纶，深色需用分散染料和弱酸性染料（或中性染料）染色。
  - 所用分散染料的要求 — 提升力一致， 一浴染色对锦纶纤维低沾染性，二浴染色的酸性还原清洗时易洗涤性和良好染色牢度。

纺织品黄化现象

产生原因与预防措施

- 免烫树脂整理剂的N－羟甲基酰胺都含有氮，在洗涤过程中如遇水中的有效氯或NaOCl，会发生吸氯现象，有的整理品吸氯后会产生泛黄，称为吸氯泛黄。

- 有些荧光增白剂，如棉用荧光增白剂VBL，它的分子结构中含有亚氨基，洗涤过程中，如遇水中有效氯或次氯酸钠，也要发生泛黄现象。

- 目前商品化的氨基硅油柔软剂中，90％以上是氨乙基亚氨丙基聚硅氧烷，在聚硅氧烷侧链上有两个氨基（一个伯胺基，一个仲氨基），含有3个活泼氢原子，是造成黄化的根源。把伯氨基改变为仲氨基和叔氨基即可消除泛黄现象，已有许多产品供应。

纺织品黄化现象

产生原因与预防措施

- 在聚酰胺纤维与弹力纤维中往往加入一种抗氧化剂BHT（Butyl Hydroxy Toluene,丁基羟基甲苯），受热后泳移到纤维表面，与大气中的氮氧化物接触后形成一种黄色化合物（与羟基反应），尤其在燃气加热拉幅机上预定型时会产生严重泛黄。织物除致热泛黄，在贮存过程中也存在泛黄现象BASF公司的Depicol AY 为含有特定的游离基去除剂，可以解决泛黄问题。

- 次氯酸钠和亚氯酸钠漂白纤维素纤维后纤维上残留氯必须除去，否则将使漂白纤维泛黄，除氯处理可用硫代硫酸钠或亚硫酸氢钠。

- 氨纶及其混纺弹力纤维，大豆纤维等不耐高温处理的

纺织品黄化现象

- 产生原因与预防措施

- 涤纶超细纤维碱减量促进剂大部分是阳离子型季铵盐，如果织物上没有去净，高温处理会泛黄。

- 阳离子型固色剂中很多品种会使纺织品黄变。

- 水中如有锰离子（Mn^{+2}）在前处理中会使织物变黄。

染料

还原裂解致癌芳胺的禁用偶氮染料

- 1994年7月15日德国政府颁布了“食品及日用消费品法”第二修正案，明确指出在一定条件下裂解并释放出22种致癌芳香胺的偶氮染料，在纺织品和服装上最大限定值为30mg/kg.
- 欧盟的Eco-Label 的纺织品标准提出相同的禁用偶氮染料标准。 Oeko-Tex Standard 100 的最高限量为20mg/kg,并增加为24种致癌芳胺。国标GB 18401/2003 提出同样的标准。
- 目前世界上用24种致癌芳胺作为重氮合成的纺织用偶氮染料已大大减少，但非结构性因素造成染料中含有24种致癌芳胺经常出现，例如下列几种情况：
  - 从原料中带入致癌芳胺
  - 制造染料过程副反应生成致癌芳胺
  - 染料应用过程中生成致癌芳胺

致敏性分散染料

- Oeko-Tex Standard 100 规定有20种致敏分散染料。致敏分散染料有以下三个问题产生：
- 目前醋酯纤维常用作为里料，甚至也作为面料，常有误用致敏染料染色。
- 因为这些分散染料分子量低，经常用于涤纶转移印花，在转移印花纸生产厂调查发现有部分致敏分散染料在使用。
- 复配型染料中有致敏性分散染料。
- C.I分散蓝56固加入不合格的分散剂MF而出现少量致敏性的C.I分散蓝35，成为一大谜。

可萃取重金属

金属络合染料

- 纺织品中可萃取重金属主要来源是含有铬，钴，镍，铜的络合染料。广泛用于活性，酸性，中性和直接染料,其优点:
  - 对光产生立体屏蔽作用，减弱紫外线对染料母体的进攻。
  - 增加染料分子在纤维上的聚集度，接触空气，阳光，水份的表面积相对减少，从而减轻染料破坏程度。因此可以提高日晒、水洗色牢度。
- 纺织品中可萃取重金属欲达标，染料中重金属不能超过1974年ETAD(染料制造工业生态和毒理研究协会)所规定的限量。
- 一般金属盐用量超过理论量的10％－20％，造成络合染料中含有游离重金属，这部分重金属是可以萃取的。纺织品上的游离重金属可用柠檬酸，抗坏血酸（维生素C）或聚丙烯酸型螯合分散剂进行络合后去除。

可萃取重金属

其他重金属涉嫌超标

- 还原染料合成过程中，某些多环酮类结构的缩合反应，必须加入铜粉或氧化铜，氯化亚铜，氯化铜加入量也较多，如果染料厂没有除铜处理或者处理不够，铜或铜离子将残留在染料中。如还原红G，还原深蓝BO，还原黄G等。

- 金属外络合染料主要是稳定重氮色盐和阳离子染料的氯化锌复盐，也需要引起注意锌含量在染料成品中是否超标。如阳离子红2BL，黄2RL，蓝XRRL等均是氯化锌复盐。

- 重铬酸盐作为氧化剂在硫化染料仍大量应用。

印染助剂

甲醛

- 利用甲醛作为反应剂，旨在提高助剂在纤维素纤维织物上的耐久性，广泛用于印染助剂。如：耐久免烫树脂整理剂，固色剂，柔软剂，粘合剂，阻燃剂，防水剂等。

- 甲醛在织物上的限量为75～300mg/kg，应使用低甲醛助剂。有些产品有时会发生甲醛超标，原因是：
  - 产品质量不稳定，例醚化2D树脂，如果4个羟基没有完全醚化，则经过反应后会释放出甲醛。
  - 游离甲醛和释放甲醛，由于生成的N－羟甲基酰胺为N－半缩醛结构，在水溶液中发生分解，是一个可逆反应，为保持平衡，最后制品都保留一定量的游离甲醛。得到的N－羟甲基酰胺在高湿高温下容易水解，使甲醛再次释放。树脂整理加工过程中，温度和时间不足，造成交联不足而释放出甲醛。

印染助剂

甲醛

- 分散染料中甲醛，且大大超过限量要求。

  – 添加了甲基萘含量明显不足的分散剂MF。

  – 不易计算作为缩合剂的甲醛投入量，造成产品中含有过量的游离甲醛。

烷基酚聚氧乙烯醚（APEO）

- 2003年6月18日，欧洲议会和欧盟委员会通过2003/53/EC指令，已于2005年1月17日起在欧盟各成员国生效。指令规定壬基酚聚氧乙烯醚[NPEO]和壬基酚[NP]在化学品及其制备物中含量超过0.1％不得使用，流通和排放于六种场合：
  - 工业洗涤
  - 家庭洗涤，纺织品和皮革加工
  - 农业乳化剂，金属加工
  - 纸浆生产或造纸，化妆品，其他个人护理品和杀虫剂或生物灭杀剂的复配
  - APEO中的NP占80％以上，辛基酚聚氧乙烯醚OPEO占15％以上
  - 化学品中的APEO限量不超过100mg/kg，另外是买家规定。

烷基酚聚氧乙烯醚（APEO）

- APEO的限用主要是由于它们的毒性和生物降解性。
- APEO的用途：

— 纺丝油剂和毛油

— 渗透剂，精练剂（BASF的Leophen u）,洗涤剂，洗毛剂 （Hunts man 的TN 450）

  - — 乳化剂和乳液聚合 合成浆料，粘合剂，增稠剂，有机硅，三防等乳液聚合和制备（微）乳液。
  - — 皮革助剂，增脂剂，加脂剂，涂饰剂。
  - — 真丝脱胶剂，羽绒脱脂剂
  - — 偶氮染（颜）料合成和后处理（表面处理）

烷基酚聚氧乙烯醚（APEO）

- 超标处理
  - APEO作为前处理剂，用量少，整个染整加工是湿处理过程，在水中进行，APEO水溶性很好，产品中残留APEO很少。如果少量超标，加强水洗即可。
  - APEO作为柔软剂（氨基硅油），三防整理剂的乳化剂量大，是最后一道工序，而且因为这些功能后处理剂在织物表面结膜，APEO很难透过薄膜水洗去除。一般都在1000mg/kg以上，甚至2000mg/kg以上。

其它印染助剂

- 染色助剂：染色助剂种类很多，包括：匀染剂，染色载体，固色剂，染色促进剂，增深剂，助溶剂，防泳移剂，浴中柔软剂，还原剂等。
- 后整理助剂
  - 阻燃剂
  - 防水，防油，防污（易去污）整理剂
  - 聚氨酯（PU)材料

含氯化合物溶剂及添加剂

- 五氯苯酚与四氯苯酚
  - 在纺织品上的限量只有0.05～0.5mg/kg，是一种具有持久性和高毒性的化合物，也是一环境激素，纺织企业用于预防浆料和糊料腐烂和发霉，印花浆的稳定剂，在液状分散染料和活性染料中作为防霉剂。
- 氯化苯和氯化甲苯衍生物
  - Oeko-Tex Standard 100规定氯化苯，二氯化苯三氯化苯及四氯，五氯，六氯化苯在纺织品上限量不能超过1mg/kg。有些染料和颜料在合成过程中以此为溶剂。
- 多氯联苯
  - 多氯联苯是一种致癌物质，具有高生物蓄积性，难以生物降解。欧盟规定产品中多氯联苯含量不得高于50mg/kg，美国规定25mg/kg。