

二氧化硫脲在还原染料染色中应用的研究

何钦棠 陈钦援 王定国

(九江第三棉织印染厂)

【编者按】 还原染料是我国棉布染整工业中应用最广泛的染料,染色时常用的还原剂低亚硫酸钠(通称保险粉),每年用量估计达二万吨左右。保险粉不但制造时要耗用大量的锌粉,污染环境,而且容易分解,甚至自燃,运储相当困难,工厂常常不能及时供应,严重影响生产。九江棉织印染厂在1979年就开始了以二氧化硫脲代替保险粉的研究,经济效果显著。其后江苏常州和上海各地相继试用,并有江苏昆山化工厂与辽宁丹东化工研究所等单位生产供应。由于二氧化硫脲对于最广用的氮苯类蓝还原染料有容易产生过度还原作用的缺点,一直未能推广。九江厂为此又进行深入研究,发现加用一种稳定剂后可取得良好效果。去年12月江西省科委在该厂召开二氧化硫脲的应用技术鉴定会,进行了悬浮体轧染艳蓝的现场大生产试验,结果质量全部合格。本刊特约了这篇报告,希望各地大中小型染整厂能共同研究试用,并推广到漂白、印花、卷染以及纱线染色方面,使更多的保险粉得到代用,取得更大的经济效果。此外,江苏常州印染研究所对此也进行了不少研究试验,在该所编印《常州印染》期刊上发表过几篇报告,可供参考。

一、概 况

用还原剂二氧化硫脲(*Thiourea Dioxide*, $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$, 以下简称 TD)代替保险粉(化学名低亚硫酸钠, *Sodium Hydrosulfite*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 以下简称 HS)的研究试验报告,1979年在《江西轻化科技》杂志发表后,引起了辽宁省丹东化工研究所和江苏昆山化工厂的重视,这两个单位都积极提供了 TD 产品,由于商品的出售,又推动了纺织印染各单位的广泛研究和应用。江西科委十分重视这项研究工作,把这一课题列为省重点科研项目,并参加全省科技成果交流展览。又应邀到江苏昆山参加了纺织部科技司和化工部销售公司召开的二氧化硫脲应用座谈会。TD 作为一种安全高效的还原剂,目前虽仍有许多问题需要进一步研究探讨,但其明显的经济效果已引起国内外印染和化工行业的普遍重视。自从1978年8月《美国染料报导》报导

了美国 Arol 化学公司介绍 TD 使用情况以后,美国 Hydrolabs 化学有限公司花费了二年半时间,兴建了美国第一座 TD 生产工厂,以适应印染工业应用的需要。国内近年来丹东、常州、上海等地,都陆续发表了试验报告。

我厂于1979年3月开始这项研究,研究工作主要分三个阶段。

第一阶段是在实验室合成 TD 及其性能的测试研究;第二阶段是 TD 代替 HS 在还原染料染色中的应用研究;第三阶段是主攻还原蓝 RSN 单用 TD 时过还原的防止,即稳定剂的研制。

经过四年的研究和1200万米色布的生产,证明用 TD 部分或全部代替 HS,可以适用于绝大多数还原染料,染色成品的色光和主要染色牢度,均与用 HS 相同,具有下列

优点。

1. 成本降低, 增加收益。TD 的用量仅为 HS 的 1/5~1/8, 就可使染料充分还原, 並能使还原浴有较长时间的稳定, 还可减少烧碱用量。按现行价格计算, TD 为 15 元/公斤, HS 为 4.8 元/公斤, 每使用一吨 TD 平均可收到 1 万元的经济效益。现在全国年耗 HS 约 2 万吨, 即使代用半数, 使用 TD 二千吨, 就可取得二千万元的经济效益。

2. 贮运安全, 减少积压。HS 容易分解, 甚至自燃着火, 贮运很不安全。时间一长, 水份容易下降。而 TD 则性质稳定, 安全可靠, 用量少, 浪费少, 可减少仓储地位和避免积压资金。

3. 减少进口, 缓和短缺。HS 国内供应一直紧张, 生产 HS 需要大量的锌粉和短线化工产品二氧化硫。国内现在虽有 2 万吨 HS 的生产能力, 但因锌锭不足而不能开足。如 TD 能推广应用, 即使代替一半, 每年就可少用四千余吨锌锭, 并可节约上万吨的二氧化硫, 对缓和锌锭进口和解决长期短缺的硫铁矿能起一定的作用。而且生产 TD 的原料硫脲却是滞销产品, 需要寻找出路。

4. 保证质量, 便于推广。悬浮轧染还原液通常是先配制好, 用时才输入还原槽中, 直接生产者最关心的是还原剂的稳定性能。HS 存放过长时还原力会下降, 而 TD 则稳定得多。从小试到大样生产, 拼用或单独用, 染色品各项指标均能达到国家标准。我们采用的 TD 工艺, 仍沿用现行红外线预烘悬浮体轧染机台, 不需要更改设备, 便于推广。染还原蓝 RSN 染料时, 染色车速可增快, 对于较难还原的硫脲型桃红 R, 用 TD 效果更好。

5. 改善劳动条件, 有利废水处理。HS 工艺实际用量常较理论需要量大得多, 由于 HS 分解后产生有刺激性气味的二氧化硫, 恶化劳动操作环境, 对车间生产有污染, 而 TD 则无毒无臭, 分解的副产品是尿素, 不但不增加印染废水生化处理的负荷, 反而可节约部

分外加营养的开支。

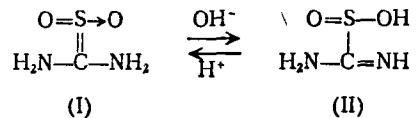
二、二氧化硫脲的应用原理及其性能

1. 应用原理

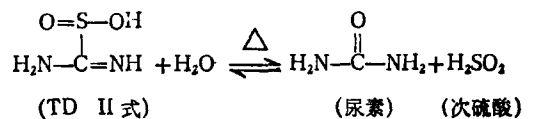
还原染料染色的必要过程, 是在氢氧化钠中加入强还原剂, 把不溶性还原染料转变成成为可溶性隐色体钠盐而染到纤维上, 再通过水洗和氧化过程, 使染料隐色体回复为不溶性的色泽鲜艳的染料色淀而吸附在纤维上。

还原剂的作用是能提供电子, 产生足够的还原电位, 使染料分子的羧基还原成醇基, 即转变成隐色体钠盐。HS 在水溶液中(尤其受热)能吸收空气中的氧而迅速分解, 浓度下降, 当还原液的还原电位低于染料的隐色体电位时, 隐色体就会开始氧化产生染料沉淀, 造成染色不良。要维持 HS 还原电位, 防止还原不足, 只好过量应用, 造成很大浪费, 並严重污染环境。为此, 我们决定试制 TD 以进行染色试验。

TD 是一种白色、结晶、无臭的粉末, 在水中的溶解度为 34 克/升(80°F)。从化学结构看, TD 有两种同分异构体:



在酸性和常温下, TD 以异构体 (I) 的形式存在, 性质稳定, 不易分解。在碱性和受热情况下, 就转化成异构体 (II), 这时性质很活泼, 表现出强烈的还原性, 其分解过程如下:



次硫酸 (H_2SO_2) 是强还原剂, 能放出电子, 具有很高的还原电位, 这就是 TD 能代替 HS 的理论依据。

2. 还原电极电位

还原染料的被还原, 主要是染料分子在碱性液中接受还原剂释放出的电子, 使染料

分子的羰基被还原成醇式钠盐而染着于纤维上，整个反应属于电子转移过程。

并非所有的还原剂都能使还原染料还原，而是必须具有足以使染料转变为隐色体的电极电位。据资料介绍，所有还原染料隐色体的电位在 $-650 \sim -1000\text{mv}$ 之间。据我厂用上海制造的 ZD-II 电位测定仪多次实际测定，TD 的还原电位为 -1210mv (条件是 TD 5 克/升，100%NaOH 16 克/升，温度 60°C)，而 HS 的还原电位为 -960mv (条件是 HS 20 克/升，100%NaOH 18 克/升)，测定结果见图 1。

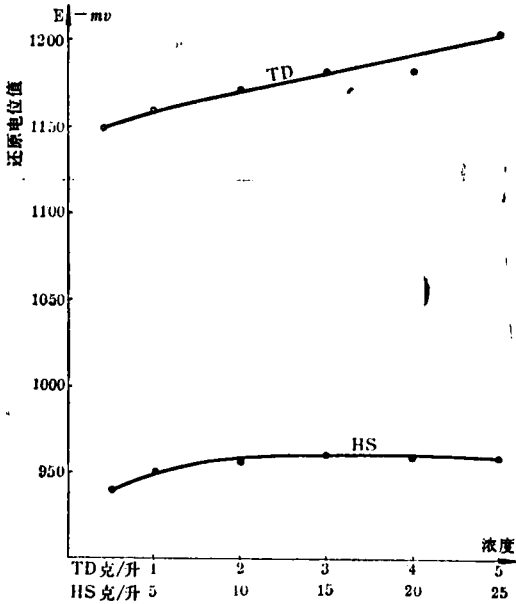


图 1 TD 与 HS 在不同浓度时的还原电位 $-mv$ 曲线
注：测定温度 60°C

3. 稳定性能

TD 在酸性和中性条件下，性质相当稳定，我们实测结果见图 2。从图中可看出，TD 经过 3 小时只有 12% 的成分被分解，而 HS 经 1 小时后已分解了 76%。但在碱性和 60°C 的条件下 TD 即表现出较显著的分解趋势，当其用量为 HS 的 1/5 时，两者分解速度

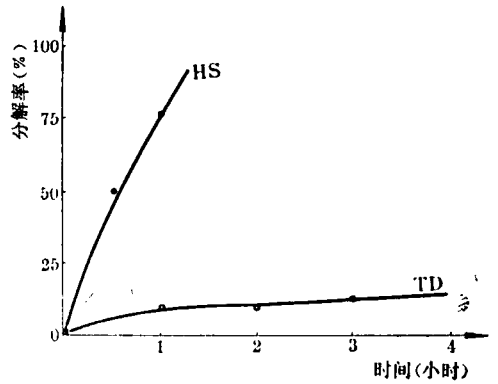


图 2 TD 与 HS 在酸性条件下分解率-时间曲线
注：TD 4 克/升；HS 20 克/升；
温度 45°C ；搅拌 60 分钟。

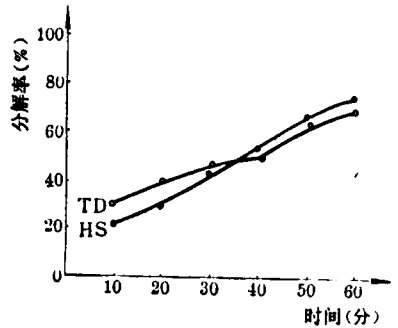
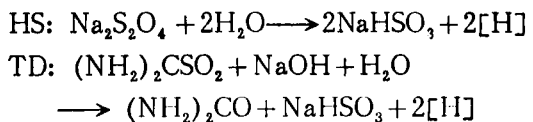


图 3 TD 与 HS 在碱性条件下分解率-时间曲线

就差不多了，见图 3。我们在实际生产中可采取临用前加烧碱的化料方法，以获得较长的稳定时间。

4. 碱浓度与温度对还原电位的影响

碱浓度与温度对 TD 的还原电位有影响，随着温度的升高和碱浓度的增加，TD 的电位随之上升，见图 4，因为提高温度有利于 TD 向异构体 (II) 的转化。还原剂在染液中发生还原作用后会产生酸式盐如 NaHSO_3 、 NaHSO_4 等：



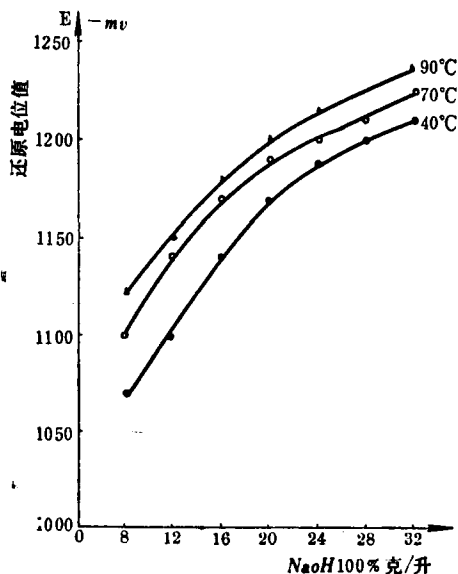


图4 不同烧碱浓度及温度时 TD 的还原电位曲线 (TD 为 4 克/升)

染液中加烧碱的作用之一，就是中和这些酸式盐，使还原剂的作用得以正常发挥。从图4得知，NaOH 浓度对 TD 的还原电位的影响不如温度影响大。在 40°C 时 NaOH 的浓度为 28 克/升，测得 TD 的电位为 -1200mv，与在 90°C 时 NaOH 的浓度为 20 克/升相同。同时由于 TD 在染液中的用量只有 HS 的 1/5，所以还原剂本身所需的 NaOH 也比 HS 少得多。当然，还原液中的 NaOH 并不止以上所说的中和作用，另外还要满足染料转化为隐色体钠盐的需要，提供纤维吸附和防止隐色体水解必要的过量，以及提供部份促染所需的 Na⁺。因此，实际生产中，用 TD 为还原剂时的 NaOH 用量，比用 HS 为还原剂时的减少数量不能简单地以二者的比例折算，我们实用 TD 时的 NaOH 用量比用 HS 时老工艺可以减少 15~20%。

三、实验室染色试验

1. 染色方法

我们试过浸染法，即用实验室常规的方法，

因为是为隐色体卷染参考，浸染时间长，结果是大部分还原染料可以用 TD 代替 HS，但士林蓝 RSN 与深蓝 VB 比用轧染工艺更容易产生过还原。要防止过还原，除了要加稳定剂以外，还要改变操作方法，尚需进一步研究，本文从略。

我们主要研究是 TD 应用于悬浮体轧染工艺，采取与大样生产比较接近的小样塑料薄膜还原法进行试验。(塑料薄膜还原法请参阅《印染》1979 年第 1 期第 30 页)

2. 试验工艺流程：

已研磨染料 → 配制染液 → 小轧车控制一定轧余率 → 红外线悬挂烘干 → 室温下浸还原液 → 薄膜还原 (130°C) → 水洗 → 氧化 → 皂煮 → 水洗 → 烘干。

3. 各种染料染色试验处方见表 1。

表 1 不同还原染料对比染色处方 (单位:克/升)

应用工艺	TD 工艺			HS 工艺		
	浅	中	深	浅	中	深
染料	5	15	30	5	15	30
NaOH 100%	8	12	20	8	12	20
还原剂	2	3	4	9	14	22

染色结果表明，用 TD 工艺染色与用 HS 工艺相比，染后色光和得色量基本一致的染料有：还原棕 2G、棕 BR、棕 R、黄 G、黑 DB、卡其 2G、草绿 GN、绿 FFB、桃红 R 等。

色光略暗、得色略浅的染料有：还原橄榄 T、橄榄 R、灰 BG 等。

色光较暗、得色较浅的主要是蓝 RSN、蓝 GCDN、蓝 BC、深蓝 VB 等。我们认为，主要原因是因为 TD 的起始负电位较高，产生了过还原的缘故。

四、实际生产情况

在小样试验的基础上，我们开始用自制的 TD 进行了中试和五万米左右的试生产。随后又应用昆山化工厂的商品 TD 染制了不

同坯布的十几个色泽,其中卡其 528 万米,纱卡 604 万米,维/棉 45.8 万米,还有人棉布、灯芯绒等,总产量超过了 1200 万米。用去 3.11 吨 TD 替代了 17 吨 HS,得到了 3.5 万元的经济收益。烧碱用量亦得到节约,产品质量完全达到国家标准,摩擦牢度还略有提高。

在 4° 稳定剂未正式应用于大批量试验前,我们是采用 TD 与 HS 拼用工艺,仅米黄色泽全用 TD。下表是 TD 与 HS 拼用的几种成品的染色牢度物理指标(其中维/棉布参照棉布评级)

表 2 TD 与 HS 拼用染色成品物理指标

试验规格及色泽 (士林悬浮体轧染)	皂洗牢度 (95℃)		刷洗 牢度	摩擦牢度		试验 块数
	原样 褪色	白布 沾色		干摩擦	湿摩擦	
2321 纱卡蟹青	3~4	4~5	2~3	4	3	9
2321 纱卡深棕	3~4	4~5	2~3	4~5	3~4	10
2321 纱卡深绿灰	3~4	4~5	2~3	4	3	7
2321 纱卡米灰	3~4	4~5	3	4~5	3~4	6
4221 半卡米灰	3~4	4~5	2~3	4~5	3~4	7
4221 半卡栗灰	3~4	4~5	2~3	4~5	3~4	10
4221 灯芯绒	3~4	4~5		4~5		3
1818 维棉果绿	2~3	4~5	2~3	4~5	4~5	7
部 颁 标 准	3~4	4~5		3~4	2~3	

生产工艺流程:

二浸二轧→电热红外线预烘→浸还原液→汽蒸→水洗→氧化→皂煮→水洗→烘干。

[实例 I] 42/2×21 支米黄卡其染制 15 万米。(不用稳定剂)

处方 (用量单位:克/升)

士林棕 2G (50%)	8.33
还原橄榄 T (50%)	2.16
还原灰 BG (100%)	1.8
士林黄 G (100%)	0.175
NaOH (100%)	12.0
TD (98%)	2.5

[实例 II] 26×26 支人棉布染制浅蓝 1 万米。

处方 (用量单位:克/升)

还原蓝 RSN (53%)	4.25
NaOH (100%)	18.0
TD (98%)	3.0
4° 稳定剂	1.0
食盐	5

[实例 III] 21×21 支纱卡染艳蓝 3 万米。

处方 (用量单位:克/升)

还原蓝 RSN (53%)	37.5
还原桃红 R (100%)	0.25
NaOH (100%)	20
TD (98%)	6
4° 稳定剂	0.9

TD 与 HS 拼用工艺,我们在生产上已应用了几年,列入正常生产工艺,因此不予举例。目前对染单纯蓝色,因为加用了 4° 稳定剂,可以单独使用 TD 工艺,指标合格率可达到 100%。

五、过还原的探讨与防止

一些含有氮苯结构的还原染料,象蓝蒽酮类在过分激烈的还原条件下,会发生不正常的还原过程,即过还原现象。例如还原蓝 RSN,在还原温度过高,或 NaOH 与 HS 浓度过高时,就会引起过还原,结果是上染率低,色光萎暗。染料的还原是个复杂的物化过程,还原染料本身被还原的难易,与外界还原条件有关。染料被还原的难易,通常用它的隐色体电位来衡量,但隐色体电位与还原速率并没有直接联系。一些隐色体电位负值较小的染料,还原速率却很慢,而某些隐色体负值较高的染料却有较快的还原速率,这与染料的化学结构有一定的关系。对于一些容易产生副反应的染料,要想通过加剧还原条件来提高还原速率的目的,其结果是欲速则不达,反会造成不正常的反应。

如果说,还原蓝 RSN 在 NaOH 与 HS 还

原液中的过还原主要是由于还原液浓度过高或温度过高所致,而在TD中的过还原则主要是由于其起始电位负值过高所造成。图5是在60℃、NaOH 16克/升时测得的TD浓度与电位值曲线图。测试证明,即使在浓度很低的情况下,TD的起始电位值仍在-1000mv以下,在染色时也会引起部分染料过还原。小样与实际生产时在还原液中加入NaNO₂ 1克/升,也能起到一定的防止过还原作用,但不能根本解决问题。因此我们研究的第三阶段就是寻求解决过还原的途径。着重试验了几种不同类型的稳定剂,结果优选了4*稳定剂,对TD工艺防止蓝RSN的过还原有显著作用。只需在还原液中加入0.5~1克/升的4*稳定剂,无论是单独用或并用,对蓝RSN的染色均能获得浓艳成品。以下是蓝RSN单用TD染色小样得色情况。

表3 不同还原剂染蓝RSN得色量比较。

名称 用量 克/升	HS	TD	4*稳定剂	得色量%
应 用 浓 度	20	—	—	100
	10	—	—	100
	5	—	—	20
	—	2.5	—	80(暗)
	—	2.0	—	80(暗)
	—	1.0	—	60(暗)
	—	2.5	0.75	100
	—	2.0	0.75	100
	—	1.0	0.75	100

上述试验看出,使用HS量少于5克/升时,上染极少,而单用TD时即使用量很少,亦很容易产生过还原,使染料失去亲和力,而在加入4*稳定剂0.75克/升后,染色性能效果就很好。TD用量为2克/升时的染色效果可与HS 10克/升相同。4*稳定剂所以能使这个问题得以解决,其主要功能是降低TD的起始电位和减慢还原速率。

一般认为,具有萘醌对二氮苯结构的蓝RSN在正常情况下只有9位和18位的羰基

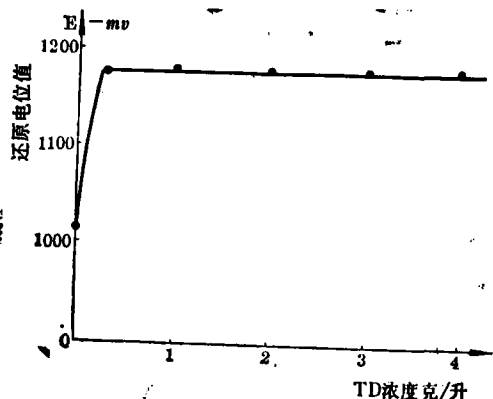


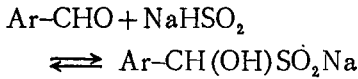
图5 TD的浓度-还原电位关系曲线
注: NaOH 16克/升; 温度60℃。

被还原成隐色体钠盐。该钠盐结构相似于未还原的染料母体,二者在色泽上基本相近(指蓝RSN),加上共轭双键在整个分子中的作用,使其对纤维的直接性大为提高。但实际生产时,由于生产工艺各种参数的波动,如HS用量过高,碱配比失调,温度掌握不好,还原时间过长等等,5位和14位羰基也被还原,全部变成钠盐,染色直接性大为降低,这就是通常所称的过还原,染后色泽萎暗。如果再过度还原,9位与18位的醇基被还原成羟基,这时对纤维的上染能力就完全消失了。

以上简要分析了在HS工艺中,蓝RSN应用时没有掌握好工艺会导致过还原的机理,因而负电位比较高的TD容易产生过还原是在意料之中的事情。实验表明,在TD液中加入1克/升的NaNO₂,能使-1200mv的电位值改到-1045mv左右,过还原情况有所改善,但是效果还不够满意。而应用4*稳定剂则能使电位达到-970mv,但如无相应的措施跟上,在60℃温度下只能维持20分钟左右,以后电位将逐渐回复到-1180v~-1200mv。在小样与大样染色证明,防止过还原效果是满意的。

我们实验室合成的4*稳定剂,是一只带有芳醛的加成物,其降低TD起始电位的机理,尚有待专题探讨。初步意见可以认为是

醛基能与 TD 分解物 NaHSO_2 成为暂时稳定的加成物, 然后逐渐分解, 释放 SO_2 有效成份。



4*稳定剂的第二个作用, 可能是它能与蓝 RSN 发生氢键连接, 而使很高的初染率得到缓冲。同时, 由于还原液中分子间的瞬时偶极的相互作用而使色散力增大 (色散力的主要特性是加和性), 形成了一个分子量很大的过渡中间体, 增大了隐色体钠盐对纤维的上染能力。另一方面棉纤维在液中的比表面是带负电荷的, 正是这些负电荷对隐色体发生静电排斥, 阻碍其被纤维吸附, 4*稳定剂的加入, 降低了棉纤维表面与隐色体间的静电排斥力, 因而增大了隐色体钠盐对纤维的亲合力, 可以产生既能防止过还原又能使成品得色深浓的作用。

在 TD 液中加入 0.5~1 克/升的 4*稳定剂, 对蓝 RSN 进行悬浮体轧染, 无论是小样还是大样生产, 染色后各项物理指标完全可达到用 HS 的水平, 而且重演性更好。

我们使用四种还原液配方进行了一次小样比较试验。

表-4 四种小样试验

还原剂	HS 克/升	TD 克/升	4*稳定剂 克/升	NaOH 克/升	染色结果
用量 (克/升)	20	—	—	18	色泽浓艳
	10	2	—	18	色泽略暗
	10	2	0.5	18	色泽浓艳
	—	4	0.5	18	色泽浓艳

经多次重复试验, 均证实后两种配方的染色效果完全达到第一行配方的水平, 而第二种配方则相比之下得色和色光略逊。

下面是 1982 年 12 月江西省科委在我厂召开 TD 应用技术鉴定会上, 在车间现场生产机台上取样的染色牢度及物理指标测试情况, 其合格率为 100%。

表 5 21×21 纱卡艳蓝用 HS 及 TD 染色布质量比较表

工艺配方		A	B
皂洗牢度 (95℃)	原样褪色 白布沾色	3 4—5	3 4—5
刷洗牢度		3	3
摩擦牢度	干湿	4—5 2—3	4—5 2—3
	密度	经纬 464 232	458.7 228.8
强度	经纬	117.3 46.8	117.7 50.5
	缩水率 (%)	经向 纬向 4 0.1	3.6 0.8

工艺配方如下(克/升)

A: 蓝 RSN 53% 37.5; 桃红 R 100% 0.25; NaOH 20; TD 6; 稳定剂 0.9.

B: 蓝 RSN 53% 37.5; 桃红 R 100% 0.25; NaOH 28; HS 40.

六、结 论

1. 经过实验室试验和大批生产, 我们认为, 在蓝 RSN 染色中, 用 HS 工艺时产生过还原的原因是由于还原条件激烈和还原速度过快, NaOH 浓度对还原速度影响远不及 HS 含量的影响, 突然温度升高, 同样会加快还原速率。而 TD 工艺起始负电位高是造成过还原的主要原因, 采用能降低 TD 的起始负电位的稳定剂, 是阻止产生过还原的有效途径。

2. TD 的应用研究虽取得了初步成绩, 但尚有许多领域需要进一步探讨。浸染方面虽经过许多试验, 有些进展, 但在实际生产中还有许多工作要做。另外应用于印花、漂白、还原清洗等工序方面, 需进一步研究试验。最后我们要扩大研究领域, 把悬浮体轧染汽蒸还原化学槽改为电解还原槽, 把 TD 的应用与电解还原结合起来, 不断取得新进展。

参加本试验的工作人员还有黄宝年、陈善铨、刁广萍、黄世英、宣学文等同志。

本研究项目曾得到上海纺织科学研究院染化室邵行洲工程师, 江西工学院孙日圣及有关方面的专家、教授指导和帮助, 在此致以谢意。