

# 双氧水/硫脲在污渍羊毛漂染工艺中的应用研究

张瑞萍

(南通工学院)

**【摘要】** 研究了污渍羊毛用双氧水/硫脲进行氧化/还原漂白及连续低温一浴染色的机理和主要工艺。与传统方法相比,新方法在加工温度、加工时间及污染环境方面均有所降低;白度和上染百分率获得提高。为低档原料开发高档产品提供参考。

**关键词:** 双氧水 硫脲 羊毛 漂白 染色

**中图分类号:** TS190.643

## 一、前言

近年来由于羊毛原料质量及加工操作上存在的一些问题,使羊毛白度得不到保证,影响了浅色织物的色泽鲜艳度及产品的档次。此外,由于原料价格的大幅度上涨,毛纺厂面临的原料短缺及成本增加的问题日趋突出,企业就要设法选用较低档的原料,做高档的产品,如利用品质较好但受细菌污渍及圈养尿渍的黄残毛,其价格为纯白毛的65%,因此对提高污渍羊毛的白度及染色产品鲜艳度就显得日趋重要。

传统的漂白一般采用氧化漂白、还原漂白、氧化-还原二浴漂白,它们分别存在对纤维损伤大,白度不持久及操作麻烦等缺点。

由于羊毛鳞片层的阻碍,羊毛常规的染色方法须采取沸染工艺,既浪费能源,又加重了羊毛的损伤。

双氧水/硫脲体系对污渍羊毛的漂白及连续低温一浴染色工艺,是采用双氧水/硫脲的氧化/还原一浴连续漂白,即先用双氧水进行氧化漂白,再在其残液中加入硫脲进行还原漂白;若在漂白结束时向残浴中再加入酸性染料,可进行连续一浴染色。

本文研究在上述工艺中节约时间,降低温度、减少损伤,并获得最佳的漂白和染色效果。

## 二、实验

### 1. 试验材料及主要化学药品

污渍黄残毛, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)CP, 硫脲 CP,

焦磷酸钠 CP, 非离子润湿剂, 酸性大红 G, 普拉艳红 B。

### 2. 漂白

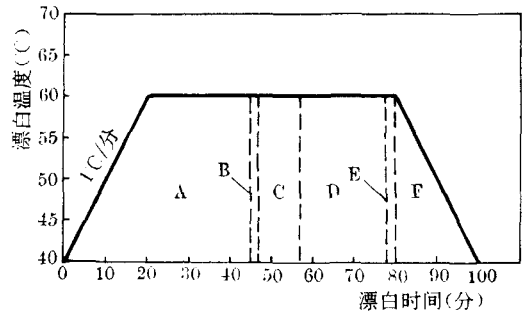


图1 漂白工艺流程曲线

- A—双氧水漂白阶段的 pH 为 9~10, 浴比 1:30;
- B—用 HAC 调节 pH 至 5.0~5.5;
- C—加入硫脲与残余的双氧水反应;
- D—用浓氨水调节 pH 值至 7~8 以获得稳定电位进行还原漂白;
- E—用 HAC 调节 pH 值至 4.5~5.0;
- F—用少量的双氧水中和还原漂白液。

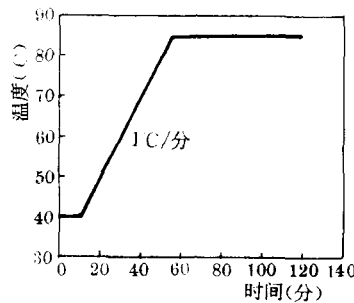


图2 酸性红 G 的染色升温曲线

### 3. 染色

(浴比 1:30)

### 4. 双氧水

分解率的测定: 用高锰酸钾标准溶液进行。

### 5. pH 值及

氧化、还原电位测定: 用 pH25 型酸度计进行。

6. 白度的测定: 用 ZBR 白度仪进行。

7. 染料上染百分率的测定: 用残液法在

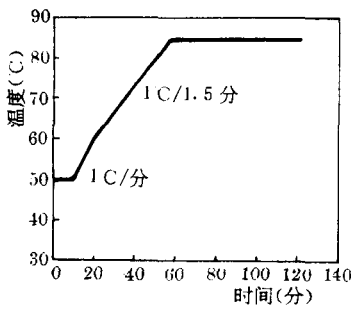


图3 普拉艳红 B 染色升温曲线

721 分光光度计进行。

8. 染物颜色的测定：用 TC-T I G 全自动测色差计进行。

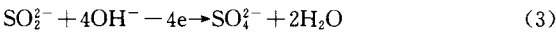
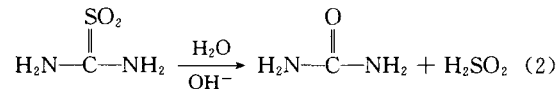
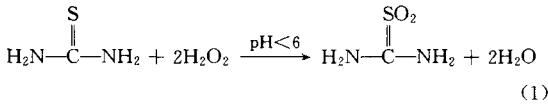
9. 强力的测定：在 Y361 单纱强力机上进行。

行。

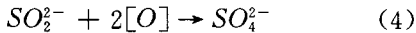
### 三、结果与讨论

1. 双氧水/硫脲用于羊毛漂染一浴的机理  
双氧水在碱性条件下，生成  $\text{HO}_2^-$ ，与色素作用，完成氧化漂白过程。

双氧水氧漂一段时间后，向其残浴中加入硫脲，硫脲与残余的双氧水反应，生成二氧化硫脲，二氧化硫脲在碱性条件下水解成次硫酸根阴离子和尿素，次硫酸根阴离子是还原剂，可进行还原漂白。



当还原漂白结束时，加入少量的双氧水，将溶液中的还原性硫类氧化成硫酸根阴离子：



这样，生成的硫酸根离子和尿素一起又作为随后的染色助剂，当溶液的温度降低时，染料便可加入到同一浴中，由于经过氧化/还原漂白，特别是尿素的生成，更加改善了纤维的溶胀性，使低温染色成为可能。

#### 2. 氧化/还原一浴连续漂白工艺

##### ① 双氧水浓度对漂白效果的影响

由图 4 可知，随着双氧水浓度的提高，漂白产品的白度增加。因为双氧水浓度的提高，不仅

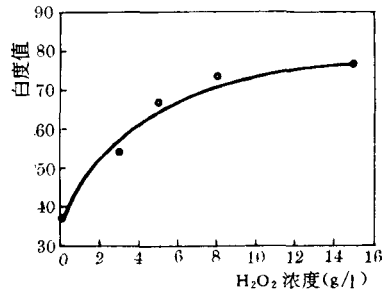


图4 双氧水漂白浓度与白度的关系曲线

氧化漂白效果增强，而且具有还原作用的次硫酸根的生成也增加，还原漂白作用也增强。但从图 5 可看出，此时纤维的损伤也加剧。若综合考虑这两个因素，双氧水浓度选择在 8 ~ 15g/l 为佳。

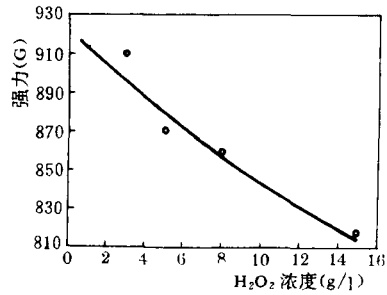


图5 双氧水漂白浓度对强力影响曲线

注：漂白按图 1 进行，氧漂时间 45min，还原漂白 20min（下图同）。

##### ② 硫脲的用量对漂白效果的影响

由图 6 可见，硫脲用量低于某一值时，羊毛的白度不高，甚至不如氧漂工艺的漂白效果。这主要是由于在双漂工艺中，氧漂时间短，硫脲若用量过低，不足以与氧漂后漂液中过剩的双氧水反应，那么，在此条件下就不会形成

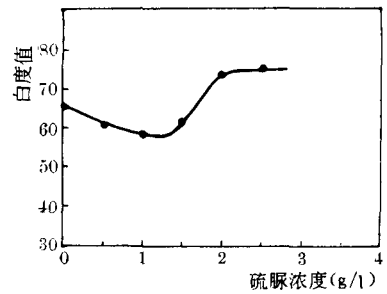


图6 硫脲用量对漂白效果的影响  
处理条件：漂白按图 1 进行， $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 8g/l；  
氧漂时间 45min；还原漂时间 20min。

还原性物质或足够的还原性物质，而只是消耗残余的双氧水。所以，从提高织物白度，保证充分进行还原漂白的角度考虑，硫脲的用量应按漂白后残余的双氧水的量来确定，双氧水与硫

脲的理想反应摩尔比为 2 : 1。

必须注意,由于硫脲与双氧水的反应需在弱酸条件下进行,所以,氧漂中止时调节 pH 值至 4—5;而反应产物二氧化硫脲虽然是一种强还原剂,它在纯的状态时,既无氧化性,也无还原性,在热碱性条件下,生成强还原性的次硫酸(如式(1)、(2)所示),所以,当漂液进行还原漂白时,必须将 pH 调节到 7—8,反应中形成的还原性物质才开始有活性,这可从电位波动得到证实。

③ 漂白时间对漂白效果的影响

表 1 氧化还原漂白时间对产品漂白效果影响

试样	氧化漂白时间 (min)	还原漂白时间 (min)	白度值 (%)
1	40	20	68.7
2	40	25	69.5
3	45	20	73.8
4	45	25	74.0

注:漂白按图 1, A~F 进行, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8g/l, 硫脲 2g/l。

从表 1 可知,氧化漂白的对漂白效果的影响较大,即 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 的白度明显要大于 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>。所以,加入硫脲前,羊毛必须经双氧水氧化漂白 45min,有利于羊毛的改性,这样接着采用还原漂白对提高羊毛的白度更有效。另外,从表 1 可知,1<sup>#</sup> 与 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 与 4<sup>#</sup> 的白度相差较小,即还原漂白时间可选择 20~25 分钟。

④ 连续氧化/还原漂白效果

表 2 不同漂白方法的漂白效果

漂白方法	未漂白	氧化漂白 <sup>(1)</sup>	氧化/还原一浴漂白 <sup>(2)</sup>
白度值	36.5	65.1	73.8
强力(g)	922.2	840.9	860.2

注:(1) 氧化漂白按图 1, A 阶段进行,延长至 85min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 8g/l;

(2) 氧化/还原漂白按图 1, A~F 进行, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 8g/l, 硫脲 2g/l, 氧漂时间 45min, 还原漂白时间 20min。

从表 2 可知,采用连续氧化/还原漂白的白度比传统的氧漂白度高,而强力损伤降低。

漂白剂对羊毛胱氨酸残基的影响,在碱性氧漂中,二硫键受主要破坏,不可逆地形成了磺基丙氨酸残基,羊毛与氧漂剂的作用时间越长,形成的磺基丙氨酸残基的数目也越多;另外,在

碱性条件下,漂白时间增加,肽键也会发生水解。所以,氧漂工艺中,强力有较大的损伤。在连续氧化/还原漂白过程中,当漂液转变为还原介质时,氧漂提前中断,这时二硫键受到还原剂的进攻,形成了更多的磺基丙氨酸和 S-磺酸半胱胺残基,且此时二硫键的断裂机理是不均匀和可逆的,在缓和的氧化条件下,磺基丙氨酸和 S-磺基半胱胺残基可重新形成二硫键,所以,漂白结束用少量双氧水中和对二硫键的重建,以至进一步保护羊毛强力起很大的作用。

3. 氧化/还原漂白一浴连续染色

① 氧漂浴双氧水浓度对染色效果的影响

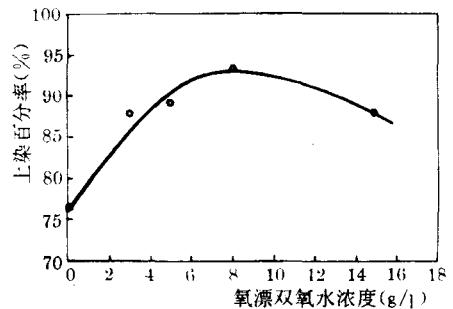


图 7 氧漂中双氧水用量对染色效果的影响曲线  
处理条件:漂白按图 1 进行,氧漂 45min,还原漂 20min。染色按图 2 进行,染料:酸性大红 G,温度:85℃,时间:110min。

羊毛纤维经氧化/还原漂白后,羊毛蛋白的二硫键部分断裂,溶胀性得到提高(如图 8 所示),随着漂液双氧水浓度的提高,上染百分率增加;但羊毛漂白后,表面产生的负电荷会阻止染料的吸附和扩散,若双氧水浓度过高,相应形成的还原漂白剂浓度也就越高,染色前中和还原漂白剂所形成的硫酸根离子的浓度也就越高,而硫酸根阴离子在羊毛强酸性染色中起缓染作用,所以,如图 7 所示,双氧水浓度超过 8g/l 以后,酸性大红 G 上染百分率反而呈下降趋势。

综上所述,漂白连续一浴染色工艺中,漂白剂的用量对染色效果有较大的影响,以 5~8g/l 的双氧水用量较为恰当。

② 染色前还原漂白残液的处理对染色效果的影响

漂白结束后用少量双氧水对漂液进行中和,不仅可以保护羊毛的强力,对染色效果也有十分重要的影响。因为此时漂液中若存在过量的还原性物质,则会对染料的发色体系产生破坏,发生消色现象(如表3所示),所以,用少量的双氧水充分氧化漂白残浴中的还原漂白剂,生成的硫酸根阴离子可作为染色助剂;此外,在还原漂白过程中,被次硫酸还原断裂的胱氨酸在稀双氧水中和过程中可得到有效的恢复,如图7所示。进一步保护了羊毛的强力,在染色过程中,羊毛纤维负电荷与染料阴离子间的静电斥力显著减弱,有利于染料的上染,如表3所示。双氧水的最佳用量为2g/l。

表3 中和还原液的双氧水用量对染色效果影响

试样号	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	染色试样剥色情况	上染百分率(%)
1	0	严重剥色	/
2	1	轻微剥色	68.6
3	1.5	不剥色	84.6
4	2	不剥色	93.4
5	4	不剥色	82.9

注:氧化/还原漂白及染色按图1、图3的升温线进行。漂液浓度:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>8g/l,硫脲2g/l,氧漂45min,还原漂白20min,染料普拉艳红B,染色温度85℃,时间110min。

### ③ 一浴连续染色效果

我们使用两种不同类别的酸性染料表明漂白染色一浴法工艺的效果。结果如图8、9所示。

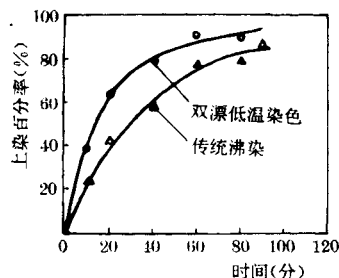


图8 普拉艳红B上染曲线

为连续氧化/还原漂白的最终产物之一是尿素,尿素不仅对溶液中的染料起解聚作用,还能促进羊毛溶胀,染料更易扩散进入纤维内部;当羊毛在漂白残浴中进行染色时,这种溶胀便被保持到染色阶段;为了进行还原漂白,氧漂提前中

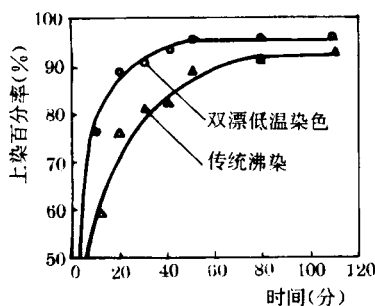


图9 酸性红G的上染曲线

止,因而所形成的磺基丙氨酸也就比常规漂白要减少,而且在还原漂白中被还原断裂的胱氨酸在少量双氧水中

和过程中得到有效的恢复,如图7所示。因此连续漂白染色一浴法能够使羊毛在低温下获得较高上染百分率的原因可归结于羊毛的有效溶胀和羊毛表面及内部磺基丙氨酸基团对染料阴离子的排斥被显著地削弱。

由于连续氧化/还原漂白与常规氧漂相比白度提高,所以其一浴染色物的鲜艳度也得到改善。

## 四、结论

1. 用双氧水/硫脲体系对污渍黄残毛进行氧化/还原漂白新工艺与常规工艺相比,可提高白度,降低损伤。其工艺控制的关键在于硫脲的用量须按氧漂残浴中双氧水的含量来决定。

2. 用双氧水/硫脲体系可进行污渍羊毛的一浴连续漂白染色,与常规染色工艺相比,产品的均染度相近,染色温度下降至85℃,鲜艳度得到改善,上染百分率和给色量明显提高。其工艺控制的关键在于漂白浴中漂液的浓度不能过高,染前须用少量双氧水中和过量的还原剂。

## 参 考 资 料

- [1] M. Arifoglu. Textile Research Journal, Vol. 62, No. 3, 123~130(1992).
- [2] M. Arifoglu Textile Research Journal vol 60, No. 6, 319~327(1990).
- [3] 《印染》,1982, No. 2, P. 23~25.
- [4] 刘正超:《染化药剂》(下),纺织工业出版社,1978, P. 199.
- [5] 王菊生主编:《染整工艺原理》第一册,纺织工业出版社,1982, P. 323.
- [6] 孔繁超:《毛织物染整理论与实践》,纺织工业出版社,1990, P. 458.