

亚溴酸钠在纺织工业中的应用

本所五室三组

亚溴酸盐自 1953 年被发现以来,在很短的时间内便由实验室制备过渡到工业规模的生产。日本、西欧、美国、澳大利亚等许多国家均已进行了工业规模的生产和应用。亚溴酸盐的应用范围日趋广泛,除纺织工业外,在木材加工^[1]、造纸^[2]等工业中应用的文献报导也逐渐出现。本文仅简介国内外有关亚溴酸钠 (NaBrO_2) 在纺织工业中的试用情况。

亚溴酸钠在织品上浆、褪浆、染色等方面均有应用,效果甚佳。其中,以有关褪浆方面的报导为最多。

亚溴酸钠用于褪浆工序,可以说是引起了褪浆工序的一场革命。以亚溴酸钠稀溶液作为褪浆剂,可使淀粉和化学浆料在短时间内完全脱落,褪浆后织品质地均匀,纤维素并无降解现象。这些优点不仅使连续褪浆作业成为可能,而且又可降低成本,改进纤维织品的质量^[3,6-10,19,20]。

亚溴酸钠褪浆对温度并不敏感,于室温或稍高于室温的温度下均可获得良好的褪浆效果^[6,7,10,11,20]。

此外,由于在褪浆过程中,所耗活性溴的一部分被用来氧化棉纱中的杂质,因此,只要消耗最低量的氧化剂即可完成对织品的漂白。与酶化褪浆作业相比,漂白时双氧水的耗量约降低百分之二十,而且漂白迅速,操作简单,是以往的生物酶法不能比拟的,

过硫酸盐褪浆剂也无法达到的^[4,5,7,19]。

文献中指出,在褪浆工序中每公斤 α -纤维素、不纯物、淀粉对活性溴^{*)}的消耗量分别为 0.26 克、5.9 克和 1.8 克^[19]。

还指出了依所用材料之不同,在 $\text{pH} = 10$ 的条件下,每公斤织品用一克活性溴。在氢氧化钠浓度为 70 克/升的条件下,每公斤织品用 1.5—4 克活性溴均可获得对纤维素降解可能性极微的良好褪浆效果^[7]。

随着化学工业的发展,作为浆料、淀粉的使用量急剧下降,而聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)和丙烯酸酯等化工原料的用量急剧增加。PVA 价格便宜,性能优惠,很受使用者的欢迎。PVA 本是水溶性的,但经烧毛工序热处理后,其水溶性发生了变化,用以往的方法使其脱除很为困难,这一缺点使对 PVA 的需求趋于暗淡。亚溴酸钠的应用,及时和有效地解决了这一问题^[19]。

国内,近年来 PVA 浆料、PVA—淀粉混合浆料的使用日益广泛,但目前使用的生物酶法、碱法、双氧水法等,在褪 PVA 浆料方面均有一定的缺点。据有关单位反映,由于 PVA 浆料褪不净,使漂白时的确良织品上出现斑点,次品率增加。经初步探试,上有 PVA 浆料的色织的确良泡泡纱,以 1 克/升

*) 每克活性溴约相等于 0.422 克 NaBrO_2

NaBrO₂ 溶液处理后, 汽蒸一分钟或经 50℃ 处理两分钟所得褪浆率及白度与双氧水闷 8—12 小时后相近, 时间大大缩短, 效率显著提高, 成功地克服了双氧水法产生的沾色及泡泡沙中泡泡纱消失等现象。

亚氯酸钠(NaClO₂)国内已有生产, 由于它具有优异的漂白性能, 用它作为的确良漂白剂的单位逐渐增多。但亚氯酸钠腐蚀性强, 需特种设备。在使用过程中放出剧毒的二氧化氯, 污染大气和威胁操作人员健康等严重缺点。将 NaBrO₂、NaClO₂—浴应用, 不但对这些缺点有所改善, 而且可使褪浆、煮练、漂白等工序一浴化, 简化了操作, 提高了织品的质量^[12, 13]。法国专利 2, 063, 109 (1971) 给出如下结果, 经此法处理后, 织品残余淀粉量、白度、干抗拉强度、湿抗拉强度分别为 0.01%、83、37、45; 而用以往的处理方法所得的结果则分别为 6%、83、35、42。

亚溴酸钠用于棉纱先染后织工艺曾一度出现困难, 森田康夫等人妥善地解决了这一问题, 使褪浆后的布料色泽均匀, 并不褪色, 残余浆料成分不使碘度、硼酸碘度显色^[20]。

除褪浆、漂白外, 亚溴酸钠在织品上浆方面亦有应用。经亚溴酸钠溶液处理后, 聚乙烯醇浆料粘度降低而易于喷淋。例如, 于 39℃, 50 克 PVA/升水溶液(聚合度 1700, 皂化度 85%)用 50 克 NaBrO₂ 处理后, 其粘度自 33.2 厘泊(cp.)降至 7.0 厘泊^[2, 14, 15]。

亚溴酸钠在染色方面的应用是近年来的又一新发展^[16, 17]。

以亚溴酸钠作为还原性硫染料的氧化剂, 卓有成效地克服了以往所用方法的缺点和局限性。美国专利 3, 716, 325 (1973) 对此做了较为详细的叙述。

与最常用的重铬酸钠——醋酸(以下简称铬与酸)氧化剂相比, 铬与酸最致命的缺点是对河流的严重污染; 其次是染出的织品质地较硬, 在粗纱染色过程中必须使用润滑剂使之软化; 染出的织品再湿性差, 在以后的操

作中必须使用可湿剂; 醋酸与硫染料作用后, 放出令人讨厌的硫化氢气体, 毒化了空气以及残存于纤维中的铬与酸, 加速了棉花的老化, 必须用沸腾皂水才能洗去。而以亚溴酸钠作氧化剂时, 生成物是相对无害的, 大大稀释后的溴化钠水溶液, 解决了对河流的污染问题; 氧化作用可在碱性条件下进行, 无硫化氢放出; 残存的氧化液很容易用清水洗掉, 解决了铬与酸法残存酸使棉花老化加速的问题, 免除了沸腾皂洗操作, 清除了纱线在染色过程中, 由沸腾皂洗而使重量损失的这一重要因素。总之, 与铬与酸法相比, 亚溴酸钠法不仅克服了对水、气的污染问题, 而且使操作简化, 减少了多种化工原料的消耗。

染色中另一种常用的氧化剂是过氧化氢(H₂O₂)。以 H₂O₂ 作氧化剂染出的织品耐洗性差。某些染料, 如由硫化 4-羟基二苯胺制成的那些染料, 经 H₂O₂ 氧化后得不到一个稳定的色调。在氧化过程中, H₂O₂ 的浓度对染料的牢固性影响极大, 而对 H₂O₂ 浓度的控制是相当困难的, 或不断取样做操作烦琐的常规滴定, 或采用价格昂贵的仪器测定其光密度及紫外光谱, 以控制 H₂O₂ 浓度的变化。以 NaBrO₂ 作氧化剂则可克服这些缺点, 所得染料氧化以后的色调相当于或优于 H₂O₂ 法所得的色调。国内有关单位初试认为, NaBrO₂ 对大多数还原染料氧化发色完全, 在氧化液及皂煮液中稳定, 有效利用率高, 而 H₂O₂ 则在氧化浴及皂煮液中进行分解, 有效利用率低。

作为氧化剂, NaClO₂ 也有应用。但与亚溴酸钠相比, 有许多硫染料不能被其氧化成令人满意的色调, 并对某些硫染料破坏十分严重。

文献中^[16, 17]还给出了许多应用实例。

例如, 以瓮灰 3770 染过的棉—聚酯混合纤维, 经水洗后, 用含 1890 立升水, 14.5 公斤 5% NaClO₂ (即氧化液中 NaBrO₂ 的浓度约为 0.4 克/升), 0.9 公斤碳酸钠的溶液

处理,再以稀醋酸和水洗涤之,可得到色泽均匀、耐洗的灰色调。

又如,以 C. I. 硫化蓝 13 染过的织品,于 230°F 蒸一分钟,以水洗涤之,室温下,在 pH=12,在含 0.1% NaBrO₂ 的氧化液中浸 30 秒钟,再经漂洗、干燥后,所得布料为亮蓝色。虽然其耐洗性较铬与酸法所得布料稍差,但其色泽较铬与酸法氧化所得染料色泽更为鲜艳明亮。

综上所述,NaBrO₂ 在纺织工业中,凡涉及氧化——还原化学反应发生的许多工序中均有应用,成效显著。

文献来源

[1] Japan. 7324,244(1973); [C. A. Vol. 80, № 18,97627,(1974)].
[2] Fr. 2,110,684, (1972); [C. A. Vol. 78, № 6,31731,1973].
[3] Fr. Addn. 71,741(1960);[C. A. Vol. 58, № 3,2541(1963)]
[4] Bull. Inst. Textile France. № 106, p. 541-56 (1963); [C. A. Vol. 59, № 9,10283,(1963)].
[5] Textil-Rundschau. 18(8), p. 409-17(1963); [C. A. Vol. 60, № 1,710(1964)].
[6] J. Soc. Dyers. Colourists 81(2), p. 41-6(1965); [C. A. Vol. 62, № 9,10585,(1965)].
[7] Bull. Inst. Textile France. 19 (116), p. 7-22(1965); [C. A.

Vol. 63, № 2,1988,(1965)].
[8] Teint. Apprets № 10, p. 148-53 (1964); [C. A. Vol. 63, № 8, 10109,(1965)].
[9] Fr. Addn. 85,001(1965); [C. A. Vol. 63, № 13,18344 d,(1965)]
[10] Am. Dyerstuff Repr. p. 88-90 (1966); [C. A. Vol. 64, № 8, 11367,(1966)].
[11] Textilveredlung 1(6), p. 291-5 (1966); [C. A. Vol. 65, № 7, 10716,(1966)].
[12] Ger. Offen 1959 346(1970); [C. A. Vol.73,№24,121491,(1970)].
[13] Fr. Demande 2,063,109(1971); [C. A. Vol. 77, № 2,7208, (1972)].
[14] Japan 71,37389(1971); [C. A. Vol. 77, № 10,63320,1972].
[15] Sen'l Kako 24(8), p. 525-9, (1972); [C. A. Vol. 78, № 4, 17464,(1973)].
[16] Ger. Offen. 2,237,821(1973); [C. A. Vol. 78, № 20,125784, (1973)].
[17] U. S. P. 3,716,325(1973).
[18] Melliand Textilber Int. 54(5), p. 497-503(1973); [C. A. Vol. 79, № 2,6609,(1973)].
[19] 化学と工业,Vol. 20,№ 4,(1967).
[20] 特公昭48-16477.