

文章编号:0253-9721(2008)07-0064-05

H₂O₂/NOBS 活化体系在棉织物冷轧堆漂白中的应用

王振华, 邵建中, 徐春松, 刘今强

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要 针对传统棉织物冷轧堆漂白法耗时长和耗碱高等问题, 研究 H₂O₂/NOBS 活化体系在纯棉织物冷轧堆漂白中的应用。通过单因素试验和正交试验法分析各工艺因素对漂白效果的影响, 探讨其作用原理, 开发了整套的应用工艺技术。合适的工艺条件为: H₂O₂ 质量浓度 30 g/L, NOBS 与 H₂O₂ 物质的量比 1:4, NaOH 质量浓度 6 g/L, 堆置时间 6 h。结果表明: 该活化漂白工艺在改善漂白织物品质的前提下能够大大减少耗碱量, 缩短冷轧堆时间, 具有生态环保和高效节能的优势。

关键词 H₂O₂/NOBS 体系; 棉织物; 漂白; 冷轧堆; 白度; 强力

中图分类号: TS 192.5 文献标识码: A

Application of H₂O₂/NOBS activating system in cold pad-batch bleaching of cotton fabrics

WANG Zhenhua, SHAO Jianzhong, XU Chunsong, LIU Jinqiang

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract Aiming at the problems existing in traditional cold pad-batching bleaching such as long dwell time and high consumption of alkali, application of H₂O₂/NOBS activating system in cotton fabric cold pad-batch bleaching is proposed. The influence of process conditions on the bleaching effect was investigated through single factor analysis and orthogonal experiments, and the activating bleaching mechanism was discussed. And complete application technology of H₂O₂/NOBS activating bleaching has been developed. The optimal conditions are as follows: H₂O₂ concentration, 30 g/L; the mol ratio of NOBS to H₂O₂, 1:4; NaOH mass concentration, 6 g/L; piling time, 6 h. The results show that the activator bleaching process has the advantages of improving the quality of the bleached fabric, eco-friendly and energy-saving. It remarkably decreases alkali consumption and shortens the piling time.

Key words H₂O₂/NOBS; cotton fabric; bleaching; cold pad-batch; whiteness; tensile strength

漂白是高档棉织物必不可少的加工环节之一。迄今为止,普遍应用的棉织物漂白体系通常有亚氯酸钠体系、次氯酸钠体系和 H₂O₂/NaOH 体系 3 种。含氯氧化剂工艺虽然能获得很好的白度和吸水性,但由于纤维损伤大,环境污染严重,逐步被 H₂O₂ 漂白工艺所取代。然而,常规的 H₂O₂/NaOH 漂白须在接近沸点的温度下才能达到最佳效果,存在能耗大,容易造成纤维的过度降解,织物强力损失严重等缺

陷,因而,人们一直致力于新的氧化体系的开发。过氧酸漂白体系,最常见的是过醋酸漂白体系,曾被认为是一个能够克服上述问题的高效氧化体系^[1-3],但其在安全性上存在着严重的缺陷^[4]。西欧和美国在 20 世纪 90 年代开始进行 H₂O₂/活化剂体系漂白技术的研究。应用 H₂O₂/活化剂体系可以在一定条件下产生漂白能力很强的过氧酸,从而在低温条件下处理织物,获得较好的漂白效果,解决了直接应用

过氧酸漂白体系安全性不足的问题。美国宝洁公司(P&G)开发的酯类活化剂壬酰基苯磺酸钠(NOBS)与 H_2O_2 构成的漂白体系($\text{H}_2\text{O}_2/\text{NOBS}$)最初是应用于纺织品洗涤,1999年开始向织物染整领域拓展,研究表明这是一个比 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TAED}$ 体系更为优越的高效氧化体系,具有很好的应用前景^[5-8]。

纺织品的传统冷轧堆漂白法具有节能降耗优势,但也存有一系列问题。如何提高漂白效率,减少处理时间,降低用碱量已成为该领域的研究热点。本文研究了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NOBS}$ 活化体系在棉织物冷轧堆漂白中的应用,系统研究分析各工艺因素对漂白效果的影响及其作用机制,开发节能降耗、高效环保的棉织物 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NOBS}$ 冷轧堆漂白工艺技术。

1 试验部分

1.1 材料

织物:14.6tex 纯棉织物。

主要药品:30% H_2O_2 (分析纯);壬酰基苯磺酸钠(NOBS,美国P&G公司提供);NaOH(分析纯); Na_2SiO_3 (分析纯);渗透剂JFC(工业品)。

1.2 主要仪器设备

LABTEC P-A1型轧车(台湾新瑞公司);WD-80型色差白度仪(东莞市威顿试验设备有限公司);YG065型电子织物强力仪(莱州电子仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 冷轧堆工艺

按试验设计配置工作液→浸轧(二浸二轧、轧液率80%)→堆置(室温,时间按试验设计而定)→水洗→晾干。

1.3.2 测试方法

织物白度用WD-80型色差白度仪在不同部位测5次,取平均值;织物强度用YG065型电子织物强力仪根据GB/T 3923.1—1997的方法进行测定。

2 结果与讨论

本文先应用单因素法,研究各工艺因素对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NOBS}$ 体系漂白效果的影响及作用机制,继而应用正交试验法综合兼顾各因素的影响进一步优化工艺。

2.1 H_2O_2 质量浓度对漂白效果的影响

H_2O_2 是漂白液的主体成分,对漂白效果起主要

作用,故首先分析 H_2O_2 质量浓度对漂白效果的影响。图1示出 H_2O_2 质量浓度对漂白后织物白度的影响,其他工艺条件为:NaOH 5 g/L; $n(\text{NOBS})$: $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ =1:4,时间5 h,JFC 5 g/L, Na_2SiO_3 5 g/L。

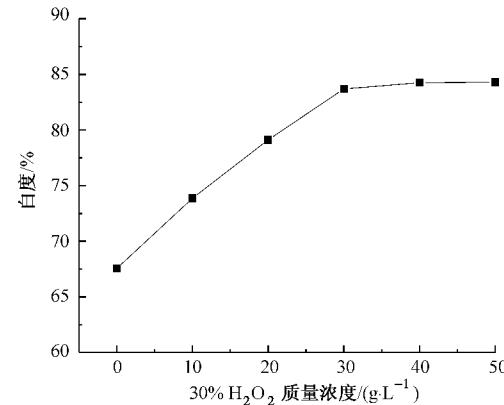


图1 H_2O_2 质量浓度对织物白度的影响

Fig. 1 Effect of H_2O_2 concentration on fabric whiteness

由图1可知,工作液中 H_2O_2 的质量浓度从0增加到30 g/L时,织物白度呈线性提高;当 H_2O_2 质量浓度达到30 g/L时,织物白度达到83.7%;此后,随着 H_2O_2 质量浓度进一步提高,织物白度提高甚微。这是由于在碱性条件下,活化剂NOBS发生水解反应而形成过壬酸(反应历程见图2、3),过壬酸具有比 H_2O_2 更强的氧化性能,随着工作液中 H_2O_2 质量浓度的增加,体系中有效漂白成分也随之增加,故漂白效果显著提高。当 H_2O_2 质量浓度过高时,由于体系中生成过壬酸的速率远高于漂白反应的速率,使过量的活泼过壬酸无效损失,因而织物白度不再随 H_2O_2 质量浓度的增加而提高。也可能是由于体系中其他成分含量的限制,致使生成的有效漂白成分含量不再随 H_2O_2 质量浓度的提高而提高,因而织物白度基本不再改变。

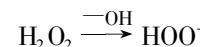


图2 双氧水的分解

Fig. 2 Disassociation of peroxide

2.2 NOBS浓度对漂白效果的影响

NOBS作为 H_2O_2 漂白的活化剂,其浓度与 H_2O_2 的浓度必然存在相关性,本文NOBS浓度以对 H_2O_2 物质的量比来确定。其他条件为: H_2O_2 (30%)30 g/L, NaOH 5 g/L, 时间 5 h, JFC 5 g/L, Na_2SiO_3 5 g/L, 在不同物质的量比(即不同的NOBS浓度)条件下,对织物白度进行测试,结果如图4所示。

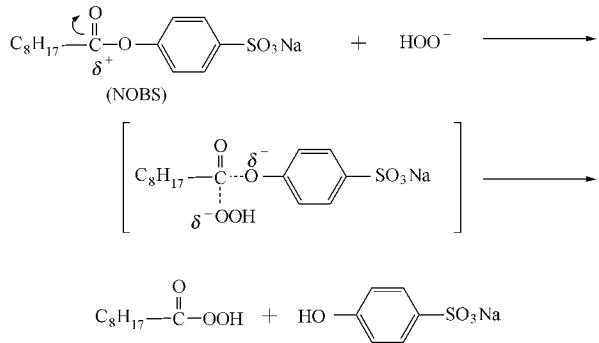


图 3 过壬酸的生成机制

Fig.3 Mechanism of permonanoic acid formation

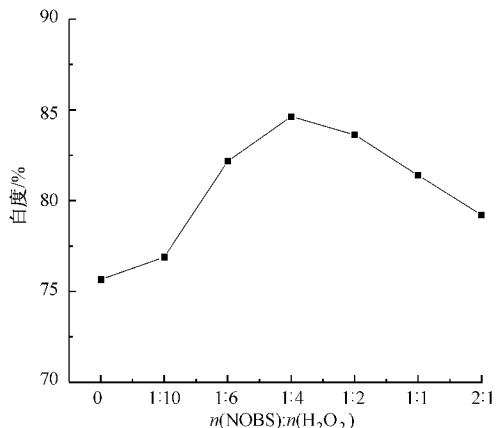


图 4 NOBS 浓度对织物白度的影响

Fig.4 Effect of NOBS concentration on fabric whiteness

由图 4 可知,当 NOBS 浓度逐渐提高时(NOBS 与 H_2O_2 物质的量比逐渐增大),漂白织物的白度随之上升,可见活化剂 NOBS 有显著的促漂作用;当 NOBS 与 H_2O_2 物质的量比为 1:4 时,白度最高,达到 84.6%。分析其促漂机制,原因如图 2、3 所示,NOBS 浓度的增加促进更多有效漂白成分过壬酸的生成,因而织物的白度显著提高。此外,由于 NOBS 的结构中含有疏水长链结构($\text{C}_8\text{H}_{17}-$),使之与纤维大分子有一定的亲和力,易吸附纤维分子,并在纤维表面形成过壬酸^[5],产生了局部高浓度区域,促进了织物白度的提高。由于 NOBS 能与过壬酸根离子作用生成过氧化二乙酰(DAP)^[7, 9](见图 5),因此,过高的 NOBS 浓度反而会导致有效漂白组分过壬酸和过氧化氢离子的减少,以致漂白效果降低。

2.3 NaOH 质量浓度对漂白效果的影响

碱剂对于 H_2O_2 的分解和过壬酸的生成以及 NOBS 的水解等均有显著影响。当 NaOH 质量浓度在 0~40 g/L 范围内,织物白度的变化曲线如图 6 所示。



图 5 过氧化二乙酰(DAP)的生成

Fig.5 Formation of Diacylperoxide(DAP)

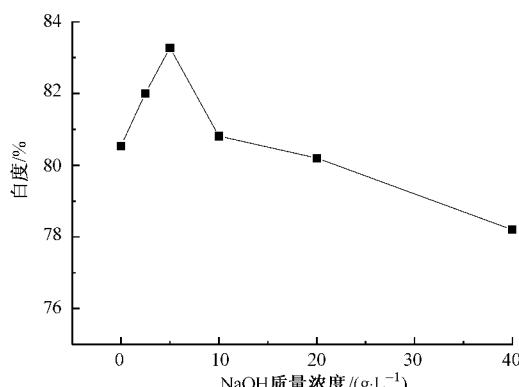


图 6 NaOH 质量浓度对织物白度的影响

Fig.6 Effect of NaOH concentration on fabric whiteness

由图 6 可见,在保持其他工艺条件不变时, H_2O_2 (30%) 30 g/L, $n(\text{NOBS}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:4$, 时间 5 h, JFC 5 g/L, Na_2SiO_3 5 g/L, 工作液中 NaOH 的质量浓度从 0 提高到 5 g/L, 漂白织物的白度明显提高。当 NaOH 质量浓度达到 5 g/L 时,漂白织物的白度达到其最大值 83.3%;此后,随着 NaOH 质量浓度进一步增加,织物的白度反而有所下降。这是由于当 NaOH 质量浓度处于低浓度区时,NaOH 质量浓度的增加有利于 H_2O_2 分解产生 HOO^- 离子,进而生成过壬酸,有利于漂白效果的提高,但当 NaOH 质量浓度过高时,NOBS 在碱性条件下的水解(见图 7)占据了主导地位,它所发挥的促漂作用被削弱,故织物的白度随之下降。

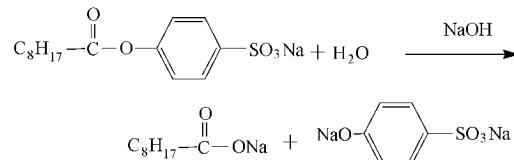


图 7 NOBS 的碱性水解反应

Fig.7 Hydrolysis of NOBS in alkali solution

2.4 堆置时间对漂白效果的影响

图 8 显示的是浸轧漂白液后织物堆置时间对织物白度的影响。由图可见,随着堆置时间的延长,织物白度不断提高,4 h 后,白度的提高不明显。

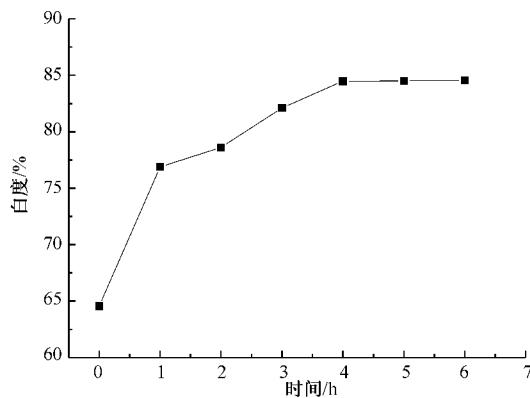


图 8 堆置时间对织物白度的影响

Fig. 8 Effect of batch time on fabric whiteness

2.5 棉织物 H₂O₂/NOBS 体系的正交试验

在单因素试验的基础上,进行四因素四水平的正交试验,以织物白度和强力为指标,进行综合数据分析,进一步优化活化漂白工艺。选定的因素水平如表 1 所示,正交试验结果及数据分析见表 2。

表 1 正交试验因素水平表

Tab. 1 Factors and levels of orthogonal experiment

| 水平 | A | B | C | D |
|----|--------------------------------|---|---|--------|
| | NaOH 质量浓度/(g·L ⁻¹) | 30% H ₂ O ₂ 质量浓度/(g·L ⁻¹) | n(NOBS):n(H ₂ O ₂) | 堆置时间/h |
| 1 | 2 | 20 | 1:6 | 3 |
| 2 | 4 | 30 | 1:5 | 4 |
| 3 | 6 | 40 | 1:4 | 5 |
| 4 | 8 | 50 | 1:3 | 6 |

根据正交试验的直观分析,各因素对织物白度影响的重要性依次为:B > A > D > C,且各因素的最佳条件为:NaOH 质量浓度 8 g/L,30% H₂O₂ 质量浓度 40 g/L,n(NOBS):n(H₂O₂)=1:5,堆置时间 6 h。各因素对织物强力影响的重要性依次为:B > C > A > D,且各因素的最佳条件分别为:30% H₂O₂ 质量浓度 20 g/L,n(NOBS):n(H₂O₂)=1:3,NaOH 质量浓度 2 g/L,堆置时间 3 h。

因此,综合各因素对白度和强力的影响,以对白度的影响为主,确定各因素最佳条件分别为:30% H₂O₂ 质量浓度 30 g/L,n(NOBS):n(H₂O₂)=1:4,NaOH 质量浓度 6 g/L,堆置时间 6 h。

在此最佳条件下进行补充试验,结果为:漂白后织物白度 83.45%,强力 690.2N,与未漂白原样相比,白度提高 17.8%,强力下降 7.2%。

表 2 正交试验结果

Tab. 2 Resultant data of orthogonal experiment

| 试验号 | A | B | C | D | 白度/% | 强力/N |
|-----|---|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 76.80 | 705.2 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 80.77 | 703.1 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 81.78 | 686.7 |
| 4 | 1 | 4 | 4 | 4 | 82.69 | 698.0 |
| 5 | 2 | 1 | 2 | 3 | 82.05 | 698.8 |
| 6 | 2 | 2 | 1 | 4 | 83.25 | 681.8 |
| 7 | 2 | 3 | 4 | 1 | 83.64 | 687.9 |
| 8 | 2 | 4 | 3 | 2 | 82.32 | 653.2 |
| 9 | 3 | 1 | 3 | 4 | 82.10 | 689.3 |
| 10 | 3 | 2 | 4 | 3 | 80.16 | 707.6 |
| 11 | 3 | 3 | 1 | 2 | 83.35 | 682.5 |
| 12 | 3 | 4 | 2 | 1 | 82.94 | 665.9 |
| 13 | 4 | 1 | 4 | 2 | 81.17 | 707.2 |
| 14 | 4 | 2 | 3 | 1 | 82.26 | 699.3 |
| 15 | 4 | 3 | 2 | 4 | 84.52 | 686.4 |
| 16 | 4 | 4 | 1 | 3 | 83.76 | 630.4 |
| 白度 | | \bar{k}_1 | 80.51 | 80.53 | 81.79 | 81.41 |
| | | \bar{k}_2 | 82.82 | 81.61 | 82.57 | 81.90 |
| | | \bar{k}_3 | 82.12 | 83.32 | 82.12 | 81.94 |
| | | \bar{k}_4 | 82.93 | 82.93 | 81.92 | 83.14 |
| 强力 | | R | 2.42 | 2.79 | 0.78 | 1.73 |
| | | \bar{k}'_1 | 698.3 | 700.1 | 675.0 | 689.6 |
| | | \bar{k}'_2 | 680.4 | 698.0 | 688.6 | 686.5 |
| | | \bar{k}'_3 | 686.3 | 685.9 | 682.1 | 680.9 |
| | | \bar{k}'_4 | 680.8 | 661.9 | 700.2 | 688.9 |
| | | R' | 17.9 | 38.2 | 25.2 | 8.7 |

常规冷轧堆漂白工艺一般要求较高的烧碱质量浓度(30~40 g/L)和较长的堆置时间(15~24 h)才能达到较好的漂白效果^[10~13],因此,与常规的冷轧堆漂白工艺相比,该工艺可以显著降低耗碱量和缩短堆置时间,具有明显的生态环保和节能降耗优势。

3 结 论

1)在 H₂O₂/NOBS 漂白体系中,活化剂 NOBS 的加入,使之产生了漂白能力比 H₂O₂ 更强的过壬酸,使该体系具有比传统的 H₂O₂/NaOH 体系更有效的漂白性能,能够在温和的条件下获得良好的漂白效果,并显著降低织物损伤。

2)H₂O₂/NOBS 活化体系应用于棉织物冷轧堆漂白的合适工艺条件为:30% H₂O₂ 质量浓度 30 g/L,n(NOBS):n(H₂O₂)=1:4,NaOH 质量浓度 6 g/L,堆置时间 6 h。

3)与传统的冷轧堆漂白工艺相比,H₂O₂/NOBS 活化漂白工艺可以在保证漂白效果的前提下,显著降低耗碱量,缩短漂白时间,对于印染业的生态环

保、节能降耗具有重要意义。

参考文献:

- [1] 刘昌龄.过醋酸一种对生态有利的漂白剂[J].印染译丛,2000(5):3-7.
- [2] 杨文芳,王蕾.生态漂白剂过醋酸漂白亚麻织物的研究[J].印染,2002,28(8):1-4.
- [3] 李晓春,王宏.大豆/涤纶混纺织物过醋酸漂白工艺研究[J].纺织学报,2002,23(4):59-60.
- [4] 李世新.过氧乙酸的性质和应用[M].修订版.上海:上海科学技术出版社,1984:13-15, 36-39.
- [5] Wang Jiping, Elizabeth Ann Eggert. Method for the use of hydrophobic bleaching systems in cold batch textile preparation: USA Patent, US6569209B2[P]. 2003-05-27.
- [6] 郭华清,张卉,王双飞.新型过氧化氢助漂剂的研究与发展[J].造纸化学品,2004,16(2):11-13, 24.

FZXB

- [7] Burns, Michael E W, Alan D C, et al. Bleaching compounds comprising N-acyl caprolactam and/ or peroxy acid activators: USA Patent, US5998350 [P], 1999-12-07.
- [8] Miracle, Gregory S D, Robert R, et al. O-substituted N,N-diacylhydroxylamine bleach activators and compositions employing the same: USA Patent, US6423676 [P]. 2002-05-23.
- [9] 杨栋樑,王焕祥.活化双氧水漂白体系新技术的近况(一)[J].印染,2007,33(2):44-48.
- [10] 陈胜慧,史兵.过氧化促进剂在冷轧堆前处理工艺中的应用[J].印染,1997,23(11):19-22.
- [11] 狄群英.高效氧漂稳定剂 518 在冷轧堆工艺中的应用[J].印染助剂,1999,16(4):20-22.
- [12] 狄群英,权衡,朱建华,等.DQ05 的性能及其应用[J].西安工程科技学院学报,2006,20(4):440-443.
- [13] 张建波.传统冷轧堆工高效非硅氧漂稳定剂艺的改进[J].纺织学报,1997,18(5):27-28,30.