

新型高效低温漂白活化体系的研发与应用

夏建明¹,董杰¹,金黔宏²,付红平³,余春霞⁴,陈祝军¹,陈晓玉¹

(1.浙江纺织服装学院 染整技术研究所,浙江 宁波 315211;

2.义乌中力工贸有限公司,浙江 义乌 332508;

3.宁波广源纺织品有限公司,浙江 宁波 315040;

4.宁波市鄞州华科纺织助剂有限公司,浙江 宁波 315113)

摘要:研制了一种新型双氧水高效低温漂白活化体系,即促进剂ZL-100,它由活化剂长链酰氧基苯磺酸钠和活化催化剂ZLC组成。分析表明,活化剂长链酰氧基苯磺酸钠可使双氧水分解生成有效的有机过氧酸负离子;催化剂ZLC可促进此分解在低温条件下进行,且为保证漂白在平稳、安全环境下进行,可采用复凝聚技术使催化剂ZLC微胶囊化以达到缓慢释放催化剂的目的。与传统双氧水高温练漂一浴工艺和采用活化剂TAED的双氧水低温练漂一浴工艺相比,使用促进剂ZL-100,可在60℃下进行双氧水低温练漂一浴工艺,所得织物既能达到传统双氧水高温练漂工艺所能达到的效果,又可减少织物强力损伤,且极大地提高了生产效率,减少了能耗。

关键词:双氧水;低温漂白;活化剂;活化催化剂;微胶囊;促进剂;练漂一浴

中图分类号:TS 192.2*3

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2012)04-0025-04

双氧水漂白是目前纺织印染行业最常用的一种漂白方法,其漂白的效果和稳定性好,漂白后织物不易泛黄,而且双氧水无毒、无臭,对环境无污染,可适用于各种纤维织物的漂白。

传统的双氧水漂白加工通常是在98℃以上的高温下进行的,存在着漂白温度高、能耗高、纤维易损伤等缺点。针对这些缺点的改进,不少学者做了大量的工作,如在双氧水漂白配方中加入漂白活化剂四乙酰乙二胺(TAED),但此时漂白温度仍要在80℃以上,且

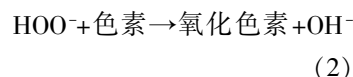
成本很高,不能根本解决问题^[1]。

本项目研究开发了一种新型高效低温漂白活化体系,可使漂白温度降低至60℃左右,具有漂白效果好、纤维损伤小、适用面广、成本低等优点,这对提高纺织印染技术水平、节能减排有着重要作用。

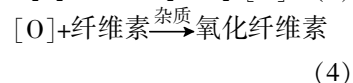
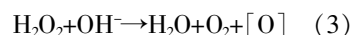
1 研发的理论依据

双氧水的漂白机理较复杂,大多数人认为是双氧水在碱性条件下会生成过氧酸负离子(HOO⁻),而HOO⁻会将织物上的色素氧化成易溶于水的氧化色素从而达到漂白的目的,具体化学过程如反应式

(1)、(2)所示:



在这一过程中也会产生副反应,即双氧水在碱性条件下,除了生成HOO⁻外,也有可能生成新生态氧和氧气,新生态氧[O]具有极强的氧化性,在漂白的同时,会氧化纤维素而使织物受到损伤^[1-2],具体过程如反应式(3)、(4)所示:



基金项目:宁波市自然科学基金(2009A610057);浙江省科技厅2011年科技型中小企业技术创新基金(11C26213301676);2010年宁波市科协厂会协作项目(棉类针织面料低温节能煮漂新技术开发)。

作者简介:夏建明(1965—),男,教授。主要从事染整新技术及染整助剂的研究与开发工作。

因此,如果能将双氧水在较低温度(60℃甚至以下)有效地转变为高效的漂白组分,同时抑制(3)和(4)式的反应发生,就能很好地避免双氧水漂白的各种弊端。

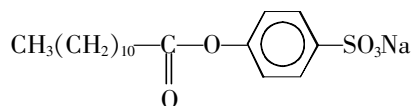
2 新型高效低温漂白活化体系的研发

本项目所研发的新型高效低温漂白活化体系主要包括两个关键组分,即新型双氧水活化剂和双氧水活化催化剂,将这两个组分经过科学复配就可得到一种新型高效低温漂白活化体系。此体系的性状如下:

外观(目测法)	白色粉末
pH值(1%水溶液)	10.0~11.0
含固量(质量法)	98±1%
溶解性	易溶于温水

2.1 新型双氧水活化剂的研发

本项目所研发的新型双氧水活化剂为长链酰氧基苯磺酸钠,结构所下所示:



长链酰氧基苯磺酸钠采用长链羧酸和对羟基苯磺酸钠为原料,在相催化剂(如四丁基溴化铵)的作用下进一步制得^[3],具体如反应式(5)所示。

新型双氧水活化剂活化双氧水的机理是:其可与 HOO^- 反应生成具有较强活性的有机过氧酸负离子,而有机过氧酸负离子的漂白的活性要显著高于 HOO^- ^[4]。反应过程如反应式(6)所示。

但研究表明,使用新型双氧水活化剂氧漂时,也有可能生成过氧化二月桂酰,反应过程如反应式(7)所示。

研究表明,与使用活化剂四乙酰乙二胺氧漂时生成的过氧化二乙酰相比,过氧化二月桂酰的化学

稳定性要好得多,不会发生爆炸等事故。

2.2 双氧水活化催化剂 ZLC 的研发

若只采用新型双氧水活化剂即长链酰氧基苯磺酸钠作为漂白活化剂,漂白的温度与使用 TAED 时的基本相同,均要在 80℃以上,这样的漂白依旧存在着能耗过高的缺陷,达不到高效低温漂白的目的。经过研究发现,如果配合使用本项目研发的一种双氧水活化催化剂 ZLC,就能达到低温漂白的目的。

双氧水活化催化剂 ZLC 的作用如下^[5]:

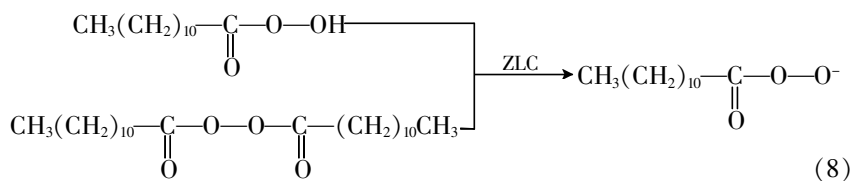
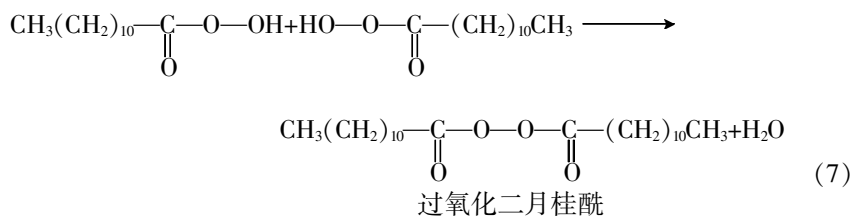
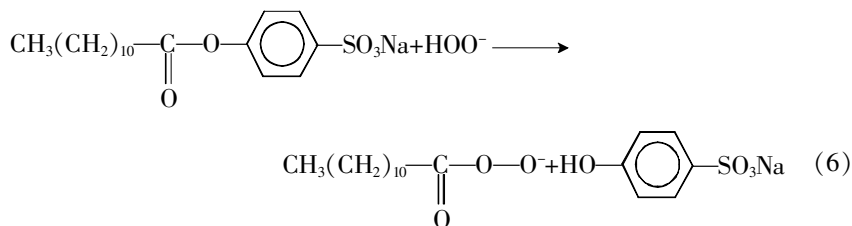
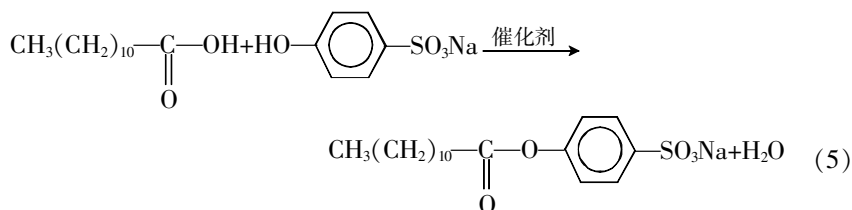
a. 催化剂 ZLC 中适量的有机过渡金属盐类化合物能催化双氧水分解,在低温(60℃)条件下生成足量的具有漂白效果的有机过氧酸负离子;

b. 催化剂 ZLC 中的其他成分可以使有机过氧酸和过氧化二月桂酰在 60℃下形成活性质点,具体过程如反应式(8)所示。

研究和实践表明,在使用双氧水漂白的时候,若同时加入活化剂长链酰氧基苯磺酸钠和活化催化剂 ZLC 就可实现高效低温(60℃)漂白。在具体使用时,为避免双氧水、活化剂、催化剂同时混合发生激烈的反应而影响漂白效果,可以利用复凝聚技术将催化剂 ZLC 制成缓释胶囊,以便其在水溶液中通过微胶囊膜缓慢释放,形成平稳、安全的漂白环境。

2.3 双氧水活化催化剂 ZLC 的微胶囊化

为适应漂白需要,选择以海藻酸钠、壳聚糖等作为膜的缓释微胶囊工艺。



具体制备过程是:将催化剂悬浮在海藻酸钠、壳聚糖的稀溶液中,然后用泵将其送入喷雾干燥的雾化器中,分散液会被雾化形小液滴,当液滴中的水分迅速蒸发后,就形成了以催化剂为芯、海藻酸钠及壳聚糖等为膜的微胶囊。

试验数据显示,这种工艺制得的微胶囊直径在 10~300 μm 之间。

3 新型高效低温漂白活化体系的应用

3.1 材料、试剂与仪器

材料、试剂:18 tex(32^s)全棉汗布、18 tex(32^s)涤棉汗布,氧漂稳定剂、27.5%双氧水、螯合剂、烧碱、精练剂、活化剂 TAED、促进剂 ZL-100 (本项目组研发的氧漂活化剂长链酰氧基苯磺酸钠与活化催化剂 ZLC 的复配体系)。

仪器:LD 型电子天平(沈阳龙腾电子有限公司)、YG065H 型电子织物强力机(莱州市电子仪器有限公司)、DatacolorSF600 电子测色配色仪(美国 Datacolor 公司)、RJ-9816 常温常压染样机(宁波镇海远大机电制造有限公司)等。

3.2 工艺对比

3.2.1 传统双氧水高温练漂一浴工艺

工艺处方及条件:

27.5%双氧水	6%
氧漂稳定剂	1%
螯合剂	1%
烧碱	2.5%
精练剂	0.5%
浴比	1:10
温度	98 $^{\circ}\text{C}$
时间	60 min

3.2.2 采用活化剂 TAED 的双氧水低温练漂一浴工艺

工艺处方及条件:

27.5%双氧水	6%
TAED	2%

烧碱	2.5%
精练剂	0.5%
浴比	1:10
温度	60 $^{\circ}\text{C}$
时间	60 min

3.2.3 采用促进剂 ZL-100 的双氧水低温练漂一浴工艺

工艺处方及条件:

27.5%双氧水	6%
ZL-100	1%
烧碱	2.5%
浴比	1:10
温度	60 $^{\circ}\text{C}$
时间	60 min

3.3 测试方法

3.3.1 双氧水分解率的测定

a. 双氧水含量的测定

向锥形瓶中预加入 20 mL 水和 10 mL(6 mol/L)的硫酸溶液,然后用移液管从试样工作液中吸取 5 mL 溶液于此锥形瓶中,搅拌均匀。用配制好的 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液滴定至粉红色出现,并视在 30 s 内不褪色为终点,记录所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积,按式(1)计算双氧水的含量:

$$C=(0.02 \times 17 \times V)/5 \quad (1)$$

式中: C 为双氧水的含量; V 为滴定所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积, mL。

b. 双氧水分解率的计算

$$U=(C_0-C_i)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: U 为双氧水的分解率; C_0 为反应前双氧水的含量; C_i 为反应一定时间双氧水的含量。

结合公式(1),公式(2)可变为式(3):

$$U=(V_0-V_i)/V_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中: V_0 为反应前 5 mL 工作液所消耗的标准高锰酸钾溶液体积; V_i 为反应一定时间时 5 mL 工作液所消耗的标准高锰酸钾溶液体积。

3.3.2 毛效测试

按照 FZ/T 01071—2008《纺织品 毛细效应试验方法》标准进行测试,将织物剪成长 30 cm、宽 5 cm 的条形,一端浸入水中,测定 30 min 后水的上升高度。

3.3.3 白度测试

将漂白织物叠成 4 层,在 DatacolorSF600 电子测色配色仪上测定白度。

3.3.4 顶破强力测试

将布样剪成 6 cm 的圆片,在 YG065H 型电子织物强力机上进行顶破强力的测试。

3.4 双氧水分解率的对比

准备两份浓度、体积相同的双氧水,在其中分别加入促进剂 ZL-100 和活化剂 TAED,加热到所需温度后立即测定双氧水的分解率;同时,准备第 3 份相同浓度、体积的双氧水,在其中不加入任何促进剂或活化剂,测试其在不同温度下的自然分解率,结果如图 1 所示。

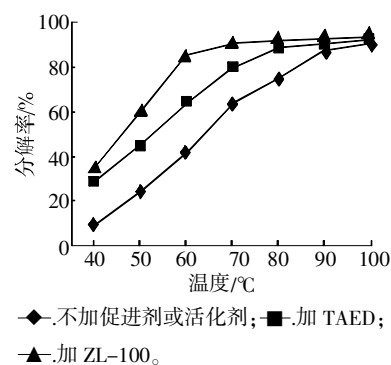


图 1 不同条件下双氧水分解率的变化

双氧水之所以能起漂白作用,关键是其进行了分解,分解出了具有强氧化性的有效成分。因此,测定双氧水的分解率可间接反映出其漂白的效果。

从图 1 中可知,双氧水的分解率随着温度的上升而提高。当不加促进剂或活化剂时,双氧水的分解率较低,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 以上时才有较高

的分解率,因此传统的双氧水漂白工艺需要在较高温度下才能有较好的漂白效果。

当双氧水中加入活化剂或促进剂后,双氧水的分解率随之提高。图1中的曲线显示,加入活化剂TAED后,双氧水在60℃的分解率仍较低,在80℃时才有较高的分解率,这说明使用活化剂TAED进行60℃低温漂白是很难达到较理想的漂白效果的;而与活化剂TAED相比,加入促进剂ZL-100后,双氧水的分解率迅速提高,且60℃时,双氧水的分解率已基本接近不加任何促进剂或活化剂时双氧水在90℃的分解率,这说明促进剂ZL-100对双氧水的分解有更为显著的促进效果,且双氧水在较低温度(60℃)时就有高的分解率,因此,使用促进剂ZL-100可以实现双氧水的低温漂白。

3.5 实际应用结果的对比

使用18 tex全棉汗布、18 tex涤棉汗布,按3.2中所述方法分别进行练漂加工,结果如表1和表2所示。

由表1和表2可知,无论哪种织物,使用活化剂TAED进行双氧水低温练漂远远达不到传统双氧水高温练漂工艺所达到的毛效和白度,这说明活化剂TAED活化双氧水的效果在60℃低温条件下是比较差的,采用活化剂TAED进行60℃低温漂白是无法达到传统工艺效果的,是无法满足生产需要的。

但是,无论是在全棉还是在涤棉织物上,采用本项目组研发的促进剂ZL-100的双氧水低温练漂工艺在毛效和白度上基本都能接近传统双氧水高温练漂工艺的;还有,经促进剂ZL-100双氧水低温练漂工艺后,织物的强力损伤要明显低于传统双氧水高温练漂工艺

表1 18 tex全棉汗布不同练漂工艺的结果对比

项目	传统工艺	TAED 低温工艺	ZL-100 低温工艺
毛效/cm	12.5	4.8	11.9
白度	85	52	84
顶破强力/N	240	258	260
强力损伤率/%	14.3	5.9	7.1
棉籽壳	无	无	无
节约加工时间/%	-	23	25
节约加工蒸汽/%	-	41	39

表2 18 tex涤棉汗布不同练漂工艺的结果对比

项目	传统工艺	TAED 低温工艺	ZL-100 低温工艺
毛效/cm	11.5	3.3	11.6
白度	80	48	79
顶破强力/N	420	455	450
强力损伤率/%	16.0	5.0	10.0
棉籽壳	无	无	无
节约加工时间/%	-	23	23
节约加工蒸汽/%	-	40	40

的;此外,与传统双氧水高温练漂工艺相比,加工1 t织物,采用ZL-100的双氧水低温练漂工艺可节约20%左右的加工时间和40%左右的蒸汽,这大大提高了生产效率,减少了能耗,满足行业节能减排的发展要求。

总之,采用本项目研发的漂白活化体系产品促进剂ZL-100进行双氧水低温练漂工艺,既能达到传统双氧水高温练漂工艺所能达到的效果,又能减少织物的损伤,是一种切实可行的生产工艺。

4 结论

4.1 开发了新型双氧水活化剂和双氧水活化催化剂,将这两个组分科学复配可得到一种新型高效低温漂白活化体系,即促进剂ZL-100。

4.2 将新型高效低温漂白活化体系应用于双氧水低温练漂一浴工艺中,并与传统双氧水高温练漂一浴工艺和使用TAED的双氧水低温练漂一浴工艺进行比较。结果表明,促进剂ZL-100既能达到传统高温练漂工艺所能达到的效果,又

能减少织物的强力损伤,极大地提高了生产效率,减少了能耗。

4.3 本项目研发的促进剂ZL-100产品克服了传统双氧水漂白的不足,对提升纺织印染技术水平、节能减排具有重要的作用。

参考文献

- [1]杨栋操,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.
- [2]黄茂福,钱咸芳,钱志忠,等.棉低温练漂的研发与应用[J].染整技术,2007,29(12):16-19.
- [3]LEE J J. Stability of novel cationic bleach activator in aqueous solution [J]. Coloration Technology,2005,121(1):37-46.
- [4]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.
- [5]REINHARDT G. Fingerprints of bleach systems [J].Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2006,251(1):177-184.

收稿日期 2012年1月2日