

过氧化氢漂白稳定剂和活化剂的研究

张 良
(沙市印染厂)

【提要】 作者采用水溶性变性聚丙烯酰胺为主体, 研制成功一种吸附型过氧化氢漂白稳定剂 SDA-PS 和弱酸性到中性过氧化氢漂白活化剂 ADA-SPN; 同时对这二只助剂的应用性能作了系统的阐述, 提出了它们对过氧化氢产生稳定或活化作用的理论依据。

作者以变性聚丙烯酰胺絮凝剂为主体, 并辅以镁盐、表面活性剂等, 研制成过氧化氢漂白稳定剂和活化剂。这种高分子絮凝剂是水溶性线型聚合物, 分子内含有多种活性基团。根据活性基团的不同, 它对胶体和悬浮物粒子产生离子吸引、氢键、范德华引力等作用。这种聚合物的大分子链迅速被胶体颗粒或悬浮物粒子吸附, 在胶体颗粒或悬浮物粒子间形成架桥, 产生絮凝作用。如果高分子絮凝剂达到一定浓度时, 胶粒或悬浮物粒子表面完全被大分子链占满, 丧失了再吸附其它高分子进行架桥的能力, 成为再稳定状态而起到分散作用^[1]。在作者研制的过氧化氢漂白稳定剂和活化剂组成中, 还含有无机絮凝剂和表面活性剂等。

一、实验部分

1. 过氧化氢水溶液分解率的测定

将试样溶液置于恒温水浴中, 待溶液温度达到95°C时, 加入过氧化氢, 使试样中H₂O₂含量约2.6克/升, 立即取样测定试样中H₂O₂的含量, 即为起始溶液中H₂O₂的浓度, 在95°C恒温水浴中放置60分钟, 每隔10分钟取样测定溶液中H₂O₂含量, 计算出过氧化氢分解百分率。

2. 过氧化氢漂白试验

将试样溶液调节到所需pH值, 其中H₂O₂含量约为2.6克/升, 温度为95±1°C, 将经过

退浆、煮练的28特纯棉平布进行浸漂60分钟, 浴比1:30。漂白结束后, 测定残液中H₂O₂剩余含量, 漂白织物的白度、断裂强力以及纤维聚合度等。

3. 织物白度的测定

将织物试样烫平, 折叠成四层, 用国产ZBD型白度仪测定织物不同四点的白度值, 取四次测定结果的平均值。

4. 纤维素聚合度的测定

利用配制的纤维素铜氨溶液, 通过“栖林格”粘度计测定计算:

$$DP_{20^{\circ}C} = 2000 \times \eta_{SP}/C \times (1 + 0.29 \times \eta_{SP})$$

式中: $\eta_{SP} = (t_1/t_0) - 1$; t_1 为纤维素铜氨溶液流出时间(秒); t_0 为铜氨溶液流出时间(秒); η_{SP} 为增比粘度; C 为溶液中纤维含量, 约为0.5克/升。

二、结果与讨论

1. SDA-PS 碱性 H₂O₂ 漂白稳定剂的稳定机理

(1) 水溶性变性聚丙烯酰胺对H₂O₂的稳定作用

配制含有0.3%不同类型的变性聚丙烯酰胺5克/升的水溶液, 分别加入一定量的过氧化氢, 使H₂O₂浓度为2.7克/升, 调节溶液pH=10.5, 在95°C下测定过氧化氢的分解

性能。另外，同样配制上述试样溶液，分别加入 Fe^{III} 离子，使溶液中 Fe^{III} 离子含量为 2 ppm，同样测定过氧化氢的分解性能。并以 5 克/升水玻璃作稳定剂对比，同时作空白试验，结果见图 1。由图 1 可见，不论加入阴离子型变性聚丙烯酰胺 PHP (水解度 20~30% 分子量 600~900 万) 或非离子型聚丙烯酰胺 PAM (分子量 300~600 万) 以后， Fe^{III} 离子对过氧化氢的分解率明显降低，它们对过氧化氢的稳定作用类似于水玻璃。

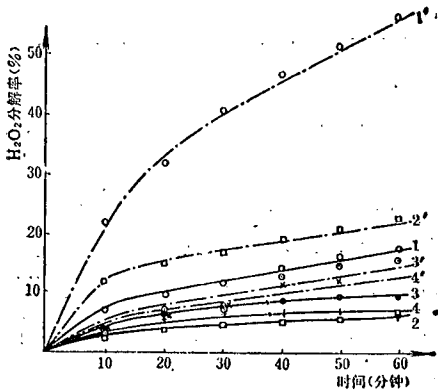


图 1 不同类型的聚丙烯酰胺和水玻璃对 H_2O_2 稳定性能的比较

1-空白；2-水玻璃5克/升；3-0.3%阴离子型PHP5克/升；4-0.3%非离子型PAM 5克/升。

注：带有“ \cdot ”号表示添加了 Fe^{+++} 离子，含量为 2ppm。

在碱性过氧化氢溶液中， Fe^{III} 离子沉淀完全，生成的 $Fe(OH)_3$ 胶体粒子迅速吸附在变性聚丙烯酰胺的大分子链上，由于这些大分子链是伸展的，可以粘结多个胶体颗粒，因而形成胶粒间的吸附“架桥”，产生絮凝作用。当加入这些高聚物达到一定浓度时， $Fe(OH)_3$ 胶粒表面完全被这些高聚物的分子占据，使胶粒表面形成一层高分子膜层，由于这些高分子链上含有一 $COOH$ 、一 $CONH_2$ 等极性基团，使 $Fe(OH)_3$ 胶粒由憎液性变为亲液性，从而得到很高的分散性能，赋予 H_2O_2 良好的稳定性。 $Fe(OH)_3$ 对 H_2O_2 有强烈的分解作用，是 H_2O_2 分解的强催化剂。

此外，根据难溶性电解质溶度积原理， $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{III} + 3OH^-$ ， $Fe(OH)_3$ 的溶度积

$K_{SP} = 1.1 \times 10^{-36}$ ， Fe^{III} 离子氢氧化物沉淀完全的 pH 值为 3.7，在碱性溶液中，进一步降低了溶液中 Fe^{III} 离子的浓度。由于溶液中变性聚丙烯酰胺具有良好的电解盐性质，它对 Fe^{III} 离子有络合作用（稳定程度较差），因而使溶液中 Fe^{III} 离子浓度得到了更进一步的降低，可以设想，在 $Fe(OH)_3$ 胶粒上形成的这种高聚物分子膜层的屏蔽作用，当溶液中 Fe^{III} 离子浓度减少时，它还能够扼制 $Fe(OH)_3$ 同 Fe^{III} 之间建立新的平衡。由于 Fe^{III} 对 H_2O_2 有强烈的催化作用，从而又进一步提高了过氧化氢的稳定性。

变性聚丙烯酰胺絮凝剂还能有效地吸引发链式分解的自由基和重金属杂质，使其失去活性，因此更提高了 H_2O_2 的稳定性。

(2) 镁盐和变性聚丙烯酰胺对 H_2O_2 的稳定协同效应

在 0.3% 变性聚丙烯酰胺 5 克/升的过氧化氢溶液中，过氧化氢含量为 2.7 克/升，在试样中分别加入浓度为 0%、1%、2%、4%、5% 氯化镁，用量各为 5 克/升，然后调节溶液的 $pH = 10.5$ ，于 $95^\circ C$ 下测定 H_2O_2 的分解率，结果见图 2。由于氯化镁含量的增加，

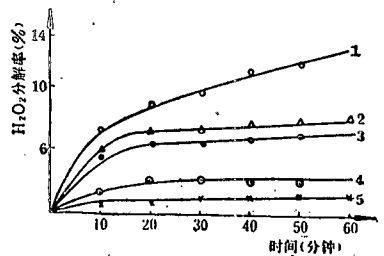


图 2 不同氯化镁用量对含有变性PAM的 H_2O_2 溶液分解的影响

1-0%氯化镁；2-1%氯化镁；3-2%氯化镁；4-4%氯化镁；5-5%氯化镁。

溶液中过氧化氢的分解率相应降低，在变性聚丙烯酰胺水溶液中，添加氯化镁能更有效地抑制碱性过氧化氢的分解作用。

Mg^{++} 离子转化成氢氧化镁沉淀完全的 pH 值为 10.8， $Mg(OH)_2$ 的溶度积 $K_{SP} = 5 \times 10^{-12}$ ，因此在过氧化氢溶液中有一部分 Mg^{++}

离子存在。由于碱性过氧化氢分解生成的 HO_2^- 负离子和 Mg^{++} 阳离子的相互吸引, 降低了 HO_2^- 的活度。

氯化镁在碱性溶液中生成氢氧化镁胶粒。这种无机絮凝剂能同电解质或带相反电荷的胶粒产生吸附共沉淀^[2], 然后再由变性聚丙烯酰胺高分子絮凝剂的“架桥”凝聚, 这种协同效应有利于除去溶液中溶解的某些有害的催化物质^[3], 从而提高了过氧化氢的稳定性, 氢氧化镁还可能对 H_2O_2 产生过氧链寄存, 能够有效地吸附引发链式分解的自由基和重金属杂质, 使其失去活性而提高 H_2O_2 的稳定性。

Fe^{+++} 离子对含有氯化镁、变性聚丙烯酰胺的过氧化氢的分解性能和漂白效果测试结果见表1。

表1 氯化镁和变性PAM对 H_2O_2 的稳定协同效应

稳定剂	H_2O_2^* 分解率(%)	织物漂白结果*-		
		H_2O_2 分解率(%)	白度(%)	断裂强力(牛)
0.3%变性PAM5克/升 用上述稳定剂 +2ppm Fe^{+++}	12.58	11.66	83.2	50.5×9.8
	25.39	17.57	82.4	46.5×9.8
0.3变性PAM 5克/升 2.5%氯化镁 5克/升 上述稳定剂加 2ppm Fe^{+++}	9.85	6.16	84.6	51.5×9.8
	10.73	7.84	82.8	49.5×9.8

注: *在95℃下不加织物的 H_2O_2 溶液的分解率(%);

**织物漂白条件: H_2O_2 2.7克/升, pH=10.5~11, 浴比1:30, 95℃漂白30分钟。

表1进一步阐明了氯化镁和变性聚丙烯酰胺的协同效应, 对 H_2O_2 受 Fe^{+++} 离子的催化有良好的抑制作用, 使 H_2O_2 溶液的分解率明显降低, 在漂白过程中, 不仅提高了过氧化氢的漂白效果, 同时对棉纤维有较好的保护作用, 漂白织物的断裂强力没有发生明显损伤。

(3) 不同分子量和水解度的聚丙烯酰胺对 H_2O_2 的稳定作用

作者研制的过氧化氢漂白稳定剂 SDA-PS 是以水溶性变性聚丙烯酰胺为主要成分。

为了进一步探讨水溶性变性聚丙烯酰胺的分子组成对过氧化氢漂白效果的影响, 选取了不同分子量的非离子型聚丙烯酰胺 PAM 和阴离子型变性聚丙烯酰胺 PHP组成的稳定剂 SDA-PS 进行对比试验, 漂白条件是 H_2O_2 2.7克/升, 稳定剂 SDA-PS 5克/升, 漂液 pH=10.5~11, 浴比1:30, 于95℃下将织物浸漂60分钟。另外, 同样配制上述试样, 分别加入 Fe^{+++} 离子, 使漂液中 Fe^{+++} 离子含量为2ppm, 在同样条件下, 进行漂白对比试验, 试验结果见图3。

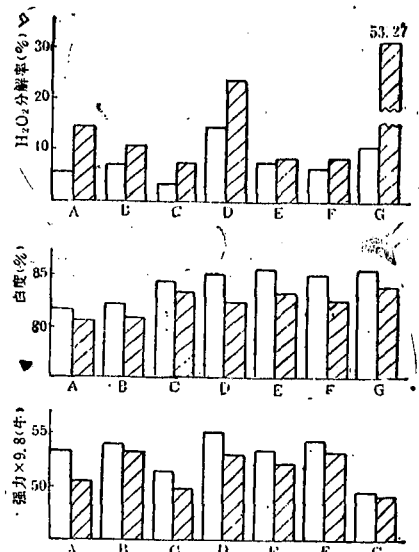


图3 Fe^{+++} 对含有不同类型聚丙烯酰胺的双氧水稳定剂漂白效果的影响

A—PHP(分子量 300~600万); B—PHP(分子量600~900万); C—PHP(分子量>900万), 以上水解度均为 20~30%; D—PAM(分子量300~600万); E—PAM(分子量 600~900万); F—水玻璃; G—空白(不加稳定剂)。

▨为加有 2ppm Fe^{+++} 离子的各种类型稳定剂的 H_2O_2 漂白指标; □为自来水配制的各种类型稳定剂的 H_2O_2 漂白指标。

阴离子型变性聚丙烯酰胺PHP和非离子型聚丙烯酰胺 PAM 的分子结构都是水溶性线型高聚物, 分子量高是絮凝效果好的一个重要因素, 但是有一个最佳的分子量范围。由图3可见: 在试验范围内, 随着这些高聚物分子量的增大, 使过氧化氢的分解率有所降低, 漂白织物的白度则有改善, 其中以阴离

子型变性聚丙烯酰胺PHP更为明显。在同一分子量的情况下，漂白织物白度以非离子型聚丙烯酰胺PAM的为好。

这两类高聚物随着它们分子量的增加，对 H_2O_2 受 Fe^{3+} 离子和 $Fe(OH)_3$ 的催化分解都有良好的扼制作用，漂白织物的断裂强力也没有明显损伤。实验证实，以分子量600~900万的非离子型聚丙烯酰胺PAM和分子量>900万的阴离子型变性聚丙烯酰胺PHP组成非硅酸盐过氧化氢漂白稳定剂SDA-PS，这种稳定剂对 H_2O_2 受 Fe^{3+} 离子和 $Fe(OH)_3$ 的催化分解有良好的稳定作用，能有效地保护织物强力不受损伤，而且赋予漂白织物以良好的白度。众所周知，水玻璃是过氧化氢漂白卓越的稳定剂(见图3)，然而，采用稳定剂SDA-PS的 H_2O_2 漂白效果完全可以同水玻璃媲美。

(4) H_2O_2 漂白稳定剂SDA-PS和稳定剂102及水玻璃的 H_2O_2 漂白效果比较

我们配制了一系列 H_2O_2 漂白溶液，分别调节其pH值为1~12，加入5克/升稳定剂SDA-PS，分别以5克/升水玻璃和稳定剂102进行漂白对比试验。并测定漂液中过氧化氢分解率、漂白织物的白度、断裂强力以及棉纤维聚合度DP等，试验结果见图4~7。

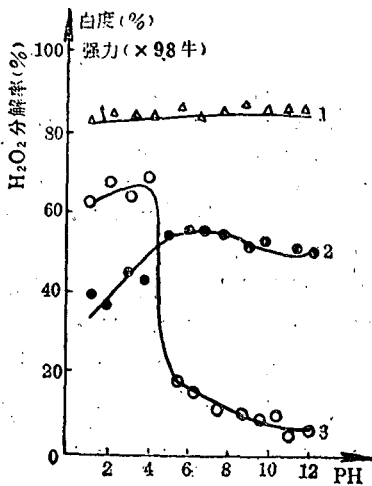


图4 含有稳定剂水玻璃的 H_2O_2 漂白特性
1-白度; 2-强力; 3-分解率(纵坐标示意以下各图同)。

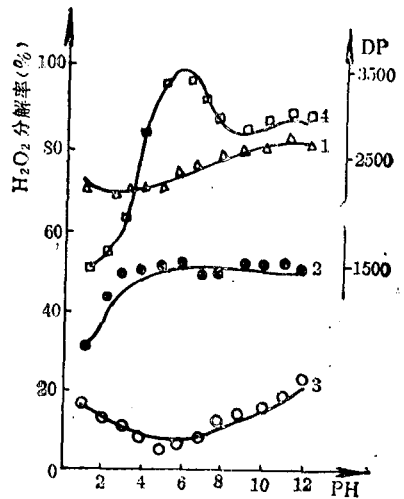


图5 含有稳定剂102的 H_2O_2 漂白特性
1-白度; 2-强力; 3-分解率; 4-DP。

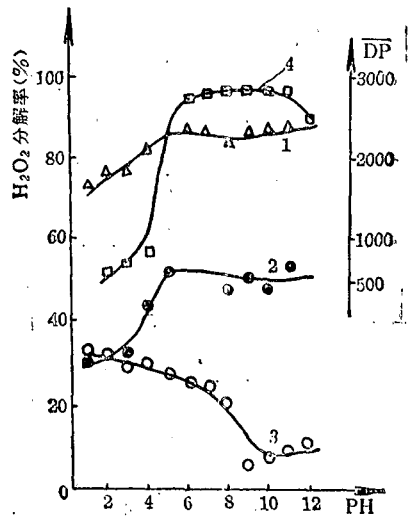


图6 含有稳定剂SDA-PS1(含PAM)的 H_2O_2 漂白特性
1-白度; 2-强力; 3-分解率; 4-DP(图7同)。

稳定剂SDA-PS对 H_2O_2 的稳定机理是以吸附作用为基础的，这种吸附型稳定剂和螯合型稳定剂102及水玻璃的 H_2O_2 漂白效果是不完全相同的。

由图4~7可见，在pH=10.5的过氧化氢漂液中，不论吸附型或螯合型及水玻璃稳定剂，它们对 H_2O_2 的分解均有明显的抑制作用，过氧化氢的分解率在10~15%之间，该时漂白织物的断裂强力和棉纤维的DP值没

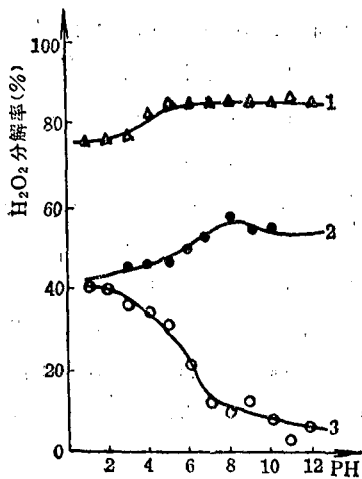


图7 含有稳定剂 SDA-PS2(含 PHP)的 H₂O₂漂白特性

有明显降低。但是漂白织物的白度，则以采用吸附型 SDA-PS 的较好，在广泛的漂液 pH 值(6~11) 范围内，漂白织物的白度非常稳定，同时棉纤维也没有发生显著损伤。稳定剂 SDA-PS 和水玻璃的漂白效果基本一致，但是螯合型稳定剂 102 的漂白织物的白度较差，同时白度随着漂液 pH 值的上升而逐步得到改善。

在弱酸性过氧化氢的漂液中，添加螯合性能为主的稳定剂 102 后，过氧化氢漂液十分稳定，几乎没有漂白作用。pH 值在 5~6 时，过氧化氢的分解率降低到最低点。当漂液 pH 值低于 5 时，过氧化氢的分解率逐渐加速，这可能是 H₂O₂ 产生酸催化反应的缘故。但是采用吸附型 SDA-PS 稳定剂和水玻璃时，随着漂液 pH 值的降低，过氧化氢的分解率是上升的，而且水玻璃有明显的突跃点。在弱酸性中，它们也有良好的漂白效果，同碱性漂白效果类似，织物的断裂强力和棉纤维的 DP 值也均无显著损伤。在漂液 pH 值低于 5 时，可以认为由于酸水解的作用^[4]，采用上述三种稳定剂，漂白织物的断裂强力和棉纤维的 DP 值同样会发生显著降低。

由此可见，稳定剂 SDA-PS 是一种性能优良的碱性过氧化氢漂白稳定剂，它对 H₂O₂

的稳定作用可以同水玻璃媲美。它不仅能够作碱性过氧化氢漂白稳定剂使用，而且同水玻璃一样，可以进一步研制用于弱酸性到中性 H₂O₂ 漂白活化剂中。

2. 弱酸性到中性 H₂O₂ 漂白活化剂 ADA-SPN 的活化作用

(1) 水溶性变性聚丙烯酰胺对酸性 H₂O₂ 漂白性能的影响

配制 0.5% 水溶性变性聚丙烯酰胺 5 克/升，H₂O₂ 含量为 2.6 克/升，分别调节溶液到所需 pH 值。另外，同样配制上述溶液，加入 Fe^{III} 离子，使溶液中 Fe^{III} 含量为 2ppm。将织物在 95°C，浴比 1:30，分别浸漂 60 分钟。漂白结束后，测定溶液中 H₂O₂ 的分解率，漂白织物的白度、断裂强力等指标。测试结果见表 2。

表 2 含有变性 PAM 酸性过氧化氢的漂白性能

pH 值	不加 Fe ⁺⁺⁺			Fe ⁺⁺⁺ 2ppm		
	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	白度 (%)	强力 × 9.8 (牛)	H ₂ O ₂ 分解率 (%)	白度 (%)	强力 × 9.8 (牛)
2	33.50	78.8	53.3	70.13	75.6	41.8
4	40.71	82.4	54.5	48.34	82.5	51.5
6	42.56	83.0	54.0	43.12	83.5	53.5

注：漂白前半制品白度 62.7%，断裂强力 52 × 9.8 (牛)。

由表 2 阐明，漂液中加入一定量的变性聚丙烯酰胺后，在弱酸性 (pH=6) 漂白条件下，漂白织物的白度已达到 83%，断裂强力无变化，在漂液中加入 Fe^{III} 离子后，漂液 pH=4~6 时，H₂O₂ 的分解率、漂白织物的白度、断裂强力均无明显改变。但是在 pH=2 时，H₂O₂ 显著分解，漂白织物断裂强力迅速下降，这可能是由于此时 Fe^{III} 完全呈离子状态存在。随着溶液 pH 值提高，逐渐形成 Fe(OH)₃ 胶体粒子，当溶液 pH 为 4~6 时，Fe^{III} 离子沉淀完全，由于水溶性变性聚丙烯酰胺被 Fe(OH)₃ 胶粒和其它催化杂质的吸附起架桥絮凝甚至分散作用，因而抑制了 H₂O₂ 的催化分解。当 pH=2 时，溶液中 Fe^{III} 完全是呈离子状态存在，Fe^{III} 离子不能同变性聚丙烯酰胺产

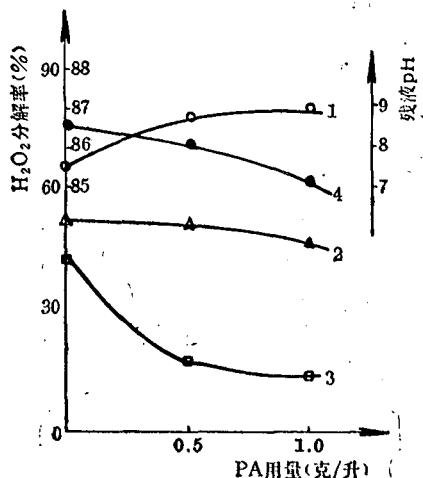


图8 PA对弱酸性H₂O₂漂白活化作用
1-白度; 2-强力; 3-H₂O₂分解率; 4-残液pH。
注: 左边纵座标内侧为白度(%)指标。

生吸附共沉淀。这种变性聚丙烯酰胺在强酸性溶液中还会降低甚至失去它的絮凝作用,因而不能有效地屏蔽有害杂质对H₂O₂的催化分解,从而使漂白织物的断裂强力迅速下降。

(2) 添加剂 PA对弱酸性 H₂O₂漂白的活化作用

在弱酸性H₂O₂漂白中,由于漂白生成的分解产物会进一步降低漂液的pH值,当漂液pH值低于5时,会引起漂白织物产生水解损伤^[4]。为了使漂液pH值稳定在弱酸性到中性范围,进一步提高漂白效果,在变性聚丙烯酰胺中再加入多种稳定剂和活化成分PA等有机和无机物质。

由图8可见,随着PA用量的增加,H₂O₂的分解率显著降低,但是漂白织物的白度愈好,如果PA和稳定剂的用量适当,对漂白织物的断裂强力不会有显著损伤。这可以认为PA同酸性过氧化氢结合成一种比较稳定的中间化合物——过氧酸。在弱酸性H₂O₂漂白中,这种中间化合物具有良好的漂白作用。

(3) 弱酸性到中性 H₂O₂ 漂白活化剂 ADA-SPN的H₂O₂漂白特性

作者试制的弱酸性到中性 H₂O₂ 漂白活化剂 ADA-SPN是由以变性聚丙烯酰胺辅以

多种稳定剂和活化成分 PA 等有机和无机物质组成。在漂白过程中这种活化剂能够使漂液 pH值稳定在弱酸性到中性范围。为了进一步阐明这一活化剂对H₂O₂漂白作用的影响,我们将它在溶液 pH=1~12 范围内进行了系统的过氧化氢漂白试验。

用活化剂 ADA-SPN 5克/升, H₂O₂浓度 2.6克/升, 浴比1:30, 在95°C将织物浸漂60分钟后,分别测定漂液H₂O₂分解率、漂白织物白度、断裂强力及棉纤维聚合度等。试验结果见图9。

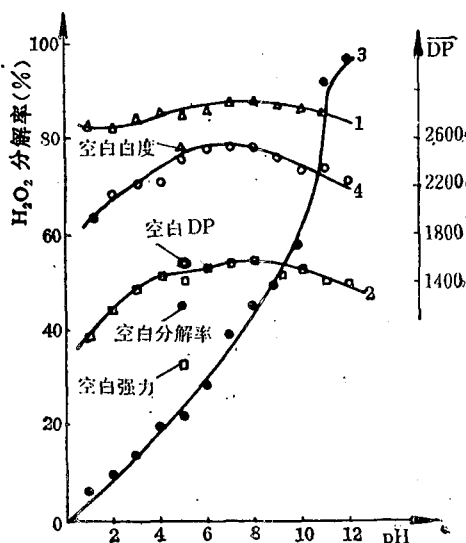


图9 弱酸性到中性H₂O₂漂白活化剂ADA-SPN的漂白特性
1-白度; 2-强力; 3-H₂O₂分解率; 4-DP。

由图9阐明,漂液中加入H₂O₂活化剂 ADA-SPN后,过氧化氢的分解率随着漂液pH值的提高而增加。在弱酸性到中性范围内,H₂O₂分解率稳定在20~30%之间,该时漂白织物的白度趋近于最大值为86~87%,断裂强力无明显变化,棉纤维的聚合度也保持最高DP值在2500左右,显示出棉纤维没有损伤。然而在没有添加ADA-SPN活化剂的过氧化氢漂白,在同样的漂白条件下,漂液pH值为5时,漂白织物的白度只有75.5%,而纤维的聚合度下降到1483。因此,在漂液中如

入活化剂 ADA-SPN 可改变过氧化氢在弱酸性、中性溶液中漂白作用差和棉纤维发生损伤的缺点, 能实现弱酸性到中性过氧化氢漂白新工艺, 该工艺漂白的织物白度、断裂强力及棉纤维的 DP 值等指标均达到了良好的水平, 而且漂白织物有良好的亲水性和柔软的手感。

三、结 论

1. 采用水溶性变性聚丙烯酰胺高分子絮凝剂为主要组分、辅以镁盐等物质组成的系列 SDA-PS, 是一种新颖的吸附型碱性过氧化氢漂白稳定剂。变性聚丙烯酰胺对重金属离子的氢氧化物有良好的絮凝分散作用, 以及氯化镁在碱性溶液中对可溶性催化物质的吸附共沉淀, 它们具有良好的协同效应, 能屏蔽重金属对过氧化氢的催化作用。SDA-PS 对过氧化氢的漂白效果同其变性聚丙烯酰胺分子结构和分子量大小有关。采用分子量较

大的变性聚丙烯酰胺, 有利于提高絮凝分散能力, 进一步扼制过氧化氢的催化分解, 防止棉纤维受到损伤, 提高漂白织物的白度。SDA-PS 稳定剂的过氧化氢漂白效果同水玻璃稳定剂相媲美, 且没有硅垢的缺点, 它比稳定剂 102 的漂白效果好。

2. 以变性聚丙烯酰胺辅以多种稳定剂和活化组分 PA 等有机和无机物质组成的弱酸性到中性过氧化氢漂白活化剂 ADA-SPN 能够同酸性过氧化氢生成一种比较稳定的中间化合物, 在弱酸性溶液中具有漂白作用。漂白织物的白度、断裂强力及棉纤维聚合度等指标均能达到碱性过氧化氢漂白的水平。

参 考 资 料

- [1] 高桥越民等:《界面活性剂ハンドブック》, p. 203.
- [2] 金松寿著:《药用物理化学》, p. 329.
- [3] 《日本化学会志》, 1980, No. 1, p. 121~126.
- [4] 《Textil praxis》, 1964, No. 10, p. 1015.