

DOI: 10.13475/j.fzxb.20181101205

# 应用阳离子漂白活化剂的棉织物 快速轧蒸漂白工艺

唐文君<sup>1,2</sup>, 彭明华<sup>1</sup>, 向中林<sup>1,2</sup>, 邵冬燕<sup>1</sup>, 倪佳东<sup>1</sup>, 许长海<sup>1</sup>

(1. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122; 2. 江苏联发纺织股份有限公司  
江苏省生态染整技术重点实验室, 江苏 南通 226601)

**摘要** 为提高棉织物漂白工艺效率,降低能耗,使用阳离子漂白活化剂 N-(4-(三乙基铵甲撑)苯酰基)己内酰胺氯化物(TBCC)构建棉机织物的快速轧蒸漂白体系,对精练棉机织物进行轧蒸前处理。通过测试快速轧蒸漂白织物的白度和聚合度分析了碱剂、TBCC的质量浓度、汽蒸时间以及双氧水稳定剂用量对漂白效果的影响。结果表明,使用柠檬酸钠为pH调节剂,并控制TBCC、双氧水、柠檬酸钠的量比为1:1.2:1.4,可使快速轧蒸漂白工艺的漂白性能达到最佳。所构建的快速轧蒸漂白工艺可将汽蒸时间缩短至4 min以内,使棉机织物的CIE白度值由36.30%提高至80.65%,而织物纤维并没有受到显著损伤。

**关键词** 阳离子漂白活化剂; 轧蒸; 活化漂白; 棉机织物

中图分类号: TS 192.1 文献标志码: A

## Rapid pad-steam peroxide bleaching process of cotton woven fabric using a cationic bleach activator

TANG Wenjun<sup>1,2</sup>, PENG Minghua<sup>1</sup>, XIANG Zhonglin<sup>1,2</sup>, SHAO Dongyan<sup>1</sup>, NI Jiadong<sup>1</sup>, XU Changhai<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Jiangsu Ecotypic Dyeing and Finishing Technical Critical Laboratory, Jiangsu Lianfa Textile Co., Ltd., Nantong, Jiangsu 226601, China)

**Abstract** In order to improve the production efficiency and reduce energy consumption in bleaching of cotton woven fabric, a rapid pad-steam peroxide bleaching process was conducted by using a cationic bleach activator of (N-(4-(triethylammoniomethyl) benzoyl) caprolactam chloride (TBCC). Investigations were carried out to analyze the influences of alkalis, concentration of TBCC, steaming time and concentration of peroxide stabilizer by measuring the degree of whiteness and degree of polymerization of the bleached fabrics. It is found that the rapid pad-steam peroxide bleaching process could be optimized by using sodium citrate as pH regulator with a molar ratio of TBCC, hydrogen peroxide and sodium citrate in 1:1.2:1.4. The rapid pad-steam peroxide bleaching process is capable of shortening the steaming time to 4 mins or less, and raising the CIE whiteness index from 36.30% to 80.65%, but cause no apparent fiber damage.

**Keywords** cationic bleach activator; pad-steam; activated peroxide bleaching; cotton woven fabric

棉织物常采用双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)对其进行浸漂、轧蒸或冷轧堆漂白<sup>[1-2]</sup>。常规浸漂和轧漂工艺具有良好漂白性能,但高温、强碱处理条件会造成耗能高、纤维受损严重的问题;而冷轧堆工艺生产周期长,织物的白度受多种因素的影响,可控性不高,工艺效果

不稳定。

研究发现,在双氧水漂白浴中加入漂白催化剂或漂白活化剂可有效降低棉织物漂白所需的温度,同时降低纤维在漂白过程中的损伤<sup>[3-4]</sup>。漂白活化剂与双氧水发生过水解反应,生成更为活泼的过氧

收稿日期: 2018-11-02 修回日期: 2018-11-14

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309700); 江苏省先进纺织工程技术中心基金项目(XJFZ/2016/12)

第一作者: 唐文君(1968—),女,产业教授。主要从事生态染整技术方面的研究。

通信作者: 许长海(1975—),男,教授,博士。主要研究方向为生态染整技术。E-mail: changhai\_xu@jiangnan.edu.cn。

酸,可对棉织物进行低温浸漂或者短时冷轧堆漂白<sup>[5-6]</sup>。四乙酰乙二胺(TAED)和壬酰氧基苯磺酸钠(NOBS)是常用的双氧水漂白活化剂<sup>[7-8]</sup>。TAED因其水溶性较差,活化漂白作用所需温度较高,其应用受到一定限制;NOBS漂白效果较佳,但用量较大时,会产生副产物,抑制漂白反应<sup>[9]</sup>。

N-(4-(三乙基铵甲撑)苯酰基)己内酰胺氯化物(简称TBCC)是一种对双氧水具有良好活化性能、适于棉织物低温漂白的阳离子型漂白活化剂<sup>[10-11]</sup>。TBCC含有1个季铵盐阳离子基团,使其具有良好的水溶性,在水溶液中对带负电荷的纤维素表现出一定亲和力,易于吸附在纤维表面与双氧水反应生成过氧羧酸,对织物进行漂白<sup>[12]</sup>。研究表明,TBCC与稍过量的双氧水在低温、pH值接近7时即可对棉织物进行漂白,获得较好且稳定的白度,对纤维素的损伤极小,可有效降低工艺能耗<sup>[13]</sup>。然而,在TBCC活化双氧水体系应用于冷轧堆漂白工艺时发现,增加TBCC的质量浓度至一定水平(25 g/L)后,棉织物的白度值很难继续提升,如果继续增加试剂浓度,织物白度反而呈现下降的趋势。根据阳离子漂白活化剂在棉纤维上的动态吸附实验,分析其原因可能是在含有高质量浓度试剂的溶液中生成的过氧酸活度降低,从而影响漂白效率<sup>[14]</sup>。

本文拟在TBCC活化双氧水漂白体系的基础上,采用轧蒸工艺对棉织物进行漂白,以提高TBCC的利

用效率,缩短棉织物轧蒸工艺生产周期,在短时间内获得较满意的漂白效果。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

材料:精练纯棉机织物(无锡红豆集团)。

药品:N-(4-(三乙基铵甲撑)苯酰基)己内酰胺氯化物(TBCC,纯度为97%,实验室自制)、30%双氧水、柠檬酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、氧漂稳定剂DM1403、高效精练剂、渗透剂JFC(工业品,广东德美精细化工有限公司)、1.0 mol/L双氢氧乙二胺铜(II)溶液(西格玛奥德里奇上海贸易有限公司)。

仪器:Datacolor 650型分光光度计、实验室用小轧车、76-1A型数显玻璃恒温水浴槽(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)、SZ26B5型蒸锅(浙江苏泊尔股份有限公司)、奥氏黏度计(美国凯能仪器公司)。

### 1.2 实验方法

根据表1所示处方配制漂浴。将精练纯棉机织物浸渍于漂浴中1 min,取出后采用轧车二浸二轧(轧余率为100%),将浸轧后的织物放入蒸锅汽蒸(温度为(102±2)℃)一段时间,汽蒸结束后将织物用大量水彻底清洗,在室温下晾干。

表1 轧蒸漂白工艺配方  
Tab.1 Formulation of bleaching process

工艺	TBCC	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	柠檬酸钠	碳酸氢钠	氢氧化钠	稳定剂	渗透剂
常规配方1	—	x	3.04x	—	—	3	3
活化配方1	2.72x	x	3.04x	—	—	3	3
常规配方2	—	x	—	0.87x	—	3	3
活化配方2	2.72x	x	—	0.87x	—	3	3
传统配方	—	35	—	—	10	3	3

注:“—”表示未添加。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 白度

参照AATCC Test Method 110—2015《纺织品的白度》测量织物的白度指数,将试样对折2次,放置于分光光度计上进行CIE白度测量,在测试织物上随机选取多个位点进行测试,结果取平均值。

#### 1.3.2 聚合度

参照AATCC Test Method 82—2016《漂白棉布的纤维素分散质流度的测定》,配制溶有棉织物的铜乙二胺标准溶液,以奥氏黏度计测定溶液的流度值,并计算得棉织物的聚合度(D<sub>p</sub>)。

$$D_p = 2032 \lg \left( \frac{73.45 + F}{F} \right) - 573$$

式中:F为纤维溶液的流度值;D<sub>p</sub>为织物的聚合度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱剂对轧蒸性能的影响

TBCC活化双氧水漂白体系的漂白过程如图1所示,TBCC会与双氧水发生过水解反应生成4-(三乙基铵甲撑)过氧苯甲酸(TPA),TPA可作用于棉织物进行漂白,进一步转换为4-(三乙基铵甲撑)苯甲酸(TBA)。

TBCC活化双氧水漂白体系中需要加入碱剂中

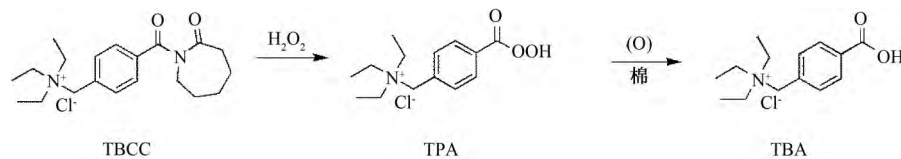


图 1 TBCC 活化双氧水漂白体系的漂白过程

Fig.1 Bleaching process of TBCC-activated peroxide system

和生成的 TBA 维持漂白所需的近中性环境。初步选用碳酸氢钠和柠檬酸钠作为碱剂,以 TBCC、双氧水、碱剂的量比为 1:1.2:1.4 配制漂白浴。图 2 示出使用 25 g/L TBCC 及相应量的双氧水和碱剂对棉织物浸轧并汽蒸 6 min 时棉织物的白度值。

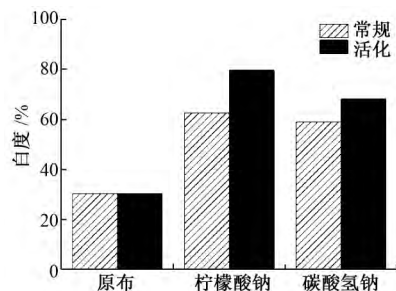


图 2 碱剂对常规及活化漂白体系漂白效果的影响

Fig.2 Effect of alkaline agent on fabric whiteness

在常规轧蒸工艺中,双氧水漂白需要较高 pH 值,碳酸氢钠和柠檬酸钠所提供的碱性较弱,对织物的白度影响较小。当使用活化双氧水漂白工艺对棉织物进行轧蒸时,TBCC 对双氧水的活化作用使得织物白度大幅上升,但 2 种碱剂对活化漂白作用的影响具有明显差异。分析原因可能是碳酸氢钠在汽蒸条件下发生了一定的分解,使反应环境碱性增强,生成的过氧酸 TPA 发生无效降解,导致体系的漂白性能下降;而柠檬酸钠具有酸碱缓冲性能,可有效控制漂白产生的酸性物质 TBA 对反应环境 pH 值的影响,因此使用柠檬酸钠作为 TBCC 活化双氧水漂白体系的碱剂对织物进行轧蒸,可使织物的白度值提高至 80%。实验结果表明,碱剂的选择对 TBCC 活化双氧水漂白体系的轧蒸漂白性能有较大影响,在后续研究中以柠檬酸钠为碱剂,使用 TBCC 活化双氧水漂白体系对棉织物进行轧蒸前处理。

## 2.2 柠檬酸钠质量浓度对织物白度的影响

在轧蒸漂白过程中,假设 1 mol TBCC 完全转变为 TPA,与棉织物上的色素进行反应后生成等量的 4-(三乙基铵甲撑)苯甲酸(TBA)。由于 TBCC 活化双氧水漂白体系中使用的柠檬酸钠是三钠盐,将 TBA 中和后转变为柠檬酸二钠盐,因此柠檬酸二钠与柠檬酸钠形成酸碱缓冲体系,具有较强的缓冲能

力,可使活化双氧水漂白体系的漂白性能持续维持在较高水平。表 2 示出柠檬酸钠质量浓度对 TBCC 活化双氧水漂白体系轧蒸性能的影响。

表 2 柠檬酸钠用量对 TBCC 活化双氧水漂白体系轧蒸漂白性能的影响

Tab. 2 Influence of amount of sodium citrate in TBCC-activated peroxide system on pad-steam bleaching performance

TBCC 质量浓度 / (g·L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 质量浓度 / (g·L <sup>-1</sup> )	柠檬酸钠 质量浓度 / (g·L <sup>-1</sup> )	TBCC、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 柠檬酸钠 量比	白度 / %
0	0	0	0	36.03
50	18.5	14.1	1:1.2:0.4	72.86
50	18.5	28.1	1:1.2:0.8	78.31
50	18.5	35.2	1:1.2:1	79.62
50	18.5	42.2	1:1.2:1.2	80.77
50	18.5	49.2	1:1.2:1.4	81.52
50	18.5	56.3	1:1.2:1.6	81.78

由表 2 可知,在 TBCC 活化双氧水漂白体系中,当 TBCC、双氧水、柠檬酸钠三者的量比为 1:1.2:0.4 时,柠檬酸钠的用量较低,不足以中和漂白过程中产生的 TBA,导致漂白浴的 pH 值逐渐降低,抑制了 TBCC 对双氧水的活化,因此轧蒸织物的白度值较低。随着柠檬酸钠质量浓度的增加,TBCC 活化双氧水漂白体系的轧蒸性能提升,织物白度逐渐增加;当三者的量比为 1:1.2:1.4 时,织物白度趋于稳定。相比于理论值(1:1.2:1),稍过量的柠檬酸钠可确保轧蒸过程中 pH 值处于较为稳定的变化范围,促使 TBCC 反应更完全。

## 2.3 汽蒸时间对轧漂性能的影响

使用量比为 1:1.2:1.4 的 TBCC、双氧水、柠檬酸钠配制活化双氧水漂白体系,对棉织物进行轧蒸漂白。图 3 示出为活化双氧水漂白体系使用不同质量浓度的 TBCC 随汽蒸时间对棉织物的漂白性能。可以看出,在汽蒸 2 min 时活化双氧水漂白体系对棉织物的漂白性能即达到较高水平,继续延长汽蒸时间虽然能使织物的白度值得到一定程度改善,但其影响已经趋于平缓。增加 TBCC 的用量可在一定程度上改善活化双氧水漂白体系对棉织物的轧漂性能;但当 TBCC 的质量浓度达到 25 g/L 时,织物白度值增加趋势变缓,继续增加 TBCC 的质量浓度对

织物白度提升已无明显效果,因此,使用 25 g/L 的 TBCC 及相应量的双氧水及柠檬酸钠配制活化双氧水漂白体系,对棉织物汽蒸 4 min 或更短时间,即可获得满意的织物白度。

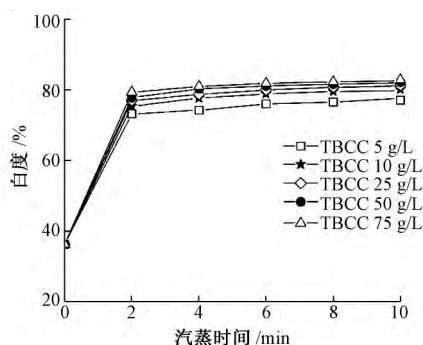


图 3 TBCC 质量浓度随着汽蒸时间延长对织物白度的影响

Fig.3 Effect of TBCC concentrations with extension of steaming time on fabric whiteness

### 2.4 氧漂稳定剂用量对轧蒸性能的影响

在漂白过程中,水中含有的重金属离子具有催化作用会加速双氧水分解,造成双氧水的无效分解,不仅影响氧漂效率,还有可能大幅度降低织物的聚合度。因此,在活化氧漂工艺中加入了螯合稳定剂 DM-1403,以消除重金属离子对漂白性能的影响。表 3 示出使用 25 g/L TBCC 配制的活化双氧水漂白体系对棉织物进行轧蒸漂白时,氧漂稳定剂的用量对轧蒸性能的影响。可以看出,使用 TBCC 活化双氧水漂白体系对棉织物进行轧蒸漂白时,氧漂稳定

剂对棉织物的白度和聚合度均无显著变化。活化双氧水漂白体系中所用的柠檬酸钠除了发挥 pH 值调节作用,对重金属离子也能起到一定的螯合作用。由结果可知,TBCC 活化双氧水体系在对棉织物进行轧蒸漂白时无需再另外添加氧漂稳定剂。

表 3 氧漂稳定剂用量在轧蒸工艺中对棉织物白度和聚合度的影响

Tab. 3 Effect of peroxide stabilizer on degree of whiteness and degree of polymerization of cotton fabric in pad-steam bleaching process

织物	DM-1403		白度/%	聚合度
	质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )			
未漂	—		36.30±0.52	41.12±56
	0		80.30±0.77	4.041±73
活化轧蒸	1.5		80.27±0.41	4.115±67
	3		79.81±0.69	4.133±47

### 2.5 不同轧蒸方法漂白性能比较

将 TBCC 活化双氧水漂白体系所提供的快速轧蒸工艺与常规氧漂轧蒸工艺对比,工艺参数及棉织物性能如表 4 所示。传统轧蒸体系用双氧水质量浓度高达 35 g/L 汽蒸 30 min 后织物白度为 78.59%,而快速轧蒸体系只需处理 4 min 织物白度即可达 80.65%。另外,传统轧蒸工艺中由于使用大量氢氧化钠,在长时间高温处理下,织物漂白前后聚合度的下降率高达 31.98%,严重损害织物的性能;而快速轧蒸体系虽然也在高温汽蒸条件下处理织物,但是织物处于近中性环境中,且处理时间极短,处理后的织物聚合度与漂前织物聚合度值相近,纤维几乎无损伤。

表 4 快速轧蒸与传统轧蒸漂白工艺性能的比较

Tab.4 Performance comparison of rapid pad-steam and conventional peroxide bleaching processes

试样处理方法	质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )				汽蒸时间/min	漂白性能		
	TBCC	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	柠檬酸钠	氢氧化钠		白度/%	聚合度	聚合度下降率/%
未处理	—	—	—	—	—	36.30	4.112±83	—
快速轧蒸	25	9.2	24.61	—	4	80.65	3.957±52	3.77
传统轧蒸	—	35	—	10	30	78.59	2.797±66	31.98

## 3 结 论

利用 TBCC 活化双氧水漂白体系构建了棉织物的快速轧蒸工艺,其中 TBCC、双氧水、柠檬酸钠的量比为 1:1.2:1.4,当使用 25 g/L TBCC 及相应量的双氧水和柠檬酸钠所配制的漂白浴对织物进行轧蒸,汽蒸时间为 4 min 或更短时,棉织物即可达到满意的白度值,并且无明显纤维损伤。快速轧蒸工艺用于棉织物漂白具有生产周期极短、耗能低的优点,对印染工业提效节能具有重要意义。 FZXB

### 参考文献:

[1] ZERONIAN S H, INGLESBY M K. Bleaching peroxide of cellulose by hydrogen peroxide [J]. Cellulose, 1995, 2(4): 265-272.

[2] BROOKS R E, MOORE S B. Alkaline hydrogen peroxide bleaching of cellulose [J]. Cellulose, 2000(7): 263-286.

[3] 黄益,李思琪,阮斐斐,等. 卟啉铁/双氧水体系在棉织物低温催化漂白中的应用[J]. 纺织学报, 2018, 39(6): 75-80.

HUANG Yi, LI Siqi, RUAN Feifei, et al. Application of porphyrin iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in low temperature

- bleaching of cotton fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(6): 75-80.
- [4] 崔双双, 张艳, 高加勇, 等. 棉织物低温氧漂活化剂的制备[J]. *纺织学报*, 2016, 37(7): 88-92.  
CUI Shuangshuang, ZHANG Yan, GAO Jiayong, et al. Synthesis of peroxide activator for low-temperature bleaching of cotton fabric [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(7): 88-92.
- [5] 赵文杰, 张晓云, 钟毅, 等. 棉织物的冷轧堆前处理与染色[J]. *纺织学报*, 2016, 37(6): 76-82.  
ZHAO Wenjie, ZHANG Xiaoyun, ZHONG Yi, et al. Cold pad-batch pretreatment and dyeing of cotton knits [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(6): 76-82.
- [6] 向中林, 韩雪梅, 刘增祥, 等. 棉织物低温酶氧一浴前处理工艺[J]. *纺织学报*, 2017, 38(5): 80-85.  
XIANG Zhonglin, HAN Xuemei, LIU Zengxiang, et al. Low-temperature pretreatment of cotton fabric approached by combining enzyme treating and peroxide bleaching in one bath [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(5): 80-85.
- [7] 李青, 唐人成, 沈自祥. 棉和竹浆/棉针织物的  $H_2O_2$ /TAED 漂白活化体系 [J]. *印染*, 2010, 36(20): 1-5.  
LI Qing, TANG Rencheng, SHEN Zixiang. Bleaching of cotton and bamboo viscose/cotton blended knits with  $H_2O_2$ /TAED activating system [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2010, 36(20): 1-5.
- [8] 王振华, 邵建中, 徐春松, 等.  $H_2O_2$ /NOBS 活化体系在棉织物冷轧堆漂白中的应用 [J]. *纺织学报*, 2008, 29(7): 64-68.  
WANG Zhenhua, SHAO Jianzhong, XU Chunsong, et al. Application of  $H_2O_2$ /NOBS activating system in cold pad-batch bleaching of cotton fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2008, 29(7): 64-68.
- [9] GRIME J K, CLAUSS A D, LESLIE K A. Optimization of laundry bleaching efficiency [J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 1992, 29(1): 23-27.
- [10] LEE J J, HINKS D, LIM S H, et al. Hydrolytic stability of a series of lactam-based cationic bleach activators and their impact on cellulose peroxide bleaching [J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 671-678.
- [11] XU C, HINKS D, SUN C, et al. Establishment of an activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using N-[4-(triethylammoniomethyl) benzoyl] butyrolactam chloride [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 119: 71-77.
- [12] XU C, HINKS D, SHAMEY R. Bleaching cellulosic fibers via pre sorption of N-[4-(triethylammoniomethyl) benzoyl] butyrolactam chloride [J]. *Cellulose*, 2010, 17(4): 849-857.
- [13] FEI X, YAO J, DU J, et al. Analysis of factors affecting the performance of activated peroxide systems on bleaching of cotton fabric [J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1379-1388.
- [14] CHEN W, WANG L, WANG D, et al. Recognizing a limitation of the TBLC-activated peroxide system on low-temperature cotton bleaching [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 1-5.