

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
НА КАЧЕСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПРОДУКЦИИ**

**RESEARCH OF THE INFLUENCES
OF HYDROGEN PEROXIDE STABILIZERS ON THE QUALITY
OF CELLULOSE PRODUCTS**

*Р.Т.КАЛДЫБАЕВ, Д.С.НАБИЕВ, Г.Ю. КАЛДЫБАЕВА, Г.К. ЕЛДИЯР,
М.А. МАХМУДОВА, А.А. ТУРГАНБАЕВА*

*R.T. KALDYBAEV, D.S. NABIEV, G.YU. KALDYBAEVA, G.K. ELDIYAR,
M.A. MAKHMUDOVA, A.A. TURGANBAEVA*

**(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Республика Казахстан)**

(M. Auezov South Kazakhstan State University, Republic of Kazakhstan)

E-mail: rashid_cotton@mail.ru

Использование экологически чистого реагента пероксида водорода в процессе отбеливания целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов, увеличение его производительного действия различными стабилизирующими композициями является актуальной задачей. Имеется значительное количество различных композиций для беливания целлюлозы, бумаги и тканей, включающих в себя как силикатные добавки, так и другие органические и неорганические соединения. В частности, такие реагенты, которые способны образовывать, с одной стороны, комплексные соединения с примесями металлов переменной валентности, которые всегда имеются в целлюлозосодержащих материалах, и выводить их из материала, а с другой – способствовать стабилизации пероксида водорода и замедлению его разложения.

В настоящей статье изучено влияние концентрации стабилизирующего агента и продолжительности отбеливания на скорость разложения пероксида водорода по содержанию концентрации H_2O_2 в отработанном отбельном растворе.

The use of environmentally friendly hydrogen peroxide reagent in the process of bleaching cellulose and cellulose-containing materials, increasing its productive effect by various stabilizing compositions is an urgent task. There are a significant number of different compositions for bleaching pulp, paper and fabrics, including both silicate additives and other organic and inorganic compounds. In particular, such reagents that are capable of forming, on the one hand, complex compounds with impurities of metals of variable valency, which are always present in cellulose-containing materials, and removing them from the material, and on the other hand, help stabilize hydrogen peroxide and slow its decomposition.

This article studies the effect of the concentration of a stabilizing agent and the duration of bleaching on the rate of decomposition of hydrogen peroxide by the concentration of H_2O_2 in the spent bleaching solution.

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, варка, отбеливание, стабилизация, пероксид водорода, реагенты.

Keywords: cotton cellulose, cooking, bleaching, stabilization, hydrogen peroxide, reagents.

В рецептуре отбеливания хлопковой целлюлозы пероксидом водорода предусмотрено введение в отбеливающие системы стабилизаторов его разложения, снижающих непроизводительный расход пероксида водорода, уменьшающих деструкцию волокон и таким образом являющихся регуляторами процесса отбеливания.

Стабилизация растворов пероксида водорода производится с помощью следующих средств: образованием достаточно стабильного комплекса стабилизатор – H_2O_2 ; химическим связыванием катализаторов разложения H_2O_2 ; иммобилизацией (связыванием) катализаторов на развитой поверхности стабилизатора, применяемого в виде коллоидной системы; ингибированием свободных радикалов в системе (обрыв цепи); снижением рН-раствора за счет буферных свойств стабилизаторов [1], [2].

Для стабилизации процесса отбеливания пероксидом водорода был использован ряд простых и сложных комплексообразующих соединений, имеющих неодинаковую химическую природу и различный механизм стабилизации пероксида водорода.

Была исследована возможность стабилизации и снижения скорости разложения пероксида водорода в процессе отбеливания силикатом натрия (СН), пентанатриевой солью диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТРА 5NA или Трилон С), натриевой солью этилендиаминтетраметиленфосфоновой кислоты (NaДТМР).

Рассмотрим методику проведения эксперимента.

Эксперименты в лабораторных условиях проводили на стендовой установке.

Процессы совмещенной варки и отбеливания хлопкосодержащего сырья проведены в автоклавах 0,5 дм³ при модуле 1:10, температуре 90°C, продолжительности 60 мин, концентрации щелочи 5 г/л, смачивателя 0,1 г/л.

Определение белизны проводили на белизномере Спекол-1 по ГОСТ 595–79.

Динамическую вязкость образцов целлюлозы определяли путем измерения вязкости 0,1%-ного раствора целлюлозы в медно-аммиачном растворе по ГОСТ 595–79.

Концентрация пероксида водорода в отбельном растворе определена йодометри-

ческим методом [3], основанном на титровании 0,1 Н-раствором $Na_2S_2O_4$ выделившегося йода в кислой среде с использованием в качестве индикатора крахмала.

Общая щелочность раствора определена титрованием стандартным 0,1 Н-раствором HCl с использованием в качестве индикатора фенолфталеина [3].

1. Стабилизация силикатом натрия

Стабилизирующее действие силиката натрия обусловлено комплексом свойств, позволяющим ему действовать сразу по нескольким механизмам.

Он может образовывать промежуточные соединения с катализаторами, связывать свободные радикалы в растворе, иммобилизовывать катализаторы, сорбируя их на сильно развитой поверхности золя кремниевой кислоты, в которую он переходит в водных системах. Силикат натрия в определенном количестве содержит связанную щелочь $NaSiO_3 \cdot nNaOH$ и способен проявлять буферные свойства, создавая некоторый резерв щелочи в системе без повышения степени щелочного активирования пероксида водорода. Поэтому он является своеобразным депо щелочи, необходимое количество которой (для активации пероксида) выделяется из силиката по мере расходования щелочи на взаимодействие с волокном.

В то же время силикат натрия способен проявлять каталитическое действие на разложение пероксида, протекающее не по радикально-цепному механизму, а через промежуточные продукты – пероксосиликаты. Таким образом, силикат натрия играет двойную роль: стабилизатора разложения пероксида водорода и катализатора в условиях беления [1]. Это является его уникальным свойством.

Изучено влияние концентрации (табл. 1 – влияние концентрации силиката натрия на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $\tau=60$ мин, $T=90^\circ C$, М 1:10)) силиката натрия и продолжительности отбеливания (табл. 2 – влияние продолжительности процесса отбеливания на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой цел-

люлозы (силикат натрия – 10 г/л, H₂O₂ – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, T=90°C, M 1:10)) на скорость разложения пероксида водорода по содержанию концентрации H₂O₂ в обрабо-

танном отбельном растворе, общую щелочность отбельного раствора, белизну и динамическую вязкость хлопковой целлюлозы.

Т а б л и ц а 1

Концентрация силиката натрия, г/л	Концентрация H ₂ O ₂ в отработанном растворе, г/л	Общая щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
0,0	0,21	2,3	78,1	350
5,0	0,55	3,6	85,0	508
10,0	0,91	4,0	86,5	550
15,0	1,20	4,5	88,0	572
20,0	1,39	5,0	88,4	660

При увеличении концентрации силиката натрия в растворе увеличивается концентрация H₂O₂ и щелочность среды в отработанном растворе. При отсутствии силиката натрия в составе отбеливающего раствора белизна возрастает очень мало, а динамическая вязкость целлюлозы снижается до 350 мПа·с. С возрастанием концентрации силиката натрия в отбельном растворе белизна целлюлозы увеличивается очень

заметно, а динамическая вязкость остается на высоком уровне, что говорит о том, что силикат натрия является хорошим стабилизирующим агентом. В присутствии силиката натрия действие пероксида водорода направлено на окисление нецеллюлозных примесей, которые дают целлюлозе темный цвет. В связи с этим белизна целлюлозы увеличивается при малой деструкции самой целлюлозы.

Т а б л и ц а 2

Продолжительность, мин	Концентрация H ₂ O ₂ в отработанном растворе, г/л	Общая щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
15	2,18	6,2	74,2	638
30	2,04	6,0	82,0	604
45	1,46	5,7	85,1	582
60	0,91	4,1	87,5	550
90	0,51	3,2	88,0	538

Увеличение продолжительности процесса отбеливания силикатом натрия резко снижает концентрацию H₂O₂ в отработанном растворе. Общая щелочность раствора также снижается. Значения белизны целлюлозы достигают нормативного уровня уже после 30 мин обработки (выше 80%). Динамическая вязкость целлюлозы падает с увеличением продолжительности обработки.

Результаты, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что с увеличением концентрации силиката натрия до 15 г/л стабилизирующий эффект повышается, дальнейшее увеличение концентрации силиката натрия в отбельном растворе не дает заметного повышения стабилизирующего эффекта. Продолжительность отбеливания больше 60 мин также нецелесообразна, так как не приводит к

значительному качественному улучшению хлопковой целлюлозы.

Оптимальной концентрацией силиката натрия в отбельном растворе при продолжительности отбеливания 45...60 мин, можно принять 10...15 г/л.

2. *Стабилизация пентанатриевой солью диэтилентриаминпентауксусной кислоты (Трилон С).*

Трилон С является известным азотсодержащим хелатирующим агентом как в свободном виде, так и в виде солей щелочных металлов [4...6].

Хелатирующие агенты используются для удаления катионов различных металлов, которые действуют как катализатор разложения пероксида водорода.

Изучено влияние концентрации стабилизирующего агента (табл. 3 – влияние концентрации Трилона С на характеристики отбелочного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $\tau=60$ мин, $T=90^\circ C$, М 1:10)) и

продолжительности отбелки (табл. 4) на скорость разложения пероксида водорода по содержанию концентрации H_2O_2 в отработанном отбелочном растворе, щелочности отбелочного раствора, белизны и динамической вязкости хлопковой целлюлозы.

Т а б л и ц а 3

Концентрация Трилона С, г/л	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
0,0	0,21	2,30	78,1	350
0,5	1,25	2,09	84,1	440
1,0	1,42	2,22	86,3	461
2,0	1,63	2,34	88,7	510
3,0	1,70	2,85	89,4	571

Остаточная концентрация H_2O_2 и щелочность в отбелочном растворе увеличиваются с увеличением концентрации Трилона С. При этом наблюдаются рост белизны и динамической вязкости хлопковой целлюлозы. Значения белизны достаточно высокие даже при концентрации 1,0 г/л, что говорит о хороших стабилизирующих возможностях данного реагента.

С ростом продолжительности от 15 до 90 мин остаточная концентрация H_2O_2 снижается с 2,16 до 1,40 г/л. Щелочность от-

белочного отработанного раствора уменьшается до 2,00 г/л, а белизна достигает высоких значений уже при времени обработки 30 мин. Продолжительность обработки также снижает динамическую вязкость хлопковой целлюлозы (табл. 4 – влияние продолжительности процесса варки на характеристики отбелочного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (трилон С – 2 г/л, H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $T=90^\circ C$, М 1:10)).

Т а б л и ц а 4

Продолжительность, мин	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
15	2,16	3,10	82,4	600
30	1,78	3,03	85,0	556
45	1,70	2,75	86,1	535
60	1,63	2,34	88,7	510
90	1,40	2,00	89,2	444

Результаты, приведенные в табл. 3 и 4, показывают, что с увеличением концентрации Трилона С до 2 г/л стабилизирующий эффект повышается, дальнейшее увеличение концентрации комплексобразователя не дает заметного повышения стабилизирующего эффекта. Продолжительность отбелки больше 60 мин также нецелесообразна, так как не приводит к значительному увеличению белизны хлопковой целлюлозы.

Оптимальной концентрацией Трилона С в отбелочном растворе при продолжительности отбелки 45...60 минут можно принять 1...2 г/л.

3. Стабилизация натриевой солью этилендиаминтетраметилефосфоновой кислоты (NaДТМР).

Этилендиаминтетраметилефосфоновая кислота ($C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$) и ее соли являются одним из фосфорсодержащих соединений, которые имеют способность образовывать сверхпрочные водорастворимые комплексы с катионами переходных металлов, в результате чего повышается эффективность пероксидной отбелки и получается дополнительный прирост белизны.

Механизмы взаимодействия NaДТМР с катионами переходных металлов приве-

дены [7]. Она взаимодействует сразу по нескольким механизмам, что делает ее перспективным реагентом для использования в пероксидной отбелке.

Изучено влияние концентрации стабилизирующего агента (табл. 5 – влияние концентрации NaDTPMP на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $\tau=60$ мин, $T=90^\circ C$, М 1:10)) и

продолжительности отбелки (табл. 6 – влияние продолжительности процесса варки на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (NaDTPMP – 2 г/л, H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $T=90^\circ C$, М 1:10)) на скорость разложения пероксида водорода, щелочность отбельного раствора, белизну и динамическую вязкость хлопковой целлюлозы.

Т а б л и ц а 5

Концентрация NaDTPMP, г/л	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
0,5	1,40	1,95	84,3	414
1,0	1,88	2,05	87,5	442
2,0	2,11	2,53	88,7	477
3,0	2,37	2,99	89,9	568

Увеличение концентрации NaDTPMP при отбелке увеличивает содержание H_2O_2 в отработанном отбельном растворе. При этом щелочность отбельного раствора также уве-

личивается. Значения белизны достаточно высокие (84,3%) уже при минимальной концентрации NaDTPMP. Динамическая вязкость постепенно снижается.

Т а б л и ц а 6

Продолжительность, мин	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
15	2,67	3,03	85,2	608
30	2,48	2,57	86,3	565
45	2,15	2,21	87,8	525
60	2,11	2,03	88,7	477
90	1,54	1,83	89,9	444

С ростом продолжительности остаточная концентрация H_2O_2 снижается с 2,67 до 1,54 г/л. Щелочность отбельного отработанного раствора уменьшается до 1,83 г/л, а белизна достигает высоких значений. Продолжительность обработки более значительно снижает динамическую вязкость хлопковой целлюлозы, чем концентрация.

Высокое содержание H_2O_2 в отработанном растворе и высокое значение щелочности говорит о хорошем стабилизирующем потенциале данного реагента.

Результаты, приведенные в табл. 5 и 6, показывают, что с увеличением концентрации NaDTPMP до 1...2 г/л стабилизирующий эффект повышается, дальнейшее увеличение концентрации NaDTPMP в растворе не дает заметного повышения стабилизирующего эффекта. Продолжительность отбелки больше 45...60 мин также нецеле-

сообразна, так как не приводит к значительно качественному улучшению хлопковой целлюлозы.

Оптимальной концентрацией NaDTPMP в отбельном растворе при продолжительности отбелки 45...60 мин можно принять 1...2 г/л.

В Ы В О Д Ы

Рассмотренные реагенты можно использовать как стабилизаторы пероксида водорода. Необходимо отметить, что все реагенты снижают разложение пероксида водорода в отбельном растворе; при этом динамическая вязкость хлопковой целлюлозы снижается, белизна повышается.

Наибольшим стабилизирующим свойством обладают реагенты, которые работают в силу своего химического строения, без щелочного активирования пероксида водорода.

На основании проведенных исследований по стабилизирующему эффекту можно составить ряд из изученных стабилизаторов пероксида водорода: NaDTPMP – Трилон С – силикат натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1985.
2. Раскина И.Х., Садов Ф.И., Богданов Г.А. К вопросу о механизме стабилизации перекиси водорода силикатом натрия в условиях белины // Журнал прикладной химии. – 1966, №1. С.35...39.
3. Отделка хлопчатобумажных тканей. Т.1. Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей / Под.ред. д.т.н., проф. Б.Н. Мельникова. – М.: Легпромбытиздат, 1991.
4. Заявка 467006 Швеция. Blekning ace kemisk massa med peroxid varvid massan forst behandlas med komplexbildare / P.G. Lundgren, M.R. Samuelson (Швеция). – 1992 // РЖХ 1 Ф 22П.- 1993.
5. Koukkari P., Salminen J. Thermochemistry and reaction kinetics of PO-bleaching // Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulp. Chem. June 9-12, 1997. – Montreal, 1997. P.191...195.
6. Soini P., Jäkärä J., Koljonen J., Gullichsen J. Effect of transition metals on oxygen delignification and peroxide bleaching // Pap. ja puu. – V. 80, №2, 1998. P.116...121.
7. Кабачник М.И., Дятлова Н.М., Медведь Т.Я. Исследование в области теории действия и применения фосфорсодержащих комплексообразующих соединений // Тр. IV конф.: Химия и применение фосфорорганических соединений. – М.: Изд-во: Наука, 1972. С.237...249.

REFERENCES

1. Krichevskiy G.E., Korchagin M.V., Senakhov A.V. Khimicheskaya tekhnologiya tekstil'nykh materialov. – M.: Legprombytizdat, 1985.
2. Raskina I.Kh., Sadov F.I., Bogdanov G.A. K voprosu o mekhanizme stabilizatsii perekisi vodoroda silikatom natriya v usloviyakh beleniya // Zhurnal prikladnoy khimii. – 1966, №1. S.35...39.
3. Otdelka khlopchatobumazhnykh tkaney. T.I. Tekhnologiya i assortiment khlopchatobumazhnykh tkaney / Pod.red. d.t.n., prof. B.N. Mel'nikova. – M.: Legprombytizdat, 1991.
4. Zayavka 467006 Shvetsiya. Blekning ace kemisk massa med peroxid varvid massan forst behandlas med komplexbildare / P.G. Lundgren, M.R. Samuelson (Shvetsiya). – 1992 // RZhKh 1 F 22P.- 1993.
5. Koukkari P., Salminen J. Thermochemistry and reaction kinetics of PO-bleaching // Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulp. Chem. June 9-12, 1997. – Montreal, 1997. P.191...195.
6. Soini P., Jäkärä J., Koljonen J., Gullichsen J. Effect of transition metals on oxygen delignification and peroxide bleaching // Pap. ja puu. – V. 80, №2, 1998. P.116...121.
7. Kabachnik M.I., Dyatlova N.M., Medved' T.Ya. Issledovanie v oblasti teorii deystviya i primeneniya fosforsoderzhashchikh kompleksobrazuyushchikh soedineniy // Tr. IV konf.: Khimiya i primenenie fosfororganicheskikh soedineniy. – M.: Izd-vo: Nauka, 1972. S.237...249.

Рекомендована отделом организации научной работы АТУ. Поступила 01.04.19.