

УДК 677.027.4.677.027

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРОКСИДНОЙ ОТБЕЛКИ  
НА ВЯЗКОСТЬ И СТЕПЕНИ БЕЛИЗНЫ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF PEROXIDE BLEACHING  
ON THE VISCOSITY AND DEGREE OF WHITENESS OF COTTON CELLULOSE**

*Р.Т. КАЛДЫБАЕВ, Д.С. НАБИЕВ, Г.Ю. КАЛДЫБАЕВА, Д.А. ЖУНИСБЕКОВА,  
А.О. БАЙДИБЕКОВА, М.А. МАХМУДОВА*

*R.T. KALDYBAEV, D.S. NABIEV, G.YU. KALDYBAEVA, D.A. ZHUNISBEKOVA,  
A.O. BAYDIBEKOVA, M.A. MAKHMUDOVA*

(Южно-Казахстанский государственного университета им. М. Ауэзова, Республика Казахстан)

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

E-mail: Rashid\_cotton@mail.ru

*Хлопковая целлюлоза, полученная после щелочной варки, имеет серый цвет, сохраняет часть примесей и высокую вязкость. Так как целлюлоза различного назначения должна иметь определенную вязкость, а после щелочной варки она получается порядка 500...600 мПа·с, следовательно, в процессе отбеливания ее вязкость снижается за счет окисления и разрыва цепочек целлюлозных звеньев под действием отбеливающих реагентов. В качестве отбеливающего реагента был выбран пероксид водорода.*

*В связи с этим изучены изменения вязкости и белизны хлопковой целлюлозы при отбеливании пероксидом водорода с использованием стабилизаторов и нахождением оптимальных условий, при которых качественные показатели хлопковой целлюлозы отвечали требованиям, предъявляемым к ним, при минимальном расходе реагентов. В качестве стабилизирующих агентов использовали этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (EDTA) и этилендиамин-N,N'-бис (2-гидроксифенилуксусная кислота) (EDDHA). Для сопоставления полученных результатов был использован широко известный стабилизатор пероксида водорода – силикат натрия.*

*Cotton cellulose obtained after alkaline cooking is grey, retains some impurities and high viscosity. Since the cellulose of different purposes should have a certain viscosity, and after alkaline cooking, it turns out to be about 500 - 600 mPa.s., therefore, in the process of bleaching its viscosity is reduced by oxidation and rupture of the chains of cellulose links under the influence of bleaching reagents. Hydrogen peroxide was chosen as a bleaching agent.*

*In this connection, the changes in viscosity and whiteness of cotton cellulose in hydrogen peroxide bleaching with the use of stabilizers and finding optimal conditions under which the qualitative parameters of cotton cellulose meet the requirements for them, with a minimum consumption of reagents. Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetra-acetic acid (EDTA) and ethylenediamine-N,N'-bis (2-hydroxyphenylacetic acid) (EDDHA) were used as stabilizing agents. The well-known hydrogen peroxide stabilizer, sodium silicate, was used to compare the results.*

**Ключевые слова:** хлопковая целлюлоза, отбелка, стабилизация, пероксид водорода.

**Keywords:** cotton cellulose, bleaching, stabilization, hydrogen peroxide.

Спрос на целлюлозу продолжает расти благодаря появлению новых областей конечного использования и быстрому экономическому росту на формирующихся рынках. Области применения включают производство бумаги, предметов личной гигиены, упаковки и др. Весьма мощный рост наблюдается в секторе искусственного шелка, который производится из целлюлозы для химической переработки. В связи с этим технологически сложный и затратный процесс отбелки целлюлозы сегодня нуждается в обеспечении новыми техническими решениями и внедрением экологически чистых отбеливающих реагентов.

Поэтому использование экологически чистого реагента пероксида водорода в процессе отбелки целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов, увеличение его производительного действия различными стабилизирующими композициями является актуальной задачей [1...3]. Имеется значительное количество различных композиций для беления целлюлозы, бумаги и тканей, включающих в себя, как силикатные добавки, так и другие органические и неорганические соединения [4], [5]. 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. Для стабилизации процесса отбелки пероксидом водорода был использован ряд простых и сложных комплексообразующих со-

единений, имеющих неодинаковую химическую природу и различный механизм стабилизации пероксида водорода [6...10].

В качестве сырья использовали хлопковую целлюлозу после варки с вязкостью 520 мПа·с.

Перекись водорода: перекись водорода (60% мас./мас.) Производство Solvey (Бельгия).

Смачивающий агент: смачивающий агент Коттоклорин был поставлен Пулькракемикал (Турция).

Гидроксид натрия: гидроксид натрия (NaOH) 99,0% Реахим (Россия).

В качестве стабилизирующих агентов использовали этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (EDTA) и этилендиамин-N,N'-бис (2-гидроксифенилуксусная кислота) (EDDHA). Для сопоставления полученных результатов был использован широко известный стабилизатор пероксида водорода – силикат натрия (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).

Эксперименты в лабораторных условиях проводились на отбеливающей и красящей установке типа SDL 'ECO' Infra Red Lab с автоматическим программированием температуры и перемешивания.

Определение белизны проведено на белизномере Спекол-11 по ГОСТ 595–79.

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

pH отбельного раствора определяли на цифровом измерителе pH-340.

Концентрация пероксида водорода в отбельном растворе определена йодометрическим методом [11], основанном на титро-

вании 0,1 Н-раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  выделившегося йода в кислой среде с использованием в качестве индикатора крахмала.

Хлопковый линт содержит значительное количество разнообразных примесей как органического, так и неорганического характера. Для получения хлопковой целлюлозы из линта требуются дополнительные, более жесткие режимы варки и отбелики.

Изучено влияние различных переменных факторов (температура, продолжительность отбелики, рН, концентрация щелочи, расход пероксида водорода и стабилизатора) на качество целлюлозы.

Влияние условий проведения процесса отбелики на вязкость с использованием EDTA, EDDHA и силиката натрия приведено на рис. 1...3.

На рис. 1 показана зависимость вязкости целлюлозы от концентрации щелочи и си-

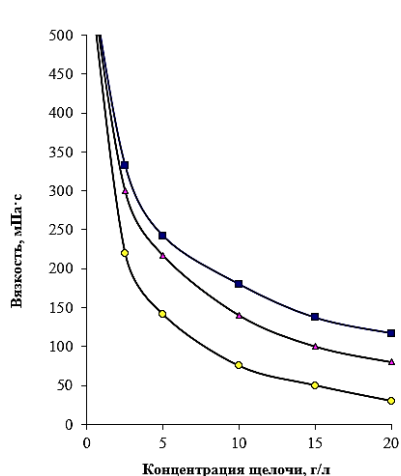


Рис.1

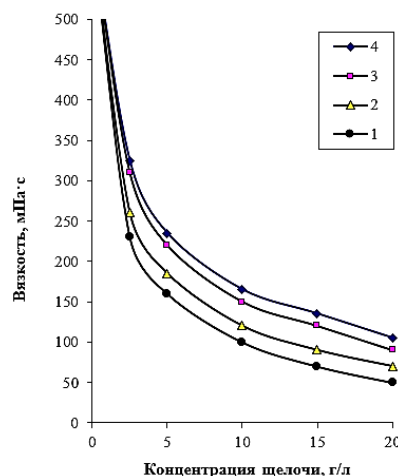


Рис. 2

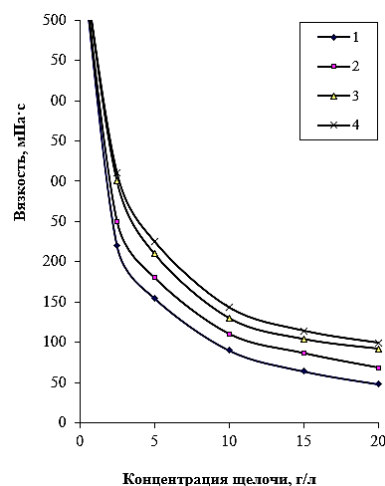


Рис. 3

При одновременном увеличении количества щелочи и силиката натрия в растворе происходит снижение вязкости тем больше, чем выше содержание реагентов в растворе. Известно, что при щелочной варке наряду с процессом облагораживания происходит деструкция целлюлозы по глюкозидным связям, ведущая к деполимеризации цепных молекул в более короткие фрагменты.

Наиболее сильное влияние на деструкцию целлюлозы оказывает количество щелочи в растворе. Резкое снижение вязкости

ликата натрия при температуре  $120^\circ\text{C}$ , продолжительности 60 мин, расходе  $\text{H}_2\text{O}_2$  4% от массы целлюлозы. Расход силиката натрия в % от массы целлюлозы: 1 – 5%; 2 – 10%; 3 – 15%.

На рис. 2 показана зависимость вязкости целлюлозы от концентрации щелочи и EDTA при температуре  $120^\circ\text{C}$ , продолжительности 60 мин, расходе  $\text{H}_2\text{O}_2$  4% от массы целлюлозы. Расход EDTA в % от массы целлюлозы 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 3%; 4 – 5%.

На рис. 3 показана зависимость вязкости целлюлозы от концентрации щелочи и EDDHA при температуре  $120^\circ\text{C}$ , продолжительности 60 мин, расходе  $\text{H}_2\text{O}_2$  4% от массы целлюлозы. Расход EDDHA в % от массы целлюлозы 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 3%; 4 – 5%.

происходит при концентрациях до 5 г/л. Дальнейший рост содержания щелочи не вызывает значительного снижения вязкости.

При использовании EDTA, EDDHA с увеличением количества щелочи в растворе вязкость уменьшается, но с увеличением концентрации разработанных стабилизаторов в растворе вязкость выше и, естественно, степень полимеризации выше, чем при использовании силиката натрия в качестве стабилизатора. Вероятно, это связано с тем, что силикат натрия содержит в себе

определенное количество щелочи, которое приводит к дополнительной деструкции целлюлозного волокна.

При варьировании концентрации пероксида водорода вязкость целлюлозы также меняется. Пероксид водорода является сильным окислителем. Можно предположить, что происходит окисление целлюлозы, которое сопровождается понижением молекулярной массы.

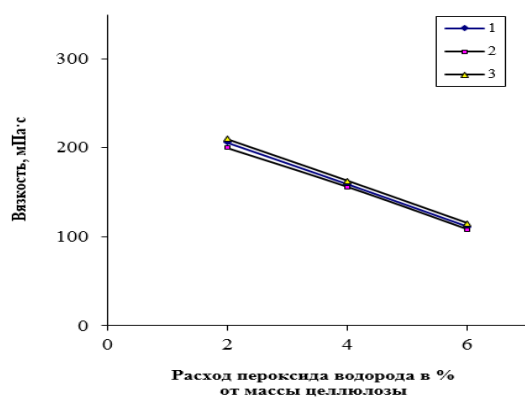


Рис. 4

Как видно из рис. 4, кривая зависимости расхода пероксида водорода от вязкости раствора целлюлозы имеет прямолинейный

характер. Увеличение концентрации пероксида водорода приводит к заметному уменьшению вязкости. Чем больше количество пероксида водорода в растворе, тем больше деструкция полимера, которая приводит к снижению вязкости раствора целлюлозы, что подтверждается результатами, приведенными на рис. 4 (зависимость вязкости целлюлозы от расхода пероксида водорода в % от массы целлюлозы при температуре 120°C, продолжительности 60 мин, концентрации щелочи – 5 г/л. Расход стабилизатора в % от массы целлюлозы: 1 – силиката натрия – 10%; 2 – EDTA – 2%; 3 – EDDHA – 2%).

При изучении влияния количества щелочи на степень белизны целлюлозы было выявлено, что с ростом концентрации щелочи до ~5 г/л степень белизны увеличивается. Дальнейший рост увеличения количества щелочи в растворе отрицательно влияет на белизну целлюлозы (табл. 1 – степень белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и силиката натрия (температура 120°C, продолжительность 60 мин, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы целлюлозы)).

Таблица 1

Расход силиката натрия в % от массы целлюлозы	Концентрация щелочи, г/л				
	2,5	5,0	10,0	15,0	20
	Белизна, %				
5	82,5	84,5	85,0	83,5	81,3
10	84,0	87,5	86,8	85,1	83,0
15	88,0	89,8	88,0	86,5	85,8

Таблица 2

Расход EDTA в % от массы целлюлозы	Концентрация щелочи, г/л				
	2,5	5,0	10,0	15,0	20
	Белизна, %				
1	85,5	85,7	84,8	83,5	82,3
2	88,0	89,0	87,8	87,0	87,0
3	89,8	90,2	89,0	87,8	87,5
5	83,0	86,5	86,7	86,0	85,2

Таблица 3

Расход EDDHA в % от массы целлюлозы	Концентрация щелочи, г/л				
	2,5	5,0	10,0	15,0	20
	Белизна, %				
1	87,0	87,5	87,0	86,5	86,5
2	89,0	89,5	89,0	88,8	87,5
3	89,5	90,5	89,5	89,0	88,8
5	89,0	89,3	88,3	88,2	87,9

В табл. 2 показана степень белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и EDTA (температура 120°C, продолжительность 1 час, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы целлюлозы)

В табл. 3 показана степень белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и EDDHA (температура 120°C, продолжительность 1 час, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы целлюлозы)

Из табл. 1...3 видно, что значения белизны носят экстремальный характер, что подтверждается и литературными данными. Известно, что если щелочи мало, то она быстро связывается органическими кислотами; в результате отбелка становится неэффективной. При избытке щелочи она усиленно поглощается волокнами, что приводит к потемнению массы [12].

Известно также, что избыток щелочи способствует разложению пероксида водорода [13], что также может влиять на падение белизны в области высоких концентраций.

Таким образом, наиболее приемлемое содержание щелочи для получения максимальной белизны при прочих равных условиях является 4...6 г/л.

Изучение зависимости белизны от количества пероксида водорода показало, что с увеличением концентрации пероксида водорода до 4% от массы целлюлозы показатель белизны увеличивается прямолинейно (рис.5 – зависимость белизны целлюлозы от расхода пероксида водорода в % от

массы целлюлозы, при температуре 120°C, продолжительности 60 мин, концентрации щелочи – 5 г/л. Расход стабилизатора в % от массы целлюлозы: 1– силиката натрия – 10%; 2 – EDTA – 2%; 3 – EDDHA – 2%). Дальнейшее увеличение концентрации отбеливающего агента не приводит к заметному увеличению степени белизны.

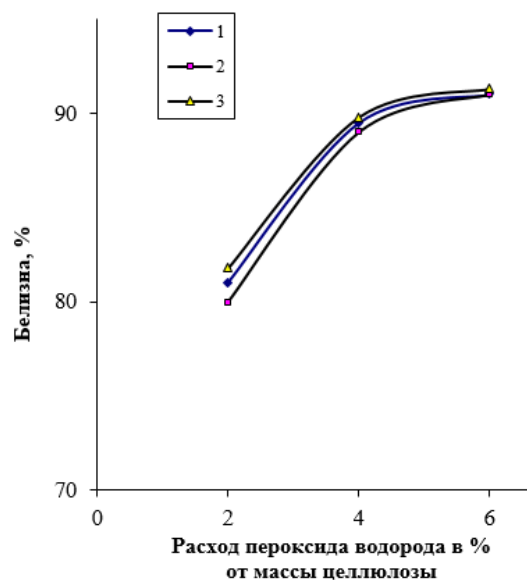


Рис. 5

В табл. 4 представлены качественные показатели хлопковых целлюлоз, полученных при найденных оптимальных режимах пероксидной отбелки с использованием различных стабилизаторов (концентрация щелочи 5 г/л, расход пероксида водорода 4% от массы целлюлозы, T=120°C, продолжительность 60 мин).

Т а б л и ц а 4

Стабилизатор	Расход стабилизатора в % от массы линта	Показатели качества	
		вязкость, мПа·с	белизна, %
Силикат натрия	10	1390	91,0
EDTA	2	1330	96,0
EDDHA	2	1510	97,0

Результаты проведенных исследований показали, что при использовании EDTA и EDDHA в качестве стабилизаторов пероксида водорода степень белизны полученных образцов целлюлозы выше, по сравнению с образцами, отбеленными с использо-

ванием силиката натрия в качестве стабилизирующего агента. Исследование показали, что EDTA и EDDHA являются эффективными хелатирующими агентами при отбелке пероксидом водорода.

1. Kai Liu, Kelu Yan, Gang Sun. Mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/bleach activators and related factors // *Cellulose*. – 26 (4), 2019. 2743...2757.
2. Farhan Khan A. The Effect of Environmentally Friendly Complexing Agents Used as Stabilizers for Hydrogen Peroxide in the Bleaching Bath of Cotton Fabric // *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* – 14 (3): 246-254, 2014.
3. Minghua Peng, Shouying Wu, Jinmei Du, Chang Sun, Change Zhou, Changhai Xu, Xiaolin Hu. Establishing a Rapid Pad-Steam Process for Bleaching of Cotton Fabric with an Activated Peroxide System // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 6, 7, 2018. P.8599...8603.
4. E.S.Abdel-Halim, S.Al-Deyab. One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide // *Carbohydrate Polymers*. – Vol. 92, Issue 2, 15 February 2013. P.1844...1849.
5. Deiyu Yu, Minghua Wu, Junxiong Ling, Jintao Zhu. Cost-effective low-temperature bleaching of cotton using an activated peroxide system that binds copper ions to bicarbonate // *Fibers and polymers*. – 19 (9), 2018. P.1898...1907.
6. Kai Liu, Xuan Zhang, Kelu Yang. Cotton bleaching with tetraacetylhydrazine as a bleaching activator for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Carbohydrate polymers*. – 188, 2018. P.221...227. DOI: 10.1016 / j.carbpol.2018.01.111.
7. Jiao Yu, Dongyan Shao, Chang Song, Changhai Xu, David Hinks. Pilot work on low-temperature bleaching of cotton using a peroxide system activated by TBCC // *Cellulose*. – 24 (6), 2017. P.2647...2655.
8. Changhai Xu, David Hinx, Chang Song, Qufu Wei. Creating an activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using N- [4- (triethylammoniomethyl) benzoyl] butyrolactam chloride // *Carbohydrate Polymers*. – 119, 2015. P. 71...77.
9. Pelin Altai, Peter J. Hauser, Nevin Tsigdem Gursoy, Ahmed El-Shafey. Rapid synthesis of a new, highly effective, more stable and cost-effective cationic bleaching activator for cotton: N- [4- (N, N, N)-triethylammonium chloride-butyl] caprolactam // *Cellulose*. – 26 (4), 2019. P.2849...2860.
10. Altay P., Hauser P.J., Gursoy N.C., El-Shafei A. Facile synthesis of a novel, highly effective, more sustainable and cost-effective cationic bleach activator for cotton: N-[4-(N, N, N)- triethylammoniumchloride-butyl] caprolactam // *Cellulose*. – 26(4), 2019. P.2849...2860.
11. Отделка хлопчатобумажных тканей. Справочник. Т.І. Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей / Под.ред. д.т.н., проф. Б.Н. Мельникова. – М.: Легпромбытиздат, 1991.
12. Лебедева И.А., Кречетова С.П. Отбелка древесной массы. – Изд-во Лесная промышленность, 1973.
13. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. проф. М.Е. Позина. – Л-М.: Государственное научное техническое издательство химической литературы, 1951.
1. Kai Liu, Kelu Yan, Gang Sun. Mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/bleach activators and related factors // *Cellulose*. – 26 (4), 2019. 2743...2757.
2. Farhan Khan A. The Effect of Environmentally Friendly Complexing Agents Used as Stabilizers for Hydrogen Peroxide in the Bleaching Bath of Cotton Fabric // *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* – 14 (3): 246-254, 2014.
3. Minghua Peng, Shouying Wu, Jinmei Du, Chang Sun, Change Zhou, Changhai Xu, Xiaolin Hu. Establishing a Rapid Pad-Steam Process for Bleaching of Cotton Fabric with an Activated Peroxide System // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 6, 7, 2018. P.8599...8603.
4. E.S.Abdel-Halim, S.Al-Deyab. One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide // *Carbohydrate Polymers*. – Vol. 92, Issue 2, 15 February 2013. P.1844...1849.
5. Deiyu Yu, Minghua Wu, Junxiong Ling, Jintao Zhu. Cost-effective low-temperature bleaching of cotton using an activated peroxide system that binds copper ions to bicarbonate // *Fibers and polymers*. – 19 (9), 2018. P.1898...1907.
6. Kai Liu, Xuan Zhang, Kelu Yang. Cotton bleaching with tetraacetylhydrazine as a bleaching activator for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Carbohydrate polymers*. – 188, 2018. P.221...227. DOI: 10.1016 / j.carbpol.2018.01.111.
7. Jiao Yu, Dongyan Shao, Chang Song, Changhai Xu, David Hinks. Pilot work on low-temperature bleaching of cotton using a peroxide system activated by TBCC // *Cellulose*. – 24 (6), 2017. P.2647...2655.
8. Changhai Xu, David Hinx, Chang Song, Qufu Wei. Creating an activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using N- [4- (triethylammoniomethyl) benzoyl] butyrolactam chloride // *Carbohydrate Polymers*. – 119, 2015. P. 71...77.
9. Pelin Altai, Peter J. Hauser, Nevin Tsigdem Gursoy, Ahmed El-Shafey. Rapid synthesis of a new, highly effective, more stable and cost-effective cationic bleaching activator for cotton: N- [4- (N, N, N)-triethylammonium chloride-butyl] caprolactam // *Cellulose*. – 26 (4), 2019. P.2849...2860.
10. Altay P., Hauser P.J., Gursoy N.C., El-Shafei A. Facile synthesis of a novel, highly effective, more sustainable and cost-effective cationic bleach activator for cotton: N-[4-(N, N, N)- triethylammoniumchloride-butyl] caprolactam // *Cellulose*. – 26(4), 2019. P.2849...2860.
11. Otdelka khlopchatobumazhnykh tkaney. Spravochnik. T.I. Tekhnologiya i assortiment khlopchatobumazhnykh tkaney / Pod.red. d.t.n., prof. B.N. Mel'nikova. – M.: Legprombytizdat, 1991.
12. Lebedeva I.A., Kretchetova S.P. Otbelka drevesnoy massy. – Izd-vo Lesnaya promyshlennost', 1973.
13. Perekis' vodoroda i perekisnye soedineniya / Pod red. prof. M.E. Pozina. – L-M.: Gosudarstvennoe nauchnoe tekhnicheskoe izdatel'stvo khimicheskoy literatury, 1951.

Рекомендована кафедрой технологии и конструирования изделий легкой промышленности. Поступила 22.01.20.