

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ СТАБИЛИЗАТОР ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ДЛЯ ОТБЕЛКИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

### COMPOSITE HYDROGEN PEROXIDE STABILIZER FOR COTTON CELLULOSE BLEACHING

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

*R.T. KALDYBAYEV, D.S. NABIYEV, G.YU. KALDYBAYEVA, D.A. ZHUNISBEKOVA,  
A.O. BAIDIBEKOVA, M.A. MAKHMUDOVA*

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

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

E-mail: rashid\_cotton@mail.ru; nabiev@mail.ru; gkaldybaeva@mail.ru

*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. Для стабилизации пероксида водорода в процессе отбеливания хлопковой целлюлозы был использован ряд простых и сложных, комплексообразующих соединений, имеющих неодинаковую химическую природу и различный механизм стабилизации пероксида водорода. На основе таких комплексообразующих соединений, как триполифосфата натрия, пентанатриевой соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты (DTPA 5NA) и натриевой соли этилендиаминтетраметиленфосфоновой кислоты (NaDTPMP)? разработали композиционные составы стабилизаторов пероксида водорода. Для сопоставления полученных результатов был использован широко известный стабилизатор пероксида водорода – силикат натрия. Изучено влияние различных переменных факторов (температура, продолжительность отбеливания, pH, концентрация щелочи, расход пероксида водорода и стабилизатора) на качество целлюлозы.*

*In the formulation for bleaching cotton cellulose with hydrogen peroxide, it is envisaged to introduce into the bleaching systems stabilizers of its decomposition, which reduce the non-productive consumption of hydrogen peroxide, reduce the destruction of fibers and thus become regulators of the bleaching process. To stabilize hydrogen peroxide in the process of bleaching cotton cellulose, a number of simple*

*and complex complexing compounds were used, which have a different chemical nature and a different mechanism for stabilizing hydrogen peroxide. Based on such complexing compounds as sodium tripolyphosphate, pentasodium diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA 5NA) and sodium salt of diethylenetriamine penta (methylenephosphonic acid) (NaDTPMP), composite compositions of hydrogen peroxide stabilizers were developed. To compare the obtained results, the well-known stabilizer of hydrogen peroxide – sodium silicate was used. The influence of various variable factors (temperature, bleaching duration, pH, alkali concentration, hydrogen peroxide and stabilizer consumption) on the cellulose quality was studied.*

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

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

### *Введение*

Использование экологически чистого реагента пероксида водорода в процессе отбеливания целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов, увеличение его производительного действия различными стабилизирующими композициями является актуальной задачей [1...3]. Имеется значительное количество различных композиций для беливания целлюлозы, бумаги и тканей, включающие 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. Коллективом авторов для стабилизации процесса отбеливания пероксидом водорода был использован ряд простых и сложных, неорганических и органических комплексобразующих соединений, имеющих неодинаковую химическую природу и различный механизм стабилизации пероксида водорода [6...10].

### *Материалы и методы*

В качестве сырья использовали хлопковый линт согласно стандарту O'zDSt 645:2010. Средняя штапельная длина волокон 6...7 мм; засоренность 4,4%; массовая доля влаги 8,5%. Для проведения опытов хлопковый линт был подвергнут

механической очистке на установке ЛО-4 до засоренности 0,8%.

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).

Силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 98%, Реахим (Россия).

*Комплексообразующие агенты, используемые для получения композиционного стабилизатора*

Натриевая соль этилендиаминтетраметиленфосфоновой кислоты (NaDTPMP) Комплексообразователь. Обеспечивает контроль ионов железа (Россия).

Пентанатриевая соль диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (DTPA 5NA) Комплексообразователь. Обеспечивает контроль ионов железа (КНР).

Триполифосфат натрия (ТПФН) Обеспечивает контроль ионов кальция и магния (Казахстан).

*Описание экспериментальной установки и методика проведения эксперимента*

*Получение композиции стабилизатора пероксида водорода*

На основе ранее проведенных экспериментальных работ составлены две композиции стабилизаторов пероксида водорода. Для сравнения использовали общеизвестный стабилизатор – силикат натрия. Полу-

ченные стабилизаторы содержат 45% составляющего вещества. Состав композици-

онных стабилизаторов приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Компоненты	№1	№2	№3
	Содержание компонентов, %		
Силикат натрия	-	-	45
NaDTPMP	15	10	-
DTPA 5NA	10	15	-
Триполифосфат натрия	20	20	-
Вода	55	55	55

### Проведение совмещенного процесса варки и отбели

Эксперименты в лабораторных условиях проводились на отбеливающей и красящей установке с автоматическим программированием температуры и перемешивания.

Процессы совмещенной варки и отбели хлопкового линта проведены в отбеливающей установке при модуле 1:10, температуре 95°C, продолжительности 60 мин, концентрации гидроксида натрия 5 г/л, смазывающего агента 0,1г/л.

### Определение качественных характеристик целлюлозы и отбельного раствора

Определение белизны проведено на белизнометре Спекол-11 и Colormeter FRANK-PTI AFL-12A по ГОСТу 595–79.

Динамическая вязкость образцов целлюлозы путем измерения вязкости 0,1% 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 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 [11].

### Результаты и обсуждение

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 отбели. В связи с этим изучена возможность получения хлопковой целлюлозы с использованием новых стабилизаторов и нахождением оптимальных условий, при которых качественные показатели хлопковой целлюлозы отвечали требованиям, предъявляемых к ней, при минимальном расходе реагентов.

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

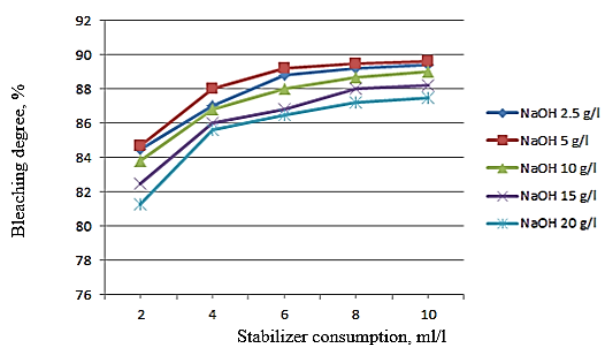


Рис 1

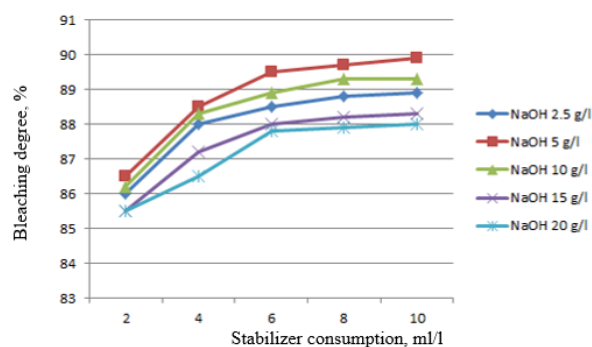


Рис. 2

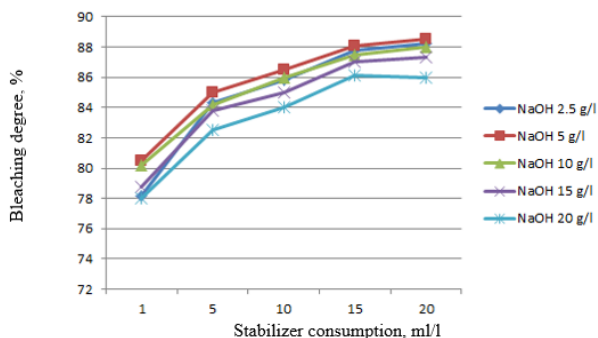


Рис. 3

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 (рис. 1...3). Рис. 1 – кинетика степени белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и стабилизатора №1.  $T=110^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 60$  мин, расход  $\text{H}_2\text{O}_2$  4% отв.в.; рис. 2 – кинетика степени белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и стабилизатора №2.  $T=110^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 60$  мин, расход  $\text{H}_2\text{O}_2$  4% отв.в.; рис. 3 – кинетика степени белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и

стабилизатора №3.  $T=110^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 60$  мин, расход  $\text{H}_2\text{O}_2$  4% отв.в.

Из рис. 1...3 видно, что значения белизны носят экстремальный характер, что подтверждается и литературными данными [12]. 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.

По результатам проведенных исследований можно подытожить, что оптимальными режимами совмещенной варки и отбелки являются концентрация щелочи 5 г/л, композиционного стабилизатора 6 мл/л, пероксида водорода 4% отв.в.,  $\text{pH}=11...12$  в начале процесса, температура  $100...110^{\circ}\text{C}$  и продолжительность 60 мин.

При этих условиях полученная хлопковая целлюлоза имеет высокие значения белизны. В табл. 2 (качественные показатели хлопковой целлюлозы: концентрация щелочи 5 г/л, расход пероксида водорода 4% от в.в., стабилизатора 6 мл/л,  $T=110^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=60$  мин) представлены качественные показатели хлопковых целлюлоз, полученных при оптимальных режимах процесса отбелки с использованием стабилизаторов №1...3.

Таблица 2

Стабилизатор	Расход стабилизатора, мл/л	Смачиваемость, г	Показатели качества				
			СП	Белизна, %	Массовая доля, %		
					остатка не растворимого в $\text{H}_2\text{SO}_4$	зола	альфа-целлюлозы
№1	6	145	1430	88,3	0,11	0,08	99,0
№2	6	149	1455	88,7	0,09	0,06	98,8
№3	15	140	1450	88,1	0,17	0,18	98,8
По ГОСТ 595	-	н/м 140	-	н/м 85	н/б 0,30	н/б 0,2	н/м 98,0

Качественные показатели всех образцов хлопковой целлюлозы, полученных при различных условиях процесса отбелки, удовлетворяют требованиям ГОСТ 595 "Целлюлоза хлопковая". При этом значения массовой доли остатка, не растворимого в серной кислоте, и массовой доли золы при использовании силиката натрия в качестве стабилизатора пероксида водорода, хотя и

соответствуют требованиям ГОСТ 595, являются несколько завышенными по сравнению с требованиями, предъявляемыми к высококачественной целлюлозе, предназначенной для химической переработки, у которой эти показатели не должны превышать 0,1%. Это связано с образованием нерастворимого полимерного осадка силиката натрия на целлюлозных волокнах. В

случае разработанных стабилизаторов показатели "не растворимый остаток в серной кислоте" и "зола" отвечают требованиям, предъявляемым к высококачественной целлюлозе.

## ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований показывают, что отбеливание пероксидом водорода разработанными стабилизаторами дает хорошие эффекты, преимущественно в отношении остаточного пероксида водорода и таких показателей качества целлюлозы, как степени белизны, массовой доли остатка, не растворимого в серной кислоте, и золы. Среди всех исследованных стабилизаторов стабилизатор №1 признан наиболее превосходным стабилизатором для отбеливания пероксида водорода. Этот стабилизатор показал более 45% остаточной перекиси водорода и выше 88% степени белизны.

Оценка результатов исследования показала, что новые композиционные стабилизаторы могут успешно использоваться в качестве стабилизаторов пероксида водорода в производстве хлопковой целлюлозы и текстильной промышленности без каких-либо неблагоприятных последствий для целлюлозы и хлопчатобумажных тканей.

## ЛИТЕРАТУРА

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. P. 2743...2757.
2. *A. Farhan Khan*. 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)? 2014. P.246...254.
3. *MinghuaPeng, Shouying Wu, Jinmei Du, Chang Sun, Change Zhou, ChanghaiXu, 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. *Abdel-Halim E.S., Al-Deyab S.* One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide // *Carbohydrate Polymers*. – V. 92, Is. 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* 2018, 188, 221-227. DOI: 10.1016 / j.carbpol.2018.01.111.

7. *Калдыбаев Р.Т., Набиев Д.С., Калдыбаева Г.Ю., Жунисбекова Д.А., Такибаева Г.А., Темиришиков К.М.* Исследование возможности стабилизации и снижения скорости разложения пероксида водорода в процессе отбеливания хлопковой целлюлозы // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2019, № 1. С. 214...219

8. *ChanghaiXu, David Hinx, Chang Song, Qufu Wei*. Creating an activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using N-[4-(triethylammoniumethyl) benzoyl] butyrolactam chloride // *Carbohydrate Polymers*. – 119, 2015. P.71...77.

9. *Pelin Altai, Peter J. Hauser, NevinTsigdemGursoy, 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-butyryl] 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-butyryl] caprolactam // *Cellulose*. – 26(4), 2019. P.2849...2860.

11. Отделка хлопчатобумажных тканей. Справочник. Т.1. 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. – М., 1973.

## REFERENCES

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. P. 2743...2757.
2. *A. Farhan Khan*. 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)? 2014. P.246...254.
3. *MinghuaPeng, Shouying Wu, Jinmei Du, Chang Sun, Change Zhou, ChanghaiXu, 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. *Abdel-Halim E.S., Al-Deyab S.* One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide // *Carbohydrate Polymers*. – V. 92, Is. 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 2018, 188, 221-227. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.111.

7. Kaldybaev R.T., Nabiev D.S., Kaldybaeva G.Yu., Zhunisbekova D.A., Takibaeva G.A., Temirshikov K.M. Issledovanie vozmozhnosti stabilizatsii i snizheniya skorosti razlozheniya peroksida vodoroda v protsesse otbelki khlopkovoy tsellyulozy // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. – 2019, № 1. S. 214...219

8. ChanghaiXu, 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, NevinTsigdemGursoy, Ahmed El-Shafey. Rapid synthesis of a new, highly effective, more stable and cost-effective cationic bleach-

ing activator for cotton: N- [4- (N, N, N) -triethylammonium chloride-butyryl] 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-butyryl] 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., Krechetova S.P. Otblka drevsnoy massy. – M., 1973.

Рекомендована Ученым совтом. Поступила 11.10.21.