

一种 Schiff 碱铜配合物对双氧水漂白的催化作用

袁淑军

(盐城工学院 纺织服装学院,江苏 盐城 224051)

摘要:水杨醛与牛磺酸以 1:1 的比例在无水乙醇中反应,生成水杨醛缩牛磺酸席夫碱,再与 Cu(II)金属离子络合,合成 Schiff 碱铜配合物,用红外光谱证实了其结构。通过“正交试验法”研究了该配合物对双氧水漂白棉织物的催化作用。实验对漂白后的棉织物的断裂强度、白度等指标进行了测试及分析,结果表明,该配合物对双氧水漂白有较好的催化作用。当配合物的浓度为 0.4 g/L, pH=9, 温度为 60 ℃, 时间为 60 min, 此时棉织物的白度和断裂强度较好。

关键词:双氧水;漂白;水杨醛缩牛磺酸席夫碱;铜配合物

中图分类号:TS192.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2009)04-0006-03

在棉纺工业中,棉纺(针)织物采用双氧水漂白是一种很普遍的漂白工艺。但采用这种工艺通常要用到较多的助剂,即在双氧水漂白前进行螯合预处理,在漂白液中还要加入稳定剂、缓冲剂和活化剂等,另外 pH 值高、高温、反应时间长等因素,往往造成坯布失重率高、纤维受损、强力降低、手感粗硬、耗水量大。在使用的助剂中活化剂更为重要,它可有效地提高漂白效率和白度。目前使用的活化剂主要是含氨基的品种,如 TAED(四乙酰乙二胺)、TA(氨基三乙酸)等^[1-3],也有少数铜、铁的配合物作为活性剂的研究^[4],而 Schiff 碱铜配合物作为双氧水漂白助剂的作用未见报道。

1 材料和方法

1.1 原材料及仪器

药品:水杨醛、牛磺酸、无水乙醇、硫酸铜、双氧水(30%)、氢氧化钠等皆为化学纯;

材料:棉织物(20^s × 20^s, 60 × 60, 63")

仪器:全自动白度计 WSD-III 型

电子织物强力测验仪 YG065 型

电子分析天平 FPA1004N 型

电热恒温水浴锅 202-1 型

1.2 Schiff 碱配合物的合成^[5]

50 mmol 的牛磺酸和 50 mmol 的氢氧化钾溶于蒸馏水中,逐滴加到 80 mL 含等摩尔水杨醛的

乙醇溶液中,常温下搅拌 2 h,然后滴加 20 mL 水与 50 mmol 的硫酸铜的溶液,再加热到 70 ℃,继续搅拌 1 h。过滤,滤液静置,结晶,用少量无水乙醇重结晶,得到 Schiff 碱配合物(水杨醛缩牛磺酸铜配合物)晶体。

1.3 漂白配方及工艺

1.3.1 漂白配方

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| H ₂ O ₂ (30%) | 16.5 g/L |
| pH | 7~11 |
| 配合物 | 0.2~0.6 g/L |
| 浴比 | 1:30 |

1.3.2 漂白工艺

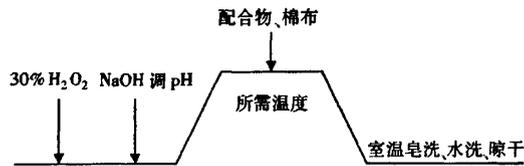


图1 漂白工艺流程图

Fig. 1 The flow diagram of bleaching process

1.3.3 漂白试验研究方法

选用 4 因素 3 水平正交表 L₉(3⁴) 来安排实验,研究配合物浓度、漂白温度、漂白时间、酸碱度对漂白结果(白度和强度)的影响。正交实验的因素—水平安排如表 1 所示。

收稿日期:2009-09-10

作者简介:袁淑军(1964-),男,江苏建湖人,教授,博士,主要研究方向为印染助剂在纺织品中的改性与整理。

表1 正交实验的因素—水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

| 水平 | 因素 | | | |
|----|---------------------------|----|-------|--------|
| | A | B | C | D |
| | 配合物浓度/g · L ⁻¹ | pH | 温度/°C | 时间/min |
| 1 | 0.2 | 7 | 40 | 30 |
| 2 | 0.4 | 9 | 60 | 60 |
| 3 | 0.6 | 11 | 80 | 90 |

1.4 白度的测定

采用 WSD—III 全自动型白度仪测定。

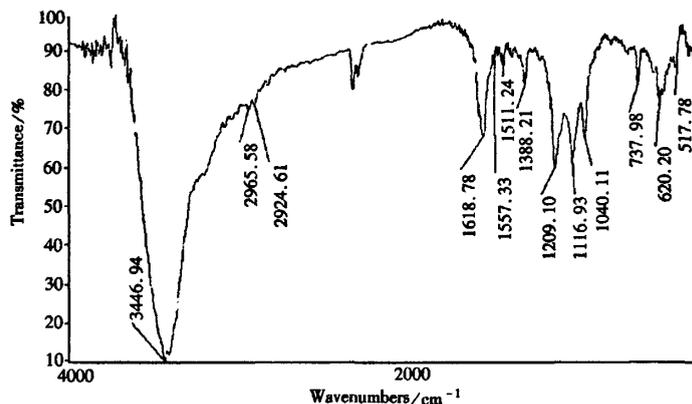


图2 水杨醛缩牛磺酸合铜配合物的红外光谱图

Fig.2 The IR spectrum of copper complex of Schiff base from salicylaldehyde and taurine

由图2可知,在3446.94cm⁻¹处出现了最大羟基特征吸收峰,说明此配合物中存在部分结晶水;在1650cm⁻¹处没有出现水杨醛结构中醛羰基C=O的特征吸收峰,在1618cm⁻¹处出现了强的吸收峰,这是因为C=O与牛磺酸的NH₂缩合成席夫碱后形成了C=N,使吸收峰向短波数方向移动,当C=N中的N与铜离子配合后,C=N伸缩振动吸收峰波数更小,图中各主要吸收峰数值初步证明了配合物结构的正确。

2.2 漂白实验的结果与分析

2.2.1 正交实验结果与分析

按4因素3水平正交表安排漂白实验后,测定棉织物的白度和断裂强度结果列于表2。各组实验的白度结果都比未经漂白的棉织物的白度明显提高;但漂白后棉织物的断裂强度都有所降低。

2.2.2 各因素影响分析

从表3可看出,对白度影响较大的是配合物浓度和pH。随着配合物浓度的提高白度增加,A₂时白度最大,但再增加浓度到A₃时白度反而略小,因此选择A₂为宜;随着pH的增加白度逐渐

1.5 织物断裂强度的测试

试样剪裁为30cm×6cm条样,采用YG065型电子织物强力测验仪测定。

2 实验结果与分析

2.1 配合物结构的红外光谱分析

合成的水杨醛缩牛磺酸合铜配合物的红外光谱见图2所示。

增加,说明配合物在较强的碱性液中催化双氧水氧化的作用较高;虽然随着温度的提高白度增加,但C₂与C₃的影响值几乎相同,因此选择为C₂最佳温度即60℃;随着反应时间的延长,白度逐渐提高,到D₃时(90min)白度值最大。因此若仅考虑对白度的影响,则4因素的最佳方案是A₂B₃C₂D₃。

表2 正交实验设计与结果

Table 2 Design and results of orthogonal experiments

| 实验号 | 因素 | | | | 指标 | |
|-----|----|---|---|---|------|--------|
| | A | B | C | D | 白度 | 断裂强度/N |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 61.7 | 519.0 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 77.0 | 508.0 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 78.9 | 496.5 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 79.2 | 512.5 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 80.9 | 507.4 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 81.8 | 502.5 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 77.4 | 511.0 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 80.5 | 501.5 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 80.8 | 498.5 |

未经漂白的棉织物白度为50.3,断裂强度为526.2N。

表 3 正交实验结果的分析
Table 3 Analysis of results of orthogonal experiments

| | A | B | C | D | |
|-----------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 配合物浓度/g · L ⁻¹ | pH | 温度/℃ | 时间/min | |
| 白 度 | <i>k</i> ₁ | 72.5 | 72.8 | 74.7 | 74.5 |
| | <i>k</i> ₂ | 80.6 | 79.5 | 78.9 | 78.7 |
| | <i>k</i> ₃ | 79.6 | 80.5 | 79.0 | 79.5 |
| | 极差 | 8.1 | 7.1 | 4.4 | 4.6 |
| | 优方案 | A ₂ | B ₃ | C ₂ | D ₃ |
| 断 裂 强 度 N | <i>k</i> ₁ | 507.8 | 514.2 | 507.7 | 508.3 |
| | <i>k</i> ₂ | 507.5 | 505.6 | 506.3 | 507.2 |
| | <i>k</i> ₃ | 503.7 | 499.2 | 505.0 | 503.5 |
| | 极差 | 4.1 | 15.0 | 2.7 | 4.8 |
| | 优方案 | A ₂ | B ₁ | C ₁ | D ₁ |

4 因素对断裂强度的总体影响都是随着水平的提高,漂白棉的强度略有下降,但在实验条件范围内影响不大,即低水平时(1、2 水平)强度较大,到达 3 水平时,影响明显增加,特别是当 pH 达到 3 水

平时(即 pH 为 11)断裂强度下降较大。

因此,当同时考虑白度和断裂强度时,4 因素的最佳条件是 A₂B₃C₂D₃,按此条件所做的实验结果是:漂白后的棉织物白度为 80.8,比原棉织物(白度 50.3)增加了 60.6%;断裂强度为 506.9 N,比棉织物(526.2 N)下降了 3.7%。

3 结论

(1)以水杨醛与牛磺酸常温下在氢氧化钾存在下反应 2 h 后再与硫酸铜在 70 ℃ 下反应 1 h,可得到水杨醛缩牛磺酸合铜配合物,其结构得到红外光谱证实。

(2)水杨醛缩牛磺酸合铜配合物可作为双氧水漂白棉织物的催化剂,有效催化其漂白作用。当配合物在漂白液中浓度为 0.4 g/L, pH = 9,温度为 60 ℃,时间为 60 min,此时棉织物的白度和断裂强度较好,白度为 80.8,断裂强度为 506.9 N。

参考文献:

- [1] 邵震宇,谢益民. 化学助剂在过氧化氢漂白中的应用[J]. 造纸化学品, 2008, 20(2): 25 - 27.
- [2] 赵建平,王祥荣. TAED 对 H₂O₂ 漂白棉纤维的影响[J]. 针织工业, 2004(1): 70 - 72.
- [3] 徐顺成,赵四伟,王正兰. 简化的氧漂助剂和氧漂工艺[J]. 印染, 2001(7): 18 - 19.
- [4] Noor Rahmawati. Pulp bleaching by peroxide activated with copper 2,2 - dipyridylamino and 4 - aminopyridine complexes [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 112(1): 167 - 171.
- [5] 何玉凤,王荣民. 氨基酸缩水杨醛希夫碱金属配合物的制备及应用[J]. 西北师范大学学报:自然科学版, 1998, 34(3): 87 - 89.

The Catalysis of a Schiff Base Copper Complex for the Bleaching of Hydrogen Dioxide

YUAN Shu-jun

(School of Textiles and Clothing, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Taurine - salicylic Schiff base was synthesized from salicylaldehyde and taurine (1:1) in the solution of alcohol, then its Cu complex was made from the Schiff base and Cu(II), structure of the complex was verified by IR. In orthogonal experimentation, the influences of H₂O₂ bleaching by the complex in different condition were investigated. The white content and break strength of bleached fabric were tested and analyzed. The results showed that this Cu complex could quickly catalyze H₂O₂ bleaching. By 0.4 g/L complex at 30 ℃ and pH = 9, hold 60 min, the white content and break strength of cotton fabric are better.

Keywords: hydrogen dioxide; bleaching; taurine - salicylic Schiff base; copper complex

(责任编辑:沈建新;校对:张英健)