

环保型光漂白剂在洗涤剂中的应用

张贵民 博士

(上海合丽亚日化技术有限公司 上海 200131)

摘要: 介绍了新一代环保节能型光漂白剂研究的最新进展。

关键词: 光漂白剂; 光催化; 漂白; 环保; 节能; 洗涤剂

1. 光催化漂白的研究背景

传统的衣物漂白要借助高温及氧化性的或者还原性的漂白剂以便有效去除织物上的可氧化性或可还原性污渍。但这样剧烈的条件往往会导致织物纤维不可逆的损伤,如产生起毛球、织物组织结构变形以及破洞等。在目前欧美广泛使用的过硼酸盐漂白体系中,由于采用了 TAED 或 NOBS 这样一类“活化剂”,能够使漂白的温度从 80-90℃降低到 50-60℃。但这类漂白活化剂的用量都较高,而且其“活性”有限,远远不能满足人们对漂白效果的期望值。同时,大量使用漂白剂及漂白活化剂产生了环境的污染、能源的消耗以及洗涤设备的加速损坏。早在 1970 年代,人们就开始寻找各种能够降低漂白温度、减少漂白剂用量的催化剂。各种金属的盐类以及其络合物或金属有机化合物自然成为人们相继研究的热点。近 20 年以来不断有大量的研究试图寻找一种可工业化的漂白“催化剂”,进而在显著降低漂白温度的同时能够获得类似于过硼酸盐的漂白效果。金属锰的络合物是被研究得较多的一种催化剂。不过大多数的研究主要是针对如何平衡在一定温度下锰络合物对氧漂剂的稳定性。过快促使氧漂剂“释放”氧会导致漂白效率降低,而过慢释放氧则无法在有限的洗涤时间内发挥漂白可氧化性污渍的作用。锰络合物在催化漂白的过程中会吸附在纤维素纤维表面而导致纤维的氧化降解。进而在织物上形成破洞。同时这类金属络合物会导致织物上某些类型染料的氧化降解而导致织物变色。因此,研究对织物及染料吸附性较为适中且催化活性适中的金属络合物催化剂是一种研究方向。这种大量地合成模型化合物然后进行漂白性能及织物破坏性能综合评定的筛选工作的工作量非常之大,而且数据离散性很大,比较难以取得实质性进展。在这些所谓最有可能的金属络合物催化剂的候选者中,如何低成本地工业化合成以及在洗衣粉或是液体洗涤剂中稳定它们是一种不亚于研究其基本催化机理及性能的更加艰巨的工作。从目前的研究进展来看,短时间内采用金属盐络合物催化过氧化物如过硼酸盐或过氧化氢漂白纺织品较难取得实质性进展。

如果我们换一种思路来考虑漂白以及催化的问题,可能会有意想不到的收获。阳光是一种宽光谱的取之不尽的能源。人类在远古时代就知道利用阳光晒衣物以消除霉味及使纤维素织物变得洁净。在这一过程中,纤维素纤维内部残留的金属离子与果胶、木质素等中含有的特定配位结构芳香族化合物发生了复杂的在氧气存在下的光催化作用。这一作用使空气中的氧分子从基态跃迁到激发态而具有了氧化可氧化性污渍的能力。上世纪六十年代,随着光化学的研究进展,人们对卟吩类化合物的光催化性质开始了解。1970 年代人们将卟吩类金属螯合物最初应用于织物污渍的漂白^{[1][2][3]}(见图 1)。其原理是基于这类光催化剂吸收 640-690nm 的可见光后能够有效将空气或氧漂剂中的处于基态的氧分子转变成为处于激发态的相对稳定的三线态氧从而具有了一定的漂白污渍的能力(见图 2)。研究^[4]发现,当卟吩金属螯合物与过氧化物漂白剂在一定的表面活性剂体系中使用,具有显著的漂白增效作用。甚至在无光线的条件下也具有一定的增效作用。这种卟吩金属螯合物具有非常高的催化活性。在其活性物质量分数为 0.0005-0.02%时,在充足的阳光照射下就具有比用含有 TAED 活化的 15%质量分数的过硼酸钠的洗涤剂在通常用量下对于常见可氧化性污渍更好的漂白效果。但是,在没有充足阳光的条件或同时气温较低,其漂白效率便明显降低。同时,在北温带冬季的连续阴天或阳光不充足条件下,吸附在被洗涤织

物上的光漂白剂更会导致织物带有明显的绿色光。同时，光漂白剂具有一定的抑制或杀灭细菌及其它微生物的作用。

为此，有人曾提出了在洗衣机中装置一定强度的光源以发射 640-690nm 波长的光线来激发这种卟吩类的光催化剂或称光漂白剂。但因当时的技术设计局限，未能达到预期的效果。同时，要说服洗衣机生产厂商装置这样的水密封性好的光源来达到漂白织物的目的并非易事。因为当时欧美的洗涤温度都在 70-90℃，而卟吩类光催化剂只要在 30-40℃左右就能发挥最佳作用。要让人们为获得这种洗涤漂白作用而改变洗涤习惯在当时是困难的。当时，欧美对于环保还只是口号大于行动。况且，在 1970 年代能源并不像现在这样紧张和昂贵。同时，这类卟吩化合物的工业化合成在当时仍然不成熟，成本较高，工业化合成技术仅仅掌握在少数一两家公司手中。从分子结构与性能层面而言，当时还没有找到一种高效而且低沾污织物，同时具有良好贮存稳定性及配伍性能的特定分子结构。然而，即便是我们在 30 年后的今天来看这一环保节能的光催化漂白技术，它仍然具有非常积极的实际意义以及广阔的应用空间。

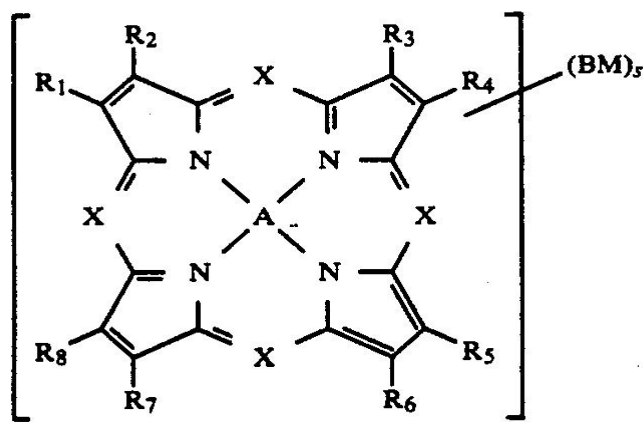


图 1. 卟吩金属螯合物的示意结构

光催化漂白机理模型

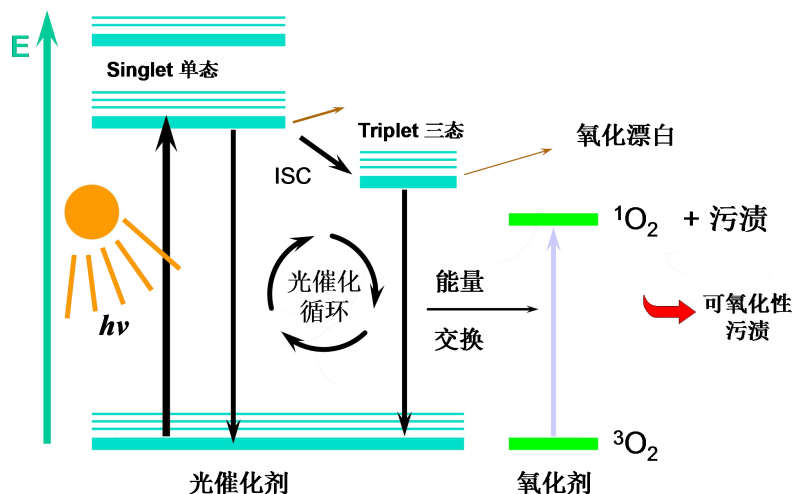


图 2. 光催化漂白的机理示意图

2. 光催化剂用于其它领域的最新研究进展

目前除了用于光催化剂以外，高纯度的卟吩类化合物还用于可擦写 CD (CD-R, CD-RW)及可

擦写 DVD (DVD-R, DVD-RW)的制造。目前高压缩比及高数据贮存可靠性的新一代 DVD 也离不开这类化合物的特殊贡献。此外,这类化合物可被用来进行细胞及 DNA 的序列检测 [5], 癌症的检测以及光化学治疗 [6], 对牛皮癣及皮肤癌进行有效的治疗[7]。由于采用了可见光进行激发或照射, 与传统的以长波紫外线(UVA)为辐射源的光化学牛皮癣疗法 (PUVA) 相比, 具有皮损极轻、疗效快等诸多优点。利用特定的卟吩类金属螯合物对突变组织癌细胞如淋巴结的高选择性吸附, 可进行癌变病灶的诊断以及有效控制和治疗[8-10]。

另外, 作者正在进行利用特殊卟吩金属螯合物光催化活性与纳米二氧化钛配伍处理印染工业废水。这一研究有望取得实质性突破, 以期高效而清洁地处理带有染料及其它助剂的复杂废水体系。

3. 光漂白剂的研究现状

3. 1 光漂白剂的理想使用条件

随着近几年能源的全球规模的日益紧张以及对洗涤环保的要求越来越引起人们重视, 光催化的低温漂白重新被人们认识以及进一步研究开发。对于广大的阳光带国家, 如拉丁美洲、非洲、中东、澳洲、印度次大陆、东南亚以及南欧, 光催化剂的应用有着得天独厚的条件。在我国, 西北、华北大部、华东大部及华南在春季至秋季的时间都有比较充沛的阳光照射, 而且气温平均较高。特别是华南以及华东大部整年都有较为充沛的阳光照射。这些条件比较适合室外晒干被洗织物, 非常适合光催化剂发挥最佳效能。

光漂白剂发挥漂白可氧化性污渍的作用需要有三个大自然恩赐的条件: 充足的日光照射、水以及事宜的环境温度。衣物在用洗衣机甩干或手拧干后就可以直接在阳光下晒干。也可以在潮湿状态直接晾晒。一般, 环境温度气温在 15℃ 以上较有利于光漂白剂发挥最佳效能。过低的环境温度会降低光催化效能。因此, 在我国上述地区的春夏秋三季以及华南华东大部全年都可使用光漂白剂。

对于茶渍、血渍、咖啡渍以及红酒渍, 特定结构的卟吩类光漂白剂在理想使用条件下(日光或模拟日光照射剂量 300L, 湿态或潮态, 环境温度 25℃)能够达到比在 50-60℃ 使用 15%过硼酸钠+5%TAED 或者在 90℃ 单独使用 25%过硼酸钠更高的织物亮度或白度。这对于环保节能而言具有非常大的实际意义。由于亚洲的大部份地区采用的是冷水洗涤, 在短时间内不可能使用工业化对织物低损害的低温催化漂白技术, 光催化漂白技术基于其高效率、低能耗、环境友善以及对织物和染料基本无损伤或降解诸多的优点, 可能会成为一种主流清洁漂白可氧化性污渍的方式。

3. 2 国内含有活化漂白剂洗衣粉的现状

虽然, 在中国市场内销售的绝大多数洗涤剂还不含有漂白剂, 但并非市场不需要能够获得更高去污力的产品, 而是目前的过硼酸钠或过碳酸钠体系的漂白技术无法满足冷水洗涤条件的要求。早在 1990 年代中期国内就有含过碳酸钠的洗衣粉问世, 但由于其稳定性及漂白效果较差, 在市场上仅昙花一现。在 2000 年前后, 又有一些合资企业在国内推出的含有过碳酸钠以及过硼酸钠与之复配的漂白体系的洗衣粉。虽然配有各种漂白活化剂, 但由于低温漂白性能未能达到消费者的期望值甚至是能够被消费者感受到, 因而未能取得市场的认同。

随着国内洗涤剂市场的大洗牌以及消费者对于噱头式的低价位高洗净力宣传的不信任感增加, 必将使新一轮的洗涤剂发展集中在产品性能的革新上。消费者对于低温洗净力的企盼将会促进这方面基础以及应用研究的进步。

但同时我们应当看到在低温催化漂白技术未能取得实质性进展以前, 简单盲目采用欧美现行的中高温的活化漂白体系只会造成能源的过度消耗以及环境污染的加剧。这是我们在工业化发展的进程中应尽量避免的事。采用清洁漂白体系应该是一个明确的发展方向。

3. 3 光漂白剂的研究现状及存在的问题

目前全球范围内的研究仍然主要集中在 3-4 家跨国公司。上海合丽亚于两年前展开了系统的研究并取得了一些初步成果。在已经推广的系列产品中, 多项性能已经达到或超过目前市场的主流产品。总的来讲, 目前全球前沿的研究主要集中在两个方面: 一是对现有光漂白体系进行复配以及剂型的应用研究, 以期找到一种低沾污和高效率的且稳定的复合体系[11-14], 如复合某些抗硬水剂, 缓染剂以及一系列能够高分散低沾污的高分子材料。将光漂白剂复合在微胶囊或包覆在白色的无机物或高分子材料之中以制成浅色或白色的颗粒状产品已经有相关初级产品问世。另一方面的研究主要是新卟吩结构以及其衍生结构的探索。目前, 合丽亚的研究主要集中在后一方面。

目前, 在国内及国际市场上所使用的光漂白剂在洗衣粉中存在的主要问题是漂白效果受阳光辐射强度影响较大, 同时在洗涤网眼组织结构的针织物时, 颗粒状的光漂白剂易造成对织物的色泽沾污。对于液体洗涤剂而言, 提高光漂白剂在体系中的稳定性仍然需要继续研究探索。相信在不久的将来与现行主流含氧漂白剂体系能够互相增效的光漂白剂体系能够为低温洗涤市场带来进步。

3. 4 光漂洗衣机的崭新设计理念

由于我国中部以及北部的大部份地区在冬季不适合使用含光漂白剂的洗衣粉, 多次日照不足的日晒以及环境温度较低会导致某些结构的光漂白剂在被洗织物上过多的积累而稍微影响织物本身的色光。因此早在 1970 年代就有人提出在洗衣机中装置单色红光灯管以提供光漂白剂发挥作用的 640-690nm 的波长的辐射。但是普通灯管所提供的光源在 660-680nm 窄带的吸收非常有限, 甚至当灯光本身功率很高时也不如与日光到达地表所产生的相应该波段的辐射强。这也是当时该方案未能奏效的直接原因之一。当时, 激光技术在测量等领域刚刚起步, 不可能象今天这样能够被广泛地用于普通民用产品。因此, 就目前技术角度而言, 在洗衣机中装置以光纤传导的多点束状具有一定辐射强度的激光光源应当是可以较低成本实现的一件事。而且这一波段的红色激光辐射不会对织物以及绝大多数的染料产生显著的热效应。这一技术的实现将为光漂白剂更加有效的应用提供强有力的技术保障。

目前, 可应用于洗涤剂工业的具有光催化漂白性能的特定卟吩金属螯合物的研究主要集中在已有几种结构在不同载体中的光催化效率、稳定性能以及如何降低阳光不足带来的潜在织物色光变化。

由于卟吩金属螯合物(以下简称光催化剂)在非常低的用量下就具有光催化作用, 因此如果直接在民用洗涤剂(主要是洗衣粉)中使用, 会造成光催化剂在表面活性剂体系中分布不均匀的问题。一般是将其处理到固体载体上, 再添加到洗衣粉中。该类光催化剂一般呈蓝色至蓝绿色。如果不经过载体的选择以及助剂的复配, 则容易造成在洗涤过程中对织物造成沾污。因为该类光催化剂对纤维素等纤维具有较高的直接性或称亲和力, 所沾污的部位较难在普通的洗涤过程中被清洗干净, 而在晾晒的过程中也较难被阳光彻底分解。

4. 新一代高效光漂白剂在洗涤剂产品中的应用

Heliya® PBX 是一种能够在极低用量下就能够依靠阳光活化而对织物上的可氧化性污渍发挥高效漂白作用的环保型催化剂。Heliya® PBX 能够添加在各种洗涤及织物护理产品如洗衣粉、液体洗涤剂、条状洗涤剂、织物柔软剂等中, 使织物上的蔬菜汁、果汁、茶渍、血渍、汗液等分泌物、咖啡渍、葡萄酒汁等在织物的晾晒过程中被彻底清除而同时不伤衣物。Heliya® PBX 摒弃了传统漂白剂需要高温、大量腐蚀性的漂白剂以及易损伤织物等缺点, 只需阳光、空气和水这些大自然无偿赐予人力的丰富资源即可高效发挥作用, 是一种真正的绿色产品。

III. Salient Features 显著特点

Heliya® PBX photocatalyses efficiently the sunlight induced bleaching process for the Heliya® PBX 高效光漂白

- Removal of a broad spectrum of stains on fabric including most vegetable and fruit juice, coffee, wine, blood and tea etc.; 织物上的果蔬汁、茶渍、血渍、汗液分泌物、咖啡渍、血渍以及葡萄酒汁等广谱的可氧化性污渍;
- Uses freely available sunlight as energy source and freely available oxygen in the air as source of oxidant; 利用取之不尽的太阳能以高效催化的方式激活空气中的氧分子使之发挥漂白污渍的作用;
- Effective bleaching at ambient temperature is possible; 可在环境温度下高效率漂白;
- Gives attractive blue greenish aspect to the laundry products if applied as such (in blue products) or in the form of granules (in white-based products with blue granules); 赋予织物洗涤后鲜艳悦目的蓝色光;
- Improves the whiteness by imparting a bluish cast to laundered goods; 提升被洗涤织物的白度和洗净力;
- Toxicologically safe and environmentally friendly in the recommended applications; 在建议用量下安全环保;
- Easy to use; one-step combined washing and bleaching (also for one-step softening / bleaching in afterrinse products); 使用方便; 使洗涤和漂白或柔软和漂白一步完成;
- Certain antimicrobial activity as an additional benefit of the photobleaching system. 使洗涤产品具有一定的杀菌能力, 增加产品功能、提升产品档次。

IV. Benefits 效益

- Cleaning and freshening effect on cellulosic fabrics; 对纤维素纤维织物具有清洁和清新的效果;
- Delivery of efficient and ecological bleaching in sunbelt countries such as Latin America, Southeast Asia, Indian Subcontinent and Southern European Countries with low temperature washing and outdoor line drying habits; 在阳光充足的地域传递着一种高效、生态的无织物损伤的新型环保的漂白和洁衣的全新体系;
- Optimum whitening of fabric with neutral shade when combined with fluorescent whitening agents; 与光学增白剂配合使用显著提高织物的白度;
- Attractive coloration of detergent and fabric care products; 使洗涤剂和织物具有鲜艳悦目的色泽

参考文献:

- [1] Speakman P R H. Bleaching process [P]. GB: 1,372,035, 1974-10-30.
- [2] Speakman P R H. Bleaching process [P]. GB: 1,408,144, 1975-10-01.
- [3] Holcombe, et al. Photoactivated bleaching process [P]. US: 4,033,718, 1977-07-05
- [4] Manuel J de Luque. Detergent bleach composition and process [P]. US:4240920, 1980-12-23.

- [5] Renzoni, et al. Phthalocyanine and tetrabenztriazaporphyrin reagents [P]. US: 5346670, 1994-09-13.
- [6] Bodaness, R S. Two-Step cancer treatment method [P]. US: 5563132, 1996-10-08.
- [7] Anderson, et al. Methods for phototherapeutic treatment of proliferative skin diseases [P]. US: 5556612, 1996-09-17.
- [8] Fisher, et al. Methods for improved selectivity in photo-activation of molecular agents [P]. US:6042603, 2000-03-28.
- [9] Gust, Jr., et al. Use of long-wavelength electromagnetic radiation and photoprotective tumor localizing agents for diagnosis [P]. US: 6183727, 2001-02-26.
- [10] Morton D L. Methods for Lymph node identification [P]. US: 6815170, 2004-09-09。
- [11] Luis AA, et al. Chelant enhanced photobleaching [P]. US: 5972038,1999-10-26.
- [12] Alan D W, et al. Photobleaching compositions effective on dingy fabric [P]. US:6262005, 2001-07-17.
- [13] Bonelli J J, et al. Photobleach speckle and laundry detergent composition containing it [P]. WO: 03018738, 2003-03-06.
- [14] Petr K, et al. Water-soluble granules of phthalocyanine compounds [P]. US:6291412, 2001-09-18.