

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180201206

# 铜配合物在棉针织物低温中性漂白中的应用

吴臣仁, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 针对传统棉织物高温漂白过程中能耗过高的问题,采用含亚氨基二乙酸、二价铜离子和吡啶衍生物的铜配合物作为双氧水低温漂白的催化剂,构建棉针织物的新型低温漂白体系。探讨了温度、配合物浓度、漂白时间、烧碱质量浓度、双氧水质量浓度等因素对棉针织物漂白效果的影响,同时研究了木质素模型化合物对香豆酸的降解过程,进而推测出该铜配合物催化剂催化漂白棉针织物的机制。通过单因素试验,得到优化漂白工艺:金属配合物浓度为 $30\ \mu\text{mol/L}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)质量浓度为 $10\ \text{g/L}$ ,渗透剂JFC质量浓度为 $2\ \text{g/L}$ ,精练剂质量浓度为 $2\ \text{g/L}$ ,浴比为1:30,60℃条件下处理60 min。结果表明,在不含碱的中性条件下,经过处理织物白度可达75.03%,且顶破强力损失较小。

**关键词** 金属配合物; 双氧水; 低温漂白; 棉针织物

中图分类号: TS 192.5 文献标志码: A

## Application of copper complex in low-temperature neutral bleaching of cotton knitted fabrics

WU Chenren, LÜ Wangyang, CHEN Wenxing

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials & Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** For the excessive energy consumption in the conventional high temperature bleaching processes of cotton fabrics, a copper complex with iminodiacetic acid, bivalent copper ions and pyridine derivatives was used as the catalyst for hydrogen peroxide low temperature bleaching to construct a novel low temperature cotton knitted fabric bleaching system. The effects of temperature, concentration of complex, bleaching time, mass concentration of sodium hydroxide and concentration of hydrogen peroxide mass of on bleaching effect of cotton knitted fabric were discussed. At the same time, the degradation process of p-coumaric acid as the model compound of lignin was studied and the mechanism of catalytic bleaching of cotton knitted fabric in the presence of copper complex catalyst was proposed. By single factor test, the final optimized bleaching process was determined as follows: metal complex of  $30\ \mu\text{mol/L}$ , 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  of  $10\ \text{g/L}$ , penetrant agent of  $2\ \text{g/L}$ , scouring agent of  $2\ \text{g/L}$ , liquor ratio of 1:30, and bleaching at  $60\ ^\circ\text{C}$  for 60 min. Under the neutral condition, the whiteness of the treated fabric can reach 75.03%, and the bursting strength loss is smaller.

**Keywords** metal complex; hydrogen peroxide; low-temperature bleaching; cotton knitted fabric

在染整加工过程中,棉织物前处理的目的是除去其中的果胶、棉蜡、色素等天然杂质,以达到后续处理工序中要求的白度<sup>[1]</sup>。目前使用较多的是双氧水漂白,其具有漂白产品白度高、稳定性好,对环

境无污染等优点。传统双氧水漂白通常需要在高温近沸点温度下进行,能耗大,且容易损伤织物,因此,将研究重点转向适用于棉织物低温漂白的活化剂或催化剂,具有重要的理论和应用价值<sup>[2-3]</sup>。

收稿日期: 2018-02-15 修回日期: 2018-08-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0309700)

第一作者: 吴臣仁(1993—),男,硕士生。主要研究方向为棉针织物的低温前处理。

通信作者: 吕汪洋(1982—),男,副教授,博士。主要研究方向为功能性纤维及功能高分子材料。E-mail: luwy@zstu.edu.cn。

虽然市场上已经有一些较成熟的漂白活化剂,如酰胺类的活化剂四乙酰乙二胺(TAED)、N-[4-(三乙基胺甲撑)苯酰基]己内酰胺氯化物(TBCC)及酰氧类活化剂壬酰基苯磺酸钠(NOBS)等<sup>[4-5]</sup>,可在70℃以上对棉织物进行漂白,但由于成本、原材料来源等因素始终难以推广,而且离达到60℃或更低温度的漂白要求还有一段距离。

最近越来越多的研究者们开始将重点转向金属配合物类催化剂<sup>[6-7]</sup>,该类催化剂可高效地催化活化双氧水<sup>[8-9]</sup>,因此可在70℃甚至更低温度下对棉织物进行漂白处理,得到的织物白度与传统处理工艺相当,而且强力损失更低。如已开发的双核锰配合物和卟啉铁/双氧水体系<sup>[10-11]</sup>,其在60℃碱性的条件下就可催化双氧水漂白,使棉针织物的白度达到73%以上;另外还有如N,N',N'-四(2-吡啶甲基)乙二胺铜配合物<sup>[12]</sup>,该催化剂可在70℃,氢氧化钠2g/L的条件下漂白棉针织物,使其白度达到72.10%;Wang等<sup>[13]</sup>开发的明胶铜配合物可在70℃碱性条件下漂白棉织物,使甘茨白度(CIE白度)达到77.80%。目前对于在中性条件下漂白棉针织物的报道相对较少,且对于低温漂白机制的研究分析并不深入。

本文在简单温和的条件下制备一种二价铜离子(Cu(II))同时与亚氨基二乙酸(IDA)和吡啶衍生物配位的配合物,在不加活化剂的条件下将其用于棉针织物的双氧水低温漂白,探索烧碱质量浓度、配合物浓度、双氧水质量浓度、漂白温度及漂白时间对漂白效果的影响,并对低温漂白工艺进行优化。同时,通过木质素模型化合物对香豆酸的氧化降解过

程,验证金属配合物的漂白能力,最后通过高分辨质谱等手段研究催化氧化机制,推测该金属配合物的低温催化漂白机制。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

织物:经纬纱线密度均为18 tex的全棉单面精练汗布(白度为25.21%)

药品:氢氧化钠、五水硫酸铜(杭州高晶精细化工有限公司,分析纯)、4-氨基吡啶(4-ampy,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯)、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(天津市永大化学试剂有限公司,分析纯)、亚氨基二乙酸(东京化工有限公司,分析纯)、渗透剂JFC(宜兴可信化工有限公司,工业级)、低温精练剂Goon2015(东莞市嘉宏有机硅科技有限公司)、对香豆酸(北京百灵威科技有限公司)。

仪器:MS 304TS型电子分析天平(梅特勒-托利多有限公司)、真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、SF600X型测色配色仪(美国Datacolor公司)、Synapt G2-S HDMS型高分辨离子淌度质谱分析系统(美国Waters公司)、超高效液相色谱仪(UPLC,美国Waters公司)、YG031D型电子顶破强力机(温州方圆仪器有限公司)、LA2002-A型红外线染色机、FE20 K型pH计(梅特勒-托利多有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 铜配合物的制备

按照文献[14]方法合成铜配合物,合成路线如图1所示。

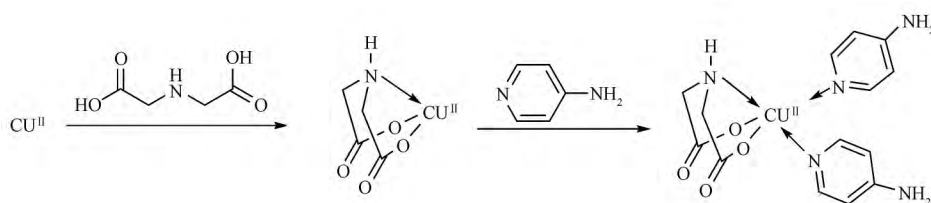


图1 金属配合物的合成路线

Fig.1 Synthesis route of IDA/Cu(II)/4-ampy

称取5 mmol 五水硫酸铜(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)固体和5 mmol 亚氨基二乙酸(IDA)固体分别溶于100 mL水中,搅拌均匀配制成2种水溶液。将IDA的水溶液缓慢滴加入CuSO<sub>4</sub>的水溶液中,边滴加边搅拌直至混合均匀。随后配制高浓度的4-氨基吡啶水溶液,滴加入上述混合溶液中,并不断搅拌,直至混合均匀得到铜与亚氨基二乙酸和4-氨基吡啶的配合物(IDA/Cu(II)/4-ampy)。

#### 1.2.2 棉织物的漂白工艺

低温漂白配方:渗透剂2 g/L,精练剂2 g/L,氢氧化钠质量浓度0~4 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0~18 g/L,配合物0~60 μmol/L,浴比1:30。

工艺流程:按上述配方配制漂液,室温下将精练过的棉针织物坯布投入漂液中,以1~2℃/min的升温速率升至50~80℃,保温30~60 min,然后用60℃热水洗2次,冷水充分洗涤,烘干后测试。上述工艺中使用的全部为自来水。

### 1.3 织物性能测试

CIE 白度: 按 GB/T 8424.2—2001《纺织品 色牢度试验 相对白度的仪器评定方法》测定织物白度。试样折叠 4 层, 使用 Daticolor SF600X 测色配色仪对织物白度进行测试, 在  $D_{65}$  光源,  $10^\circ$  视场下在不同部位测定 4 次, 取其平均值。

顶破强力: 按 GB/T 19976—2005《纺织品 顶破强力的测定 钢球法》测定顶破强力。在试样不同部位剪取 5 块直径为 6 cm 的圆形, 测其顶破强力, 取其平均值。

织物润湿性能: 按 AATCC 79—2007《纺织品的吸水性测定》测定织物润湿性。将烘干的试样平整地固定在绷布圈上, 用滴定管在离布面高度为 1 cm 处滴下 1 滴水, 并开始计时, 直到液滴被测试样吸收, 即在灯光下看不到反光时, 停止计时, 记录此时刻, 测试 5 个点, 取其平均值。

### 1.4 配合物催化漂白

对香豆酸的降解: 使用超高效液相色谱仪 (UPLC) 对金属配合物催化剂催化降解对香豆酸的反应历程进行跟踪分析, 测定不同时间对香豆酸的浓度变化。

高价金属活性种的检测: 使用高分辨离子淌度质谱分析系统, 以正离子模式分别检测金属配合物催化剂和双氧水存在时生成的高价金属活性种 2 种物质, 通过分析推测棉针织物低温漂白的催化机制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物低温漂白工艺优化

#### 2.1.1 氢氧化钠质量浓度

实验探索了氢氧化钠质量浓度在 0~4 g/L 时催化体系对织物漂白效果的影响, 漂白工艺参数初步定为:  $H_2O_2$  14 g/L, 配合物 IDA/Cu(II)/4-ampy 20  $\mu\text{mol/L}$ , 渗透剂 JFC 2 g/L, 低温精练剂 2 g/L, 温度 60  $^\circ\text{C}$  下漂白 60 min, 洗涤, 烘干后待测。

表 1 示出氢氧化钠质量浓度对织物白度的影响。可以看出, 当不加碱时, 织物白度值最高, 这是由于该体系活化双氧水的速度较快, 加入碱后进一步加快了双氧水的无效分解, 未能达到氧化漂白的目的。这说明该配合物催化剂在中性条件下拥有较高的催化活性, 能够实现无碱的漂白工艺, 相比大部分需要加碱的催化剂拥有更优异的性能。为进一步验证该铜配合物催化剂的性能, 后续实验统一选择不加碱的工艺。

表 1 氢氧化钠质量浓度对织物白度的影响

Tab.1 Effect of NaOH concentration on whiteness index of fabric

氢氧化钠质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	CIE 白度/%	氢氧化钠质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	CIE 白度/%
0	75.73	3	70.94
1	69.17	4	71.08
2	70.88		

注: 不加碱时漂白液的 pH 值为 7.4。

#### 2.1.2 双氧水质量浓度

双氧水质量浓度变化对漂白效果有着重要的影响。图 2 示出  $H_2O_2$  质量浓度范围在 0~18 g/L 时对棉针织物的漂白效果, 漂白工艺同 2.1.1 节中优化条件。可见, 织物白度随  $H_2O_2$  质量浓度的增大而大幅增加, 当不添加  $H_2O_2$  时, 织物白度只有 29.77%, 而当  $H_2O_2$  质量浓度增大至 10 g/L 时, 织物白度达到 72.54%, 基本满足后处理的要求。虽然织物白度在  $H_2O_2$  质量浓度为 18 g/L 时可达 76.96%, 但考虑经济效益因素, 选择  $H_2O_2$  质量浓度为 10 g/L。

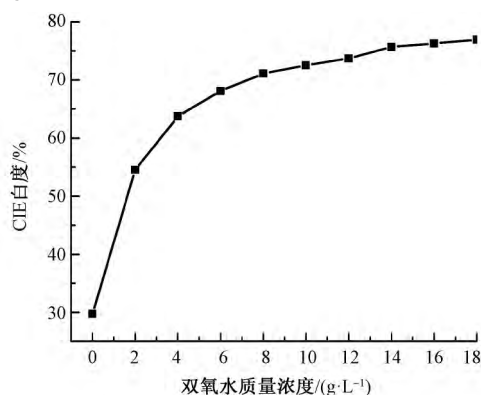


图 2 双氧水质量浓度对织物白度的影响

Fig.2 Effect of  $H_2O_2$  concentration on whiteness index of fabric

#### 2.1.3 配合物浓度

配合物浓度对漂白结果有很大的影响。图 3 示出金属配合物 IDA/Cu(II)/4-ampy 在 0~60  $\mu\text{mol/L}$  浓度范围内催化活化双氧水漂白棉针织物的能力, 漂白工艺参数同 2.1.2 节优化后的条件。由图可知, 随着配合物浓度的提高, 处理后的棉针织物白度先增加后趋于稳定。IDA/Cu(II)/4-ampy 的浓度从 0 增大到 30  $\mu\text{mol/L}$  时, 织物白度迅速增加, 从 51.57% 增加到 75.03%。随后织物白度提升幅度不明显, 这是由于过高的金属配合物浓度使双氧水分解加快, 双氧水的无效分解减弱了织物的漂白效果, 因此, 最终选择配合物浓度为 30  $\mu\text{mol/L}$ 。

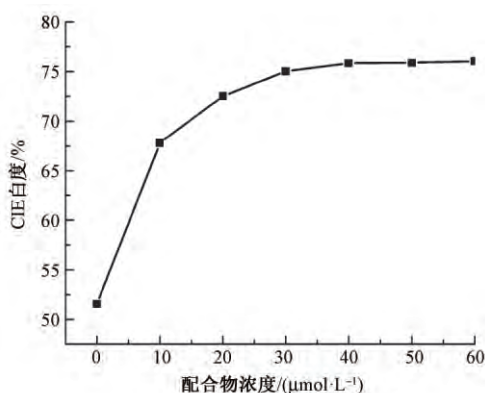


图 3 配合物浓度对织物白度的影响

Fig.3 Effect of complex concentration on whiteness index of fabric

### 2.1.4 漂白温度

为在较低温度下对棉针织物进行漂白,且达到满意的白度,设计了温度在 50~80 °C 下的浸渍漂白实验,漂白工艺参数同 2.1.3 节优化后的条件,结果如图 4 所示。可知,当温度为 50 °C 时,织物白度已达到 66.56%;随着温度的升高,织物白度不断提高,80 °C 时,处理后的棉针织物白度高达 81.02%。而 60 °C 时织物白度为 75.03%,已达到后道工序要求,实现了棉针织物的低温催化漂白。考虑到能耗方面的成本,后续实验温度选择 60 °C。

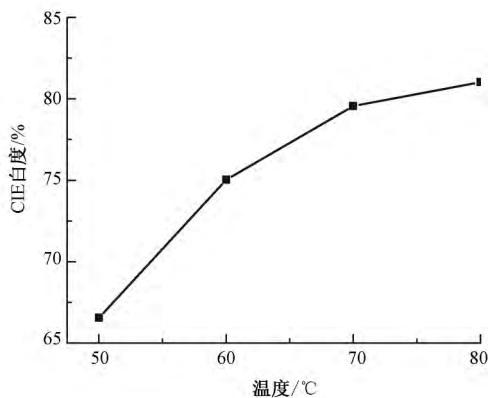


图 4 漂白温度对织物白度的影响

Fig.4 Effect of bleaching temperature on whiteness index of fabric

### 2.1.5 漂白时间

为获得更优化的工艺条件,研究了不同漂白时棉针织物白度的变化,漂白工艺参数同 2.1.4 节,结果如图 5 所示。可看出,随着漂白时间的延长,棉针织物白度不断提高,在 90 min 时织物白度可达 78.06%,但是从经济效益方面考虑,在 60 min 时织物白度已达 75.03%,因此漂白时选择 60 min。

### 2.2 低温优化工艺漂白效果

根据上述单因素实验,得出最后的优化工艺:

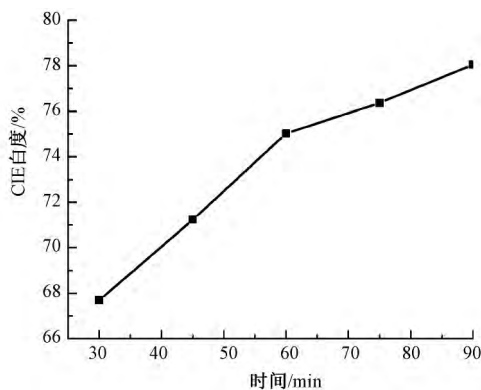


图 5 漂白时间对织物白度的影响

Fig.5 Effect of bleaching time on whiteness index of fabric

$\text{H}_2\text{O}_2$  10 g/L, 渗透剂 JFC 2 g/L, 精练剂 2 g/L, 配合物 IDA/Cu(II)/4-ampy 30  $\mu\text{mol/L}$ , 漂白温度 60 °C, 漂白时间 60 min, 漂白完成后用 60 °C 热水洗 2 次,冷水充分洗涤,烘干。随后按照工艺参数设计了棉针织物的低温漂白实验,并设置对照组实验,测试其 CIE 白度、织物的润湿性能和顶破强力,同时与未漂白处理的精练布比较。

表 2 示出低温漂白实验的结果。可以看出,在 60 °C 下低温漂白后,采用低温优化工艺漂白的棉针织物的白度显著提升,达到 75% 以上,说明配合物 IDA/Cu(II)/4-ampy 在低温中性环境下对棉针织物有优异的催化漂白效果。同时,由表 2 可知,对照组相对于精练布的强力保留率为 90.63%,而采用低温优化工艺漂白的棉针织物的顶破强力与对照组相差不大,二者强力损失仅差 2.47%,说明配合物 IDA/Cu(II)/4-ampy 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对织物的强力损失影响较小。

表 2 低温漂白实验结果

Tab.2 Results of low temperature bleaching experiments

试样	CIE 白度/%	润湿性/s	顶破强力/N
精练布	25.21	小于 1.0	342.22
对照组试样	31.03	小于 1.0	310.14
低温优化工艺试样	75.03	小于 1.0	302.48

注:对照组不加 IDA/Cu(II)/4-ampy 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,其他条件与低温优化工艺相同。

### 2.3 配合物催化漂白的机制

#### 2.3.1 配合物催化氧化对香豆酸的研究

木质素作为影响棉织物漂染质量的一种主要杂质,其存在对漂白的白度和织物外观有很大影响。为研究金属配合物催化剂对木质素的氧化降解能力,选用木质素中的酚单体对香豆酸作为模型化合物,通过对其氧化过程的分析,验证铜配合物催化剂的催化漂白能力,实验条件为:对香豆酸 50  $\mu\text{mol/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 mmol/L, IDA/Cu(II)/4-ampy 30  $\mu\text{mol/L}$ ,

pH 值为 7, 温度为 60 °C。

图 6 示出 IDA/Cu(II)/4-ampy 催化氧化对香豆酸的效果曲线。图中结构式为对香豆酸的分子结构式。可知, IDA/Cu(II)/4-ampy 金属配合物能在中性条件下有效氧化降解对香豆酸, 经过 60 min 的时间已氧化降解 95% 以上的对香豆酸, 在 90 min 时对香豆酸已降解完全。由此证明, 该金属配合物催化剂可有效氧化棉针织物中的木质素, 从而实现对棉针织物的低温漂白。

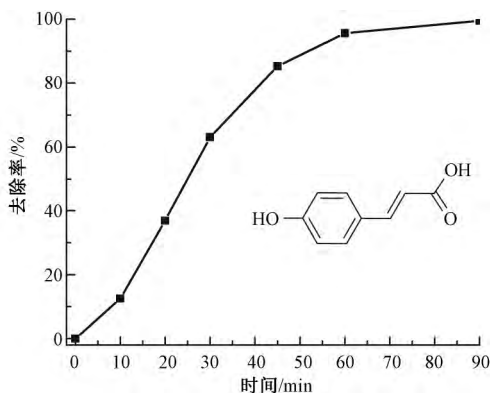


图 6 配合物催化去除对香豆酸的效果

Fig.6 Oxidation effect of complex on p-coumaric acid

### 2.3.2 金属配合物的催化机制

通过对配合物催化剂 IDA/Cu(II)/4-ampy 及其活性种的高分辨质谱研究, 可推测验证该铜配合物催化剂催化活化双氧水时形成的活性中心结构, 从而推测棉针织物低温催化漂白的机制, 质谱结果如图 7 所示。图 7(a) 为检测到的 [IDA/Cu(II)/(4-ampy)<sub>2</sub>]+H<sup>+</sup> 的谱峰信号, 其质荷比为 383.068 8, 符合推测的结构, 证实本文实验所合成的铜配合物含有 2 个 4-ampy 配体。同时, 图 7(b) 为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在条件下检测到高价金属-氧活性种的高分辨质谱图, 可以看到其中多了 1 个比较强的质谱峰信号, 其质荷比为 399.065 0, 通过分析可知, 该谱峰信号对应于 [·O-Cu<sup>III</sup>(IDA)(4-ampy)<sub>2</sub>]+H<sup>+</sup> 活性种。

在传统 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高温漂白时通常会形成大量具有

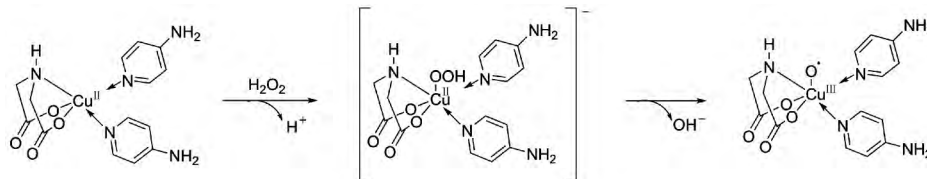
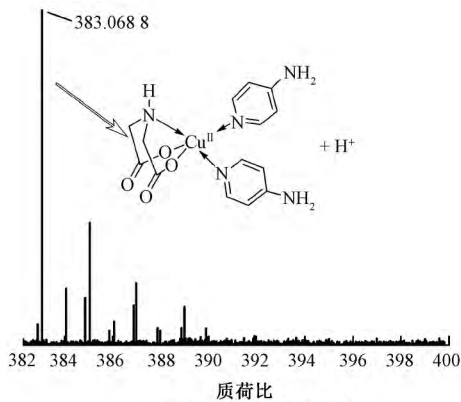


图 8 IDA/Cu(II)/4-ampy 配合物的催化机制

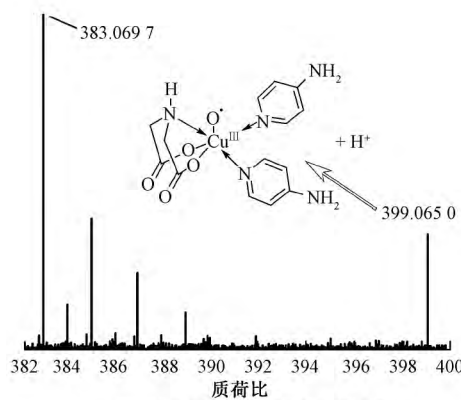
Fig.8 Catalytic mechanism of IDA/Cu(II)/4-ampy complex

首先配合物 IDA/Cu(II)/4-ampy 中的中心金属 Cu(II) 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作用, 在失去 1 个 H<sup>+</sup> 后形成中间体过氧化配合物 [Cu<sup>II</sup>-OOH]<sup>-</sup>, 随后 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的过氧键

发生异裂, 从而形成高价的活性中间体 Cu<sup>III</sup>-O·, 该铜-氧活性种有较强的氧化能力, 可迅速催化氧化各种有色化合物, 从而在较温和的条件下氧化棉针



(a) 铜配合物的高分辨质谱



(b) 高价铜-氧活性种高分辨质谱

图 7 金属配合物及其活性种的高分辨质谱分析

Fig.7 High-definition mass spectra analysis of metal complex(a) and high valence-copper-oxo species(b)

非选择性氧化性能的·OH, 在氧化棉织物杂质的同时会损伤纤维本身, 导致强力损伤过大。根据相关文献[14-15]结果可知, 本文采用的这类配合物催化剂在催化活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时基本没有检测到·OH 的生成, 说明该催化体系为非·OH 占主导的催化机制。另外, 由图 7 可发现, 该铜配合物在催化活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时生成了高价铜-氧活性种, 可有效地减少织物的强力损伤。

由以上实验结果可推测该铜配合物应用在棉针织物上的低温催化漂白机制, 如图 8 所示。

织物中的色素、木质素等杂质,完成低温漂白过程。

### 3 结 论

1) 将亚氨基二乙酸、4-氨基吡啶和二价铜离子配位,合成了一种铜配合物催化剂,可高效地催化双氧水漂白棉针织物。

2) 将所制备铜配合物催化体系应用于棉针织物的低温漂白,经过工艺优化后可在 60 ℃ 的中性条件下漂白棉针织物,达到 75% 以上的白度且强力损失率较小。

3) 所制备铜配合物的低温漂白机制为通过活化双氧水产生高价铜-氧活性种,利用其高活性来去除棉针织物中的有色杂质,从而有效地漂白棉针织物,大幅降低能耗,具有重要理论价值和应用前景。

FZXB

#### 参考文献:

- [ 1 ] 刘梦杰. 纯棉织物低温氧漂助剂及其工艺研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015: 1-20.  
LIU Mengjie. Low - temperature oxidation bleaching auxiliaries and processing technology of pure cotton fabric [D]. Shanghai: Donghua University, 2015: 1-20.
- [ 2 ] 杨栋梁, 王焕祥. 活化双氧水漂白体系新技术的概况: 一 [J]. 印染, 2007, 33( 2 ): 44-48.  
YANG Dongliang, WANG Huanxiang. Current situation of activated system of hydrogen peroxide bleaching: I [J]. China Dyeing & Finishing, 2007, 33( 2 ): 44-48.
- [ 3 ] 陈荣圻. 开发节能型氧漂活化剂 [J]. 染整技术, 2008, 30( 10 ): 1-6.  
CHEN Rongqi. Development of energy saving oxygen bleaching activators [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2008, 30( 10 ): 1-6.
- [ 4 ] SHAO J Z, HUANG Y, WANG Z H, et al. Cold pad-batch bleaching of cotton fabrics with a TAED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activating system [J]. Coloration Technology, 2010, 126( 2 ): 103-108.
- [ 5 ] 崔双双, 张艳, 高加勇, 等. 棉织物低温氧漂活化剂的制备 [J]. 纺织学报, 2016, 37( 7 ): 88-92.  
CUI Shuangshuang, ZHANG Yan, GAO Jiayong, et al. Synthesis of peroxide activator for low - temperature bleaching of cotton fabric [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37( 7 ): 88-92.
- [ 6 ] 秦新波, 宋敏, 尹冲, 等. 金属配合物的合成及其在低温漂白中的应用 [J]. 纺织学报, 2012, 33( 11 ): 72-76.  
QIN Xinbo, SONG Min, YIN Chong, et al. Synthesis of metal complex and its application in low temperature bleaching [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33( 11 ): 72-76.
- [ 7 ] 任参, 宋敏, 张琳萍, 等. 金属酞菁配合物在催化双氧水漂白棉型织物中的应用 [J]. 纺织学报, 2012, 33( 1 ): 81-86.  
REN Can, SONG Min, ZHANG Linping, et al. Application of metal phthalocyanine complex to hydrogen peroxide bleaching of cotton fabrics [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33( 1 ): 81-86.
- [ 8 ] SOROKIN A B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis [J]. Chemical Reviews, 2013, 113( 10 ): 8152-8191.
- [ 9 ] LIM C L, MORAD N, TENG T T, et al. Treatment of Terasil Red R dye wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pyridine/Cu(II) system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168( 1 ): 383-389.
- [ 10 ] 秦新波, 尹冲, 宋敏, 等. 双核锰配合物在低温漂白中的活化作用 [J]. 印染, 2011, 37( 21 ): 1-5.  
QIN Xinbo, YIN Chong, SONG Min, et al. Activation of binuclear manganese complex in low temperature bleaching [J]. China Dyeing & Finishing, 2011, 37( 21 ): 1-5.
- [ 11 ] 黄益, 李思琪, 阮斐斐, 等. 卟啉铁/双氧水体系在棉织物低温催化漂白中的应用 [J]. 纺织学报, 2018, 39( 6 ): 75-80.  
HUANG Yi, LI Siqi, RUAN Feifei, et al. Application of porphyrin iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in low temperature bleaching of cotton fabrics [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39( 6 ): 75-80.
- [ 12 ] 尹冲, 黄瑜婷, 鲁玉洁, 等. 铜配合物在低温催化漂白棉针织物中的应用 [J]. 印染, 2014, 40( 6 ): 6-10.  
YIN Chong, HUANG Yuting, LU Yujie, et al. Application of copper complex to catalytic bleaching of cotton knits at low temperature [J]. China Dyeing & Finishing, 2014, 40( 6 ): 6-10.
- [ 13 ] WANG X Y, TANG J L. An evaluation of the effectiveness of applying a gelatin - copper complex in the low-temperature bleaching of cotton with hydrogen peroxide [J]. Coloration Technology, 2017, 133: 300-304.
- [ 14 ] WANG Y Y, XIA H C, SUN K, et al. Insights into the generation of high-valent copper-oxo species in ligand-modulated catalytic system for oxidizing organic pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 1000-1008.
- [ 15 ] LI N, LU W Y, PEI K M, et al. Formation of high-valent cobalt-oxo phthalocyanine species in a cellulose matrix for eliminating organic pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 105-112.