

牦牛绒选择性漂白工艺的研究

阎克路 宋心远

K. Schaefer H. Hoecker

(东华大学,上海,200051)

(Wool Research Institute, Germany)

摘要:研究牦牛绒选择性漂白工艺中不同预处理条件对牦牛绒吸铁量的影响,提出最佳预处理工艺条件;研制新型清洗工艺,可较大程度降低漂白后纤维的损伤和改善手感。

关键词:牦牛绒 选择性漂白 预处理 工艺 研究

中图分类号:TS 192.13

80年代初,Bereck^[1]发明了有色动物纤维选择性漂白工艺的专利。分三步进行:金属盐预处理、清洗和漂白。此专利在特种动物纤维如牦牛绒漂白时,对纤维的损伤很大^[2]。包括 Bereck 在内的研究者们采取了许多措施,希望能降低漂白纤维的损伤和改善手感,但效果都不明显^[3~4]。

笔者对牦牛绒纤维选择性漂白工艺中的金属盐预处理、清洗工艺进行系统研究,优化预处理的工艺条件,并研究新型清洗工艺;以达到在基本不降低漂白白度的前提下、较大程度地降低漂白后纤维的损伤和改善手感的目的。

1 实验部分

1.1 材料

一级国产深褐色牦牛绒分梳原绒, Y 值(CIE 系统 Y 刺激值)3.63, 碱溶解度 12.33%。深褐色纯牦牛绒针织物,单位面积的重量 $308\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Y 值 3.53, 碱溶解度 14.7%。材料用非离子表面活性剂洗涤,空气干燥。用作铁含量测试的材料,在 Soxhlet 萃取器中用二氯甲烷回流 4h 脱脂处理。

实验药品均为分析纯或化学纯。WP-803 是可

络合铁离子的助剂。除铁含量测定实验采用去离子水外,其它所有实验均采用蒸馏水。

1.2 有色动物纤维的选择性漂白

选择性漂白处理分三步进行:金属盐预处理、清洗和漂白。金属盐预处理:将一定量的纤维放入含有还原剂的硫酸亚铁溶液中,在一定温度下处理一定时间。对测试铁离子含量的试样,处理完毕后,用蒸馏水洗至无铁离子存在(用 SCN^- 试剂检验)后,再用去离子水洗三遍。清洗:热水清洗工艺是在 70°C 下水洗 20min; 助剂清洗是在清洗浴中加入一定量的 WP-803,在 70°C 下洗涤 20min。漂白:将经预处理和清洗工艺处理的试样,投入到含有稳定剂的双氧水溶液中,双氧水(30%)浓度为 $30\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$,在 50°C 下浸漂 2h。

1.3 双氧水消耗速率测定

间隔一定时间,取 1.2 中所述漂白液 10mL,用 10mL 10%的硫酸稀释后,用 0.1M 高锰酸钾标准溶液滴定,然后计算双氧水消耗速率。

1.4 纤维中铁含量测定

1.4.1 分光光度法测定铁含量 称取约 0.5g 纤维放入 Teflong 罐中, 并加入 3mL (65%) HNO₃ 和 0.5mL H₂O₂ (30%), 放入微波炉中, 按指定程序消解。消解后试样用去离子水冲稀后, 用 2,2'-联吡啶溶液分光光度法, 在 522nm 最大波长下, 用 Hewlett Packard 8542A 分光光度仪测定铁含量, 每个样品测两组数据取平均值(测试结果见图 1~4)。

1.4.2 原子吸收光谱法测定铁含量 称取约 0.5g 纤维放入坩埚内, 在马弗炉中于 560℃ 处理 4h, 然后用 5mL HCl (优级纯) 溶解, 并用去离子水冲稀至 100mL, 在 AA220 原子吸收光谱仪上用火焰法测定铁含量(见表 1、2)。

1.5 白度、泛黄指数和碱溶解度测定

白度、泛黄指数和碱溶解度的测定见文献 5 所示。

1.6 手感测试

采用 Siro-FAST 风格仪对漂白样品进行手感测试^[5]。

1.7 强度测试

漂白样品在恒温恒湿条件下放置 24h, 采用澳大利亚联邦科学院纺织与纤维研究所的标准^[6], 使用束纤维强度仪 Tensor 测试样品的干态束纤维强度。

2 结果与讨论

2.1 二价铁盐的预处理

预处理最佳工艺的选择, 是以某一条件下纤维的最高吸铁量为依据的, 见图 1。

从图 1 可见, 预处理时间对牦牛绒铁含量的影响不大, 因此可将预处理时间定为 30min, 以提高加工效率。

图 2 显示了随硫酸亚铁浓度增加, 纤维上铁含量增大。当硫酸亚铁浓度从 25% 提高到 30% 时, 纤维上的吸铁量不再增加。因此可选用 25% 的浓度。

从图 3 可见, 纤维上的铁含量随温度升高的增高幅度较大, 但在 70℃ 以上变化不大。因此预处理一般应采用较高温度如 70℃ 左右进行。

从图 4 可见, pH 值是预处理中最为敏感的因素。pH 值在 3~3.5 时纤维吸铁量最大, pH 值在 2~2.5 时吸铁量迅速下降。这可能是由于在酸性很强时, 牦牛绒角朊中的氨基强烈质子化, 对铁离子的吸附产生较大排斥力所致。在 pH 值在 4~4.5 时铁的氧化比 pH 值在 3~3.5 时多, 一些铁的氧化物在溶液表面形成, 使溶液中铁离子浓度下降而使纤维铁含量降低。基于上述预处理条件对牦牛绒吸铁量影响的研究结果, 建议预处理最佳工艺为:

FeSO₄ 20% ~ 25%, 70% ~ 80℃, pH 值为 3 ~ 3.5, 30min。

2.2 清洗

表 1 牦牛绒与白羊毛铁含量的比较

	纤维上铁含量(mg·L ⁻¹)		
	原样	铁盐处理后	清洗后
牦牛绒	0.343	2.735	2.251
白羊毛	0.054	1.447	0.652

注: 预处理条件同 2.1 中最佳工艺; 清洗条件: 70℃, 20min。

从表 1 可见, 与白羊毛相比, 牦牛绒本身富集铁; 用二价铁盐处理后, 牦牛绒吸附了比白羊毛几乎多一倍的铁。清洗后, 两种纤维上的部分铁离子被洗掉, 牦牛绒上的铁被洗掉了 17.7%, 白羊毛上的铁被洗掉了 54.9%, 此时牦牛绒的铁含量是白羊毛的三倍。表 1 的结果显示了牦牛绒的两个重要特性; 第一是牦牛绒比白羊毛能吸附更多的铁离子; 第二是牦牛绒与铁离子的结合比羊毛与铁离子的结合牢得多。

牦牛绒与白羊毛化学组成的区别就是牦牛绒中含有黑色素。牦牛绒的吸铁能力与牦牛绒中黑色素的分子结构密切相关。黑色素是一个含有共轭杂环结构的杂聚物, 在杂环上又连接了许多氮、氧、羟基、酮基和羧基基团^[7], 具有螯合结构。正是由于黑色素对二价铁离子有较高结合能力, 而白羊毛与铁离子的结合能力很低, 才造成牦牛绒和白羊毛之间吸铁性能的不同。

当牦牛绒纤维浸入含有硫酸

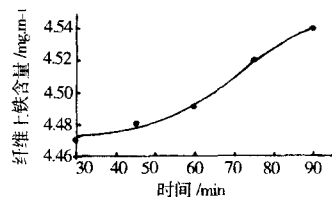


图 1 处理时间对牦牛绒铁含量的影响 (FeSO₄ 20%, H₃PO₂ 2mL·L⁻¹, pH3.5, 80℃)

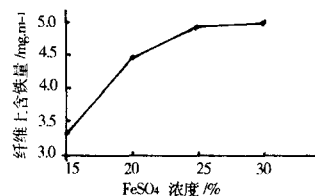


图 2 硫酸亚铁浓度对牦牛绒铁含量的影响 (pH3.5, 80℃, 60min, H₃PO₂ 2mL·L⁻¹)

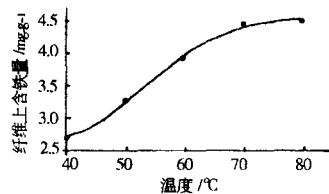


图 3 处理温度对牦牛绒铁含量的影响 (FeSO₄ 20%, pH3.5, 60min, H₃PO₂ 2mL·L⁻¹)

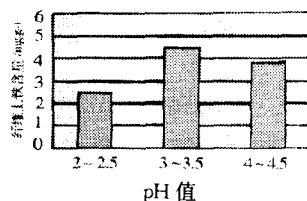


图 4 溶液 pH 值对纤维铁含量的影响 (FeSO₄ 20%, 80℃, 60min, H₃PO₂ 2mL·L⁻¹)

亚铁的溶液中时,Fe²⁺离子优先或选择性地吸附到黑色素上,与黑色素的配位基发生螯合。在清洗时,又优先或选择性地洗除了纤维角朊上吸附的铁。因此在清洗中若能从纤维角朊上洗除更多的铁,并保留黑色素上结合的铁,则会在漂白时大大降低纤维的化学损伤,并获得较好的白度。

2.3 新型助剂清洗工艺研究

表 2 清洗条件对纤维铁含量和漂白质量的影响

清洗助剂	纤维上铁含量	漂白质量		
	(mg·g ⁻¹) (清洗后)	白度 (Y值)	碱溶解度 (%)	束纤维干强度 (CN/tex)
牦牛绒 原绒		3.63	12.33	8.64
热水清洗 试样	2.254	40.7	56.0	6.57
WP-803 清洗试样	2.103	36.3	40.8	7.37

注:清洗温度:70℃;预处理条件同表1;漂白条件见1.2。

热水清洗是 Bereck 发明的选择性漂白的关键技术,目的是利用黑色素与铁离子结合的高度选择性,尽量洗除纤维角朊上的铁,保留黑色素上的铁。由于纤维角朊上的铁很难在热水中大部分被洗掉(见表1),清洗后纤维在漂白时的损伤仍很大。从表2可见,WP-803 助剂清洗样品的含铁量比热水清洗工艺的低,清洗后试样在漂白后仍能保持较高的漂白白度,又具有较低的纤维损伤。其原因可能是 WP-803 清洗工艺更多地洗掉了纤维角朊上的铁,而黑色素上的铁未被洗掉。表2显示了采用热水清洗漂白处理的牦牛绒纤维比原绒的束纤维强度下降了22.3%,而采用 WP-803 助剂清洗漂白工艺试样的束纤维强度比原绒的下降了12.9%。这表明 WP-803 清洗可减少牦牛绒纤维在漂白中遭受的损伤,与热水清洗漂白工艺的试样相比,这一工艺可使束纤维强度提高9.4%。

在有色动物纤维漂白中,纤维损伤严重是长期未能解决的问题,而由于过度化学损伤造成漂白牦牛绒纤维手感十分粗糙,更是困扰工业界的难题。从表2的结果中可以看到,WP-803 清洗工艺指出了一条有效降低纤维损伤的新方法。

从图5可见,未预处理牦牛绒漂液的双氧水消耗速率比白羊毛高。这是牦牛绒中的黑色素中富集铁离子造成。见表1,牦牛绒比白羊毛的铁含量高6倍多,随着漂白时间的延长,牦牛绒中的黑色素溶于碱性双氧水溶液中,黑色素上的铁离子也溶入溶液,对双氧水的分解起了催化作用。

牦牛绒经过预处理及清洗后,由于纤维中的黑色素和纤维角朊上都结合或吸附了不同量的铁,使漂液双氧水的消耗速度明显加快。经预处理和 WP-803 助剂清洗试样的漂液中,其双氧水的消

耗率比预处理和热水清洗试样漂液的低,这是因为用 WP-803 清洗样品的铁含量

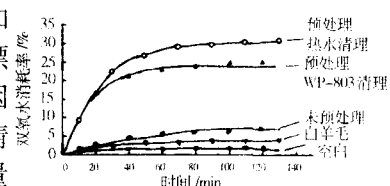


图5 清洗条件对双氧水消耗速率的影响
预处理、热水清洗和 WP-803 清洗及漂白的低(见表2),工艺条件同表2

因此在漂白过程

中减弱了铁离子对双氧水分解的催化作用,使双氧水生成 O₂ 和各种游基的倾向降低,从而减小了纤维在漂白中的损伤。

2.4 漂白牦牛绒的手感

表 3 Siro-FAST-1 对漂白牦牛绒针织物手感的客观测试

内容	测试指标	原样	漂白1	漂白2
		(WP-803 清洗)	(热水清洗)	
压缩 测试	T2(196Pa 负载下厚度, mm)	3.401	3.165	2.837
	T100(9.81KPa 负载下厚度, mm)	1.897	1.832	1.771
	ST(织物表面厚度, mm)	1.504	1.333	1.066

注:ST=T2-T100;预处理、清洗和漂白工艺条件同表2。

采用压缩测试仪器(Siro-FAST-1)对牦牛绒针织物漂白后的样品作手感测试(见表3)。漂白后试样在196Pa和9.81KPa下的厚度值T2和T100以及表面厚度值ST均降低,表示牦牛绒针织物布样变薄和表面厚度变小,漂白后手感变硬,丰满度下降。与热水清洗漂白布样变薄和表面厚度变小的变化值相比,WP-803 助剂清洗漂白布样变薄和表面厚度变小的程度较小,说明 WP-803 清洗能较显著改善漂白牦牛绒布样的手感。

3 结 论

1. 通过研究 FeSO₄ 浓度、处理时间、温度和 pH 值对纤维铁含量的影响,建议最佳预处理工艺条件及处方为:FeSO₄ 20%~25%,70℃~80℃,pH 值3~3.5,30min。

2. 通过测定牦牛绒纤维的白度、碱溶解度、束纤维强力以及牦牛绒针织物的手感,证明用助剂 WP-803 进行清洗,可较大程度地降低漂白牦牛绒的损伤,明显改善手感,并能保持较高的漂白白度。

参 考 文 献

- BERECK. A. .German Patent. 1985,3149978(Application 17.12.1981).
- 阎克路.牦牛绒漂白工艺优化和黑色素颗粒分解机理的研究.纺织学报,1995(3),38~40.
- BERECK. A. .Schriftenr. DWI,1990,106,20~58.
- SCHUMACHER-HAMDT. U. .et al. DWI. 1988,102,213.
- YAN. KELU. Textile Res. J. .2000(8),731~738.
- Instruction Manual, Tensor-system, CSIRO(Australia).
- GIESEN. M. .PhD thesis. 1981. RWTH. AACHEN.