

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017040360304

# 过氧乙酸法羊毛丝光工艺研究

孙建敏<sup>1</sup> 李美真<sup>1</sup> 郭晓卿<sup>1</sup> 朱凯棋<sup>2</sup>

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 远东纺织染(苏州)有限公司, 江苏 苏州 215000)

**摘要:** 采用过氧乙酸对羊毛进行丝光处理, 并优化出丝光工艺。首先使用过氧乙酸对羊毛进行氧化处理, 再使用过氧化氢酶处理, 消除残留在丝光后羊毛上的过氧化氢, 分别测定原毛和丝光处理后羊毛的白度、黄度及力学性能。实验结果表明: 过氧乙酸质量浓度 5 g/L, 硫酸钠质量浓度 100 g/L, pH 值 6, 浴比 1:50, 70 °C 处理 40 min; 过氧化氢酶质量浓度 4 g/L, 浴比 1:50, 45 °C 处理 10 min, 可使羊毛纤维白度稳定在 30%, 黄度稳定在 14%, 断裂强度稳定在 2.60 cN/dtex, 强度保留率高于 80%。

**关键词:** 羊毛; 丝光工艺; 过氧乙酸; 过氧化氢酶

**中图分类号:** TS 194 **文献标志码:** A

## Study on mercerization process of peracetic acid on wool

SUN Jianmin<sup>1</sup>, LI Meizhen<sup>1</sup>, GUO Xiaoping<sup>1</sup>, ZHU Kaiqi<sup>2</sup>

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China;

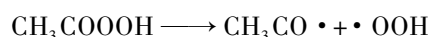
2. Far Eastern Textile (Suzhou) Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000, China)

**Abstract:** In this paper, mercerization process of wool was studied with peracetic acid and the main mercerizing process was optimized. Peracetic acid was prepared from acetic acid and hydrogen peroxide in proportion, placed for 24 hours before use. First use of peracetic acid for oxidation, and then used the catalase treatment, to eliminate residual wool in the mercerization of hydrogen peroxide, respectively, after the determination of raw wool and mercerized wool whiteness, yellow and mechanical properties of change. The experimental results showed that the dosage of peracetic acid was 5 g/L, the dosage of sodium sulfate was 100 g/L, the pH value was 6, the bath ratio was 1:50, 70 °C × 40 min. Hydrogenase treatment: the amount of catalase was 4 g/L, bath ratio was 1:50, 45 °C × 10 min. The whiteness was stable at 30%, the yellowness was stable at 14%, the breaking strength was stabilized at 2.60 cN/dtex, and the strength retention rate was higher than 80%.

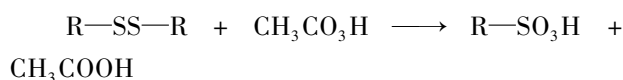
**Keywords:** wool; mercerizing process; peracetic acid; catalase

丝光羊毛是剥除了鳞片层的羊毛, 降低了羊毛的刺痒感和洗涤缩水率, 手感柔滑, 有丝般光泽, 提高了羊毛产品的档次<sup>[1]</sup>。过氧乙酸用于羊毛丝光的研究较少, 剥鳞机制还未见准确的理论阐述, 但是从氧化能力上分析, 与高锰酸钾的氧化电位(0.564 V)相比, 过氧乙酸具有比其更高的氧化电位(0.986 V), 因此采用过氧乙酸法具有一定的可行性<sup>[2]</sup>。剥除羊毛的鳞片层, 首先是通过一

定的手段破坏鳞片层的二硫键, 再将其降解成蛋白质大分子, 最终使鳞片层从羊毛本体上剥落。过氧乙酸分解出过氧羟基自由基反应式为<sup>[3]</sup>:



分解出的具有很强氧化能力的过氧羟基自由基能与二硫键发生氧化反应, 其反应式为:



从反应式可以看出, 过氧羟基自由基与羊毛鳞片层中的二硫键反应后, 最终生成了 R-SO<sub>3</sub>H, 其中含有亲水性的磺酸基结构, 大大提高了羊毛的亲水性, 有利于充分反应。

收稿日期: 2017-05-02

第一作者简介: 孙建敏, 硕士生, 主要研究方向为纺织材料及染整工艺。通信作者: 李美真, E-mail: lmz2909@126.com。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

原料:羊毛(19 μm)、过氧乙酸、硫酸钠。

仪器:YGB001A 电子单纤维强力仪、CM-3600A 电脑测色配色系统、H-TS-III 烘箱、IRAffinity-1 傅里叶红外变换光谱仪、TM3030 扫描电镜。

### 1.2 羊毛丝光工艺

#### 1.2.1 工艺流程

水洗预处理 → 过氧乙酸处理 → 水洗 → 过氧化氢酶处理 → 水洗 → 烘干。

#### 1.2.2 洗毛预处理

工作液配方:渗透剂 JFC 2 g/L,浴比 1:50。洗毛预处理工艺曲线见图 1。

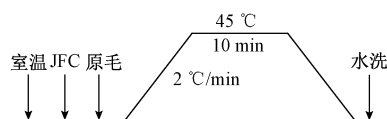


图 1 洗毛预处理工艺曲线

#### 1.2.3 丝光处理

过氧乙酸处理:过氧乙酸 5 g/L;硫酸钠 100 g/L; pH 值 6;浴比 1:50。

过氧化氢酶处理:过氧化氢酶 4 g/L,浴比 1:50。

过氧乙酸法丝光处理工艺曲线见图 2。

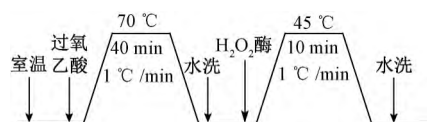


图 2 过氧乙酸法工艺曲线

### 1.3 测试方法

采用 CM-3600A 型电脑测色配色仪测试羊毛白度值和黄度值,YG/B/001A 型电子单纤维强力机测试羊毛断裂强力,TM3030 扫描电镜测试纤维表面形态,IRAffinity-1 傅里叶变换红外光谱分析仪测试羊毛基团类型。

## 2 结果与分析

### 2.1 过氧乙酸法羊毛丝光工艺优化

#### 2.1.1 过氧乙酸质量浓度对羊毛的影响

改变过氧乙酸质量浓度对羊毛进行丝光处理,测得过氧乙酸质量浓度对丝光效果的影响见表 1。

由表 1 可知,随着过氧乙酸质量浓度的增大,白度不断提高且逐渐趋于稳定,断裂强度不断下降,下降趋势减缓。由于过氧乙酸质量浓度增加,其分解的有效成分·OOH 的浓度也随之增加,所以对二硫键的破坏作用增强,可以有效地剥除羊毛鳞片。综

表 1 过氧乙酸质量浓度对丝光效果的影响

过氧乙酸质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	白度/%	黄度/%	断裂强度/(cN·dtex <sup>-1</sup> )	强度保留率/%
羊毛原样	0.11	23.23	3.18	100.0
2	26.85	16.32	2.83	89.0
3	31.50	15.01	2.80	88.1
4	32.26	14.69	2.65	83.3
5	35.51	14.09	2.59	81.4
6	35.14	14.49	2.58	81.1

合考虑白度和断裂强度,选择 5 g/L 为过氧乙酸的最佳质量浓度。

#### 2.1.2 pH 值对羊毛的影响

改变过氧乙酸处理液的 pH 值对羊毛进行丝光处理,测得 pH 值对丝光效果的影响见表 2。

表 2 pH 值对丝光效果的影响

pH 值	白度/%	黄度/%	断裂强度/(cN·dtex <sup>-1</sup> )	强度保留率/%
羊毛原样	0.107	23.23	3.18	100.0
4	28.600	17.24	2.73	85.8
5	30.280	15.05	2.69	84.6
6	31.370	15.22	2.64	83.0
7	28.550	15.41	2.17	68.2

由表 2 可知,随着 pH 值的增大,断裂强度不断下降,白度先增大后减小,当 pH 值为 6 时白度最佳。由于 pH 值较低时,过氧乙酸分解出的有效成分·OOH 缓慢,丝光效率较低,随着 pH 值升高,过氧乙酸分解速率加快,增强了对二硫键的破坏作用。但 pH 值过高时,在碱性条件下,羊毛主体会损伤,氧化变黄,白度下降。综合考虑白度和断裂强度,过氧乙酸的处理 pH 值为 6。

#### 2.1.3 温度对羊毛的影响

改变过氧乙酸处理温度对羊毛进行丝光处理,温度对丝光效果的影响见表 3。

表 3 温度对丝光效果的影响

温度/°C	白度/%	黄度/%	断裂强度/(cN·dtex <sup>-1</sup> )	强度保留率/%
羊毛原样	0.107	23.23	3.18	100.0
50	27.820	17.83	2.74	86.2
60	28.470	16.62	2.68	84.3
70	29.140	16.61	2.60	81.8
80	27.170	17.51	2.43	76.4

由表 3 可知,随着温度的升高,断裂强度不断下降。一方面升温加速了过氧乙酸分解出有效成分·OOH,分子热运动加快,增加了·OOH 与鳞片层的碰撞,更加有效地剥除鳞片。另一方面,温度

升高,羊毛鳞片层张角增大,反应可以从内外两侧同时进行,提高了丝光效率。过氧乙酸有漂白效果,故提升了羊毛白度。但是处理温度过高,丝光后的羊毛会出现泛黄现象,故白度会下降。因此综合考虑白度和断裂强度,过氧乙酸的处理温度为70℃。

#### 2.1.4 处理时间对羊毛的影响

改变过氧乙酸处理时间对羊毛进行丝光处理,测得处理时间对丝光效果的影响见表4。

表4 时间对丝光效果的影响

时间/ min	白度/%	黄度/%	断裂强度/ (cN·dtex <sup>-1</sup> )	强度保留 率/%
羊毛原样	0.107	23.23	3.18	100.0
20	24.770	18.28	3.09	97.2
30	32.720	15.82	2.80	88.1
40	36.030	13.54	2.80	82.1

由表4可知,延长处理时间,断裂强度不断下降,白度先提高后趋于稳定。因为增加反应时间,过氧乙酸能与二硫键中的胱氨酸充分反应,更加有效地剥除鳞片,提高丝光效果<sup>[3]</sup>。但时间过长,过氧乙酸又会和羊毛主体发生反应,损伤羊毛的主体性能。因此综合考虑白度和断裂强度,过氧乙酸的处理时间选择为40min。

#### 2.1.5 硫酸钠质量浓度对羊毛的影响

改变硫酸钠质量浓度对羊毛进行丝光处理,测得硫酸钠质量浓度对丝光效果的影响见表5。

表5 硫酸钠质量浓度对丝光效果的影响

硫酸钠质量 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	白度/%	黄度/%	断裂强度/ (cN·dtex <sup>-1</sup> )	强度保留 率/%
羊毛原样	0.107	23.23	3.18	100.0
0	28.340	16.50	2.32	73.0
50	31.170	14.13	2.47	77.7
100	30.210	15.66	2.59	81.4
150	29.220	14.87	2.62	82.4

由表5可知,随着硫酸钠质量浓度的增加,断裂强度升高,可看出加入硫酸钠可以有效保护羊毛。在高浓度的硫酸钠溶液中,过氧乙酸的氧化作用局限于羊毛表层,仅与鳞片发生反应。减小了过氧乙酸对羊毛皮质层的损伤,起到保护羊毛毛干的作用<sup>[4]</sup>。因此,硫酸钠质量浓度选择为100g/L。

## 2.2 丝光羊毛扫描电镜照片

羊毛原毛及过氧乙酸丝光处理后羊毛的SEM照片见图3。

从图3可以明显看出,羊毛原样鳞片紧贴于毛干,结构完整,鳞片边缘平缓或稍有波形<sup>[5]</sup>。经过

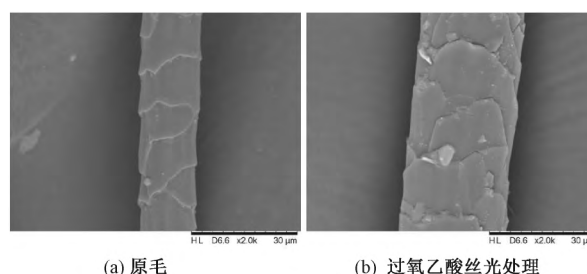


图3 丝光处理前后羊毛的SEM照片

过氧乙酸处理后的羊毛,表面的尖角钝化,尖部变得平滑,呈椭圆状,鳞片的边缘发生破碎,纤维表面吸附了一些鳞片碎片,部分鳞片被除去,但整体鳞片结构仍然较为完整。

## 2.3 丝光羊毛的傅里叶红外光谱图

羊毛典型的红外谱带频率见表6。

表6 羊毛典型的红外谱带频率

基团	波数/cm <sup>-1</sup>	光谱带名称
酰胺A	~3 300	N—H收缩与O—H伸缩振动的偶合
酰胺B	~3 100	
酰胺I带	1 690~1 600	C=O伸缩振动
酰胺II带	1 575~1 480	N—H变形振动与C—N伸缩振动的偶合
酰胺III带	1 300~1 200	N—H变形振动与C—N伸缩振动的偶合
S—O	1 200~1 000	S—O对称收缩和非对称收缩

特征吸收光谱带与基团振动具有一一对应的关系,根据红外光谱谱带位置可以推测分子结构<sup>[6]</sup>。原毛及处理后的丝光羊毛傅里叶红外波谱图见图4。

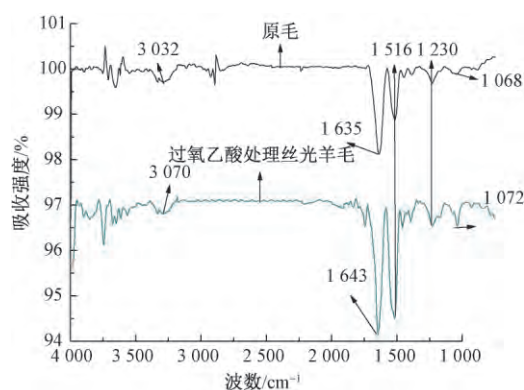


图4 丝光处理前后羊毛纤维的傅里叶红外光谱图

通过对比可知,丝光处理的羊毛和原毛振动波峰位置基本相同,说明2种羊毛的大分子构象及组成成分基本相同。3 020 cm<sup>-1</sup>和1 516 cm<sup>-1</sup>处出现振动,属于—OH、—NH<sub>2</sub>的振动<sup>[7]</sup>,过氧乙酸丝光处理后,该区域的振动强度增强,说明丝光处理增加了羊毛纤维内部的—OH、—NH<sub>2</sub>,这2种官能团含量的增加对羊毛的染色性能有积极作用<sup>[8]</sup>。原毛在

1 635  $\text{cm}^{-1}$ 处出现振动,此处为 C=O 伸缩振动。丝光处理后的羊毛在此处的振动强度略有增加,这是因为丝光处理破坏了羊毛内部的二硫键,使得酰胺键暴露,C=O 数量增多。对比原毛和丝光羊毛在 1 068  $\text{cm}^{-1}$ 处振动,能够提供羊毛表面胱氨酸的氧化产物和氧化中间产物信息,可以看出:丝光处理后此处的振动略有增加,这是因为丝光处理后羊毛纤维的—S—S 被拆开,从而形成了—SO<sup>3-</sup>,形成半胱氨酸磺酸盐<sup>[9]</sup>。

### 3 结 论

①过氧乙酸处理工艺参数:过氧乙酸质量浓度 5 g/L,硫酸钠质量浓度 100 g/L,pH 值 6,浴比 1:50,70 ℃处理 40 min。过氧化氢酶处理工艺参数:过氧化氢酶质量浓度 4 g/L,浴比 1:50,45 ℃处理 10 min。处理后,羊毛纤维白度为 30%,黄度 14%,断裂强度 2.60 cN/dtex,强度保留率高于 80%。

②羊毛纤维经过氧乙酸丝光处理,部分鳞片被除去,但整体鳞片结构仍然较为完整。

③原毛与丝光羊毛波峰位置基本相同,说明丝光处理后羊毛的基本成分没有改变。经丝光处理以后—NH<sub>2</sub> 含量增加,使得染座增加,可提高染色深度。由酰胺I带振动吸收峰增加,说明二硫键断裂,C=O 数量增多。由 S—O 振动区 1 200~1 000  $\text{cm}^{-1}$ 处吸

收峰有所增加可以证明胱氨酸二硫键断裂。

### 参考文献:

- [1] 贾秀丽. 羊毛丝光工艺与染色黄变研究[D]. 呼和浩特:内蒙古工业大学,2010.
- [2] 杨文芳,高晨光. 羊毛纤维的无氯防毡缩整理[J]. 毛纺科技,2006,34(6):13-18.
- [3] 张庆富,杨文芳,乔艳丽,等. 过氧乙酸在羊毛防毡缩整理中的应用[J]. 印染助剂,2012(1):36-38,41.
- [4] 朱建华,熊伶俐. 羊毛丝光整理工艺的探讨[J]. 毛纺科技,2006,34(12):12-14.
- [5] 陈银,陈冰. 氩等离子体对羊毛纤维表面脱鳞的研究[J]. 毛纺科技,2007,35(6):17-21.
- [6] 唐芙菊,刘洪玲,于伟东. 用红外光谱和强伸性分析细化羊毛的二级结构转变[C]//2006 中国国际毛纺会议暨 IWTO 羊毛论坛. 西安:西北纺织工学院,2006.
- [7] 侯秀良,王善元. 采用激光显微拉曼光谱仪研究山羊绒、羊毛纤维的结构[J]. 毛纺科技,2004,32(1):38-41.
- [8] 何雪梅,周天池. 壳聚糖氨基磺酸钛溶胶改性羊毛织物的结构及其染色性能[J]. 纺织学报,2014,35(3):75-78.
- [9] 唐芙菊. 拉伸细化羊毛二级结构的分析与表[D]. 上海:东华大学,2007.