

纯棉针织物臭氧精练漂白一步处理

张杰^{1,2}, 范雪荣^{1,2}, 王强^{1,2}

(1.江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122;

2.江南大学 生态染整技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:针对传统过氧化氢精练-漂白棉织物中耗水量大、使用大量助剂等问题,文中研究了臭氧对纯棉针织物的精练-漂白一步法前处理工艺,探讨了氧气浓度、渗透剂浓度、带液率及处理时间对臭氧漂白效果的影响,测试了臭氧漂白处理后织物白度、顶破强力、棉籽壳及果胶含量,并与传统漂白工艺处理效果对比。结果表明,渗透剂浓度1.0 g/L、带液率为80%、臭氧处理20 min时,可获得较好的白度,润湿时间2.50 s,强力损失在20%以内。臭氧精练-漂白前处理对织物的杂质去除效果较好,果胶含量降低了59%,棉籽壳含量降低了80%。另外,织物在臭氧精练-漂白之后经还原清洗,可有效降低织物的泛黄。

关键词:臭氧;棉针织物;漂白;精练;白度;顶破强力;去杂

中图分类号:TS 192.5 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-4033(2018)01-0049-05

One-step Scouring and Bleaching Treatment with Ozone for Cotton Knitted Fabric

Zhang Jie^{1,2}, Fan Xuerong^{1,2}, Wang Qiang^{1,2}

(1.School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2.Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: Aiming at overcoming the problems of big water consumption and using a large amount of additives in traditional hydrogen peroxide pretreatment for cotton fabrics, one-step scouring and bleaching of cotton knitted fabric with ozone is investigated. The effects of concentrations of oxygen and penetrants, pickup of cotton fabric and treatment time on ozone bleaching are studied. The whiteness, bursting strength, contents of seed coat fragment and pectin of cotton fabrics are tested, and compared with traditional bleaching process. The results show that fabrics obtained good whiteness degree, wetting time of 2.50 s and the strength loss (less than 20%) when cotton knitted fabric impregnated with 1.0 g/L penetrant solution and treated with ozone for 20 min. Ozone scouring-bleaching of cotton knitted fabric reached better removal of impurities with the content of pectin and seed coat fragment decreasing by 59% and 80%, respectively. In addition, the yellowing of the fabrics scoured and bleached by ozone can be effectively alleviated after the reduction cleaning.

Key words: Ozone; Cotton Knitted Fabric; Bleaching; Scouring; Whiteness; Burst Strength; Remove Impurities

传统棉针织物精练漂白前处理需使用大量化学物质且耗能高导致成本高,还需进行大量水洗以清除织物上残余的化学物质,同时

又会产生大量废水^[1-2]。因此,研究者试图在不损失织物白度和质量标准前提下寻找一种高效的精练漂白前处理方法来代替传统过氧

化氢精练漂白前处理。臭氧由于其高氧化电势(2.07 V)、室温下活泼、反应无副产物等特点而被认为是一种高效、绿色的替代漂白剂^[3-4]。

获奖情况:“第30届(2017年)全国针织染整学术研讨会”优秀论文。

作者简介:张杰(1992—),男,硕士研究生。从事纺织品的生态染整新技术等研究。

通讯作者:范雪荣(1963—),男,教授,博士生导师。E-mail:wxfxr@163.com。

相对于其他传统漂白方法,臭氧漂白还具有反应条件温和、耗水少且不需要使用大量化学物质的优点。同样的漂白能力下,臭氧的漂白成本比二氧化氯的漂白成本要低1.2~1.5倍^[5]。据报道,臭氧被广泛用于纺织工业废水的脱色^[6]、大豆蛋白纤维和安哥拉兔毛纤维的漂白^[7-8]。在造纸工业中,臭氧还被用于硬木和软木浆漂白以及纸浆脱木素处理。另外,湿的黄麻织物通过臭氧处理可在短时间内实现漂白并获得可接受的白度(有助于染色),并且通过控制漂白工艺可使对纤维强力和化学损伤达到最小^[9]。

本文研究了纯棉针织物带液率、pH值以及处理时间等条件对纯棉织物臭氧处理后白度、强力、润湿性、棉籽壳去除率等性能的影响,并与传统双氧水处理进行了比较^[10]。

1 试验

1.1 材料及仪器

织物:18 tex 纯棉纬编针织汗布,160 g/m²。

试剂:氢氧化钠、过氧化氢、十二烷基苯磺酸钠、硅酸钠、无水亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、浓硫酸、半乳糖醛酸、吡啶、四氯化碳(上述试剂均为分析纯,由上海市国药集团化学试剂有限公司提供),氧气。

仪器:Datacolor 650 测色配色仪(美国 Datacolor 公司)、FL-840A 臭氧消毒机(深圳飞立电器科技有限公司)、HD026N 多功能电子织物强力仪(南通宏大试验仪器有限公司)、SHA-BA 水浴恒温振荡器(上海启前电子科技有限公司)、PF-101SZ 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市科瑞仪器有限公司)、UV-1800 紫外-可见分光光度计[岛津(中国)有限公司]、FL-840A 臭氧发生器。

1.2 臭氧处理

1.2.1 臭氧的产生

本课题利用 FL-840A 臭氧发生器产生的臭氧对织物进行处理,臭氧试验装置示意图见图 1。用硅胶管将氧气瓶连接到气体转子流量计,再通至臭氧发生器的氧气入口处,氧气在臭氧发生器内经过高压电场产生两个高活泼性的氧原子($\cdot\text{O}$),再与氧分子(O_2)结合形成臭氧(O_3),经过硅胶管输入到内部直径为 15 cm 的反应器,反应器安置在通风橱里,未反应的气体被排气系统排到大气中。

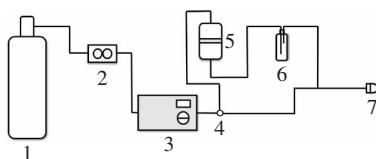


图 1 臭氧试验装置示意图
1.氧气罐;2.气体流量计;3.臭氧发生器;4.三口阀;5.臭氧反应室;6.臭氧消耗装置;7.臭氧排气装置。

图 1 臭氧试验装置示意图

用于臭氧漂白的仪器由 3 个部分组成:臭氧发生器、反应室和吸收室。臭氧发生器需外界输入氧气才能在放电条件下产生臭氧,此时输入臭氧反应室的其实是氧气和臭氧的混合气体,因此通过控制输入的氧气量就能一定程度上控制臭氧的产生量。

1.2.2 臭氧处理原理

臭氧的分解反应^[11]见图 2。

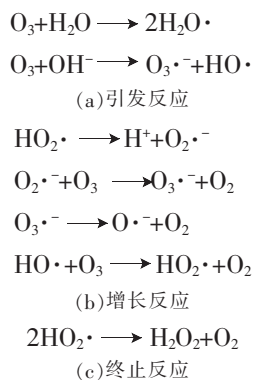


图 2 臭氧分解反应

臭氧在水中最终分解生成自由基,这些自由基有很高的活性,使棉织物色素中的不饱和双键发生断裂,发色体系破坏。另外,臭氧最终分解产物中的 H_2O_2 ,也具有较强的氧化性,漂白效果较好。

1.2.3 臭氧处理工艺

工艺处方及条件:

氧气浓度	1.5 g/L
臭氧浓度	0.2 g/L
十二烷基苯磺酸钠	1.0 g/L
带液率	80%
处理时间	20 min
pH 值	7

处理时,将织物在含有十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的溶液(pH 值为 7)中浸渍,通过轧辊和滤纸等控制织物的带液率,然后将其悬挂于臭氧反应室中并持续不断通入臭氧气体进行处理。处理之后,进行还原液清洗、热水洗、冷水洗,最后在 60 °C 烘箱中烘干。

1.3 还原水洗

工艺处方及条件:

连二亚硫酸钠	2.0 g/L
氢氧化钠	2.0 g/L
浴比	1:100
温度	70 °C
时间	30 min

1.4 测试

1.4.1 白度

按照美国纺织化学家和染色家协会标准程序(AATCC 2007),将织物折叠两次,采用 Datacolor 650 测色配色仪按 CIE/313 标准进行测试。测试条件为 D_{65} 光源,选用 6.6 mm 孔径的大孔径隔板,测试时分别选取织物 4 处部位测量白度,取平均值为最终结果。

1.4.2 顶破强力

按照 GB/T 19976—2005《纺织品 顶破强力的测定 钢球法》采用 HD026N 多功能电子织物强力仪

测织物的顶破强力。将试样夹持在固定基座的圆环试样夹内,圆球形顶杆以恒定的移动速度垂直地顶向试样,使试样变形直至破裂,测得顶破强力。在样品的不同部位重复上述试验,至少获得5个试验值,取平均值。

1.4.3 果胶含量

采用咔唑比色法测量果胶含量。果胶经水解生成半乳糖醛酸,在强酸性(浓硫酸)条件下与咔唑作用显色并在紫外光照射下产生特征吸收,根据吸光度与半乳糖醛酸浓度量比关系,换算出果胶含量^[12]。

1.4.4 棉籽壳含量

利用臭氧处理棉针织物,白度有明显提升,且对织物上的杂质有较好的去除效果。取两块处理条件一样的棉织物(10 cm×10 cm)放在标准光源箱中,数织物正反两面的棉籽壳数目,取平均值。

1.4.5 蜡质含量

在索氏萃取器中利用四氯化碳萃取棉织物,通过称量棉织物萃取前后的质量计算棉织物蜡质的含量^[13]。

1.4.6 润湿性测试-滴水法

按照 AATCC 79—2000《纺织品的吸水性测试》测试织物表面润湿性。

2 结果与讨论

2.1 处理条件对织物白度和强力的影响

2.1.1 处理时间对织物白度和强力的影响

参照 1.2.3 工艺,在室温条件下,探讨处理时间对棉针织物白度、强力的影响,见图 3。

由图 3 可知,织物白度随着臭氧处理时间的增加先增大而后趋于稳定,在 20 min 时白度基本达到最大值,继续延长处理时间,白度值变化不大,此时织物的顶破强

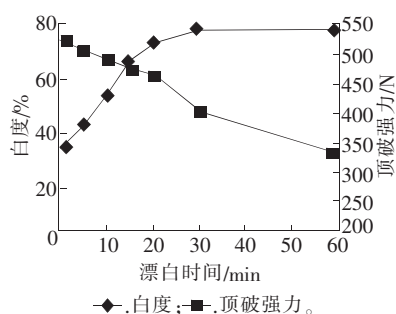


图3 处理时间对白度、顶破强力的影响

力下降了大约 20%,表明织物受到一定程度损伤。综合织物白度和强力变化,20 min 内织物白度值达到 70%以上,而之后继续增加处理时间织物顶破强力下降明显,白度值变化不大。因此,试验处理时间设定为 20 min。

2.1.2 带液率对织物白度和强力的影响

针织物臭氧处理时需一定带液率,一般认为织物带液率对白度有促进作用,这是由于水能在织物表面形成一层水膜,有助于溶解臭氧并使臭氧渗透到纤维内部,因此对于棉织物漂白来说,臭氧能否进入到纤维内部非常重要。参照 1.2.3 工艺,探讨带液率对棉针织物白度和强力的影响,见图 4。

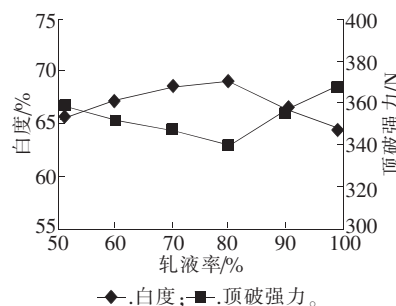


图4 带液率对白度和顶破强力的影响

由图 4 可知,随着带液率增加织物的白度也逐渐增加,在带液率为 80%时织物白度值达到最大。织物的强力随带液率的增加开始缓慢降低,然后逐渐增大,织物强力损失总体变化不大。

2.1.3 pH 值对织物白度和强力的影响

参照 1.2.3 工艺,探讨溶液 pH 值对棉针织物白度、强力的影响,见图 5。

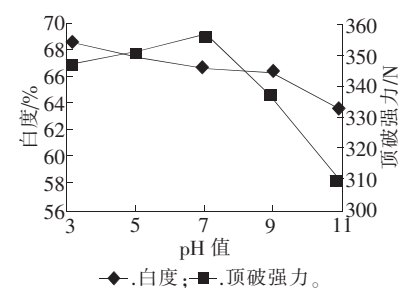


图5 pH 值对织物白度和强力的影响

臭氧的氧化反应一般以两种形式进行:在酸性环境下臭氧分子直接与物质反应;碱性环境下臭氧分子分解生成的活性基团与物质进行的反应。由图 5 可知,随着溶液 pH 值增加,织物白度值缓慢减小,且 pH 值越高白度降低越明显,这表明织物在较低 pH 值时效果更好,这是由于臭氧能选择性的与有色物质特定发色团进行反应。在较高 pH 值时,溶液中存在较多氢氧根离子,这些离子能促进臭氧分解,所生成的活性自由基会对织物造成损伤。因此,在此范围内织物强力降低明显。另外,还可以发现,中性和酸性条件对于臭氧漂白影响不大。因此,织物最好在 pH 值为 7 时进行漂白,而且中性条件比酸性条件反应更加高效。

2.1.4 渗透剂浓度对织物白度的影响

参照 1.2.3 工艺,探讨渗透剂浓度对针织坯布及精练后针织布白度的影响,见图 6。

由图 6 可知,无论是针织布还是精练布在未加渗透剂时进行臭氧处理其白度值只有 60%左右,白度值较低。随着渗透剂的加入织物白度值迅速增加,这是由于渗透剂

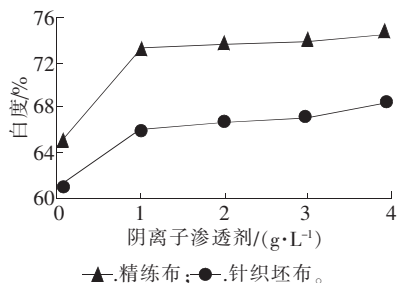


图6 渗透剂浓度对白度和强力的影响
能在织物与空气表面形成一层气-液水化膜,这层水膜有助于吸附臭氧气体并使之溶于水化膜中继而渗透到纤维内部,从而增大了臭氧与纤维的接触面提高了漂白效率。由2.1.2可知,含一定带液率是织物臭氧漂白的先决条件,而渗透剂的加入则提高了臭氧进入纤维内部的效率,保证了织物在短期内(20 min)实现快速漂白。

2.1.5 氧气浓度对织物白度的影响

参照1.2.3工艺,探讨氧气浓度对棉针织物白度及臭氧含量的影响,见图7。

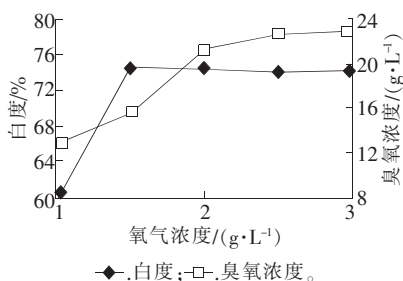


图7 氧气浓度对白度的影响

由图7可知,当氧气浓度达到1.5 g/L时混合气体中的臭氧浓度基本达到最大值,继续增加氧气浓度臭氧浓度变化很小,这表明臭氧的产生与输入的氧气浓度有关;而织物的白度值在氧气浓度为1.5 g/L时达到最大值,继续增加氧气浓度白度值变化很小。

2.2 臭氧处理对织物润湿性的影响

探讨臭氧处理对棉针织物润湿性能的影响,见表1、图8。

表1 臭氧处理对织物润湿性的影响

项目	润湿时间/s	
处理时间	10 min	3.87
	20 min	3.34
	30 min	2.82
	40 min	2.55
	50 min	1.50
	60 min	<1.00
带液率	50%	3.31
	60%	3.15
	70%	2.97
	80%	2.87
	90%	2.92
	100%	3.08
pH 值	3	3.41
	5	3.71
	7	3.87
	9	3.73
	11	3.25

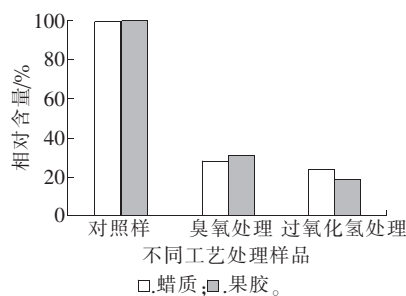


图8 臭氧处理对棉针织物果胶和蜡质含量的影响

棉纤维表层由于棉蜡和果胶质的覆盖表现出明显的疏水性,不利于后续染色和后整理的进行。由表1可知,织物润湿性随着处理时间的增加而增加,超过40 min以后润湿性极佳,润湿时间在2.00 s以内。由图8知,织物在经过臭氧处理之后表面的蜡质和果胶含量分别下降了62%和59%。果胶质主要是果胶酸的衍生物,果胶酸主要是以甲酯或钠盐和镁盐的形式存在,所以亲水性比纤维素低,另外,果胶中的羧基也与纤维素中的羟基以酯键结合在一起,使纤维中的羟基封闭,影响棉纤维的润湿性,而且果胶质的存在对纤维色泽和

染色牢度也会产生不利影响。然而,臭氧由于氧化电势高,处理时可以使果胶中的酯键断裂,并在后续处理中使果胶中的高分子链断裂,从而除去蜡质及其他附属物。果胶的去除还有助于纤维素、半纤维素和杂质的分离。

2.3 臭氧处理对织物表面棉籽壳的影响

探讨臭氧处理对棉针织物表面棉籽壳的影响,见图9。

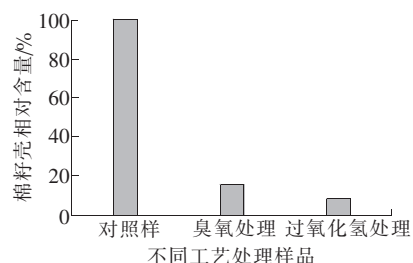


图9 臭氧处理对棉籽壳含量的影响

由图9可知,臭氧处理之后织物表面棉籽壳含量减少了80%以上。据研究,棉籽壳本身不是纤维的伴生物,它是籽棉轧花时和棉纤维分离过程中有少量轧碎的残片附在纤维上,然后嵌在纱中。完整的棉籽壳有5层结构,包括外表皮层、外色素层、无色层、栅栏层和内色素层。织物上的棉籽壳一般含有2~3层结构,每层中主要含有蜡质、果胶质、半纤维素和木质素,其中,木质素质地较深,是纤维素和半纤维素的连接部分,也是棉籽壳骨架的主要组成部分。臭氧由于强氧化性能使部分有色物质脱色,另外部分杂质逐渐降解并在后续处理中被除去^[14]。臭氧漂白对棉籽壳有显著的去除作用,为织物的前处理去除棉籽壳提供了一个新的有效的方法。

2.4 漂白后水洗对织物白度的影响

参照1.3工艺进行还原水洗,探讨漂白后水洗条件对白度的影

响,见表2。

由表2可知,织物在臭氧漂白后未经水洗在空气中放置一周后织物白度降低了7%,未经处理继续放置一周后织物白度在原有基础上又降低了8%,表明织物在臭氧漂白之后泛黄严重。然而,同样情况下漂白后的织物在密闭环境中放置一周时白度只降低了5%。另一方面,织物臭氧漂白之后经过还原洗涤,白度几乎保持不变,可以看出还原清洗能有效抑制织物的泛黄。此外,织物漂白后密闭保存时白度变化明显比暴露在空气中变化小,从侧面反应了织物在漂白之后应密封保存,否则易遭受空气里面氧气和水分的侵蚀而使织物泛黄。因此,织物臭氧漂白之后应该进行还原清洗。

2.5 棉针织物不同前处理工艺效果对比

不同前处理工艺对比见表3。

由表3可知,针织坯布直接漂白时,白度值达到传统漂白水平,润湿性好,对棉籽壳去除效果也好。

3 结论

3.1 在棉针织物的臭氧前处理中,处理时间和氧气进气速率是关键的工艺参数,在该参数的设定过程中应遵循织物白度最大的原则,同时兼顾织物强力损失与润湿性。

3.2 以织物白度和顶破强力为衡量指标,得出棉针织物臭氧处理的最佳工艺为:室温下,织物浸轧1.0 g/L渗透剂溶液(pH值为7)使带液率80%,在臭氧气氛中处理20 min,漂后经还原清洗、热水洗、冷水洗,最后烘干。

3.3 经过臭氧处理后的针织物,白度达到了传统过氧化氢漂白的效果,强力损失在可接受范围,但是臭氧前处理所消耗的水、能源和化学物质都比传统过氧化氢前处理

表2 不同漂白后水洗条件对白度的影响

放置条件	60℃烘干	水洗(常温)+ 60℃烘干	水洗(50℃)+ 烘干(60℃)	水洗(90℃)+ 烘干(60℃)	还原水洗+烘 干(60℃)
初始	84.67	83.87	84.93	84.77	85.15
放置一星期	77.48	79.48	79.53	80.45	82.29
密封放一星期	80.02	82.12	81.04	81.89	83.61
放置两星期	69.26	71.70	72.19	70.86	79.94
密封放两星期	72.48	73.16	75.06	75.83	81.94

表3 不同前处理工艺效果对比

项目	白度/%	润湿时间/s	棉籽壳相对含量/%
针织坯布	35.00	不润湿	100
坯布臭氧漂白	72.00	2.50	8
过氧化氢一浴	75.00	<1.00	5

注:过氧化氢一浴工艺条件为,30% H_2O_2 10.0 g/L,NaOH 10.0 g/L,助练剂JFC 2.0 g/L,氧漂稳定剂2.0 g/L,十二烷基苯磺酸钠1.0 g/L,温度100℃,浴比1:40,时间60 min。

少,产生的废水也少。臭氧处理之后,织物的蜡质和果胶含量分别下降了62%和59%,润湿时间在2.50 s左右,织物表现出较好的润湿性能;棉籽壳含量减少了80%以上,表明臭氧处理对杂质特别是棉籽壳具有较好的去除效果。

参考文献

[1]常向真.针织物染整节能减排系列新工艺开发[J].针织工业,2011(1):20-22.
 [2]刘昭雪,黄飞.棉针织物染整工艺优化[J].针织工业,2012(6):50-52.
 [3]李会,于跃芹.臭氧的基础研究及应用进展[J].广州化工,2009(37):12-14.
 [4]刘华,张美云.臭氧漂白化学的现状[J].西南造纸,2001(5):16-17.
 [5]BALOUSEK P J. The effects of ozone upon a lignin-related model compound containing a beta-aryl ether linkage[D]. Georgia Institute of Technology, 1979.
 [6]KARAHAN O, DULKADIROGLU H. Effect of ozonation on the biological treatability of a textile mill effluent[J]. Environmental Technology, 2002(23): 1325-1336.
 [7]PERINCEK S, DUARN K. The bleaching of soybean fabric by different treatments combined with ozonation[J].

Ozone: Science & Engineering, 2015(37): 195-202.
 [8]PERINCEK S, BAHTIYARI M I. Ozone treatment of angora rabbit fiber[J]. Journal of Cleaner Production, 2008(16): 1900-1906.
 [9]PERINCEK S, BAHTIYARI M I. Ozone bleaching of jute fabrics[J]. Aatc Review, 2007(7): 34-39.
 [10]吴慧津.我国纯棉针织品染整工艺的优化和发展趋势[J].针织工业, 1991(2): 44-48.
 [11]谭桂霞,陈焯璞.臭氧在气态和水溶液中的分解规律[J].上海大学学报:自然科学版, 2005(11): 510-512.
 [12]张雪娇,刘春叶.果胶含量测定方法研究现状[J].应用化工, 2015, 44(4): 729-731.
 [13]范雪荣,王强.生物酶精练对棉织物棉蜡含量的影响[J].针织工业, 2003(3): 88-89.
 [14]YAN H, HAU Z. Analysis of the chemical composition of cotton seed coat by fourier-transform infrared (FT-IR) microspectroscopy[J]. Cellulose, 2009(16): 1099-1107.

收稿日期 2017年9月16日