

双氧水和 DCCA 处理羊毛的 XPS 能谱研究

周文龙¹ 袁 骏² 李茂松¹

(1. 浙江工程学院, 杭州, 310033) (2. 浙江大学)

摘 要: 分析羊毛表面 XPS 能谱对双氧水和含氯氧化剂 DCCA 处理羊毛的不同氧化特性进行了研究。结果表明, DCCA 处理对羊毛表面类脂去除程度高于双氧水处理, 有利于树脂随后的吸附。

关键词: 羊毛 双氧水 DCCA XPS 能谱 研究

中图分类号: TS 102. 311

羊毛由鳞片层和皮质层组成, 羊毛的鳞片层又由鳞片表层、鳞片外层和鳞片内层组成, 是纺织纤维中具有鲜明特色, 同时也是结构最为复杂的纤维, 羊毛表面鳞片结构将导致纤维的异向摩擦效应, 是羊毛具有毡缩性能的结构基础^[6]。为了使羊毛织物达到机可洗的要求, 通常需对羊毛进行防毡缩整理。目前常用的商业化羊毛防毡缩整理工艺为氯化—树脂工艺, 然而由于该工艺存在环境问题, 因此开发商业替代工艺已成为羊毛化学改性研究的热点^[6]。为了寻找含氯氧化剂的替代物, 人们已经进行了多种尝试^[6~9], 双氧水、高锰酸钾、过醋酸、过一硫酸等常见氧化剂均被用以对羊毛化学改性的研究, 遗憾的是目前还未真正找到一种可以替代含氯氧化剂的化学制剂。研究表明, 非氯氧化剂进行羊毛预处理虽然同样可以提高树脂的吸附数量和吸附的牢度, 提高羊毛的防毡缩性能, 但是很难达到含氯氧化剂的处理效果。现选用双氧水和 DCCA(二氯异氰尿酸钠)进行羊毛化学改性表面的 XPS 能谱的比较研究。探讨二者的化学改性机理, 为羊毛化学改性工艺的开发提供指导。

1 实验材料与方法

1.1 羊毛材料

选用纤维的直径为 $22.43 \pm 4.5 \mu\text{m}$ 的 2/22.15 tex 羊毛纱作为测试材料。

1.2 双氧水氧化处理

处理条件: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.7%; Na_2CO_3 0.2%; $\text{H}_2\text{O}_2 (> 30\%)$ 2.25%; 浴比 25:1; 温度 50°C 。处理后的羊毛纱用蒸馏水洗净晾干备用。

1.3 DCCA 处理

处理条件: DCCA 2% (o. w. f.); 温度 30°C ; pH 值为 4~4.5; 浴比 25:1。处理后的试样用蒸馏水充分漂洗晾干备用。

1.4 XPS 能谱测定

测试的羊毛纱线首先在索氏萃取器中用三氯甲烷萃取 5h(水浴温度为 70°C)以去除羊毛纱线表面的油脂, 然后在重蒸馏水中清洗。清洗后的纱线放在真空干燥器中干燥备用。测试前, 用双面胶将试

样粘贴在试样台上。由于纱线测试样的测试灵敏度高于纤维测试样^[4]。制样时纱线试样均按一个方向排列,并确保试样台面均被测试样覆盖。为了防止测试样被污染,所有的操作均用镊子进行。

测试仪器为英国VG公司ESCALAB MK II表面分析仪,测定的激发源为Al K_α(1486.6ev),电压15kV,功率300W。以Cl_s(285.0ev)为内标进行能量校正。

2 实验结果与讨论

2.1 氧化处理后羊毛表面元素含量的变化

由图1可知,随氧化处理的进行,N、O元素的含量有所增加,C元素的含量则有所减少。两种处理方法对S元素的影响有明显区别,双氧水处理使S元素的含量有所增加,而DCCA处理使表面S元素的含量有所减少。从目前的研究看^[1,2,6,10],氧化处理可以(部分)去除羊毛表面的类脂结构,使羊毛表面的高C层得到改性,因而处理后羊毛表面C元素含量的减少和有关的研究结果是一致的。由于N元素在蛋白结构中的含量基本可以视为常数^[1,2],由此也可以推测N元素(原子数%)含量的增加是C元素(原子数%)含量减少及其它元素含量的变化造成的。因而其它元素和N元素含量比可以比较元素数量的实际变化情况^[1,2]。从C/N比的变化看,两种处理方法的变化趋势基本一致,但DCCA

处理后的C/N比却比双氧水处理要小一些,由此可以看出,DCCA处理对羊毛表面高C类脂层的去除更为有效。从O/N比的变化看,氧化处理时羊毛表面的O数量的确有所增加,这是因为氧化处理氧化态引入了O元素所致。而从S/N比看,双氧水处理并没有使S元素数量增加,而DCCA处理却使S元素的数量明显减少,说明DCCA处理可以去除羊毛表面的部分S元素,另外,两处不同的处理方法对羊毛表面结构影响速率也有所不同,DCCA处理15min后的元素数量已经接近60~90min处理的结构状况,而双氧水处理则需要30~45min,虽然羊毛表面的改性速度和工艺条件有很大的关系,但从笔者的实验条件看,DCCA对羊毛表面结构的改性速度的确要快一些。

2.2 氧化处理羊毛表面的S_{2p}谱图分析

从图2看出,二种氧化处理方法在羊毛表面形成了不同的S元素价态结构。羊毛表面S_{2p}谱图通常在163.5~164.0ev和167~167.5ev的位置形成吸收峰,前者为S(II)峰,后者为-HSO₃(羊毛硫氨酸)形成的S(VI)峰^[1~2],未经化学处理羊毛表面随品种和存在的大气环境的不同均存在不同含量的S(VI)峰^[4]。双氧水处理后S(II)峰和S(VI)峰仍然存在,只是S(VI)峰的面积由于氧化处理而增加(图2a)。DCCA处理后,除存在S(II)峰和S(VI)峰外,在169.0~169.5ev处出现了一个新的峰(图2b)。

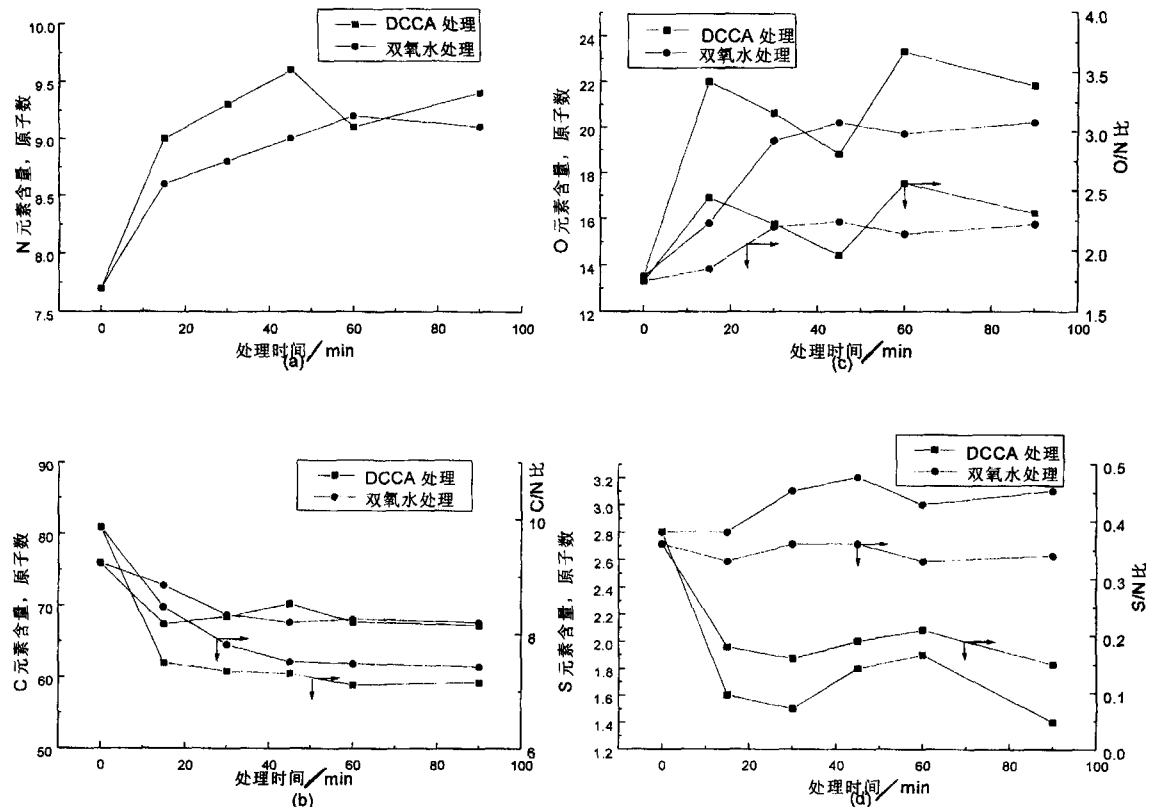


图1 氧化预处理对羊毛表面元素含量(原子数%)的影响。

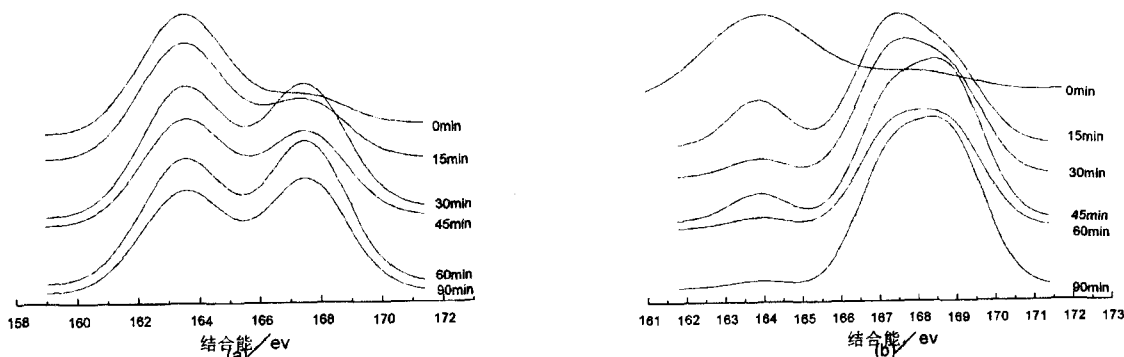


图2 两种化学处理羊毛表面的S_{2p}谱图(a. 双氧水处理; b. DCCA 处理)

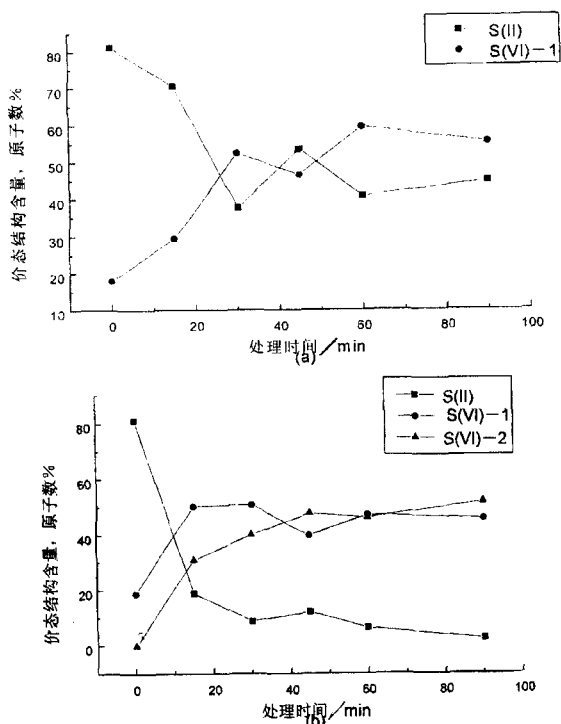


图3 S元素价态结构 (a. 双氧水处理; b. DCCA 处理)

根据文献[11]的比较分析,该峰为磺酰氯(-SO₂Cl)形成的S(VI)峰,在此记167~167.5ev处的S(VI)峰为S(VI)-1峰,169.0~169.5ev处的S(VI)峰为S(VI)-2峰。根据分峰分析各峰随氧化处理进行的变化情况如图3所示。从图3a看出,双氧水处理虽然使S(VI)结构含量增加,但从变化趋势看双氧水处理不能将羊毛表面的S(II)结构全部转化为S(VI)结构,相反DCCA处理即可将S(II)结构全部转化为S(VI)结构(图3b)。当DCCA处理30min后,S(II)结构已基本转化为S(VI)结构。在DCCA处理的氧化态结构中,S(VI)-1峰和S(VI)-2峰的含量基本接近。

2.3 讨论

从以上的实验结果看,二种氧化剂对羊毛的不同处理性能体现在下面几个方面,首先,他们对羊毛

表面类脂结构去除性能是不同的,DCCA对类脂的去除程度高于双氧水处理效果。而类脂去除的彻底与否将影响树脂吸附的牢度^[12]。其次,它们对羊毛表面S(II)结构的氧化性能明显不同,双氧水处理只能使部分S(II)结构氧化为S(VI)结构,而DCCA处理可以使S(II)结构完全氧化为S(VI)结构。最后值得注意的是,DCCA处理将使羊毛表面S含量减少,具体原因有待于进一步研究。

3 结论

双氧水和含氯氧化剂DCCA处理,羊毛表面的O元素含量将明显增加,对表面的高碳类脂层也有去除作用,但在类脂的去除程度上DCCA高于双氧水处理。另外双氧水处理后表面的S元素含量基本不变,而DCCA处理则使S元素含量明显减少,即可以去除羊毛表面部分S结构。在处理过程中,双氧水处理对羊毛表面近一半的S(II)结构不能氧化,而DCCA处理则可以使羊毛表面的S(II)结构完全氧化为S(VI)结构,表面的S(VI)结构主要以磺酸结构和磺酰氯结构形式存在。对羊毛表面类脂结构不同去除性能及对S结构的不同氧化性能可能是形成两种氧化剂对羊毛不同处理效果的原因。

参考文献

- [1] Christopher M. Carr and Ian H. Leaver, *Textile Res. J.*, 1986: 457~461
- [2] Landsay M. Dowling, Leslie N. Jones and Ian H. Leaver, *Textile Res. J.*, 1988: 640~645
- [3] J. Shao, C. M. Carr, C. P. Rowlands and J. Walton, *J. Text. Inst.* 1999: 459~468
- [4] 袁 骏等: X射线光电子能谱分析羊毛表面结构的研究,《纺织学报》,2001(2): 10~11
- [5] Zahn, H, Messmger and Hocker H., *Textile Res. J.* 1994: 554~555
- [6] J D Leeder, *Wool Sci. Rev.* 1986
- [7] W R Middlebrook and H Phillips, *J. S. D. C.*, 1941: 137~142
- [8] A N Davison and R Preston, *J. Text. Inst.* 1956: 685~681
- [9] H R Haefely, *Textilveredlung*, 1989: 271~276
- [10] 周文龙: 羊毛蛋白酶减量处理的研究, 中国纺织大学学位论文, 1998. 5
- [11] 王建祺等编著:《电子能谱学引论》北京: 国防工业出版社, 1992.
- [12] J. D. Leeder and J. A. Rippon, *J. S. D. C.*, 1985: 11~16