



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106521925 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201610944435.0

*D06M 101/06(2006.01)*

(22)申请日 2016.11.02

(71)申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道1800号

(72)发明人 范雪荣 王强 张杰 余圆圆  
王平 袁久刚 崔莉 张颖

(74)专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司 23211

代理人 张勇

(51)Int.Cl.

*D06L 4/50(2017.01)*

*D06L 1/16(2006.01)*

*D06M 11/34(2006.01)*

*D06M 13/372(2006.01)*

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种在气相中利用臭氧去除棉织物中棉籽壳的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在气相中利用臭氧去除棉织物中棉籽壳的方法,属于纺织技术领域。本发明利用臭氧的高氧化性对棉织物进行棉籽壳去除,去除率达到85%,与碱法、过氧化氢和酶法相比,效果更加显著。本发明方法使用臭氧气体去棉籽壳,不需要加热,可以节约能源,同时有害气体。臭氧法去棉籽壳操作简易,使用成本低。本发明还通过经过臭氧处理的棉织物进行自由基清除剂溶液净洗处理,去除织物上残留的羟基自由基、活性氧原子等,保证织物在后续放置过程中白度值、聚合度等性能指标稳定。

1. 一种在气相中利用臭氧去除棉织物中棉籽壳的方法,包括如下步骤:

(1) 将棉织物浸轧含有一定浓度的非离子渗透剂,反复浸轧三次,使其含带液率50-80%进入臭氧反应室中;

(2) 预先打开氧气阀门控制氧气流量在1.5L/min,然后打开臭氧反应器开关,待臭氧稳定后通入到臭氧反应室底部,控制通入到反应室内的臭氧体积浓度为0.07L/(min·L);反应室含一定水,水能溶解一定含量臭氧并延缓臭氧快速分解、溢散,织物在反应室的水溶液上方处理15min;

(3) 反应完成后,织物进行漂洗,除去一些残留的基团和杂质,漂洗完成后再水洗,最后进行烘干。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)的溶液中非离子渗透剂的浓度为1-2g/L。

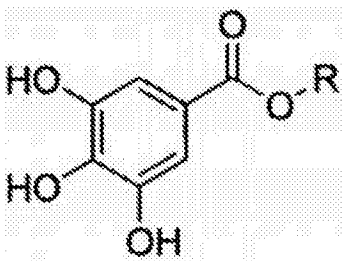
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)的带液率为50%-60%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)是先将经过臭氧处理的麻织物浸渍到自由基清除剂溶液中反应一段时间,然后将经过净洗的织物浸渍到热水中处理一段时间,最后再冷水洗,烘干。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述自由基清除剂为油溶性抗氧剂的链状的没食子酸烷醇酯、带有环状结构的没食子酸环烷醇酯、带有芳香结构的没食子酸芳醇酯、水溶性的没食子酸胺基酯。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述自由基清除剂为没食子酸胺基酯。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,在本发明的一种实施方式中,所述没食子酸胺基酯的结构式(1)如下:



式(1)

其中R为 或者



8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述进入到自由基清除剂溶液中进行漂洗的时间为10-30min。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述自由基清除剂的浓度为1-5%。

## 一种在气相中利用臭氧去除棉织物中棉籽壳的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种在气相中利用臭氧去除棉织物中棉籽壳的方法,属于纺织技术领域。

### 背景技术

[0002] 棉籽壳本身不是纤维上的共生物,当籽棉经过轧花后,棉籽和棉纤维得到了分离,但是仍有少量轧碎的棉籽壳的残片附着在纤维上。纤维经过纺纱后,它们便嵌在纱中,质地硬且颜色较深,严重影响了织物的外观,因此需要在棉织物的前处理过程中应予以去除。

[0003] 棉籽壳的化学组成是木质素、单宁、纤维素、半纤维素以及其他的多糖类,还有少量蛋白质、油脂和矿物质,木质素占25~28%左右。木质素是构成植物骨架的主要成分之一,其化学结构非常复杂,一般认为其基本结构单元是苯丙烷,共有三种基本结构:欲创木基丙烷,紫丁香基丙烷和对羟苯基丙烷,这些结构单元之间通过醚键和C-C键连接在一起,形成具有三维结构的天然酚类无规聚合物。但是关于木质素的化学组成,至今尚未能精确测定,目前仅知道其结构中存在较多的酚羟基。棉籽壳是比较难以去除的杂质之一。

[0004] 目前工业生产中,除棉籽壳的涉及的主要方法有碱法、酶法和过氧化氢法。

[0005] (1) 碱法是目前应用范围最广的方法,在反应时棉籽壳中的主要成分木质素上的酚羟基与烧碱作用,发生结构上的分解,相对分子质量降低,使其在碱液中的溶解度增大,从而被除去。同时,碱液中中加入亚硫酸氢钠,能使木质素形成易溶于碱的衍生物而被去除。另外,在高温烧碱中长时间作用,棉籽壳发生溶胀,变得松软,部分经过水洗和搓擦作用,便从织物上脱落下来。但实际生产中,由于棉籽壳结构的复杂性,碱法并不能完全除去织物表面的棉籽壳,而且要使用大量烧碱、表活,需要高温长时间的处理,处理后要大量热水、冷水洗涤,因此这种除棉籽壳的方法存在耗能、耗水、污染大、效率低的问题,与目前提倡的节能减排、经济环保的理念相左。碱法处方:氢氧化钠10g/L、亚硫酸氢钠1g/L、硅酸钠1g/L、十二烷基苯磺酸钠1g/L;工艺条件:浴比1:40,反应温度90℃,时间2h。

[0006] (2) 酶法是一种比较环保的方式,与碱法相比,酶法用水少,处理液废水污染小,但其效果如棉籽壳去除率要差一些。另外,由于棉籽壳中成分复杂,酶的专一性较高,每种酶只能针对处理一种或及其衍生物,棉籽壳由于其复杂的结构和组成注定了酶法使用的缺陷。已有的酶法处方:高效复合酶1.5g/L、氯化钠5.0g/L、调pH值6-7;流程:棉织物浸渍酶液(55~60℃)保温处理(60min)一热水洗(80℃)一冷水洗一烘干

[0007] (3) 过氧化氢是一种较强的氧化剂,它在碱性条件下能分解生产过氧根离子,在经过高温、强碱溶胀,对棉籽壳能有效降解去除。另外,它还能与棉籽壳中色素层的共轭双键反应,使其内外色素层原有的共轭系统断裂,发色体系遭到破坏,使棉籽壳消色达到去除的作用。但该处理方式需要高温、长时间处理,使用大量化学试剂,产生大量废水,且其氧化体系只能去除一部分杂质,去杂效果不太理想。已有报道的过氧化氢处方:30% $H_2O_2$ 5.0g/L、稳定剂1.0g/L、氢氧化钠调pH=11左右;流程:预处理的织物一浸渍处理液(95~100℃)一保温处理(100℃,60min)一热水洗(80℃)一冷水洗一烘干。

[0008] 目前的碱法,使用大量烧碱、助剂,处理后的废液污染较大(COD值高)难以处理,反应后要大量水洗,耗能耗水,流程较长,且处理之后并不能完全除去棉籽壳,去除率只有60%左右,效率较低。酶法处理,由于酶的专一性太强,不能针对棉籽壳中每一种杂质,且酶对棉籽壳的作用不如碱的效果好,去除率只有40%左右,去杂效果较差。过氧化氢氧化性较好,同时有去杂效果,但要使用大量烧碱、化学试剂,需要高温处理,处理后需要大量水洗涤,污染较大,棉籽壳的去除率只有65%,效果不太理想。

[0009] 因此,有必要开发新的方法以克服这些问题。

## 发明内容

[0010] 为了解决现有棉织物中棉籽壳去除所存在的诸多问题,本发明提供了一种在气相中利用臭氧去除棉织物中棉籽壳的方法。本发明方法利用臭氧的强氧化性使棉籽壳组物质逐步发生断裂、分解,并逐渐消除其色素,最终除去棉籽壳。臭氧与棉籽壳作用强,不需要高温加热处理,也不需要大量化学试剂,漂白后只需进行还原漂洗不需要消耗大量水,无废水处理难题,是一种高效、节能的前处理方式。

[0011] 本发明利用臭氧对棉籽壳的作用,来除去织物表面棉籽壳,先将经过预处理的棉织物浸轧含一定非离子渗透剂的溶液,使其含一定带液率,然后进入臭氧反应室中,使织物和臭氧接触一段时间反应,然后经过净洗除去织物上残余的臭氧活性基团,然后经过热水洗、冷水洗,最后进行烘干。

[0012] 本发明的在气相中利用臭氧去除棉织物中棉籽壳的方法,包括如下步骤:

[0013] (1) 将棉织物浸轧含有一定浓度的非离子渗透剂,反复浸轧三次,使其含带液率50-80%进入臭氧反应室中;

[0014] (2) 预先打开氧气阀门控制氧气流量在1.5L/min,然后打开臭氧反应器开关,待臭氧稳定后通入到臭氧反应室底部,控制通入到反应室内的臭氧体积浓度为0.07L/(min·L);反应室含一定水,水能溶解一定含量臭氧并延缓臭氧快速分解、溢散,织物在反应室的水溶液上方处理15min;

[0015] (3) 反应完成后,织物进行漂洗,除去一些残留的基团和杂质,漂洗完成后再水洗,最后进行烘干。

[0016] 在本发明的一种实施方式中,所述步骤(1)的溶液中非离子渗透剂的浓度为1-2g/L。

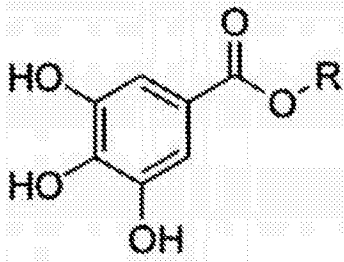
[0017] 在本发明的一种实施方式中,所述步骤(1)的非离子渗透剂可以是渗透剂JFC、JFC-1、JFC-2、JFC-E等。

[0018] 在本发明的一种实施方式中,所述步骤(3)是先将经过臭氧处理的棉织物浸渍到自由基清除剂溶液中反应一段时间,然后将经过净洗的棉织物浸渍到热水中处理一段时间,最后再冷水洗,烘干。利用自由基清除剂对经臭氧处理的棉织物进行净洗处理,去除棉织物上残留的羟基自由基、活性氧原子等,防止了棉织物上残留的羟基自由基、活性氧原子等导致纤维在以后存储过程中发生脆损和泛黄和棉织物力学性能降低。

[0019] 在本发明的一种实施方式中,所述自由基清除剂为油溶性抗氧剂的链状的没食子酸烷醇酯、带有环状结构的没食子酸环烷醇酯、带有芳香结构的没食子酸芳醇酯、水溶性的没食子酸胺基酯等。

[0020] 在本发明的一种实施方式中,所述自由基清除剂为没食子酸胺基酯。

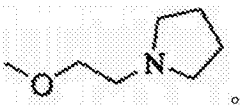
[0021] 在本发明的一种实施方式中,所述没食子酸胺基酯的结构式(1)如下:



[0022]

式(1)

[0023] 其中R为 或者



[0024] 在本发明的一种实施方式中,所述自由基清除剂的浓度为1-5% (m/v)。

[0025] 在本发明的一种实施方式中,所述浸渍到自由基清除剂溶液中的反应的时间为10-30min。

[0026] 在本发明的一种实施方式中,所述热水的温度为40-60℃。

[0027] 在本发明的一种实施方式中,所述烘干是在60-80℃下进行。

[0028] 本发明的优点和效果:

[0029] (1) 本发明利用臭氧的高氧化性对棉织物进行棉籽壳去除,去除率达到80%,与碱法的60%、过氧化氢的65%和酶法的45%相比,效果更加显著。

[0030] (2) 使用臭氧气体去棉籽壳,不需要加热,可以节约能源,同时大量减少二氧化碳、二氧化硫等有害气体排入到大气中。臭氧法去棉籽壳操作简易,使用成本较碱法和酶法大幅降低,碱法使用成本为0.15元/米,过氧化氢法使用成本0.25元/米左右,臭氧的使用成本在0.05元/米。

[0031] (3) 本发明方法,在气相中利用臭氧对织物处理后,反应室中的臭氧能保证对棉籽壳充分降解,织物表面变得柔软、光滑,手感较好,棉籽壳的去除率在85%以上,而且由于流程较短(反应时间15min),对纤维损伤小,去效率较高。

[0032] (4) 本发明还通过经过臭氧处理的棉织物进行自由基清除剂溶液净洗处理,去除织物上残留的羟基自由基、活性氧原子等,保证织物在后续放置过程中白度值、聚合度等性能指标稳定。

### 具体实施方案

[0033] 带液率:带液率=(浸轧溶液后织物质量-浸轧溶液前织物质量)/浸轧溶液前织物质量。

[0034] 白度:表征物体白色程度的量。通过颜色三刺激值(L,a,b),由亨特,或CIE等白度公式计算出相应的白度值。

[0035] 返黄值:返黄指试样经过一定时间的储存后,在环境或其他因素的影响下,出现白

度下降的现象。而返黄的程度由返黄值来确定。

[0036] 聚合度(DP) (Degree of Polymerization): 衡量聚合物分子大小的指标。以重复单元数为基准, 即聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值, 以 $n$ 表示; 以结构单元数为基准, 即聚合物大分子链上所含单个结构单元数目。

[0037] 下面是对本发明进行具体描述。

[0038] 实施例1: 棉织物中棉籽壳去除

[0039] 采用以下方法对经过退浆处理的织物中的棉籽壳去除:

[0040] (1) 将经过退浆的棉织物浸渍到含有浓度为1g/L的非离子渗透剂溶液中, 反复浸轧三次使其带液率为80%, 然后进入臭氧反应室;

[0041] (2) 预先打开氧气阀门控制流量在1.5L/min, 然后打开臭氧发生器开关, 待臭氧稳定后通入到反应室底部, 控制通入到反应室内的臭氧体积浓度为0.07L/(min·L); 反应室底部含一定水能溶解一定含量臭氧延缓臭氧快速分解、溢散, 织物在反应室中水溶液上方处理时间为15min;

[0042] (3) 反应完成后, 棉织物进入到浓度为2%的没食子酸胺基酯A溶液中漂洗反应20min, 漂洗完成后再继续进行热水洗、冷水洗, 最后进行烘干。其中没食子酸胺基酯的结构式如式(1), 没食子酸胺基酯A的R基团分别为



[0043] 实施例2: 棉织物中棉籽壳去除

[0044] 采用以下方法对经过退浆处理的棉织物中的棉籽壳去除:

[0045] (1) 将经过退浆的棉织物浸渍到含有浓度为2g/L的非离子渗透剂溶液中, 反复浸轧三次使其带液率为60%, 然后进入臭氧反应室;

[0046] (2) 预先打开氧气阀门控制流量在1.5L/min, 然后打开臭氧发生器开关, 待臭氧稳定后通入到反应室底部, 控制通入到反应室内的臭氧体积浓度为0.07L/(min·L); 反应室底部含一定水, 水能溶解一定含量臭氧延缓臭氧快速分解、溢散, 织物在反应室中水溶液上方处理时间为15min;

[0047] (3) 反应完成后, 棉织物进入到浓度为1%的没食子酸胺基酯A溶液中漂洗反应30min, 漂洗完成后再继续进行热水洗、冷水洗, 最后进行烘干。

[0048] 实施例3: 棉织物中棉籽壳去除

[0049] 采用以下方法对经过退浆处理的棉织物中的棉籽壳去除:

[0050] (1) 将经过退浆的棉织物浸渍到含有浓度为1.5g/L的非离子渗透剂溶液中, 反复浸轧三次使其带液率为80%, 然后进入臭氧反应室;

[0051] (2) 预先打开氧气阀门控制流量在1.5L/min, 然后打开臭氧发生器开关, 待臭氧稳定后通入到反应室底部, 控制通入到反应室内的臭氧体积浓度为0.07L/(min·L); 反应室底部含一定水, 水能溶解一定含量臭氧延缓臭氧快速分解、溢散, 织物在反应室中水溶液上方处理时间为15min;

[0052] (3) 反应完成后, 棉织物进入到浓度为5%的没食子酸胺基酯A溶液中漂洗反应10min, 漂洗完成后再继续进行热水洗、冷水洗, 最后进行烘干。

[0053] 实施例4: 不同处理方法对棉织物的影响

[0054] 方案1: 省略实施例1中的没食子酸酯溶液漂洗步骤, 其他条件与实施例1一致。

[0055] 方案2:使用3%的亚硫酸氢钠溶液代替没食子酸胺基酯A溶液,其他条件与实施例1一致。

[0056] 方案3:使用3%的过氧化氢酶溶液代替没食子酸胺基酯A溶液,其他条件与实施例1一致。

[0057] 方案4:使用没食子酸环烷醇酯代替没食子酸胺基酯A,其他条件与实施例1一致。

[0058] 方案5:使用传统的煮-漂-浴方法进行一浴精练-漂白,具体方法是:

[0059] 1) 工艺处方:30%双氧水15g/L、100%氢氧化钠5g/L、35%硅酸钠6g/L、稳定剂2g/L、高效精练剂5g/L;其中浴比1:10;

[0060] 2) 工艺流程及条件:织物润湿—练漂(沸煮40-50min)—热水洗(80-85℃)—温水洗(70-80℃)—冷水洗—晾干,待测定。

[0061] 方案6:使用冷轧堆法一浴方法进行一浴精练-漂白,具体方法是:

[0062] 1) 工艺处方:100%双氧水18g/L、100%氢氧化钠40g/L、过硫酸钾4g/L、稳定剂6g/L、高效精练剂5g/L;

[0063] 2) 工艺流程及条件:坯布—浸渍(室温,100~110%)—包封堆置(室温,24h)—热碱煮洗(3g/L净洗剂,2g/L纯碱,95度,3~5min)—热水洗(95度以上)—温水洗(75~80度)—冷水洗—晾干,待测定。

[0064] 对实施例1-4处理前后棉织物,比较棉籽壳去除率、毛效、杂质去除效果、断裂强度等,结果如表1所示。由表1可知,采用本发明的实施例1-3的方法;(1)可以使棉籽壳去除率达到85%左右,完全超过了传统工艺处理的效果;(2)处理后,织物的毛效提高,织物杂质(果胶、蜡质)去除效果较好,可达81%左右,比传统工艺提高了11%左右;(3)与传统方法相比,所需时间短、温度低,不污染环境;由于不需要高温浓碱处理,织物的潜在损伤较小。

[0065] 表1臭氧处理前后比较

	棉籽壳去除率%	毛效 cm	杂质去除率%	断裂强度		
				处理后	放置 30 天	放置 60 天
原布	0	0	0	1346	1343	1340
实施例 1	85	14	81	1254	1197	1135
实施例 2	83	13	80	1233	1189	1108
实施例 3	88	15	82	1128	1038	978
实施例 4 的方案 1	84	13	79	1254	1073	822
实施例 4 的方案 2	83	12	78	1254	1088	922
实施例 4 的方案 3	84	14	80	1254	1092	933
实施例 4 的方案 4	84	13	80	1254	1162	1125
实施例 4 的方案 5	77	12	73	1023	933	812
实施例 4 的方案 6	75	10	70	1120	928	836

[0066] 其中:原布是指臭氧处理前的织物。

[0067] 对实施例1-4处理前后棉织物进行白度和聚合度测定,并在相同条件下放置,测定放置一段时间后的织物的白度和聚合度,结果如表2所示。由表2可知采用本发明的实施例1-3的方法,放置时不易泛黄,白度稳定性好。

[0069] 表2臭氧处理前后变化

	白度			聚合度		
	初始	放置 30 天	放置 60 天	初始	放置 30 天	放置 60 天
原布	13	13	13	3263	3263	3263
实施例 1	83	82	80	2610	2488	2410
实施例 2	84	81	79	2610	2480	2405
实施例 3	83	80	79	2610	2485	2409
实施例 4 的方案 1	83	74	67	2610	2350	2109
实施例 4 的方案 2	83	79	71	2610	2167	1869
实施例 4 的方案 3	83	80	75	2610	2133	1936
实施例 4 的方案 4	83	76	72	2610	2480	2402
实施例 4 的方案 5	82	75	69	2258	1955	1744
实施例 4 的方案 6	81	73	67	2282	2036	1869

[0071] 其中：原布是指臭氧处理前的织物。

[0072] 虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。