

目 录

1 绪论	1
1.1 羊毛纤维的结构与形态特征	1
1.1.1 羊毛纤维的分子结构	1
1.1.2 羊毛纤维的形态特征	2
1.2 羊毛表面改性的现状与发展趋势	4
1.2.1 羊毛防毡缩整理的现状与发展趋势	5
1.2.2 抗静电整理	6
1.2.3 抗菌防蛀整理	6
1.2.4 阻燃整理	7
1.2.5 远红外整理	8
1.3 羊毛亲水性及吸湿的研究发展	8
1.4 研究内容及意义	10
1.4.1 研究的目的和意义	10
1.4.2 研究的主要内容	10
2 蛋白酶对羊毛的处理	12
2.1 实验原理	12
2.1.1 DCCA 羊毛改性原理	12
2.1.2 蛋白酶羊毛改性原理	12
2.1.3 正交试验原理及 SPSS 软件的应用	12
2.1.3.1 正交试验原理	12
2.1.3.2 SPSS 软件	14
2.2 实验材料、试剂及仪器	14
2.2.1 实验材料	14
2.2.2 实验试剂	14
2.2.3 实验仪器	15
2.3 实验方法及工艺	15
2.3.1 DCCA 预处理	15
2.3.2 蛋白酶预处理	16
2.4 性能测试	16
2.4.1 纤维断裂强力的测试	16

2.4.2 毛条减量率的测试·····	17
2.4.3 扫描电镜观察·····	17
2.4.4 XPS 表面元素测试·····	17
2.4.5 XRD 图谱·····	17
2.4.6 白度测试·····	17
2.4.7 回潮率测试·····	17
2.4.8 干燥速率的测试·····	18
2.5 结果与讨论·····	18
2.5.1 DCCA 最佳工艺·····	18
2.5.1.1 DCCA 浓度对工艺效果的影响·····	18
2.5.1.2 pH 值对工艺效果的影响·····	20
2.5.1.3 温度对工艺效果的影响·····	22
2.5.1.4 时间对工艺效果的影响·····	23
2.5.1.5 DCCA 最佳工艺·····	24
2.5.2 蛋白酶最佳工艺·····	25
2.5.2.1 蛋白酶浓度对工艺效果的影响·····	26
2.5.2.2 pH 值对工艺效果的影响·····	28
2.5.2.3 温度对工艺效果的影响·····	29
2.5.2.4 时间对工艺效果的影响·····	30
2.5.2.5 蛋白酶最佳工艺·····	32
2.5.3 蛋白酶二步法最佳工艺对羊毛的结构与性能的影响·····	32
2.5.3.1 扫描电镜观察·····	32
2.5.3.2 XPS 表面元素分析·····	33
2.5.3.3 XRD 图谱分析·····	34
2.5.3.4 蛋白酶处理对白度的影响·····	35
2.5.3.5 蛋白酶处理对断裂强力的影响·····	36
2.5.3.6 蛋白酶处理对吸湿性能的影响·····	36
2.5.3.7 蛋白酶处理对干燥速率的影响·····	36
3 高温热湿处理·····	38
3.1 实验原理·····	38
3.2 实验材料及仪器·····	38
3.2.1 实验材料·····	38
3.2.2 实验仪器·····	38
3.3 性能测试·····	38

3.3.1 芯吸高度的测试·····	38
3.3.2 其它性能测试·····	38
3.4 结果与讨论·····	39
3.4.1 高温热湿处理最佳工艺·····	39
3.4.1.1 湿度对工艺效果的影响 ·····	39
3.4.1.2 温度对工艺效果的影响 ·····	40
3.4.1.3 时间对工艺效果的影响 ·····	41
3.4.1.4 高温热湿处理最优工艺·····	42
3.4.2 最佳工艺处理对羊毛的结构与性能的影响·····	42
3.4.2.1 扫描电镜观察·····	42
3.4.2.2 XRD 图谱分析·····	43
3.4.2.3 高温热湿处理对白度的影响·····	44
3.4.2.4 高温热湿处理对断裂强力的影响·····	44
3.4.2.5 高温热湿处理对吸湿性能的影响·····	45
3.4.2.6 高温热湿处理对干燥速率的影响·····	45
4 不同方法处理后羊毛的性能比较·····	46
4.1 纤维表面元素的变化 ·····	46
4.2 纤维结晶区的变化 ·····	46
4.3 纤维外观的变化·····	48
4.4 纤维断裂强力的变化·····	49
4.5 毛条吸湿性能的改善·····	50
4.6 毛条干燥速率的改善·····	50
5 结论·····	51
致谢·····	52
参考文献·····	53
附录·····	56

1 绪论

随着消费需求向着多元化、个性化方向发展,人们的服饰进一步由低档、耐穿型向高档、轻薄型转变。羊毛是一种天然的蛋白质纤维材料,它具有许多吸湿性好,光泽柔和,手感好,保温性好,耐磨有弹性等优点^[1]。

21 世纪的面料正朝着舒适、健康和功能性的方向发展,而具有吸湿快干功能的织物即是其中最重要的一类。羊毛作为一种珍贵的生态纤维,历来在高档正式服装及御寒服装方面称雄于市,但随着人民物质文化生活水平的提高,人们对以天然羊毛为原料的厚重的毛织物的要求不再是具有单纯的保暖功能,因此,羊毛织物的吸湿快、环保、轻薄等性能已成为人们追求时尚^[2]。

羊毛纤维是一种天然的蛋白质纤维材料,由彼此相互联结的表面鳞片及皮质层组成。其优点是吸湿性好,光泽柔和,手感好,保温性好,耐磨有弹性,但因鳞片表层性质稳定,保护纤维内部不易受到不同种类化学试剂的影响,使得羊毛的服用性能受到了一定的限制。

近几十年,羊毛织物的功能性后整理在国内外已有了较深的研究,后整理技术从最初的防毡缩整理,阻燃整理,拒水整理和抗皱整理等几种,发展至现今的近二十种。功能性后整理技术不仅有最基础的物理化学整理,而且有诸如溶胶-凝胶技术和环保型生物技术的高新技术^[3]。现如今,功能性后整理的羊毛织物广泛应用于汽车、建筑、船舶、家居用品以及服装行业。向多元化领域开发新型的功能性羊毛纺织品,提高毛纺织品的附加值,对于扩大国内外市场和改革纺织行业的旧模式意义非凡。

以往的研究都主要侧重于羊毛的防缩,阻燃等整理,对于改善羊毛织物的舒适性,也只局限消除羊毛织物穿着时产生的刺痒感的研究。而羊毛本身具有良好的吸湿性,如果能对纯羊毛织物进行改性,使其具有优良的亲水性和较快的润湿速率,这样不仅发挥了羊毛优良的天然特性,而且将功能性和大自然有机地结合起来,大大拓宽了亲水性材料的研究范围,也会给羊毛织物的服用范围带来新的发展。

1.1 羊毛纤维的结构与形态特征

1.1.1 羊毛纤维的分子结构

羊毛是天然蛋白质纤维,其纤维大分子是由许多种 α -氨基酸以肽键联结构成的多缩氨基酸链为主链。在组成羊毛的二十多种氨基酸中,二氨基酸-精氨酸、松氨酸,二羧基酸-谷氨酸、天冬氨酸和含硫氨基酸-胱氨酸等含量为最高,从而,在羊毛角蛋白

大分子主链间能形成盐式键、二硫交联和氢键等空间横向联键^[4]（如图 1.1）。由于羊毛大分子的侧链拥有大量的氨基和羧基，其纤维具有呈酸性又呈碱性的两性性质。

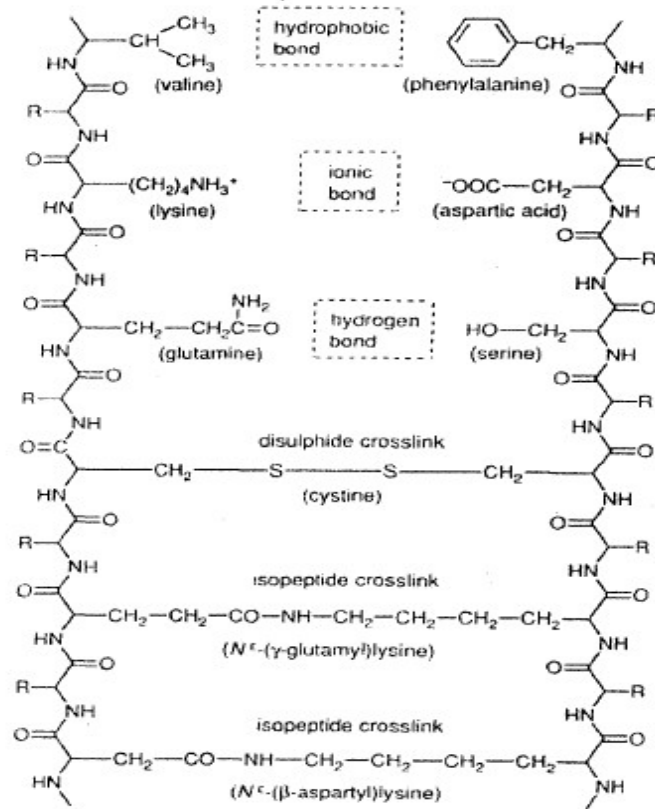
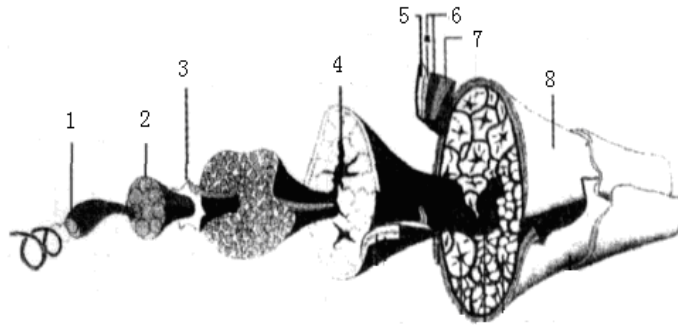


图 1.1 羊毛纤维分子间的作用力示意图

Fig.1.1 The diagram of interaction in wool fiber molecular

1.1.2 羊毛纤维的形态特征

通过光学和电子显微镜的研究表明：羊毛纤维是由许多细胞聚积而成，根据性质可分为：鳞片层（Cuticle cell）、皮质层（Orthocortical cell and parocortical cell）和髓质层（如图 1.2），细胞间以细胞间质联接，其厚度为 28~38nm，并具有三层结构^[5]（ β - γ - β 的“三明治”结构）。



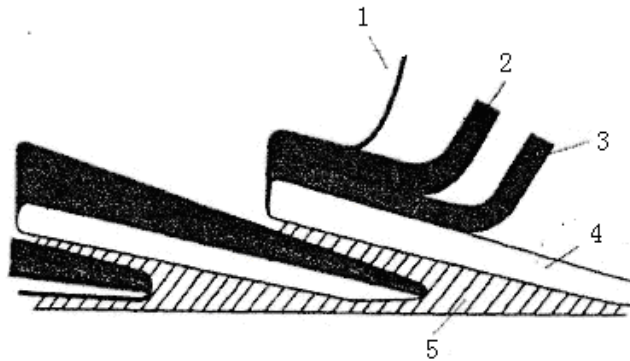
1- 左螺旋分子组合 2-低硫蛋白质 3-高硫蛋白质
4-细胞核残留物 5-外表皮层 6-次表皮层 7-内表皮层 8-鳞片

图 1.2 羊毛纤维的各层次结构综合示意图

Fig.1.2 The structure of wool fiber

(1-Left-handed coiled-coil rope 2-Low-S-proteins 3-High-S proteins 4-Nuclear remnant 5-Epicuticle 6-Exocuticle 7-Endocuticle 8-cuticle)

鳞片层位于纤维的外层并覆盖着整个皮质层，是毛发纤维所特有的结构。其主要作用是保护羊毛不受外界条件的影响，从而决定了羊毛的许多性能，如特殊的光泽和缩绒性，染色困难，洗涤尺寸不稳定性及穿着的刺痒感等^[6]。羊毛的鳞片层由鳞片表层、鳞片外层和鳞片内层组成，约占羊毛总量的10%^[7]（如图1.3）。



1-外表皮层 2-次表皮层 A 3-次表皮层 B 4-内表皮层 5-细胞间质

图 1.3 鳞片构成示意图

Fig.1.3 The structure of wool scale

1-Epicuticle 2-Exocuticle-A 3-Exocuticle-B 4-Endocuticle 5-Intercellular cement

(1) 鳞片表层 (Epicuticle, 简称 Epi 层), 又称表皮细胞薄膜层, 厚度仅约为 5nm, 它可能源于未成熟角质细胞的原生膜^[7]。鳞片表皮大约由四分之三的蛋白质和四分之一类脂物组成, 其中蛋白质部分胱氨酸含量约为 12%, 甘氨酸、丝氨酸、谷氨酸和谷氨酰胺的含量也较高^[8]。类脂物部分为脂肪酸混合物, 主要是 18-甲基二十烷酸, 并可能通过胱氨酸残基形成共价键结合^[9]。鳞片表层为单层脂类结构, 非极性基团外露且结构紧

密，因此具有极强的疏水性和良好的化学惰性。

(2) 鳞片外层 (Exocuticle, 简称 Exo 层), 位于 Epi 层内侧, 厚度约为 100-200nm, 是典型的角质化蛋白, 含有丰富的氨基酸残基, 大约每五个氨基酸残基就有一个二硫键交联^[10]。结构坚硬难以被膨化, 既是羊毛鳞片的主要部分, 也是羊毛结构中含硫量最高的部位。它可被细分为 Exo-“A” (简称外 A 层) 和 Exo-“B” (简称外 B 层) 两层^[11]。外 A 层位于外侧, 胱氨酸残基含量高于外 B 层的含量, 可达 35% (摩尔分数), 即每三个氨基酸残基中就会有一个难以被蛋白酶消化的胱氨酸残基, 结构较为稳定。

(3) 鳞片内层 (Endocuticle, 简称 End 层), 位于鳞片层的最内层, 在整个鳞片中的厚度分布不均, 约为 100-150nm, 由含硫量很低的非角质蛋白质构成, End 层中胱氨酸残基含量低, 约为 3%, 但极性氨基酸的含量相当丰富, 所以其化学性质活泼, 易于被膨化, 也可被蛋白酶降解^[12]。

皮质层是羊毛纤维的主体部分, 其主要成分是依靠分子引力、盐式键、二硫键和氢键等相结合, 呈较为稳定的空间螺旋状态的大分子, 我们称之为 α -角蛋白蛋白质。 α -角蛋白的基本结构是 3 个右手 α -螺旋彼此缠绕形成一个左手超螺旋的原纤维, 9 个原纤维围绕其他 2 个原纤维排列形成微纤维, 微纤维又组装成巨原纤维, 若干个巨原纤维堆积排列形成皮质细胞^[13]。在一定条件下, 受到张力作用, 由于大分子链伸展, α -角蛋白会转变为 β -角蛋白, 张力撤去后, 在一定条件下, 它又可恢复为原来的弯曲状态, 即 α -角蛋白^[14]。

细胞间质是由细胞复合物 (Cell Membrane Complex, 简称 CMC) 组成, 存在于羊毛细胞 (包括鳞片细胞和皮质细胞) 之间, 呈网状分布在羊毛结构中, 是羊毛纤维中唯一的连续相, 因此对羊毛的机械性能起着至关重要的作用^[15]。细胞膜复合物能被酶或甲酸部分地溶解或破坏, 其主要由胞间粘结物 (Intercellular Cement), 类脂双分子结构和阻抗膜 (Resistant Membranes) 三部分构成。胞间粘结物由低交联的非角朊蛋白质组成, 易于溶胀和受到化学试剂和蛋白酶的 attack^[16]。阻抗膜是化学惰性的, 具有耐蛋白水解, 耐强酸、强碱、氧化剂和还原剂作用的性能。

细胞核残留物由高硫含量物质、空穴、少量的色素和矿物质组成^[17]。

1.2 羊毛表面改性的现状与发展趋势

羊毛的表面改性是通过对羊毛表层的化学物理改性赋予羊毛原来并不具有的一些特性, 从而提高羊毛的附加值, 扩大羊毛的服用范围。

目前, 羊毛纺织面料生产所采用的改性整理工艺主要有防毡缩整理、抗静电整理、抗菌防蛀整理、弹性整理、阻燃整理、远红外整理以及抗紫外线整理等^[18]。

1.2.1 羊毛防毡缩整理的现状与发展趋势

羊毛表面鳞片的根部附着于毛干，尖端伸出毛干的表面并指向毛尖，由于滑动方向的不同，产生摩擦阻力的差异，而逆鳞片摩擦系数总是大于顺鳞片摩擦系数，这一现象称为定向摩擦效应^[19]。羊毛在受到湿热及机械外力的反复作用条件下，由于这种摩擦差异，纤维集合体逐渐收缩紧密，并相互穿插纠缠，交编毡化，从而产生毡缩现象^[20]。由于羊毛结构的复杂性，其高度恢复弹性、卷曲及细度也会对羊毛的毡缩产生影响。目前，防毡缩的主要途径是破坏鳞片层和用树脂沉积于纤维表面两种途径。

从保护环境的角度来分，防毡缩方法可分为氯化法和非氯化法。工业上最常用的是氯化—赫科塞特（Chlorine—Hercosett）防毡缩工艺。通过氯化处理，破坏角胱中的二硫键（-S-S-）结构，将羊毛鳞片部分或者全部剥离以降低定向摩擦效应，使得羊毛的毡缩性能降低。这种方法处理的织物虽然手感较好，但容易泛黄，更重要的是处理后的废水含有有机卤化物 AOX 会严重的污染环境。

非氯化防毡缩法主要有四种：

（1）树脂法。该方法主要是对羊毛纤维表面的改性处理。高聚物首先在纤维表面聚合成膜，通过覆盖鳞片，减少纤维间的定向位移，改变纤维表面的定向摩擦性能，同时，纤维表面上的活性基团被高聚物大分子链上的活性基团通过化学作用相结合，纤维相互交联，相互移动受到阻碍，从而达到防毡缩的目的。但研究发现，树脂法虽然工艺简单，成本较低，适合工业化生产，但整理前与整理后的羊毛织物在手感上有着显著的差异，并且可能会由于水洗等因素使得防缩耐久性下降^[21]。常用的树脂类型有聚氨酯类树脂、聚酰胺表氯醇类、聚醚类及有机硅类等。

（2）生物酶法。蛋白酶作为一种天然的生物催化剂，具有高度的专一性和高效性。它的反应机理是：蛋白酶吸附到羊毛表面后，与细胞膜复合物（CMC）、内角质层和皮质层作用，催化分解羊毛鳞片层中的胱氨酸，把部分二硫键转变成硫氨酸；同时通过鳞片边缘渗入到鳞片层内部，局部鳞片层受到破坏并脱落，从而降低羊毛的定向摩擦效应，达到防毡缩的目的^[22]。早在 1941 年，W. R. Middlebrook 等首先报导了用蛋白酶进行羊毛毡缩处理的研究成果，但是，蛋白酶一步法难以达到机可洗的要求，并且处理后羊毛的白度和强力会受到较大的影响^[23]。目前，所采用的多为先用双氧水预处理，再用蛋白酶处理两步法，能在一定程度上改善羊毛的防毡缩性能。

（3）等离子体法。在纺织业，主要是利用常温或低温等离子体对羊毛进行整理。其作用机理是：羊毛受到高能粒子的轰击后，其纤维表面的鳞片层因受到刻蚀作用而遭到破坏，不仅降低了纤维的定向摩擦效应，而且引进了亲水性基团，使得羊毛纤维表面由中性转为极性表面，从而提高了羊毛织物的防毡缩效果^[24]。

研究发现，经过等离子体防毡缩后整理的羊毛织物不仅可以达到机可洗的要求，而

且毛织物的润湿性也得到了改善。其中,羊毛表层的胱氨酸转变为磺基丙氨酸,是增加对水的吸附作用的主要原因,另外,除了降低羊毛表层交联密度,增加磺基丙氨酸以外,内表皮和鳞片层细胞膜的复合物也被改性,因而加快了水分子的扩散^[25]。

近年来,也有将壳聚糖应用于羊毛织物的防毡缩整理,但是工业上通常会采用两种或两种以上的方法,联合处理羊毛织物,以获得更好的尺寸稳定性。

1.2.2 抗静电整理

1756年罗伯特·塞默首先发现了不同纤维之间摩擦带电现象,在近二百六十年里,人们一直将毛纺织品的抗静电后整理作为纺织行业的研究重点,其整理技术已相对成熟。羊毛纤维相互之间或与其他物体相互接触并产生摩擦时,易引起电荷在纤维和物体表面的转移,从而产生静电现象^[26]。对于纯羊毛织物的抗静电整理有:

(1) 通过具有亲水性的非离子表面活性剂或高分子物质对羊毛纺织品进行整理,提高纤维的吸湿性能,改善电荷在纤维上的聚集,降低毛织物的导电性,从而获得抗静电的效果^[27]。

(2) 利用纤维的电序列和摩擦配对原理,将与羊毛纤维的带电序列表对称位置上的整理剂附着在羊毛纤维表面,中和羊毛在摩擦过程产生的电荷,从而消除或减弱静电量,获得抗静电的效果^[28]。何天虹等研究发现,聚四氟乙烯对羊毛进行后整理,可以获得良好的抗静电效果。

1.2.3 抗菌防蛀整理

羊毛织物在服用以及贮藏过程中,极易受到蛀虫和螨虫的侵害。通过凝胶电泳法等对蛀虫幼体的排泄物进行分析,结果表明大多数的排泄物中含有胱氨酸、甘氨酸、组氨酸,因此防蛀整理主要是利用化学药品阻碍羊毛分子上的二硫键变性或还原,达到抑制蛀虫幼体消化酶的功能,同时通过分析排泄物中胱氨酸等含量来判断防蛀效果^[29]。

此外,由于羊毛制品不易经常洗涤,尤其是公共场所的羊毛制品,更容易受到细菌和霉菌的污染,不仅对人体健康有潜在危害,而且会直接影响到毛织物的质量。通过抗菌防霉的后整理方法,赋予纤维抑制细菌和霉菌的呼吸,杀灭有害微生物的能力,切断传播途径,最终达到抗菌效果。

毛织物的抗菌整理剂主要有3类:

(1) 有机硅-季铵盐类。这类整理剂是通过季铵盐类中的阳离子以化学键结合在纤维表面,通过静电吸引处于微生物表面的阴离子,从而束缚细菌的活动自由度,抑制其呼吸功能,达到抗菌效果^[30]。

蔡祥^[31]等研制出的一种新型抗菌剂CL,对试验结果分析发现,该整理剂不仅对革兰

氏阳/阴性菌、酵母菌都具有优良的抗菌作用，而且处理后的羊毛织物耐洗性良好，手感柔软。

(2) 壳聚糖, 结构式见图1.4。壳聚糖抗菌整理原理是：壳聚糖在酸性溶液中转化的铵盐能够与微生物中带负电荷的细胞质相结合，从而达到杀灭有害微生物的效果。试验表明，壳聚糖的抗菌活性会随着其浓度的增加而增大，且由其对白色念珠菌、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌作用^[32]。

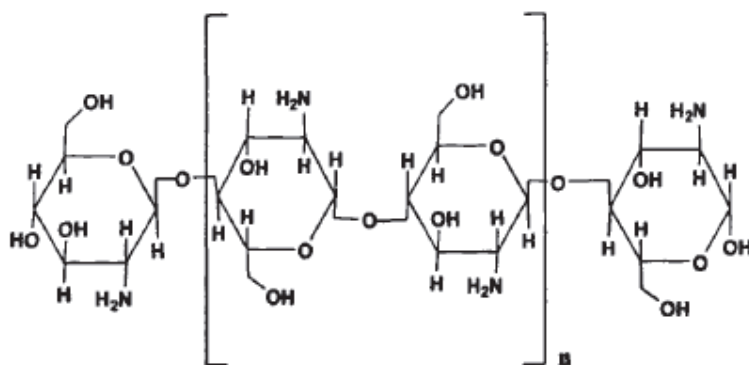


图1.4 壳聚糖结构式

Fig.1.3 The structure of Chitosan

卢娜^[33]等采用壳聚糖和柠檬酸对羊毛织物进行抗菌整理，研究发现：壳聚糖与柠檬酸相结合的方法，使得羊毛织物的抗菌性有大幅度的提高，同时改善了羊毛织物的折皱性能，而对断裂强力和白度影响不大。

Hsieh S.-PH, Huang Z.K^[34] 等人应用壳聚糖和柠檬酸对羊毛织物进行整理，发现经高锰酸钾氧化处理的羊毛织物经壳聚糖和柠檬酸溶液处理后，与柠檬酸发生交联反应，并具有良好的抗菌性能，但其抗菌性能、柔软度、伸长率均随水洗次数的增加而下降。

(3) 纳米高科技整理技术。近年来，随着微胶囊技术及纳米技术的不断发展，可将纳米Ag或ZnO、TiO₂等应用于羊毛织物，通过其与细菌中的蛋白结合，使细菌变性或失活，使织物达到一定的抗菌效果^[35]。

1.2.4 阻燃整理

阻燃整理是主要是阻燃整理剂通过吸热作用、覆盖作用、抑制连反应、气体稀释作用以及凝聚相阻燃，从而达到阻燃的目的^[36]。

根据耐水洗程度，羊毛的阻燃整理可分为暂时性阻燃整理、半耐久性阻燃整理、耐久性阻燃整理。目前，大多采用的是耐久阻燃整理，其整理方式主要两种：

(1) 金属络合物阻燃整理。它主要采用钛、锆和羧基酸等络合物对羊毛进行阻燃

整理,是应用最为广泛且最为成熟的羊毛阻燃整理技术。该方法可耐50次硬水洗涤和干洗,能赋予织物良好的阻燃效果,但研究发现,虽然钛络合物的阻燃整理效果优于铝络合物的阻燃整理效果,但易引起织物严重泛黄,影响羊毛织物的服用效果,因此在实际运用中,通常采用铝络合物进行阻燃整理,但经该方法处理后的废液中会含有大量的有毒重金属,对环境污染严重^[38]。

(2) 微胶囊阻燃技术。微胶囊技术是一种新型的阻燃技术,其制作方法是将阻燃剂通过物理方法分散成微粒后,采用物理或化学的方法进行包裹,形成直径在1~150 μm 的微胶囊阻燃剂,或者是以比表面积很大的无机物作为载体,阻燃剂吸附在无机载体的空隙中,细腻构成蜂窝式微胶囊阻燃剂^[39]。该技术大大改善了阻燃剂的稳定性及其与树脂的相容性,扩大了其应用范围,而且通过控制释放技术使羊毛织物获得长久性的阻燃效果。但整理后手感较硬,如何使毛织物既获得阻燃效果,又有柔软的手感,尚有待进一步的研究。

1.2.5 纳米远红外整理技术

远红外纤维的构思源于日本的陶瓷工艺,在常温下,人体可以吸收由远红外纺织品辐射的有效远红外线,局部产生温热效应,促进血液循环,对某些风湿痛有明显疗效,并且由于共振作用,改善了生物大分子的活性,起到调节肌体代谢,提高免疫功能的作用^[40]。目前,羊毛的远红外整理流程为:首先对羊毛纤维的表面进行改性,其次通过物理化学方法,使陶瓷微粒吸附在纤维表面,最后通过树脂将陶瓷纤维固着在羊毛纤维上。

1.3 羊毛亲水性及吸湿的研究发展

毛鳞片表层有一厚约0.9nm的类脂结构(简称F-layer),F层的存在为用亲水性测定的方法评定羊毛表面类脂结构是否得到有效地改性提供可能,若F层完整,羊毛表现为疏水性,反之若F层消除或鳞片表层的去处,蛋白层的暴露,羊毛将表现为亲水性^[41]。

周文龙,孙铠^[42]应用Wilhelmy原理对羊毛表面的亲水性能进行测定,由于羊毛,特别是细绒毛直径较小,实验中采用多跟纤维同时测定的方法进行。测试结果及数据处理表明,该测试方法可以稳定可靠地测定羊毛表面平衡接触角,较好的评价羊毛纤维表面的亲水性能。

官爱华,张健飞^[43]将羊毛纤维和牛奶蛋白纤维的吸放湿性能进行了比较。根据吸湿放湿曲线,推导出标准状态下两种纤维的吸湿放湿速率回归方程。结果表明:牛奶蛋白纤维与羊毛纤维达到吸湿放湿平衡的时间及吸湿放湿曲线基本相似,但是吸湿能力却小于羊毛纤维,这是因为牛奶蛋白纤维所含有的蛋白质分子低于羊毛纤维的缘故。在放湿

过程中, 两者均需要较长的时间, 牛奶蛋白纤维需要400min才能达到放湿平衡, 羊毛纤维则需要更长的时间。

如何改善羊毛纤维的亲水性, 提高羊毛的吸湿性能, 对拓宽羊毛的服用范围有着重大意义。通过查阅资料得知, 人们探讨了以下几种方法对羊毛吸湿性能的影响:

(1) 等离子体处理 (LTP)。LTP 处理可通过有选择性地改性纤维表面的原有特性来降低毡率、改善润湿性、纤维的抱合性、高聚物与纤维表面的粘合性^[44]。

吴济宏, 刘欣^[45]采用氦及氦与乙炔的混合气体, 对羊毛织物进行了 1-10min 的常压发光等离子体处理。对气体种类、处理时间及后处理染色对羊毛织物吸湿快干性能产生的影响进行了研究。通过芯吸高度、润湿时间、干燥时间和接触角进行吸湿快干效果的评价。用扫描电子显微镜观察了织物表面的形态变化。氦及氦与乙炔的混合气体等离子体处理赋予了羊毛织物吸湿快干性能, 经过短时间的处理获得了十分明显的吸湿快干效果。但经过 6 周的老化, 羊毛织物的亲水性明显降低。通过对等离子处理的羊毛织物经活性染料染色, 等离子体处理的羊毛织物的亲水性得到改善并且削弱了老化影响。

唐琴^[46]在压强为25Pa的条件下, 对羊毛织物进行低温等离子体处理, 测定不同处理时间对润湿时间的影响。结果表明: 未处理羊毛的润湿时间为10380s, 而经过3min等离子体处理的羊毛润湿时间缩短到5s之内, 是因为等离子体处理改变了羊毛纤维的表面结构和引入亲水基团。但等离子体处理5min后, 再延长处理时间, 羊毛的润湿时间未进一步缩短, 这可能是因为羊毛表面新的极性基团已饱和所致。

李永强, 刘今强^[47]运用CF₄低温等离子体对羊毛织物进行改性。应用SEM研究等离子体处理对织物表面形貌的影响, 采用热重分析表征改性后热稳定性的变化, 应用表面元素分析及红外光谱表征改性后织物表面分子结构的变化。研究结果显示: CF₄等离子体处理1min后, 织物表面润湿性能变好。处理5min后织物表面润湿性又变差, 但仍好于原样。随着处理时间的延长, 羊毛表面可获得较好的拒水性, 处理10-15min后织物表面已不能被水润湿。从研究结果可以推断, CF₄等离子体在羊毛纤维表面有2种互相竞争的反应: 基团引入和蚀刻, 决定哪种作用起主导过程的因素是处理时间。短时间处理在纤维表面形成沟槽, 破坏了羊毛表面鳞片层, 从而改善羊毛表面的润湿性; 随处理时间的延长, 纤维表面可能会引入疏水性的含氟基团, 又使织物表面具有良好的疏水效果, 甚至会赋予织物一定的拒油性。

(2) 拉伸羊毛处理。张毅, 李汝莲^[48]通过对拉伸羊毛吸湿性进行实验分析, 讨论其变化规律及影响因素。拉伸羊毛的吸湿机理具有一致性, 其吸湿规律为: 原始羊毛细度不同时, 随着细度的增大, 吸湿性下降; 原始羊毛细度相同时, 随着拉伸羊毛细度的增大, 吸湿性下降。羊毛经拉伸后, 吸湿性能变化主要受其内部结构变化影响, 而比表面积的改变影响较小。

(3) 高温热湿处理。李龙, 宋蕾^[49]对羊毛纤维经高温蒸汽及高温水煮处理后的吸

湿性能与拉伸性能的变化进行了研究。采用扫描电子显微镜及X射线衍射仪,分析了羊毛纤维经高温热湿处理后微观结构形态及结晶度。实验结果表明:经过一定条件的高温热湿处理后,羊毛纤维的吸湿性能会有所增加。这是因为破坏了羊毛纤维鳞片表层的憎水成分(类脂层),亲水性的极性基团外露,使得处理后的羊毛纤维在自然状态下的回潮率变大。另外,处理后的羊毛纤维的结晶度下降,也可使得纤维的吸湿能力增强。经130℃的水煮处理后羊毛纤维吸湿能力下降,由扫描电镜可以看出,经130℃,3h水煮处理后的羊毛纤维,其鳞片层遭到严重破坏,可能使得部分亲水性基团消失,从而引起纤维吸湿能力下降。

1.4 研究内容及意义

1.4.1 研究的目的是和意义

有以上文献综述可知,羊毛纤维是一种吸湿性强的天然蛋白质纤维,用其做成的织物虽有良好的吸湿性能,但润湿速率很慢。若能提高羊毛纤维的亲水性,赋予羊毛织物的快速吸湿功能,将为它作为运动面料提供广阔的发展空间。目前,国内外对羊毛的各种功能性改性研究已有很多,但较为成熟的技术主要局限于防毡缩整理、抗静电整理、防菌防蛀整理、弹性整理、阻燃整理、远红外整理等,对于提高羊毛织物的亲水性能以及对毛条去除鳞片后,对羊毛后续加工(如纺纱、染色等)带来的影响,国外报道相对较少,因此是否可以通过其他方法来提高羊毛的亲水特性呢?本课题还试图探索提高羊毛的放湿性能,使其在运动面料的应用范围更为广阔。

1.4.2 研究的主要内容

本文选用了二氯异氰尿酸盐(DCCA)预处理+蛋白酶二步处理和高温热湿处理两种方法,从宏观和微观上进行详细的研究,通过正交试验,得出各自的提高羊毛亲水性能的最优工艺,并比较两种最佳工艺对亲水性能的影响。

主要研究内容有:

(1) 羊毛结构与性能的研究

扫描电镜观察羊毛纤维的表面形态

XPS对羊毛的表面元素成分进行定性的分析

羊毛纤维表面亲水性的测试

(2) 对原毛条进行氯氧化预处理和蛋白酶处理,对这两步分别进行正交试验,通过测定毛条减量率,毛纱断裂强力得出最佳工艺并分析时间、温度、浓度、pH值对氯氧化处理和蛋白酶处理工艺的影响。运用扫描电镜、X射线、白度、芯吸高度和干燥速率

的改变等分析手段，研究氯氧化处理+蛋白酶最优工艺对毛条各物理化学性能的影响。

(3) 对原毛进行高温热湿处理，并设计正交试验，通过测定毛条的芯吸高度和干燥速率得出最佳工艺并分析时间、温度、含水率对高温热湿处理工艺的影响。运用扫描电镜、X射线、白度、芯吸高度和干燥速率的改变等分析手段，研究高温热湿工艺对毛条各物理化学性能的影响。

(4) 从宏观和微观的角度，分析比较经两种最优处理工艺后，羊毛的表面物理化学结构、亲水性的变化情况。

2 蛋白酶对羊毛的处理

2.1 实验原理

2.1.1 DCCA 羊毛改性原理

羊毛鳞片外表皮层因其独特的化学结构, 具有极好的化学惰性, 另一方面蛋白酶本身分子量较大, 渗透性差, 因此首先采用DCCA对羊毛进行预处理。DCCA, 学名二氯异氰尿酸钠, 是一种性能稳定的强氧化剂和氯化剂。其作用机理是^[50]: 在合适的pH值溶液中, DCCA可转化为HClO, 通过氯化氧化作用:



分解鳞片次表层和内表中的胱氨酸部位, 胱氨酸具有还原性, 它被氧化生成各种氧化过度产物, 最终二硫键被切断, 纤维角质层部分蛋白质分子降解, 蛋白质的网状结构被打破。由于胱氨酸二硫键及部分蛋白质肽键被切断, 产生强亲水性基团, 角质细胞在水中易膨胀、软化并脱落, 从而达到预处理效果。

2.1.2 蛋白酶羊毛改性原理

在蛋白酶和羊毛的多相反应体系中, 酶作为肽键在水中分解的催化剂, 作用发生在羊毛和蛋白酶液体的界面上。因此, DCCA 预处理为蛋白酶分子顺利吸附在羊毛表面提供了条件, 从而使催化水解反应的进行成为可能。蛋白酶羊毛改性机理^[51]: 由于细胞膜复合物 (CMC) 中的细胞间粘合物柔软, 易溶胀, 且为轻度交联的球状蛋白质, 当蛋白酶吸附到羊毛表面后, 首先会经由贯通于整个纤维内部、并延伸到表面的 CMC 中的细胞间粘合物开始, 并且沿着 CMC 向纤维内部逐渐扩散并发生水解作用。研究发现, CMC 以网状结构存在于整个羊毛结构中, 羊毛在水解时并非由表及里地逐层作用, 部分蛋白酶分子同样可以通过水解 CMC 进入羊毛纤维的皮质层内部再不断水解, 因此如何控制好处理条件确保羊毛内层不受破坏是本实验的至关所在。

2.1.3 正交试验原理及 SPSS 软件的应用

2.1.3.1 正交试验原理

正交试验设计也称为正交设计 (orthogonal design), 是用来科学设计多因素试验的一种方法。主要优点是不仅可以获得高质量、高可靠性的试验数据及试验产品, 而且在

试验数据分析中, 我们更有利于掌握试验对象之间的内在联系、最佳掺量及工艺。

下面以 $L_4(2^3)$ 表为例讨论正交试验结果的极差分析法。

表 2.1 $L_4(2^3)$ 正交试验计算表
Table 2.1 Table of orthogonal design

试验号	A	B	C	Y_i
1	1	1	1	Y_1
2	1	2	2	Y_2
3	2	1	2	Y_3
n=4	2	2	1	Y_4
I_j	$I_1 = Y_1 + Y_2$	$I_2 = Y_1 + Y_3$	$I_3 = Y_1 + Y_4$	
II_j	$II_1 = Y_3 + Y_4$	$II_2 = Y_2 + Y_4$	$II_3 = Y_2 + Y_3$	
k_j	$k_1 = 2$	$k_2 = 2$	$k_3 = 2$	
$D = I_j/k_j$	I_1/k_1	I_2/k_2	I_3/k_3	
$E = II_j/k_j$	II_1/k_1	II_2/k_2	II_3/k_3	
极差 (F_j)	$\max\{D_1, E_1\} - \min\{D_1, E_1\}$	$\max\{D_2, E_2\} - \min\{D_2, E_2\}$	$\max\{D_3, E_3\} - \min\{D_3, E_3\}$	

在表 2.1 中:

I_j ——第 j 列 在 “A” 因素水平条件下的固定因子 Y_j 的之和。

II_j ——第 j 列 在 “B” 因素水平条件下的固定因子 Y_j 的之和。

III_j ——第 j 列 在 “C” 因素水平条件下的固定因子 Y_j 的之和。

$\frac{I_j}{k_j}$ ——第 j 列 在 “A” 因素水平条件下的固定因子 Y_j 的平均值。

$\frac{II_j}{k_j}$ ——第 j 列 在 “B” 因素水平条件下的固定因子 Y_j 的平均值。

F_j ——第 j 列的极差值。

$$D_j = \max \left\{ \frac{I_j}{k_j}, \frac{II_j}{k_j}, \Lambda \Lambda \right\} - \min \left\{ \frac{I_j}{k_j}, \frac{II_j}{k_j}, \Lambda \Lambda \right\}$$

用极差法分析正交试验结果应引出以下 2 个结论:

(1) 在试验范围内, 可得出几个因素水平对固定因子的影响程度。极差越大, 影响程度就越大。

(2) 实验中固定因子随着水平因素的变化趋势。

(3) 在实验范围内, 最优化的工艺参数。

2.1.3.2 SPSS 软件^[52]

SPSS 软件全称为社会科学统计软件包 (Statistical Package for the Social Sciences)。他是世界上最早且应用最为广泛的专业的统计分析软件, 由美国斯坦福大学的三位研究生于 20 世纪 60 年代末研制, 同时成立了 SPSS 公司。SPSS 采用类似 EXCEL 表格的方式输入与管理数据, 数据接口较为通用, 能方便的从其他数据库中读入数据。该软件一共由十个模块组成, 其中 SPSS Base 为基本模块, 其余九个模块为 Advanced Models、Regression Models、Tables、Trends、Categories、Conjoint、Exact Tests、Missing Value Analysis 和 Maps, 分别用于完成某一方面的统计分析功能。在国际学术界有条不成文的规定, 即在国际学术交流中, 凡是用 SPSS 软件完成的计算和统计分析, 可以不必说明算法, 由此可见其影响之大和信誉之高。

由于极差分析法无法估计试验过程及结果测定中必然存在的误差, 因而不能区分某因素各水平所对应的试验结果的差异究竟是由于水平的改变所引起的, 还是由试验误差所引起的, 所以本课题采用 SPSS 软件对试验结果进行方差分析。

2.2 实验材料、试剂及仪器

2.2.1 实验材料

材料: 羊毛条, 125dtex, 江苏张家港新东毛纺厂。

2.2.2 实验试剂

实验试剂见表 2.2。

表 2.2 实验试剂
Table 2.2 Table of reagent

主要实验试剂	规格	生产商
DCCA (二氯异氰脲酸盐)	工业级	美国 Alfa
Savinase 碱性蛋白酶	生化试剂	诺维信公司
甲酸	分析纯	上海联试化工试剂有限公司
亚硫酸氢钠	分析纯	上海试剂四厂
无水碳酸钠	化学纯	上海试剂四厂
JFC	工业用	杭州科峰化工有限公司
Tris-HCl (三羟甲基氨基甲烷盐酸盐)	生化试剂	常州惠腾化工有限公司
pH 试纸	广泛型	上海三爱思试剂有限公司

2.2.3 实验仪器

实验仪器见表 2.3。

表 2.3 实验仪器
Table 2.3 Table of equipment

仪器名称	型号	生产商
数显恒温水浴锅	HH-6	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
电子天平	AUY120	SHIMADZU
恒温烘箱	ALS-150	吴江华东标准烘箱有限公司
pH 计	pHs-25	上海今迈
荧光显微镜	XSZ-HY	COIC
电子单纤维强力仪	Model LLY-06E	莱州市电子仪器有限公司
扫描电镜	JSM6360	日本电子
X 射线光电子能谱仪	VG Multilab 2000	英国热电- VG 公司
转靶 X 射线衍射仪	D/MAX-RB	日本 RIGAKU 公司
智能式数字白度仪	WSB-3A	温州大荣纺织仪器有限公司

2.3 实验方法及工艺

2.3.1 DCCA 预处理

DCCA 预处理毛条的因素水平见表 2.4。

表 2.4 因素水平表
Table 2.4 Table of factor lever treated by DCCA

因素水平	DCCA 浓度 (owf)	pH 值	温度 (°C)	时间 (min)
1	1%	3.0	20	40
2	2%	3.5	30	50
3	3%	4.0	40	60

预处理工艺流程：DCCA 氯化预处理→40℃温水清洗→脱氯处理→水洗→调节 pH 值→充分水洗，为蛋白酶处理做准备。

工艺处方：

DCCA (二氯异氰脲酸盐)	1%~3%
甲酸	调 pH 为 3.0~4.0
JFC	1g/L
温度	20~40℃
浴比	1:25
时间	40~60 min

脱氯处理:

NaHSO ₃	6%
浴比	1:25
温度	40℃
时间	15min

调节 h 值:

Tris- HCl	0.1mol/L
pH 值	8~9
温度	40℃
时间	15min
浴比	1:25

2.3.2 蛋白酶处理

蛋白酶处理毛条的因素水平见表 2.5。

表 2.5 蛋白酶处理毛条的因数水平表
Table 2.5 Table of factor lever treated by Protease

因素水平	蛋白酶浓度 (owf)	pH 值	温度 (℃)	时间 (min)
1	1%	8.0	35	30
2	2%	8.5	40	35
3	3%	9.0	45	40
4	4%	9.5	50	45

Savinase 蛋白酶工艺流程: 蛋白酶处理→高温酶失活→热水清洗→冷水清洗→烘干
工艺处方:

Savinase 蛋白酶	1~4%(owf)
JFC	1g/L
pH 值	8.0~9.5
温度	35~50℃
时间	30~45min
浴比	1:25

2.4 性能测试

2.4.1 纤维断裂强力的测试

毛条在温度 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ ，湿度 65% 的大气环境下平衡 24h 后，采用电子单纤维强力仪进行单纱强力测试，隔距为 20mm，拉伸速度为 20mm/min，每个试样共测定 50 个数据，取其平均值，修正系数为 1。

2.4.2 毛条减量率的测试

毛条减量率计算公式如下：

$$\text{减量率} = \frac{\text{处理前毛条干重} - \text{处理后毛条干重}}{\text{处理前毛条干重}} \times 100\% \quad \text{式 (2.1)}$$

处理后毛条的干重测定采用烘干称重法。毛条处理完后，将其放在清水中清洗干净，然后置于烘箱在 $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 温度下烘至恒重，用电子天平称得羊毛的干重即为处理后干重。

处理前织物干重的测定也是在烘箱中烘至恒重，但温度控制在 $60\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，从而避免毛条因温度过高而泛黄。

2.4.3 扫描电镜观察

在试样中挑出适量的散纤维，采用双面胶将其固定在载物台上，然后将样品置于真空下喷金，镀金后，用扫描电镜放大 1600 倍观察并截取羊毛纤维的纵向表面形态。

2.4.4 XPS 表面元素测试

采用英国 VG 公司的 Multilab 2000 X 射线光电子能谱仪测定处理前后的羊毛纤维的光电子能谱，激发源为 Al，电压 15KV，功率 300W。

2.4.5 XRD 图谱

采用 D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪获得处理前后的羊毛纤维的 XRD 图谱。样品制备方法：在试样中挑出适量的散纤维，将其剪碎，并用酒精清洗，然后均匀的平铺在载物磨具中，用盖玻片将其压实，最后采用橡皮泥将其固定。

2.4.6 白度测试

根据 GB/T 8424.2-2001 《纺织品 色牢度试验 相对白度的仪器评定方法》，在 WSB-3A 智能式数字白度仪上进行测试。即在毛条的左、中、右三个部位测定白度，结果取其算术平均值。

2.4.7 回潮率测试

在标准温湿度条件下平衡 24h 后称取重量，然后置于 40℃烘箱中，每隔 10min 称取重量，直至前后两次称重之差与后一次重量的百分比小于 0.05%时，视为达到干燥状态，此时重量为干燥重量，并计算出毛条的回潮率。

2.4.8 干燥速率的测试

将毛条在 60 度的烘箱中烘 10h 后取出称重质量为 W_1 ，然后将毛条放到蒸馏水中浸泡 3h 后，取出脱水 2min，再称重为 W_2 ，随后将毛条在 37 度的烘箱内烘 5min，再称重 W_3 ，干燥速率为

$$V = (W_2 - W_3) / (W_2 - W_1) \times 100\% \quad \text{式 (2.2)}$$

2.5 结果与讨论

2.5.1 DCCA 最佳工艺

DCCA 正交试验数据见表 2.6。

表 2.6 DCCA 正交试验数据
Table 2.6 Data of DCCA orthogonal design

项目	A(DCCA 浓度)	B (pH 值)	C (温度℃)	D (时间 Min)	减量率(%)	纤维强力(cN)
1#	1	1	1	1	2.99	9.8014
2#	1	2	2	2	3.96	10.0872
3#	1	3	3	3	4.37	10.0230
4#	2	1	2	3	4.04	9.8964
5#	2	2	3	1	8.69	9.8782
6#	2	3	1	2	6.00	8.9632
7#	3	1	3	2	8.60	9.7380
8#	3	2	1	3	7.33	8.8588
9#	3	3	2	1	7.28	8.7572

2.5.1.1 DCCA 浓度对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件,对试验结果进行方差分析,DCCA 浓度对减量率的影响如下表 2.7 和表 2.8。

表 2.7 DCCA 浓度的单因素统计表—减量率 (%)
Table 2.7 DCCA concentration estimates—quantity loss(%)

DCCA浓度 (A)	均值	标准误差
1% (A ₁)	3.773	0.410
2% (A ₂)	6.243	0.410
3% (A ₃)	7.737	0.410

表 2.8 配对比较表—减量率 (%)
Table 2.8 Pairwise comparisons—quantity loss(%)

(I) DCCA浓度	(J) DCCA浓度	均值差值 (I-J)	标准误差	P
1%	2%	-2.470	0.599	0.018
	3%	-3.963	0.599	0.000
2%	1%	2.470	0.599	0.018
	3%	-1.493	0.599	0.020
3%	1%	3.963	0.599	0.000
	2%	1.493	0.599	0.020

综合表2.7和2.8可以得出: A₃ 的均值最大(7.737), A₃ > A₂ > A₁, 且A₁, A₂, A₃ 之间存在显著性的差异(P 均小于0.05)。由此推出,随着DCCA浓度的增大,毛条的减量率不断增大。这是因为DCCA通过氯化氧化作用,促使羊毛鳞片层中的二硫键断裂,胱氨酸转化为半胱氨酸,肽链水解,使鳞片层遭到破坏,而随着DCCA的用量增加,对肽键的水解程度加剧,最终导致鳞片层的不断脱落,减量率的不断增加。

运用 SPSS 软件,对试验结果进行方差分析,DCCA 浓度对纤维强力的影响如下表 2.9 和表 2.10。

表 2.9 DCCA 浓度的单因素统计表—纤维强力 (cN)
Table 2.9 DCCA concentration estimates—strength (cN)

DCCA浓度 (A)	均值	标准误差
1% (A ₁)	9.971	0.030
2% (A ₂)	9.579	0.030
3% (A ₃)	9.118	0.030

2.10 配表对比较表—纤维强力 (cN)**Table 2.10 Pairwise comparisons—strength (cN)**

(I) DCCA浓度	(J) DCCA浓度	均值差值 (I-J)	标准误差	P
1%	2%	0.391	0.039	0.021
	3%	0.853	0.039	0.037
2%	1%	-0.391	0.039	0.021
	3%	0.461	0.039	0.045
3%	1%	-0.853	0.039	0.037
	2%	-0.461	0.039	0.045

综合表 2.9 和表 2.10 可以得出: A_1 的均值最大 (7.737), $A_1 > A_2 > A_3$, 且 A_1, A_2, A_3 之间存在显著性的差异 (P 均小于 0.05)。由此推出, 随着 DCCA 浓度的增加, 羊毛纤维的断裂强力是逐渐减小的。

综合上述分析, DCCA 浓度对毛条减量率和断裂强力的影响, 我们选取 DCCA 浓度为 2%, 作为最优工艺条件。

2.5.1.2 pH 值对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, pH 值对减量率的影响如表 2.11 和 2.12, 对纤维强力的影响见表 2.13 和 2.14。

表 2.11 pH 值的单因素统计表—减量率 (%)**Table 2.11 pH estimates—quantity loss (%)**

pH值 (B)	均值	标准误差
3.0 (B_1)	5.210	0.410
3.5 (B_2)	6.660	0.410
4.0 (B_3)	5.883	0.410

表 2.12 配对比较表—减量率 (%)

Table 2.12 Pairwise comparisons—quantity loss (%)

(I) pH值	(J) pH值	均值差值 (I-J)	标准误差	P
3.0	3.5	-1.450	0.599	0.017
	4.0	-0.673	0.599	0.079
3.5	3.0	1.450	0.599	0.017
	4.0	0.777	0.599	0.023
4.0	3.0	0.673	0.599	0.079
	3.5	-0.777	0.599	0.023

综合表 2.11 和 2.12 可以得出： B_2 的均值最大 (6.660)， $B_2 > B_3 > B_1$ ，且 B_2 与 B_3 、 B_1 之间存在显著性的差异 ($P < 0.05$)， B_3 和 B_1 之间不存在显著性的差异 ($P = 0.079 > 0.05$)。由此推出，随着 pH 值的增大，减量率是先增大后减小的。这是因为 DCCA 在合适的 pH 值环境下，才会分解出 HClO，当 pH 值为 3.0 或者是 4.0 时，只能让其分解出部分 HClO，从而降低了 DCCA 对毛条的氯化氧化作用，使得羊毛鳞片层的破坏作用不够充分。

表 2.13 pH 值的单因素统计表—纤维强力 (cN)

Table 2.13 pH estimates—strength (cN)

pH值 (B)	均值	标准误差
3.0 (B_1)	9.812	0.030
3.5 (B_2)	9.608	0.030
4.0 (B_3)	9.248	0.030

表 2.14 配对比较表—纤维强力 (cN)

Table 2.14 pH pairwise comparisons—strength (cN)

(I) pH值	(J) pH值	均值差值 (I-J)	标准误差	P
3.0	3.5	0.204	0.039	0.098
	4.0	0.564	0.039	0.035
3.5	3.0	-0.204	0.039	0.098
	4.0	0.360	0.039	0.030
4.0	3.0	-0.564	0.039	0.035
	3.5	-0.360	0.039	0.030

综合表 2.13 和 2.14 可以得出： B_1 的均值最大 (9.812)， $B_1 > B_2 > B_3$ ，且 B_3 与 B_2 、 B_1 之间存在显著性的差异 ($P < 0.05$)， B_1 和 B_2 之间不存在显著性的差异 ($P = 0.098 > 0.05$)。由此推出，羊毛纤维强力随着 pH 值的增大而逐渐降低的。其中，pH 值为 4.0 时，羊毛强力损失最大。而表 2.12 显示，pH 值为 3.5 时，毛条的减量率是最大的，这有可能是在反应过程中，DCCA 对羊毛纤维的作用不均匀而引起的。

综上所述，我们选取 pH=3.5 作为最优工艺条件。

2.5.1.3 温度对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件，对试验结果进行方差分析，温度对减量率的影响如下表 2.15 和 2.16，对纤维强力的影响见表 2.17 和 2.18。

表 2.15 温度的单因素统计表—减量率 (%)

Table 2.15 Temperature estimates—quantity loss (%)

温度 (C)	均值	标准误差
20°C (C_1)	5.440	0.410
30°C (C_2)	5.093	0.410
40°C (C_3)	7.220	0.410

表 2.16 配对比较表—减量率 (%)

Table 2.16 Pairwise comparisons—quantity loss (%)

(I) 温度	(J) 温度	均值差值 (I-J)	标准误差	P
20°C	30°C	0.347	0.599	0.064
	40°C	-1.780	0.599	0.030
30°C	20°C	-0.347	0.599	0.064
	40°C	-2.127	0.599	0.025
40°C	20°C	1.780	0.599	0.030
	30°C	2.127	0.599	0.025

综合表 2.15 和 2.16 可以得出： C_3 的均值最大 (7.220)， $C_3 > C_1 > C_2$ ，且 C_3 与 C_1 、 C_2 之间存在显著性的差异 ($P < 0.05$)， C_2 和 C_1 之间不存在显著性的差异 ($P = 0.064 > 0.05$)。由此推出，温度为 40°C 时，毛条的减量率最大，而温度在 20°C 和 30°C 时，毛条的减量率变化不大。这是因为温度越高，DCCA 分解出的 HClO 的氯化氧化作用越强烈，更能促进二硫键的断裂和肽链的水解作用，使羊毛鳞片层得到更大程度的破坏。

表 2.17 温度的单因素统计表—纤维强力 (cN)

Table2.17 Temperature estimates—strength (cN)

温度 (C)	均值	标准误差
20℃ (C ₁)	9.880	0.030
30℃ (C ₂)	9.580	0.030
40℃ (C ₃)	9.508	0.030

表 2.18 配对比较表—纤维强力 (cN)

Table2.18 Pairwise comparisons—strength (cN)

(I) 温度	(J) 温度	均值差值 (I-J)	标准误差	P
20℃	30℃	0.299	0.039	0.071
	40℃	0.272	0.039	0.069
30℃	20℃	-0.299	0.039	0.071
	40℃	0.072	0.039	0.095
40℃	20℃	-0.272	0.039	0.069
	30℃	-0.072	0.039	0.095

综合表 2.17 和 2.18 可以得出, C₁ 的均值最大, C₁、C₂、C₃ 之间不存在显著性的差异。由此推出, 我们所选温度范围对毛条的纤维强力没有显著的影响。结合温度对减量率的影响, 我们选取温度为 40℃ 作为最优工艺的条件。

2.5.1.4 时间对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 温度对减量率的影响见表 2.19 和 2.20, 对纤维强力的影响见表 2.21 和 2.22。

表 2.19 时间的单因素统计表—减量率 (%)

Table2.19 Treatment time estimates—quantity loss (%)

时间 (D)	均值	标准误差
40min (D ₁)	6.320	0.410
50min (D ₂)	6.187	0.410
60min (D ₃)	5.247	0.410

表 2.20 配对比较表—减量率 (%)

Table2.20 Pairwise comparisons—quantity loss (%)

(I) 时间	(J) 时间	均值差值 (I-J)	标准误差	P
40min	50min	0.133	0.599	0.040
	60min	1.073	0.599	0.012
50min	40min	-0.133	0.599	0.040
	60min	0.940	0.599	0.073
60min	40min	-1.073	0.599	0.012
	50min	-0.940	0.599	0.073

综合表 2.19 和 2.20 可以得出: D_1 的均值最大 (6.320), $D_1 > D_2 > D_3$, 且 D_1 与 D_2 、 D_3 之间存在显著性的差异 ($P < 0.05$), D_2 和 D_3 之间不存在显著性的差异 ($P=0.073>0.05$)。这是因为 40min, DCCA 与羊毛基本已经反应完全, 不会因为时间的延长, 而使反应继续。

表 2.21 时间的单因素统计表—纤维强力 (cN)

Table2.21 Treatment time estimates—strength (cN)

时间 (D)	均值	标准误差
40min (D_1)	9.479	0.030
50min (D_2)	9.596	0.030
60min (D_3)	9.593	0.030

表 2.22 配对比较表—纤维强力 (cN)

Table2.22 Pairwise comparisons—strength (cN)

(I) 时间	(J) 时间	均值差值 (I-J)	标准误差	P
40min	50min	-0.117	0.039	0.970
	60min	-0.114	0.039	0.840
50min	40min	0.117	0.039	0.970
	60min	0.003	0.039	0.066
60min	40min	0.114	0.039	0.840
	50min	-0.003	0.039	0.066

综合表 2.21 和 2.22 可以看出, 时间对羊毛纤维强力的影响不具有显著性的差异, 综合时间对减量率的影响结果, 我们选取时间为 40min 作为最优工艺条件。

2.5.1.5 DCCA 最佳工艺

DCCA 的 4 因素之间主体效应见表 2.22。

表 2.23 因素之间主体效应（减量率 %）
Table 2.23 Tests of between-subjects effects (quantity loss %)

源	III型平方和	df	均方
校正模型	37.063 ^a	8	4.633
截距	315.181	1	315.181
A	24.039	2	12.019
B	3.159	2	1.580
源	III型平方和	df	均方
C	7.811	2	3.906
D	2.053	2	1.027

由表 2.23 可以看出，DCCA 浓度是影响预处理的最重要因素。其次是温度、pH、时间。预处理的最佳工艺条件为：DCCA 浓度为 2% (owf)，pH 为 3.5，温度 40℃，时间 40min，浴比 1: 25。

2.5.2 蛋白酶最佳工艺

在经 DCCA 最佳工艺处理的基础上，对毛条的蛋白酶最佳工艺进行探讨。蛋白酶正交试验数据见表 2.24。

表 2.24 蛋白酶正交试验数据
Table 2.24 Data of protease orthogonal design

项目	A (蛋白酶浓度)	B (pH 值)	C (温度℃)	D(时间 min)	减量率 (%)	纤维强力(cN)
1#	1	1	1	1	2.62	9.8960
2#	1	2	2	2	4.18	9.9372
3#	1	3	3	3	5.04	9.7796
4#	1	4	4	4	6.32	9.6700
5#	2	1	2	3	7.96	9.9054
6#	2	2	1	4	4.61	9.8348
7#	2	3	4	1	7.12	9.6912
8#	2	4	3	2	7.74	9.7270
9#	3	1	3	4	6.99	9.7462
10#	3	2	4	3	7.98	9.7003
11#	3	3	1	2	6.10	9.7598
12#	3	4	2	1	6.41	9.8126
13#	4	1	4	2	7.42	9.7124
14#	4	2	3	1	8.90	9.7178
15#	4	3	2	4	10.6	9.6502
16#	4	4	1	3	6.45	9.6628

2.5.2.1 蛋白酶浓度对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件，对试验结果进行方差分析，蛋白酶浓度对减量率的影响见表 2.25 和 2.26。

表 2.25 蛋白酶浓度的单因素统计表—减量率 (%)
Table 2.25 Protease estimates—quantity loss (%)

蛋白酶 (A)	均值	标准误差
1% (A ₁)	4.540	0.734
2% (A ₂)	6.857	0.734
3% (A ₃)	6.870	0.734
4% (A ₄)	8.342	0.734

表 2.26 配对比较表—减量率 (%)

Table 2.26 Pairwise comparisons—quantity loss (%)

(I) 蛋白酶	(J) 蛋白酶	均值差值 (I-J)	标准误差	P
1%	2%	-2.318	1.038	0.112
	3%	-2.330	1.038	0.110
	4%	-3.802	1.038	0.035
2%	1%	2.318	1.038	0.112
	3%	-0.013	1.038	0.991
	4%	-1.485	1.038	0.248
3%	1%	2.330	1.038	0.110
	2%	0.013	1.038	0.991
	4%	-1.472	1.038	0.251
4%	1%	3.802	1.038	0.035
	2%	1.485	1.038	0.248
	3%	1.472	1.038	0.251

综合表 2.25 和 2.26 可以看出, A_4 的均值最大 (8.342), $A_4 > A_3 > A_2 > A_1$ 。 A_4 与 A_1 存在显著性的差异 ($P=0.035 < 0.05$), A_1 、 A_2 、 A_3 之间不存在显著性差异。由此可以推出, 毛条的减量率随着蛋白酶浓度的增大而增大。其主要原因是: 在 DCCA 最优工艺处理后, 羊毛鳞片外层的二硫键被破坏, 蛋白酶对纤维的可及性提高, 蛋白酶更容易向纤维中扩散, 随着蛋白酶浓度的增加, 其对羊毛的催化水解作用越激烈, 从而使得毛条的减量率增大。

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 蛋白酶浓度对纤维强力的影响见表 2.27。

表 2.27 蛋白酶浓度的单因素统计表—纤维强力 (cN)

Table 2.27 Protease concentration estimates—strength (cN)

蛋白酶 (A)	均值	标准误差
1% (A_1)	9.821	0.017
2% (A_2)	9.790	0.017
3% (A_3)	9.755	0.017
4% (A_4)	9.686	0.017

由表 2.27 可以看出, A_1 的均值最大, $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ 。由此推出: 随着蛋白酶浓度

的增大, 纤维强力逐渐减小的。当蛋白酶浓度为 4% 时, 纤维强力的下降幅度最大, 这是因为蛋白酶浓度过大, 其催化水解作用不仅破坏了鳞片层, 而且损伤了部分皮质层。

2.5.2.2 pH 值对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, pH 值对减量率的影响如下表 2.28 和 2.29。

表 2.28 pH 值的单因素统计表—减量率 (%)

Table2.28 pH estimates—quantity loss (%)

pH值 (B)	均值	标准误差
8.0 (B ₁)	6.247	0.734
8.5 (B ₂)	6.417	0.734
9.0 (B ₃)	7.215	0.734
9.5 (B ₄)	6.730	0.734

表 2.29 配对比较表—减量率 (%)

Table2.29 Pairwise comparisons—quantity loss (%)

(I) pH值	(J) pH值	均值差值 (I-J)	标准误差	P
8.0	8.5	-0.170	1.038	0.880
	9.0	-0.967	1.038	0.420
	9.5	-0.482	1.038	0.674
8.5	8.0	0.170	1.038	0.880
	9.0	-0.797	1.038	0.498
	9.5	-0.312	1.038	0.783
9.0	8.0	0.967	1.038	0.420
	8.5	0.797	1.038	0.498
	9.5	0.485	1.038	0.672
9.5	8.0	0.482	1.038	0.674
	8.5	0.312	1.038	0.783
	9.0	-0.485	1.038	0.672

综合表 2.28 和 2.29 可以看出, B₃ 的均值最大 (7.215), B₃> B₄> B₂> B₁。B₁、B₂、B₃、B₄ 之间不存在显著性的差异。由此推出, 随着 pH 值的增大, 毛条的减量率是先增大后减小。当 pH=9.0 时, 毛条的减量率最大, 此时, 蛋白酶的催化水解作用最为强烈。

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, H 值对纤维强力的影响如下表 2.30。

表 2.30 pH 值的单因素统计表—纤维强力 (cN)

Table2.30 pH estimates—strength (cN)

pH值 (B)	均值	标准误差
8.0 (B ₁)	9.815	0.017
8.5 (B ₂)	9.798	0.017
9.0 (B ₃)	9.720	0.017
9.5 (B ₄)	9.718	0.017

由表 2.30 可以看出, B₁ 的均值最大 (9.815), 而随着 pH 值的增大, 纤维强力呈下降趋势。综合 pH 值对毛条减量率的影响, 选取 pH=9.0 最为最优工艺条件。

2.5.2.3 温度对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 温度对减量率的影响如下表 2.31 和 2.32。

表 2.31 温度的单因素统计表—减量率 (%)

Table2.31 Temperature estimates—quantity loss (%)

温度 (C)	均值	标准误差
35℃ (C ₁)	4.945	0.734
40℃ (C ₂)	7.287	0.734
45℃ (C ₃)	7.167	0.734
50℃ (C ₄)	7.210	0.734

表 2.32 配对比较表—减量率 (%)

Table2.32 Pairwise comparisons—quantity loss (%)

(I) 温度	(J) 温度	均值差值 (I-J)	标准误差	P
35℃	40℃	-2.342	1.038	0.109
	45℃	-2.223	1.038	0.122
	50℃	-2.265	1.038	0.117
40℃	35℃	2.342	1.038	0.109
	45℃	0.120	1.038	0.915
	50℃	0.078	1.038	0.945
45℃	35℃	2.223	1.038	0.122
	40℃	-0.120	1.038	0.915
	50℃	-0.042	1.038	0.970
50℃	35℃	2.265	1.038	0.117
	40℃	-0.078	1.038	0.945
	45℃	0.042	1.038	0.970

综合表 2.31 和 2.32 可以看出, C_2 的均值最大 (7.287), 且 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 之间不存在显著性的差异。由此推出, 随着温度的升高, 毛条减量率会随之增大, 但是超过 40℃ 后, 减量率变化不大。这是因为, 温度的升高, 促进蛋白酶的活性, 使之对羊毛的催化作用加剧, 而在 40℃, 蛋白酶的活性已达到极点, 之后的升温不会对反应有所影响。

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 温度对纤维强力的影响如下表 2.33。

表 2.33 温度的单因素统计表—纤维强力 (cN)

Table2.33 Temperature estimates—strength (cN)

温度 (C)	均值	标准误差
35℃ (C_1)	9.788	0.017
40℃ (C_2)	9.826	0.017
45℃ (C_3)	9.743	0.017
50℃ (C_4)	9.693	0.017

由表 2.33 可以看出, C_2 的均值最大 (9.826), 而在 40℃ 时, 毛条的减量率是最大, 因此选取温度=40℃作为最优工艺条件。

2.5.2.4 时间对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 时间对减量率的影响如下表 2.34 和

2.35。

表 2.34 时间的单因素统计表—减量率 (%)

Table2.34 Treatment time estimates—quantity loss (%)

时间 (D)	均值	标准误差
30min (D ₁)	6.262	0.734
35min (D ₂)	6.360	0.734
40min (D ₃)	6.857	0.734
45min (D ₄)	7.130	0.734

表 2.35 配对比较表—减量率 (%)

Table2.35 Pairwise comparisons—quantity loss (%)

(I) 时间	(J) 时间	均值差值 (I-J)	标准误差	P
30min	35min	-0.098	1.038	0.931
	40min	-0.595	1.038	0.607
	45min	-0.868	1.038	0.465
35min	30min	0.098	1.038	0.931
	40min	-0.498	1.038	0.664
	45min	-0.770	1.038	0.512
40min	30min	0.595	1.038	0.607
	35min	0.498	1.038	0.664
	45min	-0.273	1.038	0.810
45min	30min	0.868	1.038	0.465
	35min	-0.770	1.038	0.512
	40min	0.273	1.038	0.810

综合表 2.34 和 2.35 可以看出, D₄ 的均值最大 (7.130), 且 D₁、D₂、D₃、D₄ 之间不存在显著性的差异。由此推出: 随着时间的延长, 纤维减量率逐渐增大。

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 时间对纤维强力的影响如下表 2.36。

表 2.36 时间的单因素统计表—纤维强力 (cN)
Table2.36 Treatment time estimates—strength (cN)

时间 (D)	均值	标准误差
30min (D ₁)	9.779	0.017
35min (D ₂)	9.784	0.017
40min (D ₃)	9.762	0.017
45min (D ₄)	9.725	0.017

由表 2.36 可以看出, 时间在 30min-45min 之间, 纤维的强力变化不明显, 当时间控制在 45min 时, 纤维减量率最大, 综合来看, 选取时间=45min 作为最优工艺条件。

2.5.2.5 蛋白酶最优工艺

4 因素之间主体效应 (减量率) 如下表 2.37。

表 2.37 4 因素之间主体效应 (减量率%)
Table2.37 Tests of between-subjects effects (quantity loss %)

源	III型平方和	df	均方
校正模型	49.409 ^a	12	4.117
截距	708.092	1	708.092
A	29.632	3	9.877
B	2.167	3	0.722
C	15.579	3	5.193
D	2.031	3	0.677

由表 2.37 可以看出, 蛋白酶浓度是影响工艺的最重要因素。其次是温度、pH、时间。蛋白酶的最佳工艺条件为: 蛋白酶浓度为 3% (owf), pH 为 9.0, 温度 40℃, 时间 45min, 浴比 1: 25。

2.5.3 蛋白酶二步法最佳工艺处理对羊毛的结构与性能的影响

2.5.3.1 扫描电镜观察

以下是原毛与毛条经蛋白酶二步法最优工艺处理后的电镜对比照片。由图 2.1 和 2.2 可知, 经蛋白酶二步法最优工艺处理的羊毛表面的鳞片边缘变钝, 不再呈现阶梯形态, 难以辨认鳞片的稍部和根部, 表面趋于平滑。

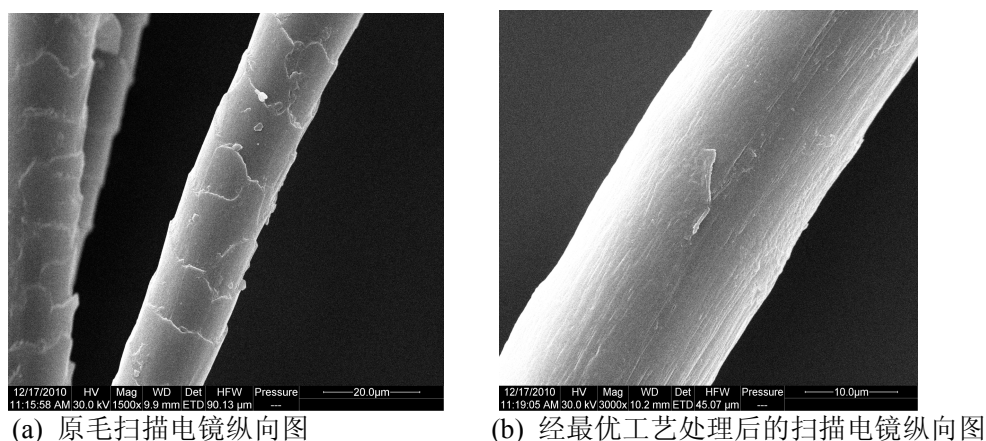


图 2.1 不同处理方式的羊毛纤维

Fig2.1 Wool fibers with different treatment method

2.5.3.2 XPS 表面元素分析

2.5.3.2.1 蛋白酶二步法最优工艺处理后羊毛纤维表面元素的含量变化

XPS 能谱分析可定量的提供羊毛纤维 10nm 深的表面化学组成情况^[53]。最优工艺处理前后，羊毛纤维表面元素的含量变化见表 2.36。

表 2.38 最优工艺处理前后羊毛纤维表面元素含量 (%)

Table2.38 Contents of wool fiber surface treated by optimum process (%)

处理条件	C	O	N	S
原毛	76.70	15.80	5.20	2.30
二步最优工艺	75.29	17.38	5.87	1.46

由表 2.38 可以看出，经过最优工艺处理，羊毛纤维的 O、N 元素的含量随之增加，C、S 元素的含量则随之减少。这是因为在处理过程中，DCCA 的氯化氧化作用，将鳞片表皮层中的胱氨酸分解，破坏蛋白质的网状结构，切断二硫键，使得反应后，S 元素含量减少，随后，蛋白酶通过催化水解作用，促使肽链水解，最终达到去除羊毛表面类脂结构，改性高 C 层的目的，从而使得羊毛表面 C 元素含量减少。而 DCCA 预处理时，由于氧化作用，引入 O 元素，使得处理后 O 元素含量有所增加。原则上，在整个反应过程中，N 元素在蛋白结构中的含量基本可以视为常数^[54]，但测试结果显示，N 元素的含量增大，这可能是由于其他三个元素的含量变化所造成的。

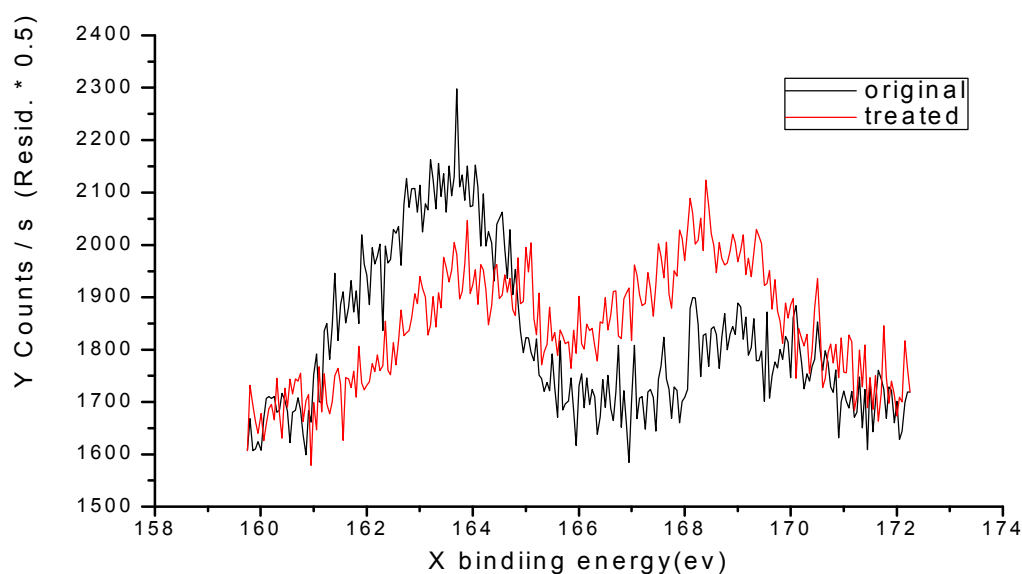
图 2.2 处理前后羊毛表面 S_{2p} 能谱图

Fig2.2 Binding energy for original and treated wool fiber

图 2.3 是处理前后羊毛表面 S_{2p} 能谱图，包括位于 163.57eV 的 S(II)峰和 168.37eV 的 S(VI)峰，前者表示二硫键，后者代表 $-HSO_3$ (羊毛硫氨酸)^[54]，从图谱中我们可以推出，经最优工艺处理后，由于 DCCA 氯化氧化作用破坏了羊毛鳞片层的二硫键，角质层胱氨酸部分氧化，使得羊毛纤维表面的二硫键-S-S-明显减少，其氧化结构 Sox 随之明显增加。

2.5.3.3 XRD 图谱分析

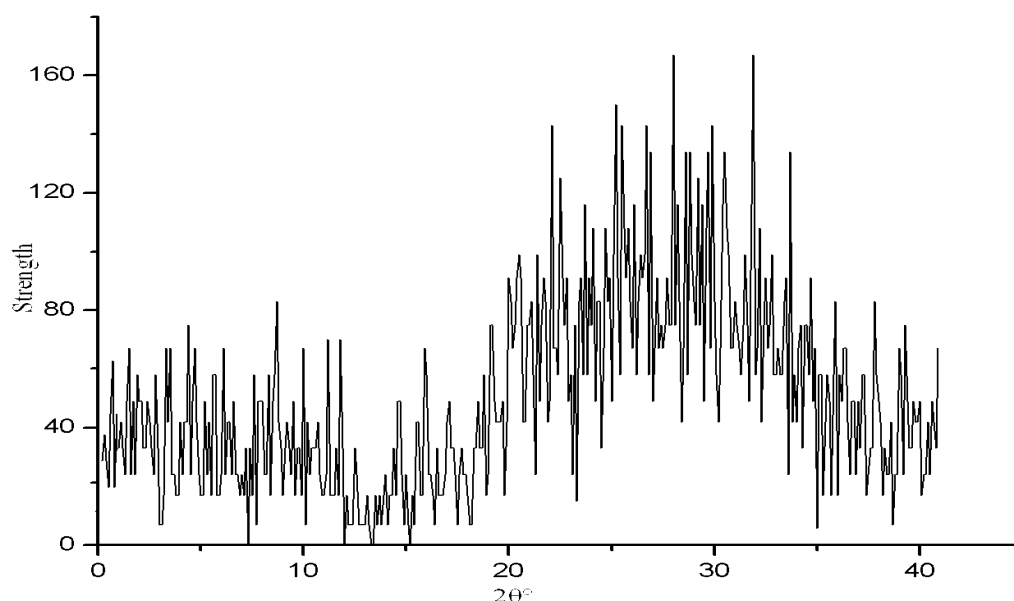


图 2.3 原毛 XRD 图谱

Fig.2.3 XRD for original wool fiber

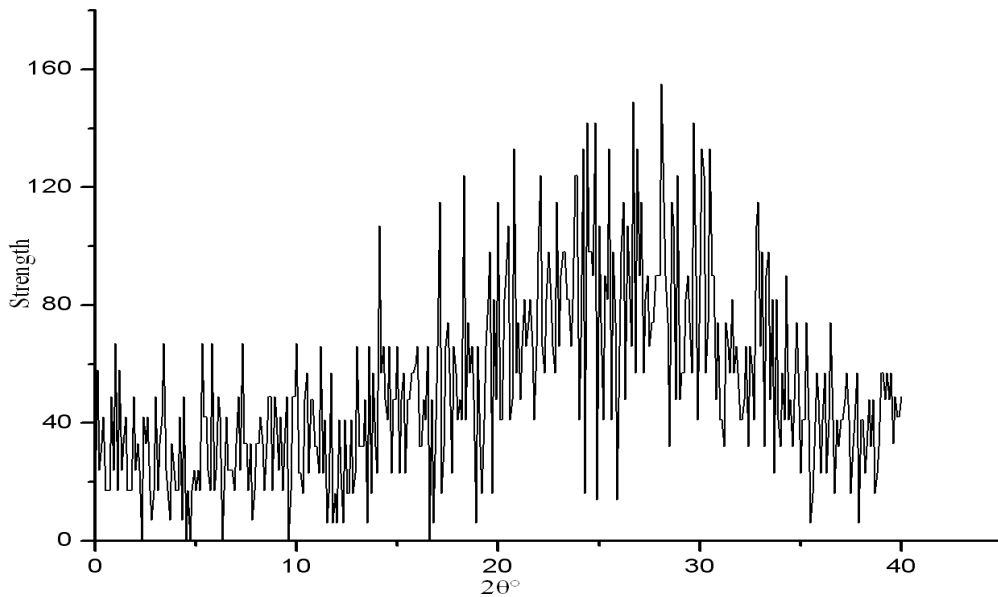


图 2.4 蛋白酶最优处理后羊毛 XRD 图谱

Fig.2.4 XRD for wool fiber treated by DCCA- protease

图 2.3 和 2.4 分别为未处理毛条和经过蛋白酶二步最优工艺处理后的毛条的 X 射线衍射图。鉴于计算角原纤维绝对结晶度的困难，本课题采用 Segal L.提出的计算结晶指数的经验方法，计算处理前后羊毛纤维的结晶指数的经验方法，计算处理前后的羊毛纤维的结晶指数。结晶指数计算公式为^[55]：

$$CI(\%) = (I_{9^{\circ}} - I_{14^{\circ}}) / I_{9^{\circ}}$$

表 2.39 最优工艺处理前后的羊毛纤维的结晶指数

Table2.39 CI of wool fiber before and after protease optimal process

处理条件	$I_{9^{\circ}}$	$I_{14^{\circ}}$	CI
原毛	40	18	0.55
最优工艺	42	21	0.50

由表 2.39 可以看出，最优工艺处理前后的羊毛纤维的结晶指数变化不大，这是因为蛋白酶二步处理的反应只发生在羊毛鳞片层，并为对羊毛纤维的内在结构有所影响。

2.5.3.4 蛋白酶处理对白度的影响

蛋白酶最优工艺处理前后的毛条白度测试结果如表 2.38。

表 2.40 蛋白酶最优工艺处理前后的毛条的白度

Table2.40 Whiteness of wool fiber before and after protease optimal process

处理条件	左	中	右	平均值
原毛	70	73	72	72
最优工艺	74	78	79	77

由表 2.40 可以看出, 经过蛋白酶最优工艺处理后, 毛条的白度值提高了 5.0。有研究表明, DCCA 处理有可能会使羊毛泛黄, 但是在本实验中, DCCA 的用量较小, 其次, 蛋白酶本身不仅对羊毛的天然色素具有一定的消色作用^[56], 而且可以去除预处理时, 残留在毛条上的氯化降解物, 从而达到提高毛条白度的目的。

2.5.3.5 蛋白酶处理对断裂强力的影响

蛋白酶最优工艺处理前后的羊毛纤维断裂强力测试结果如表 2.41。

表 2.41 蛋白酶最优工艺处理前后的羊毛纤维断裂强力

Table2.41 Breaking strength of wool fiber before and after protease optimal process

处理条件	断裂强力 (cN)
原毛	10.4588
最优工艺	9.6878

由表 2.41 可以得出, 经最优工艺处理后, 羊毛纤维的断裂强力损失为 7.37%。因此, 蛋白酶最优工艺对羊毛纤维的断裂强力影响不大。

2.5.3.6 蛋白酶处理对吸湿性能的影响

通过测定处理前后羊毛纤维的回潮率, 来评定蛋白酶处理对吸湿性能的影响, 其回潮率见表 2.42。

表 2.42 蛋白酶最优工艺处理前后的羊毛纤维的回潮率 (%)

Table2.42 Moisture of wool fiber before and after protease optimal process (%)

处理条件	回潮率
原毛	11%
最优工艺	15%

由表 2.42 可以看出, 羊毛在未处理时, 回潮率为 11%, 经最优工艺处理后, 回潮为 15%, 增加了 4%。这是由于经最优工艺处理后, 胱氨酸被转化为各种氧化过度产物, 二硫键断裂, 不仅产生了亲水基团—HSO₃, 而且蛋白质网状结构被打破, 羊毛鳞片层被去除, 原有的亲水基团外露, 从而提高了羊毛表面的亲水性, 提高了毛条的吸湿性能。

2.5.3.7 蛋白酶处理对干燥速率的影响

最优工艺处理前后, 毛条干燥速率测试结果见表 2.43。

表 2.43 处理前后的毛条干燥速率 (%)

Table2.43 Dry rate of wool fiber before and after protease optimal process (%)

处理条件	干燥速率
原毛	69%
最优工艺	75%

由表 2.43 可以看出, 原毛的干燥速率为 69%, 经最优蛋白酶工艺处理后的毛条干

干燥速率为 75%，干燥速率有明显的增大，其主要原因是：处理过程中，羊毛的鳞片层被去除，羊毛纤维细度变细，其比表面积增大，由于水分分散在毛条中的面积越大，水分蒸发的越快，因此干燥速率增大。

3 高温热湿处理

3.1 实验原理

在一定温度及时间的蒸汽作用下，羊毛纤维分子结构中的胱氨酸会发生水解断裂，从而使得二硫键的最终断裂，羊毛纤维的鳞片层遭到破坏，亲水性的极性基团外露，反应方程式如下：



3.2 实验材料及仪器

3.2.1 实验材料

材料：羊毛条，125dtex，江苏张家港新东毛纺厂

3.2.2 实验仪器

实验仪器：恒温恒湿箱

仪器型号：GDJS-150

生产厂家：苏州易维科学仪器有限公司

3.3 性能测试

3.3.1 芯吸高度的测试

试验时，取每条毛条重 1g，长约 15cm，宽 3cm。试样一端夹紧在毛细效应测试仪的夹样装置上，另一端装上 3g 张力夹。使试样下端入水，水温设定为 $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ，分别记录下 10min 后的渗液高度。

3.3.2 其它性能测试

纤维断裂强力测试、扫描电镜观察、XRD 图谱、白度测试、回潮率测试及干燥速率的测试方法同第二章。

3.4 结果与讨论

3.4.1 高温热湿处理最佳工艺

高温热湿处理毛条的水平因素如表 3.1，高温热湿正交试验数据见表 3.2。

表 3.1 高温热湿处理毛条的因数水平表

Table3.1 Table of factor lever treated by high-temperature hydrothermal

因素水平	湿度 (%)	温度 (°C)	时间 (min)
1	85	110	30
2	90	120	35
3	95	130	40

表 3.2 DCCA 正交试验数据

Table 3.2 Data of DCCA orthogonal design

项目	A (湿度 %)	B (温度 °C)	C (时间 min)	芯吸高度 (mm)
1#	1	1	1	15.0
2#	2	1	2	17.0
3#	3	1	3	19.0
4#	1	2	2	16.0
5#	2	2	3	21.0
6#	3	2	1	18.5
7#	1	3	3	16.0
8#	2	3	1	20.0
9#	3	3	2	18.0

3.4.1.1 湿度对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件，对试验结果进行方差分析，湿度对芯吸高度的影响如下表 3.3 和 3.4。

表 3.3 湿度的单因素统计表—芯吸高度 (mm)

Table3.3 Relative moisture estimates—wicking height (mm)

湿度 (A)	均值	标准误差
85% (A ₁)	15.667	0.601
90% (A ₂)	19.333	0.601
95% (A ₃)	18.500	0.601

表 3.4 配对比较表—芯吸高度 (mm)

Table 3.4 Pairwise comparisons—wicking height (mm)

(I) 湿度	(J) 湿度	均值差值 (I-J)	标准误差	P
85%	90%	-3.667	0.850	0.050
	95%	-2.833	0.850	0.079
90%	85%	3.667	0.850	0.050
	95%	0.833	0.850	0.430
95%	85%	2.833	0.850	0.079
	90%	-0.833	0.850	0.430

综合表 3.3 和 3.4 可以看出, A_2 的均值最大 (19.333), $A_2 > A_3 > A_1$ 。 A_2 与 A_3 、 A_1 之间存在显著性的差异 ($P \leq 0.05$), A_1 与 A_3 之间不存在显著性的差异 ($P = 0.079 > 0.05$)。由此我们得出, 随着湿度的增大, 处理后的毛条芯吸高度是先增大后减小的。这是因为当湿度从 85% 调至 90% 时, 对羊毛纤维的鳞片表层破坏程度加深, 类脂层去除的更为彻底, 亲水基团外露, 亲水性能提高, 从而芯吸高度有所增加。但当湿度从 90% 调至 95% 时, 由于湿度过高, 破坏程度剧烈, 导致部分亲水基团消失, 使得处理后的毛条的芯吸高度反而有所下降。因此我们选取湿度为 90% 作为最优工艺条件。

3.4.1.2 温度对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 湿度对芯吸高度的影响如下表 3.5 和 3.6。

表 3.5 温度的单因素统计表—芯吸高度 (mm)

Table 3.5 Temperature estimates—wicking height (mm)

温度 (B)	均值	标准误差
110°C (B_1)	17.000	0.601
120°C (B_2)	18.500	0.601
130°C (B_3)	18.000	0.601

表 3.6 配对比较表—芯吸高度 (mm)

Table3.6 Pairwise comparisons—wicking height (mm)

(I) 温度	(J) 温度	均值差值 (I-J)	标准误差	P
110℃	120℃	-1.500	0.850	0.220
	130℃	-1.000	0.850	0.360
120℃	110℃	1.500	0.850	0.220
	130℃	0.500	0.850	0.616
130℃	110℃	1.000	0.850	0.360
	120℃	-0.500	0.850	0.616

综合表 3.5 和 3.6 可以看出, B_2 的均值最大 (18.500), $B_2 > B_3 > B_1$ 。 B_1 、 B_2 、 B_3 之间不存在显著性差异 ($P > 0.05$)。随着处理温度的升高, 处理后的毛条芯吸高度是先增大后减小, 芯吸速率在湿度为 120℃ 时出现最大值。这有可能是因为当温度为 130℃ 时, 由于温度过高, 加剧羊毛和水蒸汽的反应, 破坏部分亲水基团, 导致亲水性能反而下降。因此我们选取温度为 120℃ 作为最优工艺条件。

3.4.1.3 时间对工艺效果的影响

运用 SPSS 软件, 对试验结果进行方差分析, 时间对芯吸高度的影响如下表 3.7 和 3.8。

表 3.7 时间的单因素统计表—芯吸高度 (mm)

Table3.7 Treatment time estimates—wicking height (mm)

时间 (C)	均值	标准误差
5min(C_1)	17.000	0.601
10min(C_2)	17.833	0.601
15min(C_3)	18.667	0.601

表 3.8 配对比较表—芯吸高度 (mm)
Table3.8 Pairwise comparisons—wicking height (mm)

(I) 时间	(J) 时间	均值差值 (I-J)	标准误差	P
5min	10min	-0.833	0.850	0.430
	15min	-1.667	0.850	0.430
10min	5min	0.833	0.850	0.430
	15min	-0.833	0.850	0.189
15min	5min	1.667	0.850	0.430
	10min	0.833	0.850	0.189

综合表 3.7 和 3.8 可以看出, C_3 的均值最大 (18.667), $C_3 > C_2 > C_1$ 。三因素之间不存在显著性的差异。随着处理时间的延长, 处理后的毛条的芯吸高度是随之增加。因此我们选取 15min 作为最优工艺条件。

3.4.1.4 高温热湿处理最优工艺

表 3.9 因素之间主体效应 (芯吸高度 mm)
Table3.9 Tests of between-subjects effects (wicking height mm)

源	III型平方和	df	均方
校正模型	29.833 ^a	6	4.972
截距	2862.250	1	2862.250
A	22.167	2	11.083
B	3.5	2	1.750
C	4.167	2	2.083

由表 3.9 可以看出, 湿度是影响芯吸高度最重要的因素, 其次是时间和温度。综合上述分析可以得出, 最优工艺为湿度 90%, 温度 120℃, 时间 15min。

3.4.2 最佳工艺处理对羊毛的结构与性能的影响

3.4.2.1 扫描电镜观察

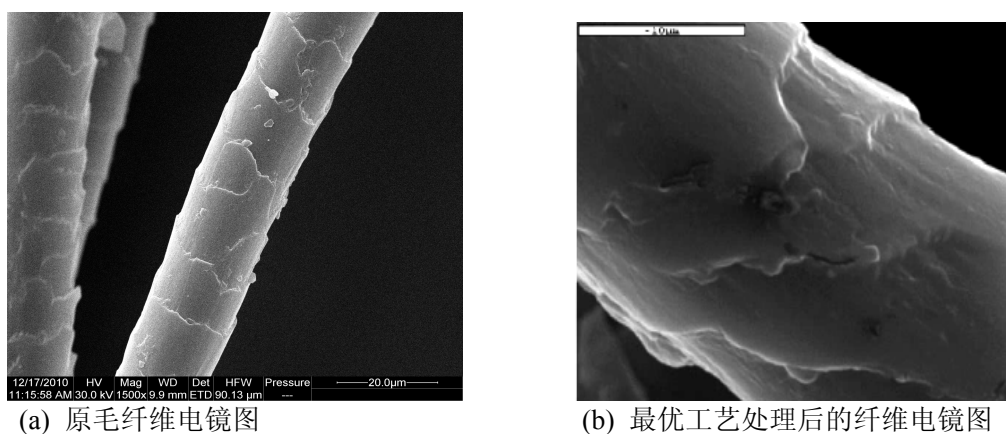


图 3.1 最优工艺处理前后的纤维电镜图

Fig.3.1 Wool fibers with different treatment method

由图 3.1 看出，经最优工艺处理后，羊毛纤维表面的鳞片层受到一定的破坏，鳞片边缘钝化，但是去除鳞片并不彻底，可以辨认出鳞片的末梢。

3.4.2.2 XRD 图谱分析

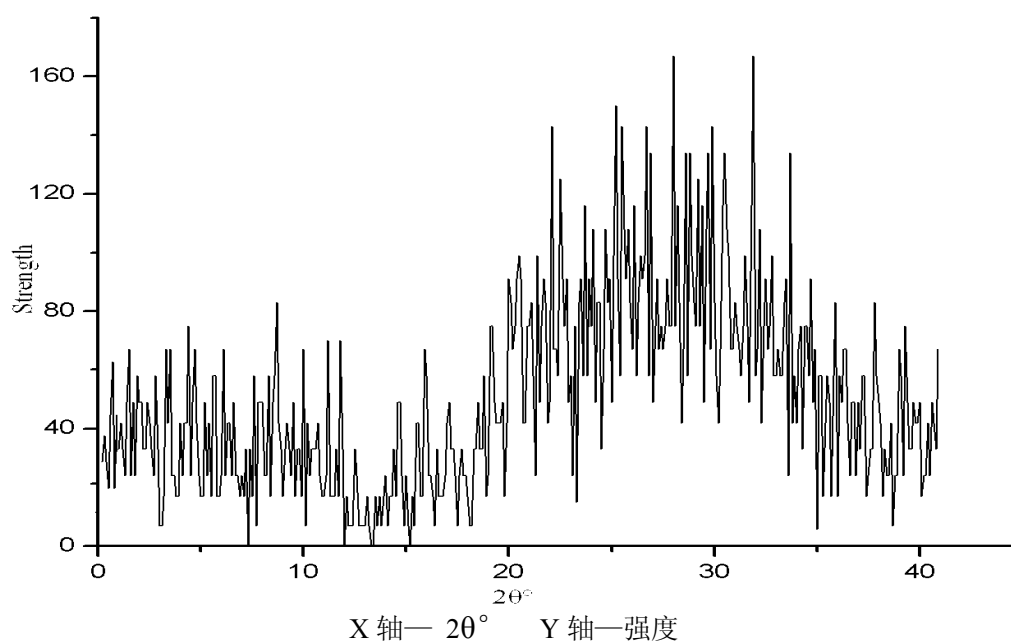


图 3.2 原毛 XRD 图谱

Fig. XRD of original wool fiber

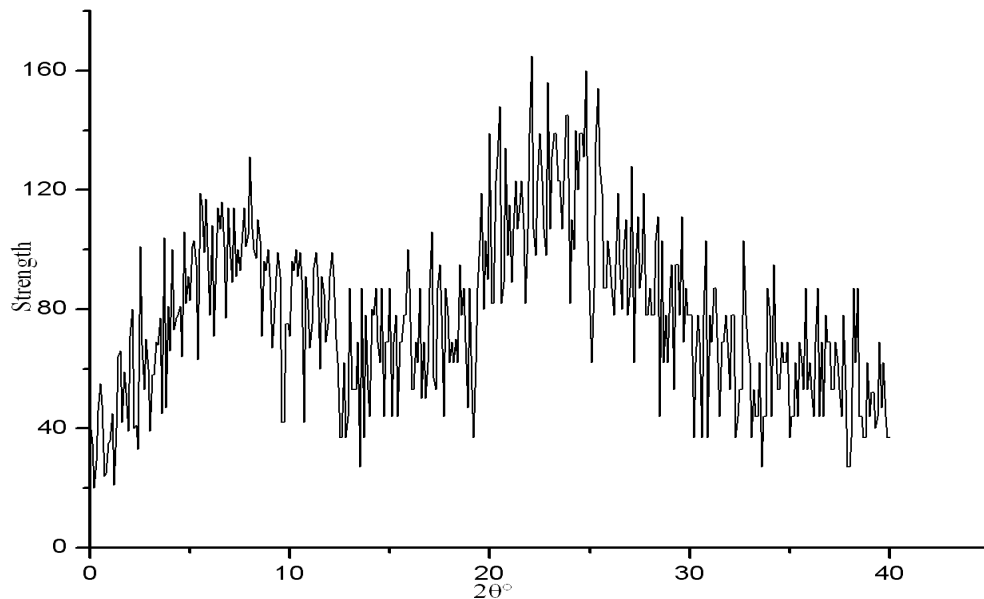


图 3.3 高温热湿最优工艺处理后羊毛的 XRD 图谱

Fig.3.3 XRD of wool fiber treated by high-temperature hydrothermal optimal process

处理前后羊毛纤维的结晶指数见表 3.10。

表 3.10 最优工艺处理前后的羊毛纤维的结晶指数

Table3.10 CI of wool fiber before and after high-temperature hydrothermal optimal process

处理条件	I_9°	I_{14}°	CI
原毛	40	18	0.55
最优工艺	78	59	0.24

由表 3.10 可以看出，经过高温热湿最优工艺处理后，羊毛纤维的结晶度有所下降。

3.4.2.3 高温热湿处理对白度的影响

高温热湿最优工艺处理前后的毛条白度测试结果如表 3.11。

表 3.11 高温热湿最优工艺处理前后的毛条的白度

Table3.11 Whiteness of wool fiber before and after high-temperature hydrothermal process

处理条件	左	中	右	平均值
原毛	70	73	72	72
最优工艺	69	67	70	69

由表 3.11 可以得出，经高温热湿最优工艺处理后，毛条的白度为 69，与原毛相比，白度有所下降，这是由于毛条被高温处理的氧化作用所引起的。

3.4.2.4 高温热湿处理对断裂强力的影响

高温热湿最优工艺处理前后的羊毛纤维断裂强力测试结果如表 3.12。

表 3.12 处理前后纤维断裂强力测试结果 (cN)

Table3.12 Breaking strength of wool fiber before and after optimal process (cN)

处理条件	断裂强力
原毛	10.4588
最优工艺	9.4019

由表 3.12 可以得出,经高温热湿最优工艺处理后,羊毛纤维的断裂强力为 9.4019cN,与原毛相比,下降了 10.03%。这主要是因为高温热湿处理不仅破坏了羊毛的鳞片层,而且使其结晶度下降,导致断裂强力下降明显。

3.4.2.5 高温热湿处理对吸湿性能的影响

最优工艺处理前后,毛条回潮率测试结果见表 3.13。

表 3.13 处理前后的毛条回潮率 (%)

Table3.13 Moisture rate of wool fiber before and after optimal process (%)

处理条件	回潮率
原毛	11%
最优工艺	14%

由表 3.13 可以看出,经高温热湿处理后,羊毛的回潮率为 14%,与原毛相比,增长了 2%,这是由于高温热湿处理去除了羊毛表面的部分鳞片层,使得亲水基团外露,并且降低了纤维的结晶度,从而提高了羊毛的吸湿性能。

3.4.2.6 高温热湿处理对干燥速率的影响

最优工艺处理前后,毛条干燥速率测试结果见表 3.14。

表 3.14 处理前后的干燥速率 (%)

Table3.14 Drying rate of wool fiber before and after optimal process (%)

处理条件	干燥速率
原毛	69%
最优工艺	71%

由表 3.14 可以看出,经高温热湿处理后的毛条干燥速率为 71%,与原毛相比有所增加,这是因为在高温热湿处理后,羊毛的鳞片层部分被破坏,比表面积有所增加所引起的。

4 不同方法处理后羊毛的性能比较

4.1 纤维表面元素的变化

两种处理方法后，羊毛表面元素含量，见表 4.1。

表 4.1 两种最优工艺处理前后羊毛纤维表面元素含量（%）

Table 4.1 Contents of wool fiber surface treated by different methods (%)

处理条件	C	O	N	S
原毛	76.70	15.80	5.20	2.30
蛋白酶最优工艺	75.29	17.38	5.87	1.46
高温热湿最优工艺	75.90	16.30	5.90	1.90

由表 4.1 可以看出，羊毛经两种工艺处理后，4 种元素含量都发生了不同程度的变化。由于两种工艺处理都使得羊毛鳞片层的二硫键断裂，因此，两种工艺处理后，C 元素和 S 元素的含量都有所下降，但是经蛋白酶最优工艺处理后，C 元素和 S 元素的含量均低于经高温热湿最优工艺处理的 C 元素和 S 元素的含量，这是因为前者工艺对二硫键和高 C 层的破坏程度比后者更为彻底导致的。

在两个工艺处理过程中，N 元素在羊毛中的含量基本可以视为常数，而实际测试结果，N 元素的含量是有所增加的，这是因为其他元素含量的变动所引起的。

在高温热湿处理中，O 元素的含量的增加也是因为其他三中元素的变化所造成的，但是在蛋白酶处理中，O 元素的含量的增加是因为 DCCA 预处理时，由于氧化作用，引入 O 元素，使得处理后 O 元素含量有所增加。

4.2 纤维结晶区的变化

原毛与两种最优工艺处理后羊毛的 XRD 图谱见图 4.1、4.2 和 4.3。

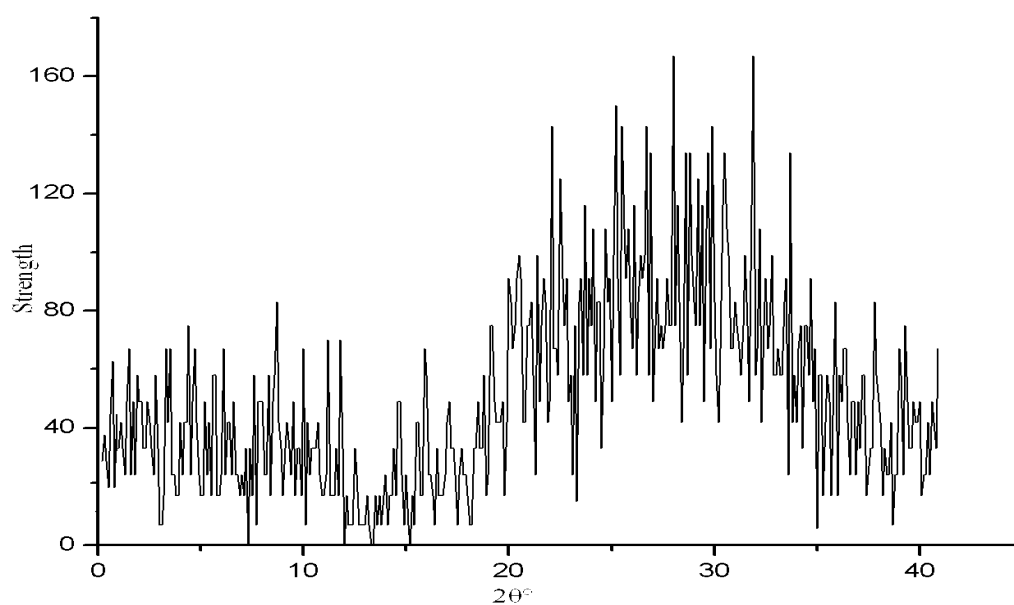


图 4.1 原毛 XRD 图谱

Fig.4.1 XRD of original wool fiber

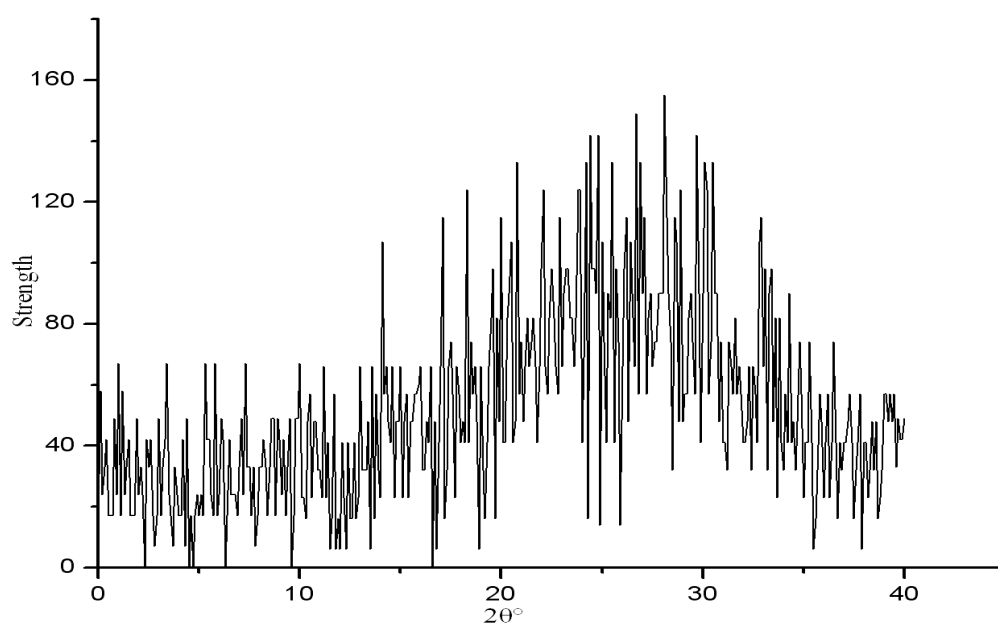


图 4.2 蛋白酶最优工艺处理后的羊毛 XRD 图谱

Fig.4.2 XRD of wool fiber treated by DCCA-protease optimal process

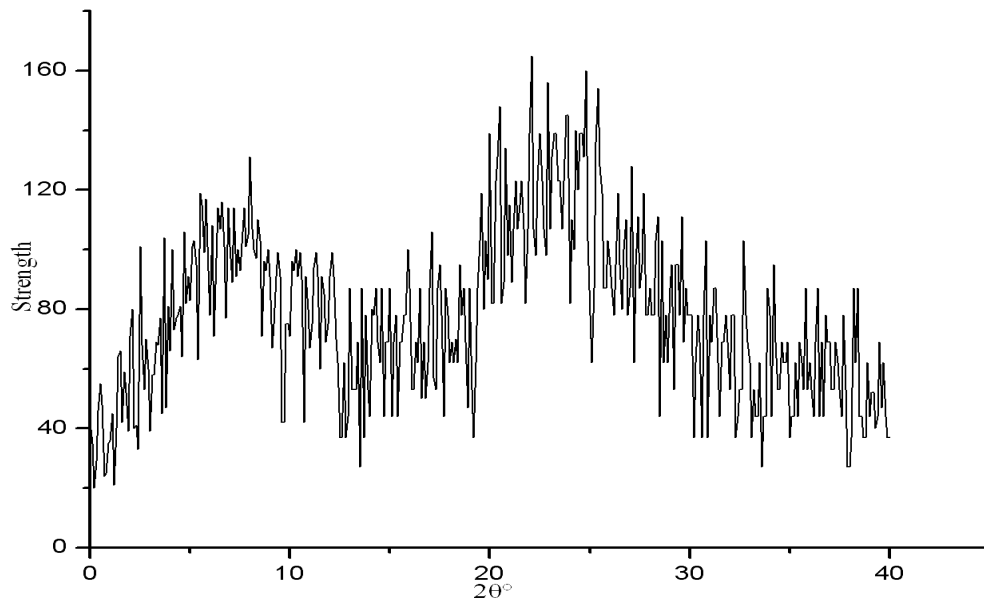


图 4.3 高温热湿最优工艺处理后的羊毛 XRD 图谱

Fig.4.3 XRD of wool fiber treated by high-temperature hydrothermal

原毛与两种工艺处理后相对结晶指数见表 4.2 。

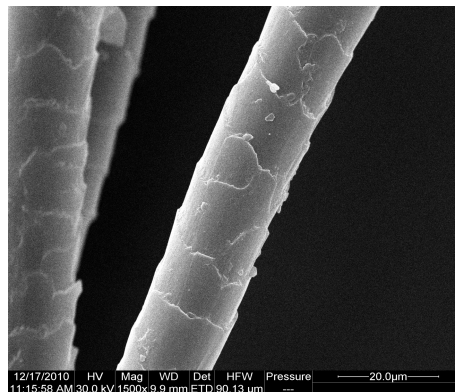
表 4.2 两种最优工艺处理前后的羊毛纤维的结晶指数

Table 4.2 Relative CI of wool fiber treated by different methods

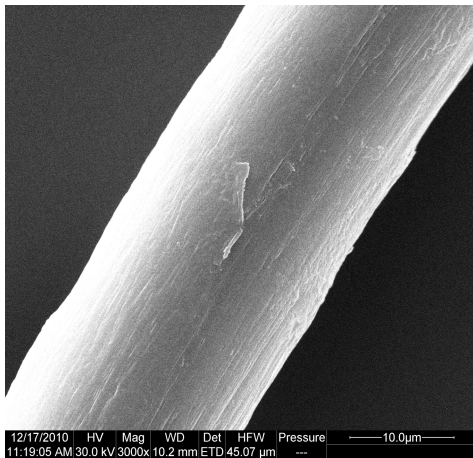
处理条件	I_9°	I_{14}°	CI	相对结晶指数
原毛	40	18	0.55	100%
蛋白酶最优工艺	42	21	0.50	91%
高温热湿最优工艺	78	59	0.24	43.6%

由表 4.2 可以看出, 经蛋白酶最优工艺处理, 羊毛结晶度变化不大, 这是因为蛋白酶工艺只是对羊毛表面的改性, 并为羊毛的内在结构有所影响。而经高温热湿处理后的, 羊毛的相对结晶指数下降了 56%, 这是由于高温热湿处理不仅对鳞片层有所破坏, 而且还降低了羊毛的结晶度。

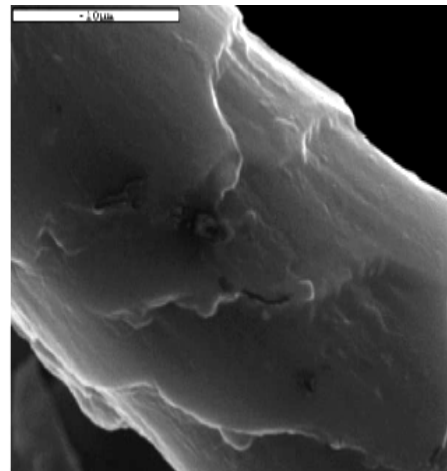
4.3 纤维外观的变化



(a) 原毛电镜图



(b) 蛋白酶最优工艺处理后的羊毛电镜图



(c) 高温热湿最优工艺处理后的羊毛电镜图

图 4.4 经过不同方法处理后的羊毛电镜图

Fig.4.4 wool fiber treated by different methods

由以上图 4.4 可以看出，两种工艺处理后，羊毛的鳞片都有被破坏。比较图 b 和图 c，我们发现，经过蛋白酶最优工艺处理后，羊毛外层比高温热湿处理的羊毛外层更为光滑，而且很难辨别出鳞片的头稍和末梢。经高温热湿处理后，羊毛外层可以明显的看到阶梯层，羊毛鳞片只是部分被破坏或去除。因此，蛋白酶工艺比高温热湿处理去除鳞片更为彻底。

4.4 纤维断裂强力的变化

表 4.3 两种工艺处理后的羊毛断裂强力

Fig.4.3 Breaking strength of wool fiber treated by different methods

处理条件	断裂强力 (cN)	强力损失 (%)
蛋白酶最优工艺	9.6878	7.37%
高温热湿最优工艺	9.4019	10.03%

由表 4.3 可以看出，经过两种工艺处理后，羊毛的断裂强力都有不同程度的下降，

这是由于两种工艺都破坏了羊毛鳞片层所引起的。比较数据发现, 高温热湿处理后的羊毛强力损失高于经蛋白酶工艺处理的羊毛强力损失, 其主要原因是蛋白酶处理只是对羊毛的表层进行改性, 而高温热湿处理除了使二硫键断裂外, 还降低了羊毛纤维的结晶度, 使得强力损失较大。

4.5 毛条吸湿性能的改善

表 4.4 两种处理工艺后的毛条回潮率 (%)

Fig.4.4 Moisture rate of wool fiber treated by different methods (%)

处理条件	回潮率
原毛	11%
蛋白酶最优工艺	15%
高温热湿最优工艺	14%

由表 4.4 可以看出, 经两种工艺处理后, 毛条的回潮率都有所提高, 虽然处理后的回潮率十分接近, 但其原理是并非完全相同。蛋白酶最优工艺处理, 是通过去除类脂层, 使原有的亲水基团外露, 并通过氧化作用引入新的亲水基团, 来改善羊毛的吸湿性能, 对于羊毛的内在结构, 并无改变。而高温热湿最优工艺, 虽然对羊毛鳞片有破坏作用, 也只是部分去除, 没有蛋白酶最优工艺去除鳞片彻底, 而之所以该工艺也能有效的提高羊毛的吸湿性能, 是因为在处理过程中, 大大降低了羊毛的结晶度所引起的。

4.6 毛条干燥速率的改善

表 4.5 处理前后的毛条干燥速率 (%)

Fig.4.5 Drying rate of wool fiber treated by different methods (%)

处理条件	干燥速率
原毛	69%
蛋白酶最优工艺	75%
高温热湿最优工艺	71%

由表 4.5 可以看出, 蛋白酶最优工艺处理后, 毛条的干燥速率有明显的增加, 但高温热湿处理对干燥速率的影响不大。这是因为经蛋白酶最优工艺处理后, 羊毛鳞片层大部分被去除, 纤维细度变细, 增加了羊毛纤维的比表面积, 水分子分散在毛条中的面积越大, 水分蒸发的越快, 因此干燥速率增大。而高温热湿处理对羊毛鳞片的破坏只是部分破坏, 其主要是对羊毛的内部结构的改性, 因此处理后干燥速率变化不明显。

5 结论

1. 蛋白酶二步法最优工艺条件为：
DCCA 浓度为 2% (owf)，pH 为 3.5，温度 40℃，时间 40min，浴比 1: 25；
蛋白酶浓度为 3% (owf)，pH 为 9.0，温度 40℃，时间 45min，浴比 1: 25。
2. 高温热湿处理最优工艺条件为：
湿度 90%，温度 120℃，时间 15min。
3. 经两种最优工艺处理后，羊毛 C、O、N、S 的含量均有不同程度的变化。由于蛋白酶最优工艺处理对二硫键和高 C 层的破坏更为剧烈，蛋白酶最优工艺处理后，C、S 元素的含量均低于高温热湿最优工艺处理后 C、S 元素的含量。蛋白酶最优处理过程中，引入 O 元素，使处理后 O 元素含量有所增加，N 元素的变动是由于其他元素含量的变动造成的。高温热湿处理后，O 元素和 N 元素的含量的变动都是因为其他元素含量的变动所引起的。
4. 经蛋白酶最优工艺处理后，羊毛的结晶度没有明显的变化，说明该工艺只是对羊毛表层进行改性，而经高温热湿处理后，羊毛的结晶度大幅度降低，说明该工艺对羊毛表层和内部结构有改变。
5. 经两种工艺处理后，羊毛的外观形态均有变化。经过蛋白酶最优工艺处理后，羊毛外层比高温热湿处理的羊毛外层更为光滑，而且很难辨别出鳞片的头梢和末梢。经高温热湿处理后，由于对羊毛的鳞片层只是部分的破坏，因此仍可以看到阶梯层。
6. 经两种工艺处理后，羊毛的断裂强力都有不同程度的下降，但是因为高温热湿处理降低了羊毛结晶度，经高温热湿处理的羊毛断裂强力损失高于经蛋白酶处理的断裂强力损。
7. 经两种工艺处理后，羊毛的吸湿性能都有所提高，且提高幅度十分接近，但其作用原理确不相同。蛋白酶最优工艺处理，是通过去除类脂层，使原有的亲水基团外露，并通过氧化作用引入新的亲水基团，来改善羊毛的吸湿性能，对于羊毛的内在结构，并无改变。而高温热湿最优工艺，虽然对羊毛鳞片的去除不够彻底，但该工艺大大降低了羊毛的结晶度，从而改善了吸湿性能。
8. 经蛋白酶处理后的毛条干燥速率有明显的提高，但高温热湿处理后的毛条干燥速率变化不大。

致 谢

本文从题目的确定到框架的构建，直至正文的写作，无不倾注着陈益人老师的大量心血。陈老师治学严谨，知识丰富，品德高尚，平易近人，在我写论文期间不仅传授了做学问的秘诀，还传授了做人的准则。这些都将使我终生受益。借此机会向陈老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意！

在做实验期间，实验室的老师给予了热情的关心与指导，提出了许多建设性的意见，与同组的何力同学在经常的讨论与愉快的合作中受益非浅，在此向他们表示衷心的感谢。

在即将毕业离校之际，我要感谢我的老师在我的学业上的指导和思想上的教诲，感谢我的同学在生活上给予我的关心和帮助，感谢全班同学的帮助和勉励。

路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。我愿在未来的学习和工作过程中，以更加丰厚的成果来答谢曾经关心、帮助和支持过我的所有老师、同学、和朋友。

参考文献

- [1] M J 希克. 纤维和纺织品的表面性能(上) [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1982, 12
- [2] 黄雷, 郑洁, 林兰天. 羊毛织物的后整理及其发展趋势[J]. 上海工程技术大学学报, 2007, (2): 189-192
- [3] 苏开第. 毛织物后整理及其整理剂[J]. 纺织导报, 1999, (2): 46-48
- [4] J.A.Rippon Wool Dyeing [M]. Yorkshire: Society of Dyer and Colorists, 1992, 9
- [5] 于伟东, 储才元. 纺织物理[M]. 上海: 东华大学出版社, 2002, 22
- [6] ZUCHAIRAHIM, PAIL THORPE M T, DAVID S K. Effect of glow discharge-polymer treatments on the shrinkage behavior and hysical properties of wool fabric [J]. Textile Research Journal, 1997, 6(1): 69-74
- [7] MOLINA R, JOVANCIC P, COMELL ES F, et al. Shrink-resistance and wetting properties of keratin fibers treated by glow discharge [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002, 16(11): 1469-1485
- [8] JD Leeder. The cell membrane complex and its influence on the properties of the wool fiber [J]. Wool Sci. Rev., 1986, 198
- [9] 周文龙, 孙铠. 羊毛鳞片表层类脂结构对羊毛特性的影响[J]. 毛纺科技, 2001, (1): 17-21
- [10] RADETIC M, JOCIC D, JOVANCIC P, et al. The effect of low temperature plasma pretreatment on wool printing [J]. Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, 2000, 32(4): 55-60
- [11] C.L.Bird. The Theory and Practice of Wool Dyeing [M]. Yorkshire: Society of Dyers and Coloration, 1972, 127
- [12] Feughelman M. Mechanical properties and structure of Alha-keratin fiber[M]. Sydney: UNSW press, 1997, 54-70
- [13] R.C.Marshall et al. Proc.7th Int. Wool text [M]. Res. Conf., Tokyo, 1995, (2): 36
- [14] J D Leeder, J A Rippon. Changes induced in the properties of wool by specific epicuticle modification [J]. J.S.D.C., 1985, 101(1): 11-16
- [15] Andrew Negri. A transmission electron microscope study of covalently bound fatty acids in the cell membranes of wool fibers [J]. Text. Res. J., 1996, 66(8): 491-495
- [16] J D Leeder, J PH Bradbury. Effects of shirinkproofing and other chemical treatments on the epicuticle of wool [J]. Text Res.J. 1971, 61(3): 215-218
- [17] Zahn PH, Messmger, Hocker PH. Covalently linked fatty acids at the surface of wool:

- part of the cuticle cell envelop[J]. Text. Res. J., 1994, 46 (5): 554-555
- [18] 郭腊梅. 纺织品整理学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005.
- [19] 曲丽君, 刘明, 秦美琴等. 全毛织物树脂防缩整理后服用性能变化的研究[J]. 纺织科学研究, 2001(2): 41—43.
- [20] 平建明. 羊毛纤维的防缩处理方法. 毛纺科技, 2002(6)
- [21] 姚金波, 滑钧凯. 毛纤维新型整理技术[M]. 北京: 中国纺织出版社 2000: 1.
- [22] 刘振东. 羊毛防缩一步法明. 毛纺科技, 1997, (5): 47-50
- [23] 范雪荣, 吴建明, 周保仁. 蛋白酶减量处理对毛织物染整加工性能的影响[J]. 毛纺科技, 1996, (1): 6-11
- [24] ERRA P, MOL INA R, JOCIC D, et al. Shrinkage properties of wool treated with low temperature plasma and chitosan biopolymer [J]. Textile Research Journal, 1999, 69(11): 811-815
- [25] 金军潮, 戴瑾瑾. 等离子体处理羊毛织物防毡缩性能的研究[J]. 印染, 2002 增刊: 30-3.
- [26] 沈金清. 慎用有机硅对毛纺织品进行柔软整理-毛纺织品的静电现象研究[J], 毛纺科技, 2005, (2): 5-8
- [27] 宋肇棠. 21 世纪织物的功能整理[J]. 印染助剂, 2001, (2): 3
- [28] 何天虹, 姚金波. 一种羊毛抗静电新方法的研究[J]. 天津工业大学学报, 2003, (1): 26-28
- [29] 邢铁玲. 羊毛功能性整理技术的进展[J]. 毛纺科技, 2005, (2): 31-33
- [30] 张子涛, 陈东辉. 壳聚糖在毛纺织工业中的应用[J]. 毛纺科技, 2001, (3): 27-29
- [31] 张永霞. 浅谈羊毛织物的防蛀整理[J]. 黑龙江纺织, 1999, (2): 16
- [32] 王蔚, 陆淼泉. 壳聚糖在纺织品抗菌整理中的应用研究[J]. 浙江丝绸工学院学报, 1996, (6): 1-5
- [33] 卢娜, 邓炳耀. 静纺呢绒 的壳聚糖抗菌整理[J]. 毛纺科技, 2006, (5): 9-10
- [34] Hsieh S.-PH, Huang Z.K, Huang Z.Z, et al. Antimicrobial and hysical properties of woolen fabrics cured with citric acid and chit san [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, (5): 1999-2007
- [35] 高冬梅, 阎良敏, 李国娟等. 毛织物纳米银抗菌整理[J]. 毛纺科技, 2005, (11): 22
- [36] 阎克路, 沈勇, 毛志平, 等. 染整工艺学教程[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005, 47-50
- [37] Benisek L. Zirpro wool textiles [J]. Fire and Materials, 1984, (4): 183-195
- [38] 朱平. 金属络合物羊毛织物阻燃整理研究[J]. 毛纺科技, 1995, (6): 3-6
- [39] 王进美, 李燕华, 田伟. 健康纺织品开发与应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006,

56-57

[40] 高绪珊, 吴大诚. 纳米纺织品及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 14-15

[41] J.PH.Bradbury. Advances in Protein Chemistry [M]. New York: Academic Press, 1973, 11

[42] 周文龙, 孙铠. 用 Whilhelmy 原理测定羊毛表面亲水性的研究[J]. 纺织学报, 2001, (6): 143-144

[43] 官爱华, 张健飞. 牛奶蛋白纤维与羊毛纤维吸湿性能对比分析[J]. 棉纺织技术, 2007, (12): 24-26

[44] 郭勇, 蔡再生. 等离子体技术在羊毛染整加工中的应用[J]. 毛纺科技, 2005, (5): 17-19

[45] 吴济宏, 刘欣. 常压等离子体对羊毛织物的吸湿快干处理[J]. 西安工程科技学院学报, 2007(8): 427-432

[46] 唐琴. 低温等离子体处理羊毛织物改性研究[J]. 毛纺科技, 2009, (9): 22-24

[47] 李永强, 刘今强. CF₄ 低温等离子体处理对羊毛织物性能的影响[J]. 纺织学报, 2009, (4): 69-73

[48] 张毅, 李汝莲. 拉伸羊毛吸湿性能的实验分析[J]. 纺织学报, 2004, (8): 30-32

[49] 李龙, 宋蕾. 高温热湿处理羊毛纤维的微观结构与性能研究[J]. 2007, (6): 297-300

[50] 张福坤, 于伟东. 羊毛丝光细化技术[J]. 上海纺织科技, 2004, 30 (2): 12-13

[51] 王洪艳, 潘福奎, 张守斌. 羊毛纤维结构和细化方法概述 2009 年 现代纺织技术, 第一期 55-58

[52] <http://baike.baidu.com/view/130328.html?wtp=tt>

[53] Christoher M. Carr and Ian PH. Leaver. Text. Res.J. 1986, 457

[54] Landsay M. Dowling, Leslie N. Jones and Ian PH. Leaver, Textile Rcs.J. 1988: 640-645

[55] 山羊绒制品工工程[M]. 上海: 动画大学出版社, 2004, 103-105

[56] Cegarra J. The state of art in textile biotechnology[J]. JSDC, 1996, 112(11): 326-329

附 录

攻读硕士学位期间所发表的论文

- [1] 艾娜, 黄星, 陈益人. 丝棉交织产品设计与开发[J]. 武汉纺织大学学报, 2009, (6): 15-17
- [2] 黄星, 艾娜, 陈益人. 竹原纤维的服用面料开发[J]. 武汉纺织大学学报, 2009, (6): 18-19
- [3] 艾娜, 黄星, 陈益人. 多纤维混纺夏季面料开发[J]. 现代丝绸科学与技术, 2010, (2): 26-28
- [4] AI Na, Chen Yi-ren. The Study on Anti-felting and Smoothness Finishing of Wool Knitted Fabric [J]. TBIS 2011 International Symposium (Accept)