

摘 要

本文用超声波方法对罗布麻纤维的染色性能进行了研究、探讨。首先对罗布麻原麻进行了漂白处理,然后用常规染色方法和超声波染色方法对活性染料、直接染料和还原染料染罗布麻纤维的染色性能进行了研究对比,并对超声波作用下罗布麻纤维的染色性能变化的机理进行了初步探讨,主要研究内容和结论具体如下:

1、在各染料的最佳染色条件下,分别用常规染色方法和超声波染色方法对活性染料(活性黑 KN-G2RC、活性黄 X-R (C. I. Reactive Blue 4))、直接染料(直接桃红 12B(C. I. Direct Red 31)、直接耐晒黄 RS(C. I. Direct Yellow 50))和还原染料(还原橄榄绿 B(C. I. Vat Green3)、还原蓝 GCDN (C. I. Vat Blue 14))染罗布麻纤维的染色性能进行了研究比较,用 721 分光光度计对各染料的上染曲线、上染率和固色率进行了测定,用 origin6.0 作出了各上染曲线图,并进行了数据比较和图象比较。研究表明,在相同的染色条件下,在相同的染色工艺下,超声波染色方法能加快各染料的上染速率,减少上染时间;能显著的提高各染料的上染率与固色率,改善各染料的匀染性与透染性。

2、对超声波染色方法能改善罗布麻纤维的染色性能的机理进行了初步探讨。用 X-射线衍射方法对罗布麻纤维的结晶度、晶粒尺寸和大分子的取向度进行了测定,作出了罗布麻纤维在超声波处理前后相应的 X-射线衍射图。测定结果表明,超声波处理能够减小罗布麻纤维的结晶度,减小晶粒尺寸和减小大分子取向度。并对超声波改变罗布麻纤维微观结构的机理进行了分析、探讨。

3、在超声波的作用条件下对各染液的作用进行了分析,用透射电镜对超声波作用 30min 后和作用前的还原橄榄绿 B (C. I. Vat Green 3) 进行了观察发现,超声波的空化作用有利于染料聚集体和分子缔合体的解聚,有利于提高染料的分散程度,使染料的扩散和渗透系数都有显著的增加。对直接染料和活性染料的研究也发现上述的作用。

关键词: 罗布麻纤维 超声波 染色 结晶度

学生: 范世超

指导教师: 姜宜宽教授

2004 年 5 月

Research in Ultrasonic Wave Applied in Apocynum Venetum-Fiber Dyeing Process

ABSTRACT

Ultrasonic wave has been applied in the dyeing process of the Apocynum Venetum-fiber in order to improve the dye-uptake and accelerate the dyeing rate. The mechanism has been investigated and discussed. The normal method is firstly used to study the dyeing property of the Apocynum Venetum-fiber dyed with the reactive dyes, the direct dyes and the vat dyes, correspondingly, the ultrasonic wave is applied in the dyeing process of each dye. Then the result and the mechanism of the ultrasonic wave dyeing is investigated. The main research aspects are as follows:

1. Under the optimum dyeing condition which including the ultrasonic wave used in the dyeing process and not used in the dyeing process of each dyes, the dyeing property of the reactive dyes (Reactive Black KN-GARC, Reactive Yellow X-R), the direct dyes (Direct Red 12B, Direct Yellow RS) and the vat dyes (Vat Green B, Vat Blue GCDN) dyed the Apocynum Venetum-fiber is studied in detail. The dyeing rate curves are figured out and the dye-uptake rate is calculated orderly. The result of the research shows that the ultrasonic wave applied in the dyeing process can increase the dyeing rate of each dyes, can obviously decrease the dyeing time, can increase the dye-uptake rate, improve even and permeate effects of each dyes.

2. The mechanism of the ultrasonic wave improving the dyeing effect is discussed. The X-ray diffraction method is used to measure the crystallinity, the crystal size and the tropism percentage of the fiber treated and untreated with the ultrasonic wave. Then every X-ray diffraction curve is figured out. The result shows that the crystallinity, the crystal size and the tropism percentage of the Apocynum Venetum-fiber which has been treated with the ultrasonic wave for 30 minutes is decreased. Then this mechanism of the ultrasonic wave is studied and discussed.

3. The function of the ultrasonic wave on dyeing liquor is studied in the end. The research shows that the particulate size of Vat Green B (C.I.

Vat Green 3) in the dyeing liquor has been sharply decreased after treated with the ultrasonic wave for 30 minutes, the diffusing coefficient and the permeating coefficient of the dyes are increased. The same conclusion is found on the research of the direct dyes and the reactive dyes.

Key words: Apocynum Venetum-fiber, ultrasonic wave, dyes, crystallinity

目 录

└─┐ 文摘

└─┐ 英文文摘

└─┐ 概述

└─┐ └─┐ 第一节罗布麻纤维的资源特点与优势

└─┐ └─┐ 第二节超声波与声化学的基本原理

└─┐ └─┐ 第三节超声波技术在纺织上应用的国内外研究现状

└─┐ └─┐ 第四节本课题的目的意义和研究内容

└─┐ └─┐ 第一章罗布麻精干麻的预处理与罗布麻纤维的漂白

└─┐ └─┐ 第二章超声波作用下罗布麻纤维活性染料染色的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第一节概述

└─┐ └─┐ └─┐ 第二节超声波清洗机的电路分析与设计

└─┐ └─┐ └─┐ 第三节超声波作用下活性黄 X-R 染罗布麻纤维的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第四节超声波作用下活性黑 KN-G2RC 染罗布麻纤维的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第五节结果与讨论

└─┐ └─┐ └─┐ 第六节本章小结

└─┐ └─┐ 第三章超声波作用下罗布麻纤维直接染料染色的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第一节概述

└─┐ └─┐ └─┐ 第二节超声波作用下直接桃红染罗布麻纤维的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第三节超声波作用下直接耐晒黄 RS 染罗布麻纤维的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第四节结果与讨论

└─┐ └─┐ └─┐ 第五节本章小结

└─┐ └─┐ 第四章超声波作用下罗布麻纤维还原染料染色的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第一节概述

└─┐ └─┐ └─┐ 第二节超声波作用下还原蓝 GCDN 染罗布麻纤维的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第三节超声波作用下还原橄榄绿 B 染罗布麻纤维的研究

└─┐ └─┐ └─┐ 第四节结果与讨论

└─┐ └─┐ └─┐ 第五节本章小结

└─┐ └─┐ 第五章超声波对罗布麻纤维染色促进作用的机理分析

└─┐ └─┐ 本文结论

└─┐ └─┐ 参考文献

└─┐ └─┐ 致谢

概 述

第一节 罗布麻纤维的资源特点与优势

1. 罗布麻生长概况及分布区域

罗布麻分红麻 (*Apocynum Venetum* L.) 和白麻 (*Poacynum Hendersonii* (Hook. F) Woodson)^{[1][2]}两种, 广泛分布于北半球温带和寒温带, 如伊朗、阿富汗、印度、俄罗斯、加拿大和中国。我国是世界上罗布麻面积最大的国家, 罗布麻广泛分布在淮河、秦岭、昆仑山以北地区的十多个省区, 主要产区为新疆、内蒙古、甘肃和青海等地, 其次为山东的黄河口、陕西和江苏等地。尤以新疆塔里木盆地东部的罗布平原生长最盛, 产量最多, 故名罗布麻, 据不完全统计, 我国野生罗布麻总面积约有 2000 万亩, 年产量可达 10 万吨, 仅新疆就有近 800 万亩, 年产量约为 5 万吨。但是目前大部分罗布麻还没被开发利用, 仍处于自生自灭状态, 造成了极大的资源浪费^[3]。

罗布麻也可种植, 种植 1—2 年后, 即可利用受益, 较造林绿化的时间为快, 可以和造林两者相互配合, 加快绿化祖国的进程。目前我国还有 20 多亿亩盐碱沙荒地未加利用, 如果部分用来种植罗布麻, 对绿化祖国大地改善环境, 对提供轻工业原料, 进而提高人民生活水平有很大裨益。

2. 我国历代时罗布麻的应用和现代科学家对罗布麻的研究

我国民间使用罗布麻的历史久远, 如罗布麻叶泡茶做饮料等。据《王国志华陀列传》记载, 华陀留下延年益寿之方剂, 据后来医家考证此方主要成分就是罗布麻。据《救荒本草》中就有“采嫩叶蒸过晒干, 做茶亦可吃”的记载, 亦有清热, 平庸养心, 安神利尿, 清肿之功效, 被誉为自然植物资源中最富有发展前途的“国宝”。罗布麻作为纺织原料, 大约在 300 多年前新疆尉犁、若羌等地劳动人民就用罗布麻织布。

党的十一届三中全会以后, 随着科学技术的发展, 人们对罗布麻作了新的研究。中科院西北植物研究所、陕西渭南中医学校、中国科学院药物研究所、中科院上海药物研究所及中国药学会中医研究院中药研究所等几十个单位、多所研究发现罗布麻含强心酸、多种氨基酸(谷氨酸、丙氨酸), 留类化合物鞣酸, 酸性物质, 多糖类及蛋白质的反应。具有清热平肝、熄风、降压及利尿等作用, 可用于治疗高血压、冠心病, 更年期综合症, 神经衰弱等疾病。对高血压、气管炎、感冒三大常见病有较好的防治作用, 1977 年已列入《中华人民共和国药典》。近年来, 我国医药界科技工作者研究发现了罗布麻的根、叶不仅有强心、降压等药用价值, 而且叶还能代

替部分烟叶和茶叶，而且已投入生产，其产品销往欧美、日本等国家。罗布麻(药)茶这一中药保健饮品作为我国传统医药学宝库的重要组成部分，以其独特的风味，良好的药用价值，在国内外享有殊荣^{[1][2][3][4]}。

3、罗布麻的特点及纺织价值

罗布麻纤维的内部结构与棉、苧麻基本相同、其内部分子结构紧密，纤维大分子在结晶区中排列较整齐，结晶度高、取向度高。罗布麻纤维表面具有丝般的光泽，罗布麻单纤维是一种两端封闭，中间有胞腔，中部粗两端细的细胞状物体，截面呈明显的不规则的腰子形，中腔较小，纤维纵向无扭转，表面有许多竖纹并有横节存在。

近年来，人们对罗布麻的认识，已不仅仅局限在医药功能上，而是对它进行了全方位的研究，由于罗布麻植物自身的特点，人们认识到它亦可用于纺织工业，因为罗布麻的纤维是一种韧皮纤维，它的特性，要比人们熟悉的苧麻还要好，其表现为罗布麻的纤维较苧麻纤维细得多，且手感柔软，有天然丝状光泽，因此被许多专家学者认为，罗布麻是理想的纺织纤维，它具有丝的光泽、麻的挺括、棉的柔软、绒的展性，并且有药理作用，是其它任何纺织原料不能比拟的。被麻类专家丰云鹤等誉为“野生纤维之王”。丰云鹤教授与熊予麟同志曾撰文说，运用细致的化学脱胶法，提炼出柔软洁白而带丝光的纤维，其细度比苧麻还细，拉力比苧麻稍高，有棉纤维的4—6倍。用罗布麻制成的服装面料不但吸湿好，还有降血压的疗效。根据上海、北京等有关医疗研究部门临床应用，穿着后对高血压、高血压心脏病、冠心病、更年期综合症，颈椎病等都有普通疗效。特别在改善自觉症状头晕、目眩等有明显疗效。是一种治病健身兼得的保健面料。据上海中医医院、上海中药研究院第二临床研究所、上海中医学院附属曙光医院、上海虹口区中心医院、上海医科大学附属华山医院、浙江绍兴第四医院等，分别对罗布麻纺织产品在临床测试，得出相同的结论，对高血压等其它疾病有效率在75%—87%左右。现在罗布麻作为一种高档纺织的优质原料，受到国内外纺织界和医学界的关注和重视，被认为开发罗布麻是对人类最大的贡献之一^[5]。

普通麻类织物，如苧麻、亚麻、黄麻、红麻织物由于纤维自身特性及加工的原因，贴肤穿着对皮肤有不同程度的刺痒感。产生刺痒感的主要因素有：纤维的表面形态结构，纤维的直径和纤维茸毛伸出纤维的长度，刚性等所致。现在就以苧麻纤维为代表来与罗布麻纤维比较，为何罗布麻纤维不会产生苧麻、亚麻等麻类纤维的刺痒感。由于苧麻纤维表面不光滑，有竖纹和横节，纤维粗，单根纤维的弯曲刚性和最大抗弯力都较大，纤维间抱合力差，使织物表面的毛羽长而多，当与皮肤接触时，使皮肤在有限面积内受到一定压力的作用产生刺痒感。罗布麻纤维，虽然表面

形态结构有些类似于苧麻，即表面不十分光滑，有纵纹和横节，横截面也是呈多角形形状，但其表面的纵纹和横节不似苧麻的明显。这就减少纤维与皮肤接触时，对皮肤产生的压力及其皮肤的摩擦。而且罗布麻纤维的直径比苧麻要小得多，其直径为 $17\sim 20\mu\text{m}$ ，苧麻纤维的直径为 $32\mu\text{m}$ 。而根据有关试验表明，纤维比较细长，纤维直径保持在 $21\mu\text{m}$ 以下的织物，就会有适宜的皮肤舒适性，不会产生对皮肤的刺痒感。纤维茸毛伸出纤维的长度是产生刺痒感的一个重要因素，因为它影响纤维的弯曲性能。茸毛伸出长的纤维一般不易产生刺激或很少产生刺激，因为当皮肤受负荷时，纤维茸毛就会弯曲，而不再会刺痒皮肤。对于苧麻纤维，其表面茸毛不很长，立毛直立或平直，由于刚性大而不易弯曲，因而有刺痒感产生，而对于罗布麻纤维，其表面的茸毛较长，且其刚性比之苧麻要小，因而不易产生刺痒感。如果进行柔软处理，将会得到更满意的效果。而且罗布麻的野生资源非常丰富，即使用尽，还可以人工种植，不会存在原料缺乏的问题^[5]。

第二节 超声波与声化学的基本原理

超声波是人们听觉无法感知的频率高于 20kHz 的振动波。其与电磁波相似的是可以被反射、折射和聚焦；与电磁波不同的是在传播时需要弹性介质。在这方面超声波区别于其他类型的电磁辐射，后者可自由地通过真空，而超声波却不能；在固体和液体介质中超声波的纵波和横波均可传播；在气体和液体介质中只有纵波才可以传播^[6]。纺织品染色工艺属于液/液、液/固相体系，因此对超声波纵波的研究是重要的^[32]。

在超声波传播时，弹性介质中的粒子产生振动并沿传播方向传递能量，从而产生机械效应、热效应和声空化。声波的机械效应是指传声媒质的质点振动位移、速度、加速度及声压等力学量的变化。声波的热效应是指声波在传播过程中其部分能量被媒质吸收转变成热能的现象。声空化是超声波机械效应的一种特殊现象，它直接导致了声化学的产生。

所谓声化学就是超声波化学，主要是指利用超声波来加速化学反应或启通新的反应通道，以提高化学产率或获取新的化学反应物^[42]。

在物理学上，声空化是液体中气泡在声场作用下所发生的一系列动力学过程，具有足够强度的超声波通过液体时将发生压缩和高压、松弛和低压等四个过程。当声波负压半周期的声压幅值超过液体内部静压强时，存在于液体中的被称为空化核的微小气泡就会迅速增大，形成直径可达 $500\mu\text{m}$ 的气泡；而在相继而来的声压正压相中气泡又被突然绝热压缩，直到“崩溃”或“爆炸”。崩溃瞬间在气泡及其周围微

小空间内出现“热点”，形成高温高压区，温度可达 1900~5200K，压力超过 500atm，温度的时间变化率可达 10^9K/S ，并伴有强大的冲击波和时速达 100 m/s 的微射流以及放电发光瞬间过程，这些条件足以打开结合力强的化学键 (90~100 kcal/mol)，并且促进“水相燃烧”反应，为促进和启通化学反应造成极端的物理环境。

声化学促进的化学反应包括：分子破碎，氧化—还原，有机卤代物脱卤以及产生自由基等反应。研究领域已经涉及到生物化学、有机合成、高分子降解与聚合、分析化学、无机合成、电化学、光化学、立体化学、环境化学以及其他学科等。

空化作用的产生依赖于下述因素，主要有声波的频率和强度、液体的温度以及蒸汽压等。在水相中超声波频率在 20~50 kHz 之间较易产生空化作用。过高的频率不易产生空化作用，即使产生也需要大量的能量，而且其中大部分能量被转化为热能，使介质温度明显提高，因为分子加速度甚高，而波的振幅甚小。在较低频率的条件下，只能引发中等水平强度的空化作用，所需的能量较小，分子加速度处于中等程度，而振幅则是大的，并且在较低的频率下，产生的热量也较少。

强度是每单位容积样品或材料可获取能量的尺度。从能量的角度出发，超声波的应用又可分为两类，即高强超声技术和低强超声技术。低强度应用技术，输入能量很低，以至于不会引起介质的任何状态变化。这方面的应用很广泛，并且较早，例如材料的无损损伤试验、材料的弹性测定等。

高强度超声技术可能涉及相变，例如空化、蒸发等作用，这对介质有更加强烈的影响，以至可能引起一系列化学变化。对于大多数化学反应来说，反应速度均随声强的增加而增加。但是，超声波的强度受介质温度的影响极大。研究表明，随着液体温度的提高，声强的影响明显下降，在 50℃ 水中发生的空化效应最大。

体系的相结构是影响超声波技术应用的又一因素。在不均匀体系中，例如在纺织品的湿加工中，空化作用的影响要比在均匀体系中大数百倍。

第三节 超声波技术在纺织上应用的国内外研究现状

纺织品湿加工需要耗用大量的水、电能和热能，这些加工过程大多需要用到化学药品作为助剂以促进或延续其速度，而且还需要在较高的温度下进行，在足够长的时间内完成由加工液体介质向纺织品材料的传递过程。正如所有的化学加工过程一样，这类传递过程与温度和时间关系密切，两者如有一个条件不能满足，就会影响产品质量^[7]。

为了缩短加工时间、节省能源，解决常规染色工艺带来的环境污染问题，同时保持甚至提高产品质量，人们相继研究和采用了许多特殊的技术，如无线电波、微

波以及红外线加热技术等。在这方面超声技术的应用引人注目,特别超声波在纺织品染色加工过程中的应用,被认为是更有价值^[23]。

本世纪40~50年代以来,人们在很多纤维染色工艺中进行了声化学的研究工作。主要有棉纤维的直接染料、活性染料和还原染料等的超声染色;羊毛纤维的酸性染料、直接染料等的超声染色。在化学纤维领域中,主要有粘胶纤维的直接、活性等染料。涤纶纤维的分散染料,锦纶纤维的酸性、分散等染料,醋酯纤维的分散染料等的超声染色。在天然纤维领域中,1998年12月吉林工学院轻纺工程系姜岩等人作了“纺织品超声波染色的研究和进展”的初步研究,认为超声波染色属于低温染色,可提高分散染料染涤纶的上染率,并可以减轻环境污染^[8];1998年12月东华大学崔运花作了“超声波技术在苧麻纤维预处理中的应用”的研究,研究了不同功率、不同频率超声波的预处理效果,并传统的水浸与浸酸工艺进行了比较,提出了以短时间超声波处理代替费时的浸酸处理工序的观点,为实现麻纤维的脱胶工艺自动化和连续化创造条件^[9];2000年10月,无锡轻工业大学化学与材料工程学院封学军等作了“超声波对苧麻织物染色性能的影响”的研究,探讨了超声波对直接染料染苧麻织物染色性能的影响,并与没有超声波作用的染色工艺进行了比较,结果表明:超声波可以显著提高直接染料对苧麻织物的上染速率和上染百分率^[10];2000年12月齐齐哈尔大学轻工纺织系高淑珍作了“超声波在亚麻织物染色中的应用”的研究,利用超声波技术对直接染料

纤维的时间；德国的Rath和Mark采用声频（1和8千赫）和超声（22~175千赫）技术，用直接染料和酸性染料各自对棉、粘胶和羊毛的染色作用以及分散染料对醋酸纤维的染色情况，提出低频波只是有限地影响直接染料的染色速率，但对分散染料对醋酸纤维素的吸着有显著影响；美国的Alexander和Meek应用17.3千赫的波，作用于直接染料染棉、酸性染料染羊毛、分散染料染聚酰胺和醋酸纤维，发现用分散染料染聚酰胺和醋酸纤维其得色率有显著提高；日本Yoshie Shimizu等人作了超声波在尼龙6染色中的作用的研究，指出超声波对尼龙6的染色速率有促进作用；美国《A. D. R》1993年8月发表了在超声波和紫外线辐射作用下的丝绸低温染色的研究，通过直接染料染丝绸的实验研究提出超声波和紫外线辐射是提高丝绸纤维染料上染率的重要手段，并且对纤维的损伤很少^[16]。

在罗布麻染色研究方面，2003年6月武汉科技学院黄翠蓉等人作了“罗布麻/棉混纺织物的研制开发”的研究，对罗布麻/棉混纺纱线的漂白、染色、上浆工艺进行了探讨；设计了织造工艺参数，对织物进行了后整理并对其织物进行性能测试。在用超声波技术对罗布麻纤维/织物进行染色方面的研究，国内外文献检索并没有发现相应的报道。本文即研究超声波对罗布麻织物的染色的影响，并分析其作用机理。

第四节 本课题的目的意义和研究内容

1、目的和意义

资源非常丰富，是生态友好的“绿色纤维”之一，罗布麻纺织品近年来在国际上非常走俏。因此能优先研制出高档优质的罗布麻纺织品不仅可以抢占市场，而且可以获得较高的经济效益。

要研制出较高的档次的优质的罗布麻纺织品，首先要解决罗布麻纤维的染色困难的问题，即上染率低与固色率低的问题。本课题就拟采用超声波技术对罗布麻纤维进行染色研究，以解决上述难题。

2、研究内容

众所周知，罗布麻纤维中主要含所含的纤维素与半纤维素成分，属于天然纤维中的纤维素纤维。而纤维素纤维的染色所采用的染料主要是活性染料、直接染料和还原染料。本文就采用以上所提及的三类染料在常规方法下进行染色，并采用超声波染色的方法进行染色，然后对以上两种方法进行比较，从而得出较为理想的试验结论。具体内容如下：

(1) 设计一套超声发生装置，对其频率、功率以及温度调节等参量进行细化分析，使超声波装置更加适用于超声波染色实验研究；并对一台先进的超声波清洗机进行剖析以提高对超声波电路原理的认识。

(2) 首先对脱胶后的罗布麻纤维进行漂白处理，并参照国家标准进行白度测定。

(3) 分别测定三类染料中各染料的最大吸收波长，并在此波长下测定染色后各染液的吸光度。

(4) 分别用常规方法与超声波方法对活性染料、直接染料、还原染料染罗布麻纤维进行试验，其中超声波染色方法实验条件为超声波频率为 28KHz，功率 300W，并对相应的各种染料的上染率、固色率进行计算、分析，并比较试验结果。

(5) 分析两种方法各染料染罗布麻纤维的结果差异，对超声波作用前后罗布麻纤维进行 X-射线衍射分析，作出相应的 X-射线衍射图，测定各样品的结晶度、取向度。分别对各类染液超声波作用前后进行分析，并分析超声波染色的染色效果，从超声波的作用机理出发分别探讨其对罗布麻纤维的宏观、微观作用情况以及对各种染料的作用情况，从而得出产生染色速率与固色率差异的机理及原因。

第一章 罗布麻精干麻的预处理与罗布麻纤维的漂白

1.1 罗布麻精干麻的预处理阶段

罗布麻原麻经过脱胶以后的精干麻由于麻纤维之间的残余胶质的作用,很多纤维仍粘结在一起形成纤维簇,而且其长度很长,并不能直接进行漂白处理。因此必须首先对精干麻进行开松处理。在开松前,首先要对精干麻进行给湿上油,因为精干麻的回潮率很低,一般只有 7%左右,若直接进行开松梳理,纤维易被拉断,落麻和麻粒增加,由于静电而影响纱条发毛,使条干不匀,断头增加,品质恶化。因此在开松处理前需进行给湿加油,使精干麻达到一定的回潮率,减少静电现象,增加纤维的柔软度和润滑性,减少纤维间的摩擦系数,以确保麻纤维在开松的过程中尽可能的减少被开松机拉断,从而保证开松后的麻纤维具有较高的品质长度。给湿加油一般采用油和水混合制成乳化液后喷注入精干麻。

乳化液的用量(对精干麻的重量比)一般为 5~9%,视精干麻回潮率而定。乳化液中油的比例也与精干麻品质有一定关系,加油一般在 1%左右。计算乳化液用量时,一般采用下列公式^[18]:

$$K_1 = 10^6 * (C_1 - C) / [(100 + C) * (100 * Q - A * C_1)]$$

$$D = K_1 M (100 + C) * 100 / [10^6 + K_1 A (100 + C)] \quad 1-1$$

式中: K_1 为每公斤精干麻的乳化液用量 (%)

C_1 为给乳化液后要求达到的回潮率 (%)

C 为给乳化液前精干麻的回潮率 (%)

Q 为乳化液中水的含量 (%)

A 为乳化液中油和乳化剂含量 (%)

D 为精干麻中的含油率 (%)

M 为乳化液中的含油率 (%)

乳化液配方如下

煤油: 10.83%

植物油: 5.43%

水: 83%

烧碱: 0.74%

精干麻经过给湿加油后,油水在精干麻中还不能完全均匀分布,一般外层的油水比内层多,因此还必须使之均匀分布。此外,精干麻在软麻时产生的内应力也需

要有一定的时间使之逐渐消除，因此需要进行堆置 1~2 天。

经过给湿加油、堆置以后，精干麻的回潮率提高，柔软度增加，但纤维长度过长，不够松散，如果直接到梳麻机上进行粗梳，强烈的梳理使机件和纤维均受到较大的损伤，必须把精干麻进行初步开松后再进行梳理。本课题采用 FK500 型纺织纤维开松机对罗布麻精干麻进行开松处理。

精干麻经过开松处理后，做成麻卷，在麻卷中大部分纤维尚呈束状，麻结亦较多，因此需进一步进行梳理成单纤维状态，才能对罗布麻纤维进行染色实验研究。此外，精干麻中还有少量的尘屑、麻皮、杂质等必须清除，因此必须进行梳麻工序。本实验采用 A186F 型梳棉机对罗布麻精干麻进行梳理处理。

1.2 罗布麻纤维的漂白处理阶段

经过开松处理后的罗布麻纤维颜色为棕色，必须首先进行漂白处理才能进行染色实验。漂白可以用氯漂或氧漂，罗布麻纤维用双氧水进行漂白，白度较好，色光纯正，因而比氯漂具有更多的优点，因此本课题采用双氧水进行漂白。

双氧水漂白的原理很复杂，一般认为由于条件不同，双氧水可分解成 OH 、 O_2H 游

稳定剂和碱剂对漂白的影响：金属离子对双氧水有催化作用，纤维往往容易脆损。在双氧水漂白浴中应加稳定剂。可作为稳定剂的种类很多，包括许多无机物和有机物，如水玻璃、磷酸盐等，但常用的是水玻璃。水玻璃是用得最广泛的一类稳定剂，因为水玻璃价格便宜，稳定作用大，本身也有调节漂浴 PH 的作用。水玻璃的作用主要有三点：第一，由于水玻璃碱性很强，因而能够稳定双氧水溶液的 PH 值，起缓冲作用。第二，水玻璃能和重金属离子络合，防止重金属离子催化引起的双氧水的分解。第三，水玻璃的胶态性质，能吸附漂白浴中的催化物质，防止其催化而引起的双氧水分解。这是水玻璃起稳定作用的主要原因。水玻璃的用量不和双氧水用量成正比，而是和水玻璃的绝对用量有关。水玻璃对双氧水漂浴的关系，主要还是水玻璃本身浓度影响大。当然水玻璃浓度越高，稳定作用也越大。但水玻璃浓度达到一定程度后，双氧水的分解率的差别很小。实践证明，双氧水浓度在 2~5 克/升范围内，水玻璃用量在 5~10 克/升已经足够了。

碱剂的影响：如果漂浴中加水玻璃后，PH 值能够达到要求，碱剂是可以不加的，但是经测定，水玻璃的绝对用量在 10 克/升时，漂浴的 PH 值仍不能满足工艺要求。因此为了调节 PH 值，往往要加碱剂。常用的碱剂为烧碱，烧碱的用量对双氧水的分解率以及漂白质量关系很大。烧碱促使双氧水分解主要是 PH 值的影响，烧碱并未起催化作用。实践证明，漂浴中游离碱 1~2 克/升已经足够了，过多反而影响白度。

(3)、浴比：20：1

(4)、实验方法：用分析天平准确称取罗布麻纤维 40.0g，按以上处方配制预处理液与漂白溶液，将罗布麻纤维浸酸处理 15~20min，水洗至 PH 值为中性。用稀氢氧化钠溶液将双氧水漂白液调节 PH 值至规定范围（用酸度计测定），将罗布麻纤维放入漂浴中浸泡 5min 左右，用轧车轧后放入蒸锅中蒸 60min，最后用蒸馏水反复水洗后晾干。

(5)、漂白前后的罗布麻纤维部分性能指标

分 类	白 度	(干)纤维强力(cN/dtex)
漂白前	—	5.5
漂白后	62.0	5.4

第二章 超声波作用下罗布麻纤维活性染料染色的研究

第一节 概述

超声有许多工业上的应用,包括生物学/生物化学、工程学、地质学/地理学和医学等的领域。它用在化学中主要是对物理测量。最近研究发现,它广泛地用作为提高反应速率和产品产量的一种方法。名词“声化学”用于描述超声波在化学反应性上的作用,已知的四种类型的声化学反应是^[19]:

- (a)、加速常规的反应;
- (b)、在水相溶液中的氧化还原工艺;
- (c)、聚合物的降解;
- (d)、有机液体的分解。

超声波在纺织品湿加工中的利用方面只出现了少量的文章。已由某些作者报导了,超声波能量成功地应用于棉的丝光、纤维和纱线的煮练、各种纺织材料的退浆和漂白、脏污的纺织成品的清洁和洗涤工艺。着色工艺和有关超声波的利用,包括用直接和分散染料的染色和整理。也已研究了超声波在活性染料水解方面的作用^{[23][24][25]}。

许多这些研究已表明,在纺织品湿加工中超声波能量的应用可以是经济的,具有的好处包括较短的加工时间、较少的纤维损伤、提高

染料)、卤代嘧啶型活性染料(F型活性染料)和双活性基活性染料(M型活性染料)。活性染料是我国目前染料中生产量较多、染料性能较好、使用较广泛的染料。

活性染料的罗布麻纤维(纤维素)染色过程包括:上染、染料和纤维发生化学结合、洗去浮色(水解的染料)三个阶段。首先染料上染到纤维上,并扩散入纤维内部,然后在碱的存在下与纤维发生化学结合。此时,有一部分染料水解,水解的产物在皂煮过程中需除去,以免附着于纤维造成浮色。

活性染料的染色时,活性染料最初在中性介质中染色,染色在染浴中分次加入食盐和元明粉,使起促染作用,增加染料上染。染色三十分钟时,几乎达到上染平衡,然后往染浴中加入固色剂(如纯碱等),提高染液的PH值。这时原已达到的染色平衡遭到破坏,染浴中染料又继续上染纤维,并与纤维发生共价键结合,从而达到染色目的^[20]。

第二节 超声波清洗机的电路分析与设计

对罗布麻纤维进行超声波染色,所需要的实验条件比较严格,而现有的超声波清洗机无论是在功率的输出、频率的恒定以及温度的控制方面几乎都存在的问题,远远不能满足本课题实验条件的要求,因此对现有的超声波清洗机的超声波电路部分进行分析设计是非常有必要的。

1、脉冲振荡电路部分:</

MB3579 的外部引脚排列如图 1 所示：

MB3579 芯片内有一个线形锯齿波振荡器，振荡器的振荡频率可由外接电阻 R_T 和外接电容 C_T 进行调节，即 5 脚电容和 6 脚电阻进行调节，其振荡频率 f_{osc} 由下式确定：

$$f_{osc}=1.1/(R_T \cdot C_T)$$

输出脉冲宽度调制是通过 C_T 电容产生的正向锯齿波和两个控制信号进行比较完成的。

对于输出脉冲的控制只有当触发器的输入是低电平时才会有输出。而且具有当锯齿波电压的幅值高于控制信号的幅度值时，才会有输出脉冲。

控制信号是由外部输入的，其中 4 脚为死区时间控制输入端。由 1、2、15、16 脚为误差放大器的输入端，4 脚的偏置电压 120mV 可将输出死区时间限制在最小，约为锯齿波周期时间的 4%，这就意味着，当输出方式控制 13 脚接地时，其内部触发器失去作用，两路输出同时由 PWM 比较器的或门输出控制，同步的工作，将使最大输出脉冲的占空比达到 96%，而当输出方式控制 13 脚接参考电压（高电平），此时两路输出分别由 Q 和 $\bar{Q}$ 控制，最大输出脉冲的占空

的调节及对所需换能器频率的选择, 我们可以对超声波的频率与功率在一定范围内进行调节, 从而使设计后的超声波清洗机能够符合罗布麻纤维超声波染色实验的要求, 通过实验测试, 取得了比较满意的效果。超声波电路的设计图见图 2-2-1 所示。

第三节 超声波作用下活性黄 X-R 染罗布麻纤维的研究

本节实验的目的是用 X 型与 KN 型活性染料, 利用超声波的作用染纤维素纤维, 将这些染色物与利用常规技术所得到的相比较, 并分析其作用机理。

2.2.1 活性黑 KN-G2RC、活性黄 X-R (C.I.Reactive Blue 4) 最大吸收

波长测定实验

在最大吸收波长处染料的吸光度与浓度有很好的线性关系, 所以用分光光度法测定染料的浓度时, 通常总是选择其最大吸收波长处。

1、主要仪器和化学品

721 型分光光度计、分析天平、活性黑 KN-G2RC、活性黄 X-R 染料。

作出活性黑 KN-G2RC 吸收波长与吸光度对应的曲线图:

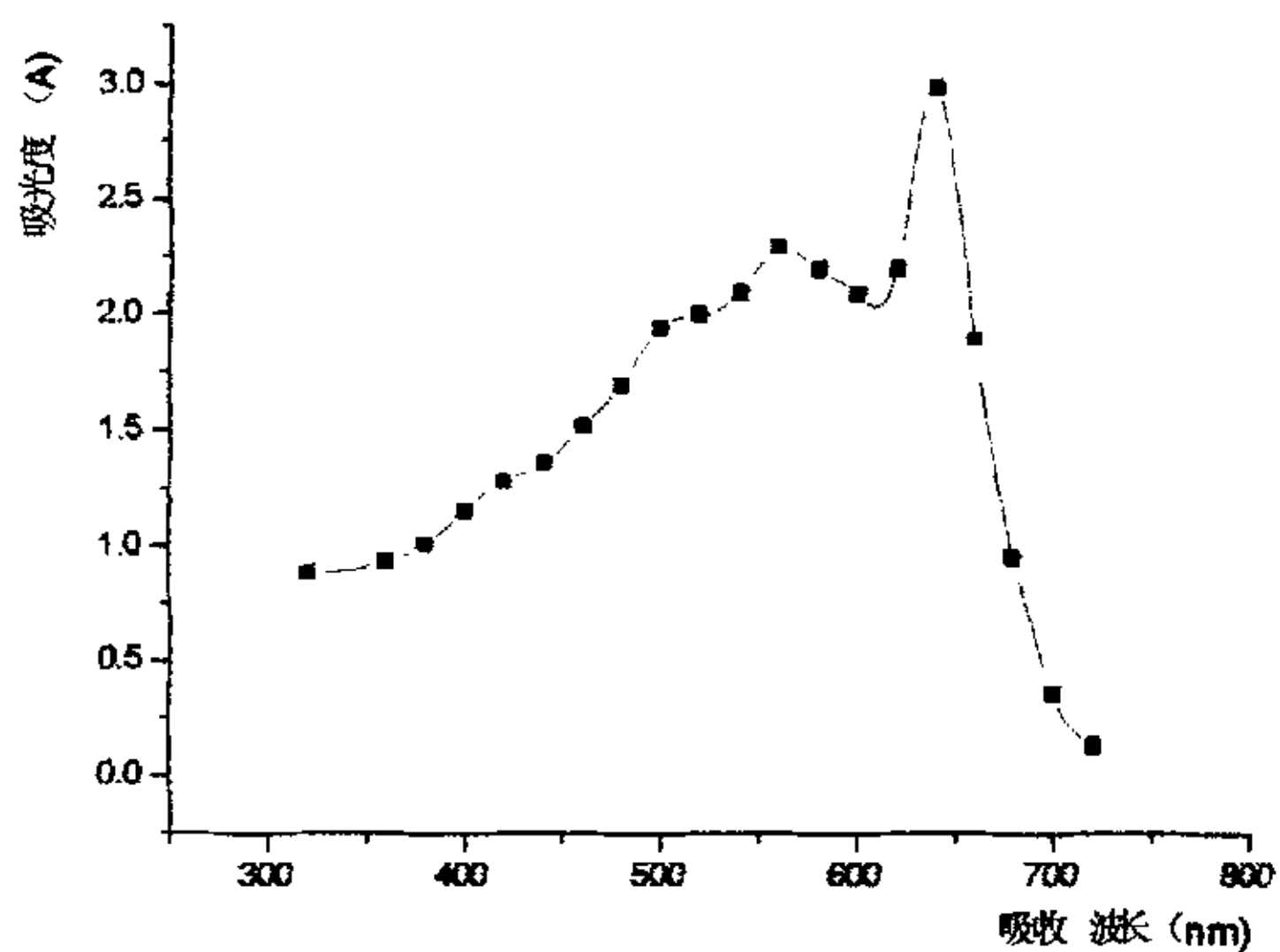


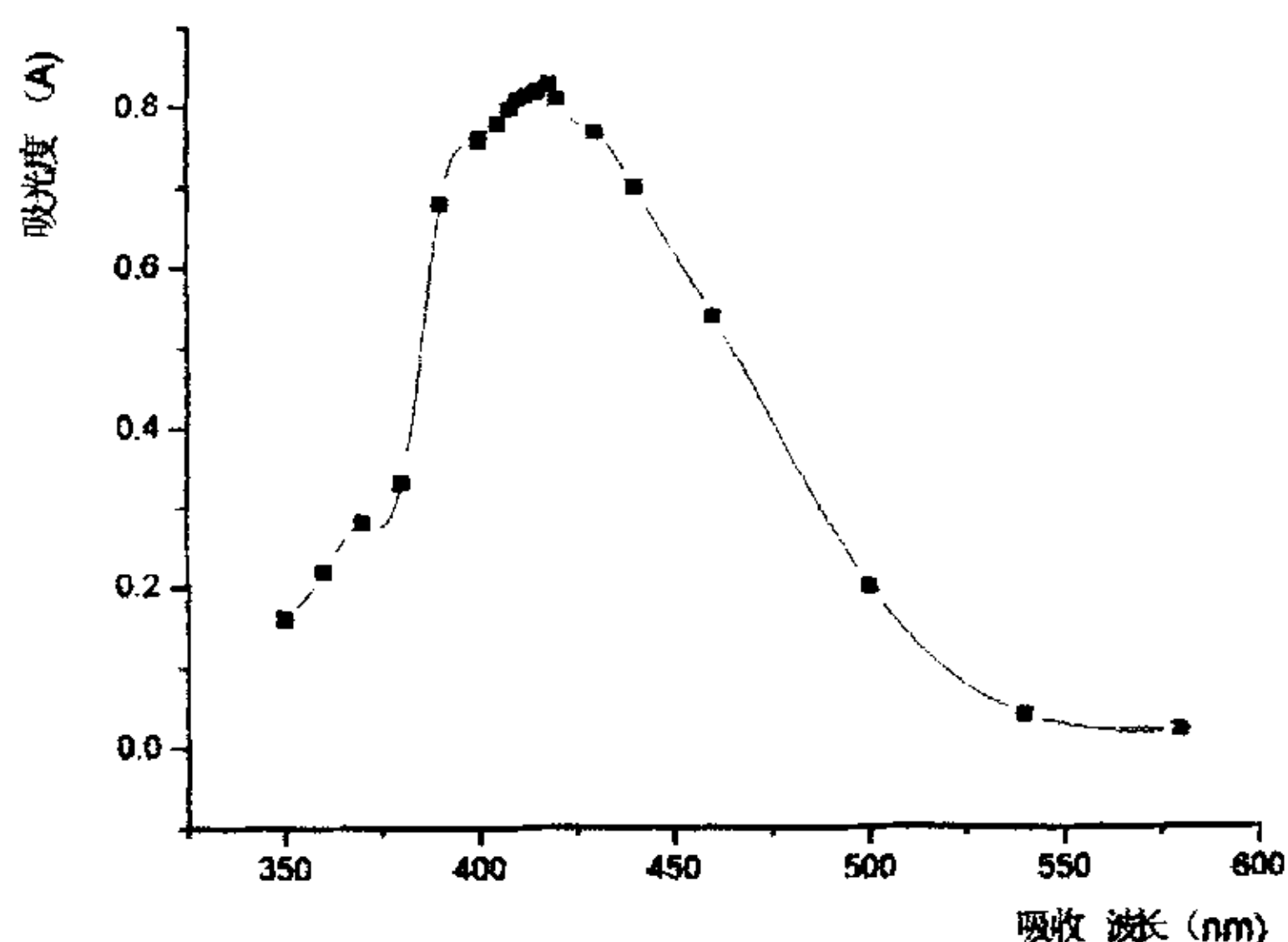
图 2-2-1 活性黑 KN-G2RC 吸收波长与吸光度对应的曲线

(2)、活性黄 X-R 光谱曲线图:

表 2-2-2 活性黄 X-R 光谱吸收波长与吸光度

吸收波 长(nm)	350	360	370	380	390	400	405	408	410	412
吸光度 (A)	0.16	0.22	0.28	0.33	0.68	0.76	0.78	0.80	0.81	0.81
吸收波 长(nm)	415	418	420	430	440	460	500	540	580	
吸光度 (A)	0.82	0.83	0.81	0.77	0.70	0.54	0.20	0.04	0.02	

用 origin6.0 作出活性黄 X-R 吸收波长与吸光度对应的曲线图:



纯碱 (g/L)	15~20	本试验取 20 g/L
浴比	30: 1	

4、实验方法:

按上述处方准确称取活性黄 X-R 与相应的助剂, 按浴比加足水, 将罗布麻纤维先浸湿并挤干, 投入染杯中, 在 25℃ 下染色。染杯放于恒温水浴锅中, 以保持染液温度基本不变。染前先加入一半氯化钠, 染至 15min 后再加入另一半氯化钠, 续染 15 min。然后将染浴升温至 40℃, 加入纯碱固色 30min。染色完毕取出试样, 水洗, 在 95℃ 温度下皂煮 (2g/l 皂粉) 15min, 水洗, 烘干。超声波染色方法的工艺及条件与常规方法相同, 染色采用连续超声波作用的方法, 进行恒温染色。

5、活性黄 X-R 上染速率曲线的测定:

从投入罗布麻纤维开始计时, 在染至 5min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min 时分别取等量染液, 常规染色时按时间先后以 1~6 编号, 超声波染色时按时间先后以 a~f 编号, 并各自稀释至合适

表 2-2-6 活性黄上染率

染色时间 (min)	0	5	10	15	20	25	30
上染率 (%)	0	50.1	58.3	61.5	71.8	78.4	80.1

由此用 origin6.0 分别作出活性黄常规染色与超声波染色相应的上染曲线, 分别如下图 2-2-3 及 2-2-4 所示:

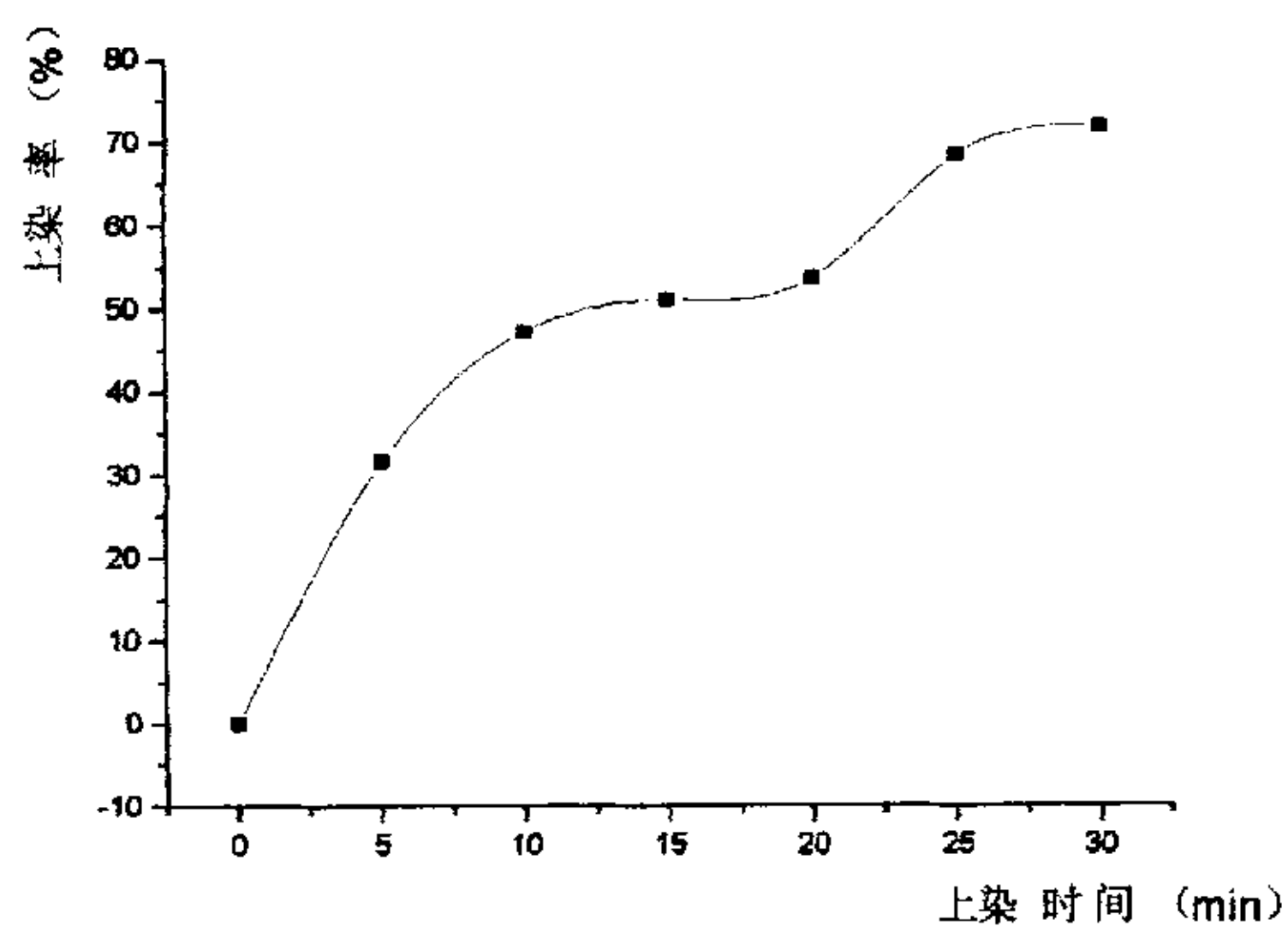


图 2-2-3 活性黄的上染曲线

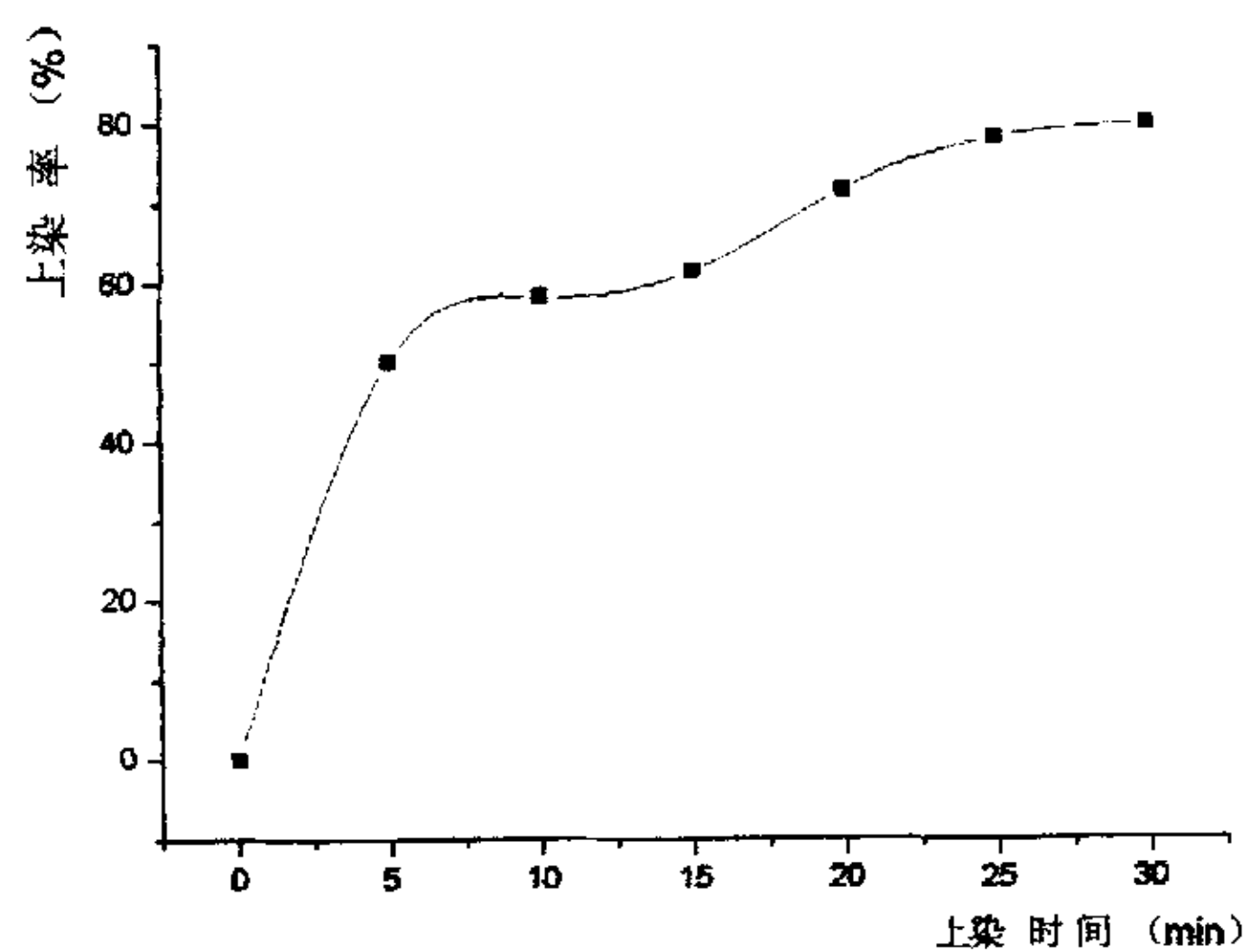


图 2-2-4 活性黄相应的上染曲线

6、活性黄 X-R 上染率的测定

常规染色与超声波染色染至 30min 后，染液温度进行升温，当染液温度升至 40℃时，分别加入碳酸钠进行加碱固色。并分别在加碱固色 10 min、20 min、30 min 时分别取等量的染液，以时间先后顺序分别记作 7~9 号与 g~i，待用。

绘制活性黄 X-R 的标准曲线^[67]，相应的吸光度数值如表 2-2-7 所示，所绘制的标准曲线如图 2-2-5 所示。

表 2-2-7 活性黄相对浓度与吸光度的关系

相对浓度 (%)	100	80	70	60	50	40	30	20	10
吸光度 (A)	0.468	0.385	0.331	0.282	0.233	0.179	0.137	0.091	0.043

染后液	7	8	9	10
吸光度 (A)	0.125	0.087	0.075	0.227

表 2-2-9

染后液	7	8	9	10
吸光度 (A)	0.060	0.051	0.045	0.101

根据吸光度的数值从标准曲线上找出 10 号与 j 号染液的相对百分浓度 (C%), 再按照下式换算成上染百分率:

$$\text{上染百分率 (\%)} = 100 - C$$

因此活性黄常规染色时上染百分率为 51.5%; 超声波染色时上染百分率为 78.4%。

7、活性黄 X-R 固色率的测定^{[67]</}

左右较弱的碱性介质中染色，宜采用中温染色工艺，本实验染色温度采用 60℃，在此温度下 KN 型活性染料染色性能最好^[20]。

1、实验原料与仪器

(1)、实验原料：罗布麻漂白纤维 5.00g

(2)、实验药品：活性黑 KN-G2RC、氯化钠（分析纯）、纯碱

(3)、实验仪器：恒温水浴锅、分析天平、721 分光光度计。

2、工艺流程：染色→固色→水洗→皂煮→水洗→烘干。

3、工艺加料处方：

染料（%）	1~3	本试验取 3%
氯化钠（分析纯）（g/L）	≥50	本试验取 60 g/L
纯碱（g/L）	15~20	本试验取 18 g/L

表 2-3-2

染后液	0	a	b	c	d	e	f	g	h
吸光度	0.390	0.383	0.373	0.345	0.330	0.323	0.312	0.300	0.289

(A)

两种染色方法相应的上染率分别如表 2-3-3 与 2-3-4 所示:

表 2-3-3 活性黑常规上染率

上染时间 (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
上染率 (%)	0	2.3	10	11.5	14.1	15.4	17.2	17.9	18.5

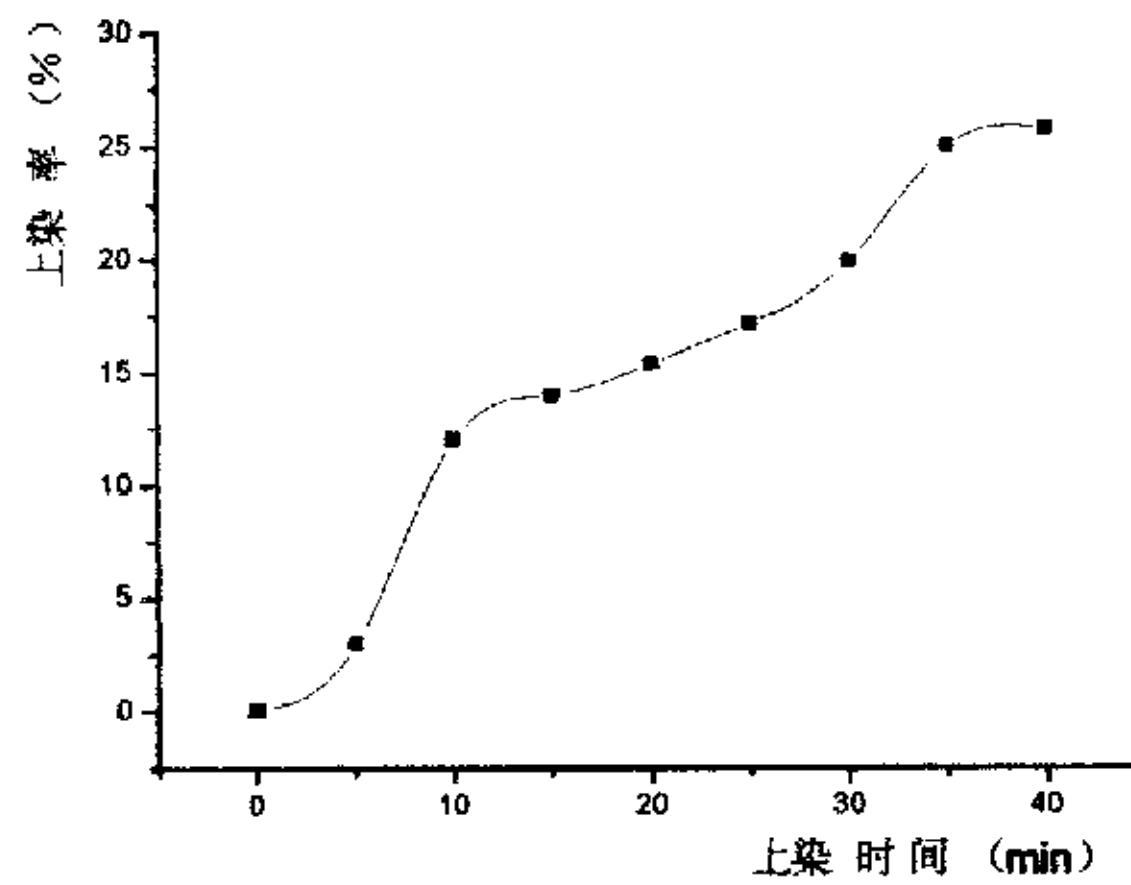


图 2-3-2 活性黑

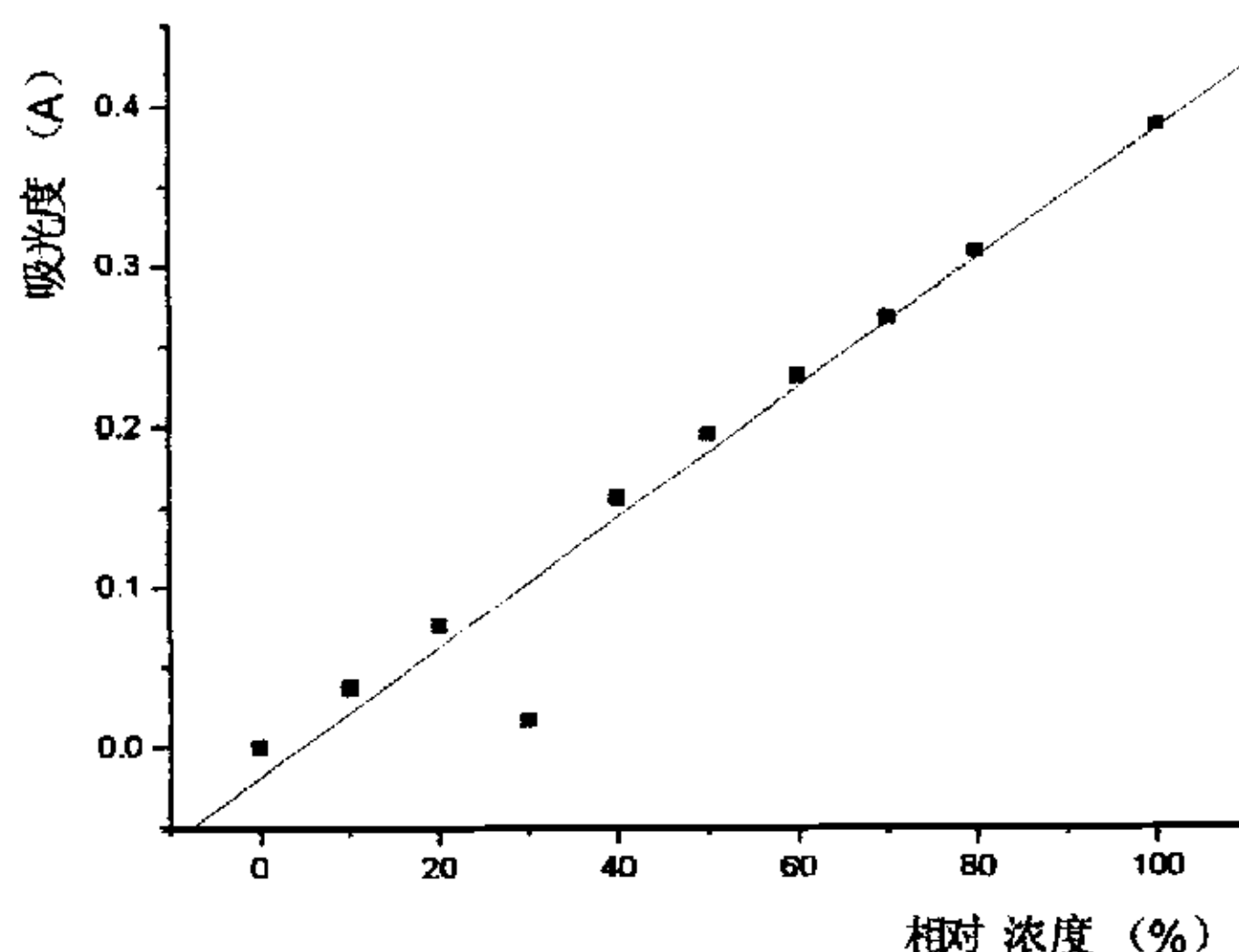


图 2-3-3 活性黑标准曲线

将染后的罗布麻纤维取出，分别用蒸馏水反复冲洗，将所有残液全部收集并和染色残液混合，分别取一定量的染液等倍稀释后

取出参比液，冷却至室温。

染色后的罗布麻纤维皂煮完毕后取出试样水洗，直至洗不掉色为止。然后将洗涤液、皂煮液、染色残液混合，在最大吸收波长处测其吸光度 A_B ；同样测参吸光度 A_A 。因此，固色率可由下式计算：

$$X = A_B * V_B / (A_A * V_A) * 100\%$$

$$\text{固色率} = 100 - X$$

式中：X 为染色残液（包括洗涤液、皂煮液）中的染料量，以占总量的百分率来表示；

V_A 为参比液冲稀后的体积；

A_A 为参比液冲稀后的吸光度；

V_B 为染色残液冲稀后的体积；

A_B 为染色残液冲稀后的吸光度

图 2-4-1 活性黄常规染色与超声波染色上染速率曲线对比图

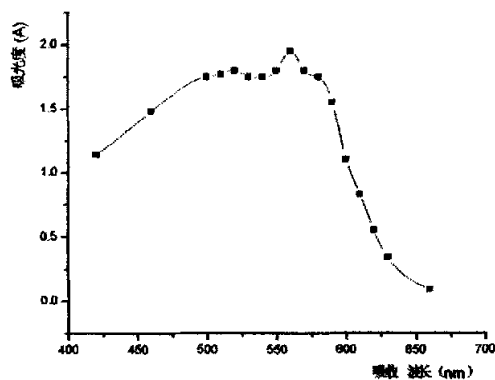
染色时间 (min)	0 (参比液)	5	10	15	20	25	30
常规法吸光度 (A)	0.468	0.320	0.247	0.229	0.217	0.148	0.132
超声法吸光度 (A)	0.468	0.210	0.200	0.180	0.132	0.101	0.09

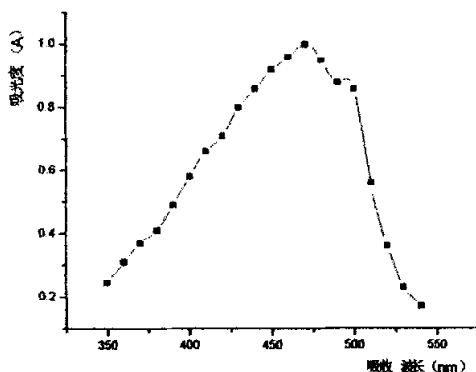
表 2-4-1: 活性黄染色前后残液的吸光度值

由表 2-4-1 及图 2-4-1 可以看出, 在相同的条件下活性黄 X-R 在超声波作用下染罗布麻纤维时染色速率要比常规染色法快得多, 而且其上染率也比常规法高。经计算, 超声波方法在染色 30min 后上染百分率为 80.1%, 而常规染色法为 71.8%, 超声波染色法的上染百分率比常规方法提高了 11.7%。在固色率方面, 经计算, 常规染色条件下固色率为: 30.8

吸收波 长(nm)	420	460	500	510	520	530	540	550	560
吸光度 (A)	1.14	1.48	1.75	1.77	1.80	1.75	1.75	1.80	1.95
吸收波 长(nm)	570	580	590	600	610	620	630	660	
吸光度 (A)	1.80	1.75	1.55	1.10	0.83	0.55	0.34	0.09	

作出直接桃红 12B(C. I. Direct Red 31)吸收波长与吸光度对应的曲线图:





1~10 编号, 超声波染色时按时间先后以 a~j 编号, 并各自稀释至适当倍数, 用分光光度计在直接桃红 12B(C. I. Direct Red 31)最大吸收波长处测定各染液的吸光度 A , 则染料在罗布麻纤维上的吸附百分率为:

$$\text{吸附百分率} = (1 - A_a / A_0) * 100\%$$

式中: A_a 为 1~10/a~j 号染液的吸光度;

A_0 为空白染浴的吸光度^{[20][21]}。

常规染色与超声波部分染色数据与结果如表 3-2-3 及表 3-2-4 所示

表 3-2-3

染后液	0(参比液)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光度(A											

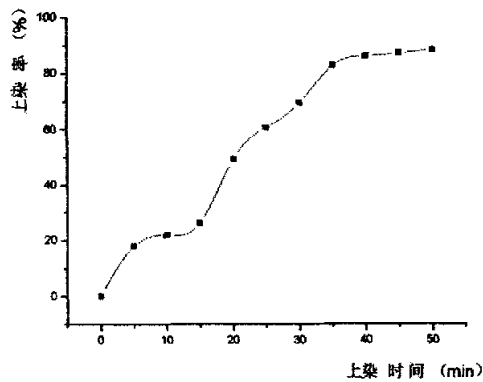
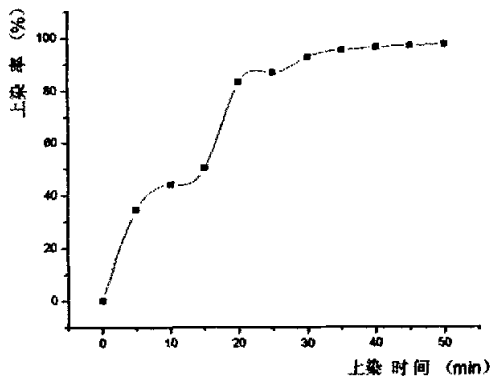


图 3-2-3 常规染色上染曲线图



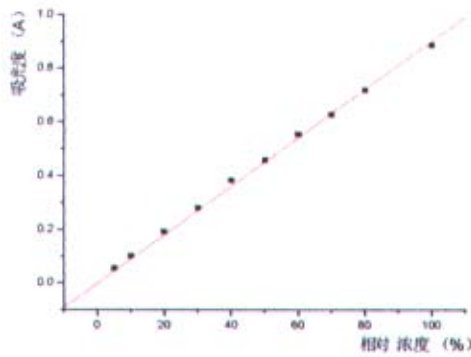


图 3-2-5 直接桃红 12B 标准曲线

将染后的罗布麻纤维取出，分别用蒸馏水反复冲洗，将所有残液全部收集并和染色残液混合，分别取一定量的染液等倍稀释后记作 14 号及 n 号，并测上述 11~14 以及 k~n 的吸光度值^[21]，如表 3-2-7、表 3-2-8 所示：

表 3-2-7 常规染色各染色残液吸光度值

染后液	0	11	12	13	14
吸光度 (A)	0.84	0.09	0.18	0.85	0.31

硫酸铜（对纤维重%）	1~3	本实验取 3%
30%醋酸（对纤维重%）	2~3	本实验取 3%
固色温度（℃）	60	

固色 30min 后取出，用蒸馏水温水洗，烘干。

经测定，常规染色条件下 $A_A=1.01$ ； $A_B=0.32$ ；超声波染色条件下 $A_A=1.01$ ； $A_B=0.08$ 。

$$X=A_B*V_B/(A_A*V_A)*100\%$$

固色率=100-X

因此，直接桃红 12B 常规染色染罗布麻纤维的固色率为 68.3%；超声波染色的固色率为 92%。

第三节 超声波作用下直接耐晒黄 RS 染罗布麻纤维的研究

与常规方法相同，染色采用连续超声波作用的方法，进行恒温染色。

5、直接耐晒黄 RS(C. I. Direct Yellow 50)上染速率曲线的测定：

从投入罗布麻纤维开始计时，在染至 5min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min、35min、40min、50min、60min 时分别取等量染液，常规染色时按时间先后以 1~10 编号，超声波染色时按时间先后以 a~j 编号，并各自稀释至适当倍数，用分光光度计在直接耐晒黄 RS(C. I. Direct Yellow 50)最大吸收波长处测定各染液的吸光度 A，则染料在罗布麻纤维上的吸附百分率为：

吸附百分率= $(1-A_a / A_0) * 100\%$

式中：A_a 为 1~10/a~j 号染液的吸光度；

A₀ 为空白染浴的吸光度^{[20][21]}。

常规染色与超声波部分染色数据与结果如表 3-3-1 及表 3-3-2 所示

由此用 origin6.0 作出直接耐晒黄 RS(C.I. Direct Yellow 50)各上染曲线如图 3-3-1 与图 3-3-2 所示:

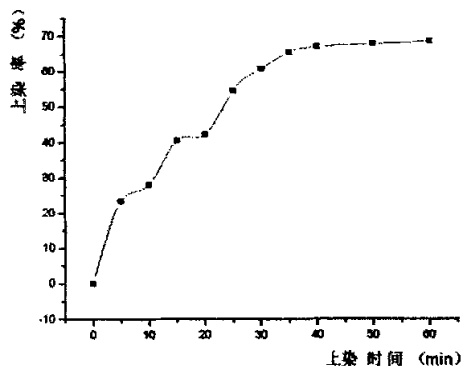


图 3-3-1 常规染色上染曲线

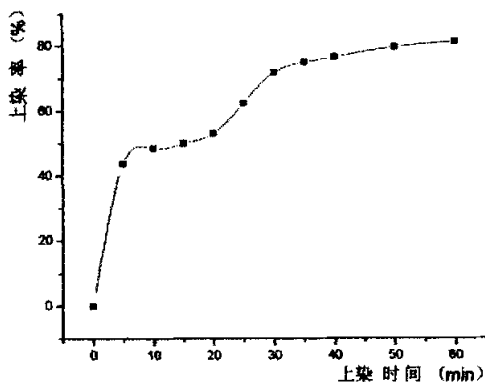


表 3-3-5

相对浓度 (%)	100	80	70	60	50	40	30	20	10
吸光度 (A)	0.64	0.53	0.48	0.408	0.34	0.284	0.197	0.126	0.06

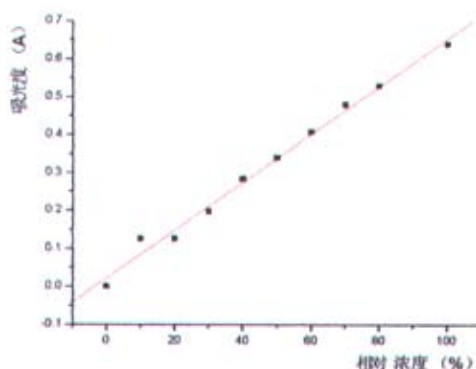


图 3-3-3 标准曲线

将染后的罗布麻纤维取出，分别用蒸馏水反复冲洗，将所有残液全部收集并和染色残液混合，分别取一定量的染液等倍稀释后记作 14 号及 n 号，并测上述 11~14 以及 k

7、直接耐晒黄 RS(C. I. Direct Yellow 50)固色率的测定

直接耐晒黄 RS 采用硫酸铜后处理法，试验方案如下：

硫酸铜（对纤维重%）	1~3	本实验取 3%
30%醋酸（对纤维重%）	2~3	本实验取 3%
固色温度（℃）	60	

固色 30min 后取出，用蒸馏水温水洗，烘干。

经测定，常规染色条件下 $A_A=0.625$ ； $A_B=0.45$ ；超声波染色条件下 $A_A=0.625$ ； $A_B=0.28$ 。

$$X=A_B \cdot V_B / (A_A \cdot V_A) \cdot 100\%$$

固色率=100-X

染色试样的染色牢度试验证实了,超声波的应用对染色材料的染色牢度性能并没有任何影响(表 2-4-3)。

因此,在罗布麻纤维用直接染料染色中采用超声波处理的方法,对固着反应和提高给色量具有显著的效果。超声波染色方法也意味着:

- (a) 需要较少的染料以得到要求的色泽;
- (b) 降低了为了提高固着效率而对染色助剂的需要;
- (c) 可以采用较短的染色时间;
- (d) 产生的污水较少,因为降低了为了去除未固着染料而对化学品和水的需要。

在保持电解质相同的条件下,进行了有无超声波的对比试验,则有超声波场合,其上染速度、上染率及固色率都高,因此超声波空化作用中气穴在该体系中似乎同时造成下述一或二项的作用。

- a. 染料分子在溶液中和纤维表面上的冲击变大。
- b. 染料和纤维间的抑制力降低。
- c. 纤维内部染料的移动率增加,染料的扩散过程加快。

纺织品的染色,是一种多相的

4、通过对染色过程进行固色处理，并进行吸光度的测定与固色率的计算可以得知超声波染色方法比常规染色方法染料的固色率要高得多。如欲在纤维上获得等量的染料吸附，则可减少染浴中染料用量和电解质浓度或者可以减少染色时间或降低染色温度。因而，超声波染色方法要比常规方法节省染料，从而可降低工厂生产的染色成本，为提高利润提供了可能。

(C.I. Vat Blue 14) 染料。

2、实验步骤^[67]

本实验实验方法参照第二章第二节相应的实验部分。

3、分别用 origin6.0 绘制两种还原染料的光谱曲线

(1)、还原染料还原橄榄绿 B(C.I. Vat Green3) 光谱吸收波长与吸光度：

吸收波 长(nm)	350	360	370	380	390	395	396	398	400	405
吸光度 (A)	0.50	0.53	0.56	0.57	0.65	0.67	0.66	0.65	0.66	0.65
吸收波 长(nm)	410	4								

由此用 origin6.0 分别作出还原蓝 GCDN (C. I. Vat Blue 14) 相应的上染曲线如图 4-2-3 与图 4-2-4 所示:

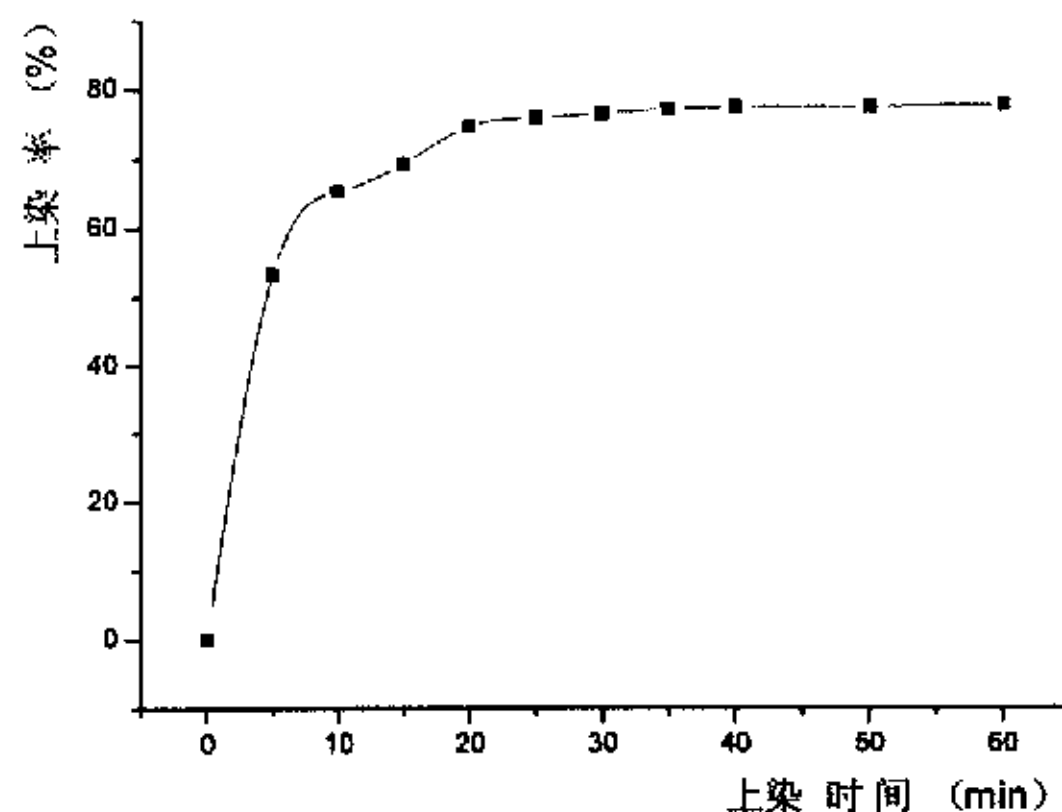


图 4-2-3 常规上染曲线

