

摘 要

本文研究了 BTCA 交联整理对苧麻纤维聚合度、结晶度以及取向度的影响；研究了整理工艺如焙烘温度、整理液浓度和施加张力对交联后织物断裂强力的影响；探索了影响交联后织物强力下降的原因，从而初步摸索出提高织物断裂强力的方法。

苧麻在国际上的地位很高，有很好的抗菌性能，但是苧麻纤维存在较棉纤维更严重的抗折皱性能差的缺点，高档苧麻织品基本上均要进行抗皱整理。整理后苧麻织物的强度下降比棉织物整理后的强度下降更显著，对其进一步的应用造成阻碍。因此有必要对交联整理后苧麻纤维强力下降的原因进行更深入的探讨，并提出有效改善断裂强力的方法。

在交联整理过程中由于存在着多元羧酸对纤维素大分子链的降解和交联作用，而引起断裂强力的下降。酸降解使得纤维的大分子链遭到破坏，导致纤维分子量的降低。整理剂浓度越高，酸性越强，纤维分子量的下降越严重；焙烘温度越高，降解和交联作用越强，分子量下降越严重。分子量的下降必然导致断裂强力的降低，特别是浓度达到8%或焙烘温度达到200℃时，断裂强力损失均在70%以上，受损严重。通过对强力损失的研究，可知在整理过程中，高温焙烘时，由交联引起的强力损失比酸降解的要大。单纯的酸降解引起的强力损失与交联引起的强力损失之和并不等于总的强力损失，说明交联过程对酸的降解有一定的促进作用，也表明整理过程中，还有其它的因素影响纤维的断裂强力。

通过 X 射线衍射分析方法，研究了苧麻纤维的结晶度和结晶体大小的变化情况。在交联整理过程中，随着 BTCA 浓度、焙烘温度的增加，纤维的断裂强力、结晶度以及晶粒度都在减少。晶粒度的减少会导致结晶度的减小，从而导致断裂强力降低。结晶度的变化情况与整理液的浓度和焙烘温度密切相关，因此当我们确定 BTCA 浓度和焙烘温度时，BTCA 浓度不宜超过 6%，焙烘温度不宜超过 180℃。从实验中还初步得出，焙烘温度和酸性对于破坏晶体表面有不同的作用。

通过声速法分析交联前后纤维中大分子取向度的变化，整理液浓度对声速值的影响没有规律，但焙烘温度与声速值存在一定的关系。焙烘温度低于 200℃时，声速值随着焙烘温度的升高而下降，也就是说，在这个温度范围内，纤维的取向度随着温度的升高而减小。施加张力有助于纤维取向的提高。

整理工艺如焙烘温度、整理液浓度与织物的断裂强力以及折皱回复角有明显的关系。焙烘温度越高，折皱回复角越大，而断裂强力越小，焙烘温度不宜超过 200℃；整理液浓度越高，折皱回复角越高，而断裂强力损失也较大，BTCA 浓度不宜超过 8%。用 NaOH 处理后，交联形成的酯键被破坏，断裂强力得到部分回复，但折皱回复性得

不到提高。在高温焙烘过程中施加一定的张力可以提高整理后苧麻织物的断裂强力。

通过添加三乙醇胺和聚乙二醇-400 可以提高织物的断裂强力，但添加剂的浓度不宜过大，以 3%浓度为宜。

关键词： BTCA 交联 结晶度 分子量 取向度

Effect of BTCA Anti-crease Finishing on the Configuration and Properties of Ramie

ABSTRACT

Ramie as high quality natural cellulose fiber has been widely used in textile field for thousands years for its characteristic features such as high tensile strength, excellent thermal conductivity and adequate bacteria repellency. However, it suffers from poor elasticity and harsh handle, particularly the fabric made from ramie fibers, which has strong scratchiness and very low wrinkle recovery angle. To be competitive, ramie fabric must survive the newest technological developments at all stages of production, especially the process of wrinkle resistance finish. But ramie fabric subjected to wrinkle-free treatments experiences great loses in mechanical properties such as abrasion resistance and tensile and tearing strength. A previous study showed that the tensile strength loss of BTCA crosslinked ramie was much more severe than that of cotton fabric when subjected to the same treatment, which blocks ramie product further use. Then it is necessary to research the reason of tensile strength decreasing, and make effective ways for increasing finished strength.

The tensile strength loss of BTCA crosslinked ramie fabric was a combined effect of acid degradation and the crosslinking reaction of the cellulose molecular chains. Acid degradation breaks molecular chains, resulting in the decrease of molecular weight.

Research revealed that more BTCA concentration and more curing temperature would lead to more decrease of strength and molecular weight, especially 8% BTCA concentration and 200°C curing temperature.

X-ray diffraction showed that crystallinity, crystalline size and yarn strength all decreased with the increasing of concentration of BTCA and curing temperature. In order to increase the strength of finished ramie fabric, we think the BTCA concentration can't exceed 8% and curing temperature can't 200°C. For the same time, the research also showed that curing temperature and acidity have different effects in the destroying on the crystals surface.

Velocity of sound can be used to analysis molecular tropism of finished ramie fiber, and it can be seen that BTCA concentration has no effect on tropism, but curing temperature has some certain relation to tropism. When the curing temperature was under 200°C, the

velocity of sound decrease with the increase of curing temperature, that is, the tropism of fiber was decline with the high temperature during this curing temperature. We also find that it is favorable for the tropism to bring tensile force to bear on the ramie fiber.

The finishing process has relate to tensile strength and wrinkle recovery angle (WRA) of the fabric such as curing temperature and BTCA concentration. More curing temperature and more BTCA concentration will lead to high WRA and less tensile strength. When the crosslinked fabrics were further treated by NaOH solution, the tensile strength has fractional improvement because of the destroying of ester formed during the crosslinking, but the wrinkle recovery angle can not improve. Study also shows that the tensile strength can increase through inflicting tensile force on the ramie fabric.

we also find to make use of some reagents to enhance the tensile strength of ramie fabric, such as triethanolaminc and polyethylene glycol(400), but the concentration of the reagents can not too high, and 3% is the best.

JinXiu Wang (Textile Material & Textile Design)

Supervised by Prof.Weilin Xu and associate Prof. Lai Kan

Keywords: BTCA Crosslink Crystallinity Molecular weight Tropism

目 录

└─┐ 文摘

└─┐ 英文文摘

└─┐ 论文说明：符号总表

└─┐ 1 绪论

└─┐ 1.1 防皱整理的历史和发展

└─┐ 1.2 防皱整理剂的发展和种类

└─┐ 1.2.1 织物抗皱的方法

└─┐ 1.2.2 防皱整理剂的发展

└─┐ 1.2.3 无甲醛整理剂的种类

└─┐ 1.3 催化剂的作用及选择

└─┐ 1.4 本课题研究的意义

└─┐ 1.5 本课题研究的内容及分析方法

└─┐ 2 纤维素纤维抗皱整理的理论基础

└─┐ 2.1 织物防皱机理

└─┐ 2.2 多元羧酸交联反应机理

└─┐ 3 实验材料与测试方法

└─┐ 3.1 实验材料与试剂

└─┐ 3.2 测试用仪器

└─┐ 3.3 整理工艺

└─┐ 3.4 测试方法

└─┐ 3.4.1 织物断裂强力的测试

└─┐ 3.4.2 织物折皱回复角的测试

└─┐ 3.4.3 纤维粘均分子量的测定

└─┐ 3.4.4 纤维结晶度的测定

└─┐ 3.4.5 纤维取向度的测定

└─┐ 4 BTCA 整理对苧麻纤维结构的影响

└─┐ 4.1 交联对苧麻纤维分子量的影响

└─┐ 4.1.1 整理液浓度对苧麻纤维分子量的影响

└─┐ 4.1.2 焙烘温度对苧麻纤维分子量的影响

└─┐ 4.1.3 碱处理后苧麻纱断裂强力与分子量的关系

└─┐ 4.2 交联对苧麻纤维结晶度的影响

└─┐ 4.2.1 整理液浓度与结晶度的关系

└─┐ 4.2.2 焙烘温度与结晶度的关系

└─┐ 4.2.3 结晶度与晶粒度的关系

└─┐ 4.2.4 结晶度与断裂强力的关系

└─┐ 4.3 交联对苧麻纤维取向度的影响

└─┐ 4.3.1 整理剂浓度对纤维取向度的影响

└─┐ 4.3.2 焙烘温度对纤维取向度的影响

└─┐ 4.3.3 施加张力对纤维取向度的影响

└─┐ 5 BTCA 整理对苧麻织物性能的影响

└─┐ 5.1 整理工艺对苧麻织物折皱回复角、断裂强力的影响

□5.1.1	焙烘温度对苧麻织物的影响
□5.1.2	BTCA 浓度对苧麻织物的影响
□5.1.3	施加张力对织物折皱回复角、断裂强力的影响
□5.2	改善苧麻织物断裂强力方法的探讨
□5.2.1	添加三乙醇胺提高苧麻织物的断裂强力
□5.2.2	添加聚乙二醇 (PEG-400) 提高织物断裂强力
□6	结论
□6.1	本课题的主要结论
□6.2	本课题进一步工作的展望
□	参考文献
□	作者攻读硕士学位期间发表的学术论文
□	致谢
□	西安工程科技学院学位论文知识产权声明及独创性声明

<<返回

符号总表

符号	意义	单位
$[\eta]$	特性粘数	
η_{sp}	增比粘度	
η_r	相对粘度	
η_0	溶剂的粘度	
η	溶液的粘度	
c	溶液浓度	%
t	溶液流出时间	s
t_0	纯溶剂流出时间	s
M_η	粘均分子量	
X_c	结晶度	%
W_t	高聚物的总质量	kg
W_c	高聚物结晶部分的质量	kg
W_a	高聚物非晶部分的质量	kg
I_c	高聚物样品结晶部分衍射积分强度	cd
I_a	高聚物非晶部分衍射积分强度	cd
K	高聚物结晶和非晶部分单位质量的相对散射系数	
λ	入射线波长	nm
ϕ	入射线与晶面所成入射角	

d	晶面的晶面间距	nm
n	衍射级数	
L_{hkl}	晶粒度	nm
θ_{hkl}	(hkl)面峰的衍射角	°
β	(hkl)衍射峰的半高宽	rad
θ	取向角	°
F	声波作用在纤维轴上的作用力	N
f_s	纤维试样的声速取向因子	
C_u	纤维在无规取向时的声速值	m/s
C	纤维在待测试样中的声速值	m/s
W	织物的折皱回复角	°
T	焙烘温度	°C
D	BTCA 的浓度	%
F_1	苧麻织物 DP 整理后的强力	N
F_2	交联的苧麻织物去除酯键后断裂强力	N
F_0	原样断裂强力	N
R	交联造成的强力损失百分率	%

1 绪 论

1.1 防皱整理的历史和发展

防皱整理起于 1928 年, 英国的 Tootal Broadhurst & Lee 公司的 Fould, Marsh 和 Wood 等人, 他们应用尿素甲醛、甲酚甲醛以及酚醛缩聚物进行树脂加工, 是世界上最早的专利。在日本, 1938 年三井等人取得了用尿素甲醛树脂进行防皱整理的专利。

在工业上, 为防止人造丝织物因洗涤而收缩, 同时为了防止在穿着中产生折皱, 以此为目的而进行的人造丝织物的防缩防皱整理首先使用。继而, 棉织物也进行了类似的加工 (但这种加工仅是以改进干防皱性为目的的, 而对湿防皱性没有加以重视)^[1]。纤维素纤维织物具有穿着舒适、透气透湿等优良的服用性能, 深受人们的喜爱。不过, 和羊毛等纤维相比, 纤维素纤维的弹性较差, 在穿着和洗涤过程中容易起皱, 不能保持平挺的外观, 需要经常熨烫, 给消费者带来许多不便。于是便出现了以提高织物的折皱恢复原状能力, 模仿毛织物弹性为主要目的的防皱整理。评价织物折皱性能好坏的指标为折皱回复角。取一定尺寸的矩形布条, 使之对折, 并用重锤压一定时间, 然后去压, 并设法使折缝两侧的一翼与地面保持垂直, 待回复一定时间后, 测定折缝两翼间的夹角, 称为折皱角或回复角。织物的回复角越接近 180° 或两翼间的距离越接近试样原长, 防皱性越好。

到了本世纪四五十年代, 由于化学纤维的发展和面世, 消费者对织物的外观平整度有了全新的概念, 相比之下, 纤维素纤维容易起皱的缺点就显得更加突出。合成纤维在衣用织物中比重也日益增大, 除了具有洗后不易起皱的特性外, 对经一定温度压烫后的服装所产生的折皱, 也不会因洗涤而消失。随着化纤工业的发展, 一度曾采用棉和涤纶混纺的方法来解决这一问题。80 年代后期, 棉、麻、丝等纯天然纤维再度流行。为了使棉织物能具有合成纤维织物的优良性能, 于是在防皱整理的基础上, 进一步发展了棉织物免烫 (或称“洗可穿”) 和耐久压烫 (简称 PP 或 DP) 整理。洗可穿加工对于改善棉织物的防皱性能取得了很大的成功, 但是纯棉织物经洗可穿加工后不能达到完全免烫的目的, 显然获得完全的洗可穿性是困难的。还有, 在缝接处不能防止开线, 做成衣服后固定必要的折痕有困难, 因此, 人们考虑在缝制时就能赋予织物永久性折痕, 这样的加工即为耐久压烫整理。这些整理统称为防皱整理, 习惯上

还称为树脂整理^[1]。

天然蛋白质纤维如蚕丝和羊毛织物的弹性,虽然都比纤维素纤维优良得多,但是与合成纤维的织物相比,不论是真丝织物还是羊毛织物在湿弹性和耐久定褶性能,以及湿、热条件下的防皱性都不如合成纤维。因此,近十年来,对真丝织物的免烫整理和羊毛织物的防皱和耐久压烫整理,进行了较多的研究^[2]。

1.2 防皱整理剂的发展及种类

1.2.1 织物抗皱的方法

改善织物抗皱性的路径有两条,一是增加织物或纤维或纱线的刚性,使不易弯曲;二是提高织物中纤维或纱线的弹性,使弯曲能得以极大地恢复。通常可以从纤维、纱线、织物后整理几个环节着手,主要分为物理和化学方法。物理的方法有:(1)采用弹性回复率高的原料丝;(2)采用氨纶包芯纱织制;(3)采用捻度适中的纱线;(4)调整经向或纬向密度;(5)合理设计织物组织^[3-4]。化学的方法主要是进行交联整理,在纤维内部形成稳定的共价交联,提高纤维的回弹性,从而达到抗皱的目的。现在基本都采用这种方法来达到抗皱效果。

1.2.2 防皱整理剂的发展

化学交联防皱整理发展的过程实际上就是交联整理剂发展的过程,其中还伴随着防皱整理工艺的不断完善。防皱加工始于 Foulds 等人的专利^[5],焙烘用的热固性树脂是利用尿素或苯酚与甲醛初期反应的生成物,这是树脂加工的开始。由于热固性预缩树脂不能进入纤维内部,只是沉积在纤维和纤维之间形成表面树脂,所以手感很差。后来直至 1940 年,美国的氰胺公司开始大量生产三聚氰胺,这样三聚氰胺甲醛类整理剂也被用于防皱加工。三聚氰胺树脂在纤维表面高分子化,使布变硬,而且由于在洗涤过程通常加入了氯系漂白剂,在熨烫时因氯损而使布变黄变脆,这是由于处理布-NH-键与氯反应生成氯胺(具有氯),经熨烫布坯发生老化,氯化氢游离出来而造成的。由于这个原因,又开发了不带-NH-基的树脂,这类树脂由于自身缩合性差,通常将它们称为反应型树脂,如表 1-1。

经过长时间的发展,防皱整理剂的种类已经很丰富,主要有甲醛类,N-羟甲基酰胺类,环氧类,缩醛类以及含硫化合物整理剂,表 1-1 中所列均为 N-羟甲基酰胺类,目前应用最多的是二羟甲基二羟基乙烯脲(2D 树脂)。2D 树脂有四个羟基可与纤维素纤维反应生成网状交联,故它对棉、粘胶及其混合物具有很好的耐久压烫效果,其折皱回复角可提高到 300° 以上,耐久压烫等级可达 4.5~5.0,是很好的耐久压烫整

理剂^[6]。N-羟甲基酰胺类树脂在加工和使用中易出现吸氯泛黄（洗涤中遇次氯酸钠，吸收氯形成黄色氯胺化合物）、氯损引起严重的强度损失（吸氯后在熨烫等热处理时水解释放出氯化氢，损伤纤维）和释放游离甲醛等问题（树脂分解在高温高湿下加剧）。

表 1-1 各种反应型防皱加工整理剂特点

树脂名称, 代号	优点	缺点	开发年份
二羟甲基环乙烯 脲, DMEU	容易加工, 防皱防缩性好, 稳定性好, 手感柔软	洗涤后耐氯性差, 染色布的耐光性差	1948
六羟甲基三聚氰 胺, HMM	容易加工, 耐氯性良好	手感差	—
二羟甲基二羟基 乙烯脲, DMDHEU	防皱防缩性好, 耐久性、稳定性好, 染色布的耐光性好, 游离甲醛少	加工困难, 强度均匀性差	1951
二羟甲基三嗪酮, DMTF	容易加工, 良好的强度平衡, 耐氯性好	加热白度降低, 有胺臭味, 染色布的耐光性差	1952
二羟甲基丙烯脲, DMPU	容易加工, 防皱防缩性好, 稳定性、耐氯性好	价格高, 染色布耐光性差	1962

甲醛的毒性并不一定很高, 但对眼睛、咽喉的刺激性很强, 也可能引起癌变。随着人们对环保意识的逐渐增强, 对甲醛的限制作用也越来越明显。国内外对纺织品已制定了标准, 对织物上甲醛的含量, 早就做了限制。Oeko-Tex 标准 100 规定织物上甲醛的含量: 直接与皮肤接触的织物不得超过每公斤75毫克, 婴儿和儿童服装不得超过每公斤20毫克, 不直接与皮肤接触的织物甲醛含量不得超过每公斤300毫克^[7]。这在国家标准《GB18401-2001纺织品甲醛含量的限定》中也有明确规定, 且于2003年1月1日正式实施。

测试甲醛含量的方法有很多, 但各种方法之间的测试值存在一定的差距。当甲醛含量较高时, 通常采用滴定分析法。但甲醛含量为微量时, 可以采用分光光度法, 色谱法以及电化学法。其中最常用的分光光度法。分光光度法又分为以下几种^[8]:

(1) 乙酰丙酮法 (国家标准方法), 此法重现性好, 显色液稳定, 干扰少, 操作方便;

(2) 铬变酸法, 此法灵敏度高, 显色液稳定性好, 由于反应须在浓硫酸介质中进行, 酚类存在时有干扰, 所以该法应用受到限制;

(3) 亚硫酸品红法, 这种方法显色液稳定性差, 操作简便, 测定范围广, 适合于甲醛含量较高的场合;

(4) 酚试剂法(MBTH), 该法最早用于脂肪族醛的测定, 后来有人用于测定甲醛, 灵敏度高, 操作条件易控制;

(5) AHMT 法, 本法选择性高, 其它醛类如乙醛、丙醛、正丁醛、丙烯醛及苯甲醛等对本法无干扰, 醇类如甲醇、乙醇、正丁醇等对本法也无干扰;

(6) 其它显色体系 分光光度法测定甲醛显色体系还有很多, 如间苯三酚法、苯肼法、酶法、银-铁法(邻二氮杂菲法), 这些方法各有特点。

为了降低甲醛的含量, 通常有以下途径: 在整理浴中加入甲醛清除剂; 整理后进行水洗; 优化整理工艺使交联充分; 采用醚化树脂。甲醛清除剂必须是水溶性的, 能够渗透入纤维, 并在反应位置上定位; 必须无挥发性, 在焙烘条件下不会蒸发; 不得为碱性, 以免使催化剂钝化, 并促使 N-羟甲基团水解; 它还不得使织物带很低的 pH 值, 以致在容器试验时使交联键水解^[9]。因此要找到一种适合的甲醛清除剂有一定的困难, 而且还不能完全清除甲醛, 增加了实验成本。采用醚化树脂即 DMDHEU 的改性物是一种有效的办法, 如与醇类例如甲醇反应制得的醚 DMDHEU, 释放的甲醛降至 500ppm 左右, 以多元醇例如二甘醇和 2, 3-丙二醇处理, 能制得甲醛释放量仅为 85ppm 的产物, 但是它的抗皱效果比 2D 树脂差。

由于甲醛与酰胺加成生成 N-羟甲基酰胺的反应是平衡反应, 因此无论在何种条件下只要有 N-羟甲基酰胺免烫整理剂处理织物总会有甲醛存在。在这种情况下, 开发无甲醛整理剂, 以彻底改变甲醛问题的困扰已势在必行。但是新开发的无甲醛 DP 整理剂欲真正能够取代传统的 N-羟甲基酰胺化合物, 不仅要求在反应性、价格、药品来源等方面和 2D 树脂具有可比性, 而且还要毒性小、不泛黄以及对织物损伤小的特点, 因而要全部满足这些要求是很困难的^[10], 有必要对起皱原理和整理机理作进一步的研究, 开发出符合要求的无甲醛 DP 整理剂。

1.2.3 无甲醛整理剂的种类

由于甲醛是一种可能的致癌物质, 所以研究者们致力于寻找用于纤维素的无甲醛交联剂来替代传统的 N-羟甲基类整理剂。20 世纪 60 年代初, Gagliardi 和 Sippee^[33, 37]首次提出采用多元羧酸作为无醛整理剂, 使羧酸与纤维素上的羟基发生酯化反应, 形成分子间酯键交联, 从而达到防皱效果。80 年代末 90 年代初, 随着对酯化反应历程的深入认识, 这方面的研究报道也日趋增多和深入。其中尤以美国南方研究中的 Welch 和 Andrews^[11-14]等人做的工作较多。目前, 国外研究主要集中在以下几个方面: 多元酸与纤维酯化交联历程的机理; 各种催化剂和添加剂的作用以及其他各工艺参数的影响; 多元羧酸酯化交联对织物各项性能的影响研究等。

能与纤维素羟基起交联作用的化学药品种类很多, 但要在织物防皱整理上应用还必须具有如下条件^[15-16]:

(1) 良好的水溶性;

(2) 初缩体的分子量不宜过大,一般分子长度不宜超过 5nm。当初缩体分子量较小时,易于向纤维内部渗透。当初缩体分子量大时,不易向纤维内部渗透,而与纤维进行交联反应,易形成表面树脂,影响整理效果;

(3) 初缩体分子结构上,具有易于纤维素羟基反应的官能团及适当的链长;

(4) 价廉;

(5) 本身无毒、无臭,对人体皮肤无刺激作用;

(6) 本身稳定,不易分解和自缩反应;

(7) 与纤维素反应交联稳定性良好;

(8) 初缩体与催化剂及其它助剂有较好的相容性,以使它们共存于整理液中。

也就是说,并不是所有能与纤维素羟基起交联作用的化学品都可以作为织物的防皱整理粘合剂。目前符合以上条件的无甲醛整理剂主要有^[10, 17]:

a. **乙二醛-酰胺类整理剂** 1, 3-二甲基-4, 5-二羟基乙烯脲 (DMEDHEU) ^[18-19] 是国外近年研究较多的无甲醛整理剂,它是乙二醛与 N, N' -二甲基脲的缩和反应产物。其结构和交联机理与 2D 树脂相似,但它只有两个环上羟基可用来交联反应,故反应活性比 2D 树脂低,整理用量需增大,并需要高效催化剂。它的抗皱效果远不如 2D 树脂,并且整理加工中有气味产生。用于织物整理的 DMEDHEU 的纯度要求较高,否则整理织物泛黄严重。国外已有商品 DMEDHEU 免烫整理剂供应,但由于它的价格比改性 2D 树脂高 3~4 倍,效果又不如 2D 树脂,故实际应用极少。

b. **水溶性热反应性聚氨酯** 这种具有热交联反应性的水溶性聚氨酯树脂(简称 WPU) ^[21-25]是由柔性链段高分子量的聚醚和刚性链段低分子量的氨基甲酸酯基嵌段共聚构成的弹性高聚物。单独使用整理织物还不足以达到免烫水平,可与 N-羟甲基类树脂合用,能较大的提高整理织物的折皱回复角、耐磨性能,并赋予优良的手感。

c. **双羟乙基砒** 双羟乙基砒在 60 年代就已有应用,它的免烫效果不亚于 2D 树脂,耐洗性还优于 2D 树脂,当它用纯碱作催化剂,高温焙烘后织物严重泛黄,强力损失较大,故长期未能工业化。

d. **天然高聚物壳聚糖** 壳聚糖(简称 CTA)系从甲壳质中提取的天然高聚物,是一种具有与纤维素相似结构的直链多糖,可溶于稀酸中。近年来,对 CTA 的抗皱整理研究较多^[26-32]。CTA 的整理效果与 2D 树脂相比,还是有较大差距,存在泛黄、缩水率不合格、润湿下降、手感较硬等问题,它使纤维素纤维强力下降,不能用作耐久压烫整理剂。

e. **反应性有机硅** 反应性有机硅带有活性基团如硅醇基、乙烯基、环氧基、氨基等^[33], 这些基团与织物的活性基团交联。单独用有机硅整理的织物达不到耐久压烫的效果, 而且加工成本也很高。它多作为柔软剂添加于整理液中。

f. **环氧类整理剂** 这类整理剂特别适合于丝绸的抗皱整理, 但整理后的手感不太好; 由于对棉的整理效果不如 2D 树脂, 而且它的价格较高, 稳定性较差, 所以实际应用较少。

g. **淀粉改性物** 用水解淀粉加乙二醛和柠檬酸等复配成 AR508 非甲醛防皱整理剂^[34], 采用轧-烘-焙工艺整理棉织物, 折皱回复角可与 2D 树脂相比, 改性淀粉具有原料来源广、价格低廉、无甲醛等优点。

h. **水溶性丝素蛋白** 水溶性丝素整理剂安全、无毒, 有良好的生物相容性, 在丝织物上的应用比较多, 何新杰等人采用丝素整理剂与有机硅复配整理真丝绸, 能有效提高折皱回复性, 改善手感, 并且保持了良好的吸湿透气性。由于丝素分子结构中缺少能与棉纤维发生交联的基团, 所以单独使用, 抗皱效果不理想, 可以采用与水溶性聚氨酯、多羧酸混合整理的方法。

i. **多羧酸化合物** 近年来, 多羧酸的耐久压烫整理的研究受到了重视, 具有 3 个以上相邻羧基的多羧酸分子都有抗皱功能。美国和日本的大量研究表明, 丁烷四羧酸 (BTCA) 是最理想的无甲醛免烫整理剂, 其各项性能指标均大都或超过 2D 树脂, 但它的价格太高, 因而未能工业化应用。国内也有许多单位对 BTCA 很感兴趣, 对它的合成和应用进行了研究。浙江教育化学研究所的王学杰、许炯^[17]已经合成了 BTCA, 并对它的整理工艺进行了研究, 表明它是一种很好的免烫整理剂。由于 BTCA 溶液很稳定, 加入催化剂的整理液也不会自聚合, 因此可长期存放。

1.3 催化剂的作用及选择

织物防皱整理实际上是纤维素与防皱整理剂之间的交联反应, 使用催化剂不仅能加速交联反应, 同时对降低临界温度和缩短反应时间都有很大作用。织物防皱整理时催化剂种类选用, 除与所用的交联剂种类有关外, 还与采用的整理工艺密切相关。选用催化剂应注意以下几点^[36]:

(1) 催化剂的种类应与防皱整理剂的反应性能相适应;

(2) 控制焙烘温度和时间就能使防皱整理剂与纤维素进行交联反应, 但焙烘条件稍有变化时不会严重损伤纤维;

(3) 催化剂与防皱整理剂等组成的浸轧液应有良好的稳定性;

(4) 对其它助剂、荧光增白剂有相容性;

(5) 对织物的染色牢度及色泽不会产生不良影响;

(6) 不会使整理织物引起化学性损伤;

(7) 本身无毒、价廉以及对设备无腐蚀性。

已研究过的催化剂包括各种强酸^[33]、碱类^[37]和磷酸盐类。以强酸为催化剂, 织物强力损失很大; 以碱类为催化剂, 如氢氧化钠、碳酸钠等, 有一定的效果, 强力损失有所改善, 但免烫比不上 DMDHEU; 以各种磷酸盐为催化剂, 如正磷酸盐、酸式磷酸盐、亚磷酸盐、次亚磷酸盐和焦磷酸盐等, 由于不同的品种, 酸碱性不同, 催化效果也不同。经过很多试验, 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)效果最好^[38-39], 亚磷酸钠(Na_2HPO_3)效果也不差, 正磷酸钠(Na_2HPO_4)效果略差, 因此一般都用前者为催化剂。混合催化剂可混用醇胺类化合物(三乙醇胺), 羟基多羧酸(苹果酸), 作为助催化剂或交联改良剂。添加这些化合物可以降低次亚磷酸钠的用量, 从而降低处理成本, 并改善整理性能。各类磷酸盐作为催化剂的催化效果如表1-2。

表1-2 用多羧酸进行DP整理的催化剂

1	2	3	4
NaH_2PO_2	KH_2PO_4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{K}_2\text{HPO}_4$	Et_3N
Na_2HPO_3	NaH_2PO_4	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Na_2CO_3
	LiH_2PO_4	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
		$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	
		Na_3PO_4	
		$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	
		植酸三氢九钠	

注: 表中从左到右有效性依次减弱

催化剂的催化机理存在几种不同的观点: 催化成酐; 催化成酯; 既成酐又成酯。Charles Q. Tang^[40-42]结合热重分析、拉曼光谱研究, 发现丁烷四羧酸和其它晶体状态的多元羧酸, 当温度达到熔点附近时开始形成五元环酐; 加入次亚磷酸钠能削弱多元羧酸相邻两个羟基间的氢键作用, 降低成酐温度, 提高成酐速度^[43]。而且他认为, 多元羧酸环酐具有很高的活性, 在较低的温度下可与纤维素羟基直接发生酯化反应。因此, 酯化纤维素羟基的有效中间体为环酐, 确切的说, 催化剂只在脱水成酐阶段起催化作用。

另外一种观点认为, 多元羧酸脱水成酐后, 催化剂在酸酐与纤维酯化交联阶段起催化作用。D. Lanmerman^[44]提出了三步法的催化机理: (1) 多元羧酸在焙烘时, 由于

热作用失水生成环酐；(2) 活泼酐与特定催化剂反应生成酰化磷酸盐、酰化亚磷酸盐或混合酐；(3) 这些中间体再酯化纤维素羟基，同时释放催化剂。所以酯化纤维素羟基的有效中间体为酰化(亚)磷酸盐和混合酐，即催化剂在环酐与纤维素成酯的阶段起催化作用。

针对以上两种不同的解释，也有人提出在多元羧酸酯化交联过程中，催化剂既加速了酸脱水成酐，又催化了酸酐中间体与纤维素的交联。Morris 等人认为，加入次亚磷酸钠和磷酸二氢钠能增加丁烷四羧酸的溶解度，使丁烷四羧酸和次亚磷酸钠或磷酸二氢钠形成络合物，且钠盐的存在降低了丁烷四羧酸形成单酐的温度，并且次亚磷酸钠又能与环酐发生反应^[45]。为了解释次亚磷酸钠在棉与中间体间可能的催化作用，Charles Q. Yang^[46]对不饱和三元羧酸，即丁烯三酸(BTTA)进行红外光谱研究，结果发现在次亚磷酸钠存在下，BTTA 在 120℃ 的低温下棉上有酯的存在。这就表明，BTTA 环酐的活泼性小，可能与次亚磷酸钠发生反应后才能酯化纤维素羧酸，次亚磷酸钠既起到了催化成酐作用，又起到了催化成酯的作用^[47]。

1.4 本课题研究的意义

纤维素纤维织物有很好的服用性能，深受消费者的喜爱，但也存在洗后易皱的缺点，经过交联整理后，织物的抗皱性明显得到提高，但机械强力下降。有大量科研人员^[48-52]认为交联是引起纤维材料强度降低的主要原因，认为交联制约了大分子的柔顺性能，但是这种观点很难被证实，因为一般而言，橡胶和塑料的交联均在某种程度上会对机械性能的增加有极大贡献，从这个观点来看，交联应该引起纤维强度的增加，但是一般棉纤维经过交联处理后强度下降在20~30%左右^[53-54]。

由于纤维素纤维存在结晶和大分子取向的原因，因此它与一般高分子材料的交联在机理和性能的影响上肯定存在一些不同的方面，一般而言，几乎所有用于纤维素纤维材料交联的整理剂本身或者用于促进交联的催化剂都呈现一定的弱酸性，而纤维素纤维材料对酸性特别敏感，高温交联整理过程的处理易于导致大分子的降解和强度的显著降低，但是没有系统和详细深入的进行研究。

苧麻(Ramie)为荨麻科(Urticaceae)苧麻属(Boehmeria)，系多年生宿根性草本植物。该纤维有其他纤维难以比拟的优势：具有良好的吸湿散湿与透气的功能，传热导热快、凉爽挺括、出汗不贴身、质地轻、强力大、防虫防霉、静电少、织物不易污染、色调柔和大方、粗犷、适宜人体皮肤的排泄和分泌。它的屏蔽紫外线功能和抑菌功能均为我国权威机构所测试鉴定。但由于其弹性差，抗皱性及耐磨性差，有刺痒感等，使这类纤维的品种开发一直受到局限。随着各种前处理和后加工技术的发展，它

的一些天然缺陷得到了极大的完善。经研究表明,在众多的纺织纤维中,苧麻纤维是最具潜在功能的天然纤维^[55]。

苧麻在国际上的地位很高,被称为“中国草”,有很好的抗菌性能,但是苧麻纤维存在较棉纤维更严重的抗折皱性能差的缺点,所有出口的高档麻织品基本上均要进行抗皱整理,理论上苧麻纤维的结晶度较棉纤维的高,纤维本身的强度也较棉纤维的高,但是整理后苧麻织品的强度下降比棉纤维制品整理后的强度下降更显著,我们主要期望通过在原有研究成果的基础上深入研究交联整理过程在纤维内部到底是怎么逐步发生的?交联后对大分子的内部结构等方面是如何影响的,并在此基础上提出有效改善苧麻纤维交联后机械性能的有效方法。

由于纤维素纤维制品是纺织品中的重要产品,在提高创汇能力、解决就业能力等方面有十分重要的社会价值和巨大的经济价值。虽然在这方面的研究论文在国内外浩如烟海,但是真正深入到微观机理的系统研究却很少。希望本研究工作的继续深入开展对实际应用有指导意义。

1.5 本课题研究的内容及分析方法

本课题主要研究苧麻纤维交联改性整理过程中某些因素如高温作用、酸碱性作用等对大分子结构的影响,如对纤维材料中晶体的影响、对大分子取向的影响以及对大分子分子量的影响等;研究交联过程中可能形成的大分子内交联和大分子间交联,探讨有利于纤维材料机械性能提高的交联形式。

本课题通过 X 射线衍射分析方法分析交联改性后苧麻纤维的结晶度和晶粒大小的变化,分析交联作用对无定型区与晶体界面之间的结合力受交联改性的影响,分析结晶度、晶体大小、晶体与无定型区之间界面的变化与纤维强度的关系;通过粘度法分析不同交联条件(温度、酸碱性)等对纤维材料中大分子分子量的影响,以及对纤维强度的影响;通过声速法分析交联前后纤维中大分子取向度的变化;研究了整理后苧麻纤维的物理性能的变化情况,探讨了整理工艺如焙烘温度、整理液浓度对织物的折皱性和断裂强力的影响;采用加入添加剂和在焙烘过程中对织物施加张力的方法,提高了交联后苧麻织物的断裂强力。

2 纤维素纤维抗皱整理的理论基础

2.1 织物防皱机理

影响织物抗皱性的因素很多,诸如纤维的性质和几何形状尺寸、混纺织物混纺比、纱线与织物的结构等。当织物折皱时,纱线与纤维在织物弯折处受到弯曲,即处于应变状态。当形成织物折皱的外力去除后,处于应变状态的纤维变形要恢复,恢复的程度取决于纤维的拉伸变形恢复能力^[3]。织物防皱性的好坏,便可近似地以纤维的拉伸应力-应变性能来衡量,而纤维的应力-应变性能,则主要与纤维的化学结构和超分子结构有关。也就是说,织物的防皱性主要决定于纤维的本性。

织物折皱的形成,可看作是由于外力使纤维弯曲变形,放松后未能完全复原造成的。纤维的弯曲可视作与直棒弯曲一样,如图2-1,中心区域不受影响,外层受到拉伸,而内层受到压缩拉应力和压应力的方向相反,但导致纤维中基本单位的变化是相似的。若要使纤维素纤维中的某个大分子与邻近的大分子之间发生位移而产生形变,则必须要有足够的外力以克服该大分子与邻近大分子间所有的分子间力。当外力作用于纤维时,纤维内各区域随所受应力不同会发生不同程度的拉伸或压缩变形。纤维素纤维侧序度较高区域中存在的氢键,能共同承受外力的作用,因此这部分大分子发生分子间相对移动的机会极少;而侧序度较低区域中存在的氢键在经受外力作用时,并非同时受力,而是沿着外力方向先后受到外力的作用并随氢键强度的不同逐渐发生键的断裂,所以这部分的大分子比较容易产生大分子间的相对移动。同时由于纤维素大分子上存在的羟基,在大分子发生相对位移后,这些羟基能够在新的位置重新形成新的氢键如图2-2。当外力去除后,纤维素大分子间未断裂的氢键以及大分子的内旋转,有将纤维素大分子拉回到原来状态的趋势,而在新的位置上形成的氢键对此有阻滞作用,使纤维素大分子难以恢复到原来的位置。如果拉伸时分子间的氢键的断裂和新氢键的形成已达到充分剧烈的程度,使新的氢键具有相当的稳定性时,所产生的相对位移也就比较稳定,这就是造成折皱的原因^[2, 56]。



图2-1 纤维的伸直和弯曲图



图 2-2 氢键的拆散和重建

因此要克服纤维素纤维织物容易起皱的缺点,必须减少纤维在外力作用下产生大分子间相对位移的机会,或者是当大分子发生相对位移时能阻碍在新的位置形成氢键,这样当外力消除后,大分子能够较快的恢复至原来的位置^[56]。

纤维素纤维的防皱机理存在两种说法:树脂沉积论和共价交联论。前者认为树脂预缩体施加到织物上后,由于催化剂和高温焙烘的作用,它会与纤维素大分子上的羟基反应,或者通过自身缩聚在纤维内部形成网状结构的树脂并沉积在纤维的无定形区。这样不仅可以通过物理-机械作用改变纤维素大分子相对移动的性能,而且可以通过封闭羟基而减少在位移位置形成氢键来改善纤维素大分子恢复至原来状态的性能,减少了外力作用下的形变,从而提高织物的防皱性。后者认为整理剂都必须与纤维素大分子间形成共价交联,交联的存在使大分子在受到外力形变时会产生应力,使纤维构架稳定,不容易发生大分子间的相对位移,当引起形变的外力去除后,产生的应力可以使纤维素大分子很快的回到原来的位置,从而达到抗皱的目的^[2]。

也有人研究认为^[1]纤维素纤维的抗皱机理不是单纯的树脂沉积或者共价交联,纤维素大分子间的作用力可以是共价交联,也可以是氢键和范德华力,它们对织物的防皱性能的贡献随着整理剂和整理工艺的不同而变化。

2.2 多元羧酸的交联反应机理

由于多元羧酸分子中的羧基能与纤维素中的羟基进行酯化反应,在纤维分子之间交联达到防皱的效果,因此,多元羧酸是较为理想的无甲醛整理剂。传统的 N-羟甲基酰胺类整理剂是依靠纤维素大分子和整理剂之间醚键的交联,而多元羧酸是依靠酯键的交联。其酯化反应分两步进行:第一步多元羧酸在高温焙烘下,两个相邻羧基脱水成酐;第二步酸酐与纤维素大分子上的羟基反应成酯。第一步处理的多元羧酸两个相邻的羧基须在主链的同侧,如果不在同侧而在主链的两侧,则不能生成环酐,也就难以与纤维素分子发生酯化反应。另外,催化剂可以促进环酐的形成。第二步为酯化反应,环酐的活性较高,易与纤维素大分子上的羟基酯化,酸酐和醇或纤维素上的羟基的酯化反应常以弱碱为催化剂^[57]。

按照多元羧酸→脱水成酐→酯化交联的反应机理,多元羧酸应在结构上有如下特点^[40]:

羧酸的数量 在饱和酸内，至少有3个；在 α ， β —不饱和酸内，至少有2个。

羧基的位置 在脂肪族不饱和酸内，必须是顺式构型；在芳香族酸中，必须是位于相邻的碳原子上。

羧基的间隔 羧基彼此间至少要隔开2个碳原子，但不能多于3个碳原子。另外，C. M. Welch 把连接羧基的 α -碳原子上有羟基或氧原子和硫原子也列为一个条件。

因此满足上述要求可以作为无甲醛防皱整理剂的多元羧酸主要有丁烷四羧酸(BTCA)、柠檬酸(CA)和丙三羧酸(PTCA)。它们的分子结构式如图2-3、2-4、2-5^[58]：

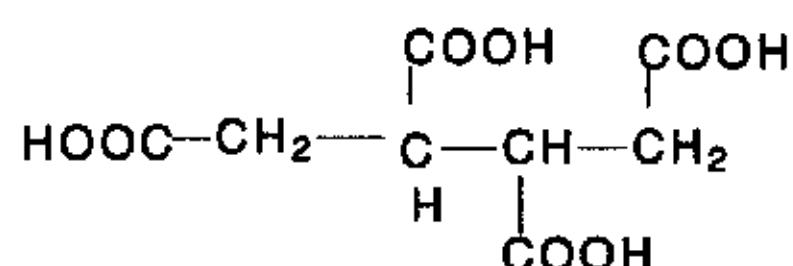


图2-3 BTCA 的分子式

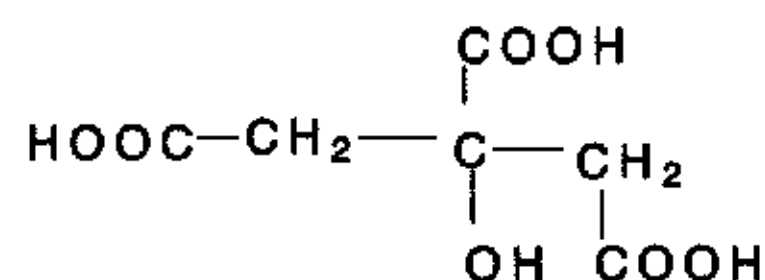


图2-4 CA 的分子式

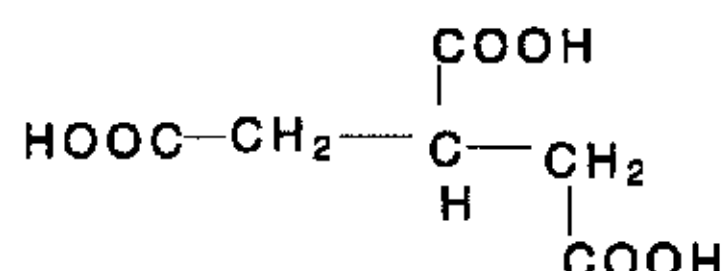


图2-5 PTCA 的分子式

多元羧酸的反应机理方程式如图2-6所示：

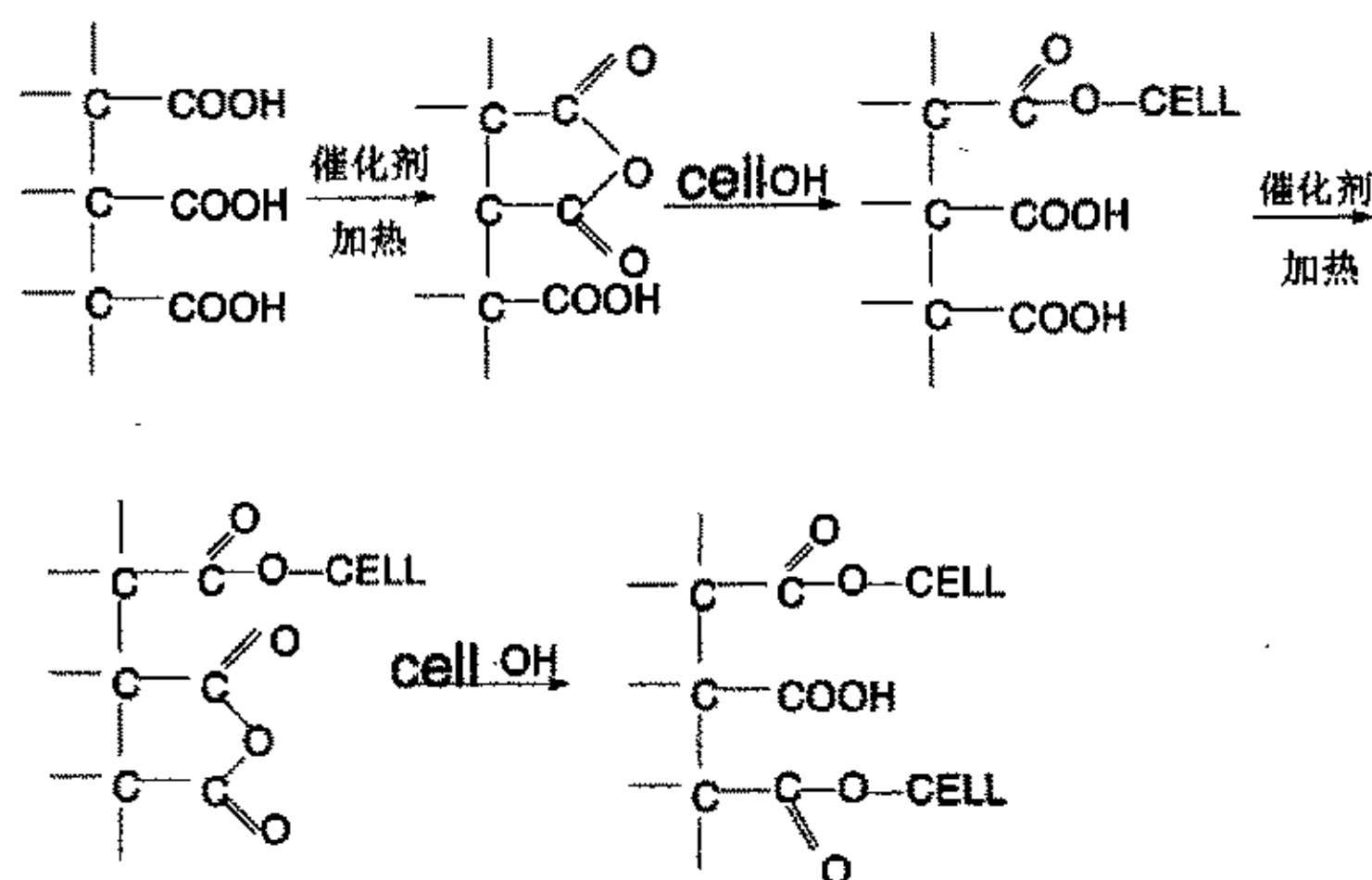


图2-6 纤维素纤维酯交联的形成

BTCA是目前许多学者一致认为效果最好的多元羧酸^[14, 44, 59]。BTCA的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$ ，白色或淡黄色白色粉末，在水中溶解度为130g/l，水溶液 $\text{pH}=2$ ^[60]。BTCA有四个羧酸，至少可以形成两个酸酐，比三元酸有更大的酯化反应活性^[14, 61]。它是一种理想的无甲醛抗皱整理剂，活性强、无刺激性气味。经BTCA整理的棉、丝等织物，可获得显著的抗皱、免烫、保形等性能，并且强力和曲磨损失小，织物品质可达到传统甲醛型抗皱处理和液氨处理的水平，同时工艺具有简单和无污染的优点，是一种甲

醛型抗皱整理剂的理想替代品。

共价交联减少了由于外应力引起的结构单元间的滑移，与未整理的纤维相比，各单元之间的移动性受到某种限制，使纤维的断裂伸长减少，织物的抗皱性、折皱回复性和尺寸稳定性等提高。由于交联纤维素内部结构单元无法在外应力下重新自由排列，在折皱回复提高的同时引起断裂伸长、强度的减少。张力下织物的交联可减少断裂强度和撕裂强度的损失，以及伸长的进一步降低。纤维素织物的耐磨性在很大程度上依赖于织物的组成、结构和外来添加物质，由于交联纤维素织物变硬，所以耐磨性变差^[62]。

3 实验材料与测试方法

3.1 实验材料与试剂

本实验采用以下实验材料和试剂：

1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA), 常茂生物化学工程股份有限公司；

次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 上海恒信化学试剂有限公司；

氢氧化铜 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), 天津市博迪化工试剂有限公司；

浓氨水 (浓度为 25%~28%), 武汉市中南化工试剂有限公司；

三乙醇胺 (分析纯), 上海试剂二厂；

聚乙二醇 400, 武汉市江北化学试剂厂；

邻苯二甲酸氢钾, 湘中地质实验研究所；

丁二酸 (琥珀酸), 常州新华活性材料研究所。

采用的原料为 27.8tex 苎麻纱线和平纹苎麻织物, 均来自湖南苎麻纺织印染厂。

3.2 测试用仪器

本实验测试采用以下测试仪器：

LLY-06 型电子单纤维强力仪, 山东省莱州市电子仪器有限公司；

MX-2005C 三维视频显微镜系统, 日本 HIROX (浩视) 公司；

PHS-3C 精密 pH 计, 上海雷磁仪器厂；

Instron 5566 万能强力测试仪, 美国 Instron 公司；

乌氏粘度计 ($\phi=0.7-0.8\text{mm}$), 浙江椒江市玻璃仪器厂；

YG(B)541D-II 型全自动数字式织物折皱弹性仪, 温州大荣纺织标准仪器厂；

Dmax-RA 型 X 射线衍射仪, 日本理学；

SCY-III 型声速取向测量仪, 中国纺织大学化纤科技开发部；

X-650 型电子显微镜, 日本日立公司；

CS101-3E 电热鼓风干燥箱, 重庆万达仪器有限公司；

MP502B 型电子天平, 上海精科天平。

3.3 整理工艺

配置工作液 → 两浸两轧 (轧液率 100%~110%) → 预烘 ($85^\circ\text{C} \times 10\text{min}$) → 焙烘 (2min) → 水洗 → 烘干 (50°C)

3.4 测试方法

3.4.1 织物断裂强力的测试

织物的断裂强力在 Instron 5566 万能强力测试仪上测试。为了使隔距长度更接近纤维隔距长度,取织物的隔距长度为 50mm,十字头速度为 100mm/min,宽度为 15mm。纱线的隔距长度为 10mm。

3.4.2 织物折皱回复角的测试

根据 AATCC 66-1996 标准方法测试织物的折皱回复角 (WRA)。

3.4.3 纤维粘均分子量的测定

a. 测试原理 线性高分子溶液的基本特性之一就是粘度比较大,并且粘度值与平均分子量有关,因而可以利用这一特性测定其分子量。粘度除与分子量有密切关系外,对溶液浓度也有很大的依赖性,实验中首先要消除浓度对粘度的影响常用以下两个经验公式表达粘度对浓度的依赖。

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (3-1)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (3-2)$$

式中 η_{sp} 为增比粘度; η_r 为相对粘度; η_0 为溶剂的粘度; η 表示溶液的粘度; c 为溶液浓度; k' 和 β 均为常数。当 $c \rightarrow 0$ 时, η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 的极限值相等,即为特性粘数 $[\eta]$,即利用外推法可以求得溶液的特性粘数值。而且:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3-3)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (3-4)$$

因为溶液粘度的测定通常是在极稀的浓度下进行的,溶液的密度与溶剂的密度近似相等,如果忽视动能的影响,则可以得到

$$\eta_r = t/t_0 \quad (3-5)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3-6)$$

式中 t 、 t_0 分别为溶液和纯溶剂的流出时间。

“外推法”至少要测定三个以上不同浓度的溶液粘度,显得费时和麻烦,因此在实验中常采用“一点法”,根据经验公式即可计算出特性粘数值。

b. 计算方法 将经过交联处理的试样在 0.1M 的 NaOH 溶液中,50℃的条件下处理 48 小时,去除酯键,然后在流动水中淋洗 30min,在 50℃烘箱中烘干。

用口径为 $\Phi 0.7-0.8$ 的乌氏粘度计从已配制好的铜氨溶液中吸取一定量的溶液，25℃下测试纯铜氨溶液流出的时间 t_0 ，测三次取其平均值。然后在相同的条件下再测试浓度为 c 的苧麻纤维铜氨溶液的流出时间 t ，求出相对粘度 η_r 和增比粘度 η_{sp} ，用下面的经验公式计算特性粘度 $[\eta]$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad [63] \quad (3-7)$$

根据 Mark-Houwink 方程计算样品的相对分子量 M_η

$$[\eta] = kM_\eta^\alpha \quad (3-8)$$

在25℃时， $k = 8.5 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ $\alpha = 0.81$ [64]

3.4.4 纤维结晶度的测定

结晶度是表征结晶聚合物的重要参数，聚合物的一些物理和力学性能与其结晶度有着密切的关系。在诸多测定结晶度的方法中，X 射线衍射是公认具有明确意义并且应用最为广泛的方法之一 [65]。X 射线衍射方法测定聚合物的结晶度 (X_c) 定义为 [66]：

$$X_c = W_c / W_t \times 100\% \quad (3-9)$$

$$W_a / W_c = K(I_a / I_c) \quad (3-10)$$

其中 W_t 为高聚物的总质量； W_c 为高聚物样品结晶部分的质量； W_a 为高聚物样品非晶部分的质量； I_c 为高聚物样品结晶部分衍射积分强度； I_a 为高聚物样品非晶部分衍射积分强度； K 为高聚物样品结晶和非晶部分单位质量的相对散射系数，称为校正因子。根据 X 射线衍射理论，单位质量晶态和非晶态样品，在整个倒易空间的散射强度是相同的， K 值应等于 1，所以

$$X_c = [I_c / (I_c + KI_a)] \times 100\% = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100\% \quad (3-11)$$

分别计算出不同样品各结晶峰与非晶峰的相对积分强度，由此计算出 X_c 值。纤维是一种两相材料，其 X 射线衍射曲线中的某些结晶衍射峰由于弥散往往会部分地重叠在一起，而且结晶峰与非晶峰一般是完全重合或大部分重叠，因此在计算结晶度时，关键的是如何把这个材料的 X 射线衍射强度曲线准确地分解为结晶部分与非晶部分。

a. 测试原理 X 射线衍射分析的原理同可见光在镜面上产生反射现象一样，X

射线通过晶体时也出现反射现象，所不同的是晶体对 X 射线的反射不仅发生在晶体的表面，也发生在一定纵深的范围内。根据布拉格理论：只有当入射线波长 λ 和入射线与晶面所成的入射角 ϕ 以及该晶面的晶面间距 d 符合下式（布拉格方程）时才产生反射：

$$2d \sin \phi = n\lambda \quad (3-12)$$

式中 n 为衍射级数。由方程可知，在 λ 一定的条件下，对具有一定的晶面间距 d 的晶面只有在入射角 $\phi = \arcsin(n\lambda/2d)$ 时才能产生反射。不同的晶体，其晶体结构（晶体类型、晶格常数等）是不同的，而不同结构的 X 射线衍射结果也必定不同。如能测得晶体的衍射强度积分曲线，通过比较就可以确定该晶体的类型及其结构。

b. 测试条件 Cu-K α 射线，等电压 40kV，等电流 50mA，测角器转速 8deg/min，从 2ϕ 的 $5^\circ \sim 90^\circ$ 进行扫描，得到苧麻交联前后的 X 射线衍射强度 $I \sim 2\phi$ 曲线。

c. 晶粒度的计算 对于晶粒 $< 10^4 \text{\AA}$ 的衍射结果，可用某 $\{hkl\}$ 的衍射峰的半高宽 β 及峰位 θ_{hkl} 计算该晶面法向的晶粒度 L_{hkl} ，按 Sherrer 方程^[67]有：

$$L_{hkl} = 0.89\lambda / \beta \cos \theta_{hkl} \quad (3-13)$$

$$\text{其中 } \beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

式中： λ — 入射 X 射线的波长（1.5406 $\text{\AA}$ ）

θ_{hkl} — (hkl) 面峰的衍射角（ $^\circ$ ）

β — (hkl) 衍射峰的半高宽（用弧度角表示）

B — 减去无定形背景后，实验实测的 (hkl) 衍射峰的半高宽（用弧度表示）

b — 仪器增宽因子（0.2）

3.4.5 纤维取向度的测定

取向度是表征纤维材料超分子结构的主要结构参数之一，测定取向度的方法有声速法、染色法、光学双折射法、X 射线衍射法、红外二色性法、导热系数和介电系数法。由于测量原理不同，给出的取向度概念也不一样。如 X 射线测量的取向度为晶区分子和晶体取向；染色二色性法以及荧光偏振光法测无定形区的分子取向；声速法、双折射法测纤维大分子的取向度；红外二色性法测得分子极性基团的取向；染色法、热传导法以及电子显微镜法测得形状或界面的取向度^[82]。

原则上，非晶态链的取向分布能够通过分析广角 X 衍射图样上的非晶区衍射环的强度分布来测定^[83]。但区分非晶区和晶区对衍射图的贡献是比较困难和不太精确的。

同样，红外测量在试样制备上也是比较繁琐和困难的，谱图质量受纤维纤度的限制，并且研究中所采用频率的跃迁角必须是已知的。而用声速法测定纤维取向度是较为简便的一种方法^[84]。

a. 基本原理 声速法是通过测定声波在材料中传播速度的测定，来计算材料的取向度和模量的。其原理是由于纤维材料中大分子链取向而导致声波传播的各向异性。在理想的取向情况下，在声波沿纤维轴方向传播时，其传播方向与纤维大分子链平行，此时声波是通过大分子内的主价键的振动传播的，其声速值最大。而当声波传播方向与纤维分子链垂直时，依靠大分子间次价键的振动而传播，此时声速最小。实际上大分子链总不是沿纤维轴成理想的取向状态，因此各种纤维的实际声速值总是小于理想的声速值。

b. 计算方法

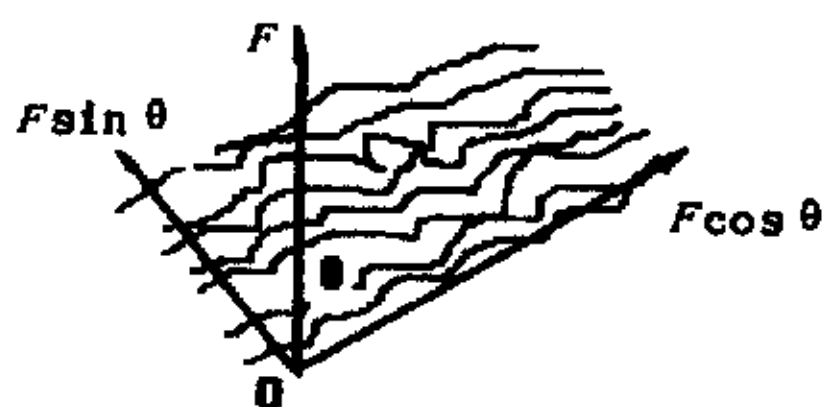


图 3-1 声波在纤维中传播的示意图

从图 3-1 中可知，当声波以纵波形式在试样材料中传播时，由于纤维中大分子链与纤维轴有一个交角(取向角) θ 。如设声波作用在纤维轴上的作用力为 F ，则可分解为两个互相垂直的分力：一个力为 $F \sin \theta$ ，另一个力为 $F \cos \theta$ 。根据莫斯莱 (Moseley) 理论和声学理论，可以得出计算声速取向度的基本公式，称为莫斯莱公式^[68-69]。

$$f_s = 1 - \frac{C_u^2}{C^2} \quad (3-14)$$

式中： f_s — 纤维试样的声速取向因子；

C_u — 纤维在无规取向时的声速值(不同的纤维值不一样，一般可通过实验获得)；

C — 纤维在待测试样中的声速值。

这种方法得到的取向度为晶区和非晶区的平均取向度，同时由于声波在高聚物中的波长较大，该方法反应的是分子取向的情况。

4 BTCA 整理对苎麻纤维结构的影响

苎麻茎的横断面分为表皮层、厚角细胞层、叶绿细胞层、韧皮纤维层、形成层、木质层和髓部等。苎麻纤维的韧皮层是由单生的纤维细胞或者若干个纤维细胞成疏松的束状与韧皮薄壁细胞相混杂一起构成，一根纤维为一个细胞。苎麻纤维呈圆筒形或扁平带状，没有明显的转曲，纤维表面有时平滑，有时有明显的条纹，二侧常有结节^[3]，如图 4-1。

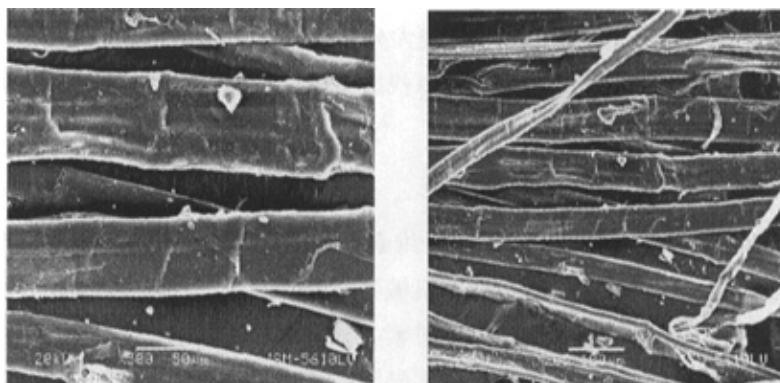


图 4-1 苎麻纤维的电镜照片

表 4-1 苎麻纤维和棉纤维的化学组成对比

成 份	棉纤维	苎麻纤维
纤维素	93.9	65~75
半纤维素	-	14~16
木质素	-	0.8~1.5
果胶	-	4~5
脂肪蜡质	0.6	0.5~1.0
灰分	1.12	2~5
其它成分	4.38	4~8

苎麻纤维属于纤维素纤维，与棉纤维的化学成分基本一致，但各成分含量及超分子结构却有较大差别。苎麻纤维各成分的含量如表 4-1^[3, 70]。从表中可以看出，苎麻

纤维比棉纤维含有较少的纤维素，而有较多的半纤维素、木质素、胶质等非纤维素物质。而且苧麻大分子结构紧密，结晶度和取向度都较高^[71]，因而可供整理剂分子进入的空隙比较少。

苧麻织物是高档天然纺织面料，具有穿着凉爽，透气性、悬垂性好等优点。但其抗皱性差的缺陷长期未得到有效解决。苧麻纤维的抗皱作用主要是依靠在非结晶区及分子链之间，以整理剂与纤维分子上的部分反应性基团形成具有较高内能的交联键取代了原来能量较低的氢键，增加了大分子链及结构单元间的回复弹性而得到的^[2, 72-74]。所以在交联整理过程中，苧麻织物的抗皱性得到提高，但大分子链的活动受到限制，应力分布更不均匀，因而其断裂强力损失较大。

下面主要讨论 BTCA 整理对苧麻纤维大分子结构（分子量、结晶度以及取向度）的影响，研究其变化规律，期望从中可以找出交联后断裂强力下降的内部原因。试样均为 27.8tex 苧麻纱线。

4.1 交联对苧麻纤维分子量的影响

1, 2, 3, 4—丁烷四羧酸 (BTCA) 是纤维素纤维最有效的无甲醛免烫整理剂，但经过整理后织物的强力下降很严重。织物机械强力下降的损失，已经被认为是由于两个主要因素所引起的：酸性催化解聚和纤维素大分子链的交联^[49]。在反应中，质子化作用的位置主要有两种：(1) 作用于纤维素醚键的氧原子；(2) 作用与纤维素大分子的 β -1,4 甙键。无论质子作用大分子的那个位置，纤维素分子都有可能断裂，平均聚合度下降，结果纤维强力就会下降^[76]。这里主要讨论不同处理液浓度和焙烘温度对苧麻纤维分子量的影响。

4.1.1 整理液浓度对苧麻纤维分子量的影响

当整理剂 BTCA 与纤维反应性基团反应后，所形成的共价交联对结构单元可移动性有限制作用，且整理剂浓度越高，限制作用越大，故织物的断裂强力损失率随整理剂浓度的增加而增大^[77]，再者，由于整理剂溶液呈酸性，其浓度越高，酸性越强，对纤维的大分子降解作用越强，这也导致了织物断裂强力的降低。多元羧酸与纤维素大分子交联而形成的新型网络结构则是可以经过碱性溶液去掉酯键消除的^[48, 71]。据文献报道^[48]，未交联织物经 0.1M 的 NaOH 在 50℃ 下处理 96 小时期间，并无强力损失，可以认为在 NaOH 溶液中浸渍所造成的强力损失是可以忽略不计的。所以用 NaOH 溶液处理后试样的强力损失主要是由于整理过程中的交联作用导致的，这部分强力损失可以得到回复，而酸降解会导致纤维素大分子链的断裂，由酸降解引起的强力损失是无法恢复的。

在交联整理过程中，由于存在着多元羧酸对纤维素大分子链的降解作用，因而它对纤维的分子量必定产生影响。为了研究单纯的酸降解对分子量的影响情况，我们采

用琥珀酸处理纱线。已有研究表明,琥珀酸(SUA)在高的温度下、在不存在催化剂的条件下对纤维素纤维不起酯化作用,它导致纱线强力损失的主要原因就是酸降解作用,因此我们用它来评价酸性催化降解对纤维断裂强力的影响。为了与 BTCA 的酸降解作用作比较,可以用 NaOH 调节琥珀酸溶液的 pH 值,使之与相同浓度的 BTCA 催化剂整理液的 pH 值相等。

苧麻纤维经过交联整理后,不溶于任何溶液^[75],因而在交联整理后不能直接用粘度法测出其分子量的变化情况。在实验中,我们将交联后的试样用碱液处理 48 小时,以去除交联产生的酯键,然后再用粘度法测出其分子量。

表 4-2 苧麻纱线经不同浓度 BTCA 处理后的分子量

BTCA 浓度 / %	整理后断裂强力/N	碱处理后断裂强力/N	交联引起的强力损失/%	总强力损失率/%	粘均分子量/ $\times 10^5$
0	11.61	11.61	0	0	12.50
2	6.74	8.34	13.8	41.9	8.23
4	5.62	8.26	22.7	51.6	6.00
6	4.03	8.09	35.0	65.3	5.30
8	2.98	7.93	42.6	74.3	4.71

注:焙烘条件:180℃×2min,催化剂 SHP 浓度为 BTCA 的一半。原样的断裂强力为 11.61N。

表 4-2 中断裂强力损失率的计算如下:

总的强力损失%=(未整理强力-整理后强力)/未整理强力×100%

交联引起的强力损失%=(碱处理后强力-整理后强力)/未整理强力×100%

表 4-2 中数据可以说明整理液浓度对苧麻纤维的分子量及其对应纱线的断裂强力有明显的影晌。纱线经过整理剂整理的过程中,整理剂 BTCA 与纤维素大分子发生酯化交联反应和 BTCA 对大分子的酸降解都会引起纤维断裂强力的急剧下降,最终使得纱线的强力损失严重,整理剂浓度越高,酸降解与交联程度就越厉害,强力损失就越大。碱处理后的断裂强力比防皱整理后的断裂强力有所提高,这是因为碱处理后去掉了整理过程中形成的酯键,交联引起的强力损失得以回复,此时的强力损失主要是酸降解引起的,酸的降解作用必然带来纤维大分子链的断裂,引起纤维聚合度的降低,且酸的浓度越高,这种降解作用越明显,分子量随着浓度的增加而减小。

表 4-3 苧麻纱线经不同浓度 SUA 处理后的分子量

SUA 浓度 /%	断裂强力 /N	酸降解引起的强 力损失率/%	粘均分子量 / $\times 10^5$
0	11.61	0	12.50
2	10.01	13.8	10.26
4	9.58	17.5	9.25
6	9.02	22.3	8.81
8	9.71	16.4	9.10

注：焙烘条件：180℃×2min

琥珀酸处理纱线后，纱线的断裂强力及其分子量也是随着琥珀酸浓度的增加而下降，但下降幅度不大，如表 4-3。已有研究表明琥珀酸对纤维不起交联作用，因而这部分的强力损失主要是由分子量的变化引起的。SUA 浓度越高，降解作用越强，分子量越小，纱线的强力损失就越高，但是当 SUA 浓度达到 8% 时，溶液很不稳定，放置一会儿后会有晶体析出，在整理过程中，对酸的降解作用不充分，此时测得的分子量值比较高，对应的断裂强力也较高。

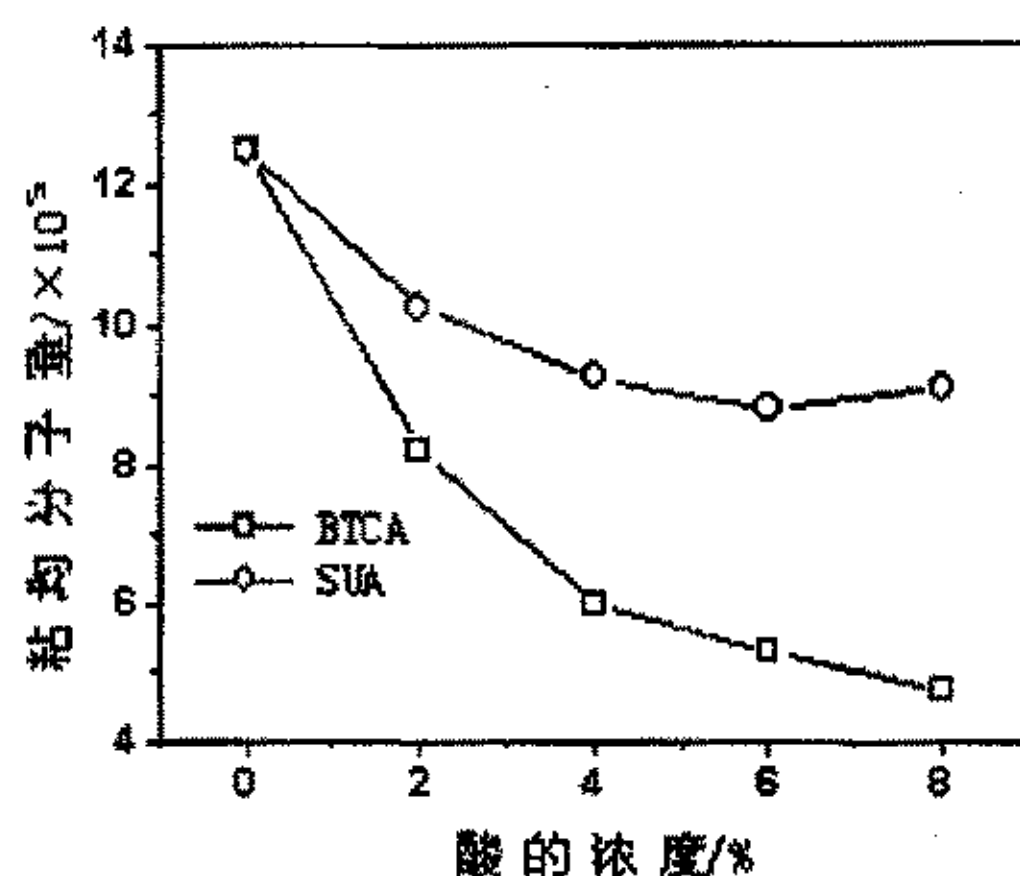


图 4-2 粘均分子量与酸的浓度的关系

纤维的粘均分子量与两种酸的浓度的关系如图 4-2 所示。从图 4-2 中可以看出，酸的浓度越高，粘均分子量越小。由于酸的浓度的增加，酸对纤维的降解作用也越强，使得断裂的纤维大分子链增多，从而导致纤维分子量的下降越严重。但是经 SUA 整理后纤维的粘均分子量较大，表明相同 pH 值的这两种酸对大分子的降解作用有所差异，这可能是由于在 BTCA 整理过程中，纤维大分子的降解和交联过程同时存在，在形成酯键过程中纤维素大分子间引入了部分羧基，而这部分羧基能大大提高纤维素分子链

的断裂速度^[62]，因而可以认为交联过程对纤维素大分子的降解速度有一定促进作用。

由于分子量的变化，必然会带来纤维断裂强力的明显变化。苧麻纱线经不同浓度 BTCA 和 SUA 整理后，断裂强力的变化情况如图 4-3 中所示。由于 BTCA 与苧麻纤维大分子产生交联作用，因而经 BTCA 整理的纱线断裂强力比经 SUA 整理的要小得多，说明交联对纤维的强力有较大的消极影响。

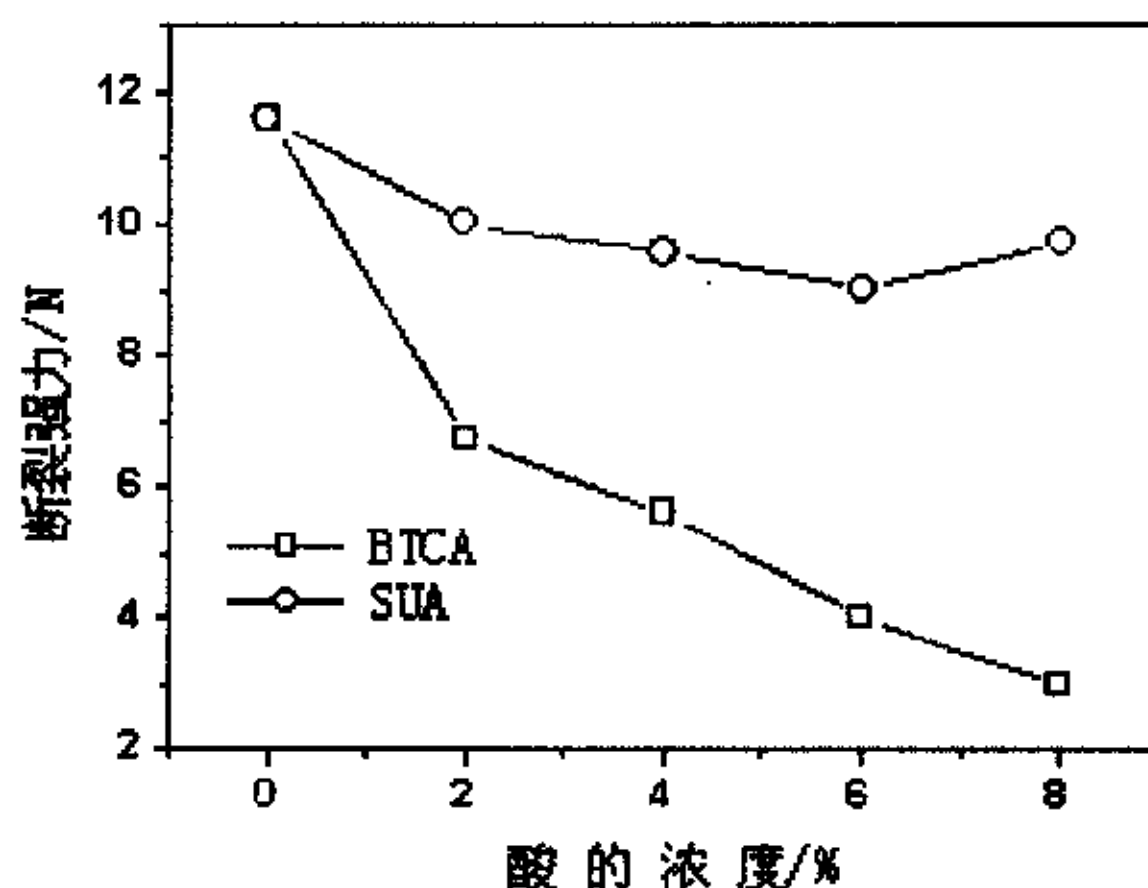


图 4-3 酸的浓度与断裂强力的关系

4.1.2 焙烘温度对苧麻纤维分子量的影响

整理剂在催化剂作用下与纤维分子的交联反应是在高温下完成的。高温下，纤维极易受到损伤。所以选择适当的焙烘温度是十分必要的。焙烘时间又与所选择的焙烘温度密切相关。过高的焙烘温度，过长时间的焙烘，将使纤维受到极大的损伤，而焙烘温度过低，焙烘时间过短，整理剂与纤维分子的交联反应进行得不完全。在整理过程中，我们根据经验将焙烘时间设为 2min。

我们知道纤维素一般在高温下才发生交联，这时有利于纤维折皱回复能力的提高^[78-79]。相同 BTCA 浓度、不同焙烘温度整理后，苧麻纱线的断裂强力和分子量变化如表 4-4，表 4-4 中强力损失率的计算方法同表 4-2 中相同。从表 4-4 中可以看出纤维的分子量及其对应的纱线断裂强力随着焙烘温度的升高而不断下降。在 145℃ 时，分子量变化及断裂强力损失率不是太高。这是因为在这个较低温度时，分子链的断裂还不是很剧烈，分子量的降低幅度不大。又因为在这个温度时，含磷催化剂可能还没有对 BTCA 起催化的作用，而只是酸本身脱水成酐，预烘过程中形成的初聚体还不能形成稳定的交联体系，因而这时少许的强力损失是由于酸降解导致分子量的降低所引起的。随着温度增高到 180℃ 时，纤维的分子量明显降低，纱线的断裂强力也有大幅度的下降，这就说明已有大部分酯键开始产生，形成了稳定的交联网络，大分子的柔曲性开始降低，应力开始集中。此时织物的免烫性能达到最佳效果^[80]，交联引起的强力损失接近最大。温度再次升高时，断裂强力继续下降，可能由于温度过高使得纤维脆化（脆损）而引起的。在高温时，主要是由于分子量的降低

和交联作用使得纤维的断裂强力下降。

表 4-4 苧麻纱线经 BTCA 整理不同温度焙烘后的分子量

焙烘温度 /°C	整理后断 裂强力/N	碱处理后断 裂强力/N	交联引起的 强力损失/%	总强力损 失率/%	粘均分子量 / $\times 10^5$
25	10.49	10.49	0	10.0	12.9
145	8.61	9.15	4.7	18.0	9.30
165	5.02	7.97	25.4	52.1	7.67
180	3.03	7.69	40.1	71.1	5.32
200	2.20	7.24	43.4	79.0	4.60

注：样品均经过浓度为 6%BTCA+3%NaH₂PO₂·H₂O 溶液处理。原样的断裂强力为 11.61N。

表 4-5 苧麻纱线经 SUA 整理不同温度焙烘后的分子量

焙烘温度 /°C	断裂强力 /N	酸降解引起的强力 损失率/%	粘均分子量 / $\times 10^5$
25	10.51	9.5	12.90
145	10.41	10.3	10.54
165	9.22	20.6	9.98
180	8.93	23.1	8.81
200	8.55	26.4	8.20

采用 6%的琥珀酸在不同焙烘温度下处理纱线，断裂强力及粘均分子量如表 4-5。从表中可以看出，粘均分子量随着焙烘温度的升高而减小，必然导致断裂强力也随着焙烘温度的升高而逐渐下降，但二者下降的幅度不大，当焙烘温度为 145℃，粘均分子量下降了 18%，而强力损失仅为 10%左右，即使焙烘温度升高到 200℃，分子量下降 36%，比用 BTCA 整理后的分子量降低程度要小得多。

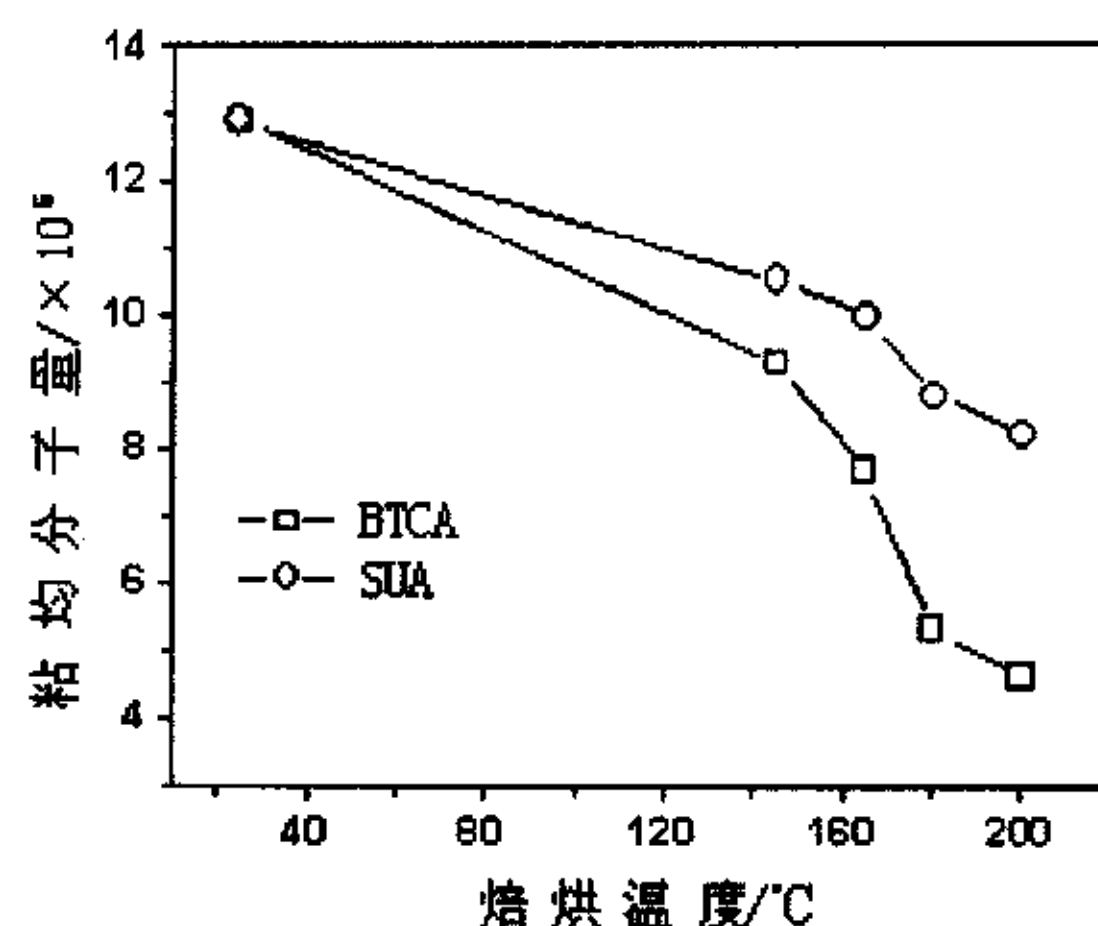


图 4-4 焙烘温度与粘均分子量的关系

焙烘温度与粘均分子量之间的关系如图 4-4 中所示, 很明显, 随着焙烘温度的升高, 纤维的分子量下降, 这主要是由于酸对纤维素大分子链的降解作用引起的, 温度越高, 降解作用越强, 使得分子量越小。同样, 由于交联过程中羧基的引入, 随着焙烘温度的升高, 用 BTCA 整理的纤维分子量要下降更厉害。

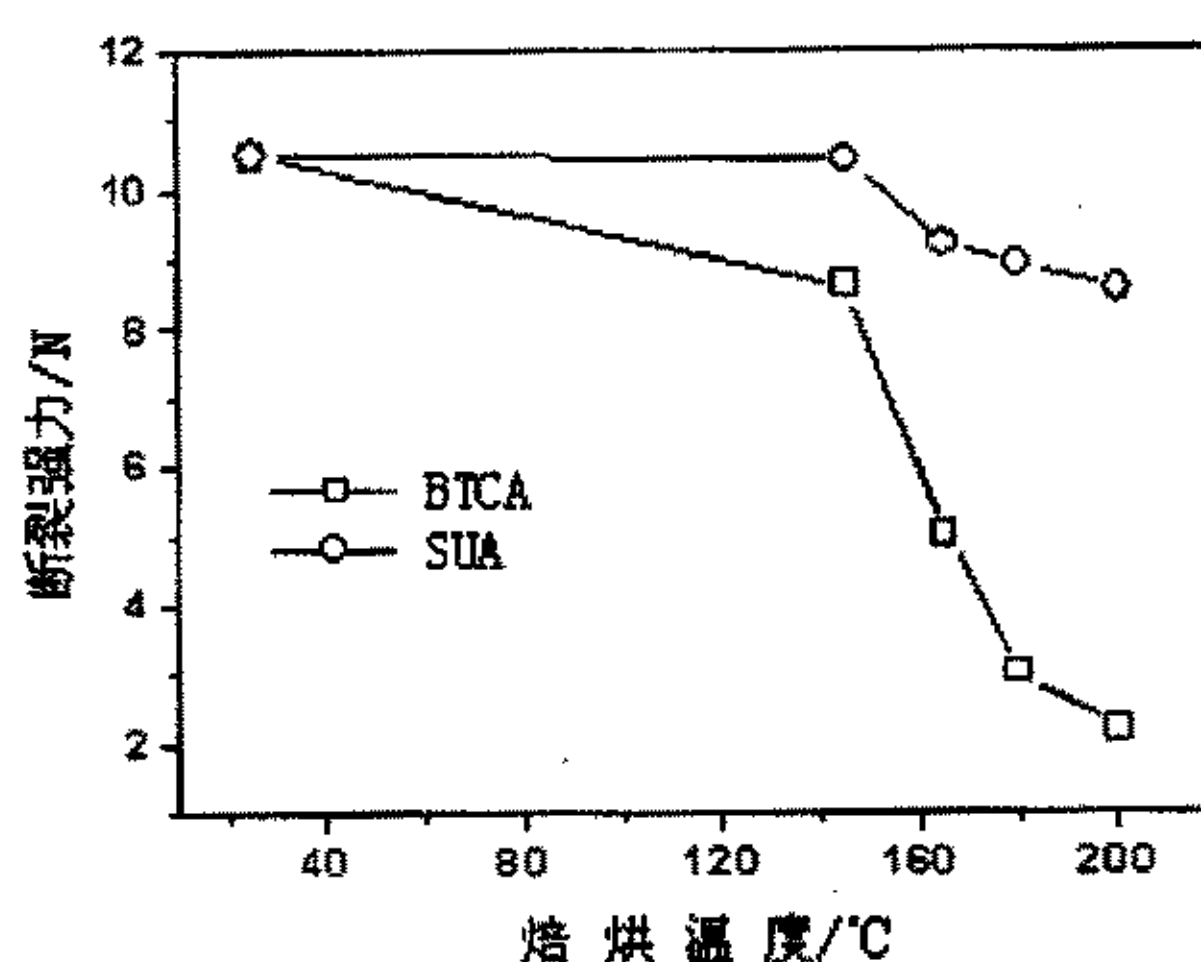


图 4-5 焙烘温度与断裂强力的关系

由于 BTCA 能够与纤维素大分子交联形成网络结构, 限制了结构单元的可移动性, 因此在相同焙烘温度下, 相同 pH 的 BTCA 和 SUA 导致的强力损失不一样, BTCA 的强力损失要大得多, 如图 4-5。

从以上的分析可以得出, 随着浓度的增加, 由交联引起的强力损失比由单纯的降解作用引起的强力损失要大得多。当浓度低于 2%、温度低于 145°C 时, 交联引起的强力损失比较小, 这部分的强力损失主要是由于酸降解引起的, 但是当浓度超过 2% 以及温度达到 165°C 及以上时, 交联引起的强力损失占主要原因。由 SUA 降解引起的强力损失与 BTCA 交联引起的强力损失之和并不等于总的强力损失, 而是比总的强力损失要小, 这说明在用 BTCA 整理过程中, 由于交联和酸降解同时进行, 交联过程对纤

纤维素大分子的降解有一定的促进作用，在用 BTCA 整理过程中，实际的降解程度要比单用相同 pH 的 SUA 降解厉害。当然，我们还设想也许还用其他的原因导致了纤维断裂强力的下降。

4.1.3 碱处理后苎麻纱断裂强力与分子量的关系

用碱处理后，苎麻纱线的断裂强力有很大的提高。用碱处理是为了去除交联产生的酯键，处理之后的断裂强力损失主要是由于酸降解作用以及其它原因造成的，酸的降解作用会引起大分子的断裂，分子量明显下降。BTCA 浓度越高，酸性越强，降解作用也就越强，分子量降低也越明显，断裂强力下降越严重；同样，温度越高，酸的降解作用也越强，强力损失也越大。断裂强力随分子量的变化情况如图 4-6 所示。从图 4-6 中可以看到，断裂强力随着分子量的减小而减小，分子量与断裂强力基本成线性关系，而且可以看出，BTCA 浓度和焙烘温度导致的二者关系曲线不一样。

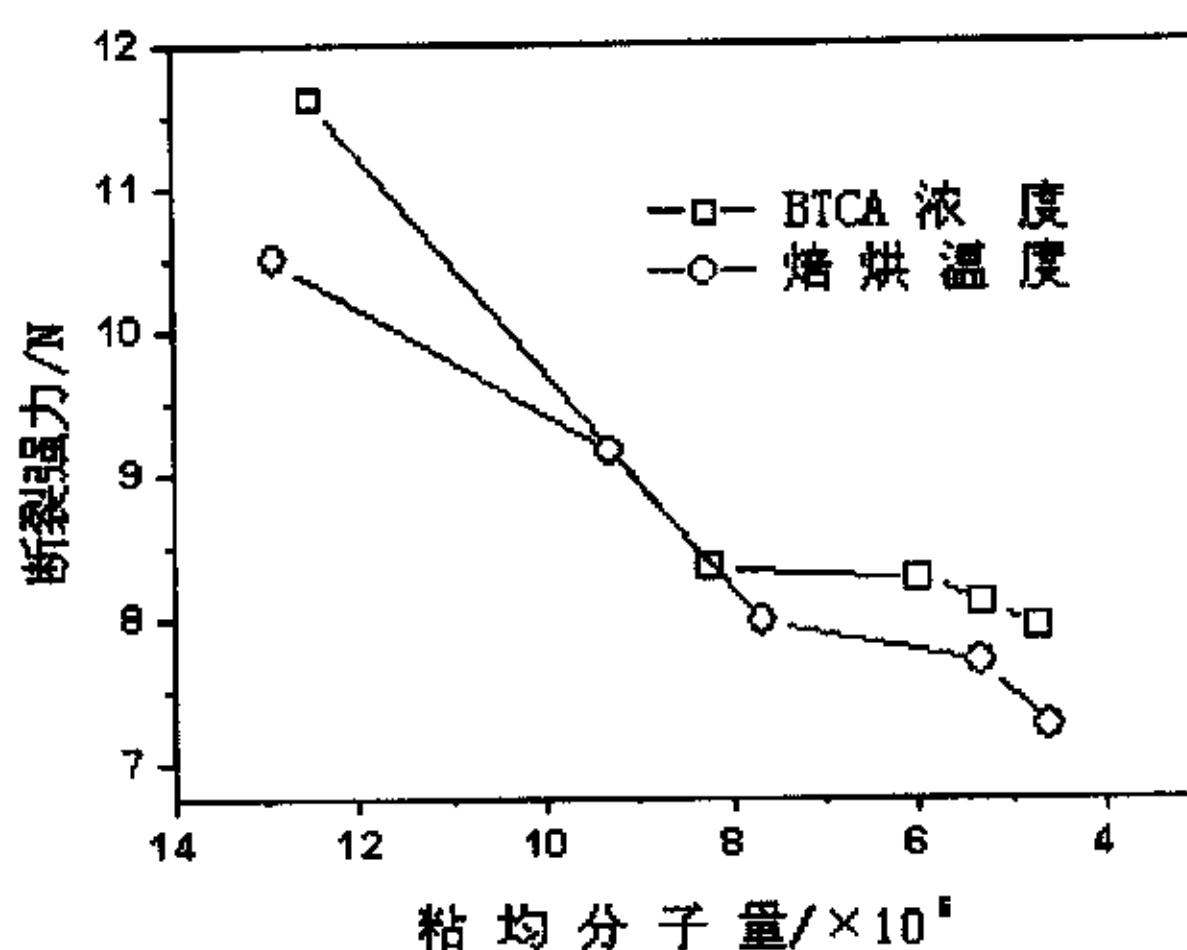


图 4-6 粘均分子量与断裂强力的关系

4.2 交联对苎麻纤维结晶度的影响

纤维的断裂强力与纤维的内部结构密切相关，如纤维的结晶度，大分子的聚合度以及大分子的取向度。一般大分子聚合度越高，大分子从结晶区中完全抽拔出来就不大容易，大分子之间的横向结合力也更大些，所以强度越高。纤维大分子、基原纤排列越规整，缝隙空洞较小、较少，大分子和基原纤间的结合力越强，纤维的断裂强力就越高^[3]。

苎麻纤维是高结晶度、高取向度的纤维，由于这种规整性，使苎麻纤维中各结构单元间的距离较小，其间范德华力和氢键作用较强，并且由于大量极性基（如-OH）被封闭在晶区内，使分子链间及大分子内氢键的作用力较强。因此，苎麻纤维的结构单元以及分子链之间结合紧密，可移动性差。当受外力作用时，由于范德华力和氢键的共同作用，使得苎麻纤维有着较大的断裂强力和较小的断裂延伸度^[81]。

经大量实验证明^[11, 12, 13, 35], 用无甲醛整理剂 BTCA 整理后, 织物的折皱回复角有明显提高, 可以克服易折皱的缺点, 但经整理后织物的强力下降得很严重。苧麻织物较棉纤维具有高的结晶度和低的可及度, 使得交联分布不均匀, 断裂强力下降更严重。从前面的分析可以看出, 交联过程中纤维的分子量发生了较大的变化, 从而导致了断裂强力的下降, 这里主要研究整理后苧麻纤维的结晶度变化情况, 找出结晶度与断裂强力下降的关系, 分析交联过程中引起强力损失的另一个原因。

4.2.1 整理液浓度与结晶度的关系

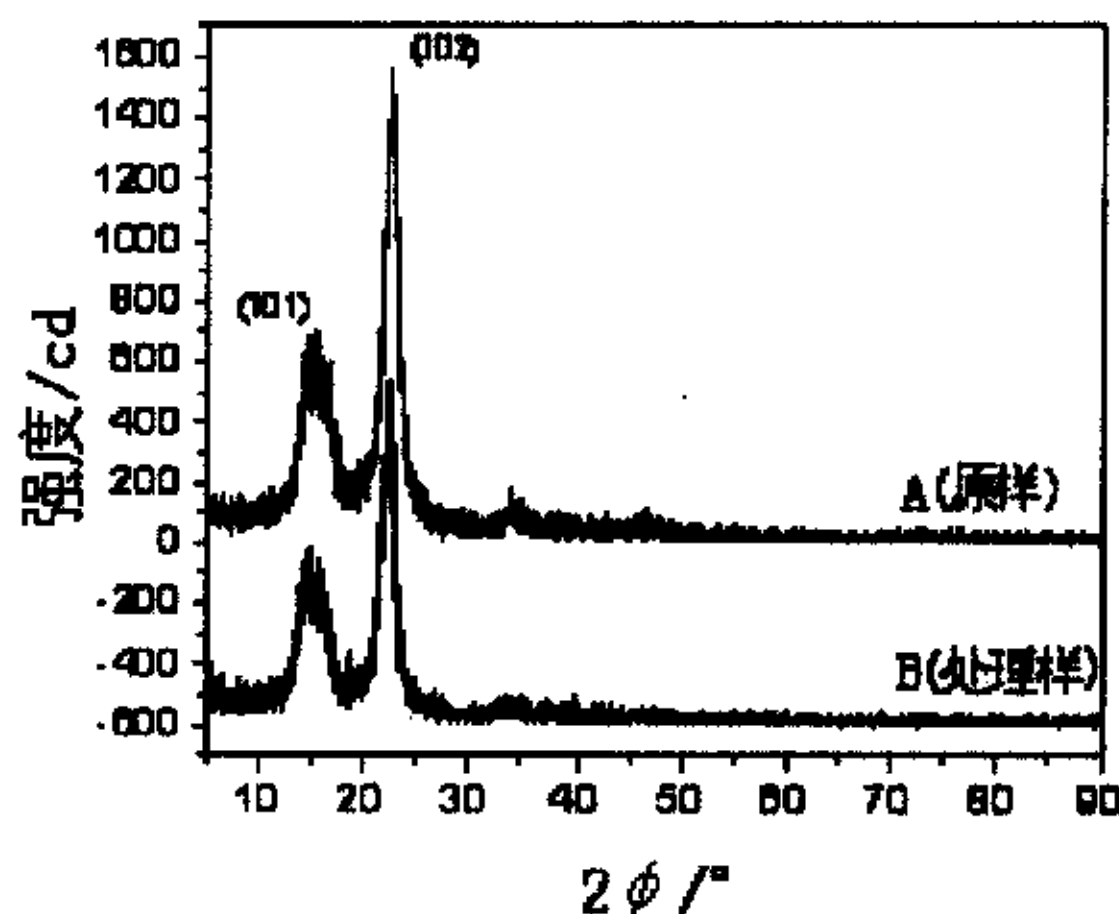


图 4-7 样品的 X 衍射图 (A 为原样, B 为用 6%BTCA+3% NaH_2PO_2 处理, 在 180°C 焙烘 2min 试样, 向下移 600)

原样的 X 衍射峰和处理样的衍射峰如图 4-7 中所示, 两峰峰形基本一致, 主峰位置相同, 说明经过交联处理后大分子的构型基本没有变化。但处理样的峰型尖锐程度明显减弱, 可以初步断定经过处理后苧麻纤维的结晶度降低。根据 X 衍射曲线图计算的结晶度及晶粒度数据如表 4-6。

表 4-6 经不同浓度 BTCA 整理后苧麻纤维的结晶度

BTCA 浓度 /%	结晶度 /%	晶粒度 /nm	苧麻纱断裂强力 /N
0	75.2	5.67	10.5
2	73.9	5.16	6.0
4	70.5	4.96	4.6
6	62.9	4.71	3.6
8	55.8	4.63	3.0

表 4-6 中试样经不同浓度的 BTCA 处理, 催化剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SHP) 浓度为 BTCA

的一半, 焙烘温度为 180℃, 焙烘时间为 2min。从表 4-6 中可以看出结晶度、晶粒度以及纱线断裂强力都随着 BTCA 浓度的增加而下降。当 BTCA 浓度为 8% 时, 结晶度为 55.8%, 对比原样下降了 26%, 此时强力保留率仅为原样的 28%, 强力损失严重。我们知道强力损失主要是在高温下酸的降解作用以及形成的网络结构。酸的降解作用将会导致纤维素大分子链的断裂, 聚合度降低, 在相同的焙烘温度下, 浓度越高, 分子链断裂程度越高, 强力损失越严重。可以设想整理剂从表及里逐渐腐蚀晶体, 导致结晶度的下降。由于苧麻纤维结晶度的降低, 无定形区面积增加, 整理剂分子更容易渗透到纤维内部, 从而提高了纤维分子与整理剂分子的反应活性, 交联程度得到提高, 使得纤维内部的应力分布更不均匀, 导致了纱线强力的严重下降。

4.2.2 焙烘温度与结晶度的关系

表 4-7 不同焙烘温度时苧麻纤维的结晶度

焙烘温度 /℃	结晶度 /%	晶粒度 /%	苧麻纱断裂强力 /N
25	75.2	5.67	10.5
145	64.4	5.42	7.0
160	63.1	4.90	5.2
180	62.9	4.71	3.5
200	58.6	4.28	2.6

试样经 6%BTCA 和 3%SHP 处理数据如表 4-7 所示。很明显, 结晶度、晶粒度以及纱线断裂强力均随着焙烘温度的上升而下降, 特别是在超过 180℃ 的高温条件下, 纱线强力损失近 75%, 此时, 纱线泛黄严重, 而且变硬变脆, 延伸度下降, 不利于进一步使用。交联主要是在高温下产生, 可以认为在高焙烘温度如 180℃ 及以上, 强力损失主要是由于分子内的交联作用引起的, 而在低焙烘温度下主要是酸性使强力下降。

4.2.3 结晶度与晶粒度的关系

不同 BTCA 浓度和焙烘温度时苧麻纤维的结晶度随晶粒度的变化关系如图 4-8 所示。从图中可以看出, 结晶度随着晶粒度的减小而减小。众所周知, 整理剂分子更容易进入纤维的无定形区, 而很难进入晶区, 因此交联也更容易在纤维的无定形区发生。由于整理剂很难进入结晶区, 酸对晶区表面的腐蚀作用必然导致晶粒度的减小, 减小了晶体体积, 从而导致结晶度的减小。从图 4-8 中还可以看出, BTCA 浓度导致的结晶度随晶粒度的减小曲线与焙烘温度导致的曲线有所不同, 表明焙烘温度和酸性对腐蚀晶体表面的作用不同。

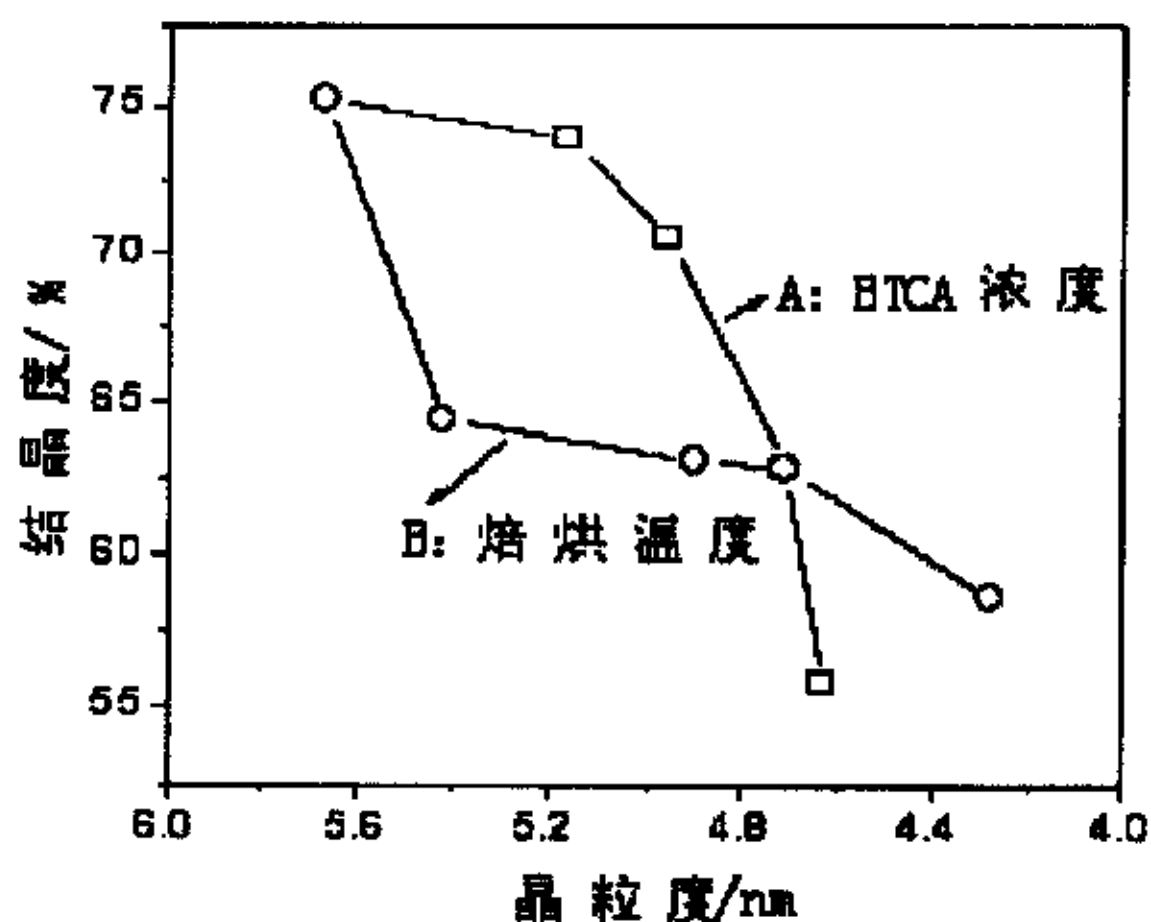


图 4-8 苎麻纤维结晶度与其晶粒度的关系

4.2.4 结晶度与断裂强力的关系

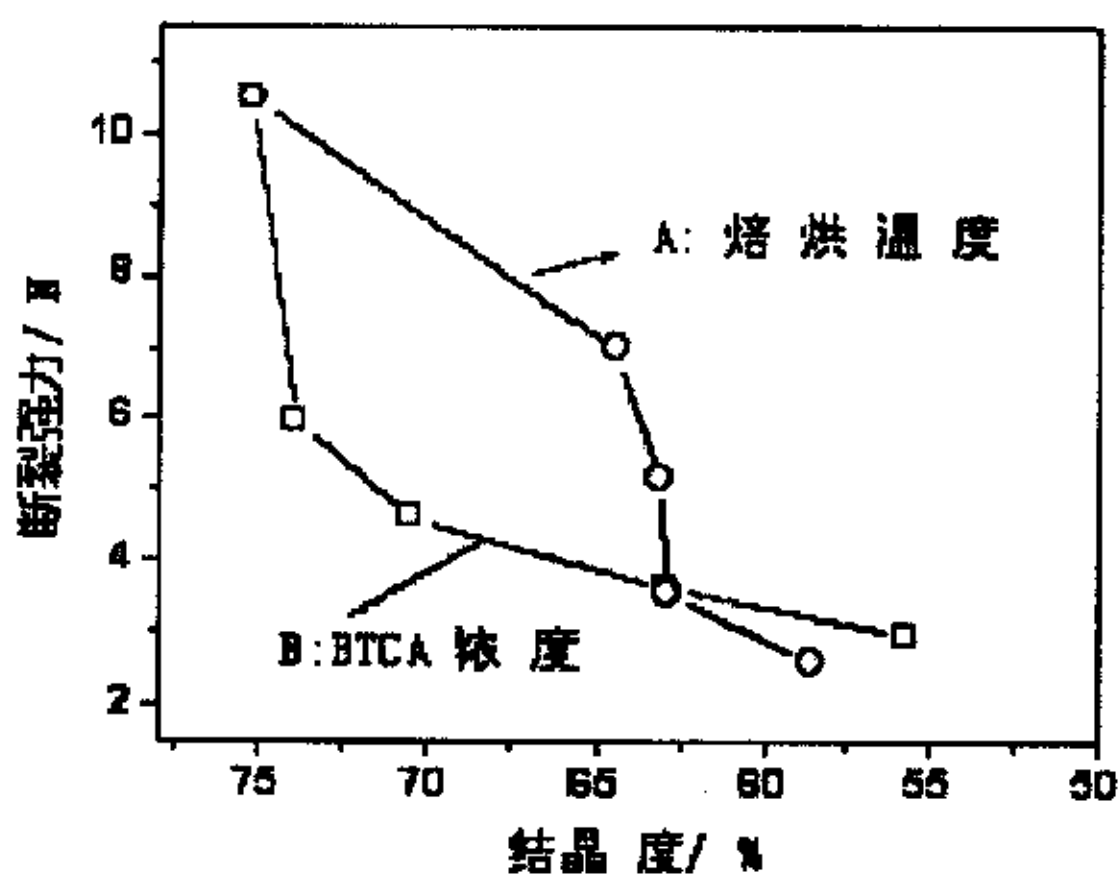


图 4-9 结晶度与断裂强力的关系

经过整理后, 由于在纤维的基本结构单元及大分子间引入了一定数量的比较稳定的共价交联, 因而与未整理的纤维比较起来, 各单元间的移动性受到某种限制, 负担外力的情况更不均匀, 必然引起纤维断裂强力的下降, 从而导致纱线强力的下降。在交联过程中, 纤维超分子结构的变化会在很大程度上影响其断裂强力, 结晶度对断裂强力的影响见图 4-9。结晶度的减小必然带来断裂强力的减小, 但是由 BTCA 浓度导致的断裂强力随结晶度的下降曲线与焙烘温度导致的曲线有所不同。

从以上的分析可以看出, BTCA 浓度增加和焙烘温度升高都会使结晶度减少, 强力降低。我们知道纤维大分子、基原纤排列越规整, 缝隙空洞较小、较少, 大分子和基原纤间结合力越强, 纤维的断裂强力就越高^[8]。高的结晶度必然会有高的断裂强力, 但是结晶区与无定形区之间的界面力也是很关键的影响因素之一, 而且结晶度的较小变化就会使界面力下降严重。我们认为交联仅在高温下才会发生, 在低温下强力损失主要是由于酸的解聚合作用导致, 高温下主要是由于两方面原因使强力降低。对于由交联引起的强力损失, 许多研究者已经证明部分强力损失可以通过 NaOH 溶液处理而

得到回复。但是,由酸性引起的强力损失是不可回复的,降解的程度主要依赖于整理液的浓度和 pH 值。

4.3 交联对苧麻纤维取向度的影响

交联整理过程是一个复杂的化学过程,由于整理剂的酸性作用以及与纤维素大分子的交联作用,纤维的聚合度、结晶度都发生了明显的变化。前面的实验过程已经证实了这一点,这里主要讨论整理过程中取向度的变化情况。

4.3.1 整理剂浓度对纤维取向度的影响

表 4-8 整理剂浓度与苧麻纤维取向度的关系

BTCA 浓度 /%	测试值 C /km · s ⁻¹	模量 E / gf · d ⁻¹	苧麻纱断裂强力 /N
0	4.49	228.22	10.37
2	4.65	224.44	7.36
4	4.49	228.22	6.05
6	4.71	250.15	4.34
8	4.12	192.09	3.84

由声速法测纤维取向度的原理可知,声速值 C 越大,表示纤维的取向越好,反之亦然。表 4-8 中显示,随着整理液浓度的增加,纱线的断裂强力下降,但是,声音在纤维中的传播速度,即 C 值并无明显的变化规律,说明纤维经交联整理后,取向度随着整理剂浓度的增加,没有规律性的变化。

4.3.2 焙烘温度对纤维取向度的影响

表 4-9 焙烘温度与苧麻纤维取向度的关系

焙烘温度 /°C	测试值 C /km · s ⁻¹	模量 E /gf · d ⁻¹	苧麻纱断裂强力 /N
25	4.49	228.22	10.37
145	4.17	196.12	7.25
165	4.00	180.80	6.22
180	3.10	108.59	4.71
200	3.45	134.34	3.03

在相同整理液浓度、不同的焙烘温度时,纱线的断裂强力随着焙烘温度的升高而

下降,这是因为在高焙烘温度下,酸性作用以及交联作用越强,纤维的聚合度、结晶度下降明显,交联程度也较高,因而使得断裂强力下降。从图 4-9 中可以看出在温度低于 200℃时,声速值随着焙烘温度的升高而下降,也就是说,在这个温度范围内,纤维的取向度随着温度的升高而减小。但是当温度达到 200℃,C 值又有所增加,取向度增大。这也许是由于测试和试验误差造成的。

4.3.3 施加张力对纤维取向度的影响

表 4-10 施加张力时苧麻纤维的取向度

预加张力百分 数/%	预加张力 /N	纱线张力 /N	强力保留率 /%	测试值 C /km · s ⁻¹
0	0	3.2	30.5	2.84
1	0.11	3.5	33.4	6.15
2	0.21	4.2	40.0	6.25
3	0.31	4.5	42.9	6.67
4	0.42	4.6	43.9	7.14
5	0.52	4.0	38.1	6.90

注:原样的强力为 10.49N。试样经过 6%BTCA 和 3%SHp 的整理液处理。

影响纤维拉伸断裂强度的主要因素为纤维大分子的结晶度和取向度。纤维的结晶度越高,纤维大分子排列越规整,缝隙空洞较小、较少,大分子间结合力越强,纤维的断裂强度就较高;纤维中大分子的取向度越高,也就是大分子沿纤维轴向排列的平行程度越高,在拉伸中同时受力的大分子数量就越多,表现出来的宏观纤维断裂强度就越高。

在张紧条件下,大分子更易于沿纤维轴向平行排列,提高了纤维的取向度。取向度的增加一般会使纤维强度提高。从表 4-10 中可以看出,在施加张力百分数不高于纱线原样断裂强力的 4%时,纱线的断裂强力增加,声速值也增加,表明纤维大分子的取向度也增加。但是当施加的张力达到 5%时,纤维大分子的声速值有所下降,取向值降低,纱线的断裂强力也下降了,说明施加的张力不宜过大,以原样的 4%最佳。

5 BTCA 整理对苧麻织物性能的影响

5.1 整理工艺对苧麻织物折皱回复角、断裂强力的影响

苧麻织物经整理剂 BTCA 处理后,在改善折皱性能的同时,断裂强力明显下降。织物断裂强力的下降被认为主要是在高温下,由于酸引起的纤维素大分子的降解和交联形成新的网络结构所致。交联整理过程中,在纤维的基本结构单元间及大分子链间引入了比较稳定的共价交联键,受外力作用时纤维基本结构单元的可移动性受到限制,负担外力的情况与未经整理的纤维相比显得不均匀,应力集中现象加剧,纤维的断裂强力下降,从而导致织物的断裂强力下降。

防皱整理的加工过程一般为:浸轧整理液→预烘→焙烘→后处理。防皱整理工艺看上去并不十分复杂,但半制品的质量以及各过程的条件控制恰当与否,对整理的纺织品的质量有着非常密切的关系。在本实验中,研究了整理工艺对苧麻织物折皱回复性和断裂强力的影响。

5.1.1 焙烘温度对苧麻织物的影响

焙烘过程的主要目的就是加速初缩体与纤维素反应生成稳定的共价交联,从而使整理品具有满意的防皱性。焙烘的温度和时间,一般决定于初缩体的性质和催化剂的类型。焙烘温度对织物的断裂强力、折皱回复角有明显的影响,温度过低,交联不充分,抗皱性没有得到充分提高,不能满足要求;温度过高则对强力损伤很大,因此有必要选择适当的焙烘温度。

苧麻织物在不同焙烘温度不同整理剂浓度下的折皱回复角以及断裂强力如表 5-1 中所示。从表 5-1 中可以看出,随着焙烘温度升高,整理后织物的折皱回复角明显增加,断裂强力减小,在同一焙烘温度中,整理液浓度增加,折皱回复角得到提高,而断裂强力下降。用 NaOH 溶液进一步处理后,断裂强力有明显的提高,其值也列于表 5-1 中,恢复的这部分断裂强力是由于交联引起的。焙烘温度与折皱回复角的关系如图 5-1。从图中可以看出,在同一焙烘温度,整理液浓度越大,折皱回复角越大,可以用下列公式表达:

$$W = 37.04 + 2.67D + 0.27T \quad r^2 = 0.99688 \quad (5-1)$$

式中: W —织物的折皱回复角,°;

T —焙烘温度,°C;

D —BTCA 的浓度,%。

表 5-1 整理后苧麻织物的折皱回复角和断裂强力

焙烘温度 /℃	BTCA 浓 度/%	DP 整理后 强力 F_1 /N	进一步经 NaOH 处理后强力 F_2 /N	折 皱 回 复 角 WRA/°	由交联造成的 强力损失/%
145	2	219.6	223.7	86.9	1.5
	4	211.1	221.4	87.3	3.7
	6	201.9	219.6	88.9	6.4
	8	196.6	256.0	89.8	21.5
	10	191.7	262.0	90.4	25.5
165	2	209.6	233.2	92.4	8.5
	4	197.0	235.5	94.4	13.9
	6	180.1	218.8	97.1	14.0
	8	150.8	205.4	101.4	23.1
	10	125.0	206.3	106.2	29.4
180	2	171.4	203.2	92.5	11.5
	4	168.3	217.9	100.5	18.0
	6	146.8	204.1	105.7	20.7
	8	121.7	210.5	107.5	32.2
	10	105.7	204.4	110.9	35.7
200	2	143.3	182.5	96.6	14.2
	4	69.3	161.0	124.3	33.2
	6	63.4	165.2	128.8	36.9
	8	60.6	168.3	132.2	39.0
	10	52.9	167.2	132.4	41.4

注：原样的断裂强力为 276.2N，折皱回复角为 77.6°。所测折皱回复角均为经向缓弹回复角。

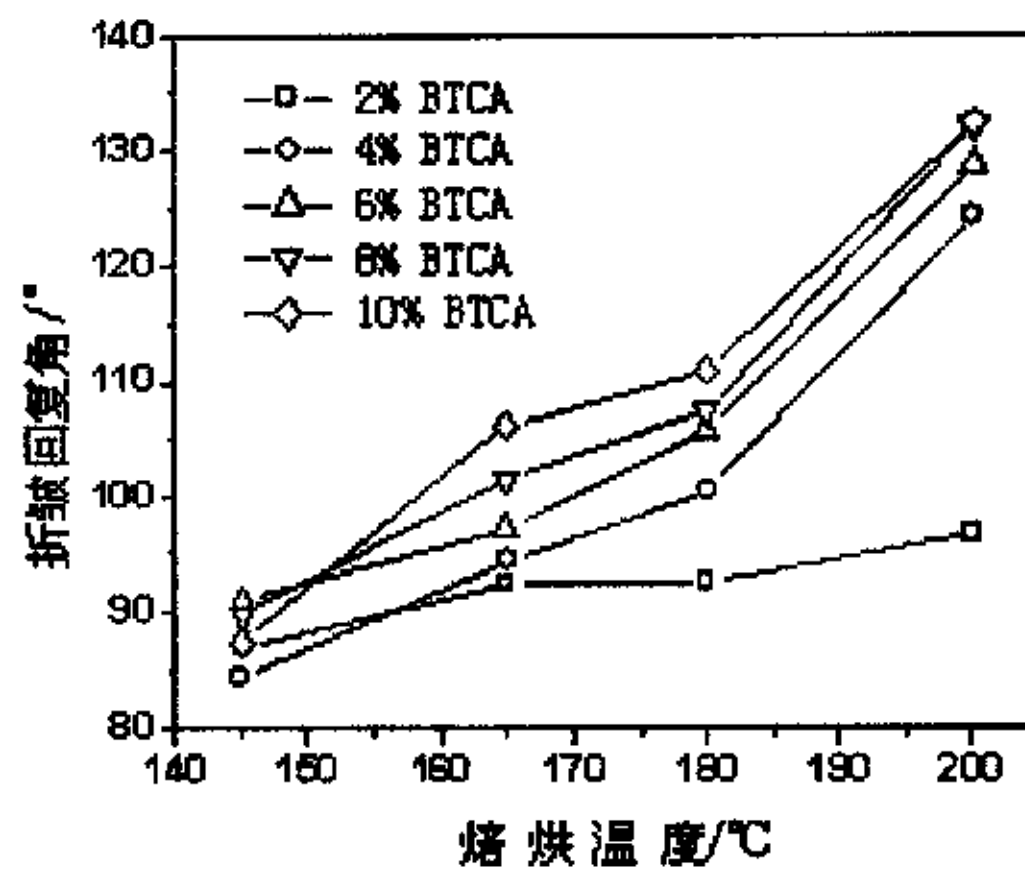


图 5-1 焙烘温度与折皱回复角的关系

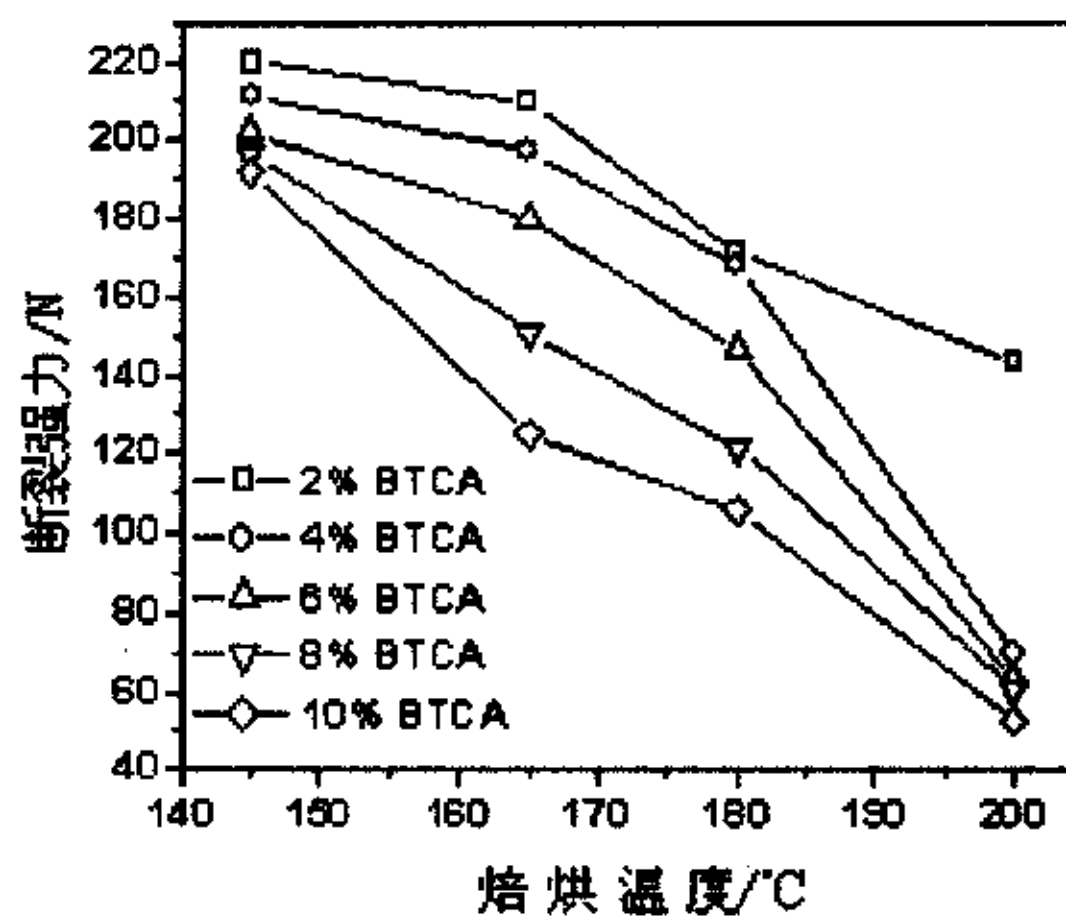


图 5-2 焙烘温度与断裂强力的关系

图 5-2 为焙烘温度与断裂强力的关系，很明显，织物的断裂强力随着焙烘温度的升高而减小，这是因为焙烘温度越高，酸性作用以及交联作用越强。在同一焙烘温度，整理液浓度越高，断裂强力越小，可以用下列公式表达：

$$F_1 = 482.61 - 8.02D - 1.61T \quad r^2 = 0.95522 \quad (5-2)$$

式中： F_1 —DP 整理后的强力，N。

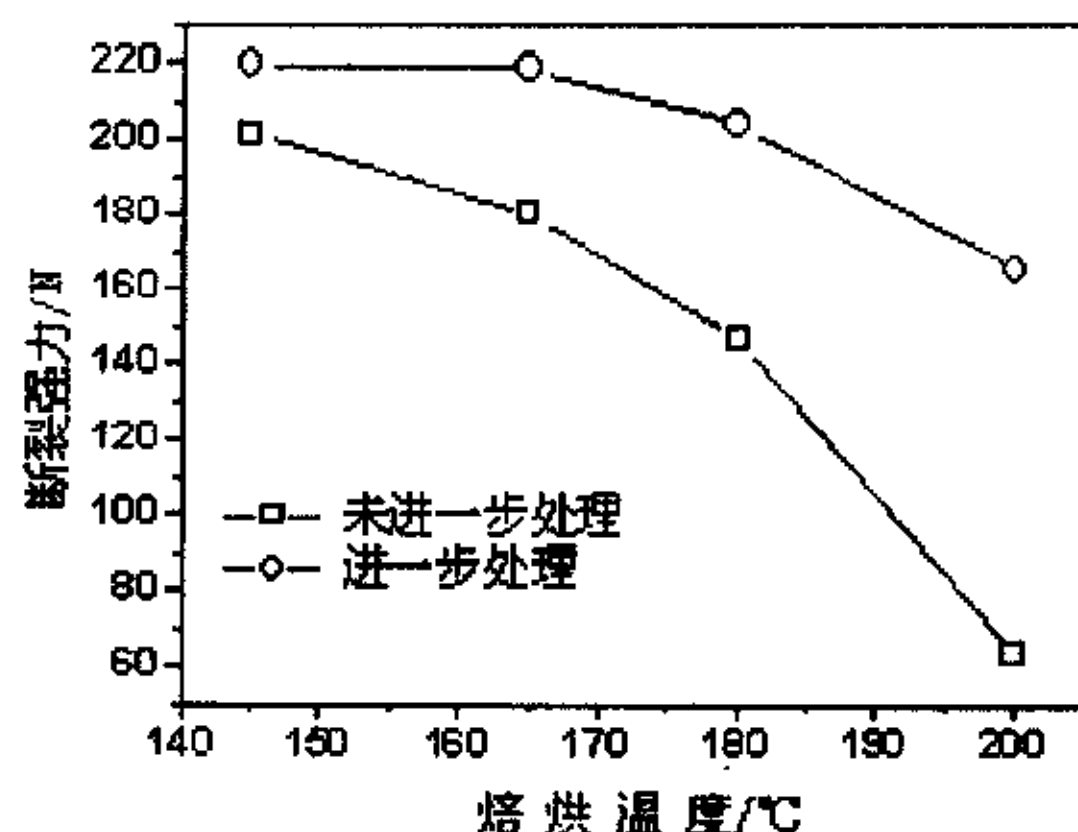


图 5-3 6%BTCA 处理有或没有进一步经 NaOH 处理时焙烘温度与断裂强力的关系

图 5-3 为 DP 整理后的断裂强力和进一步经 NaOH 处理后的断裂强力对比。从图 5-3 中可以看出，焙烘温度越高，两者的差距也越大，说明温度越高，交联程度越高，引起的断裂强力损失越严重。但是这部分的强力回复是以折皱回复角为代价的，经水解处理后，折皱回复角恢复到原状。

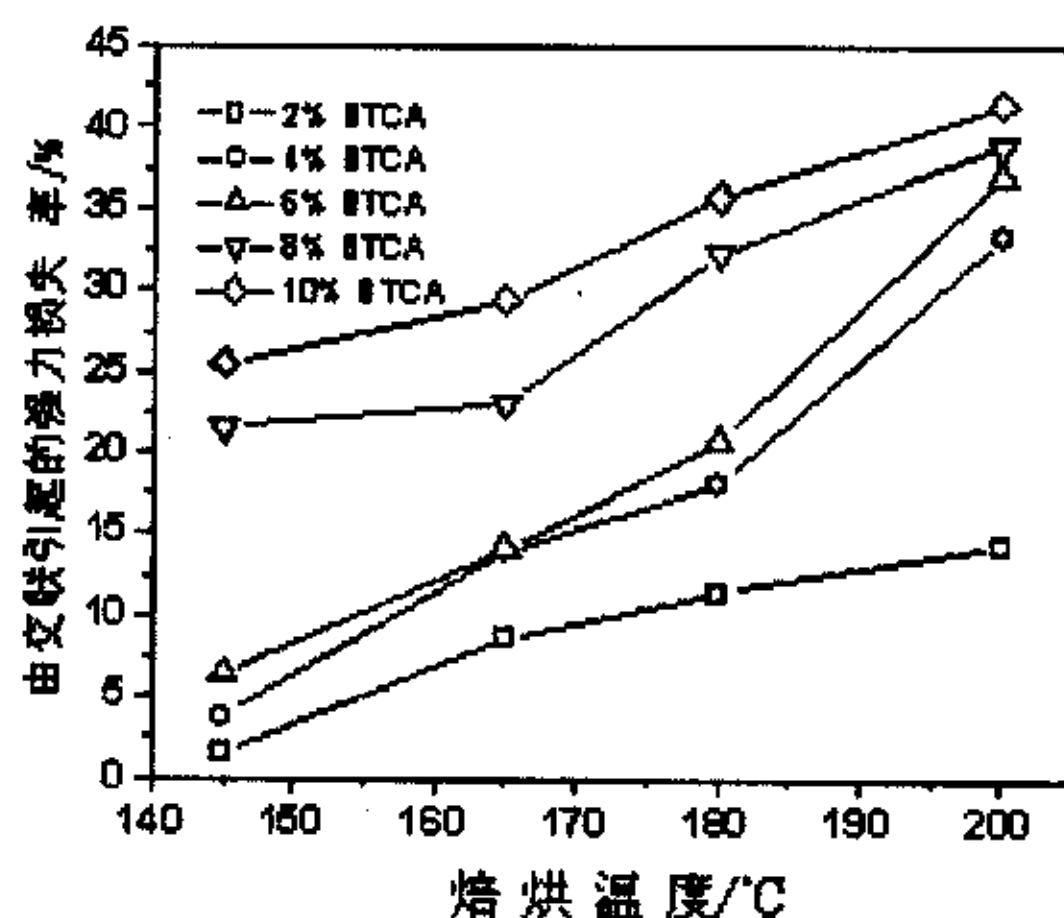


图 5-4 交联造成的强力损失与焙烘温度的关系

通过 NaOH 溶液处理后，苧麻织物经 BTCA 整理交联形成的酯键被破坏，从而断裂强力得到部分回复。由交联造成的强力损失百分率为：

$$R = \frac{F_2 - F_1}{F_0} \times 100\% \quad (5-3)$$

式中： F_2 —去除酯键后的断裂强力；

F_0 —原样断裂强力。

R 值如表 5-1 中所示。从图 5-4 可以看出，焙烘温度越高，整理液浓度越高，由交联引起的强力损失也越大，交联有分子间交联和分子内交联，分子内交联对折皱回复性没有贡献，但引起织物断裂强力的下降。因此，为了降低织物的强力损失，必须

降低整理液浓度或焙烘温度，或者施加张力减小分子内的交联。

5.1.2 BTCA 浓度对苧麻织物的影响

整理液的浓度也对织物的折皱回复性有明显的影响，选取适当的浓度，既不会造成浪费，也不会因为酸性太强而使断裂强力损失严重，当然，浓度太小，交联不充分，也达不到抗皱的目的。

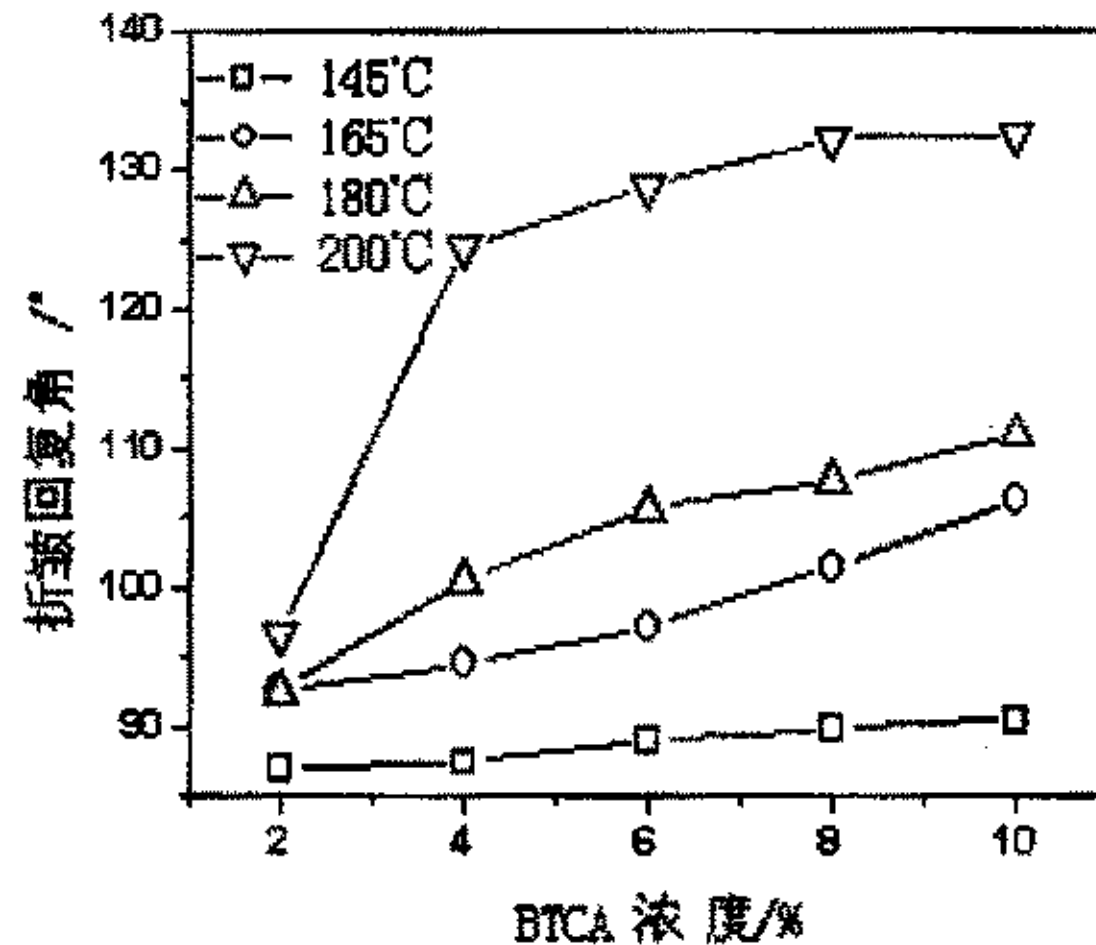


图 5-5 整理液浓度与折皱回复角的关系

织物的折皱回复角随着 BTCA 浓度的增加而上升，如图 5-5。从图中可以观察到，折皱回复角受焙烘温度的影响很明显。当焙烘温度为 145°C，折皱回复角随 BTCA 浓度的变化不明显，只有少许的增加，抗皱性未得到充分改善。但是当焙烘温度升高到 200°C 时，折皱回复角随着 BTCA 浓度的增加而急剧上升，当浓度达到 4% 时上升有所减缓。这说明当 BTCA 浓度达到 4% 时，交联已经比较充分，继续增加 BTCA 浓度，交联程度增加不显著。

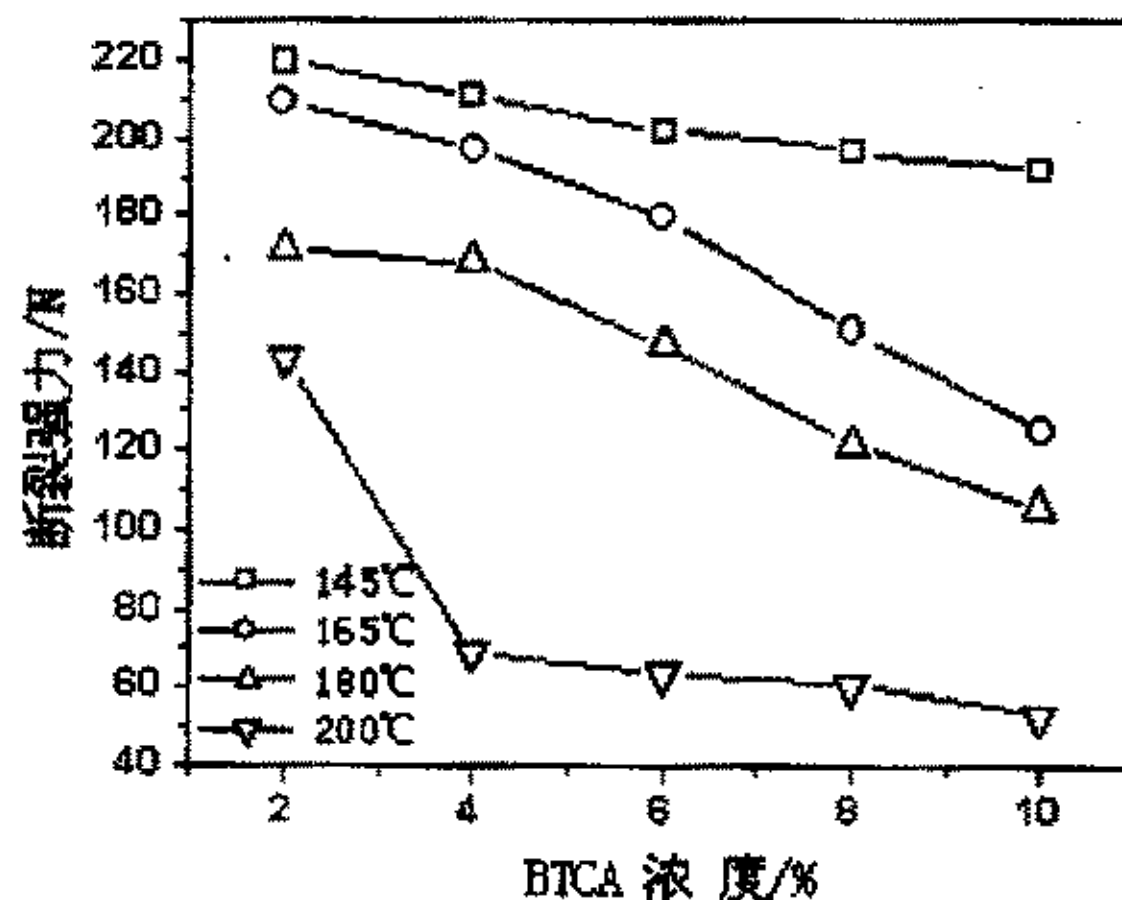


图 5-6 整理液浓度与断裂强力的关系

从图 5-6 可以看出，织物的断裂强力随着 BTCA 浓度的增加而减小。当焙烘温度

较低如 145℃, 断裂强力下降比较缓和, 但是当继续升高温度时, 断裂强力明显下降, 特别是温度达到 200℃, 断裂强力明显降低。当 BTCA 浓度达到 4% 及以上时, 织物的断裂强力下降趋缓, 说明在整理过程中, 焙烘温度对织物的断裂强力的影响程度要比 BTCA 浓度对它的影响程度大得多。

从以上分析可得, 在焙烘温度为 200℃、BTCA 浓度高于 4% 时, 织物的折皱回复角、断裂强力随 BTCA 浓度的变化趋势都比较缓和, 说明继续增加 BTCA 浓度, 交联度并没有呈线性增加。

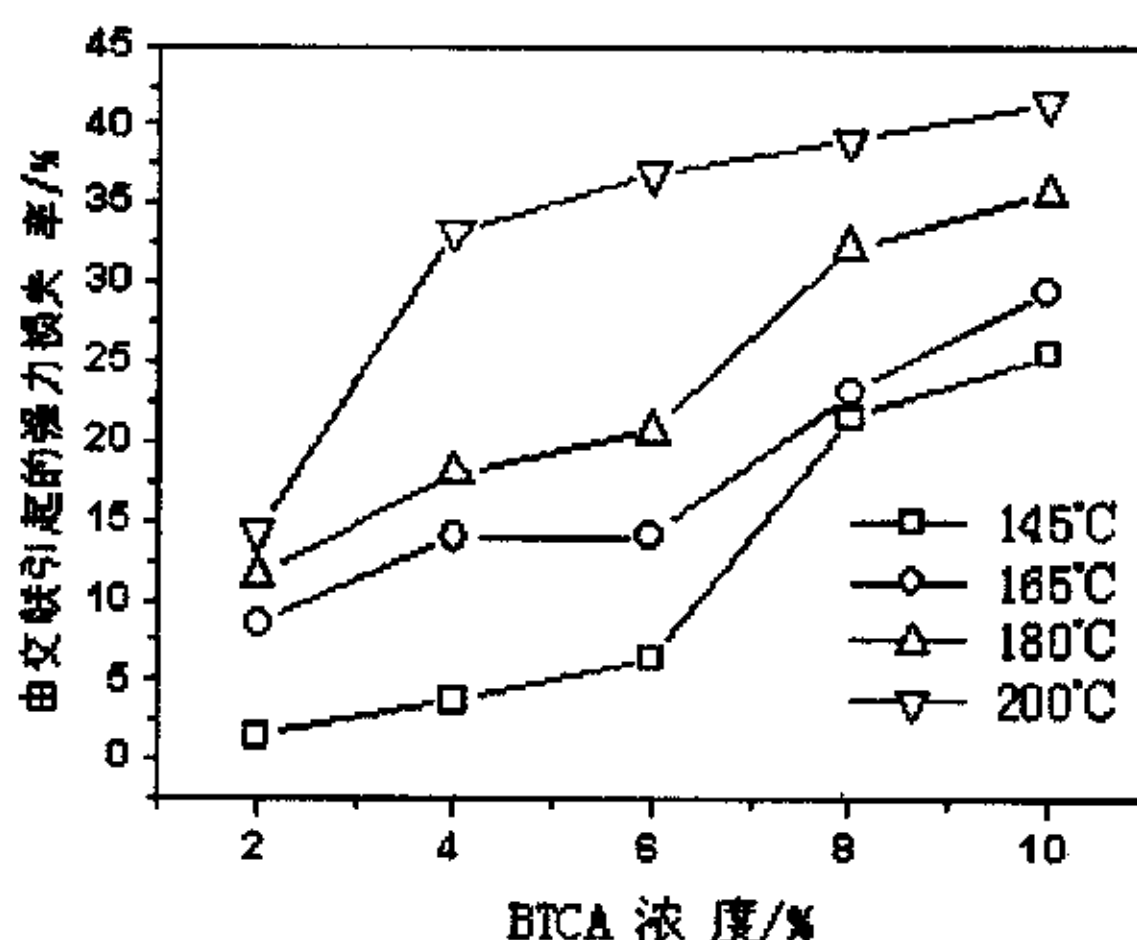


图 5-7 整理液浓度与交联引起的强力损失率的关系

图 5-7 为 BTCA 浓度与由交联引起的断裂强力损失的关系曲线。交联引起的强力损失率随着 BTCA 浓度的增加而增大, 也就是说, BTCA 浓度越大, 交联引起的强力损失率也越大, 这是因为较高的整理液浓度导致了更多纤维大分子的交联作用。从图中还可以看出, 焙烘温度越高, 交联引起的强力损失也越大, 而且随着温度的升高, 关系曲线有所平缓, 说明在低温下交联引起的强力损失受 BTCA 浓度的影响很大, 而在高温下, 交联引起的强力损失受它的影响比较小。

5.1.3 施加张力对织物折皱回复角、断裂强力的影响

我们已经知道织物在整理过程强力明显下降, 主要有以下几个因素引起的: 整理液或催化剂的酸性导致纤维的解聚合作用, 结晶度的降低, 以及纤维素大分子的交联作用。纤维的交联作用又分为分子内交联和分子间交联。分子间交联能够提高纤维素纤维的弹性模量, 从而达到抗皱的目的; 而分子内交联则不能提高织物的折皱回复角, 反而降低了织物的断裂强力, 因此, 在整理过程中, 应尽量减少分子内交联, 增加分子间交联。

在交联剂与纤维大分子酯化形成的交联网络模型中, 由于分子之间的交联, 交联程度提高了, 以及链的相对运动较多地受到了限制, 这就使得在各个链上应力均衡分配的键的运动机会相对变少。若外力作用在同一个大分子链上, 并超过其拉伸强度, 此链将会断裂, 引起纤维强力的急剧下降。当这种情况发生时, 两相邻链段

的每个链段上的负荷，会增加原先作用在同一个大分子链段上的负荷的一半，这样也会导致纤维的断裂。另一方面，当分子内部形成交联时，大分子的活动性会大大地降低，减小受到拉伸时应力分配的均衡性，研究认为，大分子的内交联是引起强力损失的主要原因^[88]。所以，实验中，我们给苧麻织物施加张力，尽量减小分子内交联，使得纤维在受到拉伸时，应力分配均匀，提高其强力保留率。

在织物焙烘过程中施加适当张力，增加了纤维素大分子的取向，纤维的受力较均匀，断裂强力增加；而且施加张力有利于增加大分子内官能团之间的距离，减少了大分子的内交联，增加了大分子的分子间交联形成的几率，从而使断裂强力得到提高。然而，施加太大的张力，织物的断裂强力反而有所下降，这可能是由于过大的张力使大分子的链段断裂，分子结构遭到破坏而致。

表 5-2 中数据表明在焙烘过程中对织物施加一定的张力，织物的断裂强力得到改善。预加张力小于 40N 时，织物的折皱回复角比未施加张力的都要大，这可能是由于高温定形的作用，但是当施加的张力达到 40N，即原样的 20%时，织物的折皱回复角急剧下降，可能是由于过大的张力使织物变形，织物遭到破坏，在实验过程中也可以观察到此现象。

表 5-2 预加张力与折皱回复角及织物强力保留率之间的关系

预加张力 /N	苧麻布强力 /N	强力保留率 %	WRA /°
0	80.46	39.1	112.3
5	104.3	50.6	115.2
10	111.4	54.0	118.0
15	121.2	58.8	120.2
20	132.2	64.1	129.7
25	146.7	71.1	124.8
30	152.1	73.8	124.3
35	141.3	68.5	123.7
40	123.8	60.0	91.8

注：原织物断裂强力为 206.2N，经向缓弹折皱回复角为 78.6°。

图 5-8 中表明当施加张力为 30N 时，织物的断裂强力值最大，强力保留率提高到 73.8%，而未施加张力的强力保留率仅为 39.1%。但是继续增加施加的张力，断裂

强力下降,折皱回复角也有下降趋势,特别是施加的张力达到 40N 时,折皱回复角发生了急剧下降,织物的抗皱性变差,因此施加的张力不宜过大,一般为织物强力的 15%左右为最佳。

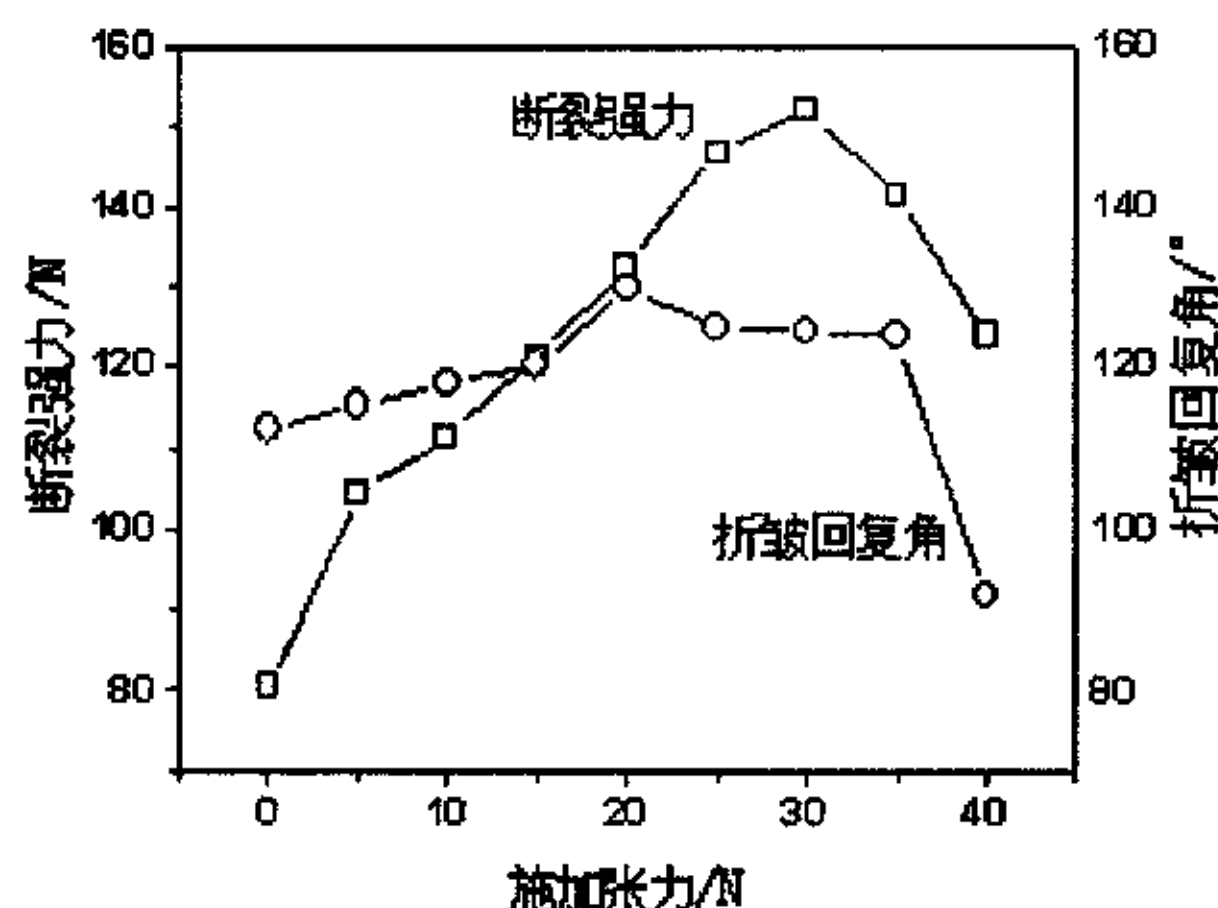


图 5-8 织物断裂强力、折皱回复角与施加张力的关系

5.2 改善苧麻织物断裂强力方法的探讨

苧麻纤维虽是一种纤维素纤维,但其纤维素的含量较低,在免烫整理过程中,无法提供足够多的纤维素分子与整理剂进行交联反应,影响了折皱性的提高;而且,苧麻纤维的分子链排列紧密,结晶度和取向度都较高,可供整理剂分子进入并与纤维素大分子发生交联反应的空隙体积小、数量小,也影响了织物折皱性的提高;再者,苧麻纤维中无定形区的反应性基团所占比例较少,分布不均匀,使得纤维分子与整理剂分子反应后形成的交联键在纤维内部分布不均匀,受外力作用后应力集中现象加剧,经整理后织物的断裂强力损失严重^[81]。

苧麻织物整理后强力损失主要与整理液浓度、焙烘温度,纤维的聚合度以及纤维的超分子结构、分子内交联有关。经过交联整理后苧麻纤维的结构单元间引入了一定数量的共价交联,各单元间的移动性受到限制,负担外力的情况更不均匀,引起纤维的强力下降,从而导致了织物强力下降。由于交联引起的强力损失可以通过碱液处理得到回复,而由于酸降解引起纤维聚合度的变化,结晶度的变化以及取向度的变化而导致的纤维强力损失是不可恢复的,温度越高,或者浓度越高,强力损失越严重。因此在整理过程中要兼顾免烫效果和强力损失两个方面。织物在正常服用过程中显出的机械强力主要有三种:(1)服装的贴身部分受拉伸力作用的断裂强力;(2)织物受到撕扯而引起的撕破强力;(3)织物表面与其它表面摩擦而引起的耐磨强力^[56]。

能够改善免烫整理苧麻织物的断裂强力的措施主要可以分为:(1)通过降低焙烘温度来减少强力损失。能够降低焙烘温度的方法目前有使用适当的催化剂或采用辐射技术。已有研究表明^[85]空气低温等离子体技术可以代替棉织物防皱整理工艺中的焙烘

工序。等离子体中的分子、原子和离子渗入到材料表面,与材料表面的整理剂发生能量交换,可促进整理剂与织物发生交联反应,以代替焙烘工序。由于这些高能量离子只在织物表面作用,因此不会损伤织物的内部组织;(2)通过提高整理剂在纤维素纤维无定形区的分布均匀性,降低纤维内部的强力损失;(3)通过在交联过程中向纤维材料定向施加张力的方法增加大分子的取向和增加大分子内官能团之间的距离,使尽可能只形成大分子的分子间交联,减少大分子的内交联;(4)通过添加某种添加剂来降低整理浴中的酸性,以减少由酸性导致的强力损失。

5.2.1 添加三乙醇胺提高苧麻织物的断裂强力

三乙醇胺是一种极性很强的有机化合物,对纤维素能起到溶胀作用,有利于打开纤维分子间的氢键,帮助整理剂向内部渗透和扩散。同时,三乙醇胺又为弱碱性物质,能协同次亚磷酸钠对 BTCA 和纤维素的酯化起催化作用^[86]。在处理过程中三乙醇胺的碱性又能降低 BTCA 的酸度,提高整理剂的 pH 值,从而起到缓冲作用,避免在高温作用过程中,酸性对纤维素的损伤^[87]。此外,三乙醇胺本身有羟基,在高温下可与 BTCA 等多元羧酸上的羧基发生共聚反应,与其形成三维网状结构的共聚物。一方面,这种共聚物有较大的柔韧性,另一方面,这种反应提高了支链的平均长度和接枝度,从而降低了纤维的脆化性能,提高了纤维的断裂强力。

表 5-3 整理后苧麻织物的折皱回复角和断裂强力

TEA 浓度 /%	断裂强力 /N	强力保留率 /%	折皱回复角 /°
0	134.6	48.7	110.3
1	171.2	62.0	105.2
2	176.6	63.9	101.6
3	186.2	67.4	100.1
4	231.8	83.9	91.7
5	260.4	94.3	87.5

注: BTCA 浓度为 6%, SHP 的浓度为 3%, 原织物强力为 276.2N。所测为经向缓弹折皱回复角。

从表 5-3 中可以明显的看出随着三乙醇胺浓度的增加,织物的断裂强力得到了提高,而折皱回复角稍微有所下降,这与已报到的内容相符^[86]。当三乙醇胺浓度达到 5%时,也就是 BTCA: TEA = 1.2:1 时,织物的断裂强力保留率很高,但是此时的折皱回复角较低,抗皱性不能满足要求。

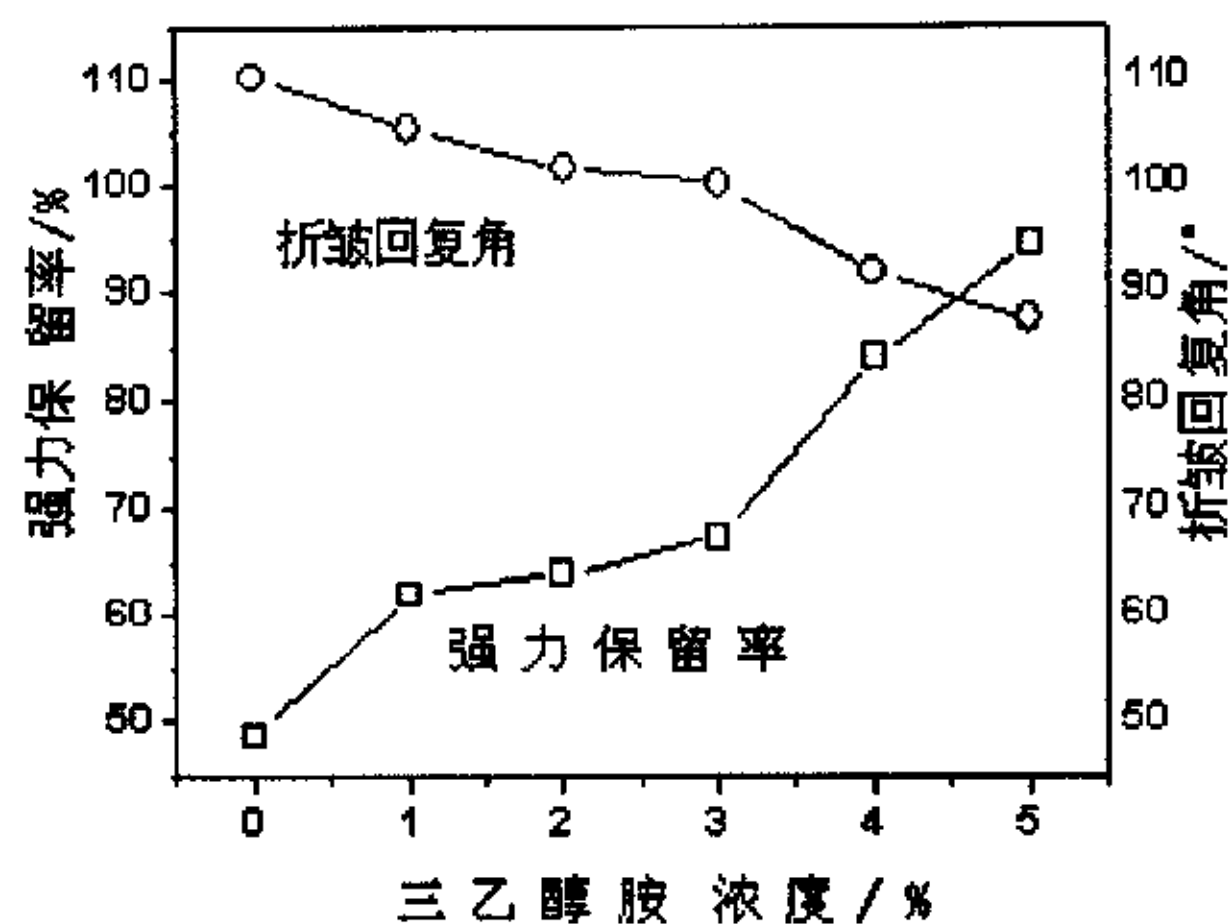


图 5-9 三乙醇胺浓度与织物折皱回复角、强力保留率的关系

图 5-9 中表明强力保留率随着三乙醇胺浓度的增加而增加, 而折皱回复角有少量的减小。但三乙醇胺浓度高于 3% 时, 虽然断裂强力保留率还有所提高, 但折皱回复角下降趋势加快, 因而它的浓度不宜高于 3%。

5.2.2 添加聚乙二醇 (PEG-400) 提高织物断裂强力

表 5-4 整理后苧麻织物的折皱回复角和断裂强力

PEG-400 浓度 /%	断裂强力 /N	强力保留率 /%	折皱回复角 /°
0	111.1	45.0	112.0
1	126.7	51.3	108.0
2	130.8	53.0	107.2
3	140.4	56.9	105.8
4	125.9	51.0	100.9
5	98.6	40.0	96.6
6	85.5	34.6	96.1

注: BTCA 浓度为 6%, SHP 的浓度为 3%, 原织物强力为 246.9N。所测为经向缓弹折皱回复角。

聚乙二醇的加入增加了与纤维交联的较低分子量的聚酯产物, 也增加了交联的支化度和平均长度。但是, 和三乙醇胺一样, 聚乙二醇的羟基还会与纤维素大分子上的羟基发生交联竞争作用, 从而对织物的弹性产生消极作用。同时它又是一种极性很强

的溶胀剂，有利于交联剂向纤维内部的渗透和扩散，提高交联的均匀性，这又有利于织物弹性的提高^[87]。因此，有必要选择适当的浓度。

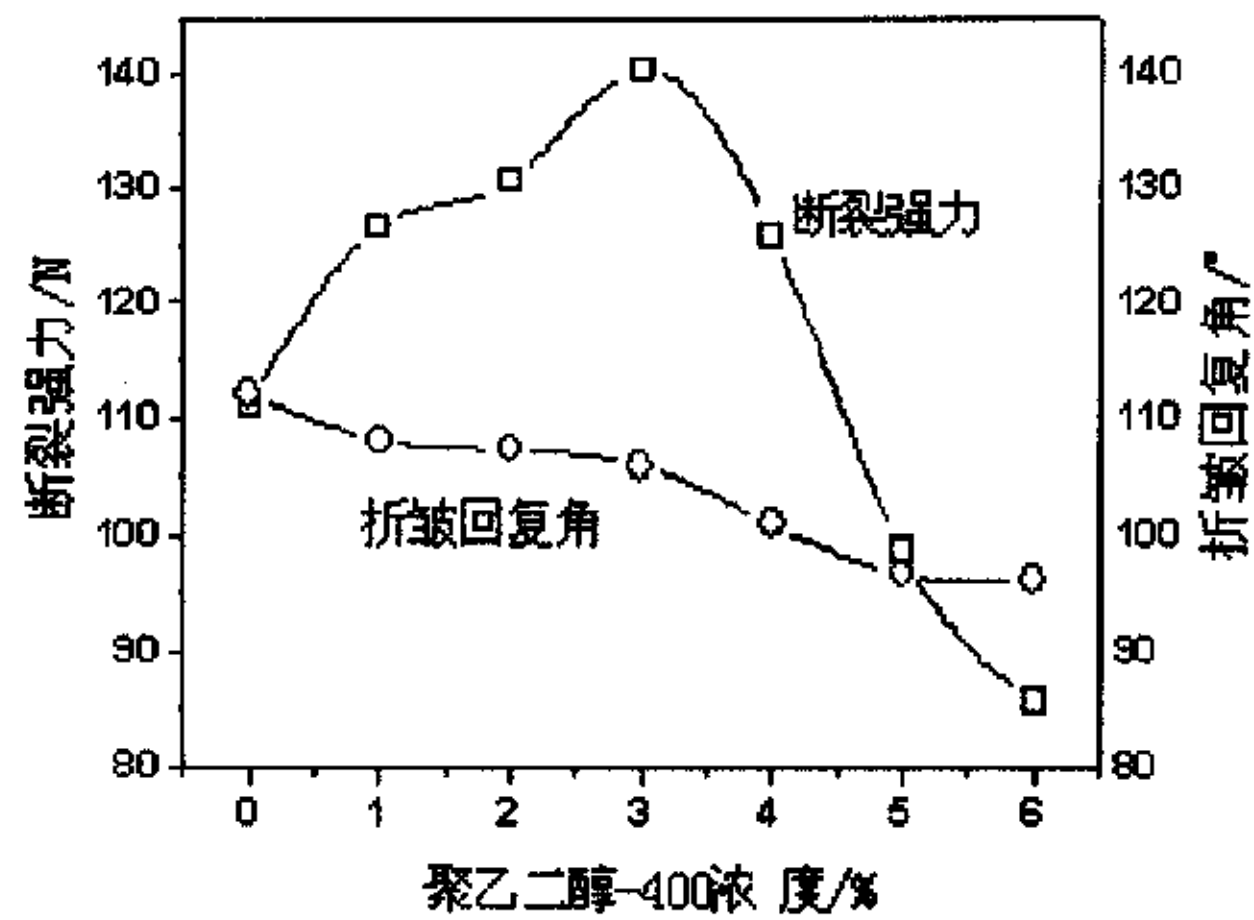


图 5-10 聚乙二醇浓度与织物断裂强力、折皱回复角的关系

从图 5-10 中可以看出，添加聚乙二醇-400 可以提高织物断裂强力，但过量的聚乙二醇则会使强力降低，折皱回复角随着聚乙二醇浓度的增加而略有减小。但聚乙二醇浓度为 3% 时，织物的断裂强力最高。为了兼顾断裂强力和折皱回复角，因而可以在实验中选择 3% 的聚乙二醇来提高织物的断裂强力。

6 结论

6.1 本课题的主要结论

本课题的主要结论有以下几点:

1. 在交联整理过程中, 苎麻织物的断裂强力严重下降。影响断裂强力下降的主要原因有: 酸降解引起的解聚合作用, 酸腐蚀引起晶体和结晶度的减小, 取向的变化, 以及纤维大分子的交联作用等等。在众多的影响因素中, 交联引起的强力损失最大。

2. 酸降解使得纤维的大分子链遭到破坏, 导致纤维分子量的降低。整理剂浓度越高, 酸性越强, 纤维分子量的下降越严重; 焙烘温度越高, 降解和交联作用越强, 分子量下降越严重。分子量的下降必然导致断裂强力的降低, 特别是浓度达到 8% 或焙烘温度达到 200℃ 时, 断裂强力损失均在 70% 以上。

3. 在交联整理过程中, 随着 BTCA 浓度、焙烘温度的增加, 纤维的断裂强力、结晶度以及晶粒度都在减少。晶粒度的减少会导致结晶度的减小, 从而导致断裂强力降低。为了减小强力损失, BTCA 浓度不宜超过 6%, 焙烘温度不宜超过 180℃。从实验中还初步得出, 焙烘温度和酸性对于破坏晶体表面有不同的作用。

4. 整理液浓度对声速值的影响没有规律, 但焙烘温度与声速值存在一定的关系。当焙烘温度低于 200℃ 时, 声速值随着焙烘温度的升高而下降, 也就是纤维的取向度随着温度的升高而减小。但是当温度达到 200℃ 时, 声速值又有所增加, 即取向度增加, 排列更规整。在焙烘过程中对纱线施加一定的张力可以提高纤维大分子的取向, 使其断裂强力得到改善。

5. 整理工艺对织物的断裂强力以及折皱回复角有明显影响。焙烘温度越高, 整理液浓度越高, 折皱回复角越大, 而断裂强力越小, 焙烘温度不宜超过 200℃, BTCA 浓度不宜超过 8%。用 NaOH 处理后, 交联形成的酯键被破坏, 断裂强力得到部分回复, 但折皱回复性得不到提高。

6. 在焙烘过程中施加一定的张力可以提高织物断裂强力, 施加张力的以原样断裂强力的 15% 为宜, 此时织物的强力保留率提高到 70% 左右。焙烘过程中通过预加张力可以提高大分子的取向, 减少大分子的内交联, 最终使得纤维在受到拉伸时, 应力集中现象减少, 强力保留率提高。

7. 苎麻织物在整理过程中, 添加三乙醇胺或聚乙二醇-400 也可以提高织物的断裂强力, 但添加剂的浓度不宜过大, 以 3% 浓度为宜, 在此浓度断裂强力保留率达到最高而折皱回复角也不至于降低很多, 可以满足要求。

6.2 本课题进一步工作的展望

本课题尚有一些需要进一步完善的地方：

1. 由于时间有限，本课题的理论深度不够，还需查阅并分析大量相关文献，获得必要的理论知识。

2. 本课题还可以继续深入地进行研究，如对苧麻物理指标的探讨，以及整理过程中纤维大分子的内部变化、交联程度的变化情况都可以再度深入地研究。

参考文献

- [1] 山下晋三, 金子束助编, 交联剂手册[M], 北京, 化学工业出版社, 1990, 398-450
- [2] 王菊生, 孙铠主编, 染整工艺原理(第二册)[M], 北京, 纺织工业出版社, 1984
- [3] 姚穆, 周锦芳等编, 纺织材料学(第二版)[M], 北京, 纺织工业出版社, 1993
- [4] 杨乐芳, 提高丝绸织物抗皱性的方法[J], 丝绸, 2004, (4): 32-33
- [5] British Patents 201473 and 291474
- [6] 陈松, 刘庆, 宋绍玲, 无醛免烫整理剂对棉织物整理研究[J], 印染, 2000, (7): 5-8
- [7] 陈荣圻, 王建平, 2002年 Oeko-Tex 标准100最新版本[J], 印染, 2002, (5): 26-31
- [8] 周芹, 室内空气中甲醛的危害及测试方法[J], 甲醛与甲醇, 2004, (1): 34-36
- [9] 周宏湘, 在耐久定形整理中甲醛清除剂的作用[J], 印染助剂, 1988, 5(2): 40-43
- [10] 王学杰, 许炯, 国内无甲醛免烫整理研究状况[J], 印染, 1998, 24(7): 51-55
- [11] Welch CM, *et al*, Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-free Durable Press Finishing of Agents Part 2: Catalyst, Additive, and Durability Studies[J], Textile Research Journal, 1988, 58(8): 480-486
- [12] Welch CM, *et al*, Ester Crosslinks: A Route to High Performance Non-formaldehyde Finishing of Cotton[J], Textile Chemist and Colorist, 1989, 21(2): 13
- [13] Welch CM, *et al*, Durable Press Finishing without Formaldehyde[J], Textile Chemist and Colorist, 1990, 22(5): 13
- [14] Trask-Morrell B.j. and Andrews B.A.K., Thermoanalytical Ranking of Catalysts for Use with Polycarboxylic Acids as Durable Press Reactants [J], Textile Research Journal, 1992, 62(3): 144
- [15] 树脂整理应用技术编写组, 树脂整理应用技术[M], 北京, 纺织工业出版社, 1987
- [16] 侯永善, 染整工艺(第二册)[M], 北京, 纺织工业出版社, 1984
- [17] 王学杰, 许炯, 我国纺织品免烫整理的研究现状[J], 纺织科学研究, 1999, (2): 29-34
- [18] 沈勇等, DMEDHEU 整理织物的性能和质量研究[J], 印染, 1995, 21(7): 5-9
- [19] 董永春, 酸性染料与 DMEDHEU 类整理剂之间的反应研究[J], 天津纺织工学院学报, 1997, 16(1): 30-36
- [20] 朱谱新, 水溶性聚氨酯应用于涂料轧染、树脂整理一浴法[J], 印染助剂, 1988, 5(2): 24-29

- [21] 梅士英等, 蚕丝和丝/毛混纺织物防皱性能研究[J], 苏州丝绸工学院学报, 1991, (11): 28-36
- [22] 马冰洁等, 亚麻织物树脂整理的研究[J], 黑龙江纺织, 1994, (1): 1-4
- [23] 董永春等, 水系热反应性聚氨酯整理剂的合成和应用研究[J], 纺织学报, 1995, 16 (3): 9-12
- [24] 杨定国, 含毛混纺织物防皱树脂的合成与整理工艺[J], 西北纺织工学院学报, 1995, 9 (4): 316
- [25] 王小红等, 真丝绸的聚氨酯弹性整理[J], 丝绸技术, 1996, 4 (4): 1-3
- [26] 高铭等, 无甲醛整理剂 CTA 的应用研究[J], 山东纺织科技, 1987, (4): 21-25
- [27] 崔浩然, 织物整理剂 CTA 的应用试验[J], 江苏印染, 1989, (2): 36-37
- [28] 马俊, CTA 整理剂在纯棉花布、涤棉杂色布上的应用[J], 印染, 1989, 15 (5): 40-44
- [29] 袁瑞梅, 无醛整理剂在 CTA 在中长织物上的应用[J], 山西纺织, 1990, (1): 33-34
- [30] 殷立德等, 对应用天然型织物整理剂壳聚糖的探讨[J], 纤维标准与检测, 1991, (11): 15-18
- [31] 黄玉丽等, 用壳聚糖对织物进行化学处理[J], 北京纺织, 1996, (1): 31-33
- [32] 严淑兰等, 降解壳聚糖用于棉的抗皱整理[J], 染整技术, 2001, 23 (3): 13-17
- [33] Gagliardi DD, Shippee FB, American Dyestuff Reporter, 1963, 52(4): 300
- [34] 华载文等, AR508 非甲醛防皱防缩整理剂及应用研究[J], 纺织学报, 1995, 16 (3): 28-30
- [35] Andrews, B.A.K., et al. Safety of Sodium Hypophosphite Catalyst under Textile Finishing Conditions [J], Textile Chemist and Colorist, 1992, 24 (6): 27
- [36] 徐宏世, 高支棉府绸无甲醛防皱整理研究[J], 印染助剂, 1998, 15 (5): 22-25
- [37] Rowland, S.P., et al., Introduction of Ester Cross Links into Cotton Cellulose by a Rapid Curing Process[J], Text. Res. Journal., 1967, 37 (11): 933-941
- [38] 张济邦, 多元羧酸 BTCA 免烫整理现状和发展趋势[J], 印染, 1999, 25 (5): 42-48
- [39] 王学杰, 许炯, 王蝶依, 全棉衬衫的 BTCA 免烫整理[J], 印染, 1999, 25 (4): 30-31
- [40] Yang, C.Q., FT-IR Spectroscopy Study of the Ester Crosslinking Mechanism of Cotton Cellulose[J], Text. Res. Journal., 1991, 61 (8): 433-440
- [41] Yang, C.Q., Effect of pH on Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabric: FT-IR Spectroscopy Study Part I: Ester Crosslinking[J], Text. Res.

- Journal., 1993, 63 (7): 420-430
- [42] Yang, C.Q., Effect of pH on Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabric: FT-IR Spectroscopy Study Part II : Formation of the Anhydride Intermediate [J], Text. Res. Journal., 1993, 63 (12): 706-711
- [43] Wang X, Charles Q Yang, TRJ, 2000, 70(1): 64-70
- [44] Laemmermann D, Melliand Textiler, 1993, (3): 274
- [45] Morris, N.M., Andrews, B.A.K, and Catalano, E.A., Determination of Polycarboxylic Acids on Cotton Fabric by FT-IR Spectroscopy[J], Textile Chem. Color., 1994, 26(2): 19-21
- [46] Charles Q Yang, TRJ, 2001, 71(3): 201-206
- [47] 王蕾, 陈克宁, 多元羧酸防皱机理的探讨[J], 印染, 2002, (9):
- [48] 刘昌龄译, 耐久定形整理棉织物的机械强力: 多羧酸对纤维素酸性降解和交联的影响[J], 印染译丛, 2000 (5), 54-59
- [49] Kang, I. S., Yang, C. Q., Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabrics, Part I: Effects of Acid Degradation and Crosslinking of Cellulose by Polycarboxylic Acids [J], Textile Res. J., 1998, 68 (11): 865-870
- [50] Rebenfeld, L., Single-Fiber Resin Finishing Treatments of Viscose Rayon; Effects of Tension [J], Textile Res. J., 1964, (34): 168-171
- [51] Rebenfeld, L., Response of Cottons to Chemical Treatments Part V: Effects of Tension During Single-Fiber Resin Finishing[J], Textile Res. J., 1962, (32): 202-211
- [52] Segal, L., and Timpa, J. D., Strength Losses and Structural Changes in Cotton Fabric Crosslinked with Dimethylolethyleneurea [J], Textile Res. J., 1973, 43: 185-194
- [53] Xu, W. L., and Li, Y., Crosslinking Analysis of Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing on Cotton Fabrics and Strength Retention Improvement[J], Textile Res. J. 2000, (70): 588-592
- [54] Xu, W. L., and Li, Y., Cotton Fabric Strength Loss form Treatment with Polycarboxylic Acids for Durable Press Performance [J], Textile Res. J. 2000, (70): 957-961
- [55] 陈益人, 开发麻类装饰织物前景开阔[J], 广西纺织科技, 2000, 29 (1): 38-39
- [56] 胡逊, 多羧酸与纤维素纤维酯化反应机理和柠檬酸整理的性能[D], 东华大学, 博士, 2001
- [57] 曹万里, 多元羧酸无甲醛防皱整理面临的问题与对策[J], 印染助剂, 2001, 18 (1): 1-3

- [58] 赵迪麟主编, 化工产品应用手册[M], 上海科学技术出版社, 1995, 8
- [59] Brodmann G.L, Performance of Nonformaldehyde Cellulose Reactants[J], Textile Chemist and Colorist, 1990, 22 (11): 13
- [60] Achwal W.B., Colourage, 1992, 39 (10): 36-37
- [61] 何新杰, 梅士英, 丝素整理剂在真丝绸防皱整理剂中的应用[J], 丝绸, 1999, (5): 20-23
- [62] 高洁, 汤烈贵主编, 纤维素科学[M], 北京, 科学出版社, 1999
- [63] 复旦大学化学系高分子教研组编, 高分子实验技术[M], 上海, 复旦大学出版社, 1983
- [64] 郑昌仁编, 高聚物分子量及其分布[M], 北京, 化学工业出版社, 1982
- [65] Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science [M], Wiley-Interscience, 1969
- [66] 滕凤恩, 王煜明, 姜小龙编, X 射线结构分析与材料性能表征[M], 北京, 科学出版社, 1997
- [67] 周贵恩编著, 聚合物 X 射线衍射[M], 合肥, 中国科学技术大学出版社, 1989
- [68] 徐安定, 声速法测量高分子材料模量智能仪器的研制[J], 电气电子教学学报, 2002, 24 (3) : 43-45
- [69] 徐静波, 肖建浩等, 声速法高分子材料模量测定的智能仪器[J], 上海工程技术大学学报, 1996, 10 (1) : 18-23
- [70] 王德骥编, 苧麻纤维化学与工艺学[M], 北京, 科学出版社, 2001
- [71] Zhou L.M. et al., Tensile Strength Loss of Mercerized and Crosslinked Ramie Fabric [J], Textile Research Journal, 2003, 73 (4) , 367-372
- [72] Lewin M. et al., Functional Finish (Part A) . Handbook of Fiber Science and Technology, Volume II , Chemical Processing of Fibers and Fabric, 1983
- [73] 朱爱国等, 苧麻主要品质形状研究进展[J], 中国麻业, 2002, 24 (6) : 8-14
- [74] 姜繁昌等编, 苧麻纺纱学[M], 北京, 纺织工业出版社, 1986
- [75] 何曼君, 陈维孝, 董西侠编, 高分子物理[M], 上海, 复旦大学出版社, 1982
- [76] 孟庆涛, 程博文, 纤维素纤维的交联改性[J], 人造纤维, 1989 (1) :17-21
- [77] 丁颖, 沈勇, 王黎明, 苧麻织物免烫整理工艺参数的研究[J], 上海工程技术大学学报, 2001, 15 (1) : 38-44
- [78] 袁雨庭译, 耐久定形整理棉织物的机械强力 第二部分: 具有不同分子结构和反应性的交联剂的比较[J], 印染译丛, 2000 (6): 25-29
- [79] 马冰洁, 亚麻织物树脂整理的研究[J], 黑龙江纺织, 1994, (1): 1-4
- [80] Cabradilla. K.E, and Zeronian S.H., Factors Influence the Tensile Strength of Ramie

- [J], Apple.Polym.Sci, 1975, 19(2): 503-517
- [81] 丁颖, 沈勇, 王黎明, 改善苧麻织物免烫整理效果的方法探讨[J], 印染, 2001, (3): 12-15
- [82] 于伟东, 储才元编著, 纺织物理[M], 上海, 东华大学出版社, 2002
- [83] M.E. Millberg, A Simplified cylindrial distribution function J.Appl.Phys, 1962, 33: 1766
- [84] 宋青, 徐翔, 吴立衡, 张力对涤纶纤维声速测定结果的影响[J], 纺织科学研究, 1998, (4): 1-4
- [85] 王学燕, 焦林等, 等离子体处理对棉织物防皱整理效果的影响[J], 印染, 2004, (5): 10-12
- [86] 汪澜, 袁近, 三乙醇胺在 BTCA 抗皱整理中的应用[J], 丝绸, 2002, (8): 20-21
- [87] 权衡, 杨彦军, 添加剂对棉织物耐久定型整理品的改善[J], 染整技术, 2003, 25 (6): 10-12
- [88] 张树森译, 棉织物多羧酸耐久定型整理的交联与保留强力的改进[J], 印染译丛, (1): 21-24

攻读硕士学位期间发表的学术论文

1. 王金秀, 徐卫林, 来侃, 苧麻纤维的物理性能与交联改性后强力损失的关系, 2004 高性能纤维研发与应用技术研讨会论文集, 2004
2. 王金秀, 徐卫林, 来侃, 交联对苧麻纤维结晶度的影响研究, 新纺织, 2004, 12
3. 王金秀, 徐卫林, 来侃, 纤维素纤维无甲醛交联机理的研究, 纺织高等基础科学学报, 2004, 17
4. 王金秀, 查安霞, 来侃, 纱线芯吸的初步探讨, 武汉科技学院学报, 2004, 1

致 谢

本文是在导师徐卫林教授的精心指导下完成的。导师活跃开阔的学术思想，严谨求实的治学态度，一丝不苟的工作作风，给予我极大的影响，使我受益匪浅。在这两年半的学习时间里，徐老师在学习、生活、科研等各方面给予我极大的关心、支持和帮助。在导师的精心培养和指导下，我在科研素质和工作能力等方面有了较大的提高。在此，谨向导师徐卫林教授表示深深的敬意和谢意。

我衷心感谢来侃老师对我的关心、支持和帮助。来老师渊博的学识、严谨的学风给我留下不可磨灭的印象。尤其是来老师的坦荡胸怀以及对学生关心、爱护、支持和帮助更是激励着我不断地上进。

在论文完成过程中，得到了武汉科技学院纺织研究所李文斌老师、崔卫钢老师、张尚勇老师以及武汉理工大学和武汉大学分析测试中心多位老师的大力支持和帮助。论文工作中还得到了沈小林、方剑等许多同学的支持和帮助。在此一并致以诚挚的感谢。

王金秀

2005.3

西安工程科技学院学位论文知识产权声明

本人完全了解西安工程科技学院有关知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间学位论文的知识产权归属西安工程科技学院。本人保证毕业离校后，使用学位论文工作成果或用学位论文工作成果发表论文时署名单位仍然为西安工程科技学院。学院有权保留送交的学位论文的复印件，允许学位论文被查阅或借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存学位论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

学位论文作者签名：

王金秀

指导教师签名：

朱伟

日 期：

2005年3月18日

西安工程科技学院学位论文独创性声明

禀承学校严谨的学风与优良的科学道德，本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了本文中特别加以标注和致谢的地方外，学位论文中不包含其它人已经发表或撰写过的研究成果，不包含本人已申请学位或他人已申请学位或其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了致谢。

学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

学位论文作者签名： 王金秀
日 期： 2005年3月18日