

## 摘 要

本文对亚麻织物利用季铵基改性剂改善其染色性能进行了详细的研究。

首先通过理论分析和亚麻化学改性实验,确定了以环氧基为活性基的季铵基改性剂适宜于改善亚麻纤维的染色性能。本文通过反复实验和研究,合成了用于改善亚麻染色性能的改性剂 REF,优化了其合成工艺,REF 的最佳合成工艺为:反应物的摩尔比为 1:1,反应液的 pH 值为 7,反应温度为 80 ℃,反应时间为 180 min,最佳溶剂为:甲醇与乙醇按 1:2.5 混合的混合液,溶剂与反应物的质量比为 1:2。

利用红外光谱法研究了亚麻改性的化学机理,借助于数理统计原理优化了亚麻织物利用改性剂 REF 改性的方法和改性工艺。结果表明亚麻织物采用吸尽法的最佳改性工艺为:改性剂浓度为 40 g/L,NaOH 浓度为 15 g/L,浴比为 1:20,温度为 60 ℃,时间为 60 min。采用浸压法改性的最佳工艺条件为:改性剂浓度为 47.88 g/L,NaOH 浓度为 30.69 g/L,焙烘温度为 124 ℃,时间为 3 min。

以直接枣红 6B、活性红 X-3B、酸性金黄 G 为例,采用 X 光衍射法、红外光谱法、剥色实验及织物表面防水实验,研究了改性亚麻织物与阴离子染料之间的结合状态,结果表明改性亚麻与酸性染料之间主要靠离子间的库仑力结合,与直接染料之间在形成氢键和范德华力的基础上,还形成了离子键结合。改性亚麻与活性染料之间即可发生亲核取代反应形成共价键结合,又可形成离子间的库仑力,而且离子间的相互吸引更有利于染料上的活性基与纤维素发生亲核取代反应。

从阴离子染料上染改性亚麻织物的吸附等温线、染色亲和力、直接性、染色饱和度几个方面研究了改性亚麻织物染色的热力学原理,结果表明:改性亚麻织物染色的等温吸附线属于 Langmiur 方程的特征曲线,即按电荷吸附机理进行。而且与普通亚麻织物相比,染料对改性亚麻的直接性约提高 1 倍,染色亲和力提高约五倍。从染色饱和度看,具有多磺酸基的阴离子染料在季铵化改性亚麻织物上易发生超当量吸附。

以染色速率、扩散速率为指标研究了改性亚麻织物染色的动力学原理,结果表明:改性亚麻织物染色 15min 时几乎达到最高上染率。当亚麻织物含氮含量较小时,其染色扩散速率比普通亚麻织物的染色扩散速率增大,但含氮量增大到一定程度时,扩散速率随改性程度的增大而降低。扩散速率随染色温度的提高而提高。即染色温度越高越有利于染料的扩散。

研究了改性亚麻织物的染色性能,结果表明:与普通亚麻织物相比,改性亚麻织物用阴离子染料染色的干、湿摩擦色牢度和耐水洗色牢度指标大致相同,部分染料染色的改性亚麻织物的色牢度指标比普通亚麻织物提高 0.5 级。在充分搅拌的情况下,改性亚麻织物的匀染性和透染性良好。

研究了改性亚麻织物的服用性能,结果表明:与普通亚麻织物相比,改性亚麻织物的断裂伸长率、弹性恢复性、柔软性、悬垂性、耐磨性、吸湿性较好,且随着改性程度的增加呈增大趋势。但是改性亚麻织物的断裂强力比普通织物差,而且随着改性程度的增大断裂强力呈下降趋势;另外改性亚麻织物的通透性比普通亚麻织物稍差。

关键词: 亚麻织物;化学改性;染色性能;服用性能

## Abstract

The dyeability of flax can be improved provided the fiber is chemically modified by inducing quaternary amino groups, which has been studied in detail in this paper.

Theoretical analyze and prepare experiments have been done firstly. The results have showed that epoxy based quaternary ammonium compounds are fit for modifying the dyeability of flax. The epoxy based quaternary ammonium salt named REF has been synthesised successfully through repeated testing in this paper. The optimum synthetic technology conditions have been investigated. The results are that the ratio of mole of reaction materials is 1:1, pH of reaction bath is 7, for 180min at 80 °C. The ideal solvent is the blend of methyl and ethanol that their proportion is 1:2.5.

The studies on chemical mechanism of modifying on flax have been carried out by infrared spectrometry. The pretreated ways of flax fabric and optimum pretreated technology conditions have been studied using mathematical statistics. The results have showed that the optimum technology conditions of exhaustion process are that the concentration of REF is 40 g/L, and NaOH is 15 g/L at a liquor ratio of 20:1 for 1h at 60 °C. The optimum technology conditions of pad - dry - bake procedure are that REF is 47.88 g/L, and NaOH is 30.69 g/L at 124 °C for 3 minutes.

Binding states between modified flax fabrics and anion dyes have been investigated by infrared spectrometry, X - diffraction, peeling of color and experiments on water proofing of modified flax fabric with taking reactive red X - 3B, direct Chinese red 6B and acid yellow G for examples. The results show that binding force between modified flax and acid dye is coulomb's force, and besides hydrogen bond and gravitation among molecule, electrovalent bond has been formed among direct dye and modified flax. Reactive dye not only can covalently bind with modified flax by nucleophilic reaction, but also can form electrovalent bond. Attracting among hydronium is of benefit to nucleophilic reaction.

The thermodynamics principle of dyeing of modified flax fabric has been studied in the aspects of adsorption isotherm, dyeing appetency, substantivity and saturation value and so on. The results indicate that dyeing adsorption isotherm of modified flax fabric belongs to the characteristic equation curve of Langmiur, which is according to the mechanism of electric adsorption. Moreover dyeing substantive has doubled, and dyeing appetency increase by about quintupling as compared with general flax fabric. Anion dye with several sulfonic groups occurs adsorption of overtaking in the number of mole when dyeing modified flax fabric.

The kinetics mechanism of dyeing of modified flax fabric has been investigated from the aspects of dyeing speed and pervasion velocity. The results have revealed that the exhaustion

almost achieves maximum when the dyeing time is 15 minutes. When the amount of nitrogen contained by the modified flax fabric is smaller, the dyeing pervasion velocity increases as compared with general flax fabric. But when the content of nitrogen of modified fabric increases to a certain degree, its dyeing diffuse velocity is in inverse proportion to the content of nitrogen. The pervasion velocity increases with the dyeing temperature. Namely, the dyeing temperature is of benefit to diffusing of dye.

The dyeing performance of modified flax fabric has been studied. The results have revealed that fastness of dry and wet rubbing and washing fastness of flax fabric with REF treatment is the same as that of the flax fabric without REF treatment. The fastness of part of dyed modified flax fabric increase by 0.5 grade as compared with the general flax fabric. The levelness and penetrability of dyeing of flax fabric modified by REF is best provided dye bath is fully stirred when dyeing.

The wearing performance of flax fabric with REF treatment has been studied. The results have showed that elongation at break, elastic recovery percentage of elongation, pliability, pendency, frictional resistance and moisture absorption of modified flax fabric are prefer to the flax fabric without REF treatment. They are direct to the amount of nitrogen contained by flax fabric. But strength at rupture and moisture - air permeability is slightly worse compared with general flax fabric, and the more the amount of nitrogen contained by flax fabric, the worse they are.

**Key words:** flax fabric; chemical modifying; dyeability; wearing performance

# 目 录

## □ 文 摘

## □ 英 文 文 摘

## □ 第 一 章 引 言

### □ □ 1.1 亚麻理化性能对染色性能的影响

#### □ □ □ 1.1.1 亚麻纤维的微观结构对染色性能的影响

#### □ □ □ 1.1.2 亚麻纤维的化学成分对染色性能的影响

#### □ □ □ 1.1.3 亚麻纤维的化学反应性能对染色性能的影响

### □ □ 1.2 改善亚麻染色性能的发展历史及研究现状

#### □ □ □ 1.2.1 纤维素纤维的胺化改性

#### □ □ □ 1.2.2 纤维素纤维的氨基聚合物改性

#### □ □ □ 1.2.3 纤维素纤维的其他改性方法

### □ □ 1.3 本课题研究的目的和意义

## □ 第 二 章 亚 麻 改 性 剂 REF 的 合 成

### □ □ 2.1 亚麻改性剂的优选

#### □ □ □ 2.1.1 亚麻的胺烷基改性

#### □ □ □ 2.1.2 亚麻的羟甲基丙烯酰胺及胺化改性

### □ □ 2.2 亚麻改性剂 REF 的合成机理

### □ □ 2.3 实验部分

#### □ □ □ 2.3.1 实验材料、仪器和方法

#### □ □ □ 2.3.2 合成转化率的测定

### □ □ 2.4 结果与讨论

#### □ □ □ 2.4.1 反应物的投料比对合成反应的影响

#### □ □ □ 2.4.2 反应液的 PH 值对合成反应的影响

#### □ □ □ 2.4.3 反应温度与反应时间对合成反应的影响

#### □ □ □ 2.4.4 溶剂对合成反应的影响

### □ □ 2.5 改性剂 REF 的性能

#### □ □ □ 2.5.1 改性剂 REF 浓度的测定

#### □ □ □ 2.5.2 改性剂 REF 的稳定性

#### □ □ □ 2.5.3 改性剂 REF 的其他性能

### □ □ 2.6 小 结

## □ 第 三 章 亚 麻 织 物 的 化 学 改 性

### □ □ 3.1 概 述

### □ □ 3.2 实 验 部 分

#### □ □ □ 3.2.1 实 验 材 料

#### □ □ □ 3.2.2 实 验 仪 器

#### □ □ □ 3.2.3 实 验 方 法

### □ □ 3.3 结 果 与 讨 论

#### □ □ □ 3.3.1 亚 麻 的 化 学 改 性 机 理

#### □ □ □ 3.3.2 不 同 改 性 方 法 对 改 性 效 果 的 影 响

#### □ □ □ 3.3.3 亚 麻 织 物 改 性 工 艺 的 优 化

### □ □ 3.4 小 结

## □第四章改性亚麻的染色机理

### □4.1 概述

### □4.2 实验部分

#### □4.2.1 实验材料

#### □4.2.2 实验方法

### □4.3 结果与讨论

#### □4.3.1 改性亚麻与阴离子染料的结合状态

#### □4.3.2 改性亚麻染色的热力学机理

#### □4.3.3 改性亚麻织物染色动力学机理

#### □4.3.4 季胺盐化改性亚麻的 ZeTa 电位的变化

### □4.4 小结

## □第五章改性亚麻织物的染色性能

### □5.1 概述

### □5.2 实验部分

#### □5.2.1 实验材料与仪器

#### □5.2.2 实验方法

### □5.3 结果与讨论

#### □5.3.1 改性亚麻织物的染色牢度

#### □5.3.2 改性亚麻织物的匀染性

#### □5.3.3 改性亚麻织物的透染性

#### □5.3.4 改性与未改性亚麻织物着色量的比较

### □5.4 改性亚麻织物染色生产工艺的确定

#### □5.4.1 染料用量与改性程度的配合

#### □5.4.2 改性亚麻织物染色生产工艺的确定

### □5.5 小结

## □第六章改性亚麻织物的服用性能

### □6.1 概述

### □6.2 实验部分

### □6.3 结果与讨论

#### □6.3.1 改性亚麻织物的拉伸断裂性能

#### □6.3.2 改性亚麻织物的弹性恢复性

#### □6.3.3 改性亚麻织物的刚柔性和悬垂性

#### □6.3.4 改性亚麻织物的耐磨性

#### □6.3.5 改性亚麻织物的吸湿性和通透性

### □6.4 小结

## □第七章结论

## □参考文献

## □发表的论文与科研项目

## □致谢



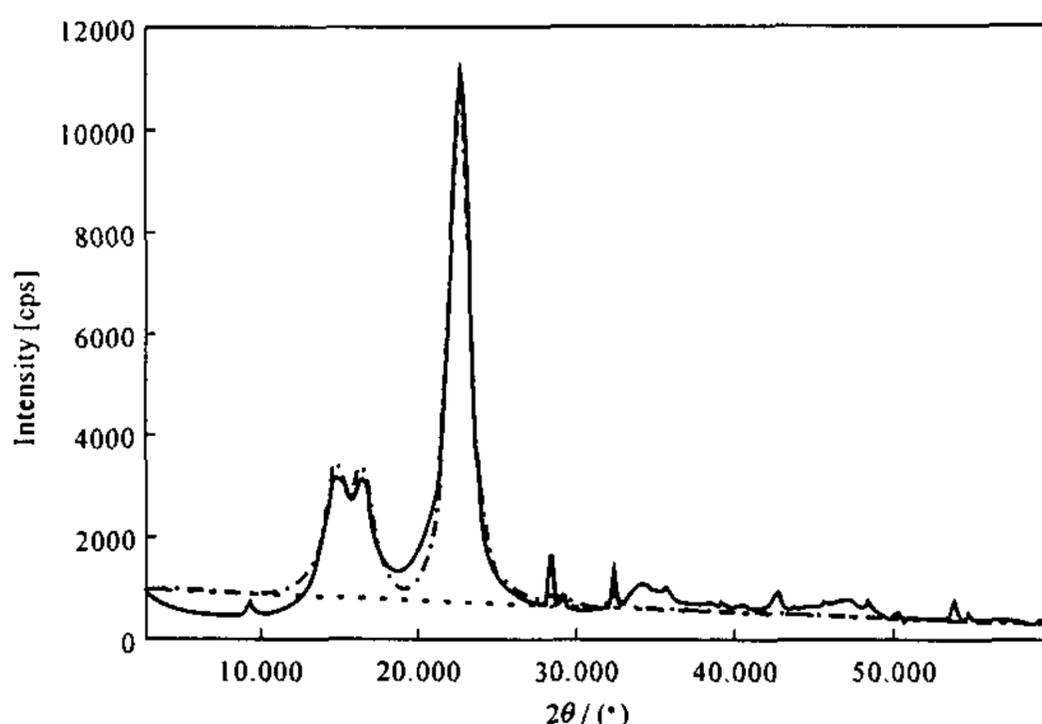


图 1—1 亚麻纤维的 X 衍射图

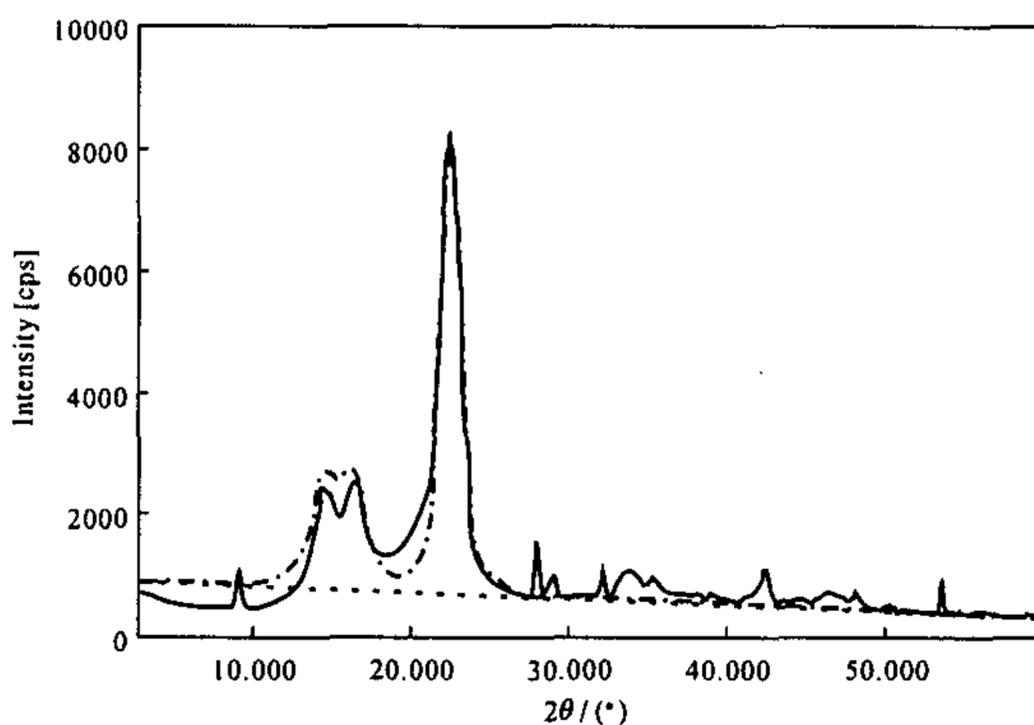


图 1—2 棉纤维 X 衍射图

取向度高则说明大分子排列方向与纤维轴向符合程度高,表现为纤维拉伸强度高,伸长能力小,弹性差,染色时染料大分子可以占据的空间小,渗透能力低,透染性差,色牢度低。

### 1.1.2 亚麻纤维的化学成分对染色性能的影响

亚麻纤维是由纤维素、半纤维素、果胶、木质素、脂蜡质、含氮物质等组成。其化学成分的分类虽然与棉纤维相似,但是其各自的含量却差异较大,经分析测试亚麻纤维的化学成分与棉纤维的化学成分的对比如表 1-2 所示。

由表 1-2 可知,亚麻纤维中的非纤维素成分的含量占 30% 左右,而棉纤维则只有 6%。特别是亚麻纤维含有较高数量的木质素、脂蜡质和果胶,使得亚麻纤维的染色性能受到不良影响。亚麻纤维中木质素含量对上染率的影响如表 1-3 所示。这是因为这些非纤维素物质的存在,染色时染料难以与纤维素反应,并且渗透困难,这是造成亚麻上染率低、色牢度差的原因之一。

表 1-2 亚麻纤维与棉纤维化学成分比较表 (%)

	国产麻	法国麻	俄罗斯麻	棉纤维
纤维素	71.6	71.63	69.62	94
半纤维素	15.54	16.22	15.95	—
果胶	1.78	1.92	1.68	0.9
木质素	6.65	5.67	7.98	—
脂蜡质	3.42	3.46	3.65	0.6
含氮物质	0.91	1.10	1.12	1.2

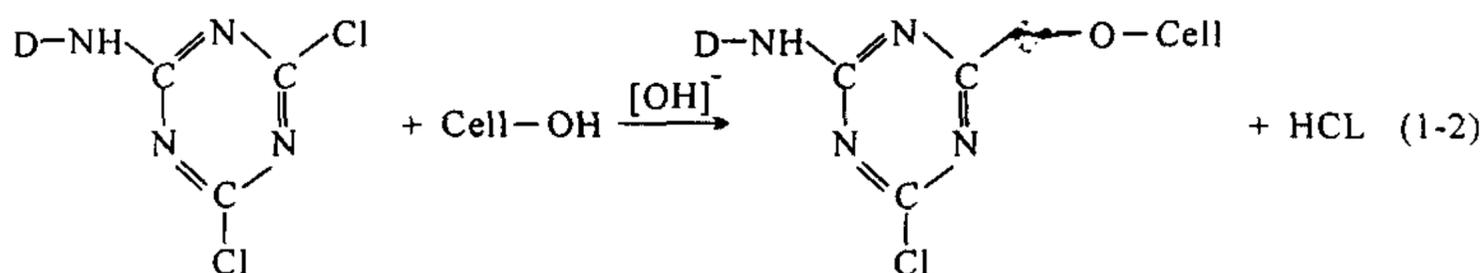
表 1-3 亚麻木质素含量对其染色性能的影响 (%)

	木质素含量	活性染料上染率
原纱	4.79	43.0
碱煮	4.28	43.5
碱煮-双氧水漂白	3.84	44.1
碱煮-亚氯酸钠漂白	2.78	45.2
双氧水-亚氯酸钠漂白	2.62	45.4
亚氯酸钠-双氧水漂白	2.26	46.7

表中数据的染色条件为:利用活性红 X-3B,染料质量分数为 2%,加电解质的常规染色方法。

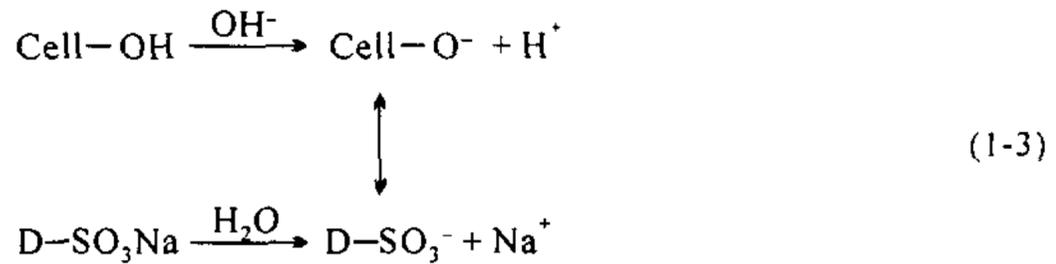
### 1.1.3 亚麻纤维的化学反应性能对染色性能的影响

亚麻纤维的基本成分是纤维素,纤维素分子链中每个葡萄糖环上有 3 个羟基,虽然它们在上染过程中起到了重要作用,但其结合染料的能力较差,特别是近年来亚麻普遍采用活性染料染色,纤维素与染料之间发生亲核取代反应,如式 1-2 所示。



由于纤维素的羟基亲核反应性不够强<sup>[1]</sup>,因此染料要在碱性条件下进行,染料上染率和固色率又不高,有较多的水解染料形成。另一方面,在碱性条件下,纤维素发生电离而带负电荷,与之反应的活性染料为阴离子染料,同样发生电离生成色素阴离子,这样它们之间产生电荷斥力,如式 1-3 所示,使染料对纤维的直接性降低,从而造成上染率低,以及染化料的浪费。

目前,为克服纤维素与色素阴离子之间的电荷斥力而造成染料对纤维的直接性低的问题,普遍采用向染浴中加入中性电解质,其原理是利用电解质电离出的正离子中和纤维素所带的负电荷,有利于消除其与色素阴离子之间的电荷斥力,增加染料对纤维的直接性,从而提高上染率。



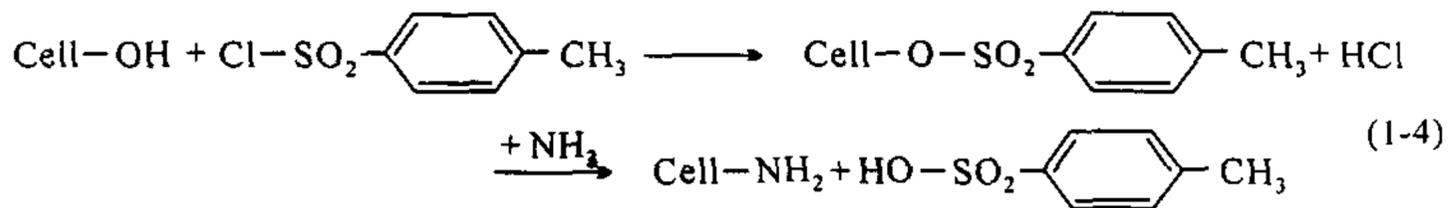
## 1.2 改善亚麻染色性能的发展历史及研究现状

改善亚麻的染色性能,近年来引起了国内外纺织染整科技工作者的广泛关注,并作了大量工作,归纳起来大致有3种途径,一种是对纤维的物理形态和微结构改变,使染色性能发生变化。例如利用强碱对织物进行丝光,利用酶处理的方法,还包括用液氨、铜铵溶液、磷酸处理,均会改变亚麻纤维的微结构,甚至引起晶形变化,导致染色性能有所改善。另一种改性是对纤维表面改性,这包括物理、物理化学、以及化学方法,例如低温等离子体处理、表面化学接枝等,纤维表面改性后也会引起染色性能发生改变。还有一种途径就是对整个纤维包括表面和内部进行化学改性。例如亚麻的胺化改性、氨基聚合物改性、活化改性等,这种改性一般会引起亚麻染色性能的更大改善。

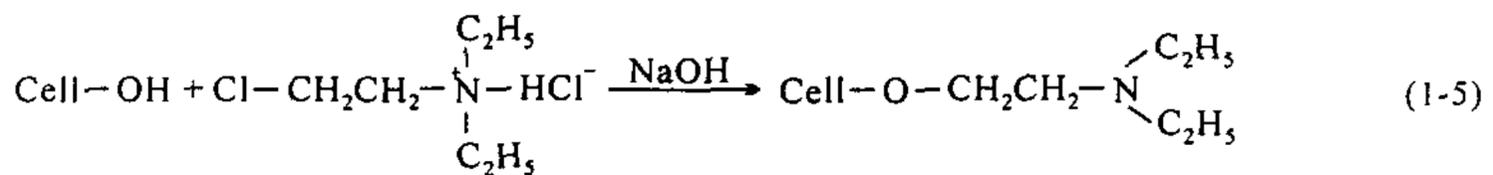
纤维素纤维的化学改性始于20世纪20年代,所使用的试剂和方法很多,大致可分为以下几个方面。

### 1.2.1 纤维素纤维的胺化改性

早在1926年,人们就开始探讨纤维素纤维的胺化方法来改善其染色性能<sup>[1]</sup>,得到苯环上具有氨基的纤维素衍生物,反应如式1-4所示。



由于芳环上的氨基结合染料能力较差,以后很少用这种方法来增进纤维素纤维的染色性能。从1950年开始,人们利用各种胺化试剂进行了大量的探索研究,五六十年代时,探索了氨或胺烷基改性、氮杂环基改性、含氮交联剂改性,开始时,胺烷基改性较多的是通过卤代烷基胺与纤维素反应,例如,用氯乙基二乙胺的盐酸盐与纤维素反应,可生成二乙胺基乙基纤维素,见式1-5。

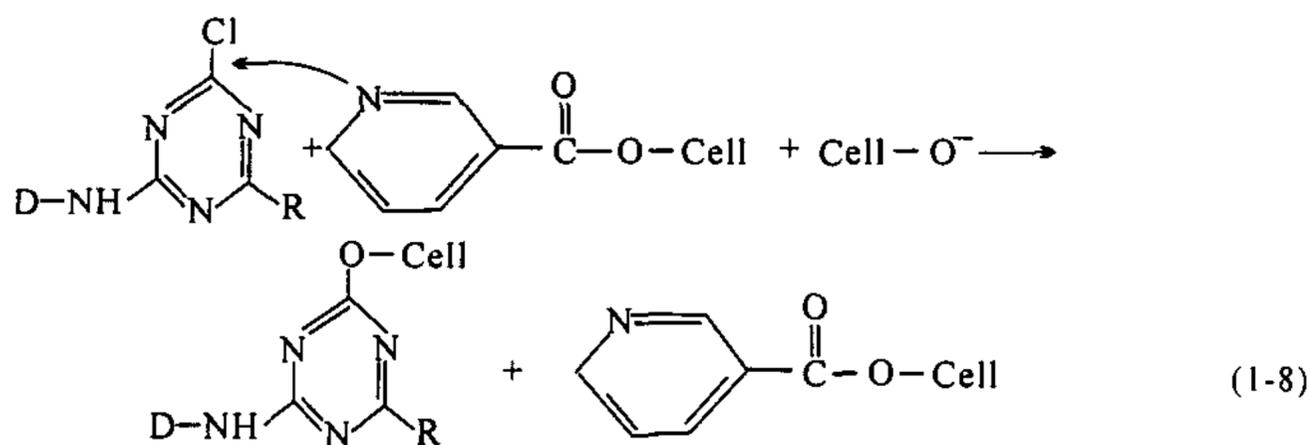
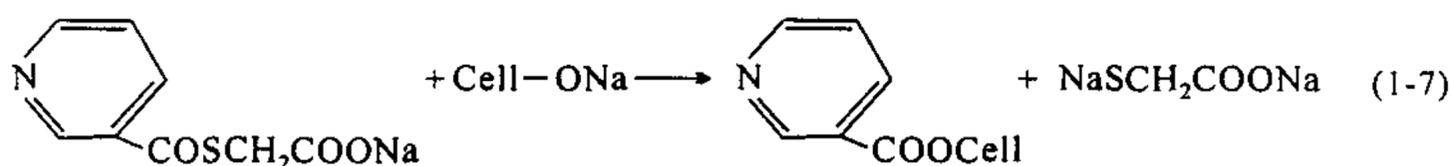
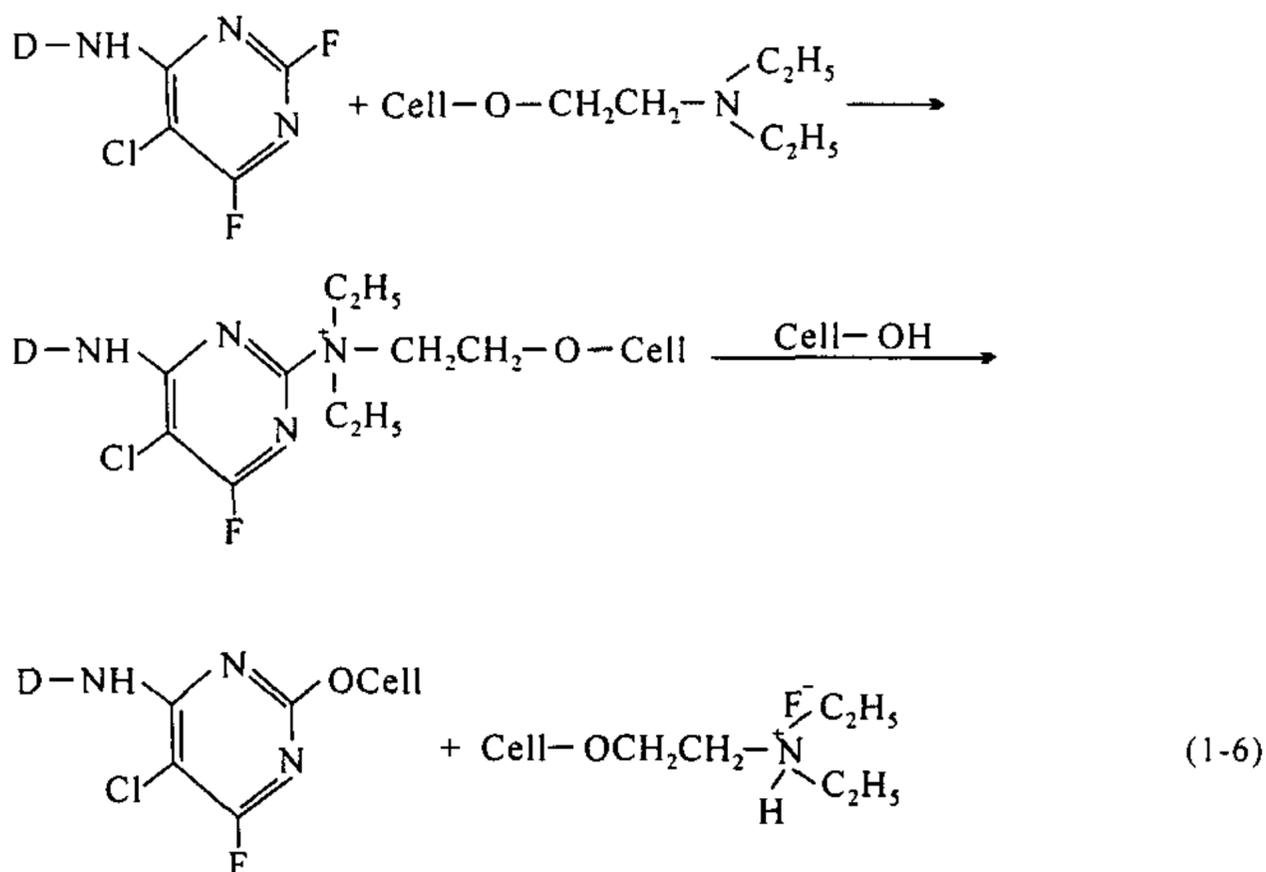


这种改性纤维对活性染料的反应性很强,因为它自身起催化作用,从而加速了固色反应。改性纤维与活性染料的反应如式1-6所示。

氮杂环基改性典型的例子是在纤维素分子链上接上烟酸取代基,反应如式1-7。

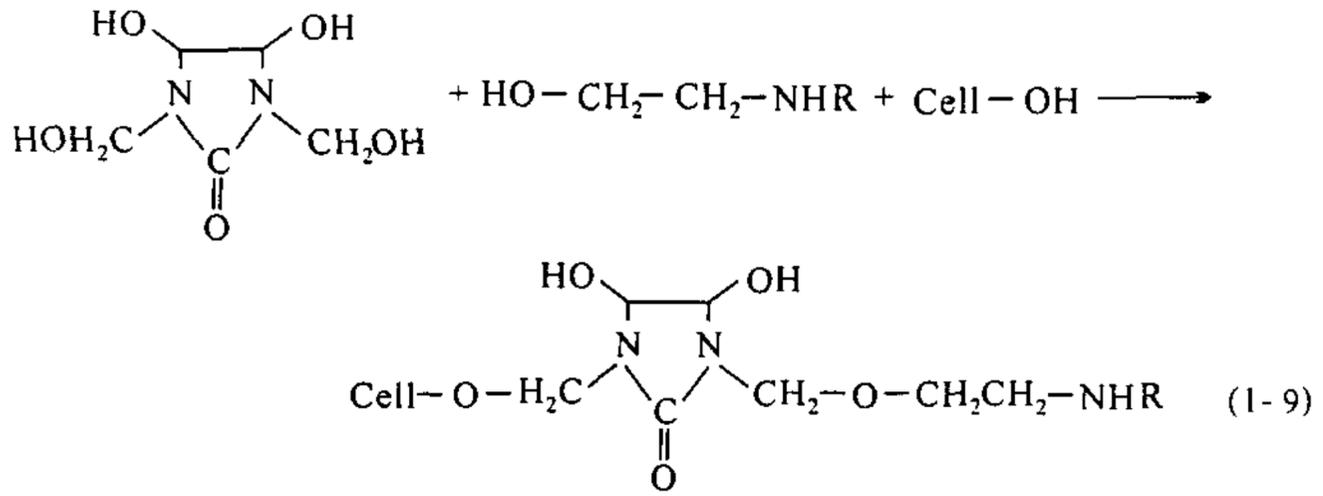
这种改性纤维固色速度快,可在无盐、中性条件下固色,它与染料的反应可见式1-8。

由式1-8可以看出,在染色过程中改性纤维起催化作用,加快固色速度。但这种改性最大的不足是价格较高,较难推广。



纤维素纤维织物的含氮交联剂改性始于树脂整理,由于交联剂和树脂中大多数都含有氮原子或胺基,它们的存在也可增进染色性能。

Rupin<sup>[2]</sup>研究发现用1,3-二羟基-1,3-二甲基-2-咪唑酮处理纤维素纤维后,可显著提高活性和直接染料的直接性。如果在树脂焙烘时加入一定量的胺类化合物,整理后的织物用阴离子染料染色,其固色率很高。如纤维素纤维织物用常见的2D树脂结合用羟基乙胺处理后,于150℃在催化剂存在下焙烘3min,其染色性能大为增强,于酸性浴(pH3.0~3.5)中,阴离子染料有很高的上染率。其反应如式1-9所示。

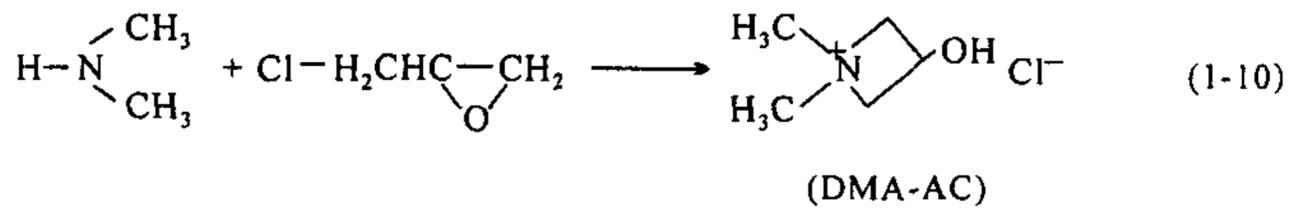


事实上,结合树脂整理,若加入乙醇胺、二乙胺、二乙醇胺和三乙胺,以及其他一些胺,都有相同的效果<sup>[3,4]</sup>。

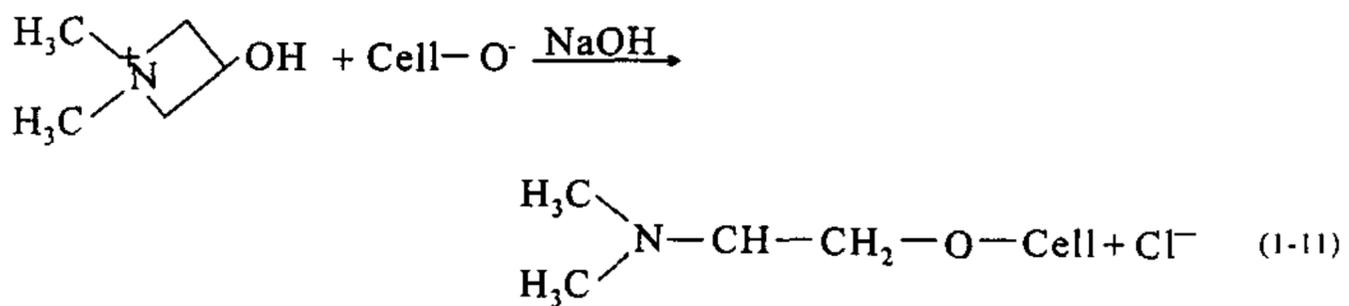
近年来,研究的四羧基交联剂结合羟基胺也有较好的结果,用酸性、直接和活性染料染色,都有很高的上染率或固色率。这些效果是在交联过程中发生部分胺化而得到的。

纤维的含氮交联基改性发生在表面,改性织物的色牢度不好,且易发生环染现象。

通过长期的研究探索,近年来人们发现了纤维素纤维胺烷基化的另一重要途径,是用胺或季铵的环氧化合物来处理,通过环氧基与纤维素的羟基反应,接上氨或胺烷基,如用二甲胺与环氧氯丙烷反应制得 1,1-二甲基-3-羟基氮杂环丁烷的氯化物,缩写为 DMA-AC<sup>[5]</sup>,反应如式 1-10 所示。



它在碱性条件下可与纤维素反应,见式 1-11。



自从 70 年代法国的 Societe Protex 公司产业化生产出了改性剂 Glytac 即缩水甘油三甲基氯化铵,进入了季铵基改性的时期,Glytac 被广泛应用于棉纤维的染色改性,自 80 年代以来美国、德国、英国研制了不少产品投入市场,日本东洋纺(YOYOBO)公司也于 1985 年推出了新一代改性剂 Vinwline 和 Cottom,季铵基改性剂的种类很多,按活性基不同,有代表性的季铵基改性剂如表 1-4 所示。

表 1-4 季铵基改性剂

活性基	改性剂	
环氧基	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}^- \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \end{array}$	I
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}^- \\   \\ \text{OH} \end{array}$	II
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}^- \\ / \quad \backslash \quad   \quad / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	III
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot 2\text{Cl}^- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	IV
卤代杂环	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	V
	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\   \quad   \\ \text{Br}^- \quad \text{Br}^- \end{array}$	VI
	$\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\   \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\   \quad   \\ \text{OCH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	VII
	$\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\   \\ [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2]_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\   \quad   \\ \text{OCH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	VIII

其中以环氧基为活性基的改性剂 I 就是著名的 Glytac。后来又开发了改性剂 II，II 比 I 稳定，易于储存，在碱性条件下脱去 HCl，形成环氧基再与纤维素大分子反应。这两种改性剂增浓效果不明显。改性剂 III、IV 为双活性基化合物，虽然反应性较 II 好，但反应复杂、成本高，较难实现工业化生产。卤代杂环类改性剂反应性、热稳定性好，但制造成本高，较难商业化。

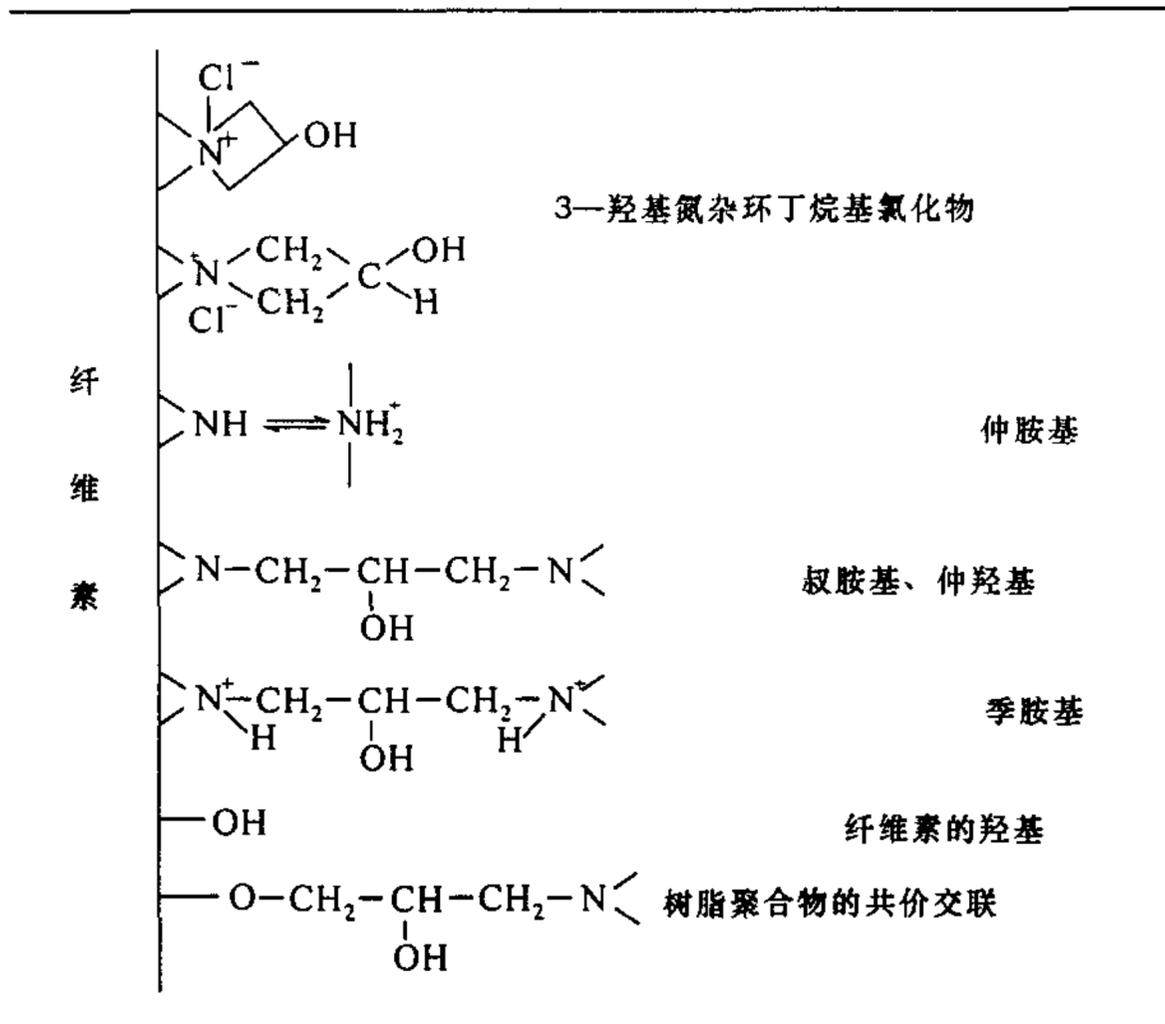
近年来，人们还探索了纤维素的甲基丙烯酰胺及胺化改性，由于需要分步进行，不利于产业化生产。

### 1.2.2 纤维素纤维的氨基聚合物改性

20 世纪 90 年代以来，含有氨基的聚合物也被用于改善纤维素纤维的染色性能，Sandene8425 是一阳离子聚合物<sup>[1]</sup>，用它处理纤维素纤维后，可增强阴离子染料直接性的应用方便。但必须在染色前处理，它的缺点是降低某些偶氮染料的耐晒牢度、使色泽萎暗。另一种重要聚合物是聚酰胺环氧化合物

(Hercosett125)<sup>[6,7,8]</sup>,其主要反应基团是 3-羟基氮杂环丁烷,用它处理后在纤维素表面反应基团的分布情况如表 1-5 所示。纤维素纤维经处理后,可增强活性染料的上染率和固色率。

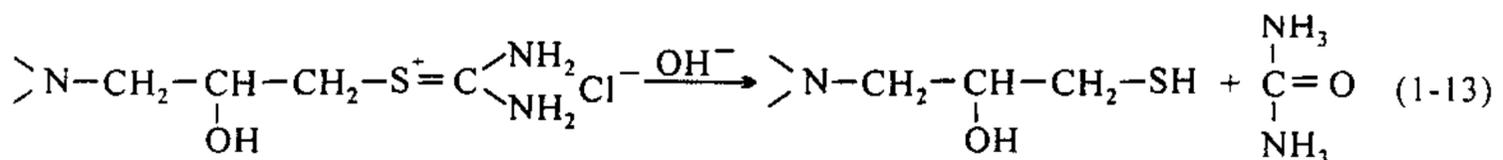
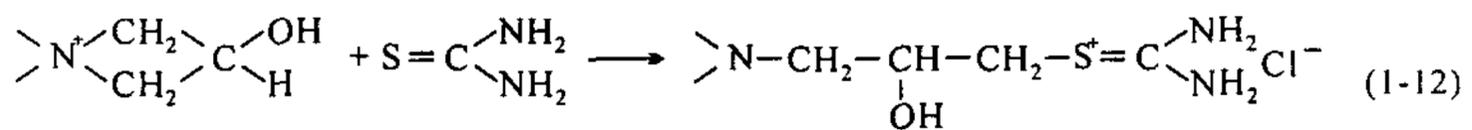
表1-5 聚酰胺环氧化合物处理纤维表面的反应基团



由表 1-5 可看出,由于树脂不能进入纤维内部,主要分布在纤维表面,而树脂又含有多种反应基团,所以活性染料染色时的作用是复杂的,它们的共同点是,它们都可增强活性染料的固色速度,无论是直接参加亲核反应,还是起催化固色作用,或是诱导作用。所以经这种树脂处理后,活性染料可以在无盐条件下中性固色,具有高的上染率。但染料的渗透性差,容易造成环染,耐日晒牢度不好。

为了改善日晒牢度,Lewis<sup>[9]</sup>等人曾将它制成硫脲衍生物,其反应如式 1-12 所示。

反应形成硫脲阳离子盐,它使处理后的纤维带有正电荷。在高温染色时,这种盐发生水解,生成强亲核性硫醇基,使纤维可以和低反应性的染料形成共价键结合。水解反应如式 1-13 所示。



研究表明,采用这种方式可进一步提高上染率,但对日晒牢度并没有改善。



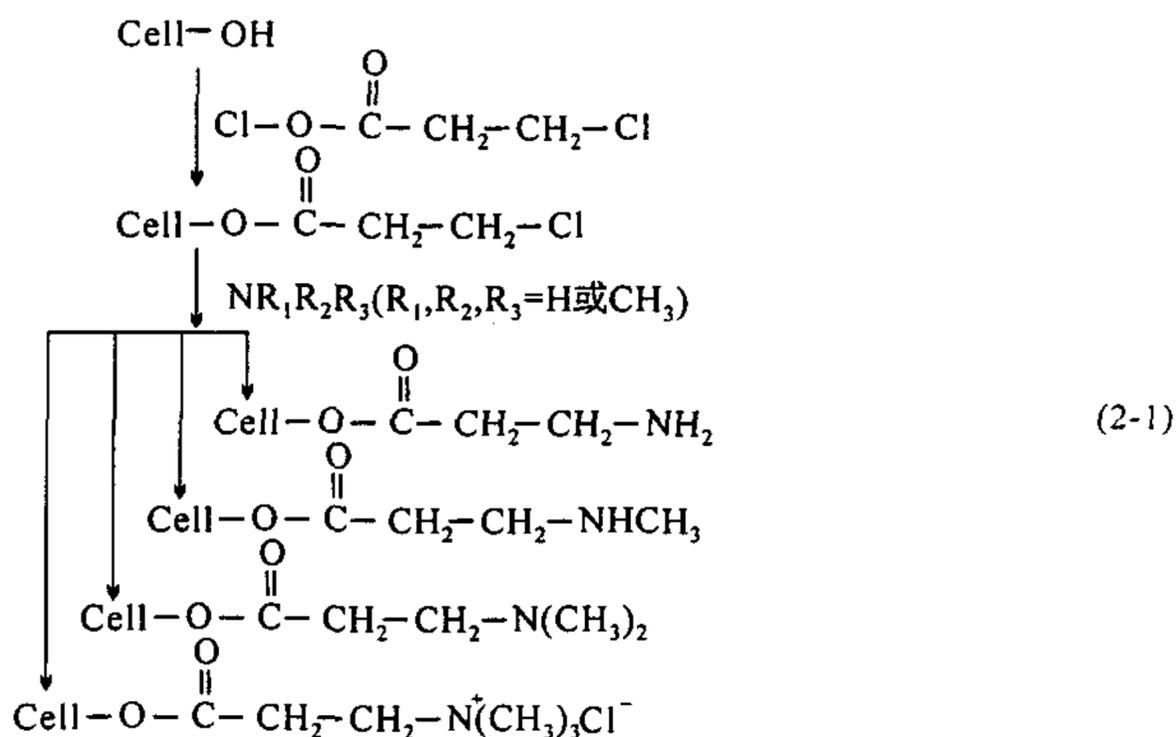
## 第二章 亚麻改性剂 REF 的合成

## 2.1 亚麻改性剂的优选

亚麻纤维的基本成分是纤维素,一般认为,效果较好的改善纤维素纤维染色性能的方法是胺化改性,其中包括纤维素纤维的胺烷基改性、氮杂环基改性、羟甲基丙烯酰胺及胺化改性、季铵基改性,这些改性方法因纤维素纤维的化学成分、微观结构、及化学反应性的不同而效果不同,为了筛选出适合改善亚麻染色性能的化学改性剂,我们对各种改性方法进行了理论分析和实验探讨,由于氮杂环基改性剂需要的反应温度很高(200℃),对纤维强力损伤太大,而且成本高、工艺复杂、很难实用,因此本课题并未涉及。

## 2.1.1 亚麻的胺烷基改性

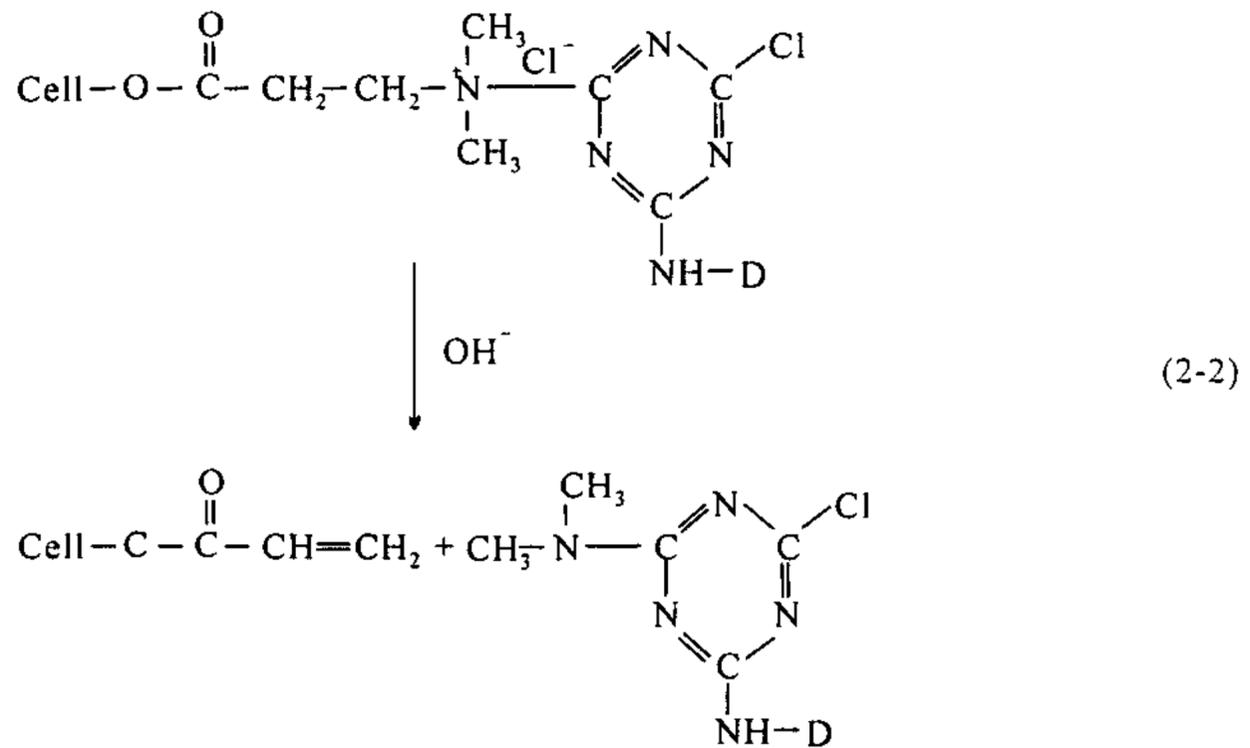
胺烷基改性的方法和试剂很多,从改性反应的难易程度、试剂的毒性及制得的难易程度、加工成本等几个方面考虑,选择了氯代乙酰氯对亚麻进行酯化,然后胺化,得到一系列胺化或季铵化亚麻,反应如式 2—1 所示。



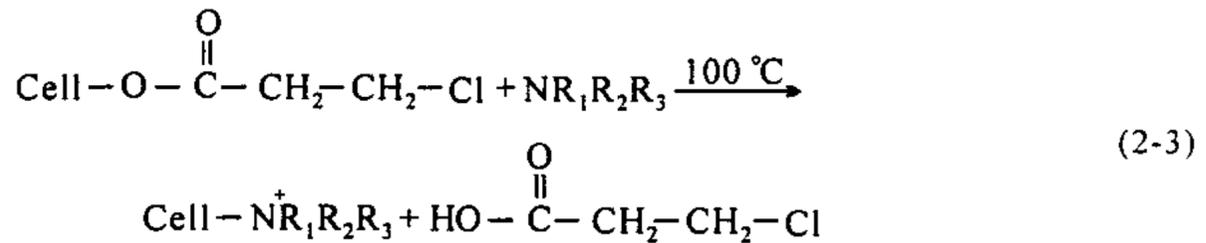
胺化和季铵化的亚麻可以在中性至弱酸性无电解质条件下,用活性染料染色,(活性红 B—2BF, pH 值为 5, 无电解质),结果如表 2—1 所示,固色率的次序是:仲胺基 > 叔胺基 > 季铵基 > 伯胺基。但是,碱洗时发现丙酯基的稳定性很差,引起断键褪色,如式 2—2 所示。

表 2—1 各种胺化亚麻的染色性能 (%)

各种胺	上染率	固色率
氨水	20.4	20.3
甲胺	66.3	63.8
二甲胺	54.3	48.2
三甲胺	48.5	40.7



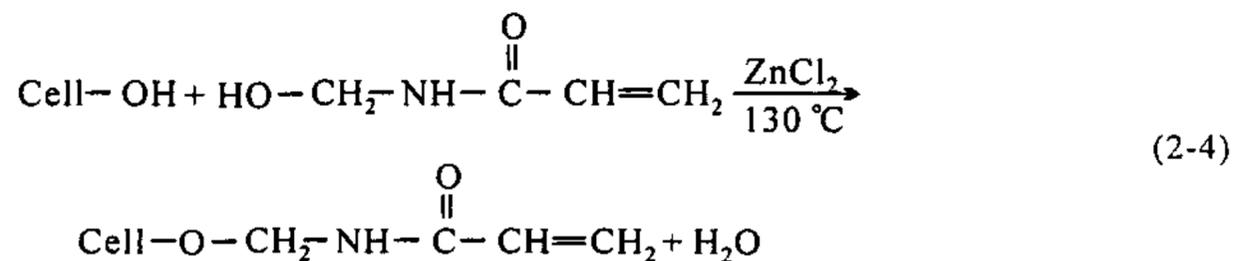
但用过量胺充分胺化,得到季铵化亚麻(如式 2—3 所示),活性染料染色后有好的固色性。分析证明,胺在 100℃ 与纤维素氯代丙酸酯反应时,直接对纤维素的酸键进攻,发生亲核取代反应,得到含季铵基的纤维素:



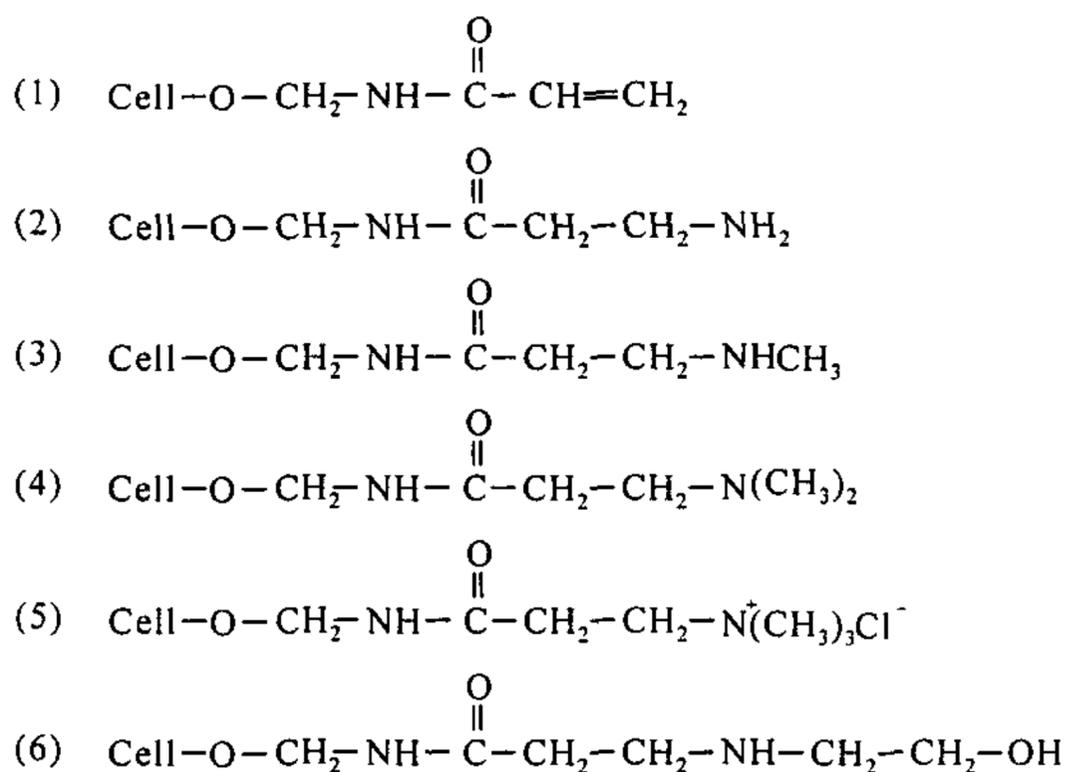
由于这个改性反应产物不稳定,对亚麻染色性能改善效果不明显,而且分步进行,改性工艺较繁琐,不宜采用。

### 2.1.2 亚麻的羟甲基丙烯酰胺及胺化改性

羟甲基丙烯酰胺一般用作为抗皱剂,是一种常用的试剂,它可以与纤维素的羟基反应,由羟甲基丙烯酰胺改性后的亚麻染色性能并没有显著改善,不过由于这种基团接上纤维素后,很容易继续与各类胺反应,使纤维发生胺化或季铵化,纤维的染色性能有很大的改善。纤维素和羟甲基丙烯酰胺反应见式 2—4。



继续胺化的产物:



改性后的亚麻用双活性基活性染料在 pH 值为 5 时,无盐沸染 1h 的上染率和固色率如表 2—2 所示。

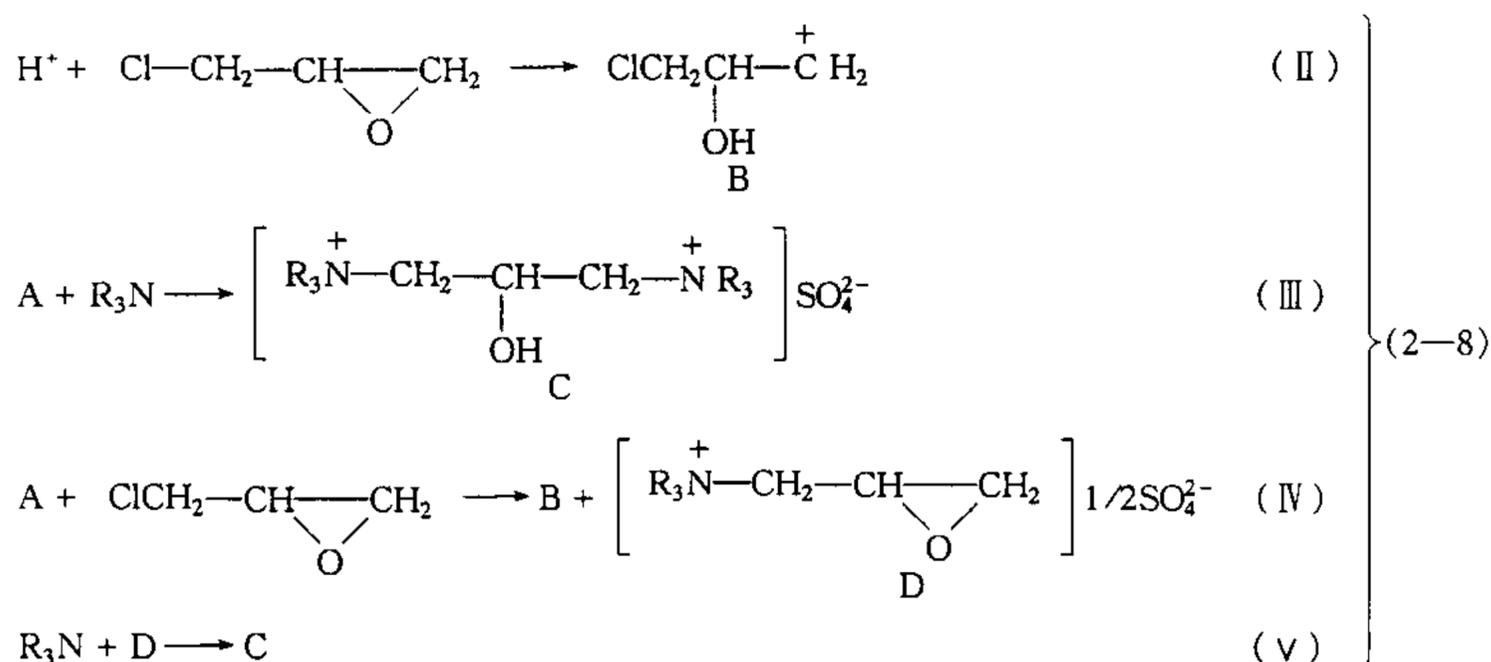
表 2—2 各种改性亚麻织物的上染率和固色率 (%)

胺化亚麻织物	上染率	固色率
I (与氨反应)	89.5	87.2
II (与甲胺)	92.5	89.0
III (与二甲胺)	91.6	45
IV (与三甲胺)	84.6	79.5
V (与乙醇胺)	91.5	89.0
未经胺化改性亚麻	45.6	40.0

由表 2—2 可以看出,单用羟甲基丙烯酰胺改性的织物采用常规加盐工艺染色,上染率、固色率很低,而用不同胺进一步改性后,上染率都很高,而且为:仲胺 > 叔胺 > 伯胺 > 季铵。由表 2—2 也可以看出,亚麻纤维上叔胺基的存在大大提高了活性染料的上染率,但不能改善其固色率,这是因为叔胺与活性染料发生亲核取代反应后生成季铵基,但是氮原子上所带正电荷非常不稳定,使得它与染料的结合产物也不稳定,在碱性皂煮时,很容易失去与阴离子染料的结合,结果造成低固色率,如式 2—5 所示。

亚麻的羟甲基丙烯酰胺及胺化改性,在无盐中性或弱酸性条件下对活性染料有很高的上染率。研究表明,向染浴中加电解质对其上染率、固色率没有影响,改性亚麻织物染色的水洗牢度、摩擦牢度与未改性亚麻相同,考虑到这种改性需要两步进行,而且亚麻与羟甲基丙烯酰胺所需反应温度太高对亚麻纤维有损伤,实际生产时不够方便,控制也较难,再加上羟甲基丙烯酰胺胺化时可能有甲醛释放,所以较难推广应用。





影响改性剂 REF 合成的主要因素有叔胺与环氧氯丙烷的投料比、反应温度、时间、溶剂及介质的 pH 值。

## 2.3 实验部分

### 2.3.1 实验材料、仪器和方法

实验材料:

叔胺、(化学纯)、环氧氯丙烷、(化学纯)、98% 浓硫酸、乙醚、(化学纯)、十二烷基硫酸钠(化学纯)、WATERS 高效液相色谱仪 C18 柱、紫外检测波长为 254 nm。

合成方法:

在装有搅拌器、温度计和滴液漏斗、回流冷凝管的反应瓶中,先加入叔胺和规定量溶剂,搅拌均匀,滴加酸至规定的 pH 值,反应 1 h,将反应液升温至规定温度,滴加环氧氯丙烷,继续反应一定时间,冷却得反应物。

### 2.3.2 合成转化率的测定

方法 1:HPLC 法

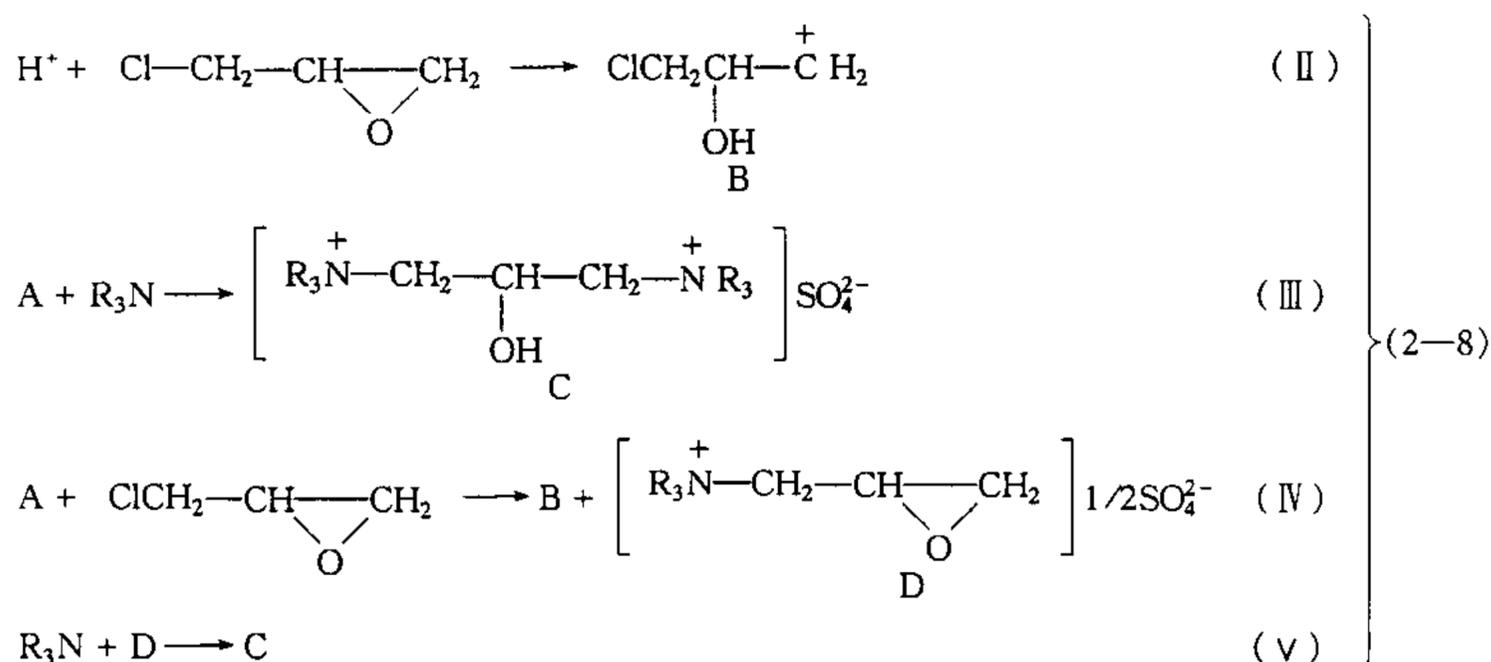
利用 WATERS 高效液相色谱仪(大连轻工业学院分析中心),C18 柱,流动相为:甲醇/水 = 60/40,流速为 1 mL/min,紫外检测,波长 254 nm。合成反应的 HPLC 色谱图如图 2-1 所示。图中叔胺峰面积的变化表示反应进行的程度,把它与所做的标准样叔胺峰的面积和转化率的线性回归曲线上的点相对应,从而求出叔胺的转化率。

叔胺的转化率由下式计算:

$$\text{叔胺转化率}(\%) = \frac{\text{叔胺投入量} - \text{叔胺残留量}}{\text{叔胺投入量}} \times 100\%$$

方法 2:萃取法

精确称取改性物 15 g,加 10 mL 水,混合均匀,滴加饱和的 NaOH 溶液至 pH 为 8.5,用乙醚萃取 5 次,将每次萃取的上层乙醚液一起放入蒸馏瓶中,蒸去乙醚,残留物即为未反应的叔胺,用称重法得未反应叔胺的重量,叔胺的转化率按上式计算。



影响改性剂 REF 合成的主要因素有叔胺与环氧氯丙烷的投料比、反应温度、时间、溶剂及介质的 pH 值。

### 2.3 实验部分

#### 2.3.1 实验材料、仪器和方法

实验材料:

叔胺、(化学纯)、环氧氯丙烷、(化学纯)、98% 浓硫酸、乙醚、(化学纯)、十二烷基硫酸钠(化学纯)、WATERS 高效液相色谱仪 C18 柱、紫外检测波长为 254 nm。

合成方法:

在装有搅拌器、温度计和滴液漏斗、回流冷凝管的反应瓶中,先加入叔胺和规定量溶剂,搅拌均匀,滴加酸至规定的 pH 值,反应 1 h,将反应液升温至规定温度,滴加环氧氯丙烷,继续反应一定时间,冷却得反应物。

#### 2.3.2 合成转化率的测定

方法 1:HPLC 法

利用 WATERS 高效液相色谱仪(大连轻工业学院分析中心),C18 柱,流动相为:甲醇/水 = 60/40,流速为 1 mL/min,紫外检测,波长 254 nm。合成反应的 HPLC 色谱图如图 2-1 所示。图中叔胺峰面积的变化表示反应进行的程度,把它与所做的标准样叔胺峰的面积和转化率的线性回归曲线上的点相对应,从而求出叔胺的转化率。

叔胺的转化率由下式计算:

$$\text{叔胺转化率}(\%) = \frac{\text{叔胺投入量} - \text{叔胺残留量}}{\text{叔胺投入量}} \times 100\%$$

方法 2:萃取法

精确称取改性物 15 g,加 10 mL 水,混合均匀,滴加饱和的 NaOH 溶液至 pH 为 8.5,用乙醚萃取 5 次,将每次萃取的上层乙醚液一起放入蒸馏瓶中,蒸去乙醚,残留物即为未反应的叔胺,用称重法得未反应叔胺的重量,叔胺的转化率按上式计算。





行了实验研究,在反应温度为 80 ℃、时间为 180 min,反应物的摩尔比为 1:1,反应液的 pH 值为 7 的条件下进行实验,分别以水、甲醇、95%乙醇及混合物 X 作溶剂,所得转化率如表 2—7 所示,实验结果表明以混合溶剂 X 作溶剂转化率最高。

表 2—7 溶剂种类对合成反应的影响

溶剂	水	甲醇	95%乙醇	混合溶剂 X
合成转化率(%)	75.0	83.7	86.4	91.5

#### 2.4.4.2 混合溶剂 X 的组成对合成反应的影响

混合溶剂 X 是由甲醇、乙醇两组分混合而成。在反应温度为 80 ℃,时间为 180 min,反应物的摩尔比为 1:1,pH 值为 7 的条件下进行试验,甲醇、乙醇两组分配比与叔胺转化率的关系如表 2—8 所示。结果表明,甲、乙两组分的质量比为 1:2.5 时,叔胺转化率最高。

表 2—8 甲、乙两组分配比与叔胺转化率的关系

甲醇:乙醇(质量比)	1:1	1:2	1:2.5	1:3	1:4
叔胺转化率(%)	85.5	90.4	93.2	91.0	87.2

#### 2.4.4.3 溶剂用量对合成反应的影响

溶剂用量对反应也会产生影响,溶剂量过多会使反应物浓度下降,反应速度降低且增加成本,溶剂用量过少,反应物呈晶体状颗粒析出,反应物的溶液不稳定,浓度有变化,反应物溶液应该稳定,而且不影响反应速度,实验表明,溶剂与反应物的质量比为 1:2 时,合成转化率最高,且反应得物为透明淡黄色的液体,长期存放也不会有晶体颗粒析出,溶液稳定,因此取溶剂与反应物的质量比为 1:2。

表 2—9 反应液的浓度对合成反应的影响

溶剂与反应物质量比	叔胺转化率(%)
1:3	91.8
1:2	93.4
1:1.5	90.5 (反应物有析出)

通过以上实验确定改性剂 REF 的最佳合成工艺为:

反应物的摩尔比为 1:1;

反应液的 pH 值为 7;

反应温度为 80 ℃

反应时间为 180 min

最佳溶剂甲醇与乙醇按 1:2.5 混合;

溶剂与反应物的质量比为 1:2。

利用以上最佳合成工艺,合成了 5 批改性剂 REF,分别用萃取法、HPLC 法测得各批的叔胺转化率,结果如表 2—10 所示,从表中数据可看出,按此最佳工艺,叔胺的转化率在 90% 左右,表明该合成反应工艺能获得品质高的产物。用 HPLC 法,由于本文以化学纯的叔胺替代色谱纯叔胺作为基准物,因此所得转化率可能存在一定误差。

表 2—10 叔胺的合成转化率 %

样品号	萃取法得转化率	HPLC 法得转化率
1	86.64	88.50
2	87.88	89.56
3	92.87	91.78
4	91.42	92.43
5	89.95	90.76

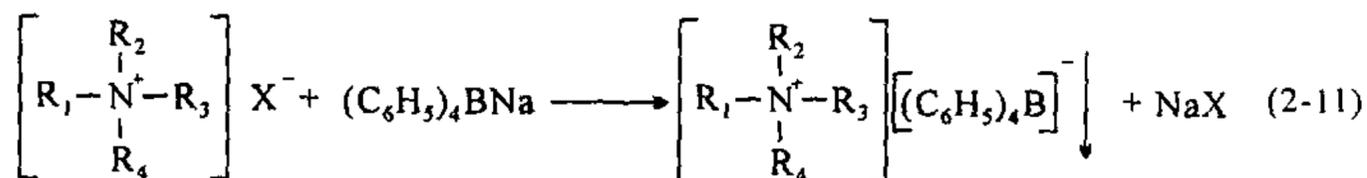
## 2.5 改性剂 REF 的性能

## 2.5.1 改性剂 REF 浓度的测定

REF 的浓度测定是 REF 应用技术中的重要一环,因为只有精确测定 REF 的浓度,才能准确控制改性工艺及了解其性能。关于阳离子化剂浓度的测定,国外文献中大多采用  $\text{AgNO}_3\text{-K}_2\text{CrO}_4$ <sup>[12]</sup>,通过测定卤离子含量来计算阳离子化剂的浓度。另外还有利用过亚甲基蓝和铁氰化钾等许多测试方法,通过实验对比,结果发现用四苯硼钠法的效果较好。

## 2.5.1.1 测试原理

测试原理如式 2—11 所示,即季铵盐能与四苯硼钠形成沉淀,然后通过过滤、烘干及称重,从而计算出季铵盐的浓度。



## 2.5.1.2 测试方法

仪器: 1 mL 及 10 mL 移液管、100 mL 容量瓶、50 mL 小烧杯、玻璃漏斗、定量滤纸、抽滤瓶、电热恒温烘箱及万分之一分析天平。

药品: 10%  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1% HAC、0.25 mol/L  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ , 试剂均为分析纯。

操作: 取待测的亚麻改性剂 REF 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,并用蒸馏水稀释至刻度;然后用移液管吸取该稀释液 10 mL 于 50 mL 小烧杯中,分别加入 0.5 mL 10% 的  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 4 滴 1% 的 HAC,再加入 10 mL 0.25 mol/L 四苯硼钠,于 60 °C 保温 30 min,将该试样冷却至室温,用玻璃漏斗过滤,并将沉淀物和漏斗一起在 105 °C 下烘 6 h 左右,待恒重后转入干燥器中冷却,最后用万分之一分析天平称重。

## 2.5.1.3 计算

$$C_{\text{REF}}(\text{g/L}) = W_{\text{H}} \times M_{\text{REF}} \times 1000 / M_{\text{H}}$$

式中:  $W_{\text{H}}$ ——沉淀物的重量(g) =  $W_{\text{总重}} - W_{\text{漏斗}} - W_{\text{滤纸}}$ ;

$M_{\text{REF}}$ ——改性剂 REF 的分子量;

$M_{\text{H}}$ ——季铵盐与四苯硼钠所形成的沉淀物的分子量。

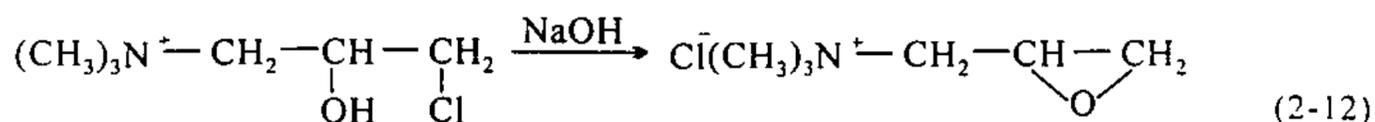
利用上述方法测得合成 5 批样品的质量浓度如表 2—11 所示。

表 2—11 样品的质量浓度

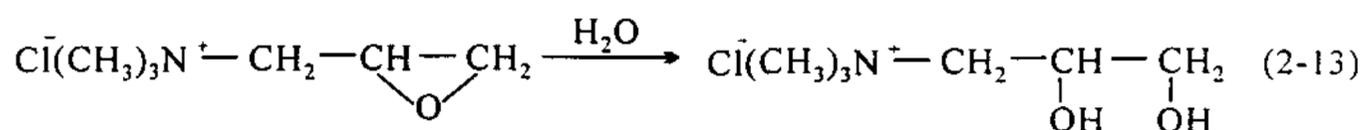
样品	1	2	3	4	5
质量浓度(g/L)	441.6	440.7	442.0	439.8	440.5

## 2.5.2 改性剂 REF 的稳定性

改性剂 REF 的化学稳定性很好,可长期存放.但在碱性条件下,会生成反应性很强的环氧基化合物,如式 2—12 所示。



环氧基化合物可与纤维素反应,但也易发生水解,如式 2—13 所示,生成 2,3—二羟丙基三甲基氯化铵,从而失去与纤维素的反应。



由于改性剂 REF 是在碱性条件下使用的,测定其在碱性条件下的稳定性是十分必要的。只有了解其在碱性条件下的稳定性,才能正确使用它,控制改性工艺条件。为此本研究进行了如下试验。将 30g/L REF 溶液加入 20g/L NaOH,分别放置在四个 250 mL 的烧瓶中,然后将它们分别放置在 25、40、60、80 ℃ 的恒温水浴锅中,放置 30、60、90、120、150、180、240、300 min 后,分别将一定量的亚麻织物放入 60 min,然后取出,在 70 ℃ 温度下烘干,再在 120 ℃ 焙烘 3 min,利用凯氏定氮法测其含氮量,测试结果如表 2—12 所示,由表 2—12 可以看出,改性剂 REF 在碱性介质中,25 ℃ (即室温)下,可保质 6 h 以上,在 40 ℃ 时可保质 4 h,在 60 ℃ 可保质 3 h,80 ℃ 可保质 1 h。这是因为改性剂 REF 在热碱中发生了水解,从而失去了和纤维素的反应能力,而且碱液的温度越高,越有利于 REF 水解反应的进行,从表 2—12 可以看出改性剂 REF 在 80 ℃ 时,1 h 内就几乎完全水解,在 60 ℃ 时,3 h 几乎完全水解,40 ℃ 时 4 h 几乎完全水解,在室温(25 ℃)水解速度明显下降,放置 6 h 仍可与亚麻织物反应,其含氮量为 0.0345 mg/kg 织物。

表 2—12 改性剂 REF 在碱性条件下的稳定性 (g/kg)

时间(min)	温度(℃)			
	25	40	60	80
0	0.0578	0.0582	0.0590	0.0595
30	0.0575	0.0580	0.0585	0.0470
60	0.0570	0.0565	0.0556	0.0127
90	0.0558	0.0560	0.0540	—
120	0.0535	0.0520	0.0474	—
150	0.0510	0.0486	0.0267	—
180	0.0467	0.0390	0.0207	—
240	0.0368	0.0225	0.0103	—
300	0.0345	0.0103	—	—

## 2.5.3 改性剂 REF 的其他性能

改性剂 REF 为季铵盐类阳离子改性剂,淡黄棕色的液体,常温下能溶于水、甲醇、乙醇溶液,性能稳

定,适用于亚麻纺织品的化学改性处理,可改善其染色性能。

## 2.6 小 结

(1) 利用氯代乙酰氯对亚麻进行脂化,然后胺化的方法来改善亚麻的染色性能,结果表明效果不理想,而且需分步进行,改性工艺较繁杂,不宜采用。利用羟甲基丙烯酰胺与亚麻反应然后胺化,可提高亚麻的上染率,但由于这种改性需要两步进行,实际生产不够方便,再加上在改性过程中可能有甲醛生成,所以较难推广应用。本文选择了以环氧基为活性基的季铵基改性剂 REF,它分子量小,结构简单,易于进入亚麻纤维的结晶区,而且反应性强,有利于对亚麻纤维改性。

(2) 亚麻改性剂 REF 合成的最佳工艺:反应物的摩尔比为 1:1,反应液的 pH 值 = 7,反应温度为 80 ℃,反应时间为 180 min,最佳溶剂为甲醇与乙醇按 1:2.5 混合的混合液,溶剂与反应物的质量比为 1:2。

(3) 建立了用 HPLC 法和萃取法测定合成转化率的方法,及改性剂 REF 浓度的测定方法。

(4) 改性剂 REF 为淡黄棕色液体,在常温下能溶于水、甲醇、乙醇溶液性能稳定,但在碱性条件下易发生水解,且温度越高性能越不稳定,实验结果表明,在碱性条件下,25 ℃时可保质 6 h 以上,在 40 ℃可保质 4 h,在 60 ℃可保质 3 h,80 ℃可保质 1 h。

## 第三章 亚麻织物的化学改性

### 3.1 概 述

如前所述,亚麻染色时,由于纤维与染料之间电荷斥力的作用,染料对纤维的直接性低,导致上染率低,为了屏蔽纤维素所带负电荷,染色时需向染浴中加入氯化钠和硫酸钠等电解质,尽管如此,染料的利用率仍不高,下厂调研结果表明,目前活性染料在常规情况下,对亚麻的上染率一般在40%左右,这样不仅造成了染化料的浪费,而且加重了环境污染。

纤维素纤维的季铵基改性被认为是一种改善纤维素纤维染色性能的有效的方法<sup>[12~20]</sup>,资料表明国内外染整工作者以棉纤维为基质进行季铵基改性,得到了较好的效果<sup>[10,21,22]</sup>。本文利用自行研制的季铵盐,以亚麻织物为基质,探索了亚麻织物季铵基改性的化学机理,确定了采用吸尽法和浸轧焙烘法进行亚麻改性的最佳工艺。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 实验材料

亚麻布为20X20X210X192平布(由哈尔滨亚麻厂提供),坯布经精练、漂白、半丝光等前处理。改性剂在实验室自制,NaOH为化学纯,染料为市售商品。98%硫酸,硫酸钾-硫酸铜(3:1混合物),二氧化硒,40%的NaOH溶液,饱和硼酸溶液,0.03047 mol/L标准HCl溶液,混合指示剂(5:2的0.1%溴甲酚的乙醇溶液与0.1%的甲基红的乙醇溶液)。

#### 3.2.2 实验仪器

RJ-1180型高温高压染色机;UV7500型分光光度计,上海天美科学仪器有限公司生产。凯氏定氮仪;傅立叶变换红外光谱仪(大连理工大学精细化工国家重点实验室);UltranScan电子测色仪(大连理工大学精细化工国家重点实验室)。

#### 3.2.3 实验方法

吸尽法改性工艺过程:将织物浸入含有改性剂REF、NaOH和渗透剂的工作液中,在一定温度下浸渍一定时间后取出,然后水洗,再在2 g/L的醋酸溶液中处理2 min,水洗至中性,自然凉干。

浸轧焙烘法改性工艺过程:织物在含有一定浓度的改性剂、NaOH和渗透剂的工作液中二浸二轧,轧液率80%,在60~70℃下烘干,然后在规定温度下焙烘,再在2 g/L的醋酸溶液中洗,水洗至中性,自然凉干。

室温堆置法:将织物浸入含有改性剂REF、NaOH、渗透剂的工作液中,室温堆置24 h后,取出水洗、酸洗,再经水洗至中性,自然凉干。

红外光谱图:利用傅立叶变换红外光谱仪测得改性前后亚麻的红外光谱图。

凯氏(Kjeldal)定氮法测定改性亚麻织物的含氮量:

煮解:分别在称量瓶中准确称取1g左右同一类织物的未经胺化及拟测含氮量的织物样品,精确度至0.1 mg,然后取未处理的空白样品,在102℃条件下烘至恒重。计算织物平衡回潮率。根据平衡回潮率折算出胺化织物的表观绝干重。

在凯氏煮解瓶中加入1 g硫酸钾-硫酸铜及10~20 mg的二氧化硒入煮解瓶中,并加入8 mL浓硫酸。缓缓加热煮解。织物溶解,溶液由变黑逐渐变为蓝绿色,直至煮解瓶内无烟状物产生为止。煮解时间大约2~3 h。冷却后,加入蒸馏水5 mL冲洗内壁。

蒸馏:利用凯氏蒸馏装置蒸馏煮解好的样品溶液,蒸馏瓶中加入 20 mL 40% NaOH 溶液,吸收瓶中加入 10 mL 饱和硼酸溶液及二滴混合指示剂,收集溶液 100 mL 左右,用 pH 试纸测试冷凝管下端溶液的 pH 至 6 即可。

滴定:用 0.03047 mol/L 的 HCl 标准溶液滴定,至溶液呈灰色,过量 1 滴呈粉红色为止。

计算:

$$\text{含氮量} = [(C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 14.01) / W] \times 1000 (\text{g/kg})$$

式中:  $W$ ——含氮织物的干重(g);

$C_{\text{HCl}}$ ——HCl 的浓度(mol/L);

$V_{\text{HCl}}$ ——HCl 的耗用量(mL)。

凯氏法测有机化合物的含氮量的原理是:在催化剂存在下,用浓硫酸使有机物碳化,分解后,样品中所含的氮转变为铵盐。将煮解液转入蒸馏瓶中加入浓碱蒸出生成的氨,用硼酸吸收,然后用标准酸滴定,即可测出试样的含氮量。

改性程度以凯氏定氮法和染色法测得。

染色法即以染色后织物的  $K/S$  值来表征改性程度。本文以酸性染料(酸性金黄 G)、直接染料(直接枣红 6B)、活性染料(活性红 X-3B)对不同改性程度的亚麻织物染色,测得染色时织物的上染率,上染率用 UV7500 型分光光度计测得。

通过对不同改性程度的亚麻织物分别测得其含氮量,和用上述 3 种染料染色的平衡上染率,如表 3-1 所示,平衡上染率与织物的含氮量之间的关系如图 3-1 所示。

表 3-1 亚麻织物的含氮量与平衡上染率的关系

		亚麻织物含氮量(%)			
		0.012	0.023	0.034	0.042
上染率(%)	酸性染料	18.7	32.4	46.2	58.9
	直接染料	29.6	43.9	59.2	66.8
	活性染料	44.2	59.3	70.3	79.5

设: $y$ ——平衡上染率; $x$ ——亚麻织物含氮量。

它们之间关系的数学模型为: $y = a + bx$

式中系数  $a$ 、 $b$  为:

$$Lxy = \sum x \times y - (\sum x \times \sum y) / n$$

$$Lxx = \sum x^2 - (\sum x)^2 / n \quad Y = \sum y / n$$

$$Lyy = \sum y^2 - (\sum y)^2 / n \quad X = \sum x / n$$

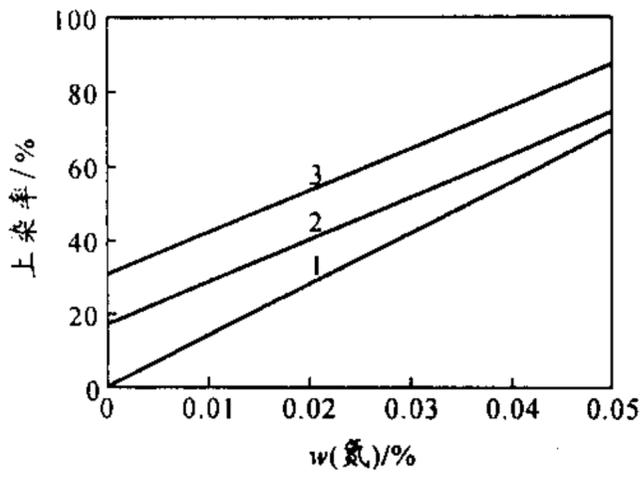
$$b = Lxy / Lxx \quad a = Y - b \times X$$

设线性相关系数为  $r$ ,则:

$$r = Lxy / \sqrt{(Lxx \times Lyy)}$$

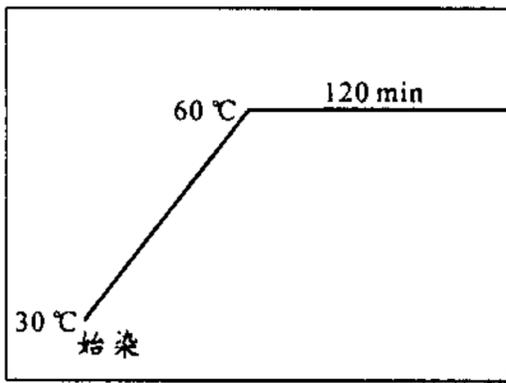
计算机编程求得线性相关系数,程序框图如图 3-2 所示,图 3-1 中三曲线的线性相关系数分别为: $r_1 = 0.943$ , $r_2 = 0.912$ , $r_3 = 0.934$ 。因此染色法可代替定氮法来衡量改性程度。

染色工艺如图 3-3 所示。



1 为酸性金黄 G; 2 为直接枣红 6B; 3 为活性红 X-3B

图 3-1 织物的含氮量与平衡上染率之间的关系



染料质量分数为 2%, 浴比为 1:20

图 3-3 改性亚麻织物的染色工艺

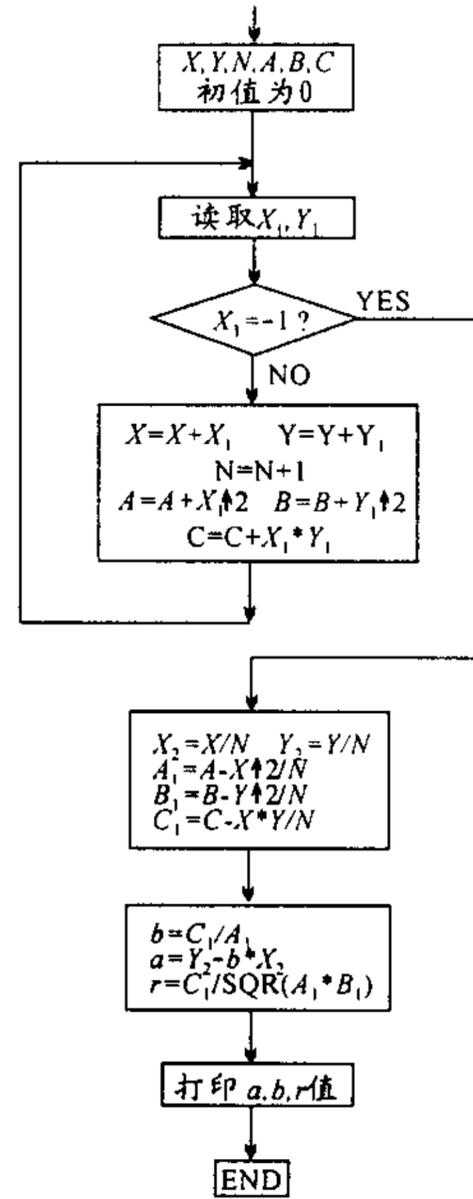


图 3-2 计算机编程框图

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 亚麻的化学改性机理

本文合成的亚麻的季铵盐改性剂 REF 是含有氯醇基的阳离子化合物,它在碱性条件下脱去卤化氢,形成带环氧基团的季铵盐表面活性剂。活泼的环氧基与纤维素中的羟基以共价键的形式结合,反应过程如式 3-1、3-2、3-3、3-4 所示。

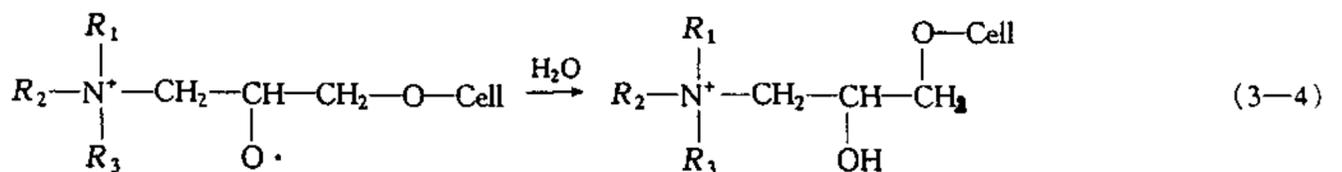
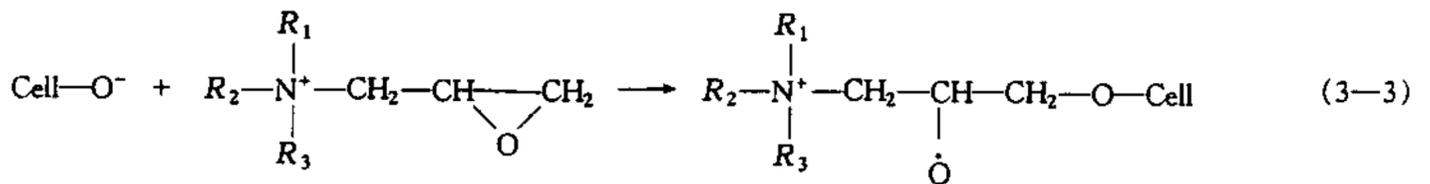
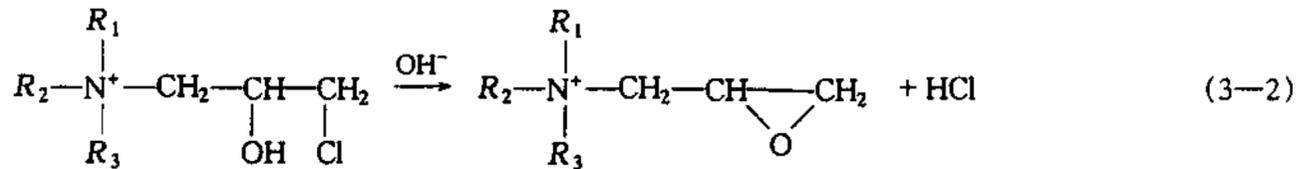


图 3—4、3—5 为未改性及改性亚麻的 IR 吸收光谱,比较两图可以看出,改性与未改性亚麻的 IR 吸收光谱之间有如下差异:

- (1) 在  $3\ 400\text{--}3\ 430\ \text{cm}^{-1}$  处,羟基伸展震动吸收峰的强度、位置及形状均有差异。
- (2) 改性亚麻在  $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  及  $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$  处有铵盐的吸收峰,而未改性亚麻在  $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  处无吸收峰。
- (3) 在  $1\ 000\text{--}1\ 160\ \text{cm}^{-1}$  处,醚(  $\text{—C—O—C—}$  )基的伸展震动吸收群峰的强度有差异。
- (4) 在  $450\text{--}700\ \text{cm}^{-1}$  处的指纹峰不同。由此说明亚麻纤维与改性剂 REF 发生了如式(3—1)至式(3—4)的反应,亚麻纤维上接上了季铵基,因此带有正电荷。

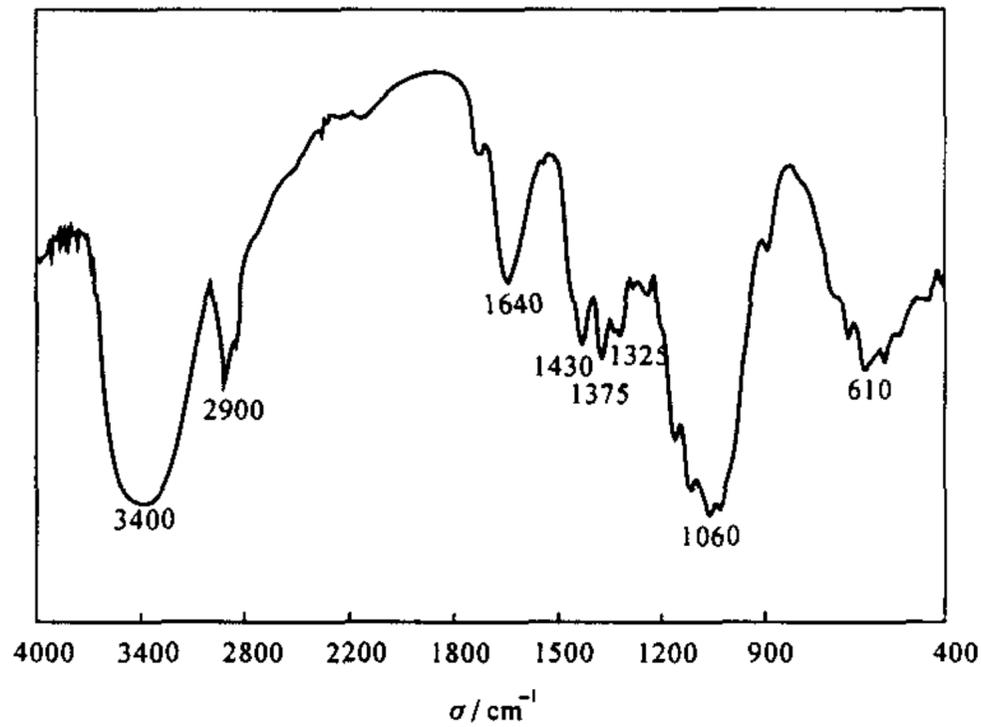


图 3—4 未改性亚麻的 IR 吸收光谱图

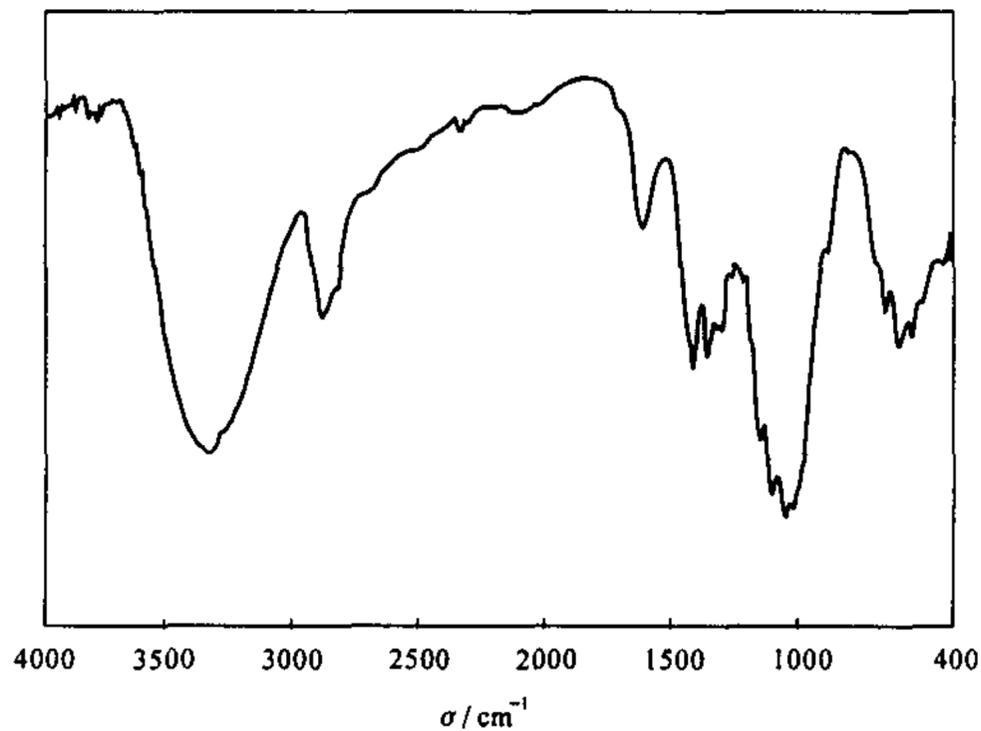


图 3—5 改性亚麻的 IR 吸收光谱图

3.3.2 不同改性方法对改性效果的影响

取改性剂 REF 的质量浓度为 30 g/L, NaOH 质量浓度为 15 g/L, 采用室温堆置法、吸浸法和浸轧焙烘法进行改性, 结果见表 3—2、3—3、3—4。

表 3—2 堆置法的改性效果

堆置时间(h)	1	4	7	10	13	16	20	24	30
含氮量(%)	0.0324	0.0405	0.0478	0.0521	0.0564	0.0589	0.0645	0.0678	0.0685
上染率(%)	54.2	61.2	70.3	72.4	77.8	81.4	86.5	90.1	92.0

表 3—3 吸尽法的改性效果

反应时间(min)	温度(℃)					
	40		60		90	
	N(%)	上染率(%)	N%	上染率(%)	N%	上染率(%)
30	0.0236	42.1	0.0328	55.2	0.0207	32.6
45	0.0326	55.8	0.0556	76.3	0.0210	34.5
60	0.0413	65.2	0.0665	91.0	0.0223	35.3

表 3—4 浸轧焙烘法的改性效果

焙烘时间(min)	焙烘温度(℃)					
	120		135		150	
	N(%)	上染率(%)	N%	上染率(%)	N%	上染率(%)
1	0.0584	81.2	0.06120	82.7	0.0640	85.3
2	0.0634	84.7	0.0632	84.3	0.0641	85.7
3	0.0673	89.2	0.0654	86.4	0.0641	85.8

染色条件是:采用酸性金黄 G,染料质量分数为 2%,染色温度为 100℃,时间为 1 h,浴比为 1:30。

表 3—2、3—3、3—4 中的数据表明,用上述 3 种方法对亚麻织物进行改性,改性后含氮量均能达到 0.06% 以上,染色时的平衡上染率均能达到 90% 左右,即采用这 3 种方法,通过优化工艺条件,都能达到良好的改性效果。考虑到室温堆置法改性所需时间太长,不适合连续化大生产的需要,在此不详细探讨。

3.3.3 亚麻织物改性工艺的优化

改性工艺条件直接影响亚麻的改性效果,继而影响亚麻的染色效果,改性工艺的工艺参数主要有改性剂质量浓度、NaOH 质量浓度、改性加工的温度和时间等,但对于不同的改性方法,这些参数的优化结果是不同的。

3.3.3.1 吸尽法改性工艺的优化

影响吸尽法改性效果的主要因素有改性浴中改性剂的质量浓度、NaOH 的质量浓度、浴比、温度和时间等。在这里利用酸性染料、活性染料采用染色法来表征改性效果。

3.3.3.1.1 改性剂的质量浓度对改性效果的影响

固定 NaOH 用量为 20 g/L,处理温度为 60℃,时间 60 min,浴比为 1:20,改变改性剂用量从 10~80 g/L,进行处理。改性亚麻织物用酸性金黄 G,质量分数为 2%,90℃、45 min 染色后测得 K/S 值,所得

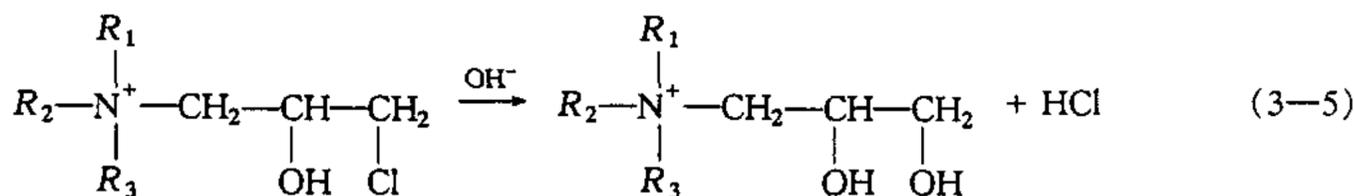
结果见图 3—6。从图 3—6 可以看出,改性程度随改性剂用量的增加而提高,当改性剂质量浓度低于 40 g/L 时,平衡上染率上升趋势较大,高于 40 g/L 时,上升趋势平缓,这是因为改性剂 REF 在碱性条件下发生闭环反应如式 3—2 所示,纤维素上的羟基发生离解如式 3—1 所示,在一定浓度的碱液中,纤维素的离解反应达到平衡,生成一定量的  $\text{CeLL-O}^-$ ,由式(3—3)可知  $\text{CeLL-O}^-$  与改性剂 REF 是按等当量进行反应,当  $\text{CELL-O}^-$  的当量数一定时,反应达到平衡时所消耗的改性剂 REF 的量也是一定的,因此改性剂质量浓度选用 40 g/L。

### 3.3.3.1.2 氢氧化钠用量对改性效果的影响

氢氧化钠在改性过程中有双重作用,使纤维素生成  $\text{CeLL-O}^-$  和使改性剂上的反应性部分闭环生成能与  $\text{CeLL-O}^-$  反应的环氧基;另外改性剂在碱作用下会发生水解,从而失去与纤维反应的能力。

对改性剂用量为 30 g/L 和 50 g/L 时进行两组改变氢氧化钠用量(5~50 g/L)的实验,浴比 1:20,温度 60 ℃,时间 60min,结果见图 3—7,无论改性剂用量是 30 g/L 还是 50 g/L,改性程度都以氢氧化钠用量为 15 g/L 左右时最高。这说明碱用量与改性剂质量浓度的依赖关系并不明显,从而可以认为主要是与是否有足够的  $\text{CeLL-O}^-$  生成有关。

当氢氧化钠质量浓度高于 15 g/L 时,改性程度反而下降的原因,可能是改性剂的碱催化水解加速如式(3—5)所示,使改性剂失效而致。因此氢氧化钠质量浓度以 15 g/L 为宜。



### 3.3.3.1.3 浴比对改性效果的影响

固定改性浴中改性剂用量 30 g/L,氢氧化钠用量 15 g/L,改性剂工艺为 60 ℃、60 min,改变浴比从 1:10~1:50 进行改性,结果见图 3—8,从图 3—8 可看出,曲线的拐点在浴比为 1:20 处。浴比大于 1:20 时,改性程度的提高随浴比增大而趋缓,取浴比为 1:20 为宜。

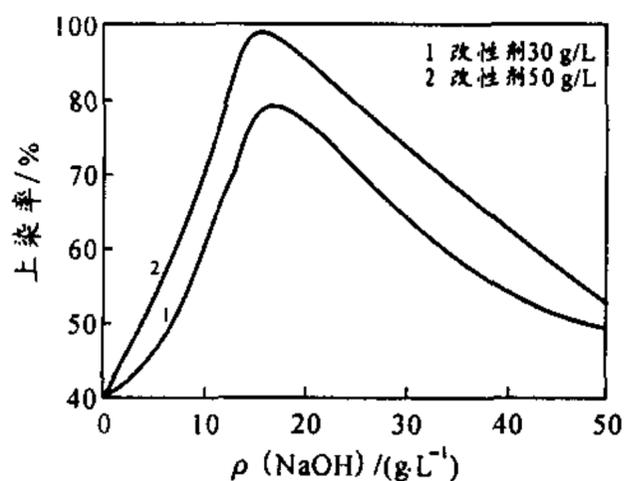


图 3—7 NaOH 用量对改性效果的影响

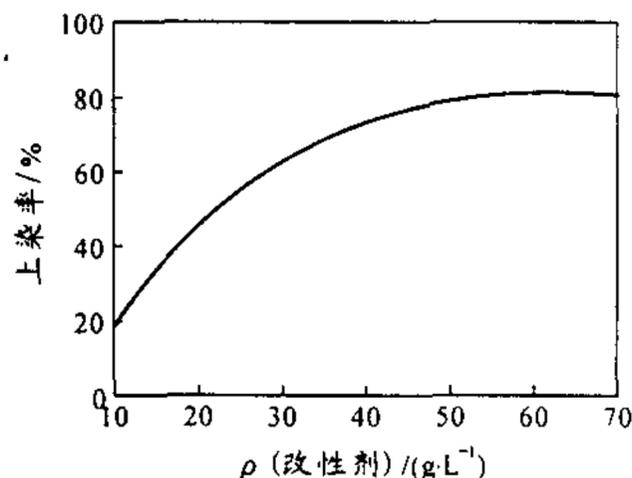


图 3—6 吸尽法改性剂用量与平衡上染率的关系

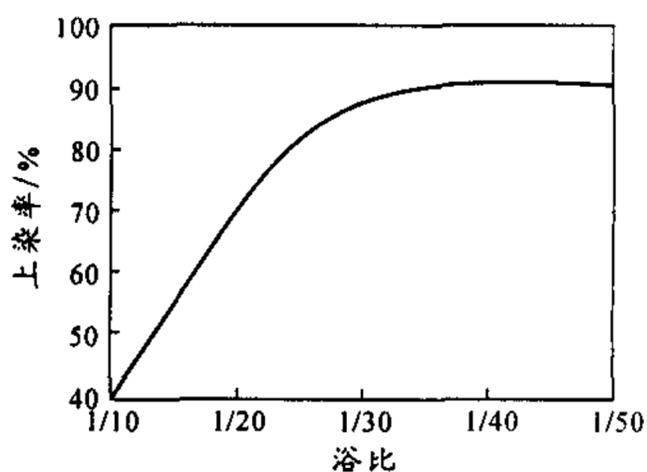


图 3—8 浴比与改性程度的关系

## 3.3.3.1.4 温度和时间对改性效果的影响

在改性剂用量为 40 g/L, NaOH 用量为 15 g/L, 浴比为 1:20 条件下, 在 40 ℃、60 ℃、80 ℃ 3 个不同温度下分别处理 30、45、60、75、90、120 min, 结果见图 3—9。

从图 3—9 可看出, 改性时的温度和时间对改性效果的影响是相辅相成的, 温度越高越有利于改性反应的进行, 所需的反应时间越短, 但另一方面, 温度越高, 改性剂越易发生水解, 失去与亚麻纤维的反应能力, 反应温度越低所需反应时间越长, 不利于提高生产效率。当温度为 80 ℃ 时, 上染率为 65% 左右, 不随时间的延长而变化, 当温度为 40 ℃ 时随着时间的延长, 上染率增加很慢, 在两小时左右才到达 80%, 这样生产效率太低。当温度为 60 ℃ 时, 染色 1 h 左右上染率就达到最高, 随着时间的延长, 上染率基本不变化。因此, 取改性温度为 60 ℃, 时间为 60 min。

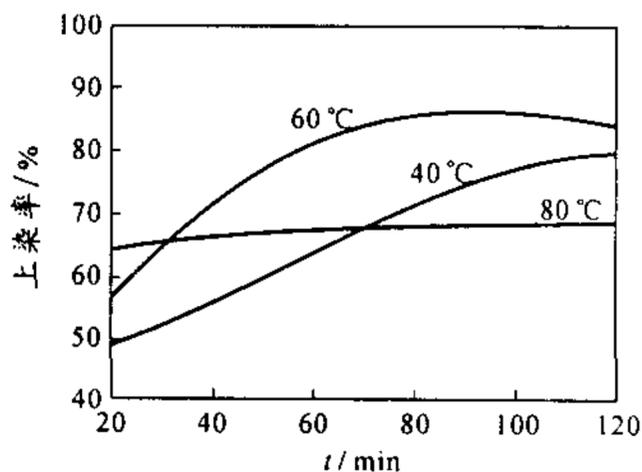


图 3—9 温度和时间与改性程度的关系

为了进一步证实上述实验结果, 取改性剂 REF 的质量浓度、NaOH 的质量浓度、温度、时间,  $L_9(3^4)$  正交实验, 对上述四因素选择三个水平, 即改性剂质量浓度为 20、30、40 g/L, NaOH 质量浓度 10、15、20 g/L, 温度为 40、60、80 ℃, 时间 40、60、80 min, 各因素的水平如表 3—5 所示。改性程度用活性染料(活性红 X—3B)染色法来表征。

从正交实验表中数据可以看出, 改性剂 REF 的质量浓度各水平之间的极差最大, NaOH 质量浓度和温度的极差值几乎相同, 处于第二位, 而时间的极差最小, 极差越大, 说明该因素的水平变动时, 实验结果的变动越大, 即该因素对实验指标的影响越大, 从而按极差的大小决定因素的顺序为: 改性剂 REF 的质量浓度对改性亚麻织物的改性程度影响最大, NaOH 的质量浓度和温度次之, 而改性时间影响最小, 说明改性时间在 40 min 以上基本可满足要求。最佳实验方案是 NaOH 的 2 水平、REF 的 3 水平、温度的 2 水平、时间的 3 水平, 即 NaOH 质量浓度为 15 g/L, REF 为 40 g/L, 温度为 60 ℃, 时间为 80 min。

上面的实验结果表明, 用活性染料和酸性染料采用染色法来表征改性程度, 所得的最佳改性工艺条件基本一致。

根据试验结果, 可将吸尽法的改性液处方及改性工艺定为:

改性液处方:

改性剂质量浓度为 40 g/L;

渗透剂适量;

NaOH 质量浓度为 15 g/L。

工艺条件:

浴比为 1:20;

温度为 60 ℃;

时间为 60 min。

后处理工艺流程:

热水洗 → 冷水洗 → 酸处理(醋酸 2 g/L) → 水洗至中性 → 烘干。

表 3—5 吸浸法正交实验表(用活性染料染色)

水平	NaOH(g/L)	REF(g/L)	温度(℃)	时间(min)
1	10	20	40	40
2	15	30	60	60
3	20	40	80	80

实验号	NaOH(g/L)	REF(g/L)	温度(℃)	时间(min)	上染率(%)
1	10	20	40	80	45.2
2	10	30	60	40	55.6
3	10	40	80	60	60.7
4	15	20	80	40	53.8
5	15	30	40	60	85.6
6	15	40	60	80	92.5
7	20	20	80	60	50.6
8	20	30	50	80	67.6
9	20	40	60	40	88.2
K1	161.5	149.6	198.4	197.6	
K2	230.9	208.8	235.3	196.9	
K3	206.4	240.4	165.1	204.3	
R	69.4	90.8	70.2	7.4	

### 3.3.3.2 漫轧焙烘法改性工艺的优化

影响漫轧法改性效果的主要工艺因素是改性剂和氢氧化钠质量浓度、焙烘温度和焙烘时间,其中焙烘时间对平衡上染率的影响如图 3—10 所示。图 3—10 中的改性工艺条件为:改性剂为 40 g/L,NaOH 质量浓度为 20 g/L,焙烘温度为 120 ℃。由图 3—10 可看出,焙烘时间小于 3 min 时,改性效果随时间增加而增加,当超过 3 min 时,变化趋势平缓。

将焙烘时间定为 3 min,对改性剂 REF 的质量浓度、NaOH 质量浓度、焙烘温度这 3 个影响改性效果的主要因素进行分析,从而确定焙烘法改性的最佳工艺条件。

设影响改性的因素:

$Z_1$ —改性剂 REF 的质量浓度,10~50 (g/L);

$Z_2$ —NaOH 的质量浓度,5~35 (g/L);

$Z_3$ —温度,100~130 ℃。

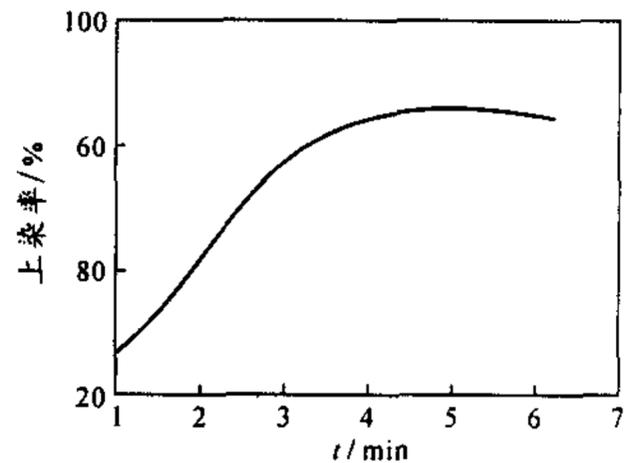
指标:

Y—改性亚麻织物的上染率(%)。

取三水平, $Z_1$ :10,30,50(g/L); $Z_2$ :5,20,35(g/L);

$Z_3$ :100 ℃,115 ℃,130 ℃。

试验方案如表 3—6 所示。



活性红质量分数为 2%,浴比为 1:30,不加电解质和固色剂

图 3—10 焙烘时间与平衡上染率的关系

表 3—6 焙烘法试验方案

实验号	影响因素			实验结果
	REF 质量浓度 (g/L)	NaOH 质量浓度 / (g·l <sup>-1</sup> )	温度 / °C	上染率 / %
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Y
1	30	5	100	72.2
2	30	5	130	80.3
3	30	35	100	85.6
4	30	35	130	87.2
5	10	20	100	70.5
6	10	20	130	75.0
7	50	20	100	87.8
8	50	20	130	88.9
9	10	5	115	71.2
10	10	35	115	73.4
11	50	5	115	77.5
12	50	35	115	86.5
13	30	20	115	84.5
14	30	20	115	83.7
15	30	20	115	84.5

根据中心化公式(3—6),将各因素的水平中心化。

$$X = \frac{Z - \frac{Z_m - Z_1}{2}}{\frac{Z_m + Z_1}{2}} \quad (3-6)$$

式中:Z<sub>m</sub> 为因子 Z 所取水平的最高值;Z<sub>1</sub> 为因子 Z 所取水平的最小值。

$$\begin{cases} X_1 = \frac{Z_1 - 30}{20} \\ X_2 = \frac{Z_2 - 20}{15} \\ X_3 = \frac{Z_3 - 115}{15} \end{cases} \quad (3-7)$$

设指标(上染率)与各影响因素之间的数学模型为

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 \times X_2 + b_{13} X_1 \times X_3 + b_{23} X_2 \times X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 \quad (3-8)$$

令 X<sub>12</sub> = X<sub>1</sub> × X<sub>2</sub>, X<sub>13</sub> = X<sub>1</sub> × X<sub>3</sub>, X<sub>23</sub> = X<sub>2</sub> × X<sub>3</sub>

中心化后,三元二次回归的计算如表 3—7 所示。

表 3—7 三元二次回归的计算

K	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	X <sub>23</sub>	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	Y
1	0	-1	-1	0	0	+1	0	1	1	72.2
2	0	-1	+1	0	0	-1	0	1	1	80.3
3	0	+1	-1	0	0	-1	0	1	1	85.6
4	0	+1	+1	0	0	+1	0	1	1	87.2
5	-1	0	-1	0	+1	0	1	0	1	70.5
6	-1	0	+1	0	-1	0	1	0	1	75.0
7	+1	0	-1	0	-1	0	1	0	1	87.8
8	+1	0	+1	0	+1	0	1	0	1	88.9
9	-1	-1	0	+1	0	0	1	1	0	71.2
10	-1	+1	0	-1	0	0	1	1	0	73.4
11	+1	-1	0	-1	0	0	1	1	0	77.5
12	+1	+1	0	+1	0	0	1	1	0	86.5
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84.5
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	83.7
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84.5

根据计算公式(3—9)、(3—10)和方程组(3—11)计算出方程式(3—8)中的系数

$$b_i = \sum_{K=1}^n X_{iK} \times Y_K / \sum_{K=1}^n (X_{iK})^2 \quad (3-9)$$

$$b_{ij} = \sum_{K=1}^n X_{ijK} \times Y_K / \sum_{K=1}^n (X_{ijK})^2 \quad (i \neq j) \quad (3-10)$$

$$\begin{cases} L_{11} \times b_{11} + L_{12} \times b_{22} + L_{13} \times b_{33} = L_1 \times Y \\ L_{21} \times b_{11} + L_{23} \times b_{22} + L_{23} \times b_{33} = L_2 \times Y \\ L_{31} \times b_{11} + L_{32} \times b_{22} + L_{33} \times b_{33} = L_3 \times Y \end{cases} \quad (3-11)$$

$$b_0 = Y - \sum_{i=1}^3 b_{ii} \times \overline{(X_i)^2} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3-12)$$

方程组(3—11)中的  $L_{ij}$ 、 $L_i \times Y$  按式(3—13)、(3—14)计算。

$$L_{ij} = \sum_{K=1}^n (X_{iK}^2 \times X_{jK}^2) - n \times \overline{X_i^2} \times \overline{X_j^2} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (3-13)$$

$$L_i Y = \sum_{K=1}^n (X_{iK}^2 \times Y_K) - n \times \overline{X_i^2} \times \overline{Y} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3-14)$$

$n$  为实验总次数。

用计算机编程序如图(3—11)求得方程(3—8)中系数为

$$b_1 = 6.325, b_2 = 3.938, b_3 = 1.913, b_{12} = 1.700, b_{13} = -0.850, b_{23} = -1.625, b_{11} = -3.934, b_{22} = -3.159, b_{33} = 0.241, b_0 = 84.242$$

将这些系数代入方程式(3—8)得

$$Y = 84.242 + 6.325X_1 + 3.938X_2 + 1.913X_3 + 1.700X_1X_2 - 0.850X_1X_3 - 1.625X_2X_3 - 3.934X_1^2 - 3.159X_2^2 + 0.241X_3^2 \quad (3-15)$$

为进行方差分析和回归的显著性检验,计算

$$L_{yy} = \sum_{K=1}^n y_K^2 - n \times \bar{y}^2 \quad (3-16)$$

$$U = \sum_{i=1}^3 b_i \times L_{iy} + \sum_{i,j=1}^3 b_{ij} \times L_{ijy} \quad L_{iy} = \sum_{K=1}^n X_{iK} \times Y_K \quad L_{ijy} = \sum_{K=1}^n (X_i X_j)_K \times Y_K \quad (3-17)$$

将上面的数据代入式(3-16)、(3-17)计算得:

$L_{yy} = 617.152$ ,  $U = 587.73$  回归方程(3-15)的复相关系数

$$R = \sqrt{\frac{U}{L_{yy}}} = \sqrt{\frac{587.734}{617.152}} = 0.976$$

对于  $\alpha = 0.05$ ,  $N_1 = 9$ ,  $N_2 = 5$ , 查表得:  $F_\alpha = 4.77$

$$R_\alpha = \sqrt{\frac{9 \times F_\alpha}{5 + 9 \times F_\alpha}} = 0.946$$

由于  $R > R_\alpha$ ,  $Y$  的回归效果显著。

表 3-8 方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方和	F	显著性
一次项	473.220	3	157.740	26.808	**
二次项	89.490	3	29.830	5.070	*
交互项	25.020	3	8.340	1.417	
误差	29.830	5	5.884		
总和	617.152	14			

$$F_{0.05}(3,5) = 5.41, F_{0.1}(3,5) = 3.62, F_{0.01}(3,5) = 12.06$$

表 3-8 的方差分析表明三个因素的一次项对上染率的影响特别显著,二次项对上染率的影响当  $\alpha = 0.1$  时显著,因此只需配到二次项就行了,由此说明改性剂 REF 的质量浓度、NaOH 的质量浓度和焙烘温度与改性亚麻织物的上染率之间不是简单的线性关系。

将极值的必要条件

$$\begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial X_1} = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_2} = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_3} = 0 \end{cases}$$

代入式 3-15 得:

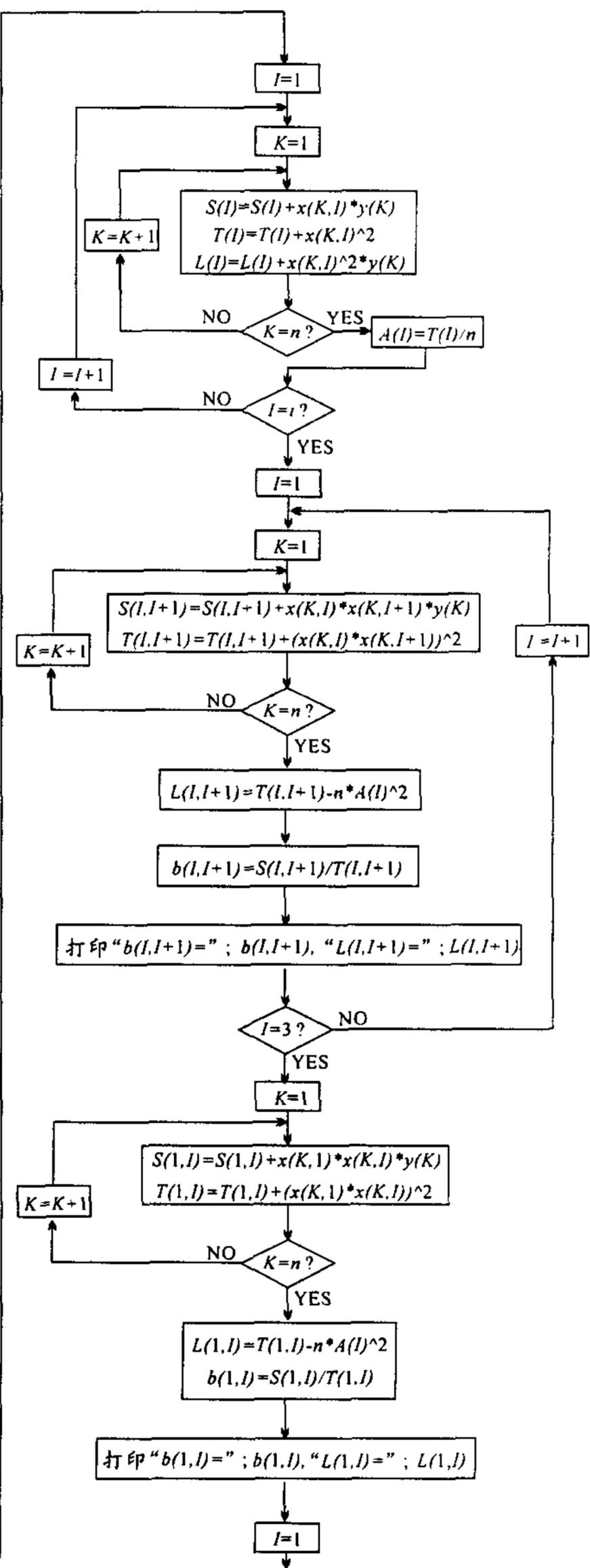
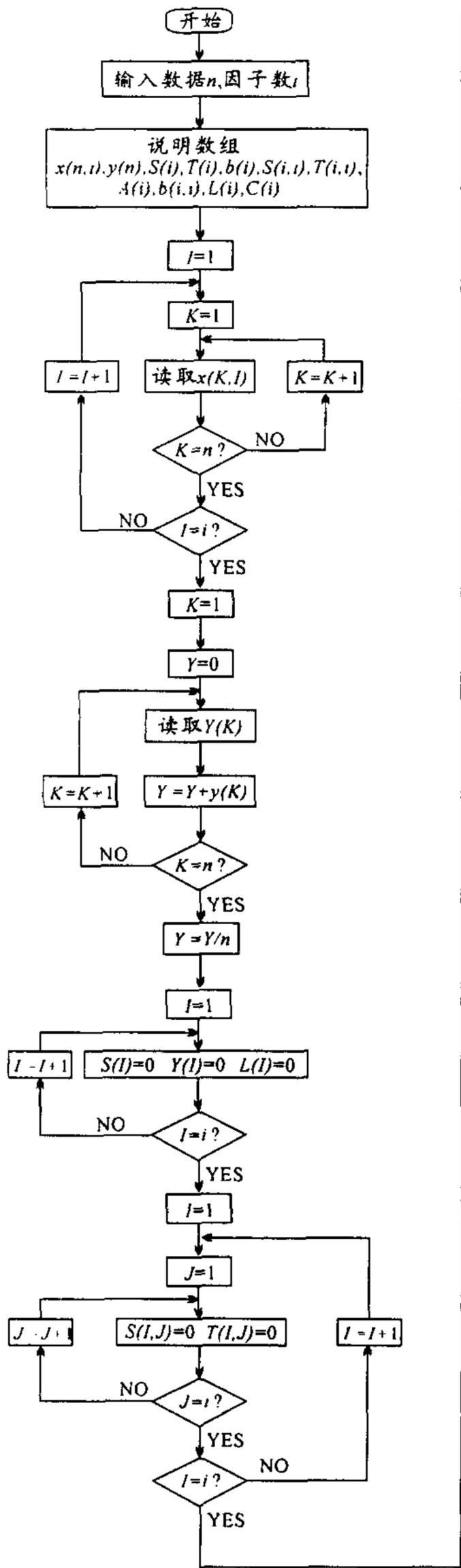
$$\begin{cases} -7.868X_1 + 1.700X_2 - 0.850X_3 = -6.325 \\ 1.700X_1 - 6.318X_2 - 1.625X_3 = -3.938 \\ -0.850X_1 - 1.625X_2 + 0.482X_3 = -1.913 \end{cases} \quad (3-18)$$

解方程组得:

$$X_1 = 0.894, X_2 = 0.713, X_3 = 0.589$$

将  $X_1, X_2, X_3$  代入式(3-7)得出焙烘法的最佳工艺条件:

改性剂 REF 的质量浓度为 47.88(g/L), NaOH 的质量浓度为 30.69(g/L), 焙烘温度为 124℃。



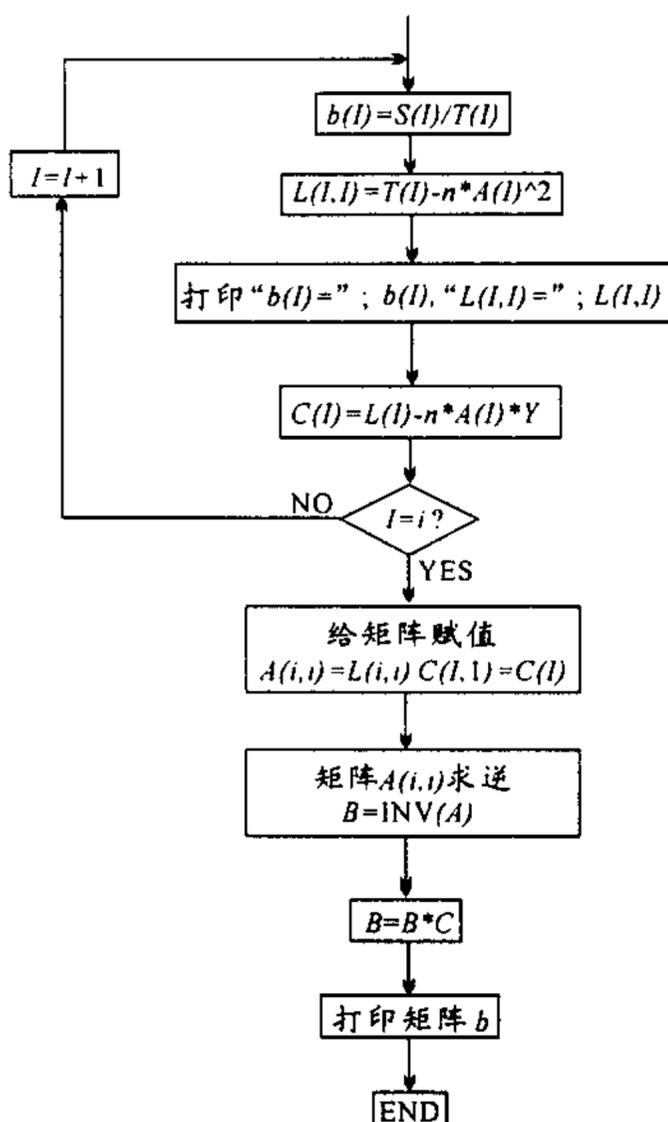


图 3—11 计算机编程方框图

### 3.4 小 结

(1) 从改性及未改性亚麻的 IR 吸收光谱图中可以看出, 亚麻改性后, 纤维上带有了季铵基, 因此带有正电荷。

(2) 亚麻织物可采用吸尽法、焙烘法和室温堆置法进行改性, 改性后含氮量均能达到 0.06%, 染色时, 平衡上染率均能达到 90% 左右, 即采用这 3 种方法, 通过优化工艺条件, 都能达到良好的改性效果。

(3) 利用酸性染料、活性染料采用染色法来表征改性效果, 通过对改性剂质量浓度、NaOH 质量浓度、温度和时间及浴比对改性效果研究, 及采用  $L_9(3^4)$  正交实验优化改性工艺参数, 结果表明, 吸尽法改性工艺的最佳工艺条件为: 改性剂质量浓度为 40 g/L, NaOH 质量浓度为 15 g/L, 浴比为 1:20, 温度为 60 ℃, 时间为 60 min。后处理工艺流程为: 热水洗 → 冷水洗 → 酸处理(醋酸 2 g/L) → 水洗至中性 → 烘干。

(4) 通过建立三元二次数学模型和求极值的数学条件, 确定了亚麻织物利用焙烘法改性的最佳工艺条件为: 改性液中改性剂质量浓度为 47.88 g/L, NaOH 质量浓度为 30.69 g/L, 焙烘温度为 124 ℃, 时间为 3 min。

## 第四章 改性亚麻的染色机理

### 4.1 概 述

亚麻纤维经 REF 改性后,带有季铵基阳离子基团,表现在染色性能方面的直观变化为:通常情况下对亚麻不能上染的酸性染料能够上染改性亚麻,活性染料、直接染料的上染率大大增加。纺织化学工作者对季铵基改性的纤维素纤维的染色机理和性能进行了研究。RUPIN<sup>[2,25]</sup>研究了改性棉织物染色性能得到改善的原因,认为染料与纤维素之间存在着静电引力,通过剥色得到证实。EVANS<sup>[26]</sup>研究发现用活性染料染改性棉织物时,上染率和固色率都比未改性棉采用常规加盐染色方法的高出一倍多,而且向改性棉织物的染浴中加入电解质对染料上染不起作用,改性棉织物的染色的水洗牢度比未改性的提高 0.5—1 级。吴伟栋<sup>[27]</sup>探讨了经改性剂 CM 改性的苧麻织物利用活性染料在不加电解质和碱剂的条件下进行染色,得色率很高,大大节约了染料。四川纺织研究所<sup>[28-31]</sup>对经 STC 系列改性剂改性苧麻织物的染色机理进行了探讨,研究结果表明阴离子染料对改性苧麻上染的等温吸附模型为 Langmiur 静电吸附模型。

本文采用 IR 吸收光谱、上染速率、建立等温吸收模型、ZeTa 电位、测定染料与纤维的结合力等方法从理论和实践上研究经 REF 改性亚麻的染色机理。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 实验材料

改性亚麻织物:经吸浸法最佳工艺改性的亚麻织物,含氮量为 0.06485%。乙酸钠、草酸钠、碳酸钠、氯化钠等为化学纯试剂,酸性染料、活性染料、直接染料为市售商品。

试样制备:将改性及未改性的亚麻织物若干块,充分洗涤后,用蒸馏水洗 3 次,再在蒸馏水中浸泡 24 h,于 100 ℃ 烘干至恒重。

染料纯化:酸性染料用吡啶,直接染料用乙酸钠—乙醇法,活性染料用 DMF 提纯。染料纯度的检验采用最大吸收波长处吸光度不变的方法,在 UV7500 分光光度计上测定。

DMF 剥色液的配制:在 500 mL DMF(N,N-二甲基甲酰胺)中,分别加入 27.5 g 氯化锌及 36% 浓盐酸 17 mL,搅拌使之溶解即得 pH 值为 4 的萃取液。

染色试样的制备:未改性亚麻用加电解质的常规染色法,改性亚麻的染色是在一定温度下,用直接染料、酸性染料、活性染料不加电解质采用吸尽法染一定时间,然后充分水洗,去掉浮色,真空干燥至恒重。

#### 4.2.2 实验方法

染色亚麻织物在 20SXB(FT—IR)型吸收光谱仪做 IR 吸收光谱(在大连理工大学精细化工国家重点实验室测定)。

染色亚麻的剥色方法:酸性染料染色织物采用 25% 吡啶水溶液,活性染料染色的织物采用浓硫酸溶解法测定等温吸附线,直接染料染色的未改性亚麻采用吡啶水溶液,改性亚麻采用如下方法:称取亚麻染色布样 0.03 g 与试管中,加入 10 mL 吡啶和 1 g 草酸,在 90 ℃ 水浴中剥色 30 min,将剥色液转移至容量瓶中,用少量蒸馏水溶解残留于试管中的固体草酸,然后移至容量瓶中,重复操作至无染料剥下为止。另取一块未染色布按上述步骤操作,作为参比。

等温吸附线:取改性亚麻织物 2.000 g 若干快,使用酸性金黄 G、活性红 X—3B、直接枣红 6B 染料,质量分数分别为 0.0%、0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、4.0%、5.0%、10.0%、

在浴比为 1:30, pH 值为 7(不加电解质)的条件下,于 RJ-1180 型高温高压染色机上常压下染色 2 h 后取出,染色试样充分水洗至洗液澄清,真空干燥至恒重,然后称取一定量的试样剥色,将剥色液转移至容量瓶中定容,测其吸光度。从染液浓度与吸光度标准曲线得到剥色液浓度。织物上染料质量分数由式 4-1 计算可得:

$$D_f(\text{g/kg}) = C \times v / [(W_0 - (C \times v) / 1000)] \quad (4-1)$$

式中:  $D_f$  为织物上的染料质量分数(g/kg);

$C$  为染色织物剥色液或溶解液的吸光度( $A$ )所对应的染料质量浓度(g/L);

$v$  为染色织物剥色或溶解液的体积(mL);

$W_0$  为剥色或溶解的染色织物的绝对干重(g)。

染色达到平衡后,残液质量浓度由式 4-2 得出:

$$D_s(\text{g/L}) = (G_0 - D_f \times W_0) / L \quad (4-2)$$

式中:  $D_s$  为残液质量浓度(g/L);

$L$  为染浴的体积(L);

$G_0$  为染浴中投入的染料量(g);

$D_f$  为染色织物上的染料质量分数(g/kg);

$W_0$  为未染色织物的绝对干重(kg)。

ZeTa 电位的测定:在 DDLVI 粒径电位仪上(上海标准计量局实验厂)用电泳法测定。将少量悬浮在蒸馏水中的亚麻纤维粉末置于电泳池中,记录 10 个粒子加正相及反相电压时移动一定的距离所需时间的平均值,根据所加电压及电泳速度,得 ZeTa 电位值。计算公式如式 4-3:

$$\text{ZeTa} = \frac{4\pi\eta}{D \times E} \times V \times 300^2 \quad (4-3)$$

式中: ZeTa 为 ZETA 电位(mV);

$V$  为电泳速度( $\mu\text{m/s}$ );

$D$  为溶液的介电常数;

$E$  为电位梯度(V/cm);

$\eta$  为溶液的粘度(Pa)。

上染速率曲线:取改性亚麻织物 2.000 g 若干块,使用酸性金黄 G、活性红 X-3B 和直接枣红 6B 染料,质量分数为 2%,在浴比为 1:30, pH 值为 7(不加电解质及碱),于 RJ-1180 型高温高压染色机上常压染色,染色时间分别为:5、10、15、20、30、40、60、80、100、120 min 时,依次取出样品,残液中的染料质量浓度用比色法测定,求出上染率,再经皂洗后测定固色率。

上染率根据式 4-4 计算:

$$\text{上染率}(\%) = (1 - A_N/A_0) \times 100\% \quad (4-4)$$

式中:  $A_N$  为残液的吸光度;  $A_0$  为空白染浴的吸光度。

未改性亚麻上染率的测定除在规定的时间内加入所需的电解质和碱剂外,其它步骤同改性亚麻的方法。

染液浓度-吸光度的标准曲线的测定:采用 UV7500 型分光光度计(上海天美科学仪器有限公司生产)法测定染液的浓度<sup>[32]</sup>,根据测定数据所需的酸性金黄 G、活性红 X-3B 和直接枣红 6B 的染料质量浓度与吸光度曲线的相关系数在 0.999 以上。

改性及未改性亚麻的结晶度的测定:用 X 光衍射仪(Rigaku D/max-2400 全自动 X 射线衍射仪,大连理工大学精细化工国家重点实验室)测得改性及未改性亚麻的结晶度。

扩散速率的测定:将亚麻织物夹在汗渍色牢度仪的有机玻璃夹板中,在弹性压板上加一定的重量,然后放入一定浓度的染液中进行上染,测定  $t$  时间后染料从边上透入的深度。设透入的平均距离为  $X$ ,则扩散速率  $D$  为:

$$D = X / t \text{ (cm/s)} \quad (4-5)$$

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 改性亚麻与阴离子染料的结合状态

##### 4.3.1.1 改性亚麻与酸性染料的结合状态

酸性染料对纤维素纤维的直接性很低,几乎不能上染纤维素纤维<sup>[33]</sup>。它通常主要用于染蛋白质纤维和聚酰胺纤维,酸性染料吸附蛋白质纤维和聚酰胺纤维主要依靠离子间库仑力和范德华力。

改性亚麻分子中接上了季铵基( $-N^+R_3$ ),在染液中酸性染料  $NaD$  离解成  $Na^+$  和  $D^-$ ,带有季铵基的改性亚麻纤维对染料的色素阴离子  $D-SO_3^-$  或  $D-COO^-$  产生了电荷引力,它们之间以离子键方式结合如图 4—1 所示,范德华力也会起一定的作用。

这从酸性染料的染色饱和值如表 4—10 所示,酸性金黄 G 的染色饱和值为  $0.04364 \text{ mol/kg}$ ,与亚麻织物上所含季铵阳离子的摩尔数  $0.04632 \text{ mol/kg}$  接近,可以大体认为是等当量吸附。另外,改性亚麻织物用酸性金黄 G 染色后,表面防水性增加,如表 4—1 所示,用喷淋法喷淋时间为  $5 \text{ min}$ ,测定织物表面防水性,染色后

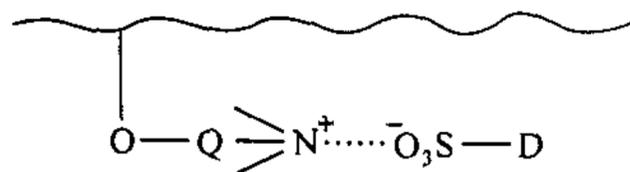


图 4—1 酸性染料与改性亚麻的结合状态

织物的吸水量减小,拒水级数提高一级,这是因为染料的亲水性基团磺酸基和改性亚麻上的活性基团  $-N^+R_3$  发生结合,染料的脂肪链暴露在表面的缘故。

表 4—1 改性亚麻织物染色前后表面防水性的变化

染料	染色前		染色后	
	吸水量(g)	拒水级数	吸水量(g)	拒水级数
酸性金黄 G			9.278	2 级
直接枣红 6B	10.345	1 级	9.852	2 级
活性红 X—3B			9.875	2 级

再者,改性亚麻与酸性染料之间的结合力,可通过剥色实验得以证实,将用酸性金黄 G 染色的改性亚麻织物用 25% 的吡啶水溶液可完全剥色,如表 4—2 所示,表明改性亚麻与酸性金黄 G 之间的结合力不大。

表 4—2 不同剥色剂对亚麻的剥色

染色用染料	25% 吡啶水溶液		吡啶草酸盐		DMF	
	未改性	改性	未改性	改性	未改性	改性
酸性金黄 G		完全剥色				
直接枣红 GB	完全剥色	少量剥色		完全剥色		
活性红 X—3B	不能剥色	少量剥色			不能剥色	少量剥色

##### 4.3.1.2 改性亚麻与直接染料的结合状态的研究

直接染料分子结构呈线型,具有同平面性。染料分子结构上具有氨基、羟基、偶氮基、酰氨基等。直

接染料能与纤维素纤维分子上的羟基形成氢键和范德华力结合,如图 4—2 所示。

改性亚麻分子中含有季铵盐基(  $-N^+R_3$  ),使纤维在水中带正电荷,与带负电荷的染料色素阴离子之间产生电荷引力,形成离子键结合,因此改性亚麻与直接染料在形成氢键和范德华力结合的基础上,还形成离子键结合,如图 4—3 所示,结合力较未改性亚麻大。

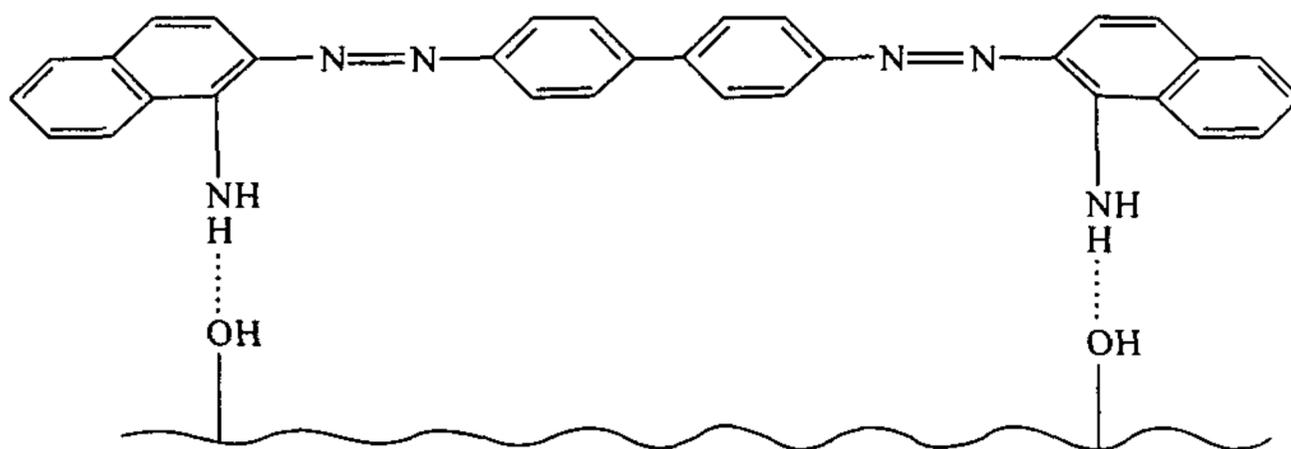


图 4—2 直接染料与未改性亚麻的结合状态

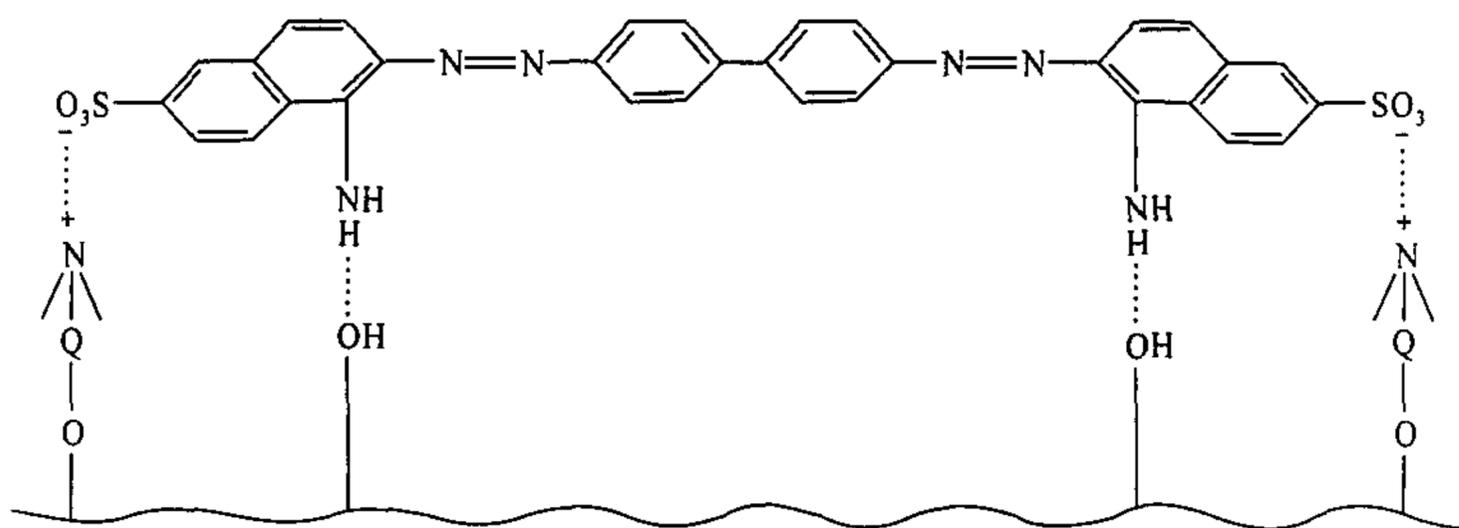


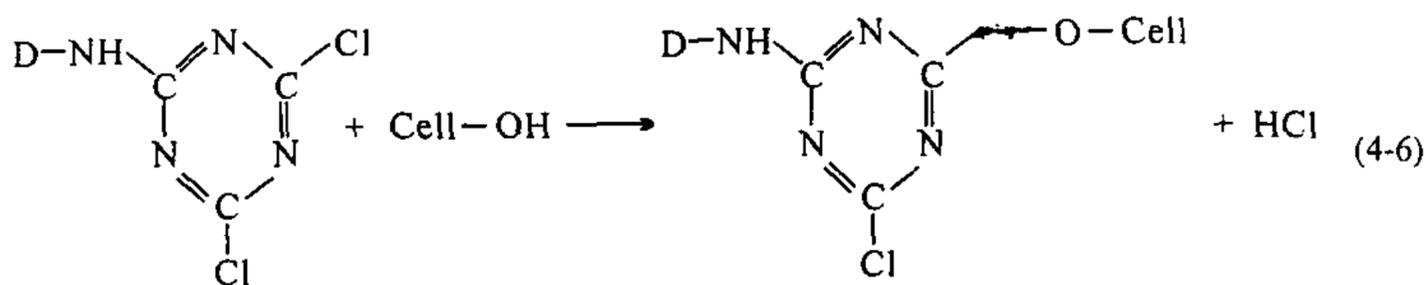
图 4—3 直接染料与改性亚麻的结合状态

改性亚麻织物用直接枣红 6B 染色后,织物表面的防水性提高如表 4—1 所示,这是因为染料的亲水基团磺酸基和改性亚麻的季铵基发生吸附,染料的脂肪链暴露在表面的缘故,但其亲水性下降较用酸性染料染色的织物小,这是因为直接染料的分子中含有两个磺酸基,染色平衡时发生了超当量吸附如表 4—10 所示,说明染料分子上的磺酸基没有完全吸附在纤维上,有一部分用来起到电荷平衡作用。

从剥色实验看,直接枣红 6B 染色的未改性亚麻能被 25% 的吡啶水溶液完全剥色,而改性亚麻上的染料只有少量被剥下来,但可被吡啶草酸盐溶液完全剥色,如表 4—2 所示。吡啶草酸盐的极性比吡啶溶液强,它能把与纤维结合力较强的染料从纤维上溶解下来,说明改性亚麻与直接染料之间的结合力强于未改性亚麻。从而证实了直接染料与改性亚麻之间的结合力是这样的:染料的磺酸基与季铵基染座以离子键结合,同时其平面型大分子以范德华力、氢键与纤维素大分子结合。

#### 4.3.1.3 改性亚麻与活性染料的结合状态

活性染料上染纤维素是通过亲核取代反应,即纤维素负离子取代活性染料上的活性基团,如式 4—6 所示。



活性染料与纤维素之间形成共价键结合,其结合状态如图 4—4 所示。

改性亚麻纤维上带有季铵盐基(  $-\text{N}^+ \text{R}_3$  ),活性染料在水中发生电离,生成色素阴离子,这样改性亚麻与色素阴离子之间产生电荷引力,可形成离子键结合,并且更有利于染料上的活性基团与纤维素之间发生亲核取代反应,所以改性亚麻与活性染料之间既有共价键结合又有离子键结合,如图 4—5 所示。

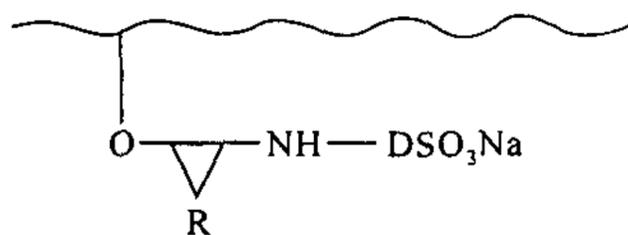


图 4—4 活性染料与纤维素纤维的结合状态

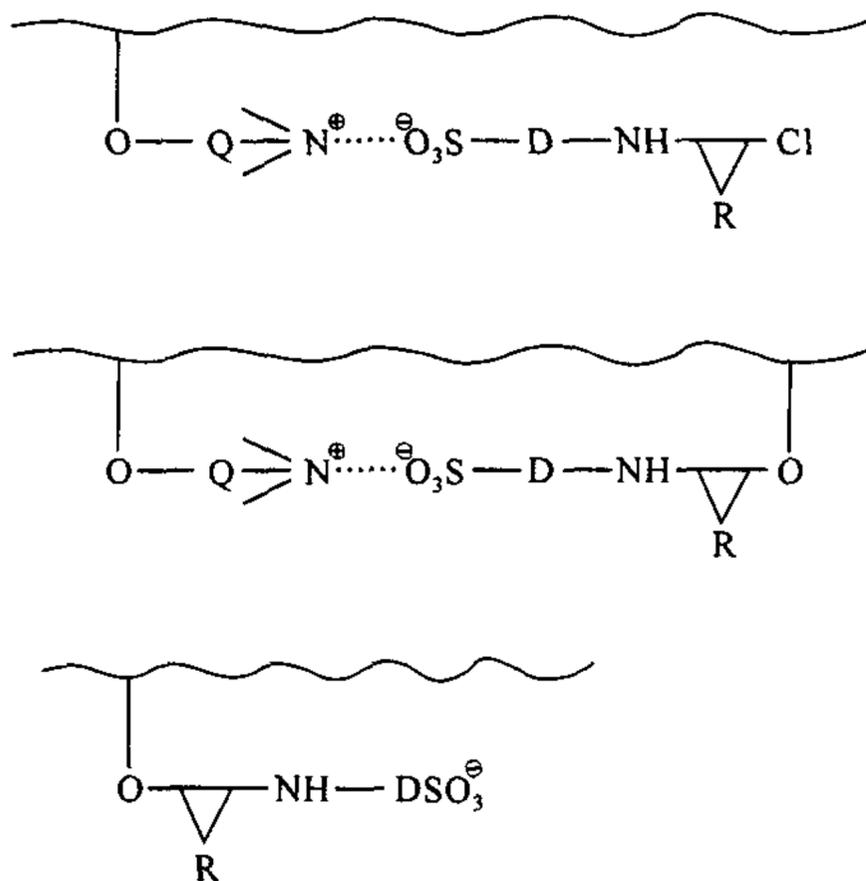


图 4—5 活性染料与改性亚麻纤维的结合状态

图 4—6、4—7 为改性亚麻用活性红 X—3B 染色前后织物的 IR 吸收光谱,比较图 4—6、4—7 可以看出,染色前后改性亚麻的 IR 吸收光谱有如下差异:

(1)  $2\ 400 \sim 3\ 440\ \text{cm}^{-1}$  处羟基的伸缩震动吸收峰的位置、强度、形状有差异,说明纤维素染色后,染料分子与纤维素上部分羟基发生反应。

(2) 染色的改性亚麻在  $1\ 600 \sim 1\ 630\ \text{cm}^{-1}$  处与未染色的改性亚麻的吸收峰增加了一个小峰,说明染色物上在  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处为芳香 C—C 伸缩振动,而且峰较尖,强度比未染色物在  $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰大,

并且这两个峰的位置稍有差异。

(3) 在  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰的强度、位置、染色前后改性亚麻有差异,说明染色物上磷酸盐基存在。

对改性亚麻用活性红 X-3B 染色,染色物用 25% 的吡啶水溶液剥色,有很少部分染料被剥色,而对未改性亚麻根本不能剥色,这说明未改性亚麻纤维与活性染料主要以共价键方式结合,而改性亚麻与活性染料之间不完全以共价键结合,还存在着离子键的结合,由表 4-2、4-3 还可以看出,用 DMF 剥色后,改性亚麻的  $K/S$  值下降了 11% 左右,但仍高于未改性亚麻的  $K/S$  值,不能剥色的绝大部分染料是以共价键方式与纤维素结合的。

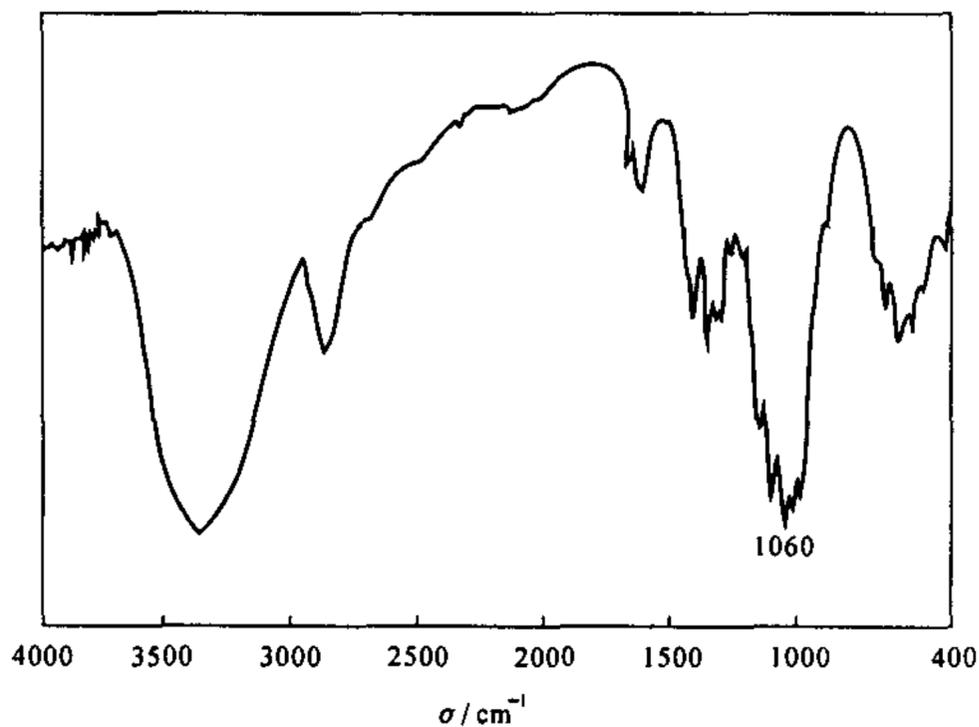


图 4—6 改性亚麻用活性红 X—3B 染色的 IR 吸收光谱图

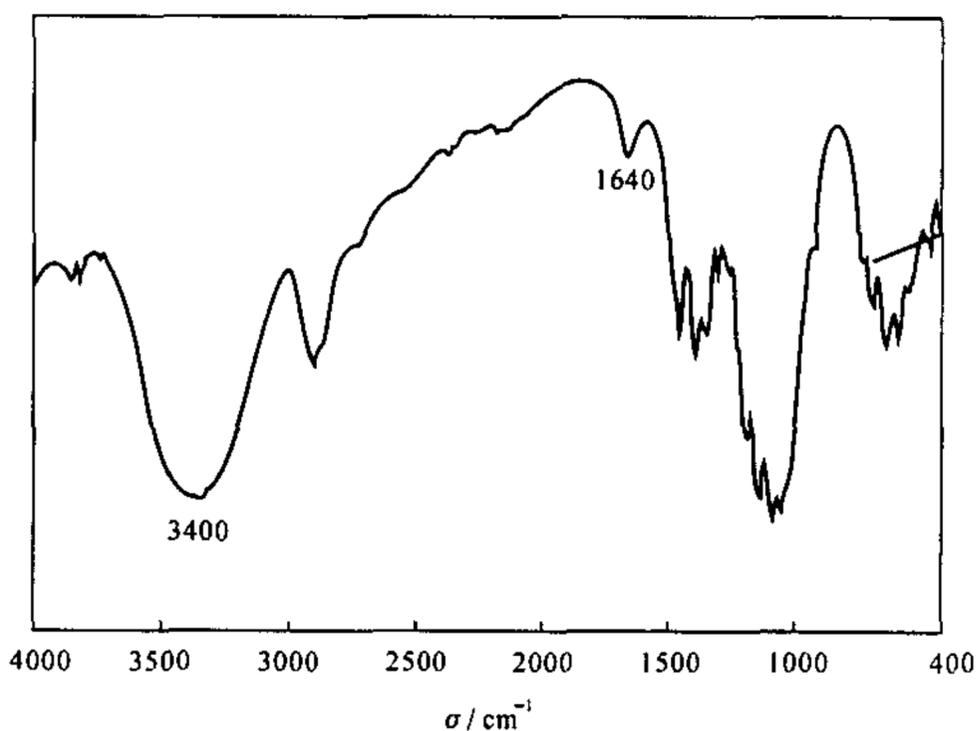


图 4—7 改性亚麻的 IR 吸收光谱图

表 4—3 改性亚麻用 DMF 剥色前后的 K/S 值

亚麻织物	剥色前的 K/S 值	剥色后的 K/S 值	下降百分率(%)
未改性	8.50	8.50	0
改性	15.58	13.71	12

由改性亚麻与未改性亚麻的 X-衍射图(图 4—8、4—9)可知,改性亚麻的结晶度小于未改性亚麻的结晶度,而且未改性亚麻结晶区完整,改性亚麻的结晶区被破坏,非结晶区增加,结晶度下降。这可能是因为改性剂分子量小,结构简单,具有渗透到纤维素链片间间隙的能力,并引起片间氢键断裂,结晶度下降,可与结晶区的羟基反应。这样染色时有利于染料分子向纤维内部的扩散,并且扩大了染料分子与纤维素上羟基反应的几率,同时纤维上的阳离子基团与染料的色素阴离子产生电荷引力,从而增加了染料与纤维发生共价键结合的概率,在这种共价键结合中,还可能存在着染料以离子键定位吸附在阳离子基团上,其活性基团与临近羟基反应形成共价键。

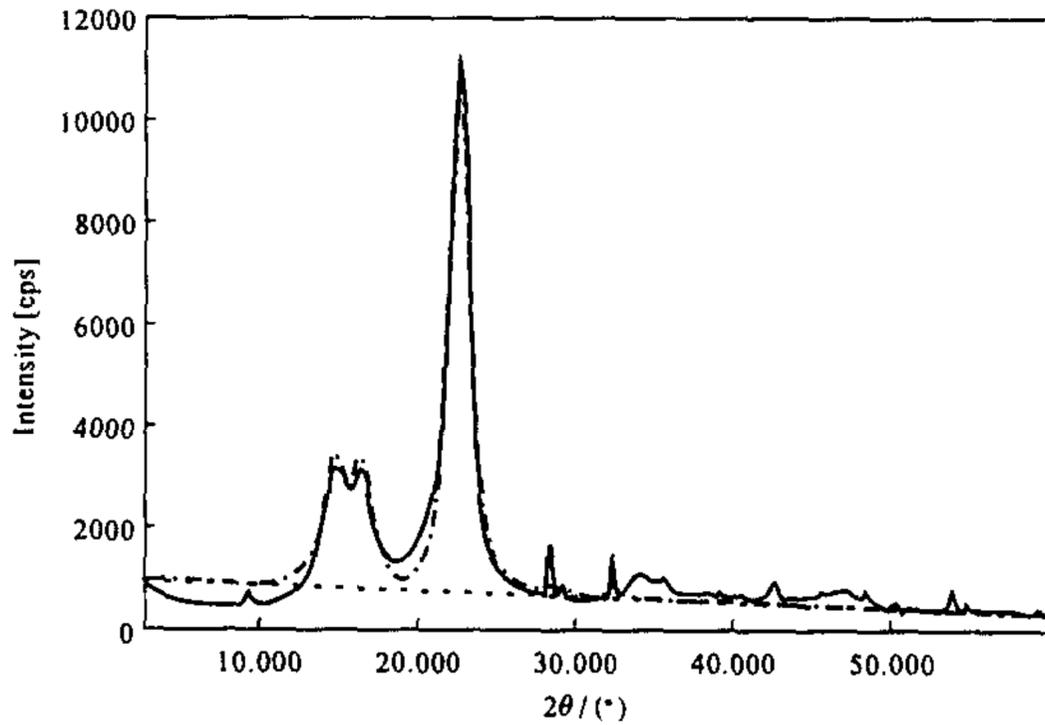


图 4—8 未改性亚麻的 X 光衍射图及结晶度

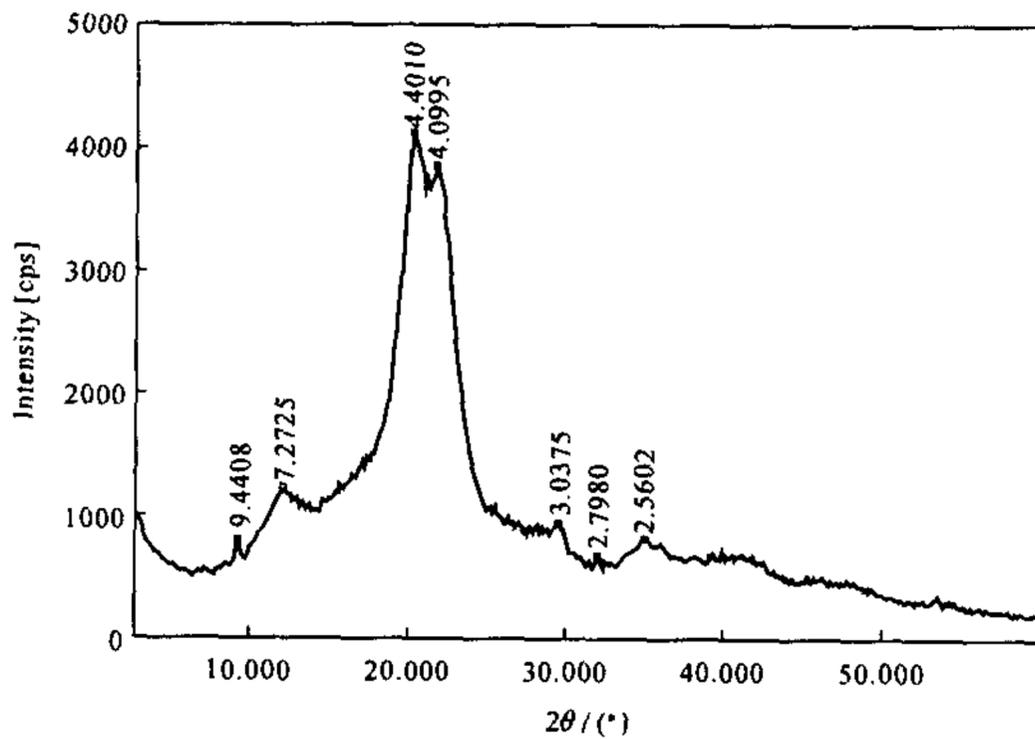


图 4—9 改性亚麻的 X 光衍射图及结晶度

4.3.2 改性亚麻上染色的热力学机理

本节从改性亚麻上染阴离子染料的亲和力、直接性、吸附等温线以及吸附机理等几个方面来探讨改性亚麻上染阴离子染料的热力学机理。

4.3.2.1 等温吸附线及上染机理

改性亚麻纤维上有  $-N^+R_3$  基,对阴离子染料产生电荷引力作用,设纤维上  $-N^+R_3$  的含量为每公斤纤维有  $[S]$  个位置,每个位置都能同样的吸附一个染料分子而不相互干扰。按质量作用定律,吸附速率  $V_a$  和染液中染料质量浓度  $[D]_s$ 、纤维上未占据位置数量  $[S] - [D]_f$  的乘积成正比,解吸速率  $V_d$  则和纤维上的染料  $[D]_f$  成正比:

$$V_a = K1[D]_s \times ([S] - [D]_f); V_d = K2[D]_f$$

$K1$ 、 $K2$  分别为吸附和解吸速率系数。

染色达到平衡时:  $V_a = V_d$  则:

$$K1 \times [D]_s \times ([S] - [D]_f) = K2 \times [D]_f$$

设  $K1/K2 = K$  则:  $[D]_f \times (1 + K \times [D]_s) = K \times [D]_s \times [S]$

$$1/[D]_f = 1/(K \times [D]_s \times [S]) + 1/[S] \quad (4-7)$$

即在恒温条件下平衡时  $[D]_s^{-1}$  与  $[D]_f^{-1}$  呈直线关系,符合朗缪尔(Langmuir)吸附等温线。

酸性染料、直接染料、活性染料上染改性亚麻的等温吸附线如图 4—10 至 4—12 所示,测定结果及数据如表 4—5 至 4—7 所示,图或表中的  $[D]_s$  和  $[D]_f$  分别表示吸附平衡时,染料在染浴中质量浓度及纤维上的质量分数。

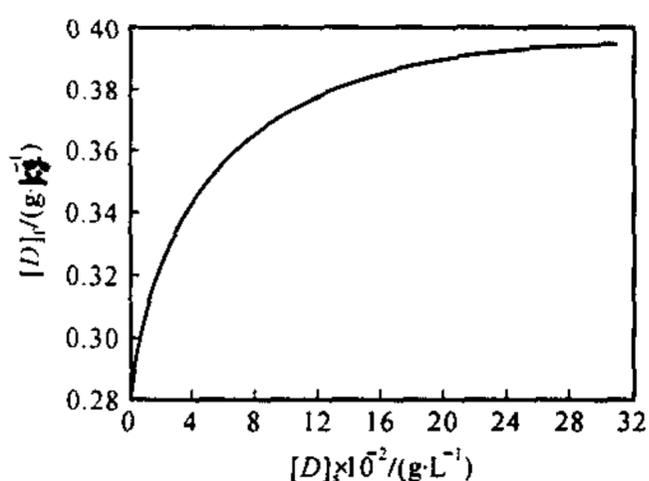


图 4—10 酸性染料染改性亚麻的等温吸附线

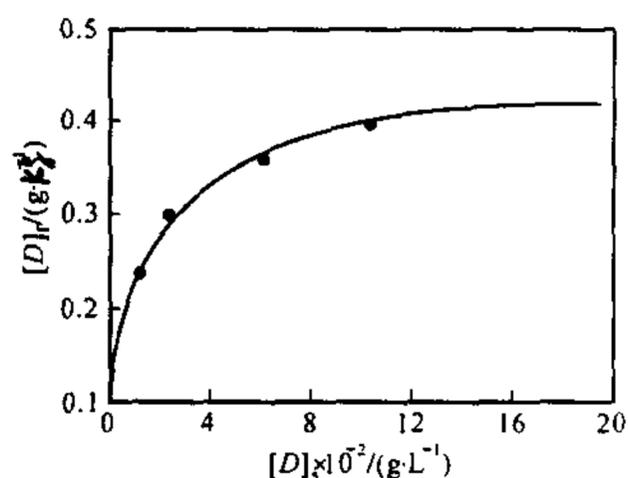


图 4—11 直接染料染改性亚麻的等温吸附线

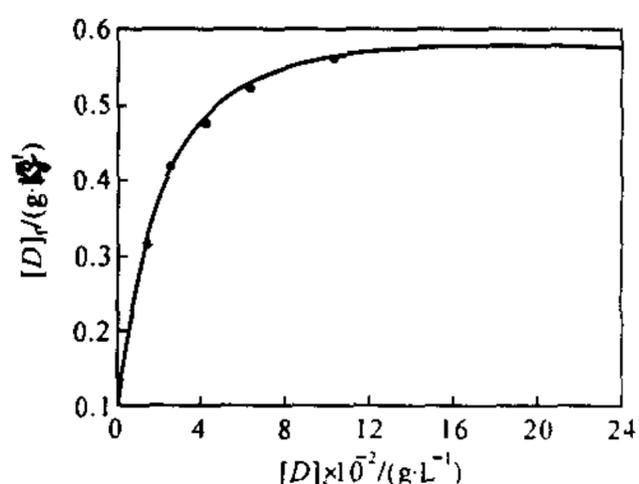


图 4—12 活性染料染改性亚麻的等温吸附线

表 4—4 NaCl 对改性亚麻染色的影响

染料	改性亚麻染色的 K/S 值	
	不加 NaCl	加 NaCl
酸性	8.674	7.235
直接	9.518	8.124
活性	10.596	10.115

表 4—5 酸性金黄 G 染改性亚麻织物的染色热力学参数 (100 °C pH=7.0)

染料质量分数(%)	0.5	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	4.00
$[D]_s(g/L)$	0.0025	0.007	0.020	0.0608	0.121	0.164	0.273	0.421	0.582	0.911
$[D]_f(g/kg)$	0.164	0.243	0.313	0.3558	0.379	0.384	0.393	0.412	0.418	0.422
直接性(%)	98.5	97.2	94.5	85.4	75.8	66.2	57.3	49.4	41.8	31.57
亲和力(kJ/mol)	85.52									
回归方程	$1/[D]_f = 1.838 + 1.788 \times 10^{-2} \times (1/[D]_s) \quad (r=0.8795)$ (4—8)									
饱和值	0.04364(mol/kg)									

表 4—6 直接染料染改性亚麻织物的染色热力学参数 (90 °C pH=7.0)

染料质量分数(%)	0.5	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	4.00
$[D]_s(g/L)$	0.006	0.012	0.022	0.062	0.097	0.143	0.201	0.355	0.528	1.524
$[D]_f(g/kg)$	0.161	0.238	0.311	0.355	0.403	0.440	0.465	0.468	0.472	0.476
直接性(%)	96.5	95.2	93.2	85.2	80.6	75.5	69.8	56.2	47.3	23.8
亲和力(kJ/mol)	144.58									
回归方程	$1/[D]_f = 1.252 + 4.376 \times 10^{-2} \times (1/[D]_s) \quad (r=0.8907)$ (4—9)									
饱和值	0.03342(mol/kg)									

表 4—7 活性红 X—3B 染改性亚麻织物的染色热力学参数 (60 °C pH=7.0)

染料质量分数(%)	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	4.00
$[D]_s(g/L)$	0.002	0.00626	0.016	0.0347	0.059	0.0793	0.101	0.254	0.420	0.736
$[D]_f(g/kg)$	0.165	0.244	0.317	0.382	0.441	0.504	0.566	0.579	0.580	0.597
直接性(%)	99.1	97.6	95.2	91.7	88.1	86.4	84.8	69.5	58.0	44.8
亲和力(kJ/mol)	157.18									
回归方程	$1/[D]_f = 1.4584 + 1.295 \times 10^{-2} \times (1/[D]_s) \quad (r=0.8652)$ (4—10)									
饱和值	0.03522(mol/kg)									

从图 4—10、4—11、4—12 及表 4—5 至 4—7 可看出,对所选的 3 种染料,织物上的染料质量分数

$[D]_f$  随染料用量的增加而提高。染浴中染料质量分数低于 2% 时, 织物上染料质量分数  $[D]_f$  增加较快, 当染料质量分数高于 2% 时,  $[D]_f$  增加较慢, 接近平衡状态。而图 4—13、4—14、4—15 为  $1/[D]_s$

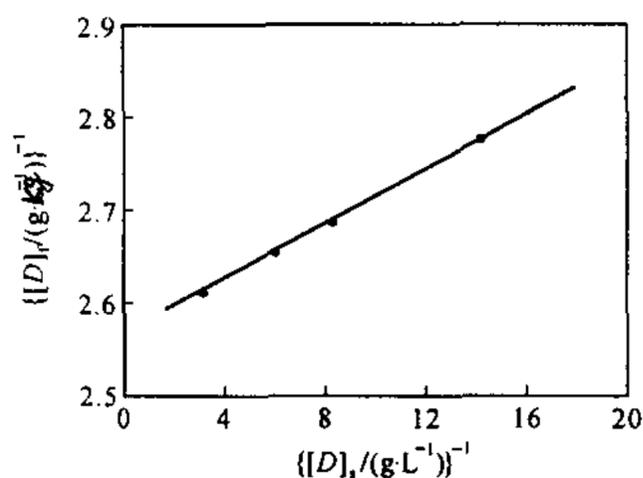


图 4—13 酸性金黄 G 染改性亚麻  $[D]_f^{-1}$  与  $[D]_s^{-1}$  之间的关系

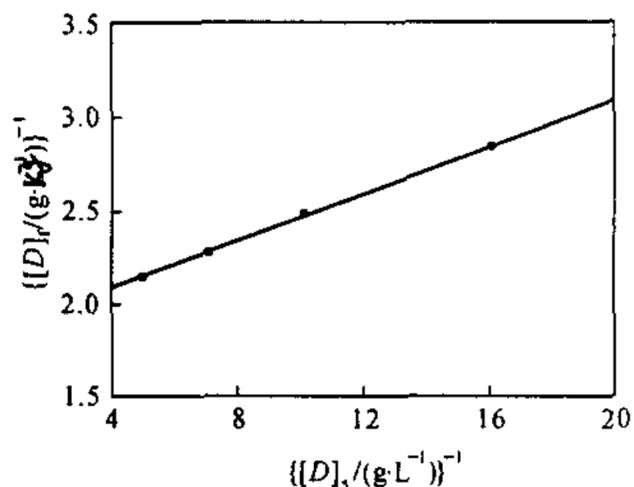


图 4—14 直接枣红 6B 染改性亚麻  $[D]_f^{-1}$  与  $[D]_s^{-1}$  之间的关系

与  $1/[D]_f$  之间的关系曲线为直线, 这与它们的线性回归方程 4—8 至 4—10 是相一致的。它们与朗缪尔 (Langmuir) 等温吸附的特征方程:

$$1/[D]_f = 1/(K[S] \times [D]_s) + 1/[S]$$

的线性关系相吻合, 这说明改性亚麻用阴离子染料染色是在特定的季铵染座上按 Langmuir 型静电吸附机理进行。它的等温吸附线的特点在于曲线的斜率随着上染过程的推移而渐渐下降, 最后趋向恒定。在一定条件下达到一个定值, 染料的上染不在随染液浓度的提高而增加。纤维上的这个染料浓度称为该纤维的染色饱和值。即式中的  $[S]$  值。将染色平衡时的  $[D]_s^{-1}$  和  $[D]_f^{-1}$  关系做图得一直线, 其纵坐标为  $1/[D]_f$ , 横坐标为  $1/[D]_s$ , 斜率为  $1/K[S]$ , 将直线延长和纵坐标相交的点即为  $1/[S]$ , 从而可以求得该纤维的染色饱和值  $[S]$ 。

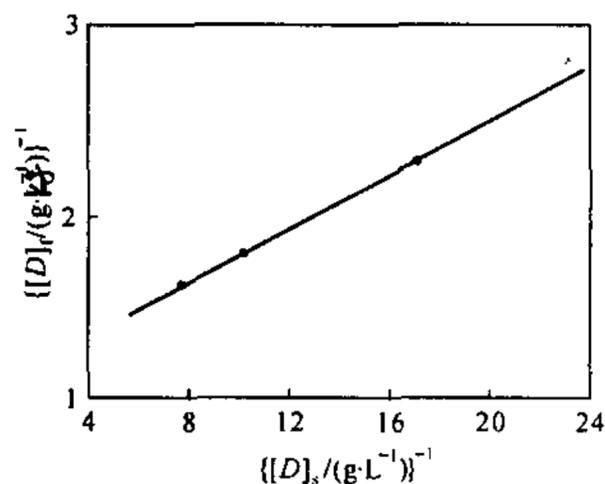
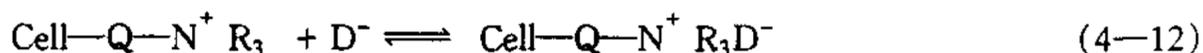
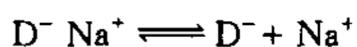
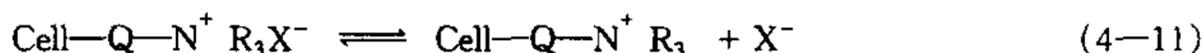


图 4—15 活性红 X—3B 染改性亚麻  $[D]_f^{-1}$  与  $[D]_s^{-1}$  之间的关系

改性亚麻用阴离子染料染色的上染过程可认为是一个离子交换过程, 染料与纤维之间存在着如式 4—11、4—12 的平衡:



式中:  $\text{D}^-$  为染料阴离子;  $\text{DNa}$  为染料分子;  $\text{CeLL—Q—N}^+ \text{R}_3$  为改性亚麻纤维。

由式 4—11、4—12 可知, 染座的多少不但取决于纤维上季铵基的含量, 而且取决于染料是否电离, 任何影响染浴离子强度的因素都会影响染料上染。染液中电解质浓度增加时, 式 4—11、4—12 的平衡向逆向移动, 不利于染料上染纤维, 如表 4—4 所示。

表 4—5 至 4—9 的回归方程根据数理统计知识求得,推算步骤如下:

设二元线性回归的数学模型为:

$$y = a + b \times x$$

式中:  $x$  代表  $1/[D]_s$  和  $-\text{Lg}[D]_s$ ,  $y$  代表  $1/[D]_f$  和  $-\text{Lg}[D]_f$ 。

$$L_{xx} = \sum x^2 - (\sum x)^2/n; \quad L_{yy} = \sum y^2 - (\sum y)^2/n$$

$$L_{xy} = \sum xy - (\sum x)(\sum y)/n$$

$$\bar{X} = \sum x/n \quad \bar{Y} = \sum y/n$$

$n$  代表实验中  $x, y$  的数据的个数;  $b = L_{xy}/L_{xx}$  ;

$$a = \bar{Y} - b * \bar{X}$$

线性相关系数  $r$  为:  $r = L_{xy} / (\sqrt{L_{xx} \times L_{yy}})$

用计算机编程求得  $a, b, r$ , 程序的方框图如图 4—16 所示。

从表 4—8、4—9 和图 4—17 至 4—20 可以看出, 阴离子染料在未改性亚麻织物上达到等温吸附平衡时,  $\text{Lg}[D]_f$  与  $\text{Lg}[D]_s$  成良好的线性关系, 因此阴离子染料在未改性亚麻织物上的吸附平衡等温吸附线属于弗里德利胥(Freundlich)方程特征曲线, 该方程如式 4—13 所示。

$$\text{Lg}[D]_f = n \text{Lg}[D]_s + \text{Lg}K \quad (4-13)$$

式中:  $n$  为指数, 且  $0 < n < 1$ 。

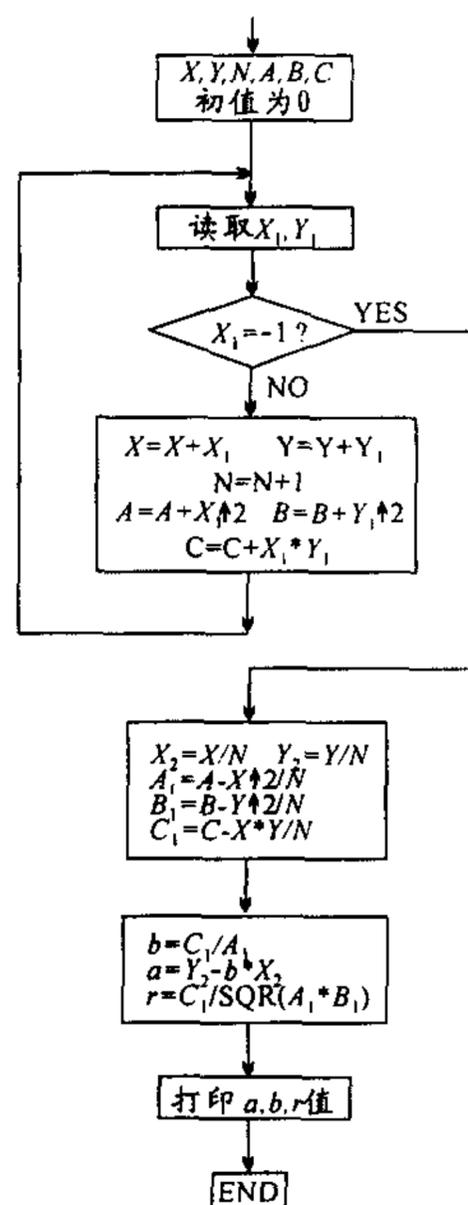


图 4—16 程序框图

表 4—8 直接染料枣红 GB 染未改性亚麻织物的染色热力学参数(90℃ pH=7.0)

染料质量分数(%)	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	3.00	4.00
$[D]_s$ (g/L)	0.0955	0.154	0.217	0.286	0.359	0.438	0.515	0.788	1.069
$[D]_f$ (g/L)	0.0712	0.0961	0.116	0.131	0.141	0.145	0.152	0.212	0.264
直接性(%)	42.7	38.5	34.8	31.4	28.2	24.8	22.8	21.2	19.8
亲和力(kJ/mol)	29.71								
回归方程	$-\text{Lg}[D]_f = 1.43 + 0.138 \times (-\text{Lg}[D]_s) \quad (r=0.943) \quad (4-14)$								

表 4—9 活性红 X—3B 染未改性亚麻织物的染色热力学参数(60℃ pH=7)

染料质量分数(%)	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	3.00	4.00
$[D]_s$ (g/L)	0.0837	0.135	0.188	0.253	0.318	0.388	0.456	0.712	0.980
$[D]_f$ (g/L)	0.083	0.116	0.145	0.163	0.182	0.195	0.211	0.288	0.353
直接性(%)	49.8	46.2	43.5	39.2	36.4	33.5	31.6	28.8	26.5
亲和力(kJ/mol)	31.94								
回归方程	$-\text{Lg}[D]_f = 1.2 + 0.13 \times (-\text{Lg}[D]_s) \quad (r=0.95) \quad (4-15)$								

Freundlich 曲线的特征是纤维上染料质量分数随染液中染料质量浓度的增加而增加,但增加的速度越来越慢,没有明显的极限,不象 Langmiur 平衡吸附等温线那样有饱和值。

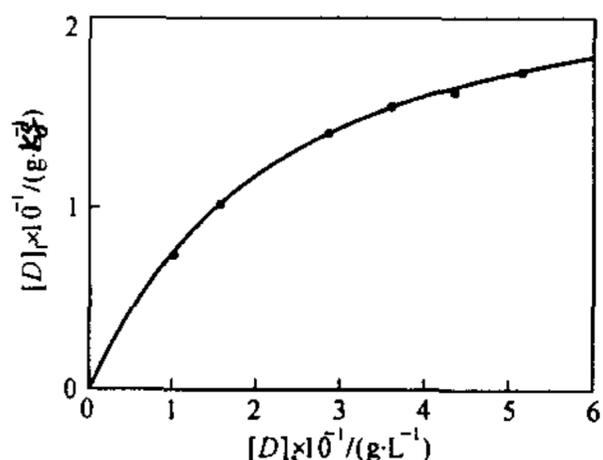


图 4—17 直接枣红 6B 染未改性亚麻的等温吸附线

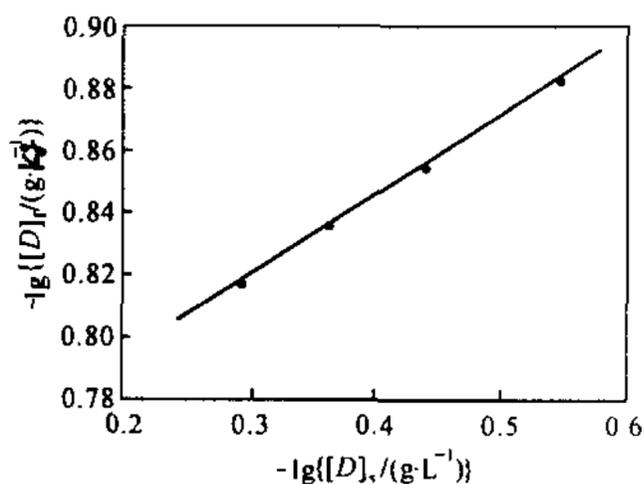


图 4—18 直接枣红染未改性亚麻  $Lg[D]_f$  与  $Lg[D]_s$  之间的关系

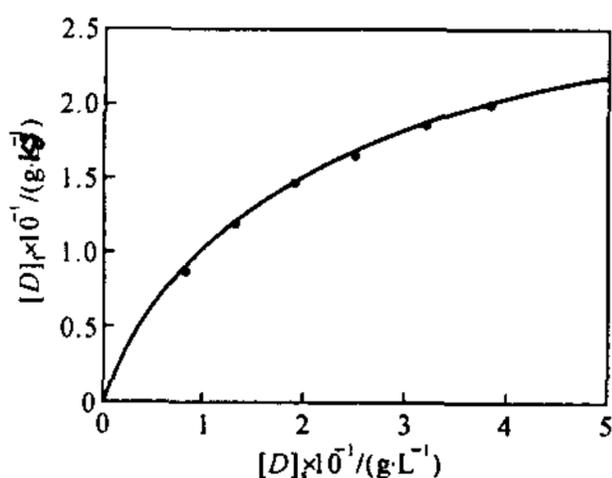


图 4—19 活性红 X—3B 染未改性亚麻的等温吸附线

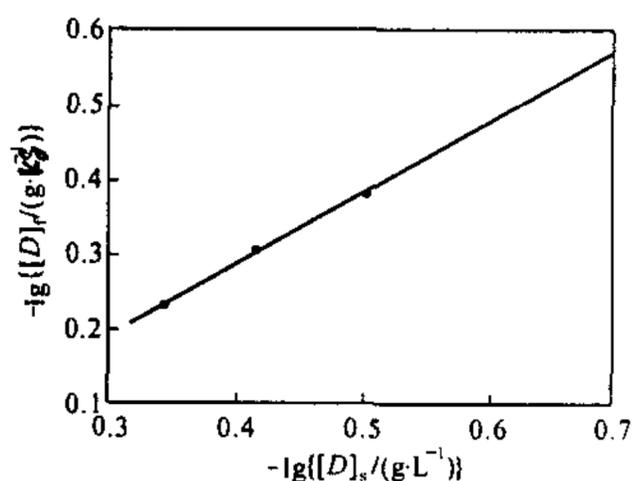


图 4—20 活性红 X—3B 染未改性亚麻  $Lg[D]_f$  与  $Lg[D]_s$  之间的关系

#### 4.3.2.2 染色亲和力

阴离子染料对改性亚麻的亲和力,由亲和力公式:

$$-\Delta\mu^* = RT \ln(a_f/a_s) \quad (4-16)$$

式中:  $a_f$  为纤维上染料的活度;  $a_s$  为染料在染液中的活度。

实际上纤维上和染液中染料活度的计算困难很多。当染液浓度很低时,可以将活度系数作为 1,对于阴离子染料,如果染料分子具有  $Z$  个磺酸基,其分子式可写作  $Na_2D$ 。在水中离解为  $Na^+$  和  $D_2^-$ ,它们的浓度分别为  $[Na^+]_s$ 、 $[D_2^-]_s$ ,则:

$$a_s = [Na^+]_s \times [D_2^-]_s \quad (4-17)$$

$$a_f = [D]_f / ([S] - [D]_f) \quad (4-18)$$

考虑到本实验中吸附等温线后面的点所对应染料质量浓度较高,可能偏离理想溶液更远,所以选择了等温线上浓度最小的前 3 个实验点,分别计算  $a_s$ 、 $a_f$ ,然后代入式(4—16)计算亲和力,最后以这 3 个点亲和力的平均值作为阴离子染料在特定温度下,在亚麻织物上的染色亲和力的近似值,以便做相对比

较。

亲和力的计算结果如表 4—5 至 4—9 所示,从表中数据可以看出,染色亲和力与染色直接性所呈现的规律完全一致,即使在染浴中加入 NaCl 普通亚麻织物与阴离子染料的亲和力相当低;而对改性亚麻织物的亲和力大大提高,约 5 倍。

#### 4.3.2.3 染色饱和值

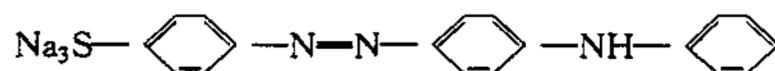
根据 Langmiur 型静电吸附机理,季铵盐化改性亚麻织物的染色饱和值无疑会随着改性织物阳离子化度的增加而增加。但改性亚麻织物上的季铵阳离子与阴离子染料中的磺酸基应按等当量吸附。

如表 4—10 所示为改性亚麻织物的阳离子化度及染料的染色饱和值,染色饱和值为表 4—5 至 4—7 中回归方程的截距的倒数计算而得,而表中的阳离子化度是将通常的重量百分含量转化为每公斤织物中所含季氮原子的摩尔数,以便比较时单位统一。

表 4—10 改性亚麻织物的染色饱和值与阳离子化度的比较

染料	磺酸基数目(个/分子染料)	染色饱和值(mol/kg)	磺酸基含量(mol/kg)	阳离子化度(mol/kg)
活性红 X—3B	2	0.03522	0.07044	
酸性金黄 G	1	0.04364	0.04364	0.04632
直接枣红 6B	2	0.03342	0.06684	

酸性金黄 G 的分子结构式如下所示,该染料的分子中只有一个磺酸基,从表 4—10 中可见,当酸性金黄 G 在改性亚麻织物上达到等温吸附平衡时,每千克织物上所含染料磺酸基阴离子的摩尔数与所含季铵阳离子的摩尔数接近,可以大体认为是等当量吸附。



活性红 X—3B 分子中具有两个磺酸基,当该染料在改性亚麻织物上达到等温平衡吸附时,每公斤织物上所含染料磺酸基阳离子的摩尔数则明显高于织物上所含季铵阳离子的摩尔数,即发生了超当量吸附。引起超当量吸附的因素,可以认为有一部分活性红 X—3B 的分子中,只有一个磺酸基和纤维上的季铵基结合,另一个磺酸基由于受空间位阻的影响而只是起维持纤维内的电荷中和作用且部分活性染料分子和纤维间发生了范德华引力和氢键力的结合。

从上述分析可知,具有多磺酸基的阴离子染料在季铵化改性亚麻织物上易产生超当量吸附,而且染料中所含磺酸基数量愈多,染色饱和值就愈小,但磺酸基数量与染色饱和值之间并不成比例关系。

#### 4.3.2.4 染色直接性

所谓染色直接性是指染料在一定条件下对纤维的吸附(或上染)能力,通常以在一定条件下的平衡上染百分率来表示。它没有亲和力那么严密的热力学概念,是随着染色条件,如染浴浓度、浴比、电解质性质和用量及助剂的性质和用量等因素而变化,故只能用在相同的条件下进行比较。但直接性又确实是衡量染料对纤维吸附能力的直观而又非常实用的一个参数。本文通过吸附平衡等温实验而计算出来的染色直接性数据,汇于表 4—5 至 4—7 中,从总体来看,在各种条件下阴离子染料对亚麻织物的染色直接性均随着染料质量浓度的增加逐渐降低。

从表 4—9 可见,在染色温度为 60℃ 及染浴 pH 值为 7 的条件下,活性红 X—3B 在未改性亚麻织物上的染色直接性非常小,加入电解质氯化钠后,中和了染浴中亚麻纤维表面的负电荷,使染料阴离子充分进入非极性力和极性力的静电引力(库仑力)范围内,并在阴离子与纤维之间形成氢键或共价键,从而使染色直接性得到了明显提高。然而,亚麻织物经季铵化改性后,纤维表面带有正电荷,它与染料的色素阴离子之间产生了静电引力,从而使染料的直接性大大的提高,约提高一倍,如表 4—7 所示。

由表 4—5 至 4—7 可见,在相同的染色条件下,相同的季铵化度改性的亚麻织物上,活性红 X—3B 的染色直接性最大,这是由于它的分子结构不同所导致的。

### 4.3.3 改性亚麻织物染色动力学机理

#### 4.3.3.1 改性亚麻的上染速率

酸性、直接、活性染料对季铵化改性亚麻织物的上染速率曲线分别见图 4—21、4—22、4—23,从这 3 个图中可以看出,对于改性亚麻,无论酸性、直接还是活性染料,在 15 min 内,上染率已高达 60% 以上,染色 30 min 后,基本达到染色平衡。未改性亚麻在 15 min 时上染率仅 10% 左右。

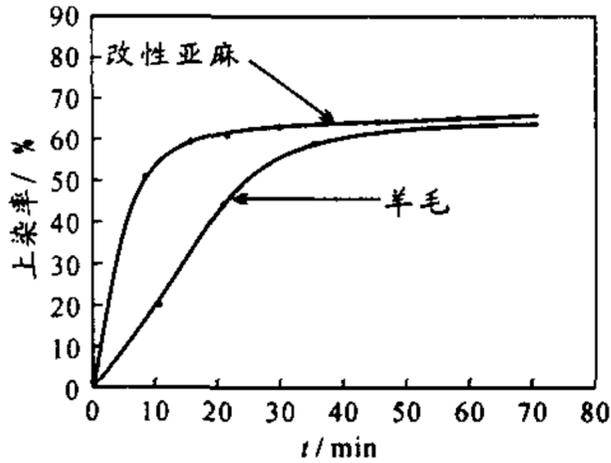


图 4—21 酸性金黄 G 的上染速率曲线

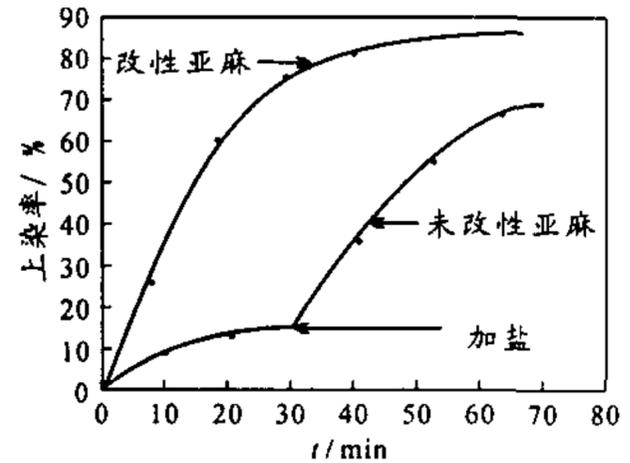


图 4—22 直接枣红 GB 的上染速率曲线

改性亚麻上染速率明显提高的原因,用图 4—21 曲线就能说明,酸性金黄 G 能够上染改性亚麻,并且上染速率曲线与其在强酸浴中染羊毛相类似,结合方式以离子键(静电引力)为主,因此上染速率较快。从图 4—22、4—23 中看出,直接、活性染料上染改性亚麻的速率曲线与图 4—21 中酸性金黄 G 染羊毛的相似,直接、活性染料上染改性亚麻与酸性染料有相似之处。

从上述实验结果的分析可见,阴离子染料在季铵化改性亚麻织物上的上染速率高,这有利于快速染色,但上染过快会导致染色不匀,而且又很难移染,所以应注意染色升温方式。可采用低温入染并逐渐缓慢升温的方式进行染色,以达到既快又均匀的染色效果。

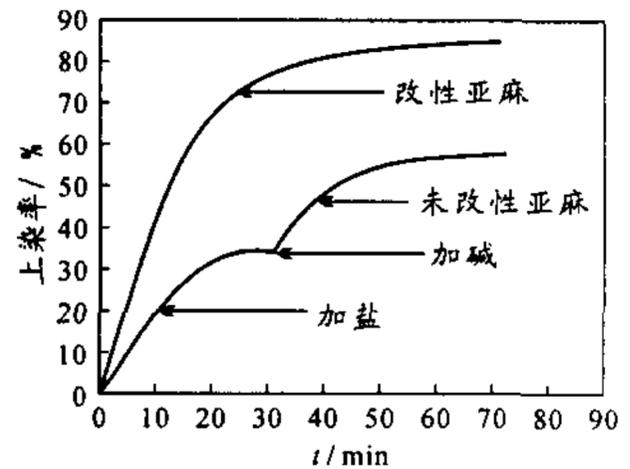


图 4—23 活性红 X—3B 的上染速率曲线

#### 4.3.3.2 染料在染改性亚麻织物上的扩散性能

在上染过程中,染料随着染液的流动到达扩散边界层以后,就依靠分子运动通过扩散边界层,在纤维表面发生吸附,并进而向纤维内部扩散。染料在纤维中的扩散性能是由染料和纤维的性能决定的,并随染色温度、浓度等外界条件而变化,它影响到染色时的透染性、匀染性,在一定染色条件下,一种染料在某种纤维上的扩散性能好,则该染料在这种纤维上的匀染性和透染性好,否则染色是易产生白芯、染花之类的染疵。

由于用实验来求得改性及未改性亚麻的扩散速率困难很大,为了比较改性亚麻织物与普通亚麻织物的扩散性能,本文采用汗渍色牢度仪,将同样规格,尺寸为 4 cm × 10 cm 的改性及未改性亚麻织物试样,在一定压力下夹在两片有机玻璃片中间进行染色,测定时间  $t$  后染液从边上透入的深度。设透入的

平均距离为  $X$ , 则扩散速率  $v$  为:

$$v = X / t \quad (\text{cm} / \text{s})$$

#### 4.3.3.2.1 染料的扩散速率与亚麻改性程度的关系

取活性红 X-3B、酸性金黄 G、直接枣红 6BX 质量分数都为 0.5%。为了尽量接近无限染浴, 浴比取 1:200, 在室温下测得不同改性程度亚麻织物染色开始时的扩散速率, 结果如表 4-11 所示。

表 4-11 染色扩散速率与亚麻改性程度的关系

亚麻织物含氮量(g/kg)	0	0.0324	0.0432	0.0521	0.0645
活性红 X-3B	0.0667	0.0868	0.0534	0.0333	0.0200
酸性金黄 G	-	0.0935	0.0800	0.0667	0.0534
直接枣红 6B	0.0532	0.0534	0.0400	0.0267	0.00424

由上表可看出, 当改性程度较小时, 对于实验中所用 3 种染料染改性亚麻织物的扩散速率比未改性亚麻增大, 改性程度增大时, 扩散速率逐渐降低, 这可能是亚麻改性后带有  $-N^+R_3$  基, 克服了纤维和染料间的电荷斥力, 而改性程度增大则增进了纤维对染料的吸附, 扩散速率反而下降。上表中酸性金黄 G 的扩散速率最快, 活性红 X-3B 次之, 直接枣红 6B 最差, 这是因为酸性金黄 G 的分子结构简单、分子量最小为 374, 容易进入到纤维分子内部, 而活性红 X-3B 的分子量为 584, 分子较大, 一方面较难进入到纤维分子内部, 另外染料分子越大越有利于吸附而对扩散不利, 直接枣红 6B 的分子量为 717, 分子最大, 扩散也就最困难, 因此扩散速率越慢。

亚麻改性后, 增加了对染料的吸附, 短时间就能达到很高的上染率如图 4-21、4-22、4-23 所示, 而扩散速率下降, 这样易造成染色不匀, 所以染色时应充分搅拌, 而且适当延长染色时间防止白芯染疵发生。

#### 4.3.3.2.2 扩散速率与染色温度的关系

扩散是一种分子运动, 扩散速率是随温度而改变的。

利用活性红 X-3B 在温度为 25、40、60、80 °C 染改性亚麻织物, 染料用量为 0.5%, 用上述方法求得在不同温度下染色时的扩散速率  $v$ , 将  $v$  与温度  $\theta$  作图, 如图 4-24 所示。

由上图可见, 活性红 X-3B 在改性亚麻上染色的扩散速率随染色温度的升高而增加, 这是因为染色温度越高越有利于染料分子向纤维内部扩散。

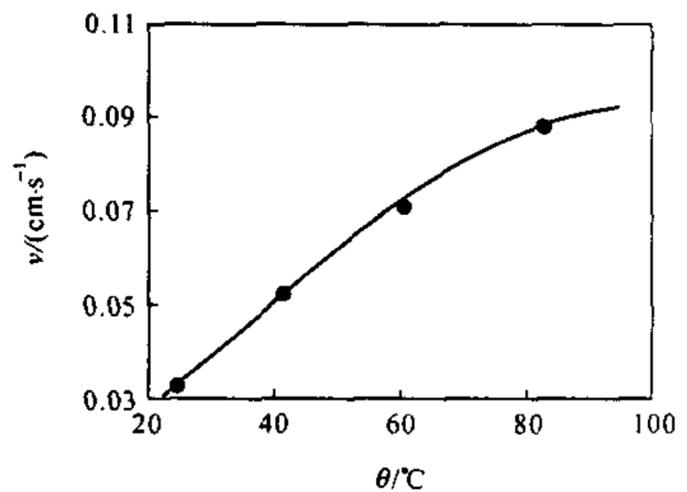


图 4-24 活性红 X-3B 染改性亚麻的扩散速率与染色温度的关系

#### 4.3.4 季铵盐化改性亚麻的 ZeTa 电位的变化

亚麻经季铵盐化改性后, 表面 ZeTa 电位发生变化, 如表 4-12 所示, 从表 4-12 可以看出, 纤维表面的负 ZeTa 电位随改性剂用量的增加而降低。

表 4-12 改性亚麻的 ZeTa 电位与改性程度的关系

亚麻织物的含氮量(g/kg)	0	0.0324	0.0432	0.0521	0.0645
ZeTa 电位(mV)	-38	-25	-18	-10	-2

负  $Z\eta$  电位的降低主要是由于改性亚麻纤维存在的正电荷,削弱了纤维表面的负电性,负电性的减弱程度随改性程度的提高而增大。

从表 4—12 可知,未改性亚麻纤维表面的  $Z\eta$  电位值为  $-38\text{mV}$  用阴离子染料染色时,染料与纤维之间存在着较强的负电相斥的作用,染料难以接近纤维表面,不利于染色的进行,需加入较多的电解质促染,以提高染料的上染率。亚麻经 REF 改性剂改性后,其表面  $Z\eta$  电位与未改性亚麻相比负电位降低了,因此改性亚麻与染料阴离子之间的电荷斥力减弱了。同时,纤维上有带正电荷的染座,与阴离子染料有较高的亲和力,能以静电引力吸附染料,不需再加电解质促染。

#### 4.4 小 结

改性亚麻与阴离子染料之间的结合状态研究表明:

- (1) 改性亚麻与酸性染料之间主要靠离子间的库仑力结合。
  - (2) 改性亚麻与直接染料之间在形成氢键和范德华力的基础上,还形成了离子键结合,而且它们之间的电荷引力更有利于氢键的形成,和范德华力作用。
  - (3) 改性亚麻与活性染料之间既可发生亲核取代反应形成共价键结合,又可形成离子间的库仑力结合,而且,离子间的相互吸引更有利于染料上的活性基与纤维素之间发生亲核取代反应。
- 亚麻经季铵基改性后,染色机理发生了变化,通过阴离子染料对改性亚麻染色的热力学研究表明:
- (4) 阴离子染料对改性亚麻织物上染的等温吸附线属于 Langmuir 方程的特征曲线,即按静电吸附机理进行。
  - (5) 从染色饱和值看,具有多磺酸基的阴离子染料在季铵化改性亚麻织物上易产生超当量吸附,而且染料中所含磺酸基数量愈多,染色饱和值就愈小,但磺酸基数量与染色饱和值之间并不成比例关系。
  - (6) 与未改性亚麻织物相比,阴离子染料对改性亚麻的直接性大大提高(约一倍)。
  - (7) 普通亚麻与阴离子染料之间的亲和力相当低,而季铵化改性后,阴离子染料对改性亚麻织物的亲和力则得到了大大的提高(大约提高了 5 倍)。
  - (8) 与未改性亚麻相比,季铵化改性亚麻的  $Z\eta$  电位升高了,并且随着含氮量的增加而上升。
  - (9) 阴离子染料在季铵化改性的亚麻织物上的上染速率提高了,有利于快速上染,但上染过快也可能使染色不匀,,所以应注意染色升温方式,可采用低温入染,逐渐缓慢升温方式进行染色,以达到又快又匀的染色效果。
  - (10) 当亚麻织物的改性程度较小时,染色时染料的扩散速率比未改性时增大,但是改性程度增大到一定程度时,扩散速率随改性程度的增大而降低。
  - (11) 活性红 X—3B 染改性亚麻的扩散速率随染色温度的提高而提高,即染色温度越高越有利于染料向纤维内部扩散。

## 第五章 改性亚麻织物的染色性能

### 5.1 概 述

亚麻用季铵盐改性后,阴离子染料染色机理发生了变化,可在不加电解质的中性染浴中染色,并且上染速率很快,染料与纤维的结合力增加。其染色性能也会随之改变,本文研究了酸性染料、直接染料和活性染料采用吸尽法染色和活性染料采用浸轧法染色的改性亚麻的染色性能。

### 5.2 实验部分

#### 5.2.1 实验材料与仪器

亚麻织物 20X20X210X192 经精练漂白;改性剂 REF 实验室自制;碳酸钠、氯化钠为化学纯;染料为市售;纤维切片器;电子测色仪 Ultrascan X E(大连理工大学精细化工国家重点实验室)。

#### 5.2.2 实验方法

吸尽法染色:未改性亚麻采用常规染色方法。改性亚麻染色是在一定温度(直接染料、酸性染料为 90℃,活性染料为 60℃)在高温高压染样机中染色 2 h。

浸轧法染色:未改性亚麻织物用常规加盐的浸轧染色方法,改性亚麻织物双浸双轧染液,在 70℃ 烘干,在 130℃ 焙烘 3 min,然后皂煮、水洗、烘干。

改性与未改性亚麻织物着色量的比较:将改性及未改性亚麻织物用 0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 质量分数的活性红 X—3B 染色,皂洗晾干后,利用织物表面染色深度测试仪(Ultrascan XE)分别测得每块染样的 K/S 值,来比较改性与未改性亚麻织物的表面染色深度。

亚麻织物匀染性的表征:取 10 cm×10 cm 用活性红 X—3B 和酸性金黄 G 染色的改性亚麻织物染样,在 Ultrascan XE 上测 11 个点的三刺激值 X、Y、Z 和总色差值、饱和度差值、色调差值,及明度、饱和度、色调的极值差和偏差。

亚麻织物透染性的测定:用在显微镜下照相法,将染色织物中的纱线拆下,用纤维切片器做纱线横截面切片,将做好的切片在 400 倍显微镜下拍下纱线横截面的照片,从照片上就可以看出织物中纱线的透染情况,对用酸性染料、直接染料、活性染料染色的织物分别拆纱,拍下织物中纱线横截面照片。

染色牢度:耐洗色牢度按照 GB 5713—85,摩擦色牢度按照 GB 3920—83 的方法测定。

### 5.3 结果与讨论

#### 5.3.1 改性亚麻织物的染色牢度

采用活性染料、直接染料、酸性染料对改性亚麻利用吸尽法和活性染料利用浸轧法染色,未改性亚麻采用直接染料、活性染料染色,染品的耐洗色牢度和摩擦色牢度如表 5—1、5—2、5—3 所示。

从表 5—1、5—2 可以看出,对于所选的 3 种直接染料,利用吸尽法染色,改性亚麻与未改性亚麻织物的干、湿摩擦牢度和耐洗色牢度指标相差不大,改性亚麻织物的摩擦牢度稍高于未改性亚麻织物,改性亚麻的部分色牢度指标比未改性亚麻的提高 0.5 级,对于活性染料,无论是采用吸浸法还是采用浸轧法,改性亚麻的染色牢度与未改性亚麻的相比没有下降,部分改性亚麻的各项牢度指标比未改性的提高 0.5 级。从染料与改性亚麻的结合状态分析可知,上染的阴离子染料均能通过它的磺酸基与季铵化亚麻纤维上的季铵基染座形成盐键结合,而且有利于与染料大分子产生共价键结合,增加了染料与纤维之间形成共价键结合的几率。

表 5—1 直接染料、活性染料利用吸尽法染亚麻织物的染色牢度

染料	亚麻织物	摩擦色牢度(级)		耐洗色牢度(级)	
		干	湿	褪色	沾色
直接枣红 GB	未改性	4	2—3	2	1
	改性	4	2—3	2—3	1—2
直接黄 FB	未改性	4	1	1—2	1
	改性	4—5	1—2	2	2
直接蓝 B2RL	未改性	4	2	2	2
	改性	4—5	2	2—3	2
活性金黄 X—G	未改性	4—5	3	3	4
	改性	4—5	3	3—4	4
活性红 X—3B	未改性	4	2—3	3	4
	改性	4—5	3	4	4—5
活性蓝 X—BR	未改性	4	3	3	4
	改性	4—5	3—4	3—4	4
活性红 KB	未改性	4	3—4	3	4
	改性	4	3—4	3	4
活性黄 K—4G	未改性	4—5	4	4	4—5
	改性	4—5	4	4	4
活性紫 K—3R	未改性	4	4	3	4
	改性	4	4	3—4	4
活性蓝 K—GL	未改性	4	3	2—3	4
	改性	4—5	3—4	3	3—4
活性翠蓝 KN—G	未改性	4	4	3	3
	改性	4—5	4	3	3
活性红紫 KN—2R	未改性	4—5	4	4	4
	改性	4—5	4	4	4

表 5—2 酸性染料染改性亚麻织物的染色牢度

染料	摩擦色牢度(级)		耐洗色牢度(级)	
	干	湿	褪色	沾色
酸性红 G	4	3	1	4
酸性橙 II	4	3	1	4
酸性湖蓝 V	4—5	4	1	4
酸性嫩黄 2G	4	3	1	4
弱酸红 B	4	2—3	2	4
弱酸艳红 6B	4	3	1	4
中性枣红 GBL	4	3	1	4—5
中性深黄 GL	4—5	4	2	4—5
中性棕 BLL	4	4	1	4—5

表 5—3 活性染料轧染亚麻织物的染色牢度

染料	亚麻织物	摩擦色牢度(级)		耐洗色牢度(级)	
		干	湿	褪色	沾色
活性黑 K—BR	未改性	4—5	3—4	2—3	3—4
	改性	4—5	3—4	2—3	4
活性艳红 K—2BP	未改性	4	3	2	4
	改性	4	3	2—3	4
活性黄 K—RN	未改性	4—5	3—4	2	4
	改性	4—5	3—4	3	4
活性橙 X—G	未改性	3—4	2—3	2	3
	改性	4	3	3	3—4
活性蓝 X—BR	未改性	4—5	3	2—3	4
	改性	5	3—4	3	4
活性紫 K—3R	未改性	4	3—4	2—3	4
	改性	4—5	3—4	2—3	4
活性翠蓝 KN—5G	未改性	4—5	3	2	2—3
	改性	4—5	3—4	2—3	3
活性红 F—2B	未改性	4—5	3	3	3
	改性	4—5	3	3	3—4
活性嫩黄 K—6G	未改性	4—5	3—4	3	4—5
	改性	5	3—4	3	4—5

又由于季铵盐改性剂分子量小,分子结构简单,很容易拆开纤维素大分子之间的氢键结合而进入到纤维素大分子的结晶区,使亚麻的结晶度下降,所以染色时,染料分子更容易进入到亚麻分子的内部,与染料分子形成牢固的结合。

### 5.3.2 改性亚麻织物的匀染性

在 Ultrascan XE 上测得用活性红 X—3B 酸性金黄 G 染色的改性亚麻织物染样(10 cm×10 cm)上 10 个点的明度  $L^*$ 、饱和度  $C^*$ 、色调  $H^*$  值,及它们的极值差 P—P 和偏差值 Stdv,如表 5—4、5—5 所示。另外还测得上述染样上 11 个点之间的总色差值  $DE^*$ 、饱和度差值  $DC^*$ 、色调差值  $DH^*$  如表 5—6、5—7 所示。

表 5—4 用酸性金黄 G 染色的改性亚麻织物的明度、饱和度、色调

实验点	明度 $L^*$	饱和度 $C^*$	色调 $H^*$
1	72.16	71.11	67.80
2	72.29	70.79	67.83
3	72.15	70.66	67.83
4	72.32	70.57	67.89
5	72.11	71.08	67.97
6	72.16	70.93	67.85
7	72.31	70.47	67.93
8	72.15	71.07	67.72
9	72.24	70.65	68.18
10	72.24	70.76	68.18
极值差	0.21	0.54	0.46
偏差	0.08	0.20	0.15

第五章 改性亚麻织物的染色性能

表 5—5 用活性红 X—3B 染色的改性亚麻织物的色调、明度和饱和度

实验点	明度 L*	饱和度 C*	色调 H*
1	46.93	54.68	357.96
2	46.81	55.05	357.76
3	46.90	54.89	357.73
4	46.98	54.94	357.49
5	46.97	54.58	357.52
6	46.90	55.01	357.81
7	46.72	54.47	357.64
8	46.86	54.88	357.83
9	46.89	54.71	357.62
10	46.87	54.70	357.55
极值差	0.25	0.58	0.47
偏差	0.08	0.19	0.15

表 5—6 用酸性金黄 G 染色的改性亚麻织物的色差

实验点	X 值	Y 值	Z 值	总色差 DE*	饱和度差 DC*	色调差 DH*
1	50.88	43.69	8.60	0.00	0.00	0.00
2	50.86	43.65	8.58	0.07	0.06	0.02
3	50.90	43.72	8.60	0.05	0.02	0.04
4	50.90	43.075	8.65	0.16	0.12	0.08
5	50.89	43.74	8.63	.013	0.08	0.10
6	50.83	43.65	8.62	0.10	0.10	0.02
7	50.80	43.70	8.66	0.29	0.25	0.15
8	50.68	43.65	8.70	0.57	0.50	0.26
9	50.61	43.58	8.69	0.58	0.53	0.23
10	50.71	43.63	8.69	0.45	0.43	0.15
11	50.81	43.70	8.69	0.36	0.34	0.11

表 5—7 用活性红 X—3B 染色的改性亚麻织物的色差

实验点	X 值	Y 值	Z 值	总色差 DE*	饱和度差 DC*	色调差 DH*
1	26.22	15.94	18.29	0.00	0.00	0.00
2	26.14	15.89	18.22	0.08	0.03	0.02
3	26.14	15.88	18.23	0.08	0.02	0.01
4	26.14	15.88	18.22	0.08	0.02	0.01
5	26.19	15.93	18.29	0.06	0.03	0.04
6	26.14	15.89	18.25	0.09	0.05	0.04
7	26.05	15.83	18.17	0.16	0.07	0.01
8	26.09	15.85	18.19	0.13	0.04	0.00
9	26.12	15.87	18.22	0.10	0.04	0.03
10	26.12	15.87	18.22	0.10	0.04	0.02
11	26.11	15.87	18.23	0.11	0.05	0.04

表中 X、Y、Z 为三刺激值。测试条件为:UltranScan XE,校正模式:RSIN,孔径大小:25.4 mm,观察面积:大,紫外滤色片:外,紫外灯:无。

如表 5—6 所示改性亚麻织物用酸性金黄 G 染色的试样 11 个点的总色差小于 0.60, 饱和度之差小于 0.55, 色调之差最大为 0.26。如表 5—4 所示其明度的极值差为 0.21, 偏差为 0.08, 饱和度的极值差为 0.54, 偏差为 0.20, 色调的极值差为 0.46, 偏差为 0.15, 用目测评定染品, 染色均匀, 没有染花现象。

如表 5—7 所示改性亚麻织物用活性红 X—3B 染色试样的总色差最大为 0.16, 表 5—5 中数据说明染样明度的极值差为 0.25, 偏差为 0.08, 饱和度的极值差为 0.58, 偏差为 0.19, 色调的极值差为 0.47, 偏差为 0.15, 该染品用目测评定, 染色均匀没有染花现象。这说明改性亚麻织物的匀染性良好。

### 5.3.3 改性亚麻织物的透染性

如图 5—1 反映了直接染料、酸性染料、活性染料利用吸尽法染改性亚麻织物的透染性照片, 它们是在染样中拆下纱线的横截面照片, 图 5—2 为活性染料利用浸轧法染改性亚麻织物的反映透染性的照片, 从图 5—1、5—2 可以看出, 阴离子染料染改性亚麻织物的透染性很好, 没有白芯现象, 这与改性剂 REF 的分子量小、结构简单, 容易进入到纤维素大分子内部的结晶区, 至使改性后的亚麻的结晶度下降, 因此, 改性后的亚麻织物容易透染。

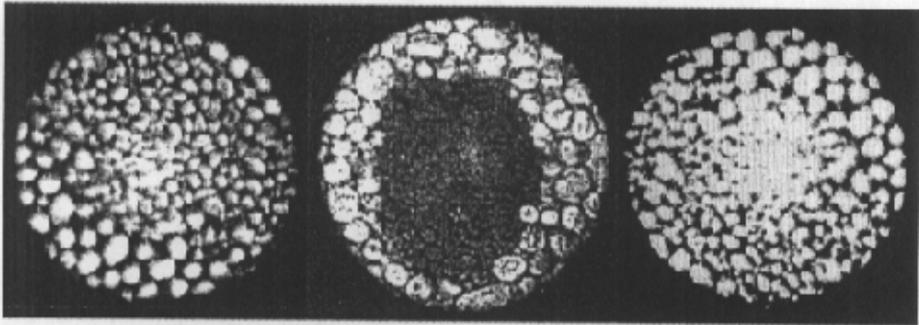


图 5—1 吸尽法染改性亚麻的透染性

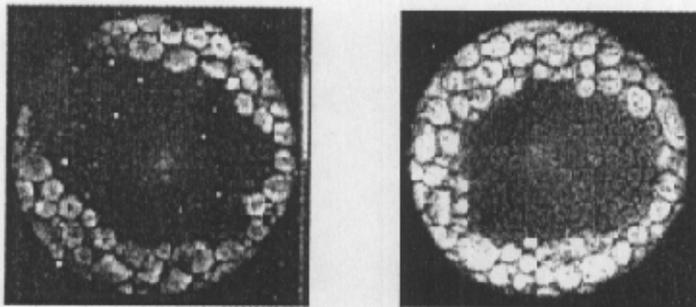
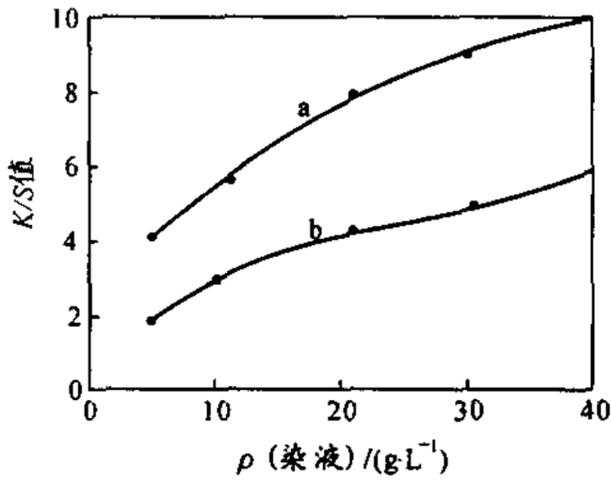


图 5—2 活性染料轧染法染色的透染性

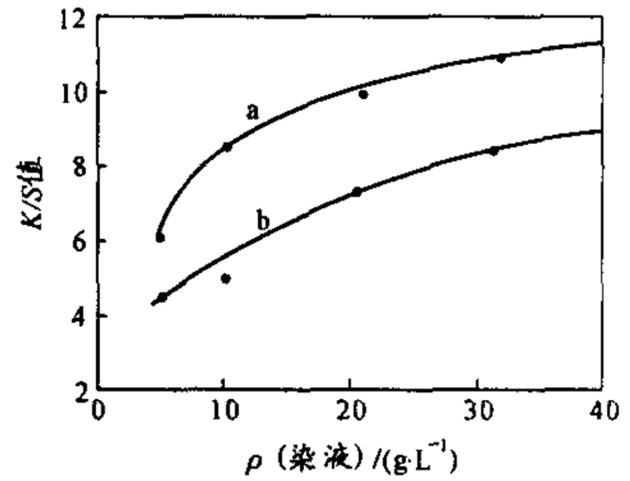
### 5.3.4 改性与未改性亚麻织物着色量的比较

用相同质量分数的染料染改性与未改性亚麻织物, 测得各自的  $K/S$  值(如图 5—3 至 5—6 所示), 图 5—3 至 5—6 为活性蓝 X—BR、活性黑 K—BR 和活性黄 K—6G 采用轧染法, 在不同的染液浓度时, 改性与未改性亚麻织物染色的  $K/S$  值对比图, 从图中可以看出改性亚麻织物的  $K/S$  值高于未改性亚

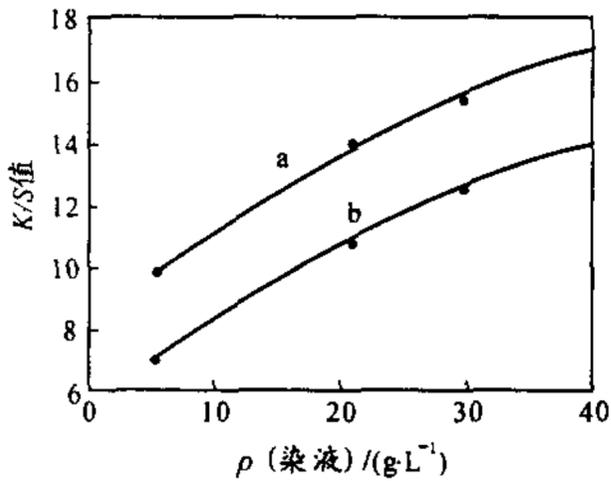
麻织物,通过计算改性与未改性亚麻织物的  $K/S$  值之差,结果是用活性蓝 X—BR 染色改性亚麻织物比未改性亚麻织物的  $K/S$  值平均高出 3.3。例如图 5—3 中,当染液浓度为  $20 \text{ g/L}$  时,未改性亚麻织物的  $K/S$  值为 4,改性亚麻织物的  $K/S$  值为 7.5。活性黑 K—BR 染色改性亚麻织物比未改性亚麻织物的  $K/S$  值平均高出 3.2。用活性黄 K—6G、活性红 K—2BP 染色改性亚麻织物比未改性亚麻织物的  $K/S$  值平均高出 3.0 左右。这说明在用同量的染料染色时,改性亚麻织物比普通亚麻织物的得色量高,对相同得色深度的染品来说,改性亚麻织物可节约染料。这是因为改性亚麻的染色直接性、染色亲和力远高于普通亚麻,并且改性亚麻与染料之间的结合力大于普通亚麻,所以改性亚麻染色时得色量高于普通亚麻。



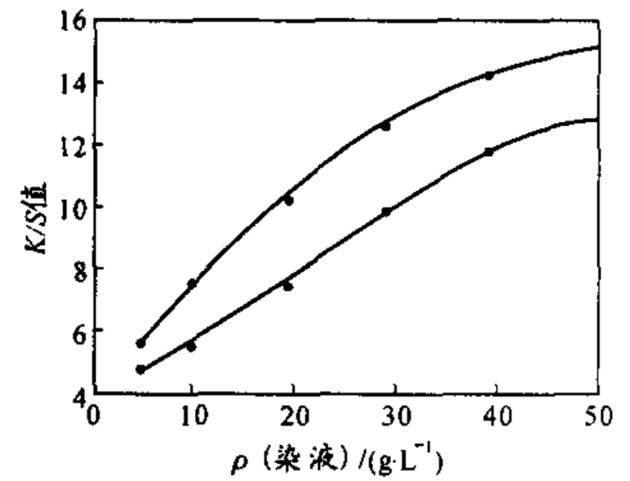
a 为改性亚麻织物;b 为未改性亚麻织物  
图 5—3 活性蓝 X—BR 不同染液浓度时的得色量



a 为改性亚麻织物;b 为未改性亚麻织物  
图 5—4 活性黑 K—BR 染亚麻的得色量与染液浓度的关系



a 为改性亚麻织物;b 为未改性亚麻织物  
图 5—5 活性红 K—2BP 染亚麻的得色量与染液浓度的关系



a 为改性亚麻织物;b 为未改性亚麻织物  
图 5—6 活性黄 K—6G 染亚麻的得色量与染液浓度的关系

#### 5.4 改性亚麻织物染色生产工艺的确定

##### 5.4.1 染料用量与改性程度的配合

由染色饱和值可知,对于改性程度一定的亚麻织物存在着对染料染色的饱和值,染色时染料质量浓度一定要适量,浓度过大会造成染料的浪费。过小会产生竞染现象,易造成染色不匀。另外,要将亚麻

染成一定深度,可以选择多组不同的染料—改性剂用量组合,通过选择改性剂和染料的合适用量,使改性—染色工艺成本最低。

将亚麻织物经质量浓度为 0、5、10、15、20、30、35、40、50 g/L 的改性剂处理,再以不同浓度的活性蓝 X—BR 染色,测得染色  $K/S$  值,得图 5—7 所示的  $K/S$  值与染液浓度及改性剂浓度的关系曲线。

从图 5—7 可以看出, $K/S$  值为 6 时,对于未改性亚麻,染料用量为 40 g/L,对于改性亚麻,可选用不同改性剂及染料用量,成本各不相同,如表 5—8 所示,从表中结果可知,染得相同的  $K/S$  值时,选用改性剂浓度为 30 g/L,染料质量浓度为 14 g/L 时,成本最低。

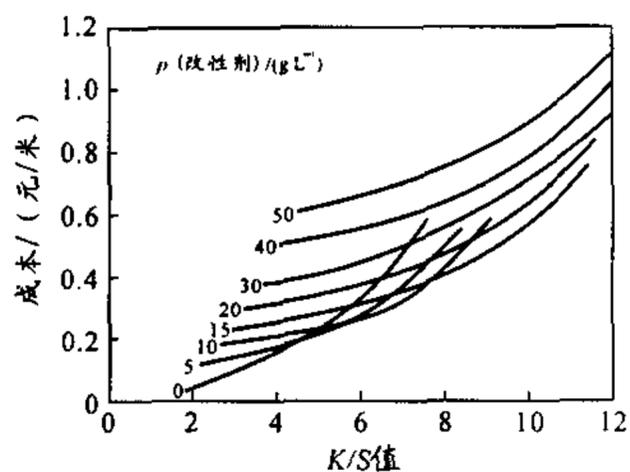


图 5—7 改性—染色成本与  $K/S$  值的关系

表 5—8  $K/S$  值为 6 时改性剂浓度与染料质量浓度的配合

改性剂浓度(g/L)	染料质量浓度(g/L)	染料节约量(%)	成本(元/m)	成本节约(%)
0	40.0	—	0.50	—
5	27.5	31.3	0.36	28
12.5	21.5	46.3	0.31	38
15	18.5	53.8	0.29	42
20	17.0	57.5	0.29	42
30	14.0	65.0	0.28	44
40	11.0	72.5	0.28	44

#### 5.4.2 改性亚麻织物染色生产工艺的确定

在实验室小样实验成功的基础上,在哈尔滨亚麻厂进行了中试及批量生产,所用织物规格与小样相同,生产工艺实验分两步,第一步为改性生产工艺,第二步为染色生产工艺。

##### 5.4.2.1 亚麻织物改性生产工艺

亚麻织物改性生产工艺采用两种方法,一是卷染法(吸浸法),二是轧染法。

###### (1) 卷染法(吸浸法)

改性处方: 改性剂 REF 30 (g/L); NaOH 15 (g/L); 渗透剂 JFC 5 (g/L); 浴比 1:4。

工艺流程:

经前处理的织物上卷→热水(60℃一道)→改性液(60℃四道)→水洗(60℃二道)→酸洗(HAC 2 g/L,二道)→水洗→烘干。

###### (2) 轧染法:

改性处方: 改性剂 REF 40 (g/L); NaOH 25 (g/L); 渗透剂 JFC 5 (g/L)。

工艺流程:

织物→漫轧改性液(室温,二浸二轧,轧余率为 80%)→预烘(红外线 70~75℃)→焙烘(120℃ 3 min)→水洗→酸洗(HAC 2 g/L)→水洗→烘干。

工艺要点:

A 漫轧改性液时,由于改性剂对亚麻的直接性小,故初开车时轧槽内无需补加改性剂或加水冲淡。

但考虑到改性剂的稳定性,轧槽容积宜小,以利新鲜液的不间断补充。另外储液槽液量宜考虑在 1—2 h 内用完,以使经常配置新鲜改性液。

B 浸轧改性剂后的预烘宜温度低,时间长好。因为 REF 对亚麻的直接性小,在预烘时易造成泳移,使染色后布面发毛及两面深浅疵病。必要是可加入无电离性的防泳移剂,例如羧乙基纤维素或高醚化羧甲基纤维素。

C 焙烘条件宜采用 120 ℃、3 min。如采用 150 ℃、1 min 工艺易使布面泛黄。但该泛黄程度并不影响染色色泽的鲜艳度。因为正常的染色工艺采用浸轧焙烘法时,由于染液中也加入碱剂,其泛黄程度远大于 REF 接枝改性后的泛黄。

D 如用汽蒸代替焙烘,其染色后色泽更丰满鲜艳,但是汽蒸时应注意避免滴水,防止产生染后百斑。

E 采用染缸浸渍时,也应考虑 REF 的稳定性,以使浴比越小越好。

#### 5.4.2.2 改性亚麻染色生产工艺

改性亚麻采用轧染和卷染生产工艺。

卷染法的工艺流程:

改性亚麻织物→卷染(2—15道,60 ℃)→水洗→皂洗→水洗→烘干。

轧染法生产工艺流程:

改性亚麻织物浸轧染液(室温,二浸二轧,轧液率 70%~80%)→红外预烘→热风干燥→焙烘(130 ℃,2 min)→水洗→皂洗→热水洗→冷水洗→烘干。

工艺要点:

A 卷染时,提高染色温度,降低浴比都有利于染料上染,因而可减少染色时间,具体视色泽深度而定。

B 卷染时染液必须分两头加入,以确保布卷两头着色一致。

C 卷染最好采用续缸方法,这样可考虑提高染液浓度,缩短染色时间,至于色泽深度则完全由染色时间来定。

D 轧染得色深度,除了取决于染料质量浓度及改性亚麻的改性程度外,与浸轧时的车速、液面高低有关系,车速慢、液面高,则浸渍时间长,得色深,因此需严格控制车速及液面,以确保染色一致。

#### 5.5 小 结

(1) 与未改性亚麻织物相比,改性亚麻织物的干、湿摩擦和耐洗色牢度指标大致相同,部分染料染色的改性亚麻织物的色牢度指标比未改性亚麻织物提高 0.5 级。

(2) 改性亚麻织物,用酸性染料染色试样上 11 个点的总色差值小于 0.60,饱和度之差小于 0.55,色调之差小于 0.26,用目测评定染品,染色均匀。改性亚麻织物用活性染料染色试样的总色差值小于 0.16,用目测评定,染品染色均匀性良好。

(3) 从改性亚麻织物中拆下纱线的横截面照片看,改性亚麻织物的透染性很好,没有白芯现象。

(4) 染料用量相同时,改性亚麻织物比未改性亚麻织物得色深,因此改性亚麻织物染色与未改性亚麻织物染色相比节约染料,染料节约量因染料不同而异。

(5) 亚麻织物改性的生产工艺采用两种方法:卷染法和浸轧焙烘法。

(6) 改性亚麻织物染色可采用轧染和卷染生产工艺。

## 第六章 改性亚麻织物的服用性能

## 6.1 概 述

亚麻纺织品具有吸湿散湿快、舒适爽身、透气性好等优点,但其易折皱、耐磨性差、手感较硬,悬垂性不好。经 REF 改性后,亚麻纺织品是否能保留其优良的服用性能,改善其服用性能的不足,还是恶化其服用性能,通过下面的研究得以证实。

## 6.2 实验部分

实验材料:20X20X210X195 改性及未改性亚麻布(经精练、漂白、半丝光)。

实验仪器:YG065 型电子织物强力实验仪(莱州市电子仪器厂),Y561 织物透气量仪(宁波纺织仪器厂),YG811 织物悬垂性测试仪(温州纺织仪器厂),Y522 织物耐磨仪(上海第七纺织机械厂),YG541A 织物折皱弹性仪(宁波纺织仪器厂)。

实验方法:按照 GB 3923—83 条样法测定改性及未改性亚麻织物的断裂强力和断裂伸长;按照 FJ 539—84 织物悬垂性实验方法测定亚麻织物的悬垂性;根据 GB 9995—88(烘箱法)测得亚麻织物的回潮率;按照 GB/T12704—91 织物透湿量测定方法测定亚麻织物的透湿量;根据 GB 3819—83 测定亚麻织物的折皱弹性恢复性,亚麻织物的耐磨性是在 Y522 型圆盘式织物平磨实验仪上进行,记录磨断两根纱线时的磨损次数。

## 6.3 结果与讨论

## 6.3.1 改性亚麻织物的拉伸断裂性能

测得未改性及不同改性程度亚麻织物的拉伸断裂强力和伸长率如表 6—1 所示,拉伸断裂性能如图 6—1、6—2 的改性及未改性亚麻织物的拉伸断裂曲线所示。

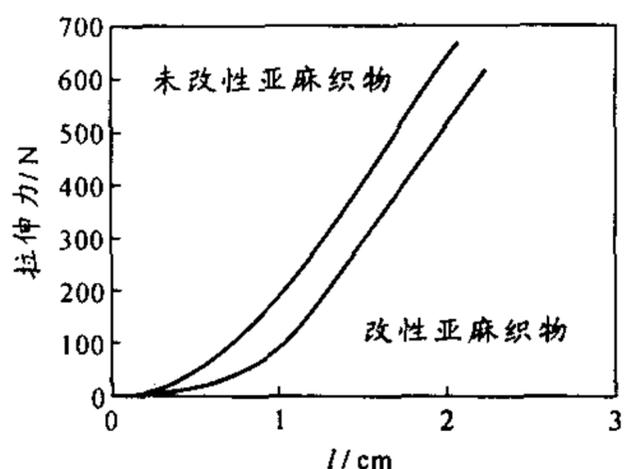
表 6—1 亚麻织物的拉伸断裂强度及伸长率

亚麻织物的含氮量(%)	断裂强度( $\times 9.8$ N)		断裂伸长率(%)	
	经向	纬向	经向	纬向
0.0000	67.63	64.83	9.8	10.5
0.0324	67.23	64.50	9.6	10.7
0.0432	66.89	64.12	10.2	10.8
0.0521	65.24	63.25	10.4	11.2
0.0645	64.21	62.23	10.8	11.7
0.0685	62.23	60.21	11.2	11.9

由表 6—1 和图 6—1、6—2 可以看出,亚麻织物经 REF 改性后,强力有所下降,并且随着改性程度地增大呈下降趋势,但是并不会影响织物的服用能力,断裂伸长率随着改性程度的增大呈增加趋势。这是因为改性剂 REF 的分子量小,较容易进入到纤维的大分子之间与分子上的羟基反应,由于电荷斥力的作用,拆开大分子之间的氢键链接,使亚麻纤维的结晶度下降而造成亚麻的强力下降,从而导致亚麻织物的强力降低,同时亚麻纤维在受到拉伸作用时,纤维较容易地从结晶区内被抽拔出来,因此断裂伸长率增加。

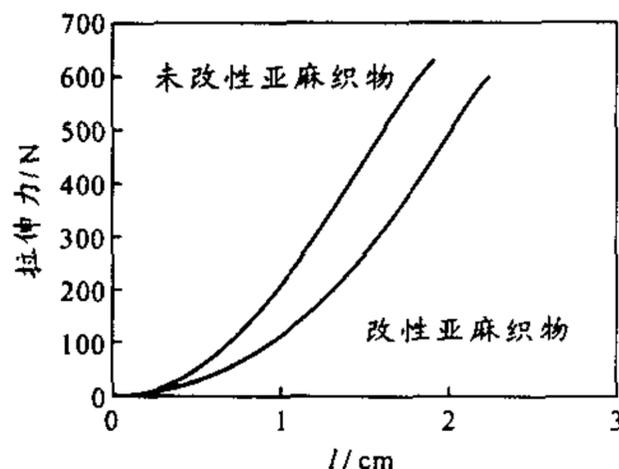
## 6.3.2 改性亚麻织物的弹性恢复性

未改性及各种改性程度的亚麻织物的弹性恢复性如表 6—2 所示,表中数据为亚麻织物的经、纬向缓弹性恢复角之和。



①为未改性亚麻织物的拉伸曲线；②为改性亚麻织物(含氮量为0.0645)的拉伸曲线。

图 6—1 亚麻织物经向拉伸图



①为未改性亚麻织物的拉伸曲线；②为改性亚麻织物(含氮量为0.0645)的拉伸曲线。

图 6—2 亚麻织物纬向拉伸图

表 6—2 亚麻织物的弹性恢复性

亚麻织物的含氮量(%)	缓弹性恢复角(度)(经向+纬向)
0.0000	143
0.0324	145
0.0432	149
0.0521	151
0.0645	152
0.0685	153

由表 6—2 可见,改性亚麻织物的弹性恢复性较未改性亚麻织物好,而且随着改性程度增大弹性恢复角趋于增大,这是由于亚麻改性后,纤维素大分子上接上了含有季铵基的侧基,削弱了纤维大分子之间的结合力,甚至拆开大分子之间的氢键结合,使得亚麻的结晶度减小,纤维中大分子链较易弯曲和伸直,大分子的柔曲性较好,纤维在受到外力作用时,大分子的链段较易自由旋转、弯曲、伸展或皱缩,使纤维表现出较大的自由伸长、缩短的变形能力,当除去外力后,纤维能自动地、最大限度的回缩到未受力状态的能力增强了。

### 6.3.3 改性亚麻织物的刚柔性和悬垂性

织物的刚柔性是指织物的抗弯刚度和柔软度。织物抵抗其弯曲方向形状变化的能力,称为抗弯刚度。抗弯刚度常用来反映织物相反的特性—柔软度。

采用斜面法(斜面倾角为 45°)测得改性及未改性亚麻织物的刚柔性,结果如表 6—3 所示。表中的抗弯长度 C 的计算公式如下式:

$$C = 0.487 \times L$$

式中:L 为试样滑出斜面的长度。

抗弯长度 C 越大,表示织物越硬挺。另外从织物抗弯刚度的计算公式也可得知,在其它条件相同时,试样滑出斜面长度越长,说明织物的抗弯刚度越大。

$$q = \{ [12 \times G \times (0.478 \times L)^3] / t^3 \} \times 9.8 \times 10^{-4}$$

式中:q 为织物的抗弯模量(N/cm<sup>2</sup>);G 为织物的重量(g/m<sup>2</sup>);t 为织物的厚度(mm);L 为试样滑出斜面的长度(cm)。

表 6—3 亚麻织物的刚柔性

亚麻织物的含氮量(%)	滑出长度 L(cm)(经向)	滑出长度 L(cm)(纬向)
0.0000	10.4	9.6
0.0324	10.2	9.2
0.0432	9.8	9.1
0.0521	9.5	8.8
0.0645	9.1	8.5
0.0685	8.6	8.0

织物因自重而下垂的性能称为悬垂性,它反映了织物的柔软性和弯曲性能,并且是反映织物手感的重要指标<sup>[72]</sup>。悬垂性直接与刚柔性有关,抗弯刚度大的织物,悬垂性较差,织物愈硬挺,手感愈硬挺,柔软度愈差。

表 6—4 为改性及未改性亚麻织物的悬垂系数,悬垂系数的计算公式如下:

$$F = [(G2 - G3)/(G1 - G3)] \times 100\%$$

式中: G1 为与试样相同大小的纸重(g); G2 为与试样投影图相同的纸重(g); G3 为小圆的纸重(g)。

悬垂系数越小,表示织物的悬垂性越好,织物越柔软;反之,悬垂系数越大,织物的悬垂性越差,织物越硬挺。

表 6—4 亚麻织物的悬垂性

亚麻织物的含氮量(%)	亚麻织物的悬垂系数(%)
0.0000	38.7
0.0324	37.5
0.0432	36.2
0.0521	34.8
0.0645	33.5
0.0685	32.1

从表 6—3、6—4 中数据可以看出,改性亚麻织物的斜面滑出长度较未改性亚麻织物的小,悬垂系数较小,说明改性亚麻织物较柔软,而且随着改性程度的增加柔软性越好。这是因为亚麻经 REF 改性后,结晶度下降,大分子的柔顺性增加所致。

#### 6.3.4 改性亚麻织物的耐磨性

表 6—5 为测得改性及未亚麻织物的耐磨损性,耐磨损性指标用磨断两根纱线时的磨擦次数。

表 6—5 亚麻织物的耐磨性

亚麻织物的含氮量(%)	亚麻织物的耐磨性(次)
0.0000	41
0.0324	43
0.0432	43
0.0521	45
0.0645	45
0.0685	47

从表 6—5 中数据可以看出,改性亚麻的耐磨损性表现出优于未改性亚麻的趋势,这是因为纤维的伸长率与弹性对耐磨性的影响是很大的<sup>[72]</sup>。在磨损过程中,纤维承受着反复应力的作用,但这种应力远小于断裂强力,所以纤维在反复拉伸中变形能力大的,弹性好的纤维,在反复拉伸中拉伸曲线的形态改变少,即变形能力的降低程度小,具有较好的耐磨性。改性后的亚麻纤维中的大分子柔顺性比较好、弹性较好,表现为织物的断裂伸长率有所增加,弹性恢复性较好,因此,织物的耐磨性呈提高的趋势。

### 6.3.5 改性亚麻织物的吸湿性和通透性

#### 6.3.5.1 改性亚麻织物的吸湿性

纺织材料的回潮率和含水率是反映纺织材料吸湿性的指标。根据 GB 9995—88 烘箱法测定纺织物的回潮率,将改性及未改性亚麻织物每种 10 块,放在标准大气条件下平衡 24 h,测得它们的回潮率,取其平均值,结果如表 6—6 所示。

从表 6—6 中数据可看出,改性亚麻的回潮率高于未改性亚麻,并且随着改性程度的增大而增大。由纺织纤维的吸湿机理可知,纤维高聚物中的极性基团的数目愈多,基团的极性愈强,纤维的吸湿能力愈高。亚麻改性后,纤维素大分子上接上了带正电荷的季铵盐,它与极性水分子可形成水合物,并且诱导水分子的极性增强,使其吸收其他水分子,成为微细水和大毛吸水,虽然纤维素大分子接上了季铵盐后,羟基的数量减少了,但季铵盐的极性远大于羟基,更易吸收水分子和形成微细水、大毛吸水。另外,亚麻改性后,结晶度下降,由于纤维的吸湿主要发生在无定形区,纤维的结晶度愈低,其吸湿能力愈强,因此,改性亚麻的吸湿性好于未改性亚麻。

表 6—6 亚麻织物的回潮率

亚麻织物的含氮量(%)	回潮率(%)
0.0000	12.5
0.0324	12.7
0.0432	12.9
0.0521	13.2
0.0645	13.6
0.0685	14.0

#### 6.3.5.2 改性亚麻织物的透气性和透湿性

织物的透气性是指气体通过织物的难易程度,用在一定气体压力下单位时间内通过单位面积的气体的量来表示;织物的透湿性是指空气中的水蒸气通过织物的性能。织物的透气性和透湿性反映了织物穿着的舒适性,透气性和透湿性越好,散热散湿性越好,穿着越舒适。

织物的透气性常以透气率  $B_p$  来表示,它是指织物两边维持一定压力差  $P$  条件下,在单位时间内通过织物单位面积的空气量。本文在 Y561 织物透气量仪上测得改性及未改性亚麻织物的透气量,结果如表 6—7 所示。

表 6—7 亚麻织物的透气性

织物的含氮量(%)	透气量( $\text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )
0.0000	60.7
0.0521	58.3
0.0685	57.2

从表 6—7 中数据可以看出,改性亚麻织物的透气性比未改性亚麻织物稍差,且随着改性程度的增大而呈下降的趋势,这是因为,改性亚麻的回潮率较大,织物中的纱线吸湿后膨胀较大,因此透气性下降。

透汽性对于织物穿着的舒适性有很重要的影响,透汽性一般指在织物两面存在一定相对湿度差的条件下,单位面积织物单位时间内透过水蒸汽的质量。本文采用透湿杯法(GB/T12704—91)测得改性及未改性亚麻织物的透汽性,如表 6—8 所示,表 6—8 中数据为用亚麻织物密封的透湿杯,在 38℃ 相对湿度为 2% 的条件下,放置 12 h 后,杯内水的减少量,减少量越多,则织物的透汽性越好,反之越差。

表 6—8 亚麻织物的透汽性

织物的含氮量(%)	透汽性(杯内水减少量)(g)
0.0000	5.346
0.0526	5.215
0.0684	5.110

从表 6—8 中数据可以看出,改性亚麻织物的透汽性较未改性亚麻稍差,而且随着改性程度的增加呈减少的趋势。水蒸汽、透过织物的相当重要的方式,是织物与高湿空气接触的一面的纤维从高湿空气中吸湿,水蒸汽由纤维中运移到织物的另一面,并向低湿空气中放湿,也就是通过织物中纤维来传递水蒸汽<sup>[72]</sup>。那么纤维的吸湿性会影响到织物的透汽性,纤维的吸湿性越好则放湿越慢,透汽性会越差。由于改性亚麻织物的回潮率大于未改性亚麻,因此其透汽性比未改性亚麻稍差。

#### 6.4 小 结

(1) 改性亚麻织物的断裂强力比未改性亚麻织物稍差,但不会影响其服用功能;改性亚麻织物的断裂伸长率好于未改性亚麻织物,并且随着改性程度的增大,断裂强力呈下降趋势,断裂伸长率呈增大趋势。

(2) 改性亚麻织物的弹性恢复性好于未改性亚麻织物,且随着改性程度的增大,弹性恢复性越好。

(3) 改性亚麻织物的斜面滑出长度小于未改性亚麻织物,其悬垂系数小于未改性亚麻织物,因此改性亚麻织物的柔软性、悬垂性较未改性亚麻织物好,而且随着改性程度的增加,织物变得越柔软、悬垂性越好。

(4) 磨断织物中两根纱线时,改性亚麻织物所需的磨擦次数多于未改性亚麻织物,因此,改性亚麻织物的耐磨性好于未改性亚麻织物,而且,随着改性程度的增加,耐磨性越好。

(5) 改性亚麻织物的回潮率大于未改性亚麻织物,说明改性亚麻织物的吸湿性好于未改性亚麻织物,但其透气性和透湿性比未改性亚麻织物稍差,并且随着改性程度的增加,透气性和透湿性呈降低的趋势。

## 第七章 结 论

(1) 经对比实验及研究表明,以环氧基为活性基的季铵基改性剂分子量小,结构简单,反应性强,适宜于亚麻纤维的改性,本文通过反复实验和研究,合成了用于改善亚麻染色性能的改性剂 REF,优化了其合成工艺,REF的最佳合成工艺为:反应物的摩尔比为 1:1,反应液的 pH 值为 7,反应温度为 80 ℃,反应时间为 180 min,最佳溶剂为:甲醇与乙醇按 1:2.5 混合的混合液,溶剂与反应物的质量比为 1:2。建立了用 HPLC 法和萃取法测定合成转化率的方法,及改性剂 REF 浓度的测定方法。

(2) 改性剂 REF 在碱性条件下与纤维素发生了共价键结合,从而改性亚麻上带有季铵基,IR 吸收光谱证实了这一点。

(3) 研究了亚麻织物利用改性剂 REF 改性的方法和最佳改性工艺。利用数理统计的正交实验法优化了亚麻织物采用吸尽法的改性工艺为:改性剂浓度为 40 g/L,NaOH 浓度为 15 g/L,浴比为 1:20,温度为 60 ℃,时间为 60 min。通过建立三元二次数学模型和求极值的数学条件确定了亚麻织物利用浸轧法改性的最佳工艺条件为:改性剂浓度为 47.88 g/L,NaOH 浓度为 30.69 g/L,焙烘温度为 124 ℃,时间为 3 min。

(4) 以直接枣红 6B、活性红 X—3B、酸性金黄 G 为例,研究了改性亚麻织物与阴离子染料之间的结合状态,结果表明改性亚麻与酸性染料之间主要靠离子间的库仑力结合,与直接染料之间在形成氢键和范德华力的基础上,还形成了离子键结合。改性亚麻与活性染料之间即可发生亲核取代反应形成共价键结合,又可形成离子间的库仑力结合,而且,离子间的相互吸引更有利于染料上的活性基与纤维素发生亲核取代反应。

(5) 通过对阴离子染料染改性亚麻的热力学研究表明:与普通亚麻染色相比,改性亚麻的染色机理发生了变化,其等温吸附线属于 Langmuir 方程的特征曲线,即按静电吸附机理进行。而且与普通亚麻织物相比,染料对改性亚麻的直接性约提高 1 倍,染色亲和力提高约 5 倍。从染色饱和值看,具有多磺酸基的阴离子染料在季铵化改性亚麻织物上易产生超当量吸附。

(6) 通过对改性亚麻染色的动力学研究表明:染料在改性亚麻织物上的上染率提高了近一倍,且染色 15 min 几乎达到最高上染率。当亚麻织物含氮量较小时,其染色扩散速率比普通亚麻织物的染色扩散速率增大,但含氮量增大到一定程度时,扩散速率随改性程度的增大而降低。扩散速率随染色温度的提高而提高,即染色温度越高越有利于染料的扩散。

(7) 对改性亚麻织物染色性能的研究表明:与普通亚麻织物相比,改性亚麻织物的干、湿摩擦色牢度和耐水洗色牢度指标大致相同,部分染料染色的改性亚麻织物的色牢度指标比普通亚麻织物提高 0.5 级。在充分搅拌的情况下,改性亚麻织物的匀染性和透染性良好。且在染料用量相同时,改性亚麻比普通亚麻织物得色深,因此改性亚麻织物染色可节约染料,染料节约量因染料不同而异。

(8) 与普通亚麻织物相比,改性亚麻织物的断裂伸长率、弹性恢复性、柔软性、悬垂性、耐磨性、吸湿性较好,且随着改性程度的增加呈增大趋势。但是改性亚麻织物的断裂强力比普通织物差,而且随着改性程度的增大断裂强力呈下降趋势;另外改性亚麻织物的通透性比普通亚麻织物稍差。

## 参考文献

- [1] 宋心远等,《印染》37(1998)11
- [2] M. Rupin, *Text. Chem. Chem. Colorist*, 8 (1976) 139
- [3] W. M. Linfield, *J. A. Oil Chem. Soc.*, 35(11) (1958) 590
- [4] W. P. Evans, *Chemistry Industry*, (1969), 893
- [5] D. M. Lewis, *J. S. D. C.*, 109(11) (1993) 357
- [6] S. M. Burkinshaw, X. P. Lei and D. M. Lewis, *J. S. D. C.*, 105 (1989) 391
- [7] X. P. Lei and D. M. Lewis, *J. S. D. C.*, 106 (1990) 352
- [8] S. M. Burkinshaw et al, *J. S. D. C.*, 106 (1990) 307
- [9] D. M. Lewis, *McIlrog Ka.*, *Rev. Prog. Coloration*, 5 (1997) 27
- [10] 胡逊等,《印染》9(1996)3
- [11] 夏纪鼎,倪全永主编《表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学》中国轻工出版社,(1997)322
- [12] 《分析化学手册》(第二分册) 化学工业出版社 (1986)466
- [13] T. L. Vigo et al., *Text. Chem. Colorist*, 19 (1987) 19
- [14] J. M. Taylor, *Dyer*, 173 (1988) 30
- [15] K. R. F. Cockett and D. M. Lewis, *J. S. D. C.*, 92 (1976) 399
- [16] Bell, V. A., D. M. Lewis and M. T. Pailthorpe, *Journal of the Society of Dyers and Coloutists*, Vol. 100 (1984) 223
- [17] Roberts, E. J. and S. P. Rowland, *Textile Research Journal* 686 (1969) 39
- [18] Soignet, D. M. Berni and R. R. Benerito, *Textile Research Journal*, 978 (1966) 39
- [19] 公开特许公报 昭 54—30109(1979)
- [20] 宋心远等,《印染》43 (1998) 12
- [21] 胡逊等,《印染》5 (1996) 4
- [22] 胡逊等,《印染》5 (1996) 5
- [23] 蒲宗耀等《苧麻纺织科技》18 (1994)12
- [24] N. D. Stewart, *Proc. Conf. On reactive dyes (Leeds University, 1989)*
- [25] M. Rupin, Jveaute and Rbenerito, *Text. Research J.*, 36 (1966) 978
- [26] G. E. Evans, J. Shore and CVStead, *J. S. D. C.*, 100(1984)
- [27] 吴伟栋,《印染》5 (1994) 5
- [28] 蒲宗耀等,《四川纺织科技》2(1991) 10
- [29] 蒲宗耀等,《印染》18 (1992)
- [30] 蒲宗耀等,《印染》19 (1993) 5
- [31] 蒲宗耀等,《印染》19 (1993) 10
- [32] 金咸穰主编,《染整工艺实验》中国纺织出版社 (2000)
- [33] 王菊生等编,《染整工艺原理》中国纺织工业出版社 (2000)
- [34] G. E. Evans, *J. S. D. C.*, 100(1984)304
- [35] Harry H. Snmmer, *J. S. D. C.*, 102(1986)301
- [36] S. M. Burkinshaw, *J. S. D. C.*, 105(1989)39

- [37] M. Rupon, TCC, 8(9)(1976)54
- [38] 卢家锵等《苧麻纺织科技》14 (1991) 1
- [39] 王春林等《苧麻纺织科技》12 (1989)5
- [40] 李同信等《印染》15 (1989)
- [41] R. Puchta. J. A. Oil Chem. Specialties, 61(2) (1984) 267
- [42] K. J. Baumert. TCC, 28 (4) (1996) 36
- [43] T. A. Williams, Soap/Cosmetic/Chem. Specialties, 59 (8) (1982) 28
- [44] F. J. Carrsion, J. S. D. C. , 110 (1994) 234
- [45] G. K. Hughes, et al, Soap and chem. Specialities, 61(12) (1965) 109
- [46] M. E. Ginne, et al, J. A. Oilchem. Soic. ,42 (12)(1965) 1084
- [47] N. D. Stewart, Proc. Conf. On reactive dyes(Leeds university, 1989)
- [48] D. M. Lewis and X. P. Lei, Text. Chem. Colorist, 21 (1989) 23
- [49] J. L. Gardon, J. Appl. Polymer Sci. , Part A, 8 (1964) 2657
- [50] J. L. Gardon, J. Appl. Polymer Sci. , 5 (1961] 734
- [51] D. M. Lewis and X. P. Lei, J. S. D. C. , 109 (1991)107
- [52] V. R. Gaertner, J. Org. Chem. , 33 (1968) 523
- [53] K. R. F. Cockett and D. M. Lewis, J. S. D. C. , 92(1976) 399
- [54] J. Shore, J. S. D. C. , 84 (1968) 413
- [55] W. A. Reeves and J. D. Guthire, Text. Researsh J. , 23 (1953) 522
- [56] R. J. Harper et al. , Text. Chem. Colorist, 20 (1988) 25
- [57] M. Sakamoto et al. J. Appl. Polymer Sci. , 17 (1988) 52
- [58] 张济邦,《印染》1 (1997) 37
- [59] 赵阿金,杨栋梁,《印染》1 (1997) 45
- [60] 胡逊等,《印染》6 (1996) 5
- [61] 陶惠麟,黄金秀,《印染》9 (1991) 12
- [62] 陶惠麟,黄金秀,《印染》11 (1991) 22
- [63] 李同信等,《印染》6 (1989) 5
- [64] 陈玉莉,《印染》9 (1993) 5
- [65] 毛明富等,《印染》3 (1999)10
- [66] 毛明富等,《印染》4 (1999) 5
- [67] 王建晨等,《天津纺织工学院学报》1 (1994) 6
- [68] 闫宏强等,《印染》2 (2000)9
- [69] 巫拱生等,《纺织学报》5 (1984) 22
- [70] 李梅译,许正军校,《国外纺织技术》10 (1997) 34
- [71] 高洁,汤烈贵主编,《纤维素科学》科学出版社(1999)
- [72] 《纺织材料学》编写组编《纺织材料学》中国纺织工业出版社 1980 446—534
- [73] 潘祖仁,孙经武主编,《高分子化学》化学工业出版社 (1983)

## 发表的论文和科研项目

发表论文:

- 1、郭雅琳,赵玉萍,林福海,纤维素纤维表面接枝的化学机理,印染 2000,7(26): 46 - 48.
- 2、郭雅琳,赵明,林福海,黄故,通过化学改性改善亚麻染色性能 大连轻工业学院学报 2000,3(19):230 - 234.
- 3、郭雅琳,赵玉萍,林福海,黄故 亚麻纤维化学接枝动力学原理的研究 高分子科学与工程,已同意发表.
- 4、郭雅琳,黄故,林福海,亚麻的结构性能对染色性能的影响 大连轻工业学院学报 2001,1(21):67 - 69.

科研项目:

亚麻化学接枝改善亚麻染色性能的研究. 国家自然科学基金资助项目 (批准号:20006002). 项目负责人,正在进行。

## 致 谢

在本论文的完成过程中,得到了导师黄故教授、林福海教授的严格要求和热心教诲,导师严谨求实的学风使我深受教益,在此谨致衷心地感谢。

感谢大连理工大学精细化工国家重点实验室的修学海老师、天津工业大学滑均凯教授、姚金波教授、王瑞教授、董振礼教授、杨锁廷教授、张毅副教授对本文工作给予的热诚关心和悉心指导。感谢大连轻工业学院高分子材料专业的马希晨教授对本文工作给予地指导,染整实验室赵明老师、邓丽丽老师、赵玉萍老师对本文工作给予的帮助和关心。最后,对所有给予过作者关心和帮助的老师、同学和朋友们表示衷心地感谢!