

摘要

本文从亚麻纤维的微观结构、亚麻纤维的化学成分以及亚麻纤维的化学反应性能和亚麻纤维在水中电离而使纤维带有负电荷四个方面分析了亚麻纤维可染性差的原因。以阳离子化度和染色上染率值来表征亚麻纤维的改性程度。采用正交实验，优化出了浸渍法和浸轧焙烘法改性亚麻织物的最佳工艺。

浸渍法的最佳工艺为

改性浓度 (g/l)	40
氢氧化钠浓度 (g/l)	15
浴比	1: 20
温度 (°C)	60
时间 (min)	60

浸轧焙烘法的最佳工艺

改性液浓度 (g/L)	45
氢氧化钠 (g/L)	25
焙烘温度 (°C)	130
焙烘时间 (min)	3

采用改性前后亚麻织物的上染速率曲线对比、染品的得色深度对比以及改性前后亚麻织物所需染料量的对比，各项牢度指标对比的方法，研究了改性亚麻染色性能。亚麻的阳离子改性可简化染色工艺，节约染料，降低染色成本和废水污染程度。大幅度提高织物的上染率，染品的得色加深，染品的各项牢度指标没有下降，大部分牢度指标提高了 0.5-1 级。

关键词 改性 阳离子 亚麻 染色性能

ABSTRACT

The microstructure and chemical composition and function of chemical reaction and ionization in water of flax is the cause of bad dyeability of flax. Degree of modification is expressed by degree of positive ion and dyeing rate. Doing much experiment optimize the test technological process .

The optimum technological condition of bathwise are that the concentration of quarternary ammonium salt is 40g/l, and NaOH is 15g/l at a liquor ratio of 20:1 for 1 h at 60 C. The optimum technological conditions of pad-dry-bake procedure are quarternary ammonium salt is 45g/l, and NaOH is 25g/l at 130 C for 3 minutes.

This article study dyeing function by use of contrast of dyeing diagram of curve ,attaining dyestuff degree of depth needed quantity of dye and all kinds of fastness .Positive ion modification of flax simplifize dye process, reducing dye cost and degree of waste water polluting ,great raising dye rate of flax growing on degree of attaining dye .fastness of flax increase 0.5-1grade.

Key words positive-ion modification flax dyeability

目 录

└─┬─┐ 文摘

└─┬─┐ 英文文摘

└─┬─┐ 第一章引言

└─┬─┐ 第二章亚麻织物上染率低的原因

└─┬─┐ └─┬─┐ 2-1: 从亚麻的微观结构看

└─┬─┐ └─┬─┐ 2-2: 从亚麻的化学成分看

└─┬─┐ └─┬─┐ 2-3: 从亚麻纤维的化学反应性能看

└─┬─┐ └─┬─┐ 2-4: 从纤维素中的羟基在水中电离看

└─┬─┐ 第三章亚麻织物的改性机理

└─┬─┐ 第四章亚麻纤维改性工艺确定

└─┬─┐ └─┬─┐ 4-1: 改性剂的选择

└─┬─┐ └─┬─┐ 4-2: 浸渍法和浸轧焙烘法改性工艺实验

└─┬─┐ 第五章亚麻改性后染色性能的变化

└─┬─┐ └─┬─┐ 5-1: 亚麻改性前后亚麻的上染速率曲线的比较

└─┬─┐ └─┬─┐ 5-2: 亚麻改性前后牢度的变化对比

└─┬─┐ └─┬─┐ 5-3: 改性前后亚麻织物染色成本的变化

└─┬─┐ └─┬─┐ 5-4: 等量染料对改性前后亚麻织物染色后得色深度的比较

└─┬─┐ 第六章结论

└─┬─┐ 参考文献

└─┬─┐ 致谢

└─┬─┐ 个人简历

第一章 引言

亚麻素有“纤维皇后”的美称，它具有高吸湿性，快速温度传递，极好的透气性，静电少等特点，但是亚麻做为服装面料，它存在着可染性差的缺点，也正是由于这一缺陷的存在，制约了我们开发亚麻高档产品。而解决亚麻可染性差的问题又成为技术性的难题。

亚麻纤维的基本成分是纤维素，它的分子式为： $(C_6H_{10}O_5)_n$ ， n 大约 10000 个左右。由于在亚麻纤维的纤维素大分子结构中，它的结晶度、取向度都很高，并且亚麻纤维在水中电离而带负电荷，使得亚麻纤维可染性差。本论文为了解决这一问题。用一种季铵盐对亚麻进行改性整理，改性之后，亚麻纤维带上正电荷，从而大大提高了亚麻纤维的可染性，这一过程，我们称它为纤维素的阳离子化过程。纤维素的阳离子化概念首先是由英国的化学工作者于 1960 年提出来的。关于在纤维素分子结构中导入阳离子基团以改善亚麻纤维染色性能的研究早在 1962 年就有专利介绍。由法国的 Societe Protex 公司于 70 年代实现工业化生产的改性剂 Glytax（它是一种缩水甘油三甲基氯化铵）则是当时最著名的一种改性剂，而人们围绕着用 Glytax 这种改性剂对棉织物进行改性作了大量的研究工作。例如：Gongyi G，Yuli C.用 Glytax 改性棉纤维使其带上季铵盐正离子从而改善它的染色性能，因为季铵盐正离子的引入能使染料的阴离子基团与季铵盐正离子形成离子键，使阴离子对棉纤维的直接性增加。从而改善棉纤维对阴离子染料的染色性能。他还对改性和未改性棉纤维作了染色实验，实验结果如表 1-1 所示

表 1-1 改性和未改性棉纤维的染色结果

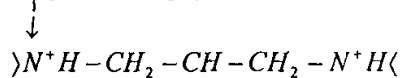
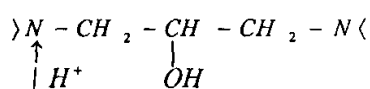
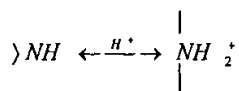
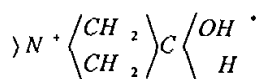
活性染料	染色工艺	助剂盐	盐/纤维 (Wt%)	K/S 值		固色率	
				皂洗前	皂洗后	T%	F%
红 2	传统		100	4.0415	3.8560	63.86	95.32
红 2	改进		0	4.3296	3.3357	66.81	77.04
红 2	改进		10	4.2184	3.1097	66.55	73.72
红 2	改进		20	4.5261	3.5103	73.61	77.66
红 2	改进		10	4.2921	3.1814	70.03	74.19
红 2	改进		0.38	5.4537	4.3685	79.44	80.10
红 2	改进		10	4.6374	2.9678	60.88	63.99
红 2	改进		10	5.1055	3.4702	65.76	67.97
蓝 21	传统		100	3.0844	2.6413	47.67	85.63
蓝 21	改进		0	8.8279	7.2086	74.96	81.66
蓝 21	改进		10	9.8173	7.7941	78.39	79.39
蓝 21	改进		20	10.3086	9.1136	86.16	88.41
蓝 21	改进		10	9.8708	8.4865	85.58	85.98
蓝 21	改进		0.38	10.1677	8.0631	78.64	79.30
蓝 21	改进		10	11.7356	8.4264	68.47	71.80
蓝 21	改进		10	10.6005	8.6290	80.45	81.40

到了 80 年代末对纤维素纤维尤其是棉纤维的阳离子化产品的研制进入了一个新的阶段，并于末期达到了高潮。在这一时期仍有许多人在作纤维素纤维的改性研究。例如 1989 年，曾有人研究用聚氨—环氧氯丙烷树脂做阳离子化试剂改性棉纤维。改性后的棉纤维表面由于含有活性位（见图 1-1）而易于与阴离子染料结合，改善了棉对阴离子染料的直接性。

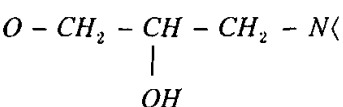
改性与未改性的棉纤维（2%owf 的聚氨-环氧氯丙烷树脂改性）分别用 C.T 活性红 158（2%owf）在 80 °C、pH 值 7 的条件下，以不同时间进行染色，其上染率和固色率如图 1-2、1-3 所示。图中曲线表明，改性纤维的上染率和固色性都显著提高，在无盐、中性的条件下能达到较高的上染率和固色率。

纤维相

聚合物（纤维表面）相



OH 纤维羟基



聚合物与纤维之间形成共价键

图 1-1 聚氨-环氧氯丙烷树脂改性棉纤维

*为聚氨-环氧氯丙烷的活性基团

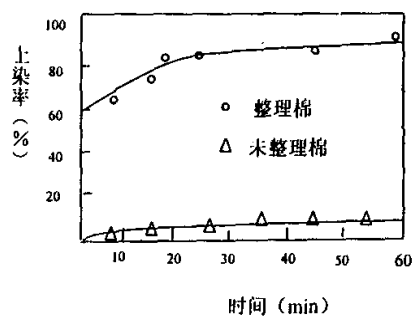


图 1-2 改性与不改性棉纤维的上染率

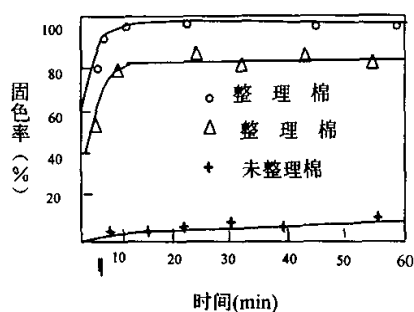
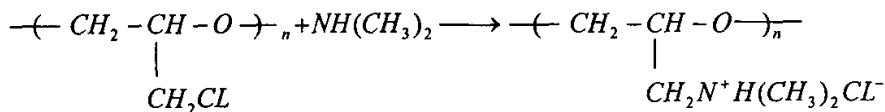


图 1-3 改性与不改性棉纤维的固色率

到了 90 年代, Wu.TS 对棉纤维的改性作了进一步的研究。它用聚环氧丙烷 (PECH), 通常用作弹性体, 它侧链上有氯甲基, 可与一些官能团起反应而生成一些新的功能性官能团。利用二甲氨和环氧氯丙烷生成聚环氧氯丙烷-二甲氨 (PECH-A) 用来作新的阳离子试剂。由于 PECH-A 中含有阳离子, 所以改性棉对阴离子染料是直接性增加。

PEACH-A 的生成反应如下:



它还研究了用 PECH-A 改性棉。用活性染料染色后电解质对活性染料在改性棉纤维上的上染率影响的情况。

表 1-2 电解质对 Procion Red H-E3B 上染率的影响

加盐量 g/l	上染率 (K/S 值)		E%	F%
	皂洗前	皂洗后		
0	6.54	6.08	45	93
5	14.22	13.10	88	92
10	14.46	13.40	90	93

由表 1-2 可知, 加入少量的盐 (5 g/L) 增强了活性染料对改性棉的直接性, 而用传统的方法达到同样的上染率需加盐 60 g/L, 可见用这种方法大大降低了盐的用量。

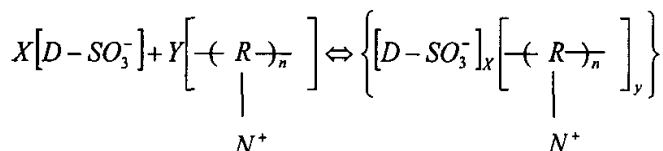
若用高活性染料 (如 Procion MX 和 Levafix E) 染改性棉纤维, 可完全不加盐而达到高的上染率和固色率, 如表 1-3 所示

表 1-3 高活性染料在棉上的上染率和固色率

染料 2% (owf)	上染率 (K/S 值)		E%	F%	
	皂洗前	皂洗后			
Procion Red MX-5B	1	5.65	4.24	44	75
	2	14.21	9.69	87	70
Procion Yellow MX-8G	1	5.86	4.63	35	79
	2	16.32	10.89	89	67
Levefix Brilliant Blue E-B	1	3.89	3.68	62	94
	2	5.80	5.23	76	90
Levefix Brilliant Red E-BA	1	8.26	7.39	76	89
	2	9.16	8.04	77	88

1-未改性棉用传统方法染色; 2-改性棉无盐染色。

PECH-A 和染料之间可发生相互作用, 两者以离子键结合。由于所形成化合物比染料更易凝聚, 所以上染率提高, 其反应如下:



国内对于纤维素纤维的阳离子化的研究始于 80 年代末, 如上海色织研究所报道的阳离子化棉的染色应用技术。在这篇文章中, 作者对于棉纤维采用季铵盐进行阳离子接枝变性的工艺条件进行了试验, 确定了季铵盐的用量与活性染料上染率的关系, 如图 1-4 所示: 以及氢氧化钠用量与活性染料上染率与活性的关系, 如图 1-5 所示: 和

接枝变性温度与时间的关系即:室温, 24 小时: 60 度, 50 分钟: 80 度, 20 分钟: 100 度, 50 分钟: 120 度, 3 分钟:

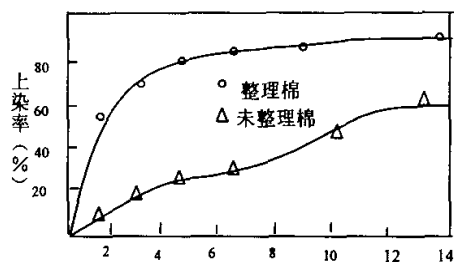


图 1-4 CF 用量与活染料性上染率的关系
1-活性红 X-3B 2-活性翠蓝 K-GL

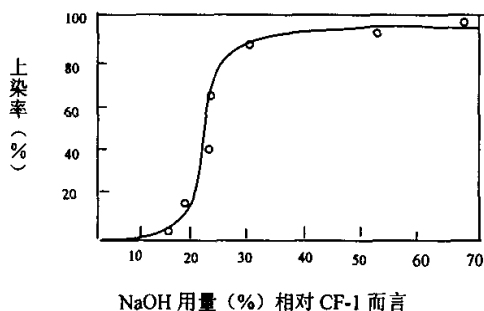


图 1-5 NaOH 用量与上染率的关系

讨论了棉纱,棉布,涤棉混纺织物的生产工艺路线和技术要点,并就上述纺织品的经阳离子化后的染色条件做了较为系统的论述,并给出了棉接枝变性前后轧染染色牢度对比,见表 1-4:

表 1-4 轧染织物染色牢度 (级)

试样 编号	皂洗牢度		摩擦牢度	
	原样变化	白布沾色	干	湿
1	3	3	2~3	2~3
2	2~3	3~4	4~5	3
4	3~4	3~4	2	1~2
5	3~4	3~4	4	2~3
7	3~4	4	4	3~4
8	3~4	4	4~5	2~3
10	3~4	4	2~3	2
11	3~4	4	4	2

表 1-4 中试样编号:

- | | | | |
|----|-----------|-------|-----------------------|
| 1 | 活性蓝 KN-R | 35g/l | 常规工艺轧染 |
| 2 | 活性蓝 KN-R | 7g/l | 变性剂用量 10%
按变性棉轧染工艺 |
| 4 | 活性红 X-3B | 35g/l | 常规工艺轧染 |
| 5 | 活性红 X-3B | 36g/l | 变性剂用量 10%
按变性棉轧染工艺 |
| 7 | 活性黄 X-RG | 35g/l | 常规工艺轧染 |
| 8 | 活性黄 X-RG | 6g/l | 变性剂用量 10%
按变性棉轧染工艺 |
| 10 | 活性翠蓝 K-GL | 35g/l | 常规工艺轧染 |
| 11 | 活性翠蓝 K-GL | 17g/l | 变性剂用量 10%
按变性棉轧染工艺 |

四川省纺织工业研究所对苧麻织物的阳离子化改性及其染色技术也作了报道。这篇文章对苧麻织物的阳离子化改性及其染色的理论与实践,进行了系统深入的研究,并论述了在印染厂的常规浸染卷染和轧染设备上对苧麻织物的阳离子改性和染色是可行的,并给出了改性苧麻织物在不同上染时间的上染速率,如表 1-5 所示:文章认为温度对上染速率影响很大,水解活性红 X-3B 在 80 度下 2 分钟的上染率已接近活性红 X-3B 在 40 度 20 分钟的上染率,但上染过快,也可能使染色不匀,所以可采用低温入染,并逐渐缓慢升

温的方式进行染色，以达到即快又匀的染色效果。

表 1-5 改性苧麻织物的上染速率

染料 \ 项目 \ 时间 (min)		0.5	2	5	10	20	30	40	60
活性红 X-3B(染色温度 40° C)	上染率 (%)	55.56	59.29	74.71	84.74	94.71	98.09	99.02	99.44
	固色率 (%)	55.43	57.80	74.29	84.24	94.21	97.69	98.85	99.16
水解活性红 X-3B(染色温度 80° C)	上染率 (%)	77.65	95.85	96.63	98.67	99.36	99.55	99.57	99.58
	固色率 (%)	76.58	89.07	95.64	96.77	98.33	99.24	99.24	99.27

中国纺织大学也对苧麻的阳离子化改性作了大量的研究工作，胡逊，周翔等人通过大量的实验，确定了吸尽法和浸轧法改性工艺的最佳改性工艺条件，吸尽法的最佳改性工艺为：

处方 (g/l)

改性剂 CM 30

氢氧化钠 15

渗透剂 适量

工艺条件：

浴比 1：20

温度 (°C) 60

时间 (min) 60

浸轧法改性的最佳轧液组成和工艺为：

浸轧液组成：(g/l)

改性剂 CM 20

氢氧化钠 30

渗透剂 适量

工艺流程：浸轧改性液（二浸二轧，轧液率 80%）——》烘干——》焙烘（120 度 3 分钟）——》水洗——》酸洗——》烘干。

资料[6]采用剥色实验研究了染料与纤维之间的结合状态，未改性苧麻与活性染料主要以共价键结合，而改性苧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，资料[7]从染色牢度，节约染料方面研究了改性苧麻的改性性能，并给出了活性染料染改性前后苧麻织物的牢度，如表 1-6 所示，对所选用的活性染料，除 KN 型的两个染料中一个湿摩擦牢度和另一个皂煮褪色牢度有所下降外，其它 X 型和 K 型的各项牢度指标与未改性的苧麻相当，或提高了 0.5-1 级

表 1-6 活性染料染苧麻织物的染色牢度

染料	苧麻织物	摩擦牢度		皂煮牢度	
		干	湿	褪色	沾色
活性金黄 X-G	未改性	4~5	3	3	4~5
	改性	4~6	3	4	4
活性红 X-3B	未改性	4	2~3	3	4
	改性	4~5	2~3	4	4
活性蓝 X-BR	未改性	4	3	3	4~5
	改性	4~5	4	4~5	4~5
活性红 K-3B	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	3
	改性	4~5	3~4	3	4
活性翠蓝 KN-G	未改性	4	4	3	3
	改性	4	3	3	3
活性红紫 KN-2R	未改性	4~5	4	4	4~5
	改性	4~5	4	3	4~5

资料[7]还给出了,活性染料染改性苧麻的染料节约量,如表 1-7 所示.从表 1-7 可看出,染料的节约量因染量不同而异.在所用染料为织物重的 2%的情况下,活性染料的节约量为 40%-90%.

表 1-7 改性苧麻染色染料的节约量

染料	S ₀ (%)
活性嫩黄 K-4G	90
活性艳橙 KN-G	80
活性艳蓝 X-BR	87.5
活性深蓝 KE-R	40

而对于亚麻织物的阳离子改性的研究至今还未见报道。只有西北纺织工学院的闫宏强[15]等对纯亚麻布接枝/染色一浴法进行了研究,实验采用高锰酸钾和柠檬酸作为氧化-还原体系,用丙烯酰胺作为接枝试剂与活性染料采用一浴法对亚麻布进行处理,但这种方法存在着以下几种缺点:

1. 丙烯酰胺这种原料的价格比较贵。
2. 织物在进行接枝染色前必须用高锰酸钾溶液进行予处理,且高锰酸钾容易沉积在织物表面。
3. 此实验还处于实验室阶段是否能实现生产的连续化,还是一个未知数。

因此,本论文的研究工作在国民经济中具有很高的应用价值和理论意义。

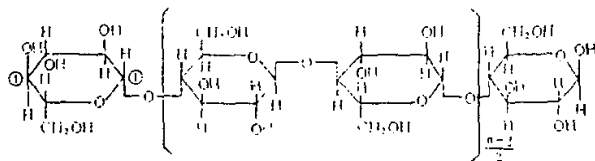
- (1) 可以成倍的提高阴离子染料上染亚麻织物的上染率,其中活性染料的上染率可高达 95%以上。
- (2) 可节省染料降低印染成本,一般染色需要加入电解质氯化钠以消除亚麻纤维表面的电负性。提高吸色率,而亚麻阳离子染色不需加入促染剂和碱剂,即可染色。
- (3) 采用变形纤维,可以开发具有特殊风格的新型纺织产品,例如对亚麻纤维进行不同程度的变性处理再与未变性亚麻纤维混纺所制得的纱线或织物进行染色时,可获得深浅不同、色白相间的花色纱及雪花状风格的染色物。
- (4) 染色后,各项牢度都比各自染料的常规工艺高出 0.5--1 级,染色后,残液及皂洗处理废水的污染程度有很大的改善。

总之，亚麻的阳离子化技术可以大幅度地提高亚麻上染率。为开发亚麻的高档产品开辟了一条新的途径。这一技术将给纺织工业带来新的活力，并且具有较为广阔的前景。

第二章 亚麻上染率低的原因

2-1 从亚麻纤维的微观结构看

亚麻纤维的大分子结构：



亚麻纤维的基本组成为纤维素，而纤维素是有许多葡萄糖剩基联结起来的大分子，线性的大分子互相平行，按一定距离相位形状比较稳定地结合在一起，成为大分子束—基原纤。而若干根基原纤平行排列结合在一起，基中粗一点的结晶态的大分子形成微原纤，由微原纤基本平行地堆砌成更粗的大分子束为巨原纤。最后由巨原纤堆砌成纤维。

在每根纤维中存在着许多结合体结构，基中结晶区、非结晶区及纤维的取向度倾角是影响亚麻纤维染色的主要原因。经分析测试，亚麻纤维的结晶度、取向度与棉纤维的对比数据如下：

表 2-1 亚麻纤维与棉纤维的微观结构比较表

	取向度	结晶度
国产亚麻	0.927	66.8%
俄罗斯亚麻	0.918	68.2%
棉纤维	0.63—0.65	46%-52%

由以上分析结果可知，亚麻纤维与棉纤维虽然都是纤维素纤维，但是亚麻纤维的结晶度和取向度均比棉纤维高很多，因此，亚麻纤维比棉纤维难于染色。结晶度高，说明大分子排列整齐、密实，分子之间各个基团的结合力互相饱和，染色时染料渗透困难，因而上染率低。取向度高则说明大分子的排列方向与纤维轴间的平行程度高，因此，纤维的拉伸强度高，伸长能力小，弹性差，染色时染料可占

据的空间少，渗透困难，因而染色性差。

2-2 从亚麻纤维的化学成分看

亚麻纤维是由纤维素、半纤维素、果胶、木质素、脂腊质、含氮物质等组成，其化学成分虽然与棉纤维相似，但含量不同，经分析测试，亚麻纤维与棉纤维的化学成分对比数据如下表：

表 2-2 纤维中纤维素与非纤维素成分表

	国产亚麻	俄罗斯亚麻	棉纤维
纤维素 (%)	71.6	69.62	94
半纤维素 (%)	15.4	15.95	
果胶 (%)	1.78	1.68	0.9
木质素 (%)	6.65	7.98	
脂腊质 (%)	3.42	3.65	0.6
含氮物质 (%)	0.91	1.12	1.2

从以上成分分析可知，亚麻纤维中非纤维素成分的含量占 30% 左右，而棉纤维只有 6%，特别是亚麻纤维含有较高数量的木质素、脂腊质和果胶，使得亚麻纤维的染色性受到影响。

亚麻采用束纤维纺纱，在纺部的中间环节对粗纱进行半脱胶化学加工，果胶的去除率只有 35% 左右，脱胶后纤维中残存的果胶将纤维粘结在一起，染色时染料渗透困难，不易染透染匀，容易产生白芯纱和色花纱。木质素的存在是亚麻纤维难于染色的另一个原因，在亚麻粗纱化学脱胶工艺和坯布练漂工艺中去除木质素有两种方法，一种是高温硫化法，另一种是低温氯化法，而无论哪种方法对木质素的去除率都不到 40%，而剩余的木质素则影响着亚麻的染色性能。木质素的含量对染料上染率的影响情况见表 2-3（活性染料）。

表 2-3 练漂工艺及木质素含量对染料上染率的影响

	木质素含量% (绝对干重)	活性染料 上染率%
原纱	4.79	0.47
碱煮	4.28	0.52
碱煮-双氧水漂白	3.84	0.54
氧煮	3.65	0.58
氧煮后苯萃取	3.52	0.59
碱煮-亚氯酸钠漂白	2.78	0.65
双氧水-亚氯酸钠漂白	2.62	0.68
亚氯酸钠-双氧水漂白	2.26	0.72

2-3 从亚麻纤维的化学反应性能看

亚麻纺采用湿纺工艺路线，在纺部对粗纱进行强化学加工，坯布的练漂工艺、也比棉布重得多。归结起来，从原料到成品布，亚麻纤维主要接受强酸、强碱和强氧化剂的多次作用。亚麻纤维与这些化工料的化学反应性能的测试结果如下（表中括号内的数据为现行亚麻粗纱化学脱胶工艺或坯布练漂工艺使用的参数）

表 2-4 酸对亚麻纤维作用表

试剂	测试内容	实验结果						实验条件
硫酸	浓度 (g/l)	2	(3)	4	5	6	7	温度 90 度 时间 25min 细纱/粗纱 36Nm/2.2Nm
	比粘度		1.102		0.968	0.857		
	聚合度		(1596)		1550	1436		
	单纱强力 (CN)	519.62	502.16	526.15	508.33	490.12	465.80	

表 2-5 碱对亚麻纤维作用表

试剂	测试内容	实 验 结 果					实验条件
烧碱	浓 度 (g/l)	3	(5)	8	11	15	温度 90 度 时 间 30min 细纱/粗纱 36Nm/2.2Nm
	比 粘 度		1.006	0.962	0.869		
	聚 合 度		1562	1545	1468		
	单 纱 强 力 (CN)	520.78	493.58	480.16	469.66	455.60	

表 2-6 氧化剂对亚麻纤维作用表

试剂	测试内容	实 验 结 果				实验条件 101# 亚麻布
亚氯酸钠	有效氯 (g/l)	(3)	5	7	9	温度 50 度 时间 30min PH=3.5
	比粘度	1.182	1.016	0.866	0.723	
	聚合度	(1626)	1588	1462	1312	
次氯酸钠	有效氯 (g/l)	(3)				温度 25 度 时间 30min PH=9
	比粘度	1.022	0.926	0.872	0.702	
	聚合度	(1602)	1505	1484	1292	
双氧水	有效氧 (g/l)	2	(4)	8	10	温度 90 度 时间 30min PH=10.5
	比粘度	1.202	(1.106)	0.904	0.838	
	聚合度	1664	(1598)	1496	1410	

由上分析结果可知，从原料到细纱到成品布，亚麻纤维所接受的强化学加工将对亚麻纤维的染色机理产生以下不利影响：

(1) 亚麻粗纱化学脱胶中的强氧化工艺降低了染料与纤维的结

合条件。

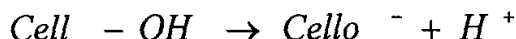
亚麻纤维的基本组成是纤维素。它的化学反应发生在分子结构中连接葡萄糖的苷键和三个自由羟基及大分子末端潜在的醛基。葡萄糖剩基多发生对强无机酸碱的反应。三个自由羟基和醛基主要为染料和水分的吸附、氧化、酯化、醚化和接枝等反应。而亚麻粗纱化学脱胶工艺的强氧化作用严重地破坏了纤维素分子结构中的三个自由羟基和大分子末端潜在的醛基。形成大量种类繁多的氧化纤维素。从而使染料和纤维素形成共价结合的条件降低，数量减少。

(2) 强氧化剂---亚氯酸钠的使用使亚麻纤维的染色性能进一步降低。

亚氯酸钠是易爆危险品（危规编号 23009）。国外纺织行业已禁止使用。国内也限制使用。但是由于我国亚麻原料的质量差，强度低，在亚麻粗纱化学脱胶工艺中使用亚氯酸钠的目的是利用其具有选择性氧化的特点，以及在脱胶后的亚麻纤维中获得较多数量的二羧基纤维素。二羧基纤维素性质稳定，强度高，因此可以提高细纱强度。但实验证明，二羧基纤维是纤维素氧化反映生成的三大类十几种氧化纤维素中难于染色的一种氧化纤维素。

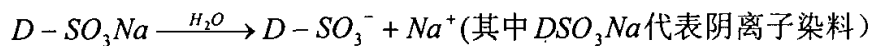
2-4 从纤维素中的羟基在水中电离看

麻纤维是由纤维二糖基本结构单元构成的我们以 Cell-OH 表示每个葡萄糖分子中至少含有三个羟基，基中的仲羟基在水中表现出明显的离解性质：



电离后使纤维带有负电荷。使纤维素表面带负电荷的另一种说法是：纤维材料具有很大的比表面，当它与水、水溶液或非水溶液接触时，其表面获得电荷，由于纤维素分子中都含有若干数量的糖醛酸或强酸，他们在水中电离成 CO^- 和 H^+ ，致使纤维素的表面带有负电荷，不论哪种更准确，纤维素表面带有负电荷这是一个不争的事实。而染纤维素纤维的染料一般为阴离子染料，它在水溶液中电离也显负电性。

由于纤维和染料之间存在着电荷的排斥，因而导致了亚麻纤维的染色性差。



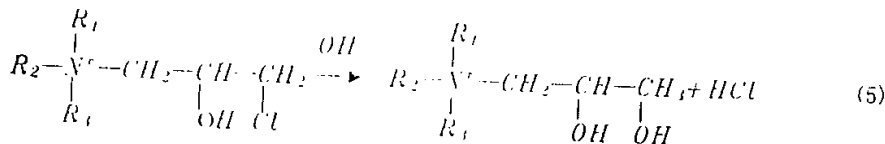
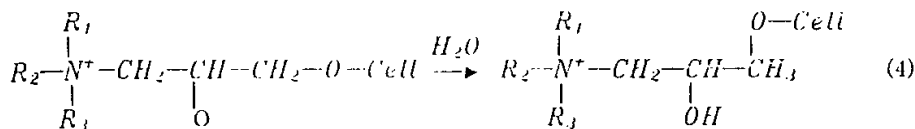
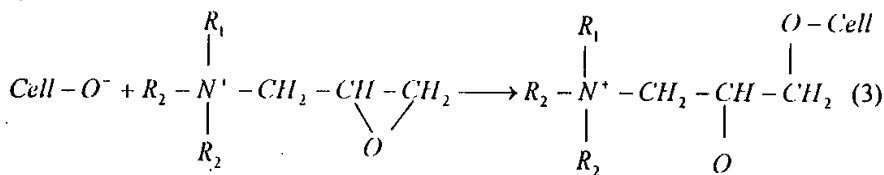
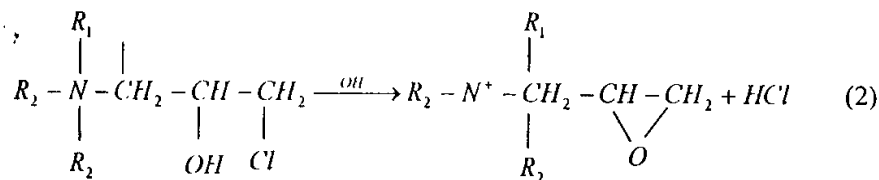
总之，我们通过对亚麻的微观结构化学成分和化学反应的性能及其所含羟基部分电离分析可知，由于亚麻纤维的结晶度高、取向度高、结构紧密、非纤维素成分含量高，化学脱胶工艺及练漂工艺中的强氧化剂的破坏和亚麻在水中电离使纤维带负电荷等各种因素是导致亚麻纤维可染性差染料上染率低的主要原因。

第三章 亚麻纤维的改性机理

为了改善亚麻的染色性,人们根据导致亚麻染色性差的原因从许多方面作了尝试,如使用高固色率的活性染料,采用降低结晶度的化学改性以及采用非离子化的改性方法,尽管这些方法能够在一定程度上改善亚麻的染色性,但同时也伴随着亚麻固有风格的损失和导致麻纱表面粗糙、环境污染。

而通过由实验室自制的一种阳离子改性剂对亚麻进行改性,既能保持亚麻的固有风格又能提高其上染率,这种阳离子改性剂就其分子结构而言,它是一种反应性的季铵盐,并且原料易得,价格较低。

亚麻的季铵盐改性剂是含有氯醇基的阳离子化合物,它与纤维素纤维的反应类似于纤维素纤维在碱性介质中与环氧基的反应,反应式如下



碱在反应过程中的正面作用有两个，负面作用也有两个。

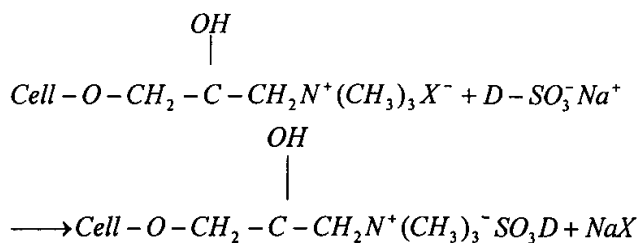
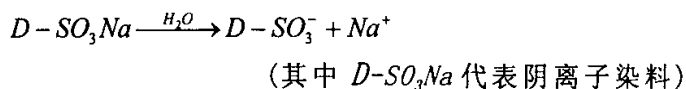
首先，碱使纤维素生成 $\text{Cell}-\text{O}^-$ 见反应式①。

其次，碱使阳离子改性剂的氯醇基闭环生成能与 $\text{Cell}-\text{O}^-$ 反应的环氧基见反应式②。

最后，碱还能催化使改性剂发生水解反应从而使改性剂失效。见反应式⑤，碱用量过大还会破坏亚麻纤维使其强度下降。

总之，改性后的纤维素纤维上带有正电荷如反应式④ 从而当使用活性染料等阴离子染料对改性后的亚麻进行染色时电荷之间的排斥作用就消除了。

带正电荷的纤维母体容易吸附带负电荷的染料母体，在纤维上形成不溶性的染料色淀，使纤维着色反应式如下：



第四章 亚麻纤维改性工艺的确定

4-1 改性剂的选择

前面我们分析了亚麻织物可染性差的原因，主要是亚麻纤维的结晶度高、取向度高和在染浴中纤维表面带负电荷造成对阴离子染料的静电排斥作用。为了改善亚麻的染色性能，人们从许多方面做了尝试。例如使用高固色的活性染料、采用化学改性以降低亚麻纤维的结晶度等方法，但这些方法都不很理想，并且有些方法还伴有亚麻织物固有风格的降低，后来人们对于纤维素纤维的阳离子化技术的研究达到了高潮，所谓纤维素阳离子化技术就是用一种阳离子改性剂对织物进行整理使纤维素纤维带有正电荷，从而改善织物的染色性。阳离子改性剂是一类分子中带有一个或多个阳离子基团，并具有能与纤维素发生共价结合的反应性基团的有机化合物。纤维素纤维的阳离子改性剂的种类很多，按反映类型基团可分为环氧已基型、均三嗪及二氟一氯嘧啶型，按阳离子基团又分为季铵盐和 盐。季铵盐又分为环氧类季铵盐和三聚氰胺类季铵盐。上述所说的众多类型的改性剂在对织物进行改性的过程中都存在着这样或那样的缺点。例如：有的改性剂在改性过程中有难闻的气味产生，有的改性剂利用率低，改性均匀性差等等，而通过我们自己实验合成的这种改性剂它存在着如下的优点：

- 1 改性剂的合成成本比较低且合成所需原料比较容易得到。
- 2 这种改性剂在室温下存放性质比较稳定。
- 3 合成这种改性剂所需的设备要求不高。
- 4 通过大量的实验证明，这种改性剂对亚麻织物整理后，能使亚麻织物的上染率大幅度提高，且染色的均匀性好。

4-2 浸轧法和浸轧焙烘法改性工艺实验

4-2-1 实验材料

亚麻织物为哈尔滨亚麻厂提供的经精练漂白的半制品，改性剂由实验室自制、氢氧化钠为化学纯试剂，染料为市售产品。染色后

织物的上染率用 721 型分光光度计测定。

4-2-2 实验仪器

TG328A 型光学读数分析天平 (上海分析仪器厂制造)

HH. S21-6 型电热恒温水热锅 (北京长安仪器科学仪器厂制造)

RJ-1180 型高温高压染样机 (北京长安仪器科学仪器厂制造)

FC7211-XP71 型指针电表式分光光度计 (上海分析仪器厂制造)

改性容器使用 250ml 的标准玻璃烧杯、使用的移液管、容量瓶及温度计均通过校正

4-2-3 实验方法

浸渍法的工艺流程为: 将织物浸在含有改性剂、NaOH 的工作液一段时间然后热水洗再在醋酸溶液中处理 3min, 水洗呈中性烘干。

浸轧焙烘法的工艺流程: 将织物二浸二轧 (轧液率 80%) 含有改性剂氢氧化钠的工作液、然后烘干、焙烘、水洗、在醋酸溶液中处理 3 分钟水洗至中性烘干。

染色工艺:

染料 (2% 对织物重) 浴比 1: 30 温度 40℃ 时间 2 h

后处理水洗—>皂煮 (5 g/l 10 min)—>水洗—>烘干

上染率的测定:

首先按照常规方法作出染液浓度-吸光度的工作曲线根据测定数据回归出染料浓度—吸光度的标准曲线方程具有很高的相关系数、一般均在 99.9% 以上。然后测出染色残液的吸光度值, 再从染料浓度—吸光度的标准曲线得到残液的浓度, 从染色前后染液浓度差可得到染料的上染率。

织物经纤维改性处理后的改性程度可用阳离子化度表示:

阳离子化度 = (单位重量被阳离子取代的羟基数 * 100%) / 单位重量所含羟基数

阳离子化度的测定方法随阳离子改性剂的种类而异，对季铵盐类阳离子改性剂可采用测定织物上含氮量的方法求得，织物上的含氮量可用半微量定氮仪进行测定，但织物含氮量测定操作要求高，费时较长，不适宜作常规测试方法，且对同一染料染色时的织物来讲，上染率的高低基本上能反应染料上染量的多少，我们用（活性红 X-3B）活性染料对不同改性程度的亚麻织物染色测得染色 2h 的上染率与织物上氮含量的关系如图 4-1 所示

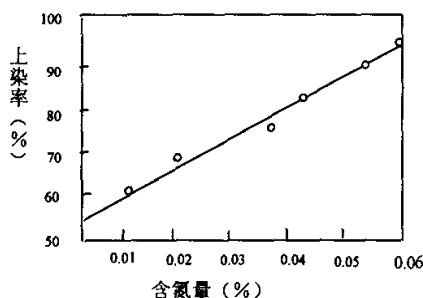


图 4-1 含氮量与上染率的关系

图 4-1 表明织物的含氮量与染色 2h 的上染率呈线性关系，相关系数 $R=0.93$ ，因此可用染色法代替定氮法来衡量改性程度。

4-2-4 浸渍法工艺条件的确定

影响浸渍法改性工艺的因素主要有改性液的浓度，氢氧化钠的浓度，反应温度，反应时间和浴比。

(1) NaOH 的用量：

用分析天平准确称取亚麻织物试样 30 块（每块重 3.000 克）将改性条件选择为温度 60°C ，时间 60 min 浴比 1: 20。选择三种改性剂浓度（20，30，40g/l），每重改性剂浓度使用 10

块亚麻织物试样进行实验, 对 NaOH 用量选择在 0—50g/L 范围内进行研究, 每种 NaOH 浓度下用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 取这 2 块亚麻织物试样染色后所测定的上染率的平均值), 结果见图 4-2, 图 4-2 曲线表明不同改性剂用量曲线中最高上染率的碱浓度不随改性剂用量的不同而不同, 都是 15 g/l 左右。

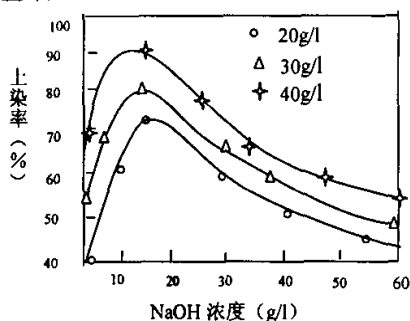


图 4-2 浸渍法 NaOH 浓度与上染率的关系

这说明改性剂的浓度的大小对 NaOH 的用量并不产生直接的影响, 从而我们可以认为碱用量与是否有足够的 CellO^- 有关, 当 NaOH 的浓度高于 15g/l 时, 改性程度反而下降。主要原因是改性剂在过量碱的催化下发生水解反应, 致使改性剂失效, 导致改性剂程度下降。因而 NaOH 的浓度选择以 15g/l 为宜。

(2) 改性剂的用量:

用分析天平准确称取亚麻织物试样 12 块 (每块重 3.000 克) 将改性条件选择为温度 60°C , 时间 60min, 浴比 1: 20, 固定 NaOH 用量为 15g / l, 将亚麻纺织试样经不同浓度的改性剂 (0—50g / l) 溶液处理, 每个浓度用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 然后取 2 块亚麻织物试样经染色后所测定的上染率的平均值, 得到样品的上染率与改性剂用量的关系见图 4-3, 从图 4-3 可以看出改性程度随改性剂用量的增加而提高, 当改性剂用量低于 40g / l 时, 上染率上升趋势较大, 当用量高于 40g / l 时上升趋势不明显, 因此, 改性剂用量选 40g / l。

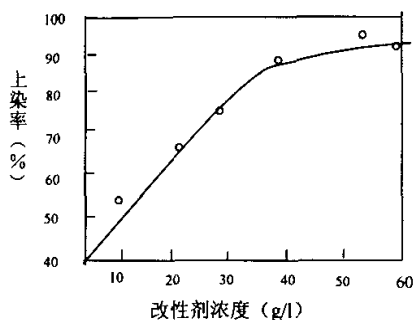


图 4-2 浸渍法改性剂浓度与上染率的关系

(3) 改性温度:

用分析天平准确称取亚麻织物试样 12 块 (每块重 3.000 克), 改性液的组成为改性剂 40g/l, NaOH 15g/l, 按此条件在不同改性温度 (0~80°C) 条件下进行试验, 每个温度下使用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 然后取这 2 块改性亚麻织物样品染色后所测得的上染率的平均值。改性时间为 60min、浴比 1: 20。所得结果见图 4-4, 从图 4-4 可知在处理时间为 60min 的前提下, 60°C 的反应温度所得的上染率最高, 在大于 60°C 的高温下, 改性剂的水解速度加快, 改性剂大部分失效而导致改性程度低, 上染率降低。而小于 40°C 时, 由于改性反应速度低, 当在 60min 时, 改性反应并未饱和, 从而导致上染率低, 因此选择温度为 60°C。

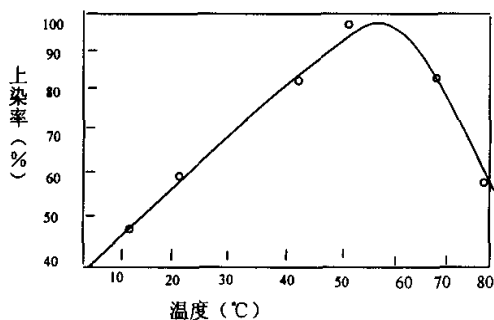


图 4-4 浸渍法温度与上染率的关系

(4) 改性时间:

用分析天平准确称取亚麻织物试样 12 块 (每块重 3.000 克) 改性液的组成为 NaOH: 15g/l, 改性剂: 40g/l, 浴比 1: 20, 温度为 60°C, 改变改性时间在 0—80 分钟进行实验, 每个时间下使用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 然后取这 2 块改性亚麻织物样品染色后所测得的上染率的平均值。得图 4-5 的结果, 从图 4-5 可知, 随着时间得增加, 上染率逐步提高, 超过 60min, 曲线增加缓慢, 从连续化生产的角度出发, 由于要提高劳动生产率, 因此选择时间为 60min 为宜。

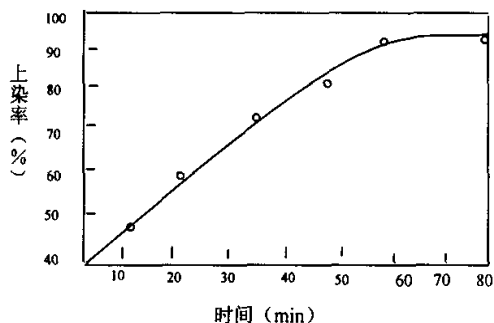


图 4-5 浸渍法改性时间与上染率的关系

(5) 浴比:

用分析天平准确称取亚麻织物试样 12 块 (每块重 3.000 克), 固定改性液中改性剂用量为 40g/l, NaOH 15g/l, 改性工艺为 60°C, 60min, 改变浴比在 1: 10—1: 50 范围内进行实验, 每个浴比下使用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 然后取这 2 块改性亚麻织物样品染色后所测得的上染率的平均值。结果如图 4-6, 从图 4-6 可知随着浴比得增加改性程度增大, 当浴比为 1: 20 时, 曲线增加缓慢, 从节约水, 减少污染的角度出发, 浴比选择 1: 20 为好。

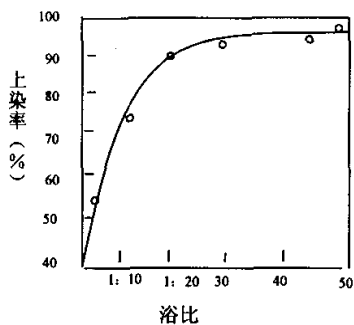


图 4-6 浸渍法浴比与上染率的关系

在上述实验的基础上用正交实验法进一步优化工艺条件
采用四因素三水平正交实验表： $L_9(3^4)$ 如表 4-1 所示，实验
结果如表 4-2 和趋势图 4-7 所示

表 4-1 正交实验因素水平表

因素 代号	NaOH(g/l)	改 性 剂 (g/l)	时间 (min)	温度(℃)
水平	A	B	C	D
1	10	40	40	80
2	15	30	60	40
3	20	20	80	60

表 4-2 正交实验设计与结果

列号	1	2	3	4	实验结果
因素 实验号	A	B	C	D	上染率 (%)
1	10	40	40	80	87
2	10	30	60	40	80
3	10	20	80	60	82.5
4	15	40	60	60	91

5	15	30	80	80	88.5
6	15	20	40	40	72
7	20	40	80	40	74.7
8	20	30	40	60	78.4
9	20	20	60	80	76
K1	2.495	2.527	2.374	2.515	
K2	2.515	2.469	2.470	2.267	
K3	2.291	2.305	2.457	2.519	
K1%	0.832	0.842	0.791	0.838	
K2%	0.838	0.823	0.823	0.756	
K3%	0.764	0.768	0.819	0.839	
R	0.071	0.071	0.032	0.083	

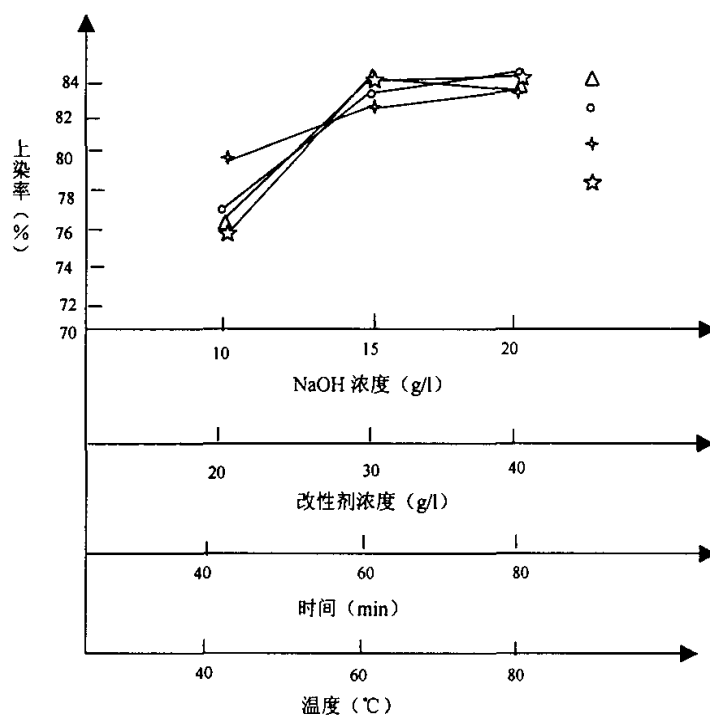


图 4-7 正交实验趋势图

直观分析:

(1)影响主次: 从表 4-2 和趋势图 4-7 可知, 温度的差异 R 最大, 依次为 NaOH 的浓度, 改性剂的浓度, 反应时间, 所以实验结果从主到次依次为 D-A-C - B

(2)最佳组合:

从表 4-2 和图 4-7 可知

对 NaOH 的浓度而言 2 水平好。

对时间而言 2 水平最好。

对温度而言 3 水平最好。

因而最佳组合为 $A_2B_1C_2D_3$, 而这个组合在实验室中得到验证。最后选 $A_2B_1C_2D_3$, 即

NaOH 的浓度 15g/L, 时间为 60min,

改性剂的浓度 40g/L, 温度 60°C,

根据以上的研究, 可将亚麻改性工艺定为:

改性剂 40g / l

NaOH 15g / l

温度 60°C

时间 60min

浴比 1:20

后处理: 热水洗——冷水洗——酸处理 (酸度 2g / l) ——水洗至中性——烘干

4-2-5 浸轧焙烘法改性条件的确定:

影响浸轧焙烘法改性效果的因素主要有改性液的浓度, NaOH 的浓度, 焙烘时间和温度。

(1) 改性液浓度的影响:

用分析天平准确称取亚麻织物试样 12 块 (每块重 3.000 克),

在 NaOH 浓度为 25g/l, 烘焙时间为 3min, 焙烘温度为 130 °C 时, 选择改性液的浓度在 (0—60) g/l 范围内进行试验。每个浓度下使用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 然后取这 2 块改性亚麻织物样品染色后所测得的上染率的平均值。得到改性液浓度与改性亚麻织物的上染率的关系如图 4-8 所示:

图 4-8 表明改性亚麻的上染率随改性剂浓度的增大而增大, 改性剂的浓度小于 45g/l 时, 上染率的上升趋势较大, 大于 45g/l 时, 上升趋势平缓。因此, 暂且选择改性剂的浓度为 45g/l。

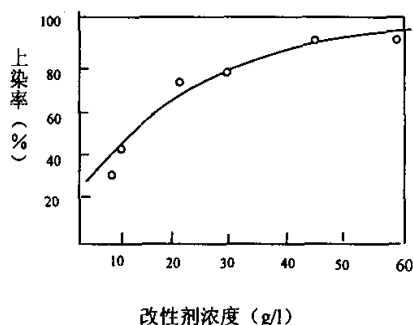


图 4-8 浸轧焙烘法改性剂浓度与上染率的关系

(2) NaOH 浓度的选择

用分析天平准确称取亚麻织物试样 12 块 (每块重 3.000 克), 改性剂的浓度为 45g/l, 焙烘温度为 130 °C, 烘焙时间为 3min, 选择氢氧化钠的浓度在 (0-60g/l) 范围内进行实验, 每个浓度下使用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 然后取这 2 块改性亚麻织物样品染色后所测得的上染率的平均值。NaOH 浓度与改性亚麻上染率的关系如图 4-9 所示。图 4-9 表明 NaOH 的浓度为 25g/l 时, 上染率最高, 改性的效果最佳, 因此暂且把 NaOH 的浓度定为 25g/l

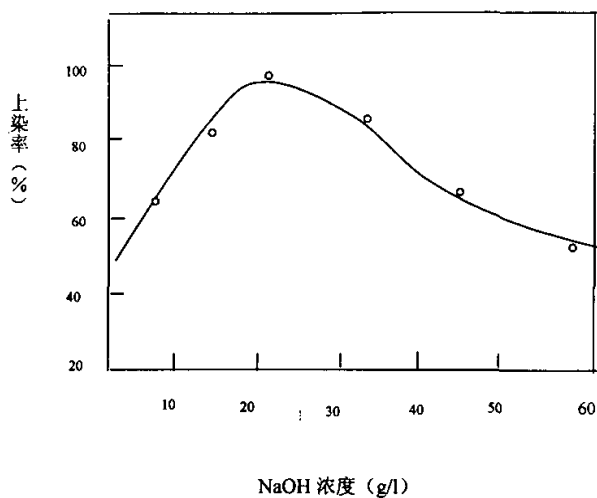


图 4—9 浸轧焙烘法 NaOH 浓度与上染率的关系

(3) 焙烘时间和温度的影响

用分析天平准确称取亚麻织物试样 30 块 (每块重 3.000 克),

在改性剂用量为 45g/l,

NaOH 用量为 25g/l 的条件下,

在 120℃, 130℃, 150℃ 三个不同的温度下,

分别处理 1min 2min 3min 4min 5min, 在每个温度每个时间下使用 2 块亚麻织物试样分别进行实验, 然后取这 2 块改性亚麻织物样品染色后所测得的上染率的平均值。

结果见图 4-10。

在 130℃ 的条件下处理 3min 时亚麻布的上染率就可达到 90%,

而在 120℃ 和 150℃ 的条件下则需超过 3min 亚麻织物才可达到 94% 的上染率。

因此, 温度选 130℃, 时间选 3min

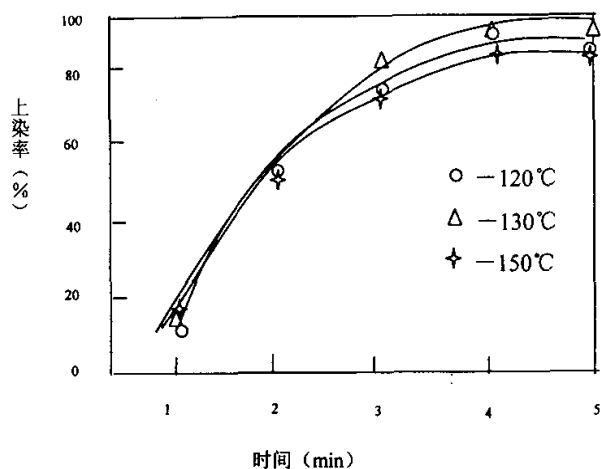


图 4-10 浸轧焙烘法时间与上染率的关系

在上述实验基础上，采用正交实验进一步优化改进工艺，正交实验采用 L9(3⁴)即四因素三水平正交试验。如表 4-3 所示，实验结果如表 4-4 和趋势图 4-11 所示

表 4-3 正交实验因素水平表

因素 代号	NaOH (g/l)	温度 (°C)	改性剂 (g/l)	时间 (min)
水平	A	B	C	D
1	15	120	55	4
2	25	150	35	2
3	35	130	45	3

表 4-4 正交实验设计与结果

列号 因素	1	2	3	4	实验结果
试验号	A	B	C	D	上染率%
1	15	120	55	4	74.6
2	15	150	35	2	73
3	15	130	45	3	84.5
4	25	120	35	3	88.6

5	25	150	45	4	90
6	25	130	55	2	92.3
7	35	120	45	2	86
8	35	150	35	3	82.7
9	35	130	55	4	78.8
K1	2.322	2.493	2.457	2.433	
K2	2.709	2.457	2.442	2.514	
K3	2.475	2.556	2.604	2.559	
K1(%)	77.4	83.1	81.9	81.1	
K2(%)	90.3	81.9	81.4	83.8	
K3(%)	82.5	85.2	86.8	85.3	
R	12.9	3.3	5.4	4.2	

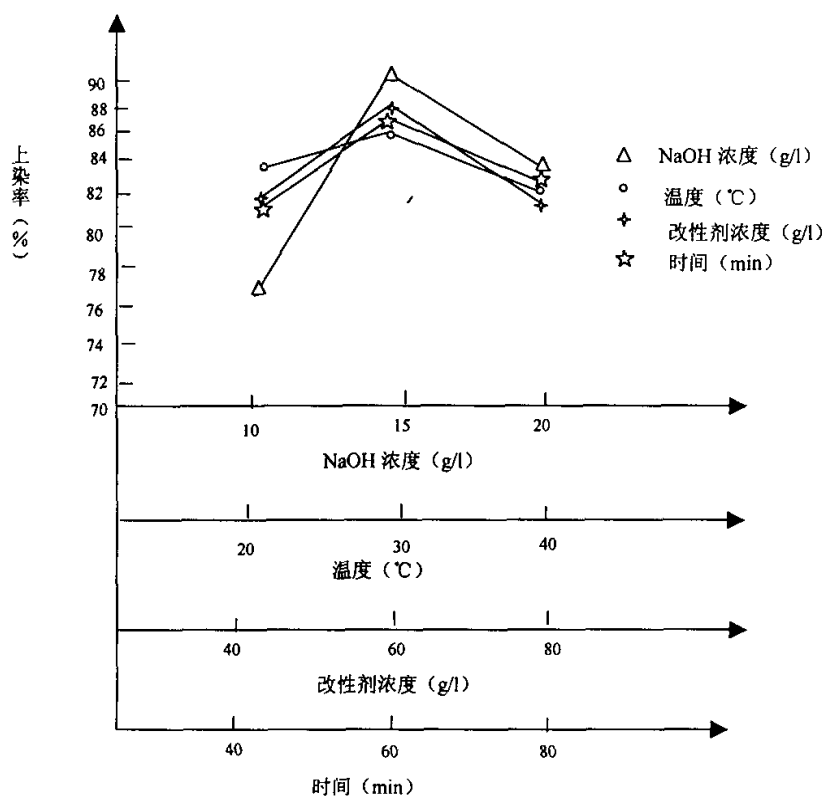


图 4-11 正交实验趋势图

直观分析

(1) 影响主次

由表 4-4 和图 4-11 可知 NaOH 浓度的极差最大，依次为改性剂的浓度、时间温度，因此四个因素对于实验结果的影响主次从左到右依次为 A-C-D-B

(2) 最佳组合

由表 4-4 和图 4-11 可知对 NaOH 的浓度来讲 2 水平的上染率最好；

对温度而言 3 水平的上染率最高；

对于改性剂的浓度而言是 3 水平的上染率最高；

而对时间而言 3 水平的上染率最好。

因此最好选 $A_2B_3C_3D_3$ 。

即 NaOH 的浓度 25g/l 改性剂浓度 45 g/l

温度 130 °C

时间 3min

但是这个组合在正交实验中没有试过，因此，需要重新设计实验加以验证。

实验设计

取来亚麻布样品 5 块。采用上面正交实验所优化得到工艺进行改性实验。染色工艺条件与正交试验所采用的工艺条件相同，实验结果如下表所示

表 4-5 实验设计与结果

布样号	布重 (mg)	改性剂 (g/l)	NaOH (g/l)	水 (l)	染料 (mg)	上染率 (%)
1	3000	450	250	10	60	93
2	3000	450	250	10	60	94.6
3	3000	450	250	10	60	92.8
4	3000	450	250	10	60	97
5	3000	450	250	10	60	93.6

结果分析

按照正交实验所优化出的改性工艺条件对亚麻布样品进行改性后再染色,最后由 721 型分光光度计测得样品的上染率数据可知,五块试样的上染率都比正交实验中所得到的上染率高,而且五块试样的平均上染率为 94.2%。它大于正交实验中的最高上染率 92.3%。这个结果说明,由正交实验所优化出的改性工艺组合为最佳组合。

根据以上的实验可将浸轧焙烘法的最佳工艺选为

NaOH 的浓度	25g/l	改性剂的浓度	45g/l
温度	130 °C	时间	3min

工艺流程:浸轧改性液(二浸二轧 轧液率 80%)---烘干---焙烘(130 °C.3min)--水洗---酸洗(醋酸 2g/l)--水洗---烘干。

4-2-6 结论:

1、亚麻纤维的改性程度可用阳离子化度来表示,但阳离子化度的测定方法比较复杂,所以我们用上染率来表示亚麻纤维的改性程度。

2、亚麻织物浸渍法的改性工艺为:改性液用量 40g/l,氢氧化钠用量 15 g/l,浴比 1: 20,浸渍时间为 60min,温度为 60℃

工艺流程:将亚麻织物浸在含有改性液和氢氧化钠的工作液中 60 分钟(温度 60 度--->水洗--->酸洗(2g/l 醋酸)--->水洗--->干燥)。

3、亚麻织物浸轧焙烘法的改性工艺为:改性液浓度 45g/l,氢氧化钠用量 25g/l,焙烘温度 130℃,时间 3min。

工艺流程:浸轧改性液(二浸二轧,轧液率 80%)--->烘干--->焙烘(130℃3min)--->酸洗(2g/l 醋酸)--->水洗--->烘干。

第五章 亚麻改性前后染色性能的变化

5-1 亚麻改性前后上染速率曲线的比较

5-1-1 实验材料和方法

取亚麻布试样 (3.000g) 24 块 (未改性 12 块、改性 12 块) 用活性红 x—3B, 活性黄 K-4G 对其进行染色。染料用量为 2% (布重), 浴比为 1: 30, 染色设备为 RJ—1180 型高温高压染样机。温度 40 °C, 后处理为: 水洗—》皂煮—》水洗—》干燥。染色时间分别为 5、10、20、30、40、60、80、90 min 时, 依次取出试样, 求出残液中的染料浓度, 得出上染率。

(未改性亚麻样品要在规定的时间内加盐加碱, 如图所示:)

5-1-2 实验结果和讨论

实验结果如图 5-1, 5-2 所示

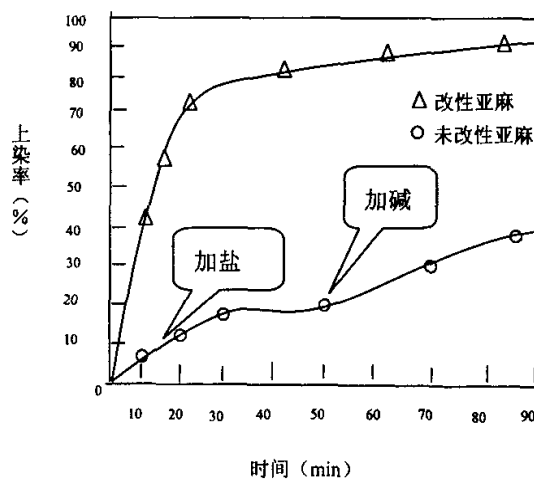


图 5-1 活性黄的上染率速率曲线

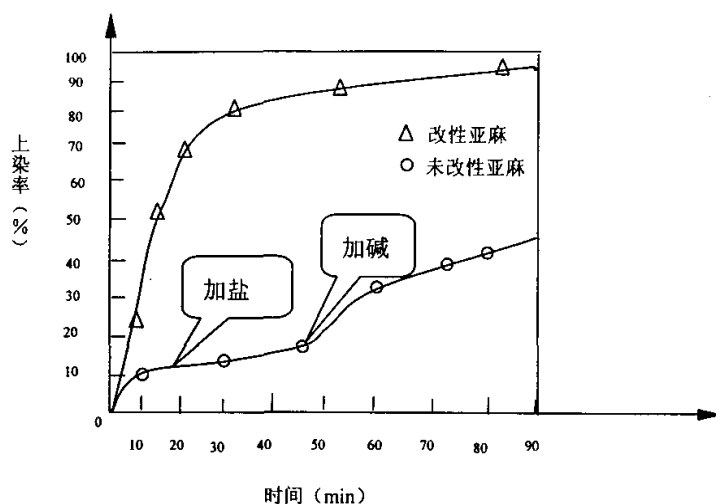


图 5-2 活性红 x-3B 的上染速率曲线

由图 5-1, 5-2 可看出对于活性染料来说, 改性亚麻在染 20 分钟时, 上染率达到 60%, 当染到 40 分钟时, 染色基本上达到平衡, 而未改性亚麻的染色在 20 分钟时上染率仅达到 15%。未改性亚麻织物在加盐加碱的情况下染色所得到的上染率仍比改性亚麻织物染色后所得到的上染率低

由此可以得到下面结论

- (1) 亚麻改性后染色达到平衡时, 所需时间缩短, 从而提高了劳动生产率
- (2) 亚麻改性后, 上染率比未改性时增加了至少一倍。
- (3) 亚麻织物改性后可以完全不加盐而达到高的上染率, 从而可以减少环境污染降低染色成本。

5-2 亚麻改性前后牢度的变化对比

5-2-1 实验材料和方法

耐摩擦牢度的测定:

按照 GB3920—83 纺织品耐摩擦牢度实验方法测定。

皂煮牢度的测定:

按照 GB5713—85 纺织品耐皂煮牢度实验方法测定。

取改性未改性亚麻布试样各 6 块，每同一个实验用 2 块亚麻织物试样分别做 2 次实验，然后取这 2 块亚麻织物试样染色后所测得的上染率的平均值。在 RJ-1180 高温高压染样机上进行染色。染色条件为：染料用量 2%（改性）、4%（未改性）、浴比 1: 30、温度 40°C、时间 2h 后处理为：水洗—》皂煮（5g/l,10min）—》水洗—》干燥。

由于阳离子化改性与未改性亚麻织物在相同染料用量下的得色深度相差甚远，前者色深，后者属于色浅，参照标准不一，不便于作色牢度的比较，因此，当对未改性亚麻进行染色时，增加染料用量，使未改性亚麻的得色深度与改性亚麻的得色深度尽量接近（但大部分仍低于改性亚麻），以便于作色牢度的比较。

5-2-2 实验结果和讨论

实验结果如下表所示：

表 5-1 亚麻织物的染色牢度

染料	织物	摩擦牢度 (级)		皂煮牢度 (级)	
		干	湿	原样褪色	白布沾色
x-3B 活性红	改性	4	2—3	3	4
	未改性	4—5	2—3	4	4
k-4G 活性黄	改性	4—5	4	3	4
	未改性	4—5	4	3—4	4

结论：由以上表 5-1 可知，对得色深度相近的改性和未改性亚麻各项牢度进行测试结果表明，改性亚麻的各项牢度没有下降，湿摩擦牢度几乎不变，而大部分干摩擦牢度和皂煮牢度提高了 0.5—1 级。

5-3 改性前后亚麻织物染色成本的变化

5-3-1 改性前后亚麻织物染色所需染料用量的变化

取改性未改性亚麻织物试样 20 块, (每块重 3.000 克, 改性 10 块, 未改性 10 块) 用 RJ-1180 高温高压染样机在常压下对改性和未改性亚麻试样在 (5—45g/l) 范围下进行染色, 每个浓度下用 2 块亚麻织物试样, 分别做实验, 然后取这 2 块亚麻织物试样染色后所测得的上染率的平均值。染色条件: 温度 40 度、时间 2 小时、浴比 1: 30。结果如图 5-5, 5-6 所示, 从图 5-5, 5-6 可以看出改性亚麻的上染率值比未改性亚麻高, 并且随着染液浓度的提高, 上染率值都增加, 也就是改性亚麻染色可节约燃料, 节约的程度因染料不同而异。而对于 x—3B 活性红来说, 当上染率为 50% 时, 未改性亚麻的染液浓度需达到 32g/l, 而改性亚麻的染液浓度只需 5 g/l, 染料节约为 84%。而对于 K-4G 活性黄染料来说当上染率为 50% 时未改性亚麻的染液浓度需 41g/l, 而改性亚麻的染液浓度只需 10g/l, 染料节约为 76 %。从图 5-5, 5-6 可以看出亚麻改性后染色时染料的需用量可以大幅度的降低, 因此, 染色成本可大大降低。同时, 染色残液 的色度浅, 可减小污染, 有利于保护环境。

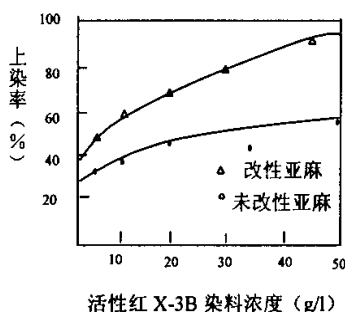


图 5-5 染料浓度与上染率的关系

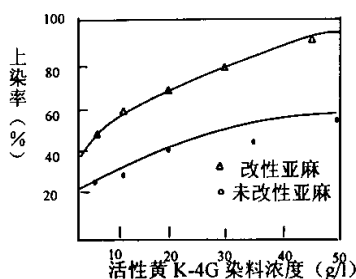


图 5-6 染料浓度与上染率的关系

5-3-2 改性前后盐效应的变化

使用活性红 X-3B、活性黄 K-4G 两种染料对未改性和改性亚麻布试样各 10 块（每块重 3.00 克），在 RJ-1180 高温高压染样机上进行染色。染色条件为：温度 40 度、时间 2 小时、浴比 1: 30、染料用量 2%（对织物重）。NaCl 的浓度范围为 0-50 g/l，每个浓度下用 2 块亚麻织物试样，分别做实验，然后取这 2 块亚麻织物试样染色后所测得的上染率的平均值。可得到图 5-7，5-8。从图 5-7，5-8 中可看出对于未改性亚麻来说，盐的作用为促染作用，随着 NaCl 的浓度增加，上染率增大。这是因为，未改性亚麻在溶液中离解而带负电荷，当用活性染料等阴离子染料染色时，由于负电荷相互排斥，使染料难于上染，当加入 NaCl 后，染液中的氯离子受到纤维表面负电荷的斥力而远离纤维，而钠离子受到引力使纤维表面钠离子的浓度增加，从而使染料阴离子向纤维表面移动时受到的电荷斥力减小，所以，上染率提高。对于改性亚麻来说，盐的作用为缓染作用。随着盐的浓度的增加，上染率呈下降趋势，亚麻经改性后，纤维表面带阳离子基团，活性染料等阴离子染料受到纤维的静电引力，上染率增大。但在染液中加入 NaCl 后，氯离子在纤维表面有一定的吸附，使纤维的静电引力减弱，从而使上染率降低，从图 5-7，5-8 中还可以发现未改性亚麻在加盐促染后，它的上染率仍比改性亚麻用同一种染料染色时的上染率低，所以改性亚麻织物完全可以达到无盐染

色，从而可以降低染色成本。而且高浓度的 NaCl 在污水中，会导致河流湖泊总酸度增加，将对人体造成危害。其次加盐操作延长了工艺时间，操作上的错误有时还使染料的染色受到影响。

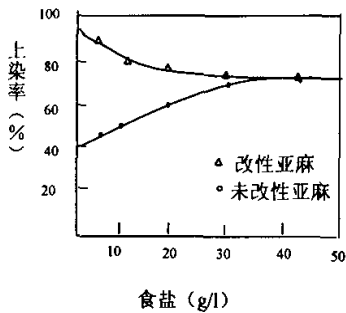


图 5-7 活性红 X-3B 的盐浓度与上染率的关系

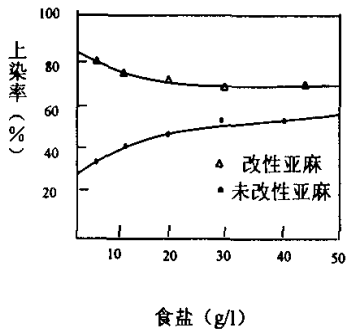


图 5-8 活性黄 K-4G 的盐用量与上染率的关系

5-4 等量染料对改性前后亚麻织物染色后得色深度的比较

取未改性和改性亚麻织物各 1 块，在 RJ-1180 型高温高压染样机上染色。染色条件：活性黄染料（2%对织物重），温度 40℃，时间 2h，浴比 1：30。染色结果如图 5-9，5-10 所示。

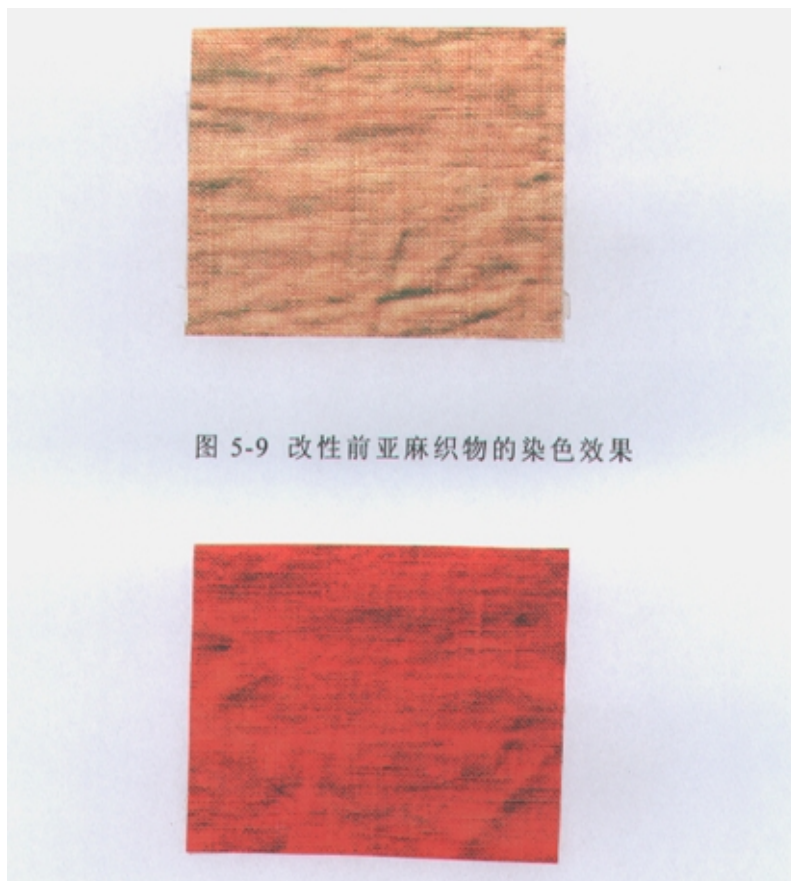


图 5-10 改性后亚麻织物的染色效果

第六章 结论

1. 本论文首先从四个方面阐述了亚麻织物染色性能差的原因。

a) 亚麻纤维的结晶度高, 取向度高, 结构严密。这样一个微观结构使染料难于进入纤维内部。

b) 亚麻纤维中由于含有木质素, 果胶等非纤维素成分影响了亚麻纤维的上染率

c) 亚麻纤维在练漂工艺中要受到强酸强碱强氧化剂的多次作用。强酸强碱强氧化剂的作用结果也导致了亚麻纤维的可染性差。

d) 亚麻纤维在水中能电离而使纤维带有负电荷, 从而能和活性染料等阴离子染料产生电荷排斥作用。

2. 本文还通过自己实验室合成的一种阳离子改性剂对亚麻织物进行改性。使亚麻织物上染率得到了大幅度的提高亚麻的改性程度可用阳离子化度来表征, 但阳离子化度 (即改性后亚麻织物的含氮量) 测试比较复杂。由于改性后亚麻的含氮量与它们染色后的上染率呈线性相关关系, 因此染色法可替代含氮量来表征改性程度, 在大量实验的基础上, 采用 LG9 (3⁴) 的正交实验, 优化出了浸渍法和浸轧焙烘法的最佳改性工艺, 浸渍法的改性工艺为:

改性液 (g/l)	40
NaOH (g/l)	15
浴比	1:20
温度 (°C)	60
时间 (min)	60

工艺流程为将亚麻织物浸在含有改性液和氢氧化钠的工作液中 60 分钟 (温度 60 度) — 热水洗 — 冷水洗 — 酸处理 (2g/l 醋酸) — 水洗呈中性 — 烘干。

浸轧焙烘的最佳改性工艺为：

改性液	(g/l)	45g
NaOH	(g/l)	25
焙烘温度	(°C)	130
焙烘时间	(min)	3

工艺流程为：浸轧改性液（浸轧轧液率 80%）—》烘干—》焙烘（130℃ 3min）—》水洗—》酸洗（2g/l 醋酸）—》水洗—》烘干。

3. 本论文还从改性前后亚麻织物的上染率曲线对比得色深度对比、各项牢度指标对比，以及染色成本对比四个方面验证改性后亚麻织物的染色性能得到明显的提高。

改性后，大幅度提高亚麻织物的上染率，可缩短织物染色达到平衡时所需时间，可提高劳动生成率，使用等量染料对改性前后的亚麻织物进行染色，改性亚麻织物的得色深，在得色深浅大致相同的前提下，改性亚麻织物的各项牢度指标没有下降，并且大部分牢度指标提高了 0.5—1 级。而在染色后上染率相同的情况下，改性亚麻织物所需染料量要明显的低于未改性亚麻织物所需的染料量。并且改性亚麻织物的染色，不需要加盐促染，所以染色成本降低了。染色后残液的色度浅，减小了废水污染程度，有利于保护环境。

总之，亚麻织物通过阳离子改性剂改性后。亚麻织物的固有风格没有损失。而染色性能却大大提高，这有助于开发我国的亚麻高档产品。对于提高我国亚麻产品的世界竞争力具有非凡的意义。

由于时间的关系，本论文还存在着不足之处，比如对于亚麻织物的染色机理没有做深入的研究，染色工艺条件也没有进行优化，改性后亚麻织物经染色后染品的强度也没有经过测试。

在今后的工作中，我希望能对改性亚麻织物的染色理论和实践作更深入的研究，能够使用各种染料对改性前后亚麻织物的染色性能做出对比，并且能够在小样的基础上到工厂中做大样实验，并逐渐实现生产的连续化。

参考文献

1. GongyiG, YuliC. ADR, 1992, (1):180.
2. Wu TS, Chen KM. JSDC, 1993, 109:153-365.
3. 蒲宗耀等 苧麻织物阳离子化改性及其染色的理论与实践 《印染》19(7) 5-10(1993)
4. 蒲宗耀等 苧麻织物阳离子化改性及其染色的理论与实践 《印染》19(8) 10-14(1993)
5. 胡逊等 苧麻阳离子改性的研究 (一) 《印染》22(3) 10-12(1996)
6. 胡逊等 苧麻阳离子改性的研究 (二) 《印染》22(4) 5-8(1996)
7. 胡逊等 苧麻阳离子改性的研究 (三) 《印染》22(5) 5-10(1996)
8. 胡逊等 苧麻阳离子改性的研究 (四) 《印染》22(6) 5-10(1996)
9. 陶慧麟等 阳离子化棉的染色应用技术 (一) 《印染》17(5) 268-273(1991)
10. 陶慧麟等 阳离子化棉的染色应用技术 (二) 《印染》17(6) 22-26(1991)
11. 王菊生等 染整工艺原理 北京 纺织工业出版社 24-166(1982)
12. 上海市印染工业公司 染色 北京 纺织工业出版社 79-99(1975)
13. 王建晨等 纤维素纤维阳离子化改性及染色性能的研究 《天津纺织学报》13(1) 6-12(1994)
14. 李同信等 棉纤维的阳离子化及其用活性染料染色时染色性能的研究 《印染》15(1) 5-10(1989)

15. 闫宏强 亚麻织物接枝/染色一浴法的研究 《印染》 29-11 (2000)
16. Evans G E. Dyeing Behaviour of Cotton after Pretreatment with Reactive Quaternary Compounds. JSDC, 1984 100(10):304
17. E. A. E Alf. Improved Cotton Dyeability Via Introducing Diethyl Amino Ethyl Groups Into the Molecular Structure. A. D. R., 1986, 75(5):22, 24-29, 48
18. Blanchard, E. J., Dyeability of Crosslinked Cationic Cotton Fabrics T. C. C 1988, 20(1):25-35
19. 陈玉莉、郭工毅 棉改性提高活性染料可染性的新途径 《印染》 1993, 19 (7): 5
20. 吴伟栋 纤维素纤维改性剂 CM 的合成及应用性能研究 《印染》 20 (5) 5-11 (1994)
21. 毛明富等 阳离子改性工艺 《印染》 4 7-10 (1999)
22. 李忠 纺织数理统计方法 重庆出版社 171-197 (1986)
23. 寺尾久繁 棉的阳离子华及其染色和印花加工技术 1987 22 (3): 42

在本论文的完成过程中，得到了以下教师的帮助，在此表示衷心的感谢：

导 师： 童步章老师

指导教师： 郭雅琳老师

实验室教师： 赵 明老师

个人简历

姓名	李红	性别	女	出生年月	71.2.5	照片
民族	汉	学历	研究生	专业	纺织工程	
毕业院校	1993年毕业于大连轻工业学院					
科研及论文情况	毕业论文的题目为：亚麻的染色改性 通过自己合成的一种改性剂对亚麻进行改性，以提高亚麻的上染率。本题目已与哈尔滨亚麻厂签定了协议书，由其厂投资，我们进行试验，期望在不久的将来此项目将投入批量生产。 由本人所写的论文《亚麻的染色改性工艺》已由本院院刊发表。 李红 亚麻的染色改性工艺 大连轻工业学院学报 20(1) 2001					