

附件一：

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。
所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期：2004年12月18日

附件二：

东华大学学位论文授权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

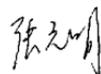
保密 ，在 ____ 年解密后适用本版权书。

不保密 。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期：2004年12月28日

日期：2004年12月28日

致 谢

本文是在我的导师张元明，劳继红和章悦庭的悉心指导下和诸多热心人的关心和帮助下完成的。

张元明导师在我做论文的初期和我一起去外地调研采集相关信息，指导我理清思路，并在我做论文期间一直鼓励我。劳继红教授和章悦庭教授给予我充分的信任和支持，使我的很多想法得以实现，并向我引见了许多老师，给我提出宝贵的建议和帮助。这些老师有积极的思维和独到的见解给了我许多启发。

感谢纺工的吴晓燕同学，她此前实验的探讨让我得以借鉴，使我节约了大量的时间和精力，并从中吸取了许多经验；感谢纺材的刘雨清同学，他在实验中始终保持严谨的科学态度；感谢我指导的两个本科生：冯文君和王莹同学，她们积极的参与让实验的进程大大加快，她们踏实肯干为我分担了大量的前期工作。

在这里，我要向所有帮助过我的人衷心地道一声：谢谢你们！

摘 要

随着科学技术的进步和人们审美观点的提高,天然纤维生产的绿色产品和生态服装越来越受到广大消费者的青睐。亚麻纤维与蚕丝制品以其卫生性能好、超强透气、防腐抑菌、清新自然等众多优点,受到国内外市场的热烈欢迎。

与市场上相对稳定的天然纤维的混纺产品相比,由单一纤维制成的纱线或服装面料,在销售过程中常常由于纤维本身的各种性能上的缺陷,时有起伏。因此,开发亚麻与蚕丝混纺产品,不仅有利于充分开发利用天然纤维的性能,发挥我国的天然资源丰富的优势,提高我国天然纤维的服用档次和性能,增加产品附加值、扩大国际市场和创造更多的经济利益,是十分迫切和重要的。

本课题首先在理解混纺原理与化学脱胶原理的基础上,采用干法纺工艺,选择亚麻落麻纤维为原料,进行化学脱胶,通过通用旋转设计选取最佳的工艺参数,以获得合适长度、细度及柔软度的脱胶亚麻。然后对脱胶麻进行化学改性,使纤维素大分子聚合度和纤维刚性大大降低,提高卷曲性能,以改善亚麻绢丝混纺纱的可纺性。最后进行混纺试验,以评定纤维预处理效果。其具体内容如下:

- (1) 在保证纤维长度满足混纺工艺以及减小损伤纤维素的前提下,采用合理的化学工艺配置,均匀地脱去纤维间部分胶质,降低纤维细度,并达到一定工艺长度要求。经过化学脱胶处理,亚麻纤维长度降低 58%,细度提高 244%,柔软度提高约 90%。
- (2) 环氧化合物的交联改性使亚麻纤维大分子链之间形成长短各异的醚键连接的交联网络,对改善亚麻纤维柔软性能有十分明显的作用。
- (3) 浓碱改性可以明显地提高纤维卷曲性能和纱线柔软性能,对增加纱线内两种纤维之间的抱合力,改善和提高亚麻绢丝纤维可纺性有着十分重要的意义。

- (4) 通过试纺试验以验证亚麻纤维预处理对混纺纱线的成功开发具有决定性意义。

关键词：亚麻， 绢丝， 化学脱胶， 环氧改性， 浓碱变性， 混纺

目 录

1	1.1 东华大学学位论文原创性声明及版权使用授权书
2	1.2 致谢
3	1.3 摘要
4	1.4 英文摘要
5	1.5 第一章综述
6	1.5.1 一、亚麻纤维与绢丝混纺纱开发意义
7	1.5.2 二、亚麻绢丝混纺产品开发现状
8	1.5.3 三、亚麻绢丝混纺纱工艺难点
9	1.5.4 四、亚麻纤维脱胶及改性进展
10	1.5.5 五、环氧化合物化学改性作用机理
11	1.5.6 六、课题研究重点
12	1.6 第二章混和原料的性能和选择
13	1.6.1 一、混纺纤维的长度与细度选择
14	1.6.2 二、混纺纱对原料纤维长度要求
15	1.6.3 三、混纺纱对原料纤维细度要求
16	1.6.4 四、亚麻纤维柔软性的要求
17	1.6.5 五、纤维弯曲性能对混纺效果的影响
18	1.7 第三章亚麻化学脱胶细化
19	1.7.1 一、亚麻纤维理化性能
20	1.7.2 二、亚麻碱煮化学脱胶机理
21	1.7.3 三、亚麻化学脱胶应该遵循的原则
22	1.7.4 四、亚麻化学脱胶工艺设计原则
23	1.7.5 五、纤维脱胶细化工艺设计
24	1.7.6 六、亚麻化学脱胶试验分析
25	1.7.6.1 一、试验方案
26	1.7.6.2 二、碱煮浓度试验
27	1.7.6.3 三、碱煮时间试验分析
28	1.7.7 七、其它复合表面活性助剂的选择
29	1.8 小结
30	1.9 第四章亚麻脱胶细化工艺的优化配置
31	1.9.1 一、最优化方法概述
32	1.9.2 二、制备工艺参数的优化设计
33	1.9.3 三、参数优化及结果验证
34	1.10 小结
35	1.11 第五章亚麻纤维的环氧化合物改性
36	1.11.1 一、改性亚麻环氧基团红外光谱分析
37	1.11.2 二、交联改性对亚麻柔软性能的影响
38	1.11.3 三、对改性亚麻纤维 X 衍射结果分析
39	1.12 小结
40	1.13 第六章脱胶亚麻纤维的碱法改性

□一、亚麻碱法改性性能测试方法及标准

□二、碱改性试验分析

□三、碱改性正交试验分析

□第七章亚麻纤维与绢混纺试验研究

□一、试验原料的选择

□二、混纺绢亚麻纱物理性能

□三、混纺纱外观效果

□四、纺纱总结与分析

□小结

□第八章小结

□一、试验总结

□二、建议与展望

□参考文献

□附录

Study of the Pretreatment Technology of flax & Silk blended Yarn

With the development of science technology and the improvement of people's aesthetic view, the natural products and fabrics made by natural fibers are ardently favored by more and more people. Meanwhile, products made with flax and silk fibers are characterized with sanitary, ventilate and nature merits and welcomed in the international market.

Compared with the sales record of the products made by blended yarns, the sales of clothes with only pure silk or flax are often fluctuated because of the property of the fiber. Therefore, the development of flax & silk yarn can enlarge the merits of the flax and silk, as well conceal their flaws. This new products can also add more values than pure silk or flax fabrics, and exploit the nature resources in China.

Based on the understanding of the degumming and blending technology principle, dry spinning system is adopted. Flax fiber is firstly treated by sodium hydroxide to reduce its length, increase its finess and softness. By using mechanic method, the best test parameters are found. Then degummed flax fibers are further modified by epoxy-compound and high strength sodium hydroxide to improve its soft handle and high curliness. The effect is briefly described as follows:

- 1) Under the premise that flax fiber's property should be suited for spinning system and be treated softly, reasonable degumming procedure should be adopted to get the best outcome. The result shows that the length decreases by 58%, the finess increases by 244% and softness increases by 90%.

- 2) The epoxy-compound modification can develop a new chemical links between the chains of molecules, which will improve the softness and crimp recovery property of the flax fiber. The test of softness was carried out to find the best parameters of the procedure.
- 3) The modification by high strength sodium hydroxide can cause more curliness and better softness. These improvements will bring better cohesion between the fibers during the spinning process, and better yarn count.
- 4) The yarn specification and outlook effect given by the blended yarn spinning test has proved that the pretreatment of flax and silk fiber is crucial key point for the successful blending.

Key Words: flax, silk, degumming, epoxy modification, blended yarn

第一章 综 述

一、亚麻纤维与绢丝混纺纱开发意义

近几年,随着纤维加工与开发技术的不断提高和“回归自然”健康意识的全球流行,天然纤维生产的绿色生态产品获得越来越多人人们的青睐。目前,在全世界广泛应用的天然纤维之中,亚麻和绢丝产品都以其独特的性能占据着较为重要的位置,成为各国纺织业出口创汇的重要项目。尤其在中国,受绢麻优良独特服用性能的影响,它们制成的织物一直是人们追逐的高档产品,广受人们喜爱。而绢麻纤维生产制作也有着悠久的历史和较强的产业基础,在全球范围内有优势明显。因此亚麻纤维和丝绢产品更是担负着进一步丰富国内外市场和增加出口创汇的重要任务。

亚麻产品以其卫生性能好、超强透气、防腐抑菌、清新自然、粗犷豪放、色调柔和、防紫外线、低静电、低磁场效应等特点,倍受消费者喜爱,是国际市场上最受欢迎的纺织商品之一,广泛应用于纺制高档衬衣、西服面料、装饰和工业用布^[1]。而绢丝作为一种贵重的纺织原料,其丝纤维细长柔软,光泽优雅,吸湿性好,可以纺制高支纱线,织成名贵衣料。产品不仅外观优美,而且穿着舒适,是纺织品中的佼佼者。^[2]

然而由单一纤维制成的纱线或服装面料,在国内外市场销售过程中常常由于各种原因,时有起伏,而相对稳定的则是各种天然纤维的混纺产品。其原因主要是,单一纤维纺织品由于自身特点,往往不能满足人们服用中的多方面要求。比如亚麻纤维,由于它较高的杨氏模量、较大的聚合度、延伸性小、弹性低、柔软性较差,以及制成纱线条干不匀率大,导致产品外观较差、织物产品褶皱回复性能差和穿着时有比较明显的刺痒感;而绢丝抗紫外线能力差、易霉变、杨氏模量低、刚性小、织物硬挺度差。

因此将亚麻与绢进行混纺,既体现亚麻的挺括、透气、吸湿放湿快等优良特点,又融入绢柔软、悬垂、凉爽、不贴身的服用性能,

产品清爽轻盈、柔软飘逸。该产品突出的性能,使之从同类产品中脱颖而出,成为当今世界亚麻类最高档的服装面料,同时也是最理想新型夏季面料,深受客户的欢迎,具有广阔的市场前景。这样对充分开发利用天然纤维的性能,发挥我国的天然资源丰富的优势,提高我国天然纤维的服用档次和性能,增加产品附加值、扩大国际市场和创造更多的经济利益,是十分迫切和重要的。

二、 亚麻绢丝混纺产品开发现状

1995年,四川省遂宁丝绢厂开发了以三道圆梳落绵和购进的圆梳落麻为原料丝麻混纺,在细丝纺流程的基础上略作改进,生产落绵和落麻以70/30、55/45的混纺比纺制83.3—33.3tex(12-30Nm)混纺产品,获得了较好的经济效益。这道工艺路线,着重了对落麻的预处理调湿,使其回潮率接近公定回潮率,并与落绵混合后再吸湿一次,以保证相对湿度大于下工序,从而使丝麻混纺纤维在牵伸机械上始终处于放湿状态。这样,缠绕现象基本消除,提高了成纱质量。提高了混纺的效果。但这种方法存在纺纱过程中落麻失落和缠绕现象严重,难以控制纤维的回潮率和纺纱过程中的浮游短纤维。而这些将直接导致最终成品纱线条干不匀差,细纱断头增加,强力下降。同时粗硬亚麻对梳理机械的磨损也同样十分严重。^[3]

哈尔滨亚麻集团有限公司技术部于2000年左右进行亚麻与绢小批量混纺试验。利用亚麻长麻纺纱设备将亚麻长麻麻条与购入昂贵的绢条以麻绢65/35的比例进行混纺,纺制细支支数为45支,并试织出轻薄成品布318M,通过对成品布内外在质量的评定,初步认定开发绢亚麻混纺织物的可行性。^[4]然而这种方法由于没有对纤维进行针对性初加工的细化、柔软处理,造成在以后纺纱与织造过程断头、上浆等很多困难,产品制成率低,成本很高。

近几年,黑龙江纺织工业研究所和绥化港艺亚麻纺织有限公司联合采用了亚麻与绢丝湿纺纱工艺路线,并且在纺纱前期对纤维条进行了化学脱胶。这条工艺路线采用了一般亚麻湿法纺纱工艺,在

前纺工序将粗硬的亚麻和细软的绢丝按照既定的混纺比例混合均匀,以制得质量合格的混纺条子和粗纱。在关键的粗纱煮漂化学脱胶的工艺中,采用低温预处理、分段加入氧漂剂和碱剂的方法,将整个煮漂脱胶过程由集中进行变为分段分期进行,因此在一定程度上减少了对绢丝丝素破坏。^[5]可是,这种方法也还是存在亚麻脱胶不充分和绢丝性能的破坏,产品工艺技术条件复杂,成本较高等缺点。

2002年,江苏泗绢集团有限公司开发的“120Nm/2 绢亚麻混纺纱”。其开发的“120Nm/2 绢亚麻混纺纱”混纺比例绢为55%,亚麻为45%。该产品采用干法纺工艺,在选用优质亚麻为原料的基础上,经过改性,使纤维素大分子聚合度和纤维的刚性大大降低,增加了可纺性,并采用化学助剂处理麻条,减少了纺纱断头,使绢与亚麻混合均匀,同时制定了一套较为合理的纺纱工艺路线,制成产品综合性能比较好。^[6]

三、亚麻绢丝混纺纱工艺难点

在不同种纤维混纺的实践生产过程中,常常会由于不同种纤维之间性能差异太大,而造成纺纱困难。其中主要影响因素有纤维长度、细度、柔软度以及表面性状等指标。见表1-1:

表1-1 绢麻性能差异

名称 \ 项目		细度 (Nm)	平均纤维长度 (mm)	纤维相对强力 (cN/dtex)	公定回潮率 (%)	纤维湿强与干强比
丝纤维	精纺用	8500-9000	80-100	1.8-2.0	11	>100%
	柞绢落绵	7500-8000	50左右			
亚麻纤维	半脱胶的栉梳落麻	600-700	80-100	2.5-3.0	12	>100%
	精梳落麻	300-500	50-60			

在课题研究的初期,曾经将未经处理的亚麻落麻与绢丝进行预纺试验,所碰到一个问题是纤维在纱线截面径向分布非常不均匀,

很难提高纱线可纺支数：亚麻纤维束和绢丝纤维之间的抱合较差，纱线结构松散，纱线表面亚麻长纤维束毛羽多，落毛非常厉害。经过烧毛处理后的纱线，几乎不具有利用性。图 1-1 是通过数码设备拍摄到纱的形态。可以看到，简单的纤维混合不能满足生产要求。

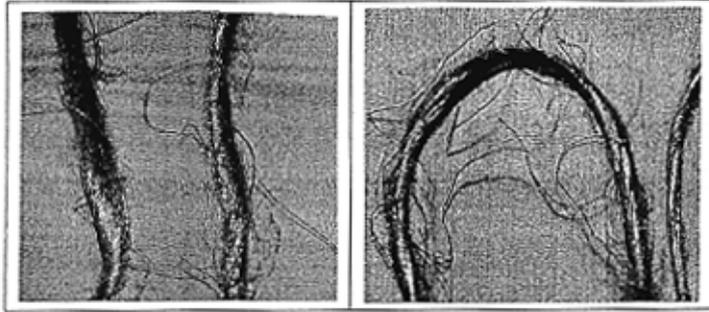


图 1-1 未预处理纤维混纺粗纱效果图

从混纺纱径向混和转移理论分析，纤维在加捻过程中，纱条中不同性质纤维因受力不均匀而发生程度不同的内外径向转移，结果造成混纺纱结构不匀。纱中纤维受力分析如图 1-2 所示：

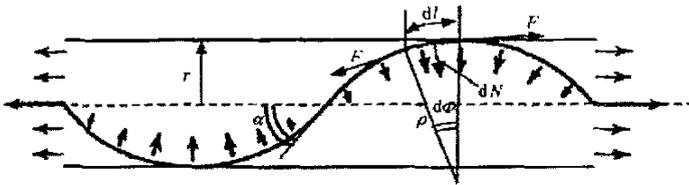


图 1-2 纤维在纱线中的受力

$dN = Fd\phi$ ，若 r 为纤维在纱中的螺旋半径， ρ 为该螺旋线的曲率半径，则 $\rho = \frac{r}{\sin^2 \alpha}$ 。其中 α 为该螺旋线与纱轴的夹角。又因为 $dl = \rho d\phi$ ，所以最外层纤维的正压力 $N = \int \frac{F}{R} \sin^2 \beta dl = \frac{F \cdot l}{R} \cdot \sin^2 \beta$ ，由 $F = \gamma \epsilon_0$ ； $\gamma = EA$ ， E 为拉伸模量，合并公式则得： $N = 2\pi EATl(1 - \cos \beta) \sin \beta$ ^[7]

由上式可以看出：①纤维的长度 l 越长，向心力 N 越大，纤维越易被挤入纱芯，反之 l 越短的纤维易留在纱的表面；②初始模量 E 小， N 小，纤维易在纱的外层。由于纤维 E 小，易于伸长，故伸

长率大的纤维易被挤在外层；③纤维截面积 A 大的， N 也大，而且抗弯刚度大，故挤入内层的向心力大。大截面积大，位阻也大，所以分布比较复杂。对于较短的纤维，一般已在内层较难被挤出，已在外层的易于形成毛羽。同时，也由于纤维表面摩擦性质，截面形态，纤维间分离状态和纤维卷曲、弯钩、折叠以及其他加工因素影响，造成分层问题和纱线结构问题也比较复杂。

因此为了尽量缩小纤维物理性能之间的差异，改善混纺纱质量，本课题的研究将采用纺前化学脱胶的干纺工艺路线，预先对纺纱性能差的亚麻纤维进行化学脱胶和改性，再将绢丝混入亚麻纤维混合。这样可以避免绢丝中丝素蛋白承受化学脱胶加工的破坏。从而对提高混纺纱混合效果，发挥绢丝优良性能，起决定性作用。

四、亚麻纤维脱胶及改性进展

1、亚麻脱胶技术的发展情况

在传统碱煮练工艺中，利用纤维素不溶于水、耐碱，胶质对碱的稳定性不同的特点，将胶质除去。其化学脱胶过程分为纤维的渗透、溶胀和纤维氧化水解。^[6]为提高亚麻脱胶效果，保护纤维素不受损伤，往往加入各种性能助剂，以提高煮练液的渗透和溶胀能力。现在常用的煮练添加试剂有阴、非离子表面活性剂、螯合剂、抗氧化剂、悬浮剂等。^{[8][9][10]}用化学方法进行亚麻纤维脱胶，除胶率高，效果比较好，但是存在化学试剂浪费，造成环境污染等问题。

随着生物技术的发展，酶脱胶技术也越来越多地运用到了亚麻脱胶工艺中。酶脱胶利用微生物发酵，产生果胶酶，使部分胶质去除。具有高效能，高质量、低消耗、无污染等特点。然而目前培育的酶活力不高，单靠酶脱胶不能将胶质脱干净，残胶率仍然很高，均需通过化学脱胶弥补。

2、亚麻纤维化学改性方法情况

(1) 亚麻纤维化学改性机理^[11]

亚麻纤维分子链同其他纤维素纤维分子链一样，每个葡萄糖基

环上有三个活泼羟基，这些羟基缔合成分子链内和分子链间的氢键。化学改性的目的就是打破结晶区内和区间羟基间的氢键，改变分子晶型结构，生成新的纤维素化合物，同时使纤维素大分子产生膨化和溶胀。研究结果表明，大多数反应试剂只能进入非晶区而不能进入到紧密的结晶区，而亚麻纤维化学改性的关键即在于所采用的溶胀剂能够进入纤维素分子链的网状结构，甚至结晶区中产生溶胀。溶胀能力越大，分子链间的氢键强度减弱，从而使纤维素分子链间距离加大。纵观现有化学改性方法，无一不是企图在纤维素大分子结构中产生最大限度的溶胀效果，避免已松解纤维素分子的重结晶现象，即纤维的溶胀与消晶。

(2) 麻纤维化学改性方法分类

我国麻纤维的化学改性工作已将近 50 年历史，但主要是对苧麻纤维改性研究得较多。根据选择不同的溶胀剂呈现不同的工艺路线，基本可以分为以下几类：

- a) 以碱法改性为基础：碱法改性、碱-尿素改性、磺化改性、乙酰化改性、烷基化改性等；
- b) 乙二胺/尿素/水混合液改性：乙二胺在改性中所起的作用类似浓碱。这种混合液的使用，也是同样达到了溶胀和消晶的作用。^[12]
- c) 液氨处理：与棉纤维的液氨丝光处理相似，纤维均能得到较好膨化，液氨作为膨化剂对亚麻纤维的微观结构有明显的消晶和取向作用^[13]
- d) 羟烷基改性技术：在浓碱作用下，麻纤维素非晶区发生溶胀生成碱纤维素，然后进一步与环氧乙烷或环氧烷作用，使其作为交联剂穿插在非晶区生成羟乙基或羟烷基纤维素。由于交联剂的进入，可以防止在干燥过程中已被破坏打开的结晶形成重结晶。测试结果表明，改性过的纤维初始模量下降，柔性增大，纤维产生卷曲，降低了纤维的刚性，增加了纤维的抱合力。^[14]

- e) 少、无甲醛交联技术：采用乙二醛、二羟基乙烯脲、聚缩醛、 β -二羟基乙基砒、丙二醇、二缩水甘油醚、硝基烷烃等其中任一种不含甲醛的交联剂，在催化剂存在情况下将碱纤维素浸渍其中，挤干经高温处理交联。改性后纤维柔软性、回弹性等方面获得一定程度提高，改善纤维物理机械性能。在急弹性、缓弹性方面基本达到普通羊毛水平，从而提高了麻类纤维使用价值。^{〔15〕〔16〕}
- f) 接枝改性：通过接枝技术，改进亚麻纤维，可以在保证亚麻原有优良性能的同时，获得新的属性，以提高它们的可纺性。现在国内外常用的接枝技术，主要通过辐射引发接枝、光引发接枝、Ce(IV)离子引发接枝、锰盐引发接枝、过硫酸盐氧化还原引发体系接枝、膨润剂同时作用、由化学试剂产生氧化还原系统或链转移而引发接枝共聚等。^{〔17〕〔18〕〔19〕}

五、环氧化合物化学改性作用机理

环氧树脂是泛指含有 2 个或 2 个以上环氧基，以脂肪族、脂环族或芳香族链段为主的高分子预聚物。某些环氧化合物因具有环氧树脂的基本属性在称呼时也被不加区分地称为环氧树脂。^{〔20〕}环氧化合物中的环氧基具有极大的活性，能够在催化剂作用下开环与氨基、羟基、羧基、酸酐等多功能团的化合物加成，发生交联反应生产三维网状结构的大分子。^{〔21〕}双官能团环氧化合物与纤维素作用形成网状结构简单示意如图 1-3：

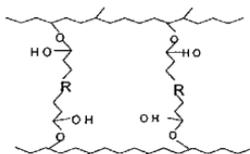


图 1-3 纤维素分子链交联示意图(简图)

由网状结构分析，当纤维受力拉伸、压缩而导致大分子链滑动时，网状交联的存在使大分子链能在较短时间内达到回复，提高纤

纤维的回复性能、拉伸性能、柔软性能等。同时，纤维素大分子链间的官能团能赋予纤维表面一定的吸湿性与离子性，提高纤维的回潮率并改善纤维的可纺性。

六、课题研究重点

1、研究目标

开发亚麻绢丝混纺产品，采用干纺工艺路线。通过对亚麻纤维的化学脱胶和环氧化合物化学交联改性，不仅改变亚麻束纤维长度、细度等外观指标，并提高改善柔软性能、拉伸断裂性能、吸湿性能褶皱回复性能，以提高其与绢丝混纺性能的要求。探究亚麻纤维脱胶并交联改性混纺预处理的新工艺。

2、研究重点

- (1) 亚麻预脱胶工艺的分析与工艺参数优化；
- (2) 亚麻纤维改性的方法及效果探索；
- (3) 亚麻浓碱改性分析及纤维物理性能测试分析；
- (4) 混纺工艺的可行性试验分析

第二章 混和原料的性能和选择

在混纺过程中，由于不同性能的各种原料的混入，使混和原料的总体性能发生了变化，不同的混纺比和混纺方式都对后加工工序有较大影响，从而将改变纺纱工艺和成纱质量。因为亚麻和绢本身性能——长度、细度、柔软度等——之间的巨大差异，直接导致混纺成纱的失败。因此，掌握混和原料的性能，根据混和要求进行预处理，并在混和时注意合理地选取组成纤维的性能与混纺比，将对纺纱和成纱质量产生积极的作用。

一、混纺纤维的长度与细度选择

纤维长度和细度是影响成纱品质和加工性能的主要因素之一。从成纱角度看，纤维长度越长，纱线中纤维之间的接触面也就越大，之间摩擦抱合力可更高，成纱强力好；纤维细度越细，可以保证在一定成纱截面中纤维根数增多，纤维间接触面也相应增加，纤维强力利用力利用率提高；并且，纤维根数的增加还可以降低成纱不匀率，可纺特数降低；纤维的长度也同样受到纺纱加工工艺和设备的要求。不同纺纱系统，对纤维长度有不同的要求，如在短纤维纺纱系统，适纺纤维长度一般在 25mm—40mm，在长纤维纺纱系统，纤维长度可达到 100mm 左右。而在混纺绢与亚麻纤维时，长度、细度差异太大，工艺上难以兼顾两者的要求。^[22]因此对纤维的预处理，有利于减小纤维之间长度、细度的差异，改善纺纱质量，提高混纺效果。

从亚麻的理化结构可以看出，亚麻属于韧皮纤维，木质都不甚发达，纤维成束地分布在茎的韧皮部分，在麻茎径向有 20—40 个纤维束均匀的分布，呈一圈完整的环状纤维层。单纤维为初生韧皮纤维细胞，一个细胞就是一根单纤维，一束纤维中约有 30—50 根单纤维，单纤维之间靠胶质连接。而由于胶质本身的化学特性和亚麻束纤维的结构，如果采用严格的化学脱胶工艺对亚麻落麻进行预

处理可以在降低纤维长度的同时得到合适细度的亚麻束纤维。

而绢丝纤维为天然蛋白质纤维，由丝素和丝胶两种蛋白质组成，此外还有一些非蛋白成分，化学属性与亚麻纤维迥然不同。由于绢丝加工的特殊性，其长度由机器梳理道数而决定，为定长切断，且其纤维细度也在 7000Nm 以上，远远高于未处理亚麻落麻 1000Nm 以下的细度。因此选择亚麻束纤维为预处理对象是十分必要的。

二、混纺纱对原料纤维长度要求^[23]

不同长度纤维的混和，混和后原料的平均长度可以按照下式计算得到：

$$\bar{l} = \sum k_i l_i \quad (2-1)$$

式中： k_i ——各组成纤维的混用比例（重量百分比）；

l_i ——各组成纤维的平均长度。

如果 2-1 式中用纤维根数加权来表示平均长度时，可按下式计算：

$$\bar{l} = \frac{\sum k_i N_i l_i}{\sum k_i N_i} \quad \text{或} \quad \bar{l} = \frac{\sum k_i \cdot \frac{1}{T_i} \cdot l_i}{\sum k_i \cdot \frac{1}{T_i}} \quad (2-2)$$

式中： N_i ——各组成纤维的公制支数；

T_i ——各组成纤维的特数。

混和原料的长度不匀率（离散系数）可按下式算出：

$$C^2 = \sum k_i \left[\left(C_i \frac{l_i}{\bar{l}} \right)^2 + \left(\frac{l_i}{\bar{l}} - 1 \right)^2 \right] \quad (2-3)$$

式中： C_i ——各组成纤维的长度不匀率（%）（离散系数）。

对每一种纤维而言，其根数加权平均长度（算术平均长度） \bar{l} 及其离散系数 C 与其重量加权的平均长度 \bar{l}_g 之间有以下关系：

$$\bar{l}_g = \bar{l}(1 + C^2) \quad (2-4)$$

根据 2-1, 2-3 可以合理地制订各组成纤维的长度, 从而使混和原料的长度不匀率达到最小。

对绢和亚麻两种纤维原料投入混和时, 假使其混纺比、平均长度、长度不匀率为 k_1, l_1, C_1 和 k_2, l_2, C_2 , 并假设:

$$l_2 = \beta l_1 \quad \text{和} \quad C_2 = \alpha C_1 \quad (2-5)$$

式中: α, β 均为比例系数

则, 对于混和原料, 其平均长度和长度不匀率分别为:

$$\begin{aligned} \bar{l} &= k_1 l_1 + k_2 l_2 = [1 + (\beta - 1)k_2] l_1 \quad (2-6) \\ C^2 &= k_1 \left[C_1^2 \frac{l_1^2}{[1 + (\beta - 1)k_2]^2 l_1^2} + \left(\frac{l_2}{[1 + (\beta - 1)k_2] l_1} - 1 \right)^2 \right] \\ &+ k_2 \left[C_2^2 \frac{l_2^2}{[1 + (\beta - 1)k_2]^2 l_1^2} + \left(\frac{l_2}{[1 + (\beta - 1)k_2] l_1} - 1 \right)^2 \right] \\ &= \frac{C_1^2 + k_2 [(\beta - 1)^2 - (1 - \alpha^2 \beta^2) C_1^2] - (\beta - 1)^2 k_2^2}{[1 + (\beta - 1)k_2]^2} \quad (2-7) \end{aligned}$$

由于混纺前纤维预处理主要针对亚麻纤维, 因此其长度与细度等物理性能将会改变, 将绢丝长度 l_1 作为已知长度。因此欲使混和

后原料的长度不匀率达到最小, 则应: $\frac{\partial C^2}{\partial \beta} = 0$,

$$\text{化简得:} \quad \beta = \frac{1 + C_1^2}{1 + C_2^2} \quad (2-8)$$

即: 当第二种纤维长度为 $l_2 = \frac{1 + C_1^2}{1 + C_2^2} l_1$ 时, 混和原料的长度不

匀可达最小。

此时, 混和原料的长度不匀为:

$$C_{\min}^2 = \frac{(1 + C_1^2)(1 + C_2^2)}{(1 + C_2^2) + k_2(C_1^2 - C_2^2)} - 1 \quad (2-9)$$

当亚麻和绢的长度及其不匀率指标已知，在也通过合理地选择混纺比而使混和原料的长度不匀达到最小。

$$\frac{\partial C^2}{\partial k_2} = \frac{(\beta-1)^3 - 2(\beta-1)C_1^2 - (1-\alpha^2\beta^2)C_1^2 - K[(\beta-1)^3 - (\beta-1)(1-\alpha^2\beta^2)C_1^2 + 2(\beta-1)^2]}{[1 + (\beta-1)k_2]^2}$$

当 $\frac{\partial C^2}{\partial K_2} = 0$ 时，此即为使混和原料的长度不匀达到最小的混纺比。

$$\text{此时, } k_2 = \frac{(\beta-1)^2 - 2(\beta-1)C_1^2 - (1-\alpha^2\beta^2)C_1^2}{(\beta-1)^3 + 2(\beta-1)^2 - (\beta-1)(1-\alpha^2\beta^2)C_1^2} \quad (2-10)$$

$$k_1 = 1 - k_2 = \frac{(\beta-1)^3 + (\beta-1)^2 - \beta(1-\alpha^2\beta^2)C_1^2 + 2(\beta-1)C_1^2}{(\beta-1)^3 + 2(\beta-1)^2 - (\beta-1)(1-\alpha^2\beta^2)C_1^2}$$

三、混纺纱对原料纤维细度要求

混和原料的平均支数可按下式算出：

$$\bar{N} = \sum k_i N_i \quad (2-11)$$

式中： N_i ——各组成纤维的平均支数。

或者，根据支数与特数的关系，上式也可写成：

$$\bar{T} = \frac{1}{\sum k_i / T_i} \quad (2-12)$$

式中： T_i ——各组成纤维的特数（*tex*）。

和长度不匀原理类似，混和原料的支数不匀按下式算出：

$$C_N^2 = \sum k_i \left[\left(C_i \frac{N_i}{N} \right)^2 + \left(\frac{N_i}{N} - 1 \right)^2 \right] \quad (2-13)$$

式中： C_i ——各组成纤维的支数不匀率（%）。

按长度计算方法也可以算出，当绢和亚麻两种纤维混纺时，如知道绢的支数时，使混和原料的支数不匀最小，则亚麻纤维的支数应取：

$$N_2 = \frac{1 + C_1^2}{1 + C_2^2} \times N_1 \quad (2-14)$$

$$\text{此时, } C_{\min}^2 = \frac{(1+C_1^2)(1+C_2^2)}{(1+C_2^2)+k_2(C_1^2-C_2^2)} - 1 \quad (2-15)$$

以及, 使混和原料支数不匀最小时的混纺比为:

$$k_2 = \frac{(\beta-1)^2 - (\beta-1)C_1^2 - (1-\alpha^2\beta^2)C_1^2}{(\beta-1)^3 + 2(\beta-1)^2 - (\beta-1)(1-\alpha^2\beta^2)C_1^2} \quad (2-16)$$

$$k_1 = 1 - k_2.$$

式中: C_1, C_2 分别为绢和亚麻纤维的支数不匀率。

四、 亚麻纤维柔软性的要求

亚麻纤维是初生韧皮纤维, 与绢丝纤维相比较具有杨氏模量高、聚合度大、单纤强大、纤维较粗的截面等特点^{[24][25]}。这些决定了亚麻束纤维受外力时不易弯曲, 会造成纱线结构中纤维扭曲旋转少, 之间抱合力较差, 纺纱支条干不匀。

由于亚麻纤维粗硬, 其纤维的弹性和柔软性对纺织品的耐磨性、抗皱褶性、手感、尺寸稳定性、耐冲击性能和耐疲劳性能等密切相关。因此, 如何改善并解决麻类纤维柔软性问题一直受到科研工作者的关注。在本论文中, 采用环氧化合物对亚麻纤维进行交联处理, 改变纤维内部线性分子链结构, 形成网络联结, 将有利于改善其柔软性和弹性差的难题。

五、 纤维弯曲性能对混纺效果的影响

纤维的卷曲性能是另一项影响成纱质量的因素。适当的卷曲数可以一方面满足纺纱加工的要求, 增加纤维之间的抱合力, 提高织物的可纺性; 另一方面还可以提高纤维的蓬松性、柔软性和弹性, 突出织物的风格, 同时改善织物的抗皱性, 保暖性以及织物的光泽。卷曲纤维所织成的织物具有良好的悬垂性和覆盖能力, 透气性好、易吸湿等特点。正因为如此, 人们也通过模仿天然纤维的卷曲结构对弱卷曲或无卷曲纤维进行机械或化学加工, 以达到提高纤维卷曲性能的目的。^[26]

天然亚麻和绢丝纤维都是属于弱卷曲纤维，其卷曲存在形式多数是由于纤维纵向结构上的缺陷造成内部应力集中，使纤维由于受自身重力作用而向一侧倾倒。这种类型的弯曲在本质上均不属于天然卷曲，对纺纱加工贡献不大。^[27]因此，采用一定的方法以增加亚麻或绢丝的卷曲数目，不仅可以提升混纺纺纱效果，对最终纱线或织物性能的改善也是很明显的。

目前，常用增加麻类纤维卷曲性能的方法主要是采用化学改性方法或外在机械力。这两种方法都能有效的提高亚麻纤维卷曲数目，且卷曲形态保持性也较好。然而鉴于目前试验条件的限制等多种因素考虑，无疑采用化学改性方法是有成本低、效果明显、设备投资少等优点。

第三章 亚麻化学脱胶细化

纺织用亚麻为一年生草本植物，属韧皮纤维，化学组成复杂，其中纤维素含量最高，为纺织工业的有效成分。其他成分如半纤维素、果胶、木质素等通称为胶质，是脱胶的主攻对象。不同于苧麻纤维，亚麻的单纤维短(17—20mm)，这样短的纤维是不适合与绢丝混纺的，只能是经过半脱胶或者适度脱胶，以获得合适长度的纤维束来达到和绢丝混纺的目的。因此针对亚麻纤维的特殊理化性能而选择合适的脱胶方法和工艺，是十分重要的。

一、亚麻纤维理化性能

1、纤维素物理化学性质^[28]

纤维素的化学结构是由很多 D-六环葡萄糖基环彼此间以 1, 4-β 苷键连接而成，其化学式为 $[C_6H_{10}O_5]_n$ ，结构式为图 3-1：

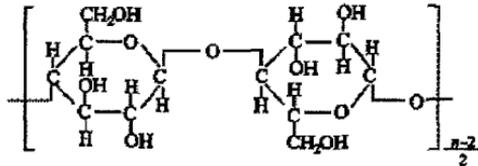


图 3-1 纤维素化学结构 式中：n——聚合度

从纤维素的化学组成上看出，每一个葡萄糖基环上有三个羟基。这个结构上的特点，使纤维素的化学性质主要反映在：一是大分子截短有关反应，主要是苷键在水介剂的作用下发生断裂，使纤维素发生破坏失去利用价值；二是由于羟基种类不同而造成在不同条件下，与其他试剂反应生成不同的纤维素衍生物，从而赋予纤维素新的性能，改善了其可利用性。利用纤维素化学性质，我们可以将纤维素在化学脱胶过程中可能发生的反应分为以下几类：

1) 纤维素的水解：主要发生在亚麻酸预处理和碱煮过程中。

由于纤维素在酸容易（特别是无机酸溶液）或高温水作用

下，发生苷键断裂造成的水解作用而使纤维素分子裂解。因此，在酸预处理过程中，我们必须控制酸液浓度、温度和酸浸时间，以及碱煮温度。

- 2) 纤维素的氧化：主要发生在碱煮和漂白过程中，空气中的氧气和漂白剂直接氧化纤维素，生成氧化纤维素，导致纤维素聚合度下降，出现氧化裂解。因此，在脱胶过程中如何防止或最大限度地减少纤维素的氧化是十分重要的。
- 3) 碱对纤维素的降解作用：主要指纤维素分子在，在高温碱性环境中发生碱性水解和剥皮反应，发生分子链的断裂。随温度和时间推移，纤维素在碱液中的这些反应会愈加剧烈。而在亚麻脱胶的煮练过程中，要求纤维素制得率和保持纤维强度方面有较好的统一，必须使剥皮反应和水解作用降到最低限度。因此，如何控制脱胶程度和保护纤维素之间的关系是极为重要的。

2、非纤维素部分的物理化学性质

非纤维素部分包括半纤维素、果胶、木质素、水溶物、脂蜡质等，通常统称为胶质，是亚麻脱胶的主要对象。这部分物质是伴随麻茎一起生长的，分布在纤维细胞周围，存在某些化学结构上的连接。非纤维素部分约占亚麻纤维的 34—36%，其中半纤维素和木质素含量对化学脱胶影响最大，其含量约占 17%和 7%左右，至于其他化学成分都比较容易在脱胶过程随碱煮去除。

半纤维素：半纤维素是植物组织中与纤维素相伴生的一种低分子质量（其平均聚合度 50~200）的无定形结壳物质，是由两种或两种以上的单糖组成的不均一聚糖，大多数带有短侧链；和纤维素分子相比，由于半纤维素的聚合度低，且有支链，支链不能形成紧密的结合，而使无定形区增大，试剂可及度增大，因而溶解度、化学活性、化学反应速度都比纤维素大。用碱溶液煮练时，半纤维素产生碱性降解。在较温和的条件下即产生剥皮反应，条件强烈些发生水裂解反应。但是考虑到半纤维素结构与组成的复杂性，其不同

成分之间化学性质也存在差异，如葡萄糖醛酸抗酸水解但易碱裂解；五碳糖的阿拉伯糖易被酸水解；苷键在酸中易水解等。因此，增加前道酸浸水解预处理对碱煮胶质的去除是十分重要的。

木质素：木质素是植物细胞中一类复杂的芳香聚合物，它是纤维素的粘合剂，以增加植物体的机械强度，起支撑作用，粘结纤维素，使其具有承受机械力作用的能力。^[28]木质素含量的多少是影响纤维品质的重要因素之一。木质素含量少的纤维，光泽好，柔软并富有弹性，有较好的可纺性。反之，纤维光泽差，柔软性、弹性及纤维的可纺性均低下。为了使得到的亚麻纤维有较好的性能，总希望纤维中的木质素含量越低越好。但要掌握适度，否则易使工艺纤维解体，从而降低纤维的纺纱性能。在亚麻化学脱胶中，木质素参与化学反应的环节主要是碱煮和漂白。碱煮是通过化学反应将木质素与碱结合变成可溶物——碱木质素溶出。而漂白则是通过氧化裂解或形成氯化物反应以改变木质素大分子的结构，以达到去除木质素目的。

二、 亚麻碱煮化学脱胶机理

在酸预水解前提下，亚麻进行化学脱胶过程中最重要过程是碱煮。根据目前广泛接受理论认为，碱煮过程的化学现象复杂，大致可以分为物理作用、界面动电化学作用、纤维素伴生物的化学反应以及物理化学作用四个过程。其间相互区别又相互交叉。如图 3—2 所示：

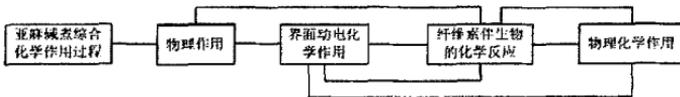


图 3—2 亚麻碱煮综合化学作用过程的分解和联结

在碱煮过程中，首先发生的是碱液与麻纤维之间的以润湿，吸附，扩散，溶胀为配合内容的渗透作用过程。这是碱煮溶液中的物质传递初始阶段。碱煮溶液对亚麻的物理作用，实际上是含水体系中溶解的化学试剂离子，例如 Na^+ 及其他助剂离子对原麻体系的作

用。在相互作用的平衡条件下，可按如下简化模式相继进行^{[29][30]}：

麻纤维表面的润湿；水溶液中化学试剂离子向原麻表面的扩散；原麻表面开始吸附化学助剂离子；水和化学试剂离子开始向原麻纤维内部渗透；原麻纤维开始溶胀；化学试剂离子向原麻纤维体系内扩散；溶胀过程平衡；扩散过程平衡；吸附过程平衡；渗透过程终止；溶液体系与原麻纤维体系之间的化学试剂离子分布平衡。

碱煮溶液开始物理作用于原麻时，溶剂化的也即电离了的 Na^+ 到达原麻时，在快速，均匀，渗透的情况下，进入纤维素晶区间和孔穴，空隙内，以及其他可及的区域，例如无定形区内。一般此渗透的机理有三种类型：向纤维固有的微孔中渗透，纤维溶胀之前的渗透和纤维在溶胀时的渗透。

亚麻纤维被渗透导致麻纤维（纤维与胶质）的溶胀，可以亚微观的认为，原麻纤维是两相体系，溶液和化学试剂离子首先从侧序最低区域渗透入原麻纤维，从而使化学试剂 Na^+ 开始接触溶胀了的初生壁中的半纤维素，果胶和次生壁中的半纤维素和木质素，这些半纤维素和木质素填充于次生壁中的各原纤以及各原纤之间的缝隙，孔洞之中。简而言之，无定形区和孔穴，空隙的胶质开始部分水解。

在烧碱溶液浸入原麻纤维的物理作用同时，由于纤维素及胶质分子由于具有的酸性关系，致使原麻纤维表面形成负电，因而与溶液中的正离子例如 Na^+ 在原麻纤维表面形成具有一个吸附层和扩散层的双电位层分布。

这些 Na^+ 离子由于热运动和静电斥力的结果，随距离界面远近而有一定的浓度分布。进入吸附层内浓度较大的 Na^+ 离子与胶质产生化学反应，发生键合，形成可溶性复合盐；同时，在动电位存在的影响下，这些复合盐被液相扩散层的运动带走，分散入煮练液中。这样，使原麻纤维表面又空出可起化学反应的新的负电荷位置，破坏了平衡，进而 Na^+ 离子又一次在静电亲和力作用下进入反应位置发生键合而起化学反应，产生新一次平衡。这一过程不断循环下去。

最终随时间的推移，反应随强电解质变为多糖高分子物溶液的性质而停止。

然而，无论是物理作用、界面动电化学作用，还是以后的分散、洗净、助溶、络合的物理化学作用，都必然产生纤维素伴生物的化学反应，以达到溶出胶质的目的。

三、亚麻化学脱胶应该遵循的原则

根据纺纱工艺的要求，要制成合理细度的亚麻纤维束才能纺纱。然而由于亚麻纤维为工艺纤维，单纤维短不能满足纺纱要求，因此，在化学过程中的适度脱胶必须遵循以下几个原则：

1. 要在保证亚麻束纤维一定长度的条件下最大限度地脱去麻胶质和杂质，提高亚麻纤维的纯度，分裂度，以提高纤维的洁净度与柔软度，以及提高纤维支数，导致提高纤维的可纺性和成纱的支数，以满足纺制高支纱及织造细薄织物的要求。
2. 在脱胶工程中，要减少对纤维的损伤，力求保持纤维原有的机械物理性能。如果脱胶工艺处理不当，原来较好的机械物理性能必然被损害而下降，纤维的强力降低，不但纺不出符合质量要求的纱，而且制成率降低，消耗增加，浪费原料，而使经济效益降低。
3. 脱胶工艺力求简化缩短其工艺流程，减少化学试剂和能源的消耗。以达到以最小的原料来获得尽可能大的脱胶效果。

四、亚麻化学脱胶工艺设计原则

由于试验为保证后混纺工序的顺利进行，对亚麻纤维进行适度脱胶，提取适合要求的束纤维。其理论根据亚麻原纤维中纤维素、半纤维素和胶杂质部分对无机酸、碱液和氧化剂的稳定性不同，在尽量不损伤或尽量少损伤纤维素原有的各项性能的前提下，将化学物质与其作用，将大部分非纤维素溶出，使纤维素部分游离处理。

基于此点整套工艺设计以碱液煮练为中心，前后分别辅以无机酸的预酸浸和后道酸洗工艺，以提高碱煮效果，提高纤维处理后效果。

根据亚麻纤维的成分特性，高效快速的去除纤维中含量较高、影响亚麻纤维的品质和性能的半纤维素和木质素，是试验要攻克的难点部分。

五、纤维脱胶细化工艺设计

1、脱胶细化工艺路线设计^[31]

整个亚麻化学脱胶细化过程可以分为亚麻纤维碱煮预处理、碱液煮练和煮练后处理三部分，各自有其重要的作用：

碱煮预处理：预处理的目的是减轻煮练工序的负担，提高煮练效果，缩短煮练时间，减少化工材料消耗和节省能源。目前，预处理常用的方法有预水煮浸、浸酸、浸碱、高温高压、预氯、预尿氧等。预处理作用与高浓度碱煮相比比较缓和，不过对水溶物的溶除效果很明显，对果胶和半纤维素均有不同程度减少。受试验条件的限制，在分析试验中主要采用了预水煮浸和预酸浸化学处理，以提高后道碱煮质量。

预水煮浸是将处理过后落麻按 1: 20 的溶比沸水浸煮 45min，把麻上的水溶物质如可溶性果胶、低聚合度的半纤维素、色素及鞣质等物质溶除于热水中，把经过水煮后的生亚麻去进行煮练，可以减少碱浓度的消耗，增强煮练作用，对煮练有一定帮助。在试验中，用清水煮亚麻，可以除去近 7% 左右的水溶物，使部分不溶于水的胶质膨化和软化。水煮后，耗碱量减少约 20%。

预酸处理是目前碱液煮练前用的最广的预处理方法，预处理有预水煮比不上的优点。在碱煮前的稀酸液中浸渍一定时间，使高分子的果胶、半纤维素与酸作用而裂构出去，也使水溶物除去。而果胶、半纤维素则是纤维素初生壁上的一种无定型的结壳物质，其聚合度较纤维素小，其水解常数、吸湿度、润胀度等都较纤维素高，故易于水解。同时，由于纤维素系聚合度高的结晶物质，其葡萄糖

基又难于水解。加之它又被果胶，半纤维素等结壳物质所包裹，成为纤维素的天然保护层，酸液难进入纤维的结晶区。故亚麻酸预处理过程中，有利于保护纤维素不受损伤或少受损伤的前提下，充分地使果胶和半纤维素裂解除去，以减轻煮练的负担，为提高煮练效果创造必要的前提。

碱煮工序：碱煮工序的目的是借高结晶度纤维素对高温碱煮稳定性和非纤维素对碱液的不稳定性不同的特性，溶解氧化木质素所形成的酸类化合物，进一步去除纤维束上预酸与预氯处理后的大部分残胶，溶出纤维束中半纤维素，促使纤维进一步分散和游离，提高纤维细度和柔软度。

而后处理工序中的酸洗、水洗，则可以一方面洗去各药剂残余物、部分已溶解但仍粘附在纤维上的胶质，降低纤维的残胶率，另一方面可以提高其白度、柔软度及松散性并改善纤维的表面状态，提高其吸附性能及润湿性能。

2、脱胶细化工艺中高效助剂的选择

只用烧碱溶液（不含其他化学助剂）作用于原麻时，由于烧碱溶液对原麻的界面张力大于水对原麻的界面张力，因此反映出脱胶速度相对较慢。

目前对麻类天然纤维化学脱胶过程中，各种高效助剂扮演着越来越重要的角色。在脱胶煮练碱液中添加一些煮练助剂，通过增强碱液的渗透、乳化和分散作用，加快碱液和胶质之间的作用速度，能够有效地提高煮练效果，改善精干麻质量，缩短煮练时间，从而提高脱胶质量和纤维脱胶效果。以下列出几种基本化学助剂：

磷酸三钠：一般作为硬水处理的软水剂，在脱胶过程中有溶解果胶、蜡质的作用，具有渗透和乳化作用。一般认为“磷酸三钠的加入，能降低煮练液的表面张力，从而增加了煮练液对亚麻纤维的渗透力”，同时磷酸三钠具有很强的分散性能。分散性能的产生，使磷酸三钠对钙、镁离子以及其他多价金属离子有较强的络合能

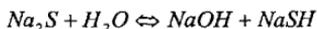
力，形成带负电荷胶粒的强力凝聚剂的络合离子。在煮练过程中，这种络合离子可把以及脱除而未能及时溶解在溶液中的溶胶粒子，迅速分散在煮练液中去，促使胶质分解、溶出。此外磷酸三钠本身对胶质有吸附能力，因而使亚麻胶杂质不断与煮练液作用，而又不不断地分散在煮练液中，形成煮练液与固相的亚麻原麻之间不断有新的反应，大大加速煮练的进程。^{[32][33][34][35]}

亚硫酸钠：具有还原作用，能夺取其他物质中的氧，防止这些物质在高温和强碱性介质中对纤维的损伤，尤其在碱煮过程中，亚硫酸能使木质素变成硫磺酸盐而溶解在碱液中。另外，亚硫酸对各种生色基团有强的还原作用，可起漂白作用。与磷酸三钠配合，可以提高煮练效果。

硅酸钠：可以有效吸附溶液中的沉淀物质和色素，提高纤维白度。

尿素：尿素是一种吸湿性强、水化能力较大的有机化合物，可迫使已为溶液所润湿和充满的微纤间隙扩大，对纤维起到进一步的渗透和溶胀作用。

硫化钠：硫化钠极易溶于热水，在水中融解试，生产氢氧化钠和硫化氢钠，水溶液呈强碱性，水解时反应式如下：



这是一个可逆反应过程，在水溶液中 Na_2S ， $NaOH$ 和 $NaSH$ 处于动态平衡状态，因此在煮练中加入硫化碱作助剂起一定的补充碱液及缓冲作用。

另外重要的是硫化钠在水解中生成 $NaSH$ ，它的 SH^- 离子能与木质素中若干基团相结合，而生成硫化木质素，破坏了木质素的原始结构，使之易溶于碱液中。

由于在单因子试验分析中，为研究碱煮浓度和时间对亚麻束纤维脱胶效果的影响，笔者在试验中在保证脱胶效果的前提下，尽量较少高效助剂的使用，以降低其他因素对结果产生的偏差。故仅使

用磷酸三钠，硅酸钠，无水亚硫酸钠和尿素。

六、亚麻化学脱胶试验分析

1、试验方案

为了分析碱煮浓度和碱煮时间对亚麻化学脱胶质量影响，为减小其他可能工序对试验结果的影响，舍去预处理中的预氯处理和后处理中的漂白工序，采用以下的脱胶工艺流程：

原麻→浸酸→碱煮→水洗→酸洗→脱水→给油→脱水→烘干
试验工艺参数配置：

酸浸： H_2SO_4 1.84g/l，温度：25℃，时间 0.5h

碱煮：NaOH，磷酸三钠 7%(对亚麻重)、硅酸钠 2%、亚硫酸钠 2%、尿素 5g/l，浴比 1：20，煮沸

水洗：两道热水（70℃~90℃）冲洗，再用冷水冲洗。

酸洗： H_2SO_4 1.84g/l，温度：常温，时间 10min

给油：矿物油

烘干：温度 100℃，时间：1h

2、碱煮浓度试验

在化学脱胶工艺中，NaOH 浓度对亚麻胶质的脱除和脱胶后亚麻纤维物理及服用性能产生重要的影响，是脱胶工艺中一个重要参数。研究在不同 NaOH 浓度下，纤维物理性能的变化对选择合适的脱胶工艺有重要的意义。

(一) 亚麻束纤维细度影响

a) 亚麻束纤维细度的测试

由于亚麻物理性能测试暂无国家规定的标准，只能借鉴其他麻类纤维测试方法。在本试验中，测试依据国标 GB5884—86《苕麻纤维支数试验方法》，在标准大气条件下采用切段称重法测定亚麻束纤维细度。

亚麻纤维细度按下式计算：

$$Nm = \frac{L \times n}{g} \quad (3-1)$$

式中： N_m ——标准大气条件下纤维细度，Nm 数；

L ——切割器的切割长度，25mm；

n ——麻束中的纤维根数；

g ——麻束重量，mg。

出于测试结果的可比性的考虑，纤维细度实验的进行均在标准大气条件下按照规定操作进行。

b) 结果与讨论

无论从理论上分析还是从试验结果可以看出， $NaOH$ 在化学脱胶中所起的作用应该是决定性的。原麻中的大部分非纤维素、胶质和其他杂质部分靠此作用而去除。经过化学碱煮脱胶后，纤维之间的粘结减少，分裂度提高。束纤维平均细度发生了根本性的改变。试验数据如表 3-1 所示：

表 3-1 不同 $NaOH$ 浓度下亚麻脱胶纤维细度(碱煮时间为 1h)

$NaOH$ 浓度	试验次数	脱胶亚麻纤维细度 (Nm)	脱胶纤维平均细度 (Nm)
20g/l	1	2027	2095
	2	2258	
	3	2000	
15g/l	1	1724	1562
	2	1190	
	3	1772	
10g/l	1	1421	1329
	2	1130	
	3	1437	
7g/l	1	1321	1170
	2	1102	
	3	1087	
5g/l	1	959	865
	2	876	
	3	760	

从表3-1中试验数据可以看出，脱胶亚麻纤维细度与浓度之间存在比较明显的，如图3-3所示：

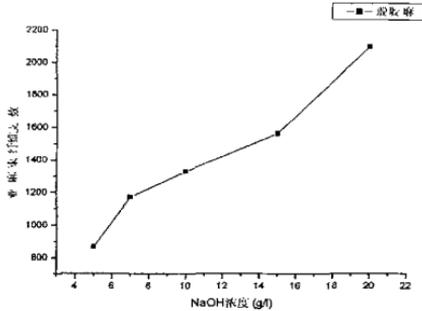


图3-3 NaOH 浓度与脱胶麻细度关系

从统计分析的角度，利用非参相关分析以讨论 NaOH 浓度与亚麻细度之间的关系将更能分析观察出变量之间的非线性关系。由于脱胶麻细度及碱浓度数据并不满足正态分布的条件，故采用 Spearman 和 Kendall 相关分析方法标准进行统计分析。^[36]

- (1) Spearman 相关系数是 Pearson 相关系数的非参数形式，是根据数据的秩而不是根据实际值计算的相关系数值的范围在 -1 到 1 之间，绝对值越大，表明相关性越强。相关系数的符号也同样表示相关的方向。公式如下所示：

$$\theta = \frac{\sum (R_i - \bar{R})(S_i - \bar{S})}{\sqrt{\sum (R_i - \bar{R})^2 \sum (S_i - \bar{S})^2}} \quad (3-2)$$

其中： R_i 是第 i 个 x 值的秩， S_i 是第 i 个 y 值的秩。 \bar{R}, \bar{S} 分别是 R_i 和 S_i 的平均值。

- (2) Kendall's tau-b 也是一种对两个有序变量或两个秩变量间的关系程度的测度，因此也属于一种非参测度，分析时考虑了节点（秩次相同的）的影响。Kendall's tau-b 计算公式如下：

$$\tau = \frac{\sum_{i < j} \text{sgn}(x_i - x_j) \text{sgn}(y_i - y_j)}{\sqrt{(T_0 - T_1)(T_0 - T_2)}} \quad (3-3)$$

$$\text{其中, } \text{sgn}(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } z > 0 \\ 0 & \text{if } z = 0 \\ -1 & \text{if } z < 0 \end{cases}$$

$$T_o = n(n-2)/2;$$

$$T_1 = \sum t_i(t_i - 1)/2;$$

$$T_2 = \sum u_i(u_i - 1)/2;$$

t_i (或 u_i) 是 x (或 y) 的第 i 组结点 x (或 y) 值的数目, n 为观测数量值。

根据试验数据分析可得表 3-2:

表 3-2 碱煮浓度与纤维细度非参数相关矩阵

			STRENGTH	COUNT
Kendall's tau_b	浓度	相关系数	1.000	.844*
		双尾检验	.	.000
		试验个数	15	15
	支数	相关系数	.844*	1.000
		双尾检验	.000	.
		试验个数	15	15
Spearman's rho	浓度	相关系数	1.000	.927*
		双尾检验	.	.000
		试验个数	15	15
	支数	相关系数	.927*	1.000
		双尾检验	.000	.
		试验个数	15	15

** . 在显著性水平为 0.01 下的双尾检验是显著的

对碱煮浓度与细度非参数相关性分析中, Kendall's tau-b 相关系数检验达到 0.844, 在显著性水平为 0.01 的双尾检验时具有显著性。从 Spearman 看, 其相关系数也为 0.927, 在显著性水平为 0.01 的双尾检验时具有显著性。故可以得出结论, $NaOH$ 浓度与脱胶纤维束细度具有正高相关关系。

然而在表 3-1 中我们也同样应该注意到在每组试验中纤维细度之间 CV 值比较高, 构建 $NaOH$ 浓度和纤维细度之间的散点图(图 3-4) 以观察它们之间的差异效果。

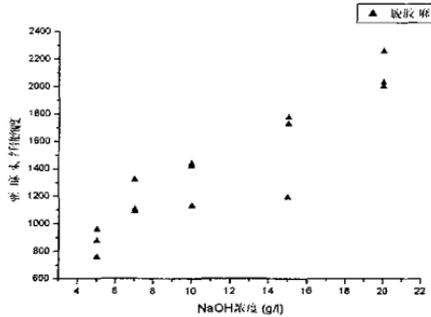


图 3-4 每组纤维细度测试散点分析图

从图 3-3 中看出, 随着 $NaOH$ 浓度的提高, 亚麻束纤维的细度很快降低, 纤维离散性有很大的改善, 从 $5g/l$ 时的平均 $865Nm$ 提高到 $20g/l$ 时的平均 $2095Nm$, 幅度提高在 140% 左右。然而亚麻纤维经过浓碱煮脱胶后, 束纤维的分裂也并不象试验前想象的那样是均匀分散的, 从图 3-4 中散点看出在一组试验中, 亚麻束纤维分裂不匀现象比较严重。虽然纤维总体平均细度得到很明显的提高, 但是在同一组离散比较大, 如最细的纤维有 $1124Nm$, 最大的有 $1790Nm$, $Std. Deviation$ 值达到 $323Nm$ 。注意到细度测试中选取纤维的随机性, 可以发现麻束两端和外层纤维细度相对麻束中端和内层部位纤维比较低, 测得支数相对高一些。因此测试细度时选用麻束不同部位、同组中脱胶程度不同的麻束, 都会对最后细度结果有影响。为客观反映整体脱胶效果, 采用多次测量取平均值的办法以降低误差。

从 $NaOH$ 脱胶细度不均匀性上看出, $NaOH$ 对亚麻纤维碱煮中所表现的渗透能力不强。理论上分析, 在碱煮脱胶的起始阶段, 碱性电解质溶液向多糖高分子物溶液转换, 碱煮液的 Na^+ 离子进入亚麻纤维表面及空隙, 与胶质产生化学反应, 形成复合盐和溶出胶束并扩散如煮液中; 活性碱主要将消耗于半纤维素多聚糖破坏后所产生的酸性物质。然而, 随着碱煮溶液中的多糖高分子物质的增加, 导致煮液里的化学位与原麻纤维体系的化学位减小, 降低了 Na^+

离子的活性。因此 Na^+ 离子易进入纤维中空隙部分反应，而不易重新破坏纤维表面的胶质，这些将直接导致脱胶纤维分离程度不同。

(二) 亚麻纤维拉伸性能影响

对于亚麻纤维而言，轴向拉伸是受力的主要形式，即拉伸性质是衡量其力学性能的重要指标。测得断裂强度的高低，能直接反映出纺纱纤维成纱质量的好坏。由于亚麻纤维本身特性影响，在传统纺纱过程中使用的亚麻纤维主要指亚麻工艺纤维，因此，对亚麻工艺纤维强力的测试来取代单纤维的测试能更客观的反映实际纤维服用性能。

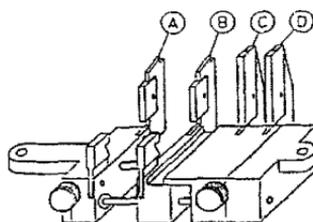
经过化学脱胶处理以后的脱胶麻，既包含亚麻单纤维，也同样存在部分以胶质粘在一起的亚麻束纤维。测量对象情况的复杂性对测量亚麻纤维产生较大的困难。

选择传统的电子感应式单纤维拉伸强力仪，能直接快速的测得所测纤维的强力和拉伸指标，反映出单纤维强力状态。然而，由于脱胶后亚麻束纤维之间细度差异较大，这直接导致纤维组之间所测强力值也存在较大差异。因此，数据之间的离散程度也会相应很大，部分较粗亚麻束纤维强力值混入将影响数据最终的平均值，不能客观的反映脱胶麻实际的强力情况。鉴于此点，对本次试验的亚麻束纤维强力测试。

一般来讲，纤维束的拉伸性能可用 2 类仪器来测量。一类是专门的强力拉伸仪，例如由 CSIRO 研制的主要用于羊毛纤维的束纤维强力测试仪 Sirolan Tensor，以及主要用于棉纤维的 Stelometer 和 HVI；另一类仪器是普通的纤维强力测试仪或 Instron。由于本分析实验所用纤维试样主要是手工梳理过后的亚麻纤维，因此采用 Tensor 束纤维强力仪，以此结果讨论束纤维的强度伸长性能及束纤维强力特征间的相互关系。^[37]

a) 试验测试

采用澳大利亚 CSIRO 设计的束纤维强力仪如下图 3-5 所示：



A—左夹; B—右夹; C—张力夹; D—固定夹

图 3-5 TENSOR 装置简图

对亚麻束纤维强力测量的操作步骤如图 3-6 所示:

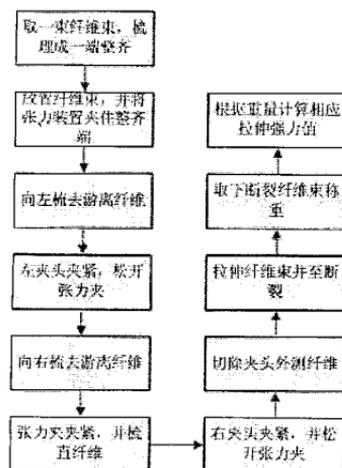


图 3-6 TENSOR 测量操作流程

在试验测试中，我们应该注意试验长度、试验根数以及拉伸速度等几个因素对亚麻束纤维的影响，注意调整合适的测试参数：

试验长度是拉伸测试中必须考虑的一个重要因素。由于纤维上各处截面积并不完全相同，而且各截面积处纤维结构也不一样，并且亚麻胶质的存在，更进一步恶化结构上的差异。因此，纤维各处的强度并不相同，测试时总是在最薄弱的截面处被拉断并表现为断裂强度。从理论上分析，纤维试样截取越短，平均强度将越高；纤

维各截面强度不匀越厉害，试验长度对测得强度影响越大。

其次试验根数也是比较重要的指标。同时拉断纤维根数越多时，由于各根纤维的强度并不均匀，特别是断裂伸长率不均匀，试样中各根纤维伸直状态也不相同，这就会使各根纤维不同时断裂。其中伸长能力最小的纤维达到伸长极限即将断裂时，其他纤维并未承受大最大张力，故各根纤维依次分别被拉断，使几根纤维成束拉断测得的强度比单根测得的平均强度的总和小，而且根数越多，差异越大。^[38]

纤维的拉伸速度是影响实验结果的一个重要因素。不同拉伸速度的测试结果与纤维本身结构特性有关。拉伸实验速度高，试样断裂时间短，测试结果强力增加。为了便于强力测试结果进行比较，强力测试应在同一的拉伸速度下进行。测试按照国际首选的等加伸长率(Constant Rate of Extension)原理，测定试样 20±3s 内断裂强度、断裂伸长及初始模量^[39]。

具体测试仪器及条件如下：

(1) 测试仪器：Sirolan Tensor 束纤维电子强力仪

隔距：拉伸速度 20mm/min，夹头距离 3.2mm，夹头高度 8mm，夹头气压约 500Pa。

(2) 测试条件：20±3℃；相对湿度 65%±3%。

试验中的注意事项：

- 1) 梳理过程须轻柔，并尽可能梳尽非握持游离纤维，避免在夹头间和握持区内存在存在纤维短头，以保证拉伸和称重测量的准确性。
- 2) 纤维束放入夹持器之间时应注意方向，整齐端在左侧，这是各夹头夹持区域中不存在游离纤维的客观保证。
- 3) 放下夹持器时，应用手指尽可能地伸直纤维而无以外伸长。然后按下开关。夹紧纤维束，以达减少纤维断裂不同时间性和增加夹持长度均等性的目的。
- 4) 整个纤维束制备在量上要先估计，以控制最后称重切断纤

维束的重量约在 6.8-10 克之间。

(3) 强力拉伸测量指标

纤维束断裂强度 BS (cN/dtex)

$$BS = \frac{\text{峰值强力 (N)}}{\text{dtex}} \times 100$$

纤维束断裂伸长率 BE (%)

$$BE = \frac{\text{达到峰值时的伸长 (mm)}}{\text{夹持器之间夹持长度}} \times 100$$

b) 结果与讨论

经过脱胶处理以后, 亚麻纤维拉伸断裂曲线不会发生根本性变化, 基本形状保持不变, 典型拉伸曲线如图 3-7 所示。纤维强力平均值均有不同程度的下降。

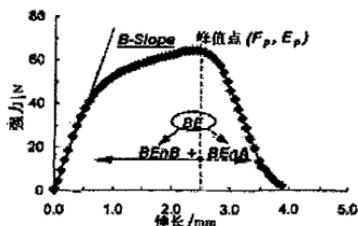


图 3-7 束纤维典型拉伸曲线

所得试验数据结果如表 3-3 所示:

表 3-3 NaOH 处理后亚麻束纤维断裂性能

浓度(g/l)	5	7	10	15	20
断裂强度(cN/dtex)	3.04	2.81	2.74	2.61	2.68
断裂伸长率(%)	3.52	3.42	3.24	3.05	3.03

注: 碱煮时间 1h

为能直观反映数据趋势效果, 我们构建曲线图来分析亚麻束纤维强力拉伸性能:

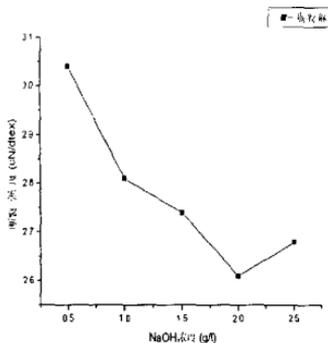


图 3-8 NaOH 浓度与束纤维断裂强度

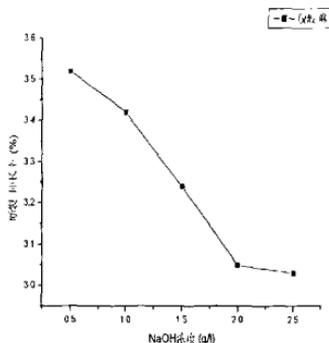


图 3-9 NaOH 浓度与束纤维断裂伸长率

图 3-8、3-9 中，在相同碱煮时间条件下，亚麻束纤维断裂强度随 NaOH 浓度增加迅速下降，断裂强度曲线的趋势基本与亚麻纤维细度曲线走向一致，但在浓度达到 20g/l 后，束纤维断裂强度有再次上升的趋势。随着碱煮浓度的提高，断裂强度从 5g/l 的 3.04cN/dtex 降到 20g/l 的 2.68cN/dtex，降幅达到 12.8%。因此可以看出，NaOH 在碱煮脱胶过程中所起的作用是决定性的。而曲线末端的再次上升，则可能是由于脱胶程度的加大，溶液中胶质浓度增加，有再次黏附回纤维表面的趋势。纤维之间的相互粘结，又提高了束纤维断裂强度。

而断裂伸长率则也表现出了相同的规律。我们可以认为，经过一定时间浓碱脱胶处理以后，亚麻纤维之间的粘连成分——胶质的大量去除以及纤维本身结晶与非结晶区的破坏而产生的纤维截面结构上的弱节增多，不匀性不大，造成最终测量所得纤维束断裂强度的下降和断裂伸长率的不匀；另一方面，亚麻纤维素本身在碱煮过程中不断受到强碱的作用而被氧化破坏，纤维内部分子结晶区和非结晶区的损坏也将对拉伸性能产生一定的影响，拉伸率会随着碱煮程度的加深而有一定的上升。因此综合分析可能产生的因素，经过碱煮以后的亚麻束纤维的断裂伸长有先下降，后有略微上升的趋势。

(三)、亚麻束纤维长度影响

a) 试验测试

亚麻束纤维长度测试采用 Uster-Almeter 纤维长度仪测量其长度分布特征。

Almeter 长度仪由纤维自动排列仪 FL-100、纤维自动长度测量仪 AL-100 和打印绘图仪 DS-100 组成。自动打印绘出豪特长度、巴布长度及其 CV% 值, 不同纤维长度以下的短毛率以及豪特长度、巴布长度的长度累计频率分布图, 频率分布直方图和须丛曲线(阴影影曲线)等信息。^[40] 在测试中, 我们使用以下几个主要指标衡量亚麻束纤维长度分布情况:

1) 巴布重量加权平均长度:

$$L_B = \frac{\sum R_i L_i}{100} = \frac{A}{100}$$

2) 豪特根数加权平均长度:

$$L_H = \frac{100}{\sum R_i / L_i} = \frac{100}{B}$$

3) 巴布长度离散系数:

$$CV_B(\%) = 100 \sqrt{\frac{C \times 100}{A^2} - 1}$$

4) 豪特长度离散系数:

$$CV_H(\%) = \sqrt{A \times B - 10000}$$

式中 A, B, C 分别为 $\sum R_i L_i, \sum R_i / L_i, \sum R_i L_i^2$

5) %<30mm 的巴布短绒率

6) L_{25}, L_{50} : 占总体 25%、50% 含量纤维豪特长度

7) 整齐度 L_{50}/L_{25} (%)

b) 试验结果及分析

表 3-4 亚麻束纤维实测长度分布情况

试样 (g/l)	H/mm	CV _H (%)	B/mm	CV _B (%)	B%<30mm	L ₂₅ /mm	L ₅₀ /mm	L ₅₀ /L ₂₅ (%)
未处理	108.21	57.56	123.25	52.77	3.22	168.77	87.35	51.8
5	64.27	50.47	80.62	47.1	4.07	92.9	54.3	58.4
7	61.78	50.12	79.78	43.8	4.29	88.67	52.1	58.8
10	59.89	48.37	69.33	45.97	4.75	81.93	49.5	60.4
15	57.77	49.87	68.72	46.72	5.03	78.44	48.25	61.5
20	56.7	48.77	68.32	45.53	6.26	75.30	48.12	63.9

注：碱煮时间 1h

(1) NaOH 浓度对豪特、巴布长度与 CV 值的影响

从表 3-4 中可以看出，经过浓碱碱煮处理以后，亚麻束纤维的豪特长度和巴布长度均有较大幅度的下降，随着 NaOH 浓度的不断提高，NaOH 溶液对亚麻束纤维胶质的脱胶作用也在不断上升。随着胶质、半纤维素的去除，纤维之间分裂度上升，纤维平均长度下降。这个趋势如图 3-11 所示：

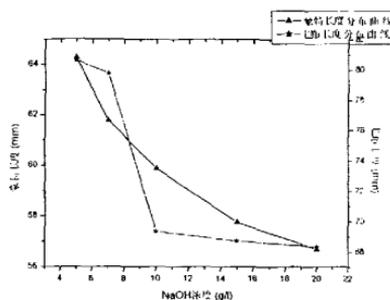


图 3-11 脱胶麻束长度与 NaOH 浓度关系

从表 3-4 中看出，未碱处理落麻各长度值与变异值均为最大，这表明落麻平均长度大（这一点也同样可以从 3.22% 的短绒率看出），纤维分布不均匀（在这里我们选用豪特长度作为短绒率测试指标，是由于豪特长度以纤维根数为计数单位，比巴布长度以重量加权计算应能更准确和敏锐）。其次，经过 NaOH 处理以后的亚麻，

纤维的豪特、巴布长度有比较明显的降低趋势,纤维不匀指标则由于纤维总体长度的降低而有较小程度上升,纤维丛纤维长度整齐度有较好的改善,这说明碱煮作用对降低中长纤维的能力比降低本身就比较短的纤维的能力更强,具有一定的选择性。在 NaOH 浓度达到 20g/l 时,纤维的豪特长度已经下降了 47.6% ,不匀率则降低了 15.3% ,由此可见用 NaOH 脱胶以降低纤维长度的效果是十分明显的。

(2) NaOH 浓度对纤维丛整齐度的影响

$L_{25}/\text{mm}, L_{50}/\text{mm}, L_{50}/L_{25}(\%)$ 和 $B\% < 30\text{mm}$ 这四个指标从间接上反应了亚麻纤维丛的整齐程度。 $L_{25}/\text{mm}, L_{50}/\text{mm}$ 为纤维丛中含量占总体 25% 和 50% 纤维束的平均长度, $L_{50}/L_{25}(\%)$ 是纤维丛整体度衡量指标, $B\% < 30\text{mm}$ 则是用巴布短绒率指标衡量处理亚麻丛中纤维长度低于 30mm 纤维的占有率。

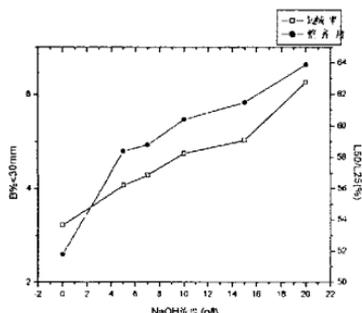


图 3-12 NaOH 浓度与整齐度短绒率关系曲线

从图 3-12 中可以看出, NaOH 浓度不断提高,纤维丛短绒率约有 94.4% 的上升,整齐度则也同样有约 23.4% 的提高。经过 NaOH 脱胶处理以后,纤维整齐度的提高将有助于纺纱加工。这是由于整齐度低,纤维长度相差大,牵伸、梳理都不易受到控制,易造成纤维的断裂和折钩现象,影响长纤维的有效利用率。而短纤维偏多,又会使纤维游离导致牵伸中纤维的滑移窜动,影响纱线的条干和纱线的毛羽。因此,经过处理以后,整齐度的提高和短绒率的增加,是一对矛盾因素,选择合适的工艺参数是十分重要的,这工

艺参数的优化将在下节中讨论。^[41]

3、碱煮时间试验分析

(一) 亚麻束纤维细度影响

在固定其他碱煮工艺参数与条件不变的条件分析碱煮时间对脱胶效果的影响, 我们也可以用类似的方法分析亚麻脱胶时间的长短对亚麻纤维脱胶程度的关系。从数据表 3-5 所示, 纤维细度随碱煮时间的延长呈不断下降趋势:

表 3-5 不同碱煮时间下亚麻脱胶纤维细度(碱煮浓度为 7g/l)

碱煮时间	试验次数	脱胶亚麻纤维细度 (Nm)	脱胶纤维平均细度 (Nm)
2.5h	1	2801	1868
	2	1223	
	3	1447	
	4	2000	
2h	1	1241	1240
	2	1131	
	3	959	
	4	1628	
1.5h	1	932	1139
	2	1290	
	3	1194	
1h	1	1321	1170
	2	1102	
	3	1087	
0.5h	1	743	769
	2	807	
	3	756	

同样, 从统计分析的角度, 利用非参相关分析以讨论 $NaOH$ 碱煮时间与亚麻细度之间的关系来分析变量之间的非线性关系。由于脱胶麻细度及碱浓度数据并不满足正态分布的条件, 故采用 Spearman 和 Kendall 相关分析方法标准进行统计分析。

表3-6 碱煮时间与纤维细度非参数相关矩阵

Kendall's tau_b	支数	相关系数	1.000	.600*
		双尾检验Sig	.	.002
		试验个数	17	17
	时间	相关系数	.600*	1.000
		双尾检验Sig	.002	.
		试验个数	17	17
Spearman's rho	支数	相关系数	1.000	.743*
		双尾检验Sig	.	.001
		试验个数	17	17
	时间	相关系数	.743*	1.000
		双尾检验Sig	.001	.
		试验个数	17	17

** . 在显著性水平0.01下的双尾检验具有显著性

从数据分析矩阵表 3-6 中可以看出, 碱煮时间与亚麻细度相关程度并没有碱煮浓度与亚麻细度相关程度那么高。对 Kendall's tau-b 检验而言, 在显著性水平 0.01 的双尾检验下, 两个变量之间的相关系数为 0.600, 不具备很高的显著性。Spearman 相关系数为 0.743, 碱煮时间与细度关系是显著的。

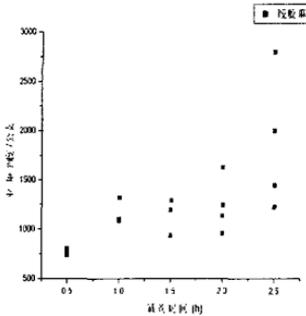


图 3-13 碱煮时间与纤维细度散点

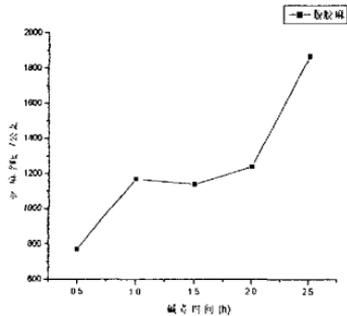


图 3-14 碱煮时间与细度曲线图

从曲线图 3-13、3-14 看出, 纤维细度与碱煮时间呈明显反比关系: 随着碱煮时间增加, 亚麻束细度提升很快, 提高程度约 143%。然而从散点图 3-4 看出, 我们几乎碰到了与碱煮浓度十分类似的离散问题: 纤维细度的分散均匀性则是不断恶化: 从 0.5h 时 Std. Deviation 指标为 34, 变为 2.5h 时为 703。

(二) 亚麻纤维拉伸性能的影响

从碱煮溶液浓度对亚麻拉伸性能影响的分析来看, NaOH 溶液状态和处理条件对亚麻纤维性能有着十分重要的影响。随着碱液浓度的增加和碱煮时间的延长, 亚麻束纤维之间的胶质和半纤维素成分不断地被溶融分解到煮练液之中, 形成界面动电化学作用, 推动反应的不断进行。因此从理论上分析碱煮时间这个单因子因素, 我们可以有类似的猜测: 随着碱煮时间的延长, 亚麻纤维的拉伸性能将有下降的趋势。表 3-7 为试验采用的碱煮时间和相应拉伸数据。

表 3-7 NaOH 处理后亚麻束纤维断裂性能

时间(h)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
断裂强度(cN/dtex)	3.00	2.90	2.75	2.65	2.68
断裂伸长率(%)	3.44	3.38	3.28	3.07	3.08

注: 碱煮浓度 7g/l

(1) 碱煮时间对断裂强度与伸长率的关系

由表 3-7 中数据, 我们可以构建简单的曲线图以反映两者之间的关系:

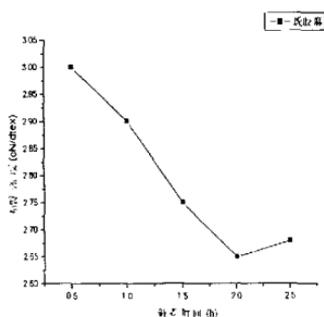


图 3-15 碱煮时间与断裂强度关系图

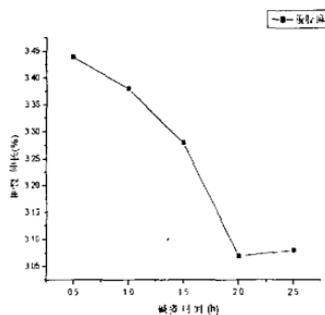


图 3-16 碱煮时间与断裂伸长率关系图

从图 3-15 中看出, 随着碱煮时间的增加, 亚麻纤维的断裂强度曲线以比较大的斜率迅速下降, 从 0.5h 时的 3.00cN/dtex 到达 2.5h 时的 2.68cN/dtex, 下降幅度几乎达到 11%, 可以看出碱液对亚麻纤维素的损伤还是比较严重, 因此在保证拉伸性能满足纺纱的前提下

减少碱煮时间,对保护亚麻纤维是有积极意义的。另外,从曲线中可以观察到,随着浓度的不断提高,纤维断裂强度也有再次上升的趋势,这也同样可能是由于脱胶程度的加大,溶液中高浓度胶质有再次黏附到束纤维表面导致成的。

另一方面,碱煮时间与断裂伸长率之间的关系也有比较明显的规律性,其规律与成因类似浓度试验分析中拉伸断裂伸长率。

(三) 亚麻束纤维长度影响

选用与上文中分析碱煮浓度时使用的相同评价指标,分析碱煮时间对脱胶麻长度性能的影响,试验数据如表 3-8 所示:

表 3-8 亚麻束纤维实测长度分布情况

试样 (h)	H/mm	CV _H (%)	B/mm	CV _B (%)	B%<30mm	L ₂₅ /mm	L ₅₀ /mm	L ₅₀ /L ₂₅ (%)
未处理	108.21	57.56	123.25	52.77	3.22	168.77	87.35	51.8
0.5	68.41	45.41	82.22	42.32	3.87	103.5	58.70	56.7
1.0	61.78	50.12	79.78	43.80	4.11	88.67	52.10	58.8
1.5	58.89	53.20	67.92	52.61	4.75	81.93	49.50	60.4
2.0	56.77	47.48	68.55	43.95	6.18	75.83	42.02	55.4
2.5	43.35	52.41	55.12	51.71	8.25	49.90	35.70	71.5

由表 3-8 中数据,我们可以同样构建关系曲线图以直观反应长度性能与碱煮时间关系:

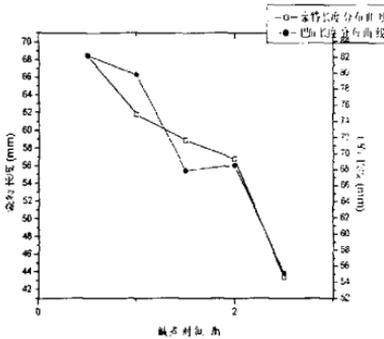


图 3-18 碱煮时间与长度分布关系图

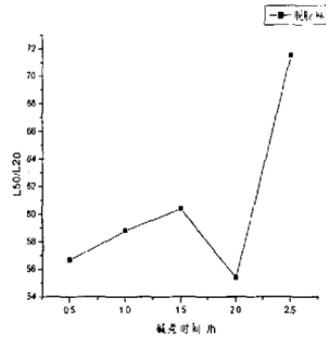


图 3-19 碱煮时间与纤维束整齐度关系图

从表 3-8 与图 3-18, 3-19 中可以明显看出, 随着碱煮时间的延长, 亚麻束纤维的豪特与巴布长度均出现了明显的下降趋势, 而纤维总体整齐均匀度则有比较明显地提高。随着长纤维脱胶变短, 纤维中的短纤维数量增加, 短纤率也因此随着碱煮时间的延长而有提高的趋势, 我们可以从 L_{25} 与 L_{50} 中明显看到短纤增加的情况。因此, 延长碱煮时间对提高化学脱胶效果, 降低纤维长度有着十分重要的作用。

七、其它复合表面活性助剂的选择

1、高效助剂选择原则

根据麻类纤维化学脱胶原理和反应机理, 选择利用有关助剂单体具有的特点, 进行最佳的复合, 从而产生增效、协同效应。使助剂在煮练过程中有利于加强良好的渗透能力和对钙皂分散性, 从而获得在较短的时间内, 提高亚麻纤维脱胶效果和纤维分散均匀性。

根据碱煮特点, 笔者选择了以下三种复合碱煮试剂, 比较效果:

- 1) 非离子表面活性剂 JFC: 主要用作渗透剂, 可用作染色助剂及染色, 印花后处理中的净洗剂, 也可用于漂白, 练染整理各道工序的助剂。是环氧乙烷及高级脂肪醇的缩合物, 呈淡黄色粘稠液体, PH 值为 7。渗透性在帆布沉降试验下: 常温 $<30^{\circ}$ $25^{\circ}\text{C}<20^{\circ}$ 。在使用中可以与阴阳, 非离子

表面活性剂同浴，能耐酸、耐碱、耐硬水、耐金属。

- 2) 阴离子型渗透剂 MP：耐高温，在浓碱介质中具有快速的润湿和渗透性能，随碱液浓度下降，渗透性能逐渐减弱，中性介质中无渗透效果。
- 3) 阴非离子表面活性渗透剂 TK：无色至浅黄色稠厚液体，PH 为 4-5。耐碱耐高温，具有分散、乳化、萃取。渗透等多种功能，能有效快速去除各种杂质，并使杂质悬浮煮练液中，因而杂质不再沾污纤维。使用同时配合螯合分散剂 KOB 可以有更好效果。

2、试验结果对比与分析

表 3-9 各试剂效果物理指标

物理指标	普通助剂	JFC	MP	TK
平均细度 Nm	1329	1648	1605	1621
断裂强度 cN/dtex	2.74	2.68	2.64	2.51
断裂伸长%	3.24	3.31	3.21	3.11
毫特长度 mm	59.89	56.92	58.48	54.32
毫特长度 CV%	48.37	52.1	51.3	46.21
L ₂₅ /mm	81.93	78.56	80.04	75.21
L ₅₀ /mm	49.5	48.4	49.7	46.54
L ₅₀ /L ₂₅ (%)	60.4	61.6	62.1	61.9

注：工艺参数均为 NaOH10g/l，碱煮时间:1h，均加入基本脱胶助剂。

从表 3-9 中可以明显看出，表面活性助剂的加入，对亚麻化学脱胶有比较明显的效果：在相同碱煮浓度与碱煮时间的条件下，亚麻经过有表面活性助剂的辅助脱胶下，纤维平均细度、毫特长度以及短绒率等指标有 8% 左右的提高，其中尤其以 TK 加 KOB 提升效果更为明显。

这种多元复合型助剂作用时，钠皂分子和非离子活性基团与钙皂分散剂分子在 NaOH 溶相中的复合，形成整体混合胶束，其内层为疏水基，外层为较强大的亲水基团。由于活性剂分子间的离子键、

氢键及分子范德华力的相互作用，表面活性剂分子在界面吸附层的定向排列更为紧密，其界面自由能的大大降低有利于渗透值的增加，从而加速亚麻煮练过程中的果胶酸杂质与强极性的碱性混合胶束的水解反应，使脱胶效率得以提高。并且胶束双层动电位层增加，也即增强了活化能作用。胶束的水膜加厚，相应增加了膜的弹性，有利于胶束分散的稳定性。在 TK 使用过程中加入 KOB，能更有效的将脱下胶质迅速均匀分散到碱液中，降低纤维表面附近的势能，进一步促进脱胶速度的加速。

小结：

- a) 以 NaOH 为主的化学脱胶必须仔细选择合理的脱胶工序以及各道工艺参数，在保证减小破坏纤维素的前提下，充分并有效地去除亚麻纤维表面的大量胶质和非纤维素部分。
- b) 通过单因子试验的分析，可以认为碱液浓度的增加和碱煮时间的延长将能有效地加剧化学试剂对亚麻纤维化学脱胶的剧烈程度，显著的提高纤维细度，降低纤维长度和提高纤维长度均匀性。但同时，我们也应注意到纤维断裂强度的降低，因避免过度损伤纤维。
- c) 高效表面活性助剂的加入，能明显提高化学脱胶的效果。在相同碱液浓度与碱煮时间的前提下，表面活性化学助剂能加速脱胶的进程，达到更好的纤维性能。

第四章 亚麻脱胶细化工艺的优化配置

在上一章中,分析了几个主要工艺参数对亚麻纤维脱胶效果的影响情况。在此基础上,还需要通过下一步的实验对各工艺参数做进一步的探讨,以得出一个“最佳值”。在本课题中,脱胶麻细度是衡量纤维好坏的主要评价标准;另外,为保证所制备的亚麻纤维能顺利地运用于实际生产中,与绢丝进行混纺,纤维的其他几个物理机械性能(断裂强度、断裂伸长率、长度)也同样应该作为衡量“最佳值”的指标。因此,这就成了一个多因素多目标的复杂问题,本课题采用二次通用旋转组合设计方法设计实验方案。

同时,在多目标优化问题中,一般难以使几项分目标同时都达到最优。为取得一个对各分目标函数值都比较好的最优方案,需要在各分目标最优值之间进行协调,相互让步。因此,在本部分采用目标规划法建立多目标优化的数学模型。

由上一章的分析得知:碱煮时 NaOH 的浓度、碱煮时间是影响脱胶效果的主要因素,并且确定了其合适的取值范围,利用通用旋转组合设计方法进一步优化这两种重要因素,找到可行域内最佳参数值,以获得性能最佳的亚麻纤维。

一、最优化方法概述^[42]

优化设计是在现代计算机已得到广泛应用的基础上发展起来的一项新技术,是根据最优化原理和方法,综合各方面的因素,以人机配合方式或“自动探索”方式,在计算机上进行的半自动或自动设计,以选出在现有的工程条件下的最佳设计方案的一种现代设计方法。

概括起来,最优化设计包括以下两部分内容:

(1)将设计问题的物理模型转变为数学模型。建立数学模型时要选取设计变量,列出目标函数,给出约束条件。目标函数是设计问题中所要求的最优指标与设计变量之间的函数关系式。

(2)采用适当的最优化方法,求解数学模型。这可归结为在给定的条件(例如约束条件)下目标函数的极值或最优化问题。

但在纺织生产中,经常由于对象本身机理不是很清楚,无法直接由数学方法进行描述并建立数学模型。因此,要通过一定量的实验得到一些实验数据,构造一类函数逼近这些实验数据,然后再根据函数求最优解。

1、实验方案的设计

近代回归设计主要包括回归正交设计、回归旋转设计、D-最优设计等。其中回归正交设计试验次数少、计算简便、消除了回归系数间的相关性。回归旋转设计主要特点是其一方面保留了回归正交设计的优点(减少实验次数、计算简便、消除了回归系数间的相关性),另一方面又能使二次设计具有旋转性,能使与试验中心点距离相等点上的预测值的方差相等,从而克服回归正交设计的预测值的方差依赖于实验点在因子空间中的位置的缺点,排除一部分误差干扰,使实验者能根据预测值直接寻找最优区域^{[43][44][45]}。

本实验中因预先不知道最优工艺条件是在因素空间的哪一个方向出现,所以为了提高预报精度采用二次通用旋转组合设计的方法进行实验设计和分析。

2、高精度回归方程的求取

回归方程的建立基于最小二乘法,要求各方案内获得的原始数据满足正态分布,方案间数据满足独立性、方差一致性。另外,由于实验条件、方法和随机误差的影响,方案内的原始数据应首先剔除异常值。因此,求取高精度回归方程的统计分析步骤如下:

(1)确定实验方案,安排实验,获取原始数据。

(2)对各方案内的原始数据进行剔除异常值处理(极值偏差法^[5]),并对剔除异常值后的数据进行正态性检验(W检验^[46]);对剔除异常值后的各方案间数据进行方差一致性检验(Bartlett法^[47])。

(3)将各方案内某指标数据求取平均值后,按最小二乘法计算回归系数;检验回归系数的显著性。

(4)回归方程显著性检验。

首先进行拟合度检验（即 F1 检验），若 F1 检验结果显著，则说明实验中还有不可忽略的因子对实验结果产生影响，那就需要进一步考察原因，改变二次回归模型；若 F1 检验不显著，就可以进一步用显著性检验（即 F2 检验）对方程的显著性进行检验。

(5)利用所求得的高精度回归方程绘制三维曲线，并进行分析讨论。

3、建立优化数学模型

本课题是多目标函数的优化问题，采用统一目标法中的目标规划法来建立数学模型，其形式如下：

求： $X = [X_1, X_2, \dots, X_n]^T \in R^n$

使： $\min F(X) = \min \{ \sum [F_j^{(0)}(X)/f_j^{(0)} - 1]^2 \}$ (j=1,2,...,q)

受约束于： $g_u(X) \geq 0$ (u=1,2,...,m)

其中： X_1, X_2, \dots, X_n 为设计变量，X为设计变量组成的n维列向量，“T”为转置符， R^n 为欧氏空间； $F_1(X), F_2(X), \dots, F_q(X)$ 为q个分目标， $f_j^{(0)}$ (j=1,2,...,q)为分目标 $F_j(X)$ 的理想最优值； $g_1(X), g_2(X), \dots, g_m(X)$ 为m个约束函数。

显然，当 $F(X)$ 达到最小时，即意味着各项目标函数分别达到其理想最优值。此法的关键在于确定理想最优值 $f_j^{(0)}$ 。

4、优化数学模型求解

本课题选择随机方向搜索法求解优化数学模型。用随机方向搜索法对优化数学模型进行求解。该法在求解中小型问题时很有效，且对目标函数的性态无特殊要求，收敛速度比较快，程序结构简单，选择n个不同初始点，从n次计算结果中可得全域最优解。

随机方向搜索法的基本思想是^[45]：在约束可行域内选择一个初始点 $X^{(0)}$ ，在不破坏约束的条件下以合适的步长 $a^{(0)}$ 沿 $X^{(0)}$ 点周围几个不同的方向进行若干次搜索，并计算各个方向上等距离点的函数值，找出其中的最小值 $F(X^{(1)})$ ，若 $F(X^{(1)}) < F(X^{(0)})$ ，则继续沿 $(X^{(1)} - X^{(0)})$ 以适当的步长向前搜索，否则应缩短步长 $a^{(0)}$ ，直至取得好的约束

点，如此循环下去，直至达到精度要求，即可结束迭代计算。

5、最优结果实验验证

由以上步骤计算出理论上的“最优解”，但该“最优解”是否能够真正满足实际生产的需要，还需要进一步进行检验。在上述方法求得的最优解的条件下进行实验，如果实验结果接近或者优于理论计算值，则可以认为在该实验条件下的优化达到了目的，结果可靠。

二、制备工艺参数的优化设计

1、试验设计

在上一章中，通过实验考察了影响亚麻脱胶效果的因素。本节在以上的基础上，将显著影响实验结果的因素(碱煮浓度、碱煮时间)定为因子 X_1 、 X_2 ，采用二因子二次通用旋转组合设计安排实验 ($p=2$)，建立因子与目标之间的关系式。回归方程的基本模型为：

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_1x_2+b_4x_1^2+b_5x_2^2$$

在实验设计时，为了满足非退化条件，只要使所有实验点不在同一球面上即可，最简单的情况就是所有实验点分布在两个球面上。而为了满足旋转性条件，最简单的情况是 N 个实验点中的 m_0 个集中在半径为 $\rho_0=0$ 的球面上，剩下的均匀分布在半径为 $\rho \neq 0$ 的球面上。因此，组合设计的实验次数为：

$$N=m_c+2p+m_0$$

其中， N -根据通用旋转组合设计的实验次数

m_c -分布在半径为 $\rho_c=p^{1/2}$ 的球面上的点数

m_0 -分布在半径为 $\rho_0=0$ 的球面上的点数

p -通用旋转组合设计的因子数，本实验中 $p=2$

依据本实验的具体情况，在 $m_c=2^p$ 的情况下，根据旋转性要求确定 $\gamma=2^{p/4}$ ，本实验中 $\gamma=1.414$ 。再根据通用性的要求，适当选取中心点实验次数，二次通用旋转组合设计三因子情况下，中心点实验次数 $m_0=5$ 。所以本实验的总实验次数为 $N=m_c+2p+m_0=4+4+5=13$ 。

对各因子进行编码：

Z_j : 因子

Z_1 : NaOH 浓度($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

Z_2 : 碱煮时间(h)

Z_{1j} , Z_{2j} 为第 j 个因子的上下限, 各因子的上下限为:

NaOH 浓度: $10\sim 20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$

碱煮时间: $60\sim 150\text{min}$

计算零水平和变化区间

$$Z_{0j} = (Z_{1j} + Z_{2j}) / 2$$

$$\Delta j = (Z_{1j} - Z_{2j}) / \gamma$$

$$X_j = (Z_j - Z_{0j}) / \Delta j$$

编制因子水平编码表 4-1。

表 4-1 旋转设计的因子编码表

X_j	$Z_1/(\text{g}\cdot\text{l}^{-1})$	$Z_2/(\text{min})$
+ γ (上星号臂)	20	150
+1(上水平)	18.5	136.8
0(零水平)	15	105
-1(下水平)	11.5	73.18
- γ (下星号臂)	10	60

2、试验结果

按照上述旋转组合设计表中所述条件进行实验, 并对实验所得脱胶亚麻纤维的细度、长度、拉伸性能进行测量, 对所得数据进行汇总和分析处理。结果表明, 各方案内指标数据均在一定程度上满足正态性分布, 方案间相应指标数据也都在一定程度上满足方差一致性, 取其平均值。具体各指标数据见如下各表。

表 4-2 二因子二次通用旋转组合设计结构矩阵表

实验号	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	X_1^2	X_2^2
1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	-1	1	1
3	1	-1	1	-1	1	1
4	1	-1	-1	1	1	1
5	1	1.414	0	0	2	0
6	1	-1.414	0	0	2	0
7	1	0	1.414	0	0	2
8	1	0	-1.414	0	0	2
9	1	0	0	0	0	0
10	1	0	0	0	0	0
11	1	0	0	0	0	0
12	1	0	0	0	0	0
13	1	0	0	0	0	0

表 4-3 实验结果

实验号	细度/(Nm)	断裂强度/(cN·tex ⁻¹)	豪特长度(mm)
1	1857	2.76	50.08
2	1690	2.97	54.47
3	1677	3.00	55.32
4	1459	3.27	57.65
5	1722	2.90	53.11
6	1635	3.05	56.45
7	1692	2.95	53.84

8	1257	3.34	59.27
9	1570	3.09	57.87
10	1521	3.12	57.32
11	1632	3.02	57.22
12	1458	3.12	56.40
13	1532	3.09	57.02

经过二次通用旋转设计的编程计算，我们可以得到以下系数分析结果：

表 4-4 初次计算各目标的回归系数

系数 指标	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
细度 (1×10^3)	1.5426	0.0668	0.1250	-0.0127	0.0915	-0.0105
断裂强度	3.0880	-0.0940	-0.1290	0.0150	-0.0715	0.0135
豪特长度	57.1660	-1.6431	-1.8000	-0.5150	-1.5149	-0.6274

表 4-5 回归方程的显著性检验表

指标	细度	断裂强度	豪特长度
统计量 F1	2.8121	4.2463	6.0605
统计量 F2	6.0978	12.2140	14.7066
F 比	$F1 < F_{1,0.05}(3, 4) = 6.59$; $F2 > F_{2,0.10}(3,4) = 2.88$		
说明	方程显著，拟合良好		

表 4-6 检验和剔除后各目标最终回归系数

系数 指标	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
细度 (1×10^3)	1.5426	0.0668	0.1250	0	0.0915	0
断裂强度	3.0880	-0.0940	-0.1290	0	-0.0715	0
豪特长度	57.1660	-1.6431	-1.8000	0	-1.5149	0

注: $t_{0.05}(7)=2.365$

表 4-7 各目标的有效回归方程

指标	有效回归方程
细度	$Y=1542.6+66.8x_1+125x_2+91.5x_1^2$
断裂强度	$Y=3.088-0.094x_1-0.129x_2-0.0715x_1^2$
豪特长度	$Y=57.166-1.6431x_1-1.8x_2-1.5149x_1^2$

3、回归方程的求解及回归方程显著性检验

利用最小二乘法, 计算得各指标函数的回归系数, 见表。

对各指标的回归系数进行显著性检验, 经检验剔除后, 最终回归系数见表。

对各回归方程进行显著性检验, 结果见表。

各指标最终回归方程见表。

4、试验结果分析

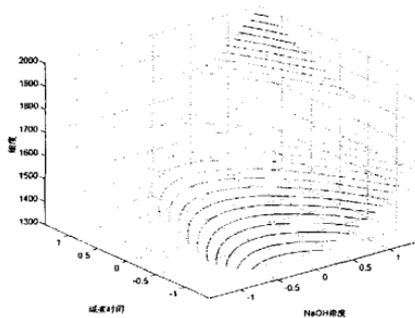


图 4-1 细度函数三维曲线图

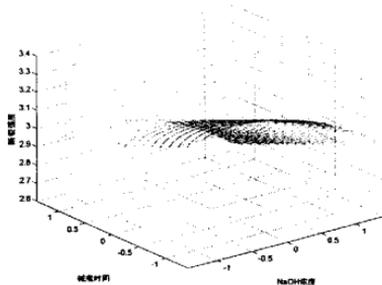


图 4-2 断裂强度函数三维曲线图

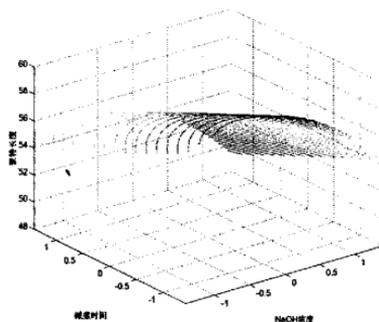


图 4-3 毫特长度函数三维曲线图

a) 对细度的影响

从方程可以看出可见：在讨论范围内，亚麻纤维细度随氢氧化钠用量的增大和碱煮时间的不断增大而提高。这说明在化学脱胶时，浓碱用量和碱煮时间在保证亚麻纤维强力、长度等其他物理指标满足纺纱的前提下，可以适当加大，能达到提高纤维细度的目的。

b) 对断裂强度的影响

在讨论范围内，随着浓碱浓度和碱煮时间的延长，纤维的断裂强度先下降而后有小幅度的提高。这是因为随着化学脱胶程度的不断提高，纤维上的胶质不断溶解到碱溶液之中。溶液中的胶质含量也同步地逐渐上升，使得氢氧化钠与胶质的作用变缓，胶质又重新粘结到纤维的表面，从而使得纤维之间的抱合力上升，断裂强度又有小幅度的提高。

c) 对豪特长度的影响

在讨论范围内, 各因素对纤维豪特的影响情况与对断裂强度的影响类似。随氢氧化钠用量和碱煮时间的提高, 先减小后略微上升, 这也同样是由于胶质重新粘回纤维表明, 使纤维之间发生粘连而造成的。

以上只是粗略地分析了各因子对各目标的影响情况, 各因子对各目标的影响是很复杂的, 并且因子间也存在相互作用, 单独探讨某一因子对某一目标的影响有一定的困难。本实验虽然只有三个目标函数, 各因素对各目标的影响情况均不同, 因此, 各个目标函数不能同时达到最优, 这就需要综合考虑各目标, 在各目标的最优值之间进行协调, 相互之间做出让步, 以便取得整体最优方案。

三、参数优化及结果验证

1、参数优化

由前面分析得知, 不同目标对各因子取值的要求并不是同步的, 本节就此问题进行工艺参数的优化, 综合考虑各目标, 找出合理的“最佳”工艺参数。本实验的主要目的是满足细度要求的纤维, 因此, 在进行优化时, 细度是主要考查指标, 试验较优值选择 1800Nm, 而将断裂强度、豪特长度作为约束条件。为保证实际生产中的可运用性, 断裂强度应不小于 1.50cN/dtex; 豪特长度在 30mm~60mm。

目标函数如下:

$$dd(x)=1542.6+66.8x_1+125x_2+91.5x_1^2$$

$$ql(x)=3.088-0.094x_1-0.129x_2-0.0715x_1^2$$

$$sc(x)=57.166-1.6431x_1-1.8x_2-1.5149x_1^2$$

建立优化数学模型:

$$\text{求: } X=[X_1, X_2]^T \in R^2$$

$$\text{使 } \min F(X) = \min \{ \sum F_j^{(0)}(X)/f_j^{(0)} - 1 \}^2 \quad (j=1,2)$$

其中, $f_j^{(0)}$ 为各考察指标实验结果中的最优值; $f_1^{(0)}=1800$ 。

目标函数: $ff=(dd(x)/1800-1)^2$

受约束于 $g_1(x): -1.414 \leq x_1 \leq 1.414$

$g_2(x): -1.414 \leq x_2 \leq 1.414$

$g_3(x): ql(x) \geq 1.50$

$g_4(x): 30 \leq c(x) \leq 50$

采用随机方向搜索法求解上述数学模型, 程序清单见附录。结果如下:

发现在初始点 (0.5499, -0.5499) 处搜索结果最好, 为 (1.2787, 0.1789)。

即所得工艺参数为:

NaOH 浓度: 19.52 g/l

碱煮时间: 110.69min

此时各目标函数预测值为:

纤维细度: $Y_1=1800Nm$

断裂强度: $Y_2=2.83cN/dtex$

豪特长度: $Y_3=52.27mm$

2、 试验验证

根据二次通用旋转试验优化出来的各工艺参数值的进一步的试验, 所得试验结果如下:

纤维细度: $Y1=1688Nm$

断裂强度: $Y2=2.74cN/dtex$

豪特长度: $Y3=55.42mm$

由此可见, 参数优化所得的优化工艺在一定误差范围内是可信的。

小结:

1. 二因子二次通用旋转设计能合理的选择适当的工艺参数条件, 以使目标函数在满足约束条件的前提下, 达到最优效果值, 在工程设计中具有明显的优势。

2. 从优化设计结果来看，碱煮浓度与碱煮时间有较为显著的回归方程，方程函数模式比较复合客观实际脱胶情况，具有一定的参考借鉴价值。
3. 本节试验中，由于受试验条件所限，只分析了二个试验因子以获取其之间的最佳配伍关系。可以以相同的原理分析多因子参数，以使回归方程更加的合理。

第五章 亚麻纤维的环氧化合物改性

亚麻纤维是初生韧皮纤维，与绢丝纤维相比较具有杨氏模量高、聚合度大、单纤强有力等特点。尽管亚麻织物与同规格的纺织物比较，透气性、散湿性、硬挺性能都有明显优势，但由于亚麻纤维的内部结构特点使其在穿着过程中与皮肤接触时容易产生刺痒感，直接影响其服用性能。另一方面，亚麻纤维与绢丝混纺时，也同样由于纤维之间杨氏模量、柔软性能相差太大，造成混纺纱线截面中纤维分布不均。因此，选择双官能团小分子链环氧化合物作为亚麻纤维化学改性剂，对提高其柔软度有着十分重要的意义。

对亚麻纤维进行环氧化合物交联改性，可以预测纤维素大分子链间形成的或长或短、或密集或稀疏的以醚键联结的交联网络，而纤维素的物理性能也将因微观结构的改变而发生一系列变化。^[48]以纤维吸湿性能和纤维轴向压缩性能这两个单因素作为考察醚键及网络交联的对象，分析环氧化合物交联改性对亚麻纤维物理性能的影响。

一、改性亚麻环氧基团红外光谱分析^[49]

为证明合成产物是否具备试验所要求的官能团，采用红外分光光度法分析纤维的结构。红外光谱法是测量纤维分子结构及性质的一种有效方法，尤其是傅立叶变换红外光谱仪器(FTIR)以及高分辨率红外显微镜(10 μm)的应用与发展，使纤维材料的红外光谱定性定量分析与研究得以深入和广泛地发展。红外光谱技术在纤维聚集态结构、表面结构与性质、热老化等方面有着广泛的应用^{[50][51]}。

合成产物键及主要官能团与测试结果对照表如表 5-1 所示，利用红外光谱基团与特征吸收谱带的对应关系，可以判别分子中所含的官能团或键，并根据基团频率的位置推定分子结构^[53]。

表 5-1 主要官能团及键的理论波数与测试结果对照^[52]

分子结构	振动类型	波数	实际测试波数
>CH_2	C-H 反对称伸缩振动	$2926 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (强)	2918 cm^{-1}
	C-H 对称伸缩振动	$2853 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (强)	2849 cm^{-1}
	C-H 变形振动	$1465 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ (中)	1453 cm^{-1}
>CH	伸缩振动	$2890 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (弱)	2897 cm^{-1}
	C-H 变形振动	$\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ (弱)	1334 cm^{-1}
$\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$	C-O-C 伸缩振动	$1150 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ (强)	1055 cm^{-1}
	C-O 伸缩振动	$910 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$	897 cm^{-1}
		$860 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$	

从红外图谱图 5-2 中，我们可得到数十个特征吸收峰，但并非所有吸收峰都能用对照表中的数值进行分析，因为有些吸收峰是分子作为一个整体的吸收，部分是组频谱带，还有一些是倍频谱带。试样中的水分、杂质都可能造成具有迷惑性的假谱带。

选择目标产物可能存在的分子结构作为分析基础。与图 5-1 未经过环氧改性的亚麻纤维红外光谱图进行比较，可以发现图 5-2 中，在饱和烃的红外吸收光谱阶段，最明显的吸收是 $3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ 间的 C-H 伸缩振动和 $1475 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 间的 H-C-H 弯曲振动。图谱中 2897 cm^{-1} 、 1453 cm^{-1} 两个吸收峰显示该化合物为饱和化合物。同时，由于试样本身含有少量水或试样与空气接触而吸湿的原因，图谱在 3332 cm^{-1} 、 1626 cm^{-1} 出现“假谱带”。在 $1350 \text{ cm}^{-1} \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 的“指纹区”，出现环氧基的特征吸收 897 cm^{-1} ，反映该化合物分子结构中确含有环氧基团。

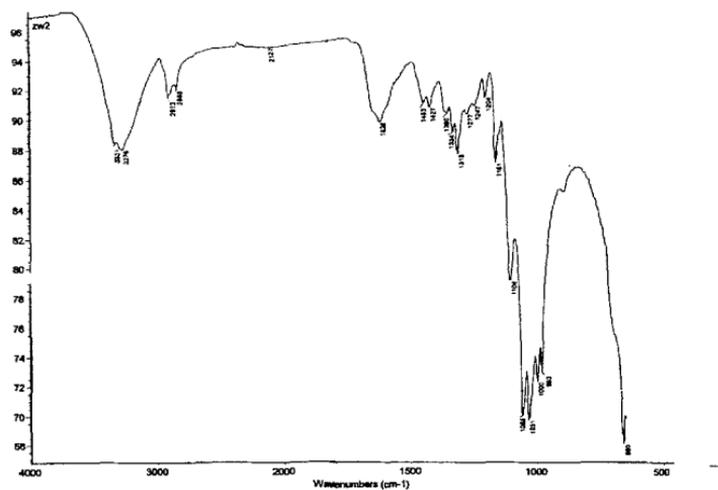


图 5-1 未改性亚麻红外光谱图

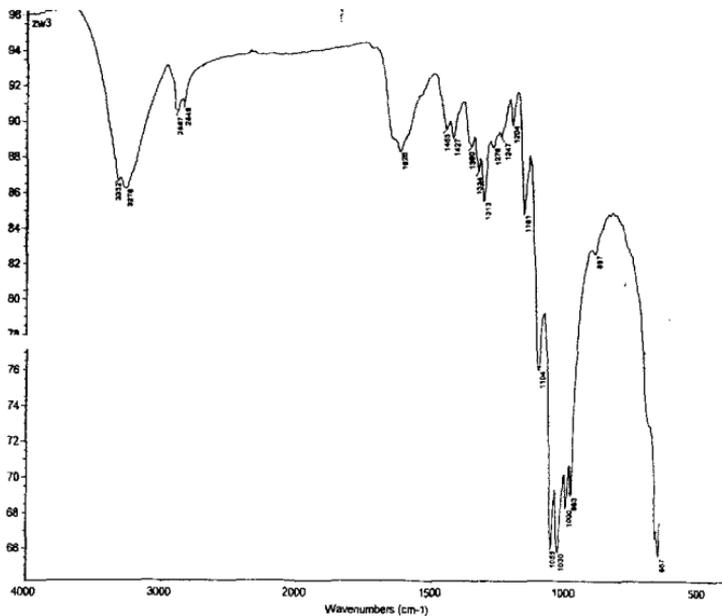


图 5-2 改性亚麻红外光谱图

二、交联改性对亚麻柔软性能的影响

通过对改性亚麻纤维吸湿性能的研究,我们基本能够从分子结构水平上肯定环氧树脂对亚麻纤维的改性交联作用。本节采用从单纤维轴向压缩测试方法来客观地考察环氧交联改性对亚麻纤维柔软性能的影响的改性。

a) 单纤维轴向压缩模型

设长为 L 的细长压杆,其下端固定,上端简支。当屈曲时,纤维的上端产生水平反力,如图 5-3 所示:

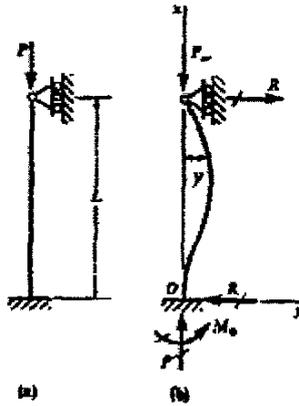


图 5-3 单纤维轴向压缩模型

在固定端处,同时引起一水平力和一力偶。根据静力平衡,这两个水平力大小相等而方向相反,力偶 M_0 等于 $R(L-x)$ 。在 P 力作用下,铰链点位移 x 距离时的弯距为:

$$M = Py - R(L-x) \quad (5-1)$$

式中: R 为铰链点和固定握持点的对称横向受力。

根据纤维挠曲线基本微分方程: $\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{M}{EI}$, 模型挠曲线的微

分方程为:

$$EIy'' = -Py + R(L-x) \quad (5-2)$$

此方程的通解为: $y = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx + R(L-x)/P$ (5-3)

此处 $k^2 = P/EI$ 。为了确定常数 C_1 和 C_2 及未知反力 R , 我们

在端点有下列三个条件：在 $x = 0$ 处， $y = y' = 0$

$$\text{在 } x = L \text{ 处， } y = 0 \quad (5-4)$$

将这些条件应用于方程，得出

$$C_2 + RL/P = 0; \quad C_1 k - R/P = 0; \quad C_1 \operatorname{tg} kL + C_2 = 0 \quad (5-5)$$

只有当系数行列式为零时，这样一组方程才具有非平凡解，因此，我们得到下列方程：

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & L/P \\ k & 0 & -1/P \\ \operatorname{tg} kL & 1 & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (5-6)$$

将行列式展开得： $kL = \operatorname{tg} kL$ ，这个超越方程确定了临界载荷。满足此方程的最小非零的最小 kL 值为 $kL = 4.493$ ，它可用试凑法求出。有效长度 $L_e = 0.699L$ ，用试凑法^[54]，得到相应的临界载荷为：

$$P_{cr} = (kL)^2 \frac{EI}{L^2} = \frac{20.19EI}{L^2} \quad (5-7)$$

对于正圆形的最小惯性距为 $I_0 = \pi r^4 / 4$ ，而考虑到亚麻纤维其横截面有明显长短轴之分，而纤维弯曲时总是向它最容易弯曲的方向弯折，因此在计算纤维的临界载荷时，引入截面形状系数 K_B ，因此

$$P_{cr} = \frac{20.19 E_B K_B I_0}{L^2} = \frac{20.19 \pi r^4 E_B K_B}{4L^2} = (0.99 EK_B) \frac{D^4}{L^2} \quad (5-8)$$

根据亚麻纤维横截面长短轴之比，计算得其平均截面形状系数为 $K_B = 0.87$ 。设 $k = 0.99 EK_B$ ，则 $P_{cr} = k \frac{D^4}{L^2}$ 。依据拟合直线斜率 k ，可求得单纤维的平均弯曲模量：

$$E_B = \frac{1.01 \times 10^{-8} k}{K_B} \quad (5-9)$$

式中：载荷 P_{cr} (dyn)，直径 D (mm)，长度 L (mm)，弯曲模量 E_B (GPa)

利用纺织材料亚麻的体密度 ρ (g/cm^3) 把 E_B (GPa) 换算为纺织

材料常用的模量单位 $E_{BT} (cN/tex)$ 计算出结果:

$$E_{BT} = \frac{E_B}{\rho} \times 10^2 \quad (5-10)$$

b) 测试仪器及原理

根据 Euler 载荷原理, 并能模拟织物表面毛羽对皮肤的刺扎作用, 采用下端握持, 上端铰链的单纤维压缩弯曲模型来构造测量装置如图 5-4 所示:

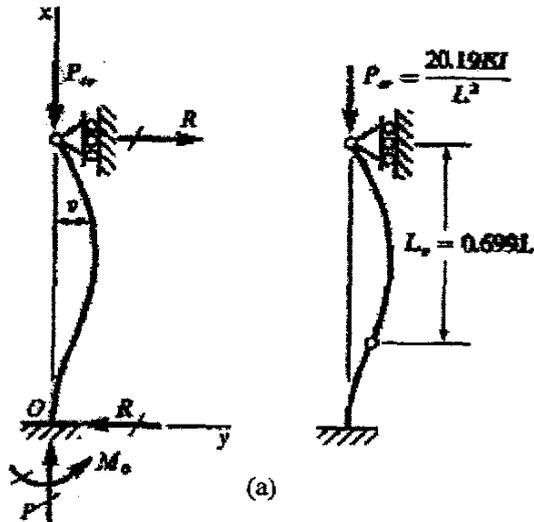


图 5-4 测试仪器压缩装置部分

装置上表面进行微孔处理, 产生与纤维直径相当的微孔, 使纤维头端能在微孔中自由转动, 创造铰链端条件; 纤维下端被金属夹头夹持, 创造握持条件。根据数学模型即可通过测量临界载荷和纤维有效长度, 来计算纤维的弯曲模量和抗弯刚度等参数。

c) 压缩力值信号采集及处理

测试信号采集及数据处理也需要作系统设计, 利用 A/D 模数转换数据采集卡将模拟电压信号转换为数字信号送入计算机直接进行处理, 并采用 Visual C++ 语言编写程序, 对传感器信号进行噪音去除和平滑处理, 将测量信号从干扰信号中分离出来。改进后的测量工作流程如图 5-5 所示。

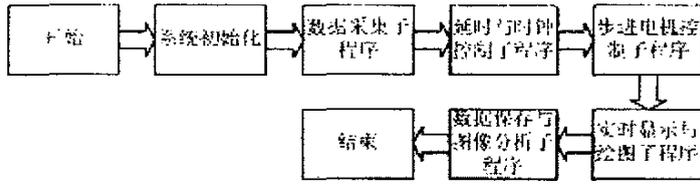


图 5-5 主程序流程框架示意图

d) 试样准备^{[55][56]}

准备好稀梳梳理好交联亚麻纤维试样，使纤维排列自然伸直整齐排列，纤维之间无相互纠缠，并铺在黑绒线板上。根据试验测试要求，纤维必须是平行排列且等长。为了便于制样，用双面胶粘贴与模板的横档上，再将纤维平行伸直地粘贴于双面胶上。按平行于双面胶方向沿虚线剪开，可得长度相等的一组纤维针；与双面胶成一定角度剪开，可得长度梯度编号的一组纤维针；分两次剪开，可得长度台阶编号的一组纤维针。方法如图 5-6 所示：

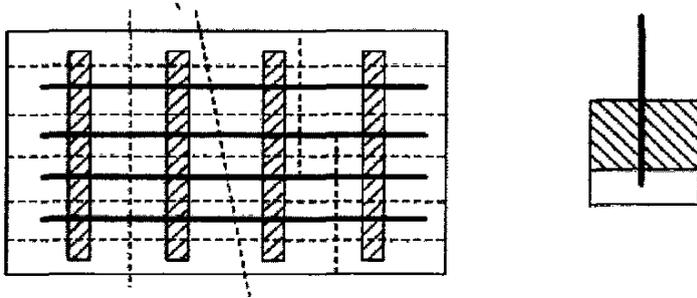


图 5-6 单纤维试验制作图

e) 压缩弯曲测量试验操作

整个试验在 $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ ；相对湿度 $65\%\pm 3\%$ 标准条件下进行，测量过程如下：

- (1) 开机，打开纤维测量仪，将测试仪器预热半小时，达到稳定测试状态。同时启动计算机，打开 COM1 连接，进入数据采集系统，根据试验要求选择合适的量程范围。选择长焦距中倍镜头，下夹持器的升降速度为 $5\text{mm}/\text{min}$ 。
- (2) 单纤维试样装入下夹头，关闭前盖板，利用前置放大镜竖直对中。并使活动图像进行光轴对中。冻结图像并测量长度和亚麻纤维直径。
- (3) 启动测试仪和数据采集系统，进行测量和记录。观察数据采集

窗口,当曲线从峰值下降并趋于达到稳定状态时,停止采集数据,同时停止夹持器向上运动。

(4) 在数据采集界面上,选择存储命令,将采集到的数据保存。然后清除数据记录窗口,准备下一次的数据采集。

f) 单纤维针细度、长度的计算

单纤维细度、长度均采用光学测量方法。根据单纤维的长度、细度选用放大倍数合适的镜头,光学信号经 CCD 摄像头转换为视频信号,再由图像卡转换为数字信号传入计算内存,软件冻结图像并保存。

利用软件进行图像分析,首先打开所存图像,用鼠标取点,设上端坐标为 (x_1, y_1) 、腰坐标为 (x_2, y_2) 、下端坐标为 (x_3, y_3) ,则垂直距离 d 为腰到上端与下端连线的距离,

$$d = \left| \frac{(y_3 - y_1)x_2 + (x_1 - x_3)y_2 + y_1x_3 - x_1y_3}{\sqrt{(y_3 - y_1)^2 + (x_1 - x_3)^2}} \right| \quad (5-11)$$

所得垂直距离经过像素转换即可得实际距离,像素转换标定如下图所示:

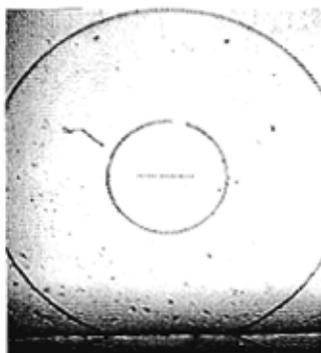


图 5-7 纤维长度转换标尺

90 像素 = 1000um

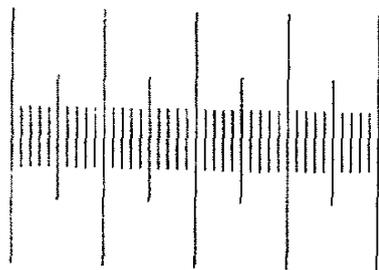


图 5-8 纤维直径转换标尺

1600 像素 = 1000um

g) 单纤维轴向压缩测试的结果与分析

从单因子角度对焙烘温度与时间对纤维回潮率的讨论,能够基本勾勒出这些因子对纤维交联程度及纤维所体现出来的表现性能的影响趋势:焙烘温度在 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$,焙烘时间在 $3\sim 10\text{min}$ 亚麻

纤维的物理性能可以得到良好改善。

(1) 亚麻轴向压缩弯曲曲线分析

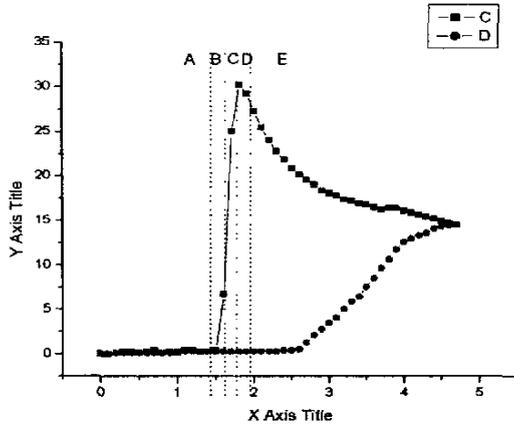


图 5-9 单纤维压缩弯曲图

选用单纤维长度为 2.784mm，直径为 $29.37\ \mu\text{m}$ ，经过 140°C 、5 分钟交联的亚麻纤维压缩弯曲曲线，图 5-9 所示为典型亚麻轴向压缩弯曲曲线各轴向位移时的纤维弯曲特征图。直立的单纤维下端握持，开始后下夹持器向上运动，单纤维另一端伸入上夹头表面微坑中，传感器力值即载荷为零；下夹持器继续向上运动，单纤维被压缩，载荷力值迅速变大；接着单纤维出现弯曲，产生横向挠度，载荷力值不断增加；载荷力值达到一定值后出现下降趋势。

根据图中所示纤维轴向位移及挠度的关系，我们可以从理论上将纤维的弯曲分为以下几个过程：

- ✓ 零载荷区 (A)：在零载荷区，单纤维的上端与上夹头的表面未实质性接触，而是进入表面的微坑槽中，因此该阶段无载荷显示。
- ✓ 纯压缩区 (B)：单纤维上端接触微坑低端，单纤维产生纯压缩作用，载荷迅速增加，单纤维无弯曲，即挠度的产生。这一区域由于受测试纤维轴向材料分布不均、材料缺陷等因素影响，分布很窄。

- ✓ 偏心弯曲区 (C): 由于受外力的偏心加载和纤维结构的不均匀, 随着位移的增加, 压缩过程中出现了横向挠度, 导致压缩弯曲曲线中出现了随挠度的增加, 载荷逐渐增加的趋势。
- ✓ 平衡弯曲区 (D): 随着轴向位移增加, 纤维横向挠度不断增加。压缩弯曲曲线中出现了单纤维轴向最大承载力值, 即临界载荷值 P_{cr} 。此时单纤维最内层与最外层的原纤应力较大, 但未超过纤维拉伸压缩轴向应力-应变曲线中的线弹区即拉伸压缩的比例极限, 因此载荷基本不变, 而挠度逐渐增大。
- ✓ 屈服弯曲区 (E): 随着挠度的继续增加, 纤维轴向承载能力出现下降趋势。可能原因是轴向位移增加挠度增大, 单纤维部分出现曲率较大点, 因此结构上的不稳定导致纤维内部原纤受力不均匀性增加, 部分原纤受到应力超过比例极限点甚至超过了屈服点。

(2) 亚麻单纤维压缩弯曲模量数据分析

由 $P_{cr} = k \frac{D^4}{L^2}$ 可以看出, 临界载荷 P_{cr} 与 D^4 / L^2 成线性关系, 通

过亚麻纤维 P_{cr} 与 D^4 / L^2 的拟合直线斜率, 得到相应的 k 值, 从而转换求出亚麻纤维的轴向压缩弯曲模量。受文章篇幅限制, 选择几组压缩数据求出对应 k 值。选择数据如以下表所示:

表 5-2 100℃5 分钟交联压缩数据

试验号	D^4 / L^2	P_{cr}
100℃5 分钟	7.5E-08	19.60
	1.0E-08	3.22
	1.8E-07	33.46
	2.2E-07	44.10
	8.0E-08	17.22
	4.1E-08	8.26

表 5-3 120℃3 分钟交联压缩数据

试验号	D^4 / L^2	P_{cr}
120℃3 分钟	2.185E-08	11.06
	1.451E-08	5.04
	9.455E-08	24.08
	3.066E-08	7.56
	8.402E-09	4.06
	1.309E-07	35.84

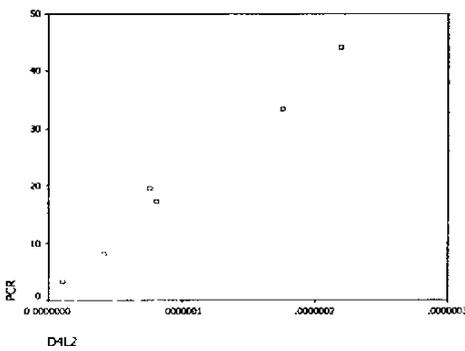
表 5-4 140℃7 分钟交联压缩数据

试验号	D^4 / L^2	P_{cr}
140℃7 分钟	1.623E-07	8.26
	1.581E-08	11.20
	3.29E-08	10.64
	1.515E-08	7.98
	6.697E-07	70.28
	7.361E-08	15.68

表 5-5 150℃10 分钟交联压缩数据

试验号	D^4 / L^2	P_{cr}
140℃7 分钟	2.707E-08	2.80
	4.571E-08	7.14
	3.703E-07	31.08
	3.613E-08	6.16
	6.175E-07	52.78

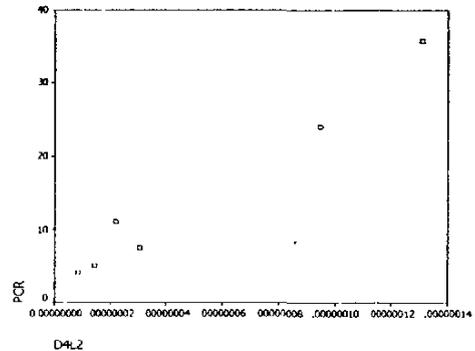
分别对表做散点图并进行线性拟合，可以得到以下各图



$$P_{cr} = (1.8889E + 08)D^4 / L^2$$

$$R^2 = 0.9846$$

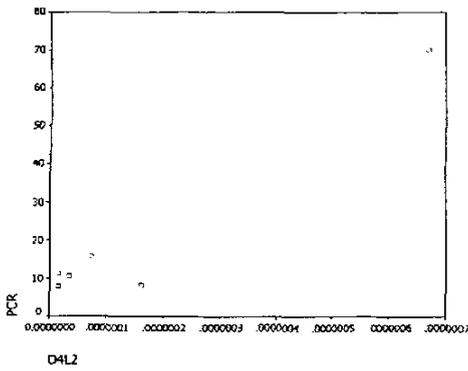
图 5-10 100℃5 分钟 P_{cr} 与 D^4 / L^2 散点图



$$P_{cr} = (2.4863E + 08)D^4 / L^2$$

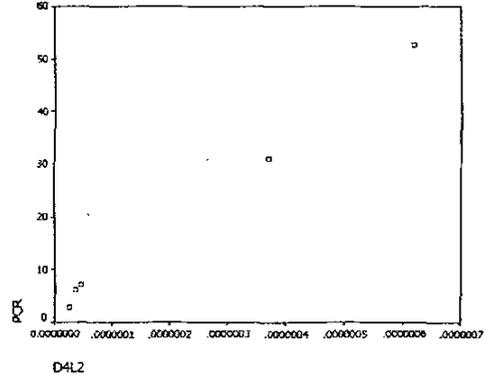
$$R^2 = 0.9735$$

图 5-11 120℃3 分钟 P_{cr} 与 D^4 / L^2 散点图



$$P_{cr} = (9.2769E + 07)D^4 / L^2$$

$$R^2 = 0.9360$$

图5-12 140℃7分钟 P_{cr} 与 D^4 / L^2 散点图

$$P_{cr} = (8.0847E + 07)D^4 / L^2$$

$$R^2 = 0.9964$$

图5-13 150℃10分钟 P_{cr} 与 D^4 / L^2 散点图

从不同处理方法 P_{cr} 与 D^4 / L^2 关系图中可以看出，实际测量得到的临界载荷 P_{cr} 与 D^4 / L^2 确实成线性关系，并且线性拟合相关系数都比较高， R^2 一般大于 0.9 以上，符合理论上的假设。但也应该注意到在试验数据拟合过程中，也有较多偏离拟合直线离散点的存在，主要原因所由于亚麻纤维横截面不均匀，且沿轴向有扭转，因此模量离散度较大，须进行试验点的选择。

利用同样原理，对交联温度 100℃-150℃、交联时间 3 分钟-10 分钟的交联脱胶亚麻进行压缩弯曲模量值的计算。参考亚麻体密度 $\rho = 1.51 \text{g/cm}^3$ ，截面形状系数为 $K_b = 0.87$ ，可以将所得试验数据转换得到脱胶亚麻环氧交联后压缩弯曲试验得到的弯曲模量值，结果列表 5-6:

表 5-6 压缩弯曲试验计算弯曲模量值

纤维组号	k	$E_B(GPa)$	$E_{BT}(cN/tex)$
100℃3 分钟	380262762	4.414544708	292.3539542
100℃5 分钟	188850948.5	2.192407562	145.1925538
100℃7 分钟	364316748.2	4.229424318	280.0943257
100℃10 分钟	378977137.2	4.399619638	291.365539
120℃3 分钟	248633746.9	2.886437752	191.154818
120℃5 分钟	207716114.1	2.411416956	159.6964872
120℃7 分钟	81866720.65	0.950406757	62.94084483
120℃10 分钟	59207873.81	0.687355776	45.52025009
140℃3 分钟	156530395.7	1.81719195	120.3438378
140℃5 分钟	182796745.2	2.122123134	140.5379559
140℃7 分钟	92769024.26	1.07697373	71.32276357
140℃10 分钟	58400972.12	0.677988297	44.89988722
150℃3 分钟	96645106.72	1.121971929	74.30277672
150℃5 分钟	71618995.72	0.831438916	55.06217985
150℃7 分钟	115909523.8	1.34561631	89.11366293
150℃10 分钟	80847028.92	0.938568956	62.15688453
烘干未交联	280941678.1	3.261506838	215.9938303
落麻	529726413.6	6.149697445	407.2647315

从表中可以看出,随着交联温度和交联时间的改变,亚麻纤维的 $E_{BT}(cN/tex)$ 值也在不断的发生改变。从总体交联效果来看,亚麻纤维压缩弯曲模量值比未交联改性的约高出 200%。而从统计学角度分析,采用 Pearson Correlation 单尾检验,显著性水平在 0.01level 时,从表 5-7 中可以看出交联温度与交联时间对 k 、 $E_B(GPa)$ 、 $E_{BT}(cN/tex)$ 均有显著性。

表 5-7 压缩弯曲试验计算弯曲模量值

		Correlations				
		交联温度	交联时间	K值	Eb值	Ebt值
交联温度	Pearson Correlation	1	.000	-.767*	-.767*	-.767*
	Sig. (1-tailed)	.	.500	.000	.000	.000
	N	16	16	16	16	16
交联时间	Pearson Correlation	.000	1	-.222	-.222	-.222
	Sig. (1-tailed)	.500	.	.204	.204	.204
	N	16	16	16	16	16
K值	Pearson Correlation	-.767*	-.222	1	1.000*	1.000*
	Sig. (1-tailed)	.000	.204	.	.	.
	N	16	16	16	16	16
Eb值	Pearson Correlation	-.767*	-.222	1.000*	1	1.000*
	Sig. (1-tailed)	.000	.204	.	.	.
	N	16	16	16	16	16
Ebt值	Pearson Correlation	-.767*	-.222	1.000*	1.000*	1
	Sig. (1-tailed)	.000	.204	.	.	.
	N	16	16	16	16	16

** . Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed).

然而,从改性亚麻纤维的回潮性在不同交联条件下的差异趋势中分析看出,交联温度和交联时间的不同,对亚麻改性的效果存在明显差异,分子内部结构的分子链的交联网络状程度也是不同的。按照相似的分析原理,以 Spline 样条拟合的交联剂改性亚麻纤维的压缩弯曲性能,如图 5-14 所示:

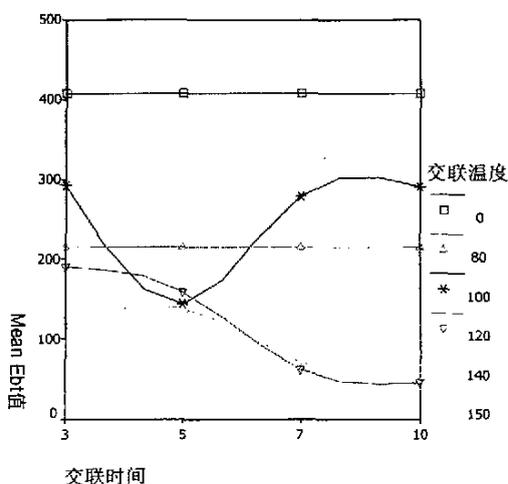


图 5-14 压缩弯曲模量值与交联温度、时间关系

从图 5-14 中可以发现:当焙烘温度较低时(100°C),纤维压缩弯曲模量值随着焙烘时间的变长而逐渐减小,但是从曲线总体压缩弯曲模量的改变并不是稳定的,可以假设在

温度低于 100°C 时,亚麻纤维的环氧交联作用并不是很明显;当焙烘温度在 120°C,图中曲线明显显示随温度变化弯曲压缩模量由大

测试仪器：D/max-B X射线衍射仪(日本理学公司)

测试条件：衍射角 2θ

扫描速度：8 积分时间：0.25

管流管压：40kV40mA 狭缝：1&0.3&1

靶型：Cu 滤波片：Ni

X 衍射测试结果如表所示， 2θ 为 X 衍射射线与入射 X 射线间的偏离角 $(^\circ)$ ， d 为晶间距(\AA)。

表5-8 X衍射测试结果

	$2\theta_1/d_1$	$2\theta_2/d_2$	$2\theta_3/d_3$	半高宽	积分强度
I	15.800/5.604	17.550/5.049	24.025/3.701	2.900	23233.347
II	15.775/5.613	17.350/5.107	23.775/3.739	2.300	14588.117

同样，我们也可以从 X 衍射图上进行比较以发现结果：

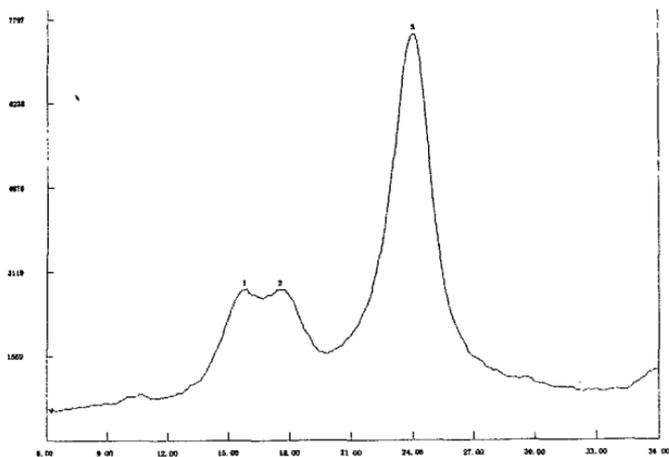


图 5-16 落麻 X 衍射试验图

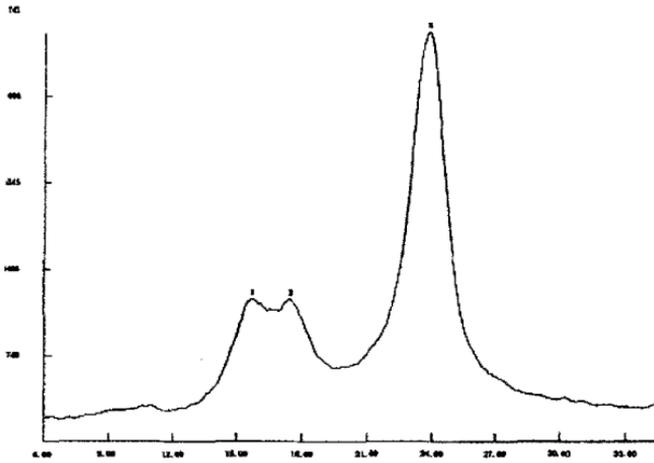


图 5-17 碱煮脱胶麻 X 衍射试验图

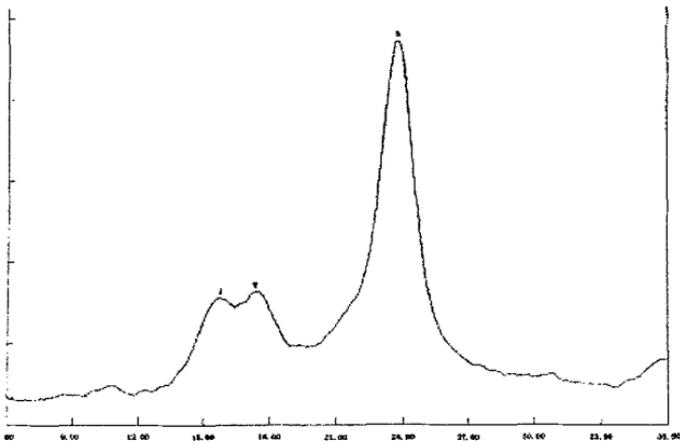


图 5-18 环氧改性脱胶麻 X 衍射试验图

总体而言，改性试样的晶间距 d 较未改性纤维有所下降，结晶度也略有下降。反映在 X 衍射曲线图上结晶主峰的衍射强度有所下降明显，峰的形状也有所平缓。

由于改性亚麻纤维过程阶段水化、环氧化合物的渗入这两个过程均发生在非晶区，对非结晶区带来破坏作用，而对结晶区的破坏

很小,因此可以认为改性亚麻纤维结晶度的下降主要是发生在高温焙烘时非晶区微晶再生过程。在水化阶段,亚麻纤维的非晶区大分子链的受到尿素和水分子的润胀作用而相互疏离、松散,高温焙烘下水分子相继逃逸,大分子链有重新靠近而产生微晶的趋势。环氧化合物的参与某种程度上阻碍了非晶区微晶再生现象的发生,导致总体结晶度稍有下降。而非晶区大小是纤维对溶剂浸透性、润胀能力、反应性能和柔软性能的主要决定因素。结晶度的下降不可避免将造成亚麻纤维吸湿性能、柔软性能以及化学反应活性的变化。

小结:经环氧化合物改性后,亚麻纤维内部分子结构发生了一定程度的变化,水化后纤维非晶区的大分子链之间空隙变大,链与链相互疏离,交联网络的形成阻碍了纤维在焙烘过程中微晶的再生趋势。这部分微晶的损失导致亚麻纤维总体结晶度有微小下降,一定程度上改善了亚麻纤维柔软性能。纤维轴向压缩测试的结果证实了这一结果。

第六章 脱胶亚麻纤维的碱法改性

尽管亚麻纤维具有凉爽、透气、易于吸湿散热的优点，但由于纤维分子结构紧密，结晶度和取向度高，外表平直无卷曲，伸长和钩强低，导致在加工中存在可纺性差、纱线条干不匀以及织物不耐磨、易起皱起毛等缺点。亚麻纤维纵向无卷曲效果如图 6-1，6-2 所示：

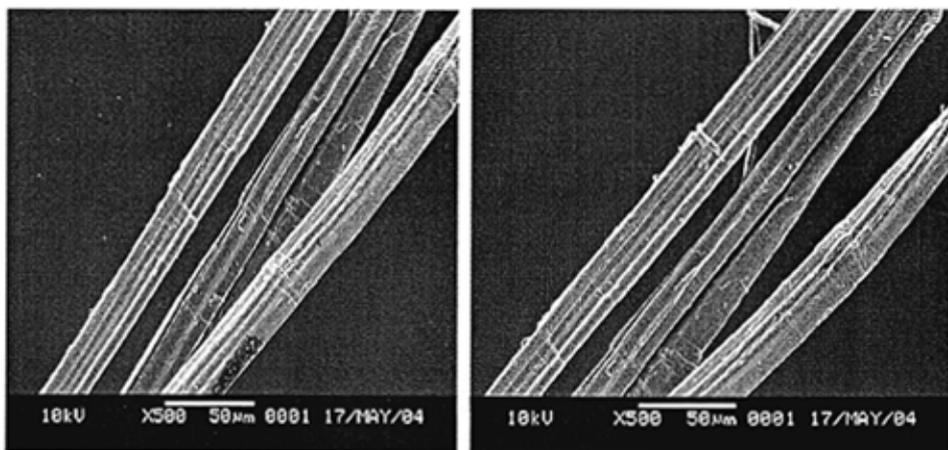


图 6-1 亚麻纤维纵向截面图 1

图 6-2 亚麻纤维纵向截面图 2

在与绢丝试纺过程中，更是由于纤维之间性能差异太大而造成混纺纱质量恶劣。因此选择碱法改性对亚麻纤维进行，不仅具有可以有效的降低亚麻纤维分子结构的结晶度与取向度，改善纤维表面卷曲状态，并能提高亚麻纤维的染色性能的优点，还有具有工艺操作简单、设备投入少、成本低的特点。

对亚麻纤维进行浓碱改性最主要目的是提高亚麻纤维的卷曲性能。未改性的亚麻纤维表面无明显卷曲，纤维间抱合力和摩擦力较差，不利于与绢丝进行混纺。

在纺纱过程中，纤维单位长度的卷曲数、卷曲波的形态和卷曲牢度等对纺纱工艺及成纱质量影响很大，卷曲数的个数过多或过少，都不利于纺织加工。卷曲数过多，会引起纤维间抱合力过大，产生静电干扰和损伤纤维；卷曲数过少，则纤维间抱合力差，加工

困难。

从理论上分析, 亚麻经过浓碱液活化预处理后, 碱液进入倒纤维素的网状结构组织中产生溶胀, 纤维素分子链间距离增大, 致使分子链间的氢键强度减弱, 甚至断裂; 同时碱液也部分渗透入结晶区内, 使亚麻纤维素的结晶度和分子取向度下降。从而改善伸长和勾强低、平直而缺乏卷曲、抱合差的物理性能。

在亚麻改性中, 会有许多因素对某一个指标共同产生影响, 且其影响程度也不尽相同。故有必要进行单因子试验, 即保持其他因子不变, 变化某一因子进行试验, 从而找出该因子对纤维性能指标的影响趋势和程度。本章从改性后纤维强力、伸长、细度及卷曲四个单因子因素来分析浓碱改性对亚麻纤维产生的影响。

一、 亚麻碱法改性性能测试方法及标准

1、 改性亚麻纤维拉伸断裂试验^[56]

由于现行对亚麻拉伸断裂性能测试没有规定的方法, 因此本试验中采用国标 GB5886—86 苎麻单纤维断裂强度试验方法。

纤维的拉伸速度是影响试验结果的一个重要因素。不同拉伸速度的测试结果与纤维本身结构特性有关。拉伸试验速度高, 试样断裂时间短, 测试结果强力增加。为了便于强力测试结果进行比较, 强力测试应在同一拉伸速度下进行。测试按照国际首选的等加伸速率 (Constant Rate of Extension) 原理, 测定试样在 10mm 隔距内的断裂强度和断裂伸长。试样预加张力的大小对测试结果的伸长值也有影响, 原则上预加张力应达到使试样甚至而不伸长的效果, 故选择 0.25g 张力夹。

对于改性亚麻纤维而言, 影响纤维拉伸性能的因素主要有一下两方面:

- (1) 分子链的刚柔性及极性基团数量;
- (2) 分子链堆砌的紧密程度、结晶度;

浓碱改性与生成碱纤维素的传统改性方法相同, 对亚麻纤维力

学性能的影响呈正、负两方面此消彼涨的发展态势，并且严重破坏纤维的结晶区及分子结构。

具体测试测试仪器及条件：

(1) 测试仪器：XQ-1 纤维电子强力仪

隔距：10mm；拉伸速度：20mm/min；张力夹：0.25g

(2) 测试条件：试验室温度：20±3℃；相对湿度 65%±3%

2、改性亚麻纤维卷曲试验^[56]

参考 GB/T 13835.9—92 兔毛纤维卷曲性能试验方法进行

卷曲数的测定与计算：被测纤维的卷曲数是指纤维在挂上轻负荷的情况下计取 25mm 长度上的卷曲个数。卷曲个数的算法如图所示，按图中规定的计数法计取 30 根纤维的卷曲数（个/25mm），再按下式计算：

卷曲个数 = 30 根纤维卷曲个数之和 / 30

单位：个/25mm

轻负荷的计算：轻负荷指使纤维弯曲伸展而卷曲保持不变使所家的负荷，一般轻负荷为 0.00176cN/dtex（2mgf/旦）

3、改性亚麻细度的测量^[56]

为测试亚麻纤维改性后单纤维的各项性能指标，传统采用的苧麻切断称重法已经不能满足试验要求。在本节试验重，对浓碱改性亚麻单纤维细度采用光学测量方法，以获得较精确的亚麻细度指标。

测试方法：类同第四章中单纤维细度与长度测试方法。

测试条件：试验室温度：20±3℃；相对湿度 65%±3%

二、碱改性试验分析

1、碱液浓度试验

(1) 试验目的

在改性过程中，通过改变碱液浓度，测试麻纤维的强力、卷曲数和回潮率，从而得到碱液浓度对亚麻碱改性影响。

(2) 脱胶亚麻改性的工艺流程

脱胶亚麻→浸碱→脱碱→抖松→酸浴→水洗→脱水→给油→脱水
→抖松→烘干

工艺参数：浴比 1:20，浸碱时间 10min，

酸浴 2% 15min，给油 1% 15min，烘干 1h

碱液浓度因子水平(g/l)：

表 6-1 碱浓度因子水平表 (g/l)

A1	A2	A3	A4
100	180	210	260

(3) 试验结果及分析

按照试验规范操作，得到单因子——碱液浓度试验结果数据，
如表 6-2 所示：

表 6-2 碱液浓度对改性效果的影响

试验	碱液浓度 (g/l)	浸碱时间 (h)	浴 比	纤维细度 (dtex)	平均强力 (CN)	纤维强度 (cN/dtex)	平均伸长 (%)	平均卷曲数 (个/25mm)
1	100	10min	1:20	6.45	16.58	2.57	8.30	7.55
2	180	10min	1:20	6.87	15.46	2.25	17.20	9.35
3	210	10min	1:20	7.02	14.39	2.05	16.00	10.00
4	260	10min	1:20	7.18	13.43	1.87	12.90	11.50
脱胶麻	0			6.22	28.92	4.65	4.26	4.20

注：选择碱煮浓度 10g/l，碱煮时间 1h 的脱胶干麻为原料

从表 6-2 中可以看出，变性处理后亚麻纤维的强力值和伸长值

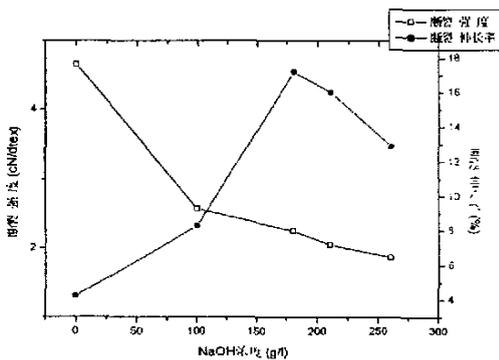


图 6-3 改性纤维强度、伸长与浸碱浓度关系

变化很大。曲线变化如图 6-3 所示。变性前亚麻纤维的强度大，为 4.65 cN/dtex，断裂伸长率为 4.88%。变性后纤维的强力下降了 45%-60%，伸长率增长率都在 94%-204% 以

上。随着碱液浓度的提高，强力呈下降趋势。这是因为纤维经碱处理后对强力的影响有两个方面^[11]：一方面，碱溶胀消除了内部应力和弱键，使结构更趋均一，这对强力有利；另一方面，消晶和解取向作用又对强力不利。随着碱液浓度的提高，纤维的变性程度增大，消晶和解取向的程度更大，因而引起强力呈下降趋势。

而变性后纤维伸长率的增大也可以从两方面来解释。一是由于碱液渗入纤维的原纤结构，使分子链对纤维轴的取向度下降，结晶度下降，无定形部分增加，从而当纤维受拉伸时分子间的相对滑移增大；二是变性后由纤维素 I 转变成了纤维素 II。在纤维素 II 中，葡萄糖剩基的平面旋转离开 ab 平面约 30°，使相邻的分子链在 a 轴方向彼此分开，结合力因而减弱。此外，纤维素 I 中大分子是伸直平行配置，而纤维素 II 中大分子反复折叠，结成片晶。所以拉伸时大分子折叠部分伸长；大分子抽拔使纤维的伸长率增大。随着碱液浓度的上升，纤维的伸长率增大，但当碱液浓度达到 200g/l 时，伸长率开始有所下降。这是由于随着碱液浓度的提高，变性程度增大，但碱纤维素的生成反应是放热反应，随着溶液温度的升高，碱纤维素的水解反应速度大于生成反应速度，因而纤维的伸长率会有所下降。

从改性纤维的表面形态来看，也发生了明显的改变，如图 6-4、6-5 所示：

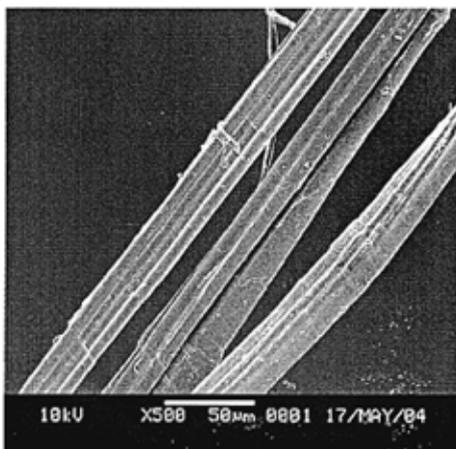


图 6-4 改性前亚麻纵向结构电镜图



图 6-5 改性后亚麻纵向结构电镜图

从图 6-4、6-5，表 6-2 中可以看出，浓碱改性后亚麻纤维的卷曲数明显增加，纤维表面的外观形态变得粗糙。在浓碱的作用下纤维发生明显润胀，和未改性之前的纤维相比，直径略有增加。而这些改变，对提高亚麻纤维的纺纱性能是有积极的作用。

2、浸碱时间试验分析

(1) 试验目的

在改性试验中，通过改变浸碱时间，测试麻纤维的强伸性能、卷曲数和纤维细度，考虑浸碱时间对改性的影响。

(2) 脱胶麻改性的工艺流程

脱胶麻→浸碱→脱碱→抖松→酸浴→水洗→脱水→给油→脱水→抖松→烘干

工艺参数：浴比 1:20，浸碱浓度 100 g/l，

酸浴 2% 15min，给油 1%，浸油 15min，烘干 1h

浸碱时间因子水平 (min)

表 6-3 浸碱时间单因子水平表(min)

B1	B2	B3	B4	B5
8	12	16	20	25

(3) 结果与分析

表 6-4 浸碱时间对改性效果的影响

试验	浸碱时间 (min)	浓度 (g/l)	浴比	纤维细度 (dtex)	平均强力 (CN)	纤维强度 (cN/dtex)	平均伸长 (%)	卷曲数 (个/25mm)
1	8	100	1:20	6.32	16.87	2.67	8.33	7.35
2	12	100	1:20	6.44	15.78	2.45	13.30	8.90
3	16	100	1:20	6.81	14.44	2.12	14.58	9.45
4	20	100	1:20	7.18	13.35	1.86	16.90	9.75
5	25	100	1:20	7.42	12.47	1.68	13.50	10.10
脱胶麻	0			6.22	28.92	4.65	4.26	4.20

注：选择碱煮浓度 10g/l，碱煮时间 1h 的脱胶干麻为原料

从表 6-4，我们可以从图中更清晰的显示随着浸碱时间的增加，改性亚麻纤维物理性能指标的改变。如图 6-6，6-7 所示：

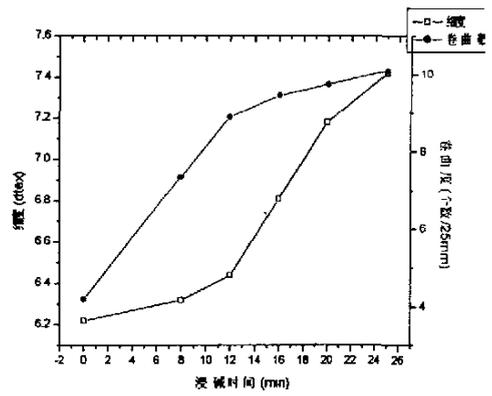
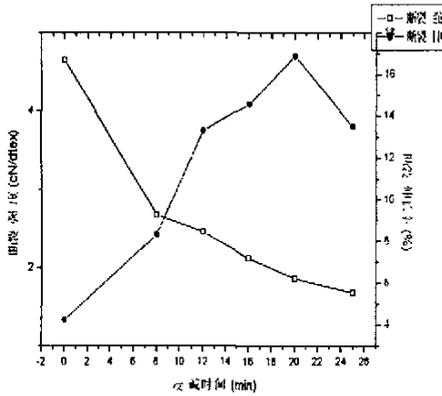


图 6-6 浸碱时间对纤维强度、伸长影响 图 6-7 浸碱时间对纤维细度、卷曲度影响

从两张图中可以看出，随着浸碱时间的增加，亚麻纤维的性能发生了明显的改变。在 16min 以前，亚麻纤维强度的降低、伸长率的增加、卷曲度和细度的增加曲线的斜率相对 16min 以后比较小，作用效果比较缓和。16min 以后，纤维的性质发生剧烈的改变：强度迅速下降到 2.12 cN/dtex 以下，而伸长率则增加约在 250% 以上。同样，浸碱时间也是影响亚麻纤维的卷曲度的一个重要因素。

3、浴比试验分析

(1) 试验目的

在头道煮练过程中，通过改变浴比，测试麻纤维的强力、卷曲数和回潮率，从而得到最佳的浴比。

(2) 脱胶麻改性的工艺流程

脱胶麻 → 浸碱 → 脱碱 → 抖松 → 酸浴 → 水洗 → 脱水 → 给油 → 脱水 → 抖松 → 烘干

工艺参数：浸碱浓度 100 g/l，浸碱时间 12min，

酸浴 2% 15min，给油 1%

浸油 15min，烘干 1h

浴比因子水平：

表 6-5 浴比单因子试验水平表

A1	A2	A3	A4
1: 10	1: 20	1: 25	1: 40

(3) 结果和讨论

表 6-6 浴比对改性效果的影响

试验	浴比	浸碱时间 (h)	碱液浓度 (g/l)	纤维细度 (dtex)	平均强力 (CN)	纤维强度 (cN/dtex)	平均伸长 (%)	平均卷曲数 (个/25mm)
1	1: 10	12min	100	6.55	77.37	2.45	13.42	9.50
2	1: 20	12min	100	6.44	75.31	2.42	13.30	8.90
3	1: 25	12min	100	6.42	65.76	2.47	12.87	8.25
4	1: 40	12min	100	6.38	75.61	2.53	12.14	7.95
脱胶麻	0			6.22	28.92	4.65	4.26	4.20

从表 6-6 数据看出,浴比作为一个试验因子对亚麻浓碱改性性能影响不是很大。随着浴比的增大或者减小,亚麻性能的改变不十分明显。从细微试验数据显示,浴比大小对影响的趋势也应该雷同碱液浓度或浸碱时间:浴比小,在同浓度下浸碱作用下,碱作用更加强烈一些。

三、碱改性正交试验分析

采用正交设计来确定最优参数。正交设计是利用“正交表”进行科学地安排与分析多因素试验的方法。它的主要优点是能在很多试验条件中挑选出代表性强的少数试验方案,并通过对这少数试验方案的试验结果的分析,推断出最优方案,同时还可以作进一步的分析,得到比试验结果本身给出的还要多的有关各因素的信息。

1、确定正交试验的因素与水平及正交表

从单因子试验结果来看,浸碱浓度、浸碱时间和浴比均对亚麻浓碱改性产生比较明显的作用,改性后亚麻较脱胶麻的物理性能有了较大的变化。不过从最终测试结果来看,在不同试验条件下,改性效果也是不同的。因此,兼顾亚麻的物理机械性能,在尽量不损伤或少损伤纤维的前提下,提高改性效果,是本次试验的目的。

综合起来,通过对浸碱浓度(a)、浸碱时间(b)以及浴比(c)的单因子分析,选定最合适的范围是浓度为 180g/l 左右,时间为 12min 左右,浴比为 1:25 左右。

2、试验结果

将改性的碱液浓度、浸碱时间和浴比三个因素分别设定为因素 A, B, C。根据试验尝试, 各因素均选择三个水平, 见表 6-7。

表 6-7 正交设计因子水平表

因素水平	A 浓度 (g/l)	B 时间 (min)	C 浴比
1	155	10	1:15
2	175	12	1:20
3	195	14	1:25

选用 $L_9(3^4)$ 型正交表。因为共有 3 个因素, 因为各因素之间的交互作用不大, 故不考虑各因素之间的交互作用, 所以要选一张 $t \geq 3$ 的表, 而 $L_9(3^4)$ 是满足条件 $t \geq 3$ 的最小的 $L_n(3^4)$ 型表, 故选用 $L_9(34)$ 安排试验。将因素 A、B、C 分别置于正交表第 1、2、3 列。正交表如表 6-8 所示:

表 6-8 正交试验的因素与水平表

因素	A	B	C	D	测试指标			
	试验号	1	2	3	4	纤维强度 (cN/dtex)	平均伸长 (%)	平均卷曲数 (个/25mm)
1	1	1	1	1	1	2.67	16.8	9.17
2	1	2	2	2	2	2.51	17.0	9.42
3	1	3	3	3	3	2.42	17.5	9.70
4	2	1	2	3	3	2.47	17.3	9.88
5	2	2	3	1	1	2.35	17.8	10.00
6	2	3	1	2	2	2.29	17.2	10.50
7	3	1	3	2	2	2.34	16.9	9.90
8	3	2	1	3	3	2.16	16.8	10.85
9	3	3	2	1	1	1.97	16.2	11.60
强度	均值 1	2.53	2.49	2.37	2.33			
	均值 2	2.37	2.34	2.32	2.38			
	均值 3	2.16	2.23	2.37	2.35			
	极差	0.37	0.26	0.05	0.05			
伸长	均值 1	17.100	17.000	16.933	16.933			
	均值 2	17.433	17.200	16.833	17.033			
	均值 3	16.633	16.967	17.400	17.200			
	极差	0.800	0.233	0.567	0.267			
卷曲数	均值 1	9.630	10.100	10.560	10.873			
	均值 2	10.777	10.563	10.783	10.537			
	均值 3	11.587	11.330	10.650	10.583			

极差	1.957	1.230	0.223	0.336
----	-------	-------	-------	-------

3、试验结果分析

对试验结果进行方差分析,可以对各因素的重要程度给出精确的数量估计,并提供一个标准来考察、判断各因素对试验结果的影响是否显著。

表 6-9 强力方差分析表

因素	偏差平方和 S	自由度 f	F 比	显著性
浓度	0.214	2	53.500	*
时间	0.107	2	26.750	*
浴比	0.006	2	1.500	
误差	0.004	2		

显著性水平 $\alpha = 0.05$ $f_{0.95}(3,3) = 19.000$, *表示该因素对实验结果影响一般显著

表 6-10 伸长方差分析表

因素	偏差平方和 S	自由度 f	F 比	显著性
浓度	0.969	2	8.890	
时间	0.096	2	0.881	
浴比	0.549	2	5.037	
误差	0.11	2		

显著性水平 $\alpha = 0.05$ $f_{0.95}(3,3) = 19.000$, *表示该因素对实验结果影响一般显著

表 6-11 卷曲度方差分析表

因素	偏差平方和 S	自由度 f	F 比	显著性
浓度	6.009	2	71.536	*
时间	2.962	2	35.262	*
浴比	0.175	2	2.083	
误差	0.08	2		

显著性水平 $\alpha = 0.05$ $f_{0.95}(3,3) = 19.000$, *表示该因素对实验结果影响一般显著

由方差分析表可见,碱液浓度和浸碱时间对浸碱浴比而言起着更为重要作用,有 95%的把握判断浓度与时间对纤维改性能的影响是显著的。

然而从表 6-10 方差分析中看出,在优选的参数范围内,并不能对改性纤维的拉伸性能产生明显的变化,不具有显著性。主要是

因为在碱液浓度 180g/l 附近, 纤维的拉伸性能几乎都达到比较高的状态值 16%-17%, 约在 200g/l 以后, 拉伸性能才逐渐开始恶化。

从数据分析, 强力与卷曲性能的关系是成反比的。因此显然, 要把两个主要参数影响的重要性的主次顺序统一起来, 是办不到的。在无交互作用的情形, 对实验结果影响显著的因素应该选最好的水平, 根据各均值指标确定各因素水平的最佳组合:

在浸碱时间变化范围不大的情况下, 10%的碱浓度变化就能给亚麻变性造成比较明显的效果。因此, 兼顾到强力和卷曲性能之间的矛盾, 选择碱浓度适中 A_2 ; 而浸碱时间则可以适当长些, 选择 B_3 ; 由于浴比对改性效果影响不显著, 在保证变性前提下, 从节省原料角度, 选择小浴比比较合适 C_1 。

从以上分析不难得出最优方案为 $A_2B_3C_1$

第七章 亚麻纤维与绢混纺实践研究

对亚麻纤维进行预处理的目的是改善亚麻纤维物理性能上与绢丝之间的差异,提高亚麻纤维细度及柔软度,以改善纤维的可纺性能及织物的成型性。如上所述,实验室研究的结果,亚麻纤维的细度、柔软性等已有了较大的改善。但实验室研究时再缁密再合理的纤维改性工艺,在实际应用时也可能碰到许多意想不到的问题,比如工艺条件不能满足、仪器设备与工艺冲突等。所以实验室研究必须与生产实践紧密结合,并在实践中继续发现问题改进工艺。

亚麻纤维预处理的试验研究经机理分析和正交设计,基本上可以达到以经济的成本、合理的工艺条件、简易的操作方法实现既定目标——改善亚麻纤维的弹性及柔软性能、提高纤维细度及卷曲度的目的。因此,以实验室得出的细化和改性工艺条件和参数扩大试验,并对改性亚麻纤维与绢混纺可行性,在学校现有的机器设备上,进行小规模试纺探索,考察工艺实效及后道工艺的可行性,为以后进一步加工提供参考。

然而,受机器设备试验条件的限制,放弃长纤维混纺路线而采用棉型短纺路线,选择长度较短绢丝与亚麻纤维进行混纺,探讨经过预处理后的纤维是否具有纺纱的可行性。

一、 试验原料的选择

1、 改性亚麻纤维:

1) 工艺流程

选择同一批落麻纤维作为原料,选择最优脱胶及改性工艺对纤维进行预处理加工,工艺流程如下所示:

落麻→沸水浸煮→预酸处理→化学碱煮→酸漂洗→给油→脱水→环氧交联→改性→脱水→抖麻→上油→烘干→烘焙

注:考虑到试验碱液消耗,没有对小样采用碱性工艺

2) 改性亚麻物理性能指标

表 7-1 改性亚麻物理指标

物理指标	改性麻	原麻	幅度%
平均细度(Nm)	1832	474	244
豪特长度(mm)	47.72	108.21	57.75
豪特长度 CV%	47.32	57.56	17.79
断裂强度(cN/dtex)	2.63	4.65	43.4
断裂伸长 (%)	3.01	4.26	29.3
E_{BT} (cN/tex)	47.587	448.541	89.39
平均卷曲数(个/25mm)	12.77	4.20	204.05

2、绢丝纤维

绢丝纤维选择由厂家提供的三道落绵，其基本物理指标如下表所示：

表 7-2 绢丝纤维基本物理指标

平均细度	8300Nm
平均长度	35.7mm

3、混纺比的选择

麻条定重：3.15g/m

绢条定重：2.79g/m

并条根数：麻：绢=2:6

实际混纺比：麻：绢≈5：75

4、混纺路线

罗拉式梳麻机 CZ191→棉式并条机 A272F (3道)→JE512粗纱机→细纱试验机

二、混纺绢亚麻纱物理性能

1、拉伸断裂性能

纱线拉伸断裂性能的测试使用单纱强力拉伸仪 XL-1。

测试条件：隔距 200mm，拉伸速度 500m/min，

附加张力 $0.5 \pm 0.1 \text{cN/dtex}$ ，纱线细度：40Nm

试验结果：纱线平均拉伸强度为 185.4cN，CV% 为 36.05%，断裂伸长为 2.81%，CV% 为 2.71%。因此，纱线强力不匀情况比较严重，断裂性能也偏小。

2、USTER 条干试验分析

试验使用 YG135G 型条干均匀度测试分析仪，使用标准为：GB/T3292-97，引用标注 GB6529-86，GB8170-87。

测试条件：测试速度：50m/min，纱线特数：25tex

Uster 条干试验结果数据：

CV%：32.7%

粗节（1/1000m）：1184

细节（1/1000m）：650

麻粒（1/1000m）：1437

三、混纺纱外观效果

由于受试验条件和机器设备的各种限制，未能对亚麻纤维进行比较合理的加工处理，且并条设备状态的也同样达不到均匀混合的目的，不能使绢麻条的条干均匀度达到预想的良好状态。因此，混纺纱线条干的不均匀、纤维混合不均匀以及纤维状态的不理想，使最终纱线不具有良好服用性能，并且各项物理指标不具有实测的目的。

通过与未经过预处理亚麻与绢混纺纱外观效果图样的对比，来初步反映经过改性过后亚麻与绢纺纱的可行性。

粗纱外观效果比较：

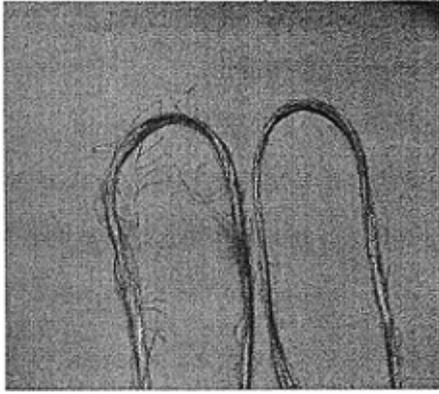


图 7-1 未经过预处理粗纱效果图

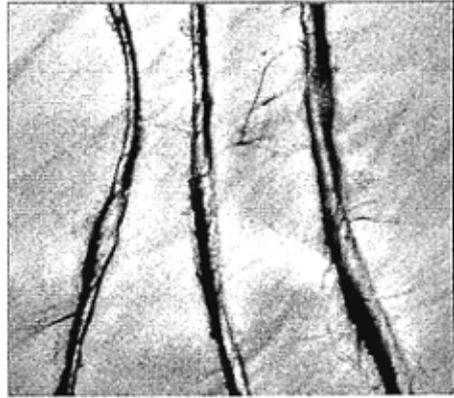


图 7-2 经过预处理粗纱效果图

细纱外观效果:

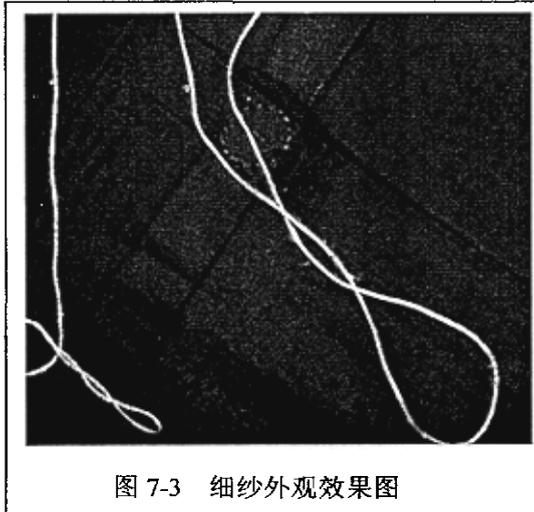


图 7-3 细纱外观效果图

通过两种纱线外观效果的对比，我们可以明显的看出：

- a) 未经过预处理的亚麻纤维不能与绢纺制细纱，粗纱条干差且很多亚麻纤维以毛羽的形式暴露在纱线表面，亚麻纤维束和绢丝纤维之间的抱合较差，纱线结构松散，在后加工过程中，落毛非常严重。经过烧毛处理后的纱线，几乎不具有利用性。
- b) 经过预处理后的亚麻纤维，物理状态已经有明显的提高，纤维细度、长度与绢丝之间的差异大大减小。亚麻纤维的化学改性，赋予了其更好的柔软性能与卷曲性能，有效增加了纤维与纤维之间的抱合力。因此，从外观来看，亚麻毛羽有显著的减少，混纺纱线可以进行细纱加工，条干也

比较理想。

四、 纺纱总结与分析

- 1、 纺纱过程比较顺利，试验亚麻手感柔软，说明脱胶改性对纤维已经起了比较明显的作用。但由于在大锅试验过程中，各种工艺参数难以控制，不能准确达到预定要求，且浴比也与小锅试验有明显的不同，因此对于反应进行得是否彻底还有待检测。
- 2、 在开松梳理机器设备选择时，由于只能提供罗拉式麻梳理机已经棉型并条机，不得不放弃绢型长纺路线而采用棉型短纺路线，加大对亚麻纤维的梳理强度，进一步降低纤维长度。并且发现，经过梳理以后的亚麻，其纤维细度有一定的降低。因此，可以认为梳理以及后道并条过程有利于进一步降低亚麻纤维的细度。
- 3、 由于无麻型精梳设备对粗梳亚麻纤维进一步梳理，且并条设备状态不理想，难以实现减少纤维的弯钩、提高纤维之间的平行顺直度以及纤维长度细度的均匀性的目的，造成最终麻条质量比较差，主要体现在：长度整齐度差，细度均匀性差，麻条条干不均匀，绢麻混合很不均匀，麻条中亚麻弯钩比较多。这些都对后道加工质量有很大的影响。
- 4、 由于设备状况及试验条件的限制，未能对各项加工工艺参数进行比较合理的优化设计，直接采用以往纺纱经验进行粗纱以及细纱加工，因此最终纱线质量不理想。

小结：亚麻纤维经化学脱胶已经改性加工，纤维及半制品性能得到良好改善，这与我们实验室进行的试验结果是完全一致的。由于纺纱试验条件的限制，试纺的成纱质量虽较未改性纤维有明显的提高，但并未达到实际服用加工要求。因此，从总体而言，亚麻与绢丝的预处理对顺利纺制理想的亚麻绢混纺纱线有决定性的作用，

但亚麻纤维与绢丝的混纺纺纱工艺有待针对其性能的特点进一步探索和调整。

第八章 结论

本论文主要由四部分构成：亚麻纤维化学脱胶细化工艺的研究及优化理论分析、亚麻纤维环氧交联改性工艺分析及纤维物理性能测试评定、亚麻纤维浓碱改性工艺分析及纤维性能和亚麻绢丝混纺纱线小样试验。

一、试验总结

1、亚麻纤维化学脱胶工艺的研究及优化

亚麻与绢丝混纺纱线纺纱加工要求决定了对亚麻落麻纤维的脱胶属于部分脱胶。在保证纤维长度满足混纺工艺的前提之下，采用合理的化学工艺配置，均匀地脱去纤维间部分胶质，降低纤维细度，并达到一定工艺长度要求。经过化学脱胶处理，亚麻纤维长度降低 58%，细度提高 244%，柔软度提高约 90%。

在化学脱胶工艺中，碱液浓度与碱煮时间成为主要分析对象。在对它们经过充分单因子分析试验以后，采用二次通用旋转设计优化工艺配置，合理选择处理工艺，以达到最优脱胶效果。

在脱胶过程中，沸水预煮、浸酸及其它工艺也有不可忽视的作用，特别是高效脱胶助剂的加入，对提高脱胶效率，改进脱胶麻物理外观质量，也非常重要。

2、环氧交联改性工艺及纤维性能研究

环氧化合物的交联改性使亚麻纤维大分子链之间形成长短各异的醚键连接的交联网络。以单根亚麻纤维为研究对象，通过对纤维轴向压缩弯曲性能研究评价环氧化物交联改性对亚麻纤维柔软性能的影响。试验结果显示环氧化合物的交联改性对亚麻纤维的柔软性能有一定程度改善。X 衍射结果分析显示，交联剂的参与使纤维大分子链间距变大，阻碍焙烘过程中水化纤维非晶区的再结晶，纤维的柔软性能得以改善。

3、浓碱改性工艺及纤维性能研究

经过浓碱改性后的亚麻纤维不管是从纤维外观还是其物理性能都发生了明显的改变。试验结果显示，浓碱浓度、浸碱时间与浴比在亚麻纤维浓碱改性中是十分重要的参数。浓碱改性程度的加大，虽然能明显能改变纤维内部结晶状态和纤维表面形状，但也不可避免的给纤维素本身带来结构性的破坏，如断裂强度的降低。因此进行科学的正交化设计，能综合考虑各种因素的作用，选择合理工艺配置，有很好的现实意义。

4、改性脱胶麻与绢混纺试验分析

以优化设计的方案为基础，将改性脱胶麻与绢丝进行混纺，以研究亚麻绢混纺纱线纺制可行性，通过对纱线物理指标及外观效果的评定来验证纤维改性的结果。试验结果显示试验：混纺亚麻手感柔软，纺出纱刺痒感明显减少；与未改性混纺粗纱外观效果相互比较，可以发现条条毛羽明显减少，条干均匀性有明显改善；在纺纱过程中，纺制 40 支 550 捻的麻绢 30/70 纱线时，开车速度约有 6000m/min，断头率有明显改善，这说明脱胶改性对纤维已经起了比较明显的作用。

二、建议与展望

论文虽然暂告一段，但还有许多问题有待进一步深入解决，还有一些对实验的想法和建议。

- (1) 亚麻纤维化学脱胶及细化并不是通过简单化学作用就可以达到令人满意的结果的，它是一个非常复杂的过程，其中涉及到各个方面的知识为基础理论。因此，如何深入研究麻类纤维化学脱胶机理，对更进一步提高和稳定脱胶效果有着十分重要的作用。
- (2) 在碱煮脱胶过程中，单纯地使用某一助剂其效果并不是非常显著，因此有必要考虑复配助剂。助剂复合的原则是根据麻纤维

脱胶原理和反应机理，选择利用有关助剂单体具有的特性，进行最佳的复合，从而产生增效、协同效应，达到缩短煮练时间，深化脱胶效果的目的。

- (3) 由于受到实验条件的限制，大部分的化学脱胶实验均是在常温常压下进行的。若实验条件允许，可进行高温煮练试验，可以加快脱胶进程，使化学药剂均匀渗透，以提高脱胶效果。
- (4) 在对脱胶麻进行化学改性阶段，试验条件的控制受到试验设备与测试条件等多方面限制，并没有考虑所有可能因素，只是对其中的几个主要指标，介绍性的运用了数学方法分析。所以，在以后更好的试验条件下，可以进行更加全面试验分析，以得到更加理想的试验结论。
- (5) 亚麻与绢混纺纱的试验并没有得到理想效果，这受小样试验条件的限制。对混纺纤维的开松等机械处理，由于没有合适的机器与其配置，纱线效果并非达到预想目的，不具有实际参考性。但与未处理亚麻绢混纺纱外观相比，有明显的改善。有理由相信，经过各项最优化设计的脱胶改性工艺处理的亚麻，一定能与绢丝产生比较优良的混纺效果。

参考文献:

- 【1】 李宗道等, 麻类生物工程进展
- 【2】 绢纺学, 纺织工业出版社
- 【3】 肖自珍, 丝绸, 1995 年第二期, p36
- 【4】 亚麻绢混纺织物生产工艺探讨, 辽宁丝绸, 1999 年第四期
- 【5】 刘大威等, 亚麻丝绢湿纺高支纱的研制, 纺织科学研究, 1997 年第二期
- 【6】 于伟东等, 纺织物理, 东华大学出版社 P305
- 【7】 秦淑琪, 亚麻脱胶助剂与脱胶工艺的研究, 精细石油化工, 1996 年 11 月
- 【8】 王晶等, CSZTZ 系列高效苧麻脱胶助剂的研制及应用, 纺织学报, 第 14 卷第 5 期
- 【9】 M.J.Schick, Surface Characteristics of Fiber and Textiles, 1975
- 【10】 Gunnar Heriksson, Influence of Chelating and Mechanical Pretreatment on Enzymatic Retting of Flax, Textile Res.J 67(11),829-836(1997)
- 【11】 王德骥, 苧麻纤维素化学与工艺学, 科学出版社, 北京, 2001: pp.228~232
- 【12】 梁峰等, 苧麻纤维在乙二胺/尿素/水混合液中溶胀时微细结构性能的影响, 苧麻纺织科技, 1992: vol15(1)
- 【13】 苏茂尧等, 纤维素经液氨予处理对其结构和晶型的影响, 麻纺织技术, 1997:6
- 【14】 史勛毅, 麻类纤维烷基变形技术, 专利 89102430, 1989
- 【15】 史勳毅, 少甲醛型麻类变性纤维交联技术, 专利号 91106952.6, 1991
- 【16】 史勳毅, 无甲醛型麻类变性纤维交联技术, 专利号 91106951.8, 1991
- 【17】 Dr N N Mahapatra, Grafting Flax, Indian Textile Journal, November 1998

- 【18】 郭雅琳等, 纤维素纤维表面接枝改性的化学机理, 印染, 2000.7
- 【19】 巫拱生, 亚麻等麻类纤维与乙烯基类单体接枝共聚反应的研究进展 高分子通报, 第3期
- 【20】 王德中, 环氧树脂生产与应用, 化学工业出版社, 北京, 2001
- 【21】 王德中, 上海化工, 化学工业出版社, 上海, 1989: 5, pp.19~20
- 【22】 张元明等, 苧麻纱线生产工艺与质量控制, 中国纺织大学出版社 p304
- 【23】 纺纱原理, 中国纺织大学出版社, p23-26
- 【24】 A. Ansari, G. C. East, and D. J. Johnson, Structure-Property Relationships in Natural Cellulosic Fibres, Part I: Characterisation. J. Text. Inst. 1999, 90 Part 1, No. 4, pp. 469-480
- 【25】 R. Thakur, C. R. Sarkar & Sarmah, Chemical composition of some varieties of ramie and their fiber characteristics. Indian Journal of Fibre & Research. Vol. 24, December, 1999, pp. 276-278
- 【26】 Kyung Wha oh and Eun Ju Jung, Hyung-Min Choi. Nonformaldehyde Crease-Resistant Finishing of Ramie with Glyoxal in the Presence of a Swelling Agent, Textile Res. J. 2000. 71(3), pp. 225-230
- 【27】 D. Knittel and E. Scholmeyer, Technologies for a New Century, Surface Modification of Fibres, J. Text. Inst. 2000: Part 3, pp. 15
- 【28】 蒋挺大, 木质素, 北京, 化学工业出版社, 2001, p1~32
- 【29】 [以色列] M. 刘温、[美] S. B. 赛洛, 杨如馨等译, 印染基本原料和前处理, 中国纺织出版社 1990
- 【30】 邵宽 主编, 纺织加工化学, 北京, 中国工业出版社, 1996, 49-67
- 【31】 丁忠传 杨新伟, 纺织染整助剂, 北京, 化学工业出版社, 1988.9, 57-63

- 【32】 张月云等, 苧麻快速脱胶, 广西化纤通讯, 1979 年 1—2 期
- 【33】 广西化学纤维研究所, 苧麻练变试验第一阶段(苧麻快速脱胶)技术小结, 广西化纤通讯, 1978 年第 2 期
- 【34】 闵乃同, 桂林苧麻脱胶的研究, 纺织学报, 1981 年第 4 期
- 【35】 寻民传等, 苧麻的快速脱胶, 纺织学报, 1981 年第 6 期
- 【36】 卢纹岱, 统计分析, 电子工业出版社, p207-208
- 【37】 于伟东等, 束纤维的拉伸特性与强度—伸长间的关系, 毛纺科技 2002 年第一期, p20
- 【38】 纺织材料学, 中国纺织出版社, p368-371
- 【39】 李汝勤等, 纤维与纺织品的测试仪器及原理, 中国纺织大学出版社, 上海, 1995: pp.185
- 【40】 储才元 刘慧, 毛纤维性能及其长度测试方法研究, 毛纺科技, 1993 年第三期 p53
- 【41】 于伟东等, Optime 的纤维物理性能研究, 东华大学学报(自然科学版), 第 28 卷第一期 2002.2
- 【42】 郁崇文 汪军等, 工程参数的最优化设计, 东华大学出版社 p131
- 【43】 高允彦, 正交及回归实验设计方法, 北京, 冶金工业出版社, 1988
- 【44】 朱伟勇, 最优设计理论与应用, 沈阳, 辽宁人民出版社, 1981.
- 【45】 茆诗松, 回归分析及其实验设计, 上海, 华东师范大学出版社, 1981
- 【46】 中国国家标准汇编 . GB4882-85
- 【47】 李庄海, 概率统计原理和在测量中的应用, 北京, 测绘出版社, 1982.
- 【48】 吴晓燕, 苧麻环氧改性研究分析, 硕士学位论文 2002 年 东华大学
- 【49】 钟海庆, 红外光谱法入门, 化学工业出版社, 北京, 1984
- 【50】 沈德言, 红外光谱法在分子研究中的应用, 北京, 科学出版社, 1982.

-
- 【51】 中西香雨, P.H.索罗曼著, 王绪明译, 红外光谱分析 100 例, 北京, 科学出版社, 1984.
- 【52】 夏马炜, 张肇熙. 高聚物结构分析. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- 【53】 沈钟等, 胶体与表面化学, 化学工业出版社, 上海, 1997: pp.361
- 【54】 Crandall S.H., Dahl N.C., *Introduction to the Mechanics of Solids*, (1978), McGraw-Hill, 577-612
- 【55】 Peirce F.T., *Some Problems of Textile Testing*, J.Textile Inst, (1927), 18, 475
- 【56】 Yu W.D *Effect of the Minimum Diameter and Its Relevant Parameters on Wool Quality*, Journal of Donghua University, (2003), No.3, 11-14
- 【56】 纺织材料实验室教程 中国纺织出版社 p77,p116

附录:

随机方向搜索法求最优解程序清单

```
%fun
%建立求最优点的数学模型
function [ff,gg]=fun(x)
t1=1542.6+66.8*x(1)+125*x(2)+91.5*x(1)^2;
t2=3.088-0.094*x(1)-0.129*x(2)-0.0715*x(1)^2;
t3=57.166-1.643*x(1)-1.8*x(2)-1.5149*x(1)^2;
ff=(t1/1800-1)^2; % 目标函数
% 以下为约束函数
gg(1)=-x(1)-1.414;
gg(2)=x(1)-1.414;
gg(3)=-x(2)-1.414;
gg(4)=x(2)-1.414;
gg(5)=-t2+1.50;
gg(6)=-t3+30;
gg(7)=t3-60;

%suiji
%x0 为初始点, ff2 为目标函数最优值
%clear;
%clc;
N=30; H0=0.1;
%M=input('请输入您要优化的问题中涉及到的变量个数: ');
%x0=input('请 (以 1*M 的矩阵形式) 输入初始点: ');
ee1=0.0001;ce2=ce1;
[ff0,gg0]=fun(x0);
if all(gg0<=0)
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
    x1=ones(N,M);
    for k=1:N
        x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
        [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
    end
    km=find(min(ff));
    [ff1,gg]=fun(x1(km,:));
    kk=0;
    while ~((ff1<ff0)&(all(gg<=0)))
        kk=kk+1;
        if kk>=600
```

```

        break
    end
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
x1=ones(N,M);
for k=1:N
    x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
    [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
end
km=find(min(ff));
[ff1,gg]=fun(x1(km,:));
end
s1=x1(km,:)-x0;
alpha=1.3*H0;
%x2=x0+alpha*s1;
%[ff2,gg]=fun(x2);
x2=x1(km,:);
ff2=ff1;
f0=f0;x3=x2;
while (ff2<f0)
    [ff2,gg]=fun(x2);
    if all(gg<=0)
        alpha=1.3*alpha;
    else
        alpha=0.7*alpha;
    end
    x3=x2;
    x2=x0+alpha*s1;
    f0=ff2;
end
hh=0;
while ~((abs((ff2-ff0)/ff0)<=ee1)&&(norm(x3-x0)<=ee2))
    hh=hh+1;
    if hh>=10000001
        break
    end
    x0=x3;
    ff0=ff2;
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
x1=ones(N,M);
for k=1:N
    x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
    [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
end
km=find(min(ff));

```

```
[ff1,gg]=fun(x1(km,:));
kk=0;
while ~((ff1<ff0)&(all(gg<=0)))
    kk=kk+1;
    if kk>=5000
        break
    end
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
x1=ones(N,M);
for k=1:N
    x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
    [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
end
km=find(min(ff));
[ff1,gg]=fun(x1(km,:));
end
s1=x1(km,:)-x0;
%alpha=1.3*H0;
%x2=x0+alpha*s1;
%[ff2,gg]=fun(x2);
x2=x1(km,:);
ff2=ff1;
x3=x2;
f0=ff0;
while (ff2<ff0)
    [ff2,gg]=fun(x2);
    if all(gg<=0)
        alpha=1.3*alpha;
    else
        alpha=0.7*alpha;
    end
    x3=x2;
    x2=x0+alpha*s1;
    ff0=ff2;
end
[ff2,gg]=fun(x3);
end
x3
ff2
hh
else
    disp('初始点不可行! ')
end
```

```

%zx
clc;
clear;
M=input('请输入您要优化的问题中涉及到的变量个数: ');
lim1=input('请输入第一个变量的下限和上限(以向量形式表示): ');
lim2=input('请输入第二个变量的下限和上限(以向量形式表示): ');
disp('显示结果中的 x0、x3、ff2 及 hh 分别表示初始点、局部最优
点、局部最优值和程序大的循环次数。')
K=10;
tra=randperm(K);
a=linspace(0.7*lim1(1),0.7*lim1(2),K);
trb=randperm(K);
b=linspace(0.7*lim2(1),0.7*lim2(2),K);
for s=1:K
    x0=[a(tra(s)),b(trb(s))]
    suiiji

disp('-----')
disp('-----')
end
%for s=1:K
%    x0=[a(s),b(K-s)]
%    suiiji
%    pause(10)
%
disp('-----')
disp('-----')
%end
disp('完成! ')

```

程序说明:

fun 为欲优化的目标函数及其约束函数, 其中 ff 为目标函数, gg 为约束函数。

注意: gg 中的各个函数均须写成规范形式(例如 $x1-2*x2>0$ 要写成 $-x1+2*x2$)。

文件 suiiji 和 zx 为自动的和均匀随机的抽取若干初始点进行搜索最优点的程序, zx 为主文件, 只需在 matlab 命令窗口中键入 zx 并回车即可执行。

附录：

发表文章：

- 1、张玮，劳继红，姜蕙 亚麻与绢丝转杯纺纱工艺研究 丝绸 2003 年 8 月
- 2、张玮，张元明，章悦庭 环氧化合物在苧麻纤维改性中的应用 2005 年 1 月