

摘 要

（苧麻纤维是我国的特产，由于其吸湿散热、防腐抑菌等优良品质以及透气滑爽的感觉性能具有良好的市场前景。尽管苧麻纤维的制成品与同规格的棉织物比较，透气性、散湿性、硬挺性能都有明显优势，由于苧麻纤维的内部分子链结构特点导致其穿着过程中产生的皱褶难以回复，织物毛羽与皮肤接触时容易产生刺痒感，一定程度上阻碍了苧麻纤维的市场推广。）✓

本文在理论和实践上对改善苧麻纤维的弹性及柔软性能进行了较为深入的研究。开发了一种新的苧麻纤维环氧化合物交联剂，通过交联改性对苧麻纤维吸湿性能、强伸性能、轴向压缩的弯曲性能以及纱线的回弹、织物风格的影响的研究，探索其最优改性工艺。

（新的苧麻纤维环氧化合物交联剂以双环氧基为特征官能团，由乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丙三醇分别与环氧氯丙烷制备链节长短、结构的不同 6 种交联剂：二缩水甘油醚（I）、乙二醇二缩水甘油醚（II）、甘油三缩水甘油醚（III）、二甘醇二缩水甘油醚（IV）、三甘醇二缩水甘油醚（V）和环氧丙烷（VI）。）✓

（一定浓度交联剂与水化苧麻纤维作用，在一定焙烘温度和焙烘时间下与纤维大分子链之间形成以醚键连接的长短不一的交联网络。论文从纤维吸湿性能和强伸性能这两个能够反映醚键及交联网络效应的指标出发，探讨不同的试验条件对苧麻纤维性能的影响规律。在正交设计的基础上，对改性苧麻纤维进行轴向压缩试验，分析交联反应对纤维弯曲刚度、柔软性能的影响，并在试验基础上综合评价获得环氧化合物与苧麻纤维交联的最佳改性工艺条件，优化结果以 5%—130℃—3min、5%—130℃—5min 工艺条件的改性效果配合最为理想。）✓

（为验证纱线及织物水平上的交联改性效果，试验设计对直接改性处理的纱线进行强伸性能和弹性回复性能的测试，对直接改性处理的织物进行悬垂度、硬挺度和褶皱回复性能的测试，从纤维分子结构的角度分析改性对纱线及织物性能的影响。苧麻纱线直接改性后由于纱线抱合疏

松,纤维受到拉伸时的摩擦阻力下降,导致纱线拉伸断裂强力略有下降;同时,由于单根纤维的内部结构改变,纤维的断裂伸长又略有上升的趋势;通过定伸长拉伸回复弹性试验,研究改性苧麻纱线在1%伸长下的回复性能,结果显示改性苧麻纱线比未改性纱线提高近8个百分点,很大程度上改善了苧麻纱线的弹性回复性能。织物水平上的风格测试显示,硬挺度比未改性织物减少0.3~0.6左右,悬垂度下降近10个百分点,褶皱回复更是提高20°左右。环氧化合物交联改性由于对纤维的内部结构的改变将带来纱线和织物一系列力学性能、基本风格的改善。

选择纤维改性性能优良、成本低廉的IV型交联剂及相应的工艺在湖南洞庭苧麻纺织印染厂试用,试验结果证明苧麻纤维经环氧化合物交联改性,纤维半制品性能得到良好改善。成纱质量较未改性纤维还有一定差距,改性苧麻纤维的纺纱工艺有待针对性地进行探索和调整。

论文从环氧化合物交联剂的制备、苧麻纤维化学改性工艺、纤维物理性能测试、纱线与织物的物理性能和风格测试以及工厂试纺结果全面考察环氧化合物交联剂与苧麻纤维的改性效果:纤维弹性、柔软性能得到明显改善,改性工艺简单、交联剂成本低廉、交联反应完全无污染,具有极大的商业价值及实践可操作性。基于本课题的研究结果,我们已申请了国家专利,申请号:02145010.2《一种苧麻纤维及其织物的柔软改性处理方法》。

关键词:苧麻纤维 环氧化合物 化学改性

Research of Elasticity and Flexibility of Ramie Fiber

Abstract

Ramie is one of Chinese special local products, which has a favorable expectation for its good function of hygroscopicity, dispersion, antiseptis and bacterial inhibition. Ramie fabric has many advantages over cotton fabric, especially in air permeability, dispersion and stiffness, while the interior molecular chain makes it difficult to elastic recovery when rumples appeared on the wear. Furthermore, prickles come into being when the filoplume gets to skin, which impedes the marketing promotion of ramie in some degree.

In this paper, based on the research of modifying the flexibility and softness of ramie fiber, theoretically and practically, a kind of new epoxy-reagent was developed to improve the moisture regain, tenacity and bending rigidity of fiber, elastic recovery of yarn and characteristics of fabric by cross-linking with ramie fiber, and to explore the optimum conditions.

Bi-epoxy group is the primary character of the new reagent, which is the ending product of epoxy chloropropane reacting respectively with glycol, diglycol, glycerin, propylene-glycol, triglycol. Six kinds of different products can be obtained, including diglycidol ether (I), glycol diglycidol ether (II), glycerin triglycidol ether (III), diglycol diglycidol ether (IV), triglycol diglycidol ether (V) and epoxy propane (VI).

In the certain conditions of concentration, temperature and time, epoxy-reagent interacts with damp ramie fiber and cross-linking nets, constructed by ether linkage, short or long, were left among the molecular chains. In this paper, moisture regain and breaking tenacity, which were the two representatives of ether linkage and cross-linking nets, were chosen to evaluate the effects of interaction and to discuss the regulations of these effects influenced by different conditions. On the base of optimization, the strength compressed along modified fibers was measured. With the analysis of fibers' bending rigidity and pliability influenced by cross-linking, the optimized conditions of the treatment of ramie fiber were obtained, viz. the conditions of 5%—130°C—3min and 5%—130°C—5min.

In order to validate the modified effects of yarns and fabrics in the base of molecular structure, tenacity and drawing-recovery tests were operated aiming at directing modified yarns. Drapability, stiffness and elastic recovery were operated aiming at fabrics as well. For the lower cohesion of modified yarns, the friction of fibers

decreased, which is the result of the lower tenacity of modified yarns. While elongation increased for the cross-linking nets acted in the molecular chain. The yarns drawing-recovery was tested with the elongation of 1%, which was improved about 8 percentage points. The drawing-recovery was meliorated much after modifying. The results of fabric characteristic figure that stiffness decreased 0.3~0.6, 10 percentage points up of drapability and creases recovery increased over 20°. The changes of interior structure of fiber brought about by epoxy modification would influence yarns and fabric greatly.

For the low cost and favorable function of the reagent V and the optimum conditions were practiced in Dongting Ramie Textile, Dyeing & Finishing Mill of Hunan. Practice result showed that the specific items of semi-products were improved much, while the facility and conditions should be explored and adjusted to get the high quality ending products.

With the all-around study of the preparation of epoxy reagent, modified conditions, physical function tests of fiber, yarn and fabric, and the practice result of mill, we can get the conclusion that considering simple operation, non-pollution and low cost, the flexibility and softness of ramie fiber were improved obviously, which provide the promoted value and great feasibility. According to the result of research, we applied for a patent, the patent number is 02145010.2, viz. a modification method of softness of ramie fiber and fabric.

Written by: Wu Xiaoyan
(Major in Textile Engineering)

Directed by: Zhang Yuanming

Key Words: Ramie Fiber, Epoxy-compound, Chemical Modification

目 录

└─┬─┐ 文摘

└─┬─┐ 英文文摘

└─┬─┐ 第一章综述

└─┬─┐ └─┬─┐ 第一节苧麻纤维弹性及柔软性能研究的重要意义

└─┬─┐ └─┬─┐ 第二节苧麻纤维化学改性及进展

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1. 苧麻纤维化学改性机理

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2. 苧麻纤维化学改性现状

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 3. 苧麻纤维化学改性的新进展

└─┬─┐ └─┬─┐ 第三节环氧化合物化学改性作用机理

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1. 环氧化合物在纺织整理方面应用简介

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2. 环氧化合物作用机理

└─┬─┐ └─┬─┐ 第四节课题研究重点

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1. 研究目标

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2. 研究重点

└─┬─┐ 第二章苧麻纤维化学改性研究

└─┬─┐ └─┬─┐ 第一节多元醇缩水甘油醚环氧化合物的制备

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 一、前言

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 二、试验部分

└─┬─┐ └─┬─┐ 第二节苧麻纤维与环氧化合物交联反应研究

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 一、前言

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 二、试验方案

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 三、结果与讨论

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 小结

└─┬─┐ 第三章环氧化合物改性对苧麻纤维吸湿及强伸性能的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ 第一节交联改性对纤维吸湿性能的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 一、试验方法

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 二、结果与讨论

└─┬─┐ └─┬─┐ 第二节交联改性对纤维强伸性能的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 一、试验部分

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 二、结果与讨论

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 小结

└─┬─┐ 第四章环氧化合物改性对苧麻纤维柔软性能的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ 第一节 纤维轴向压缩研究

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 一、测试仪器及原理

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 二、纤维轴向压缩测试方案

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 三、纤维轴向压缩测试的结果与分析

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 小结

└─┬─┐ 第五章改性纱线、织物弹性及柔软性能研究

└─┬─┐ └─┬─┐ 第一节改性纱线的力学性能研究

1	一、纱线拉伸性能研究
2	二、纱线回弹性能研究
3	第二节改性织物弹性及柔软性能研究
4	一、织物性能测试设计
5	二、测试结果与分析
6	小结
7	第六章苧麻纤维的环氧化合物改性实践研究
8	第一节第一次湖南洞庭苧麻纺织印染厂交联改性试验
9	一、工艺流程
10	二、化学改性溶液配方
11	三、试验操作
12	四、试验数据
13	五、试纺过程情况概括
14	六、试纺总结与分析
15	第二节第二次湖南洞庭苧麻纺织印染厂交联改性试验
16	一、工艺流程
17	二、纤维及纱线的物理性能测试
18	小结
19	第七章结论
20	参考文献
21	附录
22	致谢

第一章 综 述

第一节 苎麻纤维弹性及柔软性能研究的重要意义

随着人们物质生活水平的提高,人们对服装的穿着舒适性的要求也越来越高,要求服装对人体有更好的协调和更多的服用功能。作为服装构成的最主要部分——面料,必须具有良好的品质、风格和合理的价格。人们是否感到服装舒适不仅与面料和服装的物理性能和特性有关,还与人们的活动方式、环境条件以及人们的心理、生理因素有关。在一定条件下,影响人们着装后舒适性感觉的主要感觉有以下几个方面:(1)服装的热、湿传递平衡;(2)接触(或触觉)舒适性;(3)视觉舒适性。目前,消费者对服装面料的选择已不再囿于颜色花型等视觉效果上,而更多的转向对面料本身品质特征及穿着舒适感方面。因此织物穿着舒适性将成为面料选择、交易的首要影响因素^{[1][2]}。

其中,触觉舒适性对人体起着最为直接的影响。一般认为,触觉舒适性与织物同人体之间的相互力学作用关系有关。这种力学作用可以是衣服协同和人体运动伴随而来的弯曲变形、压缩皱褶,也可以是织物与人体皮肤表面接触的微观刺扎。

而苎麻织物其与生俱来的褶皱回复差、刺痒感等问题,一直是制约苎麻面料推广与应用的主要难题。苎麻纤维作为“中国草”,是我国特有的纤维原料,年产量约占全球总年产量的90%。由于其吸湿散热、防腐抑菌等优秀品质以及清凉滑爽感观性能,发达国家一般将其作为高档时装和生态纺织面料,国内亦具有相当的市场^[1]。因此,研究苎麻织物的弹性及柔软性能,改善国产苎麻面料的舒适性有着极为重要的现实意义。

第二节 苎麻纤维化学改性及进展

苎麻纤维是初生韧皮纤维,与棉纤维相比较具有杨氏模量高、聚合度大、单纤强力大等特点^{[3][4]}。尽管苎麻织物与同规格的棉织物比较,透气性、散湿性、硬挺性能都有明显优势,但由于苎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。究其原因,织物产

生刺痒感主要由(1)单根纤维的刚度；(2)织物表面的毛羽的数量和长度；(3)织物组织的稀密程度；(4)染整加工的影响等四方面因素决定^[5]。苧麻纤维除聚合度大、结晶度高、模量大、刚度大之外，纤维较粗截面积大，决定了受外力时不易弯曲。当这种坚硬的纤维末端与皮肤接触时就会刺激神经系统，若这种刺激是较轻微往复或间歇式的，将产生搔痒感；如果刺激较重或很剧烈，将产生刺痛感。消除刺痒感主要有机械方法(机械揉搓、机械挤压和机械包缠)、化学方法(化学改性、碱量处理和柔软处理)以及生物化学方法(纤维素酶)^{[5][6][7]}。本课题着重从化学改性方法入手，探讨苧麻纤维在不同的化学改性试剂作用下的反应机理及表观效果。

1. 苧麻纤维化学改性机理^[8]

众所周知，苧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，而苧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. 苧麻纤维化学改性现状

我国苧麻纤维的化学改性工作已将近 50 年历史，根据选择不同的溶胀剂呈现不同的工艺路线，基本可以分为以下三类：

- (1) 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；
- (2) 乙二胺/尿素/水混合液改性；
- (3) 液氨处理。

2.1 碱法改性

碱法改性是迄今为止唯一能进入工业化生产的改性工艺,绝大部分现行改性工艺均在浓碱溶胀生成碱纤维素进而选择不同的消晶方式的基础上进行。实验证明,苧麻纤维在烧碱溶液 170g/L 的浓度下产生最大的溶胀度和伸长率,而后置于硫酸浴内分解消晶,碱纤维素与酸直接进行中和反应,钠离子的水化作用减缓了水分子向纤维素大分子的扩散速度,同时减缓硫酸的扩散速度,在纤维素内部产生溶胀作用,从而降低结晶长度,使苧麻纤维在提高断裂伸长的同时改善苧麻纤维的勾强和干强^{[9][10][11]}。

纤维素材料的消晶程度取决于溶胀剂移出方式。在溶胀状态下纤维素分子链彼此相互分离,如若不采取一定方法控制(如酸浴),纤维素分子链又会因氢键的重新形成而相互紧密靠拢。为避免重结晶现象发生,人们采取不同的溶胀剂移出方式保持消晶效果。以碱法改性为基础的改性方法保持消晶效果途径如表 1-1 所示:

表 1-1 碱法改性系列工艺作用方法及机理

改性方法	保持消晶效果方法	作用机理
传统碱法	直接硫酸浴并添加硫酸锌、硫酸镁	钠、锌离子与纤维素结合留在疏松的纤维素分子中
碱-尿素	尿素浸渍	尿素的水化作用迫使已为碱液润湿充满的微纤间隙扩大,纤维进一步溶胀
磺化	二硫化碳磺酸化	纤维素醇羟基(伯、仲)的酯化反应
乙酰化	含催化剂醋酸液浸渍	纤维素链上引入乙酰基,以阻碍纤维素链的重新靠近形成氢键,保持碱消晶的溶胀效果
烷基化	碱法溶胀时添加异丙醇进行烷基化	烷基取代基组织已高度膨化的退膨作用

在碱纤维素基础上进行纤维改性,纤维卷曲和勾强提高、初始模量下降,纤维抱合效果增加,从而使混纺成纱强力和断裂伸长有较大幅度增加,细纱断头率显著降低,织物耐磨性、抗皱性和染色力亦有一定程度改善。

2.2 乙二胺/尿素/水混合液改性

与浓碱的作用相似,乙二胺/尿素/水的混合液对苧麻纤维有晶内溶胀和消晶作用。苧麻纤维不经浓碱浸渍处理而直接放入混合液进行化学改性,随着乙二胺浓度的增加,产生由晶间溶胀到晶内溶胀现象;当混

合液中的乙二胺浓度增加到引起晶内溶胀条件的时候(如 73%), 尿素组分会同时在晶区有消晶作用^[12]。

2.3 液氨处理

与棉纤维的液氨丝光处理相似, 液氨丝光是一种高档的处理技术, 各种工艺参数对纤维微结构的变化影响尚研究不多。苧麻纤维液氨处理中, 无论采取什么去氨方式, 纤维均能得到较好膨化, 说明液氨作为膨化剂对苧麻纤维的微观结构有明显的消晶和取向作用^[13]。

3. 苧麻纤维化学改性的新进展

就苧麻纤维化学改性的方法而言, 我们最关心的是苧麻纤维物理性能指标的改变和提高, 以改善其可纺性。关键在于如何取得最大溶胀效果以求得更佳的纤维卷曲和断裂伸长、勾强、弹性, 同时又保持足够的纤维强度。苧麻纤维的化学改性由初期沿着烧碱、液氨丝光作用原理和利用预溶胀和羧基取代的纤维素酯化和羟基取代的纤维素醚化原理, 向着更深入的方向发展。特别是在“绿色纺织”的要求下, 最大限度节省能耗、减少污染、降低工业对人体的伤害, 研究者们开始着眼于新的化学改性方法。最新公布的改性方法有基于碱纤维素的麻纤维羟烷基改性技术和无甲醛型麻类改性纤维交联技术。

3.1 麻纤维羟烷基改性技术^[14]

在浓碱作用下, 苧麻纤维素非晶区发生膨润生成碱纤维素, 不同于传统的碱改性方法, 碱纤维素进一步与环氧乙烷或环氧烷烃作用, 使其作为交联剂穿插在非晶区生成羟乙基, 或羟烷基。可以预见, 纤维素大分子链因为交联剂的进入进而防止在干燥过程中已破坏的结晶形成更致密的重结晶。由于纤维的结构发生变化, 产生的应力使纤维发生扭曲, 呈现出外观卷曲, 同时使纤维的刚性亦发生改变, 大大降低了纤维的初始模量增加了纤维的抱合力(由于改性苧麻纤维的卷曲度与纤维节结的膨胀呈竹节状, 使纤维的抱合力大为增加)。

同时, 测试结果表明: 与未改性纤维比较, 初始模量下降到未改性前的 $\frac{1}{3}$, 即纤维的刚性减小柔性增大; 卷曲度大大增加, 改性前几乎没有卷曲, 而改性后卷曲度几乎接近羊毛而且是永久性卷曲。由于苧麻纤

维通过羟烷基化处理刚性减小, 柔性增大, 卷曲度大大增加, 使得纤维的可纺性能即纺纱的支数提高从而大大提高麻纺织的经济效益。

3.2 无甲醛型麻类改性纤维交联技术^[15]

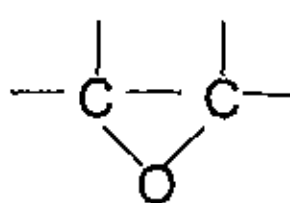
与麻纤维羟烷基改性技术相似, 无甲醛交联技术采用乙二醛、二羟基乙烯脲、聚缩醛、 β -二羟基乙基矾、丙二醇、二缩水甘油醚、硝基烷烃等其中任一种不含甲醛的交联剂, 在催化剂存在情况下碱纤维素浸渍其中, 再挤干经高温焙烘交联。改性后纤维在柔软性、挠曲性、回弹性、耐疲劳性等方面均得到一定程度的改善, 从而使纤维的物理机械性能更为理想。改性后纤维还具有较好的吸湿与抗静电性能, 制成的织物较之化学纤维织物舒适、透气、少沾污, 更合乎穿着卫生条件。

现有的化学改性方法, 碱法改性方法系列存在烧碱消耗大的实际操作问题, 液氨成本较高, 而乙二胺的毒性又为工艺要求造成一定的难度。我们可以借鉴、采用的化学改性方法还有很多, 利用诸如 $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ 、 $\text{ONC}-\text{R}-\text{ONC}$ 、 $\text{ClOC}-\text{R}-\text{COCl}$ ^[16] 等具有高度活性的分子与纤维进行接枝、交联以达到改性效果的方法已有专利报道。特别是有取向的选择分子中 R 基链的类型、大小已是今后苧麻纤维化学改性的一个重要发展方向。苧麻纤维的化学改性将继续立足于由单纯的溶胀、消晶作用的接枝化学反应向功能化纤维方向进一步深入发展。

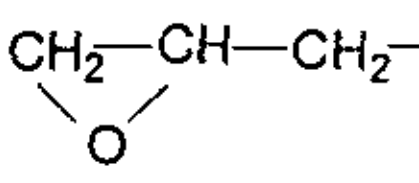
第三节 环氧化合物化学改性作用机理

1. 环氧化合物在纺织整理方面应用简介

环氧树脂 (Epoxy Resin) 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链的高分子预聚物。

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别地

称为环氧树脂^[17]。环氧化合物中的环氧基() , 又称缩水甘油基) 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、酸酐等多官能团的化合物加成, 发生交联反应生成三维网状结构的大分子^[18]。

近年来,人们利用环氧化合物对织物进行改性做了大量的研究工作,如应用于真丝泛黄、易皱、易起毛缺点的改善以及羊毛纤维的细化拉伸^{[19][20]}。具体产品如环氧改性硅油,由于其分子结构中存在的环氧基团能与纤维中羟基及其他助剂的官能团形成共价键,从而取得耐久的处理效果^[17]。相关报道显示,这些研究为推动当前织物化学改性技术和织物的穿着舒适性做出了有益的贡献。

2. 环氧化合物作用机理

研究苧麻纤维弹性及柔软性能,首先要对纤维的弹性变形做宏观和微观的分析。纤维弹性是纺织纤维的一项重要力学性质,全面衡量纤维的弹性应包括:

- (1) 纤维的弹性模量;
- (2) 变形的回复能力;
- (3) 断裂伸长。

纤维的弹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。绝大多数纺织纤维系线性高分子链,在非晶区中,分子链段的变形受到相邻分子链间次价键力的作用。当纤维受到外界拉伸压缩作用时,不仅会产生可恢复的弹性变形,同时也伴随着随时间逐步回复的缓弹性变形和不能回复的塑性变形^[2]。从分子水平上讨论,可回复的弹性变形是拉伸分子内或分子间结合键的作用,不可回复的塑性变形是由于结合键的断裂,在新位置上形成新的结合键。

采用双官能团小分子链环氧化合物作为苧麻纤维化学改性剂除去其明显的改性效果以外,在操作方面主要有以下几个原因:

- (1) 环氧基的显著活性和可控制性;
- (2) 简单的分子结构有利于交联剂在纤维素内的渗透;
- (3) 环氧化合物的自身结构特性所决定的清洁、无污染生产。

环氧基在一定温度、浓度、催化剂的条件下与纤维素大分子链上的羟基作用,生成网络结构。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下:

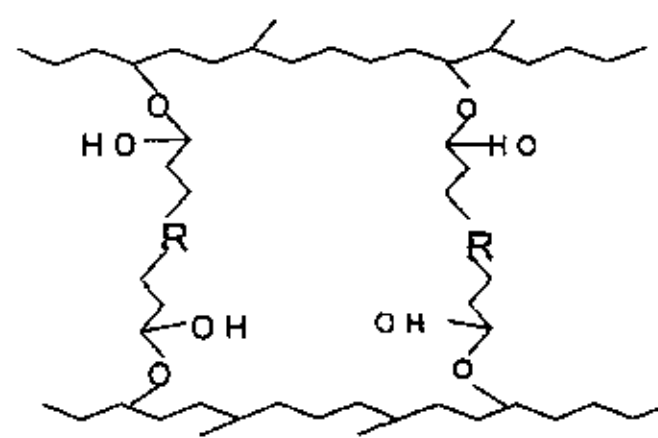


图 1-1 纤维素分子链交联示意图(简图)

从反应结构简图可以预见，当纤维受力拉伸、压缩而导致大分子链滑移时，网状交联的存在使大分子链能够在较短时间内达到回复，提高苧麻织物的弹性回复性能。同时，纤维素大分子链间的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ 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能。

寻求利用环氧化合物对苧麻纤维改性的工艺流程、工艺参数，进一步探索双环氧基对纤维素纤维的改性机理和影响因素成为改善苧麻纤维弹性、柔软性能的关键所在。

第四节 课题研究重点

1. 研究目标

开发以环氧基为官能团的化学改性试剂，通过化学交联反应改善苧麻纤维的吸湿性能、拉伸断裂性能、弹性、褶皱回复性能及柔软性能，探究在纤维脱胶完成后直接完成交联改性的新工艺，消除现有工艺高成本、高污染的不良影响。

2. 研究重点

- (1) 环氧化合物的制备；
- (2) 环氧化合物与苧麻纤维素反应的效果及控制；
- (3) 改性苧麻纤维物理性能测试及结果分析；
- (4) 改性工艺的确定；
- (5) 纱线、织物的改性效果。

第二章 苎麻纤维化学改性研究

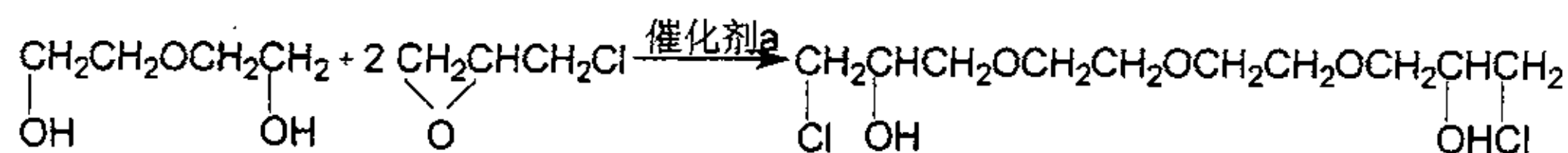
在明确环氧化合物对苎麻纤维化学交联的理论基础之后,寻找一种合适的环氧交联剂并摸索一套适合的工艺参数是本论文的主要任务。试验设计合成不同链长的环氧化合物,考察在不同温度、浓度、焙烘时间等条件下不同的作用效果。

第一节 多元醇缩水甘油醚环氧化合物的制备

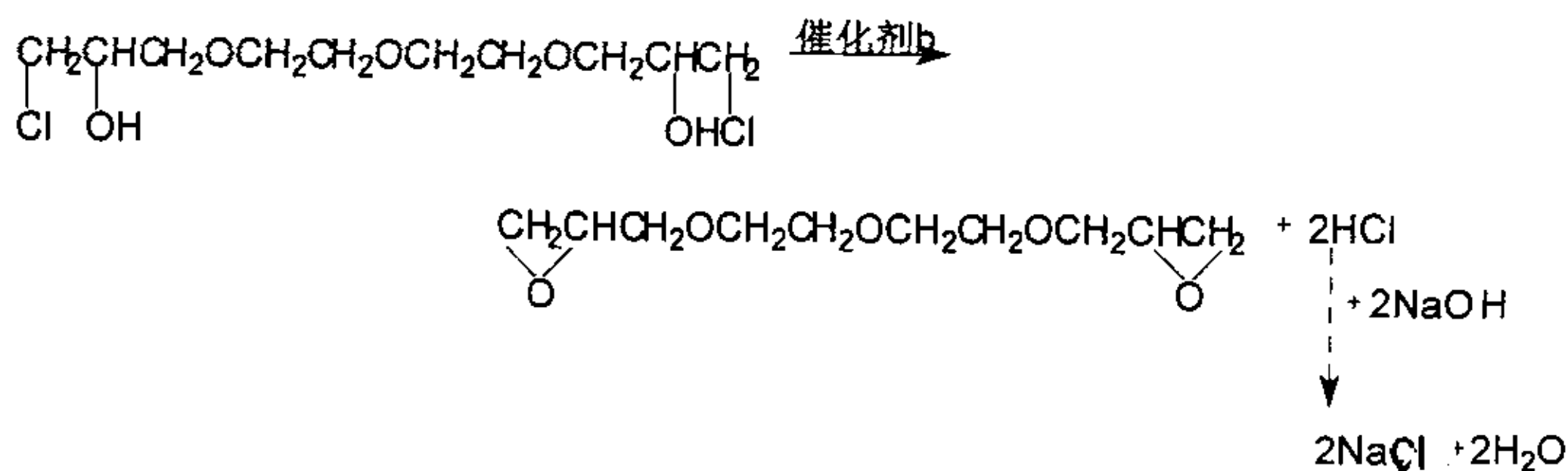
一、前言

目前工业上多用多元醇与环氧氯丙烷 (ECH)的醚化反应制备多元醇缩水甘油醚环氧化合物,因为多元醇上的羟基相对于环氧基而言呈阴性 OH^- , 所以与环氧氯丙烷的开环加成反应所用的催化剂是阴离子型(如 BF_3 、 SnCl_4 等的络合物)^[17]。近年来的研究都倾向于采用水溶性环氧化合物配成水溶液,使用方便且没有排泄污染。而且,环氧化合物的合成工艺简单、效率高、贮存期长,常温下不易发生自聚反应。多元醇的选择则比较倾向于乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丙三醇等成本低廉的工业产品^{[22][23][24][25]}。多元醇缩水甘油醚环氧化合物的合成大都采用两步法:

1. 多元醇和环氧氯丙烷在催化剂存在下开环反应。以一缩二乙二醇(二甘醇)为例,反应式如下:



2. 闭环反应。



选择链节较短、结构简单、不含支链分子的环氧化合物为目标产物,以利于化学改性剂穿透到纤维素链片之间,引起片间氢键的断裂。设计

合成工艺路线如图 2-1 所示。

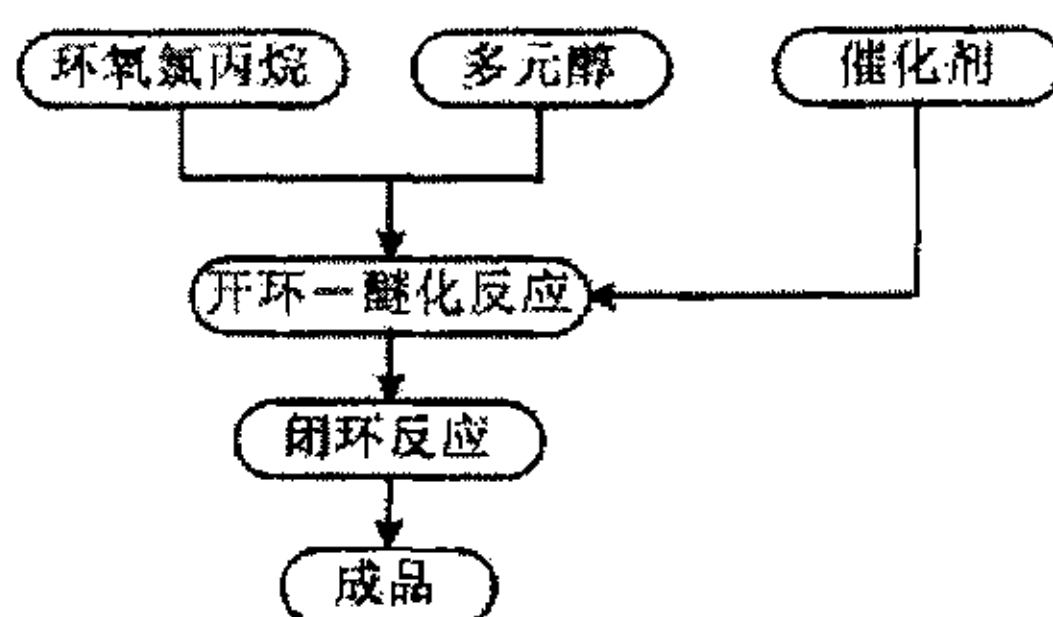


图 2—1 多元醇缩水甘油醚环氧化合物合成工艺流程

二、试验部分

1. 主要原料与试剂

表 2—1 主要原料

试剂名称	生产厂家	备注
乙二醇	上海化学试剂厂	分析纯
甘油	上海化学试剂厂	分析纯
二甘醇	上海化学试剂厂	分析纯
三甘醇	上海化学试剂厂	分析纯
环氧氯丙烷	上海化学试剂厂	分析纯
氢氧化钠	上海化学试剂厂	分析纯
催化剂 a	上海光铨科技有限公司/ 化学试剂分公司	分析纯
催化剂 b	上海化学试剂厂	分析纯

2. 试验方法

2.1 多元醇缩水甘油醚的合成

控制水浴温度，按反应摩尔比准确称取一定量环氧氯丙烷(ECH)、多元醇、催化剂 a，混合均匀后置于密闭的三颈圆底烧瓶中。不断搅拌中，控制反应温度，保温反应数小时后将一定量 NaOH 逐步分批加入至烧瓶混合溶液内。保持水浴温度继续搅拌一定时间，得到一定浓度无色(或淡黄)透明液体，用少量 HCl 溶液调节 Ph 值至中性，装瓶贮存。反应装置如图 2—2 所示。

2.2 环氧基团红外光谱分析^[26]

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合成未知物的结构。

但红外分光光度法一般适合作主要成分分析，不纯试样会导致图谱

谱带重叠(如水份), 给解析图谱带来一定困难, 甚至会得出错误结论,

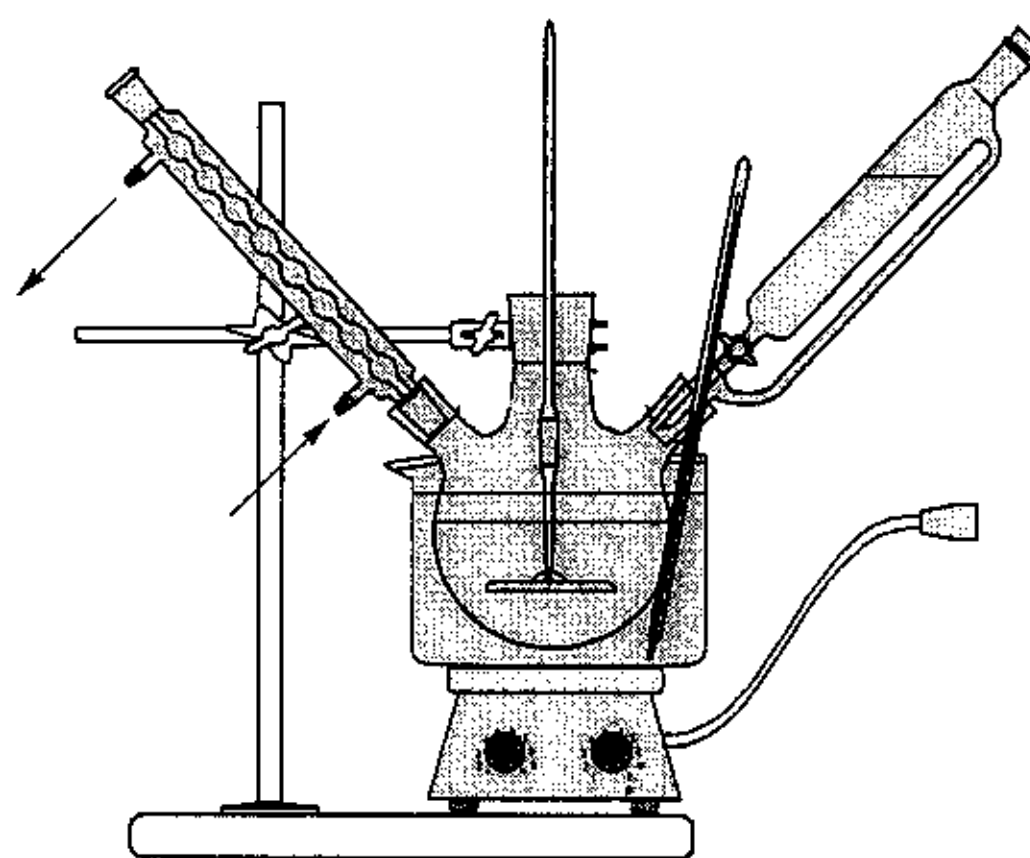


图 2-2 多元醇缩水甘油醚合成装置图

故做红外光谱测试前首先进行试样的分离与提纯, 并将测试试样置于吸水树脂中 24 小时, 取数粒蓝色无水 CuSO_4 颗粒放入试样中, 至颗粒不再发生颜色变化时过滤、密封、静置, 此时试样基本绝干水分, 以杜绝水对红外光测试图谱的影响。

测试仪器: NEXUS-670 傅立叶红外—拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司)

测试条件: 光谱范围: 红外 $7400 \sim 35 \text{ cm}^{-1}$; 拉曼: $3600 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$
分辨率: $<0.09 \text{ cm}^{-1}$

合成产物键及主要官能团与测试结果对照表如表 2—2 所示, 利用红

表 2—2 主要官能团及键的理论波数与测试结果对照^[27]

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)	2918.36 cm^{-1}
	C—H 对称伸缩振动	$2853 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (强)	
	C—H 变形振动	$1465 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ (中)	
$\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$	伸缩振动	$2890 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (弱)	2877.99 cm^{-1}
	C—H 变形振动	$\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ (弱)	
—C—C—O—C—C—	C—O—C 伸缩振动	$1150 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ (强)	1104.97 cm^{-1}
	C—O 伸缩振动	$910 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$	
		$860 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$	

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^[27]。

从红外图谱分析可得到数十个特征吸收峰, 但并非所有吸收峰都可解析, 因为有些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。

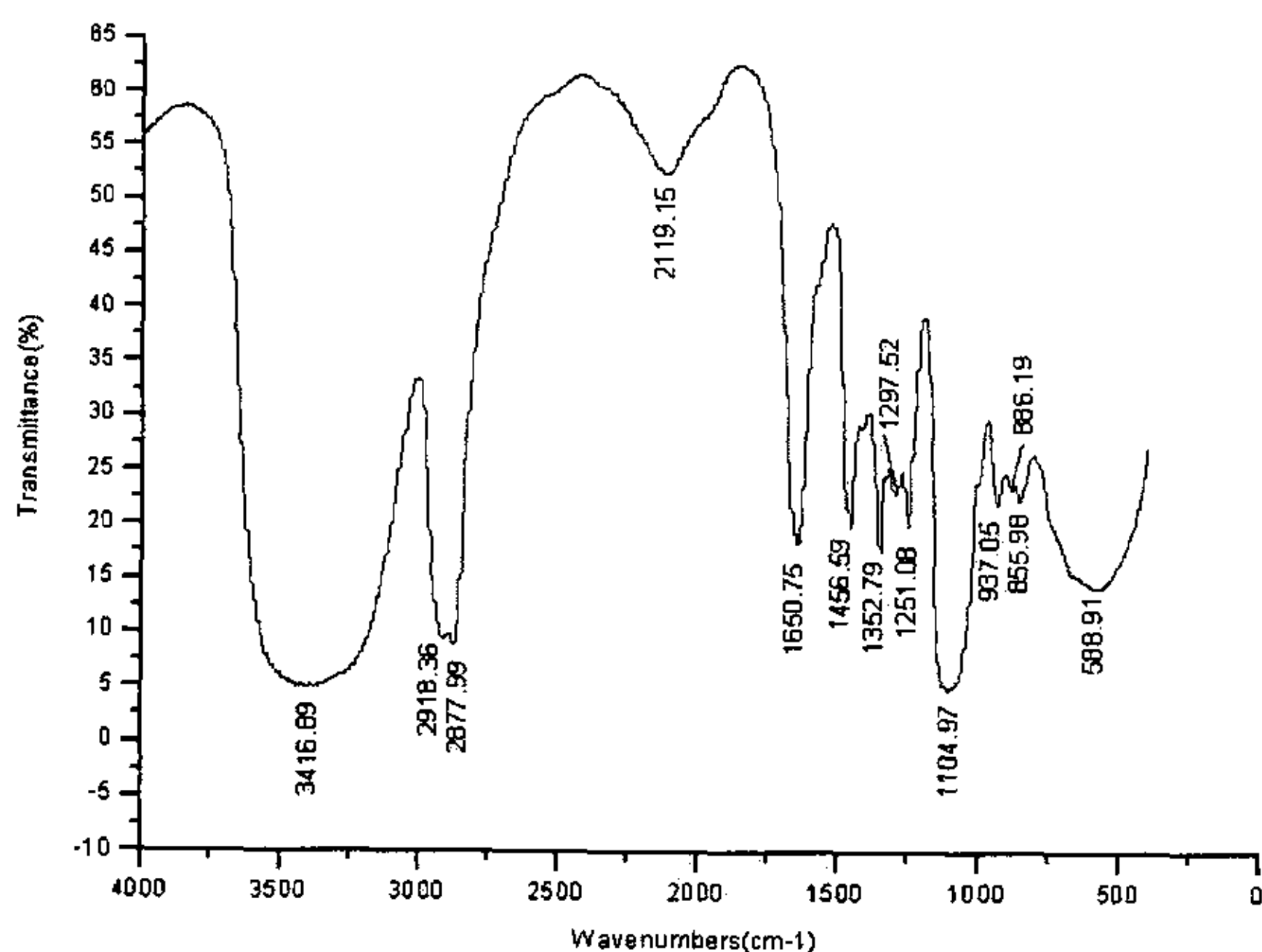


图 2—3 环氧基团红外光谱

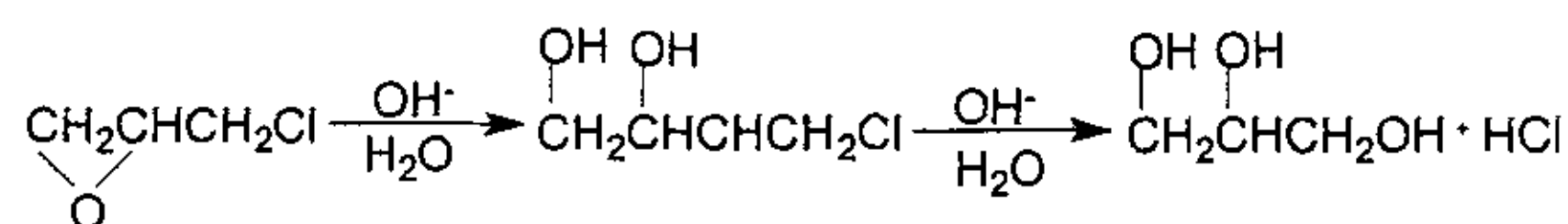
选择目标产物可能存在的分子结构作为分析基础。在饱和烃的红外吸收光谱中，最明显的吸收是 $3000\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 间的 C—H 伸缩振动和 $1475\sim 700\text{cm}^{-1}$ 间的 H—C—H 弯曲振动。图谱中 2918.36cm^{-1} 、 1456.59cm^{-1} 两个吸收峰显示该化合物为饱和化合物。同时，由于试样本身含有少量水或试样与空气接触而吸湿的原因，图谱在 3416.89cm^{-1} 、 1650.75cm^{-1} 出现“假谱带”。在 $1350\text{cm}^{-1}\sim 850\text{cm}^{-1}$ 的“指纹区”，出现环氧基的特征吸收 855.98cm^{-1} ，反映该化合物分子结构中确含有环氧基团^[27]。

2.3 环氧值测试

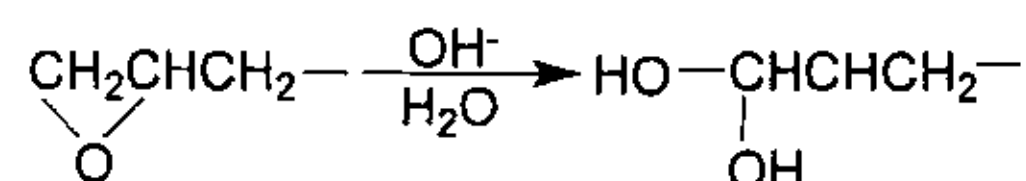
利用红外光谱仅可以定性确认合成产物中含有环氧基团，但不能确定该产物是否为我们的目标产物。为了证明合成所得产物是否与表 2—3 的目标产物一致，试验设计测定其环氧值并与理论计算的环氧值进行比较的方法定量分析合成产物中环氧化合物的纯度。

合成产物的环氧值测试结果可能介于单环氧基与双环氧基理论值之间，一方面证实产物的确为双环氧基化合物，另一方面因为副反应的存在及过滤过程中反应物的损失导致环氧值的实际偏差，可能存在的副反应如下：

(1) 环氧氯丙烷的水解



(2) 环氧端基的水解



(3) 支化反应

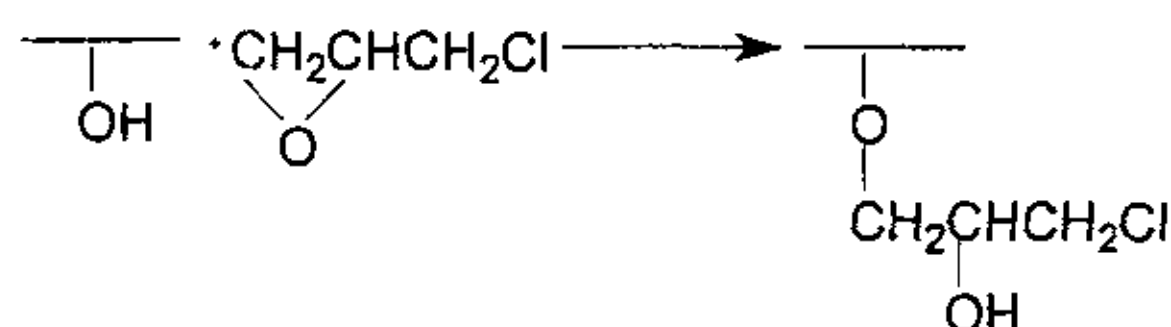
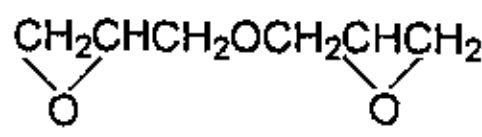
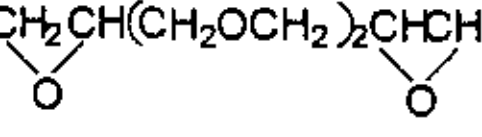
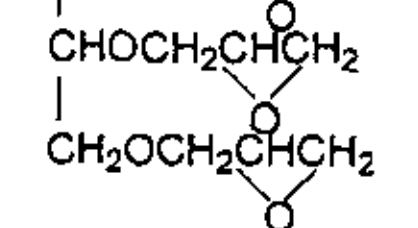
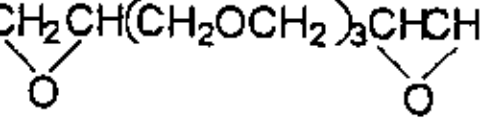
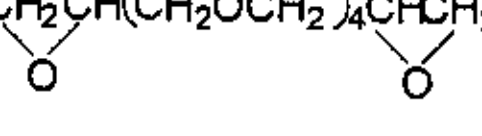


表 2—3 不同结构多元醇与目标产物结构一览

编号	试剂名称	目标产物结构简式	分子量	目标产物名称
I	—	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$ 	130	二缩水甘油醚
II	乙二醇	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CHCH}_2$ 	174	乙二醇二缩水甘油醚
III	甘油	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CHOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$ 	260	甘油三缩水甘油醚
IV	二甘醇	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CHCH}_2$ 	218	二甘醇二缩水甘油醚
V	三甘醇	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_4\text{CHCH}_2$ 	262	三甘醇二缩水甘油醚
VI	—	CH_3CHCH_2 	58	环氧丙烷

2.3.1 环氧值测试方法

称取 1g 样品，至于 150ml 锥形瓶中，用移液管移取 1.5% 高碘酸溶液 25ml，混合物放置 1 小时，反复摇荡，然后用过量的固体碳酸钠中和，加入 10% KI 水溶液 10ml，反应中游离的 I_2 用 0.1mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定^[28]。

$$\text{环氧值}(\text{mol}/100\text{g}) = \frac{(V_1 - V_2)c}{10m} \dots\dots\dots (1)$$

式中， V_1 ——空白试样消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积/ml；
 V_2 ——样品消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积/ml；

c —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度 (mol/L);
 m ——交联剂试样质量/g。

2.3.2 环氧值比较

6 种不同结构交联剂环氧值测定结果与理论值的比较分析如表 2—3 所示。

表 2—4 6 种交联剂环氧值测定结果

编 号	名 称	浓 度	理论值 (mol/100g)	测试值 (mol/100g)
I	二缩水甘油醚	45%	0.692	0.651
II	乙二醇二缩水甘油醚	50%	0.575	0.523
III	甘油三缩水甘油醚	50%	0.577	0.502
IV	二甘醇二缩水甘油醚	40%	0.367	0.314
V	三甘醇二缩水甘油醚	50%	0.382	0.355
VI	环氧丙烷	50%	0.862	0.854

多元醇缩水甘油醚的制备关键在于控制反应的速度和温度, 控制 NaOH 的加入速度, 以尽量减少副反应的发生以保证反应的有序进行。由于反应放热, 系统温度必须保持在 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ 的恒温状态中进行, 根据合成制备进程适当调节加热温度, 以提高产品的转化率及纯度。

第二节 苧麻纤维与环氧化合物交联反应研究

一、前言

1. 苧麻纤维的活化与溶胀^{[8][29][30]}

苧麻纤维与棉纤维一样同属于天然纤维素纤维, 具有高结晶结构和良好的取向度。纤维素的结构是由许多大分子链形成的连续结构, 在大分子最紧密的地方平行排列, 取向良好, 构成纤维素的结晶区部分; 当大分子的密度较小时, 则大分子的结合程度亦减弱, 有较多的空隙区域, 分子分布也不完全平行, 成为纤维素的非晶区部分。

苧麻纤维吸收溶胀剂后发生体积变大、分子间由于内聚力减弱而柔软的现象即为苧麻纤维的溶胀。进行纤维素的酯化、醚化反应, 对纤维素大分子链上的羟基进攻的前提条件就是纤维素必须预溶胀。根据对纤维素超分子结构的研究, 纤维素大分子链之间和分子链内存在大量的氢键, 使大分子牢固结合。此外, 分子链间还存在范德华力, 与氢键的能

量 $5\sim 8\text{kcal}_{\text{th}}/\text{mol}$ 相比, 范力要小得多, 仅 $2\sim 3\text{kcal}_{\text{th}}/\text{mol}$ 。由此可见, 氢键的破裂和重新生成对苧麻的物理性能和化学性能都有很大影响。

因此, 试验设计苧麻纤维改性的先决条件就是纤维的充分溶胀。

2. 苧麻纤维环氧化合物处理

苧麻纤维经水化后, 纤维素大分子间的联系和相互作用变弱, 纤维素分子链之间的距离增大, 致使氢键强度减弱, 甚至断裂。在此基础上引入酯醚化剂可以提高试剂向纤维素内部扩散的速度, 使反应趋于均匀、完善, 链长不一的环氧化合物分子渗透至疏松的纤维素大分子空隙之中。在后道烘燥过程中, 纤维素分子链又因氢键的形成而相互紧密靠拢, 出现重结晶现象。如果没有能够固定于分子链之间的溶胀剂存在, 溶胀的效果会部分的损失于干燥的过程中, 疏松的纤维素会重新变得一如从前的紧密。环氧化合物的存在某种程度上会阻碍原纤聚集的程度, 在催化剂存在条件下一旦达到一定的活化温度, 环氧基与纤维素大分子上的羟基发生交联反应, 交联剂被牢固的保留在纤维素分子链内部从而保持了溶胀的效果。

本节将在苧麻纤维充分溶胀的基础上就环氧化合物交联改性的试验方案展开讨论。

二、试验方案

1. 主要原料及试剂

表 2—5 苧麻纤维与环氧化合物交联反应原料及试剂

名 称	生产厂家	备 注
精干麻(湿)	湖南洞庭苧麻纺织印染厂	—
交联剂 I、II、III、 IV、V、VI	自 制	如前文所述
催化剂 c	上海光铨科技有限公司/ 化学试剂分公司	分析纯
尿素	上海建信化工有限公司试剂厂	分析纯

2. 试验方法

2.1 苧麻纤维试样准备

取一定重量已浸润精干麻置于离心机中脱水规定时间, 控制苧麻纤维的含水量。剔除杂质及含胶质较多的坏麻, 称取脱水后精干麻(湿)置于烧杯中备用。

2.2 交联液的准备

将一定浓度合成产物以 1:5 的浴比,与一定量的催化剂 c,尿素混合配制成一定量 n% 浓度交联液。

2.3 苧麻纤维交联反应准备

将苧麻纤维(湿)置于交联液中,充分吸液后挤干,重复 2~3 次,控制吸液量为 25% 左右。重复以上实验,得到 n% 浓度交联液浸渍后的苧麻试样(湿)。抖松后与空白试样(湿)一道于 80℃ 烘箱中烘烤 3 小时得到干燥的苧麻纤维。

将干燥后的苧麻纤维扯松、剔除杂质及硬条、并丝,称取成均等纤维束,共 20 束。控制烘箱的温度为 100℃,将一组(5 束)苧麻纤维束置于烘箱中,分别于 1 分钟、3 分钟、5 分钟、7 分钟、10 分钟后取出。控制烘箱温度为 120℃、130℃、140℃、150℃,重复以上实验。将实验所得试样与空白试样一并置于恒温恒湿试验室¹中调湿 48 小时,备用。

三、结果与讨论

1. 水化对纤维素交联的影响

苧麻纤维是固态下聚集成不同水平的原纤结构,采取多层次盘绕的方式构成高结晶性的纤维素纤维。由于这样的形态结构,大量的高反应性羟基是被封闭的,改性交联剂难以进入纤维内部,使得化学试剂与其进行化学反应困难且不均一。然而,纤维素又具有惊人的内表面面积,Nelson 的研究表明,经水活化(润胀)的纤维素,其比表面积可增大 50 倍以上,由 2.56m²/g 增至 140m²/g。如此之大的比表面积是必须打开的。否则,经水润胀后干燥,原纤表面上的羟基重新封闭,对化学反应起决定作用的微孔(直径 50Å)数目大大减少,甚至由于扭曲和瘪缩而关闭,阻碍化学试剂在纤维素中的扩散和渗透,反应性能大大减弱。

水因为具有一定极性,能进入到纤维的非晶区发生结晶区间的润胀,因而水化可以增加其活性表面积(包括内表面),改善其微孔结构(微孔的大小、形状、分布、总体积等),提高纤维素的可及度,促进试剂在其中的渗透、扩散和溶胀,提高纤维素的反应性能。只有经过膨化,在

¹ 恒温恒湿条件:即标准大气条件,温度 20±3℃,相对湿度 65%±3%。

强烈的溶胀状态中，纤维素的羟基对反应物才是可及的。

因此，为提高苧麻纤维环氧化合物改性的交联程度，完全浸润是试验的前提条件。

2. 含水率及吸液量对试验的影响

由于精干麻是在湿态下吸收交联液，在交联液仅 1%~10% 浓度范围的情况下苧麻纤维含水量的多少、吸液量的控制对纤维实际吸收交联液的浓度至关重要。为保证试验取样的可靠性，对离心机的脱水量进行测试分析。

取一定量精干麻束(湿)用离心机脱水至规定时间，随机扯取脱水后苧麻纤维一束，称量记录湿重，重复以上过程 5 次。将脱水后湿麻置于恒温烘箱中，于 100℃~105℃ 烘烤 3 小时，称重记录干重。测试数据如表 2—6 所示。

表 2—6 离心机脱水率测试分析

次 数	脱水后湿麻重(g)	干麻 (g)	含水率(%)
1	88.728	35.589	59.89
2	49.703	19.661	60.44
3	49.663	18.461	60.83
4	56.680	22.344	60.58
5	79.023	31.772	59.79

精干麻含水率平均值 $\bar{T}$ 为：60.31%；标准差 S_d ：0.004；离心机脱水率为 39.69%。测试结果稳定，保证了精干麻含水率对交联液浓度的影响可以忽略不计。同理，准确称量精干麻吸液量为 25%也是控制一定质量苧麻纤维吸收环氧化合物交联剂多少的保证。

因此，工厂在进行产业化生产时必须严格控制离心机的转速与时间，以杜绝纤维含水率和吸液量间接导致的交联液浓度的误差，进而影响纤维改性的质量。

3. 尿素对试验结果的影响

尿素作为一种吸湿性强、水化能力较大的有机化合物，可以发生水化作用使已经溶胀的纤维素微纤间的空隙更加扩大，纤维进一步溶胀，有利于交联剂的渗透，这就是尿素的共溶胀作用^[31]。前期所进行的苧麻纤维物理性能试探性试验表明，尿素的加入对环氧化合物与苧麻纤维

的交联反应有不可忽视的作用。

小结：

前期试验结果显示交联剂浓度、焙烘温度与焙烘时间是可能影响苧麻纤维的化学改性处理的重要因素，因此必须严格控制改性剂浓度及纤维吸液量，并对焙烘时间和温度展开梯度考察，探求苧麻纤维获得最佳改善效果的改性工艺。

至此，我们可以初步得到苧麻纤维改性试验操作流程如图 2—4 所示。

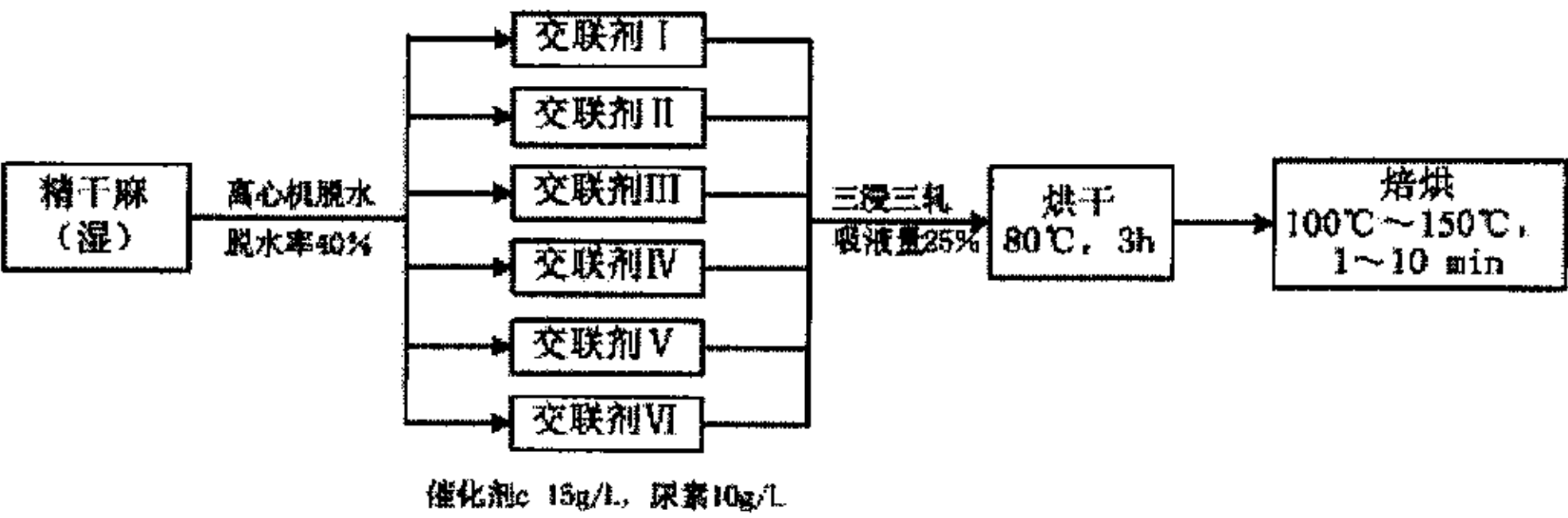


图 2—4 苧麻纤维化学改性工艺流程

第三章 环氧化合物改性对苧麻纤维吸湿及强伸性能的影响

对苧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。

在 I ~ VI 这六种目标产物中,以 V 型交联剂的链节最长,可以设想它与纤维素大分子链之间发生交联反应可能出现的分子构象也最为复杂,分子柔顺性最好。所以首先选择 V 型交联剂为试验试剂,以纤维吸湿性能和强伸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苧麻纤维物理性能的影响。

第一节 交联改性对纤维吸湿性能的影响

一、试验方法

纤维回潮率试验方法依据国标 GB5883—86《苧麻回潮率、含水率测试方法》。为保证试样的可比较性,选择干燥至恒重后置于恒温恒湿室中调湿平衡的方法进行回潮率测试。

1. 试样准备

将麻样扯松呈清晰可见单纤维状,去除麻粒、硬条,用钢梳梳理混合均匀,做成单个重约 2g 的试样,备用。

2. 试验步骤

将试样分别放入已知重量(P)的称量瓶中置于 105~110℃ 的电热恒温干燥箱中烘至恒重(先后两次重量差不超过后一次重量的 0.02%),取出迅速放于干燥器中于恒温恒湿室中冷却 30±5min,分别精确称取麻样与称量瓶总重量(G_0)并记录。打开称量瓶盖将纤维暴露于恒温恒湿室中调湿 48 小时,精确称取麻样与称量瓶总重量(G)及称量瓶重(P)并记录。

3. 计算方法

苧麻回潮率按式(1)计算,回潮率精确至小数点后第二位。

$$W = \frac{(G - P) - (G_0 - P)}{G_0 - P} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中: W ——麻样的回潮率, %;
 G ——麻样与称量瓶总湿重, g;

G_0 ——麻样与称量瓶总干重, g;

P——称量瓶重量, g。

二、结果与讨论

1. 醚键对纤维吸湿性能的影响

纤维大分子上的极性基团依靠氢键与水分子缔合形成水合物, 这是纤维具有吸湿性的主要原因^[2]。但并不是纤维素大分子上的每个葡萄糖剩基含有的羟基都可以吸收水分子, 例如已经砌入晶格的葡萄糖剩基。纤维吸水 X 衍射图像显示吸湿前后图像并无变化, 从而认为在结晶区内纤维大分子排列紧密, 亲水的活性基在分子间形成交键, 故水分子一般不能进入结晶区, 吸湿主要是发生在非晶区。

纤维吸湿性能主要受到亲水基团、纤维结晶度以及纤维比表面积和内部空隙的影响。苧麻纤维经水化后, 环氧化合物分子得以穿插在溶胀的纤维素大分子空隙间, 高温焙烘下环氧基开环与羟基反应而永久保留在纤维素大分子内, 苧麻纤维大分子链间形成由醚键、氢键构成的网状结构。利用反映表面活性剂两相特性的 HLB 值, 即亲水亲油平衡 (Hydrophile and Lipophilic Balance), 考察并预测环氧化合物交联反应对苧麻纤维吸湿性能的影响。

HLB 是整个表面活性剂分子各单元结构 (即亲水基和亲油基) 的作用总和, 这些基团各自对 HLB 有不同的贡献 (即不同的基团指定不同的基数), 按下面的公式将各基团的基数加和即表面活性剂分子的 HLB 值: $HLB = 7 + \Sigma(\text{亲水基的基数}) - \Sigma(\text{亲油基的基数})$ ^[32]。相关基团 HLB 值如下表所示。苧麻纤维的交联反应在引入醚键的同时保留了纤维素参加反

表 3-1 亲水基和亲油基的基数

亲水基	基数	亲油基	基数
$-\text{COOH}$	2.1	$-\text{CH}-$ 	-0.475
$-\text{OH}_{(\text{自由})}$	1.9	$-\text{CH}_2-$	-0.475
$-\text{O}-$	1.3	$-\text{CH}_3$	-0.475
$-\text{OH}_{(\text{失水山梨醇环})}$	0.5	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-0.15
$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	0.33	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ CH_3	-0.15

正、负值分别表示基团的亲水性、亲油性的高低。

应的原有羟基, 而羟基和醚键的 HLB 值均为正值, 这是改性苧麻纤维吸

湿性能提高的主要原因。

同时,比表面积和内部空隙的增加也是影响纤维吸湿性能的另一个重要因素。纤维的比表面积越大、表面能也越多,纤维表面吸附水分子的能力也越强,表现为吸湿性能也越好。由于环氧化合物交联剂的介入,焙烘时环氧化合物有某种程度上阻碍纤维素由于失水而导致的非晶区的轻度结晶现象发生,纤维素大分子链间的间隙变大,则纤维大分子亲水基团吸附的水分子增多。因为水分子的极性和较大的空隙,在外界湿度较大的情况下,水分子吸附于其他已附着的水分子上形成间接吸水。

因此,亲水基团的增加与分子间空隙的增大将最终导致改性苧麻纤维吸湿性能提高。

2. 一定浓度下焙烘时间、温度对回潮率的影响

环氧化合物与纤维素大分子羟基的反应取决于环氧基开环活性的大小,而环状单体的聚合活性取决于过程的热力学和动力学因素,主要是热力学因素。根据热力学第二定律:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \cdots \cdots (3)$$

式中 ΔH ——过程的焓变,即聚合热;

ΔS ——过程的熵变。

环状单体的张力以内能的形式贮存在环内,开环聚合时,环的张力消失,内能减少,释放出聚合热,即 ΔH 为负值。一般环的张力越大,聚合自由焓负得越大,则环得稳定性越低,聚合倾向越大^{[33][34]}。而环状单体的张力能是随着单体中 CH_2 数目的增多而逐渐降低,例如环烷烃 $(\text{CH}_2)_3$ 的张力为 $38.6\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(\text{CH}_2)_4$ 的张力为 $27.7\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $(\text{CH}_2)_5$ 张力仅为 $5.5\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。虽然没有明确的环氧基张力数据,但对于诸如此类的杂环化合物 $\text{C}-\text{O}$ 键的键长和键角与 $\text{C}-\text{C}$ 键相差不大,可以推断环的大小对 ΔG 的影响与环烷烃类似,其开环聚合的能力次序可参照

表 3-2 5% 浓度 V 型交联剂回潮率 (%)

时间 (min)	温度 (°C)				
	100	120°C	130°C	140°C	150°C
3	8.3	8.47	8.59	8.35	9.34
5	7.34	7.82	8.92	7.84	8.33
7	8.12	9.1	8.37	8.17	8.54
10	8.97	7.56	8.64	7.32	8.24

环烷烃得出结论。

以 5% 浓度 V 型交联剂为例, 改性苧麻纤维回潮率与焙烘时间、焙烘温度的关系如表 3-2 所示。

我们总是期望能够在较低的温度及较短的反应时间内能达到交联的效果, 以 Spline 样条拟合的 V 型交联剂改性苧麻纤维回潮率如图 3-1 所示。

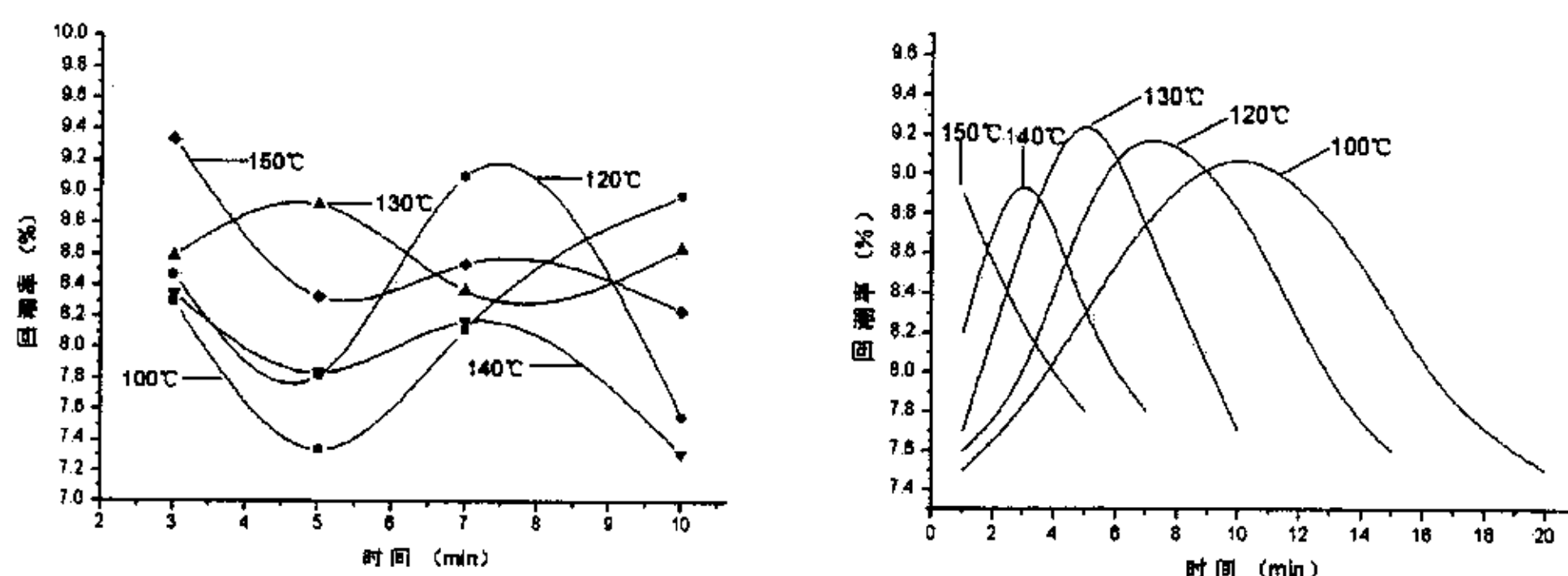


图 3-1 回潮率与焙烘时间、温度的关系 图 3-2 回潮率与焙烘时间、温度理想图示

分析不同焙烘时间、焙烘温度与回潮率曲线关系, 从中可以发现:

当焙烘温度较低时(100°C、120°C), 回潮率随着焙烘时间的变长而逐渐变大; 焙烘温度在 130°C、140°C 时, 图中曲线明显显示随温度变化回潮率由小至大的变化趋势, 并分别在 5 分钟和 7 分钟时出现峰值; 当焙烘温度高达 150°C 时, 纤维回潮率反而有下降趋势, 并可从具体实验中发现苧麻纤维有发黄、焦化现象发生。故可得出结论, 当交联剂浓度一定时, 在不同焙烘温度下, 回潮率随交联时间呈山状峰型曲线分布。由此可推测改性苧麻纤维不同焙烘温度时的回潮率曲线如图 3-2 所示。

3. 一定焙烘温度下交联剂浓度及焙烘时间对回潮率的影响

以 V 型交联剂为例, 焙烘温度 140°C 时不同交联剂浓度、不同焙烘时间回潮率如图 3-3 所示。由回潮率变化曲线分析, 确定的焙烘温度下, 焙烘时间的延长对苧麻纤维回潮率的影响并不是很强烈, 相同的交联剂浓度下, 回潮率随时间变化的趋势平缓; 因此, 浓度的变化即为导致回潮率变化的主要原因。交联剂过小(如 1%)或过大(如 7%、10%), 均使苧麻纤维回潮率减小, 吸湿能力下降; 交联剂浓度适中(如 3%、5%), 纤维回潮率明显上升, 吸湿能力增加。

交联剂浓度过小，参与纤维素大分子链交联反应的环氧化合物数

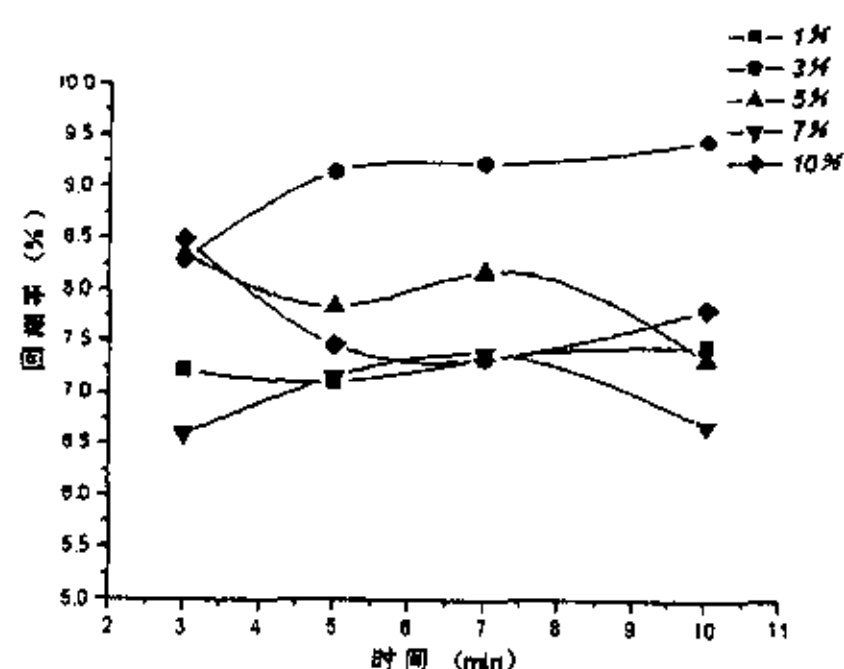


图 3-3 回潮率与焙烘时间和交联剂浓度的关系

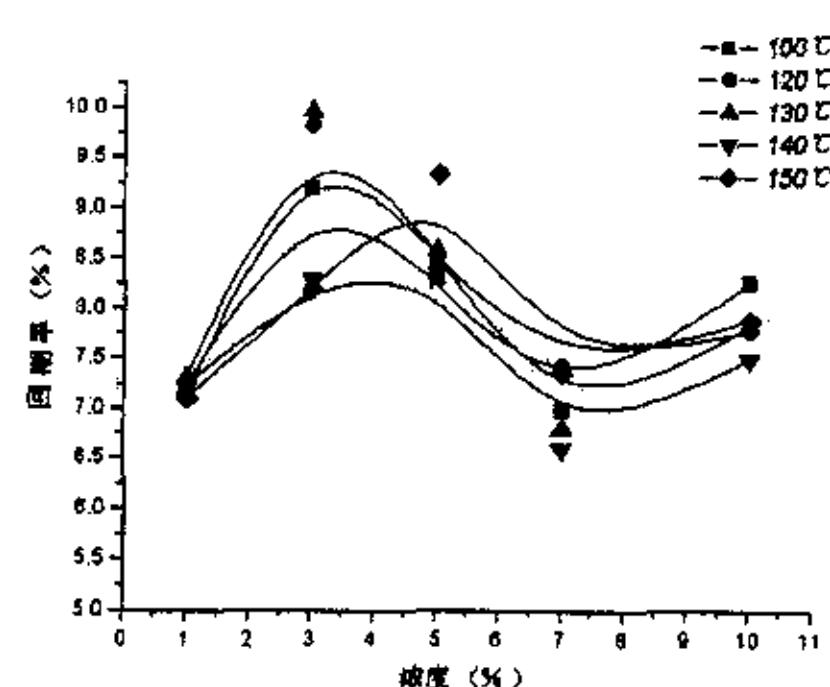


图 3-4 回潮率与交联剂浓度和焙烘温度的关系

目随之下降。即便达到足够的焙烘时间与温度，可能形成的分子链间醚键网络也比较稀疏，对微纤并不能起到膨化与阻碍微晶形成的效果。同时，由醚键带来的纤维素吸湿性能提高的效果也较为微弱。

交联剂浓度过大，醚键的大幅增加使纤维的亲水性能提高，但由于纤维素分子链间的交联网络密集，其复杂的空间构象反而会阻碍水分子的进入，也不能有效改善纤维素吸湿性能。

只有在适当的浓度下，环氧化合物与纤维素的交联反应使纤维素大分子链的空间构象与水分子进入的可能性达到完美契合，这样的反应条件才能赋予纤维良好的吸湿性能。

4. 一定焙烘时间下焙烘温度与交联剂浓度对回潮率的影响

焙烘时间一定，不同焙烘温度下，不同交联剂浓度处理的苧麻纤维回潮率体现完全一致的变化趋势：交联剂浓度增加导致苧麻纤维与环氧化合物的交联程度提高，带来纤维回潮率的上升，然而浓度过大，即可能带来的过度交联，又将导致纤维素回潮率下降，吸湿能力降低。以焙烘时间为 3min 为例，以 B-一样条拟合的经 V 型交联剂处理的苧麻纤维焙烘温度与交联剂浓度对苧麻纤维回潮率影响如图 3-4 所示。这与前文所分析的环氧化合物与苧麻纤维的交联程度机理一致，即交联网络的空间构象与水分子的进入可能性要达到合理的配合才可能使纤维的回潮率得到显著改善。

由图中曲线可知，交联剂浓度为 3%，焙烘温度在 120~130℃ 左右的交联程度可以使纤维素分子链间的交联网络与水分子进入的可能

性达到理想的配合, 作为后面工艺条件确定的参考。

5. 浓度对改性苧麻纤维回潮率的影响

浓度对改性苧麻纤维回潮率的影响实际通过环氧化合物与纤维素大分子链上羟基反应程度的表现。浓度增大, 纤维素吸收的环氧化合物分子增多即参加交联反应的环氧基增多, 纤维素大分子链间发生网络交联的可能性变大, 醚键的增多将导致纤维回潮率提高。

环氧化合物与羟基交联, 根据分子式的不同每个参与反应的环氧化合物分子将使纤维素大分子链中插入 n 个($n=1, 4, 5, 6$)醚键, 但氢键的数目并不减少。根据 HLB 值, 每个 $-(CH_2CH_2O)-$ 会使系统的 HLB 值增加 0.33, 有利于纤维吸湿性能的提高。

但并不是所有的羟基都能发生交联反应, 当交联剂达到一定的浓度, 没有可能的自由羟基与之发生反应, 空隙中交联剂的存在反而会阻碍纤维素吸水, 回潮率反而呈下降趋势。从表 3-3 从统计角度体现不同浓度交联剂作用下苧麻纤维回潮率的变化。

表 3-3 不同浓度交联剂下苧麻纤维回潮率

浓度(%)	最小值(%)	最大值(%)	均值(%)
1	6.91	7.78	7.32
3	7.43	9.82	8.54
5	7.34	10.09	8.37
7	7.32	9.34	7.07
10	7.33	8.49	7.88
未改性麻	—	—	6.28

可以肯定的是, 不管交联程度如何, 改性苧麻纤维回潮率比未改性纤维都有显著提高。

第二节 交联改性对纤维强伸性能的影响

纵观目前苧麻纤维的化学改性方法，从碱法改性、磺化改性、乙酰化改性、烷基化改性到乙二胺改性、液氮处理，都会不同程度导致苧麻纤维强力下降，其主要原因在于改性是建立在部分破坏结晶区结构的基础上的。与此类改性方法不同，环氧化合物交联改性并不破坏纤维的内部结构，改性主要致力于构建新的纤维素大分子链间的相互联系。可以通过考察苧麻纤维强伸性能分析交联改性对纤维内部结构的影响。

对于苧麻纤维而言，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。苧麻纤维的结晶度较高，结晶是纤维结构中较强的单元，但纤维的断裂却常常始于最薄弱的环节，如非晶态部分、结晶中的缺陷、大分子的链端，以及连接晶片的不同长度的缚结分子^[2]。

当苧麻纤维受到较小外力作用拉伸时，产生伸长的主要原因是分子链自身的伸长和非晶区分子链横向次价键产生变形的结果。一旦外力撤除，纤维分子链和横向连接键将回复到原来位置，达到完全弹性回复。如果分子链间存在网络交联，一方面侧链会阻碍主链的伸展，使纤维的初始模量增大，另一方面这些横向连接键将有助于分子链的迅速回复。当施加的外力增大时，非晶区中有些横向连接因受到较大的变形而不能承受施加于它们的力而发生键的断裂，允许卷曲分子链伸直，接着分子链之间进行应力再分配，使其他的横向连接键受力因受力增加而断裂，分子链进一步伸展，此时，纤维伸长较易。当外力撤除后，这部分伸长是不能回复的，因为许多横向次价键已经不可能回到原来的位置，或已在新的位置上重新形成新的链接而稳定。此所谓纤维的强力和伸长主要决定于非晶区的原因^[2]。

本节就环氧化合物改性对苧麻纤维强伸性能的影响展开讨论，分析交联反应对苧麻纤维的断裂强度、断裂伸长率及初始模量的影响。

一、试验部分

1. 苧麻纤维细度测试

测试依据国标 GB5884—86《苧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苧麻纤维细度的方法。

苧麻纤维细度按下式计算：

$$N_t = \frac{g}{L \times n} \dots\dots\dots(4)$$

式中： N_t ——标准大气条件下纤维细度，tex；
 L ——切割器的切割长度，40mm；
 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，纤维细度及拉伸实验均在标准大气条件下进行。

2. 苧麻纤维拉伸断裂试验

测试依据国标 GB5886—86 苧麻单纤维断裂强度试验方法。

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 $20 \pm 3s$ 内断裂强度、断裂伸长及初始模量^[35]。经多次试验结果对比，3mm/min 的下夹持器下降速度能够保证纤维基本在 $20 \pm 3s$ 左右断裂，误差不超过 $\pm 3s$ 。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伸直而不伸长的效果。一般国际标准化组织对一般纤维预加张力推荐为 $1.0 \pm 0.1cN/tex$ ，苧麻纤维的细度一般在 $0.5tex \sim 0.8tex$ 之间分布，故选择 0.6 g 张力夹。具体测试仪器及条件如下：

(1) 测试仪器：XQ-1 纤维电子强力仪

隔距：20mm；拉伸速度：3mm/min；最大负荷：100cN；负荷灵敏度：0.01cN；张力夹 0.6 g。

(2) 测试条件：温度 $20 \pm 3^\circ C$ ；相对湿度 $65\% \pm 3\%$ 。

二、结果与讨论

环氧化合物交联改性后，苧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，如图 3-3 所示。纤维的拉伸曲线可以是负荷—伸长曲线，也可以将其转化为应力—应变曲线，图形完全相同。

1. 纤维结构对拉伸性能的影响

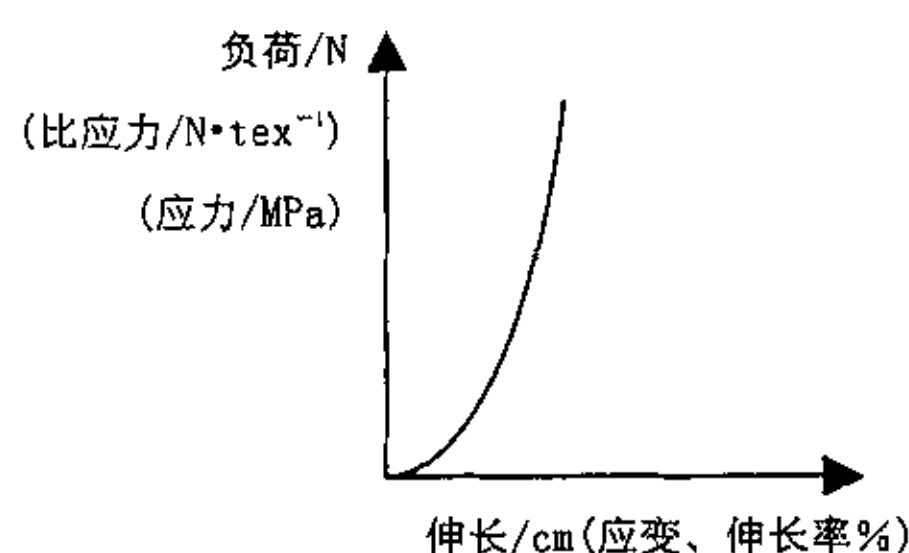


图 3-3 苧麻纤维拉伸曲线

对于改性苧麻纤维而言，影响纤维拉伸性能的因素主要有以下三方面：

- (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；
- (3) 交联。

与浓碱改性等先生成碱纤维素的传统改性方法不同，环氧化合物交联改性对苧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，并不会严重破坏纤维的结晶区及分子结构。交联程度对力学性能的消涨情况如下表所示：

表 3-4 纤维结构对力学性能的影响

	状态	断裂强度	断裂伸长	初始模量
极性基团(醚键)	增加	↑	↑	↑
结晶度	减小	↑	↓	↓
网络交联	增加	↑	↑	↑

环氧化合物交联使分子链的极性基团(醚键)增多，分子链间的次价键力增大，使纤维具有较高的模量和断裂强度；虽然交联的结果不会影响结晶区分子的紧密堆砌程度，但会造成非晶区结构的更为松散，使纤维有较高的断裂伸长与模量；交联度太高，分子链不能整体运动和链间滑移，且网络不能均匀承载外界压力时，断裂强度反而会下降。适当程度的交联可以达到提高纤维模量、增加弹性，提高纺织品抗皱性的目的。可以通过分析不同交联温度、浓度以及焙烘时间下环氧化合物对苧麻纤维的交联效果来考察交联程度对纤维力学性能的影响。

2. 纤维结构对拉伸回弹性能的影响

全面衡量纤维的弹性必须包括纤维的弹性模量、变形的恢复能力、

断裂伸长率等三方面的内容。纤维的弹性对纺织品的耐磨性、抗褶皱性、手感、尺寸稳定性、耐冲击性能和耐疲劳性能等密切相关。

从纤维的微观水平分析,可回复的弹性变形是拉伸分子内或分子间结合键的作用,不可回复的塑性变形是由于结合键的断裂,在新的位置上形成新的结合键,如图 3-4 所示。

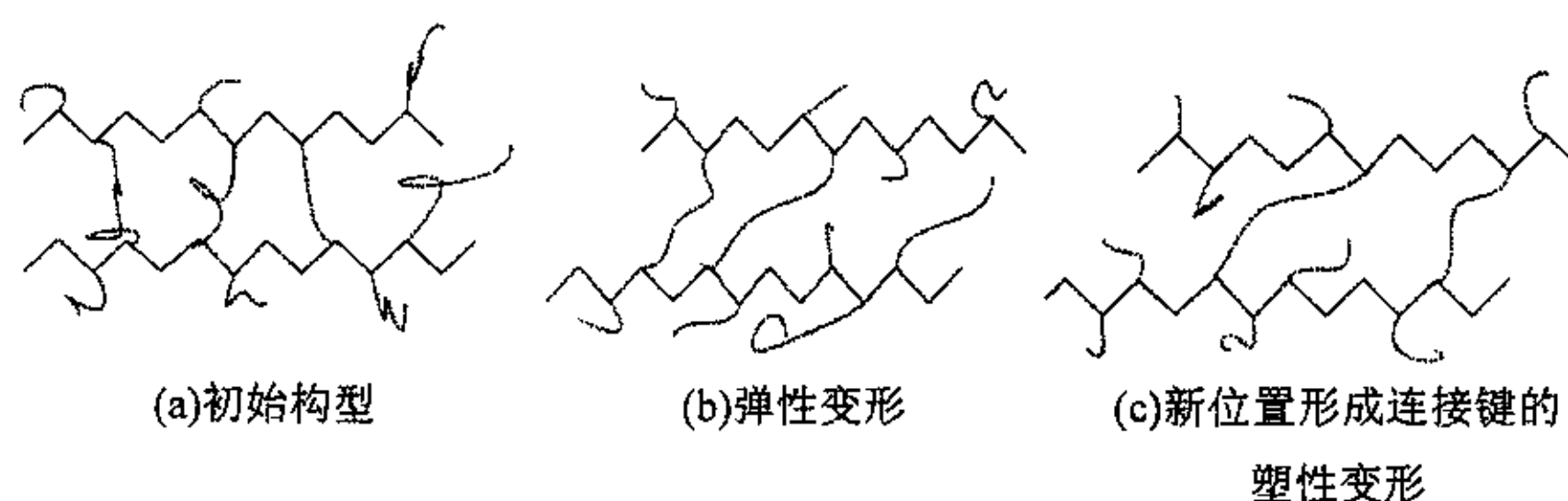


图 3-4 弹性、塑性变形分子机理示意图

实际拉伸时纤维素内部构象的变化要比上图复杂得多,分子链上的主价键和链间的次价键都会发生变形,并伴有部分链间次价键的断裂与重组。外力去除后,分子链间未断裂的氢键及醚键有促使纤维回复原状的作用,同时新的链接会阻碍回复的进程从而出现可回复的急弹性变形、部分可回复的缓弹性变形以及不可回复的塑性变形。

一般采用拉伸试验所得的一次拉伸循环回复曲线中的两个指标弹性回复率 $R(\%)$ 和弹性功率 $W(\%)$ 来衡量纤维回弹性的好坏。

3. 拉伸断裂曲线与初始模量的关系

因为采用等伸长率拉伸原理,在隔距一定的情况下纤维以恒定速度拉伸,受到的拉伸负荷并不是均值上升的,苧麻纤维拉伸断裂曲线伸长与负荷的关系如图 3-5 所示。苧麻纤维的初始模量较大,在开始的 1%~2% 的伸长内负荷上升较小,而在随后的伸长中负荷则以较大数值上升至纤维断裂。

初始模量是纤维应力-应变曲线起始一段直线部分的斜率,表征在小变形条件下纤维承受外力作用时抵抗变形能力的大小,是衡量纤维刚性的指标。图中初始模量 $E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$, 由于纤维伸长变化相同,故初始模量完全决定于应力变化,即强度的变化。以 5% 浓度 V 型号交联剂改性苧麻纤维的实验数据分析,剔除一些异常数据后断裂强度曲线与初始模量曲线基本吻合,如图 3-6、图 3-7 所示。

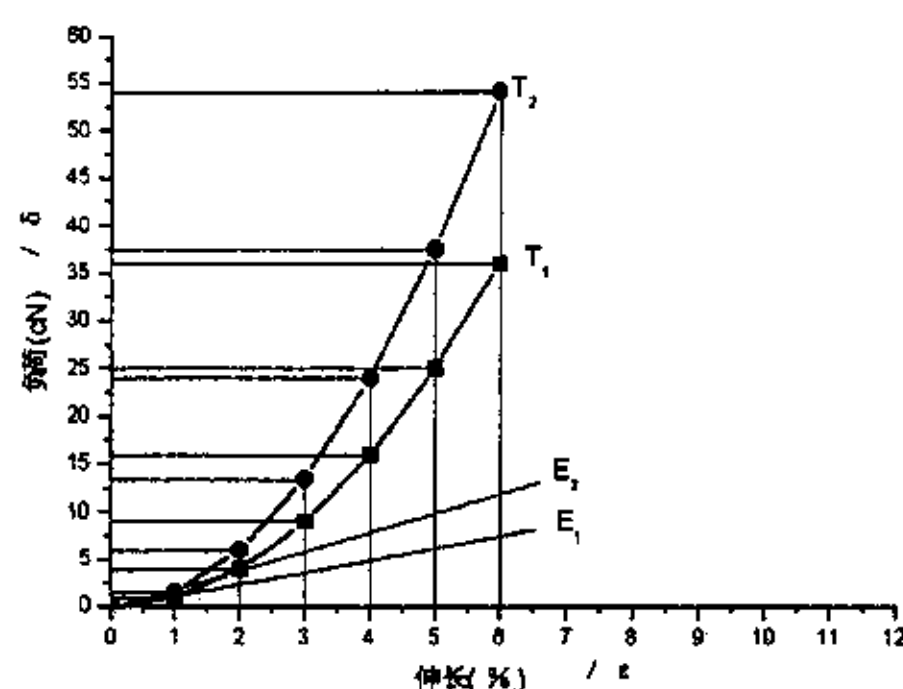
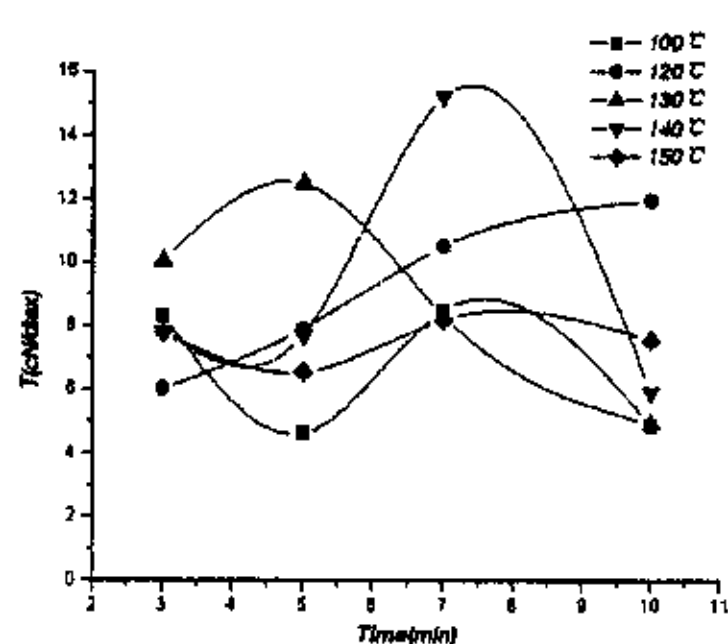
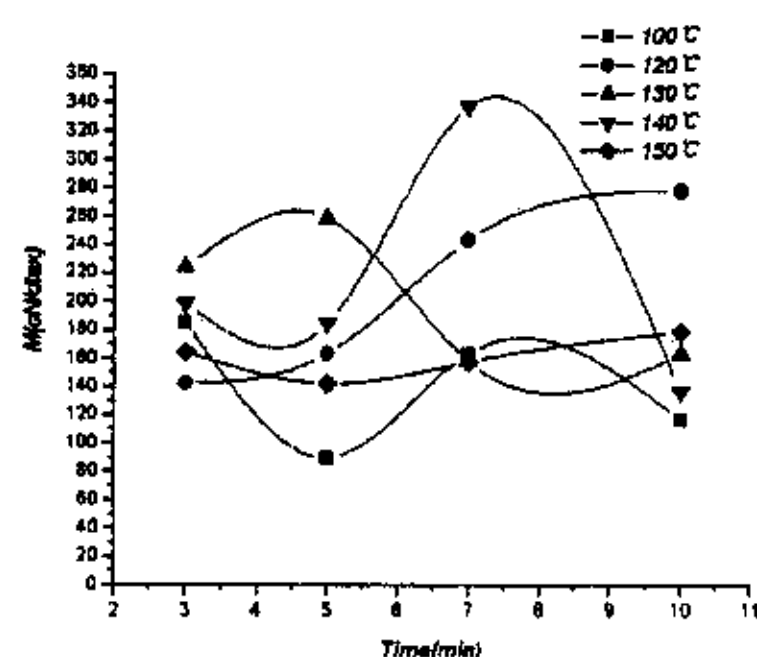


图 3-5 等伸长率拉伸曲线负荷与伸长的关系


 图 3-6 5%V 交联剂不同焙烘温度
苧麻纤维断裂强度

 图 3-7 5%V 交联剂不同焙烘温度
苧麻纤维初始模量

至此，可以仅从断裂强度曲线及伸长率曲线来分析交联剂对苧麻改性的效果。

4. 从断裂强度、伸长率分析环氧化合物交联对苧麻纤维的改性效果

仍以 5%V 交联剂为例，不同焙烘温度改性苧麻纤维断裂伸长率与时间的关系如图 3-8 所示。

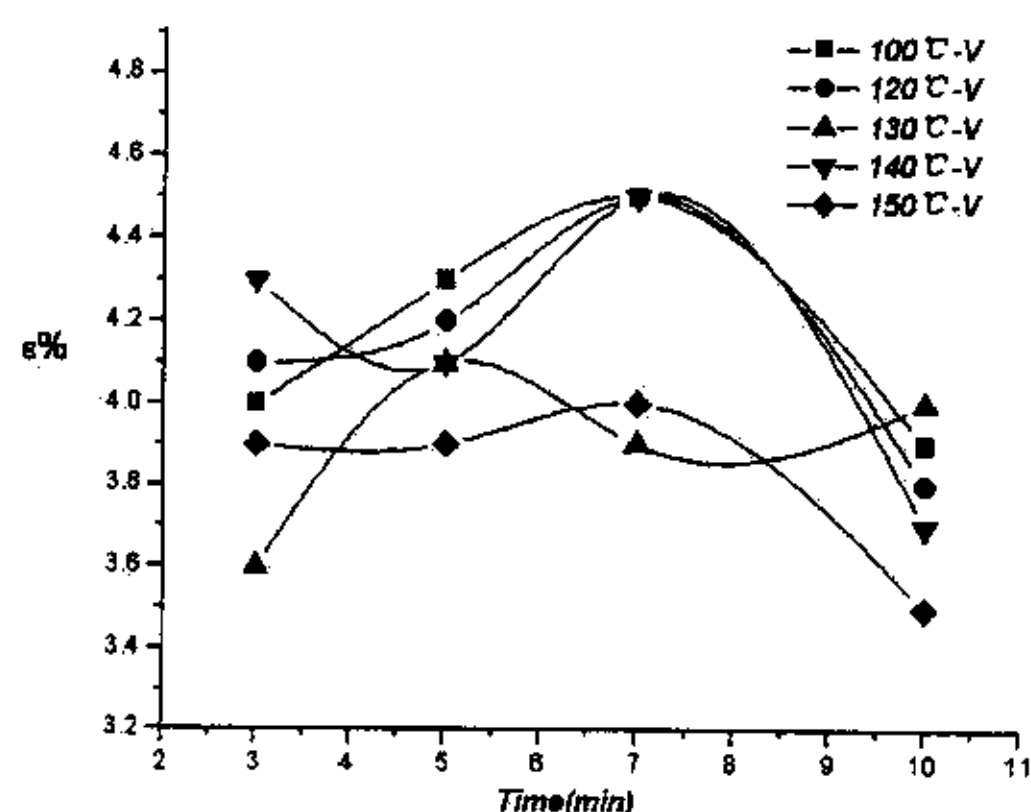


图 3-8 5%V 交联剂不同焙烘温度苧麻纤维断裂伸长率
与改性苧麻纤维回潮率所反映的信息类似，焙烘的温度及时间将决

定交联的程度与效果：强度大，则纤维的网络结构复杂密集、交联点多；伸长率大，则纤维的网络结构对抵抗外力拉伸的作用越大。从单因素出发，在催化剂存在的条件下，当达到环氧基的活化温度后，随着焙烘温度的升高、时间的增加交联度逐渐上升；初始阶段，交联网的与交联点密度及温度应呈正比关系，但交联点密度过大，分子链的柔性被交联点所限制，表现出弹性模量大且纤维焦化发脆的现象。一般而言，未改性苧麻纤维的断裂强度(干态)在 4.9~5.7 cN/dtex 左右，断裂伸长率(干态)在 1.5~2.3%之间；实验室同步所做空白实验数据为：断裂强度 5.22cN/dtex，断裂伸长率 3%；而改性苧麻试样的平均水平分别是：断裂强度 7.53cN/dtex，断裂伸长率 3.83%。可以肯定，环氧化合物交联改性对苧麻纤维的力学性能起着不可忽视的作用。

5. 不同结构环氧化合物改性苧麻纤维的力学性能讨论

尽管反应的机理一致，不同链长、不同结构的交联剂与纤维素大分子间的交联效果也会有细微差别。一般而言，小的、简单的分子易于进入纤维素内部参加反应，纤维分子链简易形成密切的侧链联系；但长的、有立体结构的交联剂分子赋予纤维更大潜力的柔顺性及弹性，有利于纱线和织物的成型效果。为此，考察合成的六种交联剂的吸湿性能和强伸性能，结果如表 3-7 所示。表中数据显示，不管是从强度、伸长率还是回潮率的角度出发，在众多交联剂中Ⅲ、Ⅳ交联剂改性效果比较理想出色。

表 3-7 3%不同环氧化合物改性苧麻纤维力学性能数据

力学指标	I	II	III	IV	V	VI	未改性麻
断裂强度(cN/dtex)	6.47	5.05	7.02	7.01	4.88	7.02	5.70
断裂伸长率(%)	4.1	4.0	4.0	4.1	4.0	3.7	3.3
初始模量(cN/dtex)	144.2	114.9	157.0	153.8	108.0	172.0	193.6
回潮率(%)	7.07	7.26	7.14	7.45	6.87	7.15	6.25

Ⅲ型交联剂以丙三醇为原料，产品含有 3 个环氧基从而具有良好的空间网络效应，但成本相对较高；Ⅳ型交联剂以二甘醇为原料，分子链两端含 2 个环氧基，链长合适，成本低廉，适合工业化的大批量生产。

小结：本章主要讨论环氧化合物交联改性对苧麻纤维吸湿及拉伸性

能的影响,从交联反应对纤维大分子链内部结构改变可能产生的纤维物理性能变化着手,考察苧麻纤维的改性效果。试验结果证明,交联剂浓度、焙烘温度及焙烘时间对苧麻纤维的物理性能有着显著影响,交联剂浓度在 3~5% 之间,焙烘温度 130~140℃ 左右,焙烘时间 3~5 分钟左右,苧麻纤维回潮率、拉伸断裂强度及断裂伸长率有明显提高;辅以成本考虑,IV 型交联剂(二甘醇二缩水甘油醚: $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CHCH}_2$) 适合更深入的试验研究及实际生产。

第四章 环氧化合物改性对苧麻纤维柔软性能的影响

通过对改性苧麻纤维吸湿性能及强伸性能的研究,我们基本能够从分子结构水平上肯定环氧树脂对苧麻纤维的改性作用。本章从纤维轴向压缩性能的角度考察改性对苧麻纤维柔软性能的影响。

自 1926 年英国学者 Binns 发表论文第一次提出织物风格的问题以来^[36],通过仪器来测量织物的力学性质以评判风格的客观评定方法已获得卓著成效并广泛推广。但对纤维而言,一般用纤维的弯曲、扭转和压缩性能来评价其表现特征。一般认为,织物的挺爽、软糯及自身风骨与纤维的抗弯刚度密切相关:相对弯曲刚度大的纤维制成的织物比较挺爽,相对弯曲刚度小的纤维制成的织物柔软贴身、软糯舒适。

分子结构水平对大分子柔顺性的影响主要在于:(1)主链的结构;(2)侧基;(3)分子间作用力;(4)分子链的规整性;(5)链的长短等 5 方面。苧麻纤维经环氧树脂改性处理,非晶区穿插着长短不一、结构各异的醚链,致使纤维素大分子链间距离变大,强极性键氢键断裂,非晶区大分子链因而疏离蓬松,空隙增多,使为整个分子链出现更多种构象创造了条件,分子链也因此而具有更大的柔性,如图 4-1 所示。



图 4-1 苧麻纤维大分子链间交联示意图

苧麻纤维的性状,如纤维直径、长度、刚度,是影响纤维性能的最重要因素。当织物与人的皮肤接触时,在日常小压力作用下,皮肤与织物的接触面是由一定刚度和硬度的头端毛羽构成的;压力大时,毛羽弯曲倒伏,织物与皮肤形成面接触,如图 4-2 所示^[2]。

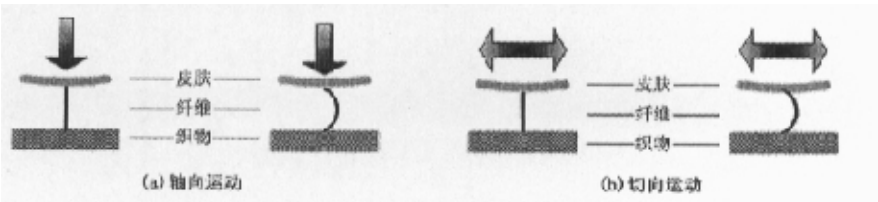


图 4-2 纤维与皮肤接触形式示意图

对于轴向运动而言,纤维头端正对皮肤运动方向,接触后纤维受压

将产生压缩和弯曲变形，反作用力通过头端作用于皮肤，其强弱主要取决于纤维的轴向压缩刚度和纤维的头端形状与纤维的粗细；纤维头端弯曲后，纤维主体仍然正对着皮肤的运动方向，由于接触面积增大，纤维受压产生的压强减小，压力弱于竖直方向，其强弱主要取决于纤维线密度、抗弯刚度、毛羽长度和纤维的表面特征^{[37][38]}。

对于切向运动而言，纤维主体相对于皮肤切向运动，对皮肤产生切变应力，产生的压强虽小，但由于纤维有反弹的恢复倾向，将产生震动滑移。

因为苧麻纤维的柔软性能主要决定于纤维的弯曲刚度，实验设计模拟纤维与人体皮肤之间轴向弯曲方式来衡量苧麻纤维弯曲柔软性能的改善。

第一节 纤维轴向压缩研究

一、测试仪器及原理

1. 纤维轴向压缩仪器改装^[39]

纤维轴向压缩测试选取经改造的 YG-001 型单纤维拉伸仪，进行纤维轴向压缩力学性能测量。改造的关键部分在于对原有夹持器的重新设计。利用原有的上夹持器的矩形框架(a)，在框架的底部固定一个弯成直角形的磷铜片，作为下支撑架(b)，同时为了整个测量单元的稳定性同时固定一个带有重锤的刚性杆，整体效果如图 4-3 (c)所示。

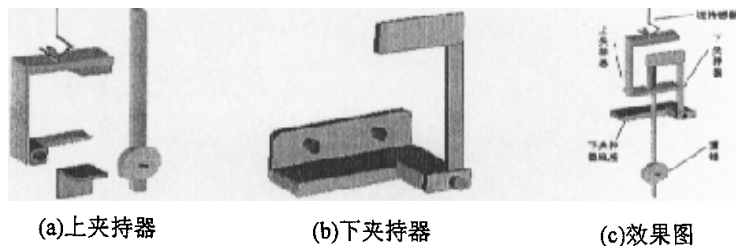


图 4-3 改进后的上下夹持器效果图

测量时，上夹持器仍然保持不动，纤维被固定在新的下夹持器上，下夹持器由步进电机带动，带动纤维刷向下运动。当接触到新的上夹持器时，纤维受力压缩，此时传感器受力为压缩力，夹持器运动的距离为纤维的压缩变形。

2. 纤维轴向压缩测试原理

如图 3-11(c)所示上夹持器直接与传感器相连, 纤维粘贴在下夹持器上, 由下夹持器带动向下运动。当接触到上夹持器后, 纤维受到压缩力而产生压缩变形而弯曲。上夹持器的受力图如图 4-4(a)所示。在纤维未接触到上夹持器时, 上夹持器受到自身重力 G 和拉力 F_1 作用, 保持静止状态。即: $F_1 = G$ 。当纤维接触到上夹持器后, 上夹持器又受到纤维的压力作用。此时上夹持器所受拉力为 F_2 。其受力平衡式为: $F_2 = G + P + G_f$, G_f 为纤维的重力可忽略不计。则 $P = F_2 - F_1$, 即前后所受到的拉力差值, 即为纤维所受到的压缩力。

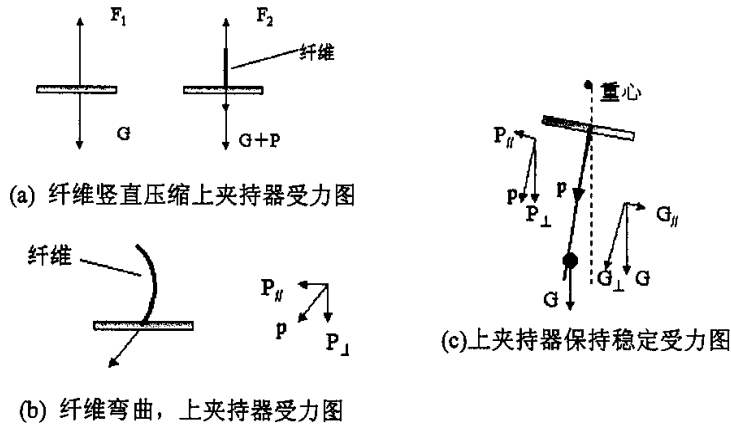


图 4-4 上夹持器受力作用图

纤维为弹性体, 受到压缩后会产生弯曲变形, 此时上夹持器受到的压力不再是竖直方向, 压力 P 可分解为水平力 $P_{\parallel}$ 和竖直力 $P_{\perp}$ 两个分力, 如(b)所示。如果水平分力 $P_{\parallel}$ 足够大, 夹持器在这一分力的作用下会在某一平面产生摆动, 如(c)所示。此时纤维所受到的轴向压缩力是传感器所受拉力竖直方向的一个分力, 实验产生较大误差。为了避免这一情况, 特设计了一个重锤, 参见图 4-3(a)。重锤由一根刚性杆与上夹持器连接, 如果上夹持器在 $P_{\parallel}$ 的作用下偏离了初始平衡位置, 则重锤的重力也可分解为平行于下夹持器的分力 $G_{\parallel}$ 和垂直于下夹持器的分力 $G_{\perp}$ 两个分力。在 $G_{\parallel}$ 的作用下, 上夹持器将向中心平衡位置回复。 $G_{\parallel}$ 与 $P_{\parallel}$ 的方向相反, 这对力构成了一对力矩, $G_{\parallel}$ 的力臂长度是 $P_{\parallel}$ 力臂的长度的三倍,

即: $G_{\parallel} \times 3L = P_{\parallel} \times L \Rightarrow G_{\parallel} = \frac{P_{\parallel}}{3}$ 。则, 当 $G_{\parallel}$ 的大小为 $P_{\parallel}$ 的三分之一时,

就可保证上夹持器固定在平衡位置，确保仪器的测量精度。重锤为 5 克重的砝码，远大于纤维的压缩产生的测向分力，仪器的稳定性得到加强。

3. 压缩力值信号采集及处理^{[40][41][42]}

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 Basic 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。改进后的测量工作装置如图 4—5 所示。

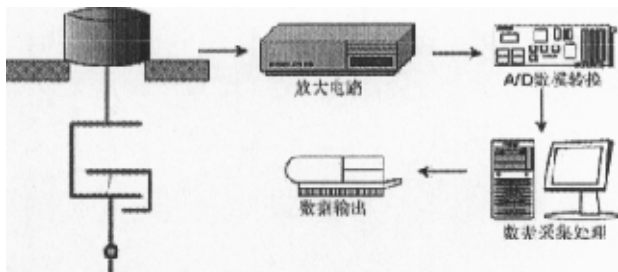


图 4—5 改进后测量装置流程图

二、纤维轴向压缩测试方案

1. 系统线性标定及精度

测试系统中多数元件的输出量与输入量之间的关系一般可认为是线性关系，测试仪器具有线性有利于测试精度的提高，更便于测试数据直接读取。但是有些测试元件，特别是传感器，输入与输出是非线性的，就不能精确的显示测量值^[43]。因此确定测试系统的线性及其输入、输出量的标定，在使用仪器测量前是非常必要的。其主要内容包括：①去除系统噪音，确定测试系统的输入输出是否为线性；②标定测试系统。

在测试传感器不受力的情况下开机，经预热 20min 后，测试仪器状态达到稳定，启动信号采集记录系统，得到一条由于供电电源或仪器内部电路震荡造成的干扰信号正弦曲线。通过选取合适的采样频率(400Hz)及曲线平滑处理之后，正弦曲线转化为一条直线——显示测试系统很稳定，符合试验测试要求。

测试时，传感器把力学量转换成电压信号，同时，由于实验的目标对象是纤维刷的压缩力学性能，所测力值量很小，原有的 YG001 型单纤维强力仪的测量分度太大，必须重新对测试系统进行标定。

首先,测量系统的量程档定位 10g 这一档。数据采集卡的模拟量输入电压调为 $\pm 0.0625\text{V}$,同时调节测量主机的细调和校准旋钮,确定零点位置。待主机稳定后,启动信号采集记录系统,依次在测试仪的上夹头添加不同重量的砝码,记录了一组数据,砝码定量与电压输出值见附录 2,其线性关系如图 4-6 所示^[44]。

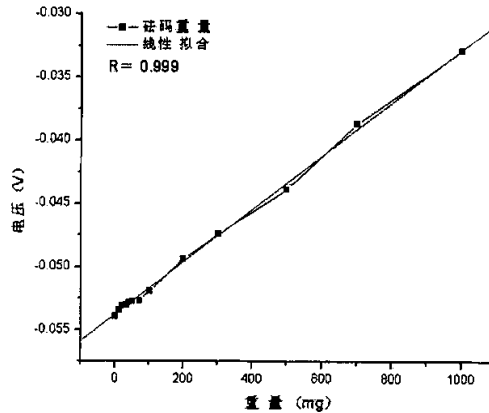


图 4-6 测试仪器强力校正

仪器的线性度和测试灵敏度较高,符合测试的要求。

2. 试样准备

2.1 纤维刷制作

用稀梳梳理苧麻纤维试样,使纤维排列自然伸直整齐排列,纤维之间无相互纠缠。从试样中随机抽取一定数量的苧麻纤维,分离成单纤维状态平铺在黑绒线板上。

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,采用图 4-7 所示的制样模板。根据所需纤维刷的长度,双面胶以固定的距离隔开。制样模板的隔距有两种排列方法:

- (a) 等距排列:同一根纤维,被同时切割为几份等长的纤维针,即同一长度的纤维针,均由同一根纤维制得。在长度一定的情况下,比较不同细度的纤维针压缩情况时,采用此种制样方法。
- (b) 非等距排列:同一根纤维,被制成几个不同长度的纤维针,即不同长度范围的纤维针,均由同一根纤维制得。在细度一定的情况下,比较不同长度的纤维针压缩情况时,采用此种方法。

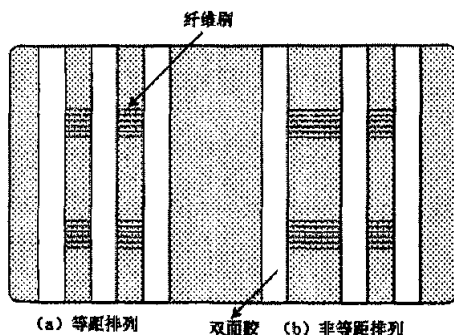


图 4-7 纤维刷制样模板

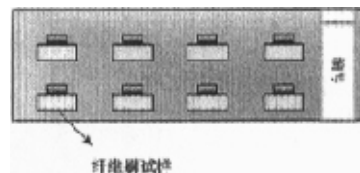


图 4-8 纤维刷固定与存放

2.2 试样固定与存放

将梳理好的纤维依次均匀排列在制样模板上，用双面胶固定两端使其自然伸直。由于夹头的宽度有限(上夹头为 10mm,下夹头为 5mm)，排列时纤维刷的宽度宜限制在 2mm 以内，以保证纤维刷在压缩时不会跳出夹头。试样排好后，用锋利的手术刀片把试样切隔开来，以保证头端效应相一致。同时做好标记，贴在载波片上准备试验，制备好的试样如图 4-8 所示。

3. 测试步骤

- (1) 开机，打开 YG001 纤维测量仪，使仪器预热二十分钟左右，达到稳定状态。同时启动计算机，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 10g 量程档，上夹持器的下降速度为 5mm/min。
- (2) 校准，测试仪器在使用前一般需要空载校准零位，即用粗细平衡调节旋钮调节好电桥的平衡，然后将标准重量砝码挂在上夹持器上，用符合校准旋钮校准仪器的满量程刻度值，并检查仪器的线性度。
- (3) 根据测试纤维针的长度，调节上下夹持器的距离。设定的距离一般应比纤维针的长度长 1mm。
- (4) 把制好的试样固定在上夹持器上，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，同时停止夹持器向下运动。并按夹持器的上升开关，使夹持器回到初始位置。
- (5) 在数据采集界面上，选择菜单，将采集到的数据以电子表格的形式存储。然后清除数据记录窗口，准备下一次的数据采集。

(6) 重复(3)、(4)、(5)步骤, 进行下一次测试。

4. 纤维轴向压缩试验方案的优化设计

通过第三章从单因子角度对交联剂浓度、焙烘温度与时间对纤维回潮率和拉伸力学性能的讨论, 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: 交联剂浓度在 1%~7%, 焙烘温度在 100~140℃, 焙烘时间在 3~10min 苎麻纤维的物理性能可以得到良好改善。由于纤维轴向压缩测试制样复杂、对试样要求高、工作量大, 故在了解各因子的影响效果基础上首先对试验方案进行正交设计。

参照第三章回潮率及拉伸实验结果, 以纤维轴向压缩弯曲平衡时的相对力值考察指标, 选择各工艺参数进行正交设计, 因子与水平如下:

A. 交联剂浓度(%) $A_1=1$ $A_2=3$ $A_3=5$ $A_4=7$

B. 焙烘温度(℃) $B_1=100$ $B_2=120$ $B_3=130$ $B_4=140$

C. 焙烘时间(min) $C_1=3$ $C_2=5$ $C_3=7$ $C_4=10$

选择 $L_{16}(4^5)$ 三因子四水平正交表来安排实验方案, 由于各因子的水平数目相等, 所设计的实验方案具有均衡搭配的性质, 可以采用综合比较的方法对试验结果进行直观分析^{[45][46]}。

三、纤维轴向压缩测试的结果与分析

1. 纤维刷长度、根数的确定

1.1 纤维刷根数对轴向压缩曲线的影响

根据测量仪器量程标定, 仪器最小的分辨率为 5cN, 单纤维的最大压缩力值一般约为 0.5cN, 因此如果测量单纤维压缩力学性能, 仪器的测量精度无法达到, 同时寻找调换测量精度更高的传感器, 存在一定的难度。在试样设计时, 为了避免这一点, 以一定的间距排列纤维制成纤维刷, 加大压缩强力, 以满足试验仪器的要求。

选择 3% 浓度 V 型交联剂 140℃ 下焙烘 5 分钟改性苎麻纤维为实验试样, 分别考察长度为 2mm、数目为 10 根、20 根、30 根、40 根的纤维刷, 压缩曲线图如图 4-9 所示:

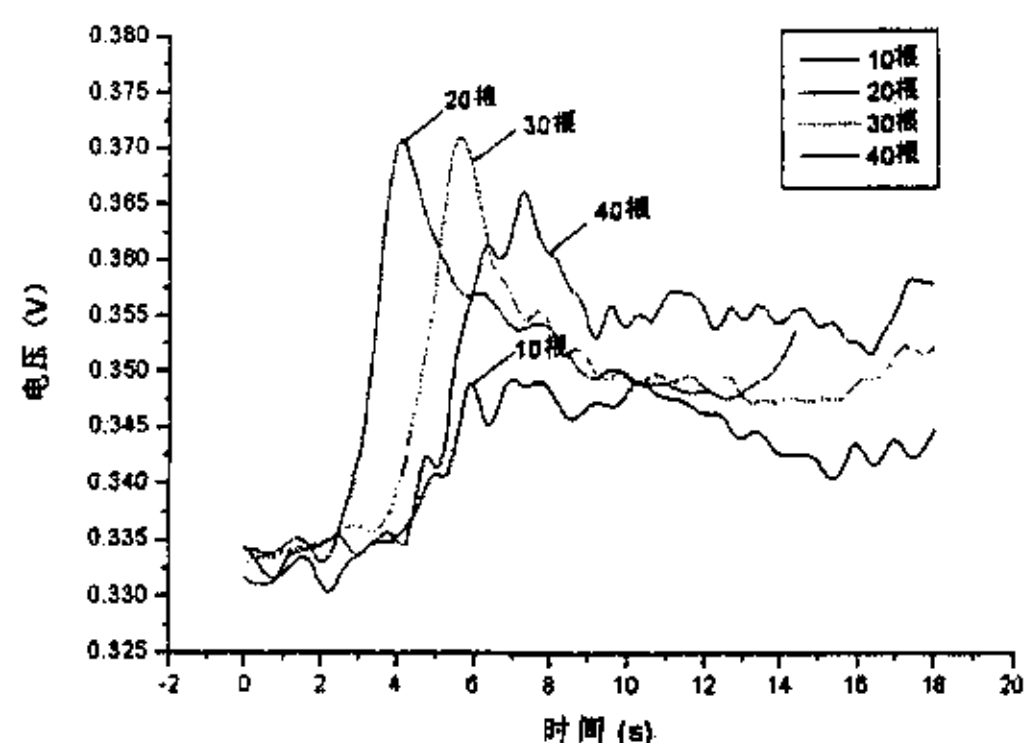


图 4—9 不同根数苧麻纤维刷压缩曲线图

数目为 10 根的纤维刷集束压力接近传感器的最小分辨率，电压感应不够精确，曲线没有明显的波峰与平台区；数目为 20 根和 30 根的纤维刷则体现出良好的压缩峰值与平台区；而 40 根的纤维刷则因为纤维过于密集导致断面不够齐平，纤维刷下降时不能达到同时接触上夹持器的理想状况，压缩曲线出现数个峰尖，不利于定量分析。从试验结果的精度和试样制作方便的角度出发，选择数目为 20 根的纤维刷为目标试样模型。

1.2 纤维刷长度对轴向压缩曲线的影响

一般而言，当纤维细度一定时，纤维伸出头端长，则体现良好的易弯曲特征；纤维伸出头端短，则显得刚硬不宜弯曲。纤维的细度与头端长度也将影响压缩曲线的数值。实验以 3% 浓度 V 型交联剂 140℃ 下焙烘 5 分钟改性苧麻纤维为实验试样，考察纤维刷伸出长度分别为 2mm、3mm、4mm、5mm 的试样压缩曲线，如图 4—10 所示。

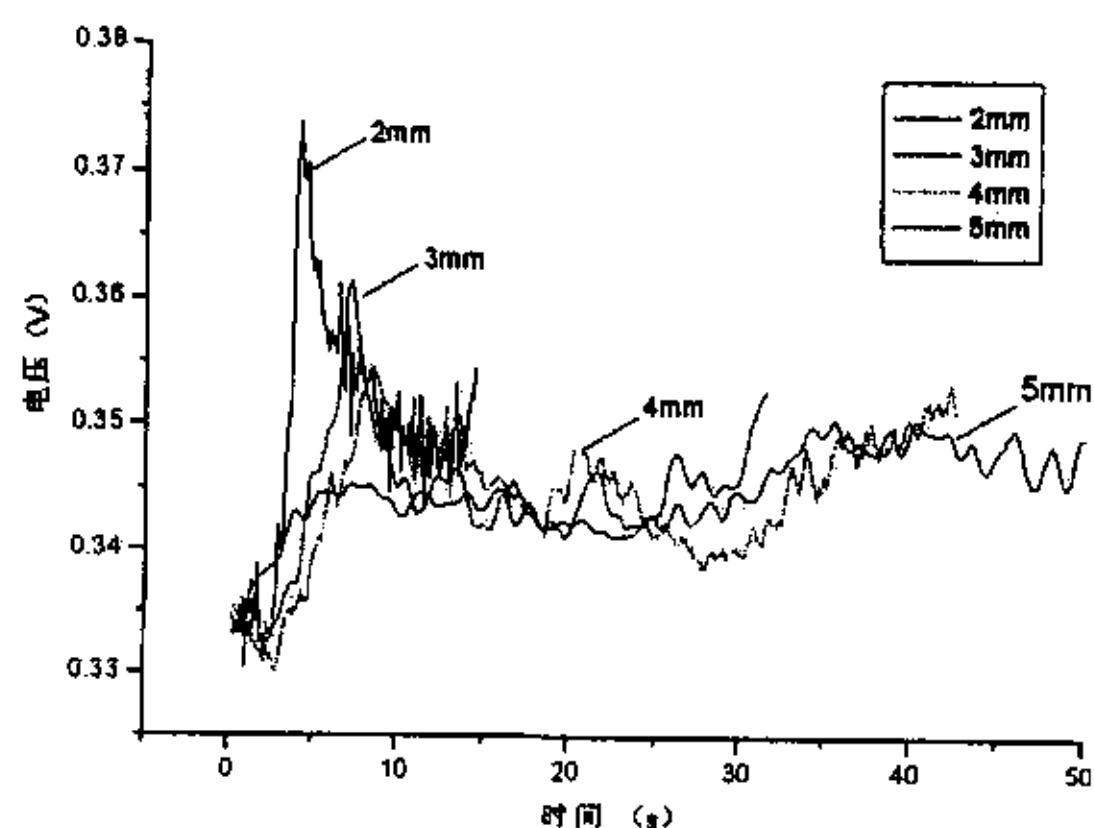


图 4—10 不同长度纤维刷压缩曲线图

纤维刷长度越短，一定速度下纤维的压缩时间越短，纤维的压缩弯曲性状不能完全表达且毛刺较多；相反，纤维刷长度过长，刷型柔软易曲，刺扎峰值也得不到完美体现，同时，时间过长也会导致意外环境干扰的可能性增大，从而影响实验结果。

由不同长度纤维刷压缩曲线图分析，长 2mm 为最佳测试长度。

2. 苧麻纤维轴向压缩曲线分析

纤维压缩曲线可以分为不同的特征区域进行分析。如图 4-11 所示。

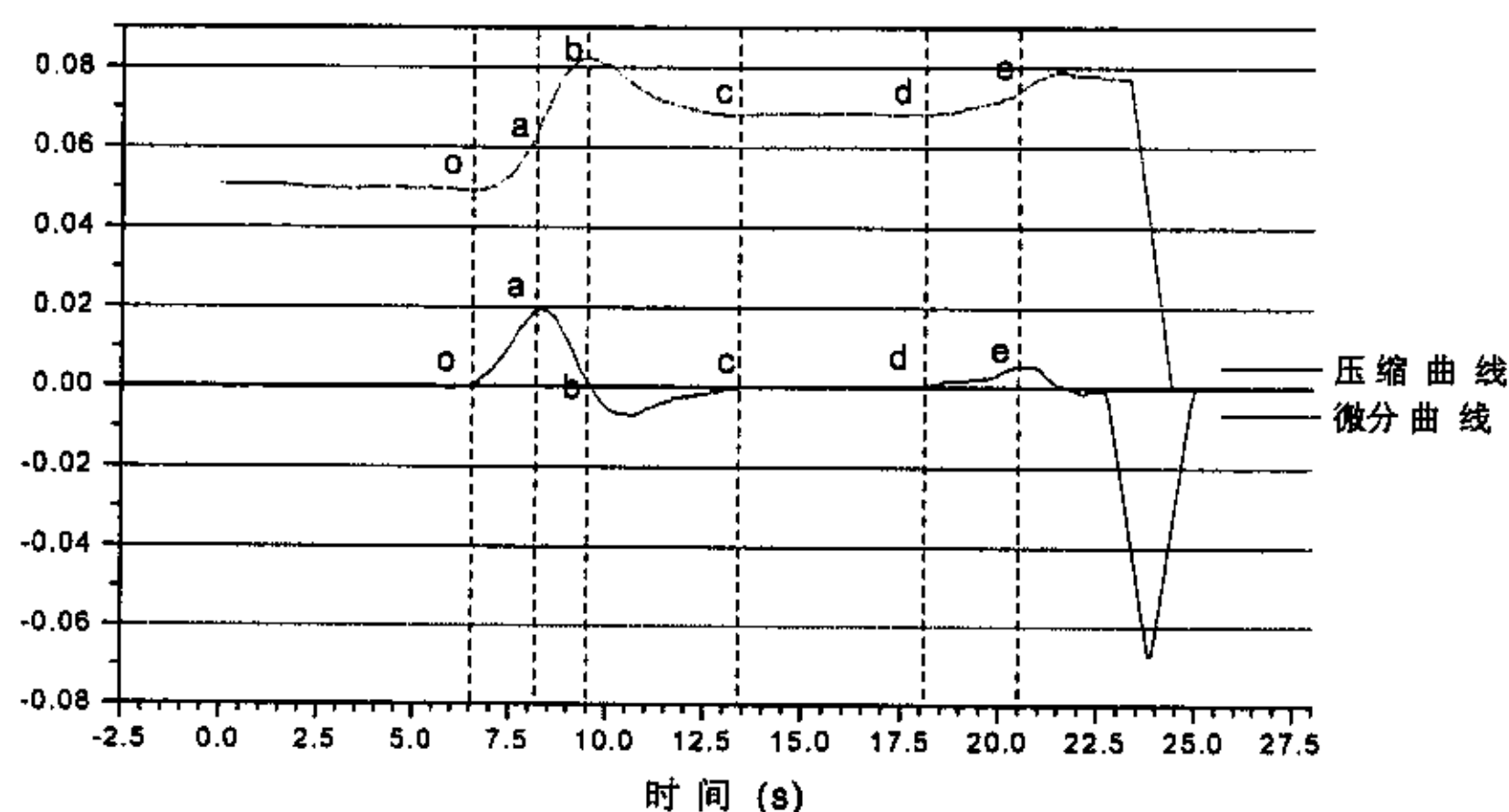


图 4-11 纤维压缩曲线图

- (1) o—*a* 弹性压缩阶段，纤维刷中的纤维接触下夹持器的时间先后不等：
o 点，第一根纤维接触下夹持器产生压缩变形；*a* 点，纤维刷中的所有纤维全部接触到下夹持器，此时模量达到最高点。整个纤维刷成为一个受力整体。此时的模量 E 为纤维刷弹性压缩模量。
- (2) *a*—*b* 阶段的纤维刷主体同时受力，随着上夹持器的向下的不断运动，纤维体受力逐渐增加，纤维体在受力的平面内产生微弯变形以使整体保持平衡状态。当受到的压力超过纤维体的临界压力 P 时，平衡状态被打破。 F_b 为纤维主体所受到得最大压缩强力。
- (3) *b*—*c* 阶段纤维的受力平衡状态破坏，此时纤维的受力不再遵循前面的弹性压杆模型。但纤维整体仍然保持弯曲状态。纤维体在压力 P 的作用下不断弯曲，头端与下夹持器保持接触，由于摩擦力 f 的作用，纤维仍然保持弯曲状态。随着弯曲变形的增加，压缩力水平方向的分力不断增加，垂直方向的分力逐渐减小。受力模型如图 4-12 所示。

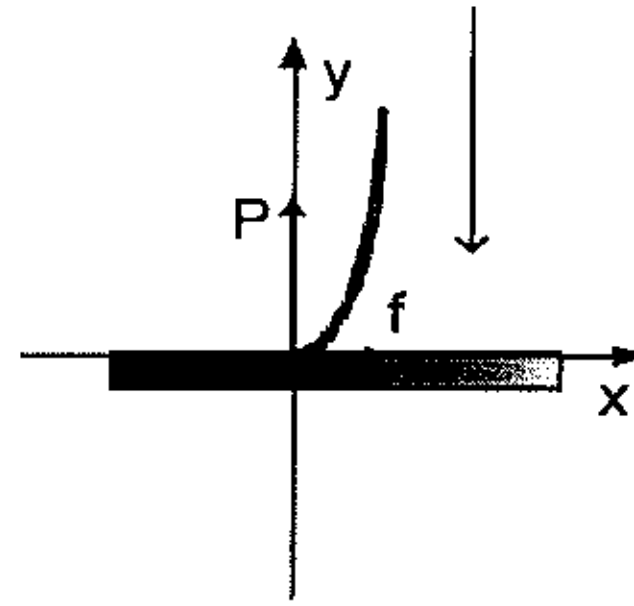


图 4—12 纤维刷受力模型

(4) c—d 阶段，保持弯曲状态的纤维构成新的受力主体，当水平分力大于下夹持器表面的最大静摩擦力时，纤维体产生滑动。 F_{cd} 为纤维主体失稳前，保持的恒定压力，反映了纤维受压变形后所能保持的刺压作用。

至此，我们可以得出结论：纤维轴向压缩可分为两个阶段：(1)弹性杆压缩；(2)弯曲变形压缩。阶段(1)，纤维达到最大压缩力值；阶段(2)，纤维压缩力值超过临界压力值，纤维体失衡，纤维弯曲变形，压缩力值保持恒定。纤维刚硬则不易弯曲，体现为第二阶段平台区压缩力值居高不下；纤维柔软顺滑则易于弯曲，平台区压缩力值在较短时间内急剧下降，直至接近握持端而力值重新上升。取纤维第二阶段平台区持续弯曲变形时的平均压缩力值为考察对象，研究苧麻纤维稳定弯曲时的相对压缩力值以评价纤维柔软性能的改善。

3. 优化设计试验结果分析

3.1 数据处理

A/D 模数转换数据采集卡送入计算机的数据只是电压值，经标定后可以转化为纤维压缩力值(mg)^[44]。转换方程为：

$$y = -0.05513 + 1.96341 \times 10^{-5} x \dots\dots\dots(5)$$

同时，压缩力值只是一个绝对指标，如同纤维的拉伸断裂强度一样，必须转化单位细度上纤维的压缩力值，即纤维轴向压缩弯曲平衡的相对力值 $P(\text{cN/tex})$ 以作相对比较。

3.2 优化设计实验数据分析

苧麻纤维轴向压缩试验正交设计表如 4—1 所示。表中 I/4、II/4、III/4、IV/4 分别体现为不同水平下排除其他因子干扰时单因子变化对实验结果的影响，数值上等于同一水平下所有实验结果的均值；离差反映

了各个因子对实验结果的影响程度,数值大的离差代表该因子对结果影响较大,数值上等于各均值与总均值之差的平方和。

表 4-1 正交设计实验计划表

次数	因素					相对力值 P
	A	B	C	D	E	
	浓 度	温 度	时 间			
1	1	1	1	1	1	601.6
2	1	2	2	2	2	689.0
3	1	3	3	3	3	636.5
4	1	4	4	4	4	615.0
5	2	1	2	3	4	440.3
6	2	2	1	4	3	528.8
7	2	3	4	1	2	464.4
8	2	4	3	2	1	563.8
9	3	1	3	4	2	540.3
10	3	2	4	3	1	467.9
11	3	3	1	2	4	170.5
12	3	4	2	1	3	234.4
13	4	1	4	2	3	663.3
14	4	2	3	1	4	812.2
15	4	3	2	4	1	281.3
16	4	4	1	3	2	325.3
I /4	635.5	561.4	406.6	528.2	478.7	T=502.2
II /4	499.3	624.5	411.3	521.7	504.8	
III /4	353.3	388.2	638.2	467.5	515.8	
IV /4	520.5	434.6	552.7	491.4	509.5	
离 差	40283.39	36027.69	38448.42	2376.98	797.26	

如果 A 因子下实验结果总均值为 T(也是全部数据的总平均数), 离差 $=\left(\frac{I}{4}-T\right)^2+\left(\frac{II}{4}-T\right)^2+\left(\frac{III}{4}-T\right)^2+\left(\frac{IV}{4}-T\right)^2$ 。

A、B、C 三因子的离差相近而远大于 D、E 列, 说明交联剂浓度、焙烘温度及时间对纤维改性的影响明显, 误差的干扰则微不足道。同时可得方差分析表如表 4-2 所示。

表 4-2 方差分析表

方差名称	S	f	V	$F_{\#}$	$F_{\#}$ 临界值	显著性
浓度 (A)	161193.1	3	53731.0	25.4	9.780	*
温度 (B)	144083.7	3	48027.9	22.7	9.780	*
时间 (C)	153848.1	3	51282.7	24.3	9.780	*
误差 ^A	12686.0	6	2114.3			

 $\alpha=0.01$

式中: S ——正交表的列变动;

f ——列的自由度;

V ——各因子平均变动;

$F_{比}$ ——显著性检验指标;

$F_{比}$ 临界值—— $\alpha=0.01$ 时 F 值。

由方差分析表可见有 99% 的把握判断浓度、温度和时间对纤维柔软性能的影响是显著的, 可以作为改性的分析对象, 并由此可得效应曲线如图 4-13 所示:

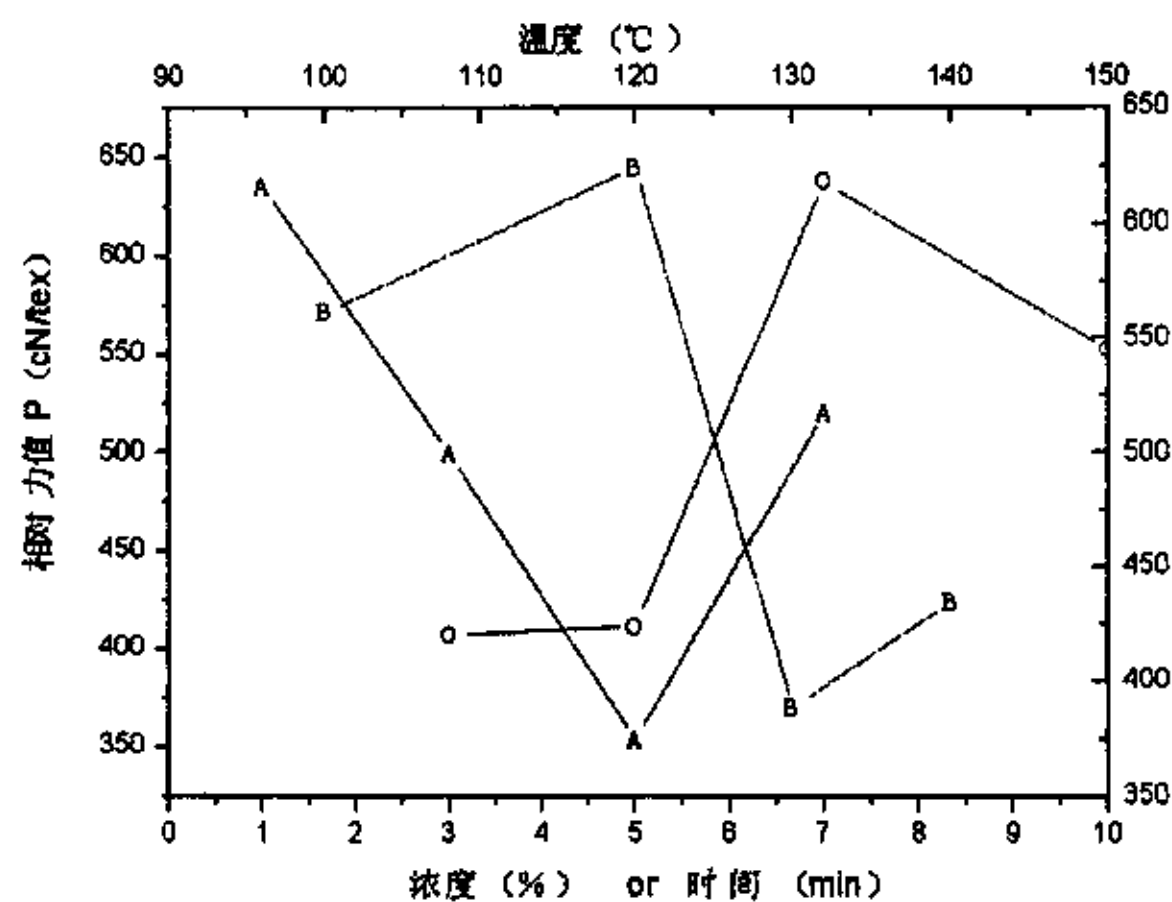


图 4-13 效应曲线图

由效应曲线图可以得出, 选择 $A_3B_3C_1$ 为最优方案, 即 5% 浓度 130℃ 焙烘时间为 3 分钟。

选择 I: 5%—130℃—3min; II: 5%—130℃—5min; III: 未改性麻(空白试样)进行 X 衍射实验, 观察其微观结构变化。三个试样的物理指标如表 4-3 所示:

表 4-3 优化方案的物理性能

	回潮率 (%)	断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长 (%)	相对弯曲力值 (cN/tex)
I	8.59	6.03	3.6	170.5
II	8.92	7.92	4.1	234.4
III	6.28	5.22	3.0	636.5

4. 改性苧麻纤维 X 衍射结果分析 [47] [48][49][50]

改性苧麻纤维内部大分子链之间形成网络交联, 纤维断裂强度、断裂伸长具有不同程度的增加, 而纤维的弯曲刚度却呈下降趋势。选择 I、II、III 型交联剂改性试样进行 X 衍射试验, 从微观角度探讨改性苧麻纤维柔软性改善的原因。

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

选择未改性麻Ⅲ和改性苧麻纤维Ⅰ的 X 衍射曲线 $I = f(2\theta)$ 作为分析对象，从中可以分离出 X 射线在空气中散射的背景，曲线如图 4—14、图 4—15 所示。

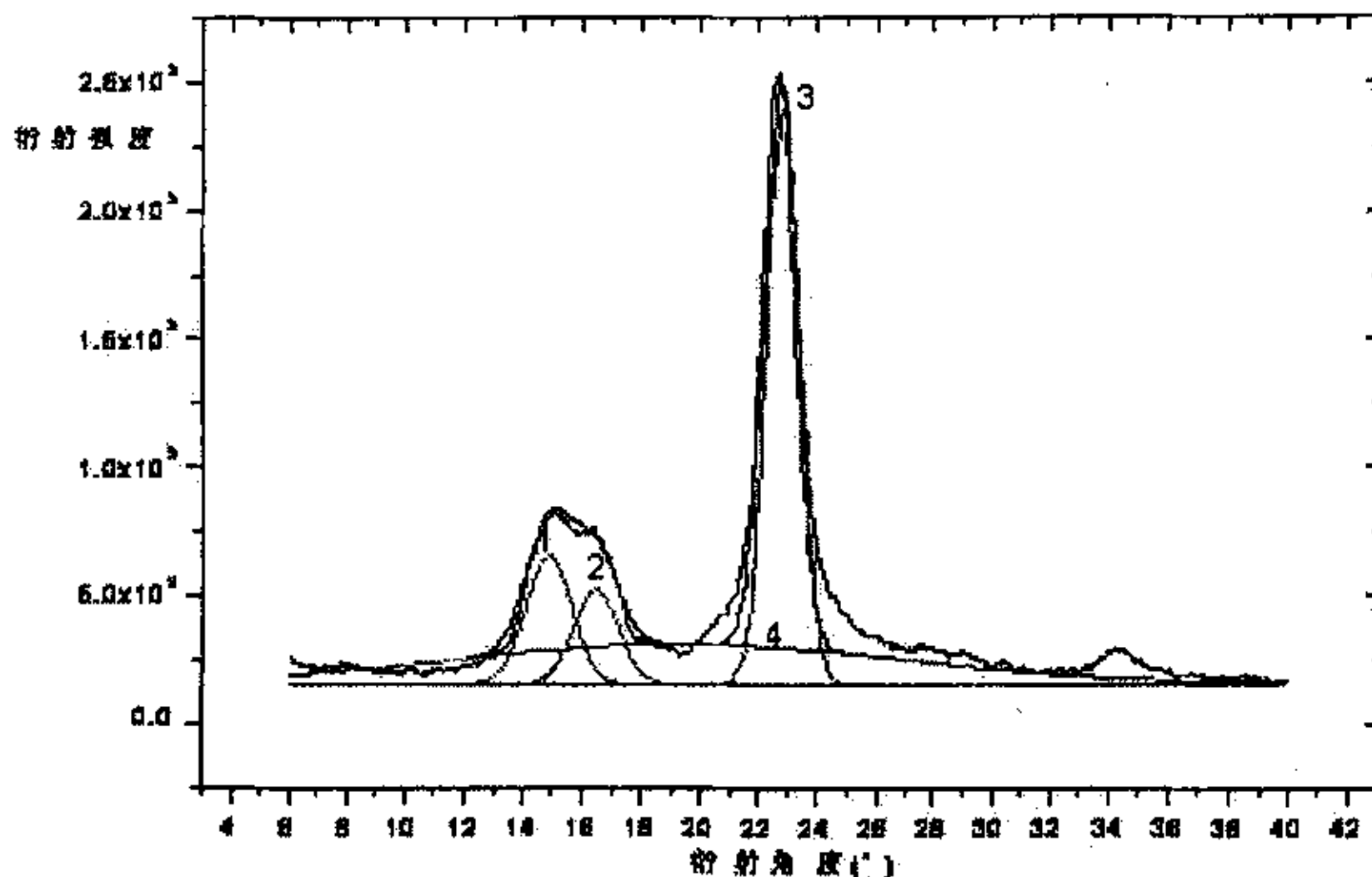


图 4—14 未改性苧麻纤维 X 衍射曲线

图中峰 1、2、3 分别为苧麻纤维的 3 个特征结晶峰，4 为延 X 衍射曲线切线拟合的非晶态散射峰。峰 4 以外的其他部分即为所测的纤维结晶区，结晶度 $K(\%)$ 等于累积的晶态散射与包括晶态与非晶态在内的总的散射之比，即

$$K = S_k / S_0 \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中： S_k ——衍射图中结晶部分的面积；
 S_0 ——衍射曲线的全面积^[35]。

X 衍射测试结果如表 4—4 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($\text{\AA}$)。

表 4—4 X 衍射测试结果

	$2\theta_1/d_1$	$2\theta_2/d_2$	$2\theta_3/d_3$	S_0-S_k	S_0	$K(\%)$
Ⅲ	15.05/5.882	16.30/5.434	22.65/3.923	2987.11	7635.55	60.9
Ⅱ	15.30/5.786	16.65/5.320	23.00/3.864	4797.94	10197.58	53.0
Ⅰ	15.50/5.712	16.35/5.417	22.85/3.889	3503.75	7972.71	56.1

总体而言，改性试样Ⅱ、Ⅰ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明显的下降, 从峰的形状也有所平缓。与浓碱改性、液氨改性带来苧麻纤维结晶度近 20% 的大幅下降相比较, 环氧化合物改性造成的仅 5~8% 左右结晶度的下降几乎是微不足道的。

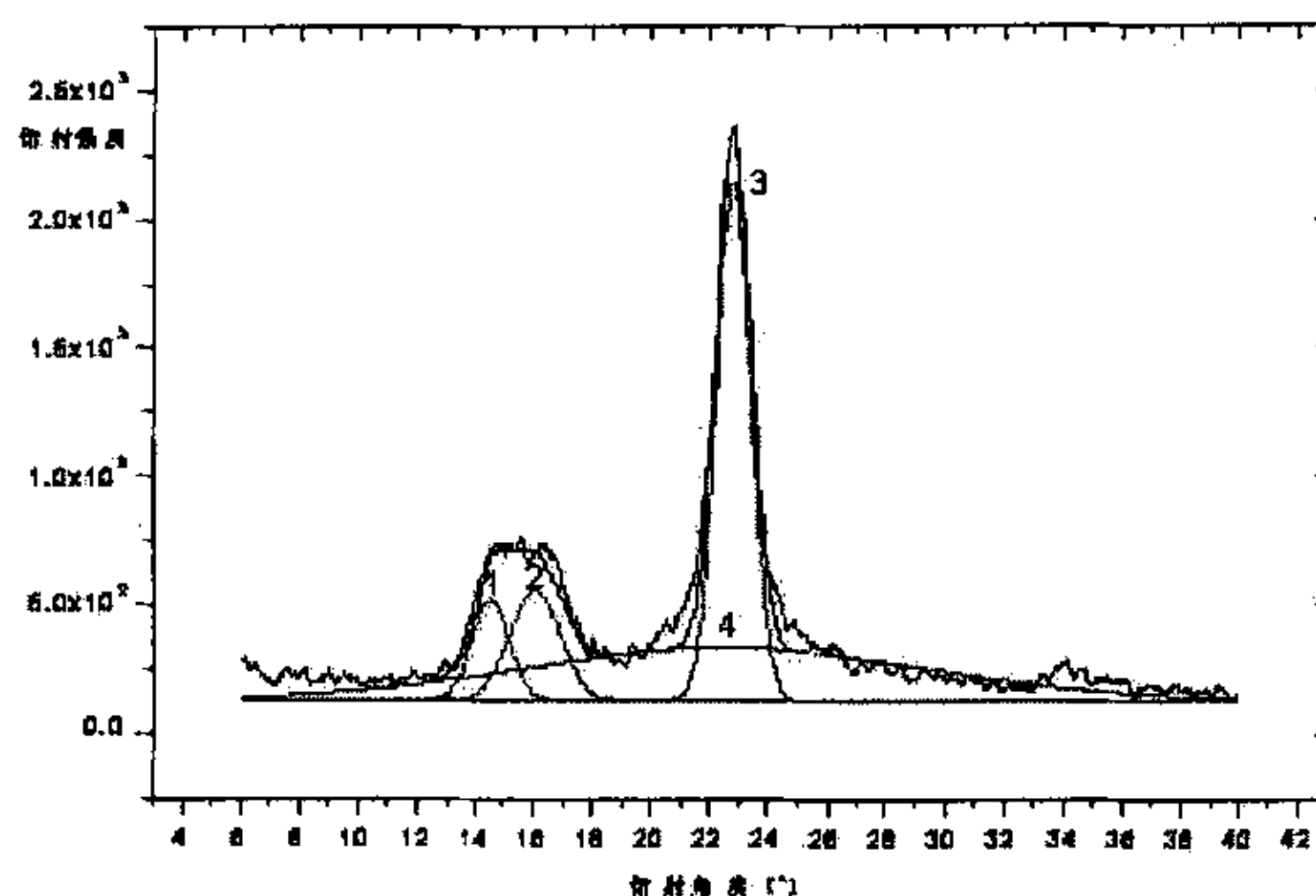


图 4-14 改性苧麻纤维 X 衍射曲线

由于苧麻纤维的水化、环氧化合物的渗入这两个过程均发生在非晶区, 不可能带来结晶区的破坏, 由此得出结论这 5~8% 的下降发生在高温焙烘时非晶区微晶再生过程。苧麻纤维经水化造成非晶区大分子链的充分浸润而相互疏离、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苧麻纤维吸湿性能、柔软性能以及化学反应活性的变化。

小结: 苧麻纤维经环氧化合物改性, 纤维内部结构发生了微妙的变化, 水化后苧麻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苧麻纤维总体结晶度有微小下降, 一定程度上改善了苧麻纤维柔软性能。纤维轴向压缩测试的结果证实了这一结果。

第五章 改性纱线、织物弹性及柔软性能研究

对改性苧麻纤维吸湿、强伸及柔软性能研究证明,纤维水平上的环氧化合物改性明显改善了苧麻纤维的物理性能,本章就苧麻纱线及织物直接改性后的弹性、柔软性能展开讨论,通过对纱线和织物的研究验证纤维改性的结果,同时预测纤维性能的改变对纱线和织物可能产生的表观效果。

第一节 改性纱线的力学性能研究

前面阶段对改性纤维物理性能方面的研究主要集中在纤维分子链结构的改变对纤维表观性能的影响,纤维性能与成纱质量间的关系并不是简单的加和关系,而是需要系统的归纳、分析与研究。但可以通过对纱线或织物直接进行化学处理的方法预测产品可能会出现的基本性能,并作简单的定性分析。

一、纱线拉伸性能研究

1. 纱线拉伸性能测试

选择正交试验结果的两个方案 I: 5%—130℃—3min; II: 5%—130℃—5min 及 III: 未改性苧麻纱线空白试样进行拉伸断裂试验,拉伸数据及拉伸断裂曲线分别如表 5—1、图 5—2 所示。

表 5—1 纱线拉伸断裂测试结果

	I	II	III
断裂强力 (cN)	608.8	642.7	684.2
断裂伸长率 (%)	3.4	3.5	3.2
纱线细度:	27.8tex		

在纱线基础上进行的改性试验,摒除了纱线结构(如捻度、纱的线密度等)对力学性能测试的影响,使测试结果具有同一水平的可比性。环氧化合物改性使苧麻纱线变得较为蓬松,纤维抱合程度减弱,进而横向张力下降、摩擦阻力减小,因而纱线强力略有下降。然而,交联改性处理又使纤维的强度及强伸性能增强,两相作用交互综合影响,纱线出现断裂强度下降而断裂伸长上升、初始模量下降的结果。图 5—1 中 M_3 为未改性试样初始模量, $M_{1,2}$ 为改性试样的初始模量。初始模量也是可反映织物柔软感的参数之一,天然纤维中,羊毛因为其较低的初始模量而具有柔软的手感,麻类纤维则因其较高的初始模量而手感刚硬。苧麻纱

线的初始模量降低可以为织物的柔软性能的改善作预期的铺垫。

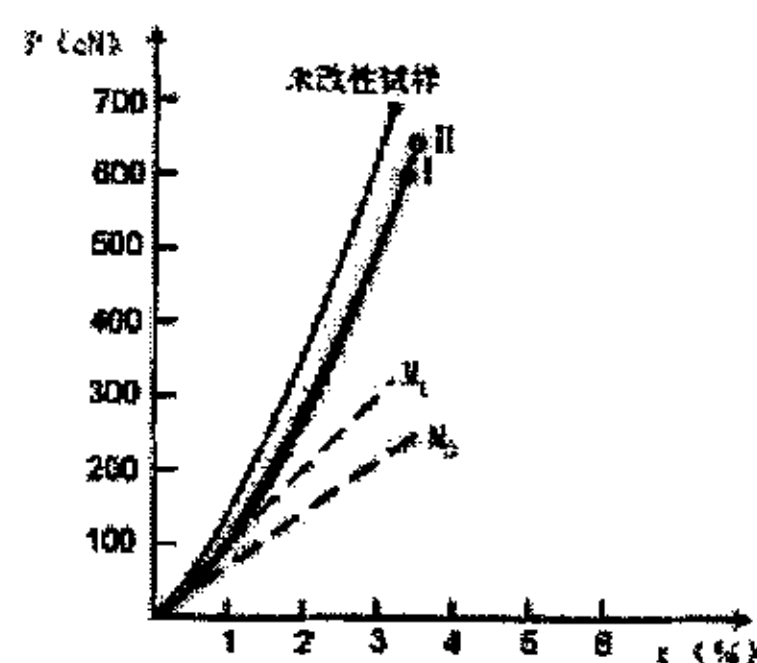


图 5-1 苧麻纱线拉伸断裂曲线图

2. 结果与讨论

影响苧麻纱线强度的因素主要有两方面：①纤维性能因素：纤维长度、细度、强伸性能、表面摩擦性能等；②纱线结构因素：捻度、细度、纺纱加工工艺或纤维在纱中的排列形态、条干均匀度等^[2]。纱线方面的影响不在论文的讨论范围之列，这里仅就改性后纤维性能对成纱质量的影响作简单讨论。

2.1 纤维表面摩擦因数对纱线强伸性能的影响

与苧麻纤维的浓碱改性或以碱纤维素改性的机理不同，环氧化合物交联改性的苧麻纤维不会产生卷曲而基本保持原有的外观形态。苧麻纤维的外观形态，如截面形状和卷曲，恰恰是影响纤维表面摩擦性质的主要因素。纤维的卷曲主要影响纤维间的排列，导致纤维间的相互纠缠，使纤维易于分离、开松和梳理，同时也会使后道工艺中纤维成网更具有弹性和均匀性；在纺纱工艺中，纤维卷曲产生的抱合力会使纤维条的牵伸稳定。所以，增加纤维的卷曲度一直是苧麻改性工艺的一个目标，如浓碱改性苧麻纤维改性后可以达到每 10cm 具有 9.52 个卷曲，比未改性纤维增加了一倍左右^[14]。但就改性工艺看来，这是需要以破坏纤维的结晶区，以纤维细度、强度、伸长的降低为代价的。较之以碱纤维素为基础的改性工艺而言，缺乏卷曲是环氧化合物交联改性苧麻纤维的一个负面效应，至少它不利于纤维成纱时的抱合，甚至可能会影响纱线和织物的蓬松性和弹性。

2.2 纤维细度对纱线强伸性能的影响

纱线受到拉伸时，纤维在纱线中总是处在张力、横向压力和摩擦力

的共同作用之中，如图 5-2 所示。纤维的张力与横截面积成正比(即 $\propto r^2$)，滑动摩擦力与纤维表面的横向压力和圆周长成正比(即 $\propto r$)。因此纤维半径越大，由纤维克服滑动摩擦阻力的趋势也越大，即纤维越细，

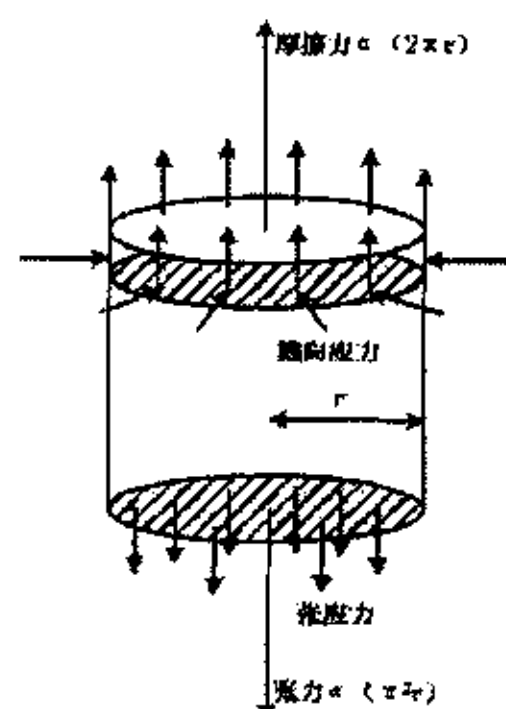


图 5-2 纤维张力和摩擦力与纤维直径的关系

纱线中纤维的强力利用系数越高。较之其他改性方法而言，环氧化合物交联改性保持了纤维的原有细度，对成纱质量有正面效应。

2.3 纤维强度对纱线强伸性能的影响

对于正常捻度的纱线，强力决定于纤维的强力和滑脱部分纤维的摩擦阻力。研究证明，纱线的强度与纤维的强度成正比，意味着环氧化合物改性对纱线强度也有着积极的影响。

总体而言，纤维的各项力学性能对纱线力学性能的影响或增强或削弱，呈此消彼涨的状态。仅从手感效果分析，纱线经环氧化合物直接改性处理后，百米缕纱自然螺旋转曲，纱线手感更为蓬松、滑糯、有弹性。

二、纱线回弹性能研究

回弹性能主要指纤维或纱线的变形恢复能力，指纤维承受负荷后产生变形，当负荷去除后，纤维具有恢复原来尺寸和形状的能力。纱线回弹性能的研究建立在纤维回弹性能的基础之上，同时也要受纱线内纤维相互间产生滑移和错位的影响，所以研究纱线回弹性要从纤维和纤维的相互作用两方面考虑。

影响纤维弹性回复性能的因素主要有纤维的结构、测试条件及温、湿度。苧麻纤维经环氧化合物交联改性，由于交联程度不同，分子链的构象千变万化、原纤结构交替复杂。本文仅从纤维的集合体——纱线的角度对弹性回复性能作简单讨论。

1. 纱线定伸长弹性回复测试方法^[51]

试验采用多次循环弹性试验考察纱线的回弹性能,每一循环拉恒定伸长率一定时间的多次循环。

测试仪器采用经改进的岛津 DCS-500 电子强力仪,仪器配置及参数如表 5-2 所示。

表 5-2 DCS-500 拉伸强力仪纱线拉伸回复试验仪器配置

项	目	备 注
1	隔距长度 (mm)	200
2	定伸长值 (mm)	2
3	初张力 (cN)	7.13
4	停置时间 (s)	180
5	松弛时间 (s)	120
6	拉伸速度 (mm/min)	50
7	循环次数	5
8	传感器精度 (kg)	5

测试参数说明:

- (1) 伸长值: 苧麻纱线的平均断裂伸长在 2~3% 左右, 试验主要研究小负荷下纤维及纱线的拉伸回复性能, 在隔距为 200mm 的条件下, 选择 1% 为定伸长值, 即 2mm。
- (2) 初张力: 试验规定, 试样初张力为每特 0.264cN, 纱线细度为 27.0tex, 即 7.13cN。事实上, 实际拉伸中利用计算机采集的实时数据手动调整试样的初张力, 基于传感器采样非常敏感的考虑出发, 试验中出张力基本控制在 10cN 以内, 试样自然伸直即可^[52]。
- (3) 牵引负重: 一般以试样的平均断裂强力值作为牵引负重, 选择合适的负荷测量范围。

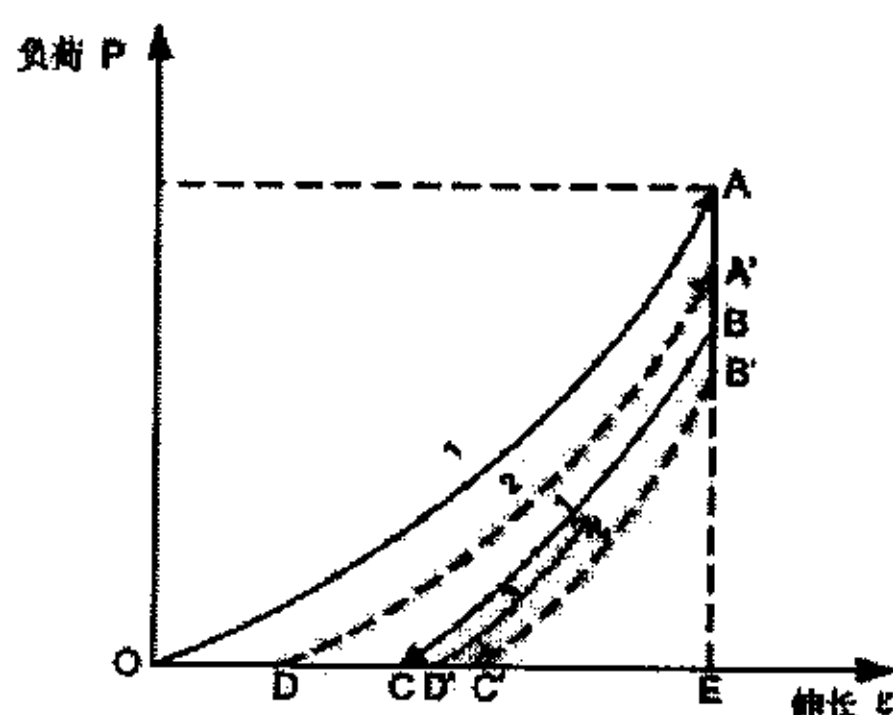


图 5-3 定伸长率拉伸回复曲线图

2. 试验结果分析与讨论

2.1 弹性回复率的计算方法

由改进后岛津 DCS-500 进行的苧麻纤维定伸长弹性拉伸曲线如图 5-3 所示, 实线、虚线和点线分别指示为第一、二、三次拉伸曲线。

$$\begin{aligned}\text{弹性回复率 } R(\%) &= \frac{\text{纱线变形中可恢复部分}}{\text{纱线的总变形}} \times 100\% \\ &= \frac{EC + CD}{OE} \times 100\% \dots\dots\dots (7)\end{aligned}$$

其中, EC ——急弹性伸长; CD ——缓弹性伸长。

第二次等的纱线弹性回复率依此类推。

2.2 试验结果分析

选择正交试验结果的两个方案 I: $5\% - 130^\circ\text{C} - 3\text{min}$; II: $5\% - 130^\circ\text{C} - 5\text{min}$ 及 III: 未改性苧麻纱线空白试样进行弹性回复试验, 不同规格纱线分别取 5 个试样, 每个试样循环 5 次试验。每个循环以一定牵引力将试样拉伸至 1% 长度(即 2mm), 保持该伸长率 180s 后回复至原始隔距 200mm 并松弛 120s, 继续拉伸试样开始第二个循环。测试结果如表 5-3 所示。

表 5-3 改性苧麻纱线弹性回复率 (%)

循环次数	I	II	III
1	41.5	44.5	36.7
2	36.5	41.2	33.8
3	36.0	40.2	31.3
4	34.3	37.3	30.2
5	33.3	36.0	27

由拉伸弹性回复曲线分析, 在恒定伸长(1%)限制下, 苧麻纱线达到这一伸长所需的牵伸负荷越来越小, 这主要是纱线在前次的拉伸中产生不可回复的塑性变形, 松弛而张力变小的缘故, 并且随着循环的不断往复, 纱线的塑性变形越来越大而弹性变形不断缩水; 随着每一轮循环剩余塑性变形的积累, 每一循环的拉伸曲线逐渐下移, 单次循环曲线包围面积也越来越小, 说明塑性变形不断变大, 即弹性变形空间逐渐变小, 直至最后 1% 伸长完全不能回复为止。

从测试数据结果看来, 随着循环次数的增加, 苧麻纱线的弹性回复率逐渐变小, 并仍有继续变小的趋势; 理论上分析, 新一轮循环产生的缓弹性变形和塑性变形量的差距应该逐渐变小, 直至最后纱线内部结构

因承受不了这种拉伸力的破坏积累而最终不能回复为零,测试数据证明了这一趋势的可能性。

三组数据对照分析,改性苧麻纱线在单次拉伸回复试验中可以比未改性纯麻纱线提高 8 个百分点的弹性回复,这在仅对纱线直接处理的改性方法而言是难能可贵的,我们认为这里纤维弹性回复的改善起了决定性的作用。其中,改性方案 II: 5%—130℃—5min 由于焙烘时间长、交联程度高而体现更为理想的弹性回复性能。可以期望,以改性纤维纺出的纱线其弹性回复率会更理想。

第二节 改性织物弹性及柔软性能研究

对苧麻织物直接改性及其力学性能的研究相对于纤维和纱线容易许多,目前研究织物各项风格的仪器与标准较为成熟与普遍,论文主要从改性苧麻织物的悬垂性、硬挺度及褶皱回复性能等能够反应织物弹性及柔软性能的常用指标入手,比较改性前后苧麻织物风格的改变^[53]。由于布样较少,仅选取试验方案 II 作为织物力学性能测试的目标工艺条件。织物环氧化合物交联改性处理操作流程如下:

浸泡→脱水→环氧化合物处理(喷洒)→烘干→焙烘→室内平铺存放

织物的环氧化合物处理与纤维一样,完全在湿态下进行,以保持纤维的水化效果。唯一的不同在于纤维的处理采用两浸两轧的工艺,而织物采取 25% 织物重的交联液直接喷洒的处理方法,有以下两个考虑:①在控制织物吸液量过程中,拧干的动作会使织物表面留下高低不平众多褶皱,会影响测试部分的厚度及基本风格的效果;②调配占织物重 25% 的交联液直接喷洒的工艺,使吸液量更易精确控制,吸收也较为均匀。

一、织物性能测试设计

按前面章节所述改性方案 II 对苧麻织物进行环氧化合物交联改性处理,试样基本测试项目如表 5-4 所示。

考虑织物的用量,试样分布及裁减要求分别按以下原则给出:

(1) 密度: 密度计放在布匹的中间部位随机定点取样进行,纬密必须在布匹经向不同的 5 个位置检验,经密必须在布匹的全幅上同一纬向不同

位置检验 5 处。基于试样的密度在 10~25 根/cm 内,选择每一处的最小测定距离为 5cm;

(2) 平方米重:避免在织物布边或褶皱区域取样,试样中不能有纱线的损失;

(3) 褶皱弹性:试样必须离布端至少 3m,不能在有折痕、弯曲或变形的部位抽取样品;新近加工的织物或是刚被水洗、干洗或熨烫整理的织物,至少在室内存放 6 天后再由此织物剪取试样;试样必须离布边 50mm 以上,裁减试样时,尺寸准确,经(纵)、纬(横)向要剪得平直;

(4) 所有操作步骤在规定的标准大气条件下进行,即温度在 $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ 左右,相对湿度 $65\pm 3\%$ 左右。

表 5-4 改性苧麻织物力学性能测试项目表

	项 目 名 称	标 准 名 称	测 试 仪 器
基本指标	密度(根/10cm)	GB4668-84: 织物密度测试	往复移动式织物密度计
	厚度(mm)	《纺织材料实验教程》织物厚度、单位面积重量的测定	YG(B) 141D 型 织物厚度仪
	平方米重 (g/m^2)		电子天平($d=0.1\text{mg}$)
风格测试	悬垂度(%)	FJ539-84: 织物悬垂性实验方法	YG811 织物悬垂度测定仪
	硬挺度(cm)	ZBW04003-87: 织物硬挺度实验方法—斜面悬臂法	LFY-22B 自动硬挺度测试仪 $\alpha=41.5^{\circ}$
	褶皱回复($^{\circ}$)	GB/T3819-97: 纺织织物—以回复角表示折叠试样折痕回复性的测定 B 法	YG541B 褶皱回复仪
试样	27.8tex 纯麻全漂布		

二、测试结果与分析

根据表 5-4 内容分别进行苧麻织物基本力学性能测试,测试结果如表 5-5 所示。

结果评价:改性后苧麻织物较为丰满滑糯,比未改性织物手感更为柔软有弹性,纵横捭阖之间表现出一种前所未有的动感韵律。从风格测试数据可以明显看出,仅对织物的直接处理就赋予其良好的弹性与褶皱回复性能,尤其是悬垂度比改性前织物提高了 9 个百分点之多。悬垂性

与织物的刚柔性密切相关, 弯曲刚度大的织物悬垂性较差。

表 5-5 织物基本风格测试

	项 目 名 称		改性织物		空白试样	
			经	纬	经	纬
基本指标	密度（根/10cm）		247	232	247.3	232
	厚度（mm）		0.288		0.267	
	平方米重（g/m ² ）		0.8357		0.8135	
风格测试	悬垂度（%）		53.3		62.7	
	硬挺度（cm）	正	5.72	5.39	6.02	6.03
		反	5.87	5.39	6.00	5.75
	抗弯刚度	正	2.8		3.0	
		反	2.8		2.9	
	褶皱回复（°）		236.4	234.0	217.5	227.2

由斜面法硬挺度测试, 从试样条滑出长度 l 与斜面角度 θ 即可求出抗弯长度 C , 即硬挺度。式(4)中, $\theta=41.5^\circ$, l 为试样条的滑出长度。

$$C = l \cdot f(\theta) = l \cdot \left(\frac{\cos \frac{1}{2} \theta}{8 \tan \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (\text{cm}) \dots\dots\dots (8)$$

由抗弯长度 C 同时可以计算得出织物的抗弯刚度 B , 以评价相反的特性——柔软性:

$$B = 9.8G \times C^3 \times 10^{-5} (\text{cN} \cdot \text{cm}) \dots\dots\dots (9)$$

抗弯刚度越大表示织物越刚硬, 因而环氧化合物对织物的改性处理可以降低织物的抗弯刚度, 硬挺度、悬垂性能也随之改善。

对织物的交联处理使分子链间形成交键, 提高了纤维的初始模量与拉伸回复性能, 因而织物的抗皱性改善, 体现出的织物的褶皱回复角也有一定程度的改善。

小结: 在对纱线和织物直接改性处理测试结果的基础上, 我们可以推断环氧化合物交联改性由于对纤维的内部结构的改变将带来纱线和织物一系列力学性能、基本风格的改善。同时, 测试结果证明, 纱线和织物也可以直接进行环氧化合物交联反应, 同样可以达到改善苧麻纱线、织物弹性及柔软性能的目的, 实际生产中可根据产品所需的性能选择改性工艺。

第六章 苎麻纤维的环氧化合物改性实践研究

对纤维的交联改性的目的是赋予纤维良好弹性及柔软性能,以改善纤维的可纺性能及织物的成型性。但即便是实验研究时再缜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。

苎麻纤维环氧化合物改性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——改善苎麻纤维的弹性及柔软性能的目的。至此,选择纤维改性性能优良、成本低廉的IV型交联剂及相应的工艺在湖南洞庭苎麻纺织印染厂试用,考察工艺实效及后道工艺的可行性。

第一节 第一次湖南洞庭苎麻纺织印染厂交联改性试验

一、工艺流程:

原麻扎把→浸酸→一煮→二煮→拷麻→漂酸洗→给油→脱水→化学改性→脱水→抖麻→烘干→焙烘(117℃)

二、化学改性溶液配方:

尿素:	若干
催化剂 c	若干
环氧化合物:	75kg
配成 600kg 交联溶液。	

三、试验操作:

- (1) 取 300kg 试样放入浸液池中;
- (2) 混合: 将按比例配制 600kg 化学改性溶液, 加入到浸液池中, 并使苎麻纤维与溶液均匀充分接触、吸收;
- (3) 脱水: 为保持一定的化学改性吸液量, 脱水时间适当缩短, 在脱水机速度达到最快时立刻停机, 脱水后重量为 396kg;
- (4) 烘干: 由于含水量较高, 又有不易挥发的化学试液, 烘干进行困难, 经过三道烘干;
- (5) 焙烘: 为达到实验温度, 先将烘干机的鼓风机关掉, 蒸汽压力

调至 3kg 左右,烘干机散热器温度显示达 126℃左右,再将已烘干的精干麻送入烘干机。由于没有对流,机内温度不均衡,于是开了约一半时将故鼓风机打开。此时烘干机温度降至 117℃左右,但比较均匀。因此将试样分成 2 个类别:5# 为鼓关风机试样(部分高温)、6# 为开鼓风机试样(均匀焙烘)。

(6) 将部分油污、夹生麻剔除,最后得到:5# 样 59.5kg;6# 样 76.5kg。

四、试验数据:

改性苧麻纤维按工厂常规工艺进行试纺,纤维及纤维半制品的成纱质量如表 6-1 所示,细纱质量如表 6-2 所示。

表 6-1 纤维及其半制品成纱质量评定

		5#	6#
回潮率(%)	精干麻	11.04	11
	出仓麻	16.42	14.01
平均细度(tex)		0.817	0.624
断裂长度(km)		63.16	82.01
断裂强度(cN/dtex)		7.02	9.11
单强(cN)		51.60	51.16
断裂伸长率(%)		5.72	6.63
梳麻条麻粒(粒/g)		49.33	34
复梳条	麻粒(粒/g)	7	4
	硬条率(%)	0.30	0.16
精梳条	制成率(%)	59.77	57.99
	平均长度(mm)	101.9	100.9
	短绒率(%)	4.76	4.48
	平均细度(tex)	0.552	0.613
	断裂长度(km)	86.34	68.75

表 6-2 细纱全套实验

	测试项目	5 #	6 #
物理性能	回潮率 (%)	9.52	9.13
	实际细度 (tex)	26.7	26.99
	品质指标	1830	1590
	重不匀 (%)	2.73	2.13
Uster 条干试验	CV (%)	24.90	24.09
	细节 (1/1000m)	1272	1072
	粗节 (1/1000m)	740	570
	麻粒 (1/1000m)	1582	1123
黑板条干	大节	3	0
	小节	8/2	3/2
	麻粒	37	50
	条干分	80	70
单强试验	单强 (cN)	695.57	598.52
	不匀率 (%)	18.90	18.72
	伸长 (%)	3.79	3.44

五、试纺过程情况概括

- (1) 由于出仓回潮率太高，梳麻工序难做，开车慢；
- (2) 并条、精梳、粗纱情况正常；
- (3) 细纱工艺情况不好，断头比正常麻稍多，有点绕罗拉。

六、试纺总结与分析：

1. 试验麻手感柔软，纺出纱刺痒感明显减少；染色上色效果比正常麻好，上色快，颜色也比较鲜艳。说明交联改性反应对纤维已经起了作用。但由于反应温度和时间未达到要求，反应进行得是否彻底还有待检测。
2. 此次试验的交联改性麻在工艺方面比羟烷基改性的变性麻有所改善（工厂也曾对羟烷基改性苧麻纤维进行过试纺），特别是并条、细纱工序，无粉状胶质物粘皮辊。
3. 此次试验细纱成纱质量较差，究其原因有以下几个方面：①精干麻回潮率过高，进仓前回潮率为 11%，出仓回潮率为 14.01%~16.42%，由于回潮率偏高，在梳麻工序只能开慢车，导致短纤增多、麻粒增多；在细纱工序，回潮率仍有 9.13%和 9.52%，过高的回潮率使纤维的可纺性下降，影响成纱质量。②此次化学改性试验的工艺流程存在以下问题：因为给过油的精干麻纤维表面有一层均匀的油

膜，这层油膜的作用是使精干麻在烘干时不并结，纤维松散，改善可纺性能。但是，如果给油后又将麻浸入化学改性液中，纤维上的这层油膜就会受到破坏，使烘干时精干麻纤维并结，可纺性变差，烘干后的精干麻呈束条状，与油膜受到破坏有关^[54]。③因为未能达到要求的焙烘温度，余留在纤维上的部分改性剂（如二缩水甘油醚）的粘附性，使纤维与纤维之间的牵伸滑移不顺，形成纱线的粗细节，另外还会从纱线通道上或空气中粘附一些灰尘和飞花，造成纱线麻粒大量增加。

综合上述分析，工厂又进行了第二次试纺，工艺方面进行了下述几点改进：①给油与化学改性同时进行；②烘干工序严格控制温度和时间；③严格控制回潮率。

第二节 第二次湖南洞庭苧麻纺织印染厂交联改性试验

一、工艺流程：

原麻扎把→浸酸→一煮→二煮→拷麻→漂酸洗→给油、改性→脱水→抖麻→烘干→焙烘

二、纤维及纱线的物理性能测试

改性苧麻纤维的物理性能测试如表 6-3 所示；细纱全套测试如表 6-4 所示。

表 6-3 改性苧麻纤维及其半成品物理性能测试

	测试项目	改性后	未改性
物理性能	平均细度 (tex)	0.556	0.5977
	断裂长度 (km)	75.40	48.12
	修正强度 (cN/tex)	8.38	
	断裂强力 (cN)	41.96	28.76
	断裂伸长 (%)	7.1	2.23
复梳条	麻粒 (粒/g)	3	3.2
	硬条	4.5	6.2
	硬条率 (%)	0.207	0.246

表 6-4 细纱全套试验

	测试项目	改性后	未改性
乌斯特条干试验	CV%	22.61	19.56
	细节 (1/1000m)	784	278
	粗节 (1/1000m)	510	161
	麻粒 (1/1000m)	1383	145
黑板条干试验	大节	0	0
	小节	7/2	3/2
	麻粒	35	11
	条干	80	95
单强试验	单强 (cN)	665.02	813
	强度不匀 (%)	17.31	15.1
	伸长率 (%)	3.34	4.5

注：工厂认为改性麻单强实验数据较差，可能与实际支数偏高有关。

实际支数：37.67Nm；重偏：-3.11；品质指标：1680；

小结：苧麻纤维经环氧化合物交联改性，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。工厂中试的成纱质量较未改性纤维还有一定差距，但总体而言，第二次改性试验比第一次有了很大提高，说明改性苧麻纤维的纺纱工艺有待针对其性能的特点进一步探索和调整。

第七章 结 论

本论文主要由四部分构成, 苧麻纤维环氧化合物交联剂的制备和改性工艺的研究、改性苧麻纤维物理性能分析、改性苧麻纱线和织物物理性能分析及工厂实践试验。

一、苧麻纤维环氧化合物交联剂的制备和改性工艺的研究

1. 研究了环氧化合物交联剂的制备机理和合成工艺。试验采用不同原料(乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丙三醇)与环氧氯丙烷在催化剂存在的条件下, 一定温度下反应一定时间制备六种不同结构的环氧化合物交联剂。论文利用红外光谱和环氧值测试的方法对合成产物的特征官能团及其含量进行分析, 结果表明产物即为试验设计的目标产物。

2. 研究以这六种环氧化合物交联剂与水化苧麻纤维进行交联反应的工艺。试验在不同交联剂浓度(1~10%)、不同焙烘温度(100℃~150℃)及焙烘时间(3~10min)下进行, 分析水化及纤维含水率以及尿素的加入对纤维改性效果的影响, 并设计苧麻纤维的初步改性工艺。

二、改性苧麻纤维物理性能分析

环氧化合物的交联改性使苧麻纤维大分子链之间形成以长短各异的醚键连接的交联网络。

1. 吸湿性能

从分子结构变化的角度分析不同条件下环氧化合物交联改性对苧麻纤维回潮率的影响。试验结果显示, 交联剂浓度、焙烘温度和时间均对苧麻纤维的改性效果有显著影响。

(1) 交联剂浓度一定时, 不同焙烘温度下, 回潮率随交联时间呈小→大→小山状峰型曲线分布, 并随焙烘温度不同呈现明显的提前效应;

(2) 在确定的焙烘温度下, 焙烘时间的延长对苧麻纤维回潮率的影响并不强烈, 相同的交联剂浓度下, 回潮率随时间变化的趋势平缓;

(3) 在一定的焙烘温度下, 交联剂的浓度增加导致苧麻纤维与环氧化合物的交联程度提高, 带来纤维回潮率的上升, 然而浓度过大, 即可能带来的过度交联, 又将导致纤维素回潮率下降, 吸湿能力降低。

试验结果证明, 只有在适当的工艺条件下, 环氧化合物与纤维素的

交联反应使纤维素大分子链的空间构象与水分子进入的可能性达到完美契合, 此时的反应条件才能赋予纤维良好的吸湿性能。

2. 强伸性能

通过对改性苧麻纤维的强伸性能研究分析环氧化合物交联改性大分子链间产生的交联网络对苧麻纤维力学性能的影响。

从纤维结构的改变对苧麻纤维的断裂强度、断裂伸长率及弹性回复性能的影响展开研究, 试验结果证明与碱法改性等目前主要的苧麻纤维化学改性方法不同, 苧麻纤维环氧化合物的交联改性由于在大分子间形成交联网络, 极大提高了纤维的断裂强度和断裂伸长并有利与纤维小变形状态下的弹性回复, 分析得出当交联剂浓度在 3~5% 之间, 焙烘温度 130~140℃ 左右, 焙烘时间 3~5 分钟左右, 苧麻纤维回潮率、拉伸断裂强度及断裂伸长率有明显提高。

3. 柔软性能

以一端平齐的苧麻纤维刷为研究对象, 通过对纤维刷的轴向压缩弯曲性能研究评价环氧化合物交联改性对苧麻纤维柔软性能的影响。

试验从纤维刷试样的长度(2~5mm)、根数(10~40 根)的角度分析测试条件对纤维柔软性能的影响; 测试在正交优化设计的基础上进行, 试验结果显示环氧化合物的交联改性对苧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。

优化结果以 5%—130℃—3min、5%—130℃—5min 工艺条件的改性效果配合最为理想。

三、改性苧麻纱线及织物的物理性能研究

以优化设计的方案为基础, 研究苧麻纱线及织物直接改性后的弹性、柔软性能, 通过对纱线和织物的研究验证纤维改性的结果, 同时预测纤维性能的改变对纱线和织物可能产生的表观效果。

1. 改性苧麻纱线强伸性能及弹性回复性能研究

苧麻纱线直接改性后由于纱线抱合疏松, 纤维受到拉伸时的摩擦阻力下降, 导致纱线拉伸断裂强力略有下降; 同时, 由于单根纤维的内部

结构改变，纤维的断裂伸长又略有上升的趋势；

通过定伸长拉伸回复弹性试验，研究改性苧麻纤维的在 1% 伸长下的回复性能，测试结果显示改性苧麻纱线比未改性纱线提高近 8 个百分点，很大程度上改善了苧麻纱线的弹性回复性能。

2. 改性苧麻织物风格研究

试验通过对改性苧麻织物的硬挺度、悬垂度及褶皱回复性能这三个体现织物柔软性能的指标进行研究，硬挺度比为改性织物减少 0.3~0.6 左右，悬垂度下降近 10 个百分点，褶皱回复更是提高 20° 左右。环氧化合物交联改性由于对纤维的内部结构的改变将带来纱线和织物一系列力学性能、基本风格的改善。

同时，测试结果证明，纱线和织物也可以直接进行环氧化合物交联反应，同样可以达到改善苧麻纱线、织物弹性及柔软性能的目的。

四、工厂实践试验研究

工厂实践以优化方案为工艺条件，第一次试验由于工厂设备限制，纤维表面油膜破坏，焙烘温度也未达到设计要求，导致交联不够充分，麻束硬条、并丝情况严重，纤维物理性能并不能完全达到预期效果。

第二次实践在给油、改性工序及焙烘温度等方面作了改进，相关测试结果显示，与同批产品比较，改性苧麻纤维在麻条阶段的物理性能有着非常优良的改善，但由于后道粗纱、细纱工艺没有及时跟进，纱线的成纱质量并没有得到理想改善。

苧麻纤维经环氧化合物交联改性，纤维及半制品性能得到良好改善，但成纱质量较未改性纤维还有一定差距，改性苧麻纤维的纺纱工艺有待针对性的探索和调整。

总之，在本课题的研究分析基础上，找到一种新的苧麻纤维的化学改性剂——环氧化合物交联剂，通过改性纤维、纱线、织物性能测试以及工厂实践，分析出该交联剂的合理工艺条件。在此基础上，作为改善苧麻纤维弹性及柔软性能的一种良好化学改性方法，我们对该方法申请了国家专利，专利申请号及名称为：02145010.2 《一种苧麻纤维及其织物的柔软改性处理方法》。

参考文献:

- [1] 韩露等, 论苧麻织物刺痒感研究, 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(1)
- [2] 于伟东, 储才元, 纺织物理, 东华大学出版社, 上海, 2002
- [3] A.Ansari,G.C.East,and D.J.Johnson , Structre-Property Relationships in Natrual Cellulosic Fibres, Part I:Characterisation.J.Text.Inst.1999,90 Part 1,No.4.pp.469-480
- [4] R Thakur,C R Sarkar & Sarmah, Chemical composition of some varieties of ramie and their fiber characteristics. Indian Journal of Fibre & Rsearch.Vol.24,December,1999,pp.276-278
- [5] 王晓明, 提高苧麻织物的服用性能, 印染, 2000: No.12, pp.19
- [6] 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
- [7] D.Knittel and E.Scholmeyer, Technologies for a New Century, Surface Modification of Fibres, J.Text.Inst.2000:Part 3.pp.151
- [8] 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
- [9] 柳启煌等, 碱处理后苧麻的微结构及物理性能, 中国纺织大学学报, 1991: vol17(1)
- [10] H.S.S. Sharma, T.W.Fraser, D.McCall, N.Shields, and G.Lyons, Fine Structure of Chemically Modified Flax Fiber, J.Text.Inst, 1995, 86 No.4
- [11] 王春林等, 苧麻纤维碱法变形不同再生方法对纤维结构性能的影响, 苧麻纺织科技, 1992: vol15(1)
- [12] 梁锋等, 苧麻纤维在己二胺/脲/水混合液中溶胀时微细结构与形态结构的变化, 纺织学报, 1986:3
- [13] 苏茂尧等, 纤维素经液氮予处理对其结构和晶型的影响, 麻纺织技术, 1997:6
- [14] 史勖毅, 麻类纤维烷基变性技术, 专利 89102430, 1989
- [15] 史勖毅, 无甲醛型麻类变性纤维交联技术, 专利 91106951, 1991
- [16] 日本国特许序(JP) 公开特许公报(A), 特许出原公开番号, 特开平 10-158976.(43)公开日平成 10 年(1998)6 月 16 日
- [17] 王德中, 环氧树脂生产与应用, 化学工业出版社, 北京, 2001
- [18] 王德中, 上海化工, 化学工业出版社, 上海, 1989: 5, pp.19~20
- [19] 管昭, 最近的天然纤维用整理剂, 加工技术, 1999: vol34(7)

- [20] 陈国强等, 一缩乙二醇甲基丙烯酸酯改性真丝研究, 纺织学报, 2002: 3
- [21] 罗巨涛等, 纺织品有机硅及有机氟整理, 中国纺织出版社, 上海, 1991:1
- [22] 杨栋梁, 织物的柔软整理, 印染助剂, 1999: 2
- [23] 陈益人等, 苧麻织物的免烫整理, 印染助剂, 2000: 2
- [24] 徐红梅等, 真丝织物的环氧化合物改性进展, 印染助剂, 2002: 4
- [25] 刑铁铃等, 环氧树脂对真丝绸的防皱整理研究, 印染助剂, 2002: 2
- [26] 钟海庆, [0]红外光谱法入门, 化学工业出版社, 北京, 1984
- [27] 陈全伦, 纺织化学分析, 上海科学技术出版社, 上海, 1985: pp59
- [28] 杨绍军等, 真丝绸洗又新整理剂 TDEA 的合成, 印染助剂, 1999: 10
- [29] 吴宏仁等, 纺织纤维的结构与性能, 纺织工业出版社, 北京, 1983: pp.154~158
- [30] 严灏景, 纤维材料学导论, 纺织工业出版社, 北京, 1990
- [31] 向策宣等, 苧麻纤维碱-尿素改性的研究, 纺织学报, 1986:6
- [32] 沈钟等, 胶体与表面化学, 化学工业出版社, 上海, 1997: pp.361
- [33] 林尚安等, 高分子化学, 科学出版社, 北京 1998: pp.276
- [34] 高重辉等, 高分子化学, 中国石化出版社, 北京, 1997: pp.145~150
- [35] 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
- [36] Binns H., The discrimination of wool fabrics by the sense touch, Brit. J. Psychol, 1926, 16: pp.237~247
- [37] Kenins P. The cause of prickle and the effect of some fabric construction parameters on prickle sensations. Wool Technol Sheep Breed, 1992,40(3/4): pp.19~24
- [38] Vietch C J, and Naylor G R S. The mechanics of fibre bucking in relation to fabric-evoked prickle. Wool Technol Sheep Breed.1992m40(1): pp.31~34
- [39] 韩露, 苧麻织物刺痒感研究与评价, 硕士研究生论文, 东华大学, 2001
- [40] 王世一, 数字信号处理, 北京理工大学出版社, 北京, 1997
- [41] 戴冠雄等, 纺织电测信号的数字处理, 纺织工业出版社, 北京, 1988
- [42] 费业泰, 误差理论与数据处理, 机械工业出版社, 北京, 2000
- [43] 林洪桦, 动态测试数据处理, 北京理工大学出版社, 北京, 1995
- [44] 郝红伟等, Origin 6.0 实例教程, 中国电力出版社, 北京 2002
- [45] 北京大学数学力学系概率统计组, 正交设计法, 石油化学工业出版社, 北京, 1976

- [46] 蒋国川等, 二次正交旋转回归试验在真丝绸抗皱整理中德应用, 印染助剂, 2001: 2
- [47] J.F.拉贝尔, 高分子科学与实验方法, 科学出版社, 北京, 1984
- [48] 张亮功等译, 纺织测试手册, 纺织工业出版社, 北京, 1982
- [49] 何曼君等, 高分子物理, 复旦大学出版社, 上海, 1982
- [50] 王吉华等, 关于苧麻纤维中存在准晶的探讨, 苧麻纺织科技, 1992:vol15 (1)
- [51] 姚穆等, 纺织材料学, 纺织工业出版社, 北京, 1980: pp.390~395
- [52] 赵书经, 纺织材料实验教程, 中国纺织出版社, 上海, 1989: pp.251~256
- [53] Bogaty, H., Hollies, N.R.S., Harris M., The Judgement of Harshness of Fabrics, Textile Res.J. 1956: vol26, pp.355~360
- [54] 姜繁昌等, 苧麻纺纱学, 纺织工业出版社, 北京, 1985: pp.114~117

附录:

一、研究生期间发表的论文:

1. 吴晓燕, 张元明, 苧麻/涤 Sirofil 织物性能及品质研究, 中国麻业, 2002: 2
2. 吴晓燕, 张元明, 章悦庭, 苧麻纤维的化学改性及新进展, 纺织学报, 2003: 3

二、专利申请:

专利号: 02145010.2

专利名称: 《一种苧麻纤维及其织物的柔软改性处理方法》

致 谢

感谢我的导师张元明教授，是张老师严谨的治学态度、平易近人的话语，支持、鼓励我完成研究生阶段的课题研究；是张老师无私的关怀与呵护，使我能以坚定的意志、乐观的态度面对繁重学业与意外病情的困扰。谢谢张老师，您的关心与帮助，我终生难忘！

感谢材料学院章悦庭老师，您开阔的思路、深入的思想、独到的见解不管是课题研究还是做人的道理都给我极大的启发；是您的先期指导，使我得以顺利的完成课题试验和工厂实践。在此向您表达我最诚挚的感谢！

感谢实验室赵书经教授、庄新梅老师、谢海娣老师和张琳老师，谢谢你们给我创造了良好的试验条件以及对课题进展的建议；感谢湖南洞庭苧麻纺织印染厂的尹国强、何文二位工程师，感谢你们积极的配合与合作，感谢你们对课题研究所作出的贡献！

最后，我深切感谢我的父亲、母亲，你们无时无刻的关怀是我生活与学习的动力，你们温暖的话语是我面对挫折战胜困难的精神支柱！我爱你们，也将一直遵循你们的教导，做一个正直、诚实、勤奋、独立的人！

谢谢所有给过我帮助我的老师和同学！