

原棉品质及其可染性探讨

倪 健 威

(上海市纺织工业局)

【提要】 本文探讨了棉纤维成熟度与染色的关系,用X射线衍射探索了棉纤维物理结构状态与成熟度相关的情况,引证了棉纤维结晶度与染色的关系。用山东菏泽、江苏盐城和湖北新州地区的棉样,通过还原、活性、直接三大类十个品种染料的染色,验证了棉纤维成熟度是决定棉花品质及染色性能的主要因素之一。列出了用 Match Mate 3000 分光光度计测得三地区棉花染色后的 K/S 值,以说明其可染性。

本文探讨原棉成熟情况和其纤维物理结构状态与染色间的关系,以及各地区原棉的染色性能,特选用山东菏泽地区的早熟棉、湖北新州地区成熟度好的原棉和江苏盐城地区的原棉,分品级作染色试验,先测定纤维成熟度、结晶度等项物理性数据,再选用还原、活性、直接染料染色。根据三个地区原棉的染色情况(仅以棉花的染色深度及色光变化来评定),以得色深的为好而浅的则差,色光鲜艳的为好而萎暗的则差。从染色验证的结果可以看出,棉花成熟度不仅关系到可纺性,也关系到纺织产品的可染性。

一、棉纤维成熟度与染色的关系

将山东、江苏、湖北三地区棉纤维的物理结构状态及成熟度系数等物理性数据列出,并分别探讨与成熟度及染色相关的一些问题,从而论证成熟度是决定棉花品质及染色性能的最重要因素之一。

1. 棉纤维的成熟度与化学组成

棉纤维素含量在生长过程中,随地区的土壤和气候情况而有差异。纤维素是棉纤维的主要化学组成,也是吸附染料分子产生染色作用的主要组成,而其他共生物,如蜡、脂肪的抗染性很强,果胶虽略有上染性,但色萎暗,还有一些对中浅色产品的色光有影响的色素等。在探讨棉花成熟度与染色关系之

前,需弄清楚成熟度与棉纤维中纤维素及共生物组成之间的关系。这可从棉纤维在生长过程中化学组成的变化(见表1)中看出。

表1 棉纤维在生长过程中化学组成变化^[1]

组 分	随生长天数的变化(%)				
	25天	35天	45天	60天	80天
纤维素	40.2	77.9	78.6	85.8	93.9
多缩戊糖	2.9	1.5	1.1	1.07	1.02
蛋白质	5.8	3.4	2.5	1.5	0.9
脂肪与蜡质	4.4	2.3	1.6	1.01	0.6
水溶性物质	40.8	11.9	—	9.8	3.3
灰 份	4.3	3.09	2.6	1.8	1.12

我们用异丙醇萃取不同成熟度的棉样,回流6小时后,从重量差中发现成熟度极差棉花的醇溶性物质(主要是蜡和脂肪等)含量较正常成熟度的棉花竟增大数倍,见表2。

表2 不同成熟度原棉中醇溶性物质的含量

棉 样 来 源	成 熟 度 系 数	醇 溶 性 物 质 (%)	含 水 率 (%)
美 棉	1.79	0.96	4.73
奉贤农科所	1.35	1.34	5.47
奉贤农科所	0.84	2.28	5.81
奉贤农科所(黄染)	0.38	9.06	6.32
奉贤农科所(黄染)	0.16	9.91	7.30

表1和表2所列原棉中蜡与脂肪随成熟

度的变化情况基本相同。

再用异丙醇萃取山东及江苏棉,发现前者的醇溶性物质含量比后者大(见表3),说明原棉中醇溶性物质的含量会因棉花生长的气候、土壤等条件的不同而有差别。

表3 两种原棉的成熟度及醇溶性物质含量对比

品级	山东 菏泽棉		江苏 盐城棉	
	成熟度系数	醇溶性物质(%)	成熟度系数	醇溶性物质(%)
1级	1.38	1.02	1.60	0.99
2级	1.39	1.04	1.53	1.01
3级	1.35	1.22	1.38	1.22
4级	1.02	2.12	1.31	1.29
5级	0.81	2.34	1.21	1.68

综上所述,成熟度好的纤维(如岱字15*棉生长到45天时的成熟度系数为1.78,51天时为1.92^[2]),可染的纤维素含量多达80~94%,相关连的共生物含量少,棉花的品质好,而成熟度差的棉花(如岱字15*棉生长到25天时的成熟度系数为0.5^[2]),可染的纤维素含量仅及正常成熟棉花的一半以下,相关连的共生物就多,棉花品质低。一般情况下,这类棉花中僵棉死纤维和薄壁纤维含量会有较大幅度增加。而成熟度系数在0.38以下的棉花,抗染的醇溶性共生物竟增大数倍,还有相当多的果胶等物质,这类物质与蜡、脂肪等一样,成熟度越差的棉花,其含量就越大。在文献资料^{[3][4]}中都述及果胶类物质在成熟度很低的纤维中多达6%,而正常成熟纤维中则低于1.2%,且在纤维初生胞壁中占总量的38%。果胶类物质在纤维中是以钙、镁盐形式存在^[4],不易去除。蜡、脂肪、果胶类物质的大量存在对于棉纤维的上染性能影响很大。由此推理,成熟差的棉纤维对某些染料的吸附性能必然很差,得色必然很浅,且色光偏萎暗。

2. 山东、江苏、湖北棉成熟度及纤维的各项物理数据

现将山东菏泽、江苏盐城及湖北新州三

地区棉花分品级测定的成熟度系数、单纤维强力及每100克棉花中僵棉死纤维含量等数据列于表4。

表4 三地区棉纤维各项物理数据

产地	品级	成熟度系数	单纤维强力(g)	公制支数	主体长度(mm)	僵棉死纤维含量(%)
山东菏泽	1	1.38	3.19	6095	29.4	0.40
	2	1.39	3.22	5850	28.2	0.60
	3	1.35	3.32	6050	29.4	1.38
	4	1.02	2.70	7400	29.0	1.54
	5	0.81	2.21	8900	27.7	2.84
江苏盐城	1	1.60	3.77	5825	27.7	0.36
	2	1.53	3.71	6065	27.5	0.60
	3	1.38	3.52	6250	27.6	0.90
	4	1.31	3.25	6575	28.1	0.80
	5	1.21	2.89	7100	26.6	3.08
湖北新州	1	1.72	4.17	5615	27.0	0.28
	2	1.54	3.43	6527	27.0	0.80
	3	1.50	3.45	6415	26.3	1.70
	4	1.68	4.04	6070	24.4	2.90

注:僵棉死纤维含量系由上棉十九厂棉检室协助测定的,其余的数据系由上海市纺织纤维检验局协助测定的。

从上述三个地区原棉分品级的成熟度系数来看,湖北4级棉的成熟度系数偏大,处于1~2级棉之间;而山东1、2、3级棉的成熟度系数无多大差别;不同地区同品级棉之间的成熟度系数差异大,如1级山东棉1.38,而湖北棉1.72,又如5级山东棉0.81,而江苏棉1.21。说明单凭手感目测检验及评定棉花的品级,是不够完善的,与棉花品质的实际情况有差距。从数据可以得出,山东菏泽棉的成熟度比江苏盐城和湖北新州棉差,同品级棉相比也如此。根据正常成熟的陆地棉的成熟度系数在1.5~2之间,低级棉在1.4以下的情况可以看出,山东1、2级棉成熟度系数均在1.4以下,处于低级棉的水平,而5级棉成熟度系数仅0.81,显然山东棉纤维成熟度最差,其单纤维强力也最低,纤维细长、质轻,僵棉死纤维含量大。湖北棉的成熟度最好。不同地区各品级棉间成熟度差异很大,在纺纱之前,如不采取有效的混棉和

配棉措施,则在以后染色时就很容易产生色差、条花与白星等问题。

3. 棉纤维物理结构状态与染色的关系

纤维素纤维的物理结构中存在结晶区和无定形区两部分。纤维素纤维的染色是染料(如还原染料等)与纤维素之间产生吸附作用的结果。这种吸附作用是发生在纤维素的结晶区还是无定形区,是很难确定的,有的人认为染料分子是与纤维素中无定形区结合,而 J. M. Preston 等人^{[5][6][7]}则认为染料分子是与纤维素中结晶区表面相结合。

染料在纤维上的状态是染料分子与纤维轴以定向角度吸附。测定二色性比 $D_R (= D_{\parallel}/D_{\perp})$, 即偏振光的振动面与纤维轴平行或垂直时的光密度比值)的大小,可用来估计纤维的定向度,而结晶区与无定形区的定向度因子 f_c 与 f_A 是不同的,这可从 X 衍射图求出。比较二色性比及 f_c 与 f_A 值,可估计出染料在纤维中的状态。

纤维可以看成是两相结构,其总定向度因子 f_T 可以看作 f_c 与 f_A 之和。设结晶度为 γ , 则 $f_T = \gamma f_c + (1 - \gamma) f_A$ 。 f_T 可由双折射系数绘出, $f_T = \Delta n / \Delta n_0$, 式中 Δn 为纤维双折射率, Δn_0 为完全定向纤维的双折射率,而 $\Delta n = \Delta n_A (1 - \gamma) + \Delta n_C \cdot \gamma$, 式中 Δn_A 为无定形区折射指数, Δn_C 为结晶区折射指数,由此说明双折射率 Δn 与 Δn_A 成线性关系,如果二色性比 D_R 与 Δn 匹配,可以证明染料进入无定形区。但是,棉纤维与所有合纤不同,其纤维是原纤化的, $f_D = D_R / D_R^0$, 式中 f_D 为定向染料分子比值, D_R^0 为 D_R 的完全定向染料分子, f_D 与双折射测定的总定向度因子 f_T 值相匹配,证明染料分子结合在纤维素的结晶表面^[7]。染料分子通过纤维的空隙,伴随着热力学运动,借助水对纤维的膨化作用,渗入纤维素结晶表面而且结合在结晶区表面,可以说,此时产生了染色作用。

用 X 射线衍射测定棉纤维素结晶部分的含量(又称结晶度),更有助于鉴别棉花的品

质。棉纤维的结晶度与成熟度之间的关系,可从用 X 射线衍射(粉末法)测定一系列已知成熟度棉纤维的衍射强度曲线得出。即成熟度好的棉纤维,结晶峰值高,说明该纤维的结晶度好;成熟度差的棉纤维,结晶峰值低,结晶度差,见衍射强度曲线图 1、2、3 及表 5。

图和表中的数据是由上海市测试技术研究所协助测定的。为了通过相对比较,以说明结晶度与成熟度两者之间的关系,采用积

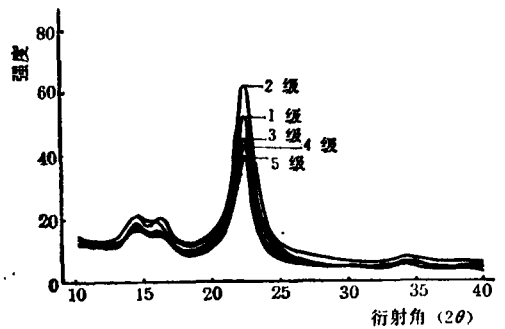


图 1 1~5 级山东棉的 X 射线衍射强度曲线

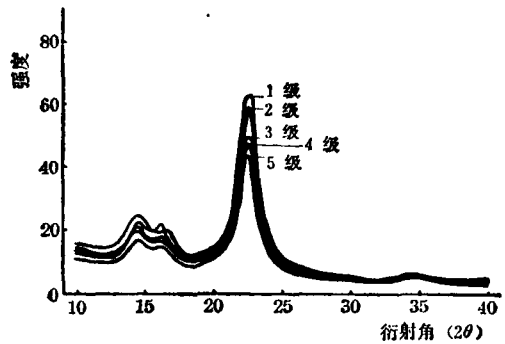


图 2 1~5 级江苏棉的 X 射线衍射强度曲线

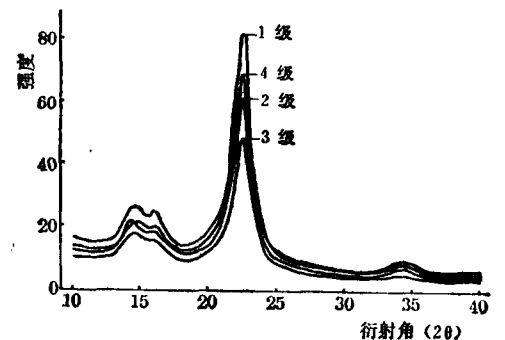


图 3 1~4 级湖北棉的 X 射线衍射强度曲线

分面积计算结晶度指数(%), 公式^[6]如下:

$$\text{结晶度}(\%) = \frac{I_x - I_A}{I_c - I_A} \times 100$$

式中: I_x —被测棉样的衍射强度;

I_c —全结晶棉样的衍射强度;

I_A —无定形棉样的衍射强度。

实验条件: 采用日本理学 P-9C 衍射仪, 特征射线为 $\text{CuK}\alpha$, 发射狭缝为 1° , 时间常数 2 秒, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 低速 20mm/min, 电压 25KV, 电流 12mA。

表 5 棉纤维成熟度与结晶度数据对比

产地	品级	1	2	3	4	5
山东菏泽	成熟度系数	1.38	1.39	1.35	1.02	0.81
	结晶度指数(%)	46.4	49.3	35.1	33.4	29.6
江苏盐城	成熟度系数	1.6	1.53	1.38	1.31	1.21
	结晶度指数(%)	56.6	51.0	41.7	39.7	35.1
湖北新洲	成熟度系数	1.72	1.54	1.50	1.68	—
	结晶度指数(%)	70.2	54.0	42.7	62.6	—

注: 精度 $\pm 5\%$ 左右。

综上所述, 棉纤维成熟度与化学组成的关系是, 成熟度好的棉花, 其纤维素含量高, 其他共生物含量低。决定纤维可染性的主要因素是纤维素的含量, 其他只起影响作用。由于染色发生在棉纤维结晶区表面, 因此棉纤维结晶度大小直接关系到得色情况。结晶度大的棉纤维, 其成熟度系数也大, 反之则小。用 X 射线衍射初步验证了这个趋势。由此可见, 成熟度好的棉花, 其纤维结晶度大, 对染料的吸色性也好, 说明纤维的成熟度不仅关系到其可纺性, 也关系到纺织产品的可染性。因此, 如何进一步妥善控制棉纤维成熟度指标是很重要的。

二、染色验证

1. 染色材料: 将山东、江苏、湖北的 1、2、3 级棉分别纺成 30 支(英制)纱, 4、5 级(湖北棉仅 4 级)棉分别纺成 20 支(英制)纱。用经充分煮练的本光纱染色。

2. 煮练工艺条件: 固体烧碱 15g/l, 40°C Bè 泡花碱 5.4g/l, 压力 1.5~1.6kg, 煮 2hr,

浴比 1:5。

3. 染料品种: 选用通常的商品染料, 按染料索引(C.I.)编号列出如下:

(1) 还原染料: 甲法染色的有 C.I.还原黄-1, C.I.还原蓝-13, C.I.还原绿-1 及-3; 乙法染色的有 C.I.还原棕-25, C.I.还原蓝 12-1, C.I.还原红-29; 特别法染色的有 C.I.还原红-1。

(2) 直接染料: C.I.直接红-81。

(3) 活性染料: C.I.活性红-2。

4. 染色方法及条件:

(1) 还原染料的染色:

染色深度 2% (owf), 浴比 1:25~30。

将经充份煮练的棉纱编号, 用沸水浸透, 绞干后放入经充分干缸还原所配制的染浴中, 按所需温度和时间染色。干缸配方和染浴用料及条件见表 6、表 7。

表 6 干缸配方及条件

染色方法	甲	乙	特别
水 (ml)	50	50	50
染料 (g)	1.4	1.4	1.4
36°Bé 烧碱 (ml)	3	1.5	3.5
保险粉 (g)	0.8	0.5	0.7
温度 ($^\circ\text{C}$)	60	50~55	60
时间 (min)	15	15	15

表 7 染浴用料(每升含量)及条件

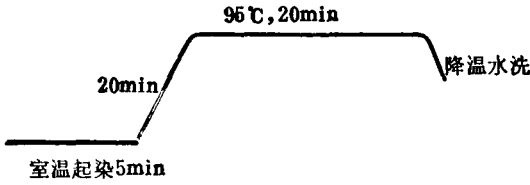
染色方法	甲	乙	特别
36°Bé 烧碱 (ml)	15	8	7.5
保险粉 (g)	3.5	3	2.3
食盐 (g)	—	15	—
温度 ($^\circ\text{C}$)	60	50~55	60~80
时间 (min)	45	45	60

染色流程: 染色→水洗→氧化(过硼酸钠 5g/l, 80°C , 10min)→水洗→皂煮(肥皂 5g/l, 纯碱 3g/l, 100°C , 15min)→水洗→干燥。

(2) 直接染料的染色:

染色深度 2% (owf), 浴比 1:20。

染色温度与时间:



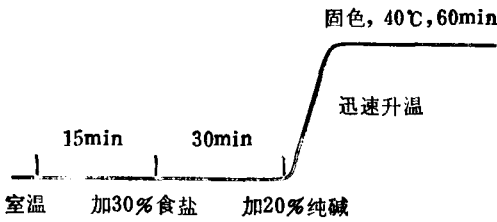
染料及助剂用量(根据纱的重量): 染料 2%, 无水硫酸钠 20%。

染色流程: 染色→水洗→干燥。

(3) 活性染料的染色:

染色深度 2% (owf), 浴比 1:20。

染色温度与时间:



染色流程: 染色→固色→水洗→皂煮(肥皂 3g/l, 100°C, 15min, 浴比 1:20)

5. 染色品染色浓度的测定:

将色纱摇成袜统后, 任取四处用 Match Mate 3000 分光光度计, 在 400~700 光谱范围内, 在最大吸收光谱处测得平均反射率, 以此用 Kubelka-Munk 公式换算该染色品的染色浓度, 得 K/S 值。

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

式中: K—吸收系数; S—散射系数;

R—染色品表面光的反射率。

染色品的鲜艳度按通常口径目测评定, 更切合实际。

三、结果与讨论

山东菏泽、江苏盐城及湖北新州地区 1~5 级棉的成熟度系数曲线如图 4 所示。假设棉纤维的得色深度是按各自的成熟度情况而变化, 则各地区棉花的成熟度曲线图可作为各个地区品级棉之间最理想的吸色性能的标志。如以此对比染色结果, 易于鉴定及说明纤维的染色性能。用 K/S 值表达各品级棉的吸色情况, 得色深的, 其 K/S 值大, 反之则小。上述三地区的 1~5 级棉经 10 种不同染料染色, 测得其 K/S 值, 可绘成曲线图(见图 5)以资对比。

山东棉 1、2、3 级的成熟度差距甚小, 而 3 与 4 级棉、4 与 5 级棉之间差距均甚大; 1~3 级棉经染色后的 K/S 值差异不大, 说明染色深度变化不大, 而 4、5 级的 K/S 值有明显下降, 说明染色深度下降很大, 这与成熟度系数曲线变化情况基本一致。

江苏棉各品级的成熟度是随品级情况而变化的, 1 级棉最好, 5 级棉最差; 各品级棉经染色后的 K/S 值变化也与成熟度系数的变化情况基本一致。

湖北棉 1~4 级的成熟度比山东、江苏同品级棉都好, 而 4 级棉成熟度系数偏大, 介于 1~2 级棉之间, 染色的情况是, K/S 值随品级降低而下降, 但 4 级棉的 K/S 值变大, 有的染料上染的 K/S 值介于 1~2 级棉之间, 但多数是介于 2~3 级棉之间, 这与成熟度系数曲线变化情况也基本一致。

不同地区同品级棉的成熟度和染色后的

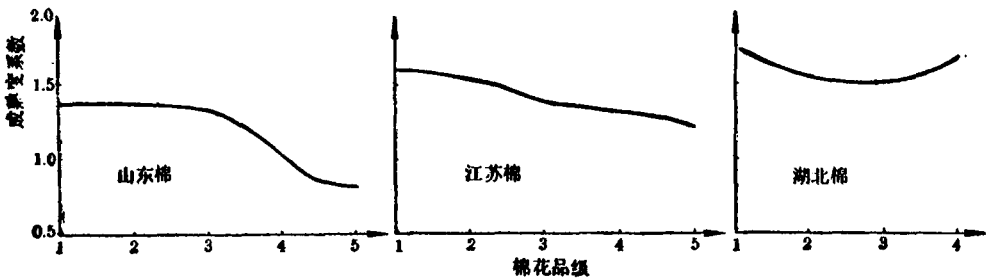


图 4 三个地区 1~5 级棉的成熟度系数曲线

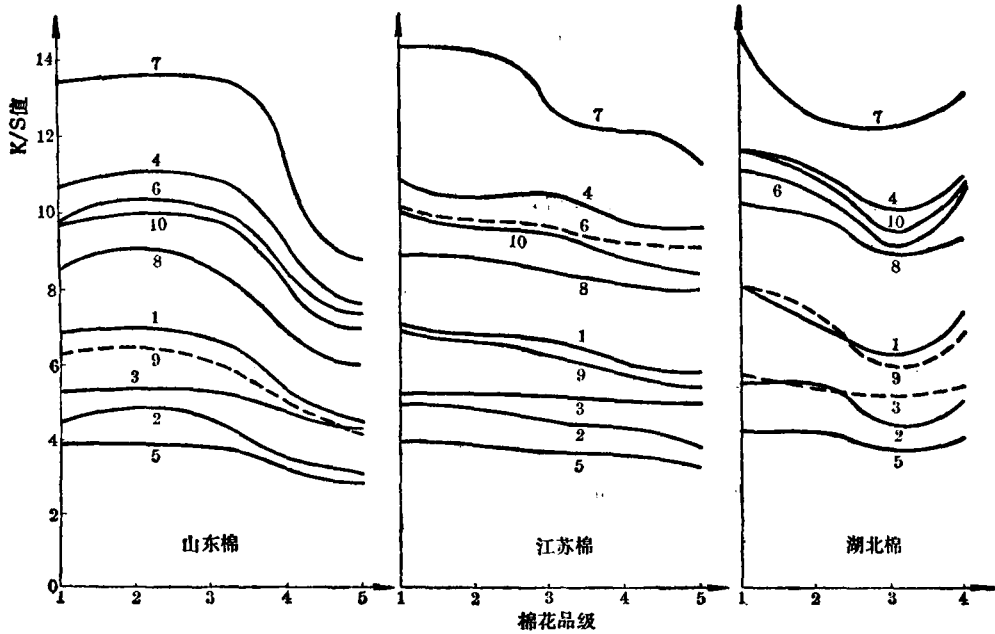


图5 三个地区1~5级棉经染色后的K/S值曲线

- 1—C.I. 还原红—1; 2—C.I. 还原黄—1;
- 3—C.I. 还原棕—25; 4—C.I. 还原蓝—13;
- 5—C.I. 还原绿—3; 6—C.I. 还原绿—1;
- 7—C.I. 直接红—81; 8—C.I. 还原蓝12—1;
- 9—C.I. 还原红—29; 10—C.I. 活性红—2。

K/S 值是不同的。如1级棉成熟度系数，湖北棉>江苏棉>山东棉；用10种染料染色后的K/S值，基本上都是湖北棉>江苏棉>山东棉，仅个别的例外(见图5)。2级棉成熟度系数，湖北棉>江苏棉>山东棉；而K/S值大多是湖北棉>山东棉>江苏棉，少数例外。3级棉成熟度系数，湖北棉>江苏棉>山东棉，而K/S值基本上都是山东棉>江苏棉>湖北棉，个别的例外。4级棉成熟度系数，湖北棉>江苏棉>山东棉，而K/S值都是湖北棉>江苏棉>山东棉。5级棉成熟度系数，江苏棉>山东棉，而K/S值也是江苏棉>山东棉。

上述情况说明，不同地区的同品级棉，以1、4、5级棉染色后的K/S值最符合随成熟度而变化的规律，但2级棉的K/S值有反常之处，即山东棉大于江苏棉，而3级棉最为反常，即K/S值的变化与成熟度的变化成反比。

将三地区14个品级棉纱经煮练(未漂)

白)，织成袜统后，测其K/S值，选 λ_{max} 440nm(最大吸收光谱为440)时，山东3级棉K/S值最大，2级棉次之(见表8)。K/S值越大，织物白度越差。

表8 三地区14个品级棉的未漂针织物的K/S值

地区	品 级				
	1	2	3	4	5
山 东	0.309	0.337	0.340	0.291	0.292
江 苏	0.245	0.284	0.295	0.277	0.326
湖 北	0.275	0.322	0.315	0.323	—

从用10种染料染成的色纱看，山东棉染色后色光有偏萎暗倾向，而湖北、江苏棉的色光较为纯正，其中以湖北棉为最佳。由于山东棉纤维本身染色后色光偏萎暗，加上山东3级棉白度最差等因素，致使染色K/S值偏大。

此外，不同染料上染于不同纤维的情况不同，因此K/S值不完全相同。这很可能是由于染料结构及其亲和力不同所致。染料对

纤维的亲合力关系到染料构造^[1]及染色动力学等问题,有待于探讨。

鉴于以上情况,对同品级棉的得色情况,不是单凭染色后 K/S 值的大小就可以正确评定,还有二个条件不够具备,一是原棉样品的指标没有完全达到标准,主要的成熟度系数与棉花标准参考指标中列出的不符合^[2];另一是同品级棉未漂织物的 K/S 值很不一样,可能还涉及尚未发现的问题。在这种情况下,用三个产棉区 1~5 级棉平均成熟度系数及其平均染色 K/S 值作对比,才有参考价值。从表 9 可以看出,湖北棉成熟度最好, K/S 值最高,江苏棉次之,而山东棉最差。

表9 三地区 1~5 级棉平均成熟度系数及其平均染色 K/S 值比较

染料索引编号	山东棉	江苏棉	湖北棉
1—C.I. 还原红—1	5.98	6.27	6.89
2—C.I. 还原黄—1	4.10	4.44	5.02
3—C.I. 还原棕—25	4.98	5.10	5.33
4—C.I. 还原蓝—13	9.84	10.12	10.79
5—C.I. 还原绿—3	3.5	3.66	4.02
6—C.I. 还原绿—1	9.15	9.47	10.27
7—C.I. 直接红—81	12.06	12.92	13.09
8—C.I. 还原蓝—12—1	7.71	8.37	9.45
9—C.I. 还原红—29	5.59	6.11	6.94
10—C.I. 活性红—2	8.88	9.24	10.54
平均染色 K/S 值	7.18	7.58	8.22
平均成熟度系数	1.19	1.40	1.61

四、结 论

1. 棉纤维的可染性随其成熟情况而变化,成熟度好的纤维得色也好,成熟度差的,

不仅得色浅且色光随成熟度下降而渐趋变暗。

2. 根据三地区棉花总的染色情况相比较,湖北棉得色深度及色光均最佳,江苏棉次之,山东棉较差。

色纱深度变化的目测评定与仪器测得的 K/S 值数据基本相符。由于山东棉色光萎暗,染色后的 K/S 值可能有偏大倾向。至于色光变化情况,以目测更切合实际。

3. 棉纤维的染色性能与其结构有关,用 X 射线衍射法探索棉纤维的物理结构状态,可以看出不同成熟度的棉样,其结晶度有差异。结晶度与成熟度成正相关趋势。

上海纺织局供销处万九龙等同志,上海纤检局冯惠珍、杨日升,上海纺织原料公司钱杰、张润娟,上海印染公司技研室张承志、王祥兴,上棉六厂曹玲娣,上棉十九厂黄蔚,上棉十四厂陈宝楛,上海测试技术研究所张龙生等同志对本文所叙述的研究工作给予了大力帮助,特此致谢。

参 考 资 料

- [1] 《纺织材料学》, P.15, 纺织工业出版社, 1980年。
- [2] 《棉纺手册》上册, P.44, P.59, 纺织工业出版社, 1978年。
- [3] 《染整工艺学》上册, P.67, 中国财政经济出版社, 1965年。
- [4] R. H. Peters, 《Textile Chemistry》, Vol. I, P.88, P.90, 1967年。
- [5] 《J.S.D.C.》, 1950, Vol.66, P.361。
- [6] 《Bull. Chem. Soc.》, 1954, Vol.27, No.7, P.469, (日)。
- [7] R. H. Peters, 《Textile Chemistry》, Vol. II, P.686~693, 1975年。
- [8] Alexander, 《X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science》, P.176, 1969年。
- [9] 《染料工业》, 1981年, 第四期, 1~4页。