

织物上季铵化对苧麻织物改性的新方法研究

江亦李 陈 松 刘 红 宋绍玲

(四川省纺织工业研究所)

【摘要】 壳多糖衍生物与叔胺化合物在苧麻织物上反应生成季铵化物并与纤维素大分子交联,从而改善其染色及弹性回复性能。本文以中心旋转试验设计对工艺条件作了最优化研究,取得了较好的效果。

为解决苧麻织物难于染深染艳的问题,我们曾以壳多糖衍生物处理苧麻织物,发现有一定的改善^[1]。经研究,若将壳多糖深加工使之具有交联能力,并加一种叔胺协同剂 TDM 共同处理苧麻纤维,不仅可以获得类似阳离子化处理的染色效果,而且与纤维素大分子发生了交联,有一定的改善回弹性的作用。我们以中心旋转设计方法^[2]进行试验,以逐步回归分析方法作数据处理,所得的数学模型对实践有指导作用。

一、试 验

1. 原料: 经烧毛、退、煮、漂的 $50 \times 50\text{tex}$ ($21^* \times 21^*$) 300×220 根/10cm 的纯苧麻平纹织物,以 180g/L NaOH 一浸一轧,松弛 5 分钟,水洗中和至布面 pH 值为中性,晾干。

化学品: TH 具有取代氨基及反应基的壳多糖衍生物,系伯、仲、叔胺混合物,浓度以总胺量计为 0.25M ,伯胺约 50%。TDM 系

脂肪族叔胺,浓度为 2.53M 。

2. 处理方法: 浸轧(浴比 1:20,二浸二轧,轧余率 100%)→烘干(90°C)→焙烘→水洗→中和(2ml/L HAC)→水洗→晾干

3. 染色工艺

入染(染料浴比 1:20;温度:活性红 X-3B 40°C , 普拉橙 R 60°C)→染色(活性红 X-3B 为 $60^\circ\text{C} \times 25\text{min}$; 普拉橙 R 为 $90^\circ\text{C} \times 50\text{min}$)→水洗→皂洗(1.5g/L TX-10 溶液,浴比 1:20,沸煮 5min)→水洗→晾干。未经处理织物按常规工艺染色。

4. 测试方法

(1) 吸附量: 于 520nm 处分别测出空白染浴及残染浴的光密度,计算出每千克纤维吸附的染料克数。

(2) 固着量: 于 520nm 处分别测定由皂洗残液与残染浴合并而成的残皂浴及空白皂浴的光密度,换算成每千克纤维经皂洗后结合的染料克数。

表 1 焙烘温度对 T-T 处理固着的影响

编号	焙烘温度 (°C)	含氮量 mmol 克(布)	活性红 X-3B		活性橙 K-7R		普拉橙 R		回弹角 (T+W) (度)	
			(g染料/kg织物)							
			吸附量	固着量	吸附量	固着量	吸附量	固着量	急弹	缓弹
1	120	4.94	8.641	8.439	5.2274	5.986	9.399	9.733	91.0	119.6
2	140	5.37	8.469	8.432	5.785	4.360	9.929	9.808	93.3	123.7
3	150	5.06	8.825	8.779	5.340	4.230	9.909	9.768	92.3	121.6
4	160	4.51	8.579	8.177	5.995	4.734	9.914	9.764	98.4	123.3
5	180	4.86	8.264	7.991	5.386	3.899	9.865	9.607	83.0	112.7
6	空白	0.35	7.670	4.230	5.524	2.432	0	0	65.0	89.7

注：处方为 TH0.0311M；TDM0.0727M；OP-10 0.5g/l；焙烘时间 3min。

(3) 含氮量：参阅[3]进行。因系混合胺基，故以每克织物毫摩尔氮表示织物的胺化度。

二、试验结果

1. 焙烘温度的确定(见表 1)

(4) 粘均聚合度：按铜氨溶液法进行^[4]。

根据已知对苧麻纤维损伤较小的温度范

表 2 三因子试验数据

试验号	因子编码水平			含氮率 (mmol/g)		聚合度保持率(%)		活性红 X3B 染色性 (g/kg染料纤维)				弹性回复角 (T+W度)				K/S值	
	X1 [TH]	X2 [TDM]	X3 NaOH	实测值	计算值	实测值	计算值	吸附量		固着量		急弹性		缓弹性		实测值	计算值
								实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值		
				值	值	值	值	值	值	值	值	值	值	值	值	值	值
1	+1	+1	+1	0.1553	0.1660	103.7	85.3	7.99	10.08	7.62	9.93	102.6	104.0	124.4	14.94	16.47	
2	+1	+1	-1	0.2076	0.2125	66.2	73.8	9.57	9.79	8.75	9.23	119.3	108.6	138.4	14.77	15.02	
3	+1	-1	-1	0.1803	0.1797	98.2	85.8	9.11	8.84	7.96	7.71	103.0	102.3	117.0	13.95	13.28	
4	-1	-1	-1	0.09417	0.09279	74.0	85.3	9.11	9.11	8.30	8.33	95.3	98.2	122.4	17.42	16.33	
5	+1	-1	+1	0.1420	0.1496	108.4	97.3	9.45	9.13	8.87	8.41	94.3	97.8	110.3	15.52	16.48	
6	-1	-1	+1	0.03646	0.09092	82.8	73.8	11.43	11.78	10.88	11.14	91.4	93.7	111.3	19.94	19.53	
7	-1	+1	+1	0.1006	0.1074	80.5	85.8	12.14	12.73	11.98	12.66	101.0	99.9	119.0	19.38	19.51	
8	-1	+1	-1	0.1269	0.1255	87.5	97.3	10.94	10.06	10.65	9.85	101.0	104.4	135.7	19.26	18.07	
9	1.68	0	0	0.2096	0.1999	65.4	75.6	10.07	9.26	9.51	8.50	106.6	109.4	123.6	15.41	14.27	
10	0	1.68	0	0.1699	0.1622	94.1	101.1	11.58	10.60	11.99	10.68	95.3	103.7	122.0	17.67	17.56	
11	0	0	1.68	0.1570	0.1213	63.4	82.7	12.63	11.24	12.29	10.85	99.4	94.7	120.3	20.85	18.79	
12	-1.68	0	0	0.07884	0.07755	78.0	75.6	11.53	11.71	11.13	11.31	102.0	102.4	124.7	17.96	19.40	
13	0	-1.68	0	0.1222	0.1209	89.0	101.1	8.65	9.00	7.64	8.12	99.7	93.3	124.9	15.25	16.11	
14	0	0	-1.68	0.1610	0.1209	89.8	82.7	7.99	8.75	7.64	7.90	94.4	102.3	111.0	13.85	14.88	
15	0	0	0	0.1426	0.1416	111.2	101.1	9.43	8.57	9.34	8.05	97.3	98.5	123.3	20.42	16.84	
16	0	0	0	0.1466	0.1416	96.8	101.1	7.99	8.57	7.30	8.05	96.3	98.5	119.3	14.59	15.84	
17	0	0	0	0.1478	0.1416	102.4	101.1	8.37	8.57	8.10	8.05	100.7	98.5	120.4	16.08	16.84	
18	0	0	0	0.1451	0.1416	104.5	101.0	8.20	8.57	7.62	8.05	93.7	98.5	115.7	16.81	16.84	
19	0	0	0	0.1233	0.1416	95.7	101.1	8.60	8.57	7.86	8.05	100.6	98.5	120.6	17.27	16.84	
20	0	0	0	0.1399	0.1416	109.5	101.1	8.73	8.57	7.96	8.05	102.3	98.5	117.0	15.66	16.84	
空白				0.00503								93.0		110.0			

围, 选定 140℃ 为试验的焙烘温度。

2. TH、TDM、NaOH 浓度及焙烘时间对染色物理机械性能的影响。

将以上四因子按中心旋转设计法作试验设计。试验范围: X₁(TH 浓度) 0~0.0621M; X₂(TDM 浓度) 0~0.1460M; X₃(时间) 1~5min; X₄(NaOH 浓度) 5~15g/L, 其试验安排及数据从略。

3. 扩大探索范围的三因子试验

上述四因子试验发现尚有扩大探索范围的必要, 但因拟合的数学模型中, 时间因子的贡献较小, 又常被剔除, 故另作三因子试验设计, 为便于计算, 将因子的水平编码化:

因子	水平				
	-1.68	-1	0	+1	+1.68
X ₁ (TH 浓度)	0.0248	0.0873	0.0559	0.0754	0.0870(M)
X ₂ (TDM 浓度)	0.0480	0.0727	0.1090	0.1310	0.170(M)
X ₃ (NaOH 浓度)	10	12	15	18	20 (g/L)

其试验安排及数据见表 2。

三、讨 论

1. 织物上季铵化过程的推论

胺类化合物在吸收一个质子后也能形成电荷中心, 对阴荷型染料也具有吸附能力。然而质子被夺取后, 电荷中心消失, 仅依靠电荷吸引力而吸附的染料将纷纷脱落。故能否在碱性皂煮后酸性染料仍然能吸着, 可作为是否是季铵化化合物的判据。

由表 1 可知, 经 TH 及 TDM 处理后的织物, 酸性染料普拉橙 R 的固着量(经皂煮以后的吸附量)几乎无变化, 可以认为织物上确有季铵化合物产生。经分析 TH 与 TDM 本身均不含季铵基团, 但由红外光谱图(图 1)可知, TH 与未经变性的壳多糖有很大的不同, 尤其在 1018cm⁻¹ 处 TH 有一强而锐的吸收, 据认为是环氧基团。故可以认为存在着较高浓度的碱性条件下, 经焙烘时部分 TH 的活性基团与纤维素大分子交联而部分与 TDM 反应, 从而在织物上就地生成季铵化合物而达到改善染色性能及机械性能的目的。

2. 四因子试验的结果解析

以逐步回归方法对四因子试验结果所拟合的数学模型见表 3。经过方差分析后知, 除急缓弹性回复角两模型是在 0.05 置信限上显著外, 其余模型的拟合均在 0.01 置信限上高度显著。

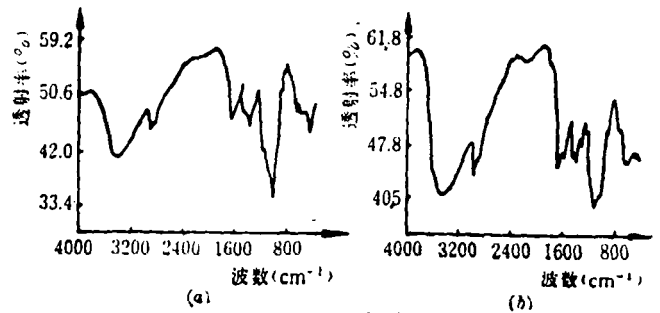


图 1 红外光谱图
(a) TH, (b) 未作改性的壳多糖。

表 3 四因子试验苕麻织物的染色及机械性能数学模型

染色性能模型	活性红 X-3B 的吸附	$Y_1 = 7.142 - .137X_1 + .837X_2 + .389X_4 + .320X_{11} - .610X_{12} + .157X_{13} - .310X_{14} - .159X_{22} + .171X_{23} + .255X_{24} + .267X_{34}$
	活性红 X-3B 的固着	$Y_2 = 6.754 - .237X_1 + 1.055X_2 - .137X_3 + .411X_4 + .32X_{11} - .618X_{12} + .230X_{13} - .430X_{14} - .180X_{22} + .199X_{23} + .332X_{24} + .292X_{34}$
机械性能	急弹性回复角(T+W)	$Y_3 = 78.9 + 3.833X_4 + 2.50X_{12} - 2.163X_{13} + 4.10X_{14} + 1.828X_{22} + 1.915X_{33}$
	缓弹性回复角(T+W)	$Y_4 = 102.4 + 1.288X_2 + 4.980X_3 + 1.894X_{12} - 2.319X_{13} + 4.719X_{14} + 1.966X_{22} + 2.644X_{23} + 2.516X_{33}$
性能模型	经向强力	数学模型拟合不良
	经向强力保持率(%)	数学模型拟合不良
模型	纬向强力	$Y_5 = 451.6 - 23.17X_2 + 6.917X_3 - 37.17X_4 - 10.99X_{22} + 25.63X_{34}$
	纬向强力保持率(%)	$Y_6 = 92.15 - 4.721X_2 + 1.412X_3 - 7.579X_4 - 2.249X_{24} + 5.219X_{34}$

对于不同的模型因子影响的程度是不同的；对于染色性能， x_2 和 x_1 与 x_2 的相互作用 x_{12} 为主要因子，而对机械性能而言 x_4 及 x_1 与 x_4 的相互作用 x_{14} 为主要因子。

算出的各拟合模型的驻点均非极大值点，故采用设定阈值的办法来优化工艺条件。阈值为活性红 x-3B 固着量大于 9.5g/kg，缓弹回复角大于 120 度；选定工艺操作点为 TH 0.0544M，TDM 0.146M，时间为 4.5 分钟，NaOH 为 20g/L；预期固着量 11.14g/kg，缓弹回复角 153.7°；实际固着量为 9.908g/kg (1% o.w.f，受染料用量限制，不可能超过 10g/kg)；缓弹回复角 129.8°，与预期值差异较大，我们认为是碱浓大大超过探索范围之故。但还是有规律可寻。

3. 三因子试验结果的讨论

三因子试验的着眼点在争取提高折绉回弹性。将焙烘时间固定为 4 分钟，拟合的数学模型见表 4。除聚合度保持率与急弹回复角模型是在 0.05 置信限上显著外，其余均在 0.01 置信限上高度显著。

图 2 和图 3 分别描绘出在 TDM = 0.0480 M/L 下染料固着率及急弹回复角与 TH 和 NaOH 浓度之间的关系。图 4 为 K/S 值(Y) 与固色量(X) 之间的关系， K/S 值 $\hat{Y} = 8.867 + 0.887x$ ，图 5 为含氮率(X) 与急弹性回复角(Y) 之间的关系， $\hat{Y} = 88.61 + 82.82X$ 。

从试验结果来看，急弹回复角的预期值和实测并不完全相应。尽管含氮量模型拟合精度高，表明 TH 与 TDM 的固着与预期相符，但

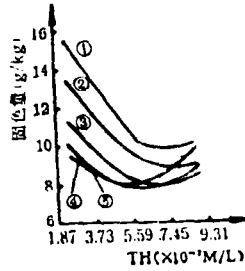


图 2 固色量与 TH、NaOH 关系

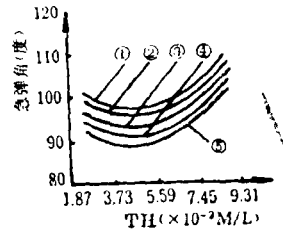


图 3 急弹角与 TH、NaOH 关系

NaOH 浓度(g/L): ①-20; ②-18; ③-15; ④-12; ⑤-10(图 2、3 同)

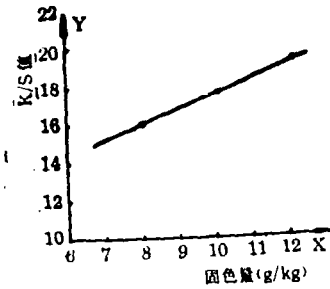


图 4 表观得色量与固色量关系

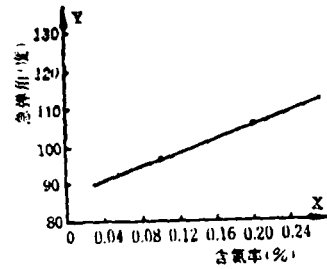


图 5 急弹角与含氮率关系

折绉弹性的改善主要是 TH 在织物上发生交联的贡献。但交联可以有几种情况，除 TH 分别与两个纤维素大分子结合形成网状结构可以增加弹性回复性以外，其余交联方式均无贡献，且若 TH 自行交联所形成的膜硬而脆，测弹性时膜在折痕处可能断裂而未断处的膜牵制住

纤维束，反而降低回弹角。因此，TH 的聚合度应该尽量低才有利。

4. 工艺条件的优选

表 4 三因子试验拟合数学模型表

物理性质	含氮率	$Y_1 = .1416 + 0.036X_1 + .01229X_2 - .01208X_3 - .001019X_{11} - .007075X_{13} - .004065X_{23}$
拟合模型	聚合度保持	$Y_2 = 1.0111 - .09023X_{11} - .0599X_{12} + .05737X_{13} - .06511X_{33}$
染色性能及得色量拟合模型	活红 X3B 吸附	$Y_3 = 8.572 - .729X_1 + .474X_2 + .738X_3 + .678X_{11} - .595X_{13} + .435X_{22} + .504X_{33}$
	活红 X3B 固着	$Y_4 = 8.05 - .837X_1 + .761X_2 + .879X_3 + .656X_{11} - .528X_{13} + .477X_{22} + .468X_{33}$
	皂洗后 k/s 值	$Y_5 = 16.835 - 1.525X_1 + .431X_2 + 1.161X_3 - .438X_{23}$
弹性回复角 (T+W) 拟合数学模型	急弹性角 缓弹性角	$Y_6 = 98.49 + 2.069X_1 + 3.115X_2 + 2.265X_3 + 2.623X_{11}$ 数学模型拟合不良

(上接第42页)

由于所有的驻点均为最小值点, 只能算出局部优化的操作点如下:

TH 0.031M; TDM 0.170 M, NaOH 15g/L
140°C × 4min

预测值与实际值列于表5中, 由表5可见, 相对误差在5%以内, 说明拟合是成功的。

表5 纯苧麻织物局部优化点实验值与预期值对比

项目 数据	DP值 保持率 (%)	含氮量 (mmol/ g)	活性红 X-3B 固着量 (g/kg)	急弹性 回复角 (度)	表观得 色量 (K/S 值)
预测值	98.38	0.1117	12.97	105.7	19.8
实验值	96.72	0.1070	13.04	106.8	16.26

四、结 论

纯棉及纯苧麻织物处理及未处理的强力,

DP值, 皂洗牢度几乎无变化, 一般对染色湿牢度无影响。除活性红 X-3B 以外, K/S 值与实物得色量增加一倍以上。经处理织物略带黄光与胺化织物相似。苧麻织物染深后不鲜艳的问题即可解决。弹性回复角一般可增加 15~30 度, TH 的用量较 2D 树脂的用量(一般在 100g/L 以上)尚不足其 1/5, 又是无醛试剂, 值得进一步研究。

参 考 资 料

- [1] 《苧麻纺织科技》, 1990, Vol.13, No.3, p.12.
- [2] O. L. Davis, 《工业试验的设计与分析》, p.332, 科学出版社, 1985年。
- [3] 《印染》, 1992, Vol.18, No.1, p.41.
- [4] 金咸禧主编:《染整工艺实验》, p.12, 纺织工业出版社, 1987年。