

青岛纺织工程与管理

Qingdao Textile Engineering and Administration

2015 年第十期 (总第 82 期)

青岛市纺织工程学会 主办

锦桥纺织网 协办

qtlei@sina.com

本期目录

阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维混纺织物阻燃性能研究	2
羧甲基壳聚糖席夫碱的制备及其抗菌性能研究	8
提高氟系易去污整理亲水性工艺探讨	18
科技前沿	26

阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维混纺织物阻燃性能研究

杨琳^{1,2}, 臧勇^{1,2}, 金晓东^{1,2}, 周镭^{1,2}

(1.山东省纺织科学研究院; 2.山东省特种纺织品加工技术重点实验室)

摘要 研究了阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维混纺织物的阻燃性能。将两种纤维按照不同混纺比制成织物。采用极限氧指数法和垂直法测试不同混纺比织物的阻燃性能。通过实验结果比较分析发现: 纯纺阻燃粘胶纤维织物的极限氧指数为 28.3%, 纯纺海藻酸钙纤维织物的极限氧指数为 32.7%; 纯纺阻燃粘胶纤维织物阻燃性能最差, 随着海藻酸钙纤维含量的增加, 混纺织物阻燃性能变好, 纯纺海藻酸钙纤维织物阻燃性能最好; 当阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维的混纺比为 40/60 时, 既保证了织物优异的阻燃性能, 同时降低了成本。

关键词 阻燃粘胶纤维; 海藻酸钙纤维; 混纺织物; 阻燃性能

中图分类号: TS101.923 **文献标识码:** C

日常生活使用的各类纤维制品都是易燃或可燃的, 具有一定的消防隐患。据统计, 全世界近一半的火灾是由纺织品失火引起的。因此, 世界各国高度重视阻燃纺织品的研发。阻燃粘胶纤维化学性质稳定, 成本较低, 无污染, 应用广泛, 具有良好的阻燃性能。海藻酸钙纤维系新型高性能绿色纤维, 除了具有良好的吸湿性、生物相容性和可生物降解性, 无需添加阻燃剂就具有优异的阻燃性能, 但其成本较高。本文将阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维制成不同混纺比的纱线, 再织成组织和密度相同的平纹织物, 并对不同混纺比纱线制成织物的阻燃性能测试分析。最终得到混纺织物混纺比与阻燃性能之间的关系, 为开发阻燃性能更优异、服用性能更好、成本低廉的混纺阻燃织物提供一定的参考。

1 实验样品、实验仪器及实验方法

1.1 实验样品

本实验采用吉林化纤股份有限公司生产的 1.67dtex×38mm 磷系共混阻燃粘胶纤维和青岛明月海藻集团生产的 1.67dtex×38mm 海藻酸钙纤维，混纺制成 18.5tex 的细纱，细纱捻系数 300。为了系统观察纱线阻燃性能与混纺比的关系，共设计了 A、B、C、D、E、F 6 种不同混纺比的纱线。

将 6 种不同混纺比的纱线织成组织和密度相同的平纹组织，各混纺比混纺织物的基本规格如表 1 所示。

表 1 阻燃粘胶纤维与海藻酸钙纤维混纺织物的基本规格

试样	混纺比 (阻燃粘胶纤维/海藻酸钙纤维)	密度(根/10cm)		单位面积质量 (g/m ²)	经向断裂 强力(N)
		经密	纬密		
A	100/0	560	480	217	225
B	80/20	557	475	213	230
C	60/40	564	472	216	215
D	40/60	559	478	217	231
E	20/80	562	481	220	228
F	0/100	558	479	215	209

1.2 实验仪器及实验方法

1.2.1 极限氧指数法

参照《GB/T 5454-1997 纺织品 燃烧性能试验 氧指数法》，使用 LFY-605 自动氧指数测定仪（山东省纺织科学研究院生产）进行测试。将各混纺比织物裁剪成尺寸为 150mm×58mm 的试样，经纬向各 15 块。放置在 20±2℃，相对

湿度 $65 \pm 3\%$ 的环境下平衡 24h 后，取出放入密封容器内待测。

1.2.2 垂直法

参照《GB/T 5454-2014 纺织品 燃烧性能试验 垂直法》（条件 A），使用 LFY-601 垂直法织物阻燃性能测试仪（山东省纺织科学研究院生产）。将各混纺比织物裁剪成尺寸为 $300\text{mm} \times 80\text{mm}$ 的试样，经纬向各 5 块。放置在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $65 \pm 3\%$ 的环境下平衡 24h 后，取出放入密封容器内待测。重锤质量为

226.8g

2 实验结果与分析

由于实验过程中不同混纺比织物的经、纬向燃烧情况基本相同，因此只做经向实验结果比对。

2.1 极限氧指数

阻燃粘胶纤维与海藻酸钙纤维混纺织物的极限氧指数测试结果见图 1、表 2。

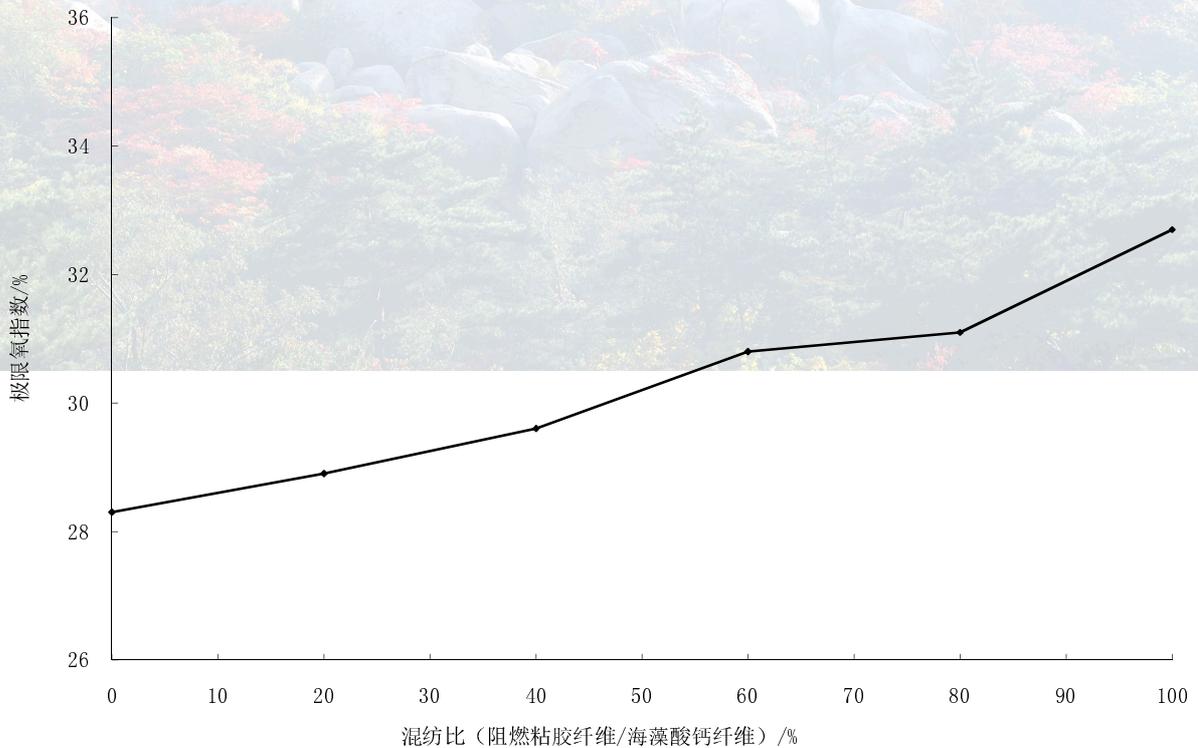


图 1 阻燃粘胶纤维与海藻酸钙纤维混纺织物氧指数测试结果

表 2 阻燃粘胶纤维与海藻酸钙纤维混纺织物氧指数测试结果

试样	A	B	C	D	E	F
极限氧指数/%	28.3	28.9	29.6	30.8	31.1	32.7

从图 1 可以看出，随着海藻酸钙纤维含量的增加混纺织物的极限氧指数呈现逐渐增大的趋势，这表明要提高混纺织物的阻燃性能需要增加海藻酸钙纤维的含量。由于目前没有国家标准明确规定易燃、可燃、难燃、不燃纺织品的极限氧指数范围，因此通常情况下将纺织品分为易燃(LOI<20%)、可燃(LOI=20%~26%)、难燃(LOI=26%~34%)和不燃(LOI>35%)四个等级。从表 2 可以看出，不同混纺比织物的极限氧指数全部都在 27%以上，全部属于难燃织物；A 为阻燃粘胶纤维纯纺织物，说明阻燃粘胶纤维纯纺织物的极限氧指数为 28.3%，F 为海藻酸钙纤维纯纺织物，说明海藻酸钙纤维纯纺织物的极限氧指数为 32.7%。同时，D、E 的极限氧指数较大，且比较接近，都在 30%以上，说明 D、E 阻燃性能相比其他混纺样品更好，D 为阻燃粘胶纤维/海藻酸钙纤维（40/60）的混纺织物，E 为阻燃粘胶纤维/海藻酸钙纤维（20/80）的混纺织物，从节约成本并保证织物阻燃性能的角度考虑，D 的混纺比最优。

2.2 垂直法

阻燃粘胶纤维与海藻酸钙纤维混纺织物垂直法测试结果见表 3。

表 3 阻燃粘胶纤维与海藻酸钙纤维混纺织物垂直法测试结果

试样	损毁长度 (mm)	续燃时间 (s)	阴燃时间 (s)	燃烧现象
A	25	0	0	不收缩，不熔滴，炭化，烧焦面积最大，产生气体有烧纸

				味，无黑烟，炭化层呈灰色，较松散
B	22	0	0	不收缩，不熔滴，炭化，烧焦面积较大，产生气体有烧纸味，无黑烟，炭化层呈灰色，较松散
C	18	0	0	不收缩，不熔滴，炭化，烧焦面积较大，产生气体有烧纸味，无黑烟，炭化层呈灰色，较松散
D	15	0	0	不收缩，不熔滴，炭化，烧焦面积较小，产生气体有烧纸味，无黑烟，炭化层呈灰色，较松散
E	13	0	0	不收缩，不熔滴，炭化，烧焦面积较小，产生气体有烧纸味，无黑烟，炭化层呈灰白色，较松散
F	10	0	0	不收缩，不熔滴，炭化，烧焦面积最小，产生气体有烧纸味，无黑烟，炭化层呈白色，较松散

从表 3 可以看出，混纺织物的损毁长度都小于 150mm，续燃时间、阴燃时

间全部小于 5s，混纺织物的阻燃性能都达到了《GB/T 17591-2006 阻燃织物》中阻燃防护用织物的要求，但随着海藻酸钙纤维含量的增大，混纺织物的损毁长度、烧焦面积都逐渐减小。这表明虽然这 6 种织物都具有良好的阻燃性能，但随着海藻酸钙纤维含量的增大，混纺织物的阻燃性能逐渐变好。其中 F 的阻燃性能最好，A 的阻燃性能最差，这表明阻燃粘胶纤维的阻燃性能比海藻酸钙纤维的阻燃性能差。从表 3 还可看出，混纺织物中 E 的损毁长度最小，D 的损毁长度与 E 基本相同，且二者的续燃时间、阴燃时间都为 0，燃烧现象基本相同，说明 D、E 的阻燃性能十分接近，且都要优于其余混纺织物，但 D 相对 E 成本较低，表明 D 阻燃粘胶纤维/海藻酸钙纤维（40/60）的混纺比最优。

3 结论

1) 纯阻燃粘胶纤维织物的极限氧指数为 28.3%，纯海藻酸钙纤维织物的极限氧指数为 32.7%，二者都为难燃纺织品。纯纺海藻酸钙纤维织物的阻燃性能最好，海藻酸钙纤维的阻燃性能要优于阻燃粘胶纤维。阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维的混纺比为 40/60 时，混纺织物的极限氧指数为 30.8%。

(2) 垂直法燃烧试验表明：随着海藻酸钙纤维含量的增加，混纺织物的损毁长度变小，阻燃性能变好。当阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维的混纺比为 40/60 时，混纺织物的损毁长度、续燃时间、阴燃时间较好。

(3) 当阻燃粘胶纤维和海藻酸钙纤维的混纺比为 40/60 时，混纺织物的极限氧指数较高，阻燃性能较好，同时降低了成本，为开发阻燃性能优异、服用性能更好、成本低廉的混纺阻燃织物提供一定的参考。

羧甲基壳聚糖席夫碱的制备及其抗菌性能研究

申宏杰 董朝红 吕洲 王鹏 李学超

(青岛大学“纤维新材料及现代纺织”国家重点实验室培育基地)

摘要: 在超声波的作用下,以自制的低分子量羧甲基壳聚糖与香草醛为原料,制备了低分子量羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱。利用 FI-IR 对其结构进行了表征,研究了香草醛与羧甲基壳聚糖中氨基的反应摩尔比、反应温度、反应时间及超声波功率对产物氨基取代度的影响。结果表明:当香草醛与羧甲基壳聚糖中氨基的摩尔比为 1:0.8,反应时间为 3h,反应温度为 70℃,超声波作用功率为 70W 时,羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱的氨基取代度可达到 82.5%;将羧甲基壳聚糖席夫碱与羧甲基壳聚糖的抗菌性能进行了比较,发现羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱对金黄色葡萄球菌和大肠埃希菌的抑菌圈宽度分别比羧甲基壳聚糖的抑菌圈宽 0.7mm 和 0.5mm。

前言

羧甲基壳聚糖是一种水溶性壳聚糖衍生物,在化妆品、保鲜、医药、功能材料等方面有多种应用,也是近年来研究得较多的壳聚糖衍生物之一。作为生物医用材料,可以应用于伤口贴、包扎带、人造骨骼和人造皮肤以及酶的固定化载体等方面。羧甲基壳聚糖分子中含有 $-NH_2$ 和 $-COOH$,在水溶液中可以生成 $-NH_3^+$,因此具有抑菌杀菌功能,其中羧甲基壳聚糖对革兰氏阳性菌的抑制效果要略好于革兰氏阴性菌。羧甲基壳聚糖的许多独特生理活性和功能特性与其分子量大小密切相关^[7],低分子量的羧甲基壳聚糖的抗菌效果更优异。席夫碱(尤其是一些芳香族的席夫碱)基团中由于含有 $C=N$ 双键而使得席夫碱具有很好的

抑菌、杀菌、抗肿瘤等生物活性。将壳聚糖与香草醛进行希夫碱反应制备的壳聚糖香草醛希夫碱，其水溶性不是很好，且反应时间长，获得的氨基取代度较低。

本文通过自制的低分子羧甲基壳聚糖与香草醛反应，在超声波的作用下，制备出一种低分子量羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱。该合成产物克服了壳聚糖席夫碱水溶性不好的缺点，在超声波条件下不仅缩短了反应时间，而且提高氨基取代度同时也提高了其抗菌性能，经测试，其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能均优于羧甲基壳聚糖对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能。

1 试验部分

1.1 试验材料、药品和仪器

14.75 tex×14.75 tex，524 根/10 cm×284 根/10 cm 纯棉漂白布（潍坊齐荣纺织印染有限公司）。

低分子量羧甲基壳聚糖（自制，分子量为 1.0×10^4 ）；香草醛，乙醇，甲基橙，苯胺蓝，氢氧化钠，盐酸，均为国产分析纯；琼脂粉，牛肉浸膏，氯化钠，胰蛋白胨，均为生化试剂。

KQ2200DV 型数控超声波仪，JJ-1 精密增力电动搅拌器，DZF 型真空干燥箱，索氏提取器，手提式压力蒸汽灭菌锅（浙江新丰医疗器械有限公司），ZSD-1160 型恒温培养箱，ZHUY-2102 型恒温摇床，分析天平，5700 型傅里叶变换红外光谱仪（美国 Nicolet 公司）。

1.2 低分子量羧甲基壳聚糖席夫碱的制备

称取一定质量的羧甲基壳聚糖放入到三口烧瓶中，加入适量的乙醇溶液，放入 50°C 的烘箱中使其溶胀 2 h。称取一定质量的香草醛加入到适量的乙醇溶液中使其完全溶解，然后加入到盛有已溶胀的羧甲基壳聚糖的三口烧瓶中，将三

口烧瓶置于超声波发生器中，在一定的时间、温度和超声波作用下进行震荡搅拌。将反应完成的产物倒入烧杯中，静置倒出上清液，用乙醇洗涤两次，再用乙醇在索氏提取器中提纯 24 h，最后将析出物放入真空干燥箱中干燥 12 h 得到黄色固体粉末。其反应方程式如图 1 所示。

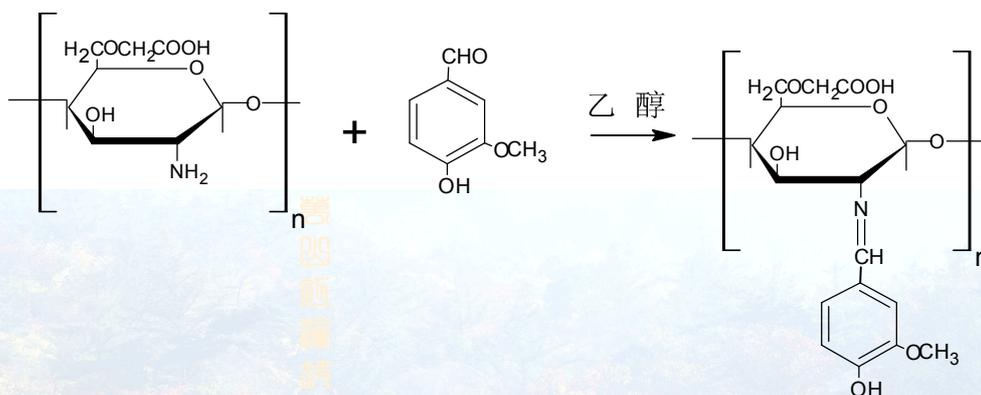


图 1. 羧甲基壳聚糖与香草醛的反应方程式

1.3 合成产物的红外表征

将羧甲基壳聚糖与所制备的羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱分别与溴化钾按 1:100 的比例，混合均匀后，进行压片，用 Nicolet 公司 5700 型傅里叶变换红外光谱仪测定红外光谱图，测定范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 测试部分

1.4.1 羧甲基壳聚糖希夫碱氨基取代度的测定

取一定质量的反应生成物放置于 100 mL 的锥形瓶中，加入 10 mL 已滴定好的浓度为 0.1 mol/L 的标准盐酸溶液和 20 mL 蒸馏水，静置至完全溶解，加入 2 滴甲基橙溶液和 4 滴苯胺蓝，并使用 0.1 mol/L 的标准氢氧化钠溶液滴定至刚刚出现黄绿色即为滴定终点。

根据氨基取代度 (DS) 的公式计算氨基取代度，如式 (1) 所示。

$$DS = \frac{(C_1V_1 - C_2V_{2\text{样}}) \times m_{\text{原}}}{(C_1V_1 - C_2V_{1\text{原}}) \times m_{\text{样}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中，DS 为氨基取代度， C_1 为标准盐酸溶液的浓度 (mol/L)， C_2 为标准氢氧化钠溶液的浓度 (mol/L)， $V_{2\text{ 样}}$ 为产物消耗标准氢氧化钠的体积 (L)， $V_{2\text{ 原}}$ 为羧甲基壳聚糖原样消耗标准氢氧化钠的体积 (L)， $m_{\text{原}}$ 为羧甲基壳聚糖的质量 (g)， $m_{\text{样}}$ 为产物的质量 (g)。

1.4.2 羧甲基壳聚糖席夫碱抗菌性能的测试

根据 GB/T 20944.1-2007 《纺织品抗菌性能的评价 第 1 部分：琼脂扩散法》

测定。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 2 为羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱的红外光谱图。由图 2 可以看出，羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱的红外谱图中， 1640cm^{-1} 处为 C=N 的伸缩振动峰。 1532cm^{-1} 处为苯环的特征峰， 866cm^{-1} 和 830cm^{-1} 处为苯环三取代的特征峰。 1058cm^{-1} 处为吡喃环的伸缩振动峰， 1124cm^{-1} 处为 C-O 的伸缩振动峰。与羧甲基壳聚糖红外谱图相比，羧甲基壳聚糖席夫碱红外谱图中增加了 C=N 基团， 1083cm^{-1} 处的单峰变化为 1124cm^{-1} 和 1058cm^{-1} 两个峰值。这是因为由于 C=N 的影响使得羧甲基壳聚糖基团中的 C-O 的伸缩振动发生移动^[10]。通过这些峰值的判断说明羧甲基壳聚糖与香草醛发生了反应，生成了羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱。

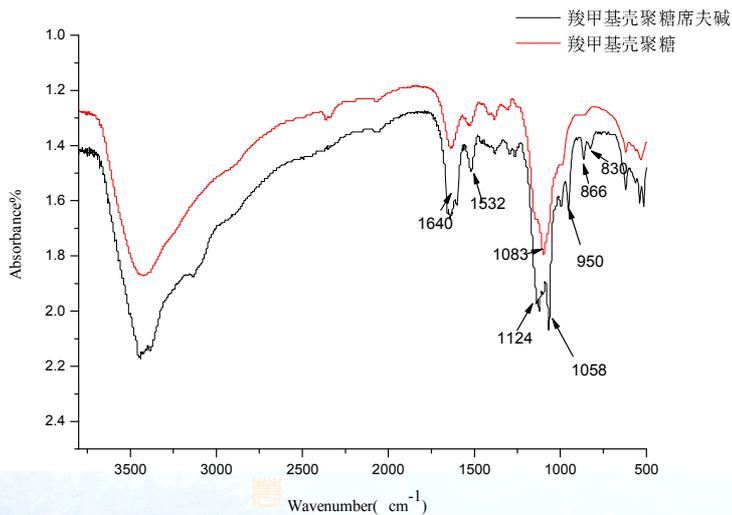


图 2 羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱的红外光谱图

2.2 反应条件对羧甲基壳聚糖希夫碱氨基取代度的影响

2.2.1 香草醛与羧甲基壳聚糖的摩尔比对氨基取代度的影响

以乙醇为溶剂，温度为 70℃，超声波作用功率为 70W，反应时间为 3h，将香草醛与羧甲基壳聚糖按不同的摩尔比进行反应，通过研究产物氨基取代度，如图 3 所示。

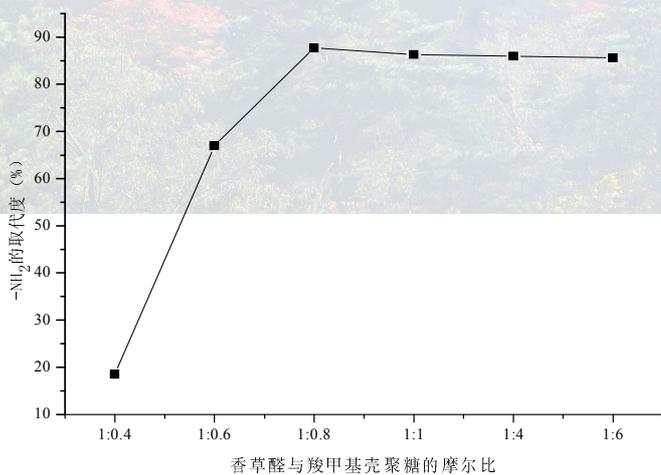


图 3 香草醛与羧甲基壳聚糖摩尔比对产物氨基取代度的影响

从图 3 可以看出，香草醛与羧甲基壳聚糖摩尔比小于 1:0.8 时产物的氨基取

度随着香草醛与羧甲基壳聚糖的摩尔比的增加逐渐增大,当摩尔比 1:0.8 之后,产物的氨基取代度最大,当摩尔比超过 1:0.8 后,产物的氨基取代度随着摩尔比的增加变化不大。因此确定香草醛与羧甲基壳聚糖的摩尔比为 1:0.8。

2.2.2 反应时间对产物氨基取代度的影响

以乙醇为溶剂,香草醛与羧甲基壳聚糖的摩尔比为 1:0.8,反应温度为 70℃,超声波功率为 70W,研究不同反应时间下对产物氨基取代度的影响,如图 4 所示。

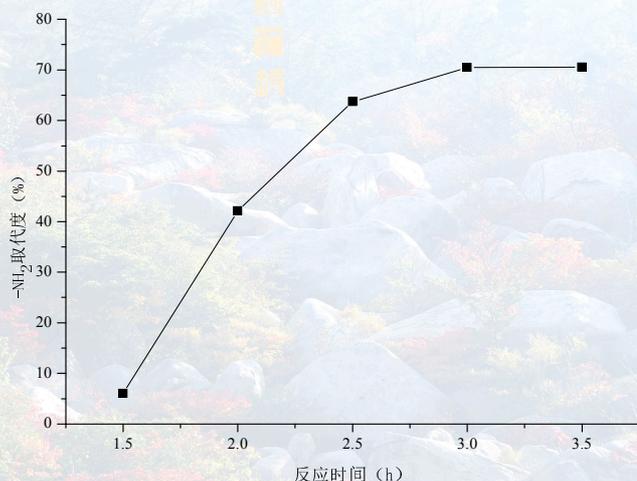


图 4 反应时间对产物氨基取代度的影响

从图 4 可以看出,氨基取代度在反应时间为 1.5-3 h 内随着的反应时间的延长不断地增加,当反应时间超过 3h 之后,氨基取代度的变化趋于平衡。这是因为反应时间小于 3h 时,随着反应时间的延长,羧甲基壳聚糖中氨基上的 N 原子形成更多的孤对电子,进攻香草醛羰基上带正电的碳原子,使产物的氨基取代度不断升高。而当反应超过 3h 后,反应物之间的反应达到了平衡,产物随着时间的增加不会发生明显的变化。因此合成的反应时间确定为 3h。

2.2.3 反应温度对产物氨基取代度的影响

以乙醇为溶剂,香草醛与羧甲基壳聚糖的摩尔比为 1:0.8,在超声波功率为

70W，反应时间为 3h 的条件下，研究反应温度对产物氨基取代度的影响，如图 5 所示。

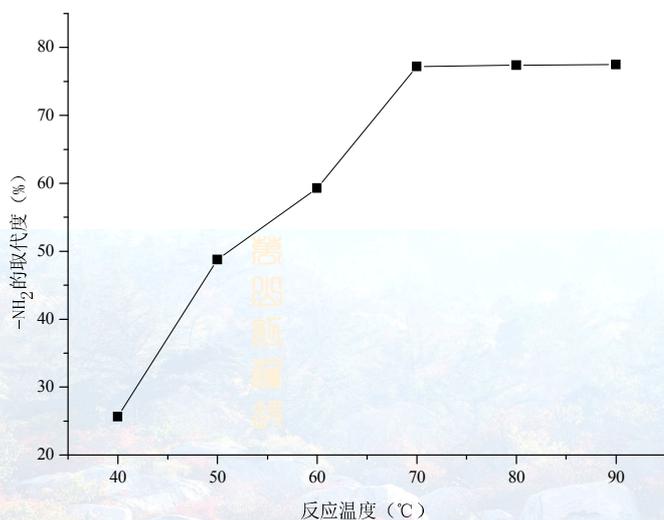


图 5 反应温度对产物氨基取代度的影响

从图 5 可以看出，当温度低于 70℃时，随着反应温度的升高，产物的氨基取代度不断变大。当反应温度超过 70℃之后，氨基取代度趋于平衡。这是因为反应温度低于 70℃时，随着反应温度的不断增加，加快氨基中氮原子孤对电子的生成，使这些孤对电子更快地攻击羰基中带正电的碳原子，形成 C=N 基团，提高了反应速率。当反应温度高于 70℃之后，氨基取代度趋于达到最大值。所以确定最佳的反应温度为 70℃。

2.2.4 超声波作用功率对氨基取代度的影响

以乙醇为溶剂，香草醛与羧甲基壳聚糖的摩尔比为 1:0.8，反应温度为 70℃，反应时间为 3h，研究不同作用功率对产物氨基取代度的影响，如图 6 所示。

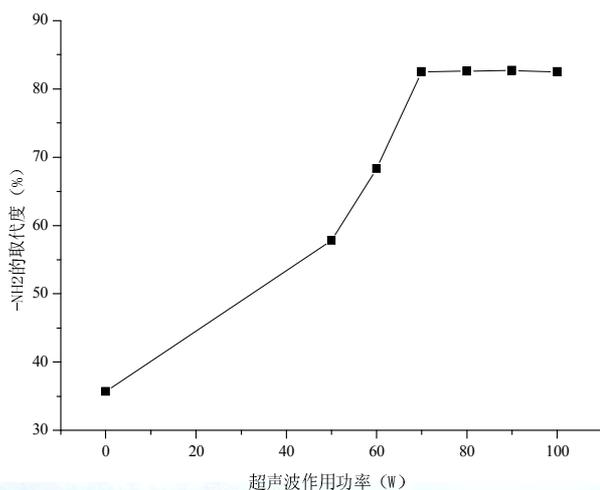


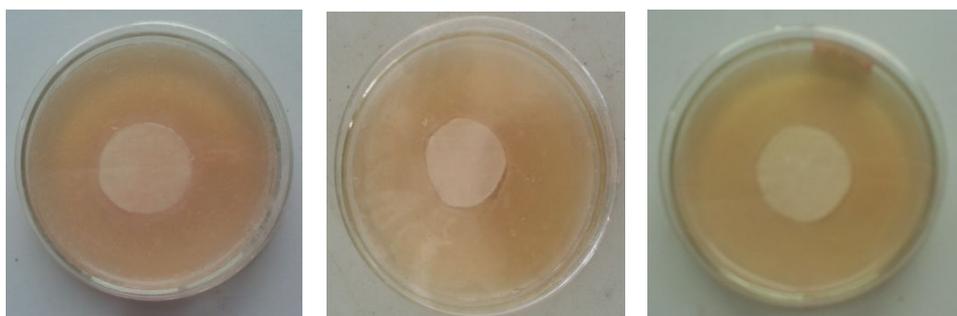
图 6 作用功率对产物氨基取代度的影响

由图 6 可以看出，在超声波的条件下，产物氨基取代度随着超声波作用功率的增加不断增大。当超声波作用功率为 70W 时，氨基取代度可达到 82.5%。而在不使用超声波的条件下，正常搅拌反应 3h 后产物氨基的取代度仅为 35.7%。这是因为随着超声波作用功率的增加，超声波能量增加，产生空化作用，提高非均相反应的反应速率加快反应物和产物的扩散，促进固体羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱的生成。超声波作用功率的增加，增加了热效应和空化效应，从而使亲核加成反应的速率也随之增加。当超声波功率超过 70W 之后，产物氨基取代度随着超声波作用功率的增加无明显变化。因此确定超声波的作用功率为 70W。

2.3 羧甲基壳聚糖席夫碱的抗菌性能

将羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖席夫碱分别配制成质量分数为 0.1% 的整理液。整理到棉织物上之后进行抗菌，其对大肠埃希菌 and 金黄葡萄球菌的抑菌圈分别如下图表示。

大肠埃希菌的抑菌作用如图 7 所示：



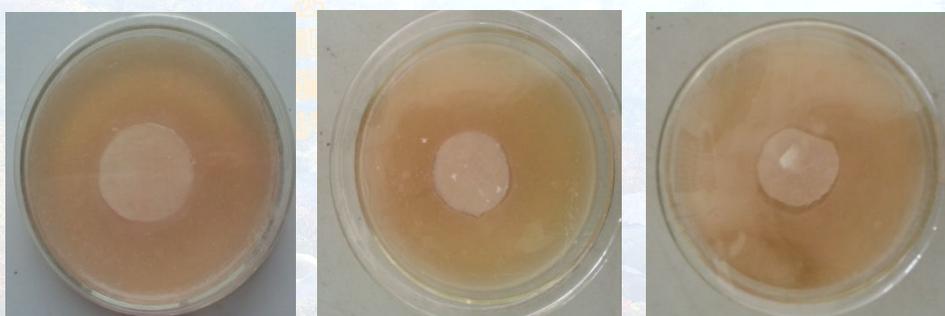
a.无抗菌剂

b.羧甲基壳聚糖

c.羧甲基壳聚糖席夫碱

图 7 羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱对大肠埃希菌的抑菌圈

金黄葡萄球菌的抑菌作用如图 8 所示：



e.无抗菌剂

f. 羧甲基壳聚糖

g.羧甲基壳聚糖席夫碱

图 8 羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱对金黄葡萄球菌的抑菌圈

从图 7、图 8 可以看出，羧甲基壳聚糖和羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱对大肠埃希菌和金黄葡萄球菌都有很好的抑菌效果，在整理后布样的周围都有抑菌圈，且圈中细菌不再生长。

表 1 为羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱对大肠埃希菌和金黄葡萄球菌抑菌测试结果的评价。

表 1 抑菌结果评价

菌种	添加剂	抑菌带宽度/mm	试样下面的细菌繁殖情况	评价

大肠埃希菌	羧甲基壳聚糖	1.2	无	抑菌带大于 1mm, 没有繁殖	效果好
	羧甲基壳聚糖席夫碱	1.7	无	抑菌带大于 1mm, 没有繁殖	效果较好
金黄色葡萄球菌	羧甲基壳聚糖	1.4	无	抑菌带大于 1mm, 没有繁殖	效果好
	羧甲基壳聚糖席夫碱	2.1	无	抑菌带大于 1mm, 没有繁殖	效果较好

由表 1 可以看出, 经羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖席夫碱整理的棉织物试样对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果都很好, 抑菌带均大于 1 mm, 布样下面均无细菌繁殖。根据 GB/T 20944.1-2007《纺织品抗菌性能的评价 第 1 部分: 琼脂扩散法》可知, 当抑菌带大于 1 mm 时表明有很好的抑菌效果, 因此, 羧甲基壳聚糖与羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱均有很好的抑菌性。通过对羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱与羧甲基壳聚糖的抑菌带进行对比, 发现羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱对金黄色葡萄球菌和大肠埃希菌的抑菌圈宽度分别比羧甲基壳聚糖的抑菌圈宽 0.7 mm 和 0.5 mm, 因此羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱有更好的抑菌效果。

3 结论

1) 以羧甲基壳聚糖和香草醛为原料制备羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱, 在超

声波作用下，可明显加快反应速度，减少反应时间，提高产物的氨基取代度，降低能耗，是一种快速、环保的制备羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱的方法。

2) 在超声波作用下，制备羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱的最佳工艺条件为：香草醛与羧甲基壳聚糖的反应摩尔比为 1:0.8，温度为 70℃，超声波反应时间 3h，超声波作用功率为 70W。

3) 羧甲基壳聚糖和羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱整理后纯棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠埃希菌有很好的抗菌性，抑菌带均大于 1 mm，且试样下面无细菌的繁殖。羧甲基壳聚糖香草醛席夫碱对金黄色葡萄球菌和大肠埃希菌的抑菌带宽度为 2.1 mm 和 1.7 mm，分别比羧甲基壳聚糖的抑菌圈宽 0.7mm 和 0.5 mm，抑菌效果均高于羧甲基壳聚糖。

提高氟系易去污整理亲水性工艺探讨

李玉华 樊伟力 王辉芹 李春光 王力民（华纺股份有限公司）

摘要：通过选择氟系易去污整理剂 PFSR-2，并通过易去污整理剂 PFSR-2 与聚醚衍生物 HP 的共同作用，提高织物的亲水性，使织物的易去污性能明显的改进。同时介绍了柔软剂、免烫整理、焙烘条件对易去污性能和亲水性的影响。

关键词：涤棉织物 含氟易去污整理 亲水性

氟系易去污整理剂既有拒油的功能，又有易去污的作用。氟系易去污整理剂分子中既有氟烷基链段又有聚氧乙烯链段，从而赋予整理后的织物双重性能，干态情况下，其氟烷基在织物表面定向密集排列，形成低表面张力而产生拒油性，而在洗涤液中，处于中间部位的亲水性聚氧乙烯链段又会在织物表面定向排列，使其亲水化，产生去污和防止再沾污作用。

涤棉混纺织物在使用含氟易去污整理剂整理后，织物会产生拒水现象，织物的吸湿性差，易产生静电，影响穿着的舒适性。通过选择氟系易去污整理剂并利用氟系易去污整理剂与聚醚衍生物的共同作用，提高织物的亲水性，同时使织物的易去污性能明显的改进。

1. 实验

1.1 织物

146cm 22.7tex X22.7tex 425/10cm X252/10cm 涤棉织物(T65/C35)
2/1 斜纹深蓝色 (水洗后半成品)

1.2 实验助剂

易去污整理剂 CP-R (亨斯迈)，易去污整理剂 SR-7000 (上海泽星)，易去污整理剂 PFSR-2 (欧诺法)，易去污整理剂 TG-9011(大金,)，聚醚衍生物 HP, 柔软剂 3302 柔软剂 LS06 柔软剂 HF-103，免烫整理剂 EFR (欧诺法)，催化剂 531 (欧诺法)，强力保护剂 HLC (欧诺法)，

1.3 测试方法及标准

易去污 参照 AATCC130 《家庭洗涤条件下纺织品去污能力》测试

液滴渗透 参照 AATCC79 《纺织品的吸水性测定》

断裂强力 参照 ASTM D5034 《织物断裂强力和伸长率试验方法(抓样法)》

测试

撕破强力 参照 ASTM D1424 《织物 冲击摆锤法》测试

平整度 参照 AATCC124 《多次家庭洗烫之后织物表面外观》

1.4 实验

1.4.1 易去污整理剂的选择

表 1 易去污整理剂的易去污性能及亲水性

易去污整理剂(g/l)		CP-R	SR-7000	PFSR-2	TG-9011	
初始样	易去污级别	玉米油	4.0	4.0	4.0	4.0
		矿物油	3.5	3.5	3.5	3.5
	液滴渗透(S)		不渗透	不渗透	30	不渗透
10 次水洗后样	易去污级别	玉米油	3.5	3.5	3.5	3.5
		矿物油	3.5	3.5	3.5	3.5
	液滴渗透(S)		30	25	15	20

实验条件：易去污整理剂 80g/l,轧余率 60%,两浸一轧，预烘 110℃,焙烘 160℃X2min

从表中 1 可以看出氟系易去污整理剂都具有优秀的易去污性能，PFSR-2 不仅易去污性能优秀，而且能赋予织物优异的亲水性。

1.4.2 易去污整理剂的用量的影响

表 2 易去污整理剂用量对易去污性能和亲水性的影响

易去污整理剂 PFSR-2(g/l)		40	60	80	100	
初始样	易去污级别	玉米油	3.5	3.5	4.0	4.0
		矿物油	3.5	3.5	3.5	3.5
	液滴渗透(S)		30S	28S	31S	32S
10 次水洗后样	易去污级别	玉米油	3.0	3.0	3.5	3.5
		矿物油	2.5	3.0	3.5	3.5
	液滴渗透(S)		15	15	15	15

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%,预烘 110℃,焙烘 160℃X2min

从表 2 中可以看出易去污整理剂 PFSR-2 的用量增加，易去污效果提高，用量在 80g/l 就能够满足需求，易去污整理剂 PFSR-2 用量增加对织物亲水性影响不大。

1.4.3 聚醚衍生物 HP 对易去污性能和亲水性的影响

表 3 聚醚衍生物 HP 对易去污性能和亲水性的影响

易去污整理剂 PFSR-2(g/l)		80	80
聚醚衍生物 HP(g/l)		-	30
初始样	易去污级别	玉米油	4.0
		矿物油	3.5
	液滴渗透(S)		31
10 次水洗后样	易去污级别	玉米油	3.5
		矿物油	3.5
	液滴渗透(S)		15

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%，预烘 110℃，焙烘 160℃X2min

从表 3 中可以看出易去污整理剂 PFSR-2 与聚醚衍生物 HP 共同作用，能够提高织物的亲水性，同时使织物的易去污性能明显的改进。这是因为含氟易去污整理剂中虽然含有亲水性的聚醚链段，就其本身来说，在水溶液中，尚不足使其界面能降至最低，含氟易去污整理剂与聚醚衍生物并用使其界面能降至最低限度，污垢很容易脱离织物，既提高了织物的亲水性，又提高了易去污性能。

1.4.3 柔软剂的影响

表 4 柔软剂对去污易性能和亲水性的影响

易去污整理剂 PFSR-2(g/l)	80	80	80
--------------------	----	----	----

聚醚衍生物 HP(g/l)			30	30	30
3302 (g/l)			30	-	-
LS06(g/l)			-	30	-
HHF-103(g/l)			-	-	30
初始样	易去污级别	玉米油	4.0	3.5	4.0
		矿物油	4.0	3.5	4.0
	液滴渗透(S)		30	7	6
10 次水洗后 样	易去污级别	玉米油	4.0	3.0	4.0
		矿物油	3.5	3.0	3.5
	液滴渗透(S)		20	6	5

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%，预烘 110℃,焙烘 160℃X2min

从表 4 中可以看出，加入柔软剂 3302 对易去污性能没有影响，但对织物的亲水性有影响，柔软剂 LS06 对织物的亲水性影响不大，但对易去污性能有影响，柔软剂 HF-103 对织物亲水性和易去污性能基本没有影响。

1.4.4 焙烘条件对亲水性易去污的影响

表 5 焙烘条件对亲水性和易去污性能的影响

易去污整理剂 PFSR-2 80g/l						
聚醚衍生物 HP 30 g/l			150 °C ×	160 °C	170 °C ×	180 °C ×
HHF-103 30 g/l			2.5min	×2min	1min	40s
初始样	易去污级 别	玉米油	4.0	4.0	4.0	4.0
		矿物油	4.0	4.0	4.0	4.0
	液滴渗透(S)		6	6	6	6

10 次水洗后 样	易去污级 别	玉米油	3.0	4.0	4.0	3.0
		矿物油	3.0	3.5	3.5	3.0
	液滴渗透(S)		5	5	5	5

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%，预烘 110℃X2min,

从表 5 中可以看出焙烘条件的变化对初始样易去污效果没有影响，对 10 次水洗后易去污的效果影响较大，焙烘条件的变化织物亲水性没有影响。考虑焙烘对分散染料热迁移的影响，确定焙烘条件为 160℃×2min。

1.4.5 免烫整理对亲水性的影响

工艺处方：

免烫整理剂 EFR (g/l)	80
催化剂 531 (g/l)	20
强力保护剂 HLC(g/l)	30
易去污整理剂 PFSR-2 (g/l)	80
柔软剂 HP (g/l)	30
柔软剂 HF103 (g/l)	30
焙烘温度 (°C)	160
焙烘时间 (min)	2

初始样	易去污级别	玉米油	4.0
		矿物油	4.0
	液滴渗透 (S)		6
十次水洗后样	易去污级别	玉米油	4.0

	矿物油	4.0
	液滴渗透(S)	5

由表可知易去污整理处方中加入免烫整理剂，能够提高易去污性能的耐性，十次水洗后矿物油易去污效果提高 0.5 级，对织物的亲水性没有影响。

2、生产实践

2.1 织物

146cm 22.7tex × 22.7tex 425/10cm × 252/10cm 涤棉织物(T65/C35)
2/1 斜纹 深蓝色 (水洗后半成品)

半成品要求:

(1)半成品要充分水洗，将染色过程中添加的表面活性剂的洗净，防止在易去污整理时影响易去污效果。

(2)水洗机倒数第二水洗槽加酸调 pH 值，水洗机落布 pH 值 6-7。

(3)半成品要有良好的渗透性，液滴渗透 < 10S

2.2 工艺流程

半制品 → 浸轧整理液（一浸一轧，轧余率 70%） → 预烘（110-120℃）
→ 焙烘（160℃ × 2 min）

2.3 工艺处方:

免烫整理剂 EFR (g/l)	80
催化剂 531 (g/l)	20
强力保护剂 HLC(g/l)	30
易去污整理剂 PFSR-2 (g/l)	80g
柔软剂 HP (g/l)	30
柔软剂 HF103 (g/l)	30

2.4 成品指标:

易去污级别(级)	初始	玉米油	4.0
		矿物油	4.0
	十次水洗	玉米油	4.0
		矿物油	4.0
液滴渗透 (S)	初始	6	
	十次水洗	5	
强力	断裂强力 N(T/W)	575/307	
	撕破强力 N(T/W)	35.2/25.7	
平整度 (级)		4.0	

3、结束语

3.1、含氟易去污整理剂 PFSR-2 具有良好的亲水性和易去污性能，通过与聚醚衍生物 HP 的共同作用，提高织物的亲水性，同时使织物的易去污性能明显的改进。

3.2、在易去污整理时要对加入柔软剂与易去污整理剂的配伍性进行实验，柔软剂 HF-103 具有优秀的亲水性，对易去污性能没有影响。

3.3、易去污整理与免烫整理同浴，能够提高易去污效果的耐洗性。整理后的织物具有良好的易去污功效和亲水性，解决了含氟易去污整理后织物亲水性差，易起静电的问题，穿着更加舒适。同时免烫整理使织物更加挺括，不易变形，易于打理。

磁性功能纤维

一、前言

磁性材料及其应用早在古代已被开发。当前磁性材料的种类规格繁多，用量极大，在仪器、仪表、电子、宇航等诸多工业和家、牧、渔业及医疗、保健、医药、环境保护和生物技术等各个领域都有广泛应用，其作用越来越大，也更为人们所重视。

由于化学、物理结构、粒度大小以及磁行业的不同，根据材料的感应磁场随外加磁场变化同步与否，其方向是否相同，磁化率以及矫顽力的大小等等，磁性能不同其功效也不同。所以，不同的磁性材料，做成各种制品后有不同的用途。所过来，根据应用的需要也可将磁性材料加工成不同形状，诸如块状、薄膜状、颗粒状、粉状、纤维状等加以使用。

人体细胞是具有一定磁性的微型体，人体有生物磁场。因此外磁场影响人体的生理活动，通过神经、体液系统，发生电荷、电位、分子结构、生化和生理功能的变化，可以调整人体的机体功能和提高抗病能力，具有医疗保健作用。

磁性纤维是纤维状的磁性材料。它可以分为磁性纺织纤维和非纺织纤维。磁性非纺织纤维早在十几年前已有报导，如磁性合金纤维用于制造磁性复合材料、磁性涂层材料，磁性木质纤维素纤维用于制磁性纸等。用它们做成的磁制品可在磁记录、记忆、电磁转换、屏蔽、防护、医疗和生物技术、分离纯化等诸多方面予以应用。对于纺织工业来说需要的是磁性纺织纤维。它应是一种兼具纺织纤维特性和磁性的材料。它具有其他纺织纤维所没有的磁性，又具

有一些以往其它磁性材料所没有的物理形态(直径几微米到几十微米，长度一般大于 10 毫米，长径比一般在 500 以上)及性能，诸如柔软、有弹性等，还可通过纺织加工做成纱线、织物或加工制成非织造布及各种形状的制品。

二、磁性纤维的制备方法

磁性纤维根据基体纤维的材质可分为金属(或合金)磁性纤维、有机磁性纤维(基体为有机纤维)和无机磁性纤维(基体为无机纤维)。金属磁性纤维的机械性质与对应的基体纤维大致相同。无机磁性纤维的机械性能与对应的基体纤维相仿或稍低一些。有机磁性纤维的机械性能如强度等一般比对应基体纤维低，其差异随制备方法不同和纤维中磁性微粒的含量不同而不同。

从文献和专利报导可知，磁性纤维(包括纺织纤维和非纺织纤维)的制备大致有两种途径：一是通过直接成形制备磁性纤维，二是通过基体纤维的化学、物理改性制备。

1、磁性纤维的直接成形法

磁性纤维直接成形可应用于制备金属或合金磁性纤维以及各种磁性有机纤维。从纤维成形和加工的方法又可分为以下三种。

(1)金属纤维传统制造法

磁性金属纤维或磁性合金纤维的制备起步较早。它们一般是通过类似制造金属纤维某些制造方法，诸如拉伸法、熔融挤出法、射流冷却法、熔融萃出法、切削法、结晶法等方法制备的。从 70 年代后期开始，金属磁性纤维大多用于制备复合材料，也有用于制磁性涂料。

(2)有机金属络合物分解法

这是制备金属或合金磁性纤维的方法之一。将金属铁、钴等在旋转金属原子反应器中，在高真空中加热使金属原子逸出与低温的甲苯等反应成为甲苯的

零价金属络合物，如二甲苯铁 [0] 的甲苯溶液。然后将置于低温和氮气保护下的二甲苯铁[0]的甲苯溶液流过一置于外加磁场中的加热管道，使二甲苯铁[0]分解，并导致形成含磁铁纤维的淤浆。这种方法制成的磁性金属纤维的直径可控制在 0.1 ~ 100 μm ，纤维的长径比可介于 100 ~ 10000 倍，将这种含磁性金属纤维的淤浆经球磨和适当处理后可涂在聚酯薄膜上，制成磁记录材料。

(3)共混纺丝法

用这种方法可以制备大多数磁性有机纤维。通常将粒径小于 1 微米的磁性物质微粒混入成纤聚合物的溶剂或纺丝原液中，经熔纺或湿纺制成磁性纤维。所得磁性纤维的强度主要取决于加入的磁性微粒的量和粒径。

共混纺丝法的优点是混入纤维的磁粉可以是硬磁材料，也可以是软磁材料，可以采用熔纺也可在某些湿纺或干纺场合下应用，甚至可制备磁性复合纤维或异形纤维。缺点是混入磁粉的量通常在 18 % 以下，如下述磁性聚酰胺，当混入的磁粉为 13 % 时，磁性聚酰胺纤维的强度只有原聚酰胺纤维的 50 % 左右。另外当在喷丝头处外加强磁场时，一则使纺丝设备复杂，二则可能会造成磁污染。

2、以纤维为基体的化学、物理改性法

这种方法适用于制备磁性有机纤维和磁性无机纤维。根据基体纤维的特点，又可采用下述不同的具体方法。

(1)腔内填充法

据报导，该方法主要用于磁性木质纤维素纤维的制备。因为木材纤维有胞腔，胞腔间的壁上又有通道，所以可通过物理方法将磁粉微粒填入木材纤维的胞腔中制成磁性纤维，用于制造磁性纸等。原则上，具有类似结构特征的纤维都可以用该方法制成相应的磁性纤维。

(2)表面涂层法

以适当方法将磁性物质涂布在各种纤维表面制成磁性纤维。例如，1987年日本森木琢郎等的专利报导就是用表面沉积涂布法制成磁性钛酸钾纤维。方法是将亚铁盐水溶液与碱溶液在适当条件下先后加入钛酸钾纤维分散在水介质的体系中，经水解和空气氧化，生成的磁性氧化铁沉积在纤维表面，制得暗褐色磁性钛酸钾纤维，用于制造磁性复合材料。

(3)定位合成法

利用某些纤维中可进行阳离子交换的基团，使亚铁离子与其发生交换，然后再经过水解和氧化，转化为具磁性的 γ - Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 (统称铁氧体)而沉积在纤维的无定形区中，所生成的磁性物质(微粒)在纤维中所处位置受制于原来纤维中能进行阳离子交换基团的位置，故而称为定位合成法。由于磁性微粒是在空间很小的无定形区中形成，其尺寸通常很小，一般在 $2\sim 60\text{nm}$ 之间。通常纤维表层形成的铁氧体较多。由于生成的铁氧体的尺寸小，故能表现出超顺磁性。

如果基体纤维无阳离子交换基团，则可以借助纤维化学变性的各种方法，首先将阳离子交换基团引入基体纤维，然后再使用定位合成法。但这样做的结果使磁性纤维的强度下降较多。对于某些纤维甚至会低到只有基体纤维强度的百分之五十到六十。因为纤维经历了化学变性和定位合成两次处理，每一次处理都会引起强度下降。

三、前景

磁性纤维，尤以磁性纺织纤维的起步较晚。近十年来，有关磁性纺织纤维的报导也寥寥无几，它们尚未形成规模生产，在市场上也看不到磁性纺织纤维的产品。所以无论是它们的制造方法还是它们的实际应用都有很广阔的开发空间。