

# 生态染整技术

高淑珍 赵欣 编著



化学工业出版社

# 生态染整技术

高淑珍 赵欣 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

生态染整技术/高淑珍, 赵欣编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.6  
ISBN 7-5025-4384-8

I. 生… II. ①高… ②赵… III. 染整-技术  
IV. TS19

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 024905 号

---

生态染整技术

高淑珍 赵欣 编著

责任编辑: 裴桂芬

文字编辑: 邹宁

责任校对: 洪雅妹 王素芹

封面设计: 潘峰

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9 字数 241 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4384-8/TS·92

定 价: 25.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

近年来,在中国纺织印染业迅速发展的同时,对环保的呼声也越来越高。中国入世加速了整个行业环保事业的发展步伐。生态染整加工技术已成为纺织业可持续发展的重要基础之一。尤其是,面对当今世界性的能源危机和科学技术的飞速发展,学科之间的相互交叉,相互渗透日益频繁,并表现出蓬勃的生机。许多特殊加工技术应用于染整加工的各个方面,正在引起国内外有关人士的普遍关注。其中电化学、超声波、低温等离子体技术、微胶囊技术、生物酶加工技术、微波等生态染整加工技术以其方便、迅速、有效、安全以及节约染料、降低环境污染、节约能源和便于实现电子计算机控制的自动化等特点,目前已引起国内外的有识之士的高度重视。

国外在这些方面已取得了一定成绩,而国内尚处于初步的探索阶段,为给读者提供一些可资借鉴的信息,作者编写了本书。

本书编写的部分内容是在编者亲身科研实践的基础上,运用染整专业和其他学科的基础理论知识,从实践和理论两个方面对目前正在兴起的生态染整加工技术如电化学、超声波、低温等离子体技术、微胶囊技术、生物酶加工技术及微波技术在染整中的应用进行了较为科学、全面地论述。不但包含了本专业的学科理论,同时也包含了相关专业的知识,充分体现了各学科间的相互融会、相互贯通。希望本书的编写能够为此领域的研究工作者提供一定的理论借鉴和实践依据,以便于使这些高新生态染整技术尽早地渗透到我国的纺织行业中,便于纺织行业尽早地实现电子计算机控制的自动化,推动我国纺织行业阔步向前;同时也希望本书能够有力地启迪当代大学生更广范围地涉猎知识,为培养适应 21 世纪社会主义现代化建设的应用型、复合型的人才做出贡献。

由于本书作者的水平有限,不足之处在所难免,欢迎广大读者

给予批评指正。

谨向参考书目及文献的所有作者致以深深的谢意。

编 者

2002 年 12 月

## 内 容 提 要

随着人们环保意识的加强，生态染整技术已成为纺织业可持续发展的重要基础之一。本书从理论和实践两方面介绍了超声波技术、电化学技术、低温等离子体技术、微胶囊技术、生物酶技术、超临界二氧化碳技术以及微波技术在染整加工中的应用，论述了这些技术的概况、染色机理、应用范围、典型工艺流程和条件、影响因素等。本书还对生态染整技术现存的问题做了简要的介绍，并对其解决方案提出了一定的见解。

本书包含了生态染整和许多相关专业的知识，为染整加工和环境保护及化工等方面的从业人员、学生，特别是这几方面的复合型人才提供了理论指导和实践依据。

# 目 录

<b>第 1 章 超声波在染色中的应用</b> .....	1
1.1 超声波及空穴效应 .....	1
1.1.1 超声波的概念 .....	1
1.1.2 空穴效应 .....	1
1.1.3 影响超声波空化效应的因素 .....	2
1.2 超声波技术的应用 .....	5
1.2.1 超声波技术在其他领域中的应用情况 .....	5
1.2.2 超声波技术在染整加工中的应用情况 .....	7
1.3 超声波染整技术的发展概况和现状 .....	7
1.4 超声波染色理论 .....	10
1.4.1 力学机制 .....	10
1.4.2 吸热效应 .....	32
1.4.3 超声波作用的力化学机制 .....	46
1.5 超声波染色工艺 .....	46
1.5.1 超声波的染色装置 .....	46
1.5.2 影响超声波染色效果的因素 .....	46
1.6 超声波技术在染整中的应用 .....	49
1.6.1 超声波技术在染色中的应用 .....	49
1.6.2 超声波技术在染整前处理中的应用 .....	54
1.7 超声波染色的应用前景 .....	54
<b>第 2 章 电化学在染整中的应用</b> .....	56
2.1 离子的定向移动与电极反应 .....	56
2.1.1 离子的定向移动效应 .....	56
2.1.2 电极反应 .....	60
2.2 电化学技术在染色中的应用 .....	61
2.2.1 提高上染百分率, 降低能耗的实验 .....	62
2.2.2 提高上染百分率, 降低活化能的试验 .....	70

2.3	电化学染色的机理 .....	76
2.3.1	电化学染色的热力学机理 .....	76
2.3.2	电化学染色的动力学机理 .....	83
2.4	影响电化学染色的因素 .....	88
2.4.1	两极间电压的影响 .....	89
2.4.2	电极性质的影响 .....	89
2.4.3	两极间距离的影响 .....	90
2.4.4	布样在染浴中位置的影响 .....	90
2.4.5	染料性质的影响 .....	90
2.5	电化学在纯棉织物煮漂一浴中的应用 .....	91
2.6	目前电化学染整技术走向实际应用亟待解决的问题 .....	95
<b>第3章</b>	<b>低温等离子体技术在染整加工中的应用 .....</b>	<b>97</b>
3.1	等离子体的概念及性质 .....	97
3.2	等离子体产生的方法 .....	100
3.2.1	电晕放电 .....	101
3.2.2	辉光放电 .....	102
3.2.3	射流放电 .....	103
3.3	染整加工中等离子体技术的应用 .....	103
3.3.1	纤维素纤维的低温等离子体处理 .....	104
3.3.2	蛋白质纤维的低温等离子体处理 .....	115
3.3.3	合成纤维的低温等离子体处理 .....	126
3.4	低温等离子体技术在染整加工中应用的工业化现状及其发展前景 .....	135
<b>第4章</b>	<b>微胶囊技术在染整中的应用 .....</b>	<b>141</b>
4.1	微胶囊 .....	141
4.1.1	微胶囊的定义和意义 .....	141
4.1.2	微胶囊的组成 .....	144
4.2	微胶囊化的方法 .....	145
4.2.1	化学方法 .....	146
4.2.2	物理方法 .....	154
4.2.3	物理化学方法 .....	155
4.2.4	最新开发的微胶囊化的方法 .....	156
4.3	微胶囊的种类、制造工艺及应用 .....	158



4.3.1	空心微球体 .....	158
4.3.2	有化学消毒剂包囊在半透明聚合物中的新颖织物 .....	160
4.4	微胶囊技术的应用 .....	163
4.4.1	微胶囊技术在其他领域中的应用 .....	163
4.4.2	微胶囊技术在纺织工业中的应用 .....	166
4.5	适合微胶囊化的物质 .....	196
4.5.1	挥发性物质的微胶囊化 .....	197
4.5.2	反应性物质的微胶囊化 .....	197
4.5.3	毒性物质的微胶囊化 .....	197
4.5.4	易劣化物质的微胶囊化 .....	197
4.5.5	由微胶囊化而改变物质的功能 .....	198
4.5.6	织物整理的可能性 .....	198
4.6	微胶囊技术在纺织工业中的应用前景 .....	198
<b>第 5 章</b>	<b>生物酶在染整加工中的应用</b> .....	<b>202</b>
5.1	概述 .....	202
5.1.1	酶 .....	202
5.1.2	酶的活性 .....	204
5.1.3	酶的提取与生产 .....	205
5.1.4	酶的命名及分类 .....	206
5.2	生物酶在染整加工中的应用 .....	207
5.2.1	纤维素酶 .....	207
5.2.2	蛋白酶在染整加工中的应用 .....	223
5.2.3	淀粉酶在染整加工中的应用 .....	231
5.2.4	脂肪酶在染整加工中的应用 .....	235
<b>第 6 章</b>	<b>超临界二氧化碳中的染色工艺</b> .....	<b>238</b>
6.1	引言 .....	238
6.2	超临界二氧化碳染色技术的兴起 .....	239
6.3	浅析超临界二氧化碳中分散染料对聚酯纤维的染色机理 .....	241
6.3.1	超临界二氧化碳对涤纶纤维的作用及其对染色的贡献 .....	242
6.3.2	超临界二氧化碳对染浴的作用及其对染色的贡献 .....	244
6.4	超临界二氧化碳染色的发展概况、现状及应用前景 .....	246
6.4.1	染料 .....	250
6.4.2	染色工艺 .....	253

6.4.3	对天然纤维的适用性 .....	254
6.4.4	染色装置 .....	255
6.4.5	实际应用的可能性 .....	255
<b>第7章</b>	<b>微波技术在染整中的应用 .....</b>	<b>257</b>
7.1	引言 .....	257
7.2	微波对材料的作用及其工作原理 .....	257
7.2.1	微波与材料间的相互作用 .....	257
7.2.2	渗透深度 .....	258
7.3	微波的染色机理 .....	260
7.3.1	交变电场的特性对微波加热的贡献 .....	260
7.3.2	微波场的特性对加热的影响 .....	261
7.3.3	介质的特性对加热的影响 .....	262
7.4	微波技术在染整加工过程中的应用 .....	263
7.4.1	微波技术在染色中的应用 .....	263
7.4.2	微波技术在染整其他加工中的应用 .....	269
<b>参考文献</b>	.....	<b>270</b>

# 第 1 章 超声波在染色中的应用

## 1.1 超声波及空穴效应

### 1.1.1 超声波的概念

介质的一切质点是以弹性力相互联系着的，某质点在介质内的振动，能激起周围质点的振动，振动在弹性介质中的传播过程称为波。声波是一种能在气体、液体、固体中传播的弹性波，它可分为次声波，可闻声波及超声波。

超声波 (ultrasound) 指的是频率在  $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^9$  Hz 的声波，是高于正常人类听觉范围的弹性机械振动。声波的振动可用风力，水力，电磁，压电等专门高频发生器发生。在实验室中的液体及固体介质的超声波研究中最广泛应用的是电磁及压电发生器。各种不同作用原理的超声波发生器在文献 [2]~[9] 中都有论述。声波的频率越高，愈与光波的某些特性相似。与电磁波相同，可以被聚焦，反射和折射，同时超声波与电磁波不完全相同，在传播时，它们需要具有弹性介质，在这些方面，它们区别于光波和其他类型的电磁辐射，这些辐射可以自由地通过真空，而超声波却不能。在超声波传播时，弹性介质中的粒子就产生摆动，并沿传播方向传递能量，超声波因波长短而具有束射性强和通过聚焦而集中能量的特点，在液体介质中，常用的超声波的波长为  $10 \sim 0.015$  cm ( $15 \sim 10$  MHz)，远大于分子尺度。因此，超声波在染色体系中的对染浴和纤维作用的物理和化学实质，在于声波能传送大量的能量。它的作用不是来自声波与物质分子的直接相互作用，可以说是源于声空化——液体中空腔的形成，振荡、生长、收缩、崩溃及其引发的物理化学变化。

### 1.1.2 空穴效应

众所周知，超声波在气体介质中既可以以纵波的方式进行传

播，又可以以横波的方式传播。而超声波在液体介质中只能以纵波的方式进行传播，如图 1.1 所示。

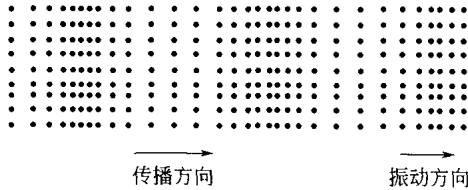


图 1.1 超声波在液体介质中以纵波方式传播

超声波在液体介质中以纵波的方式传播，从而产生交变的压缩相和稀疏相，在声波的压缩相内，分子的平均距离减小，而在稀疏相内，分子的平均距离增大，倘若声波足够强，使液体受到的相应负压力亦足够强，那么分子间的平均距离就会增大到超过极限距离，从而破坏液体结构的完整性，导致出现空穴。在相继而来的声波正压相内，另外一些空穴泡将完全崩溃，进而产生空穴效应 (cavity effect)，即声空化。所谓的声空化过程是集中声场的能量并迅速释放的过程。空化泡崩溃时，极短的时间内在空化泡周围的极小空间内，产生 5000K 以上的高温和大约 50MPa 的高压。温度变化率可达  $10^9\text{K/s}$ ，并伴有强烈的冲击波和时速达 400km 的射流。附着在固体上的杂质、微尘或容器表面及细缝中的微气泡或汽泡或因结构不均匀造成液体抗张强度减弱的微小区域中析出的溶解气体，都可以构成这种微小的泡核，它们在超声波的作用下被激活，表现为泡核的振荡、生长、收缩及崩溃等一系列的动力学过程，从而产生超声空化效应。空穴是超声波作用独特的地方，而且也是引发和决定超声波作用的所有结果的基本作用。

### 1.1.3 影响超声波空化效应的因素

1917 年，Rayleigh 发表了题为《液体中球形空腔崩溃时产生的压力》的著名研究论文，对空化现象的理论研究做出了重大的突破，为半个多世纪以来一切有关空化理论的研究奠定了基础。

声空化是一个极其复杂的物理现象，它是超声波技术应用中的

一个十分重要的研究课题。近一个世纪以来，人们对它的研究兴趣与热情经久不衰，直到目前，人们对空化现象的认识还有待于进一步完善。但是，研究超声空化效应现象时要涉及到诸如液体、声场及环境等多方面条件因素，描述这些条件的许多有关的物理参数都会影响到空化的过程（如成核，空穴泡的振动、生长及崩溃）。下面讨论一下这些参数对空化过程的影响。

(1) 黏滞系数 ( $\eta$ ) 为了在液体中形成空腔或充汽空腔，要求在声波膨胀相内产生的负声压能克服液体分子间的引力，因此在黏滞性大的液体中空化较难发生。不同液体中空化阈值声压幅值如表 1.1 所示。

表 1.1 不同液体中空化阈值声压幅值( $p_a$ )(25℃)

液 体	$\eta$	$p_a/1.013 \times 10^5 \text{Pa}$
海狸油	6.3	3.9
橄榄油	0.84	3.6
玉米油	0.63	3.1
亚麻油	0.38	2.4
四氯化碳	0.01	1.8

从表中的数据可知， $\eta$  对  $p_a$  值的影响虽然不大，但确实可以看出，如海狸油的黏滞系数是玉米油的 10 倍，空化阈值的声压增大了 30%。

因此，能降低介质自黏强度的所有因素都有利于产生空穴，例如，具有溶解的气体，包括大分子及其聚合体吸附及捕捉的气体，加入高蒸汽压的挥发性液体，丙醇及醇类等。增高温度也有类似的影响。但增高温度时降低空化所必需的声压栅可能导致空穴作用效率的降低，致使超声波作用本身效率降低。

(2) 表面张力系数 ( $\delta$ ) 与黏滞系数( $\eta$ ) 相似，液体的表面张力系数 ( $\delta$ ) 增大，意味着空化泡收缩力增大，要求空化阈值增高，但是一旦液体中形成空化泡，其崩溃时产生的温度和压力值也

会增高，这是因为，空化泡崩溃开始（即指收缩开始时）时泡内的总压力  $p_m$  的增大。

(3) 蒸汽压 ( $p$ ) 液体的蒸汽压高，其空化效应则减弱，变得柔和，即崩溃时温度和压力都比较小。

(4) 温度 ( $T$ ) 从产生空化泡的难易程度而言，温度升高，液体的表面张力和黏滞系数下降，导致空化阈值降低，从而使产生空化泡变得容易，但另一方面，从空化效应的角度而言，随着温度升高，蒸汽压上升，空化泡开始收缩时泡内的压力降低，又会导致空化强度或空化效应下降。

因此，为了获得尽可能大的空穴效应，应该在较低的温度下工作，而且选用尽可能低蒸汽压的液体。

(5) 液体中含气体的种类与数量 一般使用单原子气体 (He、Ar、Ne) 要比使用双原子气体 ( $N_2$ 、空气及  $O_2$ ) 的空化效应好，用溶解度大的气体会降低空化阈值及空化强度，因为气体的溶解度越高，进入空化泡内的气体也越多，其“缓冲”作用则越大，空化泡崩溃时释放的冲击强度也就减弱。

(6) 超声频率 ( $f$ ) 事实表明，随着超声频率增高，空化过程会变得难以发生。许多学者曾对此作过研究和解释。至少定性上可以这样理解：频率增高则声波膨胀相相对时间短，空化核来不及增长至可以产生效应的空化泡，即使空化泡形成，声波的压缩相时间亦短，空化泡可能来不及发生崩溃，因此，频率增高将使空化效应变弱。

在一定声压 ( $p_a$ ) 及空化泡半径 ( $R_c$ ) 条件下，空化在液体中产生的压力与超声频率存在一定的关系，空穴崩溃时的最大液体压力与超声频率的关系如图 1.2 所示。

因此，为了在水中产生空穴，超声的频率不应过高，正是由于这个原因，用于超声清洗的超声频率都选在 20~50kHz 之间，当然为了在较高的频率下产生空化，可以提高声场的强度。

(7) 环境压力 ( $p_h$ ) 增加环境压力将导致空化阈值变大和空化泡崩溃程度加剧。因此，只要选择合适的条件就可以产生很好的空穴效应，这样在液体中就可以提供一个新的特殊的物理环境，发

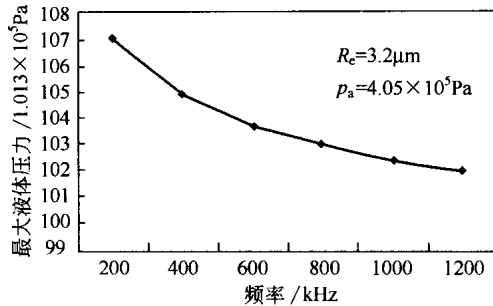


图 1.2 空穴崩溃时的最大液体压力与超声频率的关系

生有利于试验的变化。

各种因素对空穴效应的影响如表 1.2 所示。

表 1.2 各种因素对空穴效应的影响

影响因素	影响情况
黏滞系数( $\eta$ )	$\eta$ 大, 空穴效应较难产生
表面张力系数( $\delta$ )	$\delta$ 越大, 空穴值越大, 空穴越难于产生, 但崩溃时产生的温度和压力越高
蒸汽压( $p$ )	$p$ 高, 空穴效应减弱, 崩溃时的温度和压力较小
温度( $T$ )	有效的空穴效应一般在较低的温度下产生
液体中含气的种类和数量	单原子比双原子的气体更易产生空穴效应, 溶解性小的气体会产生更强的空穴效应
超声波的频率( $f$ )	$f$ 越高, 越不易产生空穴效应
环境压力( $p_h$ )	$p_h$ 越高, 难于产生的空穴效应, 崩溃时的程度加剧

## 1.2 超声波技术的应用

### 1.2.1 超声波技术在其他领域中的应用情况

自从 1880 年 Curie 发现压电效应及 1917 年 Langevin 发现反压电效应(即电致伸缩效应)之后, 半个多世纪以来, 超声波技术及其应用就得到了极为广泛而令人瞩目的成就。声学本身就具有与现代科学各门学科相互交叉, 从而形成边缘学科的特点。若干已经

成熟了的声学理论，只反映和总结了人们过去的认识，随着时代的进步和科技的发展，声学不断派生出新的生长点，产生新的声学分支，如超声医学，表面声学等都是现代声学发展的前沿，这充分显示了声学的发展具有强大的生命力和广阔的发展前景。

超声波是一种波动形式，它可以作为探测与负载信息的载体或媒介；同时超声波又是一种能量形式，当其强度超过一定值时，就可以通过它与传声媒质的相互作用，去影响、改变以至破坏后者的状态、性质及结构。

超声波作为信息载体时，只是一种检测工具，可用于研究物质结构、水下定位与通讯、地下资源勘察、工业检测与控制、声电与光电器件、医学诊断及盲人探路等。这时超声波被射入媒质后，再设法接收其回波或辐射波，从接收波的幅度、位相、或频率特性等变化，来获取有关传声媒质本身的某种信息。与此同时，应尽量避免超声波可能对媒质造成影响或破坏，为此应尽量使用小振幅的声波，这类应用称为超声波的“被动应用”。当超声波作为一种能量的形式用于作用、影响或改变媒质时，常常使用大振幅的所谓的功率超声。此时需要的是对声波作用后媒体的变化做出考察分析，而对于与媒质作用后声波的接收不再成为必要。这类应用称超声波的“主动应用”。超声波的应用如表 1.3。

表 1.3 超声波的应用

应用方式	应用 领 域
被动应用	水下定位与探测：声呐、保卫领海、导航、开发海洋资源 工业超声检测：探伤、测厚、流速与流量、黏度、组分、应力等 超声测井：石油、煤田勘探及工程地质、水文地质评价等 超声诊断：X 型、B 型、M 型、D 型、双功及彩超等 超声用于研究物质结构：分子声学、量子声学
主动应用	工业上应用：清洗、焊接、加工、冷拉管及除气等 医学中应用：理疗、治癌、外科、体外碎石、牙科等 生物学中应用：剪切大分子、破坏细胞、处理种子等 化学中应用：声化学用于促进均相反应、乳化反应及其他多相反应 化工方面的应用：电镀、沉淀、结晶与雾化、分离与过滤等



如今，在人类社会生产、生活及科学研究的各个领域，从无生命世界到有生命世界，从原子、分子到大气、海洋和地球，差不多都可以看到声学的作用与贡献。

### 1.2.2 超声波技术在染整加工中的应用情况

当今世界的科学技术正处于飞速发展的时期，学科之间的相互交叉、相互渗透越来越频繁。纺织品的染整加工原本是笨重而落后的作坊式加工业，例如，纺织品的湿加工过程耗用大量的水、电能、热能，这些加工过程大都需要化学药品作为助剂以促进或延缓其速度，而且还需要在较高的温度下进行，在足够长的时间内完成加工介质从液体介质向纺织材料的传质过程等。而今在飞速发展的科技大潮中，染整技术向着高科技方向迈进，并正在逐步实现电子计算和控制的自动化，在发展中，除了现代化学，生物化学及计算机科学的积极作用外，近代物理的各个方面也起到了越来越明显的推动作用。在近二三十年里，等离子体技术、微波技术、电子及辐射技术、超声波技术、激光技术、电磁场技术等渗透到染整加工中的纤维改性、练漂前处理、染色、印花、后整理及水洗干燥中，推动着这些方面的设备及加工技术的新发展和产品质量的提高。但由于人们很早就认识到超声波对液体分散体，聚合体都有影响，使超声波技术在这些方面尤其是染色中的应用更引起了人们的极大关注。

## 1.3 超声波染整技术的发展概况和现状

国外在 20 世纪 40~50 年代就已将超声波技术应用于纺织品的湿加工过程。但按照 Thakare 等人的介绍，从应用效果和经济上的因素考虑，在纺织品的湿加工过程中，超声波应用于染色中最为有利，表现为辅助工艺中的应用和对染色过程的改进。

(1) 超声波在辅助工艺中的应用 Fredman 首先用 30kHz 的超声波制取了稳定的酞菁染料在蒸馏水中的分散液；Simanovich 也研究了超声波对分散质量的影响，获取了稳定性较好的还原染料和分散染料的分散液。