

TS 190.6

编号: 33--9

- 一 安哥拉兔毛与羊毛及聚酰胺混合物的染色
- 二 羊毛纤维的低温等离子处理
- 三 毛粘混纺织物的一浴法染色

上海市毛麻纺织科学技术研究所

一九八八·十二

安哥拉兔毛与羊毛及聚酰胺混合物的染色

概要

测试各种安哥拉兔毛的化学特性。随后检验兔毛纤维对匀染性酸性染料，酸性耐缩绒染料及1:2金属络合染料的性能。研究预洗对染色时匀染能力的影响。就安哥拉兔毛/羊毛/聚酰胺混合物而言，在升温温度范围70°C至100°C之间准确控制可导致较好的匀染性。

1. 引言

安哥拉兔毛主要用于制造针织内衣。这种纤维特别宝贵的特性是：

- 手感极度柔软，
- 重量轻，保暖性好。
- 绝对不含色素，
- 清洁的原料，安哥拉兔毛在纺纱前不必洗毛，
- 细度约为12 μm。

安哥拉兔毛原则上只与羊毛混纺加工，其中并掺和一定成分的聚酰胺纤维，以改善工艺性能。

原则上所有毛用染料均可应用。由于经济及技术上的原因，人们大都优先选用耐缩绒染料及1:2金属络合染料。1:1金属络合染料及铬媒染料很少采用，因为它们只能在强酸状况下应用。染浅淡色调时，聚酰胺总是染得较深，而染浓艳色调时，蛋白质纤维染得较深。通过加入一种聚酰胺的阻染剂，可在染浅淡及中等色调时达到均匀的目的。必须加入的阻染剂量取决于：

— 聚酰胺纤维的类型，聚酰胺6通常比聚酰胺6·6需要较多的阻染剂。

— 羊毛与聚酰胺的混合比例，较高的聚酰胺成分需要较高的阻染剂量。

— 染色色调的深度，需要的阻染剂量与施加的染料总量成反比例。

这次试验的目的是：

— 研究不同产地的安哥拉兔毛（散毛）与羊毛对染色动力学及染料吸收的比较。

— 采用一种简单的试验，测定原始材料的质量，以考虑以后的染色方法。

— 安哥拉兔毛成分的预洗和安哥拉兔毛，羊毛及聚酰胺百分比的微小变动对色调变化的影响。

2 试验

2.1 原料和方法

2.1.1 原料

使用不同品质的安哥拉兔毛（原毛）及细度为 $22\mu\text{m}$ 的澳大利亚羔羊毛：

- 不同品质的中国安哥拉兔毛
- 欧洲安哥拉兔毛
- 白兔毛（指非安哥拉种兔毛）

此外纺制两种混纺纱：羊毛/安哥拉兔毛混纺纱与羊毛/安哥拉兔毛/聚酰胺混纺纱：

羊毛%	安哥拉兔毛%	聚酰胺%
15	70	15
25	75	0
30	20	50

羊毛%	安哥拉兔毛%	聚酰胺%
59	21	20
20	30	50
30	50	20
30	70	0
40	40	20
45	35	20

2·1·2 测试方法

进行下列化学分析：

- 测定羊毛水萃取物的 PH 值 (IWTO 2-60D)
- 测定羊毛在二氯甲烷内的溶解部分 (IWTO 10-62D)
- 测定羊毛的硫溶解度 (IWTO 4-60D)
- 测定羊毛的脲-亚硫酸氢酯溶解度 (IWTO 11-62D)
- 测定羊毛的磺基丙氨酸含量 (IWTO 23-70)
- 测定 ($\alpha + \epsilon$) - 胺基含量
- 用亚甲基蓝染色测定纤维损伤

一部分染色试验由 Sandoz 公司在 12 缸试验室染色装置内按染料通过染液原理进行染色。一些试样由 Centexbel 试验室在 Ahiba 的 Turbo 染色装置 MPC 600 型内染色。MPC 600 型有 6 只染缸，可互不相关地单独操作。

全部染色在 1:40 浴比下进行。在每一过程中，对染料加入由制造厂规定的助剂，即匀染剂 Avolan UL 75 (Bayer 公司) 或阳离子匀染剂 Sandogen NH 液 (Sandoz 公司)。使用的染料亦为 Bayer 及 Sandoz 公司的产品。每次染色均列出采用的处方。染色始终按照图 1 所示温度-时间图进行。

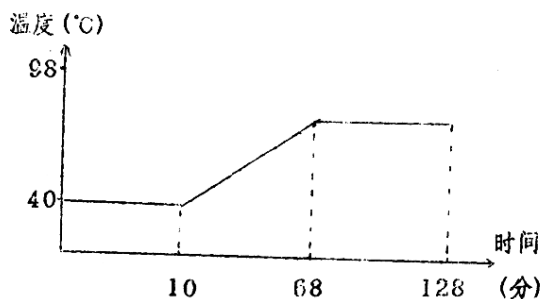


图1 温度—时间图

2.2 亚甲蓝试验

磺基丙氨酸是胱氨酸和半胱氨酸的氧化产物。未处理羊毛的磺基丙氨酸标准值约为0.2%。在氧化处理或光化损伤(风蚀)中磺基丙氨酸含量增加。

考虑到这一事实,人们建议一种对兔毛氧化分解的简单测试方法。受到损伤的纤维易于浸湿,因此也能较快地染色。因为阴性基团的数量增多,它和阴离子染料的亲和力实际下降了。反之,阳离子染料在酸性范围内却能非常轻易地被纤维所吸收。对于我们的试验这一点是特别重要的。

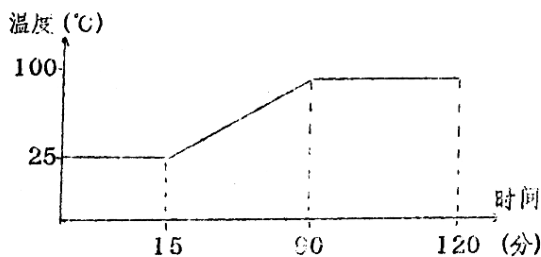


图2 温度—时间图

操作规程:

(1) 用阴离子染料染色(图2)

0.75% C.I. Acid Red 18

10%元明粉

3%醋酸(PH 4.5)

浴比1:40

(2) 染色完毕后冲洗及轧水。

(3) 已染色的材料接着在室温下用亚甲基蓝染色:

0.01% C.I. Basic Blue 9

1%醋酸(PH 2~3)

浴比1:40

染物在室温及轻轻搅拌下染色5分钟。

(4) 染色完毕后将染物冲洗及干燥。

(5) 对纤维的测试

对染色结果进行目视检验。蓝色的深浅说明损伤程度。

在这一染色条件下含有5个磺基团的酸性染料(其平均分子=600)不能在脱色的及严重氧化的纤维上固着。

C.I. Acid Red 18是非常亲水的染料,它不能对脱色纤维染色。

当已染色的材料在室温及PH 2~3下用C.I. Basic Blue 9套染时,羊毛中来源于氧化损伤的磺基与碱性染料起反应。

请注意:人们可用每种染料的亲水性H去表示该种染料的特性;H是染料在丁醇/水(50/50)内的分布系数。H值越高,该染料越疏水。

3. 结果

5.1 不同安哥拉兔毛品质的化学特性

(1) 中国安哥拉兔毛的分析

所得结果是6次测定的平均值，列于表1。

a 水萃取物的PH值：较好的品质为5.8，最差的品质7.5。

用酸性阴离子染料染色时，PH值的控制非常重要，因在一般情况下，安哥拉兔毛在染色前不预洗。

b 安哥拉兔毛的碱溶解度值显著低于相同直径羊毛的值（16%~17%）。这一区别可用安哥拉兔毛内较高的胱氨酸含量来解释。这也是在染色时安哥拉兔毛的膨胀较羊毛为小的原因。

表1 中国不同安哥拉兔毛品质的化学特性

品质	特级	100%	95% (A)	95% (B)	95% (C)	85%	75%
水萃取物的PH	5.80	6.35	6.05	6.40	6.40	6.45	7.15
碱溶解度(%)	8.01	8.96	6.31	6.71	10.17	9.23	10.86
腺-亚硫酸氢酯 溶解度	28.0	54.0	35.0	39.5	47.0	48.5	51.5
二氯甲烷溶解部 分(%)	0.86	0.55	0.54	1.77	0.47	0.70	0.46
($\alpha+\epsilon$)氨基 克分子量/克	191	205	198	214	209	203	212
氨基丙氨酸含量 (%)	0.11	0.08	0.09	0.10	0.10	0.06	0.12
亚甲蓝试验	负	负	负	负	负	负	负

c 羧-亚硫酸盐的溶解度也小于普通的羊毛(40~60%)

d 油脂含量(%)非常小。在一个试样内油脂含量可在3倍之间波动。

e ($\alpha+\epsilon$)-胺基含量小于羊毛所含的量(220 μ 克分子重/克)。

f 亚甲蓝试验指出,通过对磺基丙氨酸的定量测定,证实不存在氧化分解。

在第二阶段试验了欧洲安哥拉兔毛,其结果列于表2。

表2 不同兔毛种类的化学特性

兔毛种类	水萃取物的PH值	亚甲蓝试验	碱溶解度(%)	($\alpha+\epsilon$)胺基(克分子重/克)
中国安哥拉兔毛100%	5.6	负	7.8	198
中国安哥拉兔毛75%	5.8	负	8.6	189
欧洲安哥拉兔毛	5.7	负	8.1	192
法国安哥拉兔毛85	5.9	负	10.15	202
白兔毛(指非安哥拉种)	6.1	负	8.8	178

- a 水萃取物的PH值接近于5.7;其波动对在混合物内的染色性能无影响。
- b 只有欧洲及中国的安哥拉兔毛未受损伤。所有其它试样或多或少受到损伤,因为例如轻微的增白可提高兔毛的商业价值。但损伤也可能是由日光的紫外线部分引起的。
- c 安哥拉兔毛的碱溶解度值较羊毛为低。测试法国安哥拉兔毛所得到的值不显著高于中国安哥拉兔毛的值。
- d 与阴离子染料结合量有关的($\alpha+\epsilon$)-胺基含量小于羊毛的含量。

3.2 不同的中国安哥拉兔毛品质在彼此混合时及与羊毛混合时的性能

研究用4种不同的Sandoz公司的染料染色时的动力学:

- 具有良好匀染性能的酸性染料
- 具有良好匀染性能及良好牢度的酸性染料
- 酸性耐缩绒染料
- 1:2金属络合染料

为了限制试验的次数,我们用3种染料(红—黄—蓝—三原色)染100%羊毛和100%安哥拉兔毛(安哥拉兔毛100%、95%和75%)。每种色泽类别的染色处方均按照染料制造厂的议行。升温速度为1°C/分;试样在50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 98°C及在98°C沸染30分钟及60分钟后自染浴取出。纤维上的上色率借助比色计准确测定,并测量染液吸尽率(图3)。

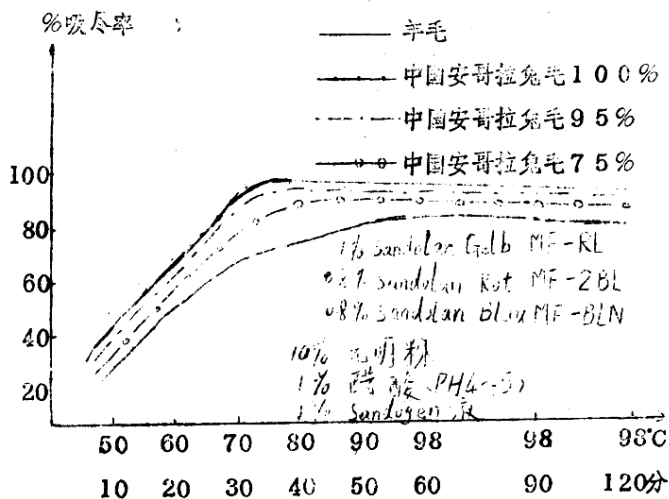


图3 不同品质的中国安哥拉兔毛与羔毛的染色性能的比较。

观察其结果，可得出下列结论：

a 在此列中，全部染料对羊毛的上色比对安哥拉兔毛的上色慢。安哥拉兔毛100%在染色开始时显示较低的染料亲和力，但以后比其它安哥拉兔毛种类吸收较多的染料。

用一些染料(Sandolan MF)染色的开始时，羊毛与安哥拉兔毛之间存在着明显的色调差异，但在延长染色时间之后，差异缓慢缩小(匀染)。泳移能力不大好的染料会产生斑点染色。用这种染料染色时的要点是染色开始时应非常缓慢地升温。

b 安哥拉兔毛75%及安哥拉兔毛85%对安哥拉兔毛100%染色的比较

- 染色看来较深，特别在三原色染色时；
- 由于表面的轻微损伤，染色看来较为均匀；
- 由于原始材料不大白，色泽看来非常晦暗。

3·3 欧洲安哥拉兔毛的染色性能

从图4可看出，欧洲安哥拉兔毛的染色性能处于中国安哥拉兔毛的两个极端等级之间。染色开始时，彼此的上色率有差异，在染色时间的进程中差异趋于均衡。所用染料是1·5%酸性耐缩绒染料(Alizarin 5 GLW, Bayer公司产品)。

一般选用具有低泳移系数的染料(耐缩绒及1:2金属络合染料)。此外所涉及的纤维混合物，其组分在升温阶段(曲线过程)经常显示不同的性能。在70℃至98℃之间的温度控制特别重要。因此在这一范围内升温速度最好低于3℃/分。借此可较好地控制升温，并使匀染性得到改善。

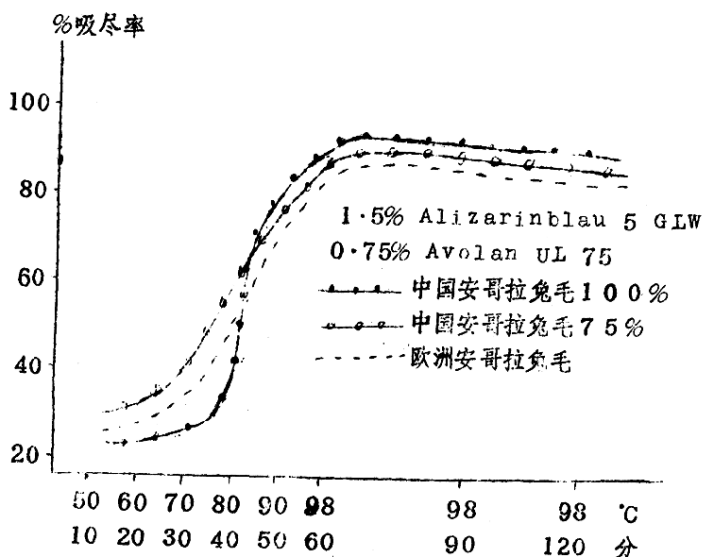


图4 欧洲安哥拉兔毛与中国安哥拉兔毛染色性能的比较

4个参数—纤维直径，纤维截面形状，纤维表面，染色—可能对能用肉眼辨认的色调产生影响。

看来羊毛总是比安哥拉兔毛染得较深。这是由于，纤维直径以及纤维的髓化程度起着重要的原始作用。众所周知，安哥拉兔毛的髓化纤维数量显著多于羊毛。因为光线被髓化部位包围着的空气所反射，这些纤维着染比没有髓质腔的纤维淡得多。皮质的厚度亦不足以吸收足够的染料。

3·4 预洗对染色性能的影响

不同的试样用一种非极性溶剂(己烷Hexan)萃取，90%以上的油剂被除去。结果见表3。

表3 羊毛/聚酰胺/安哥拉兔毛混纺纱的剩余油脂含量

进行分析的材料			用己烷萃取	
羊毛%	安哥拉兔毛%	聚酰胺%	原始材料	冲洗过的材料 (20分钟/40°C)
15	70	15	2.81%	0.90%
25	75	0	3.05%	1.61%
30	20	50	3.55%	1.96%
59	21	20	5.17%	1.61%

油脂含量取决于混合物内的羊毛含量，因此和原毛本身的油脂含量一样，差别很大。另一方面可以肯定，一次简单的洗涤基本上能将油脂含量降低一半。

可以确认，预洗对色调无影响；即预洗在纱线的混料，染料类别及洗涤方法不同的情况下亦无影响，特别对淡色调无影响。

牢度（洗涤牢度40°C DIN 54014，碱性汗渍牢度DIN 54020）主要取决于染料类别。我们应该注意到，借助非离子洗涤剂与氨水同时使用大量降低油脂含量，对可溶于水的油剂，用水冲洗就足够了。

4 结论

安哥拉兔毛的统计取样是一个大问题。约3个月后每只兔子的剪毛量为200~300克。此外饲养者对兔毛的分级限于使用主观方法，大都仅凭视觉的经验。不同等级的安哥拉兔毛在染色方面的区别也带来困难。中国安哥拉兔毛品质100%比羊毛和其它安哥拉兔毛品质具有较大的染料亲和力。

兔毛（指非安哥拉种兔毛）的性能与中国安哥拉兔毛品质75%相仿，而欧洲安哥拉兔毛则可与中国安哥拉兔毛品质85%相比。

借助亚甲基试验可测定兔毛的质量及纤维的氧化损伤。

安哥拉兔毛在安哥拉兔毛/羊毛及安哥拉兔毛/羊毛/聚酰胺混纺纱内的成分可对混纺纱的染色性能产生巨大影响。安哥拉兔毛比羊毛纤维能较快地使较多的染料固色，但由于它的直径较细，髓化纤维组分较大，和带有不可忽视的长粗毛部分，它看来淡得多。要消除这些区别实际是不可能的。

较好的匀染性只能通过控制升温速度来达到，特别在70°C至100°C范围内，在此范围内升温速度不能超过3°/分。此外必须正确选择所应用的染料。

在n-丁醇/水(H值)之间提高的分布系数由损伤与未损伤纤维之间程度的微小差值表现出来。在染色之前不必预洗，它对色泽深度及牢度均无改进。但冲洗一次是有利的，随后纤维能较好地润湿。

还有几点必须加以澄清：

- 就染料的掺混性，H值以及对安哥拉兔毛/羊毛/聚酰胺混纺染色的亲合力而言，如何最佳地选择染料。
- 根据纱线结构及采用的染料应使用的匀染剂(阻染剂)量。

著者：F. Sakli, R. Dubois, M. V.

Parys, J. Knott

张匡夏译自《梅利安德纺织学杂志》

1988/3 191~194页

羊毛纤维的低温等离子处理

京都工艺纤维大学工艺系

副教授 胁田登美司

1. 绪言

低温等离子处理作为一种固体表面的物理、化学改性技术，正在受到人们的重视。该技术据推测可用于蚀刻制版、等离子聚合、化学装饰等领域，目前在电子、胶卷薄膜等领域已经处于实用阶段。即使是在纤维加工方面，由于该技术采用干式的加工技术来代替过去的湿式加工，因而正在引起人们对其的关注。关于这方面的研究已经有很多的报导，但是尚未进入实用阶段。在本文中拟就羊毛的低温等离子处理，将我们的研究工作的一部分作一报导。

羊毛织物经电晕放电、辉光放电处理后能获得防缩性能是众所周知的。最近，改为在氧、氮、氩等的低压气体中进行低温等离子处理的防缩加工变得令人注目起来，已有报导表明采用该法与采用二氯异氰尿酸法（以下简称为DCCA）及过硫酸法（以下简称为Dylan）处理相同，也可获得优异的防缩性能。由于采用了羊毛纤维的低温等离子处理，可看到在防缩性能提高的同时使织物的染色性能也获得了提高，关于这点也将予以阐述。

2. 低温等离子处理羊毛织物的防缩性能

将羊毛维耶勒呢（Viella）置于氧气流中，在输出功率为300W、气压1托的条件下放电处理3分钟后，再根据JIS L-0217-103的方法洗涤20次，羊毛维耶勒试样收缩的情况如图1所示。

图1 经低温等离子处理的羊毛维耶勒呢的洗涤收缩，按JIS

L-0217-103 法洗涤 20 次以后的试样。

a 未处理。(图 a, 照片, 无从复制)

b 在氧气中进行低温等离子处理, 处理的条件是输出功率 300 W、气压 1 兆, 时间为 3 分钟。(图 b, 照片, 无从复制)

在氧、氩、氮、四氟化碳的气体中, 改变处理条件进行低温等离子处理的情况下, 试样的经向洗涤收缩率如表 1 所示。未经低温等离子处理的试样的缩水率约为 30%, 经过低温等离子处理的试样的缩水率为 6~7%, 由此可见经过处理后的毛织物能获得优异的防缩性能。除了放电气体之外, 即使改变输出功率、处理时间等处理的条件, 织物的防缩率也大致上一定。Pavlat 等也曾就 7 种气体的低温等离子处理进行了研究, 据它们报导试样在输出功率为 30 W, 气体的气压为 2~4 兆的条件下短时间处理数秒钟, 即可获得优异的防缩性能。

表 1 经低温等离子处理的羊毛维耶勒呢的洗涤收缩率

等离子处理	输出功率 (W)	处理时间 (sec)	经向洗涤收缩率 (%)
O ₂	300	30	6.5
	300	60	6.3
	300	180	6.0
	500	30	6.7
	500	60	6.6
	500	180	6.0
Ar	300	180	7.1
N ₂	300	180	6.5
CF ₄	300	180	7.2
未处理	—	—	30.6

• 洗涤的方法，按 JIS L-0217-103 法进行 20 次。

3 经低温等离子处理后羊毛表面特性的变化

羊毛纤维的表面有鳞片，鳞片物理构造的异向性对摩擦系数有影响，众所周知这种性质正是造成毛织物毡缩的原因。作为羊毛防缩加工的方法，有采用各种氧化剂进行脱鳞片处理的，也有采用低温等离子处理的，均可获得优异的防缩性能。

首先，为了介绍经过低温等离子处理后的羊毛纤维的表面状态，用氧气、四氟化碳 (CF_4) 低温等离子处理及 DCCA 处理后纤维的电子显微镜照片如图 2 所示。

从图中可看到用 DCCA 处理过的羊毛纤维表面与除去鳞片的羊毛大致上相同，而用氧气及四氟化碳低温等离子处理过的纤维表面所残留的鳞片情况与未处理羊毛的大致相同。众所周知，采用低温等离子处理的羊毛，在其表面的化学性质被改变的同时还发生了表面被蚀刻现象，但是就本实验范围的低温等离子处理的条件（使用“雅马达”科学等离子反应器—PR 501 A，输出功率 300 W，气体压力为 1 毛，处理时间 3 分钟）而言，可认为羊毛纤维的表面几乎没有受到损伤羊毛采用低温等离子处理，除了可获得优异的防缩性能外，纤维表面的鳞片的状态与未经处理的纤维相比较，看不出有差异。

图 2 低温等离子处理羊毛的电子显微镜照片（图 2，照片，无从复制）。

4 经低温等离子处理羊毛纤维的摩擦系数

对于采用 DCCA 法、Dylan 法处理的羊毛织物的防缩性能，其因鳞片的损伤，脱落而致摩擦系数方向的异向性减少的情况以前已有说明。用各种气体作低温等离子处理后的羊毛纤维干燥时的静摩

擦系数如表2所示。除了 μ_1 ， μ_2 以外，在该表中还列出了与摩擦系数方向的异向性有关的参数，如 μ_2/μ_1 、 $\mu_2-\mu_1$ 、 $(\mu_2-\mu_1)/\mu_1$ 、 $(\mu_2-\mu_1)/(\mu_1+\mu_2)$ 等。

表2 低温等离子处理羊毛的静摩擦系数

处理	μ_1	μ_2	$\frac{\mu_2}{\mu_1}$	$\mu_2-\mu_1$	$\frac{\mu_2-\mu_1}{\mu_1}$	$\frac{\mu_2-\mu_1}{\mu_1+\mu_2}$
未处理	0.173	0.445	2.57	0.272	1.574	0.441
O ₂	0.358	0.577	1.61	0.219	0.612	0.234
CF ₄	0.378	0.576	1.52	0.198	0.523	0.219
(CH ₃) ₄ Sf	0.416	0.574	1.38	0.158	0.379	0.159
Dylan	0.273	0.369	1.35	0.096	0.350	0.149
DCCA	0.196	0.301	1.54	0.106	0.541	0.213

这些数值均属表示羊毛纤维表面特性的数据，虽然屡被人们利用，但是这些数据具体地是对应于什么性质及其所具有的物理意义亦未必明确。

如表2所示，低温等离子处理的羊毛纤维的 μ_1 、 μ_2 与未处理纤维的相比，明显地要大得多。在该表中，采用DCCA法及Dylan法处理的羊毛纤维，由于鳞片脱落或者受到损伤，它们的 μ_2 值比未处理羊毛纤维的要小得多。

但是低温等离子处理过的羊毛纤维的 $(\mu_2-\mu_1)$ 、 $(\mu_2-\mu_1)/\mu_1$ 、 $(\mu_2-\mu_1)/(\mu_1+\mu_2)$ 、 μ_2/μ_1 等值也与采用DCCA法及Dylan法处理的情况相同，均比未处理羊毛纤维的要明显地小。采用低温等离子处理的羊毛织物和采用DCCA法、Dylan法处理的都能获得优异的防缩性能，但是可以看到摩擦系数的变化趋势有显著的差异。