

## 摘 要

甲壳素是自然界中迄今为止被发现的一带正电荷的动物纤维素。我国的海洋资源丰富,开发利用这些甲壳,是现代研究的一个重要课题。本文对甲壳素纤维的结构与性能进行了研究,对其在纺织方面的应用进行了探索分析。

形态结构和超分子微细结构是研究纤维的基础。本课题利用扫描电镜、x-射线衍射、红外光谱等现代测试方法对纤维的形态结构和超分子结构进行了研究。甲壳素纤维横截面形态是不规则的椭圆形,纵向有孔洞;其内部分子组成与纤维素类似。该纤维的结晶度为 34.1%,聚合度为 285,表征取向度的双折射率为 0.026。不同方法制得的甲壳素纤维,这些指标的会有所不同。

甲壳素纤维有良好的吸湿性,平衡回潮率为 11.56%。对于甲壳素纤维的物理机械性能进行测试可知,它的强度低于棉的,断裂伸长率为 4.51%,初始模量为 95.20。卷曲性不是太好,卷曲弹性回复率为 51.33%。该纤维可与棉和粘胶等纤维混纺。

根据甲壳素纤维的结构和特性,本课题对甲壳素纤维的直接染料、活性染料的染色性能进行了研究。甲壳素纤维有良好的染色性能,在直接染料中的固色率可达到 96%以上。该纤维在活性染料中有较高的上染速率和吸附率。本课题将甲壳素纤维染色的各项指标与棉纤维、粘胶纤维进行比较分析,以便为实际混纺生产过程的染色提供理论依据,从而达到最佳染色效果。

通过这一课题的分析,我们对甲壳素这一新型纺织材料有了深入的研究,进而可以对甲壳素纤维进行扬长避短的开发利用。从结构和性能上对纤维进行改善,生产出性能优良的产品,将甲壳素更经济更可行地应用到纺织生产领域。

关键词: 甲壳素 微结构 物理机械性能 吸湿性 直接染料 活性染料 上染百分率

## **Abstract**

Chitin is an abundant regenerated resource in the nature, and its content just less than protein matter as a nitrogenous matter. So we do the systemic and overall research on it for using in textile field. As an organic macromolecule, Chitin is the unique animalized cellulose fiber. Our country is abundant in ocean resource and has a great deal of chitin, how to make good use of these wastes is a principal problem. And in this paper we analyse the property of chitin and how to utilize in textile industry.

As a new textile material, Chitin is widely focused for its special performance. It not only a textile material as conventional fibers, but also new special material what can meet the high requirement of nowadays. It has great serviceability of comfort property and micro-organism resistance.

At present, most of us know about the compatibility and bacteria repellency of this new material, but not familiar with its specific molecular structure and bacteria repellency, and there is few study about chitin's dyeing.

In this condition, we use scanning electron microscope, X-ray diffractometry, and infrared spectrum to test chitin fibers configuration, microfine structure, physical and mechanical performance. All of these synthetic tests can reveal chitin fibers internal structure and mechanism, so that we can get more knowledge about this new textile material.

In addition, dyeing is an important aspect of textile industry, but the study about chitin product's dyeing behavior is not too much. In our study, we use different types of dyestuffs for testing chitin fibers dyeing behavior, such as reactive dyes and direct dyes. In testing course, we take notes about these dyes' diffusion, dyeing rate and fixation yield. And compare these test results with cotton fiber, viscose fiber which are dyed in the same circumstance. Blended fabrics can get the best effect of dyeing after these actual experimentations.

As we all known, fibers property must effect the fabric and garments' property. In

our research, we can anticipate the problems about chitin fiber in weaving and solve these problems in time so that to enhance the chitin products' property.

*Liu Yan (Textile engineering)*

*Directed by Sui Shuying (researcher)*

*Chen Guohua (professor)*

**Key words: chitin, molecule structure, antibacterial activity, reactive dyes, fixation yield**

## 第一章 引言

### 1.1 纺织纤维的发展

纤维可以认为是长度比直径大许多倍,并且具有一定柔韧性的纤细物质。并不是所有的纤维都能进行纺织加工并具有服用性能的。纺织纤维应具备良好的物理机械性能,如一定的强度、弹性、细度和长度,以及较好的化学稳定性。自然界中的棉、羊毛、蚕丝、麻是比较理想的纺织纤维,也是我们一直广泛使用的天然纤维。随着人类认识世界能力的提高、科学技术的发展,人类已用化学方法制造出多种化学纤维,这些化学纤维有其本身特有的属性,它们在纺织纤维中也逐渐占有重要的地位。

最初应用的纤维是天然纤维,亚麻、毛很早就被利用来手工纺纱织布。至少大约 5000 年前,在中国已经使用麻、毛、棉和丝绸四大天然纤维了,中国的“丝绸之路”促进了世界纤维产业的交流。18 世纪初叶,人们还是以丝/麻为衣着的主要来源,经过一百年后,棉花逐渐登上历史舞台。由于棉花适宜集中种植,单位产量高,服用性能好,再加上棉纺织加工技术的发展,特别是 18 世纪中叶开始,以棉纺织工业为带头产业,在英国构成爆发世界第一次产业革命的原动力,从此使棉花登上了世界纺织纤维的主导地位<sup>[1]</sup>。直到本世纪 50 年代,棉花及棉纺织工业一直处在纺织工业的中心地位。蚕丝、羊毛虽然历史也很悠久,但由于受养殖条件和地区的限制,产量一直处于微弱地位,因此只能作为一种珍贵的纺织原料存在。从世界第一次产业革命到本世纪中叶,以棉花为基础的纺织工业先后统治着世界纺织达二百年之久。在此期间,纺织基本上是对天然纤维进行纺织加工的一种农业型加工业的属性。

目前纺织纤维的种类很多,随着高分子化学工业的发展,新的纺织纤维不断涌现,种类日益增多。纺织纤维的分类方法可按不同要求进行不同的分类。按其来源可分为化学纤维和天然纤维。天然纤维中植物性的有棉、麻等,动物性的有羊毛和蚕丝。化学纤维分为再生纤维和合成纤维。它们是以天然的或合成的高聚物为原料,经化学加工制成的。再生纤维有粘胶和铜氨纤维等。合成纤维目前常用的有涤纶、锦纶、腈纶、维纶、丙纶、氯纶等。

长久以来,人们一直想以人工制造纤维来摆脱受自然界的约束。但是此项研究从 19 世纪末开始,前后经历半个多世纪,直到二次大战结束时,以粘胶为主体

的纤维素纤维的产生，才使化学纤维进入工业化生产。

化学纤维的诞生和发展是世界纺织史上的一次伟大革命，它在改变着整个纺织工业的外貌。一方面，在短短三十几年时间里，它从数量上把纺织工业从依靠农业一元属性推进到以“农业和工业加工”为特征的二元型结构体系。另一面，它从性能上可以依靠人类智慧和科学技术的发展，制造出更多符合人类特殊需要的新型功能化纺织新材料。

早期的纤维主要用于衣服，其性能只要求满足一般的服用要求，并没有什么特别的功能要求。随着社会生产的发展和科技的进步，人们生活水平的提高，尤其是高科技产业的兴起，对纤维产业也提出了更高的要求。在强度、模量、耐高温性方面，在不同环境下的适应性方面，以及石油化工、电子等特殊产业都对纤维材料提出了许多新的性能和功能的要求<sup>[2]</sup>。同样，人们生活水平的提高也要求衣料更加柔软舒适，颜色更加鲜明，风格更加特殊，不仅漂亮美观，而且还要有保健卫生、休闲体育、防水透气，杀菌消毒等功能，从而满足不同生活层次人们的需要。

天然纤维的充分利用和改进，是人们关注的目标。工业生产的高度增长，能源的大量消耗，地球资源和环境的保护已经提到议事日程上来，因此重新认识和评价天然纤维也是今天研究发展的重大课题。长期以来，天然纤维作为主要衣料使用，棉麻丝毛的产品特性是自然生长的，由其复杂多相结构所决定的，所以采用过去的传统技术，几乎无法改进它们的性能。但是近年生物技术和基因工程的兴起，可以提供有效的高技术手段对天然纤维进行品种改良的研究，现在正在进行蚕丝和棉花的改良工程，并已取得了可喜的成果。

无论是天然纤维还是化学纤维，在服用性能方面，除了保暖御寒基础功能之外，还希望服装能够有更多的功能，对生活 and 身体的健康起到促进和帮助作用。一些接近天然纤维的新型纤维也得到越来越广的应用。如本文所研究的甲壳素纤维即近年来开发成功的新型纤维。

甲壳素纤维是以海洋生物为资源，经过化学处理加工生产出的不同于天然纤维和再生纤维的一种新型纤维。制造甲壳素纤维的原料大多取自海产品加工的废弃的虾、蟹壳类下脚，不仅不会对生态环境造成危害，而且还可降低这类废弃物对环境的污染。甲壳素纤维具有良好的生物活性，抑菌、透气、吸湿是制作保健纺织品的理想材料。甲壳素纤维的废弃物还可生物降解，不会破坏环境。用甲壳

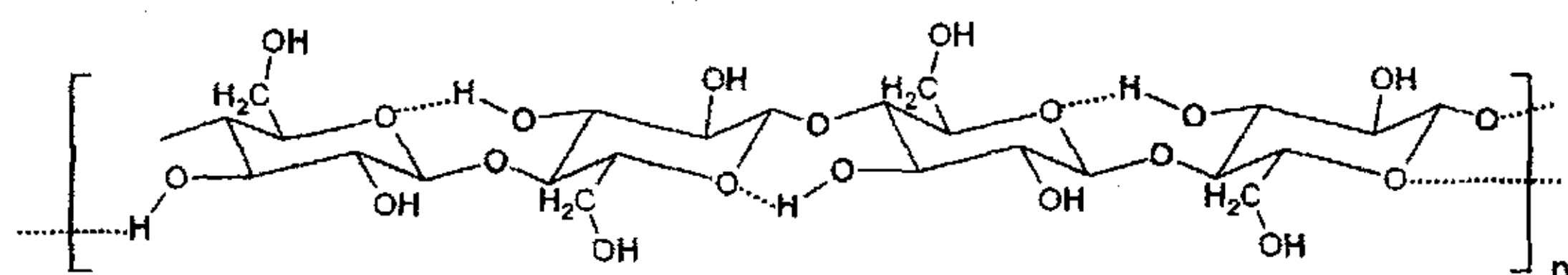


素纤维制成的纺织品具有优良的抗菌防臭功能和穿着舒适性，可生物降解，完全符合新世纪绿色纺织品的发展要求，是一种非常有发展前途的卫生保健纺织材料。

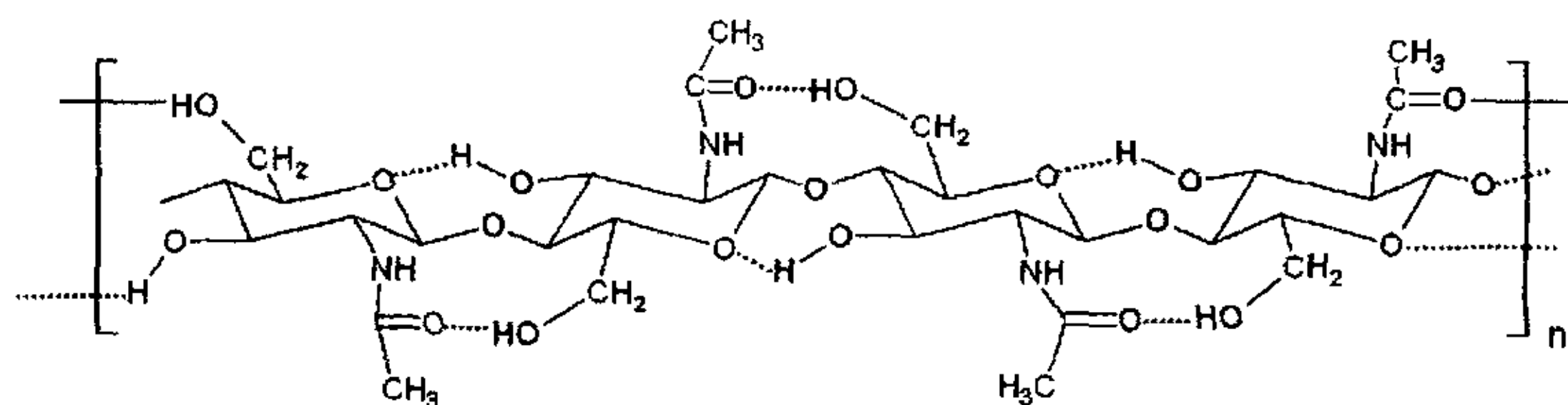
## 1.2 甲壳素纤维的开发情况

### 1.2.1 甲壳素、壳聚糖的概念

甲壳素 (Chitin) 是甲壳质和壳聚糖的统称，是一种带正电荷的天然多糖高聚物，它的化学名称为 (1, 4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- $\beta$ -D-葡萄糖，简称聚乙酰氨基葡萄糖。它可以看作是纤维素大分子上碳2位上的羟基 (-OH) 被乙酰氨基或氨基取代后的产物，其分子结构分别如下：



纤维素



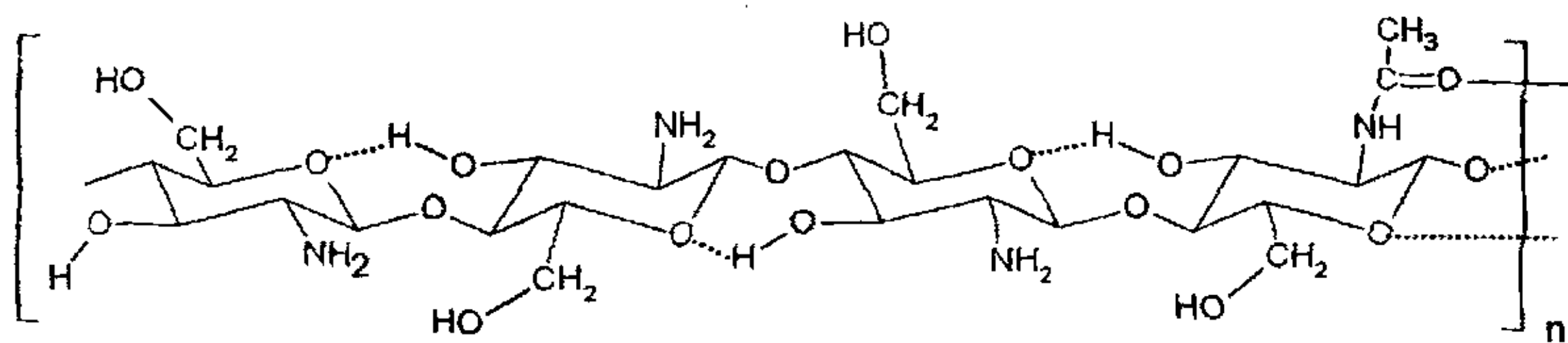
甲壳质

甲壳素广泛存在于昆虫类、水生甲壳类的外壳和菌类、藻类的细胞壁中，在地球上，甲壳素的年生物合成量达100亿吨以上，它的蕴藏量仅次于植物纤维，是一种丰富的有机再生资源。

甲壳质是一种无毒无味的白色或灰白色的半透明的固体，难溶于水、稀碱、稀酸以及一般的有机溶剂中，因而限制了它的应用和发展。只有在合适的溶剂中，甲壳质才会被溶解为具有一定浓度、一定黏度和良好稳定性的溶液，这样的溶液具有一定的可纺性。

壳聚糖是甲壳素经浓碱处理脱去其中的乙酰基，变成了可溶性的甲壳素，称为甲壳胺或壳聚糖，它的化学名称是 (1, 4)-2-脱氧- $\beta$ -D-葡萄糖，或简称聚胺基

葡萄糖。这种壳聚糖由于它的大分子结构中有大量的氨基，从而大大改善了甲壳素的溶解性和化学活性。壳聚糖的分子结构如下：



壳聚糖

我们通常所说的甲壳素、甲壳质在很多情况下也是指壳聚糖，壳聚糖的理论含氮量为8.7%，而目前壳聚糖成品的含氮量仅在7%左右，说明产品壳聚糖分子中尚有相当一部分乙酰基未脱除。壳聚糖的乙酰度一般可用甲壳质分子中脱除乙酰基的链节数占总链节数的百分数来表示，脱乙酰度在70%以上的即称为壳聚糖<sup>[3]</sup>。

### 1.2.2 甲壳素及其衍生物的发展

甲壳素是地球上含量较高的生物资源，仅次于纤维素，年生物合成量高达100亿吨<sup>[4]</sup>，它可以生物降解，废弃物不会对环境造成任何污染，几乎所有的国家都在研究甲壳素，每年发表的论文报告上万篇，已成为世人瞩目的前沿学科领域。甲壳素的商业产品已遍布全球，其应用领域已拓展到工业、农业、环境保护、国防、人民生活等各方面。

甲壳素是目前自然界中唯一发现带正电荷的食物纤维，具有现今食物不具备的生理功能，被誉为人体健康所必需的第6生命要素<sup>[3]</sup>。这对于解决困扰人类社会已久的“现代文明病”，保障人类健康，提高人类的生存发展质量具有重大意义。甲壳素是一种环保纤维源，它无毒、无味、耐晒、耐热、耐腐蚀，而且不怕虫蛀和碱的浸蚀，可生物降解，有望成为塑料的替代物，不仅可以解除人类所面临的“白色污染”，而且可以消除人体内外环境所面临的有毒有害物质对人体的威胁，实现经济社会的可持续发展。

1811年，法国自然历史学家布拉诺（H.Braconnot）<sup>[6]</sup>在研究蘑菇时用热碱分离出了甲壳素，并把它命名为Fungine，发现这种物质含有较多的氮，从而提出这是一种特有的物质。1823年，法国科学家奥迪尔（A.Odier）从昆虫中分离出此物质，发现这种物质具有纤维素的形式，将其命名为Chitin（希腊语意为“包覆”或

“封套”，因为甲壳素是包在节肢动物外骨骼或外表面的一种物质，因此而得名)，从而开始了对甲壳素的研究<sup>[6]</sup>。

1859年，Roughet<sup>[5]</sup>将甲壳素在氢氧化钾溶液中煮沸后得到改型的甲壳素，可溶于有机酸；1894年，Hoppe-Seuler<sup>[6]</sup>将这种脱乙酰化的物质命名为壳聚糖。到20世纪60年代，有关甲壳素、壳聚糖及其衍生物的研究更是日趋活跃。

目前我国的甲壳素研究开发热也正在兴起。全国有数千家科研院所、大专院校和企业从事甲壳素的应用开发，近年全国甲壳素的产量已突破 4000 吨大关，先后召开各类甲壳素相关的全国性学术会议达8次以上，发表的甲壳素论文报告多达数百篇<sup>[7]</sup>。但是，我们的甲壳素生产技术水平不高，产品档次低，应用开发力量分散，研究重复，产业化水平低。这有待我们集聚政府、科技界、企业界的力量，确定中国甲壳素事业发展的最佳途径和目标。

一般来讲，从虾壳和蟹壳当中提取甲壳素比较方便。通常在虾壳和蟹壳当中主要有三种物质，以碳酸钙为主的无机盐、蛋白质和甲壳素。甲壳素在虾、蟹壳中的含量视其品种不同一般在15%~25%<sup>[8]</sup>。从虾、蟹壳中提取甲壳素的工艺流程主要有两部分组成，第一部用稀盐酸脱除碳酸钙；第二步用热稀碱脱除蛋白质，再经脱色处理便可得甲壳素。甲壳素再用热浓碱处理脱去乙酰基后，即得壳聚糖。

甲壳素的制备工艺流程见图1.1。

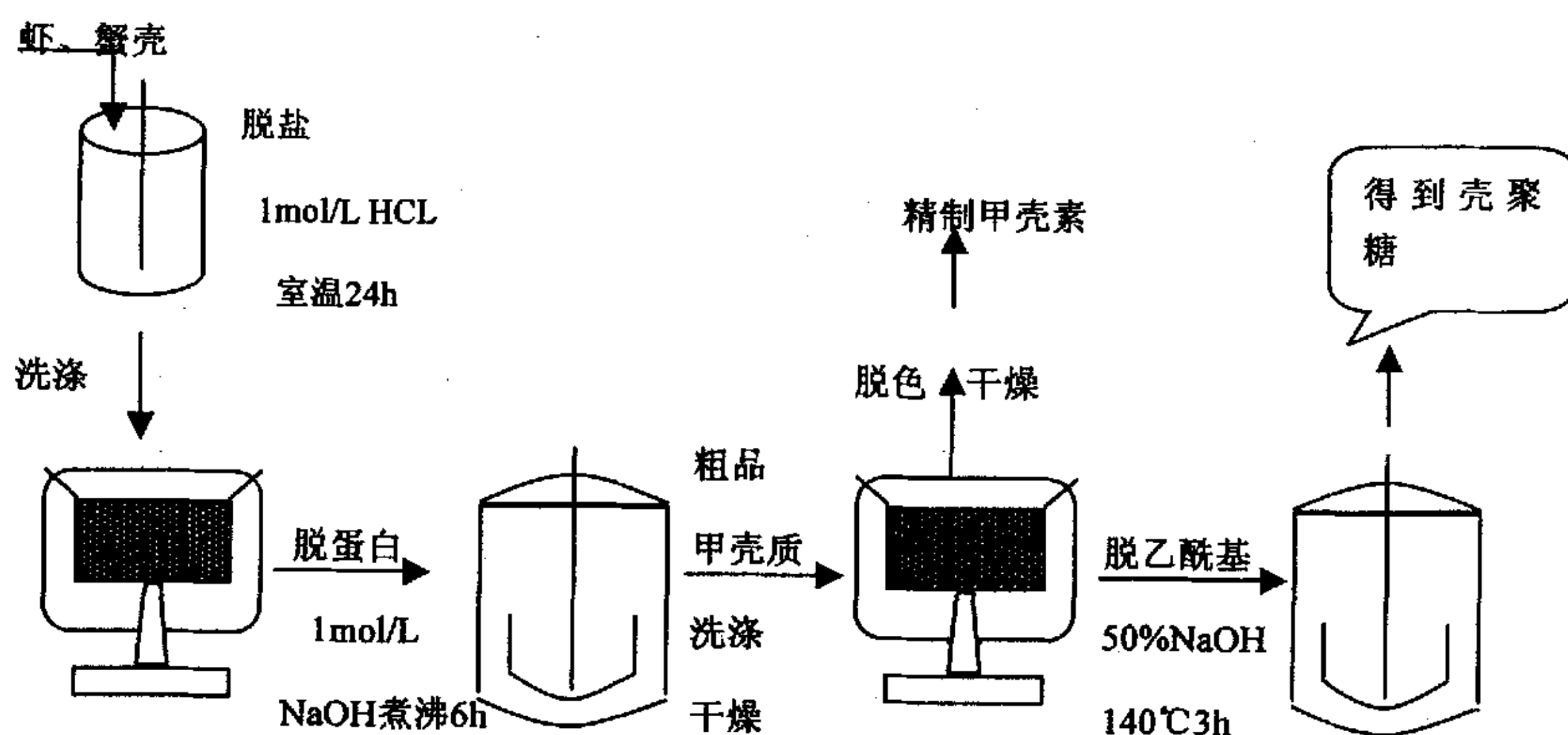


图1.1 甲壳素与壳聚糖制备工艺流程

Fig.1.1 Chitin and chitosan preparation craft



虾、蟹壳用水洗净后,用1mol/L的盐酸在室温下浸渍24h,使甲壳素中所含的碳酸钙转化为氯化钙,溶解后除去;经过脱钙的甲壳素,水洗后在3%~4%的NaOH中煮沸4~6h,除去其中的蛋白质即得粗品甲壳素。将粗品甲壳素在0.5%高锰酸钾溶液中搅拌1h,水洗后在60~70℃的温度下在小于1%的草酸中搅拌30~40min予以脱色,再经充分水洗和干燥,即可得到白色纯甲壳素成品。

用上述方法制得的粗品甲壳素,在140℃的温度下,用50%的NaOH加热1h,得到的白色沉淀物,经水洗干燥后即为止聚糖成品。

### 1.2.3 甲壳素纤维及纺织品的发展概况

在一定的条件下,甲壳素能发生水解、烷基化、酰基化、羧甲基化、磺化、硝化、还原和络和等化学反应,可生成各种具有不同性能的甲壳素衍生物,从而扩大了甲壳素的应用范围。如将甲壳素在适当的溶剂中溶解,配制成具有一定浓度、一定粘度和良好稳定性的溶液,那么这种溶液就具有较好的成膜和成丝强度,通常将这种特性称为可纺性。由于甲壳素具有一定的可纺性,可以利用湿法或干法成形,将其纺制成长丝或短纤维。

目前,甲壳素纤维的生产方法大致有交联法(利用交联剂使甲壳素与其它纤维结合而制取纤维)、混入法(CHITOPOLY法,将甲壳素微细粉末化后混入一般纤维而制取纤维)、涂层法(将一般纤维在甲壳素溶液中浸渍后再脱水、干燥而制取纤维)、克莱比昂法(CRABYON法,将人造纤维与甲壳素共同利用溶解酶以7:3的比例混合而制取纤维)<sup>[6]</sup>等,利用这些方法都可以生产出具有一定壳聚糖含量的甲壳素纤维。

现在普遍采用的纺制甲壳素纤维的方法是湿法成形法<sup>[9]</sup>。首先将甲壳素溶解在合适的溶剂中,配制成具有一定浓度的纺丝原液,经过滤脱泡后,用压力把原液从喷丝头的小孔中喷入凝固浴槽中,成细流状的原液在凝固浴中凝固成固态纤维,再经拉伸、洗涤、干燥等后处理,如图1.2所示,即可制得甲壳素纤维。

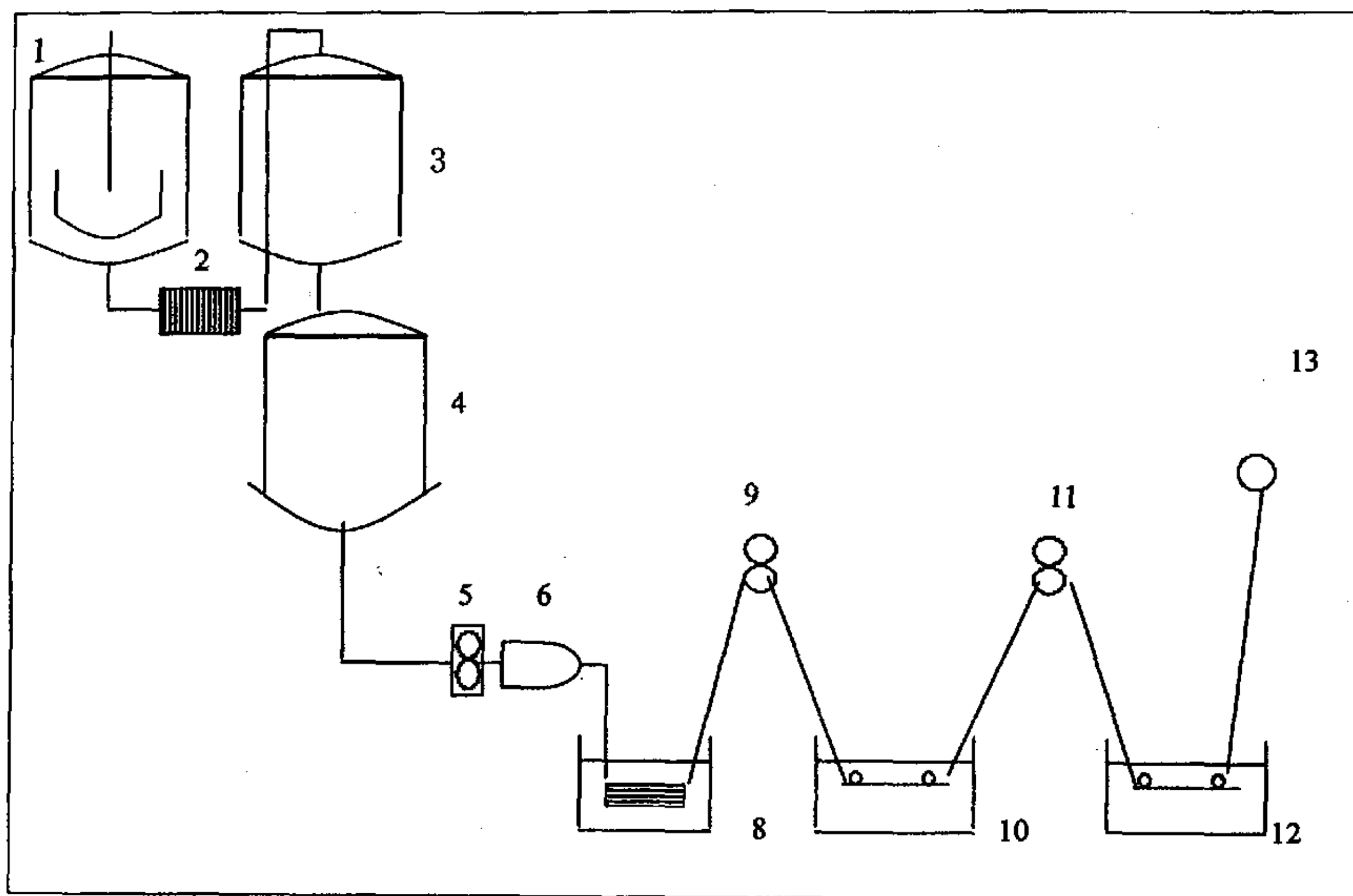


图 1.2 甲壳素的纺丝工艺流程

Fig.1.2 chitin spinning technological progress

1. 溶解釜 2. 过滤器 3. 中间桶 4. 贮浆桶 5. 计量泵 6. 过滤器 8. 凝固浴 9. 受丝辊 10. 拉伸浴 11. 拉伸辊 12. 洗涤浴 13. 卷绕辊

甲壳素纤维具有优异的抑菌性和吸湿性，但其缺点是纤维强度低，可纺性差，混纺比例偏低，功能受限；同时，甲壳素纤维的价格昂贵，难以普及，目前仅限批量生产。

甲壳素纤维作为一种性能优良的新型纺织材料，主要有以下几方面的特性：

①生物相容性好：甲壳素及其衍生物是无毒、无副作用的天然高分子材料，其化学性质和生物性质与人体的组织相近，因此甲壳素纺织品与人体不存在排斥性问题。

②生物活性优异：甲壳素及其衍生物因本身所含有的复杂空间结构，而表现出许多生物活性，其制品具有抗菌、抑菌、防臭、抑制纤维细胞生长、直接抑制肿瘤细胞及其促进上皮细胞生长，促进体液免疫和细胞免疫等作用<sup>[10]</sup>。

- ③生物降解性能良好：甲壳素及衍生物在酶的作用下会分解为低分子物质，其制品用于一般的有机组织均能被生物降解而被机体组织完全吸收。
- ④吸湿和保湿性佳：甲壳素的氨基和羟基具有很高的亲水性，由于其单位化学基团的电荷、极性基密度大，因此保湿率很高。
- ⑤染色性能高：甲壳素纤维对反应性染料和直接染料的亲和性较好。
- ⑥纤维光泽自然、柔和。

因而甲壳素纤维的用途十分广泛，在医疗领域，可用于生产手术缝合线，它在人体内被吸收，体外可被生物降解。甲壳素纤维可用于制作烧伤、烫伤用纱布和非织造布以及人体皮肤。在工业领域可用作吸收放射性的罩布、超级话筒布、特殊抗沾污罩布等。在纺织品方面可制尿布、婴儿服、男女内衣、礼仪衬衫、卫生餐巾、防脚癣袜、病号服、手术服、床上用品等产品。

韩国成功地生产出甲壳素纤维<sup>[11]</sup>。这是世界上商业用甲壳素纤维制造工艺技术的突破，并为此建了一套大规模的生产系统，在专用设备系统中进行纺丝拉伸，产品不同于仅含部分甲壳素的纤维。该甲壳素纤维生产厂，其日生产能力达 150 公斤，采用 2500 孔喷丝板纺丝。

国内有众多的厂家在研究开发甲壳质纤维产品，谢雅明<sup>[12]</sup>发表“可溶性甲壳质的制造和用途”论文，在国内较早实现可溶性甲壳素的工业化生产。近年来，即发集团研制的海洋生物甲壳质纤维及针织品已推向国内外市场，海山生化制品有限公司在 2003 年 7 月也推出了甲壳素纤维混纺产品<sup>[12]</sup>；济南海大生物工程有限公司生产的甲壳素纤维，是以阿拉斯加鳕蟹为原材料，采用湿法形成甲壳素纤维，外观为白色或原白色，丝质分散均匀，无杂质。

根据甲壳素这类物质本身的特殊性能，目前国内外研究的甲壳素纤维及纺织品多作为一种特殊的功能纺织材料应用到实际生活中。在医药领域，甲壳素纤维的应用可以得到充分发挥，这种材料本身的杀毒、抑菌功效使得纱布、绷带对人体的伤口有很好的愈合作用。同时，甲壳素纤维本身与人体的亲和性及生物可降解性，使得医用手术线可以免拆除。

在甲壳素纤维可纺性进一步提高的基础上，可以将其进一步进行纺纱工艺。目前，甲壳素纤维的纺纱工艺仍是研究开发的重点。纺纱要求纤维原料有一定的强度及可纺性。国内早期研制的甲壳素纤维，细度偏粗，强度较低，纺纱时，尤

其在开松和梳理过程中,由于纤维损伤,会给后道工序生产带来困难。在这种条件下,要纯纺甲壳素纱线必定有较高的难度。目前大多采用的是甲壳素混纺工艺路线,用甲壳素短纤维与其他天然纤维或化学短纤维进行混纺。我们目前所使用的甲壳素纱线及纺织品绝大多数都是混纺产品。在棉纤维中混入一定比例的甲壳素纤维,即可提高甲壳素纤维的可纺性,降低甲壳素纤维的成本,又可提高改善棉织物的性能,增加抑菌、防臭等保健性能。

在对甲壳素纺织品开发方面,目前日本的技术水平相对来说进步一些。上世纪90年代初期,日本最先利用甲壳素纤维的特性,与棉混纺制成的抗菌防臭类内衣和裤袜,深受广大消费者的青睐<sup>[13]</sup>。由于甲壳素具有很强的吸湿性,汗液被它吸收并通过中间多孔层向外层扩散、蒸发。用这种材料制作的运动衣不仅具有良好抗菌性而且穿着舒适、无闷热及发粘感。日本富士纺织公司开发了一种适合作婴儿服面料的高湿模量粘胶纤维<sup>[14]</sup>,这种纤维在制造过程中加入了有抗菌成分的甲壳素,纺织品具有较高的抗菌等预防效果。

与国外相比,我国内地开发研制甲壳素纺织品的工作起步较晚。1991年,中国纺织大学研制成功甲壳素医用缝合线,接着又研制成功甲壳素医用敷料(人造皮肤)并已申请专利。1999年至2000年,东华大学研制开发了甲壳素系列混纺纱线和织物,并制成各种保健内衣、裤袜和婴儿用品。除上海之外,去年我国的北京、江苏、浙江等省市的有关厂家也开发了甲壳素保健内衣或床上用品,并已推向市场。现在,即墨即发集团生产的“出差一星期,不用换内衣”甲壳素抗菌高级商务内衣、政务内衣已投入市场。越来越多的产品表明,甲壳素在我国纺织领域中的应用也日益受到重视。

### 1.3 本论文的研究目的和主要研究内容

甲壳素纤维作为一种新型具有特殊功能的纺织纤维,无论是从生产制造方面还是从本身性能来考虑,都符合现代生产和生活的要求。但实际生活中,此类纺织品所见所用还不是太多,对它的结构和性能也没有太多的了解。针对目前甲壳素纤维材料在应用上的这些不足,结合近年来已知的关于甲壳素的各方面知识,我们拟运用现代测试技术和方法对甲壳素纤维进行较为系统的深入研究。

① 对甲壳素纤维形态结构和超分子结构的分析研究。本课题利用扫描电镜、红外光谱、X射线衍射和双折射法等现代测试技术和方法,对甲壳素纤维的形态结构和内部分子的组成结构进行详细测试分析。对该纤维的纵横截面、内部分子组

成深入探究，测定它的结晶度、取向度和分子量等超分子结构。这些结构是影响纤维性能的主要因素。

② 对甲壳素纤维物理机械性质和吸湿性的研究。纤维的拉伸性质和吸湿性是影响纺纱的主要因素。对甲壳素纤维的断裂强度、断裂伸长、初始模量等有具体的研究，绘制出了该纤维的应力-应变曲线。卷曲性、吸湿性在本文中也有涉及。

③ 对甲壳素纤维染色性能的研究。染色是纺织生产中的一个重要方面。针对甲壳素纤维的结构特征和分子组成，我们选用直接染料和活性染料对其染色性能进行分析，测试甲壳素纤维在各种不同的直接染料和活性染料中的固色率及上染性。同时，与棉纤维、粘胶纤维的染色性能进行比较，这对于以后混纺织物的开发、生产有很大的帮助。

④ 最后利用灰色聚类分析理论对甲壳素纤维的性能进行综合分析，得出该纤维是一种性能优良的纤维，具有一定的可纺性。

本文旨在加深对甲壳素纤维各项性能的理性认识，为拓展这一新型功能性纤维的应用提供系统的理论参考。



## 第二章 甲壳素纤维的形态结构和超分子结构

对于纤维的研究，首先要知道其外部形态结构及纤维内部的分子结构。纤维的结构是影响性能的主要因素。纤维的外部形态结构主要是指纤维的横截面和纵向状态，可以通过显微镜或者电镜观测得到。不同类型的纤维其纵横向形态是各不相同的。纤维的微观形态是指内部分子结构和超分子结构。不同原料制成的纤维分子式和内部分子结构是不相同的。纤维内部大分子的组成和构型是影响纤维结晶度、取向度、聚合度的主要因素。同时，纤维分子量和卷曲性也是由纤维的分子结构和形态决定的。

为使纺织纤维的各项性能有所提高，提高可纺性，必需从形态结构和分子构成等方面对纤维进行改善。这就要求我们必须对纤维的基本结构进行分析研究。甲壳素是一种特殊的新型纺织材料，对其结构特征和内部形态更需要详细了解。本章的主要内容就是采用现代测试技术来测定一下甲壳素纤维的结构参数，以此来归纳甲壳素纤维的结构特征，以便为这一纺织材料的应用和推广提供一定的理论基础。

### 2.1 甲壳素纤维的形态结构

#### 2.1.1 甲壳素纤维外观形态

利用高倍显微镜和电镜对甲壳素纤维的纵横截面形态进行观察。所选试样细度为0.96dtex的甲壳素超细纤维，利用Y172型纤维切片器制作甲壳素纤维的切片，观察到的纤维横截面形态照片见图2.1。

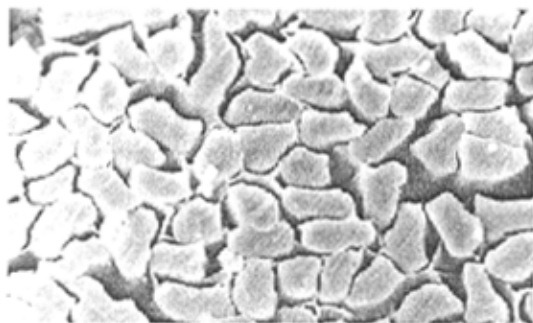


图2.1 电镜（ $\times 1000$ ）甲壳素纤维横截面

Fig.2.1 Shape of cross section of chitin fiber under scanning electron microscope (X1000)

甲壳素纤维的形态与原料的相对分子质量、溶解性能和纺丝工艺条件有着密切的关系。经提取后甲壳素的相对分子质量较大，溶解性较差。在湿法纺丝中，整个工艺过程中未发生化学反应和化学结构的变化，即没有发生水解反应。湿法纺丝中甲壳素浆液细流从喷丝孔挤出时，由于剪切力的作用使细流中大分子产生一定的取向。但由于初生纤维中溶剂浴凝固剂的存在，大分子的活动性大，所以这种喷丝孔取向是不稳定的，而且是很低的。结晶度和晶区取向也很低。甲壳素分子间靠氢键结合，作用力比较大，甲壳素分子与溶剂分子之间以范德华力结合。在凝固浴中，溶剂分子与凝固浴中分子结合力较大，脱离纤维<sup>[4]</sup>。这些都是造成甲壳素纤维的截面形状不规则的原因。

纤维的表面形态主要是指纤维表面的凹凸状态，它对纤维加工以及纤维制品的舒适性能有很大的影响。由甲壳素纤维的纵向形态图可以观察到，甲壳素纤维表面有纵向条纹，同时在纤维表面还有不规则孔洞。孔洞和缝隙是在湿法成形中造成的。

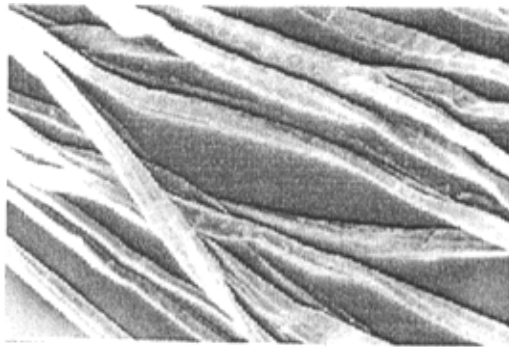


图 2.2 电镜 (×1000) 甲壳素显微纵向形态

Fig.2.2 Longitudinal section of chitin fiber under scanning electron microscope (X1000)

甲壳素纤维具有微细的小孔结构，可以促进毛细管效应，使它吸收的汗液可以能够迅速散发出去，细菌不容易滋生，这样可以增强抗菌效果。但是，同时也是由于纤维中小孔的存在，使得甲壳素纤维的强力比较低。

### 2.1.2 甲壳素纤维的红外谱图

红外光谱是研究物质微观结构的一种手段，尤其是研究高分子化合物的微观结构不可缺少的工具。任何一类化学基团，不论它存在于哪一类化合物中，在红外光谱中出现的特征吸收带的位置，基本上落在一个较窄的光谱区域内<sup>[5]</sup>。因此，

只要是不同的两种化合物，在一般情况下，它们的红外光谱也不相同，尤其是光谱的指纹区有明显区别。因此，利用各种纤维的特征基因不同，引起的红外光谱的特征不同，可以用来判别某种纤维属于哪一类，其基本化学组成是怎样的<sup>[15]</sup>。红外光谱图上每一个吸收峰，都相应于分子中原子或官能团振动的情况。红外光谱还用于多糖的研究。

利用红外光谱法测试纤维是采用固体试样，常用的试样制备方法有卤化物压片法、薄膜法等<sup>[16]</sup>。在卤化物压片法中，最广泛使用的是溴化钾压片，即把试样（纤维粉末）和溴化钾粉末置于玛瑙研钵中，研成极细的粉末，然后用模具加压形成透明的片状，再进行测试。我们的此次实验所采用的就是这种方法。

红外光谱同样是研究甲壳素和壳聚糖微观结构的重要工具。甲壳素的红外吸收谱带在 $3480\text{cm}^{-1}$ 到 $685\text{cm}^{-1}$ 的范围内，各个吸收峰所对应的振动见图2.3。

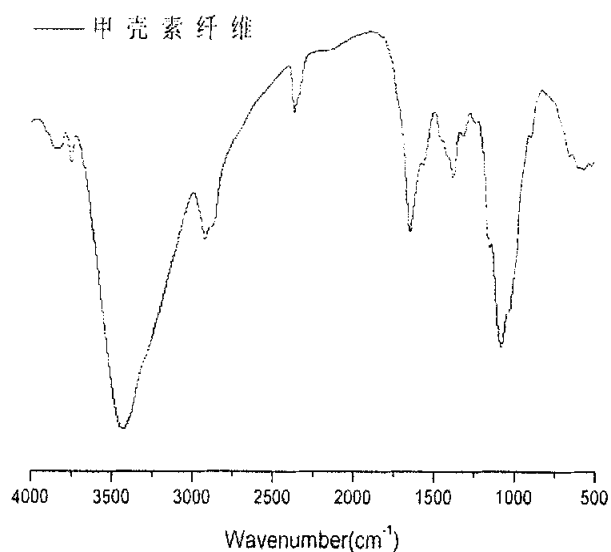


图 2.3 甲壳素纤维红外谱图

Fig.2.3 Infrared spectrogram of chitin fiber

由上图可知,甲壳素的醇羟基  $\nu(\text{C-O})$   $1074\text{cm}^{-1}$ ; 饱和的  $\text{C-H}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$  的伸缩振动吸收峰分别出现在  $2360\text{cm}^{-1}$  和  $2920\text{cm}^{-1}$ ; 甲壳素的酰胺 I 谱带  $\nu(\text{C=O})$  羰基为  $1642\text{cm}^{-1}$ ;  $3430\text{cm}^{-1}$  左右形成氢键缔合 O-H 伸缩振动吸收峰和 N-H 伸缩振动吸收峰重叠而增宽的多重吸收峰。由此可见,该甲壳素试样中有酰胺基的存在,有羰基和羟基的吸收峰。

必须指出,不同原料制备的甲壳素以及不同方法制得的壳聚糖,它们的红外光谱也有差别。分子中的羟基和氨基可能存在着强弱不同的分子内和分子间氢键。

红外光谱法给出了甲壳素和壳聚糖结构方面的许多信息,可以确定糖苷键的构型;测定脱乙酰度;了解羟基和氨基被取代的程度;了解氢键的情况和结晶度的改变,这对制备材料的性能很重要。

## 2.2 甲壳素纤维的超分子结构

### 2.2.1 甲壳素的晶体结构

高聚物的内部结构是十分复杂的,存在着晶相区和非晶相区两部分。晶相区所占的质量百分数称为结晶度。高聚物的熔点、杨氏模量、表面硬度、透水汽性和它们吸附气体、液体的能力等等,主要取决于结晶度。此外,抗张强度、低温脆折点、热膨胀系数和密度等,也与结晶度有关<sup>[17]</sup>。

1967 年 Rudall<sup>[17]</sup> 基于电子显微镜和 X 射线衍射光谱测定,报道了甲壳素微纤维的直径大约为  $2.5\text{nm}$ , Neville 于 1975 年和 1976 年进一步报道了各种昆虫、甲壳纲动物和蛛纲动物的甲壳素微纤维直径大约为  $2.8\text{nm}$ 。1981 年, Hall 和 Yalpani<sup>[17]</sup> 用电子显微镜扫描得到甲壳素的微纤维直径为  $2.0\text{nm}$ , 长度在  $10\mu\text{m}$  以上。

由 X 射线衍射分析的研究发现,甲壳素微纤维核心中的甲壳素分子的长链沿晶胞纤维长轴取向,呈 Z 字形曲折构象。

甲壳素是以 N-乙酰氨基葡萄糖残基形成的长链高分子化合物,由于链的规整性大,具有刚性,并形成分子内和分子间很强的氢键,所以,这种分子结构有利于晶态的形成。

早期有关甲壳素聚集态结构的研究只停留在结晶结构上,有人用溶剂快速蒸发法制得了非晶态甲壳素<sup>[18]</sup>,使甲壳素聚集态的结构有了进一步的发展,他们测

得甲壳素的 X 衍射曲线有三种类型，见图 2.4。

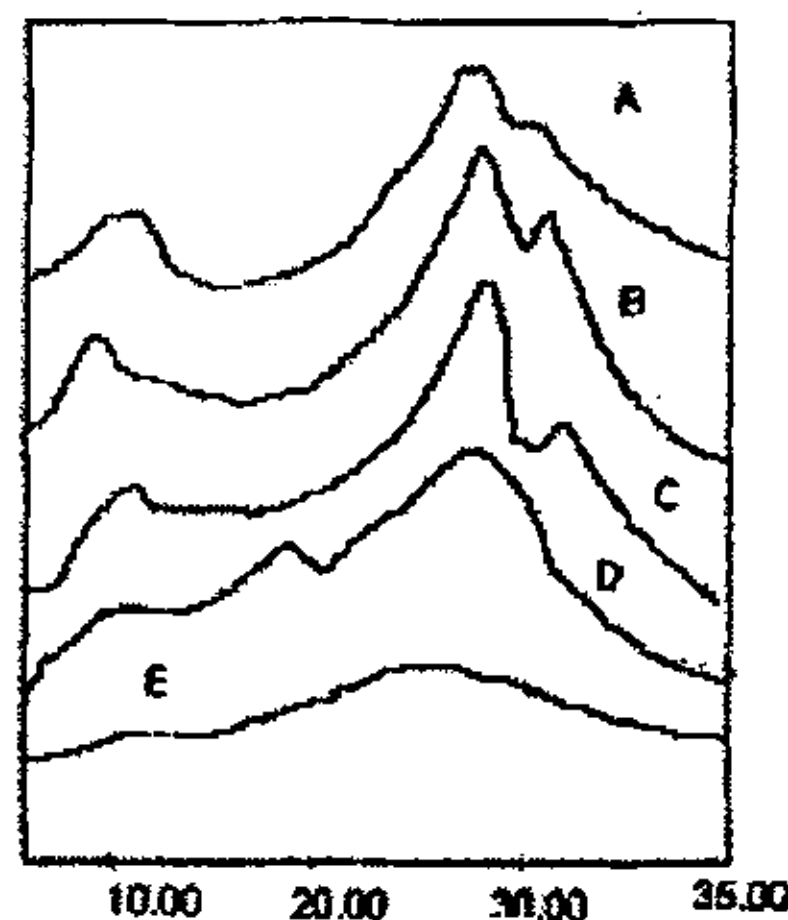


图 2.4 甲壳素 X 射线衍射图

Fig.2.4 Chitin fiber X-ray diffraction diagram

第 I 类是曲线 A (脱乙酰度为 74% 的甲壳素)、曲线 B (脱乙酰度为 85% 的甲壳素) 和曲线 C (脱乙酰度为 83.5% 的甲壳素溶于 2% 乙酸水溶液中，经喷丝头喷入 NaOH 水溶液中析出，水洗、干燥而得)。第 II 类是曲线 D (脱乙酰度为 85% 的甲壳素，溶于 2% 的乙酸水溶液中，在玻璃板上涂膜、干燥，再用 NaOH 水溶液浸泡、凝聚、水洗、干燥而成)；第 III 类是曲线 E (非晶态甲壳素)。由该图五条曲线可以看出，制备方法不同，X 射线衍射曲线是不同的。

第 I 类和第 II 类同属于单斜晶系，仅是晶胞参数不同，第 II 类曲线比第 I 类曲线在  $2\theta$  为  $15^\circ$  处多了一个吸收峰；第 III 类曲线是典型的非晶态高聚物的 X 射线衍射曲线。

甲壳素的结晶度与脱乙酰度有很大的关系。100% 被 N-乙酰化的壳聚糖即甲壳素，100% 脱乙酰度的甲壳素为壳聚糖，分子链比较均一，规整性都很好，结晶度就高。脱乙酰化初始时造成分子链的不均一性，结晶度下降，但随着乙酰度的增加，分子链又趋于均一，其结晶度也相应增加。例如，当乙酰度从 74% 增加到 85% 时，甲壳素膜的 X 射线衍射峰也依次变得尖锐，说明甲壳素的结晶度也随之增加。经计算，结晶度增加了 6.4%。表 2.1 列出了甲壳素结晶度与脱乙酰度的关系。



表 2.1 甲壳素结晶度与脱乙酰度的关系/%

Table 2.1 Crystallinity and deacetylation of chitin fiber

样 品	结 晶 度 (%)	脱 乙 酰 度 (%)	样 品	结 晶 度 (%)	脱 乙 酰 度 (%)
1	17.4	80.0	4	28.9	85.8
2	20.1	83.5	5	34.1	86.0
3	28.1	85.0			

采用脱乙酰度为 85%的甲壳素，配制成乙酸溶液，在低温下干燥成膜。见图 2.5。

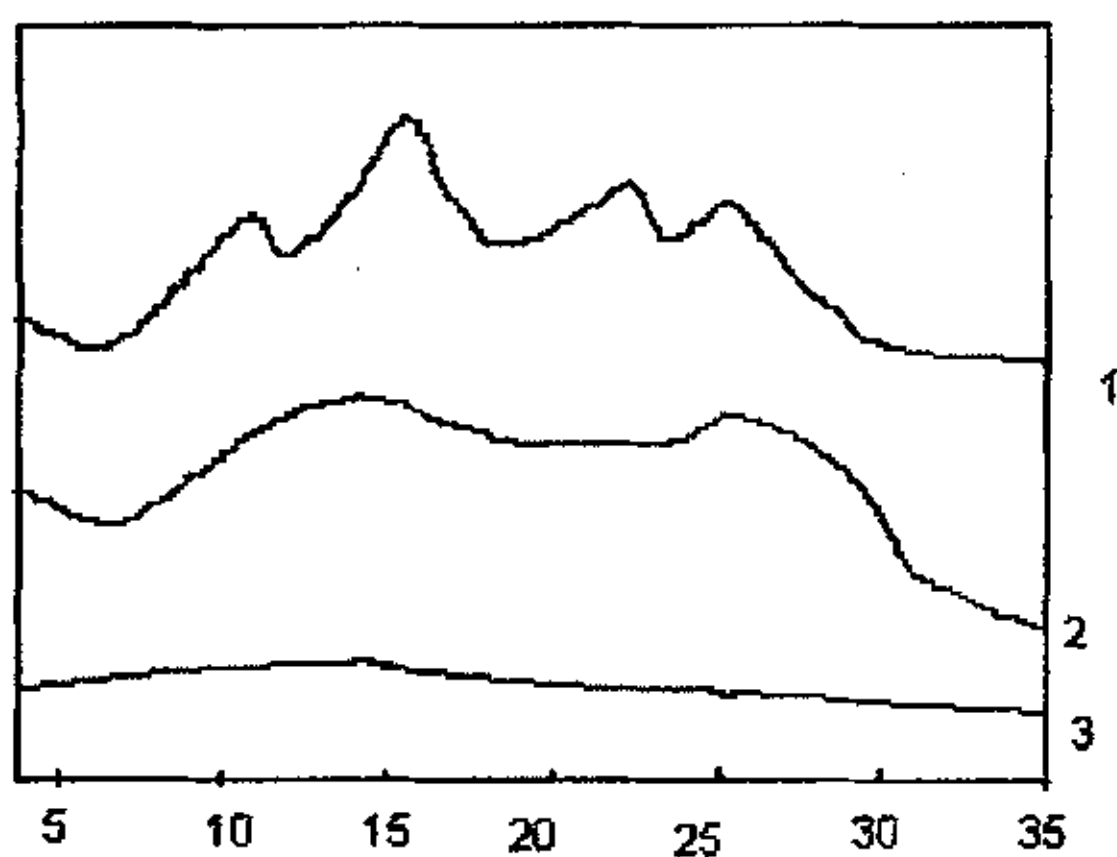


图 2.5 甲壳素膜 X 射线衍射图

Fig. 2.5 Chitin fiber X-ray diffraction diagram

干燥温度：曲线 1 为 25℃；曲线 2 为 60℃；曲线 3 为 100℃

X 射线衍射图表明，25℃下干燥的膜，其谱图漫射衍射峰上叠着锐衍射峰（图 2.5 中的曲线 1）；60℃下干燥的膜，锐衍射峰消失，明显呈现 2 个漫散射衍射峰（ $d_1=2.74\text{nm}$ ,  $d_2=0.39\text{nm}$ ），代表分子链统计有序周期（图 2.5 中的曲线 2）；100℃干燥的膜，漫散射衍射峰进一步弥散（图中曲线 3），此结果与偏光显微镜的结果一致。由此可以说明，温度升高，结晶度降低；在低温下得到的甲壳素膜结晶度较高，而晶粒过小，其材料的力学性能不好；高温成膜，几乎没有结晶，其力学性能也很差。

在相同的碱浓度和相同的温度下，制备同样脱乙酰度的甲壳素，结晶度不一样，所需要的间歇反应的时间也不一样。结晶度高低的只要反应 3h，而高的则需

要反应 24h 以上, 这是由于分子间很强的作用力导致的。由于可以制备非晶态的甲壳素, 莫秀梅<sup>[19]</sup>等提出了甲壳素结晶度的计算公式:

$$\Phi_X = (\int_6^{36} I(x) dx - k \int_6^{36} I_a(x) dx) / \int_6^{36} I(x) dx$$

式中  $I(x)$  ——样品结晶部分的衍射强度;

$I_a(x)$  ——非晶样品的衍射强度;

$X$  ——  $2\theta$  值;

$\int_6^{36} I(x) dx$  ——  $2\theta$  为  $6^\circ$  到  $36^\circ$  之间非晶部分的衍射强度;

$k$  ——将非晶样品的衍射强度与结晶样品统一到相同单位的系数。

利用此公式及样品的 X 射线衍射峰即可计算样品的结晶度。

### 2.2.2 甲壳素纤维的取向度

纤维的取向度是指纤维大分子链节与纤维轴向的平行程度, 它的高低影响着纤维的模量和强伸性能。因此, 纤维的取向度是表征纤维材料结构特征的一个主要指标。测量纤维取向度的方法有很多, 主要有 X 射线法、红外光谱法、染色法、双折射法等。测量方法的不同所得出的取向度的概念也是不同的。如 X 射线法给出的是晶区的取向; 无序区分子的取向度可有染色法测定; 双折射法给出的是纤维整个大分子的取向程度<sup>[20]</sup>。根据我们的实验条件, 选择测定纤维的双折射率来反映纤维的取向度。

测量纤维双折射率的方法有多种, 常用的方法有浸没法和光程差法<sup>[21]</sup>。光程差法测纤维的双折射率, 一般适用于圆形截面的纤维。对非圆形截面的纤维常采用浸没法来测定其双折射率。

甲壳素纤维的截面形态是非圆形的, 我们选择浸没法对其双折射进行测定。这样需要选择与纤维双折率相同的浸没溶液, 要找到一种溶液其折射率与纤维折射率完全相同是非常困难的, 一般用两种不同折射率的溶液按一定比例进行混配。我们在试验中选用的溶液为  $\alpha$ -溴萘 (折射率为 1.658) 和液体石蜡 (折射率为 1.470)<sup>[22]</sup>。通过试验测试, 甲壳素纤维的折射率分别为:  $n_{//}=1.586$ ,  $n_{\perp}=1.560$ , 其双折射率为  $n_{//}-n_{\perp}=0.026$ 。

导致纤维材料的双折射现象的本质原因, 就是纤维分子的取向排列<sup>[21]</sup>。这种排列不仅使得大分子主链上的极性基团定向排列, 而且使侧基的位置和方向得以

固定。这使得纤维大分子的极化程度大幅度增加。所以取向度高的纤维其双折射率值要大。反过来,纤维双折射率值的大小也反映了纤维的取向程度。即纤维双折射率值大的纤维分子的取向程度就大;反之,纤维取向度就低<sup>[21]</sup>。根据纤维双折射率与纤维取向度的关系,可以了解到试验用甲壳素纤维的取向度是较低的。

表 2.2 常见纤维的结构参数

Table 2.2 Structure Parameter of Several Common Fibers

指标 纤维		
	结晶度 (%)	双折射率 ( $n_{//} - n_{\perp}$ )
甲壳素纤维	34.1	0.026
普通粘胶纤维	38.9	0.018~0.036
竹纤维	31.6	0.023
棉纤维	70	0.041~0.051
Tencel 纤维	53.26	0.061

### 2.2.3 甲壳素纤维的分子量

甲壳素与其他高分子化合物一样,所谓相对分子质量,实际上都是不同分子量的同系混合物,哪怕是存在于同一蟹壳中的甲壳素,也会因为在合成过程中受控因素不同而合成出不同分子量的甲壳素。同时,存在的甲壳素酶又有降解作用,使部分甲壳素大分子降解为一系列不同分子量的同系物。在提取分离甲壳素的过程中,大分子又会遭受反应条件的影响而产生不同程度的降解。

天然存在的甲壳素有其一定的分子量分布,而在制备甲壳素的过程中,各种因素也会改变分子量的分布,尤其是脱乙酰化的强碱和高温的影响最大。为了获得高分子量和分子量分布窄的甲壳素,一般采用高温短时间或低温长时间的脱乙酰条件<sup>[22]</sup>。

由以往的研究我们可以看出,脱乙酰度的不同,必定会影响甲壳素的分子量,且有一定的规律性变化。因此,用黏度法测得的分子量是特定脱乙酰度的分子量。

除了制备方法的不同影响甲壳素的分子量外，不同来源的甲壳素，如来自蟹、虾、真菌和绿藻等等，也因种属的差异而具有不同的分子量。

实验测得的聚合度或分子量是纤维分子的平均聚合度或分子量。测定甲壳素纤维分子量可以像测其他的高聚物一样，采用的方法有渗透压法、光散射法、超速离心机法、黏度法和高压液相色谱法（凝胶渗透色谱法，即 GPC）等，其中黏度法是最广泛使用的一种方法，它所使用的仪器简单，且精确度较高<sup>[23]</sup>。

实验仪器与试剂：

仪器：玻璃恒温水浴缸、乌氏黏度计、秒表、搅拌器、称量瓶、移液管

试剂：0.1mol/l 的乙酸和 0.2mol/L 的氯化钠溶液

用黏度法测定分子量的一个经验式是 Mark-Houwink 方程：

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

如果 K 和  $\alpha$  已确定，通过测定黏度就可计算甲壳素纤维的分子量。

要确定一种高聚物溶剂体系的 K 和  $\alpha$ ，需先将高聚物尽可能按分子量分级，然后测定各级份的  $[\eta]$  和平均分子量  $\bar{M}$ 。由于确定 K 和  $\alpha$  时需先用别的方法测定试样的分子量，所以黏度法测分子量只是一个相对的方法。但是，只要确定了体系的 K 和  $\alpha$  值，就可以很方便地通过测定黏度来计算分子量。

Lee<sup>[24]</sup>测定壳聚糖的 K 和  $\alpha$  值，他得到的  $\alpha = 0.71$ ， $K = 8.93 \times 10^{-2} \text{mol/g}$ 。显然，与其它几种  $\beta - (1 \rightarrow 4)$  键连接的多糖来比较，如羧甲基纤维素钠和纤维素硫酸钠等， $\alpha$  值太低，K 值又太大。其原因是样品分级太少，而样品本身的分子量分布也很宽，所以误差太大。

Roberts 和 Domsz<sup>[24]</sup>重新测定了甲壳素的  $\alpha$  和 K 值，其结果是  $\alpha = 0.93$ ， $K = 1.81 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ ，所用的溶剂是 0.1mol/L 的乙酸和 0.2mol/L 的氯化钠溶液。如果用 0.1mol/L 乙酸和 0.02mol/L 的氯化钠做溶剂，则  $\alpha = 1.26$ ， $K = 3.04 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 。因此，由  $\alpha$  和 K 所测定的是黏均分子量。

测纤维分子量时需测定  $\alpha$  和 K 值，对于甲壳素纤维，我们不应该忽略脱乙酰度的不同对  $\alpha$  和 K 值的影响，以免在理论上造成了混乱，也会给应用带来不便。有专家定了不同脱乙酰度甲壳素 Mark-Houwink 方程的  $\alpha$  和 K 值。其基本方法是一

样的，在  $0.1\text{mol/LCH}_3\text{COONa}+0.2\text{mol/LCH}_3\text{COOH}$  溶剂中用黏度法测定样品的特性黏度  $[\eta]$ ，再用光散射法测定同一样品的重均分子量，下表给出的是不同脱乙酰度甲壳素的  $[\eta]$  和重均分子量值  $M_w$ 。

表 2.3 不同脱乙酰度甲壳素的  $[\eta]$  和  $M_w$

Table 2.3  $[\eta]$  and  $M_w$  of different deacetylation of chitin fiber

样 品	脱乙酰度(%)	黏度( $\text{ml.g}^{-1}$ )	$M_w \times 10^5$
1	49	—	—
2	69	1706	25.1
3	84	1530	18.5
4	91	1460	12.6
5	98	—	—
6	100	1200	9.37

脱乙酰度为 100% 的 6#样品的黏度曲线如图 2.7 所示。

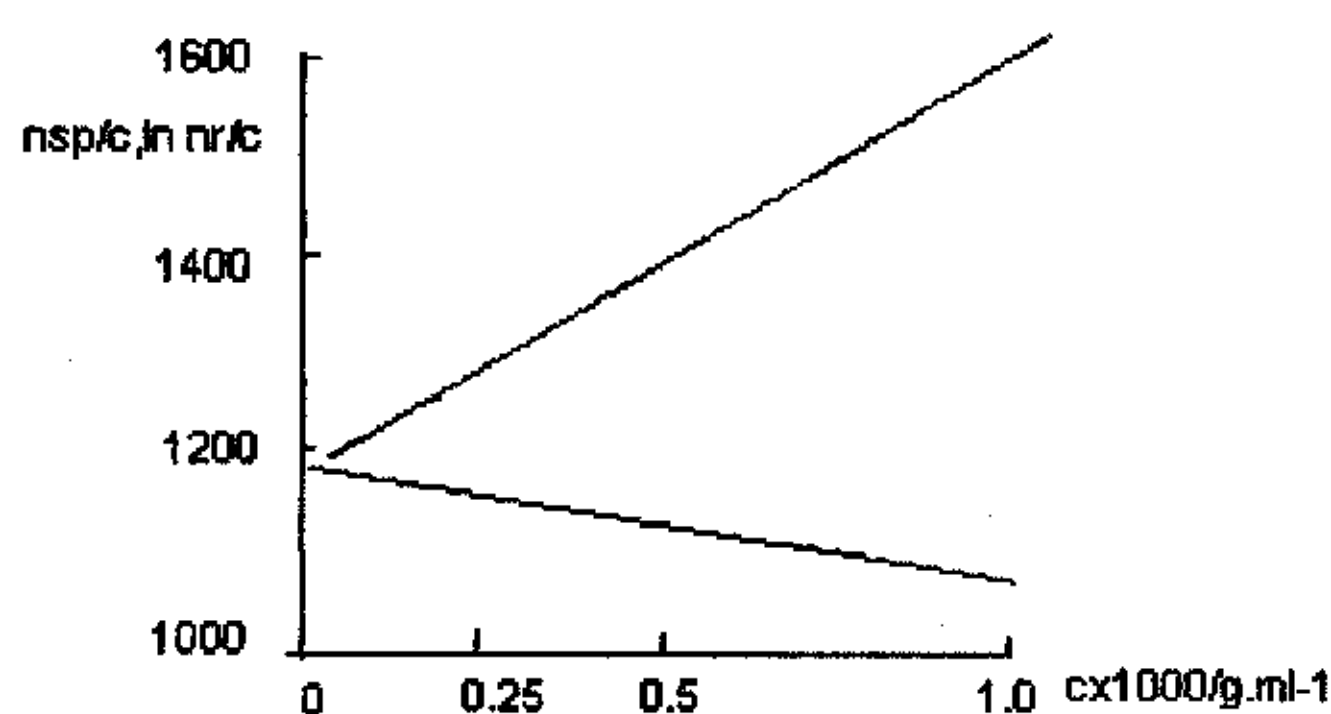


图 2.6 甲壳素 (D.D=100%) 在  $0.1\text{mol/LCH}_3\text{COONa}+0.2\text{mol/LCH}_3\text{COOH}$  溶剂中， $30^\circ\text{C}$  时的黏度曲线

Fig.2.6 Viscosity curve of chitin fiber in  $0.1\text{mol/LCH}_3\text{COONa}+0.2\text{mol/LCH}_3\text{COOH}$  under  $30^\circ\text{C}$



表 2.4 是四种不同脱乙酰度甲壳素样品的 $[\eta]$ 和重均分子量的测试结果。

表 2.4 四种脱乙酰度样品的 $[\eta]$  ( $\text{ml.g}^{-1}$ ) 和  $M_w$  ( $\times 10^5$ )

Table 2.4  $[\eta]$  and  $M_w$  ( $\times 10^5$ ) of four different deacetylation of chitin fiber samples

序号	69%		84%		91%		100%	
	$M_w$	$[\eta]$	$M_w$	$[\eta]$	$M_w$	$[\eta]$	$M_w$	$[\eta]$
1	25.1	1706	18.5	1530	12.6	1460	9.37	1200
2	18.2	1231	15.7	1270	10.8	1159	5.51	883
3	14.3	710	11.3	903	5.86	780	4.46	691
4	7.17	424	9.26	773	3.76	500	2.69	480
5	4.77	252	5.36	460	2.11	290	1.94	330

由表 2.4 中的数据作最小二乘法线性回归处理,得到如下四个方程:

脱乙酰度 (%)	Mark-Houwink 方程	线性相关系数
69	$[\eta]=0.104 \times 10^{-3} M_w^{1.12} \text{ ml.g}^{-1}$	$r=0.991$
84	$[\eta]=1.424 \times 10^{-3} M_w^{0.96} \text{ ml.g}^{-1}$	$r=0.999$
91	$[\eta]=6.589 \times 10^{-3} M_w^{0.88} \text{ ml.g}^{-1}$	$r=0.997$
100	$[\eta]=16.800 \times 10^{-3} M_w^{0.81} \text{ ml.g}^{-1}$	$r=0.993$

它们的  $K$  和  $\alpha$  值为:

脱乙酰度 (%)	$K \times 10^{-3} / \text{ ml.g}^{-1}$	$\alpha$
69	0.104	1.12
84	1.424	0.96
91	6.589	0.88
100	16.800	0.81

由此不难看出,脱乙酰度不同, $K$  和  $\alpha$  值有明显的差异,且呈现出规律性的变化;脱乙酰度越大, $K$  值越大, $\alpha$  值越小。由黏度法测出的分子量是特定脱乙

酰度的分子量。

在配制甲壳素溶液的时候可以发现，同样是 1% 的含量，高分子量的黏度已相当大，分子量低的则黏度小。配制 5% 的甲壳素溶液时，高分子量的溶液已成无流动性的凝胶，只有低分子量的溶液才有流动性。因此，至今国内外大都只开展甲壳素稀溶液性质的研究。

黏度法测定高分子溶液的黏度用毛细管流出式的黏度计来测最方便，常用的是乌氏黏度计和奥氏黏度计。也有学者用高压液相色谱法 (HPLC) 来测定甲壳素分子量和分子量分布。由于所用的分离柱是填充的凝胶，利用凝胶孔度来排阻特定大小的分子，所以也被称为排阻色谱法或凝胶渗透色谱法 (简称 GPC)。这种方法的最大优点是可以测得绝对分子量，同时还能得到分子量分布图。目前，已有专用的仪器和分子量标样。依据此法测得的甲壳素 (在 2% 的乙酸中) 的  $M_w=2055000$ ,  $M_n=936000$ , 分散度为 2.16, 数量最大的相对分子质量分布在 1103000 左右<sup>[25]</sup>。

制造过程中，甲壳素相对分子量的大小，一般是用黏度数值的高低来表示。商品甲壳素视其用途不同分为高、中、低三种不同黏度。在实际生产应用中，不同条件制备的甲壳素纤维分子量必然会有所不同，可根据不同的条件进行测试得出，以便为实际使用提供数据依据。制造纤维产品必须采用高黏度的甲壳素。

### 第三章 甲壳素纤维的机械性质及吸湿性

纺织纤维在纺织加工和纺织品的使用过程中,会受到各种外力的作用,这就要求纺织纤维具有一定的抵抗外力作用的能力,这种抵抗外力作用的能力即是纺织纤维的力学性能。纤维力学性能是纤维制品其他物理性能得以充分发挥的必要条件,因此,力学性质是纤维材料最主要的性质,它具有重要的技术意义和实际意义。纺织纤维的力学性质包括了拉伸、压缩、弯曲、扭转、摩擦、磨损、疲劳等各方面的作用,要具体对每方面都研究,是比较困难的也是很复杂的。纤维长度是其轴向尺寸的上千倍,它在受到外力作用时,主要的和基本的方式是纤维被拉断。因此,我们纤维力学性质的研究主要在讨论纤维轴向的强伸性质。

#### 3.1 纤维拉伸性质的表征指标

表达纺织纤维抵抗拉伸的能力的指标有很多,主要是纤维的强度和伸长两方面。

##### (1) 断裂强力和断裂强度

纤维断裂强力表示纤维能承受拉伸负荷的最大能力,也就是纤维受力被拉断时所需要的力,一般用  $P$  表示,单位为牛顿(N)或厘牛(cN)。它是表示拉伸力的绝对值的一种指标,它与纤维的粗细有关。纤维粗细不同时,其强力也不同,因而对于不同粗细的纤维,强力是没有比较性的。为了便于比较,可以将强力折算成规定粗细时的力,这就是断裂强度。由于折算的标准不同,表示断裂强度的指标也不同,主要有3种指标<sup>[25]</sup>:

- ① 断裂应力:它是单位纤维横截面上纤维所能承受的最大拉力,这是各种材料通用的表示材料相对强度的指标,一般用  $\sigma$  表示,标准单位是  $N/m^2$ 。
- ② 比强度(比应力):是指单位线密度纤维所能承受的最大拉力。一般用  $P_x$  表示,根据线密度单位(tex或den)不同,其单位也有不同的表示。
- ③ 断裂长度:它是指纤维本身重力等于其断裂强力时的纤维长度。即当握持纤维上端,在握持点下悬挂总长内纤维自身重力把纤维沿握持点拉断时,这个长度就是断裂长度。一般用  $L$  表示,单位为千米。但是在生产实践中,不用悬挂法测得,而是用强力折算出来。

纤维相对强度的 3 个指标间存在下列的关系：

$$\sigma = P_t \times \rho \times 10^3 = 9P_d \times \rho \times 10^3$$

$$L = P_t/g \times 10^3 = 9 \times P_d/g \times 10^3$$

式中， $\rho$  为纤维密度 ( $\text{g/cm}^3$ )； $\sigma$  为纤维断裂应力 ( $\text{N/mm}^2$ )； $P_t$ 、 $P_d$  为纤维的比应力 ( $\text{N/tex}$  和  $\text{N/den}$ )； $L$  为纤维的断裂长度 ( $\text{km}$ )； $g$  为重力加速度 ( $9.8\text{m/s}^2$ )。

## (2) 断裂伸长率

纤维断裂时产生的伸长占原来长度的百分率。它表示纤维承受最大负荷时的伸长变形能力。

## (3) 初始模量

它是纤维应力-应变曲线起始一段直线部分的斜率，其物理含义是表示当试样保持初始斜率不变时，拉伸试样至原来长度的两倍时所需的应力值。它表征在小变形条件下，纤维承受外力作用时抵抗变形能力的大小，是衡量纤维刚性的指标。纺织纤维的初始模量与纺织制品的耐磨、耐疲劳、耐冲击、手感、悬垂性和起拱性能等关系密切。许多纺织品多半是在小变形条件下工作的，因此，初始模量是纤维力学性能中的重要指标<sup>[26]</sup>。

在纤维的应力-应变曲线中，很多曲线的起始部分不成直线状，这是纤维的初始模量常取伸长率为 1%（或 0.5%）时的应力值，按定义：初始模量=应力/应变计算得到，也称为割线模量<sup>[27]</sup>。

我们的测试所得的强伸性能指标有断裂强度、断裂伸长率、初始模量和纤维的弹性恢复率。

## 3.2 甲壳素纤维的应力-应变曲线

纤维的强度对纺纱工艺有着很重要的影响，具有一定的强力是衡量纤维可纺性好坏的必要条件之一。纤维在纺纱过程中难免要受到外力的反复作用，本身强度高的纤维成纱困难少，所纺出纱线的强度和其他性能也有一定的优越性。因此，纤维强度也是衡量纤维品质的重要指标之一。

拉伸变形过程中，应力和变形同时发展，发展过程的曲线图为拉伸图。当横坐标为伸长率  $\epsilon$ （%），纵坐标为拉伸应力（ $\sigma$ 、 $P_0$  或  $L$ ）时，拉伸曲线称为应力

-应变曲线。

纺织纤维由于内部结构和外形尺寸的不均匀性，使得各根纤维的拉伸曲线存在较大的差异，如何从一批离散性较大的拉伸曲线中选取一根代表性曲线，以代表这批式样的拉伸性能呢？这就要求我们学会绘制纤维代表性拉伸曲线，通常采用下述两种方法<sup>[27]</sup>：

① 单根代表曲线法：根据实测式样所得断裂强力、断裂伸长和初始模量（或屈服点）的平均值，在  $n$ （样本容量）根拉伸曲线中选取其中一根最接近上述指标平均值的曲线，即为代表性曲线。这一方法较简单，所得曲线光滑、自然，但在任意拉伸阶段时曲线的平均代表性较差。

② 5 根曲线平均法：根据上述方法从  $n$  根拉伸曲线中选取 5 根最接近平均值的曲线，将每根曲线等分断裂伸长为若干等分，求出各对应伸长点的平均强力，以实测的平均断裂伸长为基准，做出各对应伸长点的平均强力点，然后连接各点所得曲线即为纤维的代表性曲线。这一方法，绘制较麻烦。当分点较少时，曲线不光滑，当取较多分点时，绘制很费时，但它能较好地代表整个拉伸过程的变形特征，代表性较好。在我们的研究中就是采用这种方法绘制纤维的拉伸-应变曲线基本图形如图 3.1 所示：

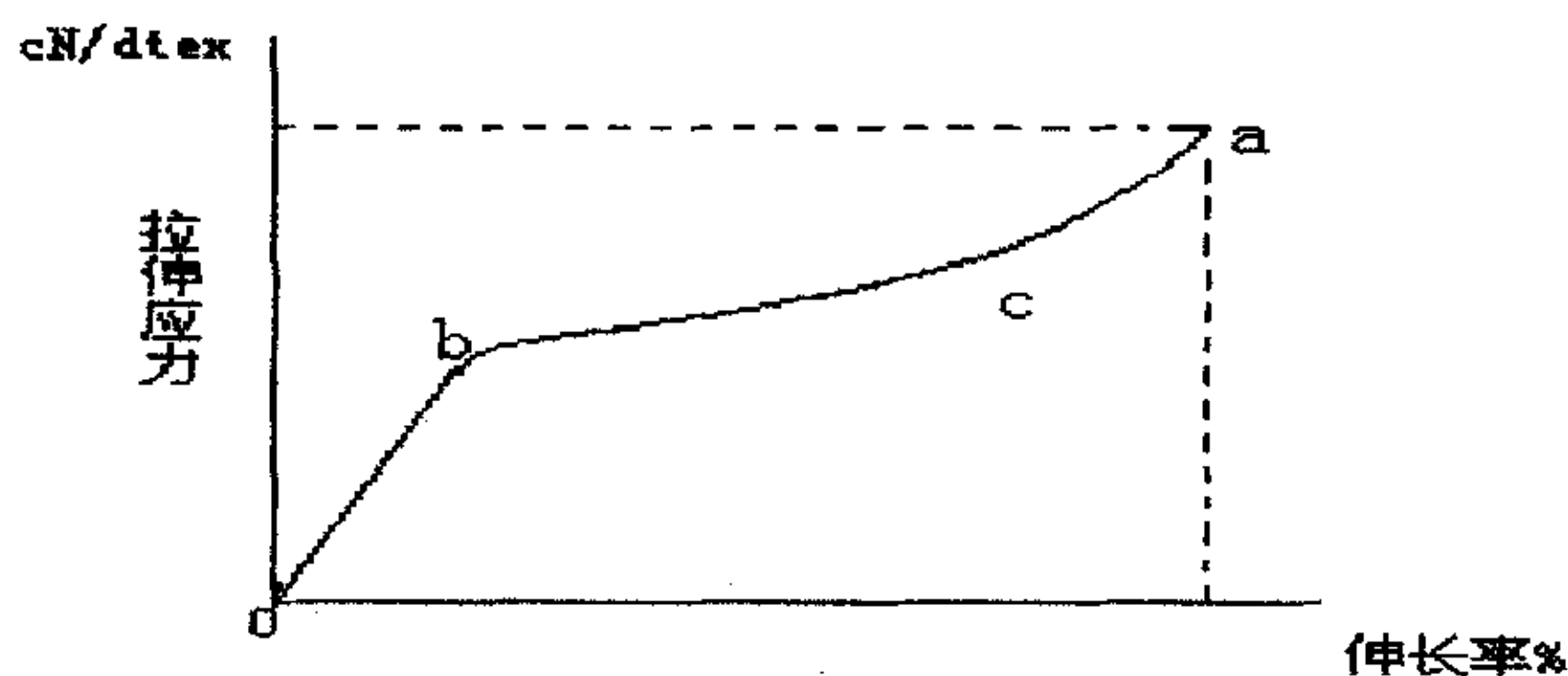


图 3.1 纤维拉伸应力—应变曲线图

Fig.3.1 Stress-strain curve of the fiber

在一般情况下，粗纤维的强度较高，细纤维的强度较低。但纤维强度不仅仅是取决于纤维的粗细，而且与制造纤维的原料质量有密切的关系<sup>[28]</sup>。影响甲壳素纤维强度的一个主要因素是制造甲壳素纤维的原材料质量必须稳定，否则每批成品纤维之间强度的波动很大，会直接影响以后纺纱和制造过程的稳定性，最终导



致成纱和织物质量的波动，同时还会给纺纱和织造工艺操作带来困难。

甲壳素纤维的强度比棉低。1993 年日本某公司用 DMF-LiCl 为溶剂纺出的甲壳素纤维，湿强为 3.35cN/dtex<sup>[29]</sup>。尽管甲壳素纤维具有可纺性，但是如果纤维强度过低，必将影响成纱质量，在织造过程中也容易产生断头和疵点。

我们对甲壳素纤维的干湿强度进行了测试

测试仪器：YG001N 型单纤维强力仪

测试环境温度：21℃

相对湿度：36%

纤维细度：0.96dtex 甲壳素纤维（济南海大生物有限公司）

夹持长度：L=10mm

测得的各项指标数据见表 3.1。

表 3.1 甲壳素纤维断裂伸长性能

Table 3.1 The elongation and break property of chitin fiber

项 目	干态	湿态
断裂强力 (CN)	2.18	1.36
断裂伸长率 (%)	4.51	2.68
断裂强度 (CN/dtex)	2.27	1.42
断裂功 (cN·mm)	10.56	8.62
初始模量 (N/mm <sup>2</sup> )	95.20	120.02

根据实验数据，绘制出应力应变曲线见图 3.2。

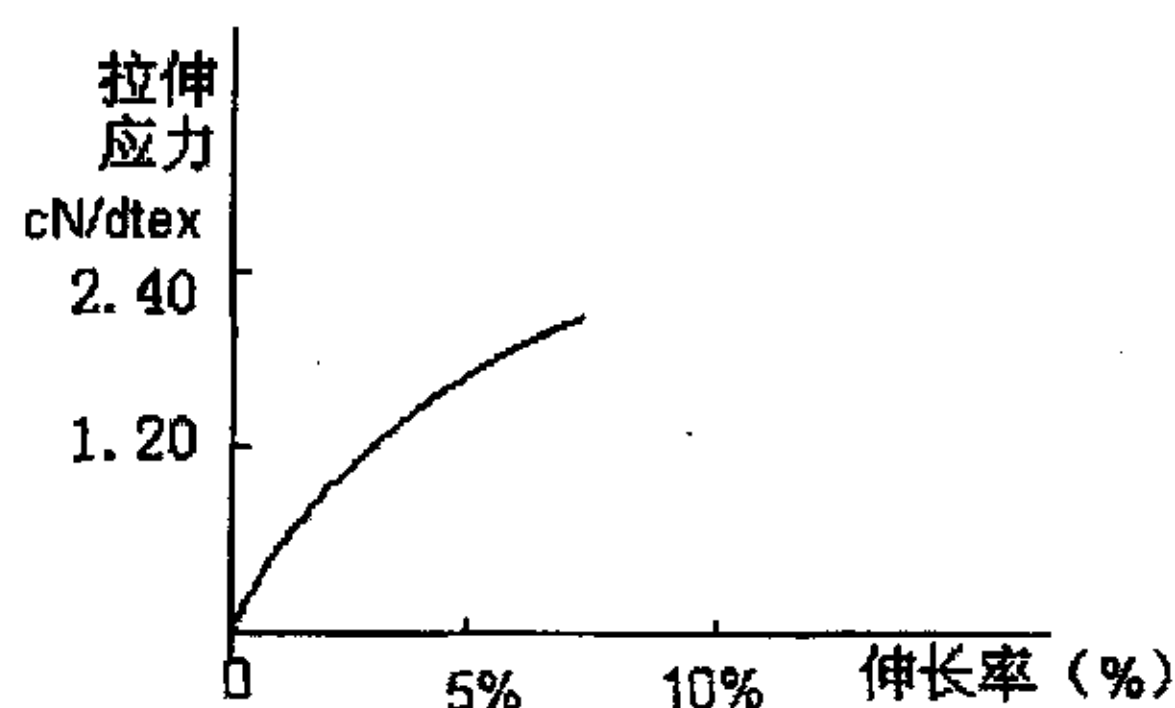


图 3.2 甲壳素纤维拉伸应力-应变曲线示意图

Fig.3.2 Stress-strain curve of chitin fiber

由实验可知，甲壳素纤维干态强度大于湿态强度，有较高的初始模量。从可纺性来讲，甲壳素纤维的强度比棉纤维略低，能够满足一定的混纺要求。

### 3.3 影响甲壳素纤维拉伸性能的因素

影响纺织纤维拉伸断裂强度的因素有很多，纤维材料本身的影响是一个客观必然的因素，制取甲壳素纤维的材料如果性质稳定，相对来说纤维的强力也会有所提高和稳定。因此，最初的制取也是改善甲壳素纤维性能的一个不可忽略的因素。

另外，纤维本身的结构和外部环境对它的拉伸性能有着一定的影响。

#### ① 纤维的内部结构

大分子的聚合度、取向度、结晶度对纤维都有着不可忽略的影响。一般大分子的聚合度大，大分子就不容易从结晶区中抽拔出来，大分子之间的横向结合力也更大些，所以强度也越高。

纤维的取向度表示的是大分子链段的排列方向与纤维轴向的符合程度。纤维中大分子取向度较高时，也就是大分子或基原纤排列得越平行，与纤维的轴向越平行，在拉伸中受力的基原纤和大分子的根数就越多，纤维的拉伸强度也较高，屈服应力也越高<sup>[29]</sup>。但是，当纤维拉伸断裂时，大分子滑动量减少，伸展量也减少，故断裂伸长率下降。

纤维结晶度高，大分子基原纤排列规整，缝隙孔洞较小、较少，大分子和基原纤间结合力强，纤维的断裂强度、屈服应力和初始模量都较高，但脆性可能有

所增加。以上因素对甲壳素纤维的强度也有一定的影响。

## ② 温湿度的影响

空气的温湿度影响到纤维的温度和回潮率，影响到纤维内部结构的状态和纤维的拉伸性能。在纤维回潮率一定的条件下，温度高，大分子热运动能高，大分子柔曲性提高，分子间结合力削弱。因此，一般情况下，温度高，拉伸强度下降，断裂伸长率增大，拉伸初始模量下降<sup>[26]</sup>。

纤维的回潮率越大，大分子之间结合力越弱，结晶区越松散，这样会导致纤维的强度降低，伸长率增大，初始模量下降。

对于甲壳素纤维，其吸湿性较好，回潮率较高，我们所测得的回潮率为11.56%，回潮率是影响甲壳素纤维强力的因素之一。

## ③ 试验条件

试验中试样长度和操作程序也会对纤维的拉伸强度产生一定的影响。纤维试样长度在拉伸断裂过程中会遵循弱环定理，纤维各截面强度不匀，因而，试样长度对测得强度的影响也较大。

另外，试验测定时的拉伸速度，或拉伸至断裂的时间以及拉伸过程的类型都对测定的强度读数有明显的影晌。

表 3.2 是对几种纤维的物理机械性能进行测试的结果，实验表明，本实验所测得的甲壳素纤维具有较好的强度，与棉纤维接近，所以甲壳素纤维可与其他天然纤维及化学纤维进行混纺。

表 3.2 几种常见纤维的拉伸性质指标

Table 3.2 Drawing property of the several common fibers

指标 纤维品种	强度 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)	初始模量 (cN/dtex)	定伸长回弹率% (伸长 3%)
甲壳素纤维	2.27	4.51	95.20	56
棉纤维	3.40	7.9	65	64

普通粘胶	2.20	19.84	52.1	58.67
蚕丝	2.8	20	44.1	54
Tencel	4.52	15.8	64.5	55.6
竹纤维	2.12	21.19	54.7	58.52

### 3.4 甲壳素纤维的卷曲性能

无卷曲的化学纤维，表面光滑，纤维之间的抱合力很差，纺纱加工困难。增加卷曲是为了满足纺织的要求，提高纤维的可纺性与改善织物的服用性，纤维的卷曲对改善纤维和织物光泽有一定的作用，卷曲性对织物的抗皱性、挺括性等也有一定的影响<sup>[30]</sup>。

纤维的卷曲是纤维内部结构的不对称而产生的。在外界条件下也可对纤维进行人为卷曲，如利用纤维的热塑性采用机械方法挤压而成的卷曲。维纶、粘胶纤维在加工中不经卷曲机构，因为维纶与粘胶纤维具有皮芯结构，断面是不对称的，在成型时经受拉伸，纤维内部存在不均等的内应力，当内应力松弛时，纤维收缩而产生了卷曲。这种卷曲的数量较少，卷曲呈立体形，卷曲牢度较好。复合纤维内部不对称性更为明显，卷曲数多，而且卷曲牢度好。涤纶、锦纶、丙纶等，则一般在后加工中经过卷曲机挤压而得到卷曲，卷曲数量多，每厘米 4-6 个，但一般呈波浪状，卷曲牢度也差，容易在纺织加工中逐渐消失。

根据定光栅和动光栅相互间产生的莫尔条纹移动原理，测定纤维在不同负荷下的长度，求得纤维卷曲弹性等指标（YG361 卷曲弹性仪）。

表 3.3 甲壳素纤维的卷曲性能

Table 3.3 Curling tendency of chitin fiber

性能名称	性能指标	所用标准
------	------	------

卷曲率	1.325%	GB/T14338-1993
残留卷曲率	0.696%	GB/T14338-1993
卷曲弹性回复率	51.333%	GB/T14338-1993

由实验结果可知, 甲壳素纤维的卷曲数较少、卷曲率低, 纤维之间的抱合力差, 纺织加工困难。甲壳素纤维的卷曲弹性回复率适中, 低于羊毛、粘胶纤维和竹纤维等, 高于苧麻 (48%) 与棉 (45%-74%) 接近, 这说明甲壳素纤维的卷曲牢度适中。甲壳素纤维的残留卷曲率低, 说明甲壳素纤维卷曲伸直的能力差, 卷曲牢度低。该纤维的纺纱性能差, 织物的尺寸稳定性差。

甲壳素纤维的卷曲回复性能低会给后道纺纱、织造工艺带来很多不便, 在纺纱过程中要添加适合的油剂增加纤维间的抱合力, 提高纤维的可纺性能。要增加甲壳素纤维的可纺性, 最主要的还是应从根本上来提高纤维的卷曲性能。甲壳素纤维的卷曲是由于纤维本身皮芯层结构所造成的。甲壳素纤维在成形过程中, 它的皮层不可能前后都非常均匀, 必定会存在厚薄不一的情况, 这样使得纤维在干燥收缩时, 引起纤维发生卷曲。因此, 可以从改善甲壳素纤维的纺丝工艺入手来提高其卷曲性能。

### 3.5 甲壳素纤维的吸湿放湿性

纺织材料的吸湿性是一项重要特性, 纤维的吸湿性对后整理加工过程也有着很大的影响。对纺织材料吸湿性的大小, 绝大多数用回潮率来表示。纤维的吸湿性是纤维材料性能研究的一个重要方面。

纤维的含湿量随所处的大气条件的变化而变化。将纺织材料置于给定的大气中, 它就会以一定的速率逐渐吸收或失去水分, 直到获得新的平衡才不再变化。这是一种相对的动态平衡, 所谓的不变化并不是纤维不再吸收或失去水分。这里的平衡是指单位时间内纤维内部向大气蒸发的水分子数量同大气中水分子凝聚到纤维中的数量相等。当外界条件发生变化时, 平衡被破坏, 又要达到一个新的平衡。这种吸湿与放湿的情况对纺织生产和研究织物服用性能都非常重要。

试验条件和方法: (吸湿过程)

- (1) 试样与仪器 长度为 38mm 的甲壳素纤维样品、粘胶纤维、竹纤维。

所用仪器为 Y802 恒温烘箱, YG751 恒温恒湿箱, 最大量程为 200g (分度值为 0.001g) 的电子天平。

(2) 试验条件 在温度为  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , 相对湿度为  $65 \pm 3\%$  的恒温恒湿室内。

(3) 试验过程 将经过烘干的试样进行称重记下初始重量即纤维的干重  $G_0$ , 然后放入达到平衡的恒温恒湿箱中吸湿, 每 30 分钟称重一次直至达到平衡。

放湿试验过程与吸湿相同, 只是先将试样放在相对湿度为 100% 的环境中放置一段时间达到吸湿平衡。由于我们条件的限制, 无法将此条件下的试样保持好, 故采用浸湿的方法。

试验结果分析:

#### ① 回归方程的建立

根据纤维吸湿平衡原理, 我们可以将纤维吸湿现象作简易假设, 即假设水分子通过空气扩散逐渐到达纤维之间及纤维内部而吸湿。如果在给定介质中水分子浓度各处是变化着的, 则水分子将从高浓度区向低浓度区扩散或渗透, 直到水分子浓度分布均匀为止。费克方程给出扩散物质通过面积为  $A$  的垂直于浓度梯度  $\frac{\partial c}{\partial x}$  的平面时的质量转移速率  $d_m/d_t$  如下<sup>[31]</sup>:

$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{\partial c}{\partial x} \quad 3- (1)$$

式中  $D$  为扩散系数。

对于本试验, 水分子向纤维扩散的情况可简单地用下列模型表示 (如图 3.4 所示)。即其效应相当于水分从浓度  $C_0$  的无限源 (恒温恒湿箱) 向在时刻  $t$  时平均浓度为  $C$  的接受体 (纤维) 扩散的情形<sup>[31]</sup>。在这种情况下存在下面的关系式:

$$\frac{dc}{dt} \propto \frac{dm}{dt} \propto \left( -\frac{dc}{dx} \right) \propto [-(c - c_0)] \quad 3- (2)$$

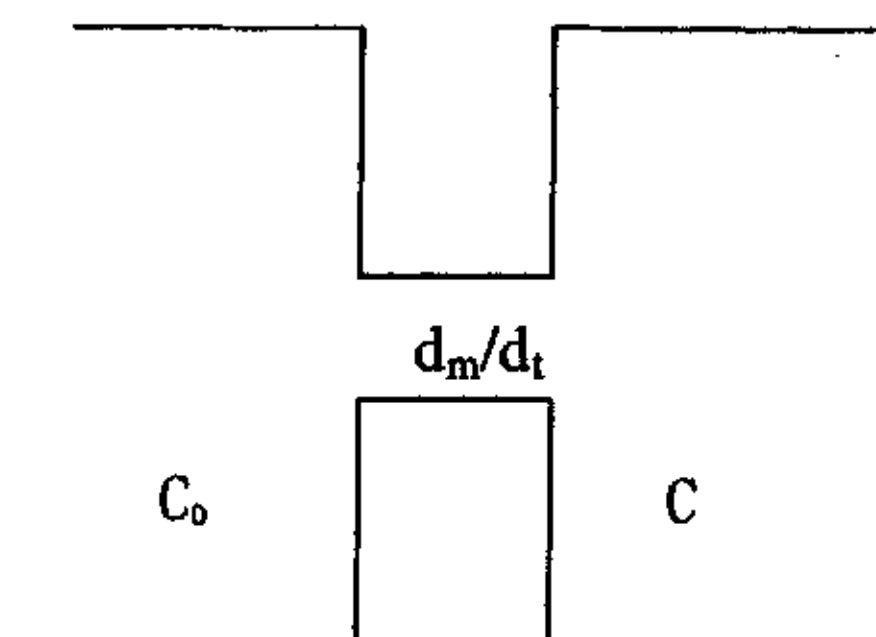


图 3.3 水分子的扩散模型

Fig.3.4 Diffusion model of H<sub>2</sub>O molecular

或者  $\frac{dc}{c_0 - c} = \frac{dt}{\tau}$

式中,  $\tau$  为一常数。



假定初始条件  $t=0$  时,  $c=0$ ; 则对上式积分得:

$$-\ln c(c_0 - c) = \frac{t}{\tau} - \ln c_0 \quad 3- (3)$$

从而

$$c = c_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad 3- (4)$$

可以得出,在上述假定的条件下纤维吸湿(或放湿)的理论曲线(在平衡过程中回潮率和时间的关系曲线)应该是一指数曲线。因此,我们可以选择回潮率对时间的回归方程的通式为

$$w = a + be^{-ct} \quad 3- (5)$$

## ② 回归系数的确定<sup>[32]</sup>

由上可值,式 3- (5) 为一非线性回归方程,我们对此式进行线性化后,可得到  $a, b, c$  的估计值  $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ , 从而得出经验回归方程:

$$\hat{w} = \hat{a} + \hat{b}e^{-\hat{c}t}$$

实际上,对于第  $i$  对数据,有  $\hat{w}_i = \hat{a} + \hat{b}e^{-\hat{c}t_i}$

对于第  $(i+1)$  对数据,  $t_i$  有了一个增量  $\Delta$ , 变成  $t_{i+1}$ , 而  $w_i$  应变成  $w_{i+1}$ , 即有

$$\hat{w}_{i+1} = \hat{a} + \hat{b}e^{-\hat{c}_{i+1}} = \hat{a} + \hat{b}e^{-\hat{c}(t_i + \Delta)} = \hat{a} + \hat{b}e^{-\hat{c}_i} \cdot e^{-\hat{c}\Delta}$$

$$\text{因 } \hat{b}e^{-\hat{c}_i} = \hat{w} - \hat{a} \approx w_i - \hat{a}$$

$$\text{故 } \hat{w}_{i+1} = \hat{a} + (w_i - \hat{a})e^{-\hat{c}\Delta} = \hat{a}(1 - e^{-\hat{c}\Delta}) + w_i e^{-\hat{c}\Delta}$$

$$\text{令 } \hat{a}(1 - e^{-\hat{c}\Delta}) = A, \quad e^{-\hat{c}\Delta} = B$$

$$\text{则 } \hat{w}_{i+1} = A + Bw_i$$

上式是  $w_{i+1}$  与  $w_i$  间的直线方程, 故可用  $w$  的实验数据通过一元线性回归分析方法可求出系数  $B$  的值, 继而有  $B = e^{-\hat{c}\Delta}$  求得  $\hat{c}$  的值, 然后以  $e^{-\hat{c}\Delta}$  为新的变量  $T$ , 即令  $T = e^{-\hat{c}\Delta}$ , 则原回归方程式变成

$$\hat{w} = \hat{a} + \hat{b}T \quad 3- (6)$$

先求  $\hat{c}$  的值 (以甲壳素纤维吸湿过程为例)

在表 3.4 中,  $t$  按等差数列由小到大排列 ( $\Delta=30$  分钟)。B 值的确定根据  $W_i$  与  $W_{i+1}$  线性回归关系, 利用最小二乘法计算,  $W_i$  与  $W_{i+1}$  的对应关系如表 3.5 所示。

$$n=23$$

$$B = \frac{n \sum (w_i \times w_{i+1}) - \sum w_i \sum w_{i+1}}{n \sum w_i^2 - (\sum w_i)^2} = \frac{23 \times 2718.4967 - 240.30 \times 251.86}{23 \times 2624.4484 - 240.30^2} = 0.7652$$

有公式  $B = e^{-\hat{c}\Delta}$  可得,

$$\hat{c} = -\frac{1}{\Delta} \ln B = -\frac{1}{30} \times (-0.3520) = 0.011733$$

$$\text{令 } T = e^{-0.011733t}$$

$$\text{则 } \hat{w} = \hat{a} + \hat{b}T$$

再由最小二乘法, 求得:

$$\begin{aligned} \hat{b} &= \frac{n \sum Tw - \sum T \sum w}{n \sum T^2 - (\sum T)^2} = \frac{24 \times 17.2864 - 3.41256 \times 252.16}{24 \times 1.98762 - (3.40634)^2} \\ &= -12.345 \end{aligned}$$

$$\hat{a} = \bar{w} - \hat{b}\bar{T} = 11.56 - 12.345 \times 0.1228 = 10.04$$

由此我们可以得出甲壳素纤维在吸湿过程中回潮率与时间的经验回归方程是:

$$\hat{w} = 12.049 - 12.34e^{-0.011733t} \quad 3-(7)$$

同理我们可得放湿过程的经验回归方程式:

$$\hat{w} = 14.491 + 12.167e^{-0.009368t} \quad 3-(8)$$

表 3.4 甲壳素纤维在标准状态下的时间与回潮率的关系

Table 3.4 Relation between Time and Moisture Regain of Chitin Fiber under the Standard Condition

次 数	时间 t (分)	吸湿过程		放湿过程	
		重量 G (g)	回潮率 (%)	重量 G (g)	回潮率 (%)
1	0	2.0043	0	5.7905	28.62
2	30	2.0856	4.06	5.6928	26.45
3	60	2.1374	6.64	5.5298	22.83
4	90	2.2136	10.49	5.4438	20.92
5	120	2.2258	11.05	5.3736	19.36
6	150	2.2302	11.28	5.3214	18.2
7	180	2.2346	11.49	5.2817	17.32
8	210	2.2353	11.52	5.2579	16.79
9	240	2.236	11.56	5.2511	16.64
10	270	2.2378	11.64	5.2079	15.68

11	300	2.24	11.76	5.1805	15.07
12	330	2.2375	11.63	5.1764	14.98
13	360	2.239	11.71	5.1633	14.69
14	390	2.2364	11.58	5.1305	14.32
15	420	2.2355	11.54	5.1169	13.66
16	450	2.236	11.56	5.1224	13.78
17	480	2.2361	11.56	5.1296	13.95
18	510	2.2361	11.56	5.1273	13.89
19	540	2.2358	11.55	5.1179	13.68
20	570	2.2346	11.49	5.1062	13.42
21	600	2.2353	11.52	5.1048	13.39
22	630	2.2361	11.56	5.0972	13.22
23	660	2.2358	11.55	5.0953	13.18
24	690	2.236	11.56	5.0953	13.18

表 3.5  $W_i$  与  $W_{i+1}$  的对应关系Table 3.5 Relation between  $W_i$  and  $W_{i+1}$ 

次数	$W_i$	$W_{i+1}$	$W_i * W_{i+1}$	$W_i^2$
1	0	4.06	0	0
2	4.06	6.64	26.9584	16.4836
3	6.64	10.49	69.6536	44.0896
4	10.49	11.05	115.9145	110.0401
5	11.05	11.28	124.644	122.1025
6	11.28	11.49	129.6072	127.2384
7	11.49	11.52	132.3648	132.0201
8	11.52	11.56	133.1712	132.7104
9	11.56	11.64	134.5584	133.6336
10	11.64	11.76	136.8864	135.4896
11	11.76	11.63	136.7688	138.2976
12	11.63	11.71	136.1873	135.2569
13	11.71	11.58	135.6018	137.1241
14	11.58	11.54	133.6332	134.0964
15	11.54	11.56	133.4024	133.1716
16	11.56	11.56	133.6336	133.6336
17	11.56	11.56	133.6336	133.6336
18	11.56	11.55	133.518	133.6336
19	11.55	11.49	132.7095	133.4025
20	11.49	11.52	132.3648	133.0201

21	11.52	11.56	133.1712	132.7104
22	11.56	11.55	133.518	133.6336
23	11.55	11.56	133.518	133.4025
和	240.3	251.86	2718.4967	2624.4484

### ③ 相关系数的计算

我们运用相关系数来衡量曲线与实测值的相关性，相关系数根据下式 3- (9) 计算<sup>[32]</sup>，

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (w_i - \hat{w}_i)^2}{\sum (w_i - \bar{w})^2} \quad 3- (9)$$

通过此式计算得，甲壳素纤维的放湿相关系数为 0.9964，吸湿曲线的相关系数为 0.9948。根据所得的经验回归方程我们可以估计某一时刻该纤维的大体的回潮率。

图 3.5 是甲壳素纤维在吸湿、放湿过程中，回潮率与时间的经验曲线和散点图。

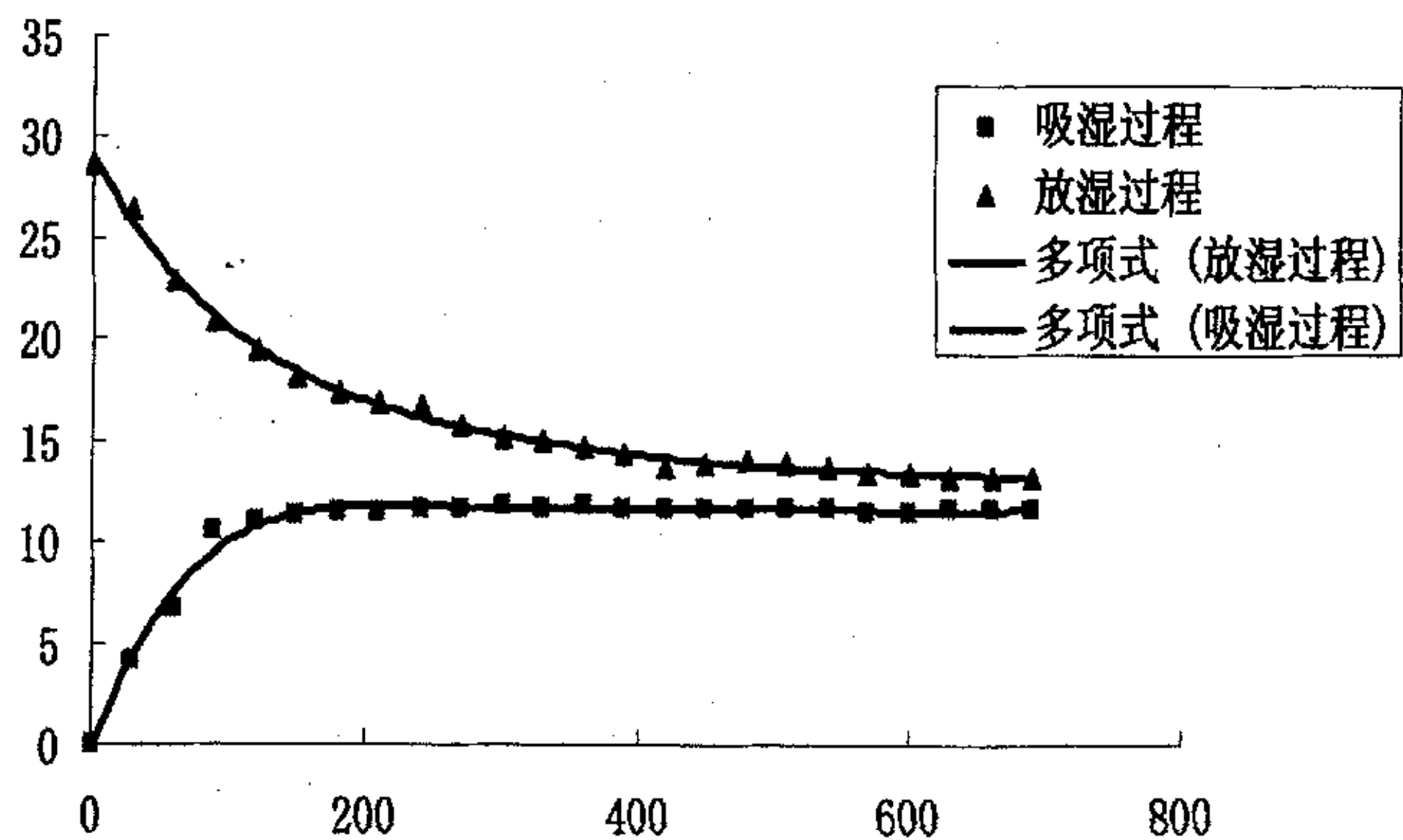


图 3.5 甲壳素纤维吸放湿过程时间与回潮率的关系

Fig.3.5 Relation between Time and Moisture Regain of Regenerated Chitin Fiber during Moisture Absorption and Moisture Evaporation

从图 3.5 及表 3.5 可以看出,甲壳素纤维在吸湿放湿过程中,最终平衡回潮率分别为 11.56%和 13.18%,其吸湿放湿性能优良。甲壳素纤维的吸、放湿速率较大,在达到 5 小时时纤维就基本趋于平衡了。因此,甲壳素纤维对外界环境的温湿度变化的敏感程度较大,这一点在生产中是很重要的。如果车间湿度控制不好,过高或过低会使得甲壳素纤维过快地吸湿或放湿。根据纤维回潮与摩擦系数的理论关系,纤维回潮率过高会使得纤维容易粘结、缠绕锡林刺辊等部件。而车间过低的湿度会使得纤维很快放湿,则会产生静电和飞毛。这就要求在甲壳素纤维加工成半成品或成品的过程中,要严格控制好车间的温湿度<sup>[33]</sup>。

同时,测定普通粘胶纤维和再生竹纤维在标准状态下的时间与回潮率的关系,测定方法与数据处理同于甲壳素纤维。普通粘胶纤维的吸湿、放湿回潮分别为 12.51%和 14.49%;竹纤维的分别为 11.95%和 14.19%。从测定结果看出,甲壳素纤维和再生竹纤维的吸湿、放湿平衡回潮率均低于普通粘胶纤维,即在平衡状态下前两者的保水率较低。所以相对粘胶纤维来说,在相同条件下,甲壳素纤维和再生竹纤维比较干爽,织物较为舒适。甲壳素纤维良好的吸湿放湿性能是这种新型纤维舒适性的一个重要方面。



## 第四章 甲壳素纤维染色性能初探

甲壳素是一种带正电荷的碱性多糖，可称为聚乙酰氨基葡萄糖。它可以看作是纤维素大分子中碳 2 位上的羟基 ( $-OH$ ) 被乙酰氨基 ( $-NHCOCH_3$ ) 或氨基 ( $-NH_2$ ) 取代后的产物，分子间存在  $-O-H\cdots\cdots O-$  型及  $-N-H\cdots\cdots O-$  型的强氢键作用。根据甲壳素纤维的分子结构组成，我们选用直接染料和活性染料对其染色性能进行实验测试分析。

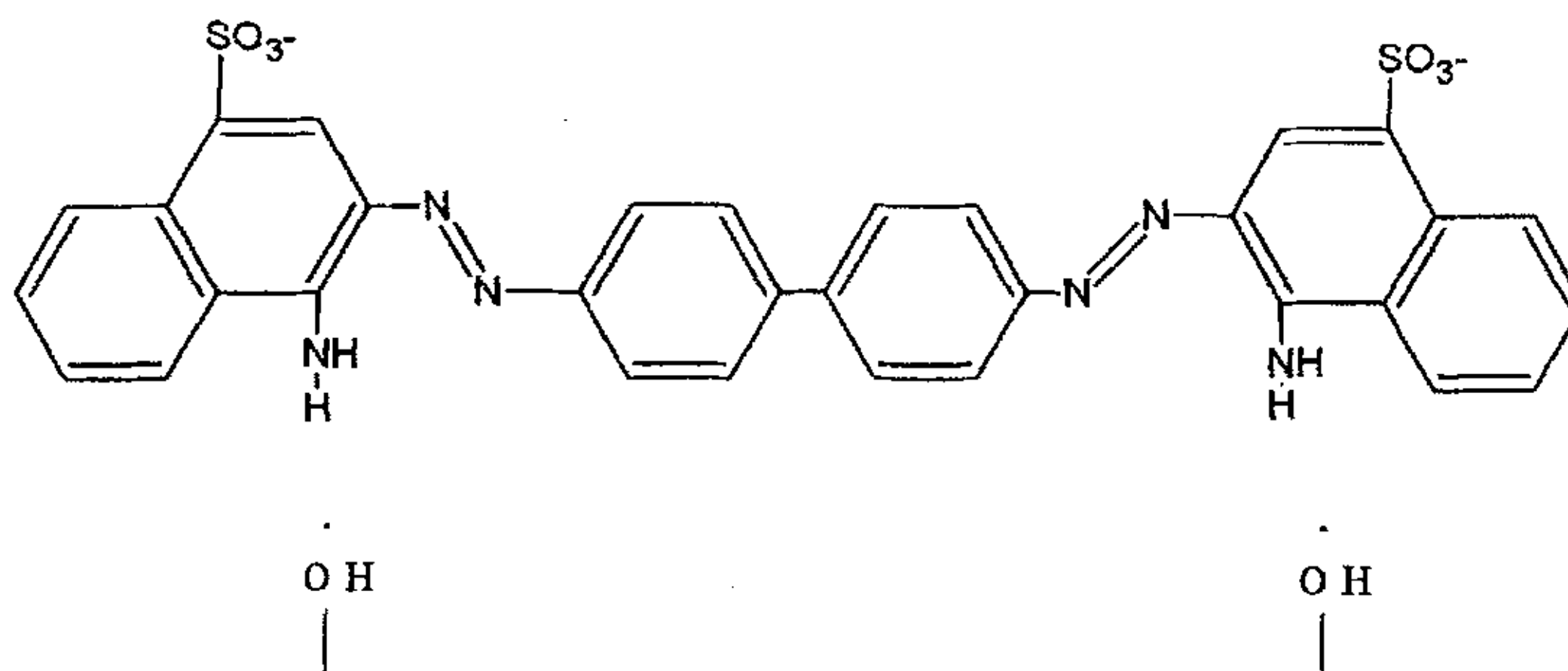
### 4.1 直接染料对甲壳素纤维的染色

#### 4.1.1 直接染料的分子结构特征和染色特点

直接染料具有狭长、同平面的共轭结构，绝大部分都带有能够形成氢基的基团（例如羟基、氨基、偶氮基等）。直接染料分子结构呈线型，具有同平面性。染料分子结构上具有氨基、羟基、偶氮基和酰氨基等，能与纤维素分子上的羟基形成氢键和以范德华力结合，使染料对纤维素纤维具有直接性<sup>[34]</sup>。直接染料的直接性，还往往随着染料结构中共轭双键和极性基团的增加而提高。

直接染料能溶于水，分子中大都有磺酸基、羧基等可溶性基团，能直接上染纤维素纤维，因此而得名。直接染料色谱齐全，染色方法简便，价格也较为便宜，主要用于棉型织物的染色和印花，羊毛和丝织物的染色和印花中也有应用。

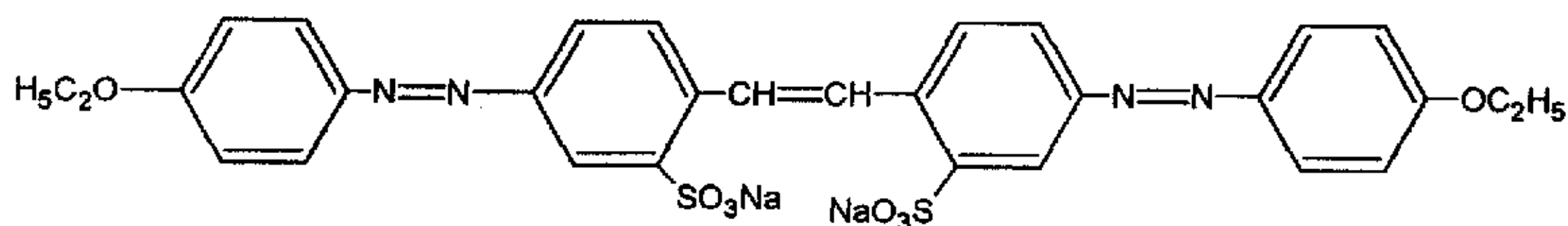
直接染料上染纤维后，染料上的极性基团和纤维素分子上的羟基会形成氢键结合：



纤维素分子

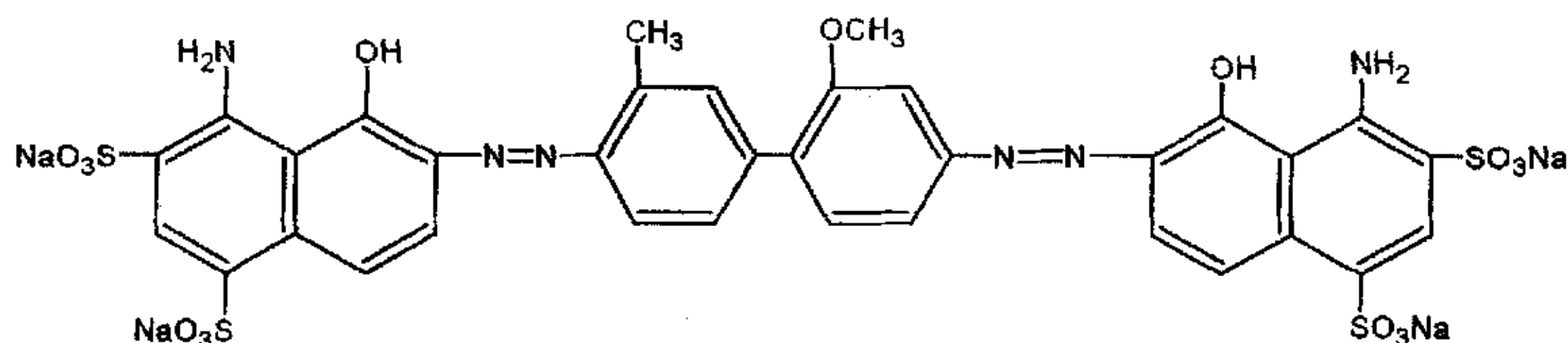
直接染料按照它们对纤维素纤维上染性能的不同，可以分为以下三类。

- 1) 匀染性染料：移染性能良好，容易染得均匀的色泽，但它们的水洗牢度较低，如直接冻黄 G，其结构式如下：

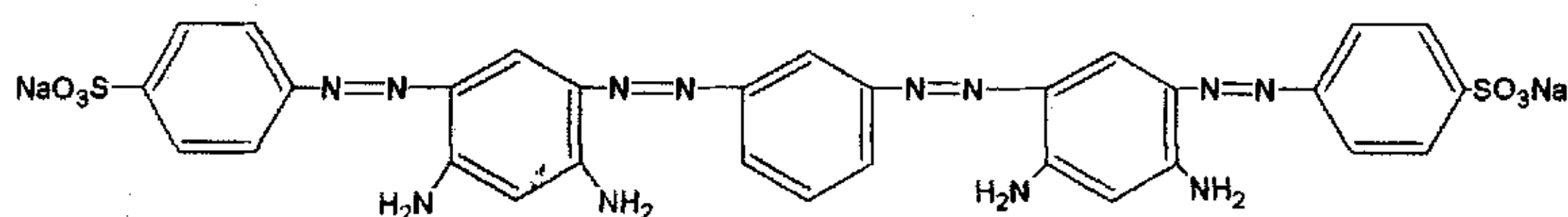


- 2) 盐效应染料：移染性能较差，如果上染不匀，难以通过移染加以纠正，但水洗牢度较好，染料中需加食盐，增加染料的上染，控制上染过程，使染色均匀。如天蓝 EF。

其结构式如下：



- 3) 温度效应染料：染浴中不需加入食盐就能达到较高的上染百分率。这类染料可通过控制升温速度来控制上染过程，获得均匀的染色效果，如直接黄棕 3G，其结构式如下：



直接染料的上染可以利用温度和盐效应加以控制。各种直接染料的上染速率的差异是比较大的，因而它们需在一定的时间内达到最高的上染百分率，所需的温度也随品种而有所不同，如果固定上染时间，将直接染料在加有适量食盐的染浴中以不同温度上染，可以发现有的染料上染速率比较高，在比较低的温度就可以达到上染百分率高峰<sup>[34]</sup>；有的染料则需要较高的温度才能在规定时间内达到上染高峰，它们的上染速率比较低。

#### 4.1.2 甲壳素纤维直接染料的染色工艺

针对甲壳素纤维的结构和性能,先用直接染料对甲壳素纤维进行染色。选用的纤维材料为 0.96dtex 的甲壳素纤维,粘胶纤维和棉纤维。染料为直接大红 4BS,直接绿,直接黑 G,直接冻黄等。

参照棉织物的染色工艺<sup>[36]</sup>,制定甲壳素纤维直接染料的染色工艺如下:

染色操作:

将纤维用温水浸渍后,将织物挤干,待染液升温至 40℃,将纤维置于染浴中,在染色开始 15min 内升温至 90℃,加入一半规定量的食盐,在此温度下染 15min,加入剩余的食盐,再染 15min,染毕取出试样,用少量温水多次倾倒洗涤。

注:1. 以上被染纤维是甲壳素纤维时,各染浴加入两滴 JFC,目的是使染料更好的渗透到纤维内部,提高匀染性。

2. 以上染色残液,洗涤液,皂煮液合并,冲洗至一定体积,待测固色率。

按上述染色方法分别用活性染料和直接染料对甲壳素纤维和粘胶纤维同浴染色。对三种纤维的固色率进行测试。各项性能指标测试见下文实验结果。

表 4.1 直接染料的固色率

Table 4.1 Fixation yield of directive dyes

染料	最大吸收波长 nm	染料浓度 % (相对于织物)	纤维								
			甲壳素纤维			粘胶/甲壳素纤维			粘胶纤维		
			1	2	4	1	2	4	1	2	4
直接大红 4BS	510		90.9	96.6	96.9	92.6	67.7	44.5	92.8	77	46.4
直接绿	622		84.8	92.4	95.9	76.4	75.6	65.3	79.7	78	68.4
直接黑 G	490	固	75.4	87.8	79.3	79.6	76.9	65.2	80.7	70.8	67.6
直接冻黄 G	398	色	88.7	95	94.3	64.6	81.2	67.1	79.4	85.2	63.5
直接翠蓝 GL	610	率 (%)	80.8	81.4	88	18.4	13.9	11	18.1	13.9	12.4

直接 绸 蓝	550	86.1	91.6	93.9	97	96.4	95	97.3	96.4	94.8
2R										
直接橙 G	554	81	90.8	93.6	99.5	99	79.5	99.1	97.2	68
直接灰 D	622	58.8	80.4	82.9	76.4	74.6	66.9	72.8	64.5	69.8

对于直接染料, 甲壳素与其它几种纤维的固色率与染料浓度的关系见图 4. 1~图 4. 5。

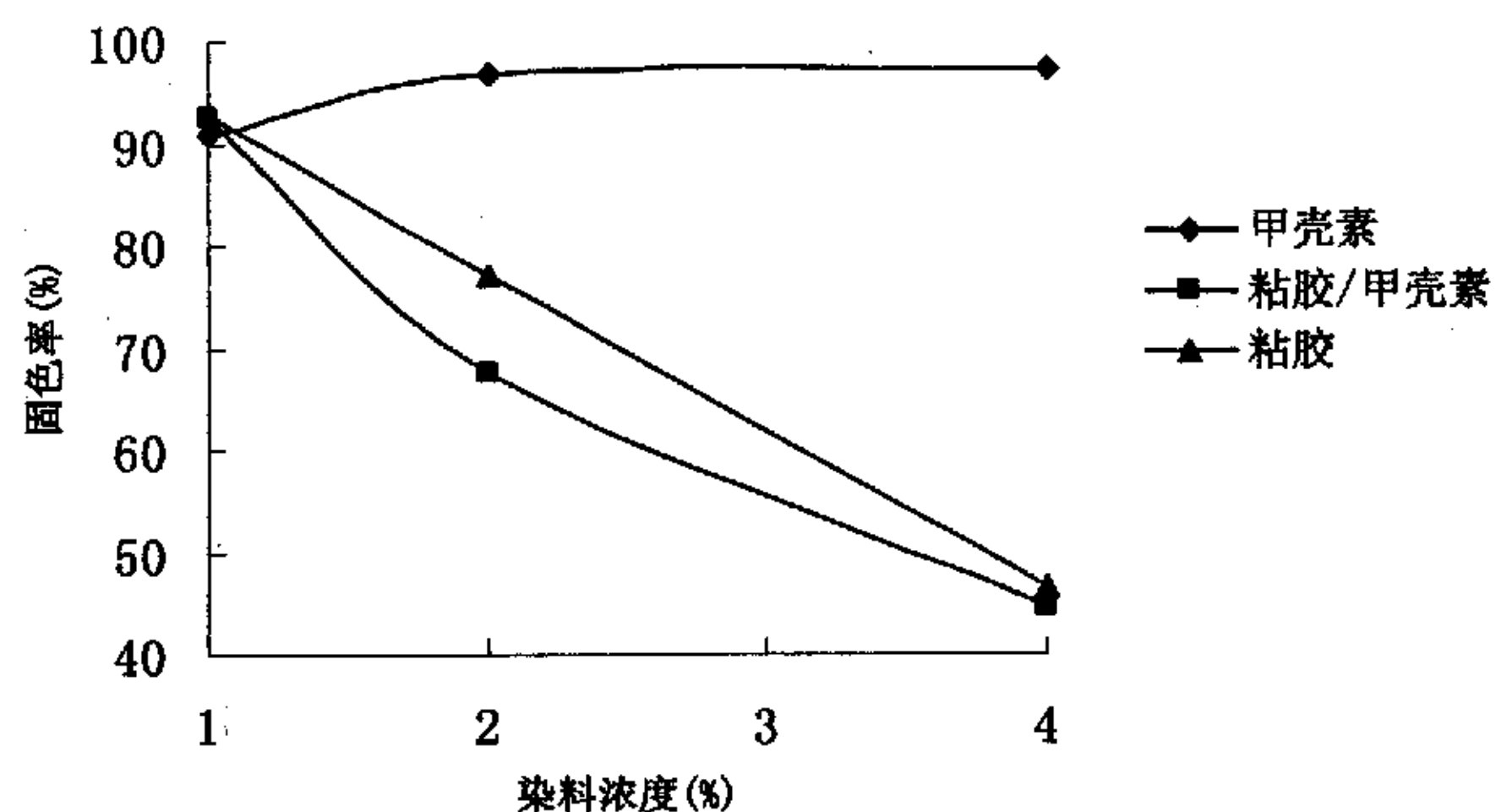


图 4. 1 直接大红 4BS 固色率随染料浓度变化曲线

Fig.4.1 Dynamic curve of direct dyes 4BS fixation yield with the concentration

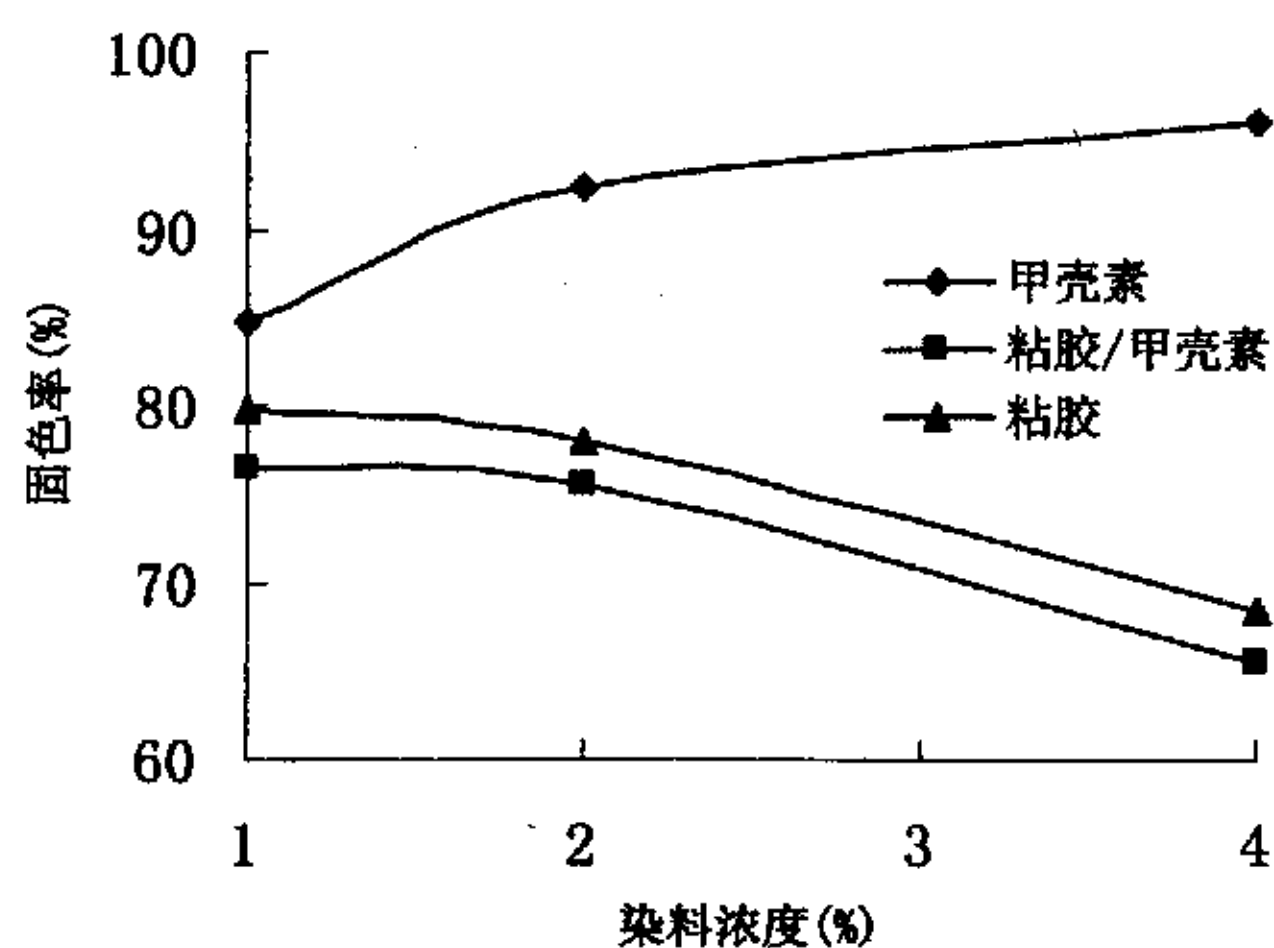


图 4. 2 直接绿固色率随染料浓度变化曲线

Fig.4.2 Dynamic curve of direct dyes green fixation yield with the concentration

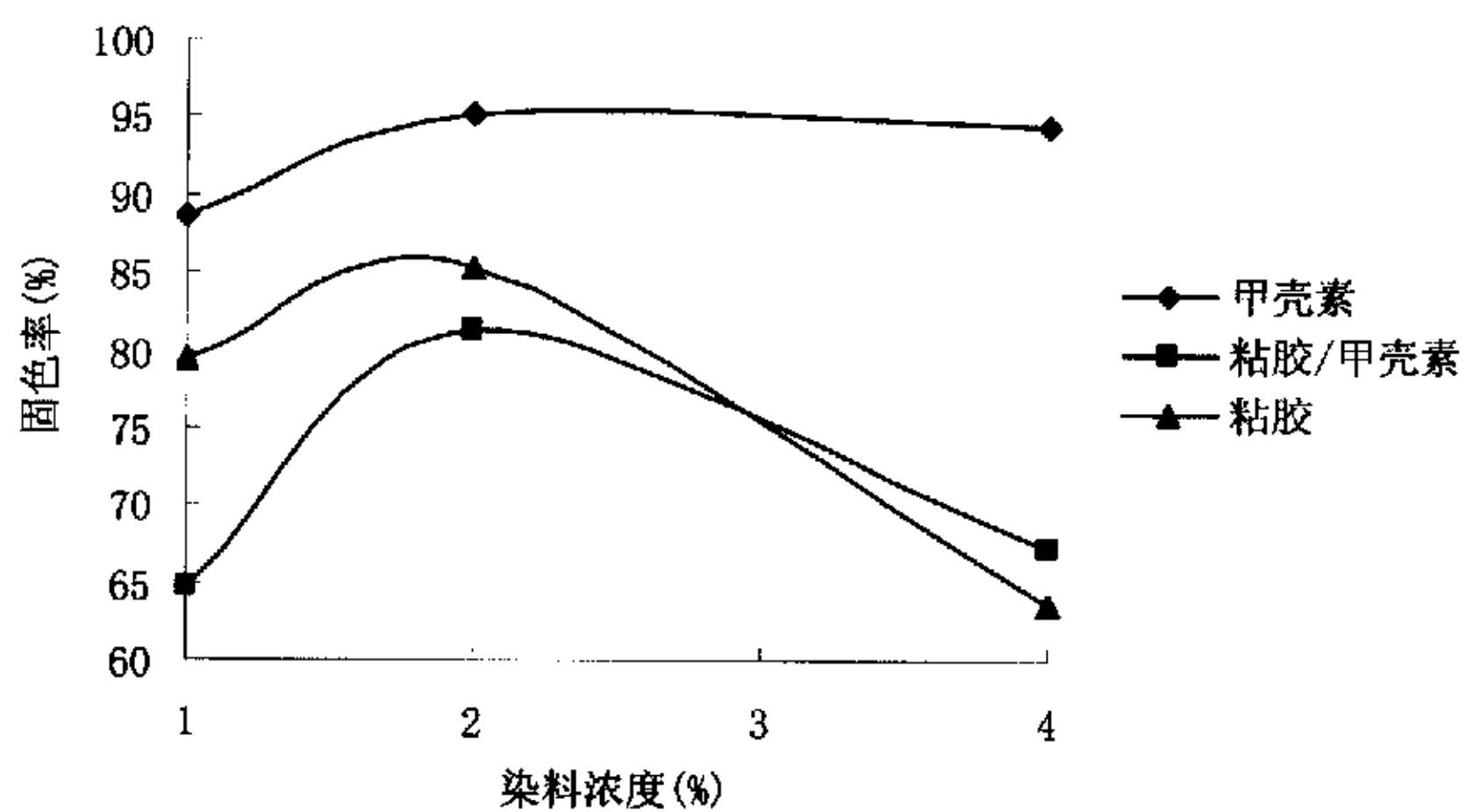


图 4.3 直接冻黄 G 固色率随染料浓度变化曲线

Fig.4.3 Dynamic curve of Chrysophenine G fixation yield with the concentration

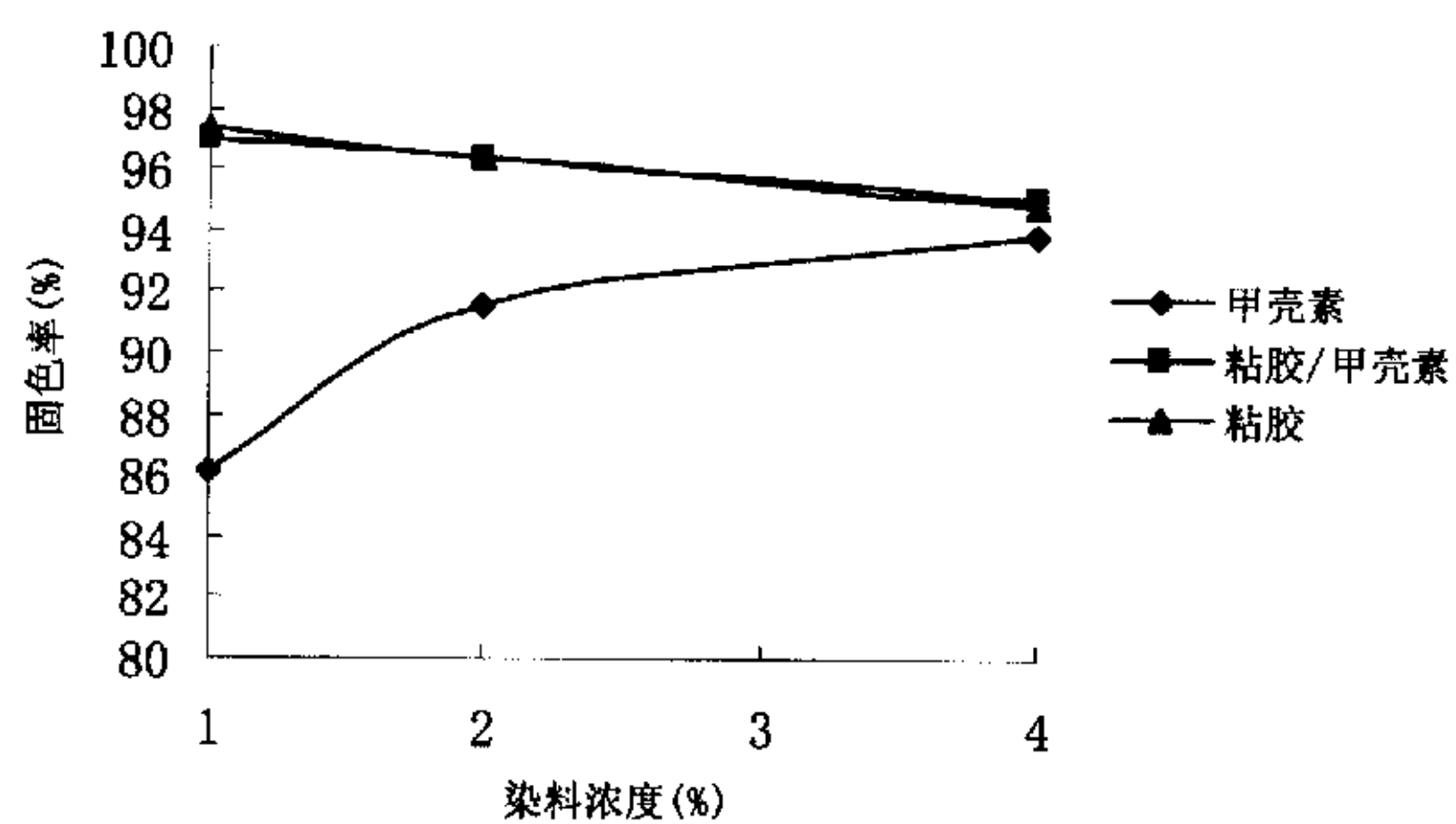


图 4.4 直接稠蓝 2R 固色率随染料浓度变化曲线

Fig.4.4 Dynamic curve of direct dyes blue fixation yield with the concentration

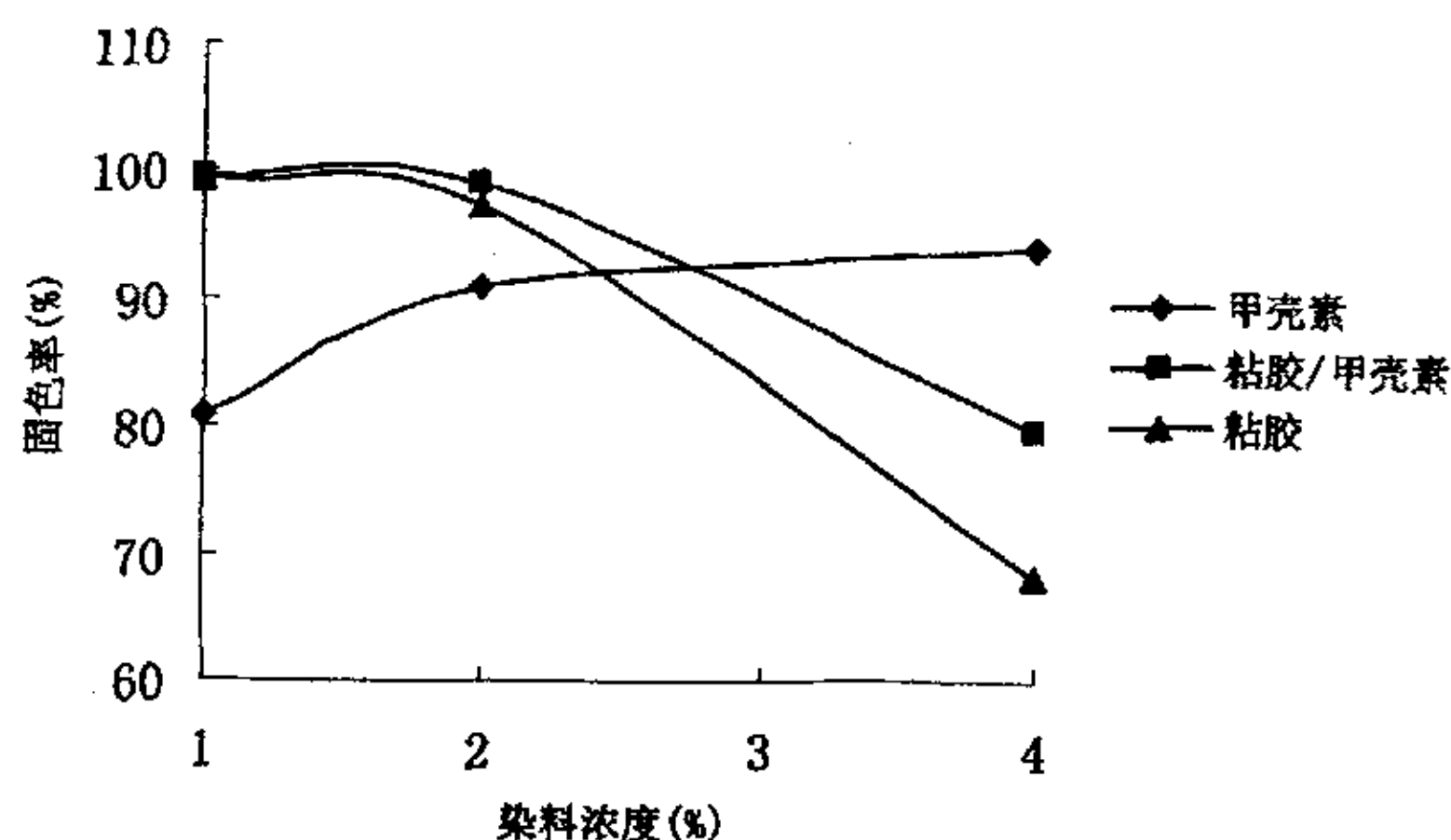


图 4.5 直接橙 g 固色率随染料浓度变化曲线

Fig. 4.5 Dynamic curve of direct Orange g fixation yield with the concentration

直接染料上染甲壳素纤维，固色率比粘胶或是粘胶混纺纤维要高。直接大红4BS、直接绿、直接翠蓝GL所染甲壳素纤维与后两种纤维相比有明显高的固色率。直接黑G、直接冻黄G、直接稠蓝2R、直接橙g、直接灰D则相差不大。

染料与染料相比，直接稠蓝2R有最高的固色率。对甲壳素纤维而言，大红4BS、直接绿、直接翠蓝GL、直接稠蓝2R、直接橙g、直接灰D随染料浓度升高而升高，直接黑G、直接冻黄G在染料浓度为2%时固色率最高。对粘胶/甲壳素纤维而言，没有一种染料的固色率是随染料浓度的升高而升高的，直接黑G、直接冻黄G在染料浓度为2%时固色率最高。对粘胶纤维而言，除了直接冻黄G是在染料浓度为2%时固色率最高，直接灰D在染料浓度为1%时为最高之外，其余染料品种的固色率都是随染料浓度升高而降低的<sup>[36]</sup>。

由此可以看出，不管哪种直接染料，对甲壳素纤维而言，固色率是随染料浓度升高而升高的。对粘胶、甲壳素/粘胶混纺纤维而言，固色率则是随染料浓度升高而降低的。对直接黑G和直接冻黄G两种染料而言，不管哪种纤维都是在染料浓度为2%时有最高的固色率。直接翠蓝GL对粘胶/甲壳素纤维和粘胶纤维的固色率特别低。

直接染料结构上具有氨基、羟基、偶氮基和酰氨基等，能与甲壳素分子上的羟基形成氢键和范德华力结合，使染料对甲壳素纤维也具有直接性。直接染料在水中离解成色素阴离子和钠离子 ( $\text{DSO}_3^-$  和  $\text{Na}^+$ )，甲壳素纤维带正电荷，带负电



荷的色素离子和纤维之间会产生引力，上染时可以增加染料的上染量，有一定的促染作用。食盐或元明粉对不同染料的上染的影响各不相同；另外，温度的不同也会对染料的上染产生一定的影响。因而，在实际生产应用中，可根据不同的染料对甲壳素纤维或是混纺纤维选择一定的染色工艺。

如果是甲壳素纤维与棉或粘胶纤维混纺，对于直接染料，虽然有一部分染料是随着浓度的增加固色率有所升高，但为使得甲壳素纤维与棉或粘胶纤维总体上保持最佳的固色率，应调至染料浓度为 2%，同时加入一定量的食盐或元明粉。

## 4.2 活性染料及其对甲壳素纤维的染色性能

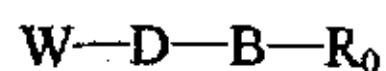
### 4.2.1 活性染料类型及染色性能

活性染料是水溶性染料，分子中含有活性基团，能在弱碱的条件下和纤维素分子上的羟基发生共价键结合。活性染料的日晒牢度一般较佳，而且色泽鲜艳，色谱齐全，得色均匀，使用方便，主要用于棉和真丝绸的染色。

一般染料与纤维结合主要靠氢键和范德华力，因此和纤维结合得不够牢固，因而牢度较差。活性染料的特点是和纤维上某些基团发生化学反应而形成共价键，染料与纤维成为同一个大分子，因而大大提高了被染织物的牢度，特别是湿处理牢度较好，而且色谱齐全，色泽鲜艳，使用方便，成本低廉，目前已成为主要的染料品种。

活性染料的母体结构一般为酸性染料类型，属偶氮结构的主要有黄、橙、红色；属蒽醌结构的主要为蓝色<sup>[36]</sup>。近年来，活性染料新品种发展较快，生产了许多各种类型活性基的活性染料，还发展了专供羊毛、锦纶染色的活性染料。活性染料是我国目前染料中生产量较多，染色性能较好和适用范围较广的染料。

活性染料结构与其他染料不同，可用下述通式表示：



式中：D——发色体或母体染料；

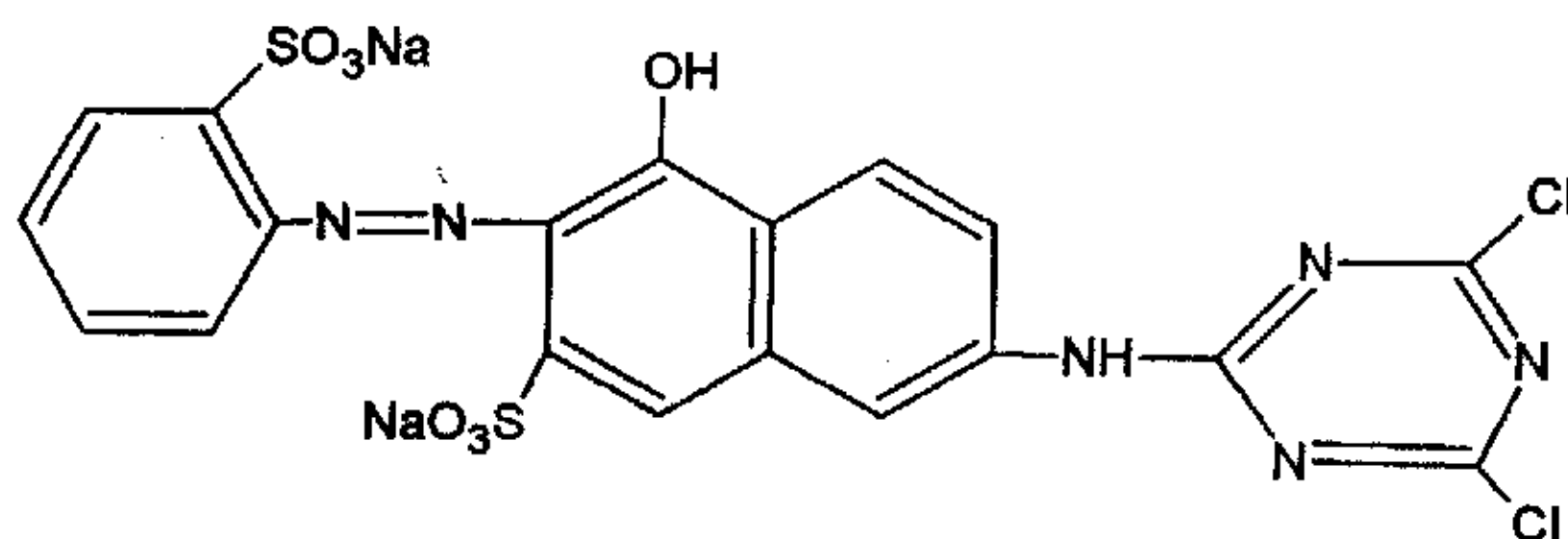
B——活性基与发色体的连接基

R<sub>0</sub>——活性基团

W——水溶性基团

具有一个（或两个）可与纤维反应形成共价键结合的活性基，是活性染料的主要结构特点。根据活性染料分子结构上活性基团的不同，常用的活性染料可以分为以下几类：

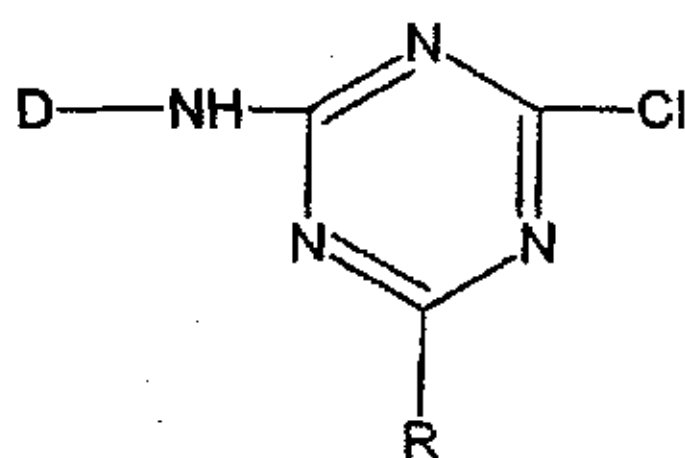
- 1) 二氯均三嗪型活性染料（简称 X 型活性染料） 这类染料因它的活性基团是二氯均三嗪而得名。它的活性基团上有两个氯原子，染料的化学性质活泼，反应能力强，能在室温碱性介质中和纤维素纤维发生反应。下式所示为一个具有二氯均三嗪的活性染料。

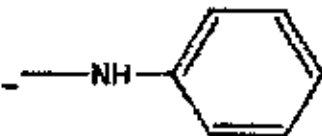


活性橙 X—G

X 型活性染料化学性质活泼，反应能力较强，容易水解。染色时，先把染料溶解在水中，加入所需半量元明粉（总量为 10~60g/L），继续染色 15 分钟。然后加入固色剂纯碱或磷酸三钠（5~20g/L）继续染色，此时又有部分染料上染纤维，吸附在纤维上的染料与纤维发生共价键结合而固着在纤维上。

- 2) 一氯均三嗪型活性染料（简称 K 型活性染料） K 型活性染料化学活泼性较低，必须在较高温度下才能与纤维素纤维发生反应，染液也比较稳定。K 型活性染料简化通式如下表示：



式中 D 为母体染料；—NH—为联接基；R 为—NH<sub>2</sub>、等基团。

K 型活性染料反应活泼性较 X 型活性染料低。因此，K 型染料和纤维反应

所需温度较高,一般为 75~95℃,并用纯碱或磷酸三钠做固色剂。

- 3) 乙烯砷型活性染料(KN 型活性染料) 这类活性染料活性基团为  $\beta$ -羟基乙砷硫酸酯,化学活泼性介于 X 型和 K 型活性染料之间,宜在 60℃温度下较弱的碱性介质中染色。染料的简化通式为  $D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 。
- 4) 双活性基活性染料(M 型活性染料) 这类活性染料上有两个活性基团,如两个卤代均三嗪活性基团等。

活性染料的染色方法和染色条件,根据染料的反应活泼性和上染性能而定。活性染料浸染纤维素纤维如同直接染料浸染纤维素纤维一样,都需要加入食盐或元明粉,使起促染作用,但活性染料所需食盐或元明粉,要比直接染料使用的多。

活性染料的浸染工艺是分两个阶段进行的<sup>[37]</sup>,第一个阶段,在接近中性的染浴中使染料尽可能均匀的上染到纤维上;第二阶段,当染料上染到接近于平衡时加入碱剂,提高染液的 PH 值,加快染料和纤维的反应,这时染料和纤维发生共价键的结合,破坏原来已经达到的吸附平衡,染浴中又会有部分染料上染到纤维上。常用碱剂是纯碱、磷酸三钠和小苏打,低反应性的染料需用碱性较强的碱剂,反之用碱性较弱的碱剂。反应过程中要消耗部分碱剂,因此碱剂的用量应随染料浓度而变化。

活性染料可上染甲壳素纤维,是由于甲壳素纤维中含有氨基,其反应机理与上染纤维素纤维一样,主要是亲核加成反应和亲核取代反应,但是由于氨基和羟基反应性能和多少的不同,会表现出不同的染色性能,如不同的匀染性和竭染性。

#### 4.2.2 活性染料染色工艺

表 4.1 活性黄 X—R 染色处方

Table 4.1 Dyeing formula of reactive yellow dye X—R

纤维 (g)	氯化钠 (g/l)	磷酸三钠 (g/l)	皂粉 (g/l)	浴比
0.5	20	15	2	1:100

实验步骤:

将试样先浸水并挤干,投入不同染料浓度的染浴中,在 25℃下染色,染至 15min 加入氯化钠,再染 15min,然后将染浴升温至 40℃,加入磷酸三钠固色 30min,染色完毕取出试样,水洗,在 95℃下皂煮 10min,水洗,烘干。

表 4.2 活性艳兰 K—GR

Table 4.2 Dyeing formula of reactive brilliant blue K—GR

纤维 (g)	氯化钠 (g/l)	磷酸三钠 (g/l)	皂粉 (g/l)	浴比
0.5	20	15	2	1:100

实验步骤:

于 60℃下染色 30min (染后 15min 加入食盐),然后升温至 90℃,加入磷酸三钠,固色 30min,染毕取出试样,在同样条件下水洗,皂煮,水洗,烘干。

表 4.3 活性艳兰 KN—R 染色处方

Table 4.3 Dyeing formula of reactive brilliant blue KN—R

纤维 (g)	元明粉 (g/l)	磷酸三钠 (g/l)	皂粉 (g/l)	浴比
0.5	60	6	2	1:100

注: 60℃染色固色。

表 4.4 活性黄 M—5R 染色处方

Table 4.4 Dyeing formula of reactive yellow dye M—5R

纤维 (g)	氯化钠 (g/l)	磷酸三钠 (g/l)	皂粉 (g/l)	浴比
0.5	60	15	2	1:100

注: 60℃吸色, 90℃固色。

表 4.5 Remazol 蓝 RGB 染色处方

Table 4.5 Dyeing formula of Remazol blue RGB

纤维 (g)	氯化钠 (g/l)	纯碱 (g/l)	烧碱 (38BE)	磷酸三钠 (g/l)	皂粉 (g/l)	浴比
0.5	50	5	2	10	2	1:100

通过对多种活性染料染色过程中染色条件的变化,如染料浓度、盐用量、碱剂用量、温度控制、浴比、提升性等的变化,分别测定它们的固色率,并分析出固色率与这些条件的关系曲线,综合比较各工艺,从而总结出各染料对染色工艺的灵敏性,最终给生产厂家和用户提供给各染料的特点,这对活性染料的实际生产应用有重要的意义。

由于实验时间有限,不能对每种条件都加以研究,本实验重点考察染料浓度对染色结果的影响和皂洗的影响。而且只是应用有限的几种染料,通过目测染色差异,对实验用染料加以具体讨论。各种实验条件是相互依赖的,本实验所用工艺均采用活性染料实用手册的最佳工艺,只是将染料浓度在应用范围内加以变换。

表4.6 活性染料的固色率

Table 4.6 Fixation yield of reactive dyes

染料	最大吸收波长 nm	纤维	甲壳素纤维			粘胶/甲壳素纤维			粘胶纤维		
		染料浓度 度%	1	2	4	1	2	4	1	2	4
活性黄 X-R	382	固色率 (%)	67.5	59.8	31.5	65.2	42	30	63.1	38.6	27.8
活性红棕 K-B3R	528		45.5	66.6	62.1	6.4	4.8	16.4	52.1	63	59.2
活性艳兰 K-GR	600		30.5	33.1	35.4	22.6	21.7	20.6	18.4	20.3	17.6

活性艳兰 KN-R	594	(%)	85.9	79.4	79.8	79.1	60.4	60.6	86	82	80.3
活性黄 M-5R	406		44.1	74.6	84.2	41.4	25.3	22.7	53	40.3	28.4
Remazol 蓝 RGB	580		53.2	67.1	78.6	22.2	24	28.9	9.5	10.6	11.2

对于几种活性染料的固色率随浓度变化曲线见下图。

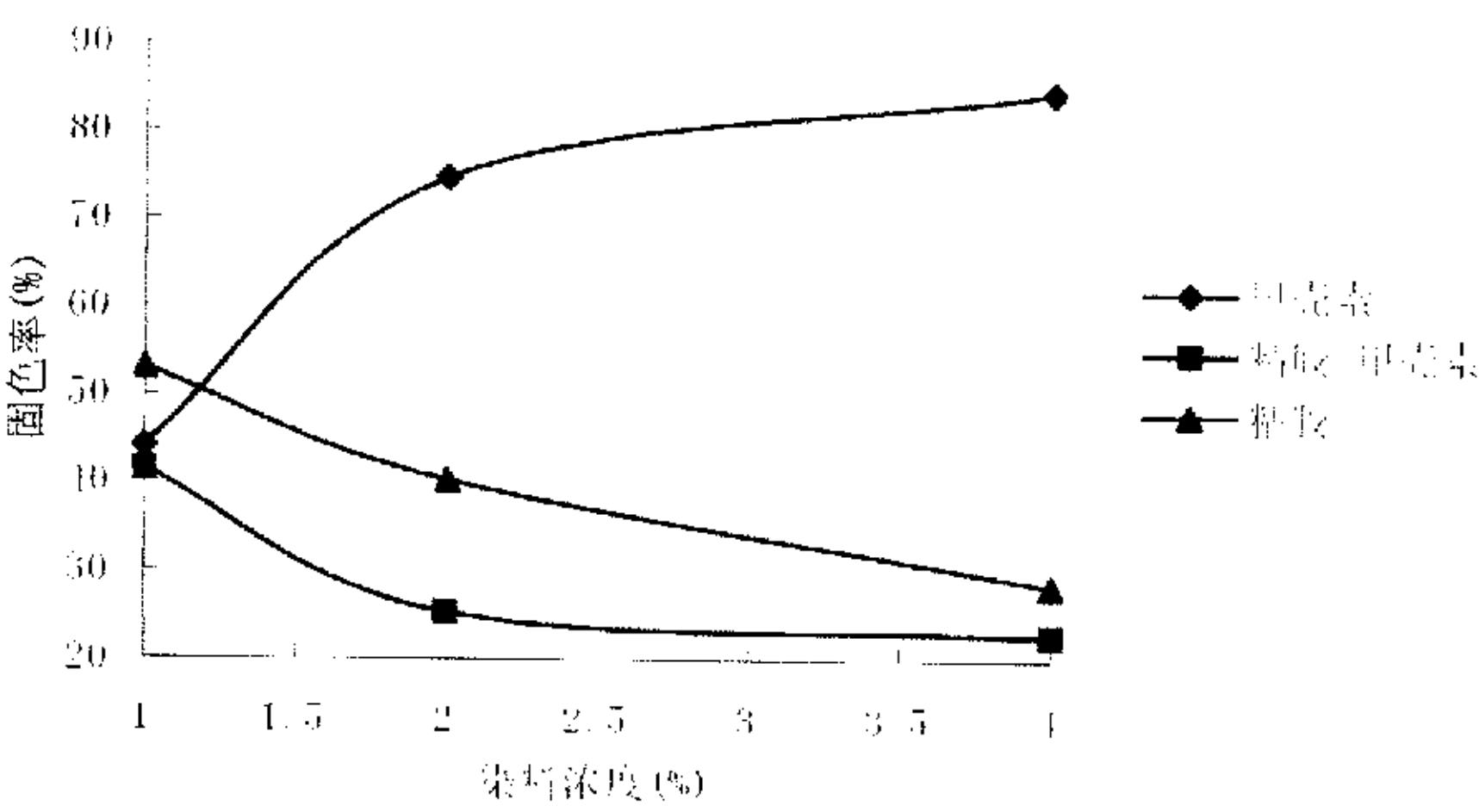


图 4.6 活性黄 M-5R 固色率随染料浓度变化曲线

Fig 4.6 Dynamic curve of reactive yellow M-5R fixation yield with the concentration

不同活性染料的吸光度与吸收波长的关系测试结果见下表。

表4.7 Remazol 蓝 RGB 吸光度与波长关系

Table 4.7 Remazol blue RGB absorbance and wave-length relation

波长 nm	480	520	540	550	560	564	568	570
吸光度 A	0.186	0.256	0.270	0.290	0.300	0.305	0.306	0.312
波长 nm	574	578	580	582	584	600	640	680
吸光度 A	0.313	0.313	0.316	0.307	0.306	0.300	0.195	0.062



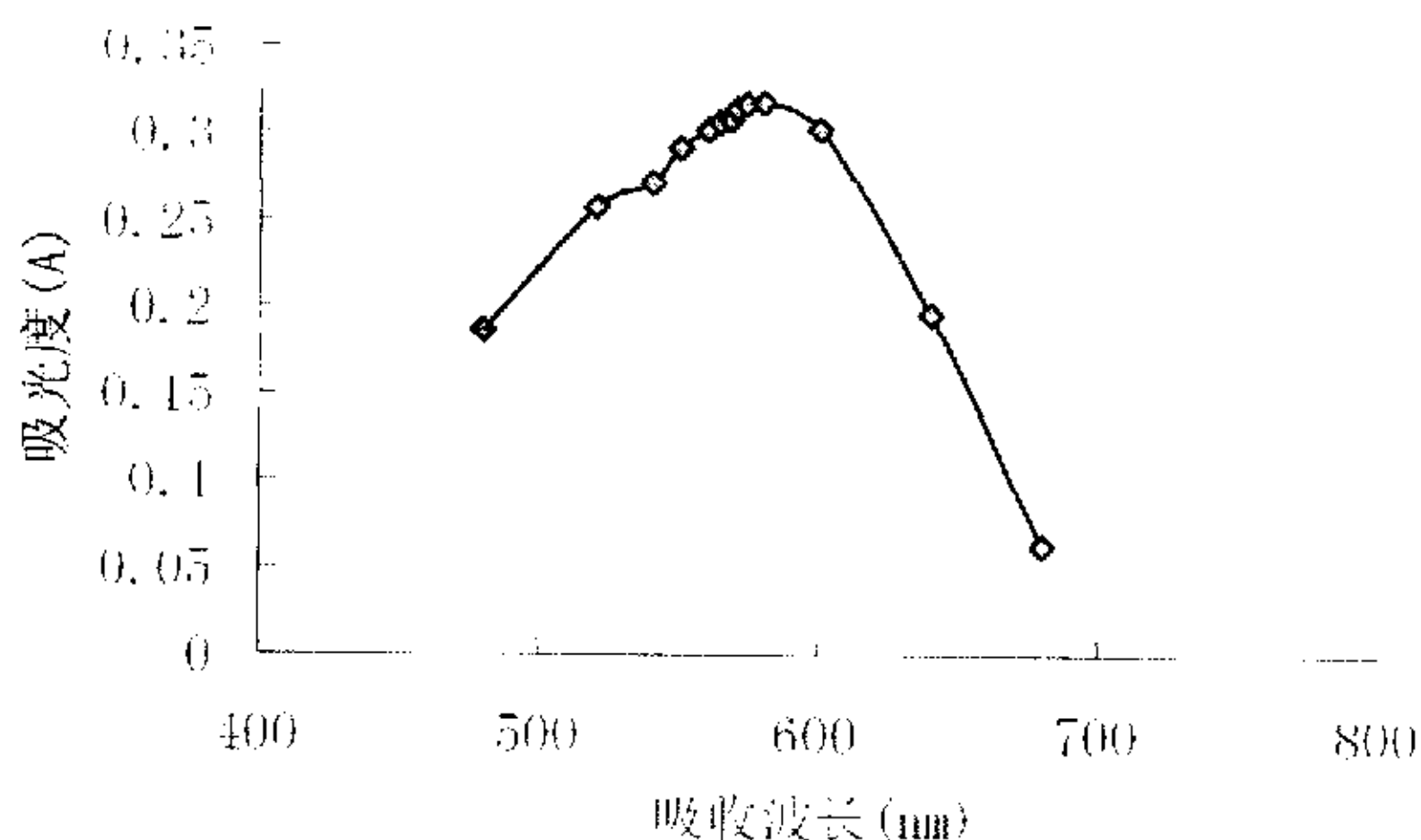


图 4.7 Remazol 蓝 RGB 吸光度与波长关系

Fig.4.7 Remazol blue RGB absorbance and wave-length relation

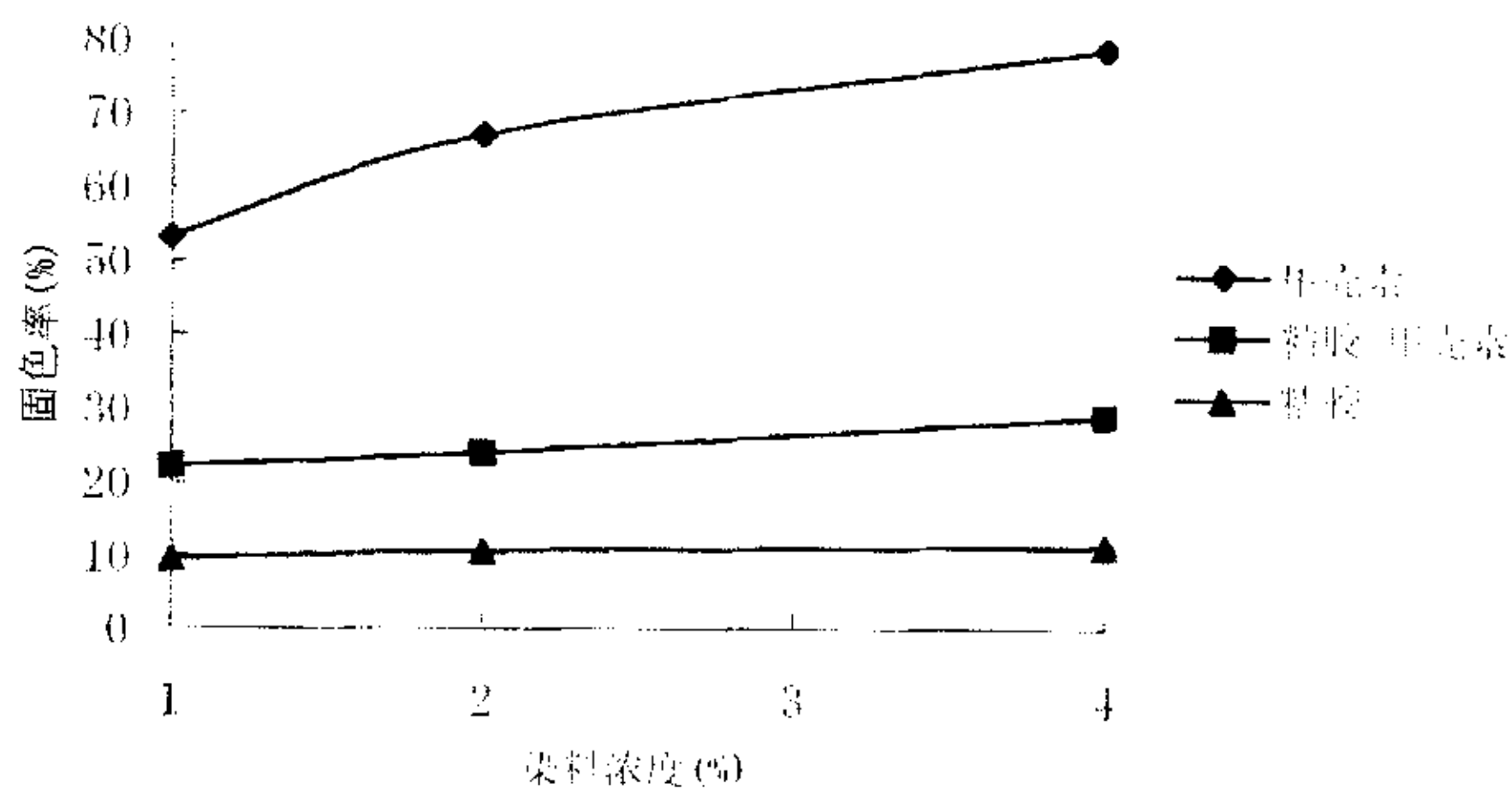


图4.8 Remazol 蓝 RGB固色率随染料浓度变化曲线

Fig.4.8 Dynamic curve of Remazol blue RGB fixation yield with the concentration

由上面图、表可以看出，甲壳素纤维与粘胶/甲壳素纤维、粘胶纤维相比有明显高的固色率，所用染料中，活性黄X-R所染甲壳素纤维的固色率是随染料浓度的升高而降低的，活性黄M-5R、Remazol Blue RGB所染甲壳素纤维的固色率是随染料浓度的升高而升高的，活性红棕K-B3R在染料浓度为2%时的固色率最高，

活性艳兰KN-R是在染料浓度为1%时固色率最高。对活性黄M-5R所染粘胶/甲壳素纤维和粘胶纤维都是随染料浓度升高而降低,对Remazol Blue RGB 所染粘胶/甲壳素纤维和粘胶纤维则是随染料浓度升高而升高的,而且对后两种染料而言,甲壳素纤维比后两种纤维有特别高的固色率。

对于三种纤维均随浓度增加固色率升高的染料,我们可将染料浓度控制在稍高范围内,如5%左右;因而,在实际生产中,针对甲壳素与棉或粘胶混纺的产品,要根据所用活性染料的类型控制好浓度即可,如活性黄M-5R,浓度在1%时可使混纺织物的固色率最佳。以上研究均指正常工艺下的活性染料的染色。

### 4.2.3 活性染料对甲壳素纤维的上染速率曲线

上染时,在一定温度条件下,染料逐渐向纤维转移。随着时间的推移,纤维上的染料浓度逐渐增高,而染液里的浓度则相应地下降。纤维上染料数量占投入的染料总量的百分率称为上染百分率。将上染百分率对时间的关系作图,可得到上染速率曲线图。

在初始阶段,上染百分率逐步上升,上升的速率随着时间的延长而渐渐降低,最后上染百分率不再增高。如果在上染过程中,将纤维切片在显微镜下观察其横截面,可以看到上染初始阶段只染在纤维的表层,成“环染”状<sup>[38]</sup>。随后,染料逐渐深入纤维内部,最后会把纤维内外染得匀透。

在实际染色中,温度常常是随时间而变化的,但为了获得时间—吸附等温线,所以温度规定保持不变,横坐标为时间和温度,纵坐标为上染率。

活性染料可上染甲壳素纤维,是由于甲壳素纤维中含有氨基,其反应机理与上染纤维素纤维一样,主要是亲核加成反应和亲核取代反应,但是由于氨基和羟基反应性能和多少的不同,表现出不同的染色性能,如不同的匀染性和竭染性。

对甲壳素纤维,我们对其活性染料的上染速率进行测试,主要仪器和染化料:恒温水浴锅、活性染料(K型)、硫酸钠。

用分光光度计测定该染液最大吸收波长,用最大吸收波长测定容量瓶中各染液的吸光度A,则染料在纤维上吸附百分率为:

$$\text{吸附百分率} = (1 - A_n/A_0) \times 100\%$$

式中:  $A_n$ ——1→8号染液的吸光度;

$A_0$ ——空白染浴的吸光度。

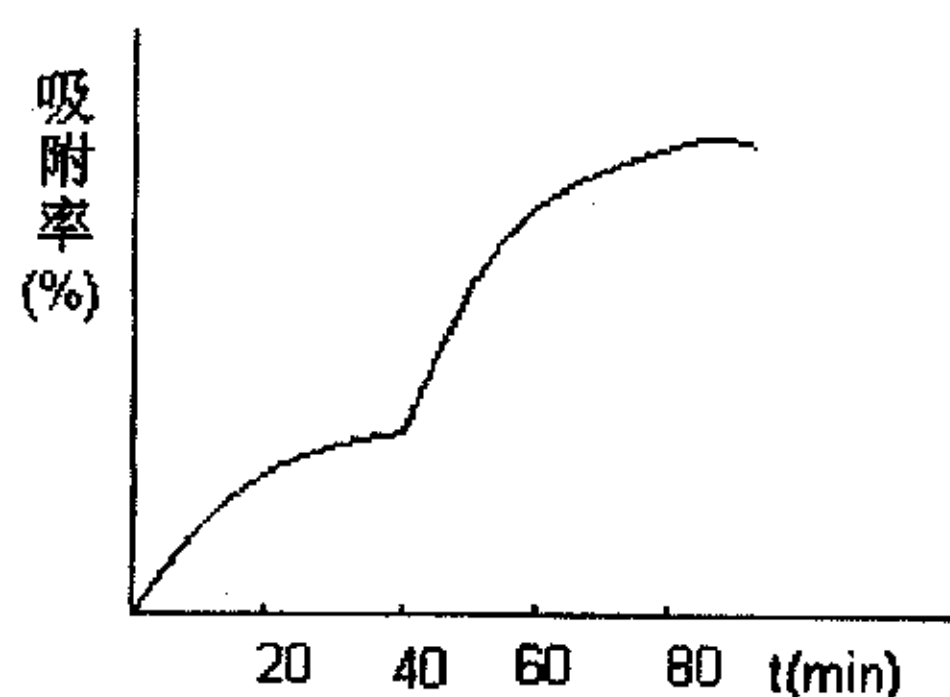


图 4.9 活性染料在棉纤维上的上染速率曲线

Fig.4.9 Reactive dyes exhaustion curve on cotton fiber

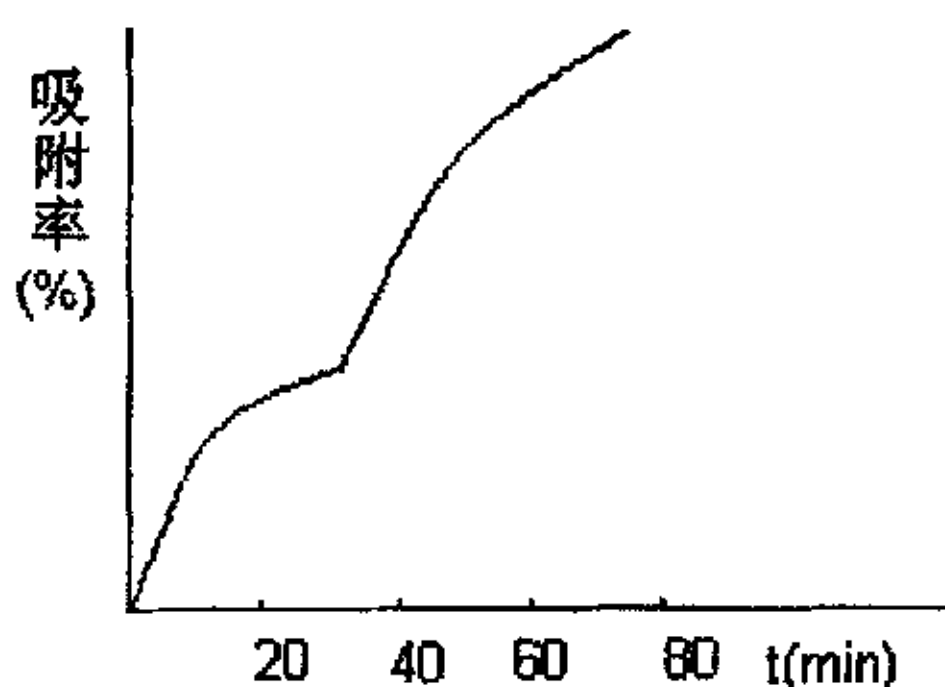


图 4.10 活性染料在甲壳素纤维上的上染速率曲线

Fig.4.10 Reactive dyes exhaustion curve on chitin fiber

由试验结果可以看出，甲壳素纤维的上染速率较高，甲壳素纤维染色后，其颜色要比同样染色条件下的棉纤维的染色深一些。这样，在将混纺织物进行一浴法染色时，两种纤维由于着色深浅不一，会影响到产品的外观。

当甲壳素纤维和棉纤维用活性染料同浴染色时，竞染明显，染色初期就表现出很好的上染能力，若加入两滴 JFC，甲壳素纤维上染得更快，随着时间的推移，上染到甲壳素纤维上的染料会部分转移到棉纤维上，但染色终止后，仍然会有明显的颜色差异。

当甲壳素纤维和棉纤维用直接染料同浴染色时，虽然也有明显的染色差异，竞染仍然比较严重，但与用活性染料同浴染色的样品相比较，颜色差异小一些，

也就是说甲壳素纤维和棉同浴染色时，在活性染料染浴中甲壳素纤维会对棉纤维表现出更强的竞染能力。而且染料浓度越高，这种差异在视觉上的表现就越明显。为克服此现象的发生，可以将混纺织物尽量染成浅色，或控制反应条件，以减缓这一现象引起的降低产品的质量效果。

在活性染料中，甲壳素纤维与棉纤维同浴染色时，甲壳素纤维竞染更严重，当染料浓度为1%-4%时，固色率无明显规律。而在直接染料条件下，一般是随着染料浓度升高而升高的。粘胶/甲壳素纤维以及粘胶纤维在活性条件下，固色率也无明显的变化规律；在直接染料条件下，一般是随着染料浓度升高而降低的。

不管哪种染料染色，甲壳素纤维都比棉纤维和粘胶纤维有更高的固色率。在本课题的实验条件下，对于甲壳素纤维，直接染料有比活性染料有更高的固色率。

## 第五章 甲壳素纤维性能的综合评价

前面已经对甲壳素纤维的各种性能指标分别进行了分析讨论,但由于数据量散,分布规律不清晰,因此很难做出整体评价,利用数理统计也很难得出结论。而表征纤维性能的指标很多,有些指标优良,有些则较差,仅从某个性能来看是很难对纤维的品质做出正确评价的。

如何利用纤维的各项检测指标,综合评价纤维的品质,上世纪六十年代国外曾提出过一些方法,取得了一定的成绩,但由于问题的复杂性,至今还不很完善。在所有的评价方法中,灰色聚类分析是较为实用的一种分析方法,广泛地被应用于多种学科<sup>[39]</sup>。在本文中,我们将利用这种较为实用的分析方法,对实验测试结果做出客观、相对的评判。

### 5.1 灰色聚类分析理论

灰色系统理论是 80 年代初期由我国学者邓聚龙教授创立的一门系统科学新学科。其研究对象是“部分信息已知,部分信息未知”的“小样本”、“贫信息”不确定性系统。它通过对“部分”已知信息的生成、开发去了解、认识现实世界,实现对系统运行行为和演化规律的正确把握和描述。把灰色系统理论应用于系统作灰色评价,主要有两种方法:一种是灰色关联分析评价,这种评价方法的优点是简便易行,但只能进行安全生产、管理的优劣排队,而不能分类,因此其应用具有一定的局限性。另一种是灰色聚类分析方法,这种方法解决了分类问题,且能综合评价系统的状况,是一种较为有效的评价方法<sup>[40]</sup>。

灰色聚类分析方法是将聚类对象(我们所列的评价对象)对于不同聚类指标(评价指标)所拥有的白化数(实测值或分析数据),按几个灰类(评价等级)进行归纳,从而判断该聚类对象属于哪一灰类的一种灰类统计法<sup>[41]</sup>。下面我们来简述一下灰色聚类方法的应用。

灰色聚类首先必须建立灰类对象,记  $i_1, i_2, i_3, \dots$  为聚类对象;记  $j_1, j_2, j_3, \dots$  为聚类指标;记  $k_1, k_2, k_3, \dots$  为聚类灰数,即灰数

聚类的步骤如下<sup>[41]</sup>:

- ① 给出聚类白化数  $x_{ij}$

在纺织工业中，聚类白化数可以用产品质量检测指标值、工艺参数、经济效益等确定，需要解决的问题不同，聚类白化数的确定也不同。聚类白化数一般要做无量纲化处理，在灰色系统理论中常用的办法是初值化与均值化，它们的计算公式如下：

$$\text{初值化公式: } x_{ij} = \frac{d_{ij}}{d_0} ;$$

$$\text{均值化公式: } x_{ij} = \frac{d_{ij}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_{ij}}$$

其中， $x_{ij}$  为无量纲聚类白化数

$d_0$  为该类数据中的初值

$d_{ij}$  为实测值或分析数据

## ② 确定灰类白化函数 $f(x_{ij})$

只知道大概的范围而不知道其确切值的数，称为灰数，严格地说灰数不是一个数，而是一个数集，一个数的区间。记灰数为  $\otimes$ 。若灰数  $\otimes$  在一个区间内取值，区间内的任意数都是  $\otimes$  的一个可能白化值。在区间内灰数的取值机会不一定均等，常用白化函数来表示这种机会的多少。

一个已给出白化函数  $f(x)$  的灰数，将具体数值  $x_{ij}$  通过白化函数找出白化系数  $f(x_{ij})$ ，在乘以该数值，即  $f(x_{ij})x_{ij}$  称为灰数  $\otimes$  的一个白化生成值。

白化系数的确定方法很多，常用的有直线插值法和估值法，估值法值要求给出大概值。除此之外根据专业问题的具体情况还能设立一些行之有效的方法。

## ③ 求标定聚类权灰数



$$\eta_j^k = \frac{\lambda_j^k}{\sum_{j=1}^m \lambda_j^k}$$

$\lambda_j^k$  为所定灰类白化函数对应的界限白化值

#### ④ 求聚类系数

$$\sigma_i^k = \sum_{j=1}^m f_{ij}^k(x_{ij}) \cdot \eta_j^k$$

#### ⑤ 构造聚类向量

## 5.2 甲壳素纤维性能指标的灰类计算分析

### 5.2.1 灰色聚类过程

首先将 5 种常见纤维和甲壳素纤维记为聚类对象，如表 5.1 所示：

表中的四项指标记为聚类指标，将综合性能分为好、中、差三种，记为  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  三个灰类，具体首先将聚类过程如下：

(1) 将聚类白化数矩阵  $[x_{ij}]_{n \times m}$ ，其中  $n$  为聚类对象数， $m$  为聚类指标数；

(2) 将  $n$  个对象关于聚类指标  $j$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) 的取值相应地分为  $s$  个灰类 ( $s=k_1, k_2, k_3$ )，称为  $j$  指标子类；

$$x_{ij} = \frac{d_{ij}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{ij}} \quad 5-(1)$$

(3) 根据灰类的定义规定  $j$  指标  $k$  子类的白化权函数  $f_j^k(\cdot)$ ，根据白化权函数，定义  $\lambda_j^k$  为  $j$  指标  $k$  子类临界值，并按式 5-(2) 计算  $j$  指标  $k$  子类的权  $\eta_j^k$ ；

$$\eta_j^k = \frac{\lambda_j^k}{\sum_{j=1}^m \lambda_j^k} \quad 5-(2)$$

(4) 对于白化数矩阵  $[x_{ij}]_{n \times m}$ ，根据白化权函数和权值，按式 5-(3) 计算  $i$

$$\sigma_i^k = \sum_{j=1}^m f_{ij}^k(x_{ij}) \cdot \eta_j^k \quad 5-(3)$$

对象属于  $k$  灰类的灰色聚类系数  $\sigma_i^k$ ;

计算聚类系数矩阵  $(\sigma_i^k)_{ns}$ , 根据聚类系数矩阵评价对象  $i$  所属的灰类。

### 5.2.2 灰色聚类计算与分析

在我们的评价系统中, 我们选择了断裂强度、弹性恢复率两个反映纤维机械性能决定织物耐用性的指标, 以及回潮率和质量比电阻两个能反映纤维吸湿性、影响纺纱工艺、决定织物舒适性的指标, 见表 5.1。由于灰色聚类分析所要求的数据以越大性能越好为标准, 质量比电阻值表示相反, 所以要对质量比电阻值进行求倒数来满足要求<sup>[42]</sup>。

(1) 将表 5.1 中的数据进行均值化处理得到下表 5.2 中。

(2) 定义  $j$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) 指标对  $S$  个灰类 ( $S=K_1, K_2, K_3$ ) 区间, 定义方法如下<sup>[43]</sup>:

a: 综合性能好的灰类区间为:

$$Q_{k_1}^j = \left[ \max(x_{ij}), \bar{x}_{ij} + \frac{1}{6}d_j \right]$$

b: 综合性能中等的灰类区间:

$$Q_{k_2}^j = \left[ \bar{x}_{ij} - \frac{1}{6}d_j, \bar{x}_{ij} + \frac{1}{6}d_j \right]$$

c: 综合性能差的灰类区间:

$$Q_{k_3}^j = \left[ \min(x_{ij}), \bar{x}_{ij} - \frac{1}{6}d_j \right]$$

其中  $j=1, 2, 3, 4$

$d_j$  为  $x_{ij}$  的极差 ( $j=1, 2, \dots, n$ )

$\max(x_{ij})$  为  $x_{ij}$  的最大值 ( $j=1, 2, \dots, n$ )

$\min(x_{ij})$  为  $x_{ij}$  的最小值 ( $j=1, 2, \dots, n$ )

表 5.1 六种常用纤维测试指标

Table 5.1 Indexes of Six Common Fibers

指标 $n_j$	断裂强度 (cN/dtex)	弹性恢复率 (%) -3%	回潮率 (%)	质量比电阻 (1/lgR <sub>m</sub> )
甲壳素纤维	2.27	56	11.56	0.16
棉纤维	3.45	64	8.98	0.12
粘胶纤维	2.2	58.67	12.15	0.143
再生竹纤维	2.12	58.52	11.95	0.119
涤纶纤维	4.95	86.67	0.4	0.074
Tencel	4.52	55.6	11.5	0.113

表 5.2 各指标的均值化值

Table 5.2 Average Values of Indexes

式样	N1 均值化值	N2 均值化值	N3 均值化值	N4 均值化值
1	0.785	0.938	1.382	1.233
2	0.745	0.999	0.869	1.067
3	0.697	0.916	1.321	1.271
4	0.683	0.914	1.299	1.058
5	1.537	1.353	0.043	0.658
6	1.404	0.868	1.25	1.004

根据上式确定灰类白化函数，各项指标的灰类区间：

$$\begin{array}{ccc}
 k_1 & k_2 & k_3 \\
 N1: (1.12, 1.58) & (0.76, 1.25) & (0.69, 0.89)
 \end{array}$$

N2: (1.08, 1.34)	(0.92, 1.08)	(0.86, 0.92)
N3: (1.21, 1.32)	(0.79, 1.21)	(0.64, 0.79)
N4: (1.15, 1.54)	(0.85, 1.15)	(0.63, 0.85)
N5: (1.24, 1.60)	(0.86, 1.12)	(0.72, 0.86)
N6: (1.32, 1.62)	(0.90, 1.15)	(0.84, 0.80)

(3) 利用式 5-(2) 计算 j 指标 k 子类的权  $\eta_j^k$

$$\begin{array}{lll}
 \eta_1^1 = 0.253 & \eta_1^2 = 0.250 & \eta_1^3 = 0.246 \\
 \eta_2^1 = 0.238 & \eta_2^2 = 0.250 & \eta_2^3 = 0.266 \\
 \eta_3^1 = 0.267 & \eta_3^2 = 0.250 & \eta_3^3 = 0.228 \\
 \eta_4^1 = 0.242 & \eta_4^2 = 0.250 & \eta_4^3 = 0.260
 \end{array}$$

(4) 以定量估值法<sup>[39]</sup>决定式 5-(3) 中白权化函数值  $f_{ij}^*(x_{ij})$ ，即当聚类灰数  $k_1, k_2, k_3$  与实测值同等级时  $f^*$  取 1,  $k_1, k_3$  与实测值相差一个等级时  $f^*$  取 0.5,  $k_2$  与实测值相差一个等级时  $f^*$  取 0.25,  $k_1, k_3$  与实测值相差二个等级时,  $f^*$  取 0。

利用此方法计算得聚类系数  $\sigma_i^k$

$$\sigma_1 = (\sigma_1^1, \sigma_1^2, \sigma_1^3) = (0.368, 0.620, 0.602)$$

$$\sigma_2 = (\sigma_2^1, \sigma_2^2, \sigma_2^3) = (0.374, 0.813, 0.623)$$

$$\sigma_3 = (\sigma_3^1, \sigma_3^2, \sigma_3^3) = (0.509, 0.250, 0.512)$$

$$\sigma_4 = (\sigma_4^1, \sigma_4^2, \sigma_4^3) = (0.388, 0.437, 0.642)$$

$$\sigma_5 = (\sigma_5^1, \sigma_5^2, \sigma_5^3) = (0.491, 0.250, 0.488)$$

$$\sigma_6 = (\sigma_6^1, \sigma_6^2, \sigma_6^3) = (0.641, 0.438, 0.396)$$

对于 $\sigma_i^k$ 择取最大值者为聚类灰数，上面列出各个样品的聚类系数值，最大值为下划线所示值。根据聚类原则，从我们所列的几项指标来评定，可得出在我们所比较的几种纤维中，质量上等的为5号样和6号样，即是涤纶纤维和Tencel纤维，甲壳素纤维处于中等质量，作为4号和3号的竹材粘胶纤维和普通粘胶纤维的质量位于下等水平。

纤维材料性能指标的选择影响了其综合评价结果。根据我们前面的讨论知道甲壳素纤维的强度在这几种纤维中是较低的，对其可纺性有一定的影响，此强度下的甲壳素纤维在合适的纺纱织造工艺条件下，可以进行纯纺，但是技术难度较大，且混纺所制得的织物已能满足产品的需要。但是从上述理论来综合分析，强度仍是影响甲壳素纤维综合性能的一个重要方面，在这几种纤维中，甲壳素纤维的综合性能并不是最优良的，因此，推广此类新型纤维材料的应用，提高其强力仍是一个重要的研究方向。

现在甲壳素纤维多应用于医学领域的无纺布，所以对强度的要求不是特别高，在这一领域仍可得到广泛应用。对甲壳素纤维的吸湿性、导电性等性能分析的结果说明，甲壳素纤维有优良的导湿性能，是一种舒适性纤维，用它所织造的织物具有优良的穿着舒适性。

灰色聚类分析方法是一种以系统论为指导，以信息量不全的不确定系统为研究对象的一种分析方法。纤维的各项性能指标只能反映纤维在某一性能上的品质如何<sup>[43]</sup>。对相比较的几种纤维来说，对某种纤维来说，从一个性能来反映得出的是优良的结果，但从另一性能来看，它的品质则比较差。也就是说我们无法正确地从几个独立纤维的性能指标来综合分析该纤维的品质如何，所以纤维的评价中的性能指标可视为灰色系统，可用灰色聚类方法分析纤维的综合品质。

## 结 论

本文对甲壳素纤维的形态结构和部分性能进行了较为系统的研究:

一、利用扫描电镜和红外光谱等现代化测试仪器和方法,研究了甲壳素纤维的纵横截面形态和内部的分子结构。甲壳素纤维的横截面为不规则骨头形状,纤维表面有纵向条纹及很小的不规则孔洞,这与纤维的成形过程有关。甲壳素纤维的结构特征与普通粘胶纤维类似,分子结构相当于纤维素大分子中碳2位上的羟基被乙酰氨基或氨基取代后的产物。甲壳素纤维的结晶度为34.1%,聚合度约为285,双折射率为0.026。脱乙酰度不同的甲壳素,这些指标的数值会有所不同。

二、甲壳素纤维在标准状态下的平衡回潮率为11.56%,透气性和导湿性优良。甲壳素纤维的强度为2.27cn/dtex,湿强为1.42cn/dtex,但甲壳素纤维的卷曲数较少,卷曲率低,仅为1.325%,纤维之间抱合性差,这给纺纱织造带来一定的困难。

三、甲壳素结构特征赋予了其良好的染色性能。直接染料和活性染料对甲壳素纤维均有很好的上染性能。甲壳素在直接染料(大红4BS)浓度4%时固色率可达到96.9%;在活性染料中可达到86%。甲壳素纤维在活性染料中上染速率较高,1.5h左右即达到较高的吸附率。甲壳素纤维带正电荷,带负电荷的色素离子和纤维之间会产生引力,直接染料和活性染料均是阴离子型的染料。因而,同粘胶和棉纤维相比,甲壳素纤维固色率较高和上染速率。

四、运用灰色聚类分析理论对甲壳素纤维进行综合分析,甲壳素纤维的强伸性弱,强度对它的综合性能有一定的影响。从吸湿性和电学性能来考虑,甲壳素是一种舒适的可纺性纤维,在纺织领域中有着广阔的应用前景。

甲壳素纤维产品是本世纪具有广大应用前景的服装材料,无论从原料资源、纤维性能还是环保方面,均能呈现出极大的优越性,蕴藏着巨大的商机。随着甲壳素纤维产品性能和加工技术的进一步完善,它在纺织领域中将具有更广泛的应用。



## 参考文献:

- 1 王乐智等, . 超细纤维的研制及应用 . 山东纺织科技, 2000, (6): 6-8
- 2 王曙中, 王庆瑞, 刘兆峰 . 高科技纤维概论 . 中国纺织大学出版社 . 2000
- 3 许树文, 吴清基, 梁金茹等 . 甲壳素纺织品 . 东华大学出版社 . 2002.6
- 4 蒋挺大 . 甲壳素 . 北京: 化学工业出版社. 2003.3
- 5 柴海平 . 甲壳素/壳聚糖开发研究新动向 . 化学通报, 1999, (7): 10-20
- 6 Muzzareli R A A. Chitin. Oxford: Pregamon Press Ltd., 1977
- 7 王建平 . 抗菌纤维的最新进展 . 产业用纺织品 . 1998.16 (11): 6~9
- 8 园顺主编 . 健身抗病新要素 . 上海中药医报, 2000.4.8
- 9 包光迪 . 甲壳质的利用 . 北京: 科技卫生出版社 1985
- 10 王士奎, 王汉潜 . 微生物学通报 . 1996, 21 (3): 180
- 11 王蔚, 陆建勇等 . 壳聚糖在纺织品抗菌整理中的应用研究 . 浙江丝绸工学院学报, 1996, 13 (6): 1~5
- 12 罗盛旭, 钱倚剑, 王昊 . 化学世界 . 1999, (9): 477
- 13 小杉淳一 . 公开特许公报 . 昭 55-90503
- 14 杨彩云, 杨俊霞 . 产业用纺织品 . 中国纺织出版社, 1998.1
- 15 梁永忠 . 令人瞩目的“甲壳素”医学 . 上海中医药报, 2000.4.8
- 16 沈德言 . 红外光谱法在分子研究中的应用 . 北京: 科学出版社 . 1982, 107
- 17 赵国骏, 姜涌明, 孙龙生等 . 功能高分子学报 . 1998, 11 (3): 403
- 18 高燕, 李效玉等 . 甲壳素及其衍生物在纺织工业中的应用 . 纺织科学研究, 1998, (3): 7~10
- 19 张惟杰, 蒋挺大 . 复合多糖生化研究技术 . 上海科学技术出版社. 1987, 121
- 20 莫秀梅, 周涵新, 孙桐 . 功能高分子学报 . 1998, 19 (6): 989
- 21 蒋文华, 韩世钧 . 高分子学报 . 1998 (5): 567
- 22 杜兰平, 许崇泉, 郭甚满等 . 化学与黏合 . 1989, (4) 213
- 23 王伟, 许德时, 李素清等 . 高分子学报 . 1994, (3): 328
- 24 于义松 . 一种天然高分子材料—甲壳素及其衍生物 . 化学与粘合, 1992
- 25 赵书经 . 纺织材料试验教程 . 中国纺织出版社. 1989.6
- 26 姚穆等 . 纺织材料学 . (第二版) 北京: 中国纺织出版社, 1990.6
- 27 于伟东, 储才元 . 纺织物理 . 上海: 东华大学出版社, 2002. 1
- 28 纤维材料近代测试技术 . 青岛大学纺织服装学院教材 2002. 3
- 29 沈得兴 . 甲壳素纤维的结构与性能 . 中国纺织大学学报, 1997, 23 (1): 18-21
- 30 贺俊胜 . 甲壳素纤维的开发与应用 . 广东化纤, 1955, (3): 30-32
- 31 李汝勤, 王越 . 纺织材料吸湿速率测试研究 . 纺织学报, 1991, 12(6): 283-285

- 32 汪荣鑫 . 数理统计 . 西安交通大学出版社, 1987. 6
- 33 孙宝芬 . 再生竹纤维的结构与性能研究 . 2004.9
- 34 王菊生 . 染整工艺原理 . 中国纺织出版社 1999. 6
- 35 范学荣 . 纺织品染整工艺学 . 中国纺织出版社, 1999
- 36 金咸穰 . 染整工艺实验 . 中国纺织出版社 2000. 3
- 37 章杰 . 活性染料和直接染料的生态毒理特性 . 印染, 2001, 27 (11), -36-42
- 38 董瑛, 李传梅, 韩杨 . 甲壳素纤维抗菌织物的染整工艺 . 印染, 2003 .2
- 39 汪学骞 . 模糊数学在纺织工业中的应用 . 香港: 开益出版社. 1992. 12
- 40 唐敏康 . 灰色聚类及其应用 . 南方冶金学院学报, 1995, 16 (4) : 63-68, 24
- 41 肖新平 . 灰色聚类分析法的改进及其应用 . 系统工程, 1996, 14 (2) : 71-74, 77
- 42 许秀莉, 罗健 . 一种改进的灰色聚类方法 . 厦门大学学报: 自然科学版 2002, 41 (1): 26-29
- 43 贺北方, 王效宇 . 基于灰色聚类决策的水质评价方法 . 郑州大学学报, 2002 23 (1): 10-13

## 致 谢

衷心感谢我的导师隋淑英研究员和陈国华教授。在论文的研究过程中，隋老师和陈老师均给予悉心指导。同时，在导师的谆谆教导下，也学会了很多做学问的态度和为人处世的道理。

在这三年期间，二位导师不仅在学习上、科研工作中对我悉心指导，在生活上也有很大的照顾，使我能够顺利地顺利完成课题的研究。她们对科研的严谨态度、精益求精的工作作风和对科学的献身精神，使我不仅在学业上受益匪浅，而且在做人方面也受益终生。在此，我谨向我的两位导师表示最崇高的敬意和最衷心的感谢！

同时，在课题的实验过程中，纺材实验室的孙永军老师、王彩霞老师、谢莉青老师，化工学院的朱平教授等多位老师都给予了莫大的帮助，在此一并向他们表示衷心感谢。

刘彦

2005 年 5 月于青岛

## 学位论文独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文系本人在导师指导下独立完成的科研成果。文中依法引用他人的成果，均已做出明确标注或得到许可。论文内容未包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。

本人如违反上述声明，愿意承担由此引发的一切责任和后果。

论文作者签名：



日期：2025年6月10日

## 学位论文知识产权权属声明

本人在导师指导下所完成的学位论文及相关的职务作品，知识产权归属学校。学校享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为青岛大学。

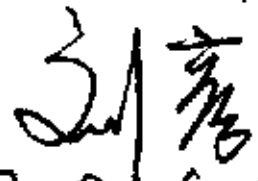
本学位论文属于：

保密 ☐，在 年解密后适用于本声明。

不保密 ☐。

(请在以上方框内打“√”)

论文作者签名：



日期：2025年6月10日

导师签名：



日期：2025年6月12日

(本声明的版权归青岛大学所有，未经许可，任何单位及任何个人不得擅自使用)