

再生纤维素抗皱膜的制备及性能研究

郭 栋¹,朱 平^{1,2},刘 杰¹,隋淑英¹,董朝红¹,苟 莎¹

(1. 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, 山东 青岛 266071;

2. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430073)

摘 要:研究了 LiCl/DMAc(氯化锂/二甲基乙酰胺)体系溶解纤维素浆粕的最佳工艺条件,加入交联剂丁烷四羧酸(BTCA)、催化剂次亚磷酸钠(SHP)制成纤维素溶液并制得纤维素膜;对该膜进行了红外光谱、断裂强力、折皱回复角和透湿性测试分析。结果表明纤维素膜与 BTCA 发生了交联反应,并明显提高了纤维素膜的抗皱性能。

关键词:LiCl/DMAc;再生纤维素膜;抗皱性能;BTCA

中图分类号:TS102.51

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2014)04-0014-04

纤维素纤维制成的织物具有良好的染色性、吸水性和舒适性,但也有易皱、易变形和弹性差等缺点。因此,纤维素纤维织物在服用时要进行免烫处理^[1]。但传统的整理方法有很多缺陷,如整理剂浪费严重、消耗较多,产生环境污染,甲醛含量高,对人体有害等。

实验在纤维素纺丝液中加入无甲醛交联剂丁烷四羧酸制成新的铸膜液,由该铸膜液制备的再生纤维素膜具有抗皱功能,以期取代对再生纤维素纤维后期的免烫整理。为了得到抗皱效果最佳的纤维素膜,现选用 LiCl/DMAc 体系作为纤维素溶剂,根据正交实验结果,确定出溶解纤维素的最佳工艺,然后加入 BTCA 制备交联膜,并对其抗皱性、机械强力、吸湿透湿性、红外光谱等性能进行测试。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

原料:棉浆粕(DP=480, α -纤维素含量 $\geq 90\%$),山东雅美纤维有限公司生产;次亚磷酸钠,分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;无水氯化锂,分析纯,天津市广成化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;丁烷四羧酸(BTCA),工业纯,常州旭泰纺织助剂有限公司生产。

仪器:LTY-06 电子单纤维强力测试仪,莱州市电子仪器有限公司制造;DF-101F 集热式恒温加热磁力搅拌

器,郑州长城科工贸有限公司制造;HH-6 数显恒温水浴锅,江苏省金坛市宏华仪器厂制造;JBSO-D 电动搅拌机,上海标本模型厂制造;FLY-1 折痕恢复性测定仪,山东省纺织科学研究院制造;800 电动离心机,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂制造;Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司制造;LS-1-A-04 螺旋测微器;BC-259HN 冰柜,青岛电冰柜总厂制造;101A-2 干燥箱,上海实验仪器总厂制造;BS110S 塞多利斯电子天平,北京纺织机械研究所制造。

1.2 纤维素浆粕的溶解

纤维素浆粕的活化:将棉浆粕打碎,在 80 °C 条件下干燥 2 h 以上,取若干干燥好的棉浆粕置于 250 ml 三口烧瓶中,向其中加入 DMAc 直至没过棉浆粕,将三口烧瓶口装上橡皮塞防止吸水。将烧瓶固定在加热至一定温度的集热式恒温加热磁力搅拌器上搅拌一定时间。待烧瓶冷却,抽滤,将得到的活化纤维素干燥待用。

纤维素浆粕的溶解:向 DMAc 加入一定质量分数的无水 LiCl,加热到 120 °C 恒温搅拌,待无水 LiCl 完全溶解,加入先前活化的纤维素保持温度,搅拌一定时间,观察纤维素浆粕的性状。室温静置 24 h,再观察性状^[2]。

为研究纤维素浆粕的最佳溶解工艺,对不同纤维素用量、不同活化温度、不同活化时间、不同溶解时间、不同 LiCl 用量,进行了正交实验,实验正交表见表 1。

1.3 纤维素膜的制备

制备纤维素膜的流程:将纤维素溶液按实验需要添加交联剂 BTCA 和催化剂 SHP,分别刮膜,放入清水浴中凝固 1 min,将制得的纤维素膜进行预烘焙烘处理^[3-6],阴凉处自然干燥。得到纤维素膜,试样在 20 °C、65%相对湿度条件下保存。

收稿日期:2014-04-18

作者简介:郭 栋(1990-),男,山东潍坊人,在读硕士研究生,研究方向为功能纤维及功能纺织品。

* **通信作者:**朱 平(1957-),男,教授,青岛大学博士生导师,湖北省“楚天学者”特聘教授,E-mail:pzhu99@163.com。

表1 正交实验表

编号	活化温度 /℃	活化时间 /h	LiCl用量 /%	溶解时间 /h
1	150	1	6	2
2	150	2	7	4
3	150	3	8	3
4	160	1	8	4
5	160	2	6	3
6	160	3	7	2
7	170	1	7	3
8	170	2	8	2
9	170	3	6	4

实验制备5种纤维素膜:

A:溶解纤维素浆粕,制得质量分数2.5%的纤维素溶液,刮膜,清水浴凝固并浸泡10 min,自然晾干,保存待用;

B:制得质量分数2.5%的纤维素溶液,加入纤维素溶液质量1%的BTCA,并加入相应量的SHP, $m(\text{SHP}) : m(\text{BTCA}) = 8 : 5$,刮膜,清水浴凝固并浸泡10 min,自然晾干;

C:制得质量分数2.5%的纤维素溶液,加入纤维素溶液质量1%的BTCA,并加入相应量的SHP, $m(\text{SHP}) : m(\text{BTCA}) = 8 : 5$,刮膜,自然凝固(实验发现加入交联剂的纤维素溶液不稳定,与空气接触面积大时会凝固),清水浸泡10 min,自然晾干;

D:制得质量分数2.5%的纤维素溶液,加入纤维素溶液质量1%的BTCA,并加入相应量的SHP, $m(\text{SHP}) : m(\text{BTCA}) = 8 : 5$,刮膜,清水浴凝固30 s, 100℃预烘3 min, 180℃焙烘1.5 min,清水浸泡10 min,自然晾干;

E:制得质量分数2.5%的纤维素溶液,加入纤维素溶液质量1%的BTCA,并加入相应量的SHP, $m(\text{SHP}) : m(\text{BTCA}) = 8 : 5$,刮膜,自然凝固,100℃预烘3 min, 180℃焙烘1.5 min,清水浸泡10 min,自然晾干。

1.4 测试方法

1.4.1 纤维素溶解率

过滤得到未溶解的纤维素,用甲醇充分洗涤、干燥,称重。

$$\text{纤维素的溶解率 } \eta(\%) = \frac{m - m_{\text{未溶}}}{m} \times 100$$

1.4.2 纤维素膜的红外光谱图

用 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪测定制备

的纤维素膜,得到分析数据并制图。

1.4.3 纤维素膜的折皱回复性

根据 GB/T 3819—1997《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》测定整理的棉织物的折痕回复角。

1.4.4 纤维素膜的机械强度

制备好每种纤维素膜在通风条件下自然干燥,一定保持表面的清洁。切成40 mm×1 mm的试样,每种膜切出3块样品,将切好的试样在20℃、65%相对湿度条件下平衡1 d,待用。

对于每组试样先用螺旋测微器测量膜的厚度,每种膜的3个试样测量值的平均值即为膜的厚度,测试精度为0.001 mm。用 LLY-06 型单纤维强力测试仪器测量纤维素膜的强力。实验条件:夹具间距10 mm,拉伸速度20 mm/min。每系列取3个样品,测试相对湿度为65%,温度为20℃。

拉伸强度的计算公式为:

$$\delta = \frac{F}{ab} \quad (1)$$

式中 δ ——拉伸强度(MPa); a ——试样宽度(mm); b ——试样厚度(mm); F ——断裂负荷(N)。

1.4.5 纤维素膜的透湿性

取一定大小的正方形干燥膜,取5个干燥的称量瓶,向每个称量瓶中都加入2 g无水氯化钙。将切好的干燥纤维素膜用细线系在瓶口,且不留空隙。将称量瓶按膜的编号进行编号,在20℃条件下,用电子天平称量各个称量瓶和纤维素膜的总质量,记作 m_0 ,记录。每12 h测量一次,测量至84 h,分别记作 m_n 。计算吸水率,公式如下:

$$\text{吸湿率}(\%) = \frac{m_n - m_0}{m_n} \times 100 \quad (2)$$

式中 m_0 ——称量瓶和干燥膜的质量(g); m_n ——吸湿后称量瓶和复合膜的质量(g), $n = 1, 2, \dots, n$ 。

将称量瓶放在密封的容器中保存。

2 结果与讨论

2.1 纤维素浆粕最佳溶解工艺条件

采用不同纤维素用量、不同活化温度、不同活化时间、不同溶解时间、不同 LiCl 用量研究实验条件对纤维素纤维溶解性能的影响,其正交实验结果见表2。

从表2分析可知,在给出的实验条件下,影响溶解结果的主次顺序为:LiCl用量>活化温度>活化时间

>溶解时间。

表2 不同工艺条件下正交实验结果

编号	纤维素溶解现象	溶解率/%
1	纤维素呈棉絮状,稍有溶胀	0
2	混合物为黄色,略有粘稠感,大量溶胀的纤维素	36
3	淡黄色、粘稠液体,略显不均一	93
4	淡黄色、半透明、均一、粘稠溶液	100
5	溶胀的纤维素悬浮在液体中,略有粘稠感	21
6	混合物为淡黄色,粘稠,明显有溶胀纤维素	61
7	混合物为淡黄色,粘稠,明显有溶胀纤维素	69
8	混合物为淡黄色,粘稠,明显有溶胀纤维素	77
9	混合物为黄色,略有粘稠感,大量溶胀的纤维素	32

在不同溶解工艺条件下纤维素的反应产物状态不同,即溶解情况不同,从溶解产物的粘稠度、颜色、有无棉絮等情况来看,可得出溶解纤维素浆粕的最佳工艺条件为:LiCl用量为8%,活化温度160℃,活化时间3h,溶解时间3h。

2.2 纤维素膜的红外光谱图

未加入BTCA的铸膜液和加入BTCA和催化剂的纤维素铸膜液成膜后,对其进行了红外测试,见图1。

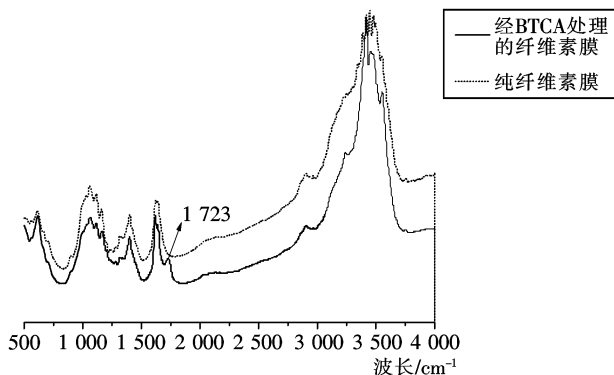


图1 纤维素膜红外光谱

由图1可知,与未加入BTCA的铸膜液制成的纤维素膜相比,加入BTCA和催化剂的纤维素膜在1723 cm⁻¹附近出现了吸收峰,来自酯羰基吸收。酯化交联反应发生的可能机理为铸膜液中存在1,2,3,4-丁烷四羧酸和催化剂次亚磷酸钠,在随后的凝固和酸洗过程中羧酸根阴离子与游离的氢离子结合再生成丁烷四羧酸。纤维素溶解后,构造单元中在2,3,6三个碳原子上含有3个游离醇羟基,即1个伯羟基和2个仲羟基,酯化反应的产率比较高。同时,次亚磷酸钠在焙烘高温条件下显酸性,可以电离出部分氢离子,为酯化交联提供了催化剂。在整个反应中,纤维素是过量的,有利于酯化交联反应趋向完全。

在1570 cm⁻¹附近的吸收峰是羧酸根阴离子中羧

基的反对称伸缩振动吸收峰,1570 cm⁻¹附近的羧基红外特征峰不明显,可以推断BTCA中剩余的羧酸根阴离子较少,纤维素和交联剂发生了酯化交联反应。

2.3 纤维素膜的折皱回复性

表3 不同工艺条件下制得的纤维素膜的折皱回复角

编号	工艺条件	折皱回复角(平均值)/°
A	纯纤维素膜,清水浴凝固,晾干	63
B	含BTCA,SHP,清水浴凝固,晾干	59
C	含BTCA,SHP,自然凝固,清水浸泡,晾干	76
D	含BTCA,SHP,清水浴凝固,100℃预烘3min,180℃焙烘1.5min,水洗晾干	89
E	含BTCA,SHP,自然凝固,100℃预烘3min,180℃焙烘1.5min,水洗晾干	96

从表3可以看出5种纤维素膜的抗皱性能从好到差依次为E、D、C、A、B。

A和B的折皱回复角相近,A略好于B。这是因为B经过清水浴凝固,溶液中的BTCA和SHP溶于水,得到的膜基本就是纯纤维素膜,所以折皱回复角相近;而B中含有交联剂和催化剂,溶于水后纤维素膜的致密性不如A,所以折皱回复性略有下降。

C比B折皱回复角有了明显的提升。实验发现,加入BTCA和SHP的纤维素浆粕溶液刮膜后,不用凝固浴,过一段时间便能自动凝固,形成结构致密的纤维素膜,而且得到的纤维素膜相比经过清水浴凝固的在折皱回复角上有明显提升。这是因为清水浴凝固会使纤维素迅速析出,纤维素膜结晶度低;而缓慢凝固的C膜结晶度,致密性明显要高,提高了膜的性能。

同理可知,E相对于D在结晶度、致密性、交联剂催化剂含量上都有优势。E、D相对于A、B、C折皱回复角提升很大,这是因为用作交联剂的BTCA本身为多元酸结构,可与羟基发生酯化交联反应,新生成的结构阻止了纤维间的相互位移性能,并且形成氢键即网状结构,增强了纤维的抗皱性能,当没有外力作用在纤维素膜上以后,能迅速恢复到原来应有的形态。

2.4 纤维素膜的机械性能

对在不同条件下制得的纤维素膜的拉伸断裂强力进行了测定和比较,所得的具体试验结果如表4所示。中可以看出,B的拉伸强力比A低,而C的拉伸强力高于A,这是因为BTCA和SHP的加入在相同凝固条件下会降低纤维素膜的纯度,破坏膜的结构;而C在加入BTCA和SHP后可以缓慢自动凝固,相对于清水浴凝固形成的膜在均一性、结晶度上都有提升,所以拉伸强力和断裂伸长也有所提升。B相对于D,C相对于E,

拉伸强力和断裂伸长前者都高于后者,这说明预焙烘处理使纤维素膜的机械性能降低。

表4 不同工艺条件下制得的纤维素膜的相对机械性能

编号	断裂强力 /cN	断裂伸长 /mm	平均断裂强力 F/cN	拉伸强力 δ /MPa	平均断裂伸长/mm
A	1	67.42	64.55	3.78	6.64
	2	62.46			
	3	63.78			
B	1	74.80	79.64	3.11	6.82
	2	75.80			
	3	88.36			
C	1	130.10	131.17	5.59	9.14
	2	131.88			
	3	131.53			
D	1	155.02	71.14	2.53	5.94
	2	72.60			
	3	77.72			
E	1	63.09	116.27	4.93	7.07
	2	118.10			
	3	117.63			

2.5 纤维素膜透湿性

表5 不同工艺条件下制得的纤维素膜吸湿性能 单位:g

测量时间	A	B	C	D	E
0 h	14.933 6	15.198 4	13.413 0	14.522 7	14.985 4
12 h	15.230 7	15.360 9	13.532 0	14.780 3	15.321 4
24 h	15.469 8	15.742 1	13.910 2	15.084 5	15.523 9
36 h	15.773 9	16.035 7	14.180 1	15.381 7	15.882 8
48 h	16.187 4	16.412 0	14.564 1	15.759 7	16.225 6
60 h	16.659 9	16.914 0	15.019 5	16.224 2	16.708 0
72 h	16.988 8	17.280 8	15.318 5	16.582 9	17.081 7
84 h	17.369 2	17.666 7	15.713 2	16.938 1	17.411 3

表5为不同工艺条件下制得纤维素膜后,其与各称量瓶的总质量,可以看出,不同的工艺条件对纤维素膜的透湿性影响不大,变化区间类似。这说明添加

BTCA、SHP以及交联反应不会对纤维素膜的透湿性能产生大的影响,保证了纤维素纤维仍然具有良好的透湿性。

3 结论

(1)纤维素浆粕溶解的最佳工艺条件为:LiCl用量为8%,活化温度160℃,活化时间3h,溶解时间3h。

(2)红外光谱证明了纤维素膜与BTCA发生了反应并使纤维素膜的折皱回复性有了明显的提高;交联剂的加入以及预焙烘处理都会降低纤维素膜的机械强力;加入BTCA和SHP后纤维素溶液不稳定,在一定时间内会自行凝固,自行凝固的纤维素膜强力明显提升;不同的工艺条件对纤维素膜的透湿性影响不大。

参考文献:

- [1] 黄玲,吕艳萍,李临生.棉织物抗皱整理剂进展(一)[J].印染,2003,(8):48-49.
- [2] 吕昂,张俐娜.纤维素溶剂研究进展[J].高分子学报,2007,(10):937-944.
- [3] 许炯,王学杰,侯玮,等.新一代无醛耐久定形整理剂BTCA的合成与应用[J].印染,1996,22(4):23-25.
- [4] 徐晓红,王夏琴.丁烷四羧酸对粘胶纤维的交联改性[J].纤维素科学与技术,2008,16(2):7-8.
- [5] A Hebeish, F A Abdel-Monhdy, Moustafa M G Fouda, *et al.* Green synthesis of easy care and antimicrobial cotton fabrics[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86: 1 684-1 691.
- [6] A F Turbak, R B Hammer, N A Portony, *et al.* A critical review of cellulose solvent system[J]. ACS Symposium Series, Washington, D C, 1977, 4: 12-25.

Preparation and Properties Research of Anti-crease Regenerated Cellulose Membranes

GUO Dong¹, ZHU Ping^{1,2}, LIU Jie¹, SUI Shu-ying¹, DONG Zhao-hong¹, GOU Sha¹

(1. Laboratory of New Fiber Materials and Modern Textile, The Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

Abstract: The cellulose pulp were dissolved using LiCl/DMAc system. The crosslink agent BTCA and catalyst SHP were added into the solution. The cellulose membranes were prepared from the cellulose spinning solution. The Fourier infrared spectroscopic (FT-IR), tensile strength, crease recovery angle and moisture permeability of the cellulose films were tested and analyzed. The results showed that the anti-crease property of cellulose film was improved and the crosslinking reaction between cellulose film and BTCA was proceeded.

Key words: LiCl/DMAc; regenerated cellulose film; anti-crease property; BTCA