

前处理对棉与莱赛尔混纺纤维定量分析的影响

陈华燕,王高勇,梁法锐,董绯,李俊

(广东产品质量监督检验研究院,广东 广州 510670)

摘要:再生纤维素纤维是由纤维素链组成的,与棉化学性质具有一定共性,使棉与再生纤维素混纺纤维的定量分析比较困难。文中分别使用碱性次氯酸钠和氢氧化钠溶液处理棉、莱赛尔纤维,通过X射线衍射法表征两种纤维的结晶结构变化,热重分析法分析纤维的热学性能变化,再使用GB/T 2910.6中甲酸-氯化锌法验证两种处理方式对棉与莱赛尔混纺纤维定量分析的影响。结果表明,氢氧化钠处理的棉纤维结晶度、晶粒尺寸、热学性能均提高,而莱赛尔纤维晶粒尺寸与热学性能则有所下降;甲酸-氯化锌法验证氢氧化钠法处理棉纤维与设计值偏差最小,更有利于棉与莱赛尔混纺纤维的定量分析。

关键词:棉;莱赛尔;混纺纤维;前处理;定量分析

中图分类号:TS 107 文献标志码:B 文章编号:1000-4033(2019)04-0073-04

Effect of Pretreatment on Quantitative Analysis of Cotton-Lyocell Blends

Chen Huayan, Wang Gaoyong, Liang Farui, Dong Fei, Li Jun

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Guangzhou, Guangdong 510670, China)

Abstract: Regenerated cellulose fibers is composed of cellulose chains, the chemical properties have certain commonalities with cotton, making quantitative analysis of cotton and regenerated cellulose blended fibers more difficult. This paper treated the cotton and lyocell fibers with alkaline sodium hypochlorite and sodium hydroxide solution respectively, and characterized the crystal structure changes of the two fibers by X-ray diffraction, then analyzed the thermal properties of the fibers by thermogravimetric analysis. The effect of the two treatments on the quantitative analysis of cotton and lyocell fiber was verified by the formic acid-zinc chloride method under the Standard of GB/T 2910.6. The results show that the crystallinity, grain size and thermal properties of the cotton fiber treated with sodium hydroxide increased, while the grain size and thermal properties of the lyocell fiber decreased, and the formic acid-zinc chloride verification showed that the deviation between the tested value of the cotton fiber treated with sodium hydroxide method and the designed value was the smallest, which was more conducive to the quantitative analysis of the cotton lyocell blended fiber.

Key words: Cotton; Lyocell; Blended Fiber; Pretreatment Methods; Quantitative Analysis

棉与再生纤维素纤维混纺面料凭借着手感好、光泽高、性能强等优点,在市场内日趋流行,同时纺织品的纤维成分定量也日益受到消费者和政府质监部门的关注,这对于棉与再生纤维素纤维混纺面料的定量分析提出了更高要求。由于再生纤维素纤维是由纤维素链组成的,与天然棉纤维的化学性

质具有一定共性,在溶解再生纤维素纤维的同时棉也会受到一定损伤。其中莱赛尔纤维是以N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)为溶剂,用于喷湿纺法纺制的再生纤维素纤维^[1],与黏服纤维、莫代尔纤维相比较,莱赛尔纤维具有高结晶度^[2]、高聚合度^[3]、高断裂强度^[4]等特点。这些特点使得棉与莱赛尔混纺纤

维的定量分析尤其困难,许多研究者都建议延长达到莱赛尔纤维的溶解目的^[5]。在棉与再生纤维素纤维混纺织物的定量过程中,为降低染料对检测结果的影响,尤其是深色织物,在试验前通常会预处理去除部分上染的染料,目前针对不同的纤维种类有不同的褪色退浆方法,在棉与再生纤维素纤维混

作者简介:陈华燕(1991—),女,试验员,硕士。主要从事纺织检测相关工作。

纺纤维褪色退浆方面,许多检测机构多采用次氯酸钠法和氢氧化钠法处理^[6-8]。本文从探究棉与莱赛尔纤维在这两种前处理过程中结构性能的变化着手,对比两种前处理方式的优劣,以期能够给棉与莱赛尔纤维定量分析提供参考依据。

1 试验

1.1 材料与设备

材料:棉标准贴衬织物^[9],莱赛尔针织物。

试剂:NaOH、冰乙酸溶液、浓氨水、无水甲酸、氯化锌、次氯酸钠溶液(分析纯,广州试剂有限公司),试验用三级水。

仪器:BSA224S型分析天平(精度为0.0001g,赛多利斯科学仪器有限公司),电热恒温鼓风烘箱(精度为0.1℃,上海申贤恒温设备厂),温控振荡水浴锅,真空泵,电加热板,D-MAX 2200 VPC X射线粉末衍射仪(日本理学公司),STA 449 F3综合热分析仪,称量瓶,具塞三角烧瓶,玻璃砂芯坩埚,干燥器(含干燥硅胶)。

1.2 试验方法

1.2.1 配制溶液

氢氧化钠溶液:将2g的氢氧化钠分别溶于100mL水中,配制成为2.00%的氢氧化钠溶液待用。

次氯酸钠溶液:次氯酸钠溶液稀释至有效氯含量1.76%~2.15%。

甲酸与氯化锌混合溶液:20g氯化锌和68g无水甲酸用水稀释至100g。

稀乙酸溶液:将5mL冰乙酸加水稀释至1L。

稀氨水溶液:取氨水20mL(密度为0.880g/mL)用水稀释至1L。

1.2.2 纤维前处理

为了只考虑褪色退浆过程对棉纤维损伤的d值影响,选择标准棉贴衬作为试验对象。

a. 氢氧化钠前处理

分别各称取约1g棉标准贴衬织物和莱赛尔针织物拆成纱线,置于2.00%氢氧化钠溶液中,煮沸10min,用玻璃砂芯坩埚过滤,少量多次依次用三级水、稀乙酸溶液冲洗中和,真空抽吸排液,烘干,冷却待用。

b. 次氯酸钠溶液前处理

分别各称取约1g棉标准贴衬织物和莱赛尔针织物拆成纱线,置于次氯酸钠溶液中,常温震荡10min,用玻璃砂芯坩埚过滤,少量多次依次用三级水、稀乙酸溶液冲洗中和,真空抽吸排液,烘干,冷却待用。

1.2.3 棉纤维d值的确定

参照GB/T 2910.6—2009《纺织品 定量化学分析 第6部分:黏胶或铜氨纤维或莫代尔纤维或莱赛尔纤维与棉纤维混合物(甲酸-氯化锌法)》^[10],分别称取质量约1g处理过的棉与莱赛尔混合纤维试样放入具塞三角烧瓶中,每克试样加100mL甲酸与氯化锌混纺溶液将样品浸湿并振荡,置于(70±2)℃的加热水浴锅中保温(20±1)min。用已知质量的玻璃砂芯坩埚过滤,将剩余纤维依次用同温度的甲酸与氯化锌混纺溶液、三级水冲洗,然后用100mL稀氨水中和清洗并使残留物浸没于溶液中10min,然后用冷水洗剩余纤维。每次清洗要先靠重力排液,然后用抽滤装置将坩埚抽干,最后烘干、冷却称重。按GB/T 2910—1997《纺织品 二组分纤维混纺产品定量化学分析方法》的4.5.1中公式(3)计算d值^[11]。

1.3 测试方法

1.3.1 纤维结晶度XRD测试

将烘干的纤维样品用剪刀充分剪碎成粉末待测,采用D-MAX 2200 VPC X射线粉末衍射仪测试

XRD,测试条件:Cu Kα辐射源,波长为1.54056×10⁻⁴μm,加速电压为40kV,电流为100mA,扫描范围为10°~40°,扫描速率为5°/min。通过公式(1)计算纤维结晶度指数(C.I.)^[12],参照Scherer公式见式(2)计算晶粒的尺寸大小^[13-14]。

$$C.I. = \frac{I_1 - I_2}{I_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:I₁指衍射角度2θ=18°~19°的衍射强度最小值;I₂指衍射角度2θ=22°~23°的衍射强度最大值。

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中:L指晶粒尺寸,nm;β指衍射峰的半高宽(换算成弧度);λ为X衍射的入射波长(取值为0.154),nm;k为谢洛常数(取0.89)。

1.3.2 纤维热稳定性分析

将烘干的纤维样品用剪刀充分剪碎成粉末待测,采用STA 449 F3综合热分析仪对纤维进行热重分析,测试条件:取样6mg,Al₂O₃坩埚,N₂氛围,并且气体流量为50mL/min,温度为30~900℃,升温速度为20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 不同前处理纤维的结晶度变化

参照1.2.1试验方法对棉纤维和莱赛尔纤维进行前处理,测试次氯酸钠和氢氧化钠两种不同前处理方式对纤维结晶度的影响,棉纤维与莱赛尔纤维的X射线衍射图谱如图1所示,纤维结晶度与晶粒尺寸结果如表1所示。

由图1可知,经过次氯酸钠和氢氧化钠前处理后,棉纤维的4个晶面(101),(10 $\bar{1}$),(002),(004)没有明显的偏移,棉纤维保持了纤维素I晶型,X射线衍射曲线均在所对应的角度14.98°,16.50°,22.80°,34.49°的附近有较强的吸收峰,而纤维素II型的莱赛尔纤维特征衍

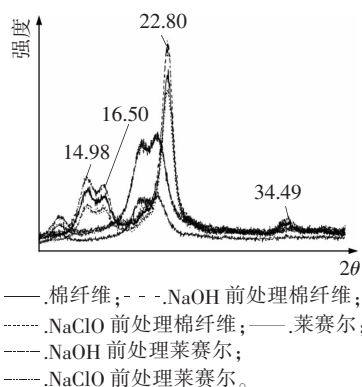


图1 XRD衍射图

表1 不同样品纤维的结晶度与晶粒尺寸变化

试样	前处理方式	结晶度/%	晶粒尺寸/nm
棉	空白样	84.62	18.41
	NaOH	87.28	19.12
	NaClO	86.40	18.52
莱赛尔	空白样	68.06	4.79
	NaOH	71.96	4.65
	NaClO	70.59	4.68

射吸收峰(10 $\bar{1}$)与(002)靠拢叠合,说明经过两种前处理过程的莱赛尔结晶结构也没有发生变化。

由表1可知,棉纤维与莱赛尔纤维经过前处理后,相比于空白样品结晶度均有所上升,其中氢氧化钠处理后的棉和莱赛尔的结晶度分别为最大值87.28%、71.96%;而晶粒尺寸方面,氢氧化钠处理后的棉纤维的晶粒尺寸从18.41 nm增大到19.12 nm,莱赛尔纤维则从4.79 nm降低至4.65 nm,可见结晶度与晶粒尺寸变化不一致。结晶度的升高原因可能在于纤维与低浓度的碱性溶液接触后,发生一定的溶胀,分子链可以伸展并有序重排,使得结晶度升高,而其中次氯酸钠有氧化作用,促使纤维分子链段有所断裂,因此使得棉、莱赛尔的结晶度与晶粒尺寸不及氢氧化钠处理过的样品高。通常情况下,纤维素中无定形区含量越高,结晶度越低,晶粒尺寸越小,纤维素越

容易发生水解反应,因此从XRD试验果可以看出,氢氧化钠前处理方式优于次氯酸钠法。

2.2 不同前处理纤维的热稳定性

参照1.2.1试验方法,探讨前处理方式对棉纤维和莱赛尔纤维的热学性能影响,如图2所示,处理前后热重分析数据如表2所示。

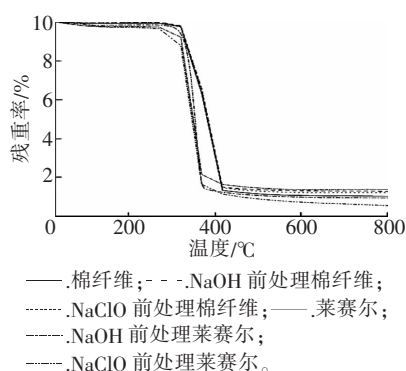


图2 热重分析曲线

表2 不同样品纤维的分解温度与残留质量

试样	前处理方式	裂解峰值温度/°C	残留质量/%
棉	空白样	373.7	9.79
	NaOH	378.2	12.78
	NaClO	373.6	12.04
莱赛尔	空白样	358.8	13.93
	NaOH	356.3	9.33
	NaClO	357.0	4.32

由图2可知,纤维的热重曲线可分为水分蒸发阶段和裂解阶段,在31~250 °C是纤维的脱水过程,此阶段纤维游离水与结晶水分失去,温度低时失去游离水,温度高时进一步失去分子中的结晶水,莱赛尔纤维失水量大于棉纤维,与再

生纤维素纤维有较大的回潮率吻合。270~470 °C是高温纤维热裂解过程,由于纤维存在晶区与非晶区,热分解过程开始阶段优先分解非晶区。

结合表2可知,棉纤维的热分解峰值温度均高于莱赛尔纤维,这与分子链段长短和结晶度高有很好的吻合,同时经过氢氧化钠处理后的棉纤维热性能从373.7 °C升高至378.2 °C,提高了5.0 °C,残留质量也提高至12.78%,而次氯酸钠处理后的棉纤维热学性能没有明显改变。莱赛尔纤维经过两种前处理之后热学性能则有轻度下降,尤其是氢氧化钠处理后的莱赛尔纤维样品下降了2.5 °C,残留质量也下降了4.60%,这与前面XRD的晶粒尺寸结果相印证。从实际情况考虑,并结合热重分析结果,在棉与莱赛尔混纺样品的定量分析试验中,为了尽可能除尽莱赛尔纤维并保留棉纤维不被溶解,选择的前处理方法应该是削弱莱赛尔纤维性能的同时增强棉纤维性能,因此,氢氧化钠处理的纤维能够达到此效果。

2.3 不同前处理棉纤维的d值

通过XRD和热重分析的综合结果来看,氢氧化钠的前处理效果更好,参照1.2.3试验方法测试不同前处理方式下棉与莱赛尔混纺纤维中棉纤维的d值,结果如表3所示。

由表3可知,氢氧化钠的前处理方式优于次氯酸钠法,氢氧化钠

表3 在不同前处理条件下甲酸-氯化锌定量分析结果

前处理方式	设计值/%		实测净干(棉)/%	棉纤维d值	与实际偏差/%
	棉	莱赛尔			
氢氧化钠法	60.07	39.93	59.89	1.00	-0.18
	60.57	39.43	60.39	1.00	-0.18
次氯酸钠法	59.84	40.16	58.52	1.02	-1.32
	59.65	40.35	58.47	1.02	-1.18

处理后的棉纤维与设计值的实际偏差最小,可见氢氧化钠相比于次氯酸钠有更好提高棉纤维结构的作用,但两者的剩余物在显微镜下仍能看到少许莱赛尔残留,可见 20 min 还不足以将莱赛尔纤维溶解完全。试验结果与 XRD 结晶结构变化、纤维热重分析性能能够很好的相互佐证,证明氢氧化钠前处理优于次氯酸钠法。

3 结论

3.1 氢氧化钠与次氯酸钠前处理后棉纤维、莱赛尔纤维的结晶结构发生变化。经氢氧化钠及次氯酸钠前处理后,棉纤维和莱赛尔纤维的结晶度均增大,且氢氧化钠前处理的增大数值大于次氯酸钠前处理;氢氧化钠处理后的棉纤维晶粒尺寸增大,而莱赛尔纤维的晶粒减小。

3.2 氧化钠与次氯酸钠前处理后棉纤维、莱赛尔纤维的热学性能也发生变化。且氢氧化钠前处理后,棉纤维的裂解峰值温度提升,而莱赛尔纤维的降低,更有利于混纺纤维的定量分析。

3.3 氢氧化钠法能够很好的增强棉纤维性能的同时降低莱赛尔纤维性能,使得定量分析过程更顺利,误差更小。

参考文献

[1]林本术,郑少明.棉与莱赛尔混纺织物定量分析方法研究[J].针织工业,2016(4):68-70.
 [2]COLOM X,CARRILLO F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment [J].European Polymer Journal, 2002, 38 (11): 2225-2230.
 [3]那晶.莱赛尔纤维与棉混纺产品纤维含量检测方法之探究[J].上海毛麻科技,2015(3):19-20.
 [4]王琳,曹秋玲,李梦君.几种再生纤维素纤维性能的测试分析[J].纺织科

技进展,2017(6):32-34.
 [5]刘申瑜.甲酸/氯化锌定量分析棉/再生纤维素纤维混纺织物的研究[J].中国纤检,2013(13):76-77.
 [6]李培玲,杨萍,亓兴华.纤维混纺产品定量方法中甲酸/氯化锌法的局限性[J].现代纺织技术,2014,22(6):43-47.
 [7]郑少琼.再生纤维素纤维与棉混纺产品的定量分析方法探讨[J].轻纺工业与技术,2012,41(2):21-22+37.
 [8]郁葱,陆少华,沈国康.色织牛仔布褪色方法探讨[J].江苏纺织,2011(4):46-47.
 [9]GB/T 7568.2—2008 纺织品 色牢度试验 标准贴衬织物 第2部分:棉和粘胶纤维[S].
 [10]GB/T 2910.6—2009 纺织品 定量化学分析 第6部分:粘胶纤维、某些铜氨纤维、莫代尔纤维或莱赛尔纤维与棉

的混合物(甲酸/氯化锌法)[S].
 [11]GB/T 2910—1997 纺织品 二组分纤维混纺产品定量化学分析方法[S].
 [12]SILVA C G D,BENADUCCI D,FROLLINI E.Lyocell and cotton fibers as reinforcements for a thermoset polymer [J].Bioresources,2011,7(1):78-98.
 [13]KESHK S M.Effect of different alkaline solutions on crystalline structure of cellulose at different temperatures [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115 (1): 658-662.
 [14]JASIUKAITY -GROJZDEK E,KH-UNAVER M,POLJANSEK I. Influence of cellulose polymerization degree and crystallinity on kinetics of cellulose degradation [J].Bioresources,2012,7(3): 3008-3027.

收稿日期 2018年7月20日

信息直通车

欢迎订阅《针织工业》

《针织工业》是国家新闻出版广电总局批准的国内外公开发行的针织专业科技期刊,创刊于1973年,由天津市针织技术研究所、中国纺织信息中心联合主办,由全国针织科技信息中心出版发行。

《针织工业》,全国中文核心期刊,曾多次获得部、市级奖励,现已入编《中国学术期刊网络出版总库》、《CNKI 系列数据库》(已开通优先数字出版)、《中国核心期刊(遴选)数据库》等,在国内外具有广泛影响。

《针织工业》主要报道针织行业前沿科技成果与加工实践经验,推广针织、染整及成衣工艺方面的新技术、新工艺,在学术性、创新性、前瞻性方面,质量水平极高,具有深远的学术影响力。同时,依托广大院校教授、重点企业资深专家等的支持,《针织工业》每年举办多个技术交流会议和高端论坛,有效助力科技成果的转化与应用,推动行业技术的传播与进步,促进针织产业的转型升级,贴近行业,服务行业,具有广泛的行业影响力。

《针织工业》为月刊,大16开,全部进口铜版纸精印,国内外公开发行。国际标准刊号 ISSN 1000-4033,国内统一刊号 CN 12-1119/TS,广告经营许可证号 1201044000113。邮发代号 6-24,国内定价 15 元/期,全年 12 期,共计 180 元(含邮费)。读者可在当地邮局订阅,亦可向编辑部直接订阅。

地址:天津市南开区鹊桥路 25 号(300193)

电话:022-27385020 27380390-8116

传真:022-27384456

E-mail:1809892641@qq.com

zzgy1973@163.com

购书网店:https://zhenzhishuwu.taobao.com

