

季铵盐化羧甲基壳聚糖处理对棉纤维结构和性能的影响

韩哲,王唤霞,金子坤,李琴,王琛*

(西安工程大学 纺织与材料学院,陕西 西安 710048)

摘要:采用超声波辅助法,合成O-羧甲基壳聚糖及季铵盐化羧甲基壳聚糖。通过对处理后试样的增重率、扫描电镜、红外光谱、X射线衍射、热重、强伸率、耐磨性、抗皱性进行分析,研究了棉纤维经季铵盐化羧甲基壳聚糖处理后结构和性能的变化规律。结果表明,季铵盐化羧甲基壳聚糖与棉纤维发生交联反应,但不会引起纤维内部结晶度的明显变化,结晶度仅提高1.49%,断裂强度提高41 N,耐磨次数提高4次,急弹性折皱回复角提高28.8°,缓弹性折皱回复角提高33.1°。通过季铵盐化羧甲基壳聚糖处理棉纤维后,其结构和性能得到了一定程度的改善,这为棉纤维的后续改性和进一步加工提供了一定的研究基础。

关键词:超声波辅助法;季铵盐化;羧甲基壳聚糖;棉纤维性能

中图分类号:TS195.2

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2017)06-0001-04

随着人们对壳聚糖研究的深入,其在纺织印染行业中得到快速发展^[1-5]。羧甲基壳聚糖是壳聚糖水溶性改性中研究最早且最有效的方法之一,现在的研究已经很成熟,并进入工业化生产。因羧甲基壳聚糖具有良好水溶性、成膜性、保湿性、安全无毒、可生物降解等众多优点,其在日化、食品、纺织、造纸、医药等很多领域都具有重要的应用价值。羧甲基壳聚糖应用范围单一,如果与其他改性剂进行复合,得到具有更多功能的壳聚糖衍生物,必将有更广阔的应用市场。对羧甲基壳聚糖进行季铵盐化改性,得到季铵盐化的羧甲基壳聚糖,此壳聚糖衍生物不仅具有良好的水溶性,而且同时含有阴阳两种离子,赋予壳聚糖抑菌、絮凝等功能。目前国内外对季铵盐化羧甲基壳聚糖(QCMC)的研究及应用主要在水处理及生物医用等领域^[6-12],在纺织工业上的研究及应用还较少。为拓展壳聚糖的应用领域,提升其在纺织工业的使用价值,本文合成季铵盐化羧甲基壳聚糖^[13],用于处理棉纤维,测试并分析处理后棉纤维的结构、断裂强度、耐磨、抗皱等性能的变化规律,从而为季铵盐化羧甲基壳聚糖在棉纤维上的应用提供一定的研究基础。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

材料 棉织物(市面上购买的经过前处理的普通平纹棉织物),壳聚糖(分子量约为60万,脱乙酰度约为85%,国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠(分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司),氯乙酸(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA,工业级,上海迪柏化学品技术有限公司),冰乙酸(分析纯,天津市河东区红岩试剂厂),异丙醇、盐酸、无水乙醇(分析纯,西安化学试剂厂)。

仪器 KQ-50DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),JJ-1 精密增力电动搅拌器(常州国华电器有限公司),JA2003 电子天平(上海良品仪器仪表有限公司),DZF-6050 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),DHG-9053A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),SHB-3 循环水多用真空泵(郑州杜甫仪器厂),PHS-3C 型雷磁 PH 计(上海良品仪器仪表有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 季铵盐化羧甲基壳聚糖的合成

采用超声波辅助合成法,首先合成羧甲基壳聚糖(CMC),然后以 CMC 为反应物,合成季铵盐化羧甲基壳聚糖(QCMC)。合成反应式见图1,具体合成方法如下。

(1)羧甲基壳聚糖(CMC)的合成 羧甲基壳聚糖的取代可以发生在 N 位上,也可以发生在 O 位上,而本试验希望尽可能的发生 N 位的羧甲基取代反应,为

收稿日期:2017-04-01

基金项目:陕西省教育厅省级重点实验室科研计划项目(16JS035);陕西省教育厅专项科研计划(16JK1338);西安工程大学博士科研启动项目(BS1501)

作者简介:韩哲(1992-),男,在读硕士,研究方向为纳米复合材料的制备及应用, E-mail: hanzhe029@163.com。

*通信作者:王琛(1963-),女,河北束鹿县人,教授,研究方向为高分子材料的合成与改性, E-mail: wangchen2231@xpu.edu.cn。

了达到此目的,反应温度不能高,需在室温下发生反应。

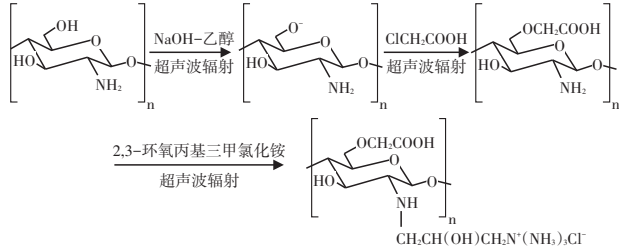


图1 季铵盐化羧甲基壳聚糖(QCMC)的合成

称取 4.0 g 壳聚糖分散于 35 ml 的无水乙醇中,加入装有搅拌器和回流装置的 250 ml 三口烧瓶中,置于以水为介质的超声波清洗器中,溶胀 1 h;称取 6.0 g 氢氧化钠溶于 10 ml 的蒸馏水中形成氢氧化钠浓溶液,加入到反应液中,超声波功率 40 W,反应时间 2 h,形成碱化壳聚糖;再称取 6.0 g 氯乙酸溶于 15 ml 无水乙醇中,缓慢滴加氯乙酸溶液至反应体系,滴加约 1 h,再反应 1 h。

反应完成后,用 5% 的冰乙酸调节 pH 使反应液成中性,然后倒入到烧杯中,冷却静置。待产物充分沉降后,倒出上层清液,沉淀物用无水乙醇充分洗涤 3 次,布氏漏斗抽滤,得到的淡黄色粉末状固体于 60 °C 真空干燥箱中烘干至恒重,即得 CMC。

(2)季铵盐化羧甲基壳聚糖(QCMC)的合成 称取 2.0 g CMC 加入装有搅拌器和回流装置的 250 ml 三口烧瓶中,在搅拌和超声振荡下使其充分溶解于少量无水乙醇中,在反应温度 80 °C,反应时间 8 h 的条件下,将 8.0 g GTA 溶于 6 ml 蒸馏水,然后分两次加入三口烧瓶中,即在反应一半时间时再加入剩余部分,每次滴加时间为 0.5 h,目的是为了防止 GTA 在反应液中过快分解,同时使反应更充分。

反应完成后,加入无水乙醇使产物充分沉降,沉淀物用无水乙醇洗涤数次,布氏漏斗抽滤,得到的淡黄色粉末状固体于 60 °C 真空干燥箱中烘干至产物恒重,即得 QCMC。

1.2.2 改性壳聚糖处理棉织物

60 °C, 5 g/L CMC 或 7 g/L QCMC 溶液中浸渍 30 min → 二浸二轧 → 预烘(80 °C, 5 min) → 焙烘(160 °C, 2.5 min) → 热水洗 → 冷水洗 → 烘干。

1.3 测试方法

1.3.1 增重率

分别测量改性壳聚糖处理前棉织物质量(M_0)和处理后质量(M_1),增重率计算公式如下:

$$\text{增重率}(\%) = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

1.3.2 微观结构

采用 KYKY-2800B 扫描电镜进行观察并拍摄图像。

1.3.3 红外光谱

采用 KBr 压片法,用 FTIR-7600 红外光谱仪在波数为 400~4 000 cm^{-1} 下进行红外测试与分析。

1.3.4 X 射线衍射

采用 D/MAX RAPID II X 射线衍射仪对样品进行测试。

1.3.5 热分析(TG)

采用 METTLER TOLEDO 公司的热分析仪 TGA/SDTA851 进行测试。测试条件:升温速度 10 °C/min,扫描温度范围:25~600 °C。

1.3.6 强伸率

采用 YG(B)026D-500 型电子织物强力机,按照 GB/T 3923.1-2013 测试标准,将处理前后的棉织物裁剪成 300 mm 长、60 mm 宽的试样,经向和纬向各 3 块,对棉织物进行拉伸。

1.3.7 耐磨性

采用 YG402C-13 型号织物平磨仪,按照 GB/T 4802.2-2008 测试标准,裁剪 4 块直径为 38 mm 的试样,磨料为 150 目的砂纸,加压重 595 g,进行测试。

1.3.8 抗皱性

采用 YG541E 型号激光织物折皱弹性测试仪,按照 GB/T 3819-1997 测试标准,裁剪凸形试样,经向和纬向各 5 块,试样要未经熨烫,并要水平放置 24 h 以后才能用于试验。

2 结果与讨论

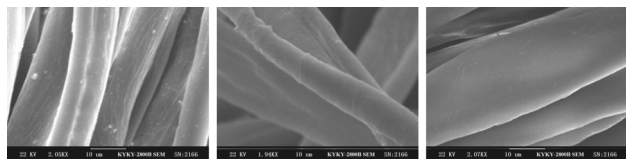
2.1 增重率

棉织物经过 CMC 和 QCMC 处理后,增重率分别为 -0.22% 和 -0.45%,发生了轻微的失重现象,基本可以忽略不计。主要原因是:一方面棉织物在处理的过程中其本身纤维上的杂质会发生脱落;另一方面 CMC 和 QCMC 与纤维发生结合存在于纤维上,两者相互抵消,质量变化就不明显。

2.2 微观形貌

图 2 为棉纤维经 CMC 和 QCMC 处理后对其进行纵向扫描的电镜照片。可以看出,未处理的棉纤维表面比较粗糙,存在许多明显的裂痕,而且表面还有很多

杂质,经过处理后的棉纤维表面变得光滑平整。且经过 QCMC 处理后的棉纤维天然扭曲减少了,纤维变得较为圆润饱满。



(a)原棉 (b)CMC 处理棉 (c)QCMC 处理棉

图2 扫描电镜照片

2.3 红外光谱

图3为经 CMC 和 QCMC 处理前后棉纤维的红外光谱图。可以看出,处理后红外光谱图变化不是很明显,但是各个峰均增强,这是因为 CMC 和 QCMC 与棉纤维的大分子结构非常类似,与棉纤维发生结合后,必然导致各个基团增多,反映在红外光谱图上就是各个峰增强。CMC 和 QCMC 处理后的棉纤维红外光谱图在 1729 cm^{-1} 新增了一个峰,为 C=O 的伸缩振动峰,这是因为 CMC 和 QCMC 上均含有羧基基团,在与棉纤维反应过程中,通过羧基与棉纤维发生交联结合。

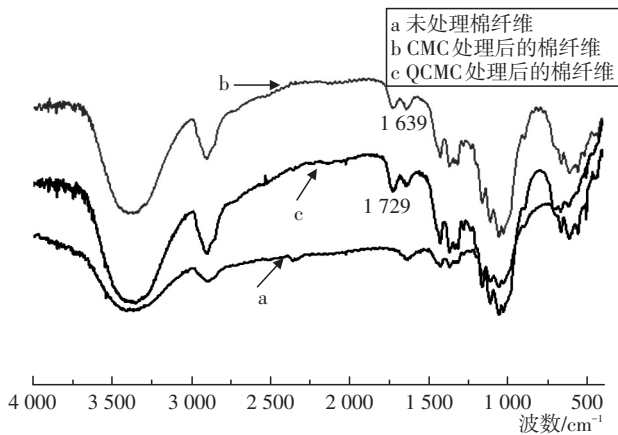


图3 处理前后棉纤维的红外光谱图

2.4 X 射线衍射

用 X 衍射法分析处理前后棉纤维的结晶形态变化,衍射曲线如图4所示。可以看出,3条 X 射线衍射曲线的形状和两个衍射特征峰的 2θ 角非常接近,这说明 CMC 和 QCMC 处理不会引起棉纤维内部基本晶体结构变化。通过软件分峰法计算出未处理棉纤维的结晶度为 70.22%、CMC 处理棉纤维的结晶度为 70.59%、QCMC 处理棉纤维的结晶度为 71.71%。CMC 和 QCMC 处理后的棉纤维结晶度均有所升高,这可能是因为 CMC 和 QCMC 大分子与棉纤维素大分子之间发生了物理吸附和化学交联反应,使棉纤维内

部的大分子结构变得更加紧密,从而无定形区相对变小,表现为结晶度略有升高。

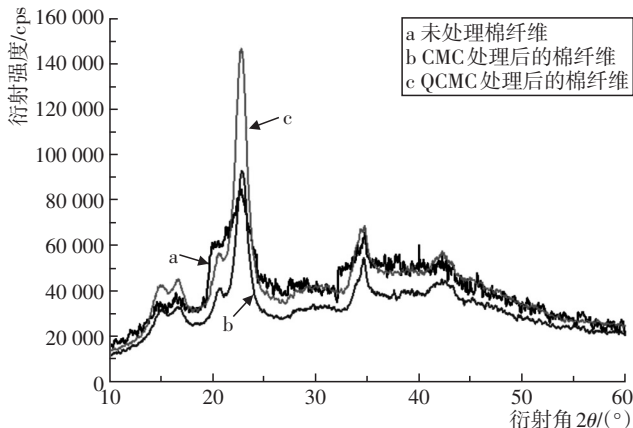


图4 处理前后棉纤维的 X 射线衍射图

2.5 热性能

图5为处理前后棉纤维的 TG 分析图,表1为处理前后棉纤维的热裂解温度和失重率,可以看出,经 CMC 和 QCMC 处理后棉纤维的热性能变化不是很明显,只有轻微的变化。主要裂解阶段的裂解温度略有升高,说明棉纤维的稳定性稍有提高。而经过 CMC 处理后的棉纤维在主要裂解阶段的失重率提高,可能是因为 CMC 中含有羧基,能催化裂解反应,提高了主要裂解阶段纤维素脱水、脱羧、碳化百分率,从而失重率增加。经过 QCMC 处理后的棉纤维相对于 CMC 失重率反而降低,可能是因为 QCMC 中含有季铵盐,使得纤维素上含有更多的 N 元素,在裂解过程中会产生 NH_3 气体,会在一定程度上阻碍纤维素的裂解碳化,有一定的阻燃作用,从而失重率也减少。

2.6 强伸率

对处理前后的棉织物进行强伸率的测试,结果见表2。可以看出,处理后的棉织物断裂强度均有不同程度的增加。这是因为经 CMC 和 QCMC 处理后的棉织物上均通过羧基、季铵盐基团与棉纤维的纤维素分子发生化学结合,形成了氢键、盐键、范德华力等,使纤维分子内部的聚集态结构更加紧密,所以断裂强度均有所增加,QCMC 处理的棉织物增加的略多一些。

2.7 耐磨性能

对处理前后的棉织物进行耐磨性能的测试,所得结果见表3。可以看出,经过 CMC 处理后的棉织物耐磨次数下降。这是因为棉纤维的天然扭曲使纤维具有特殊的摩擦性能,经过处理后,这种天然扭曲遭到一定的破坏,所以摩擦性降低。而经过 QCMC 处理后的棉

织物的断裂强度增加,虽然纤维的天然扭曲也遭到一定的破坏,但这种作用相对于强力来说对织物的耐磨性影响不大,因此表现为经过 QCMC 处理后的棉织物耐磨性变好。

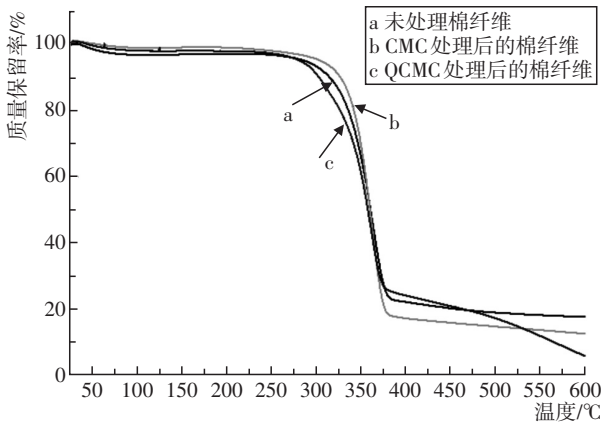


图5 处理前后棉纤维的 TG 热分析图

表1 处理前后棉纤维的热裂解温度和失重率

样品	指标	初始裂解阶段	主要裂解阶段
未处理棉纤维	裂解温度/°C	—	262.20
	失重率/%	2.759 4	73.607 5
CMC 处理后的棉纤维	裂解温度/°C	—	270.24
	失重率/%	2.306 6	79.531 8
QCMC 处理后的棉纤维	裂解温度/°C	—	265.77
	失重率/%	3.087 8	71.022 4

表2 处理前后棉织物的强伸率

样品	断裂强度/N		断裂伸长率/%	
	经向	纬向	经向	纬向
未处理的棉织物	403	391	15.7	15.3
CMC 处理后的棉织物	417	410	15.3	15.1
QCMC 处理后的棉织物	444	437	15.9	15.7

表3 处理前后棉织物的耐磨性能

样品	耐磨次数/次
未处理棉织物	18
CMC 处理后的棉织物	15
QCMC 处理后的棉织物	22

2.8 抗皱性能

对处理前后的棉织物进行抗皱性能测试,结果见表4。可以看出,经过处理后的棉织物急弹性和缓弹性折皱回复角都增加。这是因为在处理过程中 CMC 和 QCMC 大分子与纤维素大分子发生物理吸附和化学键结合,改变了纤维的内部结构,与纤维结合紧密,大大限制了纤维素大分子的自由活动,从而阻止了纤维素受外力作用时大分子链段的相对滑移,增强其折皱回复能力,提高了织物的抗折皱性能。

表4 处理前后棉织物的抗皱性能

样品	折皱回复角/(°)	
	急弹性(经向+纬向)	缓弹性(经向+纬向)
未处理的棉织物	127.7	146.1
CMC 处理后的棉织物	150.0	176.8
QCMC 处理后的棉织物	156.5	179.2

3 结论

(1)经 CMC 和 QCMC 处理棉后,填补了棉纤维表面的空隙,使棉纤维表面变得光滑平整。

(2)通过红外光谱图和 X 射线衍射图分析可知处理前后棉纤维的结构发生了变化,但不会引起棉纤维内部晶体结构的明显变化。

(3)QCMC 处理后的棉纤维热性能变化不是很明显,热稳定性稍有提高,且棉织物断裂强度、耐磨性、抗皱性能也得到改善。

参考文献:

- [1] 吕海宁.壳聚糖在纺织品功能整理方面的应用[J].印染助剂,2015,32(12):1-6.
- [2] 朱丹丹,魏菊,郑来久,等.壳聚糖改性棉织物的紫甘薯色素染色性能[J].印染,2015,41(16):1-5.
- [3] 廖珊,曾甜,李军,等.棉织物的壳聚糖季铵盐抗菌整理[J].印染,2013,39(20):16-19.
- [4] 许云辉,刘新,张英.壳聚糖接枝改性单羧基棉织物的结构及性能[J].纺织学报,2014,35(6):8-12.
- [5] 许云辉,刘新,张晓丽.壳聚糖亚胺改性法制备功能棉纤维[J].印染,2012,38(2):5-9.
- [6] 焦淑芳,李瑾,马启敏.羧甲基壳聚糖季铵盐的制备及混凝性能研究[J].中国海洋大学学报,2013,43(2):72-76.
- [7] 刘岩,王河东.两种新型可溶性羧甲基壳聚糖季铵盐的合成[J].海峡药学,2015,27(4):252-254.
- [8] 李小芳,冯小强,杨声,等.羧甲基化壳聚糖季铵盐与牛血清白蛋白的相互作用研究[J].天然产物研究与开发,2013,25(9):1126-1128.
- [9] 黄欣毅,唐星华,张爱华,等.羧甲基壳聚糖季铵盐絮凝剂的合成与性能研究[J].江西化工,2013,(1):74-77.
- [10] YANG Z, DEGORCEDUMAS J R, YANG H, et al. Flocculation of Escherichia coli using a quaternary ammonium salt grafted carboxymethyl chitosan flocculant[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(12): 6867-6873.
- [11] LUO J, ZHANG Q, WANG X, et al. Quaternized carboxymethyl chitosan/organic montmorillonite nanocomposite: effect of carboxymethyl and quaternary ammonium groups[J]. Current Nanoscience, 2013, 9(1): 122-127.

3 结论

(1)疏水性单体丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯与亲水性单体甲基丙烯酸、丙烯酰胺的质量比为6:4时,所合成的浆料的总体性能较好。

(2)在亲疏单体比例一定时,丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的用量对合成浆料的性能影响较大,随着丙烯酸丁酯含量的增加,其黏度、吸水率有所降低,粗纱断裂伸长增加;丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯含量相同时,断裂强力为最佳。

参考文献:

- [1] 陈 斌.丙烯酸酯无皂乳液的合成及成膜特征[D].南京:南京理工大学,2007.
- [2] 韩世洪,吴秋兰,张 飞.新型聚丙烯酸浆料黏度和黏附性影响因素[J].纺织导报,2008,29(6):60-63.
- [3] 李斐斐,崔桂新,沈艳琴,等.喷水织机浆料制备工艺研究[J].西安工程大学学报,2014,128(28):397-401.
- [4] 陈继成,郭建生.浆料粘附性的测试方法[J].纺织科技进展,2009,(4):1-3.
- [5] 姚一军,沈艳琴,周 丹,等.浆膜回潮率与浆膜性能的关系[J].纺织高校基础科学学报,2015,29(6):60-63.

Effect of Hydrophilic and Hydrophobic Monomer on Slurry Performance for Water Jet Weaving

TAN Wei, CUI Jian-wei*, GUO Li-juan, ZHOU Hong-xia

(School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: With methyl acrylate, butyl acrylate, methacrylic acid and acrylamide as main material, ammonium persulfate as initiator, twelve alkyl sodium sulfate and OP-10 as composite emulsifier, water jet slurry was synthesized by emulsion polymerization. The effects of main monomers on slurry viscosity, slurry adhesion and water absorption were tested and analyzed. The molecular structure of the slurry was analyzed by infrared spectrum. The results showed that the water jet weaving slurry had good adhesion, low water absorption, low viscosity and good water resistance.

Key words: water jet loom; sizing agent; emulsion polymerization; slurry properties

(上接第4页)

[12] XIA Z, LIU J, Zou J, *et al.* Assembly and antibacterial properties of chitosan derivatives organic montmorillonite nanocomposites doped with silver[J]. Materials Research

Innovations, 2015, 19(12): 204-211.

[13] 李亚林.超声波法合成季铵盐化羧甲基壳聚糖及其应用[D].西安:西安工程大学,2012.

Effect of Quaternized Carboxymethyl Chitosan on Structure and Properties of Cotton Fibers

HAN Zhe, WANG Huan-xia, JIN Zi-kun, LI Qin, WANG Chen*

(School of Textiles & Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: O-carboxymethyl chitosan and quaternized carboxymethyl chitosan were synthesized by ultrasonic assisted method. Weighting percentage, scanning electron microscope, infrared spectrum, X-ray diffraction, thermal gravity, strong stretching rate, wear-resisting property and anti-wrinkle property of the sample were analyzed. The changing rules of structure and properties of cotton fabrics treated by quaternized carboxymethyl chitosan were studied. The results indicated that quaternized carboxymethyl chitosan crosslinked with cotton fiber, but the internal crystallinity of the fiber didn't change obviously. The crystallinity only increased by 1.49%, the breaking strength increased by 41 N, the wear resistance number increased by 4 times, acute elastic wrinkle recovery angle increased by 28.8°, slow elastic wrinkle recovery angle increased by 33.1°. The structure and properties of cotton fiber were improved. It could provide research foundation for subsequent modification and further processing of cotton fiber.

Key words: ultrasonic assisted method; quaternized; carboxymethyl chitosan; cotton fiber properties