

不同定量法用于丝光棉/再生纤维素混纺产品的分析

李莹,周兆懿,黄兴阳

(上海市质量监督检验技术研究院,上海 200040)

摘要:介绍了国内外应用于不同棉/再生纤维素纤维混纺产品定量分析方法及其效果,比较分析了用于丝光棉与再生纤维素纤维混纺织物各种定量分析方法的优缺点。

关键词:丝光棉;再生纤维素纤维;混纺织物;定量方法

中图分类号:TS101.9

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2017)07-0036-05

纤维素纤维是新世纪最理想的纺织原料之一,近年来,出现了众多新型再生纤维素纤维,其中黏胶纤维、莫代尔纤维、莱赛尔纤维等的开发利用研究最为突出,且常与棉纤维混纺。对于棉/再生纤维素纤维混纺织物,目前已有多种规范的测试方法。在实际检测中会经常遇到丝光棉与再生纤维素纤维混纺面料,由于棉纤维经过丝光处理,形态结构发生一定的变化,聚合度、结晶度下降^[1-2],在化学法溶解时会发生严重损伤,且由于丝光度不同,在测试溶液中降解程度不同,质量损失也就不同;另外由于丝光工艺条件的限制,丝光棉/再生纤维素纤维混纺织物基本都是将纤维织成纱线或织物后再进行丝光整理,在整理的过程中,浓碱液使得再生纤维素纤维发生一定程度的碱缩^[3],纤维表面形成胶质层,溶剂难以渗透进纤维内部,在化学法中难以完全溶解,成透明黏稠的胶状体,无法通过玻璃砂芯滤孔,水洗时重新析出粘附在棉纤维上,给定量分析带来了很大困扰。

1 棉/再生纤维素纤维混纺织物定量分析的现行标准

我国对于棉/再生纤维素纤维混纺织物定量分析的现行标准,主要有 GB/T 2910.5-2009《纺织品 定量化学分析第5部分:粘胶纤维、铜氨纤维或莫代尔纤维与棉的混合物(锌酸钠法)》、GB/T 2910.6-2009《纺织品 定量化学分析第6部分:粘胶纤维、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)》。国际上常使用的方法有美标 AATCC-20A-2005 59.5% H₂SO₄法和目标 JIS L 1030-2-2005

混酸法^[4-7]。

1.1 锌酸钠法

锌酸钠法溶剂配置较为复杂,在日常检测中使用较少。

1.2 甲酸/氯化锌法

甲酸/氯化锌法,有人^[8-9]研究 65% ZnCl₂的水溶液对纤维素的溶解效果最好。其溶解机理:65% ZnCl₂的水溶液中 ZnCl₂分子与水分子的结合形式是 ZnCl₂·4H₂O,根据 EDA 机理,ZnCl₂作为电子的接受体和给予体,纤维素大分子链上的羟基氧原子与 ZnCl₂水溶液中的 Zn⁺⁺相互作用,使纤维素分子间和分子内的氢键破坏,从而使纤维素溶解。溶剂机理见图 1。

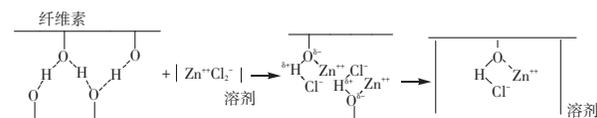


图1 甲酸/氯化锌溶解纤维素机理

GB/T 2910.6-2009《纺织品 定量化学分析第6部分:粘胶纤维、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)》中规定3种试剂的质量比例为 HCOOH:ZnCl₂:H₂O=68:20:12^[5],氯化锌分子与水分子的比例为 1:4.23,处于最佳溶解比范围。溶剂中甲酸的作用是使纤维溶胀,利于氯化锌分子进入纤维素的结晶区,加速纤维的溶解。

甲酸/氯化锌法溶剂配制较为简单,实验条件易控制,对于测试常规的浅色棉/再生纤维素纤维混纺织物准确性高。但规定不适用于棉纤维受到严重化学降解的混合物,对莱赛尔等聚合度较高的再生纤维素纤维无法完全溶解。对于丝光棉/再生纤维素纤维混纺织物,一方面棉纤维经过丝光后,发生降解,降解程度随丝光的烧碱浓度不同而不同;另一方面再生纤维经过丝光后难以完全溶解。两方面因素导致按标准规定的

收稿日期:2017-03-09;修回日期:2017-04-09

作者简介:李莹(1988-),女,助理工程师,硕士,主要研究方向为面料成分分析。

甲酸/氯化锌法无法准确定量,只有经过工艺改进,使再生纤维素纤维完全溶解,并确定该工艺下丝光棉纤维的修正值,才能进行准确定量分析。

1.3 美标 AATCC-20A-2012 59.5% H₂SO₄ 法

美国常用的测试标准 AATCC-20A-2012 59.5% H₂SO₄法是用强酸将再生纤维素纤维溶解掉剩余棉纤维,其溶解机理:强酸破坏葡萄糖环剩基间的 1,4-甙键,将纤维素大分子链段打断成链段短小的小分子,溶解在酸溶液中,达到溶解目的,其溶解稳定性比甲酸/氯化锌法高。但是其缺点在于不适用于莱赛尔纤维,对染深色的黏/棉混纺织物也无法准确定量。再生纤维素在酸液中溶解后增加溶液的黏度,使溶液成透明的胶状体,洗涤时需同浓度的酸液将胶状体冲洗干净,否则在洗涤过程中胶状体析出,粘附在棉纤维上,造成棉纤维定量过高。对于丝光棉/再生纤维素纤维,由于棉纤维丝光后发生降解,在硫酸中损伤变大,不适用标准中的公式计算,另外莫代尔纤维丝光后难以完全溶解,莱赛尔纤维丝光前后都难以完全溶解,需要确定合适的溶解工艺,将再生纤维素完全溶解,并确定棉纤维的修正值或新的适用计算公式。

1.4 日标 JIS L 1030-2-2005 混酸法

日本常用的 JIS L 1030-2-2005 混酸法是将 700 ml, 35% HCl 与 300 ml, 70% H₂SO₄ 混合作为溶剂,其溶剂配置简洁、安全,准确性较高。溶解时间短(10 min)、溶解反应剧烈,对溶解时间较为敏感,在实际操作中难以准确控制。

2 丝光棉/再生纤维素纤维定量分析方法

随着人们对纺织品性能要求的提高,高档棉织物如高档纯棉衬衫、棉制袜子、全棉手绢等,为保证其顺滑的手感、良好的染色性能以及饱满的光泽度而进行丝光整理^[10-11]。受丝光工艺条件限制,目前丝光棉/再生纤维素纤维混纺织物基本都是将纤维织成纱线或织物后再进行丝光整理。在整理过程中,浓碱液使得再生纤维素纤维发生一定程度的碱缩,即再生纤维素纤维也经过浓碱液作用,进行丝光整理^[12]。棉纤维经过丝光整理后,结晶度、聚合度下降,形态结构由腰子形趋于圆形,纵向天然扭曲消失;再生纤维素纤维经过丝光后微观结构也发生一定程度的变化。若使用棉再生纤维素纤维的定量标准,在溶解过程中会对丝光棉纤维产生降解,且随丝光度不同,降解程度不同,修正值无法确定。再生纤维素纤维与棉纤维混纺织物经过浓碱液处理后,再生纤维素纤维由于浓碱液作用在现

行标准规定的溶液中无法完全溶解,在水洗时重新析出,粘附在棉纤维上,造成棉纤维定量过高,再生纤维素纤维定量过低。近年来各国科学家都在研究新型的纤维素溶剂体系^[13-15],并取得了丰硕的成果。这些溶剂体系大都对聚合度、结晶度低的纤维素具有较好的溶解效果,对聚合度、结晶度高的纤维需要预处理活化^[16-17],才可以溶解。所以某些纤维素溶剂体系可以用于棉/再生纤维素纤维的定量分析,溶解聚合度、结晶度低的再生纤维素纤维,剩余聚合度、结晶度高的棉纤维,达到定量效果。

2.1 物理法

FZ/T 01101-2008 显微镜物理法^[18]是采用显微镜放大后通过观察纤维形态结构辨别各类纤维,分别计算各类纤维横截面面积,结合测得的纤维根数,计算体积分数,然后乘以相应的密度,得到纤维的质量分数。其测得结果准确性比化学溶解法高,但需要人工计数、测量上百根纤维的直径,耗时长、效率低。目前在物理法人工测量基础上发明的数字化纤维检测系统,对视野中的挤压变形、重叠或受损而不完整的纤维,难以准确识别,准确性有待提高^[19]。棉纤维、再生纤维素纤维经过丝光后密度也发生一定的变化,对于丝光后棉纤维的密度变化情况目前有少量研究^[20]。

2.2 化学法

2.2.1 无机酸

无机酸法如甲酸/氯化锌法、59.5% 硫酸法、37% 盐酸法、锌酸钠法,其溶解的原理都是将再生纤维素纤维溶解剩余棉纤维,但溶解过程中会对棉纤维产生损伤,尤其是经过碱液处理的丝光棉纤维,在化学溶解法中降解程度会因丝光度不同而不同^[21]。另外经过丝光处理的再生纤维素纤维在化学溶解法中又难以完全溶解,所以需要改进溶解工艺,使丝光再生纤维素纤维溶解完全,并确定此工艺下丝光棉的损伤程度,得到相应的修正值。日本标准 JIS L 1030-2 混酸法(70% H₂SO₄ + 35% HCl)适用对象为经丝光处理的棉与高湿模量的黏胶纤维,棉的修正值为 1.05,但未考虑棉丝光度的影响。

2.2.2 无机碱

氢氧化钠/硫脲/尿素法,氢氧化钠可以使纤维素剧烈溶胀,拆散纤维素无定形区大分子间的结合力,而硫脲和尿素中含有极性较强的 C=O、C=S、-NH₂ 基团、易与纤维素上的羟基形成氢键,破坏纤维素大分子间的氢键网络,使纤维素慢慢溶解^[22]。根据唐莉纯^[23]

的研究,先预冷-9℃,溶解时间为30 min,丝光棉的修正值为1.05,未考虑棉丝光度的影响。

2.2.3 有机碱

N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)是一种新型环保溶剂,是制备莱赛尔纤维的纺丝溶剂。纤维素在NMMO中直接溶解^[24],是通过断裂纤维素分子间的氢键达到溶解目的,没有纤维素衍生物生成。溶解机理是NMMO六元环上N原子提供一对电子与O形成配位键,O原子上的电子云密度增加,使O原子进攻-OH的能力增强,这个强极性官能团N→O上O原子可以与纤维素上羟基形成1到2个氢键,生成Cell-OH-NMMO络合物^[25],使纤维素分子内或分子间的氢键网络被破坏,进而溶解在NMMO溶液中。NMMO与水和纤维素分子都可以形成氢键,且更易与水分子形成氢键,所以无水NMMO对纤维素的溶解性能最好,但因熔点过高(184℃),使纤维素和溶剂降解,随着含水量增大,溶解性能降低,含水量超过17%,基本丧失对纤维素的溶解能力^[26]。在含水量为13.3%的一水化合物NMMO/H₂O溶解纤维素纤维最优,溶解温度约76℃^[27]。溶解机理见图2。

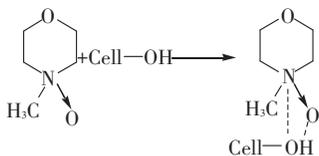


图2 NMMO溶解纤维素机理

随纤维素纤维聚合度、结晶度的增大,NMMO对其溶解能力逐渐降低。NMMO只能溶解经过活化处理的低聚合度、低结晶度的纤维素纤维,而对于聚合度、结晶度较高的棉纤维没有完全溶解的能力,只是对棉纤维的无定形区发生一定程度的损伤,所以通过棉纤维损伤值的修正,即可用于棉/再生纤维素纤维的定量分析。目前有人研究了此方法^[28-29],得出了经过不同处理工艺棉纤维的修正值,但在实际检测中,无法确定混纺织物中棉纤维的种类。

2.2.4 无机盐 LiCl/DMAC

氯化锂/二甲基乙酰胺能与纤维素形成溶剂化配合物^[30]。McCormick^[31]研究认为纤维素分子羟基上的氢质子与Cl⁻形成氢键,而Cl⁻又与Li+(DMAc)相连,由于电荷间的相互作用,使溶剂渗透到纤维素内部,从而达到溶解纤维素的目的。此体系对环境污染少,容易回收,氯化锂的回收率几乎达100%。

2.3 仪器分析法

采用紫外可见分光光度法测定混纺织物及2种纯纤维的吸光度,根据吸光度的比例来计算2种纤维各自的含量。根据Lambert-Beer定律,对于含有2种组分的溶液,当2种物质之间的作用是相互独立的,遵循Lasbeli定理,如式1:

$$F = \frac{1}{1 + \frac{A_A - A}{\alpha(A - A_B)}} \quad (1)$$

式中 A 、 A_A 、 A_B 为二元体系、组分A、组分B的吸光度, F 为组分A的比例, α 为系数。在实际检测中,需要先测定两组分纯纤维的吸光度,同时还需测得两者一系列不同混纺比的吸光度来绘制标准曲线,通过计算获得 α 值,再测定未知混纺织物的吸光度,从标准曲线上获得相应的比例。但实际使用时难以测得待测混纺织物中的纯纤维吸光度,另外测定吸光度时,溶液纯度要求较高,含有任何杂质都会影响吸光度的准确性,尤其是染料、助剂的影响。有人将此方法应用于不同再生纤维素纤维的定量分析^[32-33],是基于已知混纺织物的纯纤维的吸光度,但实际检测中这些数据都是无法获得的,另外杂质也是影响准确性的重要影响因素,此方法还需要进一步研究。

2.4 离子液体法

离子液体是熔点低于100℃的低熔点盐。和食盐一样,它们由100%的阳离子和阴离子组成,并且是大体积的有机离子,其低熔点是晶格的“软化”引起的^[34]。由于纤维素中含有大量的羟基,导致纤维素分子之间存在大量的氢键,同时纤维素分子之间存在着范德华力,使纤维素形成致密的晶体结构,因而很难溶于常规溶剂。

离子液体中的阴离子可以与纤维素上的羟基形成氢键,破坏纤维素分子间羟基的氢键,随着氢键的逐渐打开,纤维素纤维慢慢溶解^[35]。因此在纤维素的溶解过程中,根据EDA理论,离子液体预先安排的阴阳离子充当了电子的给予体和接受体,与纤维素形成络合结构,提高了分子的反应性,削弱了纤维素的氢键作用,这种络合作用首先在纤维素无定形区进行,对纤维素产生明显的溶胀作用,随着离子液体的不断渗入,逐步渗入结晶区,最终达到破坏纤维素分子间所有氢键的目的。其溶解机理如图3所示。

离子液体是纤维素的直接溶剂,在溶解过程中没有纤维素的衍生化反应,且纤维素的溶解度随其聚合度的升高而降低^[36-37]。经过特殊设计可以利用离子

液体的强极性将丝光棉/再生纤维素纤维混纺织物中结晶度、聚合度较低的再生纤维素纤维溶解,保留聚合度较大的丝光棉纤维,从而达到定量分析。

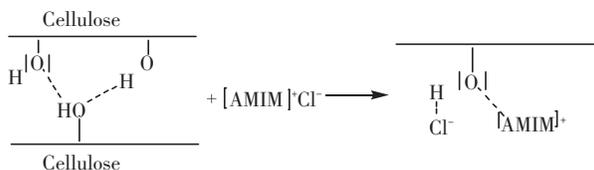


图3 离子液体为1-丙基-3-甲基咪唑离子液体

离子液体的阳离子通常为烷基咪唑类和烷基吡啶类,烷基侧链一般为烯丙基、乙基、丁基等,且侧链的碳原子数为偶数时其溶解能力较大(4个碳原子最为有效)^[38]。另外阳离子基团的不饱和性越大,其溶解效果越好,侧链越短,溶解性越好^[39]。但是该法尚处于实验室研究阶段,且离子液体价格昂贵,不具备大规模推广使用的条件。

3 结语

(1)物理法是目前测试棉/再生纤维素纤维相对准确性较高的方法,测试丝光棉/再生纤维素纤维需先测定丝光后棉、再生纤维素的密度。

(2)化学法中常用的 GB/T 2910.6-2009 甲酸/氯化锌法、AATCC-20A-2012 59.5% 硫酸法、JIS L 1030-2-2005 混酸法可用于丝光棉/再生纤维素纤维的定量分析,但要找到丝光再生纤维素纤维难溶解的原因,及使其完全溶解的工艺条件,并获得该工艺条件下不同丝光度的棉纤维的降解程度、相应修正值。

(3)NMMO法是溶解纤维素较好的溶剂之一,目前主要应用于 Lyocell 纤维的生产。通过工艺优化可以应用于丝光棉/再生纤维素纤维的定量分析。

(4)离子液体法是目前发现的纤维素的良好溶解方法,其溶解率可以达到20%。通过不同结构的筛选,选择合适的碳链长度、支链结构及不同单双键的离子液体,应用于丝光棉/再生纤维素纤维的定量分析。

参考文献:

[1] 闫克路.染整工艺原理(上册)[M].北京:中国纺织出版社,2009.

[2] 袁霞.棉在烧碱溶液中溶胀的结构变化研究[J].上海纺织科技,2013,14(3):17-19.

[3] WANG W, ZHANG P, ZHANG S, *et al.* Structure and properties of novel regenerated cellulose fibers prepared in NaOH complex solution [J]. Carbohydrate Polymers,

2013, 98(1), 1 031-1 038.

[4] 纺织品 定量化学分析第5部分:粘胶纤维、铜氨纤维或莫代尔纤维与棉的混合物(锌酸钠法):GB/T 2910.5-2009 [S].北京:中国标准出版社,2009.

[5] 纺织品 定量化学分析第6部分:粘胶纤维、某些铜氨纤维或莫代尔纤维或莱赛尔纤维与棉的混合物(甲酸/氯化锌法):GB/T 2910.5-2009 [S].北京:中国标准出版社,2009.

[6] Fiber Analysis: Quantitative: AATCC Test Method 20A-2010 [S].

[7] 纺织品的混纺定量分析测试方法第二部分:混纺纤维的定量分析测试方法:JIS L 1030-2:2005 [S].日本工业标准调查会,2005.

[8] 邓先嵩.氯化锌制造活性炭的机理探讨[J].生物质化学工程,1987,(1):16-18.

[9] 熊健,叶君,赵星飞.纤维素在 ZnCl₂ 水溶液中的溶解性能及再生结构[J].华南理工大学学报(自然科学版),2010,38(2):23-27.

[10] 赵小平,王建坤,王储,等.棉纤维碱处理后的微观特征和染色性能[J].印染,2011,(6):12-15.

[11] 胡敏亚.丝光棉纱线染色生产实践[J].染整技术,2009,31(5):22-25.

[12] 高鹏,秦志宏,王力民,等.Lyocell 织物碱处理的应用研究[J].印染,2002,(28):12-16.

[13] 孙玉山,徐纪刚,李昭锐,等.新溶剂法纤维素纤维开发概况与展望[J].纺织学报,2014,35(2):126-132.

[14] 谢飞,齐美洲,代琛,等.纤维素溶剂的研究进展[J].合成纤维,2010,11(10):11-15.

[15] 骆强,陈功林,徐纪刚,等.新溶剂法纤维素纤维的技术进展[J].高分子通报,2011,2(2):12-20.

[16] 王渊龙,程博闻,赵家森.纤维素的活化[J].天津工业大学学报,2002,21(2):83-86.

[17] 周晓东,朱平,王炳,等.纤维素的活化对其溶解性能的影响[J].现代纺织技术,2008,(5):4-7.

[18] 纺织品 纤维含量的测定 物理法:FZ/T 01101-2008 [S].

[19] 刘炜卿.再生纤维素纤维棉混纺产品定量分析方法探讨[J].纺织标准与质量,2013,(2):18-22.

[20] 赵红,周兆懿.丝光棉密度值测定方法的研究[J].上海纺织科技,2014,42(4):42-45.

[21] 陈明芳,朱美英.丝光棉在甲酸/氯化锌法定量化学分析中重量修正系数的测定[J].中国纤维,2012,(24):64-65.

[22] LI R, ZHANG L, XU M. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: structure and properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 95-100.

[23] 唐莉纯,李燕华,刘彩明,等.氢氧化钠/硫脲/尿素溶解法定量分析棉/再生纤维素纤维产品[J].上海纺织科技,

2011,39(2):47-48.

- [24] 刘瑞刚.纤维素/NMMO/H₂O溶液的制备、溶液性能的研究和Lyocell纤维的试制[D].上海:中国纺织大学,1998.
- [25] ROSENAU T, POTTHAST A, SIXTA H, *et al.* The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose(Lyocell process) [J]. *Progress in Polymer Science*,2001,26(9):1 763-1 837.
- [26] ROMANOV V V, LUNINA O B. Preparation of hydrocellulose fibres from highly concentrated solutions of cellulose in N-methylmorpholine-N-oxide[J]. *Fibre Chemistry*, 1993,25(5):368-371.
- [27] CHANZY H, NAWROT S, PEGUY A, *et al.* Phase behavior of the quasiternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water and cellulose[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1982,20(10):1 909-1 924.
- [28] 李燕华,唐莉纯,王成云,等.棉/再生纤维素纤维混纺产品定量分析—NMMO法[J].*印染助剂*,2011,28(5):51-53.
- [29] 马彦.用NMMO测试纺织品中纤维素纤维混纺比的方法[J].*纺织科学研究*,2000,(1):11-16.
- [30] 陈一,包永忠,黄志明.棉纤维在LiCl/DMAc极性溶液中的溶解性能研究[J].*纤维素科学与技术*,2009,17(3):12-18.
- [31] SJOHOLM E, GUSTAFSSON K, ERIKSSON B, *et al.* Aggregation of cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide[J]. *Carbohydrate Polymers*,2000,41(2):153-161.
- [32] 王成云,唐莉纯,诸乃清,等.莱赛尔纤维混纺比的分光光度法测定[J].*宁波职业技术学院学报*,2010,14(5):94-97.
- [33] 王成云,刘彩明,郭朝红,等.基于分光光度法的粘胶/再生竹纤维素纤维混纺比定量分析研究[J].*青岛大学学报(工程技术版)*,2010,25(3):24-27.
- [34] HERMANUTZ F, MEISTER F, UERDINGEN E, *et al.* 用离子型液体制造纤维素纤维的新进展[J].*国际纺织导报*,2007,35(2):6-8.
- [35] HERMANUTZ F, CAHR F, UERDINGEN E, *et al.* New developments in dissolving and processing of cellulose in ionic liquids[J]. *Macromolecular Symposia*, 2008, 262(1), 23-27.
- [36] 卢芸,孙庆丰,于海鹏,等.离子液体中的纤维素溶解、再生及材料制备研究进展[J].*有机化学*,2010,30(10):1 593-1 602.
- [37] 程凌燕,朱天祥,刘巍巍,等.纤维素在离子液体中的溶解特性研究[J].*合成纤维*,2008,37(4):9-13.
- [38] HERMANUTZ F, GAHR F, UERDINGEN E, *et al.* New development in dissolving and processing of cellulose in ionic liquids[J]. *Macromolecular Symposia*, 2008,262(1): 23-27.
- [39] 郭清华,蔡涛,张慧慧,等.两种咪唑型离子液体对纤维素的溶解及纺丝性能的比较[J].*合成纤维*, 2009,38(4): 20-25.

Analysis of Mercerized Cotton/Regenerated Cellulose Blended Products by Different Quantitative Methods

LI Ying, ZHOU Zhao-yi, HUANG Xing-yang

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200040, China)

Abstract: Different quantitative analysis methods and their effect of cotton/regenerated cellulose fiber blends were introduced at home and abroad. The advantages and disadvantages of various quantitative analysis methods for mercerized cotton and regenerated cellulose fiber blended fabric were compared and analyzed.

Key words: mercerized cotton; regenerated cellulose fibers; blended fabric; quantitative methods

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284

海外发行代号:DK51021