

文章编号: 0253-9721(2008)08-0018-05

碱预处理对棉纤维选择性氧化的影响

王浩, 林红, 陈宇岳

(苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 采用氢氧化钠对棉纤维进行预处理, 再进行选择性氧化, 可以有效提高氧化棉纤维的醛基生成量。对比研究经高碘酸盐选择性氧化后碱预处理棉纤维与普通棉纤维的结构与性能。结果表明: 经碱预处理后棉纤维化学组成无变化, 但当碱液质量分数增加到 25%, 其晶形结构从纤维素 I 逐渐转化为纤维素 II, 且结晶度不断下降, 使棉纤维对高碘酸盐的可及度和反应性大大提高。通过红外光谱分析可知, 经碱预处理的氧化棉纤维醛基吸收峰强度大于未预处理的氧化棉纤维。在 8 和 32 g/L 高碘酸钠氧化条件下, 氧化棉纤维醛基含量随碱液质量分数增加均不断提高, 而其结晶度不断下降, 但当碱液浓度和氧化剂质量分数较高时, 氧化过程中棉纤维的醛基增加量和降解程度都趋于平缓。

关键词 棉纤维; 碱预处理; 选择性氧化; 结构; 性能

中图分类号: TS 102.6 文献标识码: A

Effect of alkali pretreatment on selective oxidation of cotton fibers

WANG Hao, LIN Hong, CHEN Yuyue

(School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract In order to improve the aldehyde production quantity of oxidized cotton fibers, the pretreatment of cotton fibers with sodium hydroxide was performed before selective oxidation in this paper. The structure and properties of selective oxidized cotton fibers before and after alkali pretreatment are compared. The results show that after alkali pretreatment, the chemical structure of the cotton fibers has little change. While the cellulose crystal has been transformed from cellulose I to II structure and the crystallinity has been decreased constantly with increasing alkali concentration to 25%, which has greatly improved the accessibility and the reactivity of the cotton fibers. FT-IR study shows that the intensity of the aldehyde absorption peak for the oxidized cotton fibers after alkali pretreatment exhibits stronger than that before pretreatment. Under 8 g/L and 32 g/L NaIO₄ conditions, increasing alkali concentration enhances the aldehyde group content of the oxidized cotton fibers and decreases gradually the crystallinity of the samples. However, at higher concentration of alkali and oxidant, the increment of the aldehyde content and the degradation degree of cotton fibers slows down during the oxidation process.

Key words cotton fiber; alkali pretreatment; selective oxidation; structure; property

棉纤维葡萄糖残基中的邻二羟基与高碘酸钠可发生选择性氧化反应, 其氧化产物是制备新型纤维素衍生物的原料, 具有良好的生物相容性、生物可降解性、环境友好和无毒等特点^[1-2]。利用氧化后棉纤维引入的活性基团醛基, 可使众多高分子材料对其直接进行功能改性^[3-6], 因此醛基含量的多少直

接决定了棉纤维改性能力的大小。

长期以来, 浓碱大多被用于对纤维素的丝光化处理^[7]。本文探索采用碱处理对棉纤维进行预活化加工, 再采用高碘酸钠对棉纤维进行选择性氧化处理。利用碱对棉纤维的膨化作用, 提高棉纤维的可及性和反应性^[8], 从而在选择性氧化后棉纤维的醛

收稿日期: 2007-07-24

修回日期: 2008-03-18

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060285004)

作者简介: 王浩(1978—), 女, 博士生。研究方向为纺织材料改性。陈宇岳, 通讯作者, E-mail: chenyy@suda.edu.cn.

基生成量获得有效提高。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

经过煮练和漂白的棉纱线;高碘酸钠(NaIO_4)、盐酸羟胺、氢氧化钠、甲醇、冰乙酸、丙三醇等均为 AR 级;百里酚蓝,指示剂。

1.2 棉纤维的松式碱预处理

在 20 °C 恒温条件下,将棉纤维样品浸入不同浓度的 NaOH 溶液处理 10 min,然后用蒸馏水洗数次,再在 5% 的冰乙酸中浸泡 30 min,最后用去离子水洗至中性,低温干燥得到碱化棉纤维(basifying cotton fiber,简称 BCF)。

1.3 普通和碱化棉纤维的选择性氧化处理

取一定质量的普通棉纤维置于棕色锥形瓶中,加入适量一定浓度的高碘酸钠溶液,40 °C 下避光反应 2 h,然后将反应后的棉纤维于 0.1 mol/L 丙三醇溶液中浸泡 0.5 h,再用去离子水充分洗涤,干燥平衡后封袋保存。所得产物为二醛棉纤维(dialdehyde cotton fiber,简称 DCF)。碱化棉纤维的选择性氧化处理步骤同上,所得产物为二醛碱化棉纤维(dialdehyde basifying cotton fiber,简称 DBCF)。

1.4 测试方法与仪器

1.4.1 氧化棉纤维醛基含量的测定

醛基含量是表示棉纤维经高碘酸钠氧化反应的唯一量化指标,其大小直接反映了棉纤维的氧化程度。醛基含量的测定采用盐酸羟胺溶液与氧化棉纤维中醛基的定量反应,生成席夫碱,释放出的盐酸用 NaOH 溶液滴定^[9]。醛基含量(mmol/g)计算公式如下:

$$\text{醛基含量} = 30V/W$$

式中: V 为滴定时所耗 0.03 mol/L NaOH 甲醇标准溶液的体积, L; W 为氧化棉纤维的质量, g。

1.4.2 棉纤维结晶度及结晶尺寸的计算

本文用 PEAKFIT 软件^[10]对纤维素样品的 X 射线衍射曲线采用高斯-洛伦兹复合函数进行拟合分峰,根据分峰的结果计算出纤维素的结晶度参数。

结晶度计算公式:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

式中: X_c 为结晶度; A_c 为结晶峰的面积; A_a 为非结晶峰的面积。

1.4.3 红外光谱分析

仪器: Nicolet 5700 型红外光谱仪。测试条件: KBr 压片法, 恒温 20 °C, 湿度 65%。

1.4.4 X 射线衍射

仪器: D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪。测试条件: 管电压 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速度为 2(°)/min。

2 结果与讨论

2.1 聚集态结构

为了有效解析棉纤维的结构变化, 本文分别采用不同浓度碱预处理的办法活化棉纤维再进行选择性氧化, 并进行结构分析。

2.1.1 X 射线衍射分析

图 1 为不同处理条件下棉纤维的 X 射线衍射曲线分峰图。用高斯-洛伦兹复合函数将衍射曲线的结晶叠合峰以及结晶与非结晶叠合峰进行分解后, 棉纤维样品的结晶参数见表 1。

由图 1 和表 1 可以看出, 原棉纤维主要是由纤维素 I 构成。棉纤维经 15% NaOH 处理后 X 射线衍射图谱中出现了纤维素 II 的特征衍射峰, 说明此过程中棉纤维中的纤维素 I 已部分转化为纤维素 II, 其微细结构发生了变化。当碱处理质量分数提高到 25% 时, 棉纤维的晶形已完全转变成纤维素 II, 同时可以看到随着碱液浓度的增加, 棉纤维结晶度呈现较明显的下降趋势, 说明碱处理对棉纤维有消晶作用。这是因为碱离子和纤维素相互作用时, 碱离子是以水合离子存在, 随着碱液浓度的提高, 水合钠离子克服晶体内的结合力, 使晶格产生了一定程度的变化, 这是一种不可逆溶胀, 同时纤维素分子间和分子内的氢键解缔的数目增多, 无定形区含量增加, 所以结晶度下降。

由图 1(a) 和 (d) 可见, 高碘酸钠对棉纤维的选择性氧化不会引起纤维内部晶体基本结构的变化。表 1 中的计算结果表明经氧化后的二醛棉纤维 DCF 比原棉纤维的结晶度有所下降, 这是因为氧化过程中棉纤维会产生一定程度的降解^[9]。结合图 1 和表 1 可以看到, 相同氧化条件下样品 DBCF 比 DCF 的结晶度下降更明显, 这主要是由于碱处理对棉纤维产生消晶作用所造成。另外, 经 15% NaOH 处理后, 样品 BCF 氧化前后结晶度下降 4.72%, 而经 25% NaOH 处理后, 样品 BCF 氧化前后结晶度下降 8.82%, 因此, 可知在 8 g/L NaIO_4 氧化条件下, 碱液

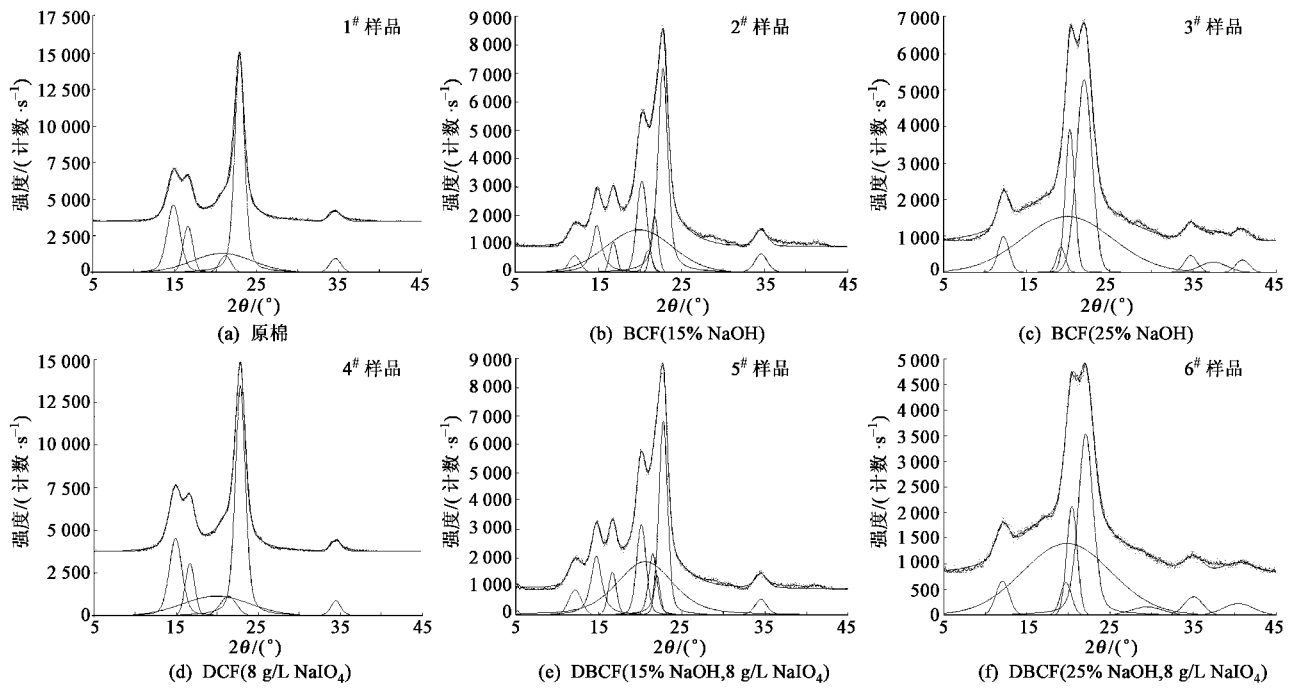


图 1 棉纤维的 X 射线衍射曲线分峰图

Fig.1 XRD peak separation patterns of cotton fibers. (a) Untreated cotton; (b) BCF(15% NaOH); (c) BCF(25% NaOH); (d) DCF(8 g/L NaIO₄); (e) DBCF(15% NaOH, 8 g/L NaIO₄); (f) DBCF(25% NaOH, 8 g/L NaIO₄)

表 1 棉纤维样品的结晶参数

Tab.1 Crystalline parameters for cotton samples

样品编号	结晶度 $X_c / \%$	纤维素 I 特征峰位置 $2\theta / (^\circ)$			纤维素 II 特征峰位置 $2\theta / (^\circ)$		
		101	$10\bar{1}$	002	101	$10\bar{1}$	002
1#	78.99	14.95	16.66	22.89	—	—	—
2#	65.37	14.93	16.88	22.82	12.28	20.29	21.86
3#	56.71	—	—	—	12.20	20.24	21.93
4#	78.75	14.87	16.57	22.83	—	—	—
5#	60.65	14.75	16.68	22.76	12.23	20.13	22.02
6#	47.89	—	—	—	12.17	20.29	21.98

浓度越高, 所得的碱化棉纤维在氧化过程中的结晶度下降越多。

在上述研究的基础上, 本文实验进一步探索在较高氧化程度下(32 g/L NaIO₄), 随着碱液质量分数增加, 氧化棉纤维晶态结构变化, 得出的相应计算结

果见表 2。

从表中数据可以看出, 在 NaIO₄ 质量浓度为 32 g/L 条件下, 由于碱预处理的消晶作用, 使得经碱预处理的氧化棉纤维结晶度比未经预处理的要小。同时随着碱液质量分数增加, 氧化棉纤维的结晶度不断下降, 但是, 结合表 1、2 可以看到, 氧化剂质量浓度从 8 g/L 增加到 32 g/L, 未预处理的棉纤维结晶度下降 6.28%, 经 15% NaOH 预处理的棉纤维下降 0.78%, 而经 25% NaOH 预处理的棉纤维反而增加了 0.93%。这主要是因为经过碱预处理后的棉纤维可及度变大, 有利于氧化反应的进行, 产生更多的醛基, 而其中的一部分醛基与相邻可及的羟基形成半缩醛以及半缩醇^[1]等结构, 可以提高纤维分子间的有序性, 因此随着碱液质量分数的增加, 氧化剂质量浓度提高对棉纤维产生的降解作用变小。

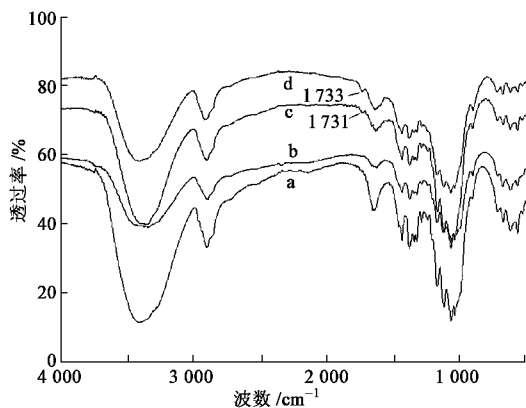
表 2 氧化棉纤维样品的结晶参数

Tab.2 Crystalline parameters for oxidized cotton samples

NaOH 质量分数 / %	NaIO ₄ 质量浓度 / (g·L ⁻¹)	结晶度 $X_c / \%$	纤维素 I 特征峰位置 $2\theta / (^\circ)$			纤维素 II 特征峰位置 $2\theta / (^\circ)$		
			101	$10\bar{1}$	002	101	$10\bar{1}$	002
0	32	72.47	14.91	16.69	22.81	—	—	—
15	32	59.87	14.79	16.72	22.86	12.13	20.19	21.76
25	32	48.82	—	—	—	12.03	20.30	22.07

2.1.2 红外光谱分析

图2为不同处理条件下棉纤维的红外光谱图。比较图中a和b 2条曲线,2条谱线的峰以及形态相同,说明经碱处理后棉纤维没有新的官能团产生。而曲线b在 $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 以上没有吸收峰,证明碱处理棉纤维经酸洗和水洗后已除去了结合碱^[12]。原棉纤维在 $3\ 415.31\text{ cm}^{-1}$ 处有一强吸收峰,这归属于纤维素氢键缔合羟基,而BCF的O—H伸缩振动峰的强度明显减弱。说明经质量分数为15%的碱处理使棉纤维的无定形区发生一定溶失,部分结晶区转变成无定形区,纤维的结晶度下降。曲线c和d在 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 附近均出现了醛基中C=O的特征吸收峰,且在相同氧化条件下,DBCf的醛基吸收峰强度大于DCF的吸收峰强度,说明棉纤维经碱处理后反应活性得到了提高。



注: a—原棉纤维; b—BCF(15% NaOH); c—DCF(32 g/L NaIO₄); d—DBCf(15% NaOH, 32 g/L NaIO₄)。

图2 处理前后棉纤维的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of cotton fiber before and after treatment

2.2 碱预处理对棉纤维反应性能的影响

棉纤维经不同质量分数NaOH预处理后,再分别经8、32 g/L NaIO₄氧化处理。处理后棉纤维的醛基含量与碱液质量分数的关系见图3。

由图可以看出,当采用低质量浓度(8 g/L)氧化时,经低于10%碱液预处理的DBCf与未经预处理的DCF中醛基含量基本相近,随着NaOH质量分数提高,在此氧化反应条件下,DBCf醛基含量明显提高。当采用较高质量浓度(32 g/L)氧化时,随着预处理碱液质量分数的增加,所得DBCf的醛基含量也不断提高,碱液质量分数达到15%以上,其增加的幅度趋于平缓。这主要是因为棉纤维经浓碱溶胀后,纤维素大分子链中葡萄糖剩基绕链的主价键发生了旋转,使原来在水溶液中的部分不可及羟基变成可及羟基;同时随着碱液质量分数的提高,纤维

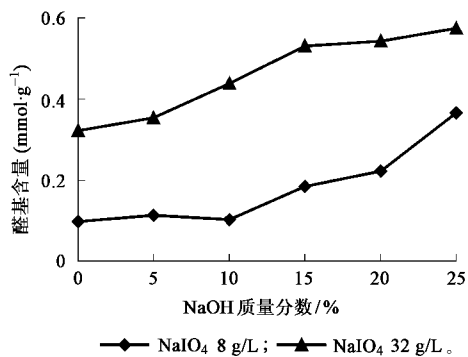


图3 NaOH质量分数对醛基含量的影响

Fig.3 Influence of NaOH concentration on aldehyde content

的消晶程度增加,无定形区增加,有利于提高纤维素与高碘酸钠的氧化反应活性,因此随着碱液质量分数增加在棉纤维氧化过程中有更多醛基产生。同时随着氧化剂浓度的增加,氧化反应速率提高,低质量分数碱液的预处理就可以提高棉纤维和试剂的反应性。当碱液质量分数不断增加,DBCf中有更多醛基与纤维素分子链上的羟基发生了缩合反应,消耗了一部分醛基,因此,DBCf中醛基含量的增加率有所降低。

3 结论

- 1) 碱处理对棉纤维的化学组成没有影响,棉纤维经高碘酸钠氧化后会出现新的基团醛基。
- 2) 随碱液质量分数的提高,棉纤维晶形由纤维素Ⅰ逐渐向纤维素Ⅱ转变,结晶度明显下降,氧化过程中棉纤维醛基含量增加。
- 3) 随着碱液质量分数的增加,在相同氧化条件下,氧化棉纤维的结晶度下降。而当氧化剂质量浓度从8 g/L提高到32 g/L时,碱液质量分数的增加有利于降低氧化过程对棉纤维产生的降解作用。

FZXB

参考文献:

- [1] 许云辉,陈宇岳,林红.氧化纤维素的研究进展及发展趋势[J].苏州大学学报:工科版,2006,26(2):1-6.
- [2] Meng S X, Feng Y Q, Liang Z P, et al. Oxidizing cellulose to 2, 3-dialdehyde cellulose by sodium periodate[J]. Transactions of Tianjin University, 2005, 11(4): 250-254.
- [3] Princi E, Vicini S, Pedemonte E, et al. Physical and chemical characterization of cellulose based textile modified by periodate oxidation[J]. Macromolecular Symposium, 2004(218): 343-352.

- [4] 许云辉, 陈宇岳, 黄晨. 胶原蛋白涂覆棉纤维的研究 [J]. 纺织学报, 2007, 28(5): 23 - 27.
- [5] 许云辉, 黄晨, 陈宇岳. 棉纤维经胶原蛋白涂覆处理后的结构 [J]. 纺织学报, 2007, 28(6): 1 - 4.
- [6] 姚理荣, 林红, 陈宇岳. 经胶原蛋白处理的氧化棉性状比较 [J]. 苏州科技学院学报: 工程技术版, 2007, 20(2): 70 - 73.
- [7] 陶丽珍, 蔡苏英, 蒋耀兴. 丝光碱缩工艺对竹原纤维纱线性能的影响 [J]. 印染, 2005(14): 21 - 24.
- [8] Buschle-diller G, Zeronian S H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992(45): 967 - 979.
- [9] 钱军民, 李旭祥. 高碘酸钠氧化纤维素的研究 [J]. 现代化工, 2001(7): 28 - 30.
- [10] Lu Y H, Lin H, Chen Y Y, et al. Structure and performance of *Bombyx mori* silk modified with nano-TiO₂ and chitosan [J]. Fibers and Polymers, 2007, 8(1): 1 - 6.
- [11] Maekawa E, Koshijima T. Preparation and structural consideration of nitrogen-containing derivatives obtained from dialdehyde celluloses [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991(42): 169 - 178.
- [12] 刘贵生, 张志民, 钱学仁, 等. 纤维素与碱作用动力学研究 [J]. 东北林业大学学报, 1997, 25(2): 37 - 40.