

棉纤维比表面和孔径的测定研究

范嘉骥 周永凯

(北京化工学院)

【提要】 本文利用自行设计的棉纤维预处理装置,对测定比表面和孔径分布前的棉纤维 WAN 溶剂置换干燥法赋予改进和完善,并在国产 ST-03 型表面孔径测定仪上测定棉纤维的比表面和孔径分布。结果表明,利用此法研究棉纤维比表面,可以最佳接近棉纤维比表面的真值,为进一步研究棉纤维表面性能创造条件。

棉纤维是多孔性物质。棉织物的染整加工目前主要是在水质中进行。因此,设法测定水胀状态下的棉纤维的比表面和孔径,不仅对研究棉纤维的表面性能,而且对染整工业都有重大意义。由于棉纤维不能用通常的干燥法除掉水分,干自水的棉纤维产生结构“塌陷”,改变其表面结构,所以,需要寻找一种新的棉纤维预处理方法,测定其比表面大小和孔径分布。Charles M^[1]、Florence H^[2]、Morvis V^[3]等做了大量工作,直到 1972 年 Dianche. R^[4] 仍用甲醇和正戊烷作溶剂置换,每次甲醇和正戊烷用量都为 30 毫升,分别置换 10 次和 8 次,置换时间都为 20 分钟/每次,最后,棉纤维用流速为 50 毫升/分的干燥氮气吹干 60 小时,获得了较令人满意的结果。有人^[3,5]把这种棉纤维预处理方法归为 WAN 溶剂置换干燥法,即样品首先在水(W)中浸泡,继而用与水互溶的极性溶剂甲醇(A)置换样品中的水分,再用与甲醇有一定互溶性的非极性溶剂正戊烷(N)置换样品中的甲醇,最后用惰性气体如氮气吹干或真空干燥。作者在前人工作的基础上,自行设计了棉纤维预处理装置,进一步完善棉纤维 WAN 溶剂置换干燥法,并在国产 ST-03 型表面孔径测定仪上进行棉纤维的比表面和孔径分布研究。

一、实验部分

1. 药品

无水甲醇,分析纯;正戊烷,分析纯;分子筛,规格为 3A。

2. 仪器

- (1) 自行设计的棉纤维预处理装置;
- (2) 国产 ST-03 型表面孔径测定仪。

3. 样品预处理

- (1) 样品整个预处理过程见图 1。

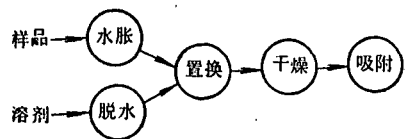


图 1 样品预处理过程

(2) 样品水胀: 将待测棉样品置于蒸馏水中,室温浸泡 24 小时。

(3) 溶剂置换: 在自行设计的溶剂置换装置上进行。先用甲醇置换水,然后用正戊烷置换甲醇,分别置换 10 次,每次溶剂用量为 30 毫升,置换时间为 20 分钟。

(4) 样品干燥: 经置换后的棉样品先用氮气在室温下吹干,氮气流速为 50 毫升/分,吹干时间为 24 小时,然后抽真空 2.5 小时,真空度为 5×10^{-5} 毫米汞柱。

(5) 吸附量测定: 按 ST-03 型表面孔径测定仪的使用方法进行操作。分别用连续流动色谱法和双气路色谱法测定样品比表面和孔径分布。

二、计算方法

在液氮温度下，棉纤维对氮的吸附量随相对压力的变化而变化(见图2)。此吸附等温

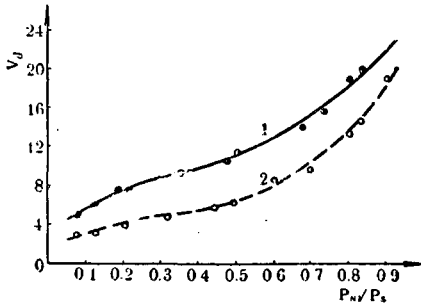


图2 棉纤维的氮吸附等温线
1—精练; 2—液氮处理。

线属于五种类型吸附等温线中的第 II 种类型。已经证明这种类型吸附等温线用 BET 方程式计算比表面最为合适^[1,6]。经测定棉纤维在相对压力为 0.05~0.03 范围内, $P_{N_2}/P_s / (V_d(1 - P_{N_2}/P_s) - P_{N_2}/P_s)$ 所表达的函数关系为线性(图 3), 满足利用 BET 方程式计算比表面的范围要求。

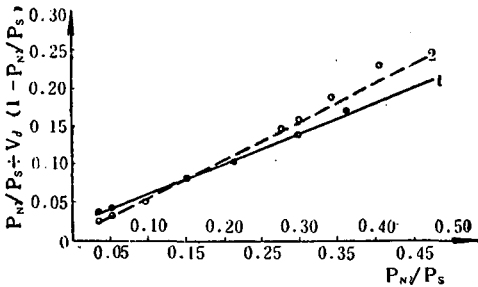


图3 $P_{N_2}/P_s / (V_d(1 - P_{N_2}/P_s) - P_{N_2}/P_s)$ 关系图
1—烧碱丝光; 2—液氮处理。

- 用一点法计算比表面^[6];
 $\sigma = 4.36[V_d(1 - x)]/W$ (米²/克)

式中: σ 为棉纤维比表面, V_d 为一定相对压力下氮吸附量, x 为相对压力 ($=P_{N_2}/P_s$); W 为用于吸附量测定的干燥样品重。

- 用下列公式计算孔径分布^[6]:

$$\Delta \bar{V}_i = R_i [\Delta V_i - 2\Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{r_j} \Delta \bar{V}_j + 2\bar{t}_i \Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{r_j} \Delta \bar{V}_j]$$

式中: $\Delta \bar{V}_i$ 为第 i 组孔的体积 (毫升/克), ΔV_i 为第 i 组脱附及解除凝聚后释放出的换算成液态体积的吸附剂量 (毫升/克); r_i 为在第 i 次脱附及解除凝聚时与相对压力相应的临界孔半径, t_i 为与相对压力相应的吸附层厚度。

并令:

$$R_i = [\bar{r}_i / (\bar{r}_i - \bar{t}_i)]^2, F_i = \frac{1}{2}(r_{i-1} + r_i),$$

$$\bar{t}_i = \frac{1}{2}(t_{i-1} + t_i).$$

3. 孔径分布计算框图与程序见图 4。

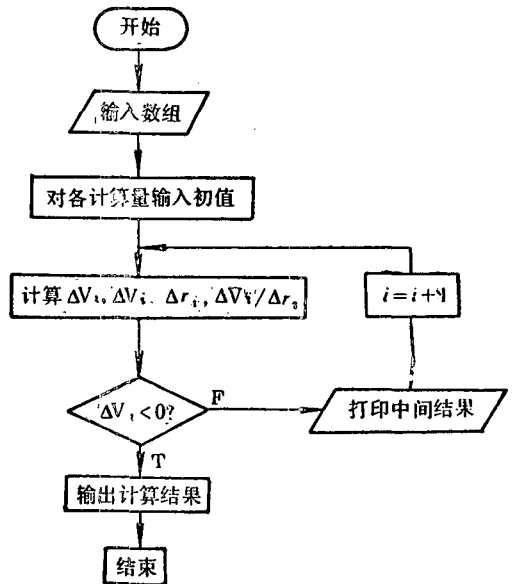


图4 孔径分布计算框图

三、结果与讨论

利用连续色谱法测定在一定相对压力下, 经不同工艺处理棉样品的氮吸附量, 然后按一点法计算棉纤维比表面列于表 1。

表1 不同工艺处理的棉纤维比表面

处 理 工 艺	精 练	烧碱丝光	液氮处理
相对压力	0.1483	0.1784	0.1866
比表面(米 ² /克)	43.21	47.62	29.15

利用双气路色谱法, 测定不同相对压力下棉样品的氮吸附量, 绘出等温吸附线, 可

以计算棉纤维的孔径分布。图 5 是经烧碱和液氨处理的棉纤维孔径分布。

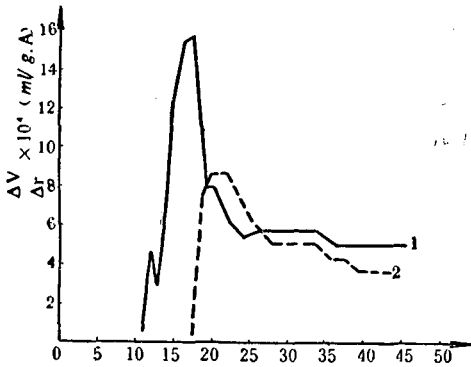


图 5 烧碱和液氨处理的棉纤维孔径分布
1-烧碱丝光；2-液氨处理。

利用此法计算的棉纤维比表面大小和孔径分布能较好地符合文献值^[1-4,7]。

棉纤维比表面和孔径大小受许多因素影响，除棉的品种、成熟度等自然原因外，还有许多人为因素，如棉纤维的加工过程等。如何真实地测定各种棉纤维的比表面，棉样品在预处理过程中，溶剂置换和干燥条件的选择将成为主要考虑方面。在溶剂充分脱水干燥的前题下，溶剂用量、干燥温度、干燥时间及系统真空度等都会直接影响实验结果。

溶剂用量——溶剂置换过程是一种溶剂在棉纤维相和另一种溶剂相的分配过程。后者的运动使前者在两相中的分配始终达不到平衡状态，最终前者被后者取代。例如用甲醇置换水，水即同纤维结合又同时溶解于甲醇，甲醇的运动使水在两相中的分配达不到平衡状态，水总是向溶解于甲醇的方向运动，经过较长时间，用大量甲醇使水被彻底置换。为了减少甲醇用量，缩短甲醇置换水的时间，用蒸馏水浸泡的棉样品在放入样品管之前，需用滤纸吸出多余的水。用正戊烷置换甲醇是溶剂置换的最后一步，也是最关键的一步。由于用正戊烷置换甲醇之前，样品及样品管完全被甲醇充满，所以，确保足够的正戊烷用量和充分的置换时间，才能保证彻底置换

甲醇。在正戊烷流速为1.5毫升/分条件下，正戊烷用量对棉纤维比表面的影响见表 2。当正戊烷用量再增加时，棉纤维比表面不再增加。

表 2 正戊烷的用量对棉纤维比表面的影响

正戊烷用量(毫升)	180	240	300	360
比表面(米 ² /克)	22.04	29.34	44.42	43.2

干燥条件——完全被正戊烷溶胀的棉纤维必须充分脱除正戊烷，才能测定其比表面。据文献介绍，采用室温为干燥温度的较多，也有采用冰浴温度或其它温度的。比较室温和40℃两个干燥温度，发现棉纤维比表面没有明显变化(见表 3)。

表 3 干燥温度对棉纤维比表面的影响

干燥温度	室温	40℃
烧碱丝光棉纤维比表面(米 ² /克)	26.12	24.24
液氨处理棉纤维比表面(米 ² /克)	6.80	7.16

鉴于温度控制的简易性和适用性，一般采用室温干燥即可。由于棉纤维内孔隙很小以及纤维素分子的螺旋状结构都可能抱合微量有机溶剂，这部分有机溶剂即使在真空条件下短时间也很难去除。因此，需要较长的干燥时间，以往为60多小时，不仅时间太长，而且耗费大量惰性气体，采用抽真空干燥，可以使时间大为缩短。例如液氨处理的棉样品，吹干24小时后，不抽真空，比表面只有11.42米²/克，同样吹干时间，再在5×10⁻⁵毫米汞柱真空度下抽2小时后，比表面可达28.42米²/克，增加了122.6%。应该指出，在棉样品开始干燥时，因为其内部吸附大量有机溶剂，不应直接采用真空抽干的办法，应先吹干后抽真空。干燥后棉纤维的表面结构是极不稳定的，外界环境如相对湿度等的变化极易引起其结构“塌陷”。因此，棉样品同外界环境隔绝是十分必要的。在取下样品管之前，样品管最好用惰性气体或干燥空气填充，以保证样品不与未经干燥的空气接触。

棉纤维比表面较小,对已得到的实验结果,如何计算才不致于引起较大误差,我们认为关键在峰面积的计量上,棉纤维的脱附峰形不都是很规整,有时有拖尾峰出现。如果仍按以往计算峰面积的方法,可能会引起较大计算误差,求峰面积较为准确的计算公式为^[8]:

$$S = (Y_{0.15H} + Y_{0.85H})H/2$$

式中: $Y_{0.15H}$ 和 $Y_{0.85H}$ 分别表示峰高(H)的0.15和0.85处峰宽。该峰宽应用游标尺或读数显微镜测量。棉纤维孔径分布的计算相当复杂,借助于电子计算机可以保证计算结果的准确性。

四、小 结

1. 本文介绍的棉纤维比表面和孔径分布测定方法,为进一步研究棉纤维表面结构提供了基本条件。

2. 在自行设计的棉纤维预处理装置上进行棉纤维WAN溶剂置换干燥,操作简单,

行之有效。

3. 在国产ST-03表面孔径测定仪上,可用连续流动色谱法测定棉纤维的比表面;可用双气路色谱法测定棉纤维的孔径分布。

4. 棉纤维的吸附等温线形状以及 $P_{N_s}/P_s + V_d(1 - P_{N_s}/P_s) - P_{N_0}/P_s$ 所表达的线性关系证明,可用本文采用的孔径分布计算方法和BET方程式计算棉纤维的孔径分布和比表面。

参 考 资 料

- [1] Charles M. Hunt, J. Res., National Bureau Standards 43, RP2048 (1949).
- [2] Florence H. Forziati, J. Res., National Bureau Standards, 50, 3, 139~145, (1953).
- [3] Morris V. Merchant TAPPI 40, 9, 771~781, (1957).
- [4] «J. Appl. Polym. sci», 16, 237~254 (1972), ibid 16, 217~236, (1972).
- [5] «北京化纤工学院学报», 1, 55~61, (1985).
- [6] 严继民等,«吸附与凝聚»,科学出版社,(1979).
- [7] «Text. Res. J», 37, 999~1001, (1967).
- [8] «石油化工», 10, 11, 799~800, (1981).